

Mechanistische Untersuchung zu intermizellaren Wechselwirkungen in lyotropen Flüssigkristallphasen

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Florian Schörg
aus Heidenheim an der Brenz

Hauptberichter: Prof. Dr. Frank Gießelmann
Mitberichter: Prof. Dr. Sabine Laschat

Tag der mündlichen Prüfung: 10. August 2015

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2015

“It’s still magic even if you know how it’s done.”

TERRY PRATCHETT (1948-2015)

Die vorliegende Dissertation wurde zwischen dem 1. Oktober 2009 und dem 19. Juni 2015 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt. Teile der Arbeit entstanden aus der Bearbeitung des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Projekts „Chirale lyotrope Flüssigkristalle“ (GI 243/4-2).

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Mechanistische Untersuchung zu intermizellaren Wechselwirkungen in lyotropen Flüssigkristallphasen“ selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Stuttgart, den 22. Juni 2015

Florian Schörg

Ich möchte mich von Herzen bei allen Freunden, Kommilitonen und Kollegen bedanken, die während der nicht immer leichten Zeit meiner Promotion zu mir gehalten und mich auf die unterschiedlichste Weise unterstützt haben. Ohne Euch hätte es diese Dissertation niemals geben können.

An erster und wichtigster Stelle sollen hier meine Eltern stehen, die mich stets bedingungslos unterstützt haben, insbesondere wenn ich mal wieder an mir selbst gezeifelt habe.

Herrn Prof. Dr. Frank Gießelmann danke ich für die Möglichkeit, meine Dissertation auf dem spannenden und herausfordernden Gebiet der lyotropen Flüssigkristalle anfertigen zu können, für die großen Freiräume bei der Bearbeitung des Themas, für seine offene und konstruktive Art und für die unverzichtbaren Diskussionen und Hinweise zu Form und Inhalt dieser Arbeit.

Frau Prof. Dr. Sabine Laschat danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens und Frau Prof. Dr. Cosima Stubenrauch für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Prof. Dr. Ralf Ludwig und Herrn Dr. Koichi Fumino gilt mein Dank für die beiden ausgesprochen erfolgreichen Wochen am Institut für Chemie der Universität Rostock und ihre große Unterstützung bei der Durchführung der ATR-Ferninfrarot-Messungen.

Frau Prof. Dr. Martina Havenith am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum und Herrn Prof. Dr. Martin Ressel am 1. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart danke ich für die Möglichkeit, in ihren Arbeitskreisen Ferninfrarot-Testmessungen in Transmission durchzuführen, obwohl diesen letzten Endes leider kein Erfolg beschieden war.

Herrn Prof. Dr. Peer Fischer und Herrn Dr. Andrew Mark am Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme in Stuttgart danke ich für die Bereitstellung der „Nano-Schrauben“ und die Zusammenarbeit bei der Erforschung ihres chiralen Induktionsvermögens.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die unschlagbar gute Arbeitsatmosphäre, für alle fachlichen und persönlichen Gespräche sowie ihre hohe Toleranz gegen schlechte Witze, alberne Wortspiele und fortgesetzte Miesepetrigkeit: Nadia Kapernaum (beste Arbeitskreis-Mama der Welt), Stefan Jagiella (unverzichtbarer Diskussionspartner, egal ob zur großen Weltpolitik oder der schnöden Wissenschaft), Johanna Bruckner (ich wüsste nicht, wo ich anfangen, geschweige denn aufhören sollte), Andreas Bogner (treuer Leidensgefährte im harten Uni-Alltag), Christian Schlick (guter oder böser Zwilling?), Frank Jenz (der simuliert doch nur...), Boris Tschertsche (Bezwinger des Elektromagneten), Inge Blankenship und Susanna Zirkel (die Rettung bei allen organisatorischen und verwaltungstechnischen Problemen), Gabriele Bräuning (für den stets raschen Nachschub an Chemikalien und Verbrauchsmaterialien), Clarissa Dietrich (hiermit reiche ich den goldenen Nano-Schraubenzieher an dich weiter), Friederike Knecht (und wenn's mit der Chemie nicht klappt, werden wir halt doch noch Briefträger), Marc Harjung (so jung kommen wir definitiv nicht mehr zusammen), Carsten Müller (ein würdiger Nachfolger als blöde-Sprüche-Lieferant), Iris Wurzbach (nicht vor dem Carsten fertig werden, sonst ist der verloren!), Peter Staffeld (die Doktorfeier dürfte schwer zu toppen sein), Dorothee Nonnenmacher (oder heißt das jetzt ganz offiziell „Frau Veggie-Hulk“?), Alberto Sánchez-Castillo (romantische Stunden im dunklen Raman-Keller), Constanze Hägele (gegen deine Backkünste kommt mein Gasofen definitiv nicht an), Daniel Krüerke (wichtige Terahertz-Starthilfe und Motivationsweltmeister) und Ute Dawin (vermutlich hätte ich deine Warnung vor den Lyos ernster nehmen sollen)

Dafür, dass sie mir gezeigt haben, dass es auch ein Leben außerhalb der Uni gibt, und dieses auf die unterschiedlichste Weise immer wieder bereichert haben, geht zu guter Letzt mein ehrlicher Dank an: Britta (trotz allem, es hat halt nicht sollen sein) – Taska, Dennis, Micha, Harry, Arne, Christoph, Quis, Dome, Tini, Silke und Baschdl (Freundschaft weit über den Nerd-Pol hinaus) – Linda, Anne, Christl, Jasmin und meine anderen „Isländer“ (villió þið fara til Íslands með mér?) – das gesamte Team von Metal.de (ich bereue keine der vielen Stunden, die ich euch geopfert habe) – Nici (dein Timing ist mir immernoch ein bisschen unheimlich) – Steffi (Kopf hoch, selbst ich hab das irgendwie geschafft!) – Steffi (wir werden uns sicherlich nicht aus den Augen verlieren)

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnisse	I
Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VII
Abkürzungen und Symbole	IX
1 Einführung	1
1.1 Lyotrope Flüssigkristalle	2
1.1.1 Der flüssigkristalline Aggregatzustand	2
1.1.2 Aggregation und Mizellbildung	4
1.1.3 Lyotrope Flüssigkristallphasen	8
1.2 Chirale Induktion	11
1.2.1 Struktur der lyotrop-cholesterischen Phase (N*)	12
1.2.2 Temperaturabhängigkeit der helikalen Ganghöhe	14
1.3 Intermizellare Wechselwirkungen	15
2 Zielsetzung	19
3 Experimentelle Grundlagen und Methoden	21
3.1 Materialien und Probenpräparation	22
3.1.1 Verwendete Substanzen	22
3.1.2 Herstellung der Probenmischungen	22

3.2	Polarisationsmikroskopie	24
3.2.1	Messprinzip	24
3.2.2	Verwendete Geräte und Messbedingungen	26
3.3	Dynamische Lichtstreuung	27
3.3.1	Messprinzip	27
3.3.2	Verwendete Geräte und Messbedingungen	31
3.4	Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	33
3.4.1	Messprinzip	33
3.4.2	Verwendete Geräte und Messbedingungen	35
3.5	ATR-Ferninfrarot-Spektroskopie	36
3.5.1	Das Ferninfrarot-Spektrum von Wasser	36
3.5.2	Abgeschwächte Totalreflexion (ATR)	39
3.5.3	Verwendete Geräte und Messbedingungen	42
3.6	Weitere experimentelle Methoden	44
3.6.1	Probenorientierung im Magnetfeld	44
3.6.2	Messung der Oberflächenspannung	45
3.6.3	Dichtemessungen	46
3.6.4	Molekulare Modellierung	47
4	Dynamische Hydrathüllen in lyotropen Systemen	49
4.1	Theoretische Betrachtung dynamischer Hydrathüllen	50
4.2	Auswahl und grundlegende Eigenschaften der untersuchten Systeme . . .	55
4.2.1	Glucose/Wasser-System	55
4.2.2	C8Gluco/Wasser-System	56
4.2.3	CEDAB/Wasser-System	57
4.2.4	Dichtemessungen	61
4.2.5	Brechungsindices	62
4.3	Bestimmung der mizellaren Dimensionen im CEDAB/Wasser-System . . .	63
4.3.1	Diffusionskoeffizienten	63
4.3.2	Mizelldimensionen	69
4.4	Methodenentwicklung für die ATR-Messungen	78

4.4.1	Eindringtiefe und effektive Schichtdicke	79
4.4.2	Absorptionskoeffizienten	81
4.5	Dynamische Hydrathüllen im C8Gluco-System	84
4.6	Dynamische Hydrathüllen im CEDAB-System	88
4.7	Diskussion der ATR-Ferninfrarot-Messergebnisse	101
5	Nano-Helices als Dotierstoffe für die chirale Induktion	109
5.1	Theoretische Grundlagen der chiralen Induktion	110
5.1.1	Die helikale Verdrillungsstärke (<i>HTP</i>)	110
5.1.2	Mechanismen der chiralen Induktion	112
5.2	Herstellung der untersuchten Proben	116
5.2.1	Auswahl geeigneter lyotroper Wirtssysteme	116
5.2.2	Präparation der Nano-Helix-Dispersionen	116
5.3	Polarisationsmikroskopische Untersuchungen	120
5.3.1	Texturen der nicht-orientierten Proben	120
5.3.2	Orientierung der Proben	123
5.3.3	Texturen der orientierten Proben	126
5.3.4	Variation der verwendeten Nanopartikel	131
5.4	Untersuchungen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung	134
5.5	Diskussion der Ergebnisse	140
6	Zusammenfassung	143
7	Summary	147
8	Literaturverzeichnis	151
A	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei der <i>CMC</i>	A-1

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Mizellbildung	4
1.2	Struktur der lyotrop-nematischen Phasen	9
1.3	Struktur der hexagonalen und lamellaren Phasen	10
1.4	Fingerprinttextur und Aufbau der chiral-nematischen Phase	13
1.5	Temperaturabhängigkeiten der Helixganghöhe	14
1.6	Weitergabe von Wechselwirkungen durch dynamische Hydrathüllen	17
3.1	Aufbau eines Polarisationsmikroskops.	25
3.2	Schematischer DLS-Messaufbau	28
3.3	Zeitliche Fluktuation der DLS-Streuintensität	29
3.4	Winkelabhängigkeit der DLS-Autokorrelationsfunktion	30
3.5	Verwendeter DLS-Messaufbau und zugehöriger Probenhalter	32
3.6	Schematische Darstellung eines Röntgenstreuexperimentes	34
3.7	Infrarot-Spektrum von reinem Wasser	37
3.8	Schematische Darstellung eines ATR-Messaufbaus	40
3.9	Verwendetes FTIR-Spektrometer mit ATR-Einheit	42
3.10	Experimenteller Aufbau für ATR-Messungen wässriger Lösungen	43
3.11	Schematische Darstellung der Orientierung im Magnetfeld	44
3.12	Konzentrationsabhängiger Verlauf der Oberflächenspannung	46
4.1	THz-Absorption wässriger Zuckerlösungen	52

4.2	THz-Absorption in Systemen mit dynamischen Hydrathüllen	53
4.3	Struktur der verwendeten Glucose	55
4.4	Struktur und Phasendiagramm des verwendeten C8Gluco	56
4.5	Struktur des verwendeten CEDAB	57
4.6	Oberflächenspannung wässriger CEDAB-Lösungen	58
4.7	Texturen der flüssigkristallinen Phasen im CEDAB-System	59
4.8	Phasendiagramm des binären Systems CEDAB/Wasser	60
4.9	Dichte der untersuchten Systeme	61
4.10	Brechungsindices der untersuchten Systeme	62
4.11	Streuvektorabhängige Abklingraten des Systems CEDAB/Wasser	63
4.12	Scheinbare Diffusionskoeffizienten der CEDAB-Mizellen	65
4.13	Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung	66
4.14	Hydrodynamische Radien im binären CEDAB/Wasser-System	68
4.15	Molekulare Dimensionen von CEDAB	69
4.16	Mizellvolumina im binären CEDAB/Wasser-System	70
4.17	Geometrie stäbchenförmiger Mizellen	72
4.18	Mizellare Dimensionen und Wasserschichtdicke	75
4.19	Maßstabsgetreue Skizze von Mizelle und Wasserschicht	77
4.20	ATR-Ferninfrarotspektren der Glucose-Lösungen	78
4.21	Eindringtiefen der evaneszenten Welle im Glucose-System	80
4.22	Absorptionskoeffizienten des Glucose-Systems	82
4.23	ATR-Ferninfrarotspektren des C8Gluco-Systems	85
4.24	Absorptionskoeffizienten des C8Gluco-Systems	86
4.25	ATR-Ferninfrarotspektren des CEDAB-Systems	88
4.26	Absorptionskoeffizienten des CEDAB-Systems	89
4.27	Bestimmung des Hydratwasser-Absorptionskoeffizienten	92
4.28	Radius der Hydrathüllen im CEDAB-System	94
4.29	Geometrie der Hydratwasserbindung an die Mizelloberfläche	96
4.30	Zahl der vom CEDAB beeinflussten Wassermoleküle	99
4.31	Vergleich der ermittelten Absorptionskoeffizienten	101
4.32	Schematischer Querschnitt durch eine C8Gluco-Kugelmizelle	103

4.33	Größenvergleich der Hydrathüllen von Glucose und CEDAB	105
5.1	Helikale Verdrillung in Abhängigkeit des Dotierstoffmolenbruchs	111
5.2	Skizze einer chiral deformierten Scheibchenmizelle	113
5.3	Schematische Darstellung des dispersiven Mechanismus	113
5.4	Gemischt linear-hyperbolische Temperaturabhängigkeit von P	114
5.5	REM-Aufnahmen der TiO_2 -Nano-Helices vom Typ TI-457	117
5.6	REM-Aufnahmen verschiedener Nano-Helix-Dispersionen	118
5.7	Texturen des dotierten CEDAB/Wasser-Systems	120
5.8	Texturen des dotierten CEDAB/DOH/Wasser-Systems	122
5.9	Probenorientierung nach dem Befüllen von Kapillaren	123
5.10	Vermeintliche Pitchlinien in mäßig gut orientierten Proben	124
5.11	Orientierte Proben des binären Systems	126
5.12	Orientierte Proben des quasi-binären Systems	128
5.13	Weiterführende Ergebnisse von Clarissa Dietrich	130
5.14	Chiralität in Proben mit verschiedenen Nano-Helix-Typen	132
5.15	Darstellung zum Zustandekommen des 2D-Röntgenstreubilds	135
5.16	2D-Röntgen-Diffraktogramme der untersuchten Proben	136
5.17	Intensitätsverteilungsfunktion $I_y(q)$ und $I_x(q)$	137
5.18	Dimensionen einer Scheibchenmizelle	138
A.1	Veränderung von D_a durch die Zugabe von NaBr	A-2
A.2	Extrapolation von D_a bei der CMC auf den salzfreien Fall	A-2

Tabellenverzeichnis

1.1	Amphiphilformen und Packungsparameter	7
3.1	Verwendete Substanzen, Reinheiten und Bezugsquellen	22
4.1	Hydrodynamische Radien im CEDAB-System	68
4.2	Mizelldimensionen im CEDAB-System	74
4.3	Volumen und Dicke der Wasserschicht im CEDAB-System	76
4.4	Volumenbrüche und Hydratwasserhüllen im CEDAB-System	98
4.5	Anzahl der vom CEDAB beeinflussten Wassermoleküle	100
5.1	Charakteristische Kenngrößen der verwendeten Nano-Helices	117
5.2	Periodizitätsabstände in den mit TI-457 dotierten Mischungen	139

Abkürzungen und Symbole

Kürzel	Bedeutung
a	Windungsradius
a	Fit-Parameter der Lorentz-Funktion
A	Proportionalitätsfaktor
A	(Querschnitts-)Fläche
APD	Photodiode (engl. <i>Avalanche Photo Diode</i>)
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. <i>Attenuated Total Reflection</i>)
b	Fit-Parameter der Lorentz-Funktion
\vec{B}	magnetische Flussdichte
bel. Einh.	beliebige Einheiten
bidest.	bidestilliert
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
$C(\tau)$	Autokorrelationsfunktion
C_∞	unendlichzählige Drehachse
C8Gluco	n-Octyl- β -D-Glucopyranosid
ca.	circa
CEDAB	Ethylhexadecyldimethylammoniumbromid
CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration (engl. <i>Critical Micelle Concentration</i>)

Kürzel	Bedeutung
Cr.	kristalline Phase
d	Netzebenenabstand
d_{\parallel}	Periodizitätsabstand parallel zum Direktor
d_{\perp}	Periodizitätsabstand orthogonal zum Direktor
d_{eff}	effektive Schichtdicke
d_{Mizelle}	Mizelldurchmesser
d_p	Eindringtiefe
D	Diffusionskoeffizient
D_0	Diffusionskoeffizient bei unendlicher Verdünnung
D_a	scheinbarer Diffusionskoeffizient
DLaTGS	deuteriertes L-Alanin dotiertes Triglycinsulfat
DLS	Dynamische Lichtstreuung (engl. <i>Dynamic Light Scattering</i>)
DOH	1-Decanol
e	Eulersche Zahl
E	Extinktion
engl.	englisch
<i>et al.</i>	und andere (lat. <i>et alii</i>)
FIR	Ferninfrarot
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometrie
$g_1(\tau)$	Feld-Zeit-Korrelationsfunktion
GLAD	Glanzwinkelabscheidung (engl. <i>Glancing Angle Deposition</i>)
griech.	griechisch
H_1	hexagonale Phase
Hex	hexagonale Phase
HTP	helikale Verdrillungsstärke (engl. <i>Helical Twisting Power</i>)
I	elektrische Stromstärke
I	Intensität
$I(q)$	Intensitätsverteilungsfunktion
I_S	Streuintensität
IR	Infrarot

Kürzel	Bedeutung
\vec{k}	Wellenvektor des Primärstrahls
\vec{k}'	Wellenvektor des gestreuten Strahls
k_B	Boltzmann-Konstante
K_{att}	Twistelastizitätskonstante der dispersiven Wechselwirkung
K_s	Twistelastizitätskonstante der sterischen Wechselwirkung
Kub	kubische Phase
$l_{ }$	Höhe einer scheibchenförmigen Mizelle
l_{\perp}	Durchmesser einer scheibchenförmigen Mizelle
L	Partikel- bzw. Molekül- bzw. Mizelllänge
L_{eff}	effektive Moleküllänge
L_{α}	lamellare α -Phase
Lam	lamellare Phase
lat.	lateinisch
m	Masse
M	molare Masse
MD	Molekulardynamik
n	Beugungsordnung
n	Brechungsindex
\vec{n}	Direktor
\vec{n}_{lokal}	lokaler Direktor
N	nematische Phase
N*	chiral-nematische bzw. cholesterische Phase
N_A	Avogadro-Konstante
p	Längenverhältnis
P	Helixganghöhe (engl. <i>Pitch</i>)
p^{-1}	Helikale Verdrillung
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PMT	Photoelektronenvervielfacher (engl. <i>Photomultiplier Tube</i>)
q	Streuvektorbetrag bei der Kleinwinkelröntgenstreuung

Kürzel	Bedeutung
q_0	Position des Maximums der Lorentz-Funktion
Q	Streuvektorbetrag bei der dynamischen Lichtstreuung
r	Querschnitts- bzw. Mizellradius
r_H	hydrodynamischer Radius
r_s	Radius der Hydrathülle
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (engl. <i>Small-Angle X-Ray Scattering</i>)
SLS	Statische Lichtstreuung
t	Zeit
T	Temperatur
T_{Raum}	Raumtemperatur
THz	Terahertz
U	elektrische Spannung
UFF	engl. <i>Unified Force Field</i>
V	Volumen
V_1	bikontinuierliche kubische Phase
V_s	Volumen der Hydrathülle
V_w	Volumen der Wasserschicht
vgl.	vergleiche
w	Dicke der Wasserschicht
$X_{\text{Dot.}}$	Molenbruch des Dotierstoffs
z	Raumrichtung der Helixachse in der chiral-nematischen Phase
Z	Aggregationszahl
$Z_{\text{H}_2\text{O}}$	Anzahl der Wassermoleküle in der Hydrathülle einer Mizelle
α	Einfallswinkel
α	Absorptionskoeffizient
α_{bulk}	Absorptionskoeffizient des freien Wassers
α_{shell}	Absorptionskoeffizient des Hydratwassers
Γ	exponentielle Abklingrate
η	dynamische Viskosität

Kürzel	Bedeutung
2θ	Streuwinkel bzw. Beugungswinkel
λ	Wellenlänge
λ_{att}	Chiralitätsparameter der dispersiven Wechselwirkung
λ_{s}	Chiralitätsparameter der sterischen Wechselwirkung
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
π	Kreiszahl
Π	Packungsparameter
ρ	Dichte
σ	Oberflächenspannung
τ	Korrelationszeit
Φ	Volumenbruch
χ	Azimutwinkel
ω	Massenanteil

Die vorliegende Arbeit ist der mechanistischen Untersuchung intermizellarer Wechselwirkungen gewidmet, die eine entscheidende Rolle bei der Bildung lyotroper Phasen und der chiralen Induktion in lyotropen Flüssigkristallen spielen. Dabei soll dieses einführende Kapitel der Erläuterung grundlegender Begrifflichkeiten und Konzepte dienen, die für das Verständnis der Zielsetzung sowie der in den Kapiteln 4 und 5 präsentierten Ergebnisse benötigt werden. Ausgehend von der Bildung von Mizellen und anderen Aggregaten wird der Aufbau lyotrop-flüssigkristalliner Phasen beschrieben (Abschnitt 1.1). Anschließend werden die Grundlagen der chiralen Induktion vorgestellt und auf die Struktur und wichtige Charakteristika cholesterischer Phasen eingegangen (Abschnitt 1.2). Zuletzt werden die Rolle des Lösungsmittels beim intermizellaren Informationstransport in lyotropen Phasen diskutiert und das Konzept der dynamischen Hydrathüllen vorgestellt, welches in der vorliegenden Arbeit erstmals auf lyotrope Flüssigkristallsysteme angewendet werden soll (Abschnitt 1.3).

1.1 Lyotrope Flüssigkristalle

1.1.1 Der flüssigkristalline Aggregatzustand

Auf den ersten Blick erscheinen die langreichweitige Ordnung eines Kristallgitters und die Fließfähigkeit einer flüssigen Phase nicht miteinander vereinbar. Dass es dennoch Substanzen gibt, die beide strukturelle Merkmale in sich vereinen, hat die Herstellung leistungsstarker Flachbildschirme ermöglicht, welche mobile elektronische Geräte wie Smartphones, Laptop-Computer und Taschenrechner, aber auch die digitale Fotografie entscheidend prägen. Dabei sind es insbesondere die optischen Eigenschaften jener als Flüssigkristalle (engl. *liquid crystals*) bezeichneten Substanzen, die sie für den Einsatz in *LC-Displays* interessant machen. Die Verbindung typischer Charakteristika von Flüssigkeiten mit jenen kristalliner Feststoffe erklärt sich durch das Vorliegen eines eigenständigen, flüssigkristallinen Aggregatzustands, der zwischen dem kristallinen und dem flüssigen Zustand einzuordnen ist. Er ist durch das Fehlen einer dreidimensionalen Positionsfernordnung bei gleichzeitigem Vorhandensein einer Orientierungsfernordnung gekennzeichnet, aus der eine Anisotropie der physikalischen Eigenschaften folgt [1].

Damit es innerhalb eines fluiden Systems zur Ausbildung einer langreichweitigen Orientierungsordnung kommen kann, müssen dessen Bausteine eine deutlich von der Kugelgestalt abweichende Form aufweisen. Solche anisometrischen Phasenbausteine werden als Mesogene bezeichnet, die von ihnen gebildeten flüssigkristallinen Phasen als Mesophasen (von griech. *mesos* – mittig). Ein gebräuchliches Beispiel stellen stäbchenförmige (kalamitische) Moleküle dar, die meist aus einem aromatischen Mittelteil (dem Kern) und langen terminalen Alkylketten (den Flügelgruppen) bestehen und vereinfachend als lange, starre Stäbchen betrachtet werden können. In einer flüssigkristallinen Phase ist eine parallele Anordnung der Moleküle thermodynamisch begünstigt, weshalb sie sich mit ihrer langen Achse entlang einer Vorzugsrichtung orientieren, die durch einen als Direktor \hat{n} bezeichneten Einheitsvektor¹ beschrieben wird. Beim Erwärmen über eine stoffspezifische, als Klärpunkt bezeichnete Temperatur hinaus geht die einheit-

¹Da die beiden Richtungen $+\hat{n}$ und $-\hat{n}$ äquivalent sind, ist der Direktor streng genommen kein Vektor, sondern entspricht der Hauptachse eines Tensors.

liche Orientierung aufgrund der zunehmenden Eigenbewegung der Moleküle verloren und es findet ein Übergang in die isotrope Phase statt. Wird die flüssigkristalline Phase hingegen bis auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts abgekühlt, kommt es zur Kristallisation und die Moleküle nehmen über die Orientierungsfernordnung hinaus eine dreidimensionale Positionsfernordnung im Kristallgitter ein.

Fungieren anisometrische Einzelmoleküle als mesogene Phasenbausteine, so ist das Auftreten flüssigkristalliner Phasen ausschließlich von der Temperatur abhängig. Man bezeichnet solche Substanzen daher als thermotrope Flüssigkristalle (von griech. *thermós* – warm; *trópos* – Richtung, Wendung). Daneben gibt es auch flüssigkristalline Phasen, die beim Lösen geeigneter Substanzen in einem Lösungsmittel auftreten und deren Bildung entscheidend von der Konzentration des gelösten Stoffes abhängt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit solchen lyotropen (von griech. *lyein* – lösen) Systemen. In ihnen stellen keine Einzelmoleküle sondern größere Molekülaggregate die anisometrischen Mesogene dar, bei welchen es sich in Abhängigkeit von Temperatur und Solvatkonzentration um räumlich begrenzte Mizellen oder ausgedehnte Lamellen handelt [2]. Die Molekülaggregate wiederum werden von amphiphilen Molekülen (von griech. *amphi* – beide; *philia* – Liebe, Freundschaft) gebildet, die über eine polare Kopfgruppe und eine lange, unpolare Schwanzgruppe verfügen. Solche Substanzen werden auch als Tenside (von lat. *tensus* – gespannt) bezeichnet und finden aufgrund ihrer Fähigkeit, hydrophobe Schmutzpartikel in wässriger Lösung zu stabilisieren, in Reinigungsmitteln aller Art Verwendung.

Tenside können anhand ihrer Kopfgruppen als anionisch, kationisch, zwitterionisch und nichtionisch kategorisiert werden. Für die vorliegende Arbeit werden mit dem quartären Ammoniumsalz Ethylhexadecyldimethylammoniumbromid (CEDAB) und dem Zuckertensid n-Octyl- β -D-Glucopyranosid (C8Gluco) ein anionisches und ein nichtionisches Amphiphil verwendet. Als Lösungsmittel kommt – wie in den meisten lyotropen Flüssigkristallsystemen – Wasser zum Einsatz. Obwohl sich die hier vorgestellten Konzepte mit wenigen Änderungen auf nicht-wasserbasierte Systeme übertragen lassen, sollen diese daher im Folgenden keine weitere Berücksichtigung finden.

1.1.2 Aggregation und Mizellbildung

Aufgrund ihrer chemischen Struktur gelten in amphiphilen Molekülen unterschiedliche Löslichkeiten für ihre beiden Molekülsegmente. Dabei kann ab einer bestimmten Größe der unpolaren Schwanzgruppen ihre Hydrophobizität nicht mehr durch die gute Wasserlöslichkeit der polaren Kopfgruppen kompensiert werden, so dass die Amphiphile nur in eingeschränktem Maße monomer wasserlöslich sind [3]. Stattdessen reichern sie sich zunächst an Grenzflächen wie jener zwischen der wässrigen Lösung und der über dieser befindlichen Luft an. Hier bilden die Moleküle eine Adsorptionsschicht, innerhalb derer die Kopfgruppen im Lösungsmittel solvatisiert sind, während die Schwanzgruppen aus der Lösung heraus in die apolare Umgebungsluft ragen (vgl. Abbildung 1.1). Als grenzflächenaktive Substanzen (engl. *surfactant* als von *surface active agent* abgeleitetes Kunstwort) verändern die Amphiphile dabei die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Grenzflächen und senken insbesondere die Oberflächenspannung signifikant. Ist die Oberfläche vollständig mit der tensidischen Adsorptionsschicht bedeckt, setzt aufgrund der schlechten monomeren Löslichkeit der

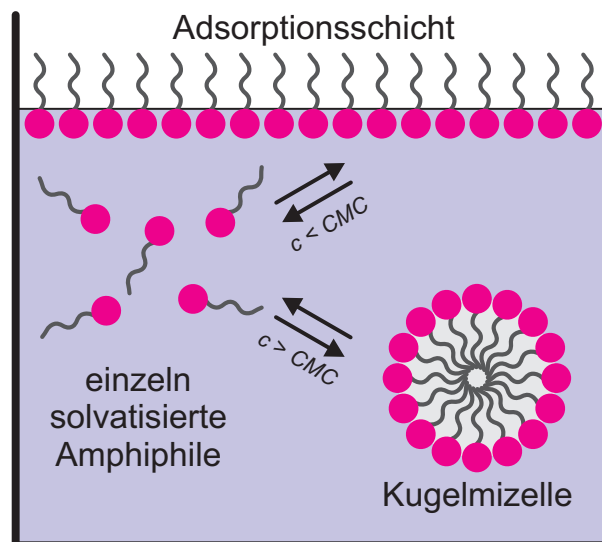


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Solvatisierung von Amphiphilen in einem polaren Lösungsmittel (nach [4]). Bei Konzentrationen c unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration CMC bilden die Moleküle eine Adsorptionsschicht an der Oberfläche, in der die hydrophilen Kopfgruppen durch das Lösungsmittel solvatisiert sind, die lipophilen Schwanzgruppen hingegen aus der Lösung herausragen. Ein geringer Teil der Amphiphile liegt zudem monomer gelöst vor. Übersteigt c hingegen die CMC , ist die Grenzfläche vollständig bedeckt und die Amphiphile schließen sich zu Mizellen zusammen.

Amphiphile die Aggregation zu sogenannten Mizellen (von lat. *mica* – Klümpchen) ein, was in Abbildung 1.1 am Beispiel einer Kugelmizelle gezeigt ist. Die Grenzkonzentration für die Mizellbildung wird als kritische Mizellbildungskonzentration (*CMC* von engl. *critical micelle concentration*) bezeichnet.

Die schlechte monomere Löslichkeit von Amphiphilen lässt sich nicht ausschließlich auf Basis abstoßender Wechselwirkungen zwischen dem polaren Lösungsmittel und den unpolaren Schwanzgruppen erklären. Vielmehr kommt es durch die großen hydrophoben Reste zu einer Störung des Wasserstoffbrückennetzwerks im Lösungsmittel, was einen Entropieverlust bewirkt. Der Zusammenschluss amphiphiler Moleküle zu Mizellen, in denen die Schwanzgruppen keinen Kontakt zum Lösungsmittel haben, ist eine Folge dieses sogenannten „hydrophoben Effekts“, die treibende Kraft der Mizellbildung ist somit eindeutig entropischer Natur [3].

Durch die Aggregation wird in der Regel eine lückenlose Mischbarkeit von Tensid und Lösungsmittel erreicht. Dabei sind die entstehenden Mizellen keine statischen Gebilde, sondern in höchstem Maße dynamisch. Ihre Form und Größe ändert sich beständig, so dass mit der Aggregationszahl Z zwar die durchschnittliche Anzahl der aggregierten Moleküle angegeben werden kann, der tatsächliche Wert für einzelne Mizellen jedoch variiert. Die durchschnittliche Verweildauer eines amphiphilen Moleküls in einer Mizelle liegt im Bereich von Mikro- bis Millisekunden, bevor es wieder monomer in Lösung geht und anschließend in eine andere Mizelle eingelagert werden kann [3]. Darüber hinaus kommt es immer wieder zum spontanen Zerfall und der Neubildung von Aggregaten in der Lösung. Experimentell lassen sich Mizellgrößen unter anderem mittels dynamischer Lichtstreuung (vgl. Abschnitt 3.3) oder Röntgenbeugung (vgl. Abschnitt 3.4) ermitteln.

Die Größe der nahe der *CMC* noch kugelförmigen Aggregate nimmt mit steigender Amphiphilkonzentration zu, jedoch ist der maximale Radius einer Kugelmizelle durch die Länge der hydrophoben Schwanzgruppen begrenzt. Bei einem weiteren Größenwachstum ist folglich eine Änderung der Form hin zu stäbchen- oder scheibchenförmigen Aggregaten unvermeidbar. Um den direkten Zusammenhang zwischen






der Molekülgestalt der Amphiphile und der beobachteten Mizellform mathematisch beschreiben zu können, führte Israelachvili den Packungsparameter Π ein [5]. Mit dem effektiven Volumen V_{Schwanz} der unpolaren Schwanzgruppen und ihrer *all-trans*-Länge L_{Schwanz} sowie der effektiven Querschnittsfläche A_{Kopf} der polaren Kopfgruppen gilt für diesen:

$$\Pi = \frac{V_{\text{Schwanz}}}{L_{\text{Schwanz}} \cdot A_{\text{Kopf}}} \quad (1.1)$$

Da die Hydrathüllen der Kopfgruppen bei der Aggregation nur teilweise abgebaut werden, ist A_{Kopf} größer als die eigentliche Querschnittsfläche der Kopfgruppe des Moleküls, die mittels molekularer Modellierung abgeschätzt werden kann. Im Falle ionischer Tenside erhöht zudem die elektrostatische Abstoßung den Platzbedarf der gleichartig geladenen Köpfe. Je deutlicher die von der hydrophilen Kopfgruppe beanspruchte Querschnittsfläche jene der hydrophoben Schwanzgruppe übersteigt, desto stärker ist die Oberfläche der zugehörigen Mizelle gekrümmt. Ist der Platzbedarf von Kopf und Schwanz hingegen identisch ($\Pi = 1$), aggregieren die Amphiphile zu ausgedehnten, ebenen Doppelschichten (Lamellen). Übersteigt der Platzbedarf der Schwanzgruppe sogar jenen der Kopfgruppe, kann es zur Bildung inverser Mizellen kommen. Da solche Systeme für die vorliegende Arbeit jedoch keine Rolle spielen, soll an dieser Stelle nicht näher auf sie eingegangen werden.

Die jeweiligen Packungsparameter, die sich für verschiedene Amphiphilformen ergeben, sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst. Dabei gilt es zu beachten, dass die effektive Gestalt eines Moleküls aufgrund von Konformationsänderungen variieren kann, weshalb es sich bei Π und der schematischen Darstellung der effektiven Amphiphilgestalt jeweils um Mittelwerte aller in dem entsprechenden Aggregat vorliegenden Molekülkonformationen handelt. In einer stäbchenförmigen Mizelle beispielsweise, deren Form einem von zwei Halbkugeln überkappten Zylinder entspricht, sind die Moleküle im Bereich des Zylinderrumpfes eher keilförmig, während die Moleküle im Bereich der Halbkugeln eine Kegelform aufweisen. Im Mittel resultiert daraus die Form eines Kegelstumpfs. Aus den verschiedenen Amphiphilgestalten ergeben sich unterschiedliche Formen für die gebildeten Aggregate, welche wiederum als Bausteine unterschiedlicher Phasen

Tabelle 1.1: Übersicht über die Packungsparameter Π für verschiedene Amphiphilformen sowie die Gestalt der von diesen gebildeten Aggregate (nach [3, 6]). Die effektive Amphiphilgestalt eines Moleküls kann dabei aufgrund von Konformationsänderungen variieren.

effektive Amphiphilgestalt	Π	resultierende Aggregate
Kegel 	$< \frac{1}{3}$	Kugelmizellen
Kegelstumpf 	$\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$	Stäbchenmizellen
Kegelstumpf 	$\frac{1}{2}$ bis 1	Scheibchenmizellen
Zylinder 	≈ 1	ebene Doppelschichten
invertierter Kegelstumpf 	> 1	inverse Mizellen

fungieren können. Somit kann auf Basis der Molekülgestalt und des Packungsparameters das jeweilige Phasenverhalten grob abgeschätzt werden. Auch die Form der jeweiligen Aggregate und die korrespondierenden Phasen sind in Tabelle 1.1 aufgelistet.

Das Lösen hydrophober Schmutzpartikel in Mizellen bildet die Grundlage für die Verwendung von Tensiden in Reinigungsmitteln aller Art. Dabei kann die Solubilisation von Fremdmolekülen einen großen Einfluss auf die Form der Molekülaggregate haben, selbst wenn die betreffenden Stoffe nicht zur eigenständigen Mizellbildung fähig sind. Im Falle eines gezielten Ausnutzens dieses Effekts werden die zugegebenen Substanzen als Co-Tenside bezeichnet [7]. Beispielsweise wurden in Kapitel 5 dieser Arbeit wässrige Lösungen von Ethylhexadecyldimethylammoniumbromid (CEDAB) untersucht, denen eine gewisse Menge an 1-Decanol zugegeben wurde. Während das binäre CEDAB/Wasser-System stäbchenförmige Mizellen bildet, wandelt sich die Form der Aggregate durch das Hinzufügen des Co-Tensids hin zu Scheibchenmizellen, was sich anhand des Packungsparameters leicht erklären lässt. Die Zugabe des langkettigen Alkohols erhöht den relativen Platzbedarf der Schwanzgruppen innerhalb der Mizelle, was einen Anstieg von Π zur Folge hat. Somit wird eine Mizellgestalt mit weniger stark gekrümmter Oberfläche begünstigt, was durch den Wechsel von der Stäbchen- zur Scheibchenform erreicht wird.

1.1.3 Lyotrope Flüssigkristallphasen

Wie im vorigen Abschnitt dargestellt aggregieren amphiphile Moleküle in wässriger Lösung zu Mizellen oder ausgedehnten Tensiddoppelschichten. Die Form der Aggregate ist dabei von entscheidender Bedeutung für die Struktur der von ihnen aufgebauten Phasen. Für die vorliegende Arbeit ist dabei die nematische Phase (von griech. *nema* – Faden) von besonderer Bedeutung, welche im Folgenden beschrieben wird. Auf die lamellare und die hexagonale Phase, die bei höheren Konzentrationen in den verwendeten Systemen auftreten, soll ebenfalls eingegangen werden. Die cholesterische Phase, die als chirale Variante der nematischen Phase für die Untersuchungen in Kapitel 5 von Bedeutung ist, wird in Abschnitt 1.2 vorgestellt.

1.1.3.1 Die lyotrop-nematische Phase

In thermotropen Flüssigkristallen treten nematische Phasen ausgesprochen häufig auf. Dagegen findet man sie in lyotropen Systemen so selten, dass sie erst 1967 entdeckt [8] und ihre thermodynamische Stabilität zunächst angezweifelt wurde [9, 10]. Tatsächlich existieren lyotrop-nematische Phasen oft nur innerhalb schmaler Temperatur- und Konzentrationsbereiche, in vielen Fällen können sie jedoch durch Zugabe von Co-Tensiden oder Elektrolyten stabilisiert werden. Wie aus Tabelle 1.1 ersichtlich, können lyotrop-nematische Phasen sowohl von Stäbchen- als auch von Scheibchenmizellen aufgebaut werden. Diese verfügen über eine Orientierungsfernordnung, bei der die idealisiert unendlichzähligen Drehachsen (C_∞) entsprechenden Hauptachsen sich entlang einer Vorzugsrichtung orientieren, welche durch den Direktor \hat{n} gekennzeichnet ist. Eine Positionsfernordnung liegt hingegen nicht vor, weshalb nematische Phasen eine hohe Fließfähigkeit aufweisen. In Abbildung 1.2 ist diese Struktur sowohl für stäbchenförmige als auch für scheibchenförmige Mizellen schematisch dargestellt.

Ohne äußere Einflüsse bilden sich in einer nematischen Phase unterschiedlich große Bereiche mit jeweils eigenem lokalem Direktor \hat{n}_{lokal} aus, die als Domänen bezeichnet werden. Die einzelnen Domänen sind dabei im Gegensatz zu jenen anderer flüssigkristalliner Phasen nicht scharf voneinander abgegrenzt, sie erscheinen bei pola-

risationsmikroskopischer Betrachtung (vgl. Abschnitt 3.2) eher diffus. Eine einheitliche Orientierung des lokalen Direktors der Einzeldomänen kann beispielsweise durch das Anlegen eines magnetischen Feldes (vgl. Abschnitt 3.6.1) erzeugt werden. Aufgrund der für die jeweilige Mizellgestalt unterschiedlichen Anisotropie ihrer diamagnetischen Suszeptibilität richtet sich eine von stäbchenförmigen Mizellen aufgebaute Phase üblicherweise mit ihrem Direktor parallel zu den magnetischen Feldlinien aus, während sich der Direktor in einer von scheibchenförmigen Mizellen aufgebauten Phase in der Regel senkrecht dazu orientiert [11].

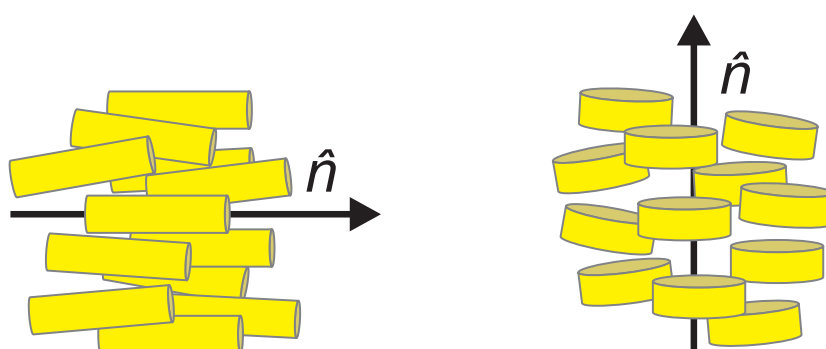


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Struktur lyotrop-nematischer Phasen. Diese werden von Mizellen aufgebaut, welche die Form von Stäbchen (links) oder Scheibchen (rechts) aufweisen und sich mit ihren Hauptachsen parallel zu einer durch den Direktor \hat{n} beschriebenen Vorzugsrichtung orientieren.

1.1.3.2 Lamellare und hexagonale Phasen

Zu höheren Amphiphilkonzentrationen hin folgt auf eine von stäbchenförmigen Mizellen aufgebaute nematische Phase üblicherweise eine hexagonale Phase, während eine von scheibchenförmigen Mizellen aufgebaute nematische Phase in der Regel direkt in die lamellare Phase übergeht. Im Falle der hexagonalen Phase bleibt die zylindrische Form der Mizellen erhalten, zusätzlich zu ihrer Orientierungsfernordnung wird jedoch eine zweidimensionale Positionsfernordnung der Stäbchenmizellen gefunden. Wie in Abbildung 1.3 gezeigt, ist dabei jedes Aggregat in einer Schnittebene orthogonal zum Direktor \hat{n} von sechs weiteren Stäbchen in Form eines regelmäßigen Sechsecks umgeben. Hexagonale Phasen sind über einen weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich stabil und verfügen über eine hohe Viskosität bis hin zur Fließunfähigkeit.

Lamellare Phasen werden hingegen nicht von Mizellen, sondern von ebenen Tensiddoppelschichten aufgebaut. Zwischen diesen Lamellen befinden sich Lösungsmittelschichten, in denen die polaren Kopfgruppen solvatisiert sind. Abbildung 1.3 zeigt diese Struktur, die einer eindimensionalen Positionsfernordnung in Richtung des parallel zu den Schichtnormalen liegenden Direktors entspricht. Üblicherweise wird von einer praktisch unendlichen lateralen Ausdehnung der amphiphilen Doppelschichten ausgegangen, tatsächlich entsprechen sie eher Domänen mit einer jeweiligen Größe von einigen Mikrometern. Häufig liegen die unpolaren Schwanzgruppen innerhalb der einzelnen Lamellen, deren Dicke im Bereich der ein- bis zweifachen *all-trans*-Länge der Amphiphile liegt, in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand vor. Daraus resultiert eine erhöhte Fluidität dieser sogenannten L_α -Phasen, deren Viskosität deutlich unterhalb jener von hexagonalen Phasen liegt.

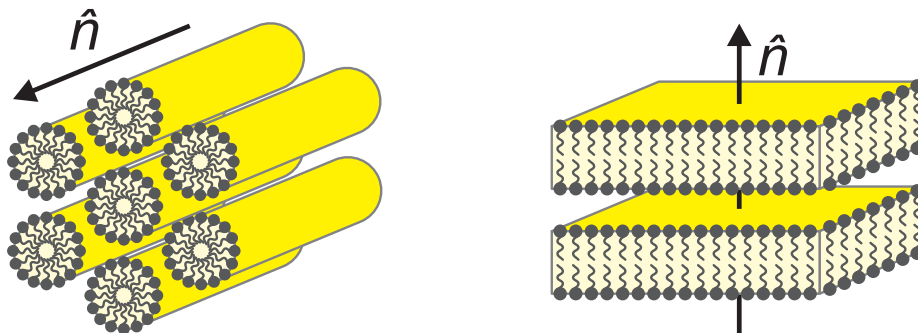


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Struktur von hexagonaler und lamellarer Phase. Links: Die hexagonale Phase besteht aus zylinderförmigen Mizellen, die zusätzlich zu ihrer Orientierungsfernordnung über eine zweidimensionale Positionsfernordnung in der Schnittebene senkrecht zum Direktor \hat{n} verfügen. Rechts: Die lamellare Phase besteht aus ausgedehnten Tensid-Doppelschichten, die durch Schichten des Lösungsmittels (nicht dargestellt) voneinander getrennt werden. Der Direktor \hat{n} ist dabei parallel zur Schichtnormalen orientiert.

1.2 Chirale Induktion

Chiralität (von griech. *cheir*- als Wortstamm für „hand-“) beschreibt die Eigenschaft eines Moleküls durch Translations- und Rotationsbewegungen nicht mit seinem Spiegelbild – seinem Enantiomer – zur Deckung gebracht werden zu können. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn das Molekül ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, welches mit vier unterschiedlichen Substituenten verknüpft ist. Doch nicht nur einzelne Moleküle können chiral sein, auch der Struktur mancher Flüssigkristallphasen lässt sich eine „Händigkeit“ zuordnen. Hierzu zählt insbesondere die chiral-nematische Phase, die 1922 von Charles Friedel erstmals für thermotrop-flüssigkristalline Cholesterinester beschrieben wurde [12] und daher auch als cholesterische Phase bezeichnet wird. Für lyotrope Flüssigkristallsysteme wurde die Existenz chiral-nematischer Phasen erst Ende der 1970er-Jahre gezeigt [13], ihre Struktur wird in Abschnitt 1.2.1 genauer beschrieben.

Grundsätzlich lassen sich chirale Mesophasen auf zwei unterschiedliche Weisen erzeugen. Bei den intrinsisch chiralen Phasen weisen die Mesogene selbst eine chirale Struktur auf, während im Falle induziert chiraler Phasen chirale Gastmoleküle in eine achirale flüssigkristalline Wirtsphase eingebracht werden. Weil im Falle von induziert chiralen Phasen bereits Stoffmengenanteile unterhalb von 1 Mol-% ausreichen können, um einen messbaren Chiralitätseffekt hervorzurufen², können die Gastmoleküle auch als Dotierstoffe (engl. *dopant*) bezeichnet werden. Da es sich bei diesen selbst nicht um flüssigkristalline Substanzen handeln muss, steht ein breites Spektrum an Molekülen für die chirale Induktion zur Verfügung, so dass die induziert chiralen Phasen lyotroper Flüssigkristalle erheblich besser erforscht sind als die intrinsisch chiralen.

Figgemeier und Hiltrop zeigten, dass bereits weniger als ein Molekül des als Dopand verwendeten Tomatin pro 50 Mizellen ausreichte, um in der nematischen Phase des lyotropen Caesiumpentadecafluorooctanoat/Wasser-Systems eine chirale Struktur zu erzeugen [14]. Eine solch hohe Sensitivität lyotroper Flüssigkristalle gegenüber induzierter Chiralität ist besonders bemerkenswert, da die Mizellen als Phasenbausteine

²Die Angabe von Dotierstoffkonzentrationen in lyotropen Systemen bezieht sich üblicherweise auf die Amphiphile und eventuelle Co-Tenside, das Lösungsmittel wird hingegen nicht berücksichtigt [6, 14].

durch vergleichsweise große achirale Lösungsmittelbereiche voneinander getrennt sind. Zum Aufbau der durch eine kohärente Verdrillung der Mizellen entstehenden helikalen Überstruktur muss Chiralitätsinformation dennoch über das gesamte Volumen der Phase hinweg transportiert werden [3]. Verschiedene mechanistische Modelle der chiralen Induktion werden in Abschnitt 5.1 genauer betrachtet, auf welche Weise die Weitergabe der Chiralitätsinformation jedoch tatsächlich erfolgt, konnte bislang nicht abschließend geklärt werden. Möglicherweise könnten die in Kapitel 4 der vorliegenden Arbeit untersuchten dynamischen Hydrathüllen zukünftig eine wichtige Rolle für die mechanistische Aufklärung der chiralen Induktion liefern.

1.2.1 Struktur der lyotrop-cholesterischen Phase (N*)

Bei der lyotrop-cholesterischen Phase handelt es sich um die chirale Variante der lyotrop-nematischen Phase. Hessel de Vries beschrieb ihren Aufbau als eine Reihe aufeinanderfolgender „nematischer Schichten“, die spontan gegeneinander verdrillt sind [15]. Die nematische Ordnung innerhalb solcher einzelnen Schichten lässt sich durch einen lokalen Direktor \hat{n}_{lokal} beschreiben, der beim Wechsel zwischen den Schichten periodisch seine Richtung ändert. Auf Basis von Röntgenstreuexperimenten kann das Vorliegen einer solchen Schichtstruktur jedoch ausgeschlossen werden, vielmehr ändert der Direktor in Abhängigkeit von der Position innerhalb der Probe kontinuierlich seine Richtung und beschreibt dadurch eine Helix. Wird die Helixachse, zu der der Direktor stets senkrecht orientiert ist, als z -Achse eines kartesischen Koordinatensystems betrachtet, ergibt sich für die positionsabhängige Richtung des Direktors:

$$\hat{n}(z) = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi \cdot z}{P} \\ \sin \frac{2\pi \cdot z}{P} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

Die Helixganghöhe P (von engl. *pitch*) entspricht dabei jener Länge in z -Richtung, innerhalb derer der lokale Direktor eine vollständige Drehung von 360° um die Helixachse herum beschreibt. Die Händigkeit der Helix wird durch das Vorzeichen von P definiert, das im Falle der rechtsgängigen Helix positiv ($P > 0$) und im Falle der linksgängigen

Helix negativ ist ($P < 0$). Ein Zusammenhang zwischen dem Drehsinn der induzierten Helix und dem optischen Drehwert des chiralen Dotierstoffes existiert dabei nicht.

Liegt die Helixachse senkrecht zum Lichtweg in einem Polarisationsmikroskop, zeigt sich das helikal verdrillte Direktorfeld der chiral-nematischen Phase als eine periodische Abfolge heller und dunkler Streifen. Diese charakteristische Textur wird auch als Fingerprinttextur (von engl. *fingerprint* - Fingerabdruck) bezeichnet und entsteht durch den periodischen Wechsel zwischen planarer und homöotroper Orientierung des lokalen Direktors. Abbildung 1.4 verdeutlicht diesen Zusammenhang, indem sie den schematischen Aufbau der cholesterischen Phase skizziert. Dabei repräsentiert jedes der gezeigten Scheibchen einen „nematischen“ Bereich, der aus einer Vielzahl realer Mizellen mit gleicher Orientierung besteht, während die zugehörigen Direktoren (schwarze Pfeile) eine Helix mit der Ganghöhe P beschreiben.

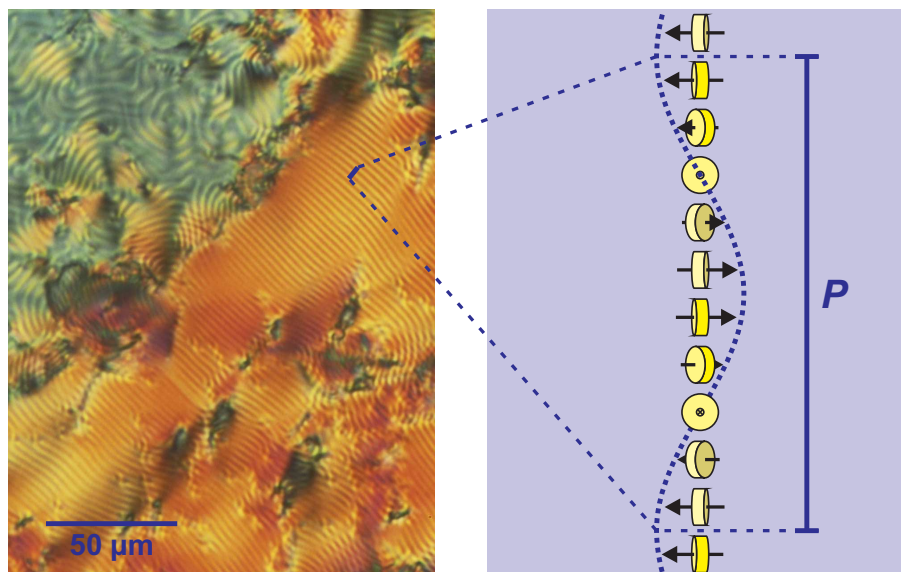


Abbildung 1.4: Charakteristische Fingerprinttextur (links, zur Verfügung gestellt von Dr. Johanna Bruckner) und schematischer Aufbau (rechts, nach [6]) einer chiral-nematischen lyotropen Flüssigkristallphase, wobei die dargestellten Scheibchenmizellen jeweils einen „nematischen“ Bereich in der Probe repräsentieren. Das Streifenmuster kommt durch die wechselnde Orientierung des Direktors \hat{n} (schwarze Pfeile) zustande, welcher einer Helix mit der Ganghöhe P folgt.

Da die lokale Orientierung in Bereichen, deren zugehörige Direktoren in einem Winkel von 180° zueinander stehen, ununterscheidbar ist, entsprechen die Abstände zwischen den hellen bzw. dunklen Streifen in der Fingerprinttextur der halben Helixganghöhe ($\frac{P}{2}$).

Somit lässt sich der helikale Pitch auf einfache Weise durch Abstandsmessungen in einem geeigneten polarisationsmikroskopischen Texturbild erhalten. Alternativ kann die Bestimmung der Ganghöhe auch über die Reflexionswellenlänge erfolgen, bei welcher eingestrahktes Licht durch die Helixstruktur teilweise reflektiert wird [15]. Diese Wellenlänge hängt neben der Ganghöhe auch vom mittleren Brechungsindex der Probe ab und kann beispielsweise durch Messungen des Circular dichroismus erhalten werden [16].

1.2.2 Temperaturabhängigkeit der helikalen Ganghöhe

Die helikale Ganghöhe chiral-nematischer Phasen ist stets eine temperaturabhängige Größe. Dabei wurden in verschiedenen lyotropen Systemen in Abhängigkeit von der vorliegenden Tieftemperaturphase zwei unterschiedliche Verläufe gefunden (vgl. Abbildung 1.5). Im Falle einer kristallinen Tieftemperaturphase steigt die Ganghöhe in der lyotrop-cholesterischen Phase linear mit der Temperatur an. Existiert hingegen eine lamellare Tieftemperaturphase, wird eine Kurve mit hyperbolischer Divergenz nahe der Phasenumwandlung beobachtet. Neben diesen beiden grundlegenden Varianten konnte in manchen Fällen eine gemischte linear-hyperbolische Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe gefunden werden. Das unterschiedliche $P(T)$ -Verhalten ist nach Osipov eng mit den unterschiedlichen Mechanismen der chiralen Induktion verknüpft [17], die in Abschnitt 5.1 dieser Arbeit näher betrachtet werden.

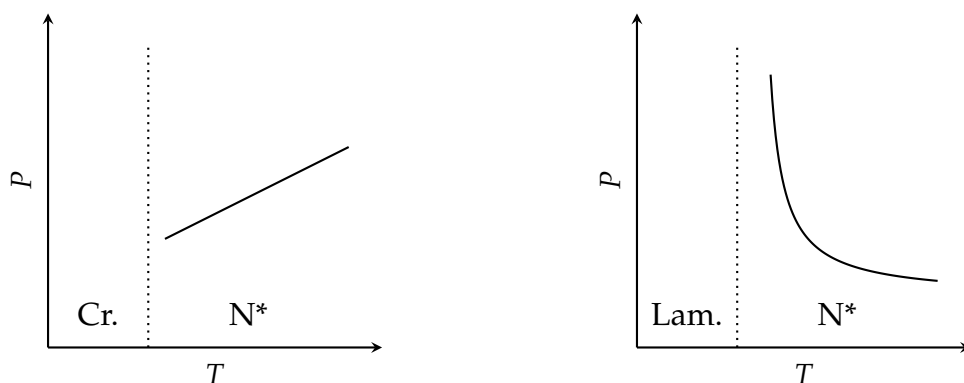


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung von Temperaturabhängigkeiten der helikalen Ganghöhe P in chiral-nematischen Phasen (N^*) lyotroper Flüssigkristallsysteme (nach [6]). Liegt eine kristalline Tieftemperaturphase (Cr.) vor, wird ein linearer Verlauf gefunden (links), im Falle einer lamellaren Tieftemperaturphase (Lam.) kommt es hingegen zu einem hyperbolischen Verlauf (rechts).

1.3 Intermizellare Wechselwirkungen

Die einzelnen Mizellen oder Lamellen einer lyotropen Phase sind durch Lösungsmittelschichten voneinander getrennt. Deren Dicke ist stark von der Amphiphilkonzentration und der Aggregatgestalt abhängig, kann für lyotrop-nematische Phasen jedoch leicht mehr als 20 Å [18] und für lamellare Phasen mehr als 80 Å betragen [19]. Damit solche Systeme flüssigkristalline Phasen mit einer einheitlichen Orientierungsfernordnung bilden können, müssen Informationen zur räumlichen Orientierung benachbarter Aggregate über diese beträchtlichen intermizellaren Abstände hinweg transportiert werden. Dies gilt umso mehr für chirale Phasen, in denen zusätzlich die Chiralitätsinformation von einer Mizelle zur nächsten übertragen werden muss. In mechanistischer Hinsicht wirft dieser Prozess der „Informationsvermittlung“ über das Lösungsmittel hinweg viele Fragen auf, die bis heute nicht zufriedenstellend beantwortet wurden.

Naheliegenderweise konzentrieren sich die meisten Untersuchungen zu solchen intermizellaren Wechselwirkungen auf die Rolle des als Lösungsmittel verwendeten Wassers, von dem ein beträchtlicher Teil an die polaren Kopfgruppen der Amphiphile gebunden ist. Dies hat einen merklichen Einfluss auf seine Eigenschaften, allerdings umfasst die Schicht von direkt an die Mizelloberfläche gebundenem Wasser nur eine einzelne Moleküllage [20]. Damit entspricht sie dem klassischen Bild einer Hydrathülle und reicht bei weitem nicht aus, um die üblichen Abstände zwischen den Mizellen zu überbrücken. Jedoch konnte gezeigt werden, dass in lyotropen Systemen neben den in der ersten Hydratsphäre gebundenen Molekülen und dem freien Lösungsmittel (*bulklike water*) noch ein dritter Zustand des Wassers existiert, der sich hinsichtlich seiner Eigenschaften deutlich von den beiden anderen unterscheidet [21]. Das in einer Art erweiterter Hydrathülle gebundene Wasser wird häufig als „biologisches Wasser“ (*biological water*) bezeichnet und könnte eine entscheidende Rolle bei der Vermittlung intermizellarer Wechselwirkungen spielen.

Bereits 1987 untersuchten Pacynko *et al.* lyotrope Systeme mittels Infrarot-Spektroskopie. Aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses konnte dabei keine quantitative

Analyse der Intensitätsänderungen im Ferninfrarotbereich erfolgen [22]. Da sich hier jedoch kollektive Schwingungen des dreidimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerks anregen lassen, ist dieser Teil des Spektrums für die Untersuchung von erweiterten Hydrathüllen besonders interessant (vgl. die Abschnitte 3.5.1 und 4.1). Die seit den 1990er-Jahren erfolgte Weiterentwicklung von Strahlungsquellen und Detektoren eröffnet hingegen neue Möglichkeiten für Untersuchungen im Ferninfrarot-Bereich, die heute zumeist als Terahertz-Spektroskopie bezeichnet werden [23].

Durch die Kombination spektroskopischer Untersuchungen im Ferninfrarot- bzw. Terahertz-Bereich mit molekulardynamischen Simulationen konnte die Existenz einer erweiterten Hydrathülle für wässrige Lösungen verschiedener Zucker gezeigt werden [24, 25]. Darauf aufbauend entwickelten Frau Prof. Havenith und ihre Mitarbeiter an der Ruhr-Universität Bochum die bisherigen Ansätze zu ihrem Konzept von dynamischen Hydrathüllen weiter. Dieses basiert auf einer beobachteten Beeinflussung der Dynamik des Wasserstoffbrückennetzwerks in den entsprechenden Systemen und leitet daraus eine weit über die unmittelbar an das Solvat gebundenen Wassermoleküle hinausgehende Beeinflussung des Lösungsmittels ab. Das beständige Aufbrechen und Neuknüpfen von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen passt sich so den Bewegungen der solvatisierten Moleküle an [26].

Auf Basis solcher dynamischen Hydrathüllen könnte innerhalb einer lyotropen Flüssigkristallphase die Weitergabe von Orientierungs- und Chiralitätsinformationen von einer Mizelle zur nächsten erklärt werden. Wenn sich die Mizellen einander so weit annähern, dass es zu einer Überlappung ihrer dynamischen Hydrathüllen kommt, könnte eine Synchronisierung der Schwingungen des sie umgebenden Wasserstoffbrückennetzwerks erfolgen und die intermizellare Informationsermittlung ermöglichen. Abbildung 1.6 zeigt dies anhand einer vereinfachten schematische Skizze, bei der sich die räumliche Orientierung zweier stäbchenförmiger Mizellen einander angleicht, sobald es zu einer Überlappung ihrer dynamischen Hydrathüllen (blau hinterlegte Bereiche) kommt. Während die Reichweite von dynamischen Hydrathüllen in erster Näherung als konstant angenommen werden kann, hängt die Dicke der intermizellaren Wasserschicht

entscheidend von der Amphiphilkonzentration ab. Bei niedrigen Konzentrationen ist der Abstand zwischen zwei Mizellen zu groß, um von den dynamischen Hydrathüllen überbrückt werden zu können, und die Orientierung der Mizellen bleibt unkorreliert. Dieses simple mechanistische Modell ist als reine Arbeitshypothese zu betrachten, deren Plausibilität durch die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit überprüft werden soll.

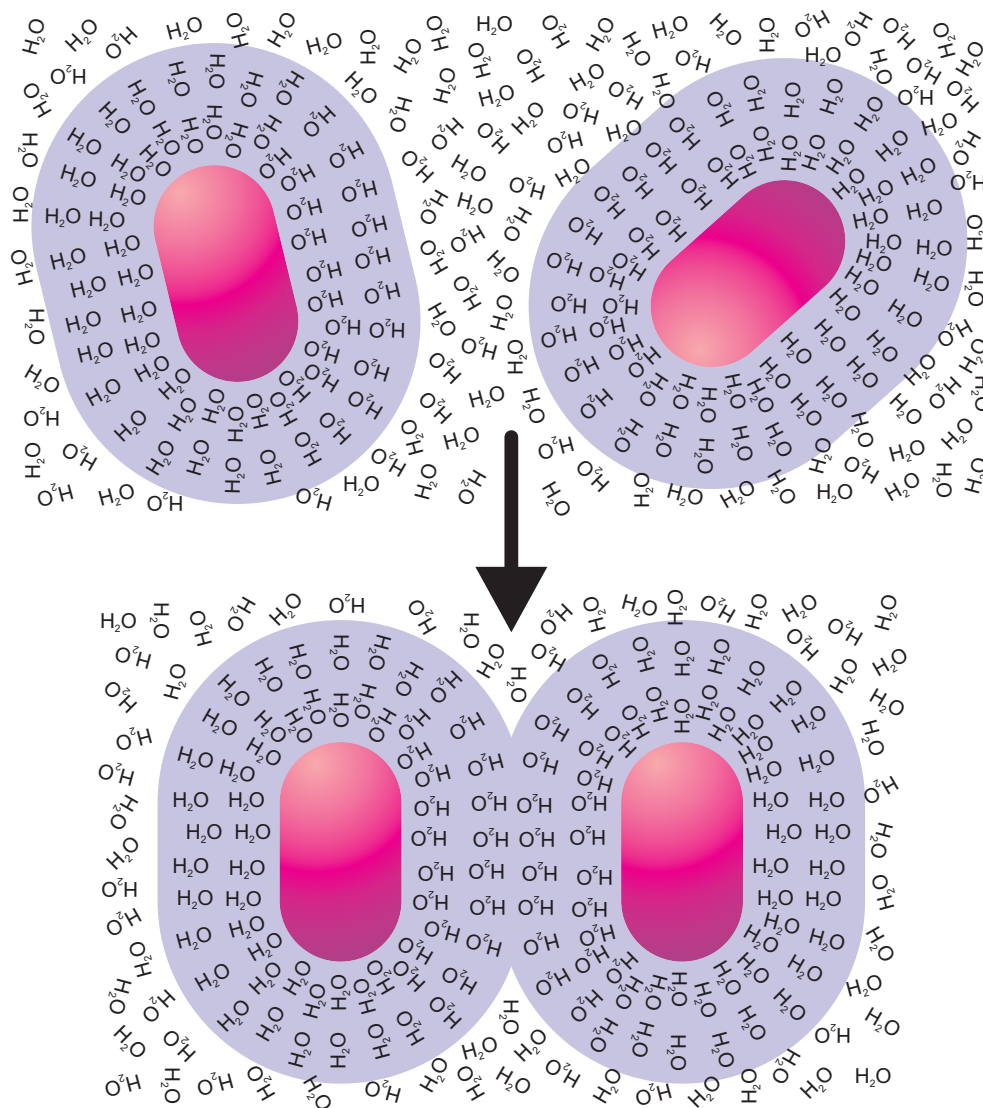


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung eines möglichen Mechanismus zur Vermittlung intermizeller Wechselwirkungen über Lösungsmittelschichten hinweg. Die Mizellen sind von dynamischen Hydrathüllen (blau hinterlegte Bereiche) umgeben, die eine dynamisch korrelierte Struktur aufweisen. Befindet sich eine Schicht von freiem Wasser zwischen den Mizellen, ist ihre räumliche Orientierung unkorreliert (oben). Mit steigender Amphiphilkonzentration beginnen hingegen die dynamischen Hydrathüllen zu überlappen und bewirken eine Parallelorientierung der Aggregate (unten), die letztlich zur Orientierungsfernordnung einer lyotrop-flüssigkristallinen Phase führen kann.

Zielsetzung

In wässriger Lösung beeinflussen Solvatmoleküle das umgebende Lösungsmittel weit stärker, als es das klassische Bild der statischen Hydrathüllen erklären kann. Seit einigen Jahren eröffnet die Weiterentwicklung der Absorptionsspektroskopie im Ferninfrarot- bzw. Terahertz-Bereich neue experimentelle Möglichkeiten für die Untersuchung derartiger Solvat-Solvens-Wechselwirkungen [27]. Im Falle lyotrop-flüssigkristalliner Phasen könnten dynamische Hydrathüllen eine Erklärung dafür liefern, wie intermizellare Wechselwirkungen über größere Entfernungen hinweg durch das Lösungsmittel vermittelt werden. Kommt es zum Kontakt zwischen den dynamischen Hydrathüllen zweier Mizellen, ist eine gegenseitige Beeinflussung ihrer räumlichen Orientierung wahrscheinlich, womit sie sowohl für die Orientierungsfernordnung als auch für die chirale Induktion in lyotropen Flüssigkristallphasen von entscheidender Bedeutung sein könnten.

Im ersten Teil dieser Arbeit soll daher die Untersuchung von Solvat-Solvens-Wechselwirkungen mittels Ferninfrarot-Spektroskopie auf ein lyotrop-flüssigkristallines System angewendet werden, um auf diese Weise die Existenz von dynamischen Hydrathüllen in lyotropen Flüssigkristallen zu zeigen. Für die Interpretation der Messdaten soll ein Modell entwickelt werden, das die mittels dynamischer Lichtstreuung erhaltenen Mizelldimensionen berücksichtigt und einen Vergleich zwischen der Ausdehnung dynamischer Hydrathüllen und der Dicke der intermizellaren Wasserschichten ermöglicht. Damit soll geklärt werden, ob eine Korrelation zwischen der Überlappung dynamischer

Hydrathüllen und der Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase plausibel erscheint.

Somit sollen in diesem ersten Teil der vorliegenden Dissertation

- ein geeignetes lyotropes Flüssigkristallsystem ausgewählt und dessen mizellare Dimensionen mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt werden,
- ein geeignetes Verfahren für die Untersuchung von Solvat-Solvens-Wechselwirkungen mittels Ferninfrarot-Spektroskopie gefunden und
- eine geeignete Vorgehensweise für die Interpretation der erhaltenen Ferninfrarot-Daten entwickelt werden, die eine Größenabschätzung der dynamischen Hydrathüllen um die untersuchten Mizellen herum ermöglicht, sowie
- die Ergebnisse mit Messungen an anderen Systemen verglichen und im Hinblick auf die Plausibilität eines Mechanismus zur Vermittlung intermizellarer Wechselwirkungen über die dynamischen Hydrathüllen geprüft werden.

Ein besonders bemerkenswertes Beispiel für intermizellare Wechselwirkungen in lyotropen Flüssigkristallphasen ist die chirale Induktion, bei der Chiralitätsinformationen über das Lösungsmittel hinweg vermittelt werden und deren Mechanismen bis heute nicht abschließend geklärt sind. Im zweiten Teil dieser Arbeit werden erstmals helikale Nanopartikel auf ihre mögliche Verwendung als eine neue Art von chiralen Dotierstoffen hin untersucht. Deren Chiralität basiert nicht auf der molekularen Struktur sondern auf ihrer makroskopischen Form, weshalb ein Chiralitätstransfer ausschließlich auf eine „rein mechanische“ Weise erfolgen kann. Es soll geprüft werden, ob diese Form der chiralen Induktion möglich ist und zur Bildung lyotrop-cholesterischer Phasen führt. Somit sollen im zweiten Teil der vorliegenden Dissertation

- Suspensionen helikaler TiO_2 -Nanopartikel in geeigneten lyotrop-nematischen Wirtsphasen präpariert werden,
- mittels Polarisationsmikroskopie eine durch die Nanopartikel induzierte Chiralität nachgewiesen und die jeweilige helikale Ganghöhe bestimmt werden,
- mittels Röntgenkleinwinkelstreuung mögliche Veränderungen der Mizellgestalt durch das Hinzufügen der Nano-Helices untersucht sowie
- mögliche mechanistische Erkläransätze für die chirale Induktion durch helikale Nanopartikel gefunden werden.

Experimentelle Grundlagen und Methoden

In diesem Kapitel werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt und ausführlich erläutert. Zunächst werden dazu die benötigten Chemikalien aufgelistet und die Präparation der untersuchten Proben beschrieben (Abschnitt 3.1). Anschließend werden Funktionsweise und experimenteller Aufbau für die Polarisationsmikroskopie (Abschnitt 3.2), die dynamische Lichtstreuung (Abschnitt 3.3), die Röntgenkleinwinkelstreuung (Abschnitt 3.4) sowie die ATR-Ferninfrarotspektroskopie (Abschnitt 3.5) vorgestellt. Zuletzt werden mit der Probenorientierung im Magnetfeld, den Messungen von Oberflächenspannung und Dichte, sowie der molekularen Modellierung die übrigen verwendeten Untersuchungsmethoden beschrieben (Abschnitt 3.6).

3.1 Materialien und Probenpräparation

3.1.1 Verwendete Substanzen

Die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Dabei sind neben der vollständigen chemischen Bezeichnung auch gebräuchliche Abkürzungen angegeben, auf die in dieser Arbeit zurückgegriffen wird. Die helikalen Nanopartikel wurden vor der Verwendung in Wasser dispergiert (siehe Abschnitt 5.2.2), alle übrigen Chemikalien wurden ohne weitere Vorbehandlung für die Probenpräparation verwendet.

Tabelle 3.1: Übersicht über die verwendeten Substanzen, deren Reinheiten und Bezugsquellen

Chemikalie	Reinheit	Bezugsquelle
Wasser (H ₂ O)	bidest.	¹
1-Decanol (DOH)	≥ 99 %	Merck
Ethylhexadecyldimethylammoniumbromid (CEDAB) ²	≥ 98 %	Merck
n-Octyl-β-D-Glucopyranosid (C8Gluc)	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
D-(+)-Glucose	≥ 99,5 %	Sigma-Aldrich
TiO ₂ -Nano-Helices (TI-110, TI-139, TI-160, TI-202)		³

¹ Bidestilliertes Wasser wurde im Haus destilliert und von Frau Gabriele Bräuning zur Verfügung gestellt.

² Die Abkürzung geht auf die veraltete Bezeichnung Cetyldimethylammoniumbromid zurück. Weitere gebräuchliche Kurzbezeichnungen dieses Moleküls lauten CDEAB, CDEABr und HDEA.

³ Die verschiedenen als chirale Dotierstoffe verwendeten Nano-Helices wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peer Fischer am Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme in Stuttgart hergestellt.

3.1.2 Herstellung der Probenmischungen

Bei der Präparation der binären lyotropen Mischungen wurde zunächst die benötigte Menge des jeweiligen Tensids in ein Glasbehältnis passender Größe eingewogen, anschließend wurde das Lösungsmittel (Wasser) hinzugefügt. Auf gleiche Weise wurden die in Abschnitt 4.4 verwendeten Glucose-Lösungen hergestellt. Die Herstellung der mit helikalen Nano-Partikeln dotierten Proben, die für die Untersuchungen in Kapitel 5 verwendet wurden, ist in Abschnitt 5.2.2 beschrieben.

Für die Einwaage der Substanzen wurde eine Halbmikrowaage (*Mettler-Toledo DeltaRange 120*) verwendet. Die Gefäße mit den fertigen Mischungen wurden fest verschlossen und mit Parafilm abgedichtet. Dennoch konnte ein Verdampfen geringer Wassermengen im Laufe der Probenpräparation oder der Vorbereitung für die jeweiligen Messungen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Um den daraus resultierenden Fehler vernachlässigbar gering zu halten, wurden die Einwaagen der einzelnen Proben auf eine Lösungsmittelmenge von jeweils mindestens 1 ml angepasst und damit bewusst groß gewählt. Eine homogene Durchmischung der Proben wurde dadurch gewährleistet, dass diese nach der Präparation bei einer Temperatur von circa 50°C für mindestens 48 Stunden in einen Thermo Shaker (*Boeco PST-60 HL plus*) gegeben wurden.

3.2 Polarisationsmikroskopie

3.2.1 Messprinzip

Eine der wichtigsten Methoden für die Untersuchung flüssigkristalliner Systeme ist die Polarisationsmikroskopie. Dabei macht man sich die optische Anisotropie (Doppelbrechung) zunutze, die in den meisten Flüssigkristallphasen ebenso wie bei vielen Kristallen beobachtet werden kann und sich in einer Richtungsabhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Licht (und damit des Brechungsindex) äußert. Fällt linear polarisiertes Licht durch ein doppelbrechendes Medium, wird es von diesem in zwei Komponenten aufgespalten: den ordentlichen Strahl, der senkrecht zur optischen Achse des Mediums polarisiert ist, und den außerordentlichen Strahl, der parallel zur optischen Achse des Mediums polarisiert ist. Die unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der beiden Strahlen hat eine Phasenverschiebung zur Folge, die üblicherweise eine elliptische Polarisierung des aus der Probe austretenden Lichts zur Folge hat.

Abbildung 3.1 zeigt sowohl den schematischen als auch den tatsächlichen Aufbau eines Polarisationsmikroskops. Dieses unterscheidet sich von einem gewöhnlichen Durchlicht-Mikroskop durch zwei Polarisationsfilter, von denen sich einer – der Polarisator – im Strahlengang vor, der andere – der Analysator – hinter der Probe befindet. Die Durchlassachsen beider Polarisationsfilter sind in einem Winkel von 90° zueinander angeordnet (gekreuzte Anordnung, vgl. die Pfeile in Abbildung 3.1), so dass im Falle einer optisch isotropen Probe auf dem Probentisch kein Licht den Analysator passieren kann. Wird hingegen eine optisch anisotrope Probe in den Strahlengang eingebracht, sorgt die resultierende elliptische Polarisierung dafür, dass ein Teil des Lichts zum Okular transmittiert wird und der Betrachter ein sogenanntes Texturbild erkennen kann. Diese Texturbilder sind für die jeweilige Phase charakteristisch und können zu deren Identifikation genutzt werden. In manchen Fällen kann das polarisationsmikroskopische Bild einer doppelbrechenden Probe komplett dunkel erscheinen, weil die optische Achse (beispielsweise der Direktor einer nematischen Phase) parallel zum Lichtweg orientiert ist. Man spricht dann von einer homöotropen Orientierung.

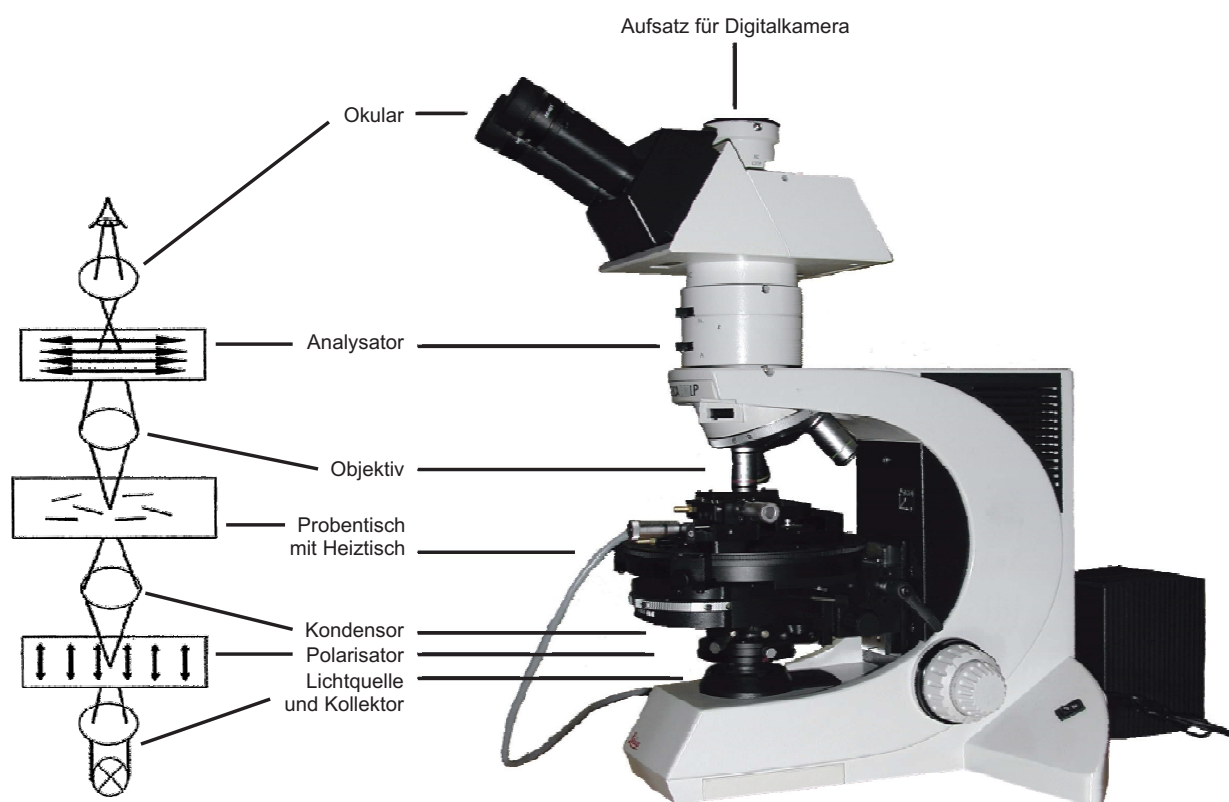


Abbildung 3.1: Schematischer (links; aus [4]) und tatsächlicher (rechts; aus [28]) Aufbau eines Polarisationsmikroskops. Die Pfeile im linken Bild zeigen die Durchlassachsen von Polarisator und Analysator an.

Mittels eines auf dem Probentisch befestigten Heiztisches lässt sich die Temperatur der im Polarisationsmikroskop untersuchten Probe genau regeln. Auf diese Weise kann die Polarisationsmikroskopie dazu genutzt werden, temperaturabhängige Veränderungen der beobachteten Texturen und damit auch das Phasenverhalten flüssigkristalliner Proben zu untersuchen. Darüber hinaus können aus geeigneten Texturbildern weitere Strukturinformationen auf einer mit sichtbarem Licht zugänglichen Längenskala (ca. 10^{-6} bis 10^{-3} Meter) gewonnen werden. Zu diesen zählt insbesondere die Helixganghöhe P einer chiral-nematischen Phase, die dem Abstand der Linien in einer charakteristischen *Fingerprint*-Textur entnommen werden kann (vgl. Abschnitt 1.2.1). Die jeweilige Richtung der Durchlassachsen von Polarisator und Analysator wird bei der Darstellung polarisationsmikroskopischer Texturbilder häufig durch zwei gekreuzte Pfeile angegeben.

3.2.2 Verwendete Geräte und Messbedingungen

Das Phasenverhalten des binären CEDAB/Wasser-Systems wurde anhand von temperaturabhängigen Beobachtungen mit einem Polarisationsmikroskop des Typs *Olympus BH-2* untersucht. Dabei kamen ein Heiztisch *LTS 350* und die zugehörige Temperatursteuereinheit *TMS 94* (beides von der Firma *Linkam*) zum Einsatz. Um Unterkühlungseffekte zu vermeiden, wurde das Phasenverhalten stets im Aufheizen beobachtet, die langsame Heizrate von 0,1 K/min gewährleistete eine hohe Genauigkeit der ermittelten Phasenumwandlungstemperaturen. In Abständen von jeweils einer Minute wurden mittels einer digitalen Mikroskop-Kamera *DCM500* (Firma *ScopeTek*) Texturbilder aufgenommen, anhand derer die Identifikation der Phasenübergänge erfolgte. Die zu untersuchenden lyotropen Proben wurden mit einer Wasserstrahlpumpe in rechteckige Glaskapillaren (*Microslides* der Firma *Camlab*) mit einer Dicke von 0,2 mm eingesaugt. Anschließend wurden die Enden der Kapillaren durch Zuschmelzen verschlossen, um ein Verdampfen des Lösungsmittels zu verhindern.

Für die Untersuchung der mit Nano-Helices dotierten Proben in Abschnitt 5 wurde ein Polarisationsmikroskop des Typs *Leica DM LP* mit einem *TS62*-Heiztisch der Firma *Instec* verwendet. Teilweise wurden die zu untersuchenden Proben auf einen Objektträger gegeben und mit einem Deckgläschen abgedeckt, teilweise auch mit einer Wasserstrahlpumpe in *Microslide*-Flachkapillaren unterschiedlicher Dicke oder in zylindrische Kapillaren (Firma *Hilgenberg*, Glas Nr. 14, Außendurchmesser 0,7 mm, Wanddicke 0,01 mm) eingesaugt. Wurden die Proben längere Zeit unter dem Mikroskop belassen, begann von den Rändern ausgehend das Lösungsmittel zu verdampfen, so dass es mit fortschreitender Beobachtungsdauer zu einer signifikanten Konzentrationsänderung kommen konnte. Im Falle der in Flach- oder Rundkapillaren eingefüllten Proben konnte dies abermals durch ein Zuschmelzen der Glaskapillaren verhindert werden, eine Untersuchung von Proben auf Objektträgern musste hingegen unmittelbar nach der Präparation erfolgen. Sämtliche Texturbilder wurden mit einer digitalen Spiegelreflexkamera (*Nikon D40*) aufgenommen.

3.3 Dynamische Lichtstreuung

3.3.1 Messprinzip

Die Streuung von sichtbarem Licht an Partikeln in Lösung kann experimentell zur Größenbestimmung von Makromolekülen genutzt werden. Anhand des Energieaustauschs zwischen Licht und Materie beim Streuprozess wird grundlegend zwischen elastischer Streuung (statische Lichtstreuung (SLS)) und quasielastischer Streuung (dynamische Lichtstreuung (DLS)), sowie der hier nicht näher betrachteten inelastischen Streuung (Raman-Streuung) unterschieden. Was bei vielen Biomolekülen und Polymeren bereits gängige Praxis ist, kann prinzipiell auch auf mizellare Lösungen angewandt werden, jedoch ergeben sich hierfür einige Besonderheiten, die die Anwendung der Methode erschweren [29]. Da es sich bei Mizellen nicht um starre Gebilde sondern um hochdynamische Systeme handelt, sind diese von Natur aus polydispers, ihre Form und Größe hängt zudem stark von der jeweiligen Amphiphilkonzentration ab. Somit lassen sich die vorhandenen Wechselwirkungen zwischen den Mizellen nicht durch eine hinreichend starke Verdünnung eliminieren und müssen bei der Auswertung anderweitig berücksichtigt werden. Auch die bei hohen Konzentrationen auftretende Mehrfachstreuung kann die Messungen empfindlich stören. Dennoch lassen sich mittels dynamischer Lichtstreuung unter geeigneten Messbedingungen Erkenntnisse über die Größe von Mizellen in Lösung erhalten [30,31].

In Abbildung 3.2 ist der schematische Aufbau einer DLS-Apparatur gezeigt. Als Lichtquelle für Streuexperimente im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums finden üblicherweise Laser Verwendung, deren monochromatisches, kollimiertes Licht hoher Intensität von den untersuchten Molekülen bzw. Molekülaggregaten gestreut wird. Die Intensität des Streulichts kann mithilfe eines um die zu untersuchende Probe herum schwenkbar angeordneten Detektors – eines Photoelektronenvervielfachers (engl. *Photomultiplier Tube* (PMT)) oder einer Photodiode (engl. *Avalanche Photodiode* (APD)) – in Abhängigkeit des Streuwinkels 2θ gemessen werden. Die Probe selbst befindet sich in einem Probenröhrchen, das wiederum in ein temperierbares Flüssigkeitsbad taucht. Um eine mögliche Streuung an den Grenzflächen des Temperierbades zu vermeiden,

wird hierbei eine Flüssigkeit gewählt, deren Brechungsindex möglichst genau mit dem des als Fenstermaterial und für die Probenröhrchen verwendeten Glases übereinstimmt (*index matching*). Sowohl die Bedienung der Apparatur als auch die Aufzeichnung und Analyse der Messdaten erfolgt mittels eines angeschlossenen Computers. Von entscheidender Bedeutung ist darüber hinaus der Korrelator, der aus den vom Detektor gemessenen Intensitäten die zugehörige Autokorrelationsfunktion $C(\tau)$ berechnet und für die weitere Auswertung an den Computer weiterleitet.

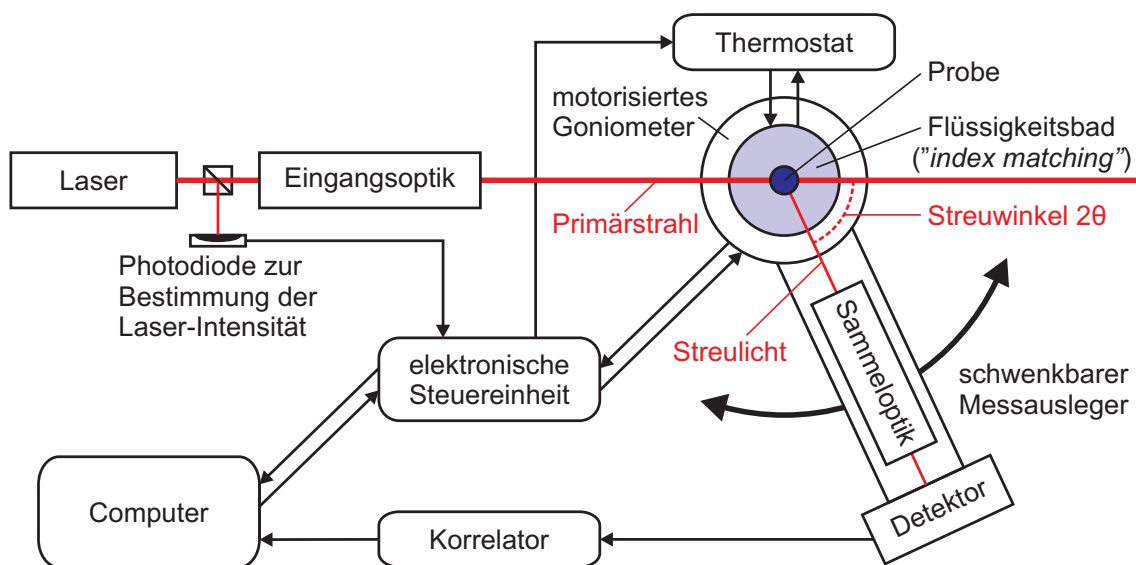


Abbildung 3.2: Schematischer Messaufbau für die dynamische Lichtstreuung (nach [32]). Die zu untersuchende Probe taucht in ein temperierbares Flüssigkeitsbad, dessen Brechungsindex praktisch identisch mit dem des Fenstermaterials und des gläsernen Probenröhrchens ist (*index matching*). Mittels des um die Probe herum schwenkbar angeordneten Messauslegers kann der betrachtete Streuwinkel 2θ variiert werden. Die Intensität des gestreuten Lichts wird vom Detektor registriert und zum Korrelator weitergeleitet, die Steuerung der Apparatur und die Analyse der Messdaten erfolgen über den angeschlossenen Computer.

Während bei der statischen Lichtstreuung die Detektionszeit der Streustrahlung bezogen auf die Bewegung der untersuchten Teilchen in der Lösung sehr lang ist, ist sie bei der dynamischen Lichtstreuung ausgesprochen kurz. Anstatt also die über Ort und Orientierung der Moleküle gemittelte Streuung zu erfassen, wird mit der DLS die zeitabhängige Wanderung der Streuzentren durch die Lösung untersucht, die der Brownschen Molekularbewegung folgt und insbesondere von Größe und Form der Teilchen abhängig ist. Im Falle kleiner Teilchen ist eine schnellere Fluktuation der gemessenen Streuintensität zu beobachten als bei großen Teilchen. Abbildung 3.3 zeigt exemplarisch die

Intensitätsfluktuation des Streulichts $I_S(t_i)$ um ihren zeitlichen Mittelwert $\langle I_S \rangle$, wobei jeder Messpunkt dem innerhalb eines festen Zeitintervalls Δt gemessenen Intensitätswert entspricht.

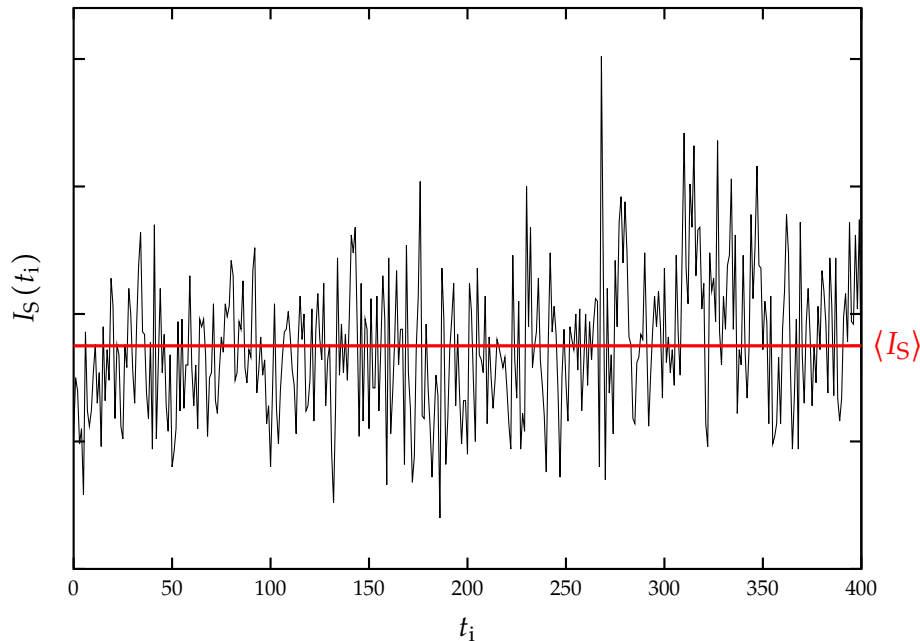


Abbildung 3.3: Exemplarische Darstellung der Fluktuation der Streuintensität $I_S(t_i)$ um ihren zeitlichen Mittelwert $\langle I_S \rangle$ bei der dynamischen Lichtstreuung. Die Intensität wird jeweils innerhalb eines festen Zeitintervalls Δt ermittelt, damit gilt $t_i = i\Delta t$.

Die Autokorrelationsfunktion $C(\tau)$ ergibt sich, indem die Streulichtintensität I_S zum Zeitpunkt t_i mit jener zu einem um die Korrelationszeit τ späteren Zeitpunkt $t_i + \tau$ multipliziert wird. Das Produkt dieser beiden Intensitäten wird für n aufeinanderfolgende Datenpunkte aufsummiert und die Summe anschließend durch n geteilt [33]:

$$C(\tau) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_S(t_i) \cdot I_S(t_i + \tau) . \quad (3.1)$$

Für $\tau = 0$ nimmt die Autokorrelationsfunktion ihren maximalen Wert an. Jede Intensitätsmessung wird in diesem Fall mit sich selbst multipliziert, $C(\tau)$ entspricht der mittleren quadratischen Streuintensität $\langle I_S^2 \rangle$. Im Falle kleiner Korrelationszeiten haben die untersuchten Streuzentren ihre Position in der Lösung kaum verändert, so dass die miteinander multiplizierten Intensitäten noch recht ähnliche Werte aufweisen. Für große Werte von τ sind die Intensitäten hingegen unkorreliert und nehmen zufällige, voneinander ver-

schiedene Werte an. Dies hat einen Abfall der Autokorrelationsfunktion auf einen Wert, der dem Quadrat der mittleren Streuintensität $\langle I_S \rangle^2$ entspricht, zur Folge. Das Abklingen der Autokorrelationsfunktion wird durch die Siegert-Gleichung beschrieben, sie lautet

$$\frac{C(\tau)}{\langle I_S \rangle^2} = 1 + A |g_1(\tau)|^2 . \quad (3.2)$$

Hier ist A ein Proportionalitätsfaktor, während die Feld-Zeit-Korrelationsfunktion $g_1(\tau)$ üblicherweise durch einen oder mehrere Exponentialterme ausgedrückt werden kann. Abbildung 3.4 zeigt exemplarische Autokorrelationsfunktionen derselben Probe, die bei unterschiedlichen Streuwinkeln aufgenommen wurden. Je größer dabei 2θ gewählt wird, desto schneller klingt die Korrelationsfunktion ab und nähert sich $\langle I_S \rangle^2$ an.

Im Falle verdünnter Lösungen und kleiner Streuwinkel kann die Autokorrelationsfunktion als Folge der reinen translatorischen Bewegung der Streuzentren verstanden werden. Für die Feld-Zeit-Korrelationsfunktion gilt dann

$$g_1(\tau) = e^{-DQ^2\tau} . \quad (3.3)$$

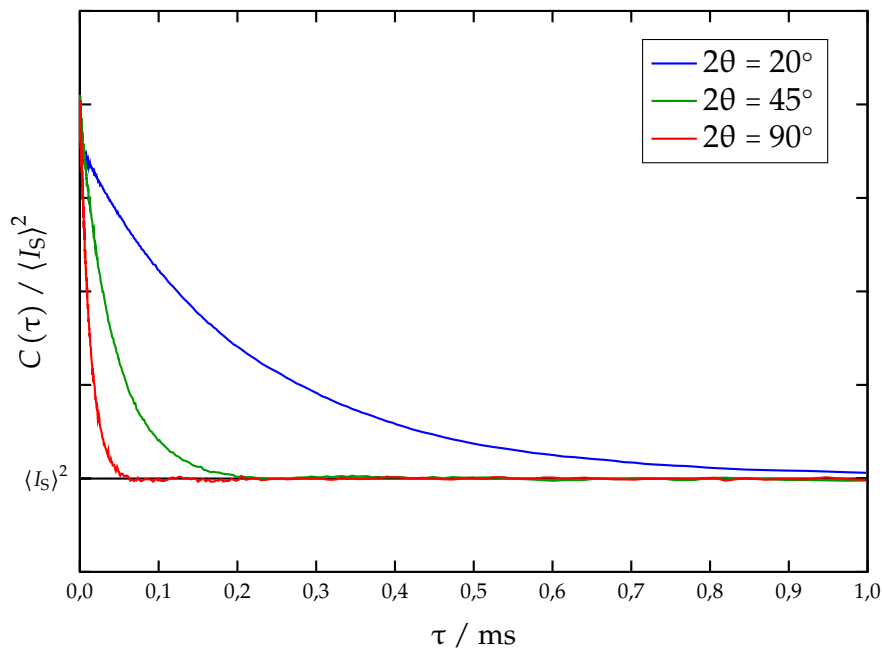


Abbildung 3.4: Exemplarische Autokorrelationsfunktionen von DLS-Messungen derselben Probe bei verschiedenen Streuwinkeln. Je größer der Streuwinkel gewählt wird, desto schneller klingt $C(\tau)$ ab.

D ist der Diffusionskoeffizient der untersuchten Partikel in der Lösung. Die Abhängigkeit vom halben Streuwinkel θ wird durch den Streuvektorbetrag Q ausgedrückt, der zudem vom Brechungsindex n des Lösungsmittels und der Wellenlänge λ des verwendeten Lichts abhängt. Es gilt

$$Q = n \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin \theta . \quad (3.4)$$

Durch Anpassung von Gleichung 3.2 an die experimentell gemessene Autokorrelationsfunktion kann nun mit Hilfe der Gleichungen 3.3 und 3.4 der Diffusionskoeffizient ermittelt werden. Um aus diesem wiederum auf die Größe der Teilchen zu schließen, kann die Stokes-Einstein-Gleichung genutzt werden, obwohl diese streng genommen nur für sphärische Teilchen gilt. Sie lautet

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta r_H} . \quad (3.5)$$

Hier ist $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, η die dynamische Viskosität des Lösungsmittels und r_H der hydrodynamische Radius der Teilchen.

3.3.2 Verwendete Geräte und Messbedingungen

Die dynamische Lichtstreuung wurde mit einem *3D DLS Spectrometer* der Firma *LS Instruments* gemessen, mit dem auch höher konzentrierte Lösungen untersucht werden können, ohne dass es zu Komplikationen aufgrund der auftretenden Mehrfachstreuung kommt. Dies wird durch die sogenannte „dreidimensionale Kreuzkorrelation“ (engl. *3D Cross Correlation*) erreicht, bei der im selben Probenvolumen und unter dem selben Streuwinkel zeitgleich zwei separate Messungen mit jeweils eigenem Primärstrahl und Detektor durchgeführt werden. Durch die Kreuzkorrelation der Intensitätsmessungen beider Streuexperimente lässt sich der Beitrag der Mehrfachstreuung zur Gesamtintensität eliminieren und man erhält die reine Intensität der Einfachstreuung [34]. Als Strahlungsquelle wurde ein Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ verwendet, der an einem Strahlteiler in die beiden für die dreidimensionale Kreuzkorrelation benötigten Einzelstrahlen aufgespalten wurde. Das Flüssigkeitsbad enthielt als *Indexmatcher* Decalin, dessen Temperatur über einen Thermostaten (*Julabo F25-ED*) geregelt wurde.

Abbildung 3.5 zeigt den experimentellen Aufbau der Messapparatur, sowie eine für die DLS-Messungen präparierte Probe im zugehörigen Probenhalter. Jeweils etwa 2 ml der zu untersuchenden Lösung wurden durch Filtration mit Hilfe eines Spritzenfilters von eventuell vorhandenen Staubpartikeln gereinigt und in ein *Fisherbrand*TM-Kulturröhrchen mit rundem Querschnitt (Firma *Fisher Scientific*, 10x75mm) eingefüllt. Nach dem Einbringen der Probe in die Apparatur und dem Einstellen der gewünschten Temperatur wurde mindestens zehn Minuten gewartet, bis sich das thermische Gleichgewicht in der Probe eingestellt hatte und Teilchenbewegungen durch Konvektion oder äußere Einflüsse zum Erliegen gekommen waren. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von $T = 22^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Dabei wurden für jede Probe sechs verschiedene Streuwinkel im Bereich von $30^{\circ} \leq 2\theta \leq 120^{\circ}$ in jeweils fünf Einzelmessungen untersucht. Um ein möglichst günstiges Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten, betrug die Dauer jeder Einzelmessung mindestens 90 Sekunden, für Proben mit besonders niedriger Konzentration wurde eine deutlich höhere Messdauer von bis zu 15 Minuten gewählt.

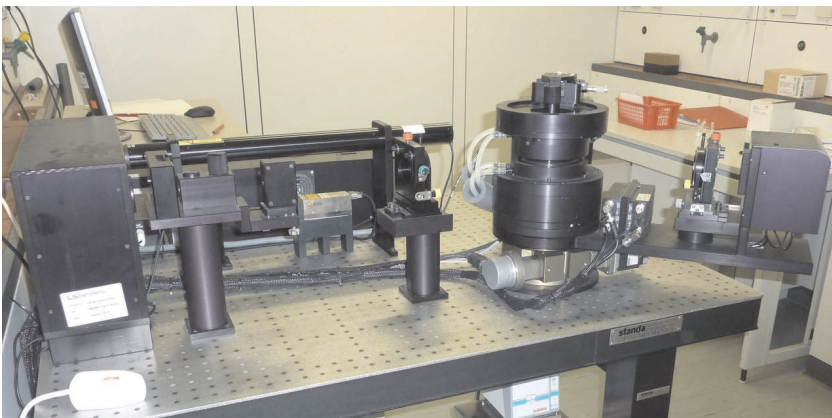


Abbildung 3.5: Links: Experimenteller Aufbau der Messapparatur für die dynamische Lichtstreuung. Rechts: Eine für die DLS-Messung vorbereitete Probe im Probenhalter.

3.4 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

3.4.1 Messprinzip

Ähnlich wie anhand der Streuung elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Bereich (Lichtstreuung) lassen sich auch anhand der Streuung von Röntgenstrahlung Informationen über die Struktur eines Stoffes gewinnen. Röntgenstrahlen verfügen über Wellenlängen im Bereich zwischen 1 pm und 10 nm, so dass sie an Kristallen – in denen die Atomabstände typischerweise im Ångström-Bereich liegen – gestreut werden können. Für die Interpretation dieses Phänomens bediente sich William Lawrence Bragg einer Reflexionsanalogie, gemäß derer ein kleiner Teil der einfallenden Strahlung von den Netzebenen des Kristallgitters zurückgeworfen wird. Dabei ergibt sich ein von den Abständen d der jeweiligen Netzebenen und dem Streuwinkel 2θ abhängiger Gangunterschied. Gestreute Strahlung wird nur in jenen Richtungen als Reflex im Röntgendiffraktogramm sichtbar, für die der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ der verwendeten Strahlung entspricht und es somit zu konstruktiver Interferenz kommt. Dies wird durch die Bragg-Gleichung ausgedrückt, sie lautet

$$2 d \sin \theta = n \lambda , \quad (3.6)$$

wobei n der Beugungsordnung des jeweiligen Reflexes entspricht. Auch flüssigkristalline Proben können mittels Röntgenstreuung untersucht werden. Die methodischen Grundlagen sollen an dieser Stelle kurz zusammengefasst werden, eine detailliertere Darstellung findet sich beispielsweise in [35] und [36].

Da flüssigkristalline Phasen nicht über ein mit der Situation in einem Kristallgitter vergleichbar hohes Maß an innerer Ordnung verfügen, sind die resultierenden Reflexe diffuser. Die „Netzebenen“, an denen hier die Röntgenstreuung erfolgt, ergeben sich aus den periodischen Schwankungen der Elektronendichte im Rahmen der im Flüssigkristall existierenden Ordnung, so dass sich die Abstände zwischen den Mesogenen aus dem Röntgendiffraktogramm ablesen lassen. Im Falle lyotrop-flüssigkristalliner Proben können hieraus auch Rückschlüsse auf die Größe der Mizellen gezogen werden, wobei

jedoch die intermizellare Wasserschicht zu berücksichtigen ist [18]. Abbildung 3.6 zeigt den schematischen Aufbau des Röntgenstreuexperimentes an einer aus scheibchenförmigen Mizellen bestehenden lyotrop-nematischen Flüssigkristallphase. Die geometrische Betrachtung zeigt, dass zwei verschiedene Winkel benötigt werden, um die Position der Reflexe exakt zu beschreiben. Zwischen dem durch den Wellenvektor \vec{k} beschriebenen Primärstrahl und dem durch den Wellenvektor \vec{k}' beschriebenen gestreuten Strahl ergibt sich der Streuwinkel 2θ . Der Azimutwinkel χ beschreibt hingegen die relative Orientierung der von den Wellenvektoren beider Strahlen aufgespannten Ebene im dreidimensionalen Raum. Die lyotrop-nematische Probe weist aufgrund ihrer einheitlichen Orientierung in verschiedenen Raumrichtungen unterschiedliche Periodizitätsabstände auf, so dass das erhaltene 2D-Röntgen-Diffraktogramm einen elliptischen Ring zeigt [37]. Dessen Zustandekommen und die weitere Analyse von Röntgendaten werden in Abschnitt 5.4 näher erläutert.

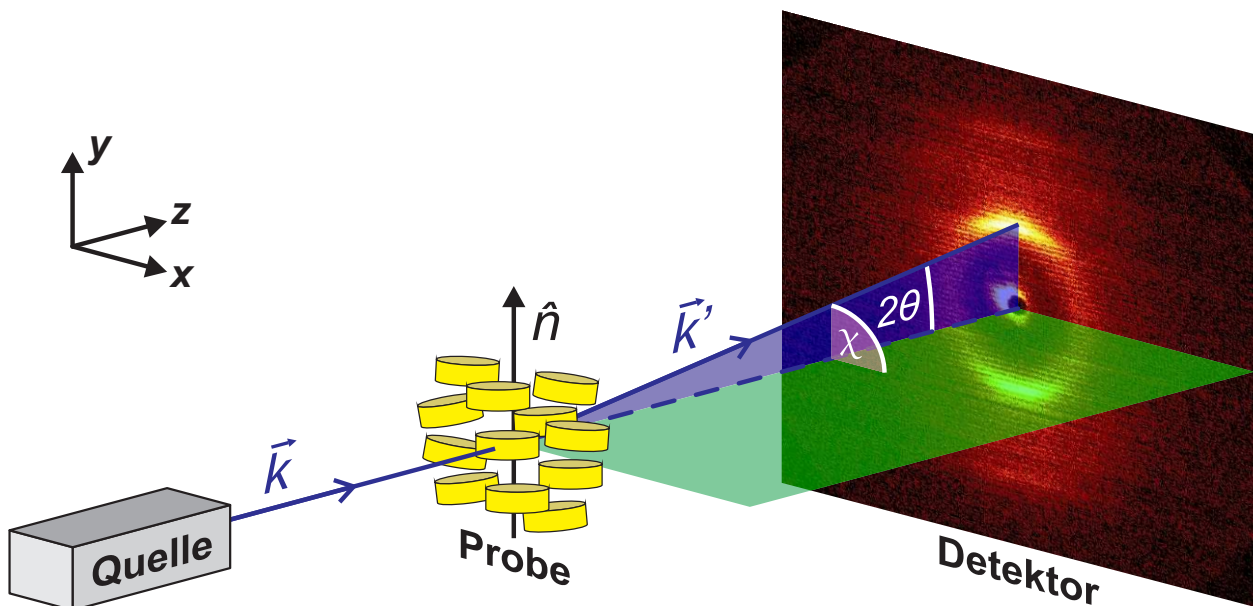


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Röntgenstreuexperimentes an einer nematischen Probe mit einheitlicher Orientierung des Direktors \hat{n} . Der Primärstrahl mit dem Wellenvektor \vec{k} wird von der Probe gestreut. An jenen Stellen des zweidimensionalen Detektors, für die sich eine konstruktive Interferenz ergibt, wird die gestreute Strahlung mit dem Wellenvektor \vec{k}' detektiert. Die einzelnen Streumaxima lassen sich anhand ihres Streuwinkels 2θ und ihres Azimutwinkels χ lokalisieren.

3.4.2 Verwendete Geräte und Messbedingungen

Die für die Untersuchung mizellarer Systeme relevante Streuung findet sich bei verhältnismäßig kleinen Streuwinkeln, so dass im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Röntgenkleinwinkelstreuung (engl. *Small-Angle X-Ray Scattering* (SAXS); $2\theta \leq 4,5^\circ$) zum Einsatz kam. Bei dem verwendeten Röntgendiffraktometer handelte es sich um ein *Nanostar*-System der Firma *Bruker AXS*, das über einen *Kristalloflex-770*-Röntngengenerator verfügt. Die Röntgenquelle verwendete eine Kupfer-Anode und wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 35 mA betrieben. Über zwei gekreuzte Göbelspiegel und zwei Lochblenden wurde die Röntgenstrahlung monochromatisiert und auf einen Primärstrahldurchmesser von etwa 100 μm gebündelt. Die Wellenlänge der dadurch erhaltenen Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung beträgt $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Der *2D-Hi-Star*-Detektor des *Nanostar*-Systems verfügt über eine Auflösung von 1024 mal 1024 Pixeln, die zweidimensionalen Diffraktogramme nahmen darauf eine Kreisfläche mit einem Durchmesser von 11,5 cm ein.

Alle untersuchten Proben wurden mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe in Markröhrchen (Firma *Hilgenberg*, Glas Nr. 14) mit einem Außendurchmesser von 0,7 mm und einer Wanddicke von 0,01 mm eingefüllt, die anschließend durch Zuschmelzen verschlossen wurden. Eine einheitliche Probenorientierung wurde durch längeres Verweilen in einem starken Magnetfeld vor der Durchführung der Röntgenmessungen erreicht (siehe Abschnitt 3.6.1). Während der Messungen wurde die Temperatur mittels eines temperierbaren Probenhalters bei $T = 25^\circ\text{C}$ konstant gehalten. Durch das Evakuieren des Probenraums konnte Luftstreuung verhindert und damit ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis erreicht werden, was zu einem höheren Kontrast der erhaltenen Diffraktogramme führte. Der variable Abstand zwischen Probe und Detektor wurde auf etwa 65 cm eingestellt, zur exakten Bestimmung der tatsächlichen Distanz wurde eine Kalibrationsmessung mit Silberbehenat durchgeführt. Da die Streuung an den untersuchten Proben äußerst schwach ausgeprägt war, wurden Messungen mit Belichtungszeiten von jeweils mindestens 20 Stunden durchgeführt.

3.5 ATR-Ferninfrarot-Spektroskopie

3.5.1 Das Ferninfrarot-Spektrum von Wasser

Die Untersuchung der durch elektromagnetische Strahlung im Infrarotbereich angeregten Rotationen und Schwingungen von Molekülen zählt zu den Standardverfahren der chemischen Analytik. Im Falle von Wasser lassen sich dabei auch kollektive Bewegungen des dreidimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerks anregen, deren Geschwindigkeit auf einer zeitlichen Skala etwa im Bereich von Picosekunden liegt und die von der Solvation gelöster Stoffe beeinflusst werden können (vgl. Abschnitt 4.1). Somit eignet sich die Infrarot-Spektroskopie für Untersuchungen der intermolekularen Wasserschicht in lyotropen Flüssigkristallen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Abbildung 3.7 zeigt das Infrarot-Spektrum von reinem Wasser bei 25°C. Während spektroskopische Untersuchungen im mittleren Infrarotbereich Aufschluss über intramolekulare Schwingungen der Wassermoleküle geben können, findet man die den intermolekularen Schwingungen des Wasserstoffbrückennetzwerks zugeordneten Banden im Ferninfrarot- (FIR) bzw. Terahertz-Bereich (THz) des Spektrums.

Der Ferninfrarot-Bereich des Wasserspektrums wird von einer breiten Absorptionsbande mit einem Maximum bei etwa 680 cm^{-1} dominiert, in deren Flanke sich eine weitere, deutlich kleinere Bande mit einem Maximum bei etwa 250 cm^{-1} findet. Das Maximum bei 680 cm^{-1} lässt sich der Anregung einer durch die Einbindung in das Wasserstoffbrückennetzwerk gehinderten Rotationsbewegung (Libration) des Wassers zuordnen, die sich über viele Moleküle hinweg erstreckt. Das Maximum bei 250 cm^{-1} resultiert hingegen aus der Anregung einer gehinderten Translationsbewegung, die einer Streck-Schwingung entlang der Wasserstoffbrückenbindung entspricht [38, 40]. Heyden *et al.* konnten darüber hinaus anhand von *ab-initio*-MD-Simulationen zeigen, dass das Absorptionsmaximum bei 250 cm^{-1} hauptsächlich von der ersten Hydratsphäre hervorgerufen wird, während konzertierte Bewegungen mit den Wassermolekülen weiterer Hydrathüllen im Bereich von 80 cm^{-1} am stärksten zur Absorption beitragen [41]. Etwaige Veränderungen des Absorptionsverhaltens, die sich durch die Ausbildung dynamischer Hydrathüllen eines zugegebenen Solvats ergeben, sollten hier also be-

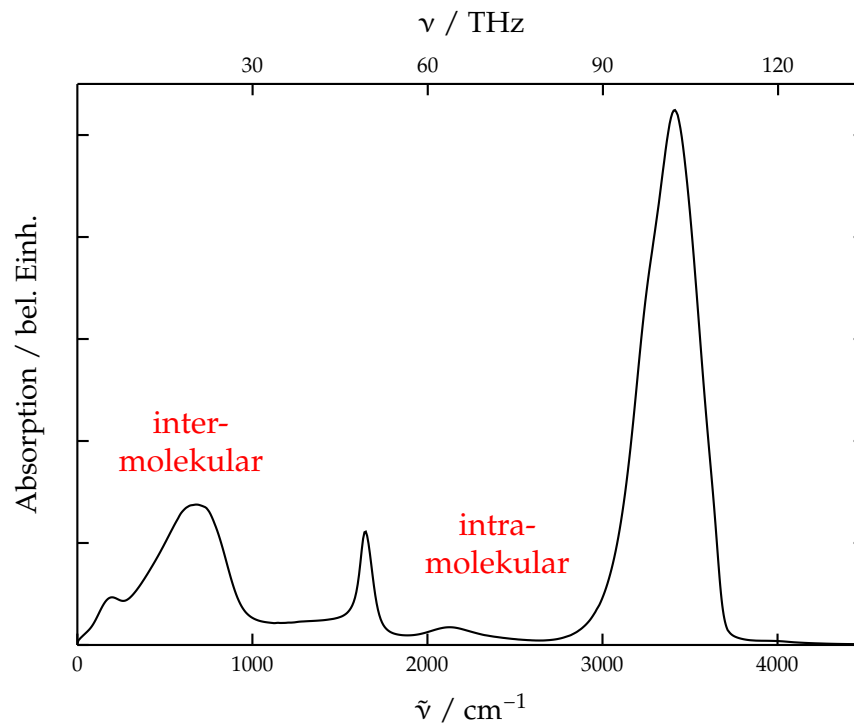


Abbildung 3.7: Das Absorptionsspektrum von reinem Wasser im fernen und mittleren Infrarot-Bereich. Während die Banden im mittleren Infrarot-Bereich intramolekularen Schwingungen zugeordnet werden können, werden im Ferninfrarot- bzw. Terahertz-Bereich kollektive Schwingungen des dreidimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerks angeregt (nach [38], Daten aus [39]).

sonders deutlich ausfallen. Die Arbeitsgruppe von Frau Prof. Havenith konzentrierte sich aus diesem Grund bei ihren Untersuchungen von wässrigen Lösungen verschiedener Biomoleküle mit Hilfe eines leistungsstarken p-Germanium-Lasers auf den Spektralbereich zwischen 2,1 THz und 2,9 THz (bzw. zwischen 70 cm^{-1} und 93 cm^{-1}) [24].

Die größte Herausforderung bei der Durchführung von FIR-Absorptionsmessungen an wässrigen Systemen liegt in der starken Absorption des Wassers selbst, welche zur Folge hat, dass bei konventionellen Transmissions-Messungen nur sehr geringe Schichtdicken untersucht werden können. Die Havenith-Gruppe löste dieses Problem durch die Verwendung eines p-Germanium-Lasers als extrem starke Terahertz-Strahlungsquelle, die Wasserschichtdicken von bis zu $150 \mu\text{m}$ durchdringen kann [25]. Bei Verwendung herkömmlicher FIR-Strahlungsquellen ist die maximale Schichtdicke hingegen etwa um einen Faktor von 5 geringer. Bei solch kleinen Probenschichtdicken fallen Schwankungen derselben umso deutlicher ins Gewicht. Gleichzeitig wird die blasenfreie Befüllung entsprechender Messzellen mit zunehmender Konzentration eines Solvats in den unter-

suchten Mischungen immer schwieriger, da die Viskosität für konzentrierte mizellare Lösungen bis hin zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen immer weiter ansteigt. Eine quantitative Analyse der gemessenen Absorption ist aber nur im Falle bekannter Schichtdicken und einer homogenen Befüllung der gesamten Transmissions-Messzelle möglich, so dass diese im Wesentlichen folgende Voraussetzungen erfüllen muss:

- hohe Transparenz des Fenstermaterials im Ferninfrarot-Bereich,
- eine einheitliche und reproduzierbare Dicke der Probenschicht,
- die Gewährleistung einer blasenfreien Befüllung
- sowie eine komplette Unlöslichkeit des Fenstermaterials gegenüber Wasser.

Um einen geeigneten experimentellen Aufbau für die Untersuchung lyotroper Systeme mittels Ferninfrarot-Spektroskopie in Transmission zu finden, wurden umfangreiche Voruntersuchungen durchgeführt. In Zusammenarbeit mit Frau Prof. Dr. Martina Havenith an der Ruhr-Universität Bochum und Herrn Prof. Dr. Martin Dressel am 1. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart wurden Testmessungen mit verschiedenen Messzellen und Fenstermaterialien durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen im folgenden Abschnitt kurz zusammengefasst werden.

Die Verwendung von Quarzglas als Fenstermaterial ermöglichte zwar eine einheitliche Probenschichtdicke und die unmittelbare, visuelle Kontrolle einer blasenfreien Befüllung, schied jedoch aufgrund der starken FIR-Absorption des Glases im für die Untersuchung dynamischer Hydrathüllen wichtigen Wellenzahlenbereich zwischen 70 cm^{-1} und 93 cm^{-1} aus. Verschiedene Kunststoffe wie Polyethylen (PE) oder Polyethylenterephthalat (PET) sind zwar gegenüber Strahlung im Terahertzbereich transparent, aufgrund ihrer Flexibilität kam es jedoch schon bei geringer Krafteinwirkung zu Verformungen, so dass es zu starken Schwankungen der Probenschichtdicke in den befüllten Messzellen kam. Silizium hingegen ist sowohl transparent gegenüber Ferninfrarotstrahlung als auch starr genug, um eine konstante Schichtdicke zu gewährleisten, da es im sichtbaren Bereich jedoch intransparent ist, ließ sich ein blasenfreies Befüllen nur schwer kontrollieren. Darüber hinaus kam es infolge des hohen Brechungsindex zu internen Reflexionen,

die die Absorptionsmessungen stark verfälschten. Abgesehen von dem ebenfalls hohen Brechungsindex wäre Diamant aufgrund seiner Transparenz für sichtbares Licht und seiner Rigidität gut für den Einsatz in einer FIR-Transmissions-Messzelle geeignet, ist jedoch sehr teuer und stand daher im Rahmen dieser Arbeit nicht als Fenstermaterial zur Verfügung.

Letztlich erschien keines der untersuchten Materialien für den Einsatz in einer Messzelle für Ferninfrarot-Transmissionsmessungen mizellarer Lösungen geeignet. Daher wurde schließlich auf eine alternative experimentellen Methode zurückgegriffen: Durch einen Wechsel von konventionellen Transmissionsmessungen hin zur ATR-Ferninfrarot-Spektroskopie konnte auf die Verwendung einer FIR-transparenten Messzelle vollständig verzichtet werden.

3.5.2 Abgeschwächte Totalreflexion (ATR)

Bei der abgeschwächten Totalreflexion (engl. *Attenuated Total Reflection*) handelt es sich um eine Variante der Infrarot-Spektroskopie, mittels derer auch stark absorbierende Materialien bis hin zu vollkommen intransparenten Feststoffen untersucht werden können. Dabei wird die für die Messung verwendete Strahlung in einem als Reflexions-element bezeichneten Lichtwellenleiter – üblicherweise ein Prisma oder ein spezieller ATR-Kristall – in Totalreflexion geführt, der unmittelbaren Kontakt mit der zu untersuchenden Probe hat. Obwohl die einfallende Strahlung an der Grenzfläche praktisch vollständig reflektiert wird, lässt sich eine Abschwächung beobachten, die weitestgehend dem in Transmission messbaren Absorptionsspektrum der Substanz entspricht.

Zur Totalreflexion kommt es, wenn Strahlung in einem Medium mit hohem Brechungsindex n_1 unter einem ausreichend großen Einfallswinkel α auf die Grenzfläche zu einem Medium mit deutlich geringerem Brechungsindex n_2 trifft. Nach den Fresnelschen Formeln sollte nun die gesamte eingestrahelte Welle in das Ausgangsmedium zurückreflektiert werden, ohne dass es dabei zu einer Interaktion mit dem optisch dünneren Medium kommt. Dies kann jedoch nicht uneingeschränkt zutreffen, denn ohne

irgendeine Form der Wechselwirkung zwischen der Strahlung und beiden an der Grenzfläche aufeinander treffenden Medien ist ein Einfluss des Brechungsindex-Unterschieds nicht zu erklären, der eine Grundvoraussetzung für das Auftreten von Totalreflexion darstellt [42]. Die Interaktion findet in Form einer evaneszenten Welle statt, die ein Stück weit in das optisch dünnere Medium eindringt, wo sie teilweise absorbiert und anschließend leicht versetzt wieder zurückgeworfen wird (Goos-Hänchen-Effekt) [43,44].

In Abbildung 3.8 ist dieses Reflexionsverhalten für einen typischen ATR-Messaufbau schematisch dargestellt. Dabei wird deutlich, dass das Ausmaß der Interaktion – und damit auch der messbaren Absorption – entscheidend davon abhängt, wie tief der einfallende Strahl in die untersuchte Probe eindringen kann. Um dies zu quantifizieren, wird die Eindringtiefe d_p bestimmt, die als jener Abstand von der Grenzfläche definiert ist, bei dem die Amplitude der evaneszenten Welle auf das $(\frac{1}{e})$ -fache ihres Ausgangswerts abgeklungen ist. Nach Tompkins gilt [45]

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (3.7)$$

Neben dem Einfallswinkel α und den Brechungsindizes n_1 und n_2 der beiden Medien ist die Eindringtiefe also auch von der Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung abhängig. Energiearme, langwellige Strahlung dringt tiefer in die Probe ein als energiereiche, kurzwellige Strahlung, weshalb sich die ATR-Methode besonders gut für Untersuchungen im

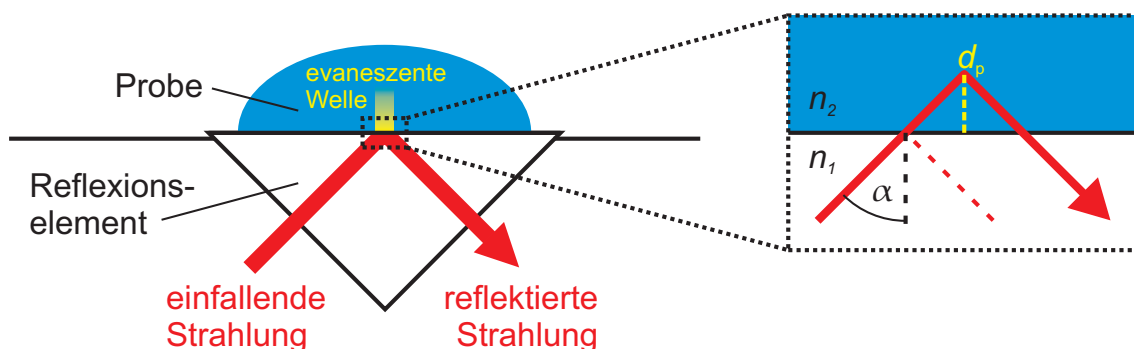


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung eines ATR-Messaufbaus. Ist der Brechungsindex n_1 des Reflexionselements deutlich größer als der Brechungsindex n_2 der Probe, kommt es im Falle eines hinreichend großen Einfallswinkels α zur Totalreflexion. Die Vergrößerung zeigt die Geometrie für das Zustandekommen einer evaneszenten Welle mit der Eindringtiefe d_p .

Ferninfrarot-Bereich eignet, während im Falle kürzerer Wellenlängen die Intensität von ATR-Absorptionsspektren immer weiter abnimmt [43].

Für einen direkten, quantitativen Vergleich der aus ATR-Messungen erhaltenen Absorptionswerte mit jenen konventioneller Infrarot-Spektren, wird die effektive Schichtdicke d_{eff} benötigt, welche der Probenschichtdicke entspricht, die bei einer Messung in Transmission identische Absorptionswerte liefern würde. Die Berechnung der effektiven Schichtdicke erweist sich als ausgesprochen komplex, einen Überblick über verschiedene Näherungen, die hierzu vorgeschlagen wurden, liefern Gerhard J. Müller und Klaus Abraham-Fuchs [42]. Da die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen jedoch allesamt beim selben Einfallswinkel erfolgten und bei der Auswertung stets über den selben Spektralbereich gemittelt wurde, kann von einer direkten Proportionalität zwischen d_{eff} und der Eindringtiefe d_p ausgegangen werden:

$$d_{\text{eff}} \propto d_p . \quad (3.8)$$

Mit einer passenden ATR-Probeneinheit ausgestattet, kann ein herkömmliches Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR) für die Erzeugung und Detektion der Infrarot-Strahlung genutzt werden. Die zu untersuchende Probe wird direkt auf das Reflexions-element aufgebracht, wobei auf dessen vollständige Bedeckung und eine ausreichende Schichtdicke zu achten ist. Aus den für die Probe und die leere ATR-Einheit ermittelten frequenzabhängigen Intensitäten erhält man das jeweilige Absorptions-Spektrum. Die Auswertung und weitere Interpretation der erhaltenen Messdaten werden in den Abschnitten 4.4 bis 4.7 im Detail beschreiben.

3.5.3 Verwendete Geräte und Messbedingungen

Die ATR-Ferninfrarot-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Koichi Fumino und Prof. Dr. Ralf Ludwig in der Abteilung für Physikalische und Theoretische Chemie des Instituts für Chemie an der Universität Rostock durchgeführt. Dabei wurde ein mit einer ATR-Einheit (*Bruker Platinum ATR A225*) versehenes FTIR-Spektrometer (*Bruker VERTEX 70*) verwendet, das in Abbildung 3.9 zu sehen ist. Dieses war mit einer Quecksilberdampfampe als Strahlungsquelle und einem Mylar-Strahlteiler, sowie einem DLaTGS-Detektor mit PE-Fenstern für den Einsatz im Spektralbereich zwischen 50 cm^{-1} und 600 cm^{-1} ausgestattet. Die ATR-Einheit verfügte über einen in Wolframcarbid gefassten Diamant-Kristall als Reflexionselement, an dessen Oberseite die Totalreflexion unter einem Einfallswinkel von $\alpha = 45^\circ$ erfolgte.

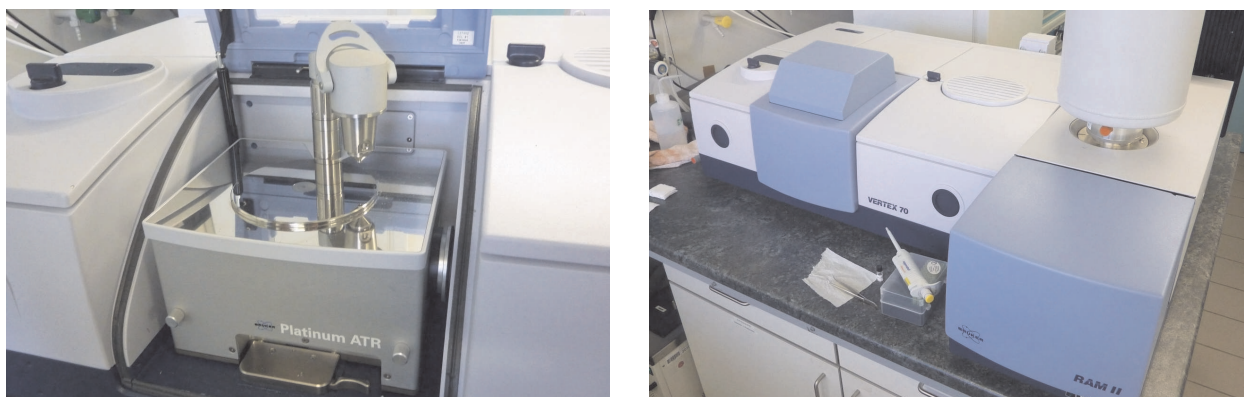


Abbildung 3.9: Die für die ATR-FIR-Messungen verwendete ATR-Einheit (*Bruker Platinum ATR A225*, links) und das verwendete FTIR-Spektrometer (*Bruker VERTEX 70*, rechts).

Für die Untersuchung der kristallinen Reinsubstanzen, wurden diese zu Tabletten gepresst, die direkt auf das Reflexionselement gegeben und durch den Anpressarm fixiert wurden. Für die Untersuchung der wässrigen Lösungen wurde hingegen ein 2,5 mm hoher Teflon-Distanzring auf die Wolframcarbid-Fassung gelegt, dessen Innendurchmesser von 3 mm etwas größer als der Diamant-Kristall war. Das von diesem Ring eingeschlossene Volumen wurde mittels einer Mikroliter-Pipette vollständig mit der zu untersuchenden Probenlösung gefüllt und nach oben hin durch den Stempel des Anpressarms verschlossen. Somit konnten das Verdampfen des Lösungsmittels und eine daraus resultierende Konzentrationsänderung im Verlauf der Messung vernachlässigbar

gering gehalten werden. In Abbildung 3.10 ist dieser Messaufbau schematisch dargestellt. Für hochviskose Proben konnte das luftblasenfreie Befüllen des Teflonrings nicht gewährleistet werden, so dass ATR-Ferninfrarot-Messungen der untersuchten Systeme nur in der isotropen und der lyotrop-nematischen Phase durchgeführt wurden.

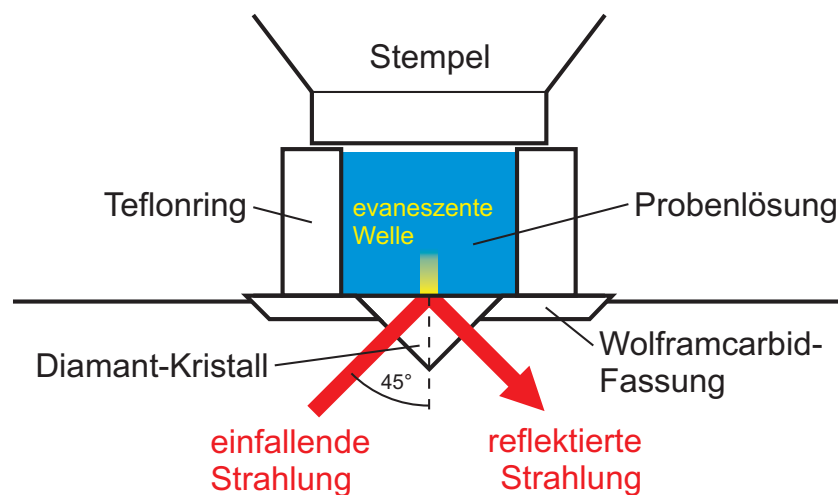


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die Messung von ATR-Ferninfrarot-Spektren wässriger Lösungen. Die Proben wurden in einen Teflon-Distanzring eingefüllt, der mit dem Stempel des Anpressarms nach oben hin verschlossen wurde. Als Reflexionselement kam ein in Wolframcarbid gefasster Diamant-Kristall bei einem Einfallswinkel von $\alpha = 45^\circ$ zum Einsatz.

Für jede untersuchte Lösung wurden im Bereich zwischen 50 cm^{-1} und 600 cm^{-1} bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} zwei aus jeweils 200 Scans bestehende Einzelmessungen durchgeführt. Die Temperatur im klimatisierten Messlabor lag bei $T_{\text{Raum}} = 22^\circ\text{C}$, wobei leichte Schwankungen von bis zu $\pm 0,5^\circ\text{C}$ nicht zu vermeiden waren. Die Ansteuerung des Spektrometers und die Erfassung der Daten erfolgten über einen Computer mit der Auswertungssoftware „OPUS“ der Firma Bruker. Die für die Berechnung der jeweiligen Eindringtiefe d_p benötigten Brechungsindizes n der untersuchten Lösungen wurden mit einem Abbé-Refraktometer der Firma A. Krüss Optronic bei einer Umgebungstemperatur von $T_{\text{Raum}} = 22^\circ\text{C}$ bestimmt.

3.6 Weitere experimentelle Methoden

3.6.1 Probenorientierung im Magnetfeld

Für die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen in Abschnitt 5.3.2 und die Kleinwinkelröntgenstreu-Experimente in Abschnitt 5.4 war es wichtig, eine einheitliche Probenorientierung zu erreichen. Hierfür wurde ein starkes Magnetfeldes genutzt. Das Grundprinzip lässt sich auch auf Systeme mit stäbchenförmigen Mizellen anwenden, soll hier jedoch am Beispiel von scheibchenförmigen Mizellen gezeigt werden. Weisen Amphiphile keine aromatischen Kerne auf, sorgt die negative diamagnetische Suszeptibilität der Stäbchenmizellen dafür, dass eine Orientierung ihrer optischen Achse senkrecht zur Richtung des angelegten Magnetfeldes energetisch begünstigt ist. Innerhalb der dadurch vorgegebenen, senkrecht zu den Feldlinien stehenden yz -Ebene kann der Direktor hingegen in jede beliebige Richtung zeigen [18]. Abbildung 3.11 zeigt, wie es dadurch im Falle einer lyotrop-cholesterischen Phase zur Orientierung der Helixachse parallel zu den Linien des magnetischen Feldes kommt. Die Stärke des Magnetfeldes ist dabei von weniger großer Bedeutung für die einheitliche Probenorientierung als die Verweildauer im Feld [46].

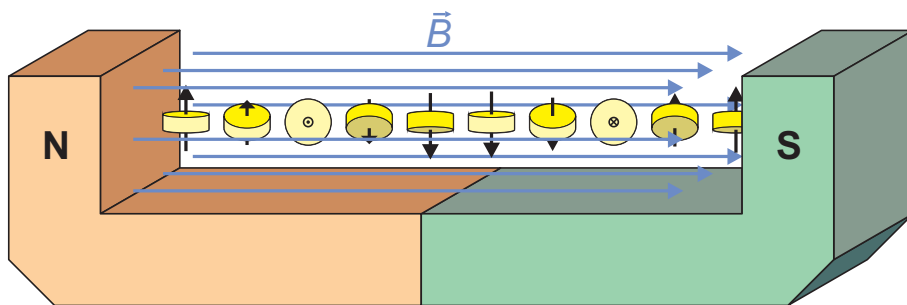


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Orientierung von scheibchenförmigen Mizellen einer lyotrop-cholesterischen Phase in einem Magnetfeld mit der magnetischen Flussdichte \vec{B} . Der lokale Direktor in jedem der durch eine scheibchenförmige Mizelle repräsentierten Bereiche (schwarze Pfeile) ist senkrecht zu den vom Nordpol (N) zum Südpol (S) des Magneten verlaufenden Feldlinien (blaue Pfeile) orientiert, wodurch eine helikale Verdrillung entlang der Feldlinien zustande kommt.

Für die Orientierung der Proben wurde ein starker Elektromagnet (*Bruker B-E 25*) verwendet, der über ein Labornetzgerät *EA-PS 8200-70* der Firma *Elektro-Automatik* bei einer Spannung von $U = 120 \text{ V}$ und einer Stromstärke von $I = 37,6 \text{ A}$ betrieben wurde. Bei

einer Luftspaltbreite von 4,5 cm zwischen den beiden Polschuhen resultierte daraus eine magnetische Flussdichte von $|\vec{B}| = 1,2 \text{ T}$. In einigen wenigen Fällen wurden die mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe in zylindrische Kapillaren bzw. Markröhrchen eingefüllten Proben ohne vorheriges Aufheizen direkt bei Raumtemperatur in das Magnetfeld eingebracht und dort für längere Zeit belassen. Die meisten Proben wurden jedoch nach dem Einbringen in das Magnetfeld bis zum Erreichen der isotropen Phase erhitzt und daraufhin mit einer Kühlrate von 0,4 Kelvin pro Stunde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden sie bis zur Verwendung für polarisationsmikroskopische Untersuchungen oder Kleinwinkelröntgenstreu-Experimente weiter im Magnetfeld aufbewahrt.

3.6.2 Messung der Oberflächenspannung

Für die Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (*CMC*) wurde jeweils bei einer Umgebungstemperatur von $T_{\text{Raum}} = 22^\circ\text{C}$ die Oberflächenspannung σ wässriger CEDAB-Lösungen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration gemessen. Hierbei kam ein manuelles *Force Tensiometer - K6* der Firma *Krüss* zum Einsatz, welches nach der von Pierre Lecomte du Noüy entwickelten Ring-Methode funktionierte. Ein etwa 20 mm durchmessender Drahring aus einer Platin-Iridium-Legierung wird dabei vollständig in ein Gefäß mit der zu untersuchenden Lösung eingetaucht. Beim langsamen Herausziehen des Messrings bildet sich nun an der Oberfläche eine Flüssigkeitslamelle aus, die abreißt, sobald die über den gesamten Umfang des Drahrings verteilt ausgeübte Kraft die Oberflächenspannung überschreitet. Aus einer Messung der unmittelbar vor dem Abreißen der Lamelle ausgeübten Kraft lässt sich somit bei bekanntem Umfang des Drahrings die Oberflächenspannung der jeweiligen Lösung ermitteln.

Abbildung 3.12 zeigt schematisch den konzentrationsabhängigen Verlauf der Oberflächenspannung σ für ein tensidisches System. Mit steigender Amphiphilkonzentration c nimmt σ zunächst dem Verlauf einer Exponentialfunktion folgend ab, da sich die grenzflächenaktive Substanz an der Oberfläche der Lösung anreichert. Ist diese beim Erreichen der *CMC* vollständig mit Tensidmolekülen bedeckt, setzt wie in Abschnitt 1.1.2

beschrieben die Mizellbildung ein. Eine weitere Zugabe amphiphiler Moleküle hat somit praktisch keine Auswirkung auf die Oberflächenspannung, die zu höheren Konzentrationen hin näherungsweise konstant bleibt. Damit wird die CMC als jene Amphiphilkonzentration sichtbar, bei der ein markanter Knickpunkt im σ/c -Diagramm auftritt.

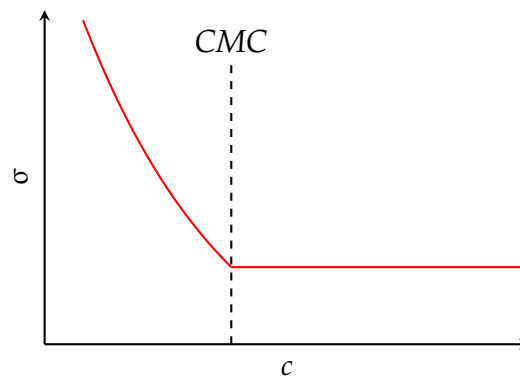


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der konzentrationsabhängigen Oberflächenspannung σ eines tensidischen Systems. Mit steigender Amphiphilkonzentration c nimmt σ zunächst deutlich ab. Oberhalb der CMC ist die Oberfläche vollständig mit Tensidmolekülen bedeckt und die Mizellbildung setzt ein (vgl. Abschnitt 1.1.2). Bei weiterer Erhöhung der Amphiphilkonzentration bleibt die Oberflächenspannung näherungsweise konstant, wodurch die CMC als jene Konzentration erkennbar wird, bei der ein markanter Knickpunkt im σ/c -Diagramm auftritt.

3.6.3 Dichtemessungen

Mittels eines *Density Meter DMA 5000 M* der Firma *Anton Paar* wurde die Dichte ρ der verwendeten Proben bestimmt. Dabei wurde jeweils 1 ml der zu untersuchenden Lösung in einen Biegeschwinger – ein U-förmiges Glasrohr – eingefüllt und anschließend dessen Eigenfrequenz gemessen. Als Zeitbasis diente hierbei ein integrierter Referenzschwinger, wodurch eine äußerst präzise Dichtemessung ermöglicht wurde. Da das luftblasenfreie Befüllen des Biegeschwingers nur bei ausreichend niedriger Viskosität möglich war, wurden für alle untersuchten Systeme Lösungen im Bereich bis zu einem Massenanteil von maximal $\omega = 0,2$ des jeweiligen Solvats verwendet. Die Messungen wurden bei einer Umgebungstemperatur von $T_{\text{Raum}} = 22^\circ\text{C}$ durchgeführt, dabei wurden die verschiedenen Systeme jeweils in aufsteigender Reihenfolge ihrer Konzentration untersucht.

3.6.4 Molekulare Modellierung

Zur Berechnung von Moleküllängen wurde das Open-Source-Programm „Avogadro“ (Version 1.1.1) verwendet. Die Struktur eines zu vermessenden Moleküls wurde dabei zunächst in seiner *all-trans*-Konfiguration nachmodelliert und die Energie anschließend mit Hilfe der *AutoOptimization*-Funktion auf Basis von *Unified-Force-Field*-Potentialen (UFF) nach der *Steepest-Descent*-Methode minimiert. Die Abstände zwischen den Schwerpunkten einzelner Atome konnten nun mit dem implementierten Mess-Werkzeug bestimmt werden. Um aus dem Abstand der beiden am weitesten voneinander entfernten Atome die Gesamtlänge eines Moleküls zu erhalten, musste darüber hinaus der jeweilige van-der-Waals-Radius der Atome berücksichtigt werden.

Dynamische Hydrathüllen in lyotropen Systemen

Als zentrales Ergebnis liefert dieses Kapitel anhand von Untersuchungen mittels der in Abschnitt 3.5 beschriebenen ATR-Ferninfrarot-Spektroskopie erste Hinweise auf die Existenz dynamischer Hydrathüllen in lyotropen Flüssigkristallsystemen (Abschnitt 4.6). Dafür müssen zunächst die theoretischen Grundlagen für die Betrachtung dynamischer Hydrathüllen erarbeitet (Abschnitt 4.1), geeignete Systeme ausgewählt und hinsichtlich ihrer für die ATR-Ferninfrarot-Untersuchungen relevanten Eigenschaften näher untersucht (Abschnitt 4.2) sowie ein geeignetes Analyse- und Auswertungsverfahren entwickelt werden (Abschnitt 4.4). Um die Ausdehnung der dynamischen Hydrathüllen bestimmen und ihre Bedeutung für die Vermittlung intermizellarer Wechselwirkungen bewerten zu können, werden die mizellaren Dimensionen des lyotropen Systems benötigt, die mit Hilfe von DLS-Messungen bestimmt werden (Abschnitt 4.3). Auf Basis vergleichender Messungen an einem weiteren lyotropen System (Abschnitt 4.5) werden die Ursache für das beobachtete FIR-Absorptionsverhalten näher untersucht und durch eine abschließende Diskussion der erhaltenen Ergebnisse die generelle Bedeutung der Untersuchung dynamischer Hydrathüllen herausgestellt (Abschnitt 4.7).

4.1 Theoretische Betrachtung dynamischer Hydrathüllen

Das Konzept der dynamischen Hydrathüllen in wässrigen Lösungen von Biomolekülen wurde von Frau Prof. Havenith und ihren Mitarbeitern an der Ruhr-Universität Bochum entwickelt. Es basiert auf der Erkenntnis, dass Zucker, Proteine und andere Bio-Moleküle das sie umgebende Lösungsmittel in deutlich stärkerem Maße beeinflussen, als es durch das klassische Bild des Hydratations-Prozesses erklärt werden kann. Dieses berücksichtigt lediglich die mittels Wasserstoffbrücken und anderer intermolekularer Wechselwirkungen unmittelbar an das Solvat gebundenen Moleküle der ersten Hydratsphäre (statische Hydrathülle). Tatsächlich passen sich jedoch in einem Bereich von mehreren Ångström um die Biomoleküle herum die kollektiven Schwingungen des Wassernetzwerks, die als ein beständiges Wechselspiel aus dem Aufbrechen und der Neubildung von Wasserstoffbrückenbindungen verstanden werden können, den Gerüstschwingungen des Solvats an. Die auf diese Weise beschriebenen dynamischen Hydrathüllen lassen sich streng genommen nicht klar vom umgebenden freien Lösungsmittel abgrenzen, vielmehr schwindet der Einfluss auf die Wasserdynamik kontinuierlich mit zunehmender Entfernung von den Solvatmolekülen [47]. Die unmittelbar an das Solvat gebundenen Lösungsmittelmoleküle der ersten Hydratsphäre können als jener Teil der dynamischen Hydrathüllen verstanden werden, für den sich die Beeinflussung durch die gelöste Substanz am stärksten bemerkbar macht.

Eine Umlagerung von Wasserstoffbrückenbindungen im freien Lösungsmittel findet rund einmal pro Picosekunde statt, was Frequenzen im Terahertz-Bereich entspricht ($1 \text{ ps}^{-1} = 10^{12} \text{ Hz}$), daher eignet sich die Terahertz- bzw. Ferninfrarot-Absorptionsspektroskopie gut für die Untersuchung dieser Vorgänge [26]. Schon kleinste Änderungen in der Dynamik der Hydratationsumgebung eines gelösten Stoffes lassen sich als Intensitätsänderungen detektieren. Molekulardynamische Simulationen zeigen, dass konzertierte Bewegungen des Wasserstoffbrückennetzwerks mit einer mehreren Hydratschalen entsprechenden Reichweite bei einer Absorption im Bereich von 80 cm^{-1} bzw. 2,4 THz angeregt werden [41]. Die Untersuchung dynamischer Hydrathüllen erfolgte daher auf Basis von Messungen in diesem Spektralbereich.

Die Absorption einer wässrigen Lösung setzt sich aus den jeweiligen Beiträgen ihrer einzelnen Bestandteile zusammen. Dabei skaliert der Beitrag des Absorptionskoeffizienten einer Komponente mit ihrem Volumenbruch. In einem Zwei-Komponenten-System, das lediglich aus einem Solvat und dem Lösungsmittel besteht und in dem es nicht zur Ausbildung von Hydrathüllen kommt, gilt für die frequenzabhängige Gesamtabsorption $\alpha_{\text{gesamt}}(\nu)$ somit nach [48]

$$\alpha_{\text{gesamt}}(\nu) = \Phi_{\text{solvat}}(c) \cdot \alpha_{\text{solvat}}(\nu) + [1 - \Phi_{\text{solvat}}(c)] \cdot \alpha_{\text{bulk}}(\nu) . \quad (4.1)$$

Hierbei ist der frequenzabhängige Absorptionskoeffizient $\alpha_{\text{solvat}}(\nu)$ des gelösten Stoffes um ein Vielfaches kleiner als der frequenzabhängige Absorptionskoeffizient $\alpha_{\text{bulk}}(\nu)$ des freien Wassers (von engl. *bulk* – große Menge, Hauptmasse). Der Volumenbruch $\Phi_{\text{solvat}}(c) = \frac{V_{\text{solvat}}(c)}{V_{\text{gesamt}}}$ ist direkt von der Solvatkonzentration c abhängig, wodurch sich im Falle idealer Mischbarkeit und unter Vernachlässigung etwaiger Dichteunterschiede ein linearer Verlauf für die Gesamtabsorption ergibt.

Durch die Ausbildung von Hydrathüllen kommt es zu einer Abweichung von diesem linearen Verlauf. Abbildung 4.1 zeigt dies am Beispiel von Messungen, die Heyden *et al.* an wässrigen Lösungen verschiedener Saccharide durchführten [25], wobei die gestrichelten Linien den Werteverlauf kennzeichnen, der für ein lediglich aus dem jeweiligen Zucker und freiem Wasser bestehendes Zwei-Komponenten-System zu erwarten wäre. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Zucker-Moleküle ist auch ihr Einfluss auf die Dynamik des Wasserstoffbrückennetzwerks vergleichbar, der deutliche Unterschied zwischen der monosaccharidischen Glucose und den beiden Disacchariden Trehalose und Lactose ist hingegen in erster Linie durch die knapp doppelt so große Molmasse der letzteren zu erklären.

Um den Verlauf der gemessenen Absorptionswerte zu beschreiben, muss das Zwei-Komponenten-Modell von Gleichung 4.1 um den Beitrag des in den Hydrathüllen gebundenen Wassers erweitert werden, dessen frequenzabhängiger Absorptionskoeffizient $\alpha_{\text{shell}}(\nu)$ (von engl. *shell* – Hülle, Schale) zwar in derselben Größenordnung liegt,

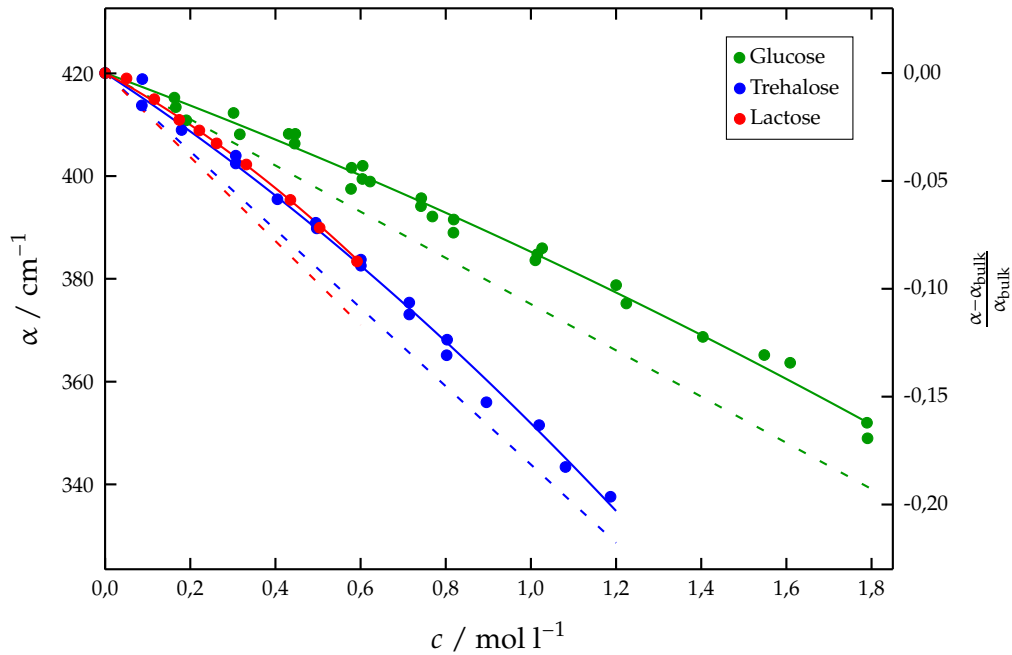


Abbildung 4.1: Konzentrationsabhängige Absorption von wässrigen Lösungen verschiedener Zucker im Wellenzahlenbereich um $\tilde{\nu} = 80 \text{ cm}^{-1}$ (nach [25]). Die Abweichung der gemessenen Werte vom linearen Verlauf, der für ein aus dem jeweiligen Zucker und freiem Wasser bestehendes Zwei-Komponenten-System zu erwarten wäre (gestrichelte Linien), zeigt den Effekt der Hydrathüllen.

sich jedoch signifikant von dem des freien Wassers unterscheidet. Die Interpretation der Messdaten folgt somit dem Modell eines aus Solvat, Hydratwasser und freiem Wasser bestehenden Drei-Komponenten-Systems [24]. Auch hier skaliert der Beitrag der einzelnen Absorptionskoeffizienten mit dem Volumenbruch der jeweiligen Komponente. Problematisch ist insbesondere die Bestimmung des Volumenbruchs des in den Hydrathüllen gebundenen Wassers $\Phi_{\text{shell}}(c, r_s) = \frac{V_{\text{shell}}(c, r_s)}{V_{\text{gesamt}}}$, der neben der Solvatkonzentration c auch vom Radius r_s der das Solvat umgebenden Hydrathüllen abhängt. Mit $\Phi_{\text{bulk}} = 1 - \Phi_{\text{shell}} - \Phi_{\text{solvat}}$ gilt für die frequenzabhängige Gesamtabsorption demnach

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{gesamt}}(\nu) = & \Phi_{\text{solvat}}(c) \cdot \alpha_{\text{solvat}}(\nu) + \Phi_{\text{shell}}(c, r_s) \cdot \alpha_{\text{shell}}(\nu) \\ & + [1 - \Phi_{\text{shell}}(c, r_s) - \Phi_{\text{solvat}}(c)] \cdot \alpha_{\text{bulk}}(\nu) . \end{aligned} \quad (4.2)$$

Das Drei-Komponenten-Modell geht von einem festen Radius für die dynamischen Hydrathüllen aus, der eine klare Abgrenzung zwischen freiem Wasser und Hydratwasser erlaubt. Dichteunterschiede zwischen beiden Zuständen des Wassers werden als vernachlässigbar gering angenommen. Kommt es zu einer Überlappung der Hy-

drathüllen so hat dies keine Änderung des Absorptionskoeffizienten zur Folge, wie Untersuchungen mittels Neutronenstreuung und molekulardynamische Rechnungen am Beispiel von Glucose nahelegen [49]. In der Praxis muss die Frequenzabhängigkeit der Absorptionskoeffizienten nicht explizit berücksichtigt werden, da die Messungen stets im selben Frequenzbereich erfolgen, für den anschließend jeweils die mittlere Absorption bestimmt wird.

Der konzentrationsabhängige Verlauf der Gesamtabsorption nach dem Drei-Komponenten-Modell ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Ausgehend vom Absorptionskoeffizienten α_{bulk} des freien Wassers fällt die Absorption zunächst linear ab. Dabei folgt sie jedoch nicht dem für das aus Solvat und freiem Wasser bestehende Zwei-Komponenten-System ermittelten Verlauf (blau gestrichelte Linie), sondern entfernt sich von diesem. Dieser Verlauf ist dadurch zu erklären, dass sich der Anteil

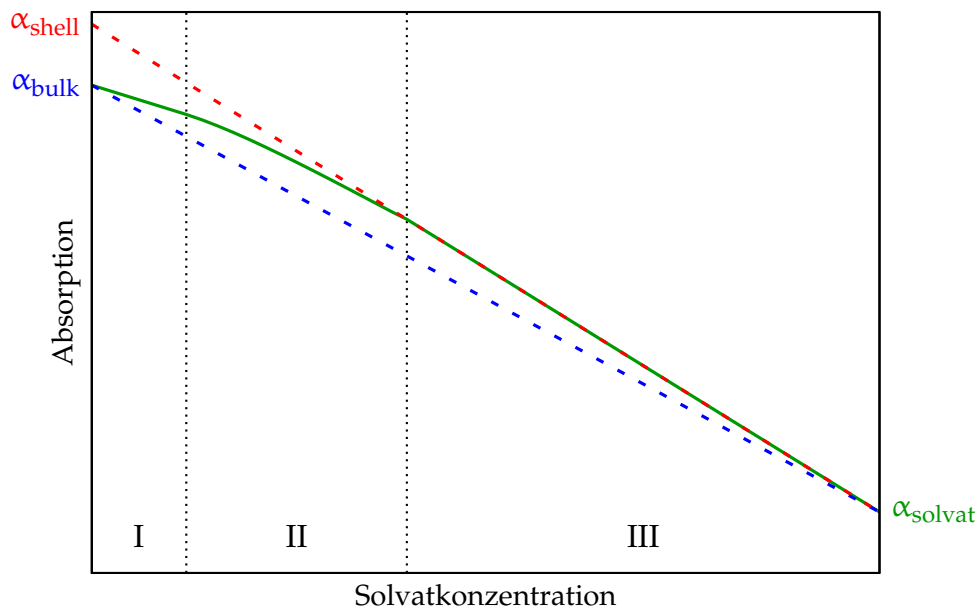


Abbildung 4.2: Schematischer Verlauf der Absorption wässriger Lösungen eines Solvats mit dynamischen Hydrathüllen im Spektralbereich um $\tilde{\nu} = 80 \text{ cm}^{-1}$. Die gestrichelten Linien zeigen den theoretischen Verlauf für Zwei-Komponenten-Systeme, die ausschließlich aus Solvat und freiem Wasser (blau) beziehungsweise Solvat und Hydratwasser (rot) bestehen. Mit zunehmender Solvatkonzentration ist eine deutliche Abweichung der messbaren Absorptionswerte (grün) von der blauen Linie zu beobachten. Diese Abweichung nimmt zunächst linear zu, weil ein zur zugegebenen Solvatmenge proportionaler Teil des freien Wassers in den dynamischen Hydrathüllen gebunden wird (I). Im weiteren Verlauf knickt die Messkurve ab und nähert sich asymptotisch der roten Linie an, weil sich durch die einsetzende Überlappung der Hydrathüllen der Anteil des in diesen befindlichen Wassers nicht länger in gleichem Maße wie die Solvatkonzentration erhöht (II). Schließlich ist das gesamte Lösungsmittel in den Hydrathüllen gebunden und die Messwerte folgen der roten Gerade (III).

des in den dynamischen Hydrathüllen gebundenen Wassers (also des Hydratwassers) in gleichem Maße erhöht wie die Solvatkonzentration (Bereich I in Abbildung 4.2). Sobald die Hydrathüllen zu überlappen beginnen, verlangsamt sich die Zunahme des Hydratwasseranteils mit steigender Solvatkonzentration. Dadurch knickt die Kurve ab und nähert sich asymptotisch dem durch die rot gestrichelte Linie gekennzeichneten Verlauf an, der für ein ausschließlich aus dem Solvat und in den Hydrathüllen gebundenem Wasser bestehendes Zwei-Komponenten-System zu erwarten wäre (Bereich II in Abbildung 4.2). Schließlich ist der Punkt erreicht, an dem das gesamte Wasser in den Hydrathüllen gebunden ist und die Kurve folgt dem linearen Verlauf dieses alternativen Zwei-Komponenten-Systems (Bereich III in Abbildung 4.2).

Im Falle von mizellaren Systemen sind Abweichungen von diesem idealen Verhalten zu erwarten. Anstelle einer monomolekularen Solvatation kommt es zur Aggregation der Amphiphile, was eine weitere Abhängigkeit des Volumenanteils der in den Hydrathüllen gebundenen Wassermoleküle von Größe und Form der Mizellen zur Folge hat. Daher ist eine genaue Kenntnis der mizellaren Dimensionen und ihrer Konzentrationsabhängigkeit für die Untersuchung dynamischer Hydrathüllen in lyotropen Flüssigkristallsystemen von entscheidender Bedeutung.

4.2 Auswahl und grundlegende Eigenschaften der untersuchten Systeme

4.2.1 Glucose/Wasser-System

Bevor mit den ATR-Ferninfrarot-Messungen an lyotropen Flüssigkristallsystemen begonnen werden konnte, musste zunächst eine geeignete Methode für die Auswertung der erhaltenen Messdaten entwickelt werden. Hierfür wurden wässrige Lösungen von D-Glucose untersucht und durch einen Vergleich mit den von Heyden *et al.* durch Transmissionsmessungen am selben System erhaltenen Daten [25] die Eignung des ATR-Aufbaus für die Untersuchung dynamischer Hydrathüllen nachgewiesen. Abbildung 4.3 zeigt die Struktur der verwendeten Glucose, die in wässriger Lösung größtenteils als Halbacetal vorliegt. Die Hydroxy-Gruppen des Zuckers bilden mit dem Lösungsmittel starke Wasserstoffbrückenbindungen aus, was ausgedehnte dynamische Hydrathüllen zur Folge hat. Da sich Glucose-Moleküle in wässriger Lösung nicht zu Aggregaten zusammenschließen oder flüssigkristalline Phasen bilden, können sämtliche mit der Mizellbildung verbundene Effekte außer Acht gelassen werden, die bei den Messungen an lyotropen Systemen berücksichtigt werden müssen. Die molare Masse der Glucose beträgt $M_{\text{Glucose}} = 180,16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, in den Abschnitten 4.2.4 und 4.2.5 wurden die Dichte und der Brechungsindex des Systems, die für die Auswertung der erhaltenen Messdaten benötigt werden, konzentrationsabhängig bestimmt.

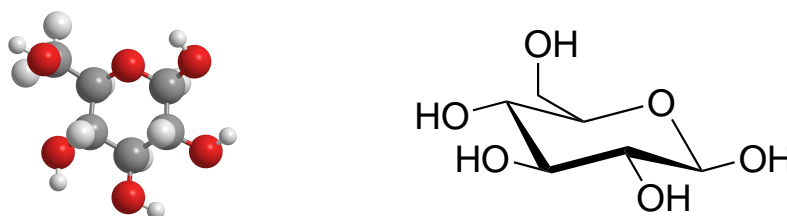


Abbildung 4.3: Dreidimensionale Darstellung (links) und Strukturformel (rechts) der als Referenzsubstanz für die ATR-Ferninfrarot-Messungen verwendeten D-Glucose. Gezeigt ist jeweils das sich in wässriger Lösung bildende Halbacetal in der Beta-Form (β -D-Glucopyranose).

4.2.2 C8Gluco/Wasser-System

Als erstes lyotropes Flüssigkristallsystem fanden binäre Mischungen von n-Octyl- β -D-Glucopyranosid (C8Gluco) und Wasser Verwendung. Das nichtionische Tensid besteht aus einer polaren Glucose-Kopfgruppe und einer über eine Etherbindung verknüpften C8-Alkylkette als hydrophobem Schwanz. Die CMC des Systems liegt bei einer Konzentration von $c_{\text{C8Gluco}} = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, was einem Massenanteil von $\omega_{\text{C8Gluco}} = 5,9 \cdot 10^{-3}$ entspricht [50]. Abbildung 4.4 zeigt neben der Molekülstruktur auch das von Nilsson *et al.* aufgenommene Phasendiagramm [51]. Oberhalb von $\omega_{\text{C8Gluco}} = 0,6$ ist hier eine bei Temperaturen bis knapp oberhalb von 20°C stabile hexagonale Phase zu erkennen, die zu höheren Konzentrationen hin zunächst einer kubischen und schließlich einer lamellaren Phase weicht. Aufgrund der hohen Viskosität hexagonaler Phasen und den mit dieser verbundenen experimentellen Schwierigkeiten erfolgt die Untersuchung mittels ATR-Ferninfrarot-Spektroskopie ausschließlich in der isotropen Phase. Die molare Masse von n-Octyl- β -D-Glucopyranosid beträgt $M_{\text{C8Gluco}} = 292,37 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, auch für dieses System wurden die für die Auswertung der Messdaten benötigte Dichte und der Brechungsindex in den Abschnitten 4.2.4 und 4.2.5 konzentrationsabhängig bestimmt.

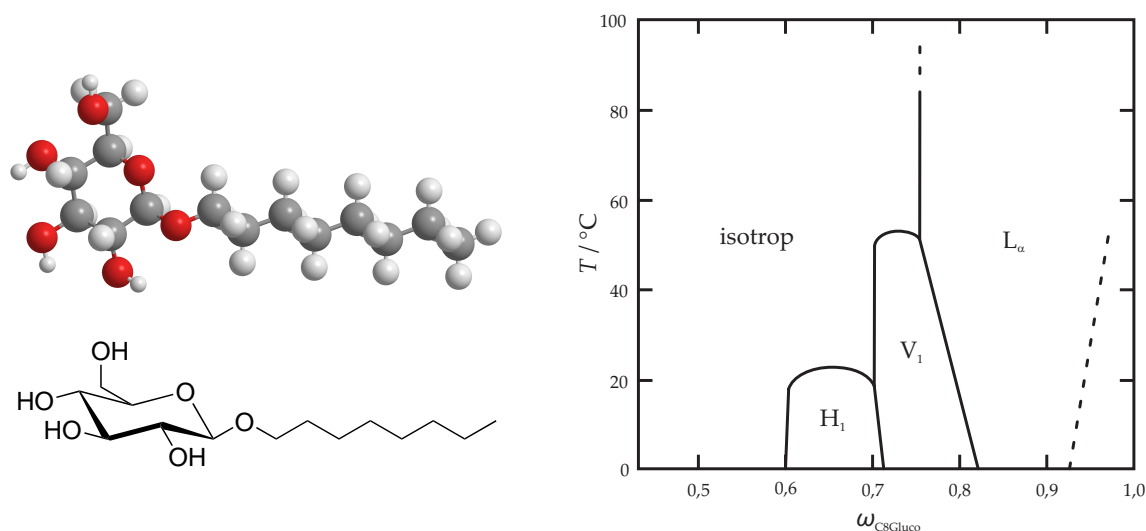


Abbildung 4.4: Links: Dreidimensionale Darstellung (oben) und Strukturformel (unten) des für vergleichende ATR-Ferninfrarot-Messungen verwendeten n-Octyl- β -D-Glucopyranosid (C8Gluco). Das Tensid besteht aus einer polaren Glucose-Kopfgruppe und einer über eine Etherbindung verbundenen C8-Alkylkette als hydrophober Schwanz. Rechts: Phasendiagramm des binären Systems Wasser/C8Gluco. Oberhalb eines Massenanteils von $\omega_{\text{C8Gluco}} = 0,6$ treten zunächst eine hexagonale (H_1), dann eine bikontinuierliche kubische (V_1) und schließlich eine lamellare α -Phase (L_α) auf (nach [51]).

4.2.3 CEDAB/Wasser-System

Als zweites System für die Untersuchung dynamischer Hydrathüllen in lyotropen Flüssigkristallen wurde ein binäres System gewählt, das bei Raumtemperatur über eine nematische Phase verfügt. Die Wahl fiel auf wässrige Lösungen von Ethylhexadecyldimethylammoniumbromid (CEDAB, vgl. Abbildung 4.5), das als quartäre Ammoniumverbindung einer weitverbreiteten Tensidklasse angehört und damit sowohl leicht verfügbar als auch in der Literatur bereits gut charakterisiert ist. Das binäre System CEDAB/Wasser verfügt bei Massenanteilen um $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,33$ herum über eine im Temperaturbereich bis maximal etwa 30°C stabile nematische Phase, die von stäbchenförmigen Mizellen aufgebaut wird und zu höheren Konzentrationen hin einer hexagonalen Phase weicht [52]. Die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) sowie das Phasenverhalten des Systems wurden im Folgenden näher untersucht, Dichte und Brechungsindex des Systems wurden hingegen in den Abschnitten 4.2.4 und 4.2.5 konzentrationsabhängig bestimmt. Die molare Masse des CEDAB beträgt $M_{\text{CEDAB}} = 378,47 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

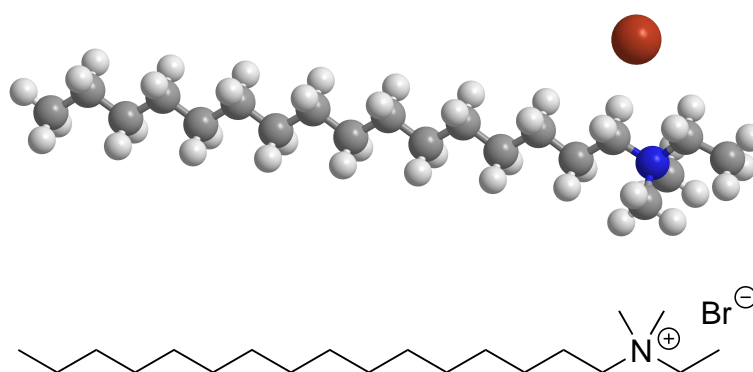


Abbildung 4.5: Dreidimensionale Darstellung (oben) und Strukturformel (unten) des für die Untersuchung von dynamischen Hydrathüllen verwendeten quartären Ammoniumsalzes Ethylhexadecyldimethylammoniumbromid (CEDAB).

4.2.3.1 Kritische Mizellbildungskonzentration

Zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration wurde die Oberflächenspannung σ wässriger CEDAB-Lösungen konzentrationsabhängig gemessen (vgl. Abschnitt 3.6.2) und in Abbildung 4.6 halblogarithmisch aufgetragen. Während für

reines Wasser ein Wert von $\sigma = 71,0 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ ermittelt wurde, ist mit steigender Amphiphilkonzentration eine deutliche Abnahme der Oberflächenspannung zu beobachten. Oberhalb eines Massenanteils von $\omega_{\text{CEDAB}} = 3,7 \cdot 10^{-4}$ endet diese aufgrund der einsetzenden Mizellbildung abrupt und wird durch einen praktisch konstanten Wert von $\sigma = 39,5 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ abgelöst. Die Lage des Knickpunkts im Diagramm entspricht der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC).

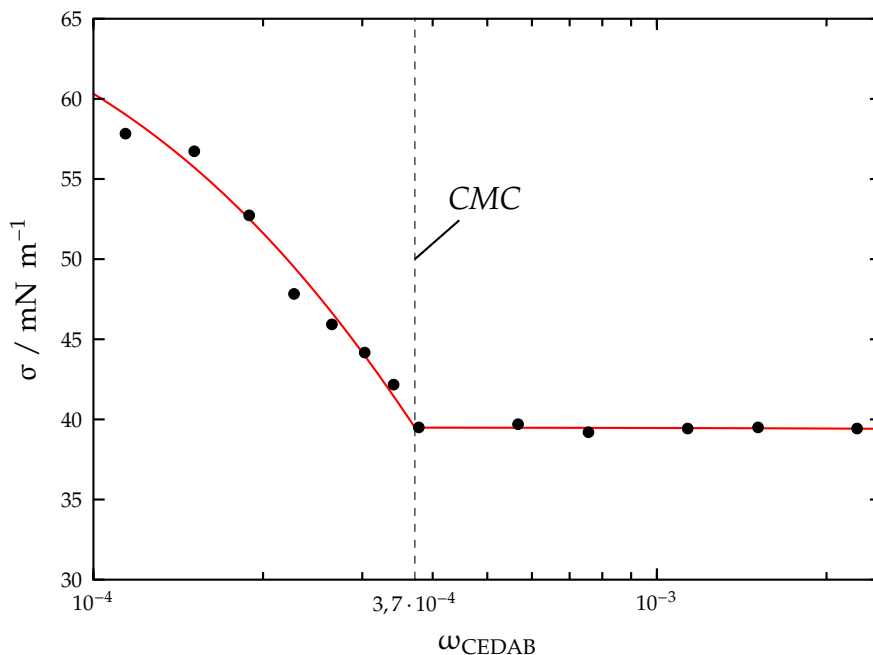


Abbildung 4.6: Gemessene Oberflächenspannung σ wässriger CEDAB-Lösungen als Funktion des Massenanteils ω_{CEDAB} . Zunächst ist eine starke Abnahme der Werte mit steigender Amphiphilkonzentration zu beobachten, sobald jedoch die Mizellbildung einsetzt, bleibt die Oberflächenspannung konstant. Die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) entspricht der Lage des Knickpunkts im Diagramm, für den $\omega_{\text{CEDAB}} = 3,7 \cdot 10^{-4}$ gilt.

4.2.3.2 Phasenverhalten

Das binäre CEDAB/Wasser-System wurde mittels Polarisationsmikroskopie untersucht. Anhand ihrer charakteristischen Texturbilder wurden die jeweiligen Phasen identifiziert, exemplarische Aufnahmen der lyotrop-flüssigkristallinen Phasen zeigt Abbildung 4.7. In der lyotrop-nematischen Phase war häufig eine homöotrope Orientierung zu beobachten, wodurch das Bild im Mikroskop komplett dunkel blieb. Bei nicht-homöotroper Orientierung waren Schlierentexturen zu erkennen, die sich

jedoch meist nicht einheitlich im Probenvolumen ausbreitete, sondern in viele kleine Bereiche zerfiel. Dies hatte ein mosaikartiges Texturbild mit weichen Übergängen zwischen den Einzeldomänen zur Folge, wie es in Abbildung 4.7 links zu erkennen ist. Auch die hexagonale Phase zeigte mosaikartige Texturen, jedoch waren hier schärfere Domänengrenzen und stellenweise die Andeutung einer Fächertextur zu erkennen. Besonders auffällig war darüber hinaus der rauchartige Grauschleier, der weite Teile der im Polarisationsmikroskop untersuchten Bereiche überlagerte (Abbildung 4.7 rechts).

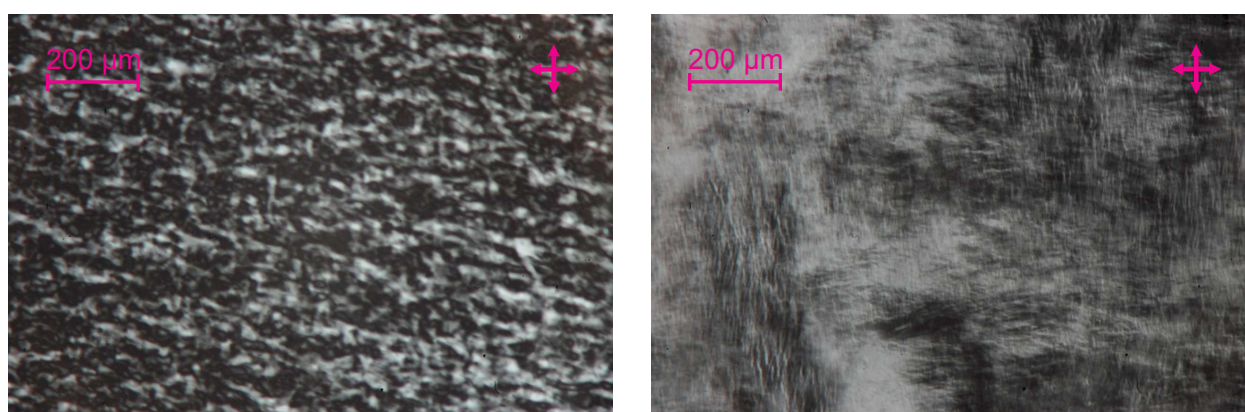


Abbildung 4.7: Exemplarische Texturbilder der flüssigkristallinen Phasen im untersuchten CEDAB/Wasser-System bei einer Temperatur von $T = 22,5^{\circ}\text{C}$. Links: lyotrop-nematische Phase bei $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,32$. Rechts: lyotrop-hexagonale Phase bei $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,36$.

Für ausgewählte Mischungen wurden die Phasenübergänge am Polarisationsmikroskop ermittelt (vgl. Abschnitt 3.2) und anhand der erhaltenen Daten ein Phasendiagramm erstellt (Abbildung 4.8). Dieses zeigt das Auftreten einer nematischen Phase (gelb), deren maximale Phasenbreite von rund 30°C bei $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,33$ erreicht wird. Bei Raumtemperatur erfolgt der Übergang in die nematische Phase bei einem Massenanteil von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,31$. Oberhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,36$ ist die nematische Phase vollständig verschwunden und wird von der bei höheren Konzentrationen dominierenden hexagonalen Phase (grün) abgelöst. Zwischen den verschiedenen Phasen treten vergleichsweise schmale mehrphasige Bereiche (grau) auf.

Da die Messungen mittels ATR-Ferninfrarot-Spektroskopie bei Raumtemperatur erfolgten, konnte die Untersuchung der dynamischen Hydrathüllen sowohl an isotropen als auch an nematischen Proben durchgeführt werden. Obwohl die Viskosität des

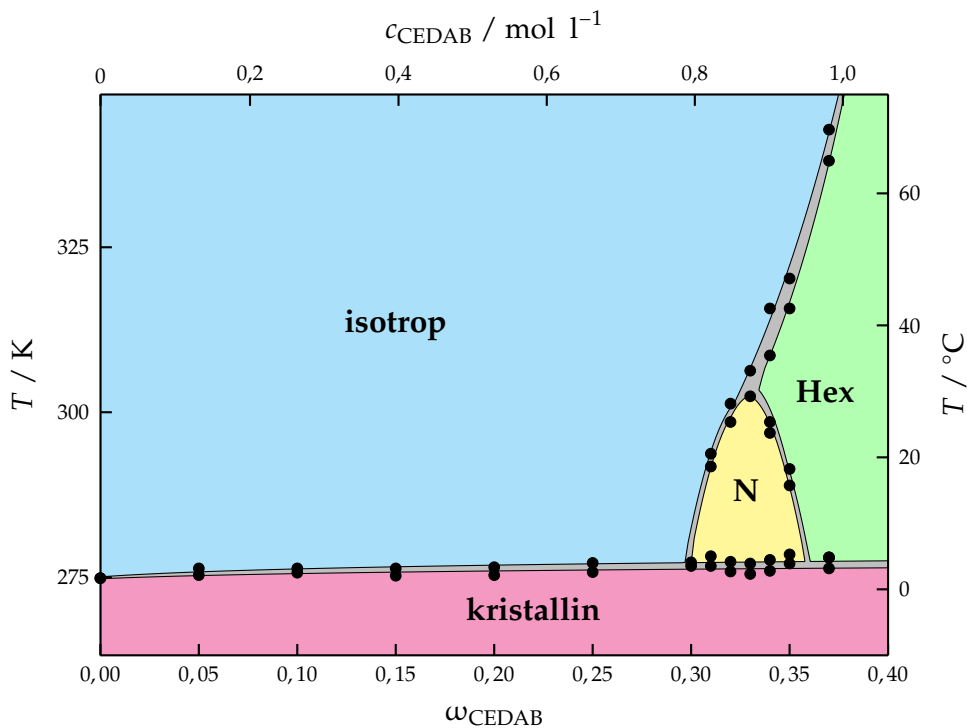


Abbildung 4.8: Phasendiagramm des binären Systems CEDAB/Wasser, das im untersuchten Bereich stäbchenförmige Mizellen bildet. Zwischen $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,3$ und $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,36$ verfügt das System über eine ausgeprägte nematische Phase (N), bei höheren Konzentrationen dominiert die hexagonale Phase (Hex). In grau sind die mehrphasigen Bereiche zwischen den Phasen gekennzeichnet.

Systems nicht genauer untersucht wurde, ist zu beobachten, dass diese mit steigender Konzentration immer weiter zunimmt und beim Übergang in die flüssigkristallinen Phasen sprunghaft ansteigt. In der hexagonalen Phase weisen die Mischungen eine gelartige Konsistenz auf, die es – ebenso wie im Falle höher konzentrierter nematischer Proben – unmöglich machte, ein luftblasenfreies Aufbringen der Lösungen auf die ATR-Einheit zu gewährleisten. Es wurde daher entschieden, für die Ferninfrarot-Untersuchungen Proben bis zu einem maximalen Massenanteil von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,32$ zu verwenden.

4.2.4 Dichtemessungen

Um die exakten Konzentrationsverhältnisse in den untersuchten Proben und die zugehörigen Volumenbrüche Φ ermitteln zu können, wurde die jeweilige Dichte der Lösungen bestimmt (vgl. Abschnitt 3.6.3). Die gemessenen Dichtewerte sind in Abbildung 4.9 konzentrationsabhängig aufgetragen, wobei sich am linearen Anstieg für jedes der drei Systeme ein ideales Mischungsverhalten erkennen lässt. Mit Hilfe von Regressionsgeraden können nun Dichtewerte für isotrope Proben im Bereich bis etwa $\omega = 0,25$ recht genau berechnet werden. Zu höheren Solvatanteilen hin können Abweichungen vom durch die Regression vorgegebenen Verlauf nicht ausgeschlossen werden, insbesondere wenn im Falle der beiden Amphiphil-Systeme C8Gluco und CEDAB der Übergang in eine flüssig-kristalline Phase erfolgt, ist mit einer sprunghaften Dichteänderung zu rechnen.

$$\text{Für das Glucose-System gilt: } \rho(\omega) = (0,420 \omega + 0,9967) \text{ g cm}^{-3} \quad (4.3)$$

$$\text{Für das C8Gluco-System gilt: } \rho(\omega) = (0,139 \omega + 0,9983) \text{ g cm}^{-3} \quad (4.4)$$

$$\text{Für das CEDAB-System gilt: } \rho(\omega) = (0,016 \omega + 0,9982) \text{ g cm}^{-3} \quad (4.5)$$

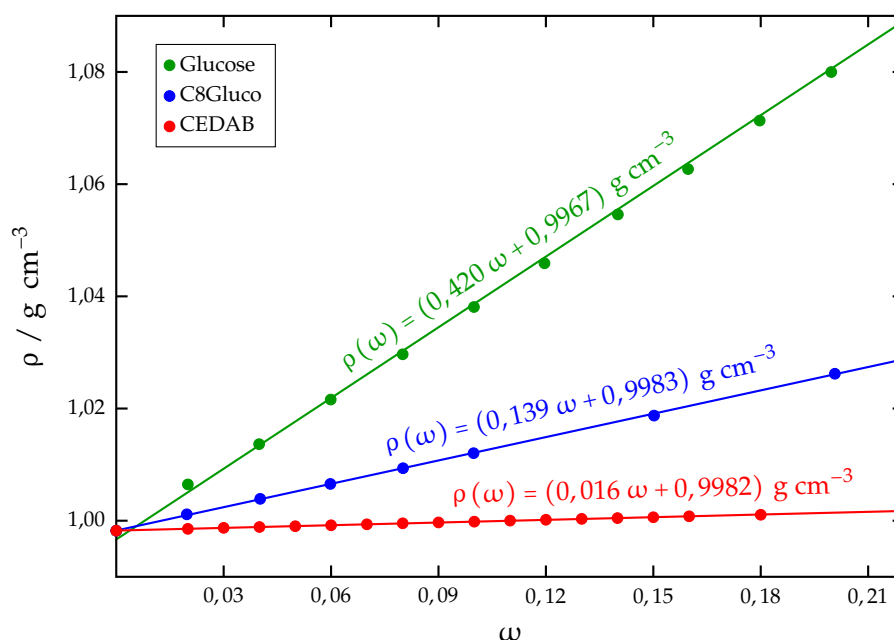


Abbildung 4.9: Konzentrationsabhängiger Verlauf der Dichte für isotrope wässrige Lösungen von Glucose (grün), C8Gluco (blau) und CEDAB (rot). Der lineare Verlauf zeigt für alle drei Systeme ein ideales Mischungsverhalten an.

4.2.5 Brechungsindices

Für die Berechnung der Eindringtiefe d_p bei der ATR-Ferninfrarot-Spektroskopie werden die Brechungsindices n der jeweiligen Probenmischungen benötigt. Diese wurden ebenfalls für alle drei untersuchten Systeme gemessen (vgl. Abschnitt 3.5.3) und in Abbildung 4.10 konzentrationsabhängig aufgetragen. Es zeigt sich erneut ein linearer Zusammenhang, so dass Regressionsgeraden die Berechnung der jeweiligen Werte für höher konzentrierte isotrope Lösungen erlauben.

Für das Glucose-System gilt: $n(\omega) = 0,159 \omega + 1,3324$ (4.6)

Für das C8Glucos-System gilt: $n(\omega) = 0,150 \omega + 1,3326$ (4.7)

Für das CEDAB-System gilt: $n(\omega) = 0,164 \omega + 1,3328$ (4.8)

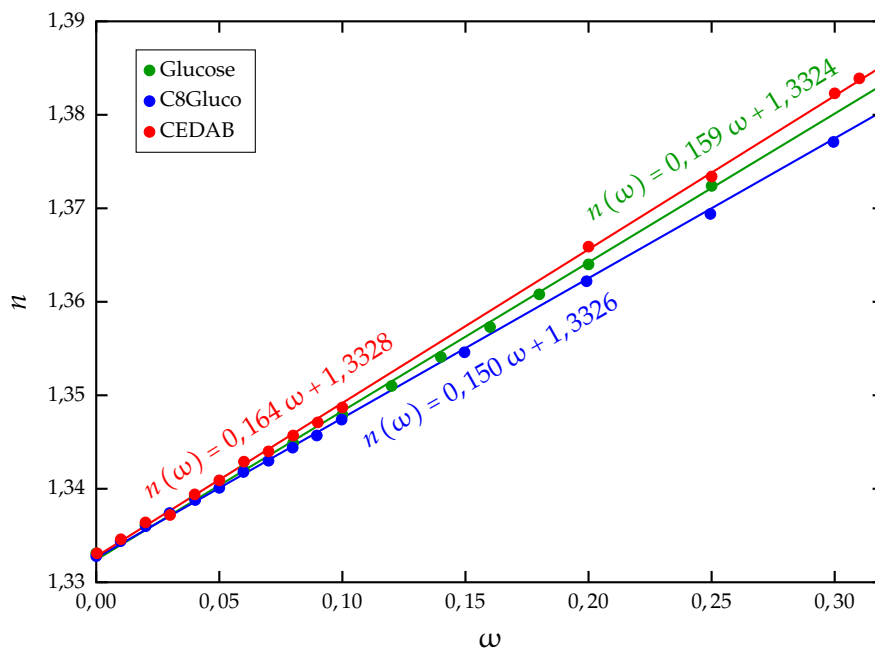


Abbildung 4.10: Konzentrationsabhängiger Verlauf des Brechungsindex für isotrope wässrige Lösungen von Glucose (grün), C8Glucos (blau) und CEDAB (rot).

4.3 Bestimmung der mizellaren Dimensionen im CEDAB/Wasser-System

4.3.1 Diffusionskoeffizienten

Durch dynamische Lichtstremessungen wurden die Feld-Zeit-Korrelationsfunktionen $g_1(\tau)$ für Proben des binären CEDAB/Wasser-Systems bei verschiedenen Massenanteilen ω_{CEDAB} und Streuwinkeln 2θ erhalten (vgl. Abschnitt 3.3). Eine Annäherung der experimentellen Daten mittels Gleichung 3.3 liefert jeweils die Abklingrate Γ des exponentiellen Abfalls. Für diese gilt

$$\Gamma = DQ^2 . \quad (4.9)$$

Trägt man die ermittelten Abklingraten über dem Quadrat des Streuvektorbetrags Q (vgl. Gleichung 3.4) auf, ergibt sich für jede Konzentration eine Ursprungsgerade, deren Steigung dem jeweiligen Diffusionskoeffizienten D entspricht. Abbildung 4.11 zeigt dies für ausgewählte Massenanteile ω_{CEDAB} .

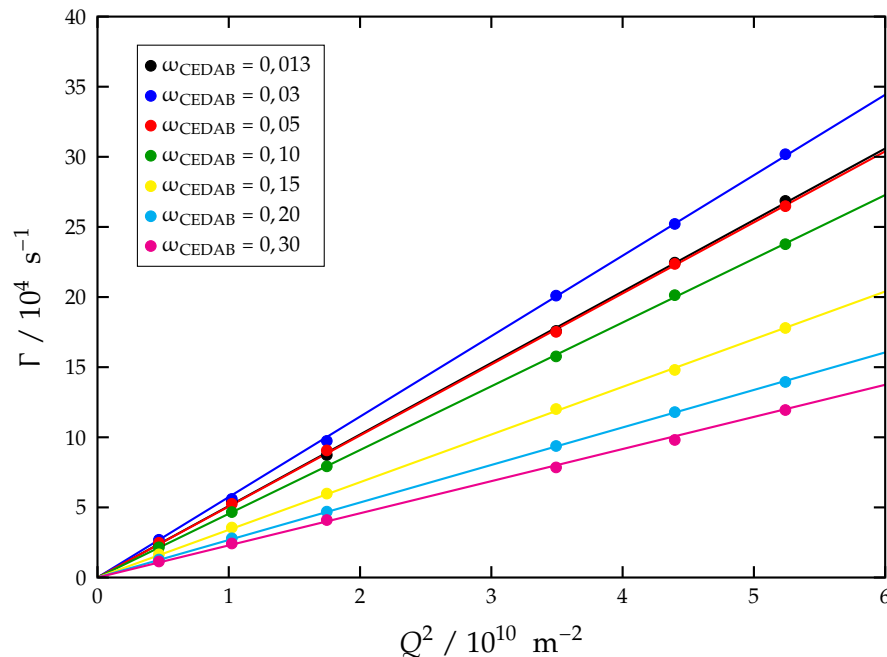


Abbildung 4.11: Streuvektorabhängige Abklingraten der Feld-Zeit-Korrelationsfunktionen $g_1(\tau)$ von DLS-Messungen wässriger Lösungen mit verschiedenen Massenanteilen ω_{CEDAB} . Die Steigung der Ursprungsgeraden entspricht dem jeweiligen Diffusionskoeffizienten D .

Die auf diese Weise ermittelten Diffusionskoeffizienten fallen merklich größer aus als erwartet. Der Grund dafür ist, dass die Messungen nicht die freie Translationsbewegung der Mizellen erfassen, sondern darüber hinaus von Wechselwirkungen zwischen den Mizellen beeinflusst werden, deren Ausmaß stark von der Mizellichte in der Lösung abhängig ist [30]. Bei der kritischen Mizellbildungskonzentration sind die intermizellaren Wechselwirkungen vernachlässigbar gering, so dass hier der gemessene Diffusionskoeffizient (der auch als scheinbarer Diffusionskoeffizient D_a bezeichnet wird) dem Diffusionskoeffizienten D_0 bei unendlicher Verdünnung entspricht [53]. Dieser wiederum hängt direkt vom Volumen der Mizellen ab und kann daher zu deren Größenbestimmung herangezogen werden.

Leider ist die Streuintensität bei niedrigen Konzentrationen ausgesprochen gering. Eine direkte Messung des Diffusionskoeffizienten bei der kritischen Mizellbildungskonzentration ist somit nicht möglich, der Wert muss durch ein Extrapolationsverfahren erhalten werden, das auf einer Steigerung der Streuintensität und einer Unterdrückung des Struktur factors durch die Zugabe von geringen Mengen eines Salzes basiert. Die Vorgehensweise entspricht jener, welche Corti und Degiorgio für die Untersuchung wässriger Natriumdodecylsulfat-Lösungen verwendeten [53] und wird in Anhang A der vorliegenden Arbeit näher beschrieben. Durch doppelte Extrapolation auf eine salzfreie Lösung bei der kritischen Mizellbildungskonzentration wurde ein Diffusionskoeffizient von $D_0 = 1,04 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für die kugelförmigen Mizellen bei der CMC ermittelt.

Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten D_a wurden in Abbildung 4.12 gegen den Massenanteil ω_{CEDAB} aufgetragen. Dabei lassen sich zwei Bereiche des Schaubilds unterscheiden, für die ein grundlegend verschiedenes Verhalten zu beobachten ist. Mit steigender Amphiphilkonzentration steigt zunächst auch der scheinbare Diffusionskoeffizient stark an und erreicht schließlich seinen Maximalwert von $D_a = 5,74 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. In diesem Bereich nimmt die Zahl der in der Lösung vorhandenen Mizellen stark zu, so dass auch die intermizellaren Wechselwirkungen immer ausgeprägter werden. Oberhalb eines Massenanteils von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,035$ ist hingegen ein deutlicher Abfall der Diffusionskoeffizienten zu beobachten. Hier bilden hinzukommende Amphiphile keine neuen

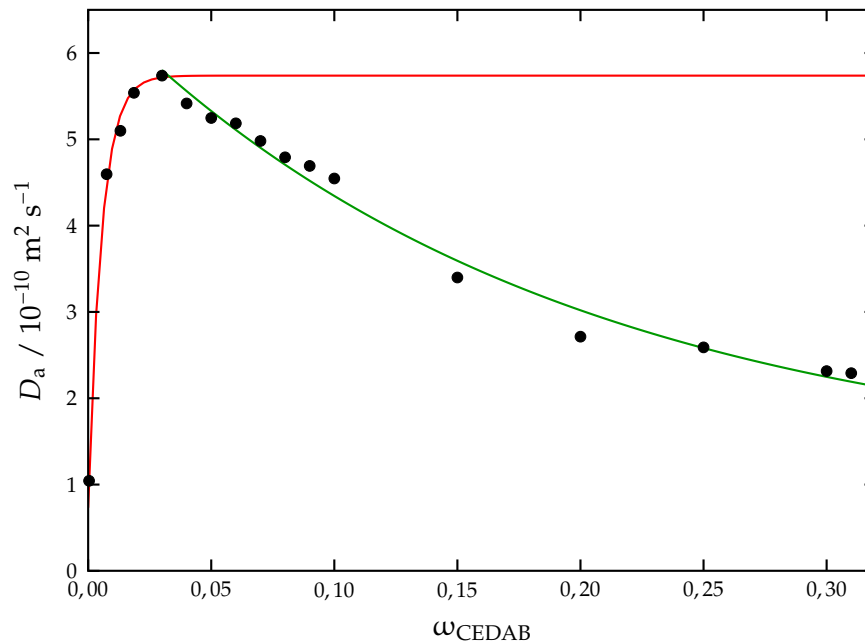


Abbildung 4.12: Scheinbare Diffusionskoeffizienten der Mizellen im binären Systems CEDAB/Wasser in Abhängigkeit des Massenanteils ω_{CEDAB} . Aufgrund der steigenden Mizellichte in der Lösung und einer daraus resultierenden Zunahme intermizellarer Wechselwirkungen kommt es zunächst zu einem starken Anstieg der scheinbaren Diffusionskoeffizienten (rote Kurve). Oberhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,035$ wird die Neubildung von Mizellen durch ein Wachstum der bereits vorhandenen Mizellen abgelöst, wodurch die Beweglichkeit der Mizellen und damit auch der Diffusionskoeffizient wieder abnimmt (grüne Kurve).

Mizellen, sondern werden in bereits bestehende eingebaut. Dadurch setzt ein Wachstum der Mizellen ein und ihre Form wandelt sich von den bei geringen Konzentrationen vorhandenen Kugelmizellen hin zu immer länger werdenden Stäbchenmizellen.

Die scheinbaren Diffusionskoeffizienten setzen sich als Produkt aus den Diffusionskoeffizienten D_0 bei unendlicher Verdünnung und einer Funktion zusammen, die den Einfluss der intermizellaren Wechselwirkungen beschreibt. Bei niedrigeren Konzentrationen haben die intermizellaren Wechselwirkungen einen starken Anstieg des scheinbaren Diffusionskoeffizienten zur Folge, bis die ihnen zugeordnete Funktion oberhalb einer bestimmten Grenzkonzentration einen Sättigungswert erreicht [30, 54]. Um D_0 zu erhalten, wird daher die rote Kurve in Abbildung 4.12, die dem Beitrag der intermizellaren Wechselwirkungen entspricht, als Basislinie festgelegt und dieser der für die CMC ermittelte Diffusionskoeffizient zugeordnet. Alle scheinbaren Diffusionskoeffizienten wurden nun durch den Quotienten aus dem Funktionswert der roten Kurve bei der jeweiligen Konzentration und dem für die CMC ermittelten Diffusions-

koeffizienten ($D_0 = 1,04 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) geteilt. Die auf diese Weise erhaltenen Werte für den Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung wurden in Abbildung 4.13 konzentrationsabhängig aufgetragen.

Bis $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,035$ bleibt D_0 praktisch konstant, bei höheren Massenanteilen setzt dann das Mizellwachstum ein und der Diffusionskoeffizient sinkt bis auf einen Wert von $D_0 = 0,42 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ beim Übergang von der isotropen in die lyotrop-nematische Phase ab. Der Verlauf der Werte im Bereich zwischen $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,035$ und $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,32$ kann durch eine Regressionskurve angenähert werden, deren Gleichung einer Exponentialfunktion entspricht (grüne Kurve). Sie lautet

$$D_0 = (0,221 + 1,004 \cdot e^{-5,5 \omega_{\text{CEDAB}}}) \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} . \quad (4.10)$$

Obwohl die Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 3.5) streng genommen nur für kugelförmige Mizellen gilt, kann sie für die ungefähre Bestimmung der Mizelldimensionen

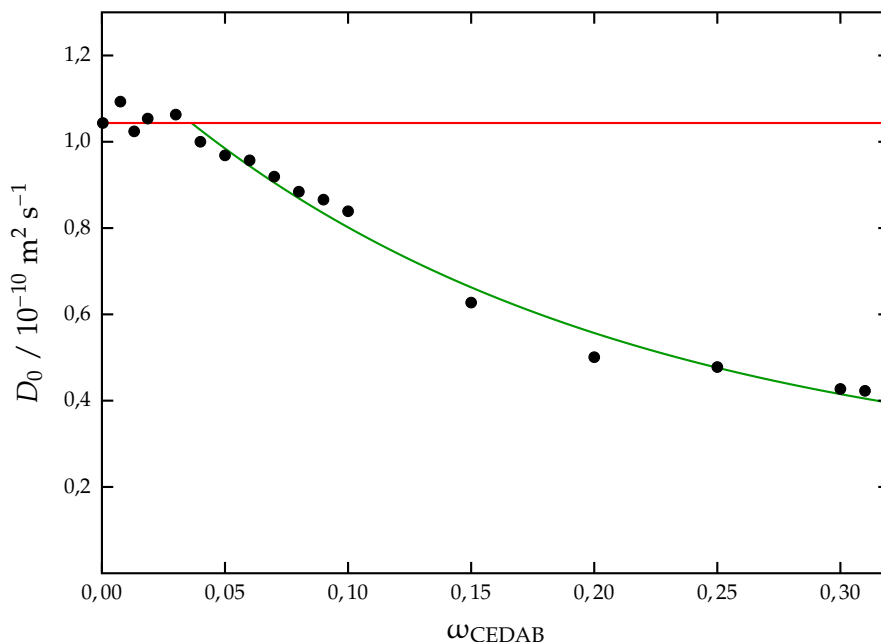


Abbildung 4.13: Diffusionskoeffizienten des binären Systems CEDAB/Wasser bei unendlicher Verdünnung in Abhängigkeit von der Konzentration. Die rote Basislinie entspricht dem Diffusionskoeffizienten für die CMC mit $D_0 = 1,04 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Bei $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,035$ setzt das Mizellwachstum ein. Die Werte folgen nun der grünen Kurve und sinken bis auf etwa $D_0 = 0,42 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ am Übergang von der isotropen in die nematische Phase ab.

verwendet werden. Mit ihrer Hilfe lässt sich aus den Diffusionskoeffizienten D_0 der jeweilige hydrodynamische Radius r_H berechnen, aufgelöst nach r_H ergibt sich

$$r_H = \frac{k_B T}{6\pi \eta D_0} . \quad (4.11)$$

Die Messtemperatur T lag bei 25°C (bzw. 298,15 K), die dynamische Viskosität η des als Lösungsmittel verwendeten Wassers beträgt bei dieser Temperatur 0,890 mPa · s. Somit ergibt sich für den bei der CMC bestimmten Diffusionskoeffizienten $D_0 = 1,04 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ ein hydrodynamischer Radius von $r_H = 23,5 \text{ \AA}$ für die sich bildenden Kugelmizellen. Unterhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,035$ bleibt dieser Wert praktisch konstant, anschließend setzt das Mizellwachstum ein und der hydrodynamische Radius steigt exponentiell bis auf einen Wert von rund 58 Å unmittelbar vor dem Übergang von der isotropen in die lyotrop-nematische Phase bei etwa $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,32$ an.

In Abbildung 4.14 sind die aus den Messdaten ermittelten Werte für den hydrodynamischen Radius konzentrationsabhängig aufgetragen. Die blaue Linie entspricht dabei einer Regressionskurve, die im Bereich unterhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,035$ den für die CMC ermittelten Wert annimmt und zwischen $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,035$ und $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,32$ einem Verlauf folgt, der sich durch Einsetzen von Gleichung 4.10 in Gleichung 4.11 und anschließendes Ausmultiplizieren zu

$$r_H = \frac{24,5 \text{ \AA}}{0,221 + 1,004 \cdot e^{-5,5 \omega_{\text{CEDAB}}}} \quad (4.12)$$

ergibt. Anhand dieser Regression lässt sich der hydrodynamische Radius der Mizellen für beliebige CEDAB-Konzentrationen ermitteln. Tabelle 4.1 fasst die Diffusionskoeffizienten D_a und D_0 sowie die daraus berechneten hydrodynamischen Radien r_H zusammen. Zusätzlich ist jeweils der berechnete Wert für den durch die Regressionskurve ermittelten hydrodynamischen Radius bei der entsprechenden Konzentration aufgeführt.

Tabelle 4.1: Übersicht über die scheinbaren Diffusionskoeffizienten (D_a) und die Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (D_0) sowie die aus den Messdaten und der Regression berechneten hydrodynamischen Radien (r_H) im CEDAB/Wasser-System.

ω_{CEDAB}	$D_a / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_0 / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_H / \text{\AA}$	
			Messdaten	Regression
0,00037	1,04	1,04	23,5	23,5
0,0075	4,60	1,09	22,5	23,5
0,0131	5,10	1,02	24,0	23,5
0,0186	5,54	1,05	23,3	23,5
0,03	5,74	1,06	23,1	23,5
0,04	5,42	1,00	24,5	24,7
0,05	5,25	0,97	25,3	25,8
0,06	5,19	0,96	25,6	26,9
0,07	4,98	0,92	26,7	28,1
0,08	4,79	0,88	27,8	29,2
0,09	4,69	0,87	28,3	30,4
0,10	4,55	0,84	29,3	31,7
0,15	3,40	0,63	39,1	38,3
0,20	2,71	0,50	49,0	45,6
0,25	2,59	0,48	51,4	53,3
0,30	2,32	0,43	57,5	61,2
0,31	2,29	0,42	58,1	62,7

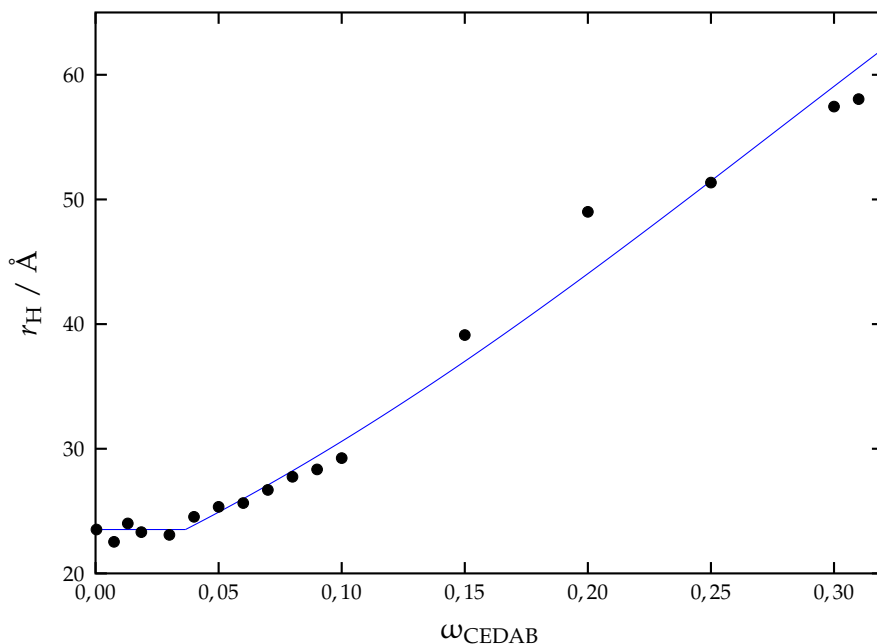


Abbildung 4.14: Hydrodynamische Radien r_H der Mizellen im binären System CEDAB/Wasser. Bis zu einem Massenanteil von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,035$ nimmt die Zahl der Mizellen bei konstanter Größe zu, anschließend setzt das Mizellwachstum ein. r_H steigt dabei dem exponentiellen Verlauf von Gleichung 4.12 folgend (blaue Kurve) auf rund 58 \AA beim Übergang in die lyotrop-nematische Phase an.

4.3.2 Mizelldimensionen

Der hydrodynamische Radius der Kugelmizellen, die sich bei CEDAB-Konzentrationen direkt oberhalb der CMC bilden, liegt bei $r_H = 23,5 \text{ \AA}$. Es fällt auf, dass dieser Wert kleiner ist als die mittels molekularer Modellierung (vgl. Abschnitt 3.6.4) zu $L_{\text{CEDAB}} = 26,8 \text{ \AA}$ bestimmte Gesamtlänge eines CEDAB-Moleküls in *all-trans*-Konformation. Darin zeigt sich, dass die Tensid-Moleküle in den Mizellen nicht in vollständig gestreckter Form vorliegen. Der hydrodynamische Radius bei der CMC kann folglich als eine effektive Moleküllänge L_{eff} von CEDAB verstanden werden, die recht genau mit der Länge der C_{16} -Alkylkette des Moleküls einschließlich des quartären Stickstoff-Atoms übereinstimmt (vgl. Abbildung 4.15).

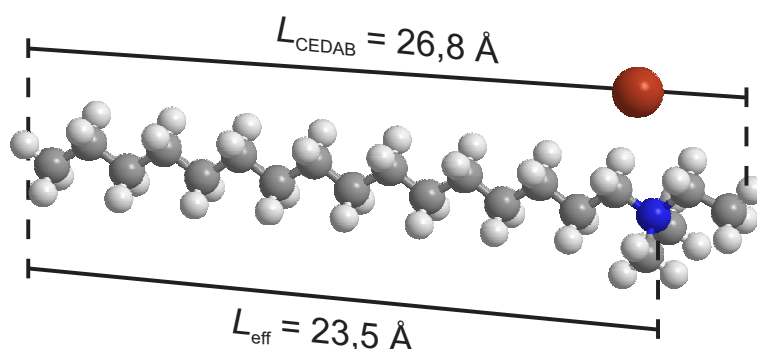


Abbildung 4.15: Molekulare Länge des verwendeten CEDAB. Die effektive Moleküllänge L_{eff} , die bei der Mizellbildung von Bedeutung ist, liegt deutlich unter der *all-trans*-Moleküllänge L_{CEDAB} und entspricht der Länge der C_{16} -Alkylkette einschließlich des quartären Stickstoff-Atoms.

Setzt oberhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,035$ das Mizellwachstum ein, wandelt sich auch die Form der Mizellen mit steigender Konzentration in immer länger werdende Stäbchen. Die effektive Moleküllänge des CEDAB bleibt dabei in erster Näherung konstant und entspricht dem halben Durchmesser der sich bildenden Stäbchen. Für das Volumen einer kugelförmigen Mizelle gilt

$$V_{\text{Mizelle}} = \frac{4}{3} \pi r_H^3. \quad (4.13)$$

Für nicht-kugelförmige Mizellen ist die Geschwindigkeit der Diffusionsbewegung aufgrund ihrer anisometrischen Gestalt richtungsabhängig. Hier können die ermittelten Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung als durchschnittliche Werte für

alle im Bezug zur Diffusionsrichtung auftretenden Mizellorientierungen angesehen werden¹. Der jeweilige hydrodynamische Radius r_H entspricht damit in erster Näherung dem Radius einer hypothetischen Kugel, deren Volumen praktisch identisch mit jenem der zugehörigen Mizelle ist, womit Gleichung 4.13 auch auf nicht-kugelförmige Mizellen angewendet werden kann [55]. Auf Basis der in Abschnitt 4.3.1 bestimmten hydrodynamischen Radien lassen sich nun die Mizellvolumina für die untersuchten Proben ermitteln, die erhaltenen Werte sind in Abbildung 4.16 in Abhängigkeit des Massenanteils ω_{CEDAB} aufgetragen.

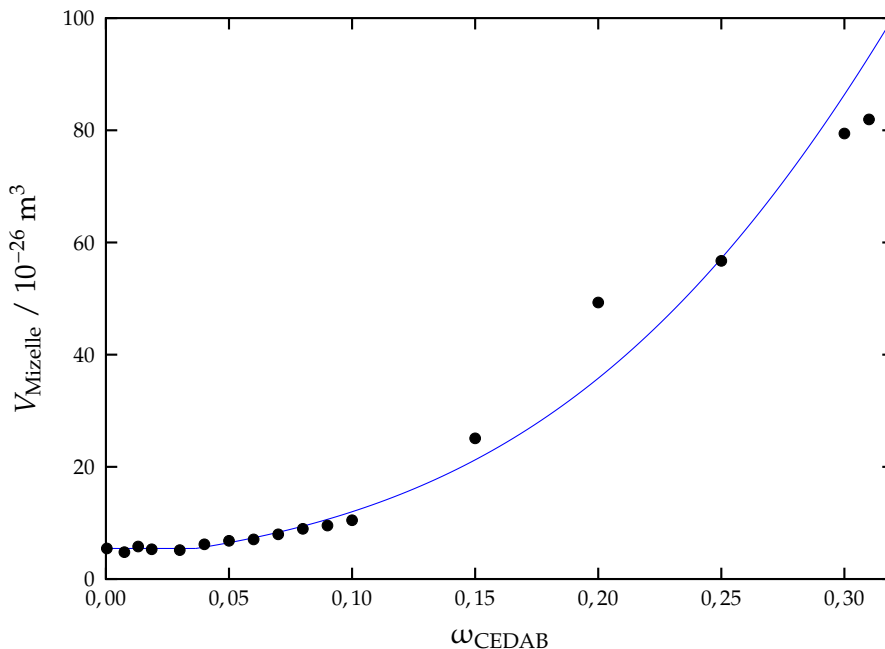


Abbildung 4.16: Mizellvolumina im binären System Wasser/CEDAB in Abhängigkeit des Massenanteils ω_{CEDAB} . Bei der CMC liegen Kugelmizellen mit einem konstanten Volumen von $V_{\text{Mizelle}} = 5,45 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$ vor. Oberhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,035$ setzt das Mizellwachstum ein und die Werte steigen bis auf $V_{\text{Mizelle}} = 81,97 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$ unmittelbar vor dem Übergang in die lyotrop-nematische Phase an.

In gleicher Weise wird aus der Regression für die hydrodynamischen Radien eine neue Regression für die Mizellvolumina erhalten. Unterhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,035$ bleibt das Mizellvolumen demnach konstant, während sich der Verlauf oberhalb dieser Konzentration

¹Definiert man für die Bewegung in einer Raumrichtung parallel zur langen Achse der Stäbchenmizelle den Diffusionskoeffizienten D_{\parallel} und für die Bewegung in den beiden Raumrichtungen senkrecht dazu den Diffusionskoeffizienten D_{\perp} ergibt sich daraus für den mittleren Diffusionskoeffizienten $\bar{D} = \frac{1}{3} (D_{\parallel} + 2D_{\perp})$

durch Einsetzen von Gleichung 4.12 in Gleichung 4.13 und anschließendes Ausmultiplizieren folgendermaßen ergibt

$$V_{\text{Mizelle}} = \left(\frac{39,5 \text{ \AA}}{0,221 + 1,004 \cdot e^{-5,5 \omega_{\text{CEDAB}}}} \right)^3. \quad (4.14)$$

Die Regression für das konzentrationsabhängige Mizellvolumen entspricht der blauen Kurve in Abbildung 4.16. Das Volumen der sich unmittelbar oberhalb der CMC bildenden Kugelmizellen liegt bei $V_{\text{Kugelmizelle}} = 5,45 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$. Mit der CEDAB-Konzentration nimmt auch das Mizellvolumen immer weiter zu und erreicht kurz vor dem Übergang von der isotropen in die lyotrop-nematische Phase einen Wert von rund 10^{-24} m^3 .

Anhand der Mizellvolumina kann die jeweilige Aggregationszahl Z abgeschätzt werden, die der Anzahl der in den Mizellen aggregierten CEDAB-Moleküle entspricht. Um diese zu erhalten, kann die in einer einzelnen Mizelle enthaltene Stoffmenge n_{CEDAB} mit der Avogadro-Konstanten $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ multipliziert werden. Die Stoffmenge n_{CEDAB} wird als Quotient der Masse m_{Mizelle} einer Mizelle und der molaren Masse $M_{\text{CEDAB}} = 378,47 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ des CEDAB ermittelt. Die Masse der Mizellen lässt sich hingegen aus den ermittelten Mizellvolumina berechnen, sofern die zugehörige Dichte der Mizellen bekannt ist. Da jene ausschließlich aus Solvat-Molekülen bestehen und aus den Dichtemessungen in Abschnitt 4.2.4 ein ideales Mischungsverhalten hervorgeht, kann hierfür jener Wert verwendet werden, der sich durch Extrapolation von Gleichung 4.5 auf $\omega_{\text{CEDAB}} = 1$ zu $\rho_{\text{CEDAB}} = 1,014 \text{ g cm}^{-3}$ ergibt. Dieser Wert ist nicht identisch mit der Dichte die für reines CEDAB als kristalliner Feststoff bestimmt werden kann, weil er das partielle molare Volumen des Amphiphils in der Lösung berücksichtigt. Es gilt also für die Aggregationszahlen

$$Z = n_{\text{CEDAB}} N_A = \frac{m_{\text{Mizelle}}}{M_{\text{CEDAB}}} N_A = \frac{V_{\text{Mizelle}} \rho_{\text{CEDAB}}}{M_{\text{CEDAB}}} N_A. \quad (4.15)$$

Die Aggregationszahlen steigen von anfangs 88 direkt oberhalb der CMC bis auf knapp 1700 beim Übergang von der isotropen in die lyotrop-nematische Phase an. Alle ermittelten Aggregationszahlen wurden auf zwei signifikante Stellen gerundet.

Um die Länge L_{Mizelle} der Stäbchenmizellen bestimmen zu können, ist eine genauere Betrachtung ihrer Geometrie vonnöten. Das Wachstum der Mizellen lässt sich in anschaulicher Weise so verstehen, dass die bei Konzentrationen unterhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,035$ vorliegende Kugelmizelle in zwei Halbkugeln getrennt wird, zwischen die nach und nach kreisförmige Tensidschichten eingefügt werden. Auf diese Weise kommt es mit steigender Konzentration zu einem eindimensionalen Wachstum entlang der langen Achse der Stäbchenmizelle [3]. Die Mizelle lässt sich in diesem Sinne als ein von zwei Halbkugeln überkappter Zylinder beschreiben (vgl. Abbildung 4.17).

Während die Höhe des Zylinders (L_{Zylinder}) von der Konzentration abhängt, entspricht sein Durchmesser – und damit auch der Durchmesser der resultierenden Stäbchenmizelle – konstant jenem der ursprünglichen Kugelmizelle ($d_{\text{Mizelle}} = 2 L_{\text{eff}}$). Die Gesamtlänge der Stäbchenmizelle (L_{Mizelle}) entspricht der Summe der Zylinderhöhe und des Durchmessers (bzw. des doppelten Radius) der Kugelmizelle, welcher wiederum der doppelten effektiven Moleküllänge L_{eff} des Amphiphils entspricht. Somit gilt

$$L_{\text{Mizelle}} = L_{\text{Zylinder}} + d_{\text{Mizelle}} = L_{\text{Zylinder}} + 2 L_{\text{eff}} . \quad (4.16)$$

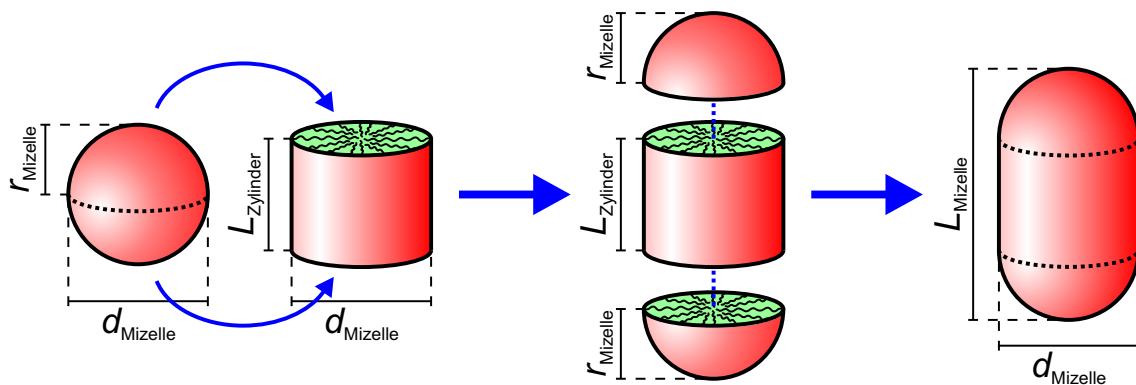


Abbildung 4.17: Geometrie stäbchenförmiger Mizellen. Die Mizellgestalt entspricht einem Zylinder, der von zwei Halbkugeln überkappt wird, deren Radius jenem der kugelförmigen Mizellen bei der CMC entspricht ($r_{\text{Mizelle}} = L_{\text{eff}}$). Der Durchmesser des Zylinders – und damit auch jener der resultieren Stäbchenmizelle – entspricht in gleicher Weise dem Durchmesser der Kugelmizelle ($d_{\text{Mizelle}} = 2 r_{\text{Mizelle}}$), während seine Höhe L_{Zylinder} konzentrationsabhängig variiert. Die Gesamtlänge der Stäbchenmizelle L_{Mizelle} entspricht der Summe aus der Zylinderhöhe und dem doppelten Radius der Kugelmizelle, während sich das Volumen der Stäbchenmizelle aus den Volumina von Zylinder und Kugelmizelle zusammensetzt.

Das Volumen V_{Mizelle} der resultierenden Stäbchenmizelle ergibt sich hingegen aus dem Volumen des Zylinders und den Volumina der beiden Halbkugeln:

$$V_{\text{Mizelle}} = V_{\text{Zylinder}} + V_{\text{Kugelmizelle}} = \pi L_{\text{eff}}^2 L_{\text{Zylinder}} + \frac{4}{3} \pi L_{\text{eff}}^3. \quad (4.17)$$

Aus Gleichung 4.16 und Gleichung 4.17 folgt

$$L_{\text{Zylinder}} = \frac{V_{\text{Mizelle}} - \frac{4}{3} \pi L_{\text{eff}}^3}{\pi L_{\text{eff}}^2} = \frac{V_{\text{Mizelle}}}{\pi L_{\text{eff}}^2} - \frac{4}{3} L_{\text{eff}}, \text{ bzw.} \quad (4.18)$$

$$L_{\text{Mizelle}} = \frac{V_{\text{Mizelle}}}{\pi L_{\text{eff}}^2} + \frac{2}{3} L_{\text{eff}}. \quad (4.19)$$

Da das konzentrationsabhängige Volumen der Stäbchenmizellen ebenso bereits bestimmt wurde wie die effektive Moleküllänge von CEDAB, lässt sich nach Gleichung 4.19 direkt die Gesamtlänge der stäbchenförmigen Mizellen berechnen. Als einfaches Maß für die Anisometrie der stäbchenförmigen Mizellen wurde darüber hinaus das jeweilige Längenverhältnis p bestimmt. Für dieses gilt

$$p = \frac{L_{\text{Mizelle}}}{d_{\text{Mizelle}}}. \quad (4.20)$$

In Tabelle 4.2 sind nun die auf Basis der Messdaten berechneten Mizellvolumina V_{Mizelle} , Aggregationszahlen Z und Mizelllängen L_{Mizelle} sowie das jeweilige Längenverhältnis p der Mizellen zusammengefasst. Ein Vergleich mit Literaturwerten, die für strukturell ähnliche lyotrope Systeme veröffentlicht wurden, ergibt eine gute Übereinstimmung der erhaltenen Daten, wobei sich ein Großteil der Veröffentlichungen über die Größenverhältnisse in mizellaren Systemen auf den Konzentrationsbereich knapp oberhalb der CMC konzentriert [30, 56–58].

Von zentraler Bedeutung für die Untersuchung der dynamischen Hydrathüllen ist schließlich die Dicke der intermizellaren Wasserschicht. Um diese zu erhalten werden unter Berücksichtigung der Einwaagen und Dichten die Volumenbrüche Φ_{CEDAB} des CEDAB und $\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$ des Wassers bei der jeweiligen Konzentration ermittelt. Aus diesen

Tabelle 4.2: Übersicht über die ermittelten Mizellvolumina V_{Mizelle} , Aggregationszahlen Z und Mizelllängen L_{Mizelle} , sowie das Längenverhältnis p der stäbchenförmigen Mizellen im binären System CEDAB/Wasser. Der Durchmesser d_{Mizelle} der Mizellen entspricht der doppelten effektiven Moleküllänge L_{eff} von CEDAB und liegt daher konstant bei $d_{\text{Mizelle}} = 47,0 \text{ \AA}$.

ω_{CEDAB}	$V_{\text{Mizelle}} / 10^{-26} \text{ m}^3$	Z	$L_{\text{Mizelle}} / \text{ \AA}$	p
0,00037	5,45	88	47,0	1,00
0,0075	4,74	77	43,0	0,92
0,0131	5,77	94	48,9	1,04
0,0186	5,29	86	46,1	0,98
0,03	5,16	83	45,4	0,96
0,04	6,19	100	51,3	1,09
0,05	6,82	110	54,9	1,17
0,06	7,07	110	56,3	1,20
0,07	7,97	130	61,6	1,31
0,08	8,96	140	67,2	1,43
0,09	9,54	150	70,6	1,50
0,10	10,49	170	76,0	1,62
0,15	25,09	410	160,1	3,40
0,20	49,32	800	299,5	6,36
0,25	56,75	920	342,2	7,27
0,30	79,46	1300	472,9	10,1
0,31	81,97	1300	487,4	10,4

und dem zuvor ermittelten Mizellvolumen, lässt sich berechnen, welches Volumen V_w die eine einzelne Mizelle umgebende Wasserschicht einnimmt. Es gilt

$$V_w = \frac{\Phi_{\text{H}_2\text{O}}}{\Phi_{\text{CEDAB}}} V_{\text{Mizelle}} \cdot \quad (4.21)$$

Unter der Annahme, dass die Wasserschicht um die Mizellen herum eine einheitliche Dicke w aufweist, lässt sich nun analog zu den vorherigen geometrischen Betrachtungen ein weiterer überkappter Zylinder definieren, der die jeweilige Stäbchenmizelle und die sie umgebende Wasserschicht umfasst.

Dabei ist zu beachten, dass die Zylinderhöhe L_{Zylinder} identisch mit jener der „nackten“ Mizelle ist, während sich sowohl der Radius des Zylinders als auch jener der beiden überkappenden Halbkugeln für das Gesamtgebilde um die Wasserschichtdicke erhöhen und damit $(L_{\text{eff}} + w)$ betragen. Diese geometrischen Verhältnisse veranschaulicht die

linke Seite von Abbildung 4.18, die schematisch eine Stäbchenmizelle mitsamt ihrer umgebenden Wasserschicht zeigt. Das Volumen dieses Gesamtgebildes ergibt sich aus der Summe der Volumina von Mizelle und umgebender Wasserschicht, es gilt analog zu Gleichung 4.17

$$V_{\text{Mizelle}} + V_w = \pi L_{\text{Zylinder}} (L_{\text{eff}} + w)^2 + \frac{4}{3} \pi (L_{\text{eff}} + w)^3 \quad (4.22)$$

Beziehungswise nach einfacher Umformung:

$$\frac{4}{3} \pi (L_{\text{eff}} + w)^3 + \pi L_{\text{Zylinder}} (L_{\text{eff}} + w)^2 - V_{\text{Mizelle}} - V_w = 0 \quad (4.23)$$

Da alle weiteren Größen bereits bestimmt wurden, lässt sich die Wasserschichtdicke w nun durch numerisches Lösen von Gleichung 4.23 ermitteln. Die Dicke und das Volumen der Wasserschichten werden auf der rechten Seite von Abbildung 4.18 konzentrationsabhängig aufgetragen und in Tabelle 4.3 gemeinsam mit den jeweils zugehörigen Volumenbrüchen Φ_{CEDAB} und $\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$ zusammengefasst.

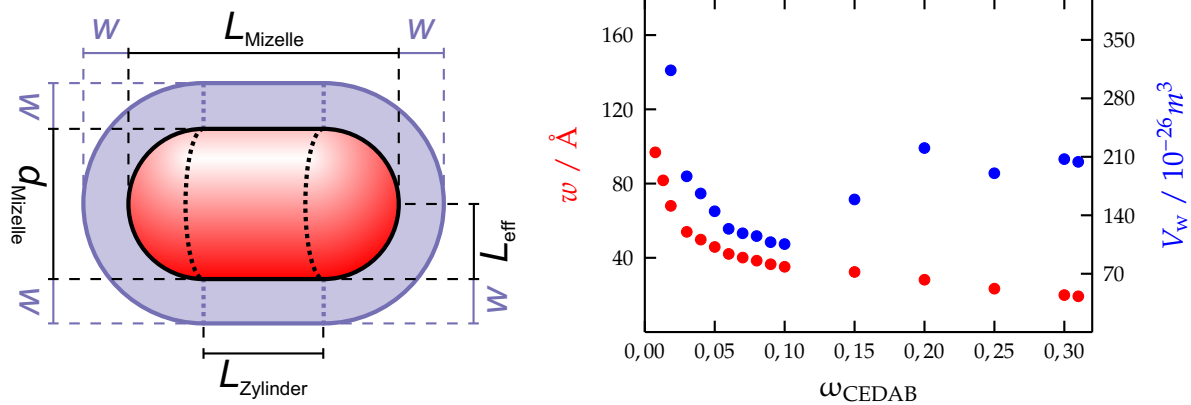


Abbildung 4.18: Links: Schematische Darstellung einer stäbchenförmigen Mizelle und der diese umgebenden Wasserschicht. Eingezeichnet sind die mizellaren Dimensionen, die für die Bestimmung der Wasserschichtdicke relevant sind. Dies sind Länge L_{Mizelle} und Durchmesser d_{Mizelle} der Mizelle, die dem Mizellradius entsprechende effektive Moleküllänge L_{eff} des CEDAB, sowie die Länge L_{Zylinder} des zylindrischen Mittelteils der Mizelle und die Wasserschichtdicke w . Rechts: Konzentrationsabhängige Dicke w (rot) und Volumen V_w (blau) der die Mizellen umgebenden Wasserschicht. Während die Dicke der Wasserschichten mit steigendem Massenanteil ω_{CEDAB} kontinuierlich abnimmt, erreicht das Volumen im Bereich von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,1$ ein Minimum und beginnt anschließend wieder anzusteigen.

Tabelle 4.3: Übersicht über die aus den Messdaten ermittelten Werte für das Volumen V_w und die Dicke w der jede Mizelle umgebenden Wasserschicht im binären System CEDAB/Wasser. Zusätzlich sind die Volumenbrüche Φ_{CEDAB} des CEDAB und $\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$ des Wassers aufgelistet, die für die Berechnung von V_w aus den jeweiligen Mizellvolumina benötigt werden.

ω_{CEDAB}	Φ_{CEDAB}	$\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$	$V_w / 10^{-26} \text{ m}^3$	$w / \text{Å}$
0,00037	0,00035	0,99965	15620	311
0,0075	0,00672	0,99328	700,7	96,8
0,0131	0,0117	0,9883	486,8	81,7
0,0186	0,0166	0,9834	312,8	68,0
0,03	0,0269	0,9731	186,6	54,0
0,04	0,0359	0,9641	166,2	49,8
0,05	0,0450	0,9550	144,9	45,8
0,06	0,0540	0,9460	123,8	42,1
0,07	0,0630	0,9370	118,5	40,1
0,08	0,0722	0,9278	115,2	38,5
0,09	0,0813	0,9187	107,9	36,5
0,10	0,0904	0,9096	105,6	35,2
0,15	0,136	0,864	159,0	32,4
0,20	0,183	0,817	220,6	28,2
0,25	0,230	0,770	190,4	23,4
0,30	0,277	0,723	207,4	19,9
0,31	0,287	0,713	204,1	19,3

Während die Dicke w der intermizellaren Wasserschichten mit steigender CEDAB-Konzentration immer weiter abnimmt, durchläuft das Volumen V_w im Bereich von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,1$ ein Minimum und beginnt anschließend erneut anzusteigen. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass sich das konzentrationsabhängige Schrumpfen der Wasserschichtdicke verlangsamt, die Länge der Mizellen jedoch immer weiter anwächst. Dies geht mit einer abnehmenden Anzahl an Mizellen in der Lösung einher, welche ihrerseits hingegen immer länger werden. Da bei diesen Betrachtungen jeder Mizelle eine eigene Wasserschicht zugeordnet wird, ist der Abstand zwischen zwei Mizellen stets doppelt so groß wie die angegebene Wasserschichtdicke w . Zudem sollte nicht außer Acht gelassen werden, dass es sich bei mizellaren Lösungen um hochdynamische Systeme handelt und die einzelnen Mizellen im realen Fall ständigen Fluktuationen unterworfen sind. Die Daten vermitteln somit zwar einen guten Eindruck vom Aufbau der Lösungen, stellen aber zeitlich und über das gesamte Probenvolumen hinweg gemittelte Werte dar.

4.3 Bestimmung der mizellaren Dimensionen im CEDAB/Wasser-System

Um einen Eindruck von den Größenverhältnissen in einer mizellaren Lösung zu bekommen, wird abschließend auf Basis der erhaltenen Messdaten exemplarisch eine maßstabsgetreue Skizze angefertigt. Abbildung 4.19 zeigt den Längsschnitt durch eine Stäbchenmizelle und die diese umgebende Wasserschicht bei einem Massenanteil von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,15$. Aus der Länge $L_{\text{Mizelle}} = 160,1 \text{ \AA}$ und dem Durchmesser $d_{\text{Mizelle}} = 47,0 \text{ \AA}$ der Mizelle resultiert ein Längenverhältnis von $p = 3,4$. Die Dicke der Wasserschicht liegt bei $w = 32,4 \text{ \AA}$, während der Abstand zwischen zwei Mizellen dem Doppelten dieses Wertes entspricht ($2w = 64,8 \text{ \AA}$). Die Wasserschicht besteht teilweise aus dem in der die Mizelle umgebenden Hydrathülle gebundenen und teilweise aus freiem Wasser. Einen Einblick in die Mengenverhältnisse zwischen den in diesen beiden unterschiedlichen Zuständen befindlichen Fraktionen des Lösungsmittels liefern die in Abschnitt 4.6 beschriebenen Untersuchungen des CEDAB/Wasser-Systems mittels ATR-Ferninfrarot-Spektroskopie.

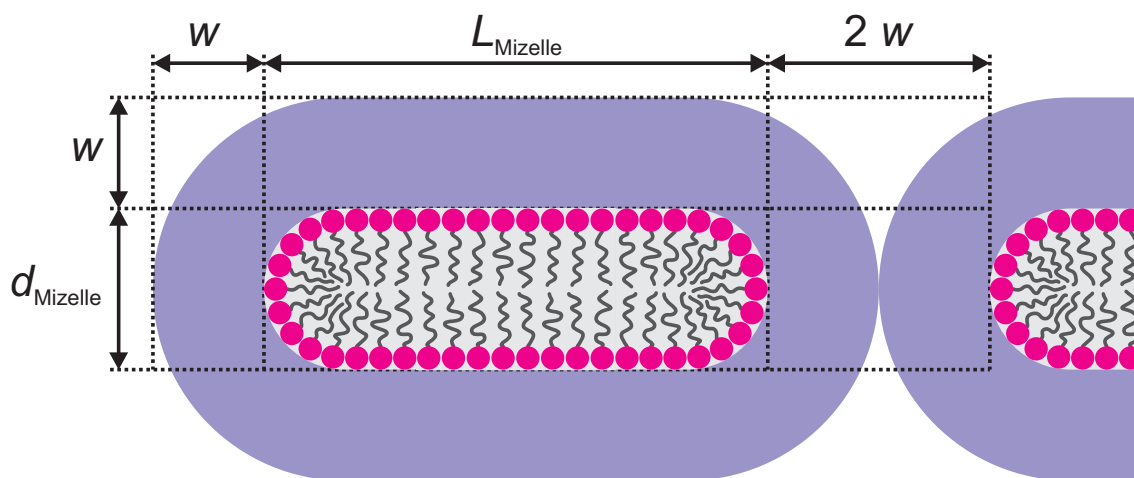


Abbildung 4.19: Maßstabsgetreue Skizze des Längsschnitts durch eine für wässrige CEDAB-Lösungen mit einem Massenanteil $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,15$ typische Mizelle mit der diese umgebenden Wasserschicht (blau). Während sich aus der Länge $L_{\text{Mizelle}} = 160,1 \text{ \AA}$ und dem Durchmesser $d_{\text{Mizelle}} = 47,0 \text{ \AA}$ der Mizelle ein Längenverhältnis von $p = 3,4$ ergibt, beträgt die Dicke der Wasserschicht $w = 32,4 \text{ \AA}$. Da in diesem Modell jeder Mizelle eine eigene Wasserschicht zugeordnet wird, beträgt der Abstand zwischen zwei Mizellen $2w = 64,8 \text{ \AA}$.

4.4 Methodenentwicklung für die ATR-Messungen

Bevor mit den Untersuchungen der dynamischen Hydrathüllen von CEDAB begonnen werden kann, muss zunächst eine Mess- und Analysemethode für die verwendete ATR-Ferninfrarot-Spektroskopie entwickelt werden. Dies erfolgt analog zu den von Heyden *et al.* in Transmission durchgeführten Messungen [25] anhand wässriger Glucose-Lösungen. Von den Glucose-Lösungen wurden gemäß der Angaben in Abschnitt 3.5.3 ATR-Ferninfrarot-Spektren aufgenommen. Indem die gemessenen Intensitäten I durch die mit der leeren ATR-Einheit gemessenen Intensitäten I_0 geteilt werden, ergeben sich die Transmissionsspektren, die Abbildung 4.20 für ausgewählte Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen zeigt.

Die Spektren der verschiedenen Glucose-Lösungen gleichen jenem des reinen Wassers (hellblaue Kurve) und weisen dessen charakteristisches Maximum oberhalb von 250 cm^{-1} auf, welches aus einer gehinderten Translationsbewegung [25] resultiert (vgl. Abschnitt 3.5.1).

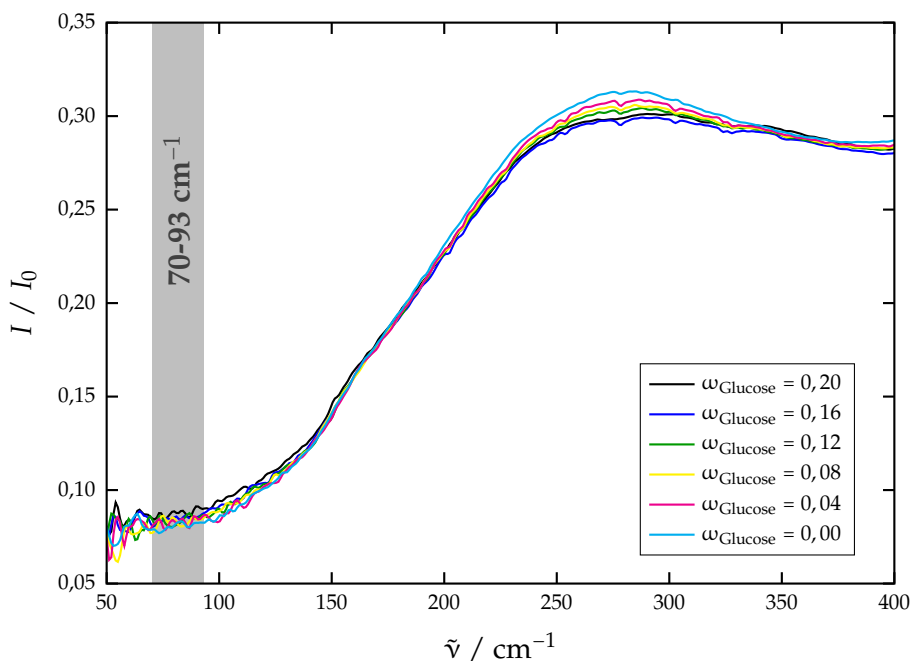


Abbildung 4.20: Exemplarische ATR-Ferninfrarotspektren wässriger Glucose-Lösungen bei unterschiedlichen Massenanteilen ω_{Glucose} . Aufgetragen wurde die Transmission als Quotient der für die jeweilige Probe gemessenen Intensität I und der für die leere ATR-Einheit gemessenen Intensität I_0 . Die Spektren gleichen jenem des reinen Wassers, während die Transmission jedoch um das Maximum oberhalb von 250 cm^{-1} herum mit steigendem Massenanteil ω_{Glucose} abnimmt, nimmt sie im für die Untersuchung der dynamischen Hydrathüllen relevanten Bereich von $70-93\text{ cm}^{-1}$ zu.

Da die Ferninfrarot-Absorption der Glucose um ein Vielfaches schwächer ist als jene des Wassers, ist ein deutlicher Anstieg der Transmission mit steigendem Massenanteil ω_{Glucose} zu erwarten. Stattdessen zeigt sich jedoch nur ein sehr schwacher Anstieg im für die weitere Auswertung wichtigen Bereich zwischen 70 cm^{-1} und 93 cm^{-1} , während im Bereich des Maximums sogar ein merklicher Rückgang der Transmission zu beobachten ist. Dies zeigt bereits den Einfluss der dynamischen Hydrathüllen, die eine stärkere Ferninfrarot-Absorption zeigen als das freie Wasser.

4.4.1 Eindringtiefe und effektive Schichtdicke

Um aus den Transmissionsspektren die Absorptionskoeffizienten zu erhalten, wird ein Zusammenhang zwischen den gemessenen Intensitäten und der Absorption benötigt. Für diesen lässt sich das Lambert-Beersche Gesetz anwenden [25]:

$$I = I_0 e^{-\alpha \cdot d_{\text{eff}}} . \quad (4.24)$$

Hierbei ist α der Absorptionskoeffizient bei der jeweiligen Konzentration und Wellenzahl, nach Umformung von Gleichung 4.24 gilt für diesen

$$\alpha = \frac{-\ln \frac{I}{I_0}}{d_{\text{eff}}} . \quad (4.25)$$

Die effektive Schichtdicke d_{eff} der Probe ist gemäß Gleichung 3.8 proportional zur Eindringtiefe d_p der evaneszenten Welle. Diese lässt sich mit Hilfe der in Abschnitt 4.2.5 konzentrationsabhängig bestimmten Brechungsindices n_2 der Glucose-Lösungen berechnen, wobei zu berücksichtigen ist, dass in der verwendeten ATR-Einheit ein Diamant-Kristall ($n_1 = 2,42$) bei einem Einfallswinkel von 45° zum Einsatz kam. Setzt man diese Werte in Gleichung 3.7 ein und drückt die Wellenlänge gemäß $\lambda = \tilde{\nu}^{-1}$ durch die Wellenzahl aus, so ergibt sich für die Eindringtiefe

$$d_p = \left[2 \pi n_1 \tilde{\nu} \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2} \right]^{-1} = \left[4,84 \pi \tilde{\nu} \sqrt{0,5 - \left(\frac{n_2}{2,42}\right)^2} \right]^{-1} . \quad (4.26)$$

Nach Gleichung 4.26 lässt sich die Eindringtiefe nun für alle untersuchten Glucose-Konzentrationen und Wellenzahlen berechnen. Abbildung 4.21 zeigt den konzentrationsabhängigen Verlauf für ausgewählte Wellenzahlen im für die Untersuchung der dynamischen Hydrathüllen relevanten Bereich um $\tilde{\nu} = 80 \text{ cm}^{-1}$. Aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen d_p und der Wellenlänge λ (bzw. der umgekehrten Proportionalität im Bezug auf die Wellenzahl $\tilde{\nu}$) nimmt die Eindringtiefe von $21,2 \text{ }\mu\text{m}$ bei 70 cm^{-1} auf einen Wert von $16,5 \text{ }\mu\text{m}$ bei 90 cm^{-1} ab. Gleichzeitig ist ein nichtlinearer Anstieg von d_p mit dem Massenanteil der Glucose um etwa 4 % im Bereich zwischen $\omega_{\text{Glucose}} = 0,0$ und $\omega_{\text{Glucose}} = 0,2$ zu beobachten, der aus einer konzentrationsabhängigen Zunahme des Brechungsindex resultiert.

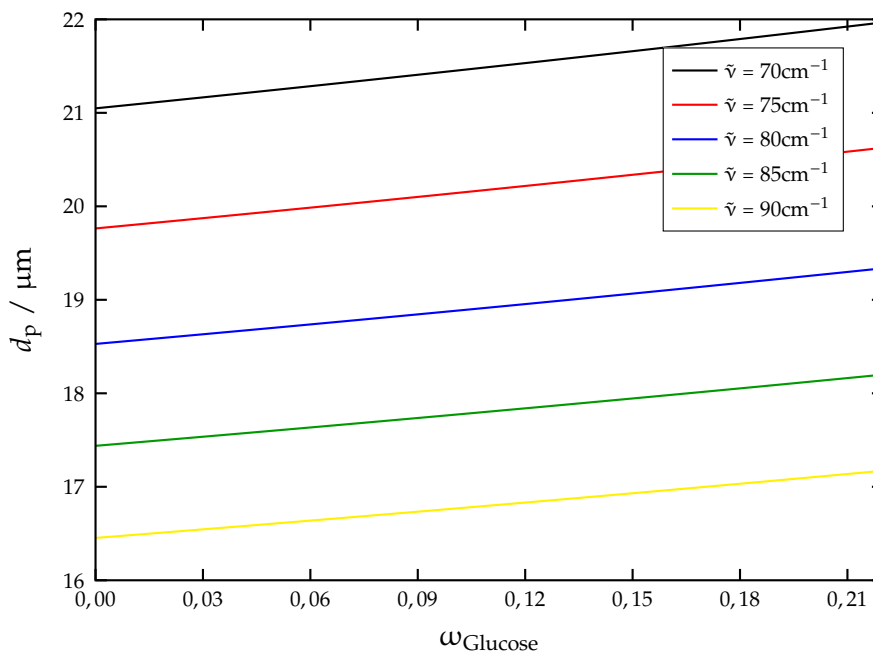


Abbildung 4.21: Exemplarische Eindringtiefen d_p der evaneszenten Welle bei ATR-Ferninfrarot-Messungen wässriger Glucose-Lösungen. Dargestellt ist der konzentrationsabhängige Verlauf für einige ausgewählte Wellenzahlen, wobei d_p aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit von Gleichung 3.7 für größere Wellenzahlen immer kleiner wird. Die Änderung des Brechungsindex n führt hingegen mit zunehmender Glucose-Konzentration zu einem Anstieg der Eindringtiefe.

Die aus den jeweiligen Intensitätswerten berechnete Extinktion wird nun durch die zugehörige Eindringtiefe geteilt. Damit der über den Wellenzahlenbereich von $70\text{-}93 \text{ cm}^{-1}$ gemittelte Absorptionskoeffizient das reinen Wassers jedoch mit dem von Heugen *et al.* ermittelten Wert von $\alpha_{\text{bulk}} = 420 \text{ cm}^{-1}$ übereinstimmt [24], muss das Ergebnis zusätzlich

durch einen Faktor A geteilt werden, der die Proportionalität zwischen d_p und d_{eff} beschreibt. Es gilt also

$$d_{\text{eff}} = A d_p . \quad (4.27)$$

Aus den Messungen des Glucose-Systems ergibt sich $A = 3,29$ – die effektive Schichtdicke ist also mehr als dreimal so groß wie die Eindringtiefe. Dieser Wert wirkt zunächst unerwartet hoch, eine genauere Betrachtung der ATR-Reflexionsgeometrie, wie sie in Abbildung 3.8 gezeigt ist, erlaubt jedoch eine Plausibilitätsabschätzung. So dringt die Ferninfrarot-Strahlung nicht senkrecht bis zu einer Tiefe von d_p in die Probe ein, sondern unter dem Einfallswinkel, der im Falle der verwendeten ATR-Einheit 45° beträgt. Dadurch wächst die bis zum Erreichen der Eindringtiefe zurückgelegte Strecke auf $\sqrt{2} \cdot d_p$ an, vor dem Verlassen der Probe muss die reflektierte Strahlung noch einmal eine identische Weglänge zurücklegen. Berücksichtigt man zudem, dass die Amplitude der evaneszenten Welle beim Erreichen der Eindringtiefe zwar auf das $(\frac{1}{e})$ -fache ihres Ausgangswerts abgeklungen ist, die Welle selbst jedoch noch weiter in die Probe einzudringen vermag, gilt für den Proportionalitätsfaktor

$$A \geq 2\sqrt{2} . \quad (4.28)$$

Damit erscheint der ermittelte Wert von $A = 3,29$, der um rund 15 % über dem geforderten Mindestwert von $2\sqrt{2} \approx 2,83$ liegt, plausibel. Die Berücksichtigung des Proportionalitätsfaktors ist für die Bestimmung der korrekten Absolutwerte der Absorptionskoeffizienten von Bedeutung. Für die Untersuchung der dynamischen Hydrathüllen und ihrer Ausdehnung hingegen werden die relativen Veränderungen der Absorption betrachtet, so dass ein eventueller Fehler von A keine Auswirkung auf die eigentlichen Ergebnisse hat.

4.4.2 Absorptionskoeffizienten

Mit Hilfe der effektiven Schichtdicke lassen sich nun die tatsächlichen Absorptionskoeffizienten berechnen. Anschließend wird für jede der untersuchten Lösungen der Mittelwert über die im Wellenzahlenbereich zwischen 70 cm^{-1} und 93 cm^{-1} erhaltenen Absorptionskoeffizienten gebildet und dieser in Abbildung 4.22 über dem jeweiligen

Massenanteil ω_{Glucose} aufgetragen. Der Verlauf der Datenpunkte lässt sich im untersuchten Bereich durch eine quadratische Gleichung annähern (durchgezogene grüne Linie), die für $\omega_{\text{Glucose}} = 0$ den Wert des Absorptionskoeffizienten reinen Wassers ($\alpha_{\text{bulk}} = 420 \text{ cm}^{-1}$) annimmt. Zusätzlich wurde der für ein aus Glucose und freiem Wasser bestehendes Zwei-Komponenten-System zu erwartende Verlauf (vgl. Abschnitt 4.1) gekennzeichnet (gestrichelte blaue Linie). Beide Kurven erreichen für $\omega_{\text{Glucose}} = 1$ den für die reine Glucose gemessenen Absorptionskoeffizienten von $\alpha_{\text{Glucose}} = 50,9 \text{ cm}^{-1}$. Als Vergleichswerte (graue offene Kreise und Linien) sind außerdem die bereits in Abbildung 4.1 gezeigten Daten dargestellt, die von Heyden *et al.* durch Ferninfrarot-Transmissionsmessungen an wässrigen Glucose-Lösungen erhalten wurden [25].

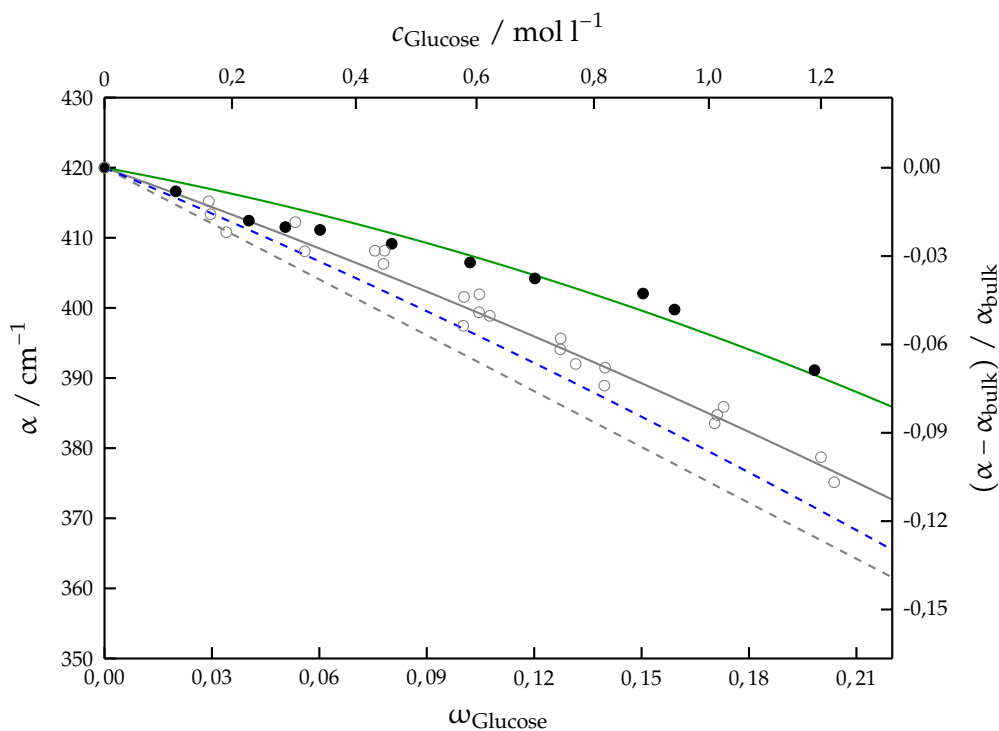


Abbildung 4.22: Konzentrationsabhängige Absorptionskoeffizienten α der wässrigen Glucose-Lösungen im Wellenzahlenbereich zwischen 70 cm^{-1} und 93 cm^{-1} . Die Messpunkte können durch eine quadratische Funktion angenähert werden (durchgezogene grüne Linie), die für $\omega_{\text{Glucose}} = 0$ den Wert des Absorptionskoeffizienten reinen Wassers annimmt ($\alpha_{\text{bulk}} = 420 \text{ cm}^{-1}$) und für $\omega_{\text{Glucose}} = 1$ dem Absorptionskoeffizienten der reinen Glucose entspricht ($\alpha_{\text{Glucose}} = 50,9 \text{ cm}^{-1}$). Die gestrichelte blaue Linie zeigt hingegen den für ein aus Glucose und freiem Wasser bestehendes Zwei-Komponenten-System zu erwartenden Verlauf an. In grau sind zudem die von Heyden *et al.* für das Glucose/Wasser-System ermittelten Werte dargestellt [25]. Da bei diesen die mit steigender Glucosekonzentration zunehmende Dichte der Lösungen nicht berücksichtigt wurde, weicht bereits der erwartete Verlauf für das Zwei-Komponenten-System (gestrichelte Linie) von den eigenen Daten ab. Dies und die um 2 K geringere Messtemperatur hat zur Folge, dass die Vergleichswerte (offene Kreise) um bis zu 4 % unter den eigenen Messwerten liegen.

Der qualitative Verlauf der eigenen Messdaten stimmt gut mit den Vergleichswerten überein. Jedoch fällt eine Abweichung der Absorptionskoeffizienten von bis zu 4 % auf, für die sich zwei maßgebliche Ursachen ausmachen lassen. Zum einen wurden die in [25] veröffentlichten Messungen bei einer Temperatur von $T = 20^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, während die eigenen Messungen bei $T = 22^{\circ}\text{C}$ erfolgten. Zum anderen wurde bei den Vergleichsmessungen die mit steigendem Glucosegehalt zunehmende Dichte der untersuchten Lösungen vernachlässigt, weshalb der von Heyden *et al.* für das Zwei-Komponenten-System berechnete Verlauf (graue gestrichelte Linie) einer Geraden entspricht. Der konzentrationsabhängige Dichteanstieg führt dazu, dass sich die Volumenanteile von Wasser und Glucose nicht linear mit der Konzentration ändern. Der Kurvenverlauf für das Zwei-Komponenten-System muss daher einer quadratischen Funktion entsprechen, wie sie die blaue gestrichelte Linie in Abbildung 4.22 zeigt.

Insgesamt zeigen die Messergebnisse, dass sich die ATR-Ferninfrarot-Spektroskopie gut für die Untersuchung von dynamischen Hydrathüllen in wässrigen Glucose-Lösungen eignet und im Wesentlichen dieselben Ergebnisse liefert wie die Messungen der Havenith-Gruppe. Daher kann das Messverfahren und die hier gezeigte Auswertungsmethode nun auch bei der Untersuchung des CEDAB-Systems zum Einsatz gebracht werden.

4.5 Dynamische Hydrathüllen im C8Gluco-System

Als erstes Amphiphilsystem wurden wässrige Lösungen des nicht-ionischen Tensids n-Octyl- β -D-Glucopyranosid (C8Gluco) mittels ATR-Ferninfrarot-Spektroskopie untersucht. Der polare Teil der Tensid-Moleküle besteht aus einer Glucopyranosid-Gruppe, so dass hier ein ähnlicher Einfluss auf das die Mizelle umgebende Hydratwasser zu erwarten ist wie im Falle der in Abschnitt 4.4 untersuchten Glucose-Lösungen. Gleichzeitig handelt es sich bei den Molekülen mit ihrem apolaren n-Octyl-Rest jedoch um Amphiphile, die in wässriger Lösung Mizellen bilden, welche um ein Vielfaches größer sind als die einzeln solvatisierten Glucose-Moleküle. Da in wässrigen C8Gluco-Lösungen erst oberhalb von $\omega_{\text{C8Gluco}} = 0,6$ eine flüssigkristalline Phase auftritt, ist ein wesentlich breiterer Konzentrationsbereich für die Messungen zugänglich, jedoch bildet das System keine nematische Phase und der Übergang erfolgt direkt von der isotropen in die hochviskose lyotrop-hexagonale Phase. Messungen im flüssigkristallinen Bereich sind daher mit dem zur Verfügung stehenden Messaufbau nicht möglich.

Gemäß der Angaben in Abschnitt 3.5.3 wurden ATR-Ferninfrarot-Spektren der wässrigen C8Gluco-Lösungen aufgenommen. Indem die für die jeweilige Probe gemessenen Intensitäten I durch die mit der leeren ATR-Einheit gemessenen Intensitäten I_0 geteilt werden, ergeben sich die Transmissionsspektren, von denen einige ausgewählte in Abbildung 4.23 dargestellt sind. Auch hier gleichen die Spektren jenem des reinen Wassers (hellblaue Kurve) mit dem charakteristischen Maximum knapp oberhalb von 250 cm^{-1} . Bei höheren Amphiphilkonzentrationen treten zwei zusätzliche Maxima im Bereich von 300 cm^{-1} und 350 cm^{-1} auf, die dem Einfluss des Solvats zuzuordnen sind. Unterhalb von 250 cm^{-1} ist hingegen eine Zunahme der Transmission mit steigender C8Gluco-Konzentration zu beobachten, ohne dass sich weitere Absorptionsbanden herausbilden. Es fällt auf, dass der konzentrationsabhängige Transmissionsanstieg im Bereich niedriger Massenanteile wesentlich geringer ausfällt als bei höheren Massenanteilen. Ein direkter Vergleich der Spektren zeigt darüber hinaus, dass die Transmission für das C8Gluco-System deutlicher ansteigt als im Falle des Glucose-Systems (vgl. Abbildung 4.20).

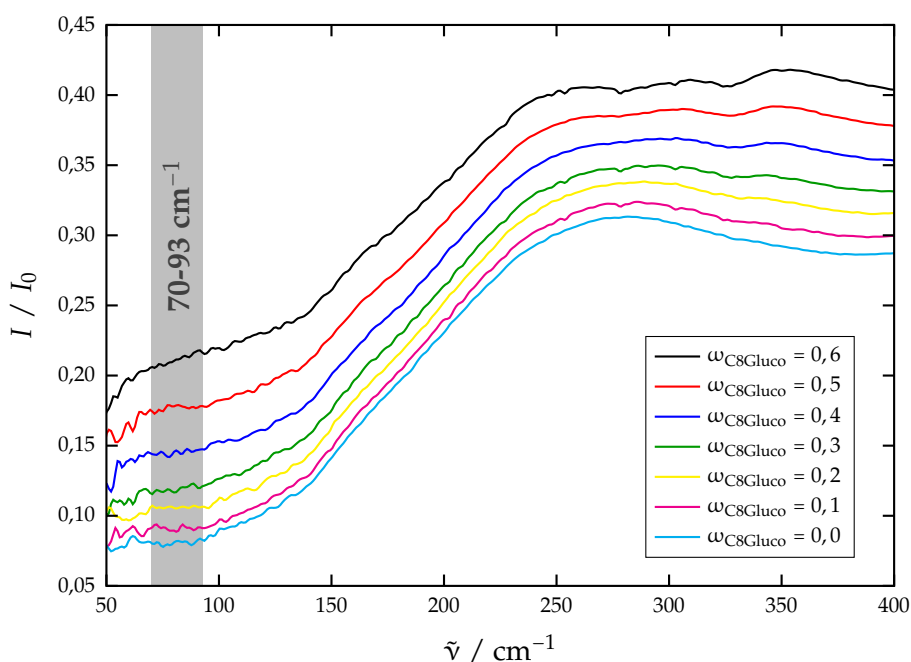


Abbildung 4.23: Exemplarische ATR-Ferninfrarotspektren wässriger C8Gluco-Lösungen. Aufgetragen wurde die Transmission als Quotient der für die jeweilige Probe gemessenen Intensität I und der für die leere ATR-Einheit gemessenen Intensität I_0 . Alle Spektren gleichen jenem des reinen Wassers mit seinem charakteristischen Maximum oberhalb von 250 cm^{-1} , wobei die Transmission mit steigendem Massenanteil ω_{C8Gluco} deutlich zunimmt. Die Untersuchung der dynamischen Hydrathüllen erfolgte im markierten Bereich von $70\text{-}93 \text{ cm}^{-1}$.

Wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben, werden für die C8Gluco-Proben die jeweiligen Eindringtiefen nach Gleichung 4.26 berechnet. Die ermittelten Werte entsprechen qualitativ der Darstellung in Abbildung 4.21, wobei aufgrund der geringeren Zunahme des Brechungsindex n_2 auch der konzentrationsabhängige Anstieg etwas schwächer ausfällt. Der ermittelte Proportionalitätsfaktor von $A = 3,29$ stimmt genau mit dem im Rahmen der Messungen am Glucose-System erhaltenen Wert überein. Nun können wiederum gemäß Gleichung 4.25 die Absorptionskoeffizienten berechnet und der jeweilige Mittelwert für den Wellenzahlenbereich zwischen 70 cm^{-1} und 93 cm^{-1} gebildet werden. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 4.24 konzentrationsabhängig aufgetragen. Auch hier entspricht die gestrichelte blaue Linie dem für ein Zwei-Komponenten-System zu erwartenden Verlauf, das in diesem Fall aus C8Gluco und freiem Wasser besteht (vgl. Abschnitt 4.1). Die Abweichung von der Linearität ist bei dieser merklich geringer als im Falle des Glucose-Systems, da die Dichte der Lösungen weniger stark mit der C8Gluco-Konzentration ansteigt (vgl. Abschnitt 4.2.4).

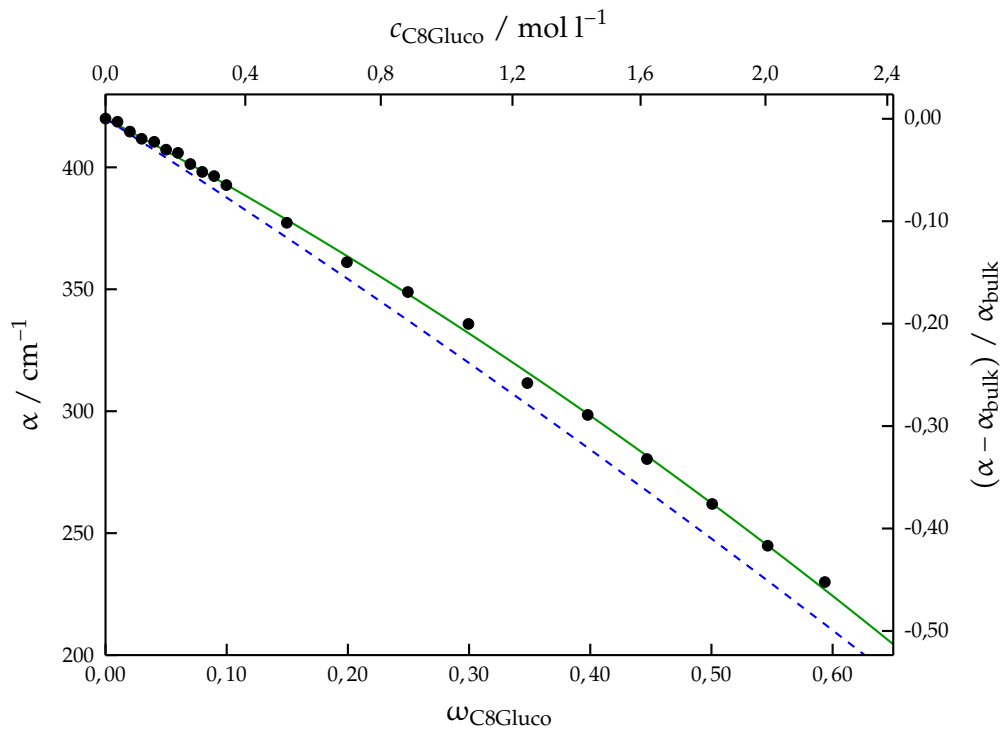


Abbildung 4.24: Konzentrationsabhängige Absorptionskoeffizienten α der wässrigen C8Glucos-Lösungen im Wellenzahlenbereich zwischen 70 cm^{-1} und 93 cm^{-1} . Die gestrichelte blaue Linie zeigt den für ein aus C8Glucos und freiem Wasser bestehendes Zwei-Komponenten-System zu erwartenden Verlauf an, von dem die gemessenen Werte mit steigender Konzentration immer deutlicher abweichen.

Abbildung 4.24 zeigt, dass die gemessenen Absorptionskoeffizienten über den für das Zwei-Komponenten-System berechneten Werten liegen, die Abweichung fällt jedoch merklich schwächer aus als im Falle des Glucose-Systems (vgl. Abbildung 4.22). Im Verlauf der Werte lassen sich keine eindeutigen Knickpunkte, wie sie nach den Ausführungen in Abschnitt 4.1 erwartet werden, erkennen. Im Rahmen der Fehlertoleranz scheinen die Absorptionskoeffizienten für den untersuchten Bereich der in Abbildung 4.24 als grüne Linie dargestellten quadratischen Funktion zu folgen. Daher lässt sich auf Basis der vorliegenden Messwerte nicht erkennen, ab welchem Punkt die Werte dem für ein aus dem Amphiphil und Hydratwasser bestehendes Zwei-Komponenten-System erwarteten Verlauf folgen und eine Bestimmung des Absorptionskoeffizienten für das Hydratwasser ist nicht möglich. Da die Abweichung der Absorptionskoeffizienten vom für das aus dem Amphiphil und freiem Wasser bestehende Zwei-Komponenten-System erwarteten Verlauf geringer ausfällt als bei den Glucose-Lösungen, ist davon auszugehen, dass der Absorptionskoeffizient für das Hydratwasser zwischen dem von

Heyden *et al.* für das Glucose-System bestimmten Wert von $\alpha_{\text{shell}} = 437,1 \text{ cm}^{-1}$ [25] und dem Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\text{bulk}} = 420 \text{ cm}^{-1}$ des freien Wassers liegt. Eine genauere Bestimmung ist jedoch nicht möglich, weshalb auch keine Berechnung der Volumenanteile von Hydratwasser und freiem Wasser erfolgen kann, auf deren Grundlage der Radius der dynamischen Hydrathüllen bestimmt werden könnte.

4.6 Dynamische Hydrathüllen im CEDAB-System

Nachdem eine quantitative Untersuchung der dynamischen Hydrathüllen im C8Gluco-System nicht möglich war, kamen als zweites tensidisches System binäre Mischungen von Cetylthyltrimethylammoniumbromid (CEDAB) und Wasser zum Einsatz. Von diesen wurden ATR-Ferninfrarot-Spektren gemäß der Angaben in Abschnitt 3.5.3 aufgenommen. Abbildung 4.20 zeigt für ausgewählte Lösungen mit unterschiedlicher CEDAB-Konzentration die Transmissionsspektren, die erhalten werden, indem die für die jeweilige Probe gemessenen Intensitäten I durch die mit der leeren ATR-Einheit gemessenen Intensitäten I_0 geteilt werden. Erneut gleichen alle Spektren jenem des reinen Wassers (hellblaue Kurve) mit dem charakteristischen Maximum oberhalb von $\tilde{\nu} = 250 \text{ cm}^{-1}$. Für die CEDAB-Lösungen ist jedoch im gesamten Spektralbereich eine deutliche Zunahme der Transmission mit steigender Amphiphilkonzentration zu beobachten. Diese ist dabei im untersuchten Konzentrationsbereich bis $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,3$ merklich größer als im Falle der Glucose und der C8Gluco-Lösungen.

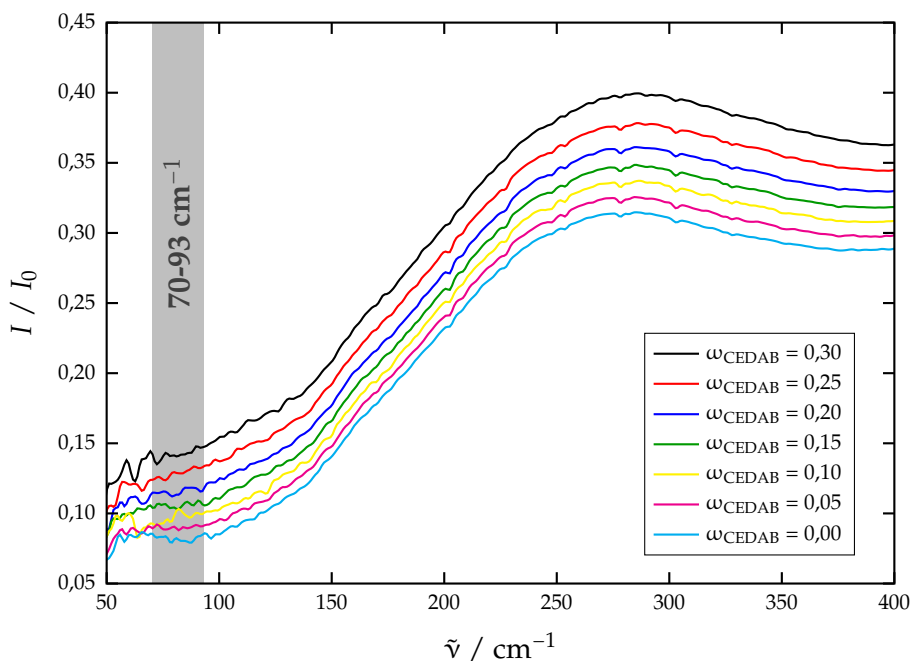


Abbildung 4.25: Exemplarische ATR-Ferninfrarotspektren wässriger CEDAB-Lösungen bei unterschiedlichen Konzentrationen. Aufgetragen wurde die Transmission als Quotient der für die jeweilige Probe gemessenen Intensität I und der für die leere ATR-Einheit gemessenen Intensität I_0 . Alle Spektren gleichen jenem des reinen Wassers mit seinem charakteristischen Maximum oberhalb von 250 cm^{-1} , wobei die Transmission mit steigendem Massenanteil ω_{CEDAB} deutlich zunimmt. Die Untersuchung der dynamischen Hydrathüllen erfolgte im markierten Bereich zwischen 70 cm^{-1} und 93 cm^{-1} .

Die Eindringtiefen der jeweiligen Proben werden nach Gleichung 4.26 berechnet (vgl. Abschnitt 4.4.1). Die ermittelten Werte entsprechen qualitativ der Darstellung in Abbildung 4.21, wobei aufgrund der geringfügig größeren Zunahme des Brechungsindex n_2 auch die Eindringtiefe d_p geringfügig stärker mit der Konzentration ansteigt. Der Proportionalitätsfaktor ergibt sich zu $A = 3,27$ und weicht damit nur minimal von dem im Rahmen der Glucose-Messungen ermittelten ab. Dies zeigt, dass die beiden zu unterschiedlichen Zeitpunkten gemessenen Spektren für das reine Wasser, auf denen die Berechnung von A jeweils basiert, gut übereinstimmen. Gemäß Gleichung 4.25 wurden anschließend die Absorptionskoeffizienten berechnet und deren Mittelwerte für den Wellenzahlenbereich zwischen 70 cm^{-1} und 93 cm^{-1} gebildet. In Abbildung 4.26 sind diese Werte konzentrationsabhängig aufgetragen.

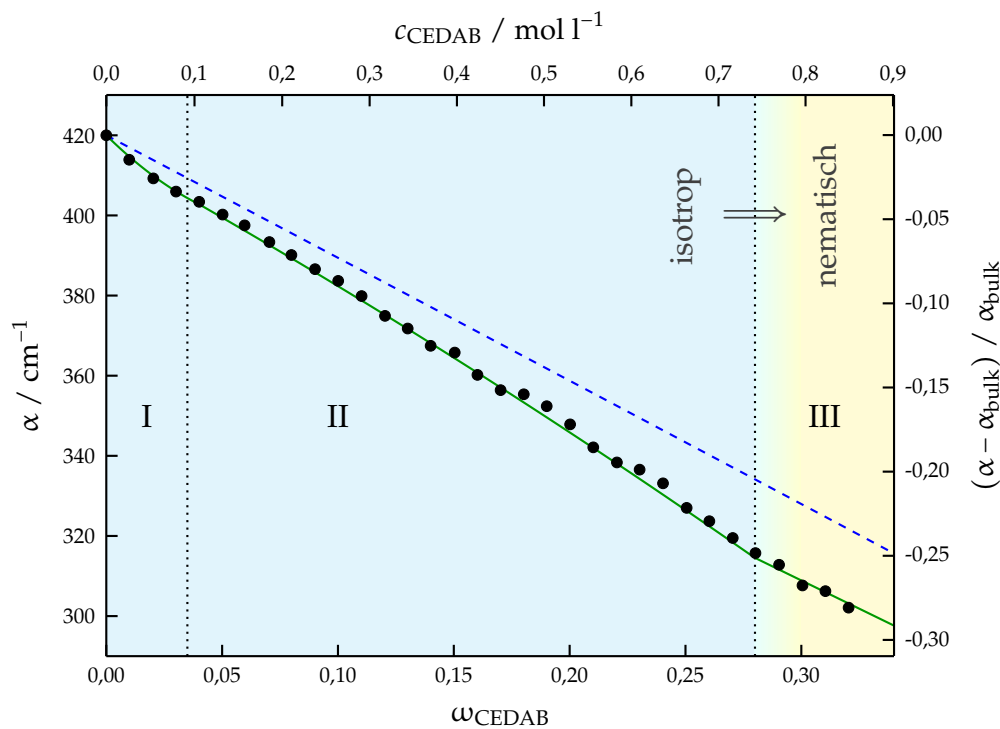


Abbildung 4.26: Konzentrationsabhängige Absorptionskoeffizienten α der wässrigen CEDAB-Lösungen im Wellenzahlenbereich zwischen 70 cm^{-1} und 93 cm^{-1} . Die gestrichelte blaue Linie zeigt den für ein aus CEDAB und freiem Wasser bestehendes Zwei-Komponenten-System zu erwartenden Verlauf an, von dem die gemessenen Werte deutlich abweichen. Deutlich sind die beiden Knickpunkte zu erkennen, die das Diagramm in drei Bereiche unterteilen und deren Zustandekommen in Abschnitt 4.1 erläutert wird. Bis zu einem Massenanteilen von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,035$ nimmt der gemessene Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit des Massenanteils von CEDAB besonders deutlich ab (I). Im Bereich zwischen $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,035$ und $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ verlangsamt sich die Abnahme des Absorptionskoeffizienten erstmals (II), bevor die Werte oberhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ einem linearen Verlauf folgen, der (III) die blaue gestrichelte Linie bei $\omega_{\text{CEDAB}} = 1$ im Absorptionskoeffizienten des reinen CEDAB trifft.

Zusätzlich wurde der für ein aus CEDAB und freiem Wasser bestehendes Zwei-Komponenten-System zu erwartende Verlauf (vgl. Abschnitt 4.1) als gestrichelte blaue Linie eingezeichnet. Deren Verlauf wird korrekterweise durch eine quadratische Gleichung beschrieben, da die Dichte der Lösungen mit der CEDAB-Konzentration noch langsamer ansteigt als im Falle des C8Glucos (vgl. Abschnitt 4.2.4), ist die Abweichung von der Linearität vernachlässigbar gering.

Es zeigt sich, dass – anders als bei den Untersuchungen des Glucose-Systems in Abschnitt 4.4 und des C8Glucos-Systems in Abschnitt 4.5 – die Abweichung der gemessenen Absorptionskoeffizienten von den für das Zwei-Komponenten-System berechneten Werten negativ ist. Das bedeutet, dass für wässrige Lösungen von CEDAB der Absorptionskoeffizient α_{shell} des in den dynamischen Hydrathüllen gebundenen Wassers kleiner sein muss als jener des freien Wassers α_{bulk} . Sieht man einmal davon ab, dass die Abnahme des Absorptionskoeffizienten dadurch bei niedrigen Konzentrationen besonders deutlich ausfällt und sich zu höheren Konzentrationen hin verlangsamt, passt der Werteverlauf gut zu dem in Abschnitt 4.1 diskutierten Modell. Anhand der beiden deutlich erkennbaren Knickpunkte lassen sich drei Bereiche des Diagramms unterscheiden, die im Folgenden ausführlicher beschrieben werden.

Bei besonders geringen Massenanteilen ω_{CEDAB} nimmt der Absorptionskoeffizient besonders deutlich ab (Bereich I in Abbildung 4.26), oberhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,035$ verlangsamt sich die Abnahme hingegen merklich (Bereich II in Abbildung 4.26). Dieser erste Knickpunkt deckt sich mit der in Abschnitt 4.3 beobachteten Grenzkonzentration für den Übergang von kugelförmigen hin zu stäbchenförmigen Mizellen. Die Veränderung der Mizellgeometrie hat hier deutliche Auswirkungen auf die Menge an Wasser, die in den dynamischen Hydrathüllen gebunden wird, und beeinflusst damit maßgeblich den Verlauf der gemessenen Werte. Führt eine Erhöhung der CEDAB-Konzentration zur Bildung neuer Kugelmizellen, steigt der Anteil der Hydrathüllen am Gesamtvolumen in stärkerem Maße an als wenn neu hinzukommende CEDAB-Moleküle in bereits bestehende Mizellen eingebaut werden, deren Form sich dadurch hin zu immer länger werdenden Stäbchen ändert.

Bei einem Massenanteil von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ – und damit bereits vor dem Übergang in die lyotrop-nematische Phase – verlangsamt sich die konzentrationsabhängige Abnahme von α abermals. Dies zeigt, dass nun sämtliches in der Lösung vorhandene Wasser in den Hydrathüllen gebunden ist. Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben und in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt, folgen die Absorptionskoeffizienten von hier an dem Verlauf, der für ein aus CEDAB und Hydratwasser bestehendes Zwei-Komponenten-System zu erwarten ist (Bereich III in Abbildung 4.26). Analog zu Gleichung 4.1 gilt für diesen

$$\alpha_{\text{gesamt}} = \Phi_{\text{CEDAB}}(\omega) \alpha_{\text{CEDAB}} + [1 - \Phi_{\text{CEDAB}}(\omega)] \alpha_{\text{shell}}, \quad (4.29)$$

was sich zu

$$\alpha_{\text{gesamt}} = \alpha_{\text{shell}} - \Phi_{\text{CEDAB}}(\omega) [\alpha_{\text{shell}} - \alpha_{\text{CEDAB}}] \quad (4.30)$$

umformen lässt. Für das Volumen des CEDAB und das Gesamtvolumen gilt

$$V_{\text{CEDAB}} = \frac{m_{\text{CEDAB}}}{\rho_{\text{CEDAB}}}, \text{ bzw.} \quad (4.31)$$

$$V_{\text{gesamt}} = \frac{m_{\text{gesamt}}}{\rho(\omega)}. \quad (4.32)$$

m_{gesamt} ist die Gesamtmasse der untersuchten Probe. Die Masse m_{CEDAB} des in der Probe enthaltenen CEDAB entspricht ihrem Anteil an der Gesamtmasse der Probe ($m_{\text{CEDAB}} = \omega_{\text{CEDAB}} \cdot m_{\text{gesamt}}$). Die Dichte der Probe $\rho(\omega)$ entspricht der in Abschnitt 4.2.4 ermittelten Regressionsgeraden, während sich die Dichte des CEDAB durch Extrapolation mittels Gleichung 4.5 zu $\rho_{\text{CEDAB}} = 1,014 \text{ g cm}^{-3}$ ergibt. Für das reine CEDAB wurde ein Absorptionskoeffizient von $\alpha_{\text{CEDAB}} = 109,8 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung 4.30 und Ausmultiplizieren ergibt sich

$$\alpha_{\text{gesamt}} = \alpha_{\text{shell}} - (0,0158 \omega^2 + 0,984 \omega) \cdot (\alpha_{\text{shell}} - 109,8 \text{ cm}^{-1}). \quad (4.33)$$

Der Absorptionskoeffizient α_{shell} des Hydratwassers kann nun durch eine Annäherung von Gleichung 4.33 an die oberhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ gemessenen Absorptionskoeffizienten erhalten werden und beträgt $\alpha_{\text{shell}} = 393,0 \text{ cm}^{-1}$, was um rund 6,5% unter dem Wert des freien Wassers liegt. Die gestrichelte rote Linie in Abbildung 4.27 zeigt den hypo-

thetischen Verlauf der Absorptionskoeffizienten für ein aus Hydratwasser und CEDAB bestehendes Zwei-Komponenten-System. Wie bereits im Falle des Verlaufs für ein aus freiem Wasser und CEDAB bestehendes Zwei-Komponenten-System fällt auch hier die Abweichung von der Linearität vernachlässigbar gering aus (der Koeffizient des quadratischen Terms ist um mehr als dreieinhalb Größenordnungen kleiner als der des linearen Terms). Die beiden für die Zwei-Komponenten-Systeme berechneten Kurven treffen sich für $\omega_{\text{CEDAB}} = 1$ im Absorptionskoeffizienten des reinen CEDAB.

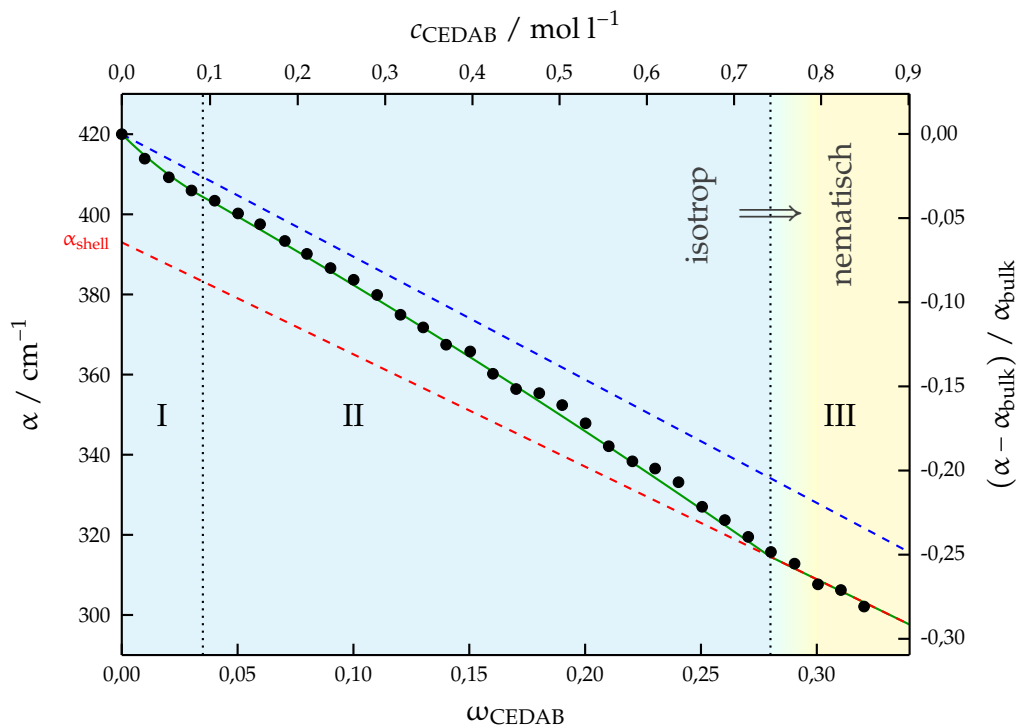


Abbildung 4.27: Bestimmung des Absorptionskoeffizienten α_{shell} für das Hydratwasser im CEDAB-System. Oberhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ ist praktisch das gesamte Lösungsmittel in den Hydrathüllen gebunden. Die gemessenen Absorptionskoeffizienten folgen nun dem Verlauf der gestrichelten roten Linie, welche einem Zwei-Komponenten System entspricht, das aus CEDAB und Hydratwasser besteht (III). Bei $\omega_{\text{CEDAB}} = 1$ trifft sie auf die gestrichelte blaue Linie, welche den Verlauf eines aus CEDAB und freiem Wasser bestehenden Zwei-Komponenten-Systems beschreibt, im für das reine CEDAB ermittelten Absorptionskoeffizienten von $\alpha_{\text{CEDAB}} = 109,8 \text{ cm}^{-1}$. Für $\omega_{\text{CEDAB}} = 0$ nimmt die gestrichelte rote Linie hingegen einen Wert von $393,0 \text{ cm}^{-1}$ an, der dem Absorptionskoeffizienten α_{shell} des Hydratwassers entspricht.

Mit dem Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\text{bulk}} = 420,0 \text{ cm}^{-1}$ des freien Wassers und dem Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\text{shell}} = 393,0 \text{ cm}^{-1}$ des Hydratwassers, sowie dem Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\text{CEDAB}} = 109,8 \text{ cm}^{-1}$ des reinen CEDAB kann der Verlauf der für die Probe gemessenen Absorptionskoeffizienten α_{gesamt} nun nach dem Drei-Komponenten-System

gemäß Gleichung 4.2 betrachtet werden. Durch Umformung ergibt sich aus dieser der Volumenbruch des Hydratwassers zu

$$\Phi_{\text{shell}} = \frac{(\alpha_{\text{gesamt}} - \alpha_{\text{bulk}}) + \Phi_{\text{CEDAB}} (\alpha_{\text{buld}} - \alpha_{\text{CEDAB}})}{\alpha_{\text{shell}} - \alpha_{\text{bulk}}}. \quad (4.34)$$

Da der Volumenbruch des CEDAB für die untersuchten Proben über die jeweiligen Einwaagen und Dichten zugänglich ist, lassen sich nun auch die zugehörigen Volumenbrüche für das Hydratwasser berechnen. Das verbleibende Volumen besteht nach dem Dreikomponenten-Modell aus freiem Wasser, womit für dessen jeweiligen Volumenbruch

$$\Phi_{\text{bulk}} = 1 - \Phi_{\text{shell}} - \Phi_{\text{CEDAB}} \quad (4.35)$$

gilt. Mit diesen Volumenbrüchen und den in Abschnitt 4.3 bestimmten Mizelldimensionen des CEDAB-Systems kann nun die Ausdehnung der Hydrathülle untersucht werden. Die Vorgehensweise ist dabei analog zur Bestimmung der Wasserschichtdicken in Abschnitt 4.3.2.

Zunächst wird anhand der mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmten Mizellvolumina V_{Mizelle} das Volumen V_s der die einzelnen Mizellen umgebenden Hydrathüllen berechnet. Es gilt

$$V_s = V_{\text{Mizelle}} \frac{\Phi_{\text{shell}}}{\Phi_{\text{CEDAB}}}. \quad (4.36)$$

Da die DLS-Messungen teilweise bei anderen CEDAB-Konzentrationen erfolgten als die ATR-Ferninfrarot-Messungen, werden für das Mizellvolumen die aus der Regression erhaltenen Werte verwendet.

Die hydratisierte Mizelle wird zunächst als Gesamtgebilde betrachtet, dessen Form erneut einem überkappten Zylinder gleicht und dessen Gesamtvolumen der Summe der Volumina von Mizelle und Hydrathülle entspricht. Dabei wird vereinfachend davon ausgegangen, dass die Hydrathülle um die gesamte Mizelle herum eine einheitliche Dicke aufweist.

Analog zu Gleichung 4.22 kann der Radius r_s der Hydrathülle bestimmt werden. Es gilt

$$V_{\text{Mizelle}} + V_s = \pi (L_{\text{eff}} + r_s)^2 L_{\text{Zylinder}} + \frac{4}{3} \pi (L_{\text{eff}} + r_s)^3, \quad (4.37)$$

beziehungsweise nach einfacher Umformung

$$\frac{4}{3} \pi (L_{\text{eff}} + r_s)^3 + \pi L_{\text{Zylinder}} (L_{\text{eff}} + r_s)^2 - V_{\text{Mizelle}} - V_s = 0. \quad (4.38)$$

Aus Gleichung 4.38 lassen sich nun die jeweiligen Hydrathüllenradien im untersuchten CEDAB-System numerisch bestimmen. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 4.28 konzentrationsabhängig aufgetragen. Die meisten Werte liegen im Bereich zwischen 14 \AA und 19 \AA , was in etwa dem Viereinhalb- bis Sechseinhalbfachen der rund 3 \AA dicken primären Hydratwasserschicht entspricht. Somit kann die Existenz ausgedehnter dynamischer Hydrathüllen im CEDAB/Wasser-System als gesichert angesehen werden. Am Verlauf der ermittelten Hydratradien lassen sich einige charakteristische Besonder-

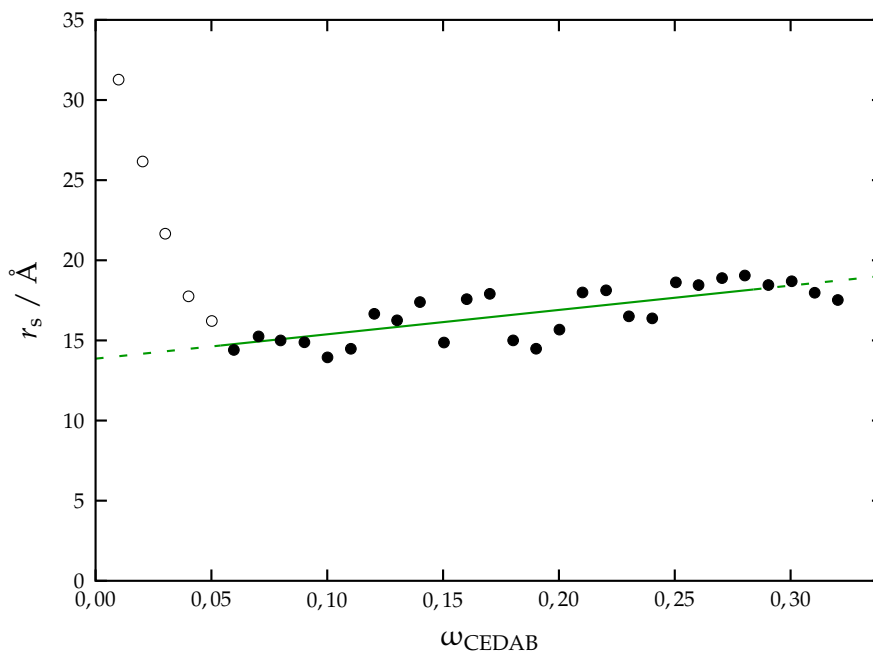


Abbildung 4.28: Konzentrationsabhängiger Radius r_s der Hydratwasserschichten im binären System CEDAB/Wasser. Im Bereich zwischen $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,06$ und $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ ist ein Anstieg der Hydratradien zu erkennen, der wie im Text beschrieben auf eine geometrische Ursache zurückgeführt werden kann. Bei höheren CEDAB-Konzentrationen ist hingegen das gesamte Lösungsmittel in den Hydrathüllen gebunden, was eine Abnahme der Hydratradien zur Folge hat. Den unerwartet hohen Werten im Bereich unterhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,06$ (offene Kreise) liegt ein systematischer Fehler zugrunde, der ebenfalls im Text näher erörtert wird.

heiten erkennen. Zunächst sind die Werte bei sehr geringen Konzentrationen unerwartet hoch (offene Kreise). Die Ursache ist in methodischen Fehlern zu suchen. So berücksichtigt das für die Bestimmung der Mizelldimensionen des CEDAB-Systems mittels dynamischer Lichtstreuung in Abschnitt 4.3 verwendete Modell das freie Volumen, das sich bei der dichten Packung stäbchenförmiger Mizellen ergibt, nicht explizit. Dieses ist umso größer und spielt daher eine umso gewichtigere Rolle, je sphärischer die Mizellgeometrie ausfällt. Damit wird auch der daraus resultierende systematische Fehler bei geringen Massenanteilen ω_{CEDAB} besonders groß, da die unmittelbar oberhalb der CMC noch kugelförmigen Mizellen ihre Form erst mit steigender Konzentration hin zu immer längeren Stäbchen verändern. Darüber hinaus sind die Anzahl der Mizellen in der Lösung und damit auch der Volumenbruch des Hydratwassers bei niedrigen Konzentrationen sehr gering, weshalb ein etwaiger Messfehler bei den ATR-Ferninfrarot-Untersuchungen wesentlich stärkere Auswirkungen zeigt als bei höheren Konzentrationen. Um genauere Aussagen über die Hydratradien in diesem Konzentrationsbereich treffen zu können, wären weiterführende Untersuchungen und eine Verfeinerung der Modelle vonnöten, so dass hier nicht näher auf die entsprechenden Daten eingegangen werden kann. Oberhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ sinkt der Hydratradius kontinuierlich ab. Dies ist wenig überraschend, denn hier ist praktisch das gesamte Wasser in den dynamischen Hydrathüllen gebunden und es existiert kein freies Wasser mehr, das nicht an der Hydratation der Mizellen beteiligt ist. Bei einer weiteren Erhöhung der CEDAB-Konzentration wird der Volumenbruch des Wassers immer kleiner, wodurch den einzelnen Mizellen ein immer geringer werdendes Wasservolumen zugeordnet werden kann. Der Hydratradius, der oberhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ identisch mit der Dicke w der die Mizellen umgebenden Wasserschichten ist, nimmt daher mit steigender Tensidkonzentration kontinuierlich ab.

Am interessantesten ist zweifellos der Bereich zwischen $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,06$ und $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$. Anstelle eines konstanten, konzentrationsunabhängigen Werts für den Radius der die Mizelle umgebenden Hydratwasserschicht wird hier ein kontinuierlicher Anstieg mit der CEDAB-Konzentration von etwa 14 Å bis auf rund 19 Å beobachtet. Dies wirkt zunächst überraschend, lässt sich jedoch anhand einer geometrischen Be-

trachtung der Mizelloberfläche erklären. Dabei ist es von Bedeutung, dass die Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen, die von einem Solvatmolekül beeinflusst werden können, für die Reichweite der dynamischen Hydrathülle entscheidend ist [25]. Eine Wasserstoffbrückenbildung findet zwischen den an der Mizelloberfläche befindlichen Kopfgruppen der Amphiphile und dem sie umgebenden Lösungsmittel statt, wobei jede Kopfgruppe eine gleiche Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann. Im Falle stäbchenförmiger Mizellen lässt sich ein Unterschied zwischen den Kopfgruppen an der Oberfläche des Zylinderrumpfes und jenen in den halbkugelförmigen Kappen feststellen. Während ein zweidimensionales Schnittbild senkrecht zur langen Achse der Stäbchenmizelle die beiden Positionen äquivalent erscheinen lässt, zeigt ein Schnitt entlang der langen Achse – wie er in Abbildung 4.29 für einen Teil der Mizelle mit ihrer umgebenden Wasserschicht dargestellt ist – deutliche Unterschiede in der Solvatisierungsgeometrie.

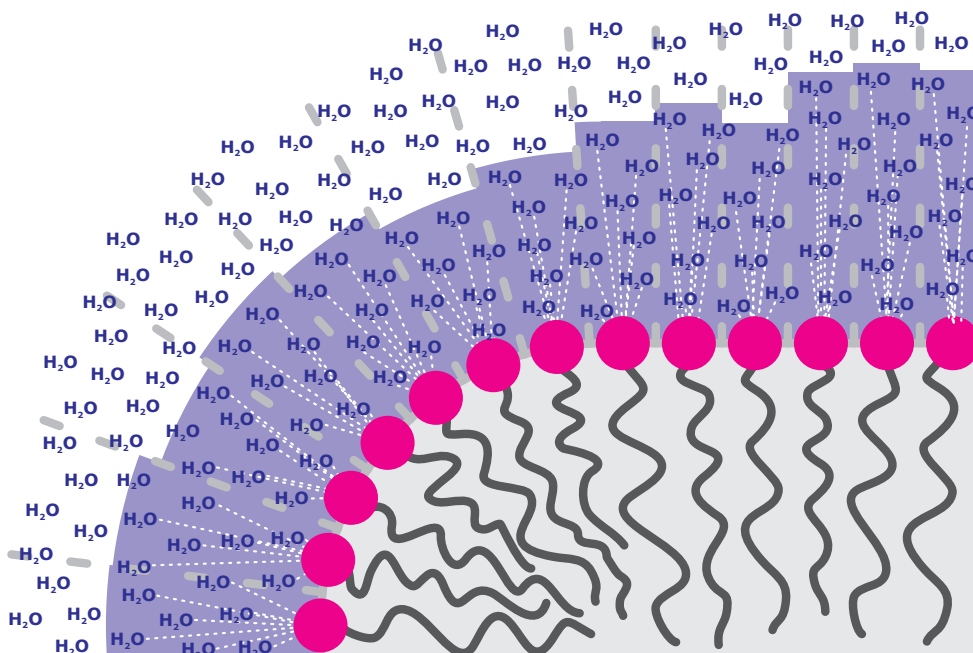


Abbildung 4.29: Schematische Darstellung der Bindung des Hydratwassers an die Mizelloberfläche. Die polaren Kopfgruppen der Amphiphile sitzen in regelmäßigen Abständen an der Mizelloberfläche, wobei jede von ihnen eine gleiche Anzahl von Wassermolekülen beeinflussen kann. Das Volumen, innerhalb dessen diese Anzahl an Wassermolekülen zu finden ist, ist für jede Kopfgruppe als blaue Fläche gekennzeichnet. Im Bereich der kugelförmigen Kappen kommt es aufgrund der Krümmung zu einer trapezförmigen Aufweitung der von den Kopfgruppen beeinflussten Bereiche mit zunehmendem Abstand von der Mizelloberfläche. Dadurch findet sich dieselbe Anzahl an beeinflussbaren Wassermolekülen innerhalb eines geringeren Hydratradius als dies im Bereich des Zylinderrumpfes der Fall ist.

Zugunsten der Anschaulichkeit wurde jeder Kopfgruppe ein fest definierter Einflussbereich zugeordnet, der sich mit jenem der benachbarten Kopfgruppen nicht überschneidet. Abbildung 4.29 zeigt eine Momentaufnahme der Solvatumgebung, die Dynamik des als Lösungsmittel verwendeten Wassers, die mit dem ständigen Aufbrechen und der anschließenden Neubildung von Wasserstoffbrücken verbunden ist, wird dabei ausgeblendet. Jede Kopfgruppe knüpft eine feste Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen (im gezeigten Beispiel 7) zu den nächstliegenden Wassermolekülen innerhalb ihres Einflussbereichs. Dadurch lässt sich jeder Kopfgruppe ein eigener Hydratradius zuordnen, innerhalb dessen sich die notwendige Anzahl an Wassermolekülen für eine vollständige Hydratation findet. Es zeigt sich, dass im Bereich der Kappen durchschnittlich ein geringerer Hydratradius ausreicht, um eine bestimmte Anzahl an Wassermolekülen einzuschließen, als im zylindrischen Bereich der Stäbchenmizelle. Die Ursache ist rein geometrischer Natur und liegt in der trapezförmigen Aufweitung der Einflussbereiche für die Kopfgruppen der halbkugelförmigen Kappen. Im zylindrischen Mittelteil der Mizelle verlaufen die Grenzen der Einflussbereiche hingegen parallel zueinander. Dies zeigt auch, dass die Annahme einer einheitlichen Dicke für die dynamischen Hydrathüllen eine deutliche Vereinfachung darstellt und diese in Wirklichkeit an den Kappen der Mizelle dünner sind als im Bereich des Zylinderrumpfes.

Mit steigender CEDAB-Konzentration ändert sich die Form der Mizellen hin zu immer länger werdenden Stäbchen. Dadurch nimmt der Anteil der im zylindrischen Mittelteil befindlichen Moleküle im Verhältnis zu jenem der in den halbkugelförmigen Kappen befindlichen immer weiter zu. Die Betrachtung nach Gleichung 4.37 geht hingegen von einem einheitlichen Hydratradius aus, der dem über die gesamte Mizelloberfläche hinweg gemittelten Wert entspricht. So sorgt das Wachstum des zylindrischen Teils der Mizelle für den beobachteten Anstieg der Hydratradien im Bereich zwischen $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,06$ und $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$. Tabelle 4.4 fasst die ermittelten Werte für das Volumen V_s und den Radius r_s der eine Mizelle umgebenden Hydratwasserschicht gemeinsam mit den Volumenbrüchen des CEDAB (Φ_{CEDAB}), des Hydratwassers (Φ_{shell}) und des freien Wassers (Φ_{bulk}) sowie den in Abschnitt 4.3.2 bestimmten Mizellvolumina V_{Mizelle} und Wasserschichtdicken w zusammen.

Tabelle 4.4: Übersicht über die Volumenbrüche des CEDAB (Φ_{CEDAB}), des Hydratwassers (Φ_{shell}) und des freien Wassers (Φ_{bulk}), sowie Volumen V_s und Radius r_s der die Mizellen umgebenden Hydrathüllen in den untersuchten CEDAB/Wasser-Mischungen. Die zum Vergleich angegebenen Mizellvolumina V_{Mizelle} und Wasserschichtdicken w entsprechen jeweils den anhand der in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Regression bestimmten Werten.

ω_{CEDAB}	Φ_{CEDAB}	Φ_{shell}	Φ_{bulk}	$V_{\text{Mizelle}} / 10^{-26} \text{ m}^3$	$V_s / 10^{-26} \text{ m}^3$	$r_s / \text{Å}$	$w / \text{Å}$
0,00	0,000	0,000	1,000	—	—	—	—
0,01	0,010	0,114	0,876	5,45	63,45	31,3	86,5
0,02	0,020	0,169	0,811	5,45	45,92	26,2	63,1
0,03	0,030	0,180	0,790	5,45	33,18	21,7	52,5
0,04	0,040	0,161	0,799	6,34	25,85	17,8	47,9
0,05	0,049	0,165	0,786	7,21	24,09	16,2	44,4
0,06	0,059	0,157	0,784	8,13	21,70	14,4	42,0
0,07	0,069	0,191	0,740	9,29	25,56	15,2	39,8
0,08	0,079	0,203	0,719	10,45	26,90	15,0	38,2
0,09	0,089	0,217	0,694	11,84	28,92	14,9	36,7
0,10	0,099	0,212	0,689	13,34	28,70	13,9	35,4
0,11	0,109	0,238	0,653	15,03	32,95	14,5	34,2
0,12	0,119	0,307	0,575	16,90	43,68	16,7	33,1
0,13	0,128	0,312	0,560	18,91	45,94	16,3	32,1
0,14	0,138	0,360	0,503	21,13	55,00	17,4	31,1
0,15	0,148	0,304	0,547	23,69	48,60	14,9	30,1
0,16	0,158	0,399	0,443	26,35	66,53	17,6	29,2
0,17	0,168	0,427	0,405	29,30	74,46	17,9	28,4
0,18	0,178	0,350	0,472	32,55	64,09	15,0	27,5
0,19	0,188	0,348	0,464	36,02	66,77	14,5	26,6
0,20	0,198	0,401	0,401	39,84	80,88	15,7	25,8
0,21	0,208	0,500	0,292	43,92	105,89	18,0	25,0
0,22	0,218	0,524	0,259	48,42	116,57	18,1	24,2
0,23	0,227	0,478	0,294	53,10	111,72	16,5	23,5
0,24	0,237	0,490	0,273	58,22	120,21	16,4	22,7
0,25	0,248	0,601	0,152	63,76	154,79	18,6	22,0
0,26	0,257	0,612	0,131	69,42	165,27	18,5	21,2
0,27	0,267	0,652	0,081	75,65	184,53	18,9	20,6
0,28	0,277	0,679	0,044	82,03	201,15	19,1	20,0
0,29	0,287	0,671	0,042	89,00	208,10	18,5	19,3
0,30	0,297	0,703 [†]	0,000 [†]	96,27	227,75	18,7	18,7
0,31	0,307	0,687	0,006	103,78	232,18	18,0	18,1
0,32	0,317	0,683 [†]	0,000 [†]	111,67	240,73	17,5	17,5
1,00	1,000	0,000	0,000	—	—	—	—

[†] Rechnerisch ergeben sich hier aus den Messdaten negative Werte für den Volumenbruch des freien Wassers. Da dies physikalisch unsinnig ist, wurde $\Phi_{\text{bulk}} = 0$ gesetzt und der jeweilige Volumenbruch des Hydratwassers entsprechend angepasst.

Abschließend wurde die Zahl der Lösungsmittelmoleküle innerhalb der dynamischen Hydrathüllen untersucht, die von jedem einzelnen CEDAB-Molekül beeinflusst werden. Hierfür wurde die Anzahl $Z_{\text{H}_2\text{O}}$ der in der dynamischen Hydrathülle einer Mizelle gebundenen Wassermoleküle bestimmt und anschließend aus diesem Wert und der zugehörigen Aggregationszahl Z der Mizelle der Quotient $Z_{\text{H}_2\text{O}} / Z$ gebildet. Für $Z_{\text{H}_2\text{O}}$ gilt analog zu Gleichung 4.15

$$Z_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_s \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} N_A . \quad (4.39)$$

Die Dichte des reinen Wassers wurde zu $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,998 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ bestimmt (vgl. Abschnitt 4.2.4), die molare Masse beträgt $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Die ermittelten Werte für $Z_{\text{H}_2\text{O}} / Z$ sind in Abbildung 4.30 in Abhängigkeit des Massenanteils ω_{CEDAB} aufgetragen und gemeinsam mit den den Werten für $Z_{\text{H}_2\text{O}}$ und den anhand der in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Regression bestimmten Aggregationszahlen Z in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

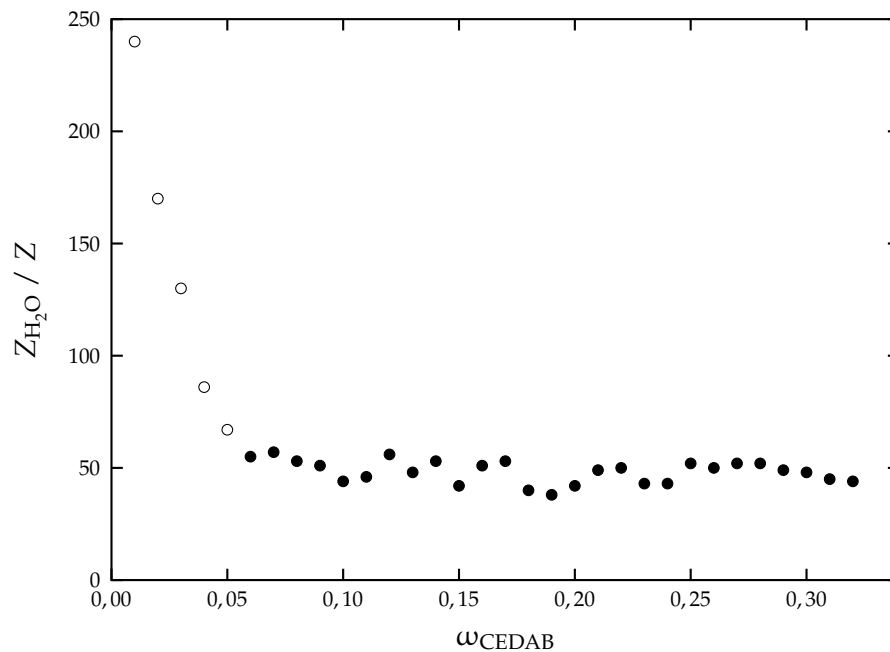


Abbildung 4.30: Menge des von den einzelnen CEDAB-Molekülen beeinflussten Wassers als Quotient der durchschnittlich in der dynamischen Hydrathülle einer Mizelle gebundenen Wassermoleküle $Z_{\text{H}_2\text{O}}$ und der jeweiligen Aggregationszahl Z . Im Bereich zwischen $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,06$ und $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ ist keine einheitliche Tendenz der Werte zu erkennen, vielmehr scheint die Anzahl der von jedem CEDAB-Molekül beeinflussten Wassermoleküle in diesem Konzentrationsbereich konstant zu sein. Unterhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,06$ werden aufgrund eines systematischen Fehlers bei der Bestimmung der Hydrathüllenradien unrealistisch hohe Werte erhalten (offene Kreise). Im Bereich oberhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ nehmen die Werte hingegen aufgrund der kleiner werdenden Hydrathüllen kontinuierlich ab.

Tabelle 4.5: Übersicht über die Aggregationszahlen Z , die Anzahl $Z_{\text{H}_2\text{O}}$ der in den dynamischen Hydrathüllen gebundenen Wassermoleküle und den Quotienten $Z_{\text{H}_2\text{O}} / Z$, der beschreibt, wie viele Wassermoleküle von jedem einzelnen CEDAB-Molekül beeinflusst werden. Dabei werden für Z jeweils die Werte verwendet, die anhand der in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Regression bestimmt wurden.

ω_{CEDAB}	Z	$Z_{\text{H}_2\text{O}}$	$Z_{\text{H}_2\text{O}} / Z$	ω_{CEDAB}	Z	$Z_{\text{H}_2\text{O}}$	$Z_{\text{H}_2\text{O}} / Z$
0,01	88	21000	240	0,17	470	25000	53
0,02	88	15000	170	0,18	530	21000	40
0,03	88	11000	130	0,19	580	22000	38
0,04	100	8600	86	0,20	640	27000	42
0,05	120	8000	67	0,21	710	35000	49
0,06	130	7200	55	0,22	780	39000	50
0,07	150	8500	57	0,23	860	37000	43
0,08	170	9000	53	0,24	940	40000	43
0,09	190	9600	51	0,25	1000	52000	52
0,10	220	9600	44	0,26	1100	55000	50
0,11	240	11000	46	0,27	1200	62000	52
0,12	270	15000	56	0,28	1300	67000	52
0,13	310	15000	48	0,29	1400	69000	49
0,14	340	18000	53	0,30	1600	76000	48
0,15	380	16000	42	0,31	1700	77000	45
0,16	430	22000	51	0,32	1800	80000	44

Es zeigt sich, dass die ermittelte Anzahl der von jedem CEDAB-Molekül beeinflussten Wassermoleküle im Bereich zwischen $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,06$ und $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ stark schwankt, wobei ein überwiegender Teil der Werte zwischen 40 und 55 liegt (Bereich II in Abbildung 4.30). Eine einheitliche Tendenz lässt sich hingegen nicht erkennen, was nahelegt, dass die Zahl der von jedem einzelnen CEDAB-Molekül beeinflussten Wassermoleküle in diesem Konzentrationsbereich praktisch konstant bleibt. Dies bestätigt die Annahme, dass es sich bei dem in Abbildung 4.28 beobachteten Anstieg der Hydratradien ausschließlich um den oben diskutierten geometrischen Effekt handelt. Der ebenfalls oben diskutierte systematische Fehler bei der Bestimmung der Hydrathüllenradien r_s hat für $Z_{\text{H}_2\text{O}} / Z$ zu hohe Werte im Bereich unterhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,06$ zur Folge. Im Bereich oberhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ nehmen die Werte hingegen kontinuierlich ab, da hier – wie oben ausführlicher diskutiert – aufgrund der Konzentrationsverhältnisse die Hydrathüllen immer kleiner werden.

4.7 Diskussion der ATR-Ferninfrarot-Messergebnisse

Die für den Wellenzahlenbereich zwischen 70 cm^{-1} und 93 cm^{-1} ermittelten Absorptionskoeffizienten wässriger Lösungen von Glucose, n-Octyl- β -D-Glucopyranosid (C8Gluc) und Ethylhexadecyldimethylammoniumbromid (CEDAB) unterscheiden sich in ihrem konzentrationsabhängigen Verhalten deutlich voneinander. Um dies zu illustrieren, wurden die Werte für alle drei untersuchten Systeme in Abbildung 4.31 über dem jeweiligen Massenanteil des Solvats aufgetragen. Die Werte folgen prinzipiell dem durch Gleichung 4.2 beschriebenen und durch die durchgezogenen Linien skizzierten Verlauf des Drei-Komponenten-Modells. Für $\omega = 0$ treffen sich alle Kurven im Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\text{bulk}} = 420\text{ cm}^{-1}$ des freien Wassers. Während jedoch im Falle der Glucose und des C8Gluc die Abweichung der gemessenen Absorptionswerte von den Erwartungswerten für das aus dem jeweiligen Solvat und freiem Wasser bestehende Zwei-Komponenten-System (gestrichelte Linien) positiv ist, zeigt die konzentrationsabhängige Absorption der CEDAB-Lösungen eine negative Abweichung.

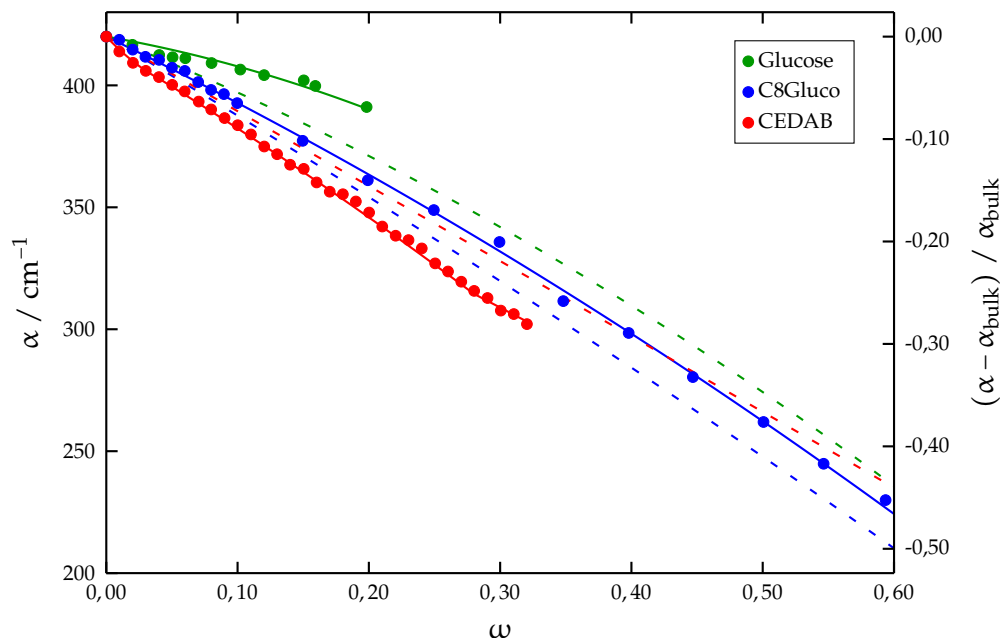


Abbildung 4.31: Mittels ATR-Ferninfrarot-Spektroskopie bestimmte Absorptionskoeffizienten der drei untersuchten Systeme. Die gestrichelten Linien entsprechen jeweils dem zu erwartenden Verlauf für ein binäres System, das aus dem Solvat und freiem Wasser besteht. Von diesem weichen die tatsächlichen Absorptionskoeffizienten des Glucose-Systems (grün) deutlicher ab als jene des C8Gluc-Systems (blau), in beiden Systemen ist die Absorption des Hydratwassers jedoch stärker als jene des freien Wassers. Der gegenteilige Fall gilt hingegen für das CEDAB-System (rot), dessen tatsächliche Absorptionskoeffizienten unter den jeweiligen Erwartungswerten für das Zwei-Komponenten-System liegen.

Um dieses grundlegend unterschiedliche Verhalten erklären zu können, müssen die strukturellen Unterschiede der Solvatmoleküle und ihre Auswirkungen auf das Hydrationsverhalten näher betrachtet werden. Sowohl Glucose als auch C8Gluco verfügen über mehrere Hydroxygruppen, die für die Hydratation von entscheidender Bedeutung sind. Diese können gleichzeitig als Wasserstoffbrückendonator und -akzeptor fungieren und bilden daher eine Vielzahl von starken Wasserstoffbrückenbindungen zu den Molekülen des Lösungsmittels aus. Diese gute Einbindung in das sie umgebende Wasserstoffbrückennetzwerk bietet neue Möglichkeiten für das durch die absorbierte Ferninfrarot-Strahlung angeregte Aufbrechen und die Neuknüpfung von Bindungen. Anhand der stärkeren Abweichung der gemessenen Absorptionswerte von den Erwartungswerten ist indes zu erkennen, dass die Glucose einen stärkeren Einfluss auf die Dynamik des Wasserstoffbrückennetzwerks ausübt als das strukturell ähnliche Zuckertensid. Dies lässt sich anhand der unterschiedlichen Solvatisierungsgeometrie verstehen.

Jedes Glucose-Molekül verfügt über sechs Hydroxygruppen (bzw. fünf plus einen als potentieller Protonenakzeptor fungierenden Ether-Sauerstoff in der in wässriger Lösung begünstigten Halbacetal-Form). Dagegen verfügt das C8Gluco zwar über vier Hydroxygruppen und zwei Ether-Sauerstoffe, die Moleküle nehmen zugleich aber ein wesentlich größeres Volumen ein als jene der Glucose. Dieses ungünstigere „Hydroxygruppen-plus-Ether-Sauerstoff-zu-Molekülvolumen-Verhältnis“ wird durch die Mizellbildung im C8Gluco-System, als deren Folge nur ein Teil der Hydroxygruppen überhaupt für Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Lösungsmittel zur Verfügung stehen, weiter verschärft. Abbildung 4.32 veranschaulicht dies am Beispiel einer kugelförmigen C8Gluco-Mizelle.

In dieser sind die Amphiphile vereinfacht in ihrer *all-trans*-Konformation dargestellt, obwohl das freie Volumen innerhalb der Mizelle im realen Fall durch eine leichte Verknäuelung der hydrophoben Schwanzgruppen minimiert würde. Die vereinfachte Betrachtung reicht jedoch bereits aus, um zu erkennen, dass ein Teil der Sauerstoffgruppen dem Mizellinneren zugewandt sind und damit nicht für Wasserstoffbrückenbindungen

mit dem Lösungsmittel zur Verfügung stehen. Für das umgebende Wasser sind an der Mizelloberfläche nur zwei Hydroxygruppen frei und zwei weitere eingeschränkt zugänglich, so dass die C8Gluco-Mizellen deutlich schlechter in das Wasserstoffbrückennetzwerk des Lösungsmittels eingebunden werden können als die Glucose-Moleküle. Dies hat die im Vergleich zum Glucose-System weniger ausgeprägte Stärkung des Wasserstoffbrückennetzwerks zur Folge.

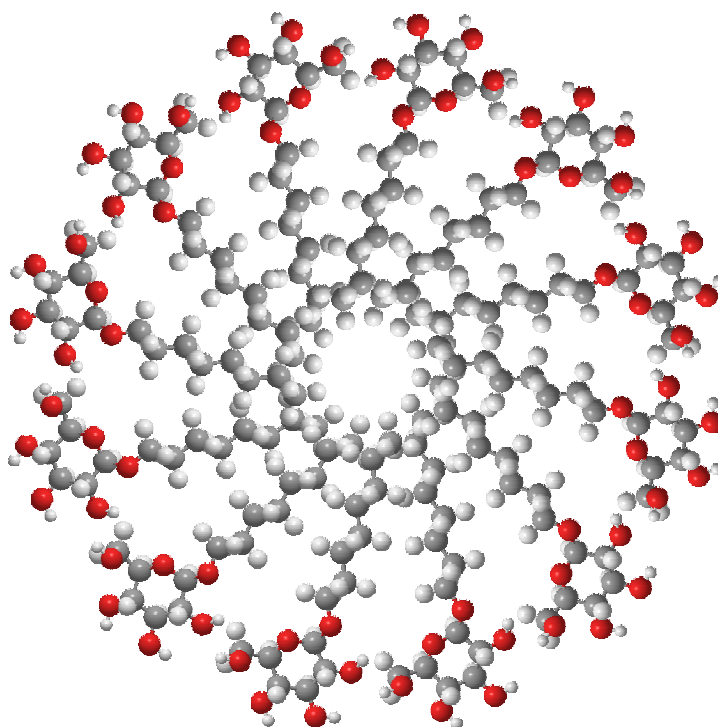


Abbildung 4.32: Schematischer Querschnitt durch eine C8Gluco-Kugelmizelle. Die vereinfachte Darstellung zeigt alle Amphiphile in *all-trans*-Konformation, obwohl das freie Volumen innerhalb der Mizelle im realen Fall durch eine Verknäuelung der hydrophoben Schwanzgruppen minimiert würde. Da effektiv nur zwei Hydroxygruppen jedes Tensid-Moleküls frei und zwei weitere eingeschränkt für das Lösungsmittel zugänglich sind, ist die Einbindung in das Wasserstoffbrücken-Netzwerk des Lösungsmittels schlechter als im Falle der Glucosemoleküle.

Noch deutlicher fällt der Unterschied zu den für die CEDAB-Lösungen ermittelten Absorptionswerten aus. Diese liegen nicht oberhalb, sondern unterhalb der Erwartungswerte für das lediglich aus dem Solvat und freiem Wasser bestehende Zwei-Komponenten-System. Den obigen Überlegungen folgend tritt hier also keine Stärkung des die CEDAB-Mizellen umgebenden Wasserstoffbrückennetzwerks auf, sondern eine Schwächung. Auch hier ist die Ursache in der Struktur der Amphiphile zu

sehen. Wo Glucose und C8Gluco über Hydroxygruppen und Ether-Sauerstoff verfügen, enthält das CEDAB-Molekül als polaren Bestandteil lediglich ein quartäres Stickstoffatom. Dieses kann weder als Wasserstoffbrückendonator noch als -akzeptor fungieren, wodurch das Amphiphil dem Lösungsmittel keine zusätzlichen Möglichkeiten bietet, Wasserstoffbrückenbindungen zu knüpfen. Im Vergleich mit dem reinen Lösungsmittel, bei dem weitere Wasser-Moleküle an die Stelle der CEDAB-Mizellen treten, sind die Möglichkeiten zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen sogar drastisch reduziert, woraus die verringerte Absorption resultiert.

Zu beachten ist, dass all diese Überlegungen zwar den qualitativen Einfluss des Solvats auf das umgebende Lösungsmittel beschreiben, jedoch keine Aussage über die Reichweite dieses Einflusses – und damit die Größe der dynamischen Hydrathülle – erlauben. Um diese zu analysieren, reichen die für das C8Gluco-System erhaltenen Daten nicht aus, so dass die Ausdehnung der dynamischen Hydrathüllen im Folgenden nur für das Glucose- und das CEDAB-System miteinander verglichen werden können.

Heyden *et al.* ermittelten den Radius der dynamischen Hydrathüllen im Glucose-System zu $r_s = 3,71 \pm 0,9 \text{ \AA}$ [25]. Dieser Wert ist praktisch identisch mit dem hydrodynamischen Radius von Glucose in wässriger Lösung, der etwa bei $r_{H,Glucose} = 3,65 \text{ \AA}$ liegt [59]. Für das CEDAB-System ergaben die eigenen Messungen im Bereich zwischen einem Massenanteil von $\omega_{CEDAB} = 0,06$ und einem Massenanteil von $\omega_{CEDAB} = 0,28$ des Amphiphils eine konzentrationsabhängige Zunahme des Radius der die Mizellen umgebenden dynamischen Hydrathüllen von etwa 14 \AA bis auf rund 19 \AA (vgl. Abschnitt 4.6). Diese Radien sind wesentlich größer als jene im Glucose-System, jedoch ist zu beachten, dass auch die CEDAB-Mizellen um ein Vielfaches größer sind als die einzeln solvatisierten Glucose-Moleküle. Um dies zu verdeutlichen, zeigt Abbildung 4.33 maßstabsgetreu die Skizzen eines Glucose-Moleküls (links) und des Teillängsschnitts einer CEDAB-Mizelle (rechts), die jeweils von ihrer dynamischen Hydrathülle umgeben sind. Für die CEDAB-Mizelle wurden sowohl der Mindestwert (dunkelblau) als auch der Höchstwert (hellblau) des Hydrathüllenradius im relevanten Konzentrationsbereich dargestellt.

Im Gegensatz zur Länge der stäbchenförmigen Mizellen ändert sich ihr Radius nicht mit der Konzentration und liegt konstant bei $r_{\text{Mizelle}} = 23,5 \text{ \AA}$. Damit relativieren sich die im Vergleich zu den $3,71 \text{ \AA}$ des Glucose-Systems beeindruckend groß wirkenden Hydrathüllenradien von $14\text{-}19 \text{ \AA}$ für das CEDAB-System. Die Reichweite der dynamischen Hydrathüllen entspricht konzentrationsabhängig zwischen 60 und 80 Prozent des Mizellradius, ist also in Relation zu den solvatisierten Aggregaten etwas kleiner als es die dynamischen Hydrathüllen im Glucose-System in Relation zu den solvatisierten Zuckermolekülen sind. So naheliegend und anschaulich ein Vergleich der Radien der dynamischen Hydrathüllen auch ist, sollte man jedoch die dreidimensionale Geometrie der solvatisierten Strukturen nicht außer Acht lassen. Daher erscheint eine Betrachtung des jeweiligen Volumens der dynamischen Hydrathüllen aussagekräftiger.

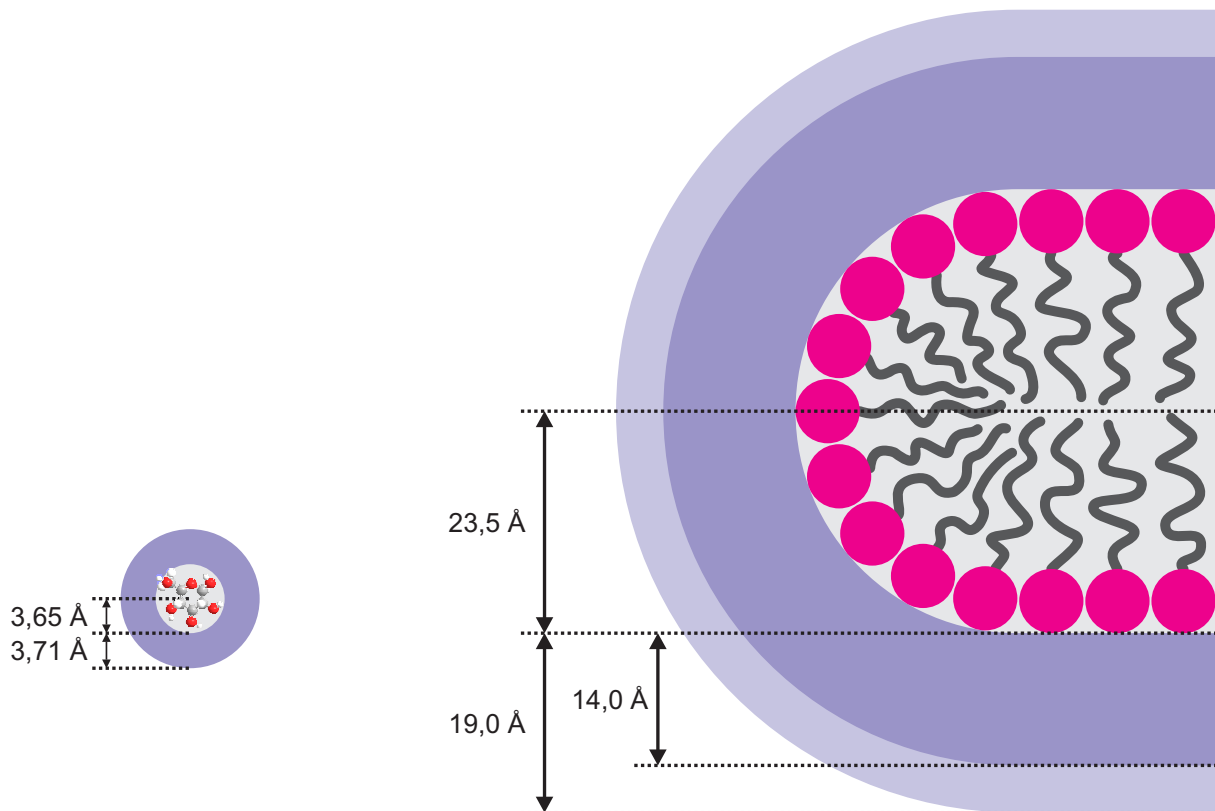


Abbildung 4.33: Maßstabsgetreuer Vergleich der Größenverhältnisse von Solvat und dynamischer Hydrathülle im Glucose- bzw. CEDAB-System. Die Glucose-Moleküle (links) liegen in wässriger Lösung einzeln solvatisiert vor, wobei der Radius der dynamischen Hydrathülle mit $3,71 \text{ \AA}$ praktisch identisch mit dem hydrodynamischen Radius des Moleküls ist. Das CEDAB bildet in wässriger Lösung hingegen Mizellen (rechts), die um ein Vielfaches größer sind als ein einzelnes Glucose-Molekül. Die Ausdehnung der dynamischen Hydrathüllen steigt dabei im Bereich zwischen $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,06$ und $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ von etwa 14 \AA (dunkelblau) bis auf 19 \AA (hellblau) an, was rund 60% bzw. 80% des Mizellradius entspricht.

Auch bei den Hydrathüllenvolumina erscheint ein direkter Vergleich zwischen den Absolutwerten für die molekular solvatisierte Glucose und das Mizellen bildende CEDAB wenig sinnvoll, stattdessen muss für das CEDAB-System die Aggregationszahl berücksichtigt werden. Zugunsten der Anschaulichkeit wird darüber hinaus das Volumen des vom Solvat beeinflussten Lösungsmittels durch die diesem entsprechende Teilchenzahl ersetzt. Es wird also jeweils die von einem einzelnen Molekül des Solvats beeinflusste Anzahl an Wassermolekülen miteinander verglichen. Für das CEDAB-System wurden diese Werte bereits ermittelt und in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Im Bereich zwischen $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,06$ und $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ liegt dabei ein konstanter Wert nahe, der jedoch aufgrund der Temperaturschwankungen während der Messungen nicht genau bestimmt, sondern lediglich auf einen Bereich von 40-55 Hydratwassermoleküle pro Solvatmolekül eingegrenzt werden konnte. Dies deckt sich gut mit dem von Heyden *et al.* für das Glucose-System bestimmten Wert von $47,3 \pm 9,1$ [25]. Insgesamt zeigt sich also, dass die Ausdehnung der dynamischen Hydrathüllen im CEDAB-System mit jener im Glucose-System vergleichbar ist, obwohl sich die Art des Solvat-Einflusses auf das Lösungsmittel grundsätzlich voneinander unterscheidet.

Für das CEDAB-System zeigten die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse ein Verschwinden des freien Wassers bei Massenanteilen oberhalb von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$. Somit ist bereits kurz vor dem Übergang in die lyotrop-nematische Phase, der bei Raumtemperatur oberhalb eines Massenanteils von etwa $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,3$ stattfindet, das gesamte Lösungsmittel in den dynamischen Hydrathüllen gebunden. Anders als bei dem in Abschnitt 1.3 als Arbeitshypothese skizzierten Modell scheint eine Berührung der die Mizellen umgebenden dynamischen Hydrathüllen für die Angleichung der relativen Mizellorientierung, die in einer Orientierungsfernordnung und damit der Bildung einer flüssigkristallinen Phase resultiert, nicht auszureichen. Vielmehr müssen sie sich ein Stück weit überlappen, damit die orientierenden Wechselwirkungen der Mizellen über das Lösungsmittel hinweg wirkungsvoll vermittelt werden können. Eine Beteiligung von dynamischen Hydrathüllen an der Vermittlung intermizellarer Wechselwirkungen erscheint damit insgesamt plausibel.

Insgesamt zeigen die in diesem Teil der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnisse, dass sich die ATR-Ferninfrarot-Spektroskopie hervorragend dafür eignet, um Informationen über die Solvatisierung von Amphiphilen in lyotropen Systemen zu gewinnen. Sie eröffnet einen neuen Blickwinkel auf die Vermittlung intermizellarer Wechselwirkungen durch das Lösungsmittel, die von entscheidender Bedeutung für die Mechanismen von Phasenbildung und chiraler Induktion in lyotropen Flüssigkristallsystemen sind. Eine weitere Optimierung und breitere Anwendung der hier vorgestellten Methode könnte zukünftig einen wichtigen Beitrag zur weiteren Aufklärung dieser Mechanismen leisten.

Nano-Helices als Dotierstoffe für die chirale Induktion

Flüssigkristalline Phasen sind in der Lage, die Orientierung von in ihnen dispergierten Nanopartikeln zu beeinflussen. So gelang es Lagerwall, Scalia *et al.* in lyotropen Dispersionen von Kohlenstoffnanoröhrchen eine solch gute einheitliche Orientierung zu erreichen, dass die erhaltenen Proben dazu in der Lage waren, als fluider Linearpolarisator zu fungieren [60,61]. Diesen Prozess umzukehren, um durch in ihnen dispergierte Nanopartikel die Struktur einer lyotropen Flüssigkristallphase zu beeinflussen, gelang Vallooran *et al.* durch den Einsatz von magnetischen Nanopartikeln in einem magnetischen Feld [62]. In diesem Kapitel der vorliegenden Arbeit soll nun geprüft werden, ob auch die Induktion chiral-nematischer lyotroper Flüssigkristallphasen durch helikale Nanopartikel möglich ist. Dazu muss zunächst ein geeignetes Verfahren für die Präparation von mit unterschiedlichen Nano-Helix-Typen dotierten Proben entwickelt werden (Abschnitt 5.2), in denen anschließend mittels polarisationsmikroskopischer Untersuchungen Hinweise auf eine induzierte Chiralität gefunden werden sollen (Abschnitt 5.3). Durch Messungen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung soll untersucht werden, ob es durch die Dotierung mit helikalen Nanopartikeln zu einer Änderung der Mizellgröße in der lyotrop-nematischen Wirtsphase kommt (Abschnitt 5.4). Im Mittelpunkt der abschließenden Diskussion der Ergebnisse soll die Frage nach einem möglichen „rein mechanischen“ Mechanismus stehen, der das chirale Induktionsvermögen der Nano-Helices erklären könnte (Abschnitt 5.5). Dazu ist ein Vergleich mit den etablierten Modellen zur Chiralitätsübertragung in lyotropen Systemen nötig, die zu Beginn des Kapitels kurz vorgestellt werden (Abschnitt 5.1).

5.1 Theoretische Grundlagen der chiralen Induktion

Wie in Abschnitt 1.2 beschrieben kann durch die Zugabe geeigneter Dotierstoffe Chiralität in lyotropen Flüssigkristallphasen induziert werden. An dieser Stelle sollen nun einige grundlegende Konzepte und mechanistische Modelle für die Bildung der chiral-nematischen Phase dargelegt werden, die für ein besseres Verständnis der erhaltenen Ergebnisse notwendig sind.

5.1.1 Die helikale Verdrillungsstärke (*HTP*)

Die Helixganghöhe P ist die zentrale Größe für die Quantifizierung von Chiralität in cholesterischen Phasen. Im Falle induziert chiraler Phasen hängt sie nicht nur von der Temperatur ab (vgl. Abschnitt 1.2.2), sondern auch von der chemischen Natur und der Konzentrationen des chiralen Dotierstoffes. In der Regel wird mit steigender Dotierstoffkonzentration die Verdrillung des lokalen Direktorfeldes um die Helixachse herum stärker, was eine Abnahme von P zur Folge hat [63]. Daher wird häufig die inverse Ganghöhe P^{-1} , die auch als „helikale Verdrillung“ bezeichnet wird, in Abhängigkeit des – wie in lyotropen Systemen üblich auf die amphiphilen Komponenten ohne Berücksichtigung des Lösungsmittels bezogenen [6, 14] – Dotierstoffmolenbruchs $X_{\text{Dot.}}$ untersucht. Bei niedrigen Dotierstoffkonzentrationen nimmt die Verdrillung üblicherweise linear zu, um schließlich zu höheren Konzentrationen hin in eine Sättigung überzugehen. Der typische Verlauf einer solchen $P^{-1}(X_{\text{Dot.}})$ -Kurve ist in Abbildung 5.1 schematisch gezeigt.

Als Bezugsgröße, anhand derer die Fähigkeit verschiedener Dotierstoffe zur Induktion einer chiralen Struktur miteinander verglichen werden kann, wird die helikale Verdrillungsstärke *HTP* (von engl. *Helical Twisting Power*) eingeführt, die der Anfangssteigung des in Abbildung 5.1 gezeigten Verlaufs von P^{-1} entspricht. Die mathematische Definition für die *HTP* lautet folglich

$$HTP = \lim_{X_{\text{Dot.}} \rightarrow 0} \left(\frac{\delta P^{-1}}{\delta X_{\text{Dot.}}} \right). \quad (5.1)$$

Je höher der Absolutwert der helikalen Verdrillungsstärke eines chiralen Dotierstoffes ist, desto größer ist auch sein Verdrillungsvermögen und desto besser eignet er sich für die chirale Induktion. Wie bei der helikalen Ganghöhe gibt das Vorzeichen der helikalen Verdrillungsstärke Auskunft über den Drehsinn der zugehörigen Helix (rechtsgängig für $HTP > 0$, linksgängig für $HTP < 0$). Im Falle enantiomerer Dotierstoffmoleküle gilt dabei, dass der Absolutwert der HTP identisch ist, diese sich jedoch in ihrem Vorzeichen unterscheidet.

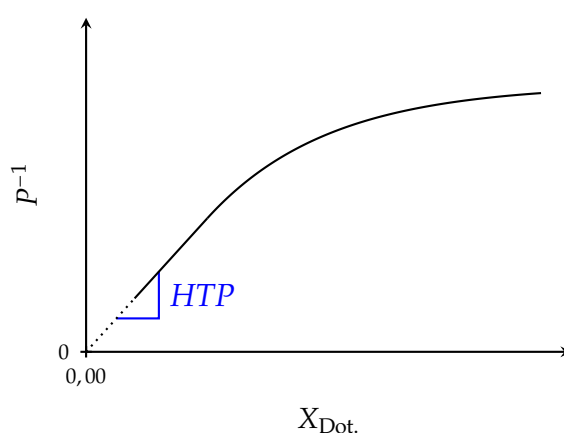


Abbildung 5.1: Charakteristischer Verlauf der helikalen Verdrillung P^{-1} einer lyotropen chiral-nematischen Phase in Abhängigkeit des Dotierstoffmolenbruchs X_{Dot} . (nach [6]). Als Maß für das chirale Induktionsvermögen des Dotierstoffes dient die lineare Anfangssteigung der Kurve, die als helikale Verdrillungsstärke (HTP) bezeichnet wird. Zu kleinen Dotierstoffkonzentrationen hin wird die Verdrillung so gering, dass in diesem Bereich keine Messungen mehr möglich sind (gepunktete Linie).

In unterschiedlichen Wirtssystemen werden für einen chiralen Dotierstoff auch unterschiedliche HTP -Werte gefunden. Verändert sich durch die Zugabe des Dotierstoffes der Zustand des lyotropen Wirtssystems, hat dies ebenfalls Auswirkungen auf den Pitch bzw. die Verdrillung. Da in vielen Fällen bereits geringe Konzentrationsänderungen deutliche Auswirkungen auf das Phasenverhalten zeigen, kann es insbesondere durch eine Überlagerung mit dem $P(T)$ -Verhalten (vgl. Abschnitt 1.2.2) zu einer Verfälschung der Messergebnisse kommen. Um diese Fehlerquelle weitestgehend zu eliminieren, sollten konzentrationsabhängige Messungen der Helixganghöhe in lyotrop-cholesterischen Systemen stets bei Temperaturen erfolgen, die um einen konstanten Wert vom Übergang in die isotrope Phase entfernt liegen.

Obwohl diesbezüglich bislang kein direkter Zusammenhang hergestellt werden konnte, werden hohe Werte der *HTP* häufig für besonders große Dotierstoffmoleküle mit einer Vielzahl an Chiralitätszentren gefunden, wie beispielsweise das von Figgemeier und Hiltrop untersuchte Tomatin [14]. Gleichzeitig scheint es für die chirale Induktion besonders günstig zu sein, wenn die Tensidmoleküle der Wirtphase über eine möglichst kleine Kopfgruppe verfügen und ihre Schwanzgruppe ebenfalls klein und besonders flexibel ist. Handelt es sich bei letzterer zudem um eine perfluorierte Alkylkette, liegt die *HTP* in den meisten Fällen ebenfalls deutlich höher als bei Amphiphilen mit einem aliphatischen Rest [64, 65]. Eine schlüssige Erklärung für all diese Phänomene liegt bislang nicht vor.

5.1.2 Mechanismen der chiralen Induktion

Anders als bei ihren thermotropen Gegenstücken ist die Zahl der Forschungsarbeiten zur chiralen Induktion in lyotropen Flüssigkristallsystemen noch immer recht überschaubar. Insbesondere konnte der mechanistische Vorgang der Chiralitätsübertragung, die eine Grundvoraussetzung für die Ausbildung einer Helixstruktur in chiral-nematischen Phasen bildet, noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Bereits in ihrer ersten Veröffentlichung zur Entdeckung lyotrop-cholesterischer Phasen diskutierten Radley und Saupe zwei mögliche Mechanismen für das Zustandekommen der chiralen Überstruktur [13]. Während der eine Mechanismus auf sterischen Wechselwirkungen chiral deformierter Mizellen basiert, geht der andere von direkten dispersiven Wechselwirkungen zwischen in benachbarten Mizellen befindlichen chiralen Molekülen aus. Beide Mechanismen stellen bis heute die Grundlage aller Arbeiten auf diesem Gebiet dar und sollen im Folgenden kurz beschrieben werden. Eine ausführlichere Darstellung dieser Zusammenhänge und ihrer theoretischen Hintergründe findet sich beispielsweise in [6].

5.1.2.1 Der sterische Mechanismus

Der sterische Mechanismus, auf den sich unter anderem Arbeiten von Covello *et al.* und Spada *et al.* beziehen [66, 67], geht davon aus, dass die chiralen Dotierstoffmoleküle eine Veränderung der Mizellgestalt verursachen. Dadurch wird die chirale Induktion zu

einem zweistufigen Prozess, bei dem die Dotierstoffmoleküle zunächst in die Mizellen eingebaut werden und diese zu einer schrauben- oder propellerförmigen Struktur verdrillen, wie sie in Abbildung 5.2 exemplarisch gezeigt ist. Sterische Wechselwirkungen zwischen den nunmehr chiralen Mizellen führen dann im zweiten Schritt zur Ausbildung der helikalen Überstruktur und damit der chiral-nematischen Phase. Für diesen Mechanismus ist es günstig, wenn die Dotierstoffmoleküle im Inneren der Mizelle eingelagert werden, wo sie im Falle wasserbasierter Systeme von den hydrophoben Schwanzgruppen der Amphiphile umgeben sind.

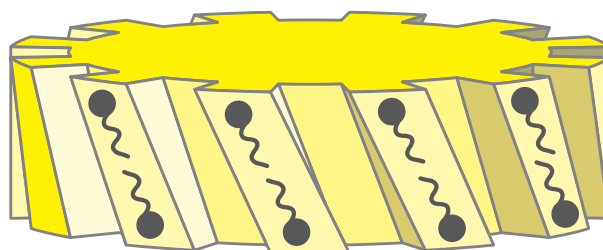


Abbildung 5.2: Schematische Skizze der durch einen in ihrem Inneren lokalisierten chiralen Dotierstoff deformierten Scheibchenmizelle einer lyotrop-cholesterischen Phase (nach [64]).

5.1.2.2 Der dispersive Mechanismus

Der dispersive Mechanismus, der beispielsweise durch Untersuchungen von Alcantara *et al.* unterstützt wird [68] und in Abbildung 5.3 dargestellt ist, geht hingegen von paarweisen Wechselwirkungen der Dotierstoffmoleküle aus. Diese müssen in den Mizellen nahe der Oberfläche lokalisiert sein, wo sie von den polaren Kopfgruppen der Amphiphile umgeben sind. Die Gestalt der Mizellen ändert sich dabei praktisch nicht.

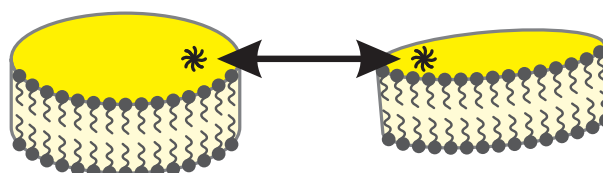


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des dispersiven Mechanismus der chiralen Induktion in einer lyotrop-cholesterischen Phase mit scheibchenförmigen Mizellen (nach [3]). Die Weitergabe von Chiralitätsinformation erfolgt durch dispersive Wechselwirkungen zwischen den an der Oberfläche zweier verschiedener Mizellen befindlichen und durch die Sternchen symbolisierten chiralen Dotierstoffmolekülen.

5.1.2.3 Theoretische Untersuchungen von Osipov

1988 veröffentlichte Osipov eine Arbeit, in der er die beiden Mechanismen unter theoretischen Gesichtspunkten näher untersuchte und ihre Koexistenz postulierte [17]. Darin leitete er auch für die Temperaturabhängigkeit der helikalen Ganghöhe eine Gleichung ab, in der materialspezifische Chiralitätsparameter sowohl für die dispersive (λ_{att}) als auch die sterische Wechselwirkung (λ_{s}) auftauchen. Mit den zugehörigen Twistelastizitätskonstanten K_{att} und K_{s} ergibt sich

$$P = 2\pi \frac{K_{\text{att}} + K_{\text{s}} k_{\text{B}} T}{\lambda_{\text{att}} - \lambda_{\text{s}} k_{\text{B}} T}. \quad (5.2)$$

Anhand dieser Gleichung lassen sich die in Abschnitt 1.2.2 vorgestellten Temperaturabhängigkeiten der Helixganghöhe als Grenzfälle für das ausschließliche Vorhandensein dispersiver bzw. sterischer Wechselwirkungen verstehen. Liegt ein rein dispersiver Mechanismus vor, steigt die Helixganghöhe mit der Temperatur linear an (vgl. Abbildung 1.5 links). Im Falle eines rein sterischen Mechanismus fällt die Kurve hingegen wie auf der rechten Seite von Abbildung 1.5 gezeigt hyperbolisch ab. Für reale Systeme wird ein Mischverhalten erwartet, in dem sterische und dispersive Wechselwirkungen unterschiedlich stark zum Tragen kommen. In Abbildung 5.4 ist der mögliche $P(T)$ -Verlauf für ein solches reales System mit lamellarer Tieftemperaturphase skizziert, bei dem der hyperbolische Verlauf zu hohen Temperaturen hin einem leichten linearen Anstieg weicht.

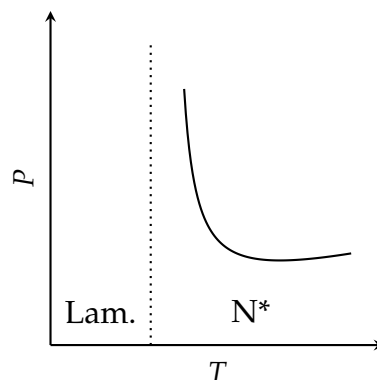


Abbildung 5.4: Gemischt linear-hyperbolischer Verlauf der temperaturabhängigen Helixganghöhe $P(T)$ (nach [6]). Die Werte folgen gemäß Gleichung 5.2 dem Modell von Osipov [17].

Auf Basis von Gleichung 5.2 lässt sich somit aus dem experimentell erhaltenen $P(T)$ -Verlauf auf den jeweils vorliegenden Mechanismus der chiralen Induktion schließen. Zu beachten ist allerdings, dass Vorumwandlungseffekte nahe des Phasenübergangs dazu führen können, dass das Osipov'sche Modell seine Gültigkeit verliert.

5.1.2.4 Anwendbarkeit der Modelle

Der in dieser Arbeit gewählte Ansatz basiert auf der Verwendung helikaler TiO_2 -Nanopartikel als neuartige Dotierstoffe für die Induktion chiral-nematischer Phasen in lyotropen Flüssigkristallen. Aufgrund ihrer Größe können die Nano-Helices jedoch nicht in die um mehrere Größenordnungen kleineren Mizellen eingebaut werden, so dass weder die gebräuchlichen mechanistischen Erklärmodelle von Radley und Saupe noch die Zusammenführung beider Ansätze gemäß des Osipov'schen Modells anwendbar sind. Wenn es gelingt, Chiralität in den mit Nano-Helices dotierten lyotropen Phasen nachzuweisen, muss folglich ein weiterer, neuartiger Mechanismus der chiralen Induktion vorliegen. Die Chiralität der erhaltenen Phasen basiert dabei nicht auf chemischen Wechselwirkungen, sondern ausschließlich auf der makroskopischen Form der verwendeten Nanopartikel. Es muss somit von einem „rein mechanischen“ Mechanismus der chiralen Induktion ausgegangen werden, der auf Wechselwirkungen zwischen intrinsischen Grenzflächen in der Phase basieren könnte.

5.2 Herstellung der untersuchten Proben

5.2.1 Auswahl geeigneter lyotroper Wirtssysteme

Für die Dotierung mit helikalen TiO_2 -Nanopartikeln wurden zwei unterschiedliche Wirtssysteme verwendet. Zunächst wurde das bereits in Abschnitt 4.2.3 näher vorgestellte binären CEDAB/Wasser-Mischsystem ausgewählt, dessen nematische Phase von stäbchenförmigen Mizellen aufgebaut wird. Ein Massenanteil von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,32$ bot hier aufgrund der über einen breiten Temperaturbereich ausgeprägten nematischen Phase und der geringen Viskosität die optimalen Voraussetzungen für den Einsatz als Wirtsphase.

Ein weiteres Wirtssystem sollte dagegen bei Raumtemperatur über eine nematische Phase verfügen, die von scheibchenförmigen Mizellen aufgebaut wird. Die Wahl fiel auf ein System, welches ebenfalls aus Ethylhexadecyldimethylammoniumbromid (CEDAB) und Wasser besteht, darüber hinaus jedoch 1-Decanol (DOH) als Co-Tensid beinhaltet. Dieses erwies sich in der Vergangenheit bereits als bestens geeignet für die chirale Induktion mit klassischen Dotierstoffen wie beispielsweise Mandelsäure [6, 18, 69]. Zwar handelt es sich hierbei prinzipiell um ein ternäres Wirtssystem, jedoch wird das Massenverhältnis zwischen CEDAB und DOH konstant bei 6,6 gehalten. Das Phasendiagramm dieses quasi-binären Systems wurde von Görgens untersucht [46] und zeigt bei Raumtemperatur im Bereich zwischen $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,26$ und $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,35$ eine von scheibchenförmigen Mizellen aufgebaute nematische Phase. In der vorliegenden Arbeit wurden Mischungen mit unterschiedlichen Konzentrationen in diesem Bereich hergestellt, wobei der Schwerpunkt auf Wirtsphasen mit Massenanteilen von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ und $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,32$ lag.

5.2.2 Präparation der Nano-Helix-Dispersionen

Die Geometrie der verwendeten TiO_2 -Nanopartikel lässt sich anhand ihrer charakteristischen Kenngrößen beschreiben, die in Tabelle 5.1 zusammengestellt sind. Abbildung 5.5 veranschaulicht anhand der Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM) eines Par-

tikels vom Typ TI-457 (links) die Zuordnung von Partikellänge L , Helixganghöhe P , Windungsradius a und Querschnittsradius r . Alle Nano-Helices wurden nach dem Glanzwinkelabscheidungsverfahren (GLAD, von engl. *Glancing Angle Deposition*) synthetisiert [70], wobei das TiO_2 mittels eines Elektronenstrahls verdampft wurde (engl. *electron beam evaporation*) und Silicium-Wafer als Trägermaterial dienten. Die Partikel-dichte auf der Wafer-Oberfläche betrug ungefähr 10^9 Helices pro cm^2 . Die rechte Seite von Abbildung 5.5 zeigt die REM-Aufnahme der auf einem Silicium-Wafer gewachsenen TI-457-Partikel in der Seitenansicht. Die einheitliche Form und regelmäßige Anordnung der Nano-Helices ist deutlich zu erkennen.

Tabelle 5.1: Charakteristische Kenngrößen der verwendeten Nano-Helices. Es wurden sowohl rechts- wie auch linkshändige Helices verwendet, die Bedeutung der Partikellänge L , der Helixganghöhe P , des Windungsradius a und des Querschnittsradius r veranschaulicht Abbildung 5.5.

Partikel-Typ	L	P	a	r	Händigkeit
TI-110	1,7 μm	272 nm	110 nm	80 nm	rechtshändig
TI-139	260 nm	100 nm	28–32 nm [†]	15–40 nm [†]	rechtshändig
TI-160	220 nm	100 nm	25 nm	30 nm	linkshändig
TI-202	2,1 μm	766 nm	200 nm	110 nm	linkshändig
TI-457	1,8 μm	500 nm	150 nm	130 nm	rechtshändig

[†] Die TI-139-Partikel erwiesen sich als sehr ungleichmäßig gewachsen.

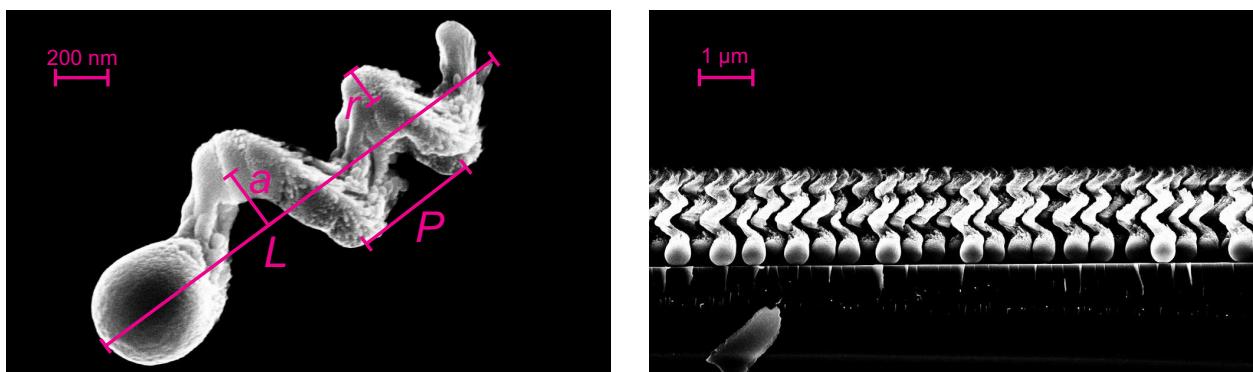


Abbildung 5.5: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der TiO_2 -Nano-Helices vom Typ TI-457, zur Verfügung gestellt von Dr. Andrew Mark, Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme, Stuttgart. Links: Nahaufnahme eines einzelnen TI-457-Partikels. Eingezeichnet sind die Partikellänge L , die Helixganghöhe P , der Windungsradius a und der Querschnittsradius r als charakteristische Kenngrößen der Helix. Rechts: Seitliche Ansicht der auf einem Silicium-Wafer gewachsenen TI-457-Helices.

Um die Nano-Helices vom Trägermaterial zu lösen, wurden mit der Spitze eines Schraubenziehers vorsichtig kleine Stücke des Wafers abgebrochen und zusammen mit etwa 1,5 ml Wasser in ein Eppendorf-Reaktionsgefäß gegeben. Dieses wurde für circa fünf Minuten in ein Ultraschallbad (*Bandelin Sonorex RK 100H*) getaucht, um eine vollständige Dispersion der Nanopartikel im Lösungsmittel zu erreichen. Abbildung 5.6 zeigt REM-Aufnahmen von Dispersionen zweier verschiedener Nano-Helix-Typen nach dem Verdampfen des Dispersionsmittels. Die Nanopartikel haben sich jeweils vom Silicium-Wafer gelöst und liegen gut verteilt vor, dazwischen sind kleinere Bruchstücke beschädigter Helices zu erkennen. Beim Verdampfen des Wassers kommt es stellenweise zur Agglomeration, was als loser Zusammenschluss mehrerer Partikel erkennbar ist. Im Falle des TI-202 (links) ist eine vermutlich aus einem Bruchstück des Silicium-Wafers bestehende Verunreinigung als heller Fleck in der linken Bildmitte zu erkennen. Bei den TI-110-Partikeln (rechts) fällt hingegen neben der deutlich geringeren Helixganghöhe auf, dass aus dem Verhältnis des Windungs- zum Querschnittsradius eine eher schwach ausgeprägte Helix-Struktur resultiert. Zudem erkennt man hier einige paarweise miteinander verwachsene Helices, die auf Probleme beim Herstellungsprozess schließen lassen. Alle REM-Aufnahmen wurden von Dr. Andrew Mark am Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme in Stuttgart mit einem Rasterelektronenmikroskop des Typs *Zeiss Gemini* im *InLens*-Modus aufgenommen und zur Verfügung gestellt.

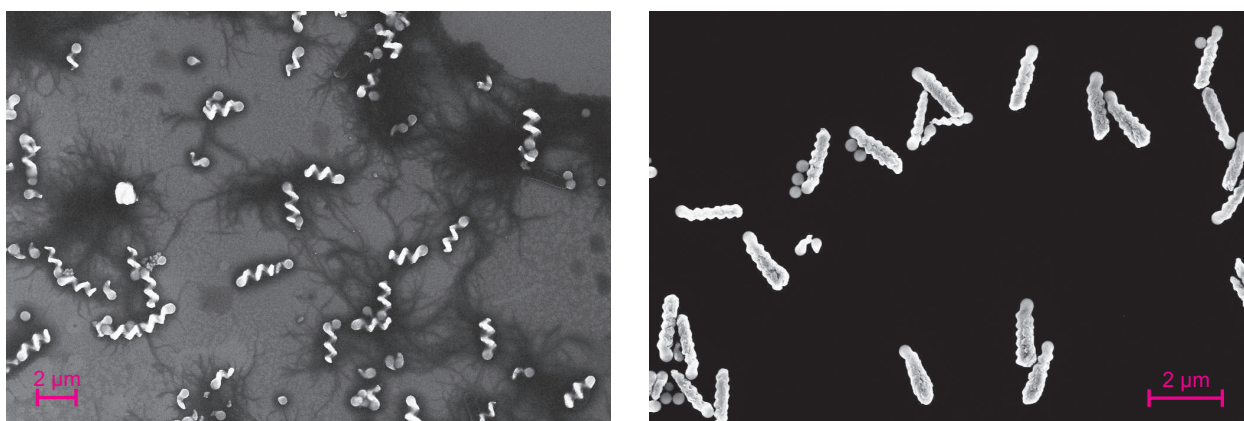


Abbildung 5.6: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen verschiedener Nano-Helix-Dispersionen nach dem Verdampfen des Wassers, zur Verfügung gestellt von Dr. Andrew Mark, Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme, Stuttgart. Links: Dispergierte TI-202-Partikel, deutlich zu erkennen sind die Bruchstücke beschädigter Nano-Helices. Rechts: Dispergierte TI-110-Partikel, bei diesen ist die Helix-Struktur weniger ausgeprägt und vergleichsweise viele Helices sind paarweise miteinander verwachsen.

Für die Herstellung der zu untersuchenden Probenlösungen wurde zunächst die benötigte Menge des Tensids (CEDAB) in ein Glasbehältnis passender Größe eingewogen und gegebenenfalls mit einer Mikroliter-Pipette das Co-Tensid (Decanol) hinzugefügt. Zuletzt wurde jeweils 1 ml der vorbereiteten wässrigen Dispersion hinzugefügt, in der die als Dotierstoff dienenden Nano-Helices bereits enthalten waren. Die Einwaage der Substanzen erfolgte mittels einer Präzisionswaage (*Mettler-Toledo Delta-Range 120*), die fertigen Mischungen wurden verschlossen und mit Parafilm abgedichtet, um ein Verdampfen des Lösungsmittels zu verhindern. Nach der Präparation wurden die Proben bei einer Temperatur von circa 50°C für mindestens 48 Stunden in einen Thermo Shaker (*Boeco PST-60 HL plus*) gegeben, um eine homogene Durchmischung zu gewährleisten.

Wie Abbildung 5.6 zeigt, sind in den Nano-Helix-Dispersionen Verunreinigungen durch Bruchstücke der Partikel oder des Trägermaterials enthalten und vereinzelt sind Nanopartikel bereits beim Herstellungsprozess miteinander verwachsen. Zudem kann die vollständige Ablösung aller auf dem Silicium-Wafer gewachsenen Helices durch die Behandlung im Ultraschallbad nicht gewährleistet werden. Aus all diesen Gründen ist eine exakte Bestimmung der tatsächlichen Nanopartikel-Konzentration in den untersuchten Lösungen nicht möglich. Auf Basis der Größe der verwendeten Silicium-Wafer-Stücke und der ungefähren Teilchendichte von 10^9 Helices pro cm^2 auf dem Wafer wird indes ein oberer Grenzwert für die maximale Nanopartikel-Konzentration erhalten, den der reale Wert in der jeweiligen Probe nicht übersteigen kann. Bei allen in dieser Arbeit angegebenen Nanopartikel-Konzentrationen handelt es sich um einen solchen Maximalwert.

5.3 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

5.3.1 Texturen der nicht-orientierten Proben

Für die Untersuchung im Polarisationsmikroskop wurden die mit Nanopartikeln dotierten Mischungen zunächst auf einen Objektträger aufgebracht und mit einem Deckgläschen abgedeckt. Die Proben auf Basis des binären CEDAB/Wasser-Wirtssystems zeigen dabei zumeist großflächige Schlierentexturen oder an geflochtene Zöpfe erinnernde Bänderstrukturen (vgl. Abbildung 5.7). Das charakteristische Streifenmuster einer Fingerprinttextur oder andere eindeutige Hinweise auf eine makroskopische Chiralität der untersuchten Phasen wurden hingegen nicht gefunden.

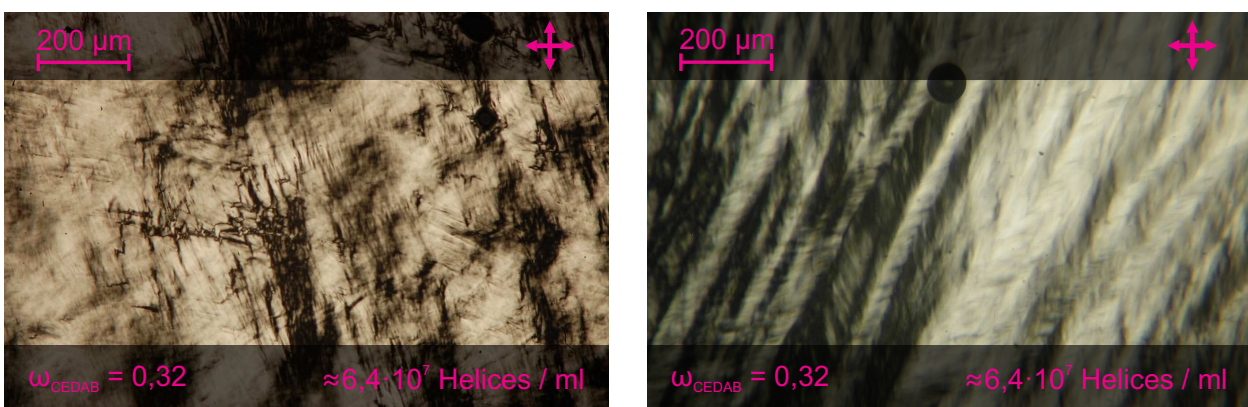


Abbildung 5.7: Typische Texturbilder von mit Nano-Helices des Typs TI-202 dotierten Proben des binären Systems CEDAB/Wasser bei Raumtemperatur und einem Massenanteil von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,32$. In der chiral-nematischen Phase werden zumeist großflächige Schlierentexturen (links) oder an geflochtene Zöpfe erinnernde Bänderstrukturen (rechts) beobachtet. Eindeutige Hinweise auf eine makroskopische Chiralität der untersuchten Phasen werden hierbei nicht gefunden.

Auch bei den mit Nano-Helices dotierten Mischungen auf Basis des quasi-binären CEDAB/DOH/Wasser-Wirtssystems kommt es nicht zur Ausbildung einer eindeutig identifizierbaren Fingerprinttextur. Die unbeschichtete Glasoberfläche begünstigt eine homöotrope Orientierung der Mizellen, so dass weite Bereiche des Bildes im Polarisationsmikroskop dunkel erscheinen. Innerhalb der homöotropen Bereiche treten jedoch immer wieder Bänderstrukturen mit regelmäßigen hellen und dunklen Querstreifen auf, die auch zu erkennen sind, wenn der Analysator aus dem Strahlengang entfernt wird (vgl. Abbildung 5.8 oben). Obwohl sich die Abstände zwischen den Querstreifen in

Abhängigkeit von der Nano-Helix-Konzentration verändern (vgl. Abbildung 5.8 Mitte), konnte die Vermutung, dass es sich bei diesen um mit den Linien einer Fingerprinttextur vergleichbare „Pitchlinien“ handelt, nicht bestätigt werden. Weiterführende Untersuchungen, die von Clarissa Dietrich im Rahmen ihrer Masterarbeit durchgeführt wurden, identifizierten das Streifenmuster als eine regelmäßige Anordnung von Disklinationslinien, deren Auftreten nicht in einem direkten Zusammenhang mit einer möglichen Chiralität der Phase steht [71].

In den nicht-homöotropen Bereichen zeigen die dotierten CEDAB/DOH/Wasser-Mischungen hingegen großflächige Schlierentexturen (vgl. Abbildung 5.8 unten links). Die Zahl der in den Texturbildern erkennbaren zwei- und vierzähligen Defekte nimmt dabei mit steigender Amphiphilkonzentration zu, wobei sie teilweise eine überraschend regelmäßig, rasterartige Anordnung einnehmen, die der Textur ein schuppenartiges Erscheinungsbild verleihen (vgl. Abbildung 5.8 unten rechts, [72]). So interessant all diese Texturen auch sind, liefern sie doch keine eindeutigen Hinweise auf eine Chiralität der vorliegenden lyotropen Phasen. Insbesondere die für cholesterische Phasen typische Fingerprinttextur tritt in keiner der untersuchten Proben auf. Dies muss jedoch nicht bedeuten, dass durch die Zugabe der helikalen Nanopartikel keine Chiralität induziert werden kann, möglicherweise ist die Struktur der nicht-orientierten Proben schlicht zu uneinheitlich, um einen makroskopisch erkennbaren Chiralitätseffekt zu zeigen. Daher wurde nun versucht, für weitere polarisationsmikroskopische Untersuchungen eine möglichst einheitliche Probenorientierung zu erreichen.

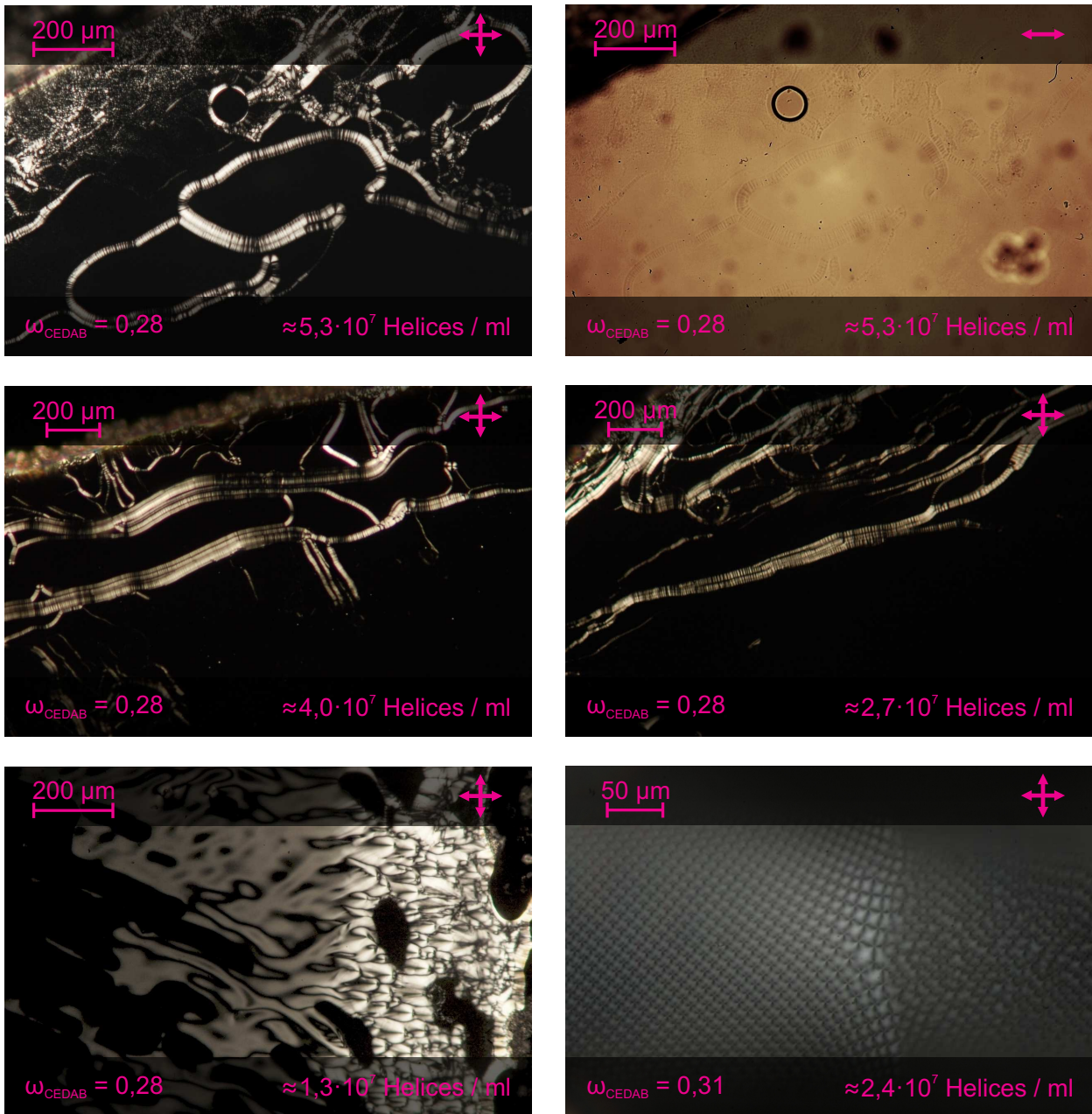


Abbildung 5.8: Typische Texturbilder von mit Nano-Helices des Typs TI-202 dotierten Proben des quasi-binären CEDAB/DOH/Wasser-Systems bei Raumtemperatur.

Auf einer unbeschichteten Glasoberfläche wird häufig eine homöotrope Textur beobachtet, die von einzelnen hell-dunkel gestreiften Bändern durchzogen wird (oben links), welche auch dann sichtbar bleiben, wenn der Analysator aus dem Strahlengang entfernt wird (oben rechts).

Obwohl es sich dabei nicht um mit den charakteristischen Linien einer Fingerprinttextur vergleichbare helikale Pitchlinien handelt, werden die Abstände zwischen den Streifen mit abnehmender Konzentration an helikalen Nanopartikeln in der Probe größer (Mitte).

Die nicht-homöotropen Bereiche der Probe zeigen eine großflächige Schlierentextur (unten links). Zu höheren Amphiphilkonzentrationen hin ist dabei eine Vielzahl von Defekten zu erkennen, die bisweilen eine ungewöhnlich regelmäßige, schuppenartige Anordnung einnehmen können (unten rechts).

5.3.2 Orientierung der Proben

Um eine möglichst einheitliche Probenorientierung zu erreichen, wurden diese in das Feld eines starken Elektromagneten eingebracht (vgl. Abschnitt 3.6.1). Dazu mussten die dotierten Mischungen mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe in runde Glaskapillaren eingefüllt werden, deren unbehandelte Oberfläche eine homöotrope Orientierung der Mizellen begünstigte. Es handelte sich dabei um an ihrem verschlossenen Ende aufgebrochene Markröhrchen (Firma *Hilgenberg*, Glas Nr. 14), die auch für die Kleinwinkelröntgenstreuexperimente in Abschnitt 5.4 geeignet waren. Abbildung 5.9 zeigt exemplarisch polarisationsmikroskopische Bilder dieser Kapillaren, die unmittelbar nach dem Befüllen aufgenommen wurden. In Proben auf Basis des binären Wirtssystems CEDAB/Wasser wird durch das Einsaugen mit der Wasserstrahlpumpe bereits eine schwach ausgeprägte Vorzugsorientierung der stäbchenförmigen Mizellen erreicht, die sich in einem Muster aus zur Einsaugrichtung hin geneigten Streifen äußert. Für die scheibchenförmigen Mizellen des quasi-binären CEDAB/DOH/Wasser-Systems ist ein vergleichbarer Effekt erkennbar. Das Bild zeigt hier eine Mosaiktextur, die aus einer Vielzahl von Einzeldomänen besteht, deren gleichmäßige Färbung eine Vororientierung erkennen lässt.

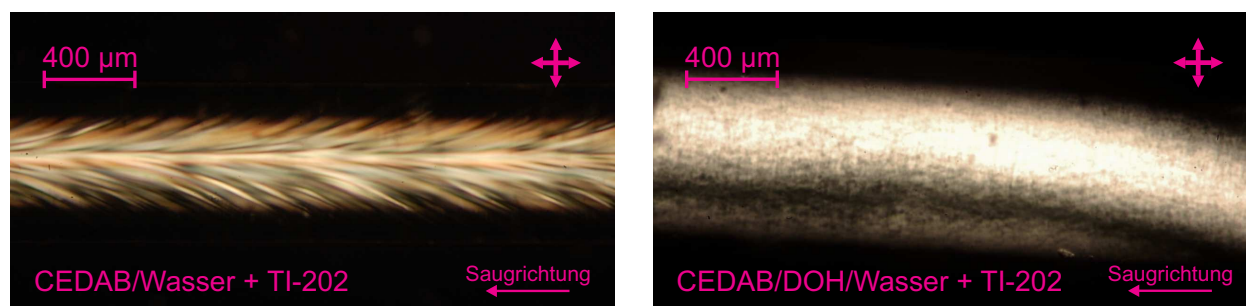


Abbildung 5.9: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der frisch befüllten Glaskapillaren. Links: Mit Nano-Helices des Typs TI-202 dotierte Probe des binären Wirtssystems CEDAB/Wasser ($\omega_{\text{CEDAB}} = 0,32$; $c_{\text{TI-202}} \approx 4,8 \cdot 10^7$ Helices/ml). Das Muster aus zur Saugrichtung hin geneigten hellen und dunklen Streifen zeigt, dass die stäbchenförmigen Mizellen durch das Einsaugen mit der Wasserstrahlpumpe bereits eine schwach ausgeprägte Vororientierung einnehmen. Rechts: Mit Nano-Helices des Typs TI-202 dotierte Probe des quasi-binären Wirtssystems CEDAB/DOH/Wasser ($\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$; $c_{\text{TI-202}} \approx 4,0 \cdot 10^7$ Helices/ml). Zwar zeigt das Texturbild viele Einzeldomänen mit unterschiedlicher Orientierung, jedoch deutet die einheitliche Färbung auch für die scheibchenförmigen Mizellen eine Vororientierung ein.

Zunächst wurden Proben auf Basis beider Wirtssysteme bei Raumtemperatur in das Magnetfeld eingebracht, wobei einige der Kapillaren parallel zur Flussrichtung des magnetischen Feldes ausgerichtet wurden, andere hingegen senkrecht dazu. Nach etwa einer Woche wurden die Proben aus dem Magnetfeld entnommen und im Polarisationsmikroskop untersucht. Die dabei erkennbare Probenorientierung war nicht besonders einheitlich, jedoch traten an einigen Stellen in den Proben Muster von orthogonal zur Kapillarachse verlaufenden dunklen Streifen mit Abständen in der Größenordnung von $15 \mu\text{m}$ auf (vgl. Abbildung 5.10). In den dotierten Mischungen des binären CEDAB/Wasser-Wirtssystems waren diese Streifenmuster nur dann zu erkennen, wenn die Kapillarachsen parallel zur Flussrichtung des magnetischen Feldes ausgerichtet waren, in den dotierten Mischungen des quasi-binären CEDAB/DOH/Wasser-Wirtssystems hingegen ausschließlich bei einer Ausrichtung senkrecht zum Magnetfeld.

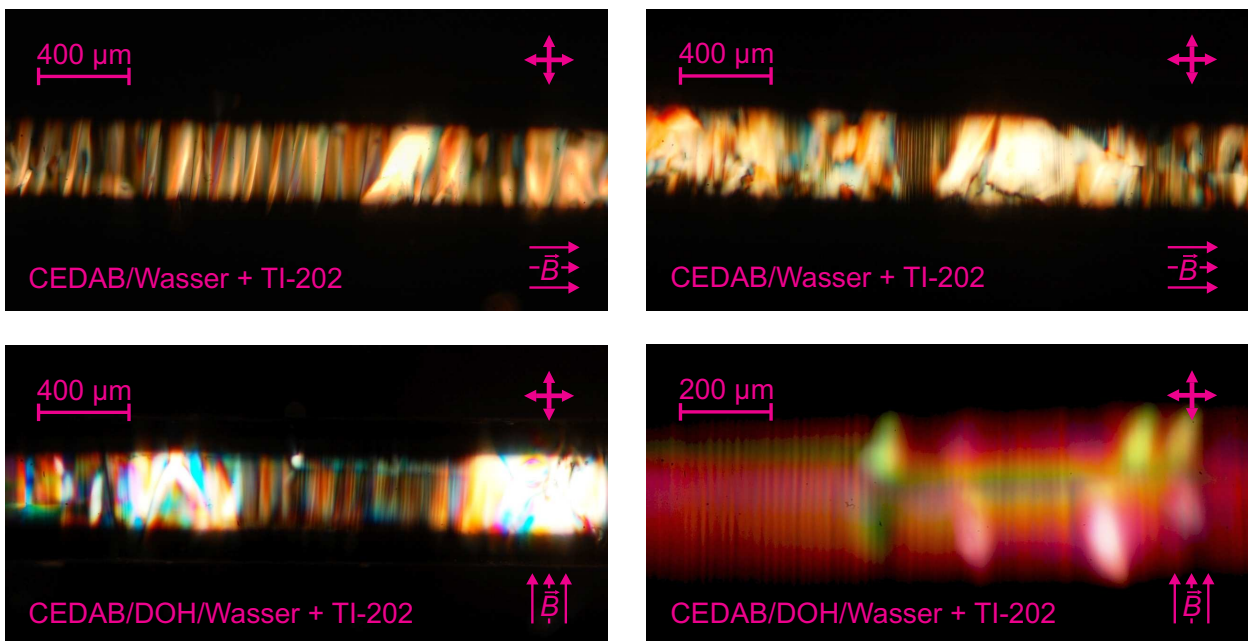


Abbildung 5.10: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von mit Nano-Helices des Typs TI-202 dotierten Proben des binären (oben: $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,32$; $c_{\text{TI-202}} \approx 4,8 \cdot 10^7$ Helices/ml) und des quasi-binären (unten: $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$; $c_{\text{TI-202}} \approx 4,0 \cdot 10^7$ Helices/ml) Systems nach einwöchiger Verweildauer bei Raumtemperatur im Magnetfeld. \vec{B} kennzeichnet die jeweilige Flussrichtung des magnetischen Feldes. Obwohl die Orientierung nur schwach ausgeprägt ist, sind in einigen der Proben Muster aus orthogonal zur Kapillarachse verlaufenden dunklen Streifen mit Abständen von rund $15 \mu\text{m}$ zu erkennen, bei denen es sich um Disklinationslinien handelt, die nach längerer Verweildauer im Magnetfeld wieder verschwinden.

In der Hoffnung, ein noch ausgeprägteres, gleichmäßigeres Streifenmuster zu erhalten, wurden die Proben zurück in das Magnetfeld gegeben und dort für weitere zwei Wochen belassen. Bei erneuter polarisationsmikroskopischer Betrachtung waren die Streifen nun jedoch vollständig verschwunden, während sich die Probenorientierung zwar leicht verbessert zu haben schien, dabei aber immernoch nicht ausreichend einheitlich war. Dieses überraschende Ergebnis zeigt, dass es sich auch bei dem Streifenmuster nicht um helikale Pitchlinien einer chiralen Struktur handelt, sondern lediglich um Disklinationenlinien, die als Zwischenstufe eines Umorientierungsprozesses der Mizellen in der Probe auftreten können. Dieser findet statt, wenn durch das Anlegen des Magnetfeldes eine Mizellorientierung begünstigt wird, deren Richtung sich um 90° von jener der beim Einsaugen mit der Wasserstrahlpumpe erreichten Vororientierung unterscheidet. Für die stäbchenförmigen Mizellen des binären Systems ist dies bei einer Parallelorientierung der Kapillarachse zur Flussrichtung des magnetischen Feldes der Fall, für die scheibchenförmigen Mizellen des quasi-binären Systems hingegen bei einer orthogonalen Orientierung der Kapillarenachsen im Bezug auf das Magnetfeld. Mit dem weiteren Fortschreiten der Umorientierung verschwinden die beobachteten Disklinationenlinien wieder.

Insgesamt fällt auf, dass die Probenorientierung im Magnetfeld sehr langsam vonstatten geht. Um den Vorgang zu beschleunigen, werden weitere Proben nach dem Einbringen ins Magnetfeld zunächst bis zum Erreichen der isotropen Phase aufgeheizt und anschließend langsam bis auf Raumtemperatur abgekühlt (vgl. Abschnitt 3.6.1). Dadurch wurde bereits bei Verweilzeiten von etwa zwei Wochen im Magnetfeld eine einheitliche Probenorientierung erreicht, im Falle einer noch längeren Verweildauer der Proben im Magnetfeld konnte hingegen keine qualitative Veränderung der Probenorientierung mehr festgestellt werden. Erneut wurde eine Orientierung der Kapillaren sowohl parallel zur Flussrichtung des magnetischen Feldes als auch senkrecht dazu untersucht. Auf diese Weise gelang es, einheitlich orientierte Proben für beide dotierten Systeme zu erhalten, in denen eindeutige Hinweise auf eine durch die Zugabe der Nanopartikel induzierte Chiralität der Phasen gefunden wurden, welche im Folgenden präsentiert werden sollen.

5.3.3 Texturen der orientierten Proben

Abbildung 5.11 zeigt orientierte Proben des mit TI-202-Helices dotierten binären CEDAB/Wasser-Systems. Dabei zeigen die jeweils linken Bilder die Proben nach einer Verweilzeit von einer Woche, die rechten hingegen nach einer Verweilzeit von zwei Wochen im magnetischen Feld. Beide untersuchten Magnetfeldorientierungen rufen eine helikal verdrillte Struktur des Direktorfeldes hervor, die in den resultierenden Texturbildern anhand der spiralförmig gewundenen Disklinationen klar zu erkennen ist. Auffällig ist hingegen, dass die Ganghöhe P der resultierenden Helixstruktur stark unterschiedlich ausfällt, wobei zu beachten ist, dass auch die verwendeten Nanopartikelkonzentrationen sich etwa um einen Faktor von 2 unterscheiden.

Im Falle einer Orientierung der Kapillarachse senkrecht zum Magnetfeld ergibt sich bei einer Nanopartikelkonzentration von $c_{\text{TI-202}} \approx 6,4 \cdot 10^7$ Helices/ml eine Helixganghöhe von rund $140 \mu\text{m}$, wobei die Textur nicht völlig regelmäßig erscheint. Dennoch ist die

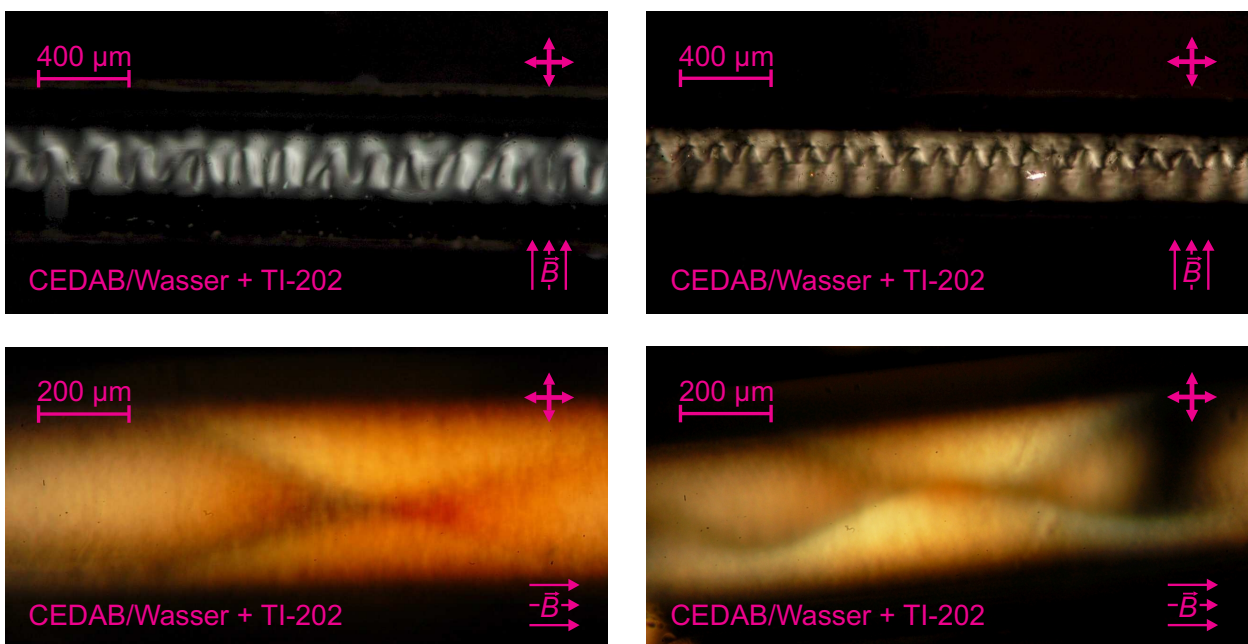


Abbildung 5.11: Orientierte Proben des mit Nano-Helices des Typs TI-202 dotierten binären CEDAB/Wasser-Systems ($\omega_{\text{CEDAB}} = 0,32$). Die Probenorientierung wurde sowohl für eine Ausrichtung der Kapillarachse orthogonal zur durch den magnetischen Feldvektor \vec{B} gekennzeichneten Flussrichtung des Magnetfeldes (oben: $c_{\text{TI-202}} \approx 6,4 \cdot 10^7$ Helices/ml) als auch für eine Ausrichtung parallel zu dieser (unten: $c_{\text{TI-202}} \approx 3,2 \cdot 10^7$ Helices/ml) untersucht. Die Texturbilder zeigen die Proben nach einer Verweilzeit von einer (links) beziehungsweise zwei Wochen (rechts) im Magnetfeld. Auf allen Texturbildern ist eine helikale Verdrillung des Direktorfeldes zu erkennen, welche die in den Phasen induzierte Chiralität zeigt.

spiralförmige Verdrillung der Struktur unverkennbar. Im Falle einer Orientierung der Kapillarachse parallel zum Magnetfeld liegt P hingegen in der Größenordnung von etwa 2 mm bei einer Nanopartikelkonzentration von $c_{\text{TI-202}} \approx 3,2 \cdot 10^7$ Helices/ml. Diese Helixganghöhe ist zwar ungewöhnlich groß, gleichzeitig ist jedoch die Teilchendichte der Nano-Helices vergleichsweise gering, woraus sich auf ein beachtliches chirales Induktionsvermögen der helikalen Nanopartikel schließen lässt. Eine Bestimmung der helikalen Verdrillungsstärke war jedoch aufgrund des in Abschnitt 5.2.2 diskutierten Problems der Konzentrationsbestimmung und den daraus resultierenden Schwierigkeiten einer konzentrationsabhängigen Messung der helikalen Ganghöhe nicht möglich.

Auch für die mit TI-202-Partikeln dotierten Proben des quasi-binären CEDAB/DOH/Wasser-Wirtssystems wurden die für beide unterschiedlichen Ausrichtungen des Magnetfeldes erhaltenen Probenorientierungen untersucht. Abbildung 5.12 zeigt die zugehörigen polarisationsmikroskopischen Aufnahmen, wobei erneut die Aufnahmen auf der linken Seite jeweils die Probenorientierung nach etwa einer Woche im magnetischen Feld, die Aufnahmen auf der rechten Seite hingegen den nach zwei Wochen erreichten Endzustand der Proben illustrieren. Im Falle einer senkrecht zur Flussrichtung des magnetischen Feldes orientierten Kapillarachse fällt eine intensiv farbige Textur auf, welche von einem dunklen Streifen durchbrochen wird, der immer wieder von einer Seite der Kapillare zur anderen wechselt. Diese Struktur lässt kaum eine Ähnlichkeit zu ihrem auf Basis des binären Systems erhaltenen Gegenstück erkennen und liefert keine klaren Hinweise auf eine mögliche Chiralität der Phase. Anders sieht es hingegen im Falle einer Orientierung der Kapillarachse parallel zum magnetischen Feldvektor \vec{B} aus. Für diese zeigen die Proben eine helikal verdrillte Struktur, die praktisch identisch mit jener ist, die in Proben für das binäre System bei gleicher Magnetfeldorientierung beobachtet wird.

Die parallele Ausrichtung der Kapillarachse zur Flussrichtung des magnetischen Feldes wurde für zwei Proben des quasi-binären CEDAB/DOH/Wasser-Systems mit unterschiedlicher Konzentration untersucht. Dabei zeigt sich, dass die Ganghöhe der in der Probe erkennbaren helikal verdrillten Struktur von der Konzentration der Nanopartikel

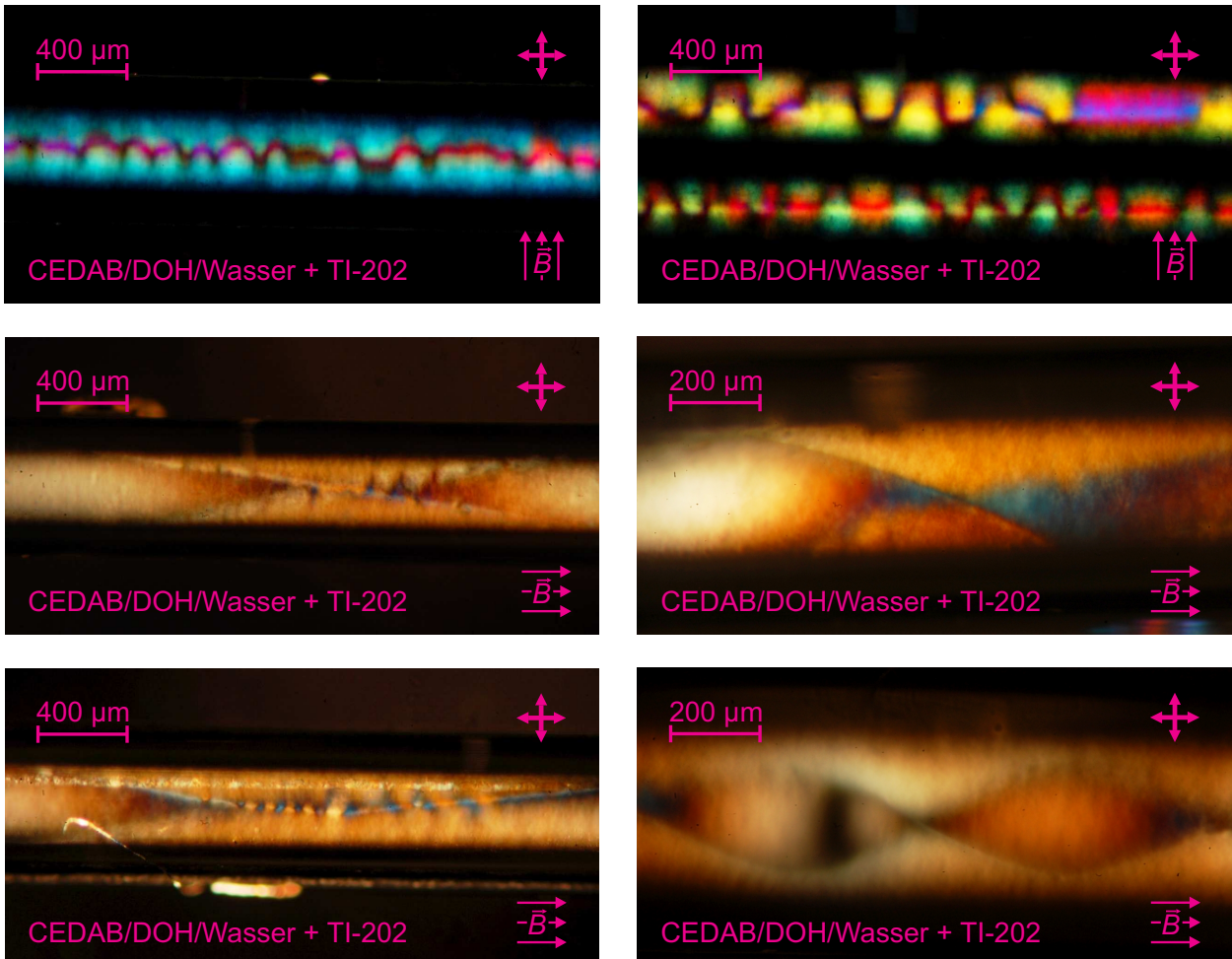


Abbildung 5.12: Orientierte Proben des mit Nano-Helices des Typs TI-202 dotierten quasi-binären CEDAB/DOH/Wasser-Systems mit $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$. Die Texturbilder wurden jeweils nach einer Verweilzeit von einer (links) beziehungsweise zwei Wochen (rechts) im Magnetfeld aufgenommen, dessen Flussrichtung jeweils durch den magnetischen Feldvektor \vec{B} gekennzeichnet ist.

Oben: $c_{\text{TI-202}} \approx 4,0 \cdot 10^7$ Helices/ml, Ausrichtung der Kapillarachse orthogonal zu \vec{B} . Das Bild auf der rechten Seite zeigt hierbei zwei auf identische Weise behandelte Proben gleicher Konzentration. Die Texturen sind von einem verschlungenen dunklen Streifen geprägt, eine helikal verdrillte Struktur oder andere eindeutige Anzeichen von Chiralität werden hingegen nicht gefunden.

Mitte: $c_{\text{TI-202}} \approx 1,3 \cdot 10^7$ Helices/ml, Ausrichtung der Kapillarachse parallel zu \vec{B} . Die Textur zeigt eine helikale Verdrillung des Direktorfeldes, welche einen Beweis für die induzierte Chiralität der Phase darstellt. Die Ganghöhe der Helix beträgt hier etwa 2,5 mm.

Unten: $c_{\text{TI-202}} \approx 4,0 \cdot 10^7$ Helices/ml, Ausrichtung der Kapillarachse parallel zu \vec{B} . Auch hier ist die helikale Verdrillung des Direktorfeldes zu erkennen, aufgrund der höheren Konzentration an helikalen Nanopartikeln beträgt die Ganghöhe der Helix hier nur noch rund 1,3 mm.

abhängig ist. Bei einer TI-202-Konzentration von etwa $1,3 \cdot 10^7$ Helices/ml ergab sich ein Wert von etwa $P = 2,5$ mm für die helikale Ganghöhe, eine Erhöhung der TI-202-Konzentration auf $4,0 \cdot 10^7$ Helices/ml sank der Wert etwa auf die Hälfte ab ($P = 1,3$ mm). Dies bestätigt, dass es sich bei der Bildung der beobachteten Struktur tatsächlich um einen durch die Dotierung der Wirtsphase mit den Nano-Helices hervorgerufenen Chiralitätseffekt handelt. Es zeigt sich erneut das beträchtliche chirale Induktionsvermögen der Nano-Helices, auf Basis der verfügbaren Daten ist die Bestimmung der helikalen Verdrillungsstärke jedoch auch hier nicht möglich. Auf diese grundlegende Problematik soll in Abschnitt 5.5 genauer eingegangen werden.

Die Texturen, die sich in orientierten Proben ergaben, deren Kapillarachse orthogonal zur Flussrichtung des magnetischen Feldes in dieses eingebracht wurde, konnten bislang nicht erklärt werden und sollen daher an dieser Stelle nicht weiter berücksichtigt werden. Dagegen können die Texturen, die sich in orientierten Proben bei einer Ausrichtung der Kapillarachse parallel zum Magnetfeld ergaben, als deutlicher Hinweis auf die durch Zugabe der helikalen Nanopartikel erfolgte Induktion von Chiralität in den lyotropen Wirtsphasen gesehen werden. In ihrer auf den Ergebnissen der vorliegenden Dissertation aufbauenden Masterarbeit identifizierte Clarissa Dietrich die beobachteten Texturen als Muster spiralförmig verlaufender Disklinationslinien, die durch die helikale Verdrillung des Direktorfeldes in der Probe zustande kommen ([71], vgl. Abbildung 5.13 oben). Bei weiteren Untersuchungen an mit Nano-Helices dotierten lyotropen wie auch thermotropen Systemen konnte sie unter anderem einen linearen Anstieg der helikalen Verdrillung P^{-1} mit zunehmender Nano-Helix-Konzentration beobachten (vgl. Abbildung 5.13 unten), der einen eindeutigen Hinweis auf das chirale Induktionsvermögen der helikalen Nanopartikel darstellt [73].

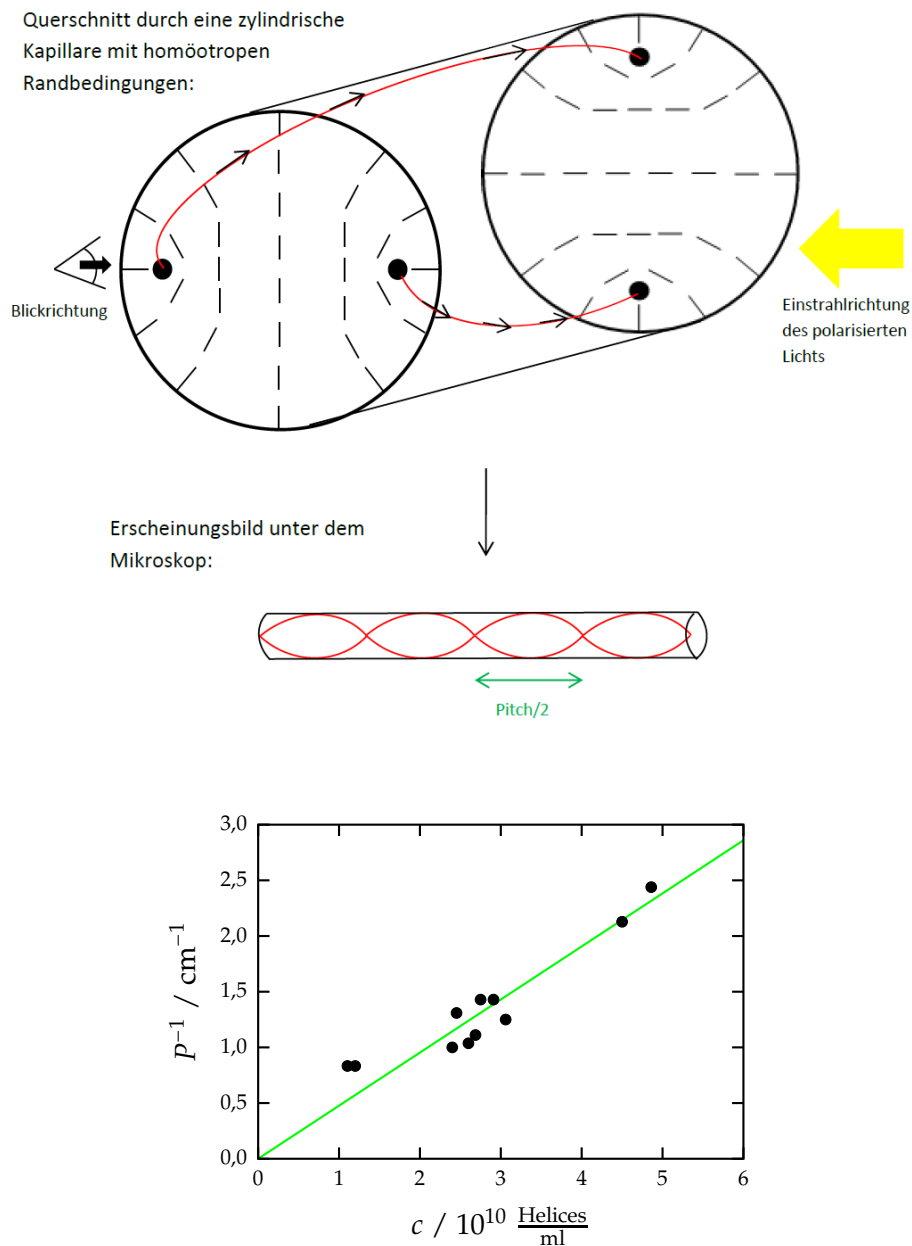


Abbildung 5.13: Auf den Ergebnissen der vorliegenden Dissertation aufbauende Forschungsergebnisse von M. Sc. Clarissa Dietrich (Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart).

Oben: Schematische Darstellung des Zustandekommens typischer Texturbilder in orientierten Proben von mit helikalen Nanopartikeln dotierten chiral-nematischen Flüssigkristallphasen (aus [71]). Das Direktorfeld ist in Richtung der langen Achse der zylindrischen Kapillare spiralförmig verdreht (schwarze gestrichelte Linien), wodurch sich die Position der beiden Disklinationen (schwarze Punkte) periodisch ändert und es zur Ausbildung der beiden helikal gegeneinander verdrehten Disklinationslinien (rote Linien) kommt. Im polarisationsmikroskopisch erhaltenen Texturbild ist der Verlauf der Disklinationslinien als Helix-Struktur zu erkennen.

Unten: Verlauf der helikalen Verdrehung P^{-1} in einer induziert chiral-nematischen Phase in Abhängigkeit von der Konzentration helikaler Nanopartikel (nach [73]). Für die gezeigte Messung wurde die nematische Phase des thermotropen Flüssigkristalls 4-Cyano-4'-Pentylbiphenyl (5CB) als Wirtssystem verwendet. Die charakteristischen Kenngrößen (vgl. Abbildung 5.5 links) der als Dotierstoff verwendeten Nano-Helices betragen hierbei $L = 250 \text{ nm}$, $P = 100 \text{ nm}$, $a = 30 \text{ nm}$ und $r = 25 - 30 \text{ nm}$. Der lineare Anstieg der Werte mit steigender Dotierstoffkonzentration ist ein eindeutiger Hinweis für das chirale Induktionsvermögen der helikalen Nanopartikel.

5.3.4 Variation der verwendeten Nanopartikel

Während die vorangegangenen Untersuchungen anhand von Mischungen erfolgten, die mit Partikeln des Typs TI-202 dotiert waren, wurde nun die Form der Nano-Helices variiert. Alle charakteristischen Kenngrößen der verwendeten Nanopartikel können Tabelle 5.1 entnommen werden. Als lyotrope Wirtsphase kam dabei das quasi-binäre CEDAB/DOH/Wasser-System zum Einsatz. Die Probenorientierung erfolgte nach dem oben beschriebenen Verfahren bei einer Verweildauer von jeweils rund zwei Wochen im Magnetfeld, wobei die Kapillarachsen parallel zum magnetischen Feldvektor \vec{B} orientiert waren.

Die charakteristischen Kenngrößen von Partikeln des Typs TI-139 und TI-160 ähneln einander sehr stark. Da sich beide Partikelarten jedoch in ihrer Händigkeit unterscheiden, können sie nahezu als Enantiomere angesehen werden. Die Helices sind dabei mit einer Partikellänge von $L = 260$ nm bzw. $L = 220$ nm um eine Größenordnung kleiner als die zuvor verwendeten TI-202-Partikel, jedoch immernoch rund 30 mal größer als die Mizellen des verwendeten Wirtssystems [18]. Die übrigen Kenngrößen von TI-139 und TI-160 liegen um etwas weniger als eine Größenordnung unter den Werten für die TI-202-Partikel, so dass sich in erster Näherung eine im Bezug auf die Größe der Partikel ähnlich ausgeprägte Helixstruktur ergibt. Die TI-110-Helices waren indes mit $L = 1,7$ μm annähernd so groß wie die TI-202-Partikel, verfügten jedoch über eine um einen Faktor von 3 kleinere Helixganghöhe. Der deutlich kleinere Windungsradius a , der darüber hinaus nur um rund ein Drittel größer war als der zugehörige Querschnittsradius r , hatte hingegen eine weniger stark ausgeprägte Helixstruktur der Partikel zufolge, die in Abbildung 5.6 gut zu erkennen ist.

Abbildung 5.14 zeigt polarisationsmikroskopische Aufnahmen der mit den unterschiedlichen Nanopartikel-Typen dotierten Mischungen. Alle Proben zeigen dabei die induzierte Chiralität durch Muster aus verdrillten Disklinationslinien an, deren Grundstruktur sich mit dem Untersuchungen der mit TI-202-Partikeln dotierten Systeme deckt. Allerdings sind diese helikalen Strukturen bei der Dotierung mit TI-139 (Abbildung 5.14

oben links) und TI-160 (Abbildung 5.14 oben rechts) nur schwach ausgeprägt und zu unregelmäßig, als dass sich die zugehörige Helixganghöhe bestimmen ließe. Offensichtlich ist das chirale Induktionsvermögen dieser kleineren Partikel weniger hoch. Eine klare Aussage über die Händigkeit der induzierten Helixstrukturen lässt sich anhand der im Polarisationsmikroskop zu erkennenden Strukturen nicht treffen.

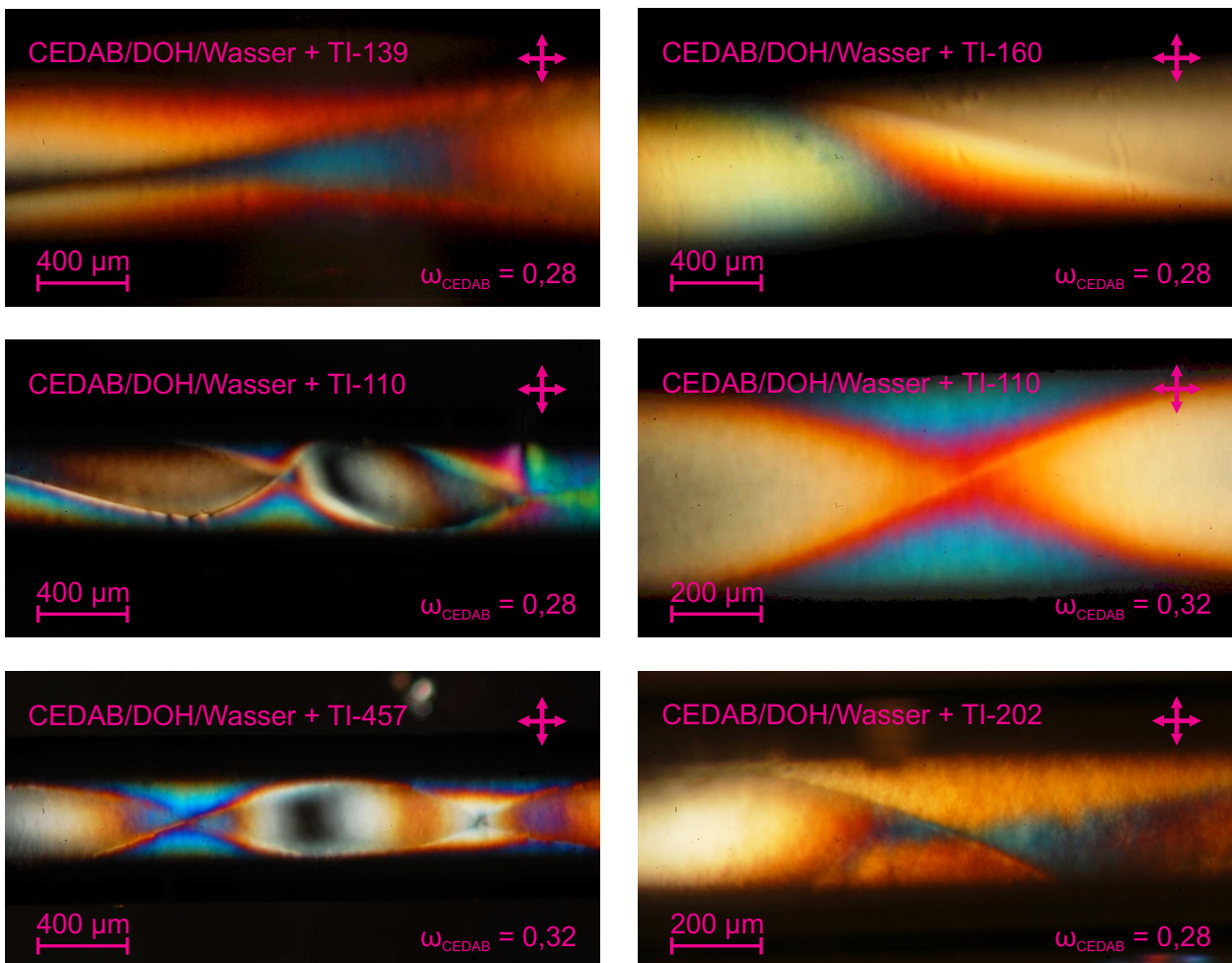


Abbildung 5.14: Orientierte Proben des mit Nanopartikeln verschiedenen Typs dotierten quasi-binären CEDAB/DOH/Wasser-Systems. Die Dotierung der Wirtsphase bei $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ mit TI-139-Partikeln (oben links) und TI-160-Partikeln (oben rechts) führte zwar ebenfalls zu verdrillten Strukturen in den entsprechenden Proben, diese waren jedoch vergleichsweise schwach ausgeprägt. Die im Vergleich mit den zuvor untersuchten TI-202-Partikeln um eine Größenordnung kleinere Gesamtlänge der Nano-Helices könnte dafür verantwortlich sein. Die Dotierung mit TI-110-Partikeln (Mitte) hatte hingegen ausgeprägte Helix-Strukturen zur Folge. Dabei führte die Verwendung einer höher konzentrierten Wirtsphase (Mitte rechts: $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,32$) zu einer deutlich gleichmäßigeren Textur als bei der ursprünglich verwendeten Amphiphilkonzentration von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ (Mitte links). In dieser höher konzentrierten Wirtsphase zeigten sich auch bei der Dotierung mit TI-457-Partikeln ausgeprägte helikal verdrillte Strukturen (unten links). Im direkten Vergleich mit den Strukturen, die sich bei einer Dotierung mit den linkshändigen TI-202-Partikeln ergeben (unten rechts), zeigt sich im Falle der Dotierung mit den rechtshändigen Helices TI-110 und TI-457 eine gegenläufige Helizität für die Verdrillung der Disklinationslinien.

Die mit TI-110-Partikeln dotierten Proben zeigen das Muster aus helikal verdrillten Disklinationslinien hingegen wesentlich deutlicher ausgeprägt, wobei Helixganghöhen im Bereich von 2,5 mm bis 3,0 mm gefunden wurden. Hier wurde auch die Amphiphilkonzentration der lyotropen Wirtsphase variiert und festgestellt, dass die Mischungen bei $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,32$ (Abbildung 5.14 Mitte rechts) ein gleichmäßigeres und einheitlicheres Texturbild zeigen als Proben mit dem zuvor verwendeten Massenanteil von $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,28$ (Abbildung 5.14 Mitte links). Für die Dotierung mit Partikeln des Typs TI-457 wurde daher diese höhere Amphiphilkonzentration in der Wirtsphase verwendet.

Die TI-457-Helices sollten ursprünglich Enantiomere der TI-202-Helices darstellen, aufgrund von Problemen beim Herstellungsprozess weichen ihre Kenngrößen jedoch von denen der TI-202-Partikel ab. Für die chirale Induktion eignen sie sich dennoch gut, wie die Verdrillung der Disklinationslinien von im Magnetfeld orientierten Proben zeigt (Abbildung 5.14 unten links). Die helikale Ganghöhe liegt bei diesen Proben in der Größenordnung von 2,6 mm. Ein Vergleich mit den Strukturen, die sich bei einer Dotierung mit den linkshändigen TI-202-Helices ergeben (Abbildung 5.14 unten rechts), legt die Vermutung nahe, dass die Dotierung mit den rechtshändigen Nano-Helix-Typen TI-110 und TI-457 eine gegenläufige Helizität für die Verdrillung der Disklinationslinien zur Folge hat. Ein eindeutiger Nachweis für die direkte Korrelation zwischen der Händigkeit der verwendeten Nanopartikel und jener der resultierenden helikal verdrillten Strukturen gelang jedoch erst durch die auf den Ergebnisse dieser Arbeit aufbauenden Untersuchungen von Clarissa Dietrich [71,73].

5.4 Untersuchungen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung

Wie in Abschnitt 3.4 beschrieben kann die Streuung von Röntgenstrahlung Aufschluss über die Mizelldimensionen in einer lyotrop-flüssigkristallinen Phase geben. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) genutzt, um eine mögliche, durch die Zugabe helikaler Nanopartikel zur lyotropen Wirtsphase hervorgerufene Größenänderung der Mizellen zu untersuchen. Dies erfolgte anhand des mit Nano-Helices des Typs TI-457 dotierten quasi-binären CEDAB/DOH/Wasser-Systems mit $\omega_{\text{CEDAB}} = 0,32$.

Mit Werten im Bereich zwischen 1 mm und 3 mm liegt die helikale Ganghöhe P der durch die Dotierung mit den Nano-Helices induzierten Helixstrukturen um mindestens eine Größenordnung oberhalb des Primärstrahldurchmessers der Röntgenquelle. Somit werden für die induzierten lyotrop-cholesterischen Phasen Diffraktogramme erhalten, die sich nicht grundlegend von jenen lyotrop-nematischer Phasen unterscheiden. Die folgenden Betrachtungen zum Zustandekommen der zweidimensionalen Röntgendiffraktogramme gelten folglich sowohl für die undotierte Wirtsphase als auch für die mit TI-457-Partikeln dotierten Mischungen. Eine ausführlichere Darstellung der hier geschilderten Zusammenhänge findet sich beispielsweise in [35] und [36].

Aufgrund der helikalen Struktur der Proben variiert die Anordnung der orientierten Scheibchenmizellen mit ihrer Position (vgl. Abschnitt 3.6.1). In gleicher Weise variiert auch die Intensität der gestreuten Strahlung, wobei sich die intensivste Streuung im Falle einer Orientierung des Direktors orthogonal zur durch den Vektor \vec{k} beschriebenen Richtung des Primärstrahls ergibt [37]. Abbildung 5.15 zeigt diese Versuchsanordnung und das aus dieser resultierende Röntgendiffraktogramm. Dieses zeigt einen diffusen elliptischen Ring mit zwei intensiven, bogenförmigen Streumaxima im Bereich der beiden Hauptscheitelpunkten, deren azimuthale Position der Richtung des Direktors \hat{n} entspricht. Die Richtung dieser Maxima entspricht der y -Achse eines Koordinatensystems, dessen Ursprung im Mittelpunkt des Diffraktogramms liegt (rote Pfeile).

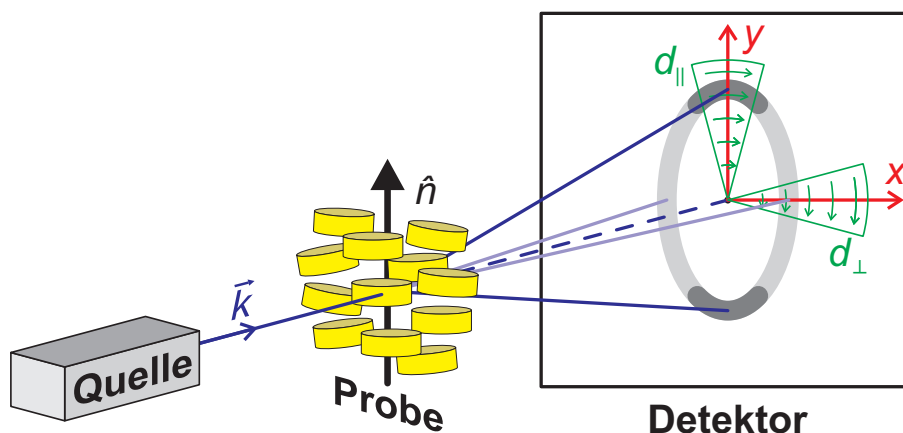


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung zum Zustandekommen des zweidimensionalen Röntgendiffraktogramms für eine aus scheibchenförmigen Mizellen bestehende lyotrop-nematischen Phase (nach [18]). Die intensivste Streuung wird für eine orthogonale Orientierung des Direktors \hat{n} im Bezug auf die durch den Vektor \vec{k} beschriebene Richtung des Primärstrahls erhalten. Der Periodizitätsabstand d_{\parallel} kann aus dem Streuwinkel des intensiven Reflexes in y -Richtung bestimmt werden, der Periodizitätsabstand d_{\perp} hingegen aus dem Streuwinkel des weniger intensiven Reflexes in x -Richtung. Dazu wird die Streuintensität in einem Winkelbereich um x bzw. y herum (grün umrandete Flächen) über den Azimutwinkel χ integriert (grüne Pfeile) und das Ergebnis in Abhängigkeit des Streuvektorbetrags q aufgetragen.

Um aus dem erhaltenen Röntgendiffraktogramm die Periodizitätsabstände d_{\parallel} und d_{\perp} zu erhalten, müssen die jeweils korrespondierenden Reflexe identifiziert werden. Die Indizes parallel (\parallel) bzw. senkrecht (\perp) beziehen sich auf die relative Richtung, in der der jeweilige Periodizitätsabstand gemessen werden kann, wobei der Direktor \hat{n} jeweils die Bezugsrichtung darstellt. Die intensiven Reflexe in y -Richtung sind folglich d_{\parallel} zuzuordnen, die Nebenscheitel des diffusen elliptischen Rings im Bereich der x -Achse hingegen d_{\perp} . Es werden nun zwei Flächen in Form von Kreisausschnitten in Richtung der x - bzw. y -Achse festgelegt (die grün umrandeten Flächen in Abbildung 5.15). Aufgrund der Punktsymmetrie des Diffraktogramms mit dem Mittelpunkt als Symmetriezentrum können anstelle der markierten Bereiche auch die jeweils gegenüberliegenden Kreisausschnitte analysiert werden, die sich um $\chi = 180^\circ$ von den in Abbildung 5.15 markierten Flächen unterscheiden.

Innerhalb der gewählten Bereiche kann die Streuintensität jeweils über den Azimutwinkel χ integriert (grüne Pfeile in Abbildung 5.15) und das Ergebnis in Abhängigkeit des Streuvektorbetrags q aufgetragen werden. Dieser entspricht dem Streuvektorbe-

trag Q bei der dynamischen Lichtstreuung (vgl. Gleichung 3.4), allerdings spielt der Brechungsindex n bei der Röntgenstreuung keine Rolle. Demnach gilt

$$q = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin \theta . \quad (5.3)$$

Aus den Maxima der erhaltenen Intensitätsverteilungsfunktionen $I_x(q)$ und $I_y(q)$ können die gesuchten Periodizitätsabstände berechnet werden.

Für die Röntgenkleinwinkelstreuexperimente wurden drei unterschiedliche Proben verwendet. Dabei handelte es sich zum einen um die undotierte quasi-binäre CEDAB/DOH/Wasser-Wirtsphase, zum anderen um zwei mit Nano-Helices des Typs TI-457 dotierte Mischungen mit Nanopartikel-Konzentrationen von $c_{\text{TI-457}} \approx 7,6 \cdot 10^8$ Helices/ml bzw. $c_{\text{TI-457}} \approx 1,2 \cdot 10^9$ Helices/ml. Die erhaltenen Diffraktogramme zeigen das Streumuster eines elliptischen Rings mit intensiven bogenförmigen Reflexen im Bereich der Hauptscheitelpunkte (vgl. Abbildung 5.16) und entsprechen damit dem für eine orientierte nematische Probe erwarteten Bild, dessen Zustandekommen oben erläutert wurde. Anhand der etwas schärferen Reflexe ist zu erkennen, dass die Probe mit $c_{\text{TI-457}} \approx 7,6 \cdot 10^8$ Helices/ml einheitlicher orientiert war als die beiden anderen.

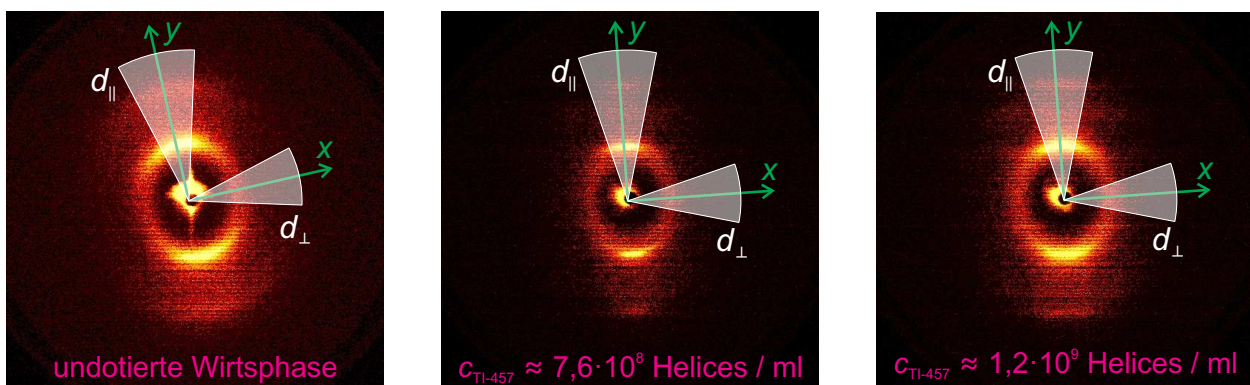


Abbildung 5.16: Zweidimensionale Röntgendiffraktogramme der untersuchten Proben. Alle Diffraktogramme zeigen ein elliptisches Streumuster mit zwei intensiven, bogenförmigen Reflexen im Bereich der Hauptscheitelpunkte, durch die jeweils die y -Achse des Koordinatensystems gelegt wurde. Die Reflexe im Diffraktogramm der Probe mit $c_{\text{TI-457}} \approx 7,6 \cdot 10^8$ Helices/ml sind jedoch etwas schärfer als im Falle der undotierten Wirtsphase und der Mischung mit $c_{\text{TI-457}} \approx 1,2 \cdot 10^9$ Helices/ml, was auf eine einheitlichere Probenorientierung hindeutet. Die Streuintensität in den weiß markierten Bereichen entlang der x - bzw. y -Achse wurde für die Ermittlung der Periodizitätsabstände d_{\parallel} bzw. d_{\perp} analysiert.

In jedes Diffraktogramm wurde nun ein Koordinatensystem eingezeichnet, dessen y -Achse in Richtung der Hauptscheitelpunkte und dessen x -Achse in Richtung der Nebenscheitelpunkte des elliptischen Rings orientiert war. In y -Richtung sind dabei auch Streumaxima zweiter Ordnung zu erkennen, diese wurden im Folgenden jedoch nicht weiter berücksichtigt. Die weißen Flächen in Abbildung 5.16 kennzeichnen die Bereiche des Diffraktogramms, die jeweils zur Bestimmung der Periodizitätsabstände d_{\parallel} bzw. d_{\perp} analysiert wurden. Eine Integration über χ und anschließende Auftragung über q liefert die Intensitätsverteilungsfunktionen $I_y(q)$ bzw. $I_x(q)$, die in Abbildung 5.17 gezeigt sind. In der unterschiedlichen Breite der Peaks spiegeln sich dabei die bereits in den 2D-Diffraktogrammen erkennbaren Unterschiede bezüglich der Homogenität der Probenorientierung wider. Die Daten wurden in das Analyseprogramm QtiPlot (Version 0.9.8) importiert und im Bereich des jeweiligen Maximums mit einer Lorentz-Funktion angepasst. Deren Gleichung lautet allgemein

$$I(q) = \frac{a}{1 + \left(\frac{q-q_0}{b}\right)^2}. \quad (5.4)$$

Die schwarzen Kurven in Abbildung 5.17 entsprechen diesen angepassten Lorentz-Funktionen.

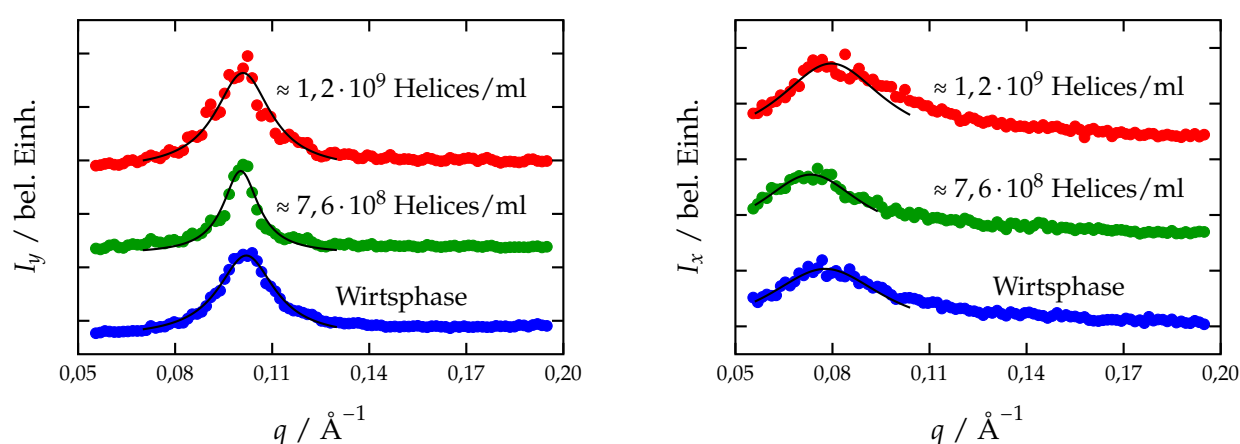


Abbildung 5.17: Intensitätsverteilungsfunktion $I_y(q)$ (links) und $I_x(q)$ (rechts), die aus den Röntgendiffraktogrammen der mit TI-457-Partikeln dotierten Mischungen und der undotierten Wirtsphase erhalten wurden. Die Positionen der Maxima stimmen gut überein, eine durch die Zugabe von Nano-Helices hervorgerufene Veränderung ist nicht zu erkennen. Mit Lorentz-Funktionen (schwarze Kurven) wurden die Werte im Bereich der Maxima angenähert, wobei anhand der jeweiligen Breite der Kurven Unterschiede in der Homogenität der Probenorientierung erkennbar werden.

Der Parameter q_0 beschreibt die Lage des Maximums der jeweiligen Lorentz-Funktion. Die Beugungsordnung aller untersuchter Reflexe betrug $n = 1$, womit sich aus der Bragg-Gleichung (Gleichung 3.6) und Gleichung 5.3 für den Zusammenhang zwischen q_0 und dem zugehörigen Periodizitätsabstand d

$$d = \frac{2\pi}{q_0} \quad (5.5)$$

ergibt. Durch Einsetzen von q_0 in Gleichung 5.5 können nun die gesuchten Periodizitätsabstände d_{\parallel} und d_{\perp} ermittelt werden. Dabei gilt es zu beachten, dass diese Werte nicht den eigentlichen Mizelldimensionen entsprechen, sondern jeweils auch die intermizellaren Wasserschichten beinhalten. Dies verdeutlicht Abbildung 5.18, die schematisch eine scheibchenförmige Mizelle des CEDAB/DOH/Wasser-Systems samt der sie umgebenden Wasserschicht zeigt. Die Größe der scheibchenförmigen Mizelle wird durch ihre Höhe l_{\parallel} und ihren Durchmesser l_{\perp} beschrieben, wobei sich die jeweiligen Indizes parallel (\parallel) bzw. senkrecht (\perp) auch hier auf die relative Richtung der Mizelldimension im Bezug auf den Direktor beziehen. Die Mizelle ist von einer Wasserschicht mit einheitlicher Dicke w umgeben, so dass die Periodizitätsabstände jeweils der entsprechenden Mizelldimension plus der doppelten Wasserschichtdicke entsprechen.

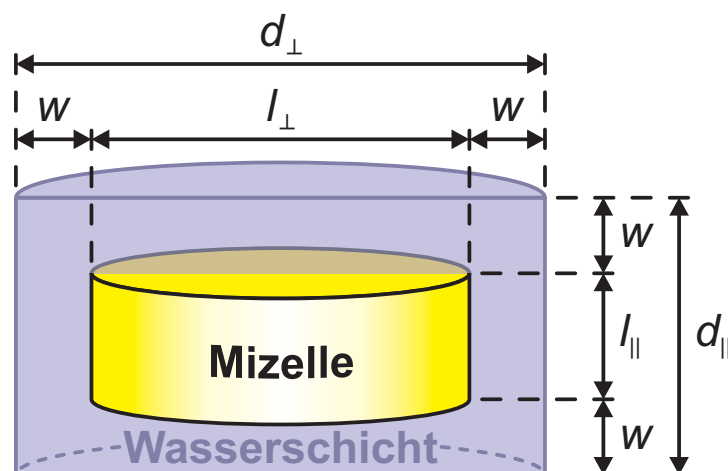


Abbildung 5.18: Schematische Darstellung der Dimensionen einer scheibchenförmigen Mizelle, die von einer Wasserschicht mit konstanter Dicke umgeben ist (nach [18]). Die mittels Röntgenkleinwinkelstreuung zugänglichen Periodizitätsabstände d_{\parallel} und d_{\perp} setzen sich jeweils aus der Höhe l_{\parallel} bzw. dem Durchmesser l_{\perp} der Mizelle plus dem Doppelten der Dicke w der Wasserschicht zusammen.

Aus den Periodizitätsabständen d_{\parallel} und d_{\perp} und dem Volumenbruch Φ_{Wasser} des Wassers können die Volumina einer einzelnen scheibchenförmigen Mizelle und der sie umgebenden Wasserschicht ermittelt werden, was wiederum die numerische Berechnung der Wasserschichtdicke w ermöglicht. Damit können nun auch die Höhe l_{\parallel} und der Durchmesser l_{\perp} der Mizellen erhalten werden. Tabelle 5.2 fasst die Periodizitätsabstände und die aus diesen berechneten Mizelldimensionen zusammen. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit stimmen die Werte von l_{\parallel} und w für die drei untersuchten Mischungen gut überein. Für l_{\perp} werden zwar etwas deutlichere Abweichungen beobachtet, während der für die Mischung mit $c_{\text{TI-457}} \approx 7,6 \cdot 10^8$ Helices/ml bestimmte Wert jedoch größer ist als jener der Wirtsphase, ist der für die Probe mit $c_{\text{TI-457}} \approx 1,2 \cdot 10^9$ Helices/ml erhaltene Wert kleiner. Auch hier ist also kein einheitlicher Trend für eine Änderung der Mizelldimensionen mit steigender Nano-Helix-Konzentration erkennbar, was darauf hindeutet, dass die Zugabe der Nanopartikel keinen Einfluss auf Größe oder Form der Mizellen hat. Die Varianz der ermittelten Mizelldimensionen resultiert lediglich aus Konzentrationsunterschieden von CEDAB, DOH und Wasser in den einzelnen Mischungen sowie aus kleineren Messungenauigkeiten und Unterschieden in der Probenorientierung.

Tabelle 5.2: Übersicht über die aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmten Werte von q_0 in Richtung der y - bzw. x -Achse und die daraus berechneten Periodizitätsabstände d_{\parallel} und d_{\perp} sowie die aus diesen berechneten Mizelldimensionen l_{\parallel} und l_{\perp} und die Dicke w der die einzelnen Mizellen umgebenden Wasserschicht in der Wirtsphase und den mit TI-457-Partikeln dotierten Mischungen.

$c_{\text{TI-457}} / \frac{\text{Helices}}{\text{ml}}$	$q_{0,y} / \text{\AA}^{-1}$	$d_{\parallel} / \text{\AA}$	$l_{\parallel} / \text{\AA}$	$q_{0,x} / \text{\AA}^{-1}$	$d_{\perp} / \text{\AA}$	$l_{\perp} / \text{\AA}$	$w / \text{\AA}$
0	0,102	61,6	40,2	0,078	80,8	59,4	10,7
$\approx 7,6 \cdot 10^8$	0,100	62,6	40,4	0,073	85,7	63,5	11,1
$\approx 1,2 \cdot 10^9$	0,101	62,2	41,0	0,080	78,8	57,6	10,6

5.5 Diskussion der Ergebnisse

In Abschnitt 5.3 konnte durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen gezeigt werden, dass eine Induktion von Chiralität durch Zugabe helikaler Nanopartikel zu einer lyotrop-nematischen Wirtsphase möglich ist. In mit Hilfe eines starken Magnetfeldes orientierten Proben war die Verdrillung des Direktorfeldes anhand von spiralförmig verlaufenden Disklinationslinien zu erkennen. Die helikale Ganghöhe P betrug in Abhängigkeit von der Zugabemenge an Nanopartikeln wenige Millimeter. Obwohl die Verdrillung P^{-1} damit nicht besonders groß ist, ergibt sich in Bezug auf die vergleichsweise geringen Nano-Helix-Konzentrationen im Bereich von 10^7 bis 10^9 Helices/ml (bzw. 10^{-13} bis 10^{-11} mol/l) ein beträchtliches chirales Induktionsvermögen.

Eine Quantifizierung des Induktionsvermögens durch die Bestimmung der helikalen Verdrillungsstärke (HTP) gestaltet sich indes schwierig. Dies liegt zunächst an den in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der exakten Dotierstoffkonzentrationen, deren Auswirkungen sich jedoch drastisch reduzieren lassen, wenn eine Konzentrationsreihe unter Verwendung derselben Nano-Helix-Dispersion als Stammlösung angefertigt wird. Innerhalb dieser können die relativen Konzentrationsverhältnisse im Bezug auf die jeweils anderen Lösungen selbst dann präzise bestimmt werden, wenn die absoluten Nanopartikel-Konzentrationen nicht bekannt sind. Ein weiteres Problem ergibt sich hingegen daraus, dass die zu untersuchenden Bereiche mit einheitlicher Orientierung der chiralen Phase aufgrund der großen Werte für die Ganghöhe nicht mehr als zwei bis drei Windungen der jeweiligen Helix-Strukturen umfassen. Die Möglichkeit, kleinere lokale Schwankungen von P durch Mittelwertbildung über eine Vielzahl von Windungen hinweg auszugleichen, ist daher nicht gegeben. Bereits kleinere Inhomogenitäten können folglich drastische Auswirkungen auf die gemessenen Ganghöhen zeigen. Um dennoch verlässliche Werte für die HTP zu erhalten, müsste eine Vielzahl gut orientierter Proben untersucht werden.

Obwohl die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass eine chirale Induktion mittels helikaler TiO_2 -Nanopartikel möglich ist, werfen die mechanistischen Hintergrün-

de noch viele Fragen auf. Die in Abschnitt 5.1.2 vorgestellten Mechanismen können sich nicht auf den vorliegenden Fall angewendet werden. Der sterische Mechanismus basiert auf einem Einbau der chiralen Dotierstoffe in die Mizellen aus, durch den diese zu schrauben- oder propellerförmigen Strukturen deformiert werden, während der dispersive Mechanismus von einer Lokalisierung der Dotierstoffe an der Oberfläche der Mizellen ausgeht. In beiden Fällen müssen die Dotierstoffe jedoch direkt in die mizellaren Strukturen eingebunden werden, was für die hier verwendeten TiO_2 -Nanopartikel aufgrund ihrer schieren Größe nicht möglich ist. Die Helices des Typs TI-110, TI-202 und TI-457, mit denen besonders deutliche chirale Strukturen induziert wurden, waren mit 1,7-2,1 μm rund 600-800 mal größer als die CEDAB-Moleküle, die als Amphiphile in der Wirtsphase zum Einsatz kamen. Ein Einbau in die Mizellen ist daher ausgeschlossen, so dass es wenig verwundert, dass sich deren Form und Größe durch die Zugabe der Nanopartikel nicht verändern. Dies konnte durch die in Abschnitt 5.4 gezeigten Röntgenkleinwinkelstreuexperimente bestätigt werden.

Da die etablierten Modelle zur chiralen Induktion in lyotropen Flüssigkristallen keine mechanistische Erklärung für die verdrillte Struktur der untersuchten Phasen liefern, muss ein alternativer Mechanismus für die chirale Induktion in lyotropen Flüssigkristallen existieren. Die Chiralität der TiO_2 -Nanohelices beruht nicht auf ihrer molekularen Struktur, sondern auf ihrer makroskopischen Form. Folglich ist davon auszugehen, dass Wechselwirkungen auf molekularer Ebene keinen Anteil an dem beobachteten Chiralitätseffekt haben und dieser neuartige Mechanismus der chiralen Induktion als ein „rein mechanischer“ angesehen werden kann. Dabei erweist sich der Blick auf ein von Ferrarini und Nordio für die chirale Induktion in thermotropen Flüssigkristallphasen entwickeltes Modell als hilfreich, welches ein chirales Gastmolekül ausschließlich durch seine Gestalt charakterisiert und die Weitergabe von Chiralitätsinformation auf Basis sterische Wechselwirkungen in den Vordergrund stellt [74].

Ein von der chiral verzerrten Oberfläche des Dotierstoffs auf den lokalen Direktor ausgeübtes Drehmoment wird demnach aufgrund der Elastizität der Wirtsphase weitergegeben und auf die gesamte makroskopische Probe übertragen. Für den in dieser Arbeit

untersuchten Fall der chiralen Induktion durch die Dotierung einer lyotrop-nematischen Wirtsphase mit helikalen Nanopartikeln könnte dies bedeuten, dass sich die nahe der Oberfläche der TiO_2 -Helices befindlichen Mizellen zunächst an deren helikaler Struktur ausrichten. Die Weitergabe der Verdrillung innerhalb der Wirtsphase könnte über intermizellare Wechselwirkungen erfolgen, die durch das elastische Verhalten der in Kapitel 4 dieser Arbeit untersuchten dynamischen Hydrathüllen vermittelt werden. Für eine genauere mechanistische Aufklärung der chiralen Induktion mittels helikaler Nanopartikel ist die weitere Untersuchung der beobachteten induziert chiralen Phasen und ihres strukturellen Aufbaus unerlässlich.

Zusammenfassung

Intermizellare Wechselwirkungen sind für die Bildung lyotroper Flüssigkristallphasen von grundlegender Bedeutung. In dieser Arbeit wurde untersucht, ob dynamische Hydrathüllen in mizellaren Systemen existieren und für die Vermittlung intermizellarer Wechselwirkungen über vergleichsweise dicke Lösungsmittelschichten hinweg verantwortlich sein können. Als geeignetes Modellsystem wurden hierfür binäre Mischungen des quartären Ammoniumsalzes Cetylethyldimethylammoniumbromid mit Wasser ausgewählt, deren Phasenverhalten und relevante Eigenschaften genauer untersucht wurden. Durch Messungen mittels dynamischer Lichtstreuung konnten die mizellaren Dimensionen in wässrigen CEDAB-Lösungen bestimmt werden. Die Untersuchung der dynamischen Hydrathüllen erfolgte mittels Absorptionsmessungen im Ferninfrarot- bzw. Terahertz-Bereich, die nach der ATR-Methode durchgeführt wurden.

Die ATR-Ferninfrarot-Messungen zeigten, dass die Mizellen das sie umgebende Wasserstoffbrückennetzwerk stark beeinflussen und es tatsächlich zur Ausbildung dynamischer Hydrathüllen kommt. Um deren Ausdehnung zu bestimmen und den zugehörigen Absorptionskoeffizienten zu erhalten, wurden die Messdaten auf Basis eines aus dem gelösten Amphiphil, Hydratwasser und freiem Wasser bestehenden Drei-Komponenten-Systems interpretiert. Daraus ergab sich für das gebundene Wasser ein Absorptionskoeffizient, der um 7 Prozent unter dem für das freie Wasser gemessenen lag, während die Dicke der dynamischen Hydrathüllen im Bereich von 14 bis 19 Å lag, was in etwa dem Viereinhalb- bis Sechsfachen der direkt an die Kopfgruppen der Amphiphile gebundenen ersten Hydratwasserschicht entspricht. Der Übergang in die

nematische Phase findet erst statt, wenn das gesamte Lösungsmittel in den dynamischen Hydrathüllen gebunden ist und diese ein Stück weit zu überlappen beginnen. Damit erscheint es plausibel, dass die dynamischen Hydrathüllen bei der Vermittlung intermizeller Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle spielen.

Anders als bei den für die Entwicklung des Messverfahrens herangezogenen wässrigen Glucose-Lösungen ist im Falle des CEDAB-Systems der Absorptionskoeffizient des Hydratwassers geringer als jener der freien Wassers. Dies kann als eine Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen in den dynamischen Hydrathüllen verstanden werden, die aus der Molekülstruktur resultiert. Im Gegensatz zur Glucose verfügt das CEDAB nicht über polare OH-Gruppen, die starke Wasserstoffbrückenbindungen mit dem umgebenden Wasser ausbilden können. Mit einer sterisch anspruchsvollen quartären Ammonium-Gruppe als polarer Kopfgruppe ist das Wasserstoffbrückenbildungspotential des Amphiphils ausgesprochen gering. Nichtsdestotrotz wird eine im Verhältnis zur Größe der Mizellen ähnliche Ausdehnung der dynamischen Hydrathülle beobachtet wie für das Glucose-System. Die Reichweite des Solvateinflusses auf das Wasserstoffbrückennetzwerk ist folglich unabhängig davon, ob dieser in einer Stärkung oder einer Schwächung der Wasserstoffbrückennetzwerks resultiert.

Durch die Untersuchung wässriger Lösungen des nichtionischen Zuckertensids C8Gluco konnte gezeigt werden, dass in geeigneten lyotropen Systemen auch eine Stärkung der Wasserstoffbrückenbindungen in den dynamischen Hydrathüllen möglich ist. Diese fiel jedoch nicht so deutlich aus wie im Falle des Glucose-Systems, was wiederum auf die Struktur der Moleküle und die Mizellbildung zurückzuführen ist. So stehen im Falle des C8Gluco-Systems für jedes Solvatmolekül weniger als halb so viele Hydroxygruppen zur Verfügung, die Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Lösungsmittel ausbilden können. Die Größe der dynamischen Hydrathüllen konnte für dieses System auf Basis der vorhandenen Messdaten nicht bestimmt werden.

Eines der eindrucksvollsten Beispiele für die Bedeutung intermizeller Wechselwirkungen ist die chirale Induktion in lyotropen Flüssigkristallphasen, die üblicherweise

durch das Hinzufügen chiraler Moleküle als Dotierstoff hervorgerufen werden kann. In dieser Arbeit wurden erstmals helikale Nanopartikel als Dotierstoffe eingesetzt, die um ein Vielfaches größer waren als die Mizellen der lyotropen Wirtsphase. Die Nano-Helices wurden in verschiedenen lyotrop-nematischen Phasen dispergiert, eine einheitliche Probenorientierung konnte durch das Anlegen eines externen Magnetfelds erreicht werden. Durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen konnte sowohl in Systemen mit stäbchenförmigen als auch in solchen mit scheibchenförmigen Mizellen die Bildung helikaler Überstrukturen gezeigt werden. Deren Ganghöhen liegen im Bereich weniger Millimeter, was unter Berücksichtigung der geringen Nanopartikelkonzentrationen in den Lösungen für ein beeindruckendes chirales Induktionsvermögen spricht.

Mittels Röntgenkleinwinkelstreuung konnten keine Anzeichen für eine Änderung der Mizellgestalt in Abhängigkeit von der Nano-Helix-Konzentration gefunden werden. Daraus folgt, dass der intermizellare Transport von Chiralitätsinformation nicht durch sterische Wechselwirkungen chiral deformierter Mizellen erfolgt. Die etablierten Mechanismen der chiralen Induktion in lyotropen Systemen können aufgrund der Größenverhältnisse zwischen den Nanopartikeln und den um zwei bis drei Größenordnungen kleineren Mizellen nicht zur Anwendung gebracht werden. Um die beobachteten Chiralitätseffekte zu erklären wurde deshalb auf ein von Ferrarini und Nordio entwickeltes Modell für die chirale Induktion in thermotropen Flüssigkristallen zurückgegriffen. Dieses beruht auf einem von der chiral verzerrten Oberfläche des Dotierstoffs auf den lokalen Direktor ausgeübten Drehmoment, das innerhalb der Wirtsphase aufgrund von deren Elastizität weitergegeben werden kann.

Insgesamt liefert die vorliegende Arbeit wichtige Erkenntnisse für das Verständnis intermizellarer Wechselwirkungen in lyotropen Systemen. Mit der ATR-Ferninfrarotspektroskopie wird erstmals eine neue Methode für die Untersuchung der Hydratation von Mizellen präsentiert, die bei der weiteren mechanistischen Aufklärung des intermizellaren Informationstransports eine wichtige Rolle spielen könnte. Die verwendeten TiO₂-Nano-Helices zeigen hingegen ein bemerkenswertes chirales Induktionsvermögen bei der Verwendung als Dotierstoffe in lyotropen Flüssigkristallphasen und erzeugen

in orientierten Proben helikale Überstrukturen mit sehr großen Ganghöhen. Somit liefert diese Arbeit wichtige Grundlagen für weitere Untersuchungen, die dabei helfen können, die Mechanismen der Bildung lyotroper Flüssigkristallphasen und der chiralen Induktion in diesen besser zu verstehen.

Summary

Intermicellar interactions are of fundamental importance for the formation of lyotropic liquid crystalline phases. This dissertation focuses on proving the existence of dynamical hydration shells in micellar systems and the investigation of their role in the mediation of intermicellar interactions across extended layers of solvent. Binary mixtures of the quarternary ammonium salt cetyldimethylethylammonium bromide (CEDAB) and water have been selected as a suitable model system. After investigating the phase behaviour and important physical properties, dynamic light scattering was used to determine the micellar dimensions of aqueous solutions of CEDAB. The existence of dynamical hydration shells was verified by the results of absorption measurements in the far-infrared or terahertz range of the electromagnetic spectrum, which were carried out using the attenuated total reflection (ATR) method.

The results of the ATR far-infrared spectroscopy measurements showed, that micelles greatly affect the surrounding hydrogen bond network and dynamical hydration shells actually exist. In order to determine their size and to obtain the corresponding absorption coefficient, the collected data were interpreted on the basis of a three-component system consisting of the dissolved amphiphile, water in the hydration shell and bulk water. The resulting absorption coefficient for the water bound in the hydration shell was 7 percent lower than the absorption coefficient of the bulk water. The extension of dynamical hydration shells was measured to be in the range of 14 to 19 Å, which was between four and half and six times bigger than the range of the primary hydration shell bound directly to the amphiphiles' head groups. The phase transition into the nematic

phase takes place after all of the solvent molecules are bound in the dynamical hydration shells, which at this point have already started overlapping. Thus, it seems plausible that dynamical hydration shells play a crucial role in mediating intermicellar interactions.

Unlike the ones measured for the glucose/water system, which was used for developing the measuring procedure, absorption coefficients of the dynamical hydration shells in the CEDAB/water system are lower than the absorption coefficient of bulk water. This can be understood as a weakening of the hydrogen bonds within the dynamical hydration shells. Contrary to the glucose molecules, CEDAB does not possess any polar hydroxyl groups, which can form strong hydrogen bonds with the surrounding water. Its polar head group consists of a bulky quaternary ammonium resulting in an extremely low hydrogen bonding potential of the amphiphile. Nevertheless, the extension of dynamical hydration shells can be compared to the values for the glucose/water system if the difference in size between micelles and glucose molecules is taken into account. Thus, the range of the solute's influence on the solvent does not depend on whether it causes a strengthening or a weakening of the hydrogen bond network.

By investigating aqueous solutions of the nonionic monoalkyl glycoside n-octyl β -D-glucopyranoside (C8Gluco) it could be shown that in some lyotropic systems a strengthening of the hydrogen bond network can also be observed. However, the effect was not as distinct as in the case of the glucose/water system, which could be attributed to the molecular structure and micelle formation. In the case of the C8Gluco/water system less than half as much hydroxyl groups as in the glucose/water system are available for the formation of hydrogen bonds with the solvent. However, based on the measured data the size of dynamical hydration shells in this system could not be determined.

One of the most impressive examples of the importance of intermicellar interactions is chiral induction in lyotropic liquid crystalline phases, which can be stimulated by adding chiral molecules as a dopant. In this dissertation, helical nano particles are used as dopants in lyotropic liquid crystalline phases for the first time. These nano helices

are many times bigger than the micelles of the lyotropic liquid crystalline host phase, in which they were dispersed. A uniform orientation of the samples could be stimulated by applying an external magnetic field. Polarized light microscopy showed the formation of helical superstructures in systems consisting of rod-shaped micelles as well as in those forming discotic micelles, showing pitches in the range of a few millimeters. Considering the rather low concentrations of nano particles, this hints at an impressive helical twisting power.

Using small-angle X-ray scattering (SAXS), no signs of changes in micellar shape in dependence of nano particle concentration could be found. Thus, the intermicellar mediation of chirality information does not occur due to steric interactions of deformed chiral micelles. However, the already established mechanisms of chiral induction in lyotropic systems cannot be applied on these systems, as the helical nano particles exceed the size of micelles in the lyotropic host phases by two to three orders of magnitude. Thus, a model for chiral induction in thermotropic liquid crystalline phases developed by Ferrarini and Nordio was adapted to these new systems in order to explain the chirality observed. It is based on a torque being applied by the dopant's chirally distorted surface and passed on by the elasticity of the host phase.

On the whole, this dissertation provides important insights for a better understanding of intermicellar interactions in lyotropic liquid crystalline systems. ATR far-infrared spectroscopy is introduced as a new method for the investigation of hydration processes in micellar systems and could play an important role in further elucidating the mediation of intermicellar interactions. The TiO₂ nano helices however show a remarkable helical twisting power when used as chiral dopants in lyotropic liquid crystalline phases and induce helical superstructures with very large pitches in well-oriented samples. Thus, the dissertation provides an important basis for further studies that may help to improve our understanding of the mechanisms for the formation of lyotropic liquid crystalline phases and the chiral induction in these systems.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Heppke und G. Hauck, „Flüssigkristalle“, in *Bergmann Schäfer - Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 5: Vielteilchen-Systeme*, W. Raith (Hrsg.), Walter de Gruyter, Berlin / New York (2006), 649-710.
- [2] C. Tschierske, G. Pelzl und S. Diele, *Angew. Chem.* **116** (2004), 6340-6368.
- [3] H. Stegemeier (Hrsg.), „Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlagen, Entwicklung, Anwendung“, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1999).
- [4] H.-D. Dörfler, „Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme“, Springer Verlag, Berlin / Heidelberg / New York (2002).
- [5] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell und B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **72** (1976), 1525-1568.
- [6] U. Dawin, „Aspekte der chiralen Induktion in chiral-nematischen lyotropen Flüssigkristallen“, *Dissertation*, Universität Stuttgart (2012).
- [7] L. Q. Amaral, O. S. Filho, G. Taddei und N. Vila-Romeu, *Langmuir* **13** (1997), 5016-5021.
- [8] K. D. Lawson und T. J. Flautt, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967), 5489-5491.
- [9] F. B. Rosevear, *J. Soc. Cosmetic Chemists* **19** (1968), 581-594.
- [10] N. Boden, P. H. Jackson, K. McMullen und M. C. Holmes, *Chem. Phys. Lett.* **65** (1979), 476-479.

- [11] H.-D. Dörfler, „Lyotrope Flüssigkristalle“, in *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag, Berlin / Heidelberg / New York (2002), 469-506.
- [12] G. Friedel, *Ann. Ph.* **18** (1922), 273-474.
- [13] K. Radley und A. Saupe, *Mol. Phys.* **35** (1978), 1405-1412.
- [14] E. Figgemeier und K. Hiltrop, *Liq. Cryst.* **26** (1999), 1301-1305.
- [15] H. de Vries, *Acta Cryst.* **4** (1951), 219-226.
- [16] F. D. Saeva, P. E. Sharpe und G. R. Olin, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973), 7656-7659.
- [17] M. A. Osipov, *Nuovo Cimento D* **10** (1988), 1249-1262.
- [18] S. Gläsel, „Röntgenkleinwinkelstreuung an induzierten cholesterischen Phasen lyotroper Flüssigkristalle“, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart (2009).
- [19] I. G. Lyle und G. J. T. Tiddy, *Chem. Phys. Lett.* **124** (1986), 432-436.
- [20] P.-O. Eriksson, G. Lindblom, E. E. Burnell und G. J. T. Tiddy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **84** (1988), 3129-3139.
- [21] N. Casillas, J. E. Puig, R. Olayo, T. J. Hart und E. I. Franses, *Langmuir* **5** (1989), 384-389.
- [22] W. F. Pacynko, J. Yarwood und G. J. T. Tiddy, *Liq. Cryst.* **2** (1987), 201-214.
- [23] H. H. Mantsch und D. Naumann, *J. Mol. Struct.* **964** (2010), 1-4.
- [24] U. Heugen, G. Schwaab, E. Bründermann, M. Heyden, X. Yu, D. M. Leitner und M. Havenith, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **103** (2006), 12301-12306.
- [25] M. Heyden, E. Bründermann, U. Heugen, G. Niehues, D. M. Leitner und M. Havenith, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008), 5773-5779.
- [26] M. Havenith, *Nachrichten aus der Chemie* **59** (2011), 291-294.
- [27] J. B. Baxter und G. W. Guglietta, *Anal. Chem.* **83** (2011), 4342-4368.

-
- [28] C. Hägele, „Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in homologen Reihen flüssigkristalliner diskotischer Tetraphenylen-Derivate“, *Dissertation*, Universität Stuttgart (2008).
- [29] P. Schurtenberger und M. E. Newman, „Characterization of Biological and Environmental Particles Using Static and Dynamic Light Scattering“, in *Environmental Particles, Volume 2*, J. Buffle und H. P. van Leeuwen (Hrsg.), Lewis Publishers, Boca Raton (1993), 37-115.
- [30] P. A. Hassan, S. R. Raghavan und E. W. Kaler, *Langmuir* **18** (2002), 2543-2548.
- [31] L. Abezgauz, K. Kuperkar, P. A. Hassan, O. Ramon, P. Bahadur und D. Danino, *J. Colloid Interface Sci.* **342** (2010), 83-92.
- [32] LS Instruments GmbH, „3D DLS Spectrometer Manual“, Fribourg (2008).
- [33] R. Winter, F. Noll und C. Czeslik, „Methoden der Biophysikalischen Chemie“, Vieweg+Teubner, Wiesbaden (2011).
- [34] K. Schätzel, *J. Mod. Opt.* **38** (1991), 1849-1865.
- [35] J. M. Seddon, „Structural Studies of Liquid Crystals by X-ray Diffraction“, in *Handbook of Liquid Crystals Vol. 1: Fundamentals*, D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess und V. Vill (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim (1998), 635-679.
- [36] H.-D. Dörfler, „Röntgenkleinwinkel- und Neutronenstreuung“, in *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag, Berlin / Heidelberg / New York (2002), 741-770.
- [37] J. Charvolin, A. M. Levelut und E. T. Samulski, *J. Physique Lett.* **40** (1979), 587-592.
- [38] G. Niehues, „Terahertz Spektroskopie und Simulation wässriger Lösungen - Hydrophobizität, Faltung, Ladungen und Phasenübergänge in Wasserstoffbrückennetzwerken“, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum (2011).
- [39] J. E. Bertie und Z. Lan, *Appl. Spectr.* **50** (1996), 1047-1057.
- [40] I. Ohmine und S. Saito, *Acc. Chem. Res.* **32** (1999), 741-749.

- [41] M. Heyden, J. Sun, S. Funkner, G. Mathias, H. Forbert, M. Havenith und D. Marx, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **107** (2010), 12068-12073.
- [42] G. J. Müller und K. Abraham-Fuchs, „Matrix Dependence in Single and Multilayer Internal Reflection Spectra“, in *Internal Reflection Spectroscopy - Theory and Applications*, F. M. M. Jr. (Hrsg.), Marcel Dekker, Inc., New York (1993), 333-363.
- [43] H. Günzler und H. M. Heise, „IR-Spektroskopie - Eine Einführung“, VCH, Weinheim (1996).
- [44] D. Zongker, *Annals of Improbable Research* **12** (2006), 16-21.
- [45] H. G. Tompkins, *Appl. Spectr.* **28** (1974), 335-341.
- [46] C. Görgens, „Strukturelle Charakterisierung lyotroper Mesophasen, insbesondere lyotrop-nematische und lyotrop-cholesterischer Phasen, mittels Röntgenkleinwinkeluntersuchungen in binären, ternären und quaternären Systemen“, *Dissertation*, Technische Universität Dresden (1996).
- [47] M. Havenith, *Nachrichten aus der Chemie* **55** (2007), 1090-1093.
- [48] D. M. Leitner, M. Gruebele und M. Havenith, *HFSP Journal* **2** (2008), 314-323.
- [49] P. E. Mason, G. W. Neilson, J. E. Enderby, M.-L. Saboungi und J. W. Brady, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005), 13104-13111.
- [50] B. Lorber, J. B. Bishop und L. J. DeLucas, *Biochimica et Biophysica Acta* **1023** (1990), 254-265.
- [51] F. Nilsson, O. Söderman und I. Johansson, *Langmuir* **12** (1996), 902-908.
- [52] G. Hertel und H. Hoffmann, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **76** (1988), 123-131.
- [53] M. Corti und V. Degiorgio, *J. Phys. Chem.* **85** (1981), 711-717.
- [54] J. A. Molina-Bolívar, J. M. Hierrezuelo und C. C. Ruiz, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006), 12089-12095.
- [55] B. L. Bales und R. Zana, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002), 1926-1939.

-
- [56] H.-D. Dörfler, „Mizellkolloide“, in *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag, Berlin / Heidelberg / New York (2002), 373-404.
- [57] S. Ozeki und S. Ikeda, *Coll. Polym. Sci.* **262** (1984), 409-417.
- [58] C. Tanford, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **71** (1974), 1811-1815.
- [59] A. Bouchoux, H. Roux-de Balman und F. Lutin, *J. Membr. Sci.* **258** (2005), 123-132.
- [60] J. Lagerwall, G. Scalia, M. Haluska, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth und F. Giesselmann, *Adv. Mater.* **19** (2007), 359-364.
- [61] G. Scalia, C. von Bühler, C. Hägele, S. Roth, F. Giesselmann und J. Lagerwall, *Soft Matter* **4** (2008), 570-576.
- [62] J. J. Vallooran, S. Bolisetty und R. Mezzenga, *Adv. Mater.* **23** (2011), 3932-3937.
- [63] H.-D. Dörfler, A. Göpfert und C. Görgens, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **367** (2001), 517-527.
- [64] M. Pape und K. Hiltrop, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **307** (1997), 155-173.
- [65] H. M. von Minden, V. Vill, M. Pape und K. Hiltrop, *J. Colloid Interface Sci.* **236** (2001), 108-115.
- [66] P. S. Covello, B. J. Forrest, M. E. Marcondes Helene, L. W. Reeves und M. Vist, *J. Phys. Chem.* **87** (1983), 176-181.
- [67] G. P. Spada, G. Gottarelli, B. Samori, C. J. Bustamante und K. S. Wells, *Liq. Cryst.* **3** (1988), 101-113.
- [68] M. R. Alcantara, M. V. D. Melo, V. R. Paoli und J. A. Vanin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **95** (1983), 299-307.
- [69] J. Boos, „Kinetische Untersuchungen zur chiralen Induktion cholesterischer Phasen in lyotropen Flüssigkristallen“, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart (2009).
- [70] M. J. Brett und M. M. Hawkeye, *Science* **319** (2008), 1192-1193.
- [71] C. Dietrich, „Chirale Induktion lyotrop-cholesterischer Phasen durch helikale Nanopartikel“, *Masterarbeit*, Universität Stuttgart (2014).

[72] A. J. Hamilton, R. M. May und E. K. Waters, *Nature* **520** (2015), 42-43.

[73] C. Dietrich, A. Mark, F. Schörg, P. Rudquist, P. Fischer und F. Giesselmann, „Chiral induction of cholesteric phases by helical nanoparticles“, Tagungsbeitrag, *42nd German Liquid Crystal Conference*(März 2015).

[74] A. Ferrarini und P. L. Nordio, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1998), 455-460.

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei der CMC

Da die Streuintensität im Falle der dynamischen Lichtstreuung an Lösungen mit geringen Amphiphilkonzentrationen nicht hoch genug für eine direkte Messung ist, wird der Diffusionskoeffizient der sich bei der kritischen Mizellbildungskonzentration CMC bildenden Kugelmizellen durch ein Extrapolationsverfahren bestimmt. Die Vorgehensweise entspricht jener, welche Corti und Degiorgio für die Untersuchung wässriger Natriumdodecylsulfat-Lösungen verwendeten [53]. Sie basiert darauf, dass durch die Zugabe eines Salzes sowohl die Streuintensität erhöht als auch der Strukturfaktor der Mizellen unterdrückt werden kann. Zu wässrigen Lösungen mit CEDAB-Konzentrationen zwischen $0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ und $0,05 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ wurden hierbei unterschiedliche Mengen an Natriumbromid (NaBr) gegeben. Auf die in den Abschnitten 3.3 und 4.3.1 beschriebene Weise wurden die Diffusionskoeffizienten D_a ermittelt, die in Abbildung A.1 in Abhängigkeit von der jeweiligen Amphiphil- und Salzkonzentration aufgetragen sind. Für jede der vier Salzkonzentrationen ergibt sich im betrachteten Konzentrationsbereich ein linearer Zusammenhang zwischen der CEDAB-Konzentration und dem Diffusionskoeffizienten. Durch lineare Extrapolation können somit aus den gemessenen Werten (ausgefüllte Symbole) die Diffusionskoeffizienten bei der kritischen Mizellbildungskonzentration (offene Symbole) erhalten werden. Diese Werte, deren Verlauf einer Exponentialfunktion entspricht, wurden in Abbildung A.2 in Abhängigkeit von der Salzkonzentration c_{NaBr} aufgetragen. Durch eine weitere Extrapolation dieser Werte auf den salzfreien Fall ergibt sich nun der gesuchte Diffusionskoeffizient für das binäre System CEDAB/Wasser bei der CMC zu $D_a = 1,04 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$.

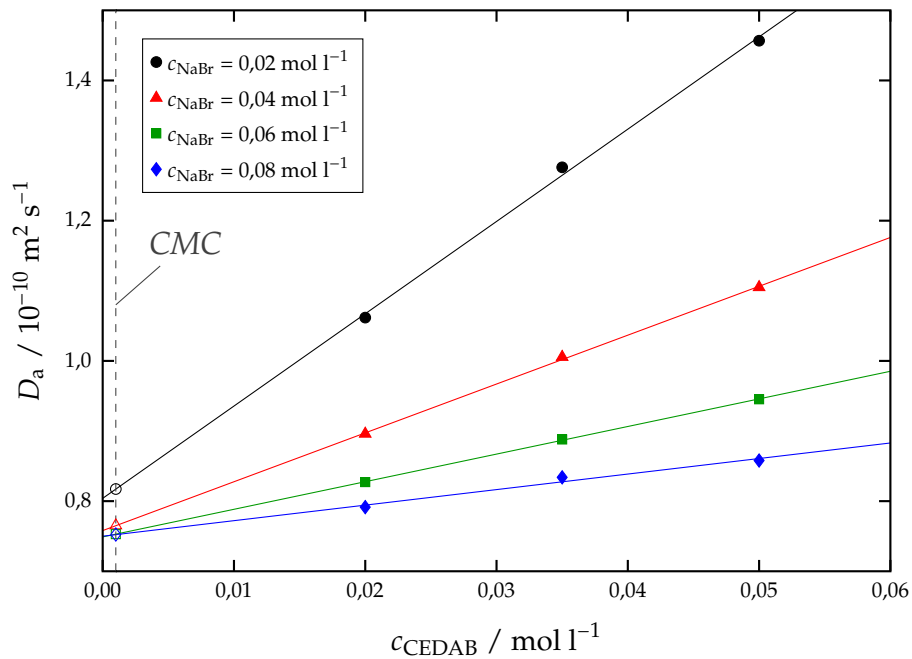


Abbildung A.1: Veränderung des Diffusionskoeffizienten D_a wässriger CEDAB-Lösungen durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen an Natriumbromid. Für jede der untersuchten Salzkonzentrationen ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Amphiphilkonzentration und den gemessenen Diffusionskoeffizienten (ausgefüllte Symbole), der eine Extrapolation auf den jeweiligen Wert bei der CMC erlaubt (offene Symbole).

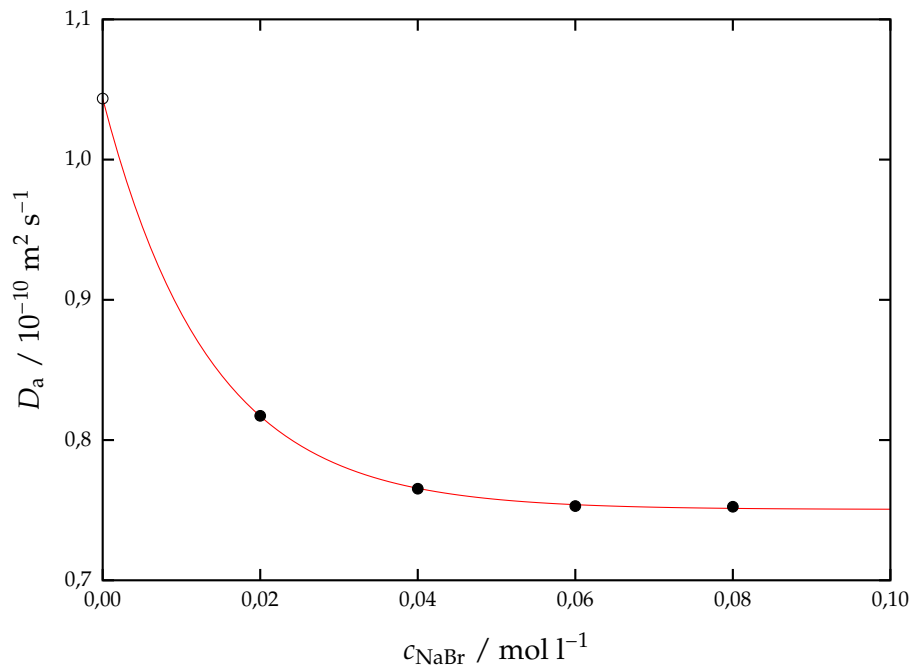


Abbildung A.2: Auftragung der durch Extrapolation auf die CMC erhaltenen Werte des Diffusionskoeffizienten D_a (ausgefüllte Kreise) in Abhängigkeit von der Konzentration des zugegebenen NaBr. Der Verlauf der Werte lässt sich durch eine Exponentialfunktion beschreiben, die wiederum eine Extrapolation auf den salzfreien Fall erlaubt (offener Kreis). Für diesen ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $D_a = 1,04 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$.