Micellwachstum und Stabilität der nematischen Phase in wässerigen, micellaren Lösungen von Trimethylammonium-Tensiden

Vom Fachbereich Chemie und Chemietechnik
der Universität-Gesamthochschule-Paderborn
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
— Dr. rer. nat. —
genehmigte
Dissertation

von Diplom-Chemiker
Janusch Partyka
aus Dirschau

Paderborn 1999

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom April 1994 bis März 1999 an der Universität-Gesamthochschule-Paderborn im Fach Physikalische Chemie des Fachbereiches Chemie und Chemietechnik.

1. Referent: Prof. Dr. H. Stegemeyer
2. Referent: Prof. Dr. K. Huber

Tag der Abgabe: 24. März 1999
Tag der Prüfung: 23. April 1999

Herrn Prof. Dr. H. Stegemeyer danke ich für seine Unterstützung und sein Interesse am Fortgang der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. K. Huber danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Bei Herrn Dr. K. Hiltrop bedanke ich mich für seine stetige Diskussionsbereitschaft und weitere Hilfen währernd meiner wissenschaftlichen Tätigkeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. U. Hoffmann für seine umfangreiche Programmierarbeit.

Ferner danke ich allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Physikalischen Chemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Paderborn, März 1999

Janusch Partyka

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

1.1 Aggregation amphiphiler Moleküle 1
1.2 Formanisotrope Micellen 3
1.3 Flüssige Kristalle 5
1.4 Lyotrope flüssigkristalline Phasen 6
1.4.1 Nematische Phasen 6
1.4.2 Hexagonale Phase 8
1.4.3 Lamellare Phase 9
1.4.4 Kubische Phasen 10

2 Aufgabenstellung **11**

3 Experimentelles **14**

3.1 Auswahl und Phasenverhalten der untersuchten Tensid/Wasser-Systeme 14
3.1.1 Zweikomponentensysteme 14
3.1.2 Dreikomponentensysteme 17
3.1.3 Bestimmung der Übergangskonzentrationen 19
3.2 Die zeitaufgelöste Fluoreszenz-Quenching-Methode 20
3.2.1 Einleitung 20
3.2.2 Fluoreszenzkinetik in monodispersen micellaren Lösungen 21
3.2.3 Fluoreszenzkinetik in polydispersen micellaren Lösungen 25
3.2.4 Fluoreszenz-Apparatur und Meßkurvenauswertung . . . 27
3.3 Eignung des Fluoreszenz-Quenching für konzentrierte Tensidlösungen 33
3.3.1 Gültigkeitsbereich der Infelta-Kinetik 33
3.3.2 Simulation von Fluoreszenzabklingkurven 35
3.3.3 Ermittlung von Eingangsparametern für Kurvensimulationen 37
3.3.4 Durchführung und Auswertung der Kurvensimulationen 40

3.3.5 Erkennung von Quencheraustausch zwischen Micellen in verdünnten und konzentrierten Tensidlösungen . . . 43
3.3.6 Sauerstoffeinfluß auf die Fluoreszenzkinetik 47
3.3.7 Streulichteinfluß auf die Meßgenauigkeit 52
3.4 Praktisch erreichbare Meßgenauigkeit 55
3.5 Präparation der Fluoreszenzproben 55

4 Meßergebnisse und Diskussion **58**
4.1 Micellwachstum in der isotropen Phase 58
4.1.1 Einleitung 58
4.1.2 Thermodynamik des Micellwachstums für Lösungen wechselwirkungsfreier Micellen nichtionischer Tenside 59
4.1.3 Zur Interpretation der mittleren Aggregationszahlen . . 65
4.1.4 Ideales Micellwachstum in den Systemen CTAB, TTAB und DTAB 65
4.1.5 Ideales Micellwachstum in den Systemen CTAB und CTAC 67
4.1.6 Zur Interpretation des idealen Micellwachstums 69
4.1.7 Abweichungen vom idealen Wachstumsgesetz 72
4.1.8 Micellwachstum im System CTATS 75
4.1.9 Micellwachstum im System CDAPS 78
4.1.10 Micellwachstum bei Elektrolytzusatz 79
4.2 Micellwachstum in der nematischen und der hexagonalen Phase 83
4.3 Stabilität der nematischen Phase 85
4.3.1 Onsager-Theorie der nematischen Ordnung 85
4.3.2 Stabilitätskriterien für die lyotrop nematische Ordnung 86

5 Zusammenfassung **91**

A Gültigkeitsbereich der Infelta-Kinetik **96**
A.1 Fehlerabschätzung für angenäherte Fluoreszenzabklingkurven . 96
A.2 Abschätzung von Diffusionskoeffizienten und maximal meßbaren Zylinderlängen 98

B Erweiterte Fluoreszenzkinetik **99**
B.1 Monodisperse Systeme 99
B.2 Polydisperse Systeme 102
B.2.1 Berechnung des y-Achsenabschnitts Δy 102
B.2.2 Ermittlung der Bestimmungsgleichung für k_Q 104

C Ergänzungen zum Abschnitt 4.1.2 **106**
C.1 Chemisches Potential der Micellen 106
C.2 Trägheitsmomente sphärozylindrischer Micellen 108
C.3 Rotationszustandsumme sphärozylindrischer Micellen 110
C.4 Aggregationszahlverteilung und Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Aggregationszahl $\langle s \rangle_w$ 110

D Zur Berechnung von $\bar{L}^2 \rho D$ **114**
D.1 Länge/Breite-Verhältnis sphärozylindrischer Micellen 114
D.2 Aggregationszahl von Kugelmicellen 115
D.3 Micelldichten am Phasenübergang isotrop-flüssigkristallin . . . 115

Symbolverzeichnis **117**

Literaturverzeichnis **129**

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Aggregation amphiphiler Moleküle

Moleküle, die aus zwei unterschiedlichen Teilen aufgebaut sind, von denen einer im jeweiligen Lösungsmittel gut, der andere hingegen schlecht löslich ist, werden amphiphil genannt. Einen amphiphilen Charakter besitzen auch grenzflächenaktive Substanzen, die sogenannten Tenside. Sie weisen im allgemeinen einen hydrophilen, stark polaren oder ionischen und einen hydrophoben, unpolaren Molekülteil auf (siehe Abbildung 1.1).

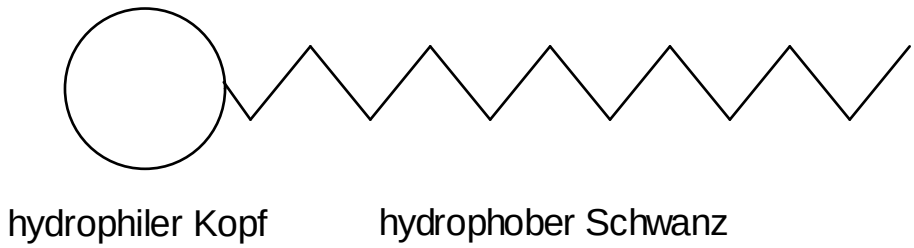

Abbildung 1.1: Schematische Darstellung eines Tensidmoleküls.

Tensidmoleküle bilden an der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft monomolekulare Filme aus. In diesen Filmen sind die hydrophilen Kopfgruppen dem Wasser, die hydrophoben Schwanzgruppen der Luft zugekehrt. Solche Grenzflächenfilme vermindern die zur Bildung neuer Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche benötigte Energie. Aus diesem Grund werden Tenside als grenzflächenaktive Substanzen bezeichnet.

Löst man ein Tensid in geringer Konzentration in Wasser, so entsteht ein binäres System, in dem die Tensidmoleküle zunächst nur monomer vorliegen. Erreicht die Tensidkonzentration einen bestimmten Wert, die kritische Micellenbildungskonzentration (cmc $\equiv$ critical micellisation concentration), so setzt eine Selbstaggregation der Tensidmoleküle zu sogenannten Micellen ein. Den prinzipiellen Aufbau einer Kugelmicelle zeigt Abbildung 1.2. Die hydrophilen Kopfgruppen befinden sich an der Micelloberfläche, die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten bilden das Micellinnere. Der Zustand der Kohlenwasserstoffketten ist vergleichbar mit dem flüssiger Alkane [1]. Der Aggregationsprozeß ist reversibel, d.h. beim Verdünnen der Lösung unter die cmc zerfallen die Micellen wieder in monomere Tensidmoleküle.

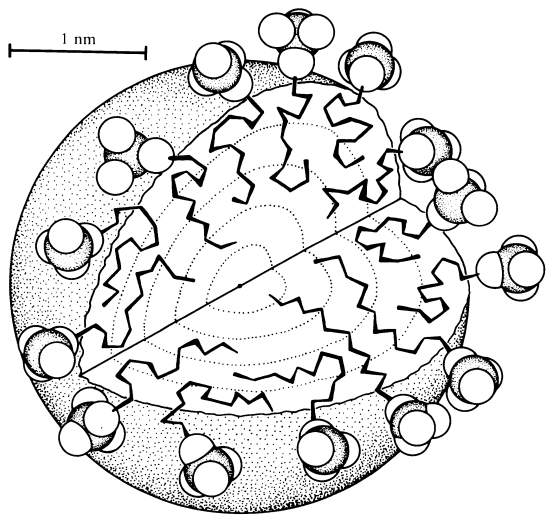

Abbildung 1.2: Schematische Darstellung einer Kugelmicelle.

Die Bildung von Micellen wird von einer abrupten Änderung verschiedener physikalischer Eigenschaften der Tensidlösung begleitet. Konzentrationsabhängigkeiten von Größen wie der spezifischen Leitfähigkeit, der Oberflächenspannung, der Turbidität oder des osmotischen Druckes zeigen im Bereich der cmc einen mehr oder weniger scharfen Knickpunkt. Auf der Bestimmung dieses Knickpunktes beruhen alle Methoden zur Ermittlung der cmc [2].

Die treibende Kraft für den Aggregationsprozeß ist das Bestreben des Systems, einerseits die Kontaktfläche zwischen den hydrophoben Kohlenwasserstoffketten und dem Wasser zu minimieren, und andererseits die Wechselwirkungen zwischen den hydrophilen Kopfgruppen und dem Wasser zu

erhalten. Eine Struktur, in der beide Ziele verwirklicht sind, ist beispielsweise die Kugelmicelle. Thermodynamisch gesehen ist die Bildung von Micellen (im Bereich der Raumtemperatur) ein entropiegetriebener Prozeß [3]. Die zur Tensidaggregation notwendige negative freie Bildungsenthalpie wird überwiegend durch eine Entropiezunahme bei der Micellbildung aufgebracht. Daß die Entropieänderung positiv ist, obgleich sich Tensidmoleküle zusammenlagern, wird auf zwei Effekte zurückgeführt:

- Um Kohlenwasserstoffketten in Wasser zu lösen, müssen innerhalb der Wasserstruktur Hohlräume geschaffen werden, welche die zu lösenden Kohlenwasserstoffketten aufnehmen können. Hierzu werden Wasserstoffbrückenbindungen gelöst und auf neue Weise wieder so geknüpft, daß eine möglichst große Zahl von Wasserstoffbrücken erhalten bleibt. Daher bilden die Wassermoleküle in der direkter Umgebung der Kohlenwasserstoffketten um diese herum Wasserkäfige, ähnlich den Wasserkäfigen in Edelgas-Clathraten [4]. Die mit der Käfigbildung verbundene Verringerung der Zahl an Wasserstoffbrücken erhöht die Ordnung der Wasserstruktur. Der Übergang der Tensidmoleküle aus der wässerigen in die micellare Phase führt somit zu einer Entropiezunahme des umgebenden Wassers.

- Innerhalb einer von einem Wasserkäfig umgebenen Kohlenwasserstoffkette ist die Rotation um die C-C-Bindungen erschwert [5]. Durch den Übergang einer Kohlenwasserstoffkette in eine Micelle wird die Rotation um die C-C-Bindungen erleichtert, woraus eine Entropiezunahme für die Kohlenwasserstoffkette resultiert.

1.2 Formanisotrope Micellen

Die Kugelmicelle ist nicht immer die günstigste Aggregatform für Tensidmoleküle. Unter bestimmten Bedingungen ist eine Aggregation zu formanisotropen Micellen mit Stäbchen- oder auch Scheibchenform möglich. Das Auftreten von Aggregaten mit unterschiedlicher Oberflächenkrümmung läßt sich anschaulich durch ein variables Verhältnis der Raumbedarfswerte von Kopf- und Schwanzgruppe eines Tensidmoleküls erklären. Tenside mit großen Kopfgruppen und kurzen Alkylketten bilden bevorzugt Micellen mit starker Oberflächenkrümmung (Kugeln, Zylinder). Tenside mit großen hydrophoben Molekülteilen neigen hingegen zur Bildung von Micellen mit geringerer Oberflächenkrümmung (Scheibchen). Der beschriebene Zusammenhang zwischen Molekülgeometrie und der Krümmung der Micelloberfläche ist in Abbildung 1.3 auf S. 4 dargestellt.

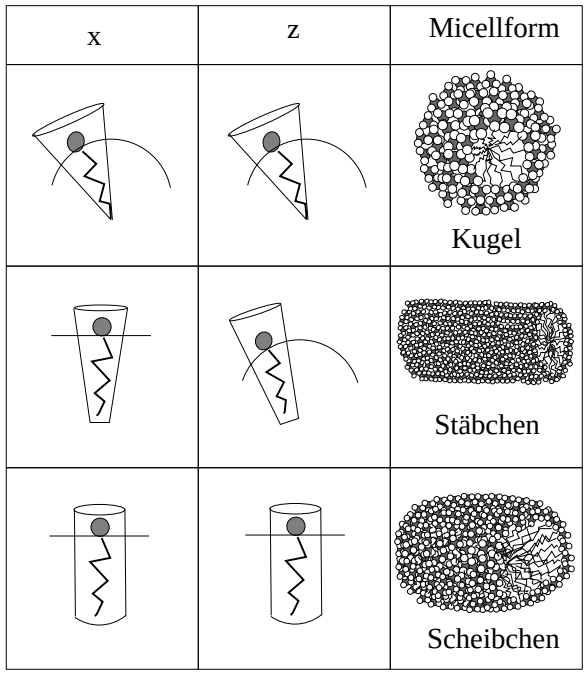

Abbildung 1.3: Zusammenhang zwischen Molekülgeometrie und der Oberflächenkrümmung von Micellen.

Quantitativ kann der Zusammenhang zwischen Molekülgeometrie und Micellform mit Hilfe des Packungsparameter-Modells von Israelachvili beschrieben werden [9]. Der Packungsparameter $\bar{p}$ ist wie folgt definiert:

$$\bar{p} = \frac{v_a}{a_o l_a}. \tag{1.1}$$

Hierbei ist v_a das Volumen einer Alkylkette, l_a die Länge der Alkylkette in all-trans-Konformation und a_o der optimale Flächenbedarf der Tensidkopfgruppe, d.h. der Flächenbedarf, für den die Freie Energie eines aggregierten Tensidmoleküls minimal wird [9]. Wie durch einfache geometrische Überlegungen gezeigt werden kann, liegt der Packungsparameter für die drei möglichen Aggregatformen zwischen bestimmten Grenzen:

$$\bar{p} \leq \frac{1}{3} \quad \Rightarrow \quad \text{Kugel}, \tag{1.2}$$

$$\frac{1}{3} < \bar{p} \leq \frac{1}{2} \quad \Rightarrow \quad \text{Zylinder}, \tag{1.3}$$

$$\frac{1}{2} < \bar{p} \leq 1 \quad \Rightarrow \quad \text{Scheibchen.} \tag{1.4}$$

Änderungen der Aggregatform können somit durch eine Vergrößerung bzw. Verkleinerung des Quotienten v_a/a_o erklärt werden.

Durch Zusatz eines Fremdelektrolyten zu micellaren Lösungen ionischer Tenside läßt sich der Packungsparameter $\bar{p}$ in gewissen Grenzen variieren. Mit der Elektrolytzugabe geht eine Erhöhung der Gegenionenkonzentration einher und daraus resultierend ein höherer Gegenionenbindungsgrad. Zusätzliche Gegenionen an der Micelloberfäche schirmen die geladenen Tensidkopfgruppen effektiver gegeneinander ab, so daß der Kopfgruppenfächenbedarf sinkt und der Packungsparameter steigt.

Eine weitere Möglichkeit bei ionischen Tensiden, den Packungsparameter $\bar{p}$ zu vergrößern, besteht darin, der micellaren Lösung einen langkettigen n-Alkohol (z.B. Dekanol) zuzusetzen. Langkettige n-Alkohole aggregieren in wässriger Lösung nicht zu Micellen, bilden jedoch mit Tensidmolekülen Mischmicellen, weshalb sie auch als Cotenside bezeichnet werden. Innerhalb einer Micelle fungieren die Cotensidmoleküle als Micellbausteine mit einer sehr kleinen Kopfgruppe. Daher senken Cotenside, bezogen auf die Gesamtzahl der die Micelle aufbauenden Moleküle, den Kopfgruppenflächenbedarf und erhöhen somit den Packungsparameter $\bar{p}$.

1.3 Flüssige Kristalle

Charakteristisch für Kristalle ist das Vorhandensein einer dreidimensionalen Orientierungs- und Positionsfernordnung der Gitterbausteine. Geht ein Kristall durch Zufuhr thermischer Energie in eine isotrope Flüssigkeit über, so ist mit dieser Phasenumwandlung der Verlust beider Ordnungserscheinungen verbunden.

Im Fall von Kristallen, die aus langgestreckten, stäbchenförmigen oder flachen, scheibchenförmigen Gitterbausteinen bestehen, kann es durch Zufuhr thermischer Energie zur Zerstörung der Positionsfernordnung unter Erhalt der Orientierungsfernordnung kommen. Obgleich in diesem Zustand eine dreidimensionale Gitterstruktur nicht mehr existiert, also Fluidität vorliegt, führt die vorhandene Orientierungsfernordnung zum Auftreten anisotroper physikalischer Eigenschaften (z.B. der Doppelbrechung), wie sie sonst nur bei kristallinen Substanzen beobachtet werden. Ein Zustand dieser Art wird als flüssigkristallin bezeichnet. Tritt flüssigkristallines Verhalten nur bei Temperaturänderung auf, so spricht man speziell von thermotropen Flüssigkristallen [11].

Außer durch Temperaturänderung können flüssigkristalline Phasen auch beim Verdünnen einer Substanz mit einem Lösungsmittel erhalten werden. Die auf diese Weise entstehenden flüssigkristallinen Systeme werden als lyotrop bezeichnet [11]. Lyotrope Flüssigkristalle zeigen meist auch ein thermotropes Verhalten. Die Phasenbausteine in lyotropen Systemen müssen nicht unbedingt diskrete Moleküle sein. Geeignet als Phasenbausteine sind z.B. Kolloidteilchen, Virenpartikel oder auch Micellen.

1.4 Lyotrope flüssigkristalline Phasen

1.4.1 Nematische Phasen

In verdünnten micellaren Lösungen ist eine ungehinderte Translation und Rotation der Stäbchen- bzw. Scheibchenmicellen möglich. Erhöht man die Konzentration einer Tensidlösung, so nimmt die Micelldichte innerhalb der Lösung zu. Unter dem Einfluß intermicellarer Wechselwirkungen kann sich eine Vorzugsorientierung der Micellhauptachsen ausbilden, während die Micellschwerpunkte weiterhin ungeordnet bleiben (siehe Abbildung 1.4). Lyotrope Phasen dieser Art werden als nematisch bezeichnet.

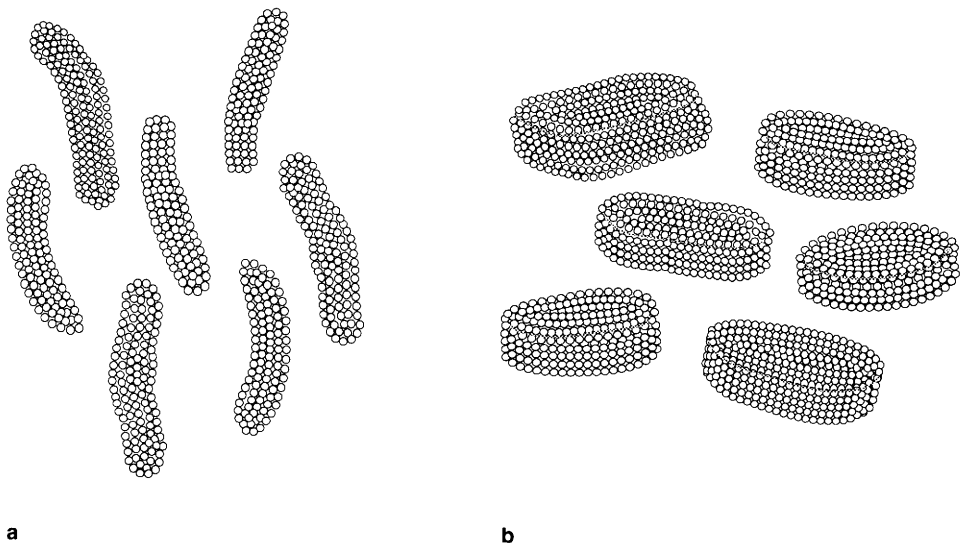

Abbildung 1.4: Aufbau der nematischen Phasen a) N_C-Phase b) N_D-Phase.

Die mittlere Vorzugsrichtung der Micellhauptachsen wird durch den Direktor $\vec{n}$ beschrieben. Ein Maß für die bestehende Orientierungsfernordnung ist der Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$, der als statistischer Mittelwert des Legendre-Polynoms zweiten Grades definiert ist [12, 13]:

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle. \tag{1.5}$$

Dabei ist θ der Winkel zwischen der Micellhauptachse der betrachteten Micelle und dem Direktor $\vec{n}$. Im Fall einer Gleichverteilung der Micellhauptachsen (isotrope Phase) ist $\langle P_2 \rangle$ gleich 0; liegt eine perfekte Parallelausrichtung der Micellhauptachsen vor, so nimmt $\langle P_2 \rangle$ den Wert 1 an.

Lyotrope nematische Phasen treten in der Regel im Konzentrationsbereich zwischen 20 und 40 Massenprozent an Tensid auf. Ihr Existenzbereich beschränkt sich zumeist auf einige wenige Tensidmassenprozente bzw. Temperaturgrade. Genau wie ihre thermotropen Analoga sind lyotrope Nematen optisch anisotrop und zeigen im Polarisationsmikroskop eine charakteristische Schlieren-Textur.

Aufgrund ihrer relativ niedrigen Viskosität und der diamagnetischen Suszeptibilitätsanisotropie lassen sich Stäbchen- bzw. Scheibchennematen im Magnetfeld orientieren. Dabei ist je nach Tensidtyp und Aggregatform eine Parallel- oder Senkrechtorientierung des Direktors zum Magnetfeld möglich. Eine Parallelorientierung wird durch ein hochgestelltes Pluszeichen symbolisiert (N^+), eine Senkrechtorientierung durch ein hochgestelltes Minuszeichen (N^-). Berücksichtigt man bei der Kennzeichnung lyotroper nematischer Phasen sowohl die Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität als auch die Aggregatform, so ergeben sich vier unterschiedliche Typen lyotroper Nematen: N_C^+,N_C^-,N_D^+ und N_D^- [14]. Dabei steht der Index C für eine lyotrope nematische Phase aus Stäbchenmicellen, der Index D für eine lyotrope nematische Phasen aus Scheibchenmicellen.

In Stäbchennematen, die aus aliphatischen Tensidmolekülen aufgebaut sind, erfolgt eine parallele Ausrichtung des Direktors zum Magnetfeld. In Stäbchennematen, die aus perfluorierten Tensiden oder Tensiden mit aromatischen Kernen bestehen, orientiert sich der Direktor hingegen senkrecht zum Magnetfeld. Scheibchennematen verhalten sich in Bezug auf ihre Orientierbarkeit im Magnetfeld genau umgekehrt wie Stäbchennematen. Aus dem Orientierungsverhalten einer nematischen Phase im Magnetfeld kann somit der Phasentyp erschlossen werden [14].

1.4.2 Hexagonale Phase

Hexagonale Phasen (H_1) treten bei Konzentrationserhöhung im Anschluß an nematische Stäbchenphasen auf, können aber auch direkt an die isotrope micellare Lösung grenzen. Sie sind über einen wesentlich größeren Konzentration- und Temperaturbereich stabil als nematische Stäbchenphasen.

Mittels Röntgenkleinwinkelstreuung konnte in hexagonalen Phasen eine zweidimensionale hexagonale Gitterordnung nachgewiesen werden [15, 16, 17]. Aus den Ergebnissen dieser und zahlreicher weiterer Röntgenstreuexperimente wurde geschlossen, daß die hexagonale Phase aus „sehr langen“ hexagonal gepackten Zylindermicellen aufgebaut ist, die durch eine kontinuierliche Wasserphase voneinander getrennt sind (siehe Abbildung 1.5). Neuere Röntgenstreuexperimente deuten daraufhin, daß auch Tensid/Wasser-Systeme existieren, deren hexagonale Phase aus Zylindermicellen mit einnem relativ geringen mittleren Länge/Breite-Verhältnis im Bereich von 3:1 aufgebaut ist [27].

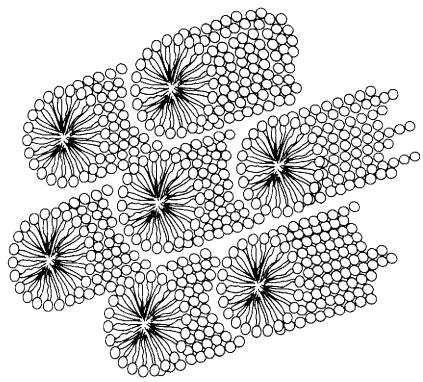

Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des Aufbaus einer hexagonalen Phase.

Hexagonale Phasen sind genau wie lyotrope nematische Phasen optisch anisotrop und zeigen im Polarisationsmikroskop oft eine charakteristische Fächertextur. Ihre Viskosität ist wesentlich höher als die der nematischen Phasen; in manchen Fällen fließen hexagonale Phasen gar nicht mehr. Aufgrund ihrer hohen Viskosität sind hexagonale Phasen im Magnetfeld nicht orientierbar, was sie von den nematischen Stäbchenphasen unterscheidet.

1.4.3 Lamellare Phase

Lamellare Phasen (L_α) folgen im Phasendiagramm auf nematische Scheibchenphasen, sie können aber auch, genau wie hexagonale Phasen, direkt an die isotrope Phase grenzen. Tritt im Phasendiagramm auch eine hexagonale Phase auf, so liegt die lamellare Phase stets bei einer höheren Tensidkonzentration als die hexagonale Phase. Lamellare Phasen sind über einen relativ großen Konzentrations- und Temperaturbereich hinweg stabil.

Für die lamellare Phase konnte mittels Röntgenkleinwinkelstreuung eine eindimensionale Positionsfernordnung nachgewiesen werden [16]. Hieraus wurde geschlossen, daß in der lamellaren Phase die Tensidmoleküle in Doppelschichten angeordnet sind, welche durch dazwischen eingelagertes Wasser von einander getrennt werden (siehe Abbildung 1.6). Der exakte Aufbau der lamellaren Phase ist bis heute noch umstritten. Als Phasenbausteine für die lamellare Phase sind, neben kontinuierlichen Tensidlamellen mit Wasserlöchern [29], auch diskrete Scheibchenmicellen mit einer einheitlichen Orientierung der Micellhauptachsen in der Diskussion [28].

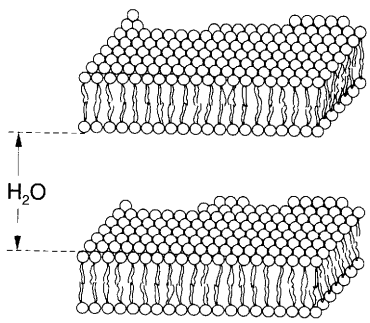

Abbildung 1.6: Schematische Darstellung des Aufbaus einer lamellaren Phase.

Lamellare Phasen sind genau wie hexagonale Phasen doppelbrechend und zeigen im Polarisationsmikroskop oft eine charakteristische Spinnwebtextur. Die Viskosität lamellarer Phasen ist zwar niedriger als die hexagonaler Phasen, dennoch sind auch lamellare Phasen im Magnetfeld nicht orientierbar.

1.4.4 Kubische Phasen

Kubische lyotrope Phasen treten zwischen der isotropen micellaren Lösung und der hexagonalen Phase, sowie zwischen der hexagonalen und der lamellaren Phase auf. Der erstgenannte Typ (I_1) wird in Tensid/Wasser-Systemen gefunden, in denen bis zu relativ hohen Tensidkonzentrationen (etwa 40–50 Massenprozent) Kugelmicellen oder nur sehr kurze Stäbchenmicellen existieren. Für die I_1-Phase wurde aufgrund von Röntgenstreudaten eine kubisch-innenzentrierte Packung von Kugelmicellen angenommen [30]. Neuere Publikationen schlagen einen Aufbau aus kurzen Stäbchenmicellen vor, wie er in Abbildung 1.7 zu sehen ist [31].

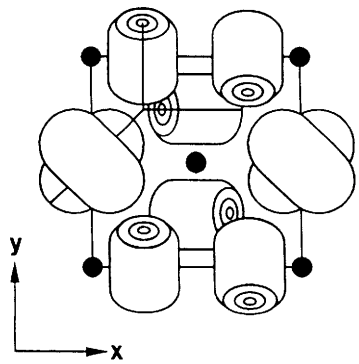

Abbildung 1.7: Schematische Darstellung des Aufbaus einer kubischen Phase.

Die I_1-Phase weist ausgeprägte elastische Eigenschaften auf, ist höher viskos als die hexagonale Phase und besitzt eine Fließgrenze. Die bei höheren Tensidkonzentrationen auftretende kubische Phase (V_1) besteht vermutlich nicht aus diskreten Micellen, stattdessen wird für sie ein bikontinuierlicher Aufbau postuliert [32, 33]. Die beiden kubischen Phasen sind, genau wie kristalline Festkörper, die dem kubischen Kristallsystem angehören, optisch isotrop.

Kapitel 2

Aufgabenstellung

Die Aggregationszahl einer Micelle ist durch die Anzahl der sie aufbauenden Tensidmonomeren gegeben. Im Fall sphärozylindrischer Micellen (Zylinder mit Kugelkappen) ist bei steigender Tensidkonzentration ein eindimensionales Aggregatwachstum möglich, da die Aggregationszahl durch Einbau weiterer Monomere in den Zylinderteil zunehmen kann, ohne daß die Micellform verändert werden muß. Die Fähigkeit zum Wachstum wirft sofort die Frage nach möglichen Wachstumsgesetzen und deren thermodynamischer Begründung auf.

In den vergangenen zwei Jahrzehnten sind zahlreiche thermodynamische Modelle zur Beschreibung von Micellwachstum vorgeschlagen worden [9, 10, 18, 19]. Die zum Micellwachstum durchgeführten experimentellen Untersuchungen beschränken sich jedoch zumeist auf einen relativ schmalen Konzentrationsbereich in der Nähe der kritischen Micellenbildungskonzentration. Über die Aggregationszahlen und das Wachstumsverhalten von Stäbchenmicellen in konzentrierten isotropen und flüssigkristallinen Tensidlösungen ist daher nur wenig bekannt.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Aggregationszahl innerhalb der gesamten isotropen Phase und auch im flüssigkristallinen Konzentrationsbereich für verschiedene Tensid/Wasser-Systeme zu ermitteln. Mit Hilfe der erhaltenen Meßdaten sollten insbesondere die folgenden Fragestellungen beantwortet werden:

- Läßt sich Micellwachstum im Rahmen einer der bestehenden Modellvorstellungen verstehen? In diesem Zusammenhang sollte auch die Frage nach der Bedeutung von Translations- und Rotationsfreiheitsgraden der Stäbchenmicellen für das Micellwachtum geklärt werden. Translations- und Rotationsfreiheitsgrade werden nicht von allen Autoren [21, 22, 18] in ihren Modellrechnungen berücksichtigt und ihre Relevanz für

das Micellwachstum wurde bislang noch nicht experimentell bestätigt.

- Bis zu welcher Tensidkonzentration können Interaggregatwechselwirkungen bei der Entwicklung thermodynamischer Wachstumsmodelle vernachlässigt werden und wie beeinflussen im Bereich höherer Tensidkonzentration zu erwartende Interaggregatwechselwirkungen das Micellwachstum?

- Welchen Einfluß haben Parameter wie die Alkylkettenlänge und im Fall ionischer Tenside der Gegenionentyp auf das Micellwachstum? Hierbei ging es auch um die Frage, ob Tenside mit organischen Gegenionen tatsächlich sehr lange Zylindermicellen (sogenannte worm-like micelles) bilden [24, 23] und ob die viskoelastischen Eigenschaften der Lösungen dieser Tenside auf eine Verschlaufung der „Riesenmicellen" zurückzuführen sind.

- Wie wirkt sich Elektrolytzusatz auf das Micellwachstum aus und treten je nach Elektrolyttyp ionenspezifische Effekte auf? Kann durch Elektrolytzusatz, wie aus Lichtstreuexperimenten gefolgert wurde [86], die Bildung langer Zylindermicellen induziert werden?

Die lyotrop nematische Ordnung liegt strukturell zwischen der isotropen und der hexagonalen bzw. lamellaren Phase und sollte deshalb durchaus häufig auftreten. Tatsächlich sind binäre lyotrop nematische Systeme äußerst selten; zumeist erhält man lyotrope nematische Phasen erst durch Zusatz von Cotensid und/oder Elektrolyt. Die Frage nach Stabilitätskriterien für die Ausbildung einer nematischen und/oder hexagonalen Ordnung durch stäbchenförmige Aggregate bildet den zweiten Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Dabei standen die folgenden Fragestellungen im Mittelpunkt des Interesses:

- Unterliegt die Aggregationszahl am Phasenübergang zur nematischen Phase einer sprunghaften Änderung? In der Literatur wird eine „Kopplung" zwischen der Orientierung und dem Wachstum von Zylindermicellen diskutiert [26, 25]. Demnach sollte am Phasenübergang isotrop-nematisch ein Sprung in der mittleren Aggregationszahl auftreten, da der mit der Orientierung der Micellen verbundene Entropieverlust für wenige große Micellen geringer ist als für viele kleine Micellen.

- Existiert abhängig vom Tensidvolumenanteil eine minimal erforderliche Aggregationszahl bzw. Formanisotropie für das Auftreten einer nematischen Ordnung?

- Ist der Phasenübergang von der nematischen in die hexagonale Phase mit einem explosionsartigen Wachstum der Zylindermicellen verbunden [17, 26, 25] oder ist die hexagonale Phase aus relativ kleinen Aggregaten aufgebaut [27]?

Für die Durchführung der geplanten Aggregationszahlmessungen stand im Arbeitskreis eine „single-photon-counting"-Apparatur zur Verfügung. Die SPC-Technik erlaubt es Aggregationszahlen nach dem Prinzip des zeitaufgelösten Fluoreszenz-Quenching zu bestimmen. Die genannte Meßmethode wurde in den letzten Jahren überwiegend in verdünnten micellaren Lösungen eingesetzt und liefert dort sehr genaue Ergebnisse. Bezüglich der Anwendbarkeit der Fluoreszenz-Quenching-Methode in konzentrierten Tensidlösungen und/oder Tensidlösungen mit sehr großen Aggregaten sind in der Literatur erhebliche Zweifel geäußert worden [59, 64, 66]. Aus diesem Grund war es erforderlich, vor Beginn der geplanten Untersuchungen die Meßmethode zunächst auf eine sichere Basis zu stellen. Dabei standen die folgenden Fragen im Vordergrund:

- Bis zu welcher Aggregatgröße kann die Fluoreszenz-Quenching-Methode prinzipiell zur Bestimmung von Aggregationszahlen eingesetzt werden?
- Treten in konzentrierten Tensidlösungen Störeffekte (wie z.B. ein Quencheraustausch zwischen Micellen) auf, die in verdünnten Tensidlösungen bisher nicht beobachtet wurden?
- Ist es für die Fluoreszenz-Quenching-Methode erforderlich, die zu untersuchenden Tensidlösungen zu deoxygenieren?
- Welche Meßgenauigkeit kann in der Praxis mit der Fluoreszenz-Quenching-Methode erreicht werden?

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Auswahl und Phasenverhalten der untersuchten Tensid/Wasser-Systeme

3.1.1 Zweikomponentensysteme

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Tenside war vor allem eine größtmögliche Vergleichbarkeit der Tensid/Wasser-Systeme untereinander ausschlaggebend. Ausgewählt wurden kationische Tenside vom Typ Alkyltrimethylammonium ($R-N^+(CH_3)_3$), sowie eine ähnlich strukturierte zwitterionische Verbindung vom Typ 3-[N,N-Dimethylhexadecylammonio]-propansulfonat (Cetyldimethylammoniopropansulfonat $\equiv$ CDAPS). Alle untersuchten Substanzen bilden stäbchenförmige Micellen. Da einige der Tenside bei Raumtemperatur ausfallen, wurden alle Messungen bei 30°C durchgeführt.

Anhand der homologen Reihe C_{16}-, C_{14}- und C_{12}-Trimethylammoniumbromid sollte der Einfluß der Alkylkettenlänge auf das Micellwachstum und das Phasenverhalten untersucht werden. Das System C_{16}-Trimethylammoniumbromid/Wasser (Cetyltrimtethylammoniumbromid $\equiv$ CTAB) geht bei einem Tensidanteil von 23.2 Massenprozent von der isotropen in die nematische Phase über [34]. Bereits zwischen 25 und 26 Massenprozent wird die nematische Phase von einer hexagonalen Phase abgelöst.Das C_{14}-Trimethylammoniumbromid (Tetradecyltrimethylammoniumbromid $\equiv$ TTAB) besitzt nur unterhalb von 30°C eine nematische Phase. Bei 30°C wird das TTAB/Wasser-System ab 38.4 Massenprozent hexagonal [35], [36]. Die C_{12}-Verbindung (Dodecyltrimethylammoniumbromid $\equiv$ DTAB) hat im gesamten untersuchten Konzentrations-Temperaturbereich keine nematische Phase [37]. Ab 48.4 Massenprozent setzt im DTAB/Wasser-System eine hexagonale Phase ein. Eine Verkürzung der Alkylkette um 2 bzw. 4 CH_2-Einheiten hat somit entschei-

denden Einfluß darauf, ob eine nematische Phase auftritt und in welchem Konzentrations- und Temperaturbereich sie stabil ist.

Zur Klärung des Gegenioneneinflusses auf das Micellwachstum und Phasenverhalten wurden C_{16}-Trimethylammonium-Tenside mit den Gegenionen Chlorid, Bromid und 4-Toluolsulfonat vermessen. Innerhalb der genannten Reihe nimmt der Gegenionenbindungsgrad vom Chlorid über das Bromid zum 4-Toluolsulfonat hin zu. Bromidionen besitzen eine um den Faktor 4/3 höhere Polarisierbarkeit [40] und eine um etwa 5% geringere Hydratationsenthalpie [39] als Chloridionen, so daß eine stärkere Bindung der erstgenannten zu erwarten ist. Das 4-Toluolsulfonatanion wird stärker gebunden als die beiden anorganischen Gegenionen, da seine Wasserlöslichkeit durch den Tolylrest herabgesetzt ist.

Im Zusammenhang mit dem Gegenioneneinfluß schien es interessant, auch Tenside mit „vollständiger Bindung“ der Gegenionen, also nichtionische oder zwitterionische Tenside, zu vermessen. Ursprünglich vorgesehen waren Untersuchungen an von der Firma Hoechst zur Verfügung gestellten N,N-Dimethylalkyl-N-oxiden, doch haben sich diese interessanten Substanzen leider als stark verunreinigt erwiesen. Für die Fluoreszenz-Quenching-Methode werden jedoch hochreine Tenside benötigt, da bereits ein Fremdquencheranteil von 0.1% die mittlere Fluorophorlebensdauer verfälscht und sich den gemessenen mittleren Quencherzahlen überlagert. Da eine hinreichende Reinigung der Aminoxide nicht möglich war, wurde als Ersatzsubstanz das bereits oben erwähnte CDAPS vermessen.

Der Gegenioneneinfluß auf das Phasenverhalten zeigt sich deutlich daran, daß im System Hexadecyltrimethylammoniumchlorid/Wasser (Cetyltrimethylammoniumchlorid ≡ CTAC) im Gegensatz zum System CTAB/Wasser keine nematische Phase auftritt [41]; das CTAC/Wasser-System geht stattdessen bei 40.2 Massenprozent an Tensid in die hexagonale Phase über.

C_{16}-Trimethylammonium-Tenside mit organischen Gegenionen besitzen sehr ausgedehnte nematische Phasen [42]. Das verwendete C_{16}-Trimethylammonium-4-toluolsulfonat (Cetyltrimethylammonium-4-toluolsulfonat ≡ CTA-TS) wird bei einer Tensidkonzentration von 33.0 Massenprozent nematisch. Des weiteren zeigt dieses Tensid ab etwa 2 Massenprozent den interessanten Effekt der Viskoelastizität.

Das CDAPS fügt sich nicht in die oben beschriebene Reihe ein. Es weist keine nematische Phase auf und geht erst bei 47.7 Massenprozent in die hexagonale Phase über. Das Phasenverhalten der untersuchten Zweikomponentensysteme ist in Kurzform in Tabelle 3.1 auf S. 16 zusammengefaßt.

Substanz	*Phasenverhalten*
C_{16}-TA-Br (CTAB)	isotrop $\stackrel{23.2wt\%}{\longrightarrow}$ nematisch[1]
C_{14}-TA-Br (TTAB)	isotrop $\stackrel{38.4wt\%}{\longrightarrow}$ hexagonal[2]
C_{12}-TA-Br (DTAB)	isotrop $\stackrel{48.4wt\%}{\longrightarrow}$ hexagonal
C_{16}-TA-Cl (CTAC)	isotrop $\stackrel{40.2wt\%}{\longrightarrow}$ hexagonal
C_{16}-TA-4-toluolsulfonat (CTATS)	isotrop $\stackrel{33.0wt\%}{\longrightarrow}$ nematisch[3]
C_{16}-DA-propansulfonat (CDAPS)	isotrop $\stackrel{47.7wt\%}{\longrightarrow}$ hexagonal

Tabelle 3.1: Phasenverhalten der Zweikomponentensysteme bei 30°C (TA $\equiv$ Trimethylammonium, DA $\equiv$ Dimethylammonio)

Die Existenz einer nematischen Stäbchenphase und/oder einer hexagonalen Phase in den untersuchten Tensid/Wasser-Systemen wurde außer beim CTATS und CDAPS eindeutig durch ^{2}H-NMR-Spektroskopie, Röntgenkleinwinkelstreuung und/oder Orientierungsversuche im Magnetfeld nachgewiesen (siehe oben angeführte Literaturstellen). Im Fall des CTATS kann die Existenz einer nematischen Stäbchenphase als sicher angenonmmen werden, da eine solche im fast strukturidentischem C_{16}-Benzolsulfonat mittels ^{2}H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde [43]. Zum CDAPS konnten keine Literaturstellen gefunden werden, jedoch zeigt dieses Tensid/Wasser-System bei der entsprechenden Konzentration im Polarisationsmikroskop eine typische Fächertextur, die es als hexagonal ausweist.

Die verwendeten Tenside waren größtenteils Produkte der Firma Fluka, so das CTAB, CTAC, TTAB, DTAB (Reinheit: purum bzw. 98%) sowie das CDAPS (Reinheit: puriss. bzw. 99%). Das CTATS war ein Produkt der Firma Merck (Reinheit: zur Synthese bzw. 99%). Die micellaren Lösungen aller verwendeten Tenside lieferten mit solubilisiertem Pyren (Fa. Aldrich, Reinheit: 99%) monoexponentielle Fluoreszenzabklingkurven, so daß auf eine weitergehende Reinigung der Tenside und des Pyrens verzichtet werden konnte.

[1] zwischen 25 und 26 Massenprozent Übergang in die hexagonale Phase
[2] nematische Phase unterhalb von 30°C
[3] ab $\approx$ 2.5 Massenprozent viskoelastisch

3.1.2 Dreikomponentensysteme

Mit dem Austausch von Bromid gegen Chlorid beim C_{16}-Trimethylammonium-Kation ist, wie oben beschrieben, eine abrupte Änderung des Phasenverhaltens verbunden. Ein kontinuierlicher Übergang von einem System mit nematischer Phase zu einem System ohne nematische Phase läßt sich durch die Untersuchung von CTAB/CTAC-Mischsystemen realisieren. Diese Vorgehensweise sollte eine genauere Ermittlung von Stabilitätskriterien für eine nematische Ordnung ermöglichen.

Es wurden 4 verschiedene Mischsysteme mit einem CTAC-Gehalt von 15, 25, 50 und 75 Molprozent untersucht. Der Tensidmolenbruch für den Übergang aus der isotropen in eine geordnete Phase zeigt als Funktion des CTAC-Molenbruchs einen nahezu linearen Verlauf (siehe Abbildung 3.1). Die Massenanteile an Tensid am Phasenübergang isotrop-flüssigkristallin sind zusammen mit den dazugehörigen CTAC-Molenbrüchen in Tabelle 3.2 auf S. 18 aufgeführt.

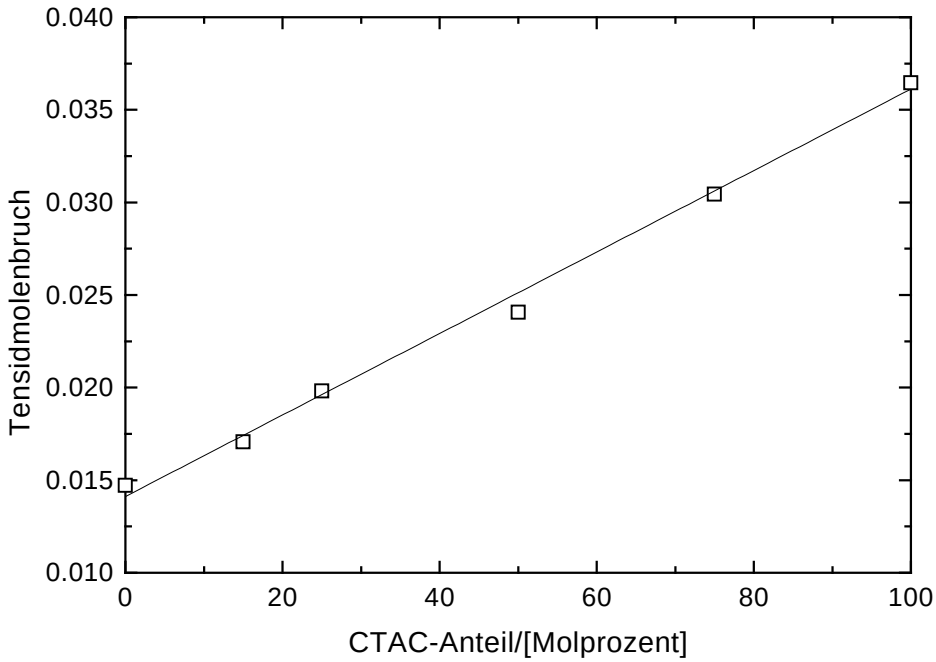

Abbildung 3.1: Tensidmolenbruch (CTAB/CTAC) für den Übergang in eine geordnete Phase als Funktion des CTAC-Molenbruchs (bei 30°C).

Bereits ab einem Cl-Anteil von 19 Molprozent weisen die CTAB/CTAC-Mischungen bei 30°C keine nematische Phase mehr auf; stattdessen gehen

CTAC-Molprozente	0	15.0	25.0	50.0	75.0	100.0
CTAC/CTAB-Massenprozente	23.2	25.4	27.1	31.9	36.6	40.2

Tabelle 3.2: Tensidmassenanteil (CTAB/CTAC) am Phasenübergang von der isotropen in die flüssigkristalline Phase in Abhängigkeit vom CTAC-Molenbruch (bei 30°C).

CTAC-Gehalt	*Phasenverhalten*
0 - 19 Molprozent	bei 30°C nematisch
19 - 27 Molprozent	unterhalb von 30°C nematisch
27 - 100 Molprozent	nur hexagonale Phase

Tabelle 3.3: Phasenverhalten der CTAB/CTAC-Mischsysteme in Abhängigkeit vom CTAC-Gehalt.

sie in die hexagonale Phase über. Zwischen 19 und 27 Molprozent an CTAC tritt in den Mischsystemen unterhalb von 30°C eine nematische Phase auf. Mischsysteme mit einem CTAC-Gehalt über 27 Molprozent besitzen auch unterhalb von 30°C keine nematische Phase, bei fortschreitender Abkühlung bilden sich in diesen Mischungen Tensidkristalle. Das Phasenverhalten der CTAB/CTAC-Mischsysteme ist in Tabelle 3.3 zusammengefaßt.

Nematische Phasen finden sich in binären Tensid/Wasser-Systemen äußerst selten. Sehr oft erhält man lyotrope nematische Phasen erst durch Zusatz von Cotensid und/oder Elektrolyt. Um einen genaueren Einblick in die Wirkungsweise von Elektrolyten zu erhalten, wurden Aggregationszahlmessungen auch in verdünnter CTAB- und CTAC-Lösung mit NaBr bzw. NaCl als dritter Komponente durchgeführt. Die Massenkonzentrationen an Tensid wurden dabei so gewählt, daß der Tensidmolenbruch sowohl in der CTAB- als auch in der CTAC-Lösung 10^{-3} betrug (2 Massenprozent CTAB, 1.75 Massenprozent CTAC). Die Elektrolytkonzentration wurde (bei konstanter Tensidkonzentration) sukzessive bis fast auf das zehnfache der Tensidkonzentration erhöht. Das verwendete NaCl und NaBr waren Produkte der Firma Fluka und wurden ohne weitergehende Reinigung eingesetzt (Reinheit: purum bzw. $\geq 99\%$).

3.1.3 Bestimmung der Übergangskonzentrationen

Die oben genannten Übergangskonzentrationen für den Wechsel von der isotropen in eine doppelbrechende Phase wurden polarisationsmikroskopisch bestimmt. Hierzu wurden von jeder Substanz 6 bis 8 verschieden konzentrierte Tensid/Wasser-Mischungen auf ihren Klärpunkt hin untersucht. Der Konzentrationsunterschied von Probe zu Probe lag bei 0.5 bis 1 Massenprozent. Aus dem Schnittpunkt der Klärtemperatur-Konzentrations-Kurve mit der 30°C-Parallelen zur Konzentrationsachse konnte die Übergangskonzentration ermittelt werden. Der geschätzte Fehler der Übergangskonzentrationen ist kleiner als 0.3 Massenprozent.

Die Tensid/Wasser-Mischungen wurden durch Einwaage der entsprechenden Mengen an Tensid und Wasser (Gesamtmasse 2–3 g) in 4 ml Probengläser (mit Schraubverschluß und Teflondichtung, Fa. Neolab) hergestellt. Für die Probenpräparation wurde ausschließlich bidestilliertes Wasser verwendet (Bidestanlage: Fa. Heraeus BI 18). Die Homogenisierung der Proben erfolgte durch 48stündiges Rotieren in einem Staudingerrad bei etwa 50°C. Zur Bestimmung der Klärtemperatur wurden die Proben in Rechteckkapillaren (Schichtdicke 400 μm, Fa. Camlab) eingefüllt. Um die Kapillaren gegen Wasserverlust zu schützen, wurden diese an den Enden mit Parafilm abgedichtet. Die Temperierung erfolgte mit Hilfe eines Peltierheiztisches (Regelgenauigkeit $\pm$ 0.1°C, Eigenbau von Dipl.-Ing. Oesterhaus im Fachbereich 13).

Der Existenzbereich der nematischen Phase innerhalb der CTAB/CTAC-Mischreihe wurde mit Hilfe von Kontaktpräparaten ermittelt. Zunächst wurden mehrere bei Raumtemperatur isotrope Mischungen aus CTAB, CTAC und Wasser (wie bereits oben beschrieben) hergestellt. Ein Tropfen der homogenisierten Lösung wurde auf einen Objektträger mit zwei 400 μm Blei-Spacern aufgeträufelt und durch Aufbringen eines Deckglases gleichmäßig auf dem Objektträger verteilt. Temperiert man die Probe bei 30°C 10–15 Minuten auf dem Heiztisch, so entstehen am Flüssigkeitsrand durch Wasserverdunstung doppelbrechende Phasen. Am äußersten Rand, also im Bereich der stärksten Wasserverdunstung, bildet sich eine hexagonale Phase aus. Besitzt das jeweilge Mischsystem eine nematische Phase, so tritt diese zwischen der isotropen Lösung und der hexagonalen Phase auf. Da die Phasengrenze zwischen der nematischen und der hexagonalen Phase oft nur schwer erkennbar ist, empfiehlt es sich, den doppelbrechenden Bereich am Übergang von der isotropen zur hexagonalen bzw. nematischen Phase auf seine Fließfähigkeit hin zu testen. Hierzu genügt es, mit einer Pinzette leicht auf das Deckglas zu drücken; ist eine Fließbewegung erkennbar, so liegt eindeutig eine nematische Phase vor. Hat man auf diese Weise eine Mischung mit nematischer Phase und eine ohne nematische Phase gefunden, dann untersucht man als nächste

eine Mischung mit einem dazwischenliegenden CTAC-Gehalt. Durch eine fortgesetzte „Intervallschachtelung“ läßt sich die CTAC-Grenzkonzentration bei 30°C leicht auf ± 1 Molprozent genau bestimmen.

In ähnlicher Weise kann die CTAC-Konzentration, ab der auch unterhalb von 30°C keine nematische Phase mehr auftritt, bestimmt werden. Hierzu werden die zu untersuchenden Mischungen solange abgekühlt, bis sich eine nematische Phase ausbildet oder aber Tensidkristalle ausfallen.

Im System CTAB/Wasser wurde der Versuch unternommen Aggregationzahlen auch in der hexagonalen Phase zu messen. Um sicherzustellen, daß die vermessenen Fluoreszenzproben tatsächlich hexagonal waren, wurde die Übergangskonzentration für den Wechsel von der nematischen in die hexagonale Phase ebenfalls mit Hilfe von Kontaktpräparaten (mit 400 μm Blei-Spacern) ermittelt. Der Konzentrationsunterschied zwischen den untersuchten doppelbrechenden CTAB-Lösungen betrug immer 1 Massenprozent. Tritt bei einer CTAB-Lösung keine fließfähige Phase auf, so wurde die Übergangskonzentration bereits überschritten und die höher konzentrierten CTAB-Lösungen sind dann mit Sicherheit hexagonal.

3.2 Die zeitaufgelöste Fluoreszenz-Quenching-Methode

3.2.1 Einleitung

Die Bestimmung von Aggregationszahlen mittels der zeitaufgelösten Fluoreszenz-Quenching-Methode wurde erstmals 1974 von Infelta vorgeschlagen [46]. Für die Fluoreszenz-Quenching-Methode müssen geeignete Fluorophor- und Quenchermoleküle (Fluoreszenzlöscher) in Micellen solubilisiert werden. Die Fluorophor- und Quenchermoleküle sollten stark hydrophob sein, damit eine vollständige Solubilisierung in der micellaren Phase gewährleistet ist. Die zugesetzte Fluorophormenge muß so bemessen sein, daß in einer Micelle maximal 1 Fluorophormolekül auftreten kann. Hierdurch wird bei der Verwendung aromatischer Fluorophormoleküle die Bildung von angeregten Dimeren (Excimeren) verhindert. Darüber hinaus ermöglicht die Beschränkung auf 1 Fluorophormolekül pro Micelle die Entwicklung einer relativ einfachen Fluoreszenzkinetik. Die mittlere Anzahl an Quenchermolekülen pro Micelle beträgt 2–3. Wie weiter unten erläutert wird, kann für die Verteilung der Quenchermoleküle auf die Micellen eine Poisson-Verteilung angenommen werden. Dies ist allerdings nur bei Zusatz relativ geringer Quenchermengen zulässig. Größere Quenchermengen als die oben angegebene sind aber ohnehin nicht

sinnvoll, da sie die Aggregationszahlen der zu untersuchenden Micellen beeinflussen und somit das Meßergebnis verfälschen.

Die solubilisierten Fluorophore können durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge in den ersten angeregeten Singulettzustand gelangen. Enthält die micellare Lösung keinen Quencher, so erfolgt die Rückkehr in den Singulettgrundzustand durch Emission eines Fluoreszenzphotons. In Gegenwart von Quenchermolekülen ist eine Energieübertragung vom Fluorophor zum Quencher möglich. Der Quenchprozeß ist somit eine Konkurrenzreaktion zur Deaktivierung via Fluoreszenzemission. Da für eine Energieübertragung ein direkter Kontakt zwischen Fluorophor und Quencher erforderlich ist, läuft der Quenchprozeß diffusionskontrolliert ab. Die Deaktivierung der Quenchermoleküle erfolgt strahlungslos unter Freisetzung von Wärme.

Das am häufigsten für zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen verwendete Fluorophormolekül ist Pyren. Pyren ist wasserunlöslich und sein angeregter Singulettzustand hat eine relativ lange mittlere Lebensdauer (etwa 330 ns in sauerstofffreier Lösung) [47, 61, 64]. Eine hinreichend lange mittlere Lebensdauer ist äußerst wichtig, da ein diffusionskontrollierter Quenchprozeß mit einer endlichen Geschwindigkeit abläuft [44, 45]. Nur wenn Fluoreszenzdeaktivierung und Quenching mit vergleichbaren Geschwindigkeiten ablaufen, kann der für die Aggregationszahlbestimmung wichtige Quenchprozeß durch Aufnahme einer Fluoreszenzabklingkurve erfaßt werden. Als Quencher eignen sich wasserunlösliche Moleküle, die selbst nicht fluoreszieren und auch kein Absorptionsverhalten im Anregungs- und Emissionsbereich des Fluorophors zeigen. Häufig eingesetzte Quencher sind z.B. 3,4-Dimethylbenzophenon oder das Quenchertensid Hexadecylpyridiniumchlorid (Cetylpyridinumchlorid $\equiv$ CPYC) [74]. Das letztgenannte hat den Vorteil, daß es aufgrund seiner Tensideigenschaften die innere Struktur der Micellen kaum beeinflußt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden als Fluorophor/Quencher-Paar ausschließlich Pyren und CPYC verwendet.

3.2.2 Fluoreszenzkinetik in monodispersen micellaren Lösungen

Der Quenchprozeß innerhalb einer Micelle kann als eine Reaktion zweiter Ordnung angesehen werden. Dementsprechend ist die Quenchgeschwindigkeit proportional zur Anzahl der Quencher in einer Micelle. Liegt ein monodisperses System vor, also ein System mit einer einzigen Aggregationszahl, so tritt in der Fluoreszenzkinetik nur eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_Q für den Quenchprozeß auf. Betrachtet man zunächst Micellen mit x Quenchern und 1 angeregten Fluorophor, so läßt sich für die Zahl an Deaktivierungspro-

zessen pro Zeiteinheit ansetzen:

$$\frac{dF_x^*(t)}{dt} = -\left(k_0 + k_Q x\right) F_x^*(t). \tag{3.1}$$

Hierbei ist $F_x^*(t)$ die Anzahl der Micellen mit 1 angeregten Fluorophor und x Quenchern zur Zeit t, k_0 die Geschwindigkeitskonstante für die Deaktivierung durch Fluoreszenzemission und k_Q die Geschwindigkeitskonstante für den Quenchprozeß. Durch Intergration von Gl. (3.1) über t ergibt sich:

$$F_x^*(t) = F_x^*(0) \exp\left[-\left(k_0 + k_Q x\right) t\right], \tag{3.2}$$

wobei $F_x^*(0)$ die Anzahl der Micellen mit 1 angeregten Fluorophor und x Quenchern zur Zeit $t = 0$ ist. Summiert man Gl. (3.2) über alle x, so erhält man die Gesamtzahl der Micellen mit 1 angeregten Fluorophor $F_{ges}^*(t)$ zur Zeit t:

$$F_{ges}^*(t) = \sum_{x=0}^{\infty} F_x^*(0) \exp\left[-\left(k_0 + k_Q x\right) t\right]. \tag{3.3}$$

Um Gl. (3.3) weiter vereinfachen zu können, muß bekannt sein, in welcher Weise die Quenchermoleküle auf die Micellen verteilt sind. Die Quenchermoleküle verteilung kann durch folgende einfache Überlegung ermittelt werden:

Der Quencheranteil an der Gesamtteilchenzahl (Tensid + Quencher) in der Lösung ist gleich:

$$p_Q = \frac{Q}{Q + T_{ges}} \approx \frac{Q}{T_{ges}}. \tag{3.4}$$

Dabei ist Q die Gesamtzahl der Quenchermoleküle und T_{ges} die Gesamtzahl der Tensidmoleküle. Die Näherung auf der rechten Seite von Gl. (3.4) folgt daraus, daß $T_{ges} \gg Q$. p_Q ist gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit dafür, aus der Gesamtheit von Tensid- und Quenchermolekülen ein beliebiges Quenchermolekül „herauszugreifen“. Wenn man nun durch „Herausgreifen“ einzelner Moleküle (Quencher oder Tensid) eine Micelle mit der Aggregationszahl s aufbauen wollte, so erhält man mit Hilfe der Binomialverteilung die Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer Micelle mit x Quenchermolekülen. Bei Aggregationszahlen über 50 ist es ohne Bedeutung, daß die Quenchermoleküle (im Schnitt 2–3 pro Micelle) in die Aggregationszahl s miteingehen. Der geringe Anteil an Quenchermolekülen ändert kaum die innere Struktur der Micellen, deshalb ist die Annahme einer konstanten Wahrscheinlichkeit p_Q für den Einbau eines Quenchers in die Micelle zulässig. Im Fall größerer Quencheranteile wäre p_Q sicherlich eine Funktion der Quencherzahl x. Da die Wahrscheinlichkeit des Einzelereignisses p_Q stets kleiner 0.1 ist, geht die Binomialverteilung in die Poissonverteilung über [48]. Für die Zahl an Micellen

mit x Quenchern ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} F_x^*(0) &= F_{ges}^*(0)\frac{(sp_Q)^x}{x!}\exp(-sp_Q) \\ &= F_{ges}^*(0)\frac{\langle x\rangle^x}{x!}\exp(-\langle x\rangle), \end{aligned} \tag{3.5}$$

wobei $\langle x\rangle$ die mittlere Zahl an Quenchern pro Micelle ist. Die obige Gleichung läßt sich auch durch kinetische Überlegungen herleiten [50].

Durch Einsetzen von Gl. (3.5) in Gl. (3.3) erhält man für die Anzahl der Micellen mit einem angeregten Fluorophor zum Zeitpunkt t:

$$F_{ges}^*(t) = F_{ges}^*(0)\exp\{-k_0 t - \langle x\rangle[1-\exp(-k_Q t)]\} \Rightarrow \tag{3.6}$$

$$\ln\frac{F_{ges}^*(t)}{F_{ges}^*(0)} = -k_0 t - \langle x\rangle[1-\exp(-k_Q t)]. \tag{3.7}$$

Da die Fluoreszenzintensität $I(t)$ proportional $F_{ges}^*(t)$ ist, beschreibt Gl. (3.6) bzw. (3.7) das Fluoreszenzabklingverhalten einer monodispersen micellaren Lösung mit einer mittleren Quencherzahl $\langle x\rangle$. Der grundsätzliche Verlauf einer solchen Abklingkurve ist in logarithmischer Form in Abbildung 3.2 auf S. 24 zu sehen. Für $\langle x\rangle = 0$ geht Gl. (3.7) erwartungsgemäß in eine monoexponentielle Abklingkurve über.

Wie aus Abbildung 3.2 ersichtlich, verläuft die Abklingkurve mit Quencher im Bereich von 0 bis etwa 200 ns steiler als die ohne Quencher. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß im Anfangsbereich der Kurve zwei Deaktivierungsprozesse parallel ablaufen (Quenching und Deaktivierung durch Fluoreszenz). Ab etwa 200 ns zeigt die Abklingkurve mit Quencher einen parallelen Verlauf zur Abklingkurve ohne Quencher. Dieser Verlauf ergibt sich aus der Tatsache, daß im obigen Beispiel der Quenchprozeß nach etwa 200 ns abgeschlossen ist und somit ab diesem Zeitpunkt Fluoreszenzstrahlung nur noch aus Micellen ohne Quencher emittiert wird. Das Abklingverhalten der Kurve mit Quencher im zweiten Kurventeil ergibt sich aus Gl. (3.7), wenn man den Grenzwert für $t \to \infty$ bildet:

$$\lim_{t\to\infty}\ln\frac{F_{ges}^*(t)}{F_{ges}^*(0)} = -k_0 t - \langle x\rangle \tag{3.8}$$

Durch Extrapolation von Gl. (3.8) auf die Zeit $t = 0$ erhält man den y-Achsenabschnitt. Die mittlere Quencherzahl pro Micelle $\langle x\rangle$ ist von entscheidender Bedeutung für die Bestimmung der Aggregationszahl s. Zwischen $\langle x\rangle$

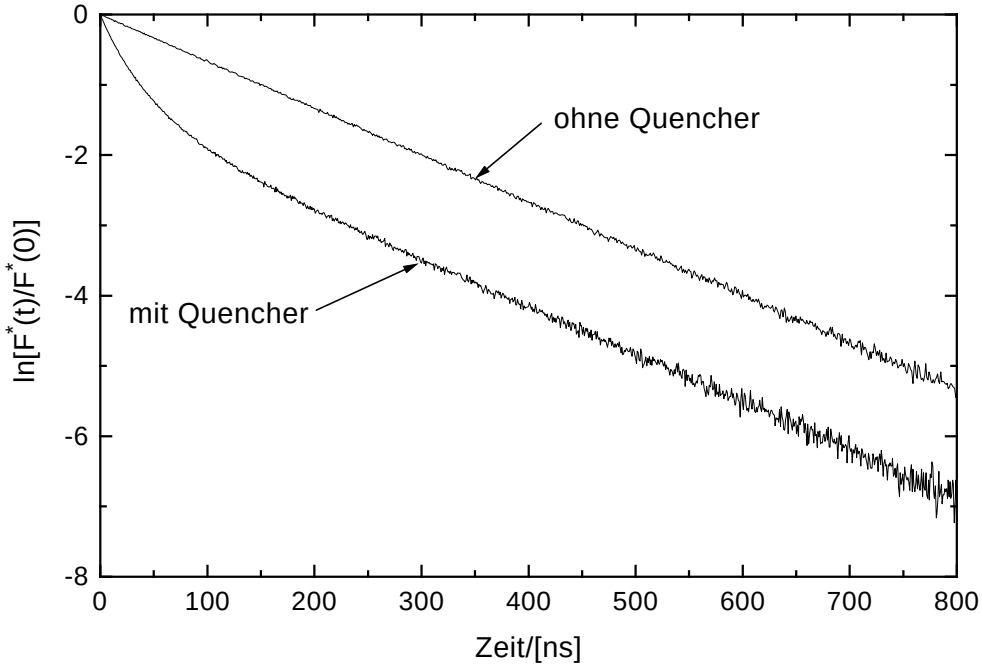

Abbildung 3.2: Fluoreszenzabklingkurve einer micellaren Lösung mit und ohne Quencher (berechnet).

und s kann der folgende Zusammenhang hergestellt werden:

$$\langle x \rangle = \frac{Q}{M} = \frac{sQ}{T_{ges}} = s\eta \Rightarrow \tag{3.9}$$

$$s = \frac{\langle x \rangle}{\eta} \tag{3.10}$$

Q: Gesamtzahl an Quenchermolekülen
M: Gesamtzahl an Micellen
T_{ges}: Gesamtzahl an Tensidmolekülen
$\eta = Q/T_{ges}$

Die Größe η läßt sich aus der Einwaage von Quencher und Tensid berechnen. Wesentlich genauer als eine graphische Bestimmung von $\langle x \rangle$ ist eine Parameteranpassung für eine aufgenommene Fluoreszenzabklingkurve mittels Gl. (3.6). Für eine Parameteranpassung gemäß Gl. (3.6) stand eine von der Firma IBH (Schottland) entwickelte Software zur Verfügung (Levenberg-Marquardt-Algorithmus) [49].

3.2.3 Fluoreszenzkinetik in polydispersen micellaren Lösungen

Wie thermodynamische Überlegungen zeigen, ist bereits in verdünnten Lösungen von Stäbchenmicellen mit dem Auftreten polydisperser Aggregate zu rechnen [18, 19]. Mit der eingangs beschriebenen Methode wird somit eine näher zu definierende „mittlere Aggregationszahl“ gemessen. Die genaue physikalische Bedeutung dieser mittleren Aggregationszahl ist zugänglich, wenn man annimmt, daß die Fluoreszenzabklingkurven polydisperser Lösungen durch Addition der Abklingkurven monodisperser Modellösungen erhalten werden können [61]:

$$I(t) = I(0) \sum_s w(s) \exp\{-k_0 t - \langle x \rangle_s [1 - \exp(-k_Q(s)t)]\} \quad (3.11)$$

$$\ln \frac{I(t)}{I(0)} = \ln \sum_s w(s) \exp\{-k_0 t - \langle x \rangle_s [1 - \exp(-k_Q(s)t)]\} \quad (3.12)$$

In Gl. (3.11) bzw. Gl. (3.12) wird berücksichtigt, daß in einer polydispersen Lösung die Quenchgeschwindigkeitskonstante und die mittlere Anzahl an Quenchern pro Micelle von der Aggregationzahl abhängig sind. Die genaue Kenntnis der Form von $k_Q(s)$ ist für die weiteren Betrachtungen nicht erforderlich. Die mittlere Anzahl an Quenchern pro Micelle ergibt sich gemäß Gl. (3.9) aus: $\langle x \rangle_s = \eta s$. In einer polydispersen Lösung wird also eine Poisson-Verteilung der Quencher innerhalb jeder einzelnen Micellart s angenommen, wobei die in einer Micellart solubilisierte Quenchermenge proportional zu der in dieser Micellart aggregierten Tensidmenge ist.

Der Gewichtungsfaktor $w(s)$ in Gl. (3.11) bzw. Gl. (3.12) entscheidet darüber, wie groß der Beitrag einer bestimmten Micellart zur Gesamtfluoreszenzintesität ist. $w(s)$ verhält sich proportional zur Gesamtfluorophormenge, die in einer Micellart solubilisiert ist. Da zahlreiche aromatische Moleküle (auch Pyren) sich vorwiegend an der Micelloberfläche aufhalten [62], kann zur Abschätzung der Gesamtfluorophormenge die Oberfläche der jeweiligen Micellart herangezogen werden. Nimmt man an, daß die Oberfläche einer Micelle annähernd proportional zu ihrer Aggregationszahl ist, so ergibt sich für $w(s)$:

$$w(s) = \frac{s N_s}{\sum_s s N_s}, \quad (3.13)$$

wobei N_s die Zahl der Micellen mit der Aggregationszahl s ist.

Substituiert man in Gl. (3.11) bzw. Gl. (3.12) $w(s)$ durch Gl. (3.13) und bildet den Grenzwert für $t \to \infty$, so erkennt man, daß auch in polydispersen Lösungen die logarithmierte Form der Fluoreszenzabklingkurve in eine

Gerade übergeht:

$$\lim_{t\to\infty} \ln \frac{I(t)}{I(0)} = -k_0 t + \ln \frac{\sum_s s N_s \exp(-s\eta)}{\sum_s s N_s}. \tag{3.14}$$

Setzt man in der obigen Gleichung $t = 0$ und multipliziert mit minus eins, so ergibt sich der Betrag des y-Achsenabschnitts für polydisperse Systeme:

$$\langle x \rangle_{poly} = -\ln \frac{\sum_s s N_s \exp(-s\eta)}{\sum_s s N_s}. \tag{3.15}$$

Gl. (3.15) läßt sich weiter vereinfachen, wenn man für $\exp(-s\eta)$ eine Reihenentwicklung durchführt [63]. Für den Betrag des y-Achsenabschnitts ergibt sich auf diese Weise die folgende Potenzreihe in η:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_{poly} &= \frac{\sum_s s^2 N_s}{\sum_s s N_s}\eta - \frac{1}{2!}\frac{\sum_s (\langle s \rangle_w - s)^2 s N_s}{\sum_s s N_s}\eta^2 \\ &\quad + \frac{1}{3!}\frac{\sum_s (\langle s \rangle_w - s)^3 s N_s}{\sum_s s N_s}\eta^3 - \cdots + \cdots \\ &= \langle s \rangle_w \eta - \frac{\sigma^2}{2!}\eta^2 + \frac{\Lambda}{3!}\eta^3 - \cdots + \cdots. \end{aligned} \tag{3.16}$$

Aus Gl. (3.16) ist ersichtlich, daß der Betrag des y-Achsenabschnitts in polydispersen Systemen eine Funktion von η und somit eine Funktion der eingewogenen Quenchermenge ist ($\eta = Q/T_{ges}$). Bei den Koeffizienten in Gl. (3.16) handelt es sich um die Zentralmomente der Aggregationszahlverteilung. Der Koeffizient vor η ist der Mittelwert der Aggregationszahlverteilung und somit die gesuchte „mittlere Aggregationszahl". Man beachte, daß der Gewichtungsfaktor bei der Mittelwertbildung in Gl. (3.16) der Tensidanteil ist, der in einer Micellart s enthalten ist und nicht der Micellanteil mit einer bestimmten Aggregationszahl. Die Größe $\langle s \rangle_w$ wird deshalb als Gewichtsmittel bezeichnet; würde gemäß dem Micellanteil gewichtet, so läge ein Zahlenmittel vor. Der Koeffizient σ^2 charakterisiert die Breite (Varianz) und der Koeffizient Λ die Schiefe (Asymmetrie) der Aggregationszahlverteilung.

Demnach sollte es möglich sein, durch Abtragen von gemessenen $\langle x \rangle_{poly}$-Werten gegen aus der Quenchereinwaage bekannte η-Werten und einen Polynomfit die mittlere Aggregationszahl und die ersten Verteilungskennwerte zu bestimmen. In der Praxis zeigt sich jedoch, daß aus den gewonnenen Meßwerten allenfalls $\langle s \rangle_w$ mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden kann.

Die $\langle x \rangle_{poly}$-Werte können, genau wie im monodispersen Fall, durch eine Parameteranpassung für eine aufgenommene Fluoreszenzabklingkurve erhalten werden. Obgleich Gl. (3.6) streng nur für monodisperse Systeme gültig

ist, können mit ihr auch Fluoreszenzabklingkurven polydisperser Systeme hinreichend genau angepaßt werden. Wie in einem nachfolgenden Abschnitt genauer erläutert wird, sind die einzelnen Meßpunkte der aufgenommenen Fluoreszenzabklingkurven Poisson-gestreut. Die zu erwartende Varianz der Meßwerte entspricht im Fall der Poisson-Streuung etwa der Wurzel jedes einzelnen Meßwertes. Eine Fitfunktion beschreibt den Verlauf der Meßpunkte dann mit ausreichender Genauigkeit, wenn die Abweichungen zwischen Fitwerten und Meßwerten im Rahmen der abschätzbaren Poisson-Streuung liegen. Dies ist für die Parameteranpassung von „polydispersen Fluoreszenzkurven“ mittels der „monodispersen Modellgleichung“ stets der Fall. Die durch Parameteranpassung erhaltenen $\langle x \rangle$-Fitwerte stellen die gesuchten $\langle x \rangle_{poly}$-Werte dar.

3.2.4 Fluoreszenz-Apparatur und Meßkurvenauswertung

Die Aufnahme der Floureszenzabklingkurven erfolgte mit Hilfe einer Technik, die als zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (time correlated single photon counting $\equiv$ TCSPC) bezeichnet wird. Der prinzipielle Aufbau einer SPC-Anlage ist in Abbildung 3.3 auf S. 28 zu sehen.

Die Fluoreszenzprobe wird zunächst mit dem spektral zerlegten Licht (337 nm) aus einer Nanosekunden-Blitzlampe angeregt. Der Lichtpuls der Blitzlampe dient gleichzeitig als Startsignal für einen TAC (time to amplitude converter). Der TAC wird mittels eines Startphotomultipliers, der über einen Lichtleiter mit der Blitzlampe verbunden ist, gestartet. Nach dem Start erzeugt der TAC an seinem Ausgang eine zeitproportinale Spannung. Die von der Fluoreszenzprobe ausgesandte Fluoreszenzstrahlung ist, aufgrund der geringen Anregungsintensität der Blitzlampe und eines speziellen Blendensystems so schwach, daß nur einzelne Photonen emittiert werden. Die im rechten Winkel emittierten Fluoreszenzphotonen werden nach Durchlaufen eines zweiten Monochromators (373 nm) von einem Stopphotomultiplier detektiert. Sobald das erste Fluoreszenzphoton vom Stopphotomultiplier erfaßt wurde, wird der Spannungsanstieg im TAC angehalten. Das zeitproportionale Spannungssignal aus dem TAC wird einem Vielkanalanalysator (multichannel analyzer $\equiv$ MCA) zugeführt. Der Vielkanalanalysator ordnet das detektierte Fluoreszereignis, je nach dem Zeitpunkt seiner Detektion bzw. der Höhe der TAC-Spannung, in einen von 1024 Zeitkanälen ein. Gelangt während eines Anregungszyklus kein Fluoreszenzphoton auf den Stopphotomultiplier, so wird die TAC-Spannung nach Überschreitung des eingestellten Zeitfensters automatisch auf Null zurückgestellt. Nach vielfacher Anregung

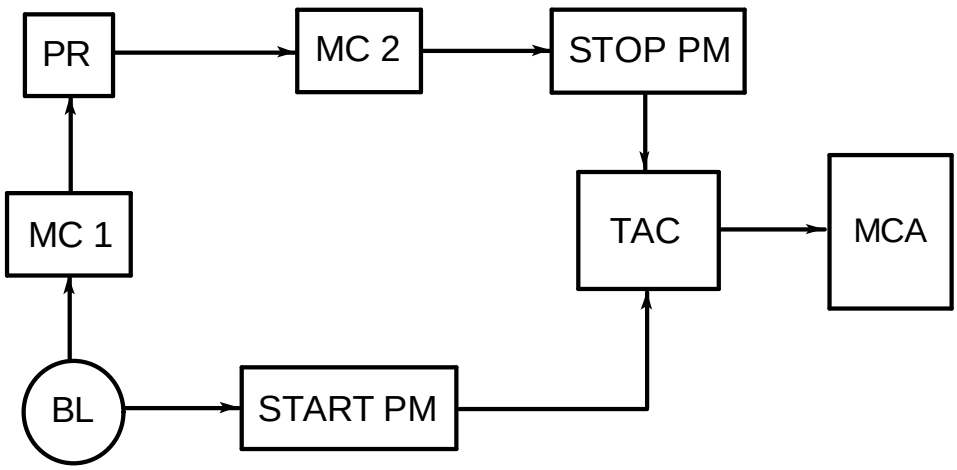

Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau einer single photon counting-Anlage (BL: Blitzlampe, PR: Probenraum, MC 1, 2: Monochromatoren, PM: Photomultiplier, TAC: **T**ime to **A**mplitude **C**onverter, MCA: **M**ulti **C**hannel **A**nalyzer).

der Fluoreszenzprobe liefert der MCA ein Histogramm, welches die Zahl der emittierten Photonen über die Zeit und somit die Abklingkurve darstellt.

Die Elektronikbauteile der SPC-Anlage, einschließlich des Stopphotomultipliers und MCA, sind Produkte der Firma EG & G Ortec (Nanosekunden-Fluoreszenzspektrometer Modell 9200, Photomultiplier Modell RCA 8850, MCA-Rechnerkarte Typ ACE).

Die eingesetzte Nanosekunden-Blitzlampe, die dazugehörige Spannungsversorgung sowie der Startphotomultiplier stammen von der Firma Edinburgh Instruments (Modell nF 900). Bei der Blitzlampe handelt es sich um eine Stickstoffgasentladungslampe. In Blitzlampen dieser Art wird durch Anlegen einer Hochspannung von 4–8 kV an zwei Wolframelektroden in Stickstoffatmosphäre ein Funkenüberschlag erzeugt. Die maximale Anregungsfrequenz und somit Blitzfrequenz für solche Gasentladungslampen beträgt etwa 100 kHz.

Die beiden baugleichen Monochromatoren stammen von der Firma Spex (Modell Minimate 1670). Die oben genannte Wellenlänge von 337 nm für den Emissionsmonochromator wurde gewählt, da sie einem Emissionsmaximum im N_2-Emissionsspektrum entspricht. Die Wellenlänge von 373 nm für den Absortionsmonochromator entspricht einem Emissionsmaximum im Pyren-

Emissionsspektrum. Durch die Verwendung des Absorptionsmonochromators wird verhindert, daß Streulicht der Wellenlänge 337 nm in größerem Maße zum Stopphotomultiplier gelangt. Die Spaltbreite am Absorptionsmonochromator betrug 2.5 mm ($\hat{=} \pm 10$ nm), die am Emissionsmonochromator 1.25 mm ($\hat{=} \pm 5$ nm).

Im Meßbetrieb kann die an der Blitzlampe eingestellte Anregungsfrequenz bei weitem nicht voll ausgenutzt werden. Innerhalb eines Anregungszyklus können nämlich mehrere Fluoreszenzphotonen nacheinander den Stopphotomulitplier erreichen, die SPC-Elektronik registriert aber stets nur das erste Fluoreszenzphoton. Die Nichtberücksichtigung der nachfolgenden Fluoreszenzphotonen bei Mehrphotonenereignissen führt zu einer Verzerrung der Abklingkurve, was auch als „pile up"-Effekt bezeichnet wird [67]. Ein solcher pile up-Effekt kann vermieden werden, indem der Anteil der Mehrphotonenereignisse an der Gesamtzahl aller registrierten Ereignisse minimiert wird. Betrachtet man das SPC als Poisson-Prozeß, so ergibt sich, daß das Verhältnis zwischen Zählrate (Anzahl der pro Sekunde registrierten Photonen) und Anregungsrate (Blitzlampenfrequenz) möglichst niedrig gewählt werden muß, um die Zahl der Mehrphotonenereignisse klein zu halten [68].

Die eigenen Messungen wurden mit einer Anregungsfrequenz von 50 kHz und einer Zählrate von 1000 Photonen pro Sekunde durchgeführt; der Anteil an Mehrphotonenereignissen liegt in diesem Fall bei etwa 1%.

Mit der oben genannten Zählgeschwindigkeit werden für eine Fluoreszenzkurve mit 5000 Photonen im Maximum etwa 15–20 Minuten gebraucht. Rechnet man eine Temperierzeit von etwa 10 Minuten hinzu, so dauert die Aufnahme einer Fluoreszenzkurve ungefähr eine halbe Stunde. Für eine genaue Aggregationszahlbestimmung sollte die Aufnahmedauer möglichst kurz gehalten werden, da die zeitliche Stabilität des Blitzprofils begrenzt ist.

N_2-Gasentladungslampen erzeugen Blitzpulse mit einer Halbwertsbreite im Bereich von 2 bis 3 ns, welche darüberhinaus ein „Nachleuchten" in Form einer ausgedehnten rechten Flanke aufweisen. Angesichts eines Zeitfensters von 800 ns ist der Blitzpuls vom Idealfall eines δ-Pulses weit entfernt. Als Folge der von Null verschiedenen Blitzbreite ändert sich der Verlauf der Fluoreszenzkurven verglichen mit dem Verlauf der Modellkurve gemäß Gl. (3.6) bzw. Gl. (3.7) erheblich. Die Änderung der Kurvenform muß bei der Parameteranpassung mitberücksichtigt werden, weil sonst fehlerhafte Fitparamter erhalten werden.

Will man den tatsächlichen Verlauf einer Abklingkurve berechnen, so muß der genaue zeitliche Verlauf der Blitzintensität bekannt sein. Die tatsächliche Kurvenform ergibt sich dann aus der theoretischen Modellfunktion und dem Blitzprofil durch Bildung einer sogenannten Faltungssumme:

$$F(i) = f \sum_j B(j)E(i-j). \tag{3.17}$$

i, j: Zeitkanalindices
$F(i)$: korrigierte Fluoreszenzabklingkurve
$B(j)$: Blitzprofil
$E(i-j)$: theoretische Modellfunktion (um j Kanäle verschoben)
f: Skalierungsfaktor

Wie die Faltungssumme in die Parameteranpassung gemäß Gl. (3.6) eingeht, soll weiter unten erläutert werden.

Die Verwendung von Gl. (3.17) setzt in jedem Fall voraus, daß das Blitzprofil über den gesamten Aufnahmezeitraum konstant ist. In der Praxis zeigt sich jedoch, daß diese Bedingung nur für relativ kurze Aufnahmedauern annähernd erfüllt ist. Eine Überprüfung der Blitzlampenstabilität ist möglich, indem vor und nach der eigentlichen Messung mittels einer Streuprobe (verdünnte micellare Lösung ohne Fluorophor und Quencher) das Blitzprofil aufgenommen wird. Die mit dem ersten und zweitem Blitzprofil erhaltenen Fitparameter sollten bei einem stabilen Lampenbetrieb nur wenig voneinander abweichen. Außer von der Aufnahmedauer ist die Meßgenauigkeit auch vom Quenchergehalt und der mittleren Aggregationszahl der Probe abhängig. Allgemein läßt sich sagen, daß die Abweichung zwischen den aus einer Abklingkurve ermittelten mittleren Quencherzahlen umso geringer ist, je höher die Quenchermenge und je kleiner die mittlere Aggregationszahl ist. Für kleine mittlere Aggregationszahlen (≈ 100) und hohe Quenchergehalte ($\langle x \rangle > 1$) liegt die Abweichung oft unter 1%, für große mittlere Aggregationszahlen (> 200) und kleine Quenchergehalte ($\langle x \rangle < 1$) kann sie bis zu 10% betragen.

Um eine akzeptable Blitzprofilstabilität zu erreichen, ist es außerordentlich wichtig, daß der Elektrodenraum der Blitzlampe frei von Verunreinigungen ist. Es empfiehlt sich deshalb, möglichst reinen Stickstoff (5.0) beim Betrieb der Blitzlampe zu verwenden und zur Evakuierung des Elektrodenraumes eine ölfreie Pumpe zu benutzen, da sonst leicht Pumpenöl in den Elektrodenraum diffundieren kann. Auch sollte die Blitzlampe vor Beginn einer Meßreihe etwa 1 Stunde lang „warmlaufen“. Nach jeder Meßreihe (4–6 Betriebsstunden) sollten die Wolframelektroden mit feinem Schmiergelpapier poliert und anschließend mit Ethanol gereinigt werden. Die eigenen Messungen wurden mit einem Stickstoffdruck von 0.5 bar, einer Elektrodenspannung von 6 kV und einem Elektrodenabstand von 0.5 mm durchgeführt.

Die vom MCA registrierten Fluoreszenzphotonen unterliegen einer Statistik; sie sind Poisson-gestreut. Die Poisson-Verteilung zeichnet sich dadurch

aus, daß ihre Varianz σ_p gleich der Wurzel ihres Mittelwertes M_p ist. Die relative Streuung $\sigma_p/M_p = 1/M_p^{1/2}$ ist umso geringer, je höher die Zahl der registrierten Photonen M_p ist. Die Parameteranpassung für die aufgenommenen Fluoreszenzabklingkurven erfolgt nach der „maximum likelihood"-Methode [49]. Dieses Verfahren findet die optimalen Fitparameter durch Minimierung der Fehlerquadratsumme von Meß- und Fitkurve. Die zu minimierende Größe wird mit χ^2 abgekürzt und ist wie folgt definiert:

$$\chi^2 = \frac{1}{K-P}\sum_i \frac{[F(i)-M(i)]^2}{\sigma_p^2}$$

$$= \frac{1}{K-P}\sum_i \frac{[F(i)-M(i)]^2}{M(i)}. \qquad (3.18)$$

K: Anzahl der verwendeten Zeitkanäle
P: Anzahl der gesuchten Fitparameter
$M(i)$: Meßwert (Photonenzahl) in Kanal i
$F(i)$: Fitwert in Kanal i (berechnet gemäß Gl. (3.6))
σ_p: Varianz der Poisson-Verteilung

Anschaulich läßt sich χ^2 so deuten, daß die tatsächliche Abweichung zwischen Fit- und Meßkurve (Zähler) mit der statistisch zu erwartenden Abweichung (Nenner) verglichen wird. Die statistisch zu erwartende Abweichung σ_p^2 kann durch $M(i)$ angenähert werden. Im Fall einer guten Kurvenanpassung stimmt die tatsächliche Abweichung mit der statistisch zu erwartenden im Mittel überein, d.h. die Summe über alle Zeitkanäle i dividiert durch die Zahl der Zeitkanäle K ($K \gg P$) ergibt ungefähr 1. Um die Verzerrung der Fluoreszenzkurven durch den Blitzpuls bei der Parmeteranpassung mitzuberücksichtigen, wird die Größe $F(i)$ durch die Faltungssumme aus Gleichung (3.17) ersetzt. Das von der Firma IBH (Schottland) erworbene Auswertungsprogramm arbeitet nach genau diesem Prinzip.

In Abbildung 3.4 auf S. 32 sind drei im System CTAB/NaBr/Wasser gemessene Fluoreszenzabklingkurven in semilogarithmischer Darstellung zu sehen. Der Elektrolytmolenbruch und damit auch die Aggregationszahl nimmt in der Reihenfolge erste, zweite, dritte Kurve zu. Das Quencher/Tensid-Verhältnis war in allen drei Fällen gleich. Anhand der in Abbildung 3.4 dargestellten Kurven ist deutlich zu sehen, wie stark der Kurvenerlauf durch das „Nachleuchten" der verwendeten Blitzlampe beeinflußt wird. Das Ergebnis der Parameteranpassung mit dem IBH-Programm für die drei gezeigten Meßkurven ist in Abbildung 3.5 ebenfalls auf S. 32 zu sehen. Die drei Abklingkurven in Abbildung 3.5 wurden mittels der Gl. (3.7) unter Verwendung

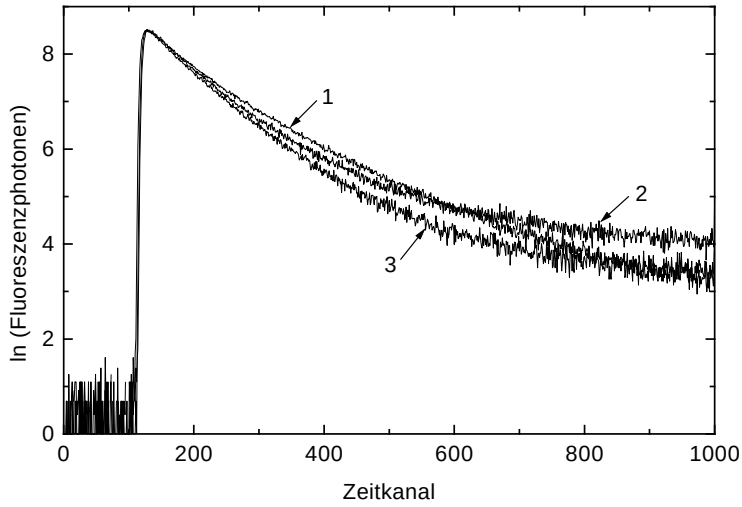

Abbildung 3.4: Im System CTAB/NaBr/Wasser gemessene Fluoreszenzabklingkurven (2 Massenprozent CTAB); Elektrolytmolenbruch: 1) Null, 2) $1.1755 \cdot 10^{-3}$, 3) $3.0304 \cdot 10^{-3}$; Aggregationszahlen: 1) 120, 2) 210, 3) 290; Quencher/Tensidverhältnis: ≈ 0.007.

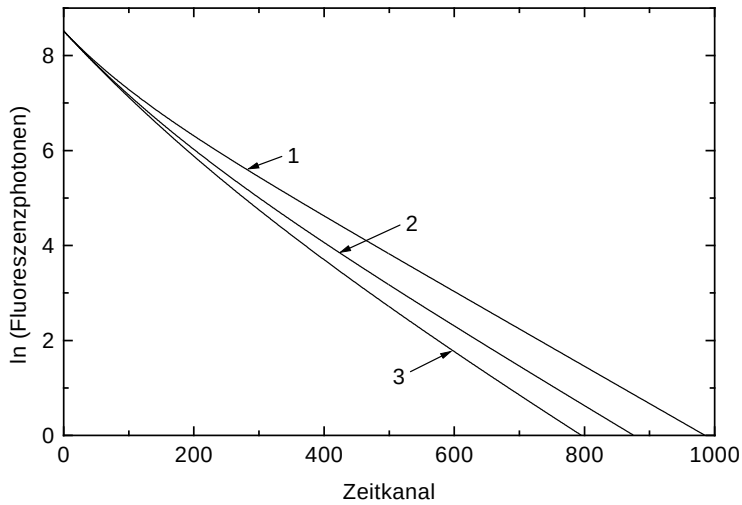

Abbildung 3.5: Für das System CTAB/NaBr/Wasser berechnete Fluoreszenzabklingkurven; $\langle x \rangle$-Werte: 1) 0.8, 2) 1.4, 3) 2.1; $1/k_Q$-Werte: 1) 117, 2) 183, 3) 317 Zeitkanäle; mittlere Fluorophorlebensdauen: 1) 127, 2) 123, 3) 120 Zeitkanäle (Umrechnungsfaktor: 0.8625 ns pro Zeitkanal).

der mit dem IBH-Programm ermittelten Fitparameter berechnet (zu den Ordinatenwerten wurde $\ln 5000$ zusätzlich hinzuaddiert).

Die Temperierung der Proben (Fluoreszenzküvetten) während der Fluoreszenzmessungen erfolgte mit Hilfe einer an einen Kryostaten (Fa. Haake, K20/DC5) angeschlossenen Messingtemperierzelle. Die auf diese Weise erreichte Temperaturkonstanz innerhalb der Probe betrug $\pm 0.1°C$. Wie bereits in Abschnitt 3.1.1 bemerkt, wurden alle Messungen bei einer Temperatur von 30°C durchgeführt.

3.3 Eignung des Fluoreszenz-Quenching für konzentrierte Tensidlösungen

3.3.1 Gültigkeitsbereich der Infelta-Kinetik

Die Fluoreszenzkinetiken in den Abschnitten 3.2.2 und 3.2.3 gehen von einer zeitunabhängigen Quenchgeschwindigkeitskonstanten k_Q bzw. $k_Q(s)$ aus. Diese Annahme ist jedoch, wie von Van der Auweraer et al. gezeigt werden konnte, im Bereich sehr großer Aggregtionszahlen bzw. Zylinderlängen nicht mehr zulässig [44, 45]. Für den Fall der Oberflächendiffusion[1] von Fluorophor und Quencher wurde von Van der Auweraer et al. ausgehend vom zweiten Fickschen Diffusionsgesetz der folgende Zusammenhang zwischen der Quenchgeschwindigkeitskonstanten $k_Q(l_{zyl}, t)$ und der Zylinderlänge l_{zyl} abgeleitet:

$$k_Q(l_{zyl}, t) = -\frac{\partial \ln g(l_{zyl}, t)}{\partial t} \tag{3.19}$$

mit

$$g(l_{zyl}, t) = \sum_{z=1}^{\infty} \frac{2\tilde{h}^2 l_{zyl}^2 \exp[-4\Gamma_z^2 D_{FQ} t / l_{zyl}^2]}{\Gamma_z^2(\tilde{h}^2 l_{zyl}^2 + 2\tilde{h} l_{zyl} + 4\Gamma_z^2)}. \tag{3.20}$$

D_{FQ}: Summe der Diffusionskoeffizienten von Fluorophor und Quencher
Γ_z: z-te Wurzel der Gleichung $\Gamma_z \tan \Gamma_z = \tilde{h} l_{zyl}/2$
$\tilde{h}$: $\langle k \rangle_{perp} R_{FQ} / D_{FQ}$
$\langle k \rangle_{perp}$: $3 D_{FQ} \pi R / (\pi R - R_{FQ})^3$ (Quenchgeschwindigkeitskonstante für die Diffusion senkrecht zur C_∞-Achse der Zylindermicellen)
R: Zylinderradius
R_{FQ}: für den Quenchprozeß erforderlicher Quencher/Fluorophor-Abstand

[1] Die Preferenz von Pyrenmolekülen für den Kopfgruppenbereich kationischer Micellen konnten mittels NMR- und UV-Spektroskopie nachgewiesen werden [62].

Die in Abschnitt 3.2.2 erläuterte Fluoreszenzkinetik läßt sich für den Fall einer zeitabhängigen Quenchgeschwindigkeitskonstanten erweitern, wenn die zeitunabhängige Quenchgeschwindigkeitskonstante k_Q durch die in Gl. (3.20) definierte Quenchgeschwindigkeitskonstante $k_Q(l_{zyl}, t)$ ersetzt wird [44, 45]. Auf dem in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Wege erhält man dann für die Fluoreszenzabklingkurve:

$$F^*_{ges}(t) = F^*_{ges}(0) \exp\left\{-k_0 t - \langle x \rangle \left(1 - \exp\left[-\int_0^t k_Q(l_{zyl}, t)\, dt\right]\right)\right\}. \quad (3.21)$$

Mit der Definition für $g(l_{zyl}, t)$ in Gl. (3.20) kann das Integral in der obigen Gleichung eliminiert werden; die vereinfachte Form von Gl. (3.21) lautet:

$$F^*_{ges}(t) = F^*_{ges}(0) \exp\left\{-k_0 t - \langle x \rangle [1 - g(l_{zyl}, t)]\right\}. \quad (3.22)$$

Für hinreichend kleine Zylinderlängen kann in Gl. (3.20) der Beitrag der Summanden mit $z \geq 2$ vernachlässigt werden. Die allgemeine Fluoreszenzabklingfunktion (3.22) geht dann in den Speziallfall der Infelta-Gleichung, also in Gl. (3.6), über.

Um den prinzipiellen Gültigkeitsbereich der Infelta-Kinetik zu ermitteln, wurde in Anhang A.1 das Verhältnis zwischen einer mit dem ersten Summanden aus Gl. (3.20) berechneten Abklingkurve und einer mit der exakten Gl. (3.20) berechneten Abklingkurve bestimmt (siehe Anhang A.1). Aus der für C_{16}-Tenside vorgenommenen Abschätzung geht hervor, daß der Quotient aus Näherungskurve und exakter Abklingkurve mindestens 0.96 beträgt, wenn die Zylinderlänge unterhalb von 500 Å liegt; d.h. der Beitrag der Summanden mit $z \geq 2$ zur Fluoreszenzintensität beträgt weniger als 4%. Für Micellen mit einer Zylinderlänge oberhalb von 500 Å wird der Beitrag der Summanden mit $z \geq 2$ größer und eine Anpassung der gemessenen Fluoreszenzabklingkurven mittels der Infelta-Gleichung (Gl. (3.6)) ist nicht mehr sinnvoll. Der Zylinderlänge 500 Å entspricht bei C_{16}-Tensiden eine Aggregationszahl von etwa 850 Monomeren pro Micelle (siehe Anhang D.1 und D.2). An dieser Stelle soll ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die Gültigkeit der Infelta-Kinetik zwar eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für die korrekte Bestimmung von Aggregationszahlen ist. Auf mögliche Fehler bei der Aggregationszahlbestimmung und die Fehlerabschätzung wird in Abschnitt 3.3.2 eingegangen.

Außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Infelta-Kinetik tragen auch die Summanden mit $z \geq 2$ in Gl. (3.20) in einem zunehmenden Maße zu $g(l_{zyl}, t)$ bei. Van der Auweraer et al. konnten anhand von simulierten „monodispersen“ Fluoreszenzabklingkurven zeigen, daß für im Experiment relevante Dif-

fusionskoeffizienten ($D_{FQ} \approx 50$ Å^2 ns^{-1})[2] oberhalb der Zylinderlänge von 500 Å Abklingkurven erhalten werden, die sich praktisch nicht mehr von einander unterscheiden [45]. Das bedeutet, daß ab einer Zylinderlänge von etwa 500 Å fälschlicherweise eine annähernd konstante mittlere Quenchercahl pro Micelle bzw. Aggregationszahl bestimmt wird.

3.3.2 Simulation von Fluoreszenzabklingkurven

Die mittlere Aggregationszahl in einer Tensidlösung nimmt in der Regel mit der Tensidkonzentration zu. Da der Quenchprozeß in den Micellen diffusionskontrolliert abläuft, nimmt die Quenchgeschwindigkeit mit wachsender Aggregationszahl ab. Die abnehmende Quenchgeschwindigkeit hat zur Folge, daß ab einer gewissen mittleren Aggregationszahl der in Abbildung 3.2 (S. 24) auftretende lineare Kurventeil kürzer wird oder sogar ganz verschwindet.

Eine Vergrößerung des eingestellten Zeitfensters ist nur begrenzt möglich, da die ungequenchte Fluoreszenz nach einer bestimmten Zeit abgeklungen ist (endliche Fluorophorlebensdauer). Daher könnte man, trotz Gültigkeit der Infelta-Kinetik, erhebliche Fehler bei der Bestimmung von $\langle x \rangle_{poly}$-Werten in konzentrierten Tensidlösungen vermuten. Auch in der Literatur sind Zweifel geäußert worden bezüglich der Anwendbarkeit der Fluoreszenz-Quenching-Methode in Tensidlösungen mit großen Aggregaten [59, 64, 66]. Als Voraussetzung für die Eignung der Fluoreszenz-Quenching-Methode wurde gefordert, daß $k_Q \geq k_0$ sein muß. Die zulässige Obergrenze für die Fluoreszenz-Quenching-Methode läge dann beispielsweise für CTAB-Micellen bei etwa 100 Monomeren pro Micelle.

Um die Anwendbarkeit der Fluoreszenz-Quenching-Methode in konzentrierten, polydispersen Tensidsystemen zu prüfen, wurde in Zusammenarbeit mit U. Hoffmann[3] ein Simulationsprogramm zu Berechnung von Fluoreszenzabklingkurven entwickelt. Das Programm errechnet bei einer vorgegebenen Aggregationszahlverteilung die entsprechende Fluoreszenzabklingkurve gemäß Gl. (3.11) und Gl. (3.17). Den berechneten Abklingkurven wird nachträglich eine Poisson-Streuung überlagert [49]. Für die Berechnung der Aggregationszahlverteilungen wurde die folgende Verteilungsfunktion verwendet:

[2] Für das Fluorophor/Quencher-Paar Pyren/CPYC wurde aus eigenen Messungen in CTAB/Wasser-Systemen ein D_{FQ}-Wert von 80 Å^2 ns^{-1} berechnet (siehe Anhang A.2). In Abschnitt 4.1.10 wird gezeigt, daß die Obergrenze von 500 Å durch diesen geringfügig höheren D_{FQ}-Wert nicht verändert wird.

[3] Physikalische Chemie, Universität-Gesamthochschule-Paderborn.

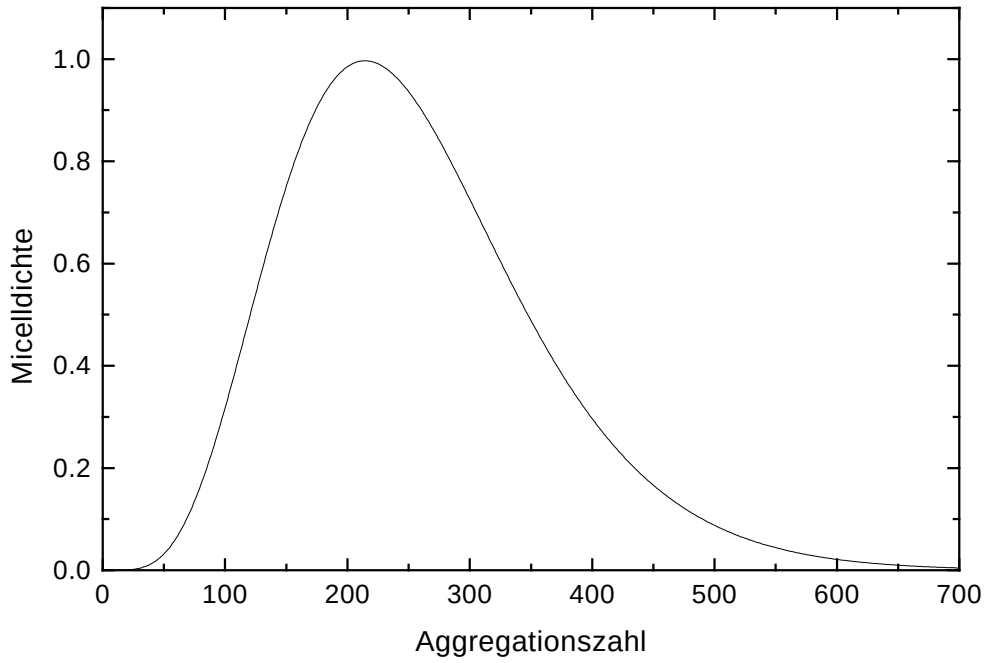

Abbildung 3.6: Aggregationszahlverteilung gemäß Gl. (3.23), $\langle s \rangle_w = 300$.

$$N_s \propto s^n e^{-\alpha s}. \tag{3.23}$$

N_s: Konzentration der Micellen mit der Aggregationszahl s
n, α: Konstanten (siehe nachfolgender Text)

Der Wert der Konstanten α bestimmt die mittlere Aggregationszahl der Verteilung: $\langle s \rangle_w = (n+2)/\alpha$; die Konstante n betrug 5. Neben den Konstanten α und n wurden auch die minimale (Kugelmicelle) und die maximale Aggregationszahl vorgegeben. Der Verlauf einer Verteilung, die mit Gl. (3.23) für ein $\langle s \rangle_w$ von 300 berechnet wurde, ist in Abbildung 3.6 auf S. 36 zu sehen. Der Zusammenhang $\langle s \rangle_w = (n+2)/\alpha$ gilt streng nur für $s_{min} = 0$ und $s_{max} = \infty$. Für genügend große mittlere Aggregationszahlen kann der durch $s_{min} \neq 0$ entstehende Fehler jedoch vernachlässigt werden (siehe Abschnitt 4.1.2 sowie Anhang C.2, C.3 und C.4). Der Abbruch der Verteilung bei einem endlichen s_{max} ist zulässig, da die Aggregationszahlen jenseits von s_{max} kaum einen Beitrag zum Mittelwert leisten.

Wie in Abschnitt 4.1.2 gezeigt werden soll, kann die Verteilung in Gl. (3.23) für wechselwirkungsfreie Stäbchenmicellen auf thermodynamischem Wege abgeleitet werden [18, 19]. In konzentrierten micellaren Lösungen sind bedingt durch Interaggregatwechselwirkungen Abweichungen von der in Gl.

(3.23) angenommenen Verteilung denkbar. Besonders problematisch in Bezug auf die hier diskutierte Tauglichkeit der Fluoreszenz-Quenching-Methode wäre eine Zunahme der Polydispersität der Aggregationszahlverteilung. Eine stark polydisperse Aggregationszahlverteilung würde durch die in Abschnitt 3.3.1 erwähnte obere Meßgrenze von 850 Monomeren pro Micelle im Bereich großer Aggregationszahlen „abgeschnitten“ und der Mittelwert der Verteilung würde scheinbar kleiner. Der aus diesem Effekt resultierende Fehler läßt sich nur bei genauer Kenntnis der Aggregationszahlverteilung abschätzen. Entsprechende theoretische Betrachtungen zeigen, daß durch abstoßende Interaggregatwechselwirkungen (Ausschlußvolumina) zwar die mittlere Aggregationszahl vergrößert wird, die prinzipielle Form der Aggregationszahlverteilung aber unverändert bleibt, und daß der Einfluß von anziehenden Interaggregatwechselwirkungen auf das Micellwachstum vernachlässigt werden kann [79]. Im Fall der Gültigkeit von Gl. (3.23) wäre erst weit oberhalb einer mittleren Aggregationszahl von 300 mit größeren Fehlern bei der Aggregationszahlbestimmung zu rechnen (siehe Abbildung 3.6 auf S. 36). Der zitierte theoretische Ansatz ist jedoch insofern bedenklich, als er das im Rahmen dieser Arbeit beobachtete Wachstumsverhalten von Stäbchenmicellen nicht schlüssig erklären kann (siehe Abschnitt 4.1.7).

3.3.3 Ermittlung von Eingangsparametern für Kurvensimulationen

Die für die Kurvensimulationen benötigte mittlere Fluorophor-Lebensdauer kann durch eine Lebensdauerbestimmung in einer Lösung ohne Quencher erhalten werden. Das Quencher/Tensid-Verhältnis bei den Kurvensimulationen ist über die Konstante η (Quencher/Tensid) innerhalb des sinnvollen Rahmens frei wählbar.

Einen allgemeinen Zusammenhang zwischen der Quenchgeschwindigkeitskonstanten k_Q und der Aggregationszahl s liefert Gl. (3.19). Wie in Abschnitt 3.3.1 erläutert wurde, kann für Zylinderlängen unterhalb von 500 Å in Gl. (3.20) der Beitrag der Summanden mit $z \geq 2$ vernachlässigt werden. Die Beschränkung auf den ersten Summanden in Gl. (3.20) führt zu einer zeitunabhängigen Quenchgeschwindigkeitskonstanten:

$$k_Q(l_{zyl}) = \frac{4\Gamma_1^2 D_{FQ}}{l_{zyl}^2}. \tag{3.24}$$

Im Bereich kleiner Zylinderlängen ($l_{zyl} < 500$ Å) ist Γ_1^2, wie aus Abbildung 3.7 hervorgeht, annähernd proportional zur Zylinderlänge l_{zyl} und kann daher

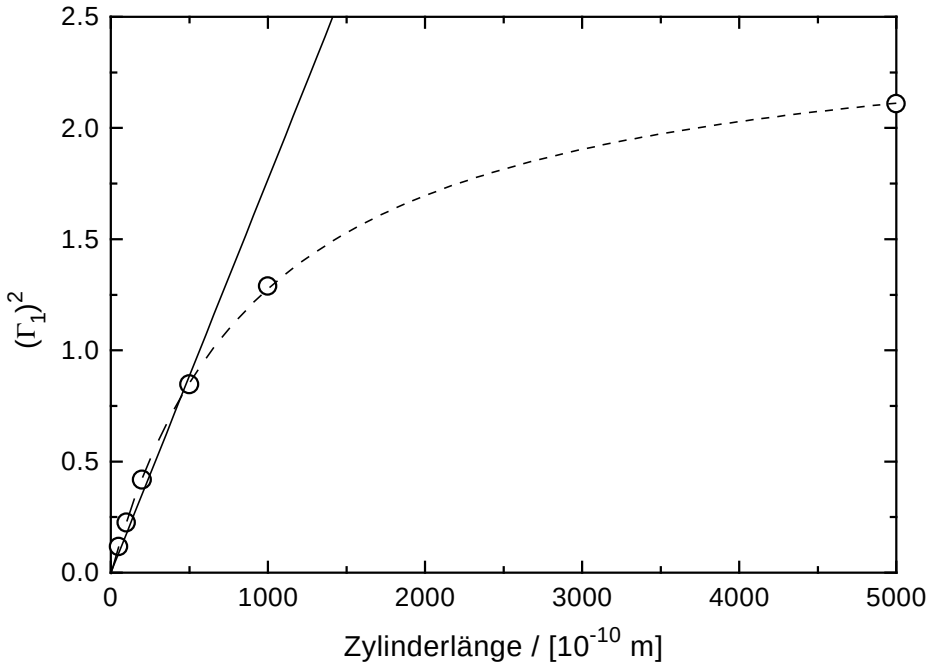

Abbildung 3.7: Zusammenhang zwischen Γ_1^2 und der Zylinderlänge l_{zyl} (Datenpunkte aus [45]).

durch $\Gamma_1^2 = const. \cdot l_{zyl}$ approximiert werden. Mit dieser Vereinfachung und Gl. (3.24) erhält man für $k_Q(l_{zyl})$:

$$k_Q(l_{zyl}) = \frac{4\, const.\, D_{FQ}}{l_{zyl}}, \tag{3.25}$$

d.h. die Quenchgeschwindigkeitskonstante $k_Q(l_{zyl})$ sollte für kleine Zylinderlängen umgekehrt proportional zur Zylinderlänge sein. Die Zylinderlänge ihrereseits verhält sich proportional zur Aggregationszahl s. Ein sinnvoller Ansatz für die Quenchgeschwindigkeitskonstante $k_Q(s)$ ist deshalb

$$k_Q(s) = \frac{\kappa_Q}{s}, \tag{3.26}$$

wobei κ_Q eine Proportionalitätskonstante ist. Für eine realistische Abklingkurvensimulation wird ein sinnvoller Wert für die Konstante κ_Q benötigt. Auf welche Weise dieser erhalten wurde, soll nachfolgend gezeigt werden.

Durch Differenziation von Gl. (3.7) bzw. Gl. (3.12) nach t läßt sich die Steigung der Fluoreszenzabklingkurven in mono- bzw. polydispersen Systemen zum Zeitpunkt $t = 0$ berechnen:

Für monodisperse Systeme gilt:

$$\frac{d}{dt}\left[\ln\frac{F^*(t)}{F^*(t=0)}\right]_{t=0} = -k_0 - k_Q\langle x\rangle. \tag{3.27}$$

Für polydisperse Systeme gilt:

$$\frac{d}{dt}\left[\ln\frac{F^*(t)}{F^*(t=0)}\right]_{t=0} = -k_0 - \eta\frac{\sum_s k_Q(s)s^2N_s}{\sum_s sN_s} = -k_0 - \eta\kappa_Q. \tag{3.28}$$

Führt man eine Parameteranpassung für eine „polydisperse Abklingkurve" mittels einer „monodispersen Modellgleichung" durch, so wird der Fitparameter k_Q einen solchen Wert annehmen, daß die „polydispersen Abklingkurve" und daher auch ihre Anfangssteigung durch die „monodisperse Modellgleichung" annähernd richtig beschrieben wird. Demnach muß gelten:

$$-k_0 - k_Q\langle x\rangle = -k_0 - \eta\kappa_Q \Rightarrow \tag{3.29}$$

$$k_Q\langle x\rangle = \eta\kappa_Q. \tag{3.30}$$

Da mit der „monodispersen Modellgleichung" (3.6) eine „polydisperse Abklingkurve" angepaßt wurde, enspricht $\langle x\rangle$ in Gl. (3.30) $\langle x\rangle_{poly}$. Für den Kehrwert der Fitkonstanten k_Q ergibt sich mit Gl. (3.30) und Gl. (3.16) der folgende Zusammenhang:

$$\frac{1}{k_Q} = \frac{\langle s\rangle_w}{\kappa_Q} - \frac{\sigma^2}{2\kappa_Q}\eta + \cdots, \tag{3.31}$$

Aus Gl. (3.31) ist ersichtlich, daß $1/k_Q$ sich für kleine η-Werte proportional zu $\langle s\rangle_w$ verhält. Extrapoliert man die $1/k_Q$-Werte einer jeden Meßreihe (eine Tensidkonzentration) auf $\eta = 0$ und trägt diese gegen die zugehörigen mittleren Aggregationszahlen $\langle s\rangle_w$ auf, so sollte sich eine Gerade mit der Steigung $1/\kappa_Q$ ergeben.

Der abgeleitete lineare Zusammenhang zwischen $1/k_Q$ und $\langle s\rangle_w$ konnte für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Tensid/Wasser-Systeme experimentell bestätigt werden. So wurde in sauerstoffgesättigten[4] CTAB/Wasser-Lösungen ein κ_Q-Wert von $0.95 \cdot 10^9$ s^{-1} ermittelt; die gemessenen Aggregationszahlen lagen zwischen 100 und 300 Monomeren pro Micelle. Der Verlauf der $\langle s\rangle_w/\kappa_Q$-Geraden für das System CTAB/Wasser ist in Abbildung 3.8 zu sehen.

[4]zur Auswertung in sauerstoffgesättigten Lösungen siehe 3.3.6

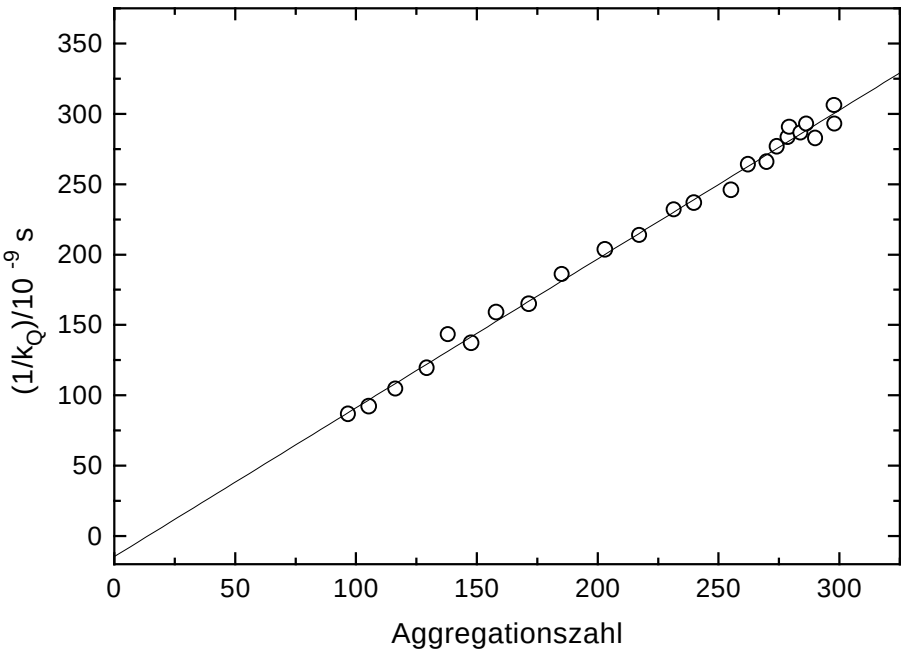

Abbildung 3.8: Zusammenhang zwischen $1/k_Q$ und $\langle s \rangle_w$ für das System CTAB/Wasser.

3.3.4 Durchführung und Auswertung der Kurvensimulationen

Die Simulation der Fluoreszenzabklingkurven erfolgte mit einem κ_Q-Wert von $1 \cdot 10^9$ s^{-1}. Für die Abklingkonstante k_0 wurde in sauerstoffgesättigter CTAB-Lösung (2 Massenprozent) ein Wert von $9.28 \cdot 10^6$ s^{-1} gemessen und bei allen durchgeführten Simulationen verwendet. Für das Zeitfenster und die Zeitkanalzahl wurden die gleichen Werte wie bei der Fluoreszenzapparatur gewählt (800 ns $\hat{=}$ 1024 Zeitkanäle). Die Photonenzahl im Kurvenmaximum betrug genau wie bei den Meßkurven 5000. Insgesamt wurden für 7 verschiedene Aggregationszahlen im Bereich von 100 bis 400 Fluoreszenzabklingkurven simuliert. Für jede Aggregationzahl wurden 6 Fluoreszenzabklingkurven entsprechend 6 verschiedenen Quenchermengen (η-Werten) berechnet. Die mittleren Quencherzahlen lagen wie in der Praxis zwischen 0.3 und 2 Quenchermolekülen pro Micelle. Bei der Auswertung der simulierten Abklingkurven wurde die Abklingkonstante k_0, wie auch bei der Auswertung der gemessenen Abklingkurven, als Konstante vorgegeben.

Gemäß Gl. (3.16) ist für $\langle x \rangle_{poly}$ als Funktion von η prinzipiell auch ein

exakter $\langle s \rangle_w$*-Wert*	Gl. (3.32)	*Geradenfit*	(3. *Spalte*/1. *Spalte*)
103	103	89	0.8641
148	144	126	0.8514
194	191	167	0.8608
241	235	208	0.8631
287	284	249	0.8676
332	329	289	0.8705
378	375	326	0.8624

Tabelle 3.4: Ergebnisse der Simulationsversuche.

nichtlinearer Verlauf möglich. Für die bei den Simulationen verwendete Aggregationszahlverteilung läßt sich der exakte Funktionsverlauf von $\langle x \rangle_{poly}$ leicht berechnen. Setzt man Gl. (3.23) für die Aggregationszahlverteilung in Gl. (3.15) für $\langle x \rangle_{poly}$ ein und nähert die Summen durch Integrale an, so ergibt sich für $\langle x \rangle_{poly}$ als Funktion von η:

$$\langle x \rangle_{poly} = 7 \ln \left(\frac{\langle s \rangle_w}{7} \right) + 7 \ln \left(\frac{7}{\langle s \rangle_w} + \eta \right) \tag{3.32}$$

Mit Gl. (3.32) berechnete $\langle x \rangle_{poly}$-Werte weichen kaum von einem linearen Verlauf ab. Einen praktisch linearen Zusammenhang zwischen $\langle x \rangle_{poly}$ und η liefern auch alle durchgeführten Fluoreszenzmessungen. Angesichts der sehr schwach ausgeprägten Kurvenkrümmung scheint ein Polynomfit mit höheren Potenzen von η zur Auswertung sowohl der Simulations- als auch der Meßdaten nicht sinnvoll zu sein. Durch die Verwendung höherer η-Potenzen wird lediglich die Streuung der Simulations- bzw. Meßdaten angepaßt. Aus diesem Grund wurde bei der Auswertung der Meßdaten immer nur eine Geradengleichung benutzt. Die Simulationsdaten wurden mit einer Geradengleichung und als Vergleich dazu mit der exakten Funktion für $\langle x \rangle_{poly}$, also mit Gl. (3.32), ausgewertet. Das Ergebnis der beiden Auswertungsarten sowie die exakten mittleren Aggregationszahlen sind in Tabelle 3.4 zu sehen.

Die Auswertung mit Gl. (3.32) liefert auch bei Aggregationszahlen im Bereich von 400 noch genaue Ergebnisse. Die mit einer Geradengleichung erhaltenen Werte sind stets etwas kleiner als die exakten Werte, doch handelt es sich hier um einen systematischen Fehler. Die Werte in der dritten Tabellenspalte betragen nämlich immer ungefähr 6/7 der exakten Aggregationszahl (siehe vierte Tabellenspalte). Wie eine einfache Rechnung zeigt, verhalten sich das Zahlen- und das Gewichtsmittel der Aggregationszahlverteilung in

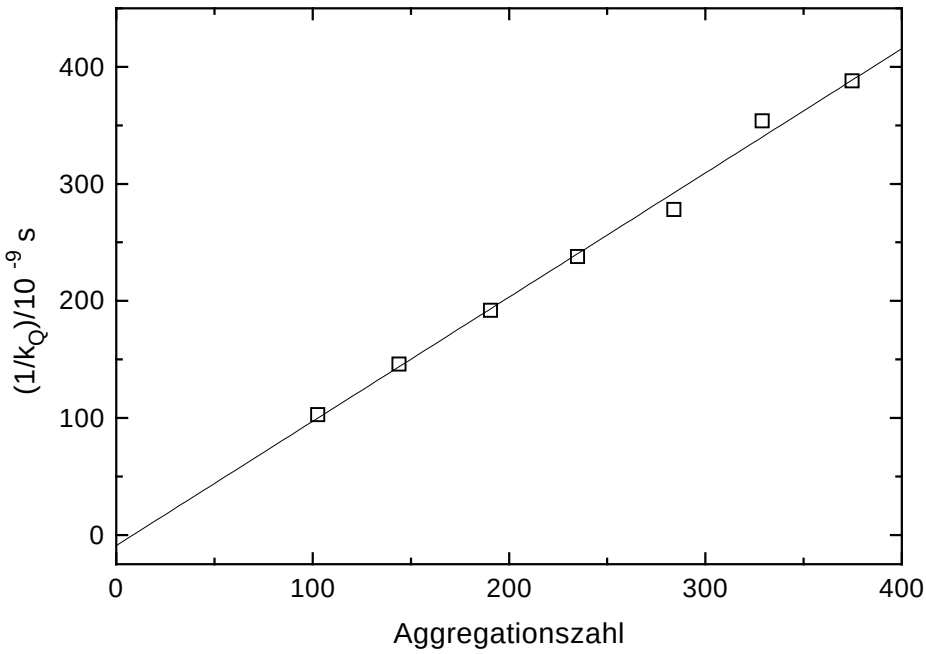

Abbildung 3.9: Zusammenhang zwischen $1/k_Q$ und $\langle s \rangle_w$ (aus simulierten Abklingkurven).

Gl. (3.23) genau wie 6 zu 7, so daß die Werte in der dritten Tabellenspalte mit guter Genauigkeit dem Zahlenmittel entsprechen.

Die oben beschriebene Methode zur Bestimmung der Proportionalitätskonstanten κ_Q wird auch durch die Simulationsergebnisse in ihrer Richtigkeit bestätig. Eine Auftragung der auf $\eta = 0$ extrapolierten $1/k_Q$-Werte gegen die zugehörigen $\langle s \rangle_w$-Werte ist in Abbildung 3.9 auf dargestellt. Die ermittelte Geradensteigung von $0.97 \cdot 10^9$ s^{-1} ist nur geringfügig kleiner als der vorgegebenen Wert von $1 \cdot 10^9$ s^{-1}. Verwendet man bei der Bestimmung von κ_Q für die mittleren Aggregationszahlen statt der Gewichtsmittel die Zahlenmittel, so liegt der resultierende Fehler in einem noch akzeptablen Rahmen von 15% ($\kappa_Q = 0.85 \cdot 10^9$ s^{-1}). Auch der Fehler der aus den eigenen Meßwerten bestimmten Proportionalitätskonstanen κ_Q dürfte im Bereich von 15 bis 20% liegen.

Aus der Auswertung der Simulationsdaten geht eindeutig hervor, daß die Fluoreszenz-Quenching-Methode prinzipiell zur Ermittlung von Aggregationszahlen bis mindestens 400 Monomere pro Micelle geeignet ist, wenn bei der Parameteranpassung für die Fluoreszenzabklingkurven die mittlere Fluorophor-Lebensdauer als Konstante vorgegeben wird. Die höchsten im Rahmen

dieser Arbeit gemessenen Aggregationszahlen lagen bei etwa 300 Monomeren pro Micelle. Auf die mit der Fluoreszenz-Quenching-Methode praktisch erreichbare Meßgenauigkeit soll in Abschnitt 3.4 eingegangen werden.

3.3.5 Erkennung von Quencheraustausch zwischen Micellen in verdünnten und konzentrierten Tensidlösungen

Die Fluoreszenzkinetiken in Abschnitt 3.2.2 und 3.2.3 gelten speziell für den Fall immobiler Quencher, d.h. für Quencher deren mittlere Verweildauer in einer Micelle wesentlich länger ist als das bei der Fluoreszenzmessung vorgegebene Zeitfenster (etwa 800 ns in dieser Arbeit). Quencher, deren mittlere Verweildauer wesentlich kürzer ist als die vorgegebene Meßdauer, werden als mobil bezeichnet.

Für mobile Quencher abgeleitete Fluoreszenzkinetiken [50, 51, 52] zeigen, daß der prinzipielle Verlauf einer Fluoreszenzabklingkurve (siehe Abbildung 3.2 auf S. 24) durch Quencheraustausch nicht verändert wird. Die mit mobilen Quenchern erhaltenen Abklingkurven können daher mit einer Gleichung vom Infelta-Typ, also mit

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \exp\left\{-A_1 t - A_2[1-\exp(-A_3 t)]\right\}, \tag{3.33}$$

angepaßt werden. Die physikalische Bedeutung der Parameter A_1, A_2 und A_3 ist jedoch nicht die gleiche wie die der Parameter k_0, $\langle x\rangle$ und k_Q in Gl. (3.6) auf S. 23 und außerdem auch abhängig von der Art und Weise in welcher der Quencheraustausch erfolgt [50, 51, 52].

Allgemein gilt, daß der Parameter A_2 sich aus der gesuchten mittleren Quencherzahl pro Micelle $\langle x\rangle$ und einem zusätzlichen Vorfaktor zusammensetzt. Der Betrag des Vorfaktors hängt ab von der mittleren Verweildauer der Quencher in den Micellen. Sind die verwendeten Quencher immobil, dann ist der Vorfaktor gleich 1; sind sie dagegen mobil, so liegt der Vorfaktor zwischen 0 und 1. Der Vorfaktor ist umso kleiner je kürzer die mittlere Quencherverweildauer ist.

Eine bei Quencheraustausch mit Gl. (3.33) durchgeführte Parameteranpassung liefert somit zu kleine mittlere Quencherzahlen pro Micelle und daher auch zu kleine mittlere Aggregationszahlen. Der entstehende Fehler ist umso größer je kleiner die mittlere Quencherverweildauer in den Micellen ist.

In der Literatur werden für die Quenchermigration zwischen Micellen unterschiedliche Austauschprozesse diskutiert:

- Der Quencheraustausch kann über die wässrige Umgebung der Micellen erfolgen, d.h. ein Quencher tritt aus einer Micelle aus und diffundiert innerhalb der wässrigen Umgebung zu einer anderen Micelle [74]. Diese Art der Quenchermigration setzt eine gewisse Wasserlöslichkeit der Quencher voraus.

- Für die Migration wasserunlöslicher Quenchermoleküle wurde ein Fragmentierungs/Koagulations-Mechanismus vorgeschlagen [53]. Im ersten Schritt, der Fragmentierungsreaktion, wird ein aus wenigen Tensidmonomeren bestehender Micellkeim, der einen Quencher enhalten kann, von einer „Vollmicelle" abgespalten. Der Micellkeim dient innerhalb der wässrigen Umgebung als Träger für den wasserunlöslichen Quencher. Im zweiten Schritt, der Koagulationsreaktion, wird der Micellkeim samt Quencher an eine andere Micelle angelagert. Es ist jedoch fraglich, ob dieser Austauschmechanismus tatsächlich einen merklichen Quenchertausch ermöglicht, da die Konzentration an Micellkeimen in einer micellaren Lösung gemäß Aniansson und Wall nur sehr gering ist [54].

- Von ionischen, an die Micelloberfläche gebundenen Quenchern, wie z.B. I^- oder Cu^{2+} ist bekannt, daß diese bei der Kollision zweier Micellen von einer Micelle zur anderen wechseln können [55, 56]. Für in Micellen solubilisierte Quenchermoleküle ist dieser Austauschmechanismus aber nur schwer vorstellbar.

- Zwischen Micellen, die aus nichtionischen Tensidmolekülen aufgebaut sind, treten nur schwache abstoßende Wechselwirkungen auf. Als Austauschmechanismus für in nichtionischen Micellen solubilisierte Quencher wurde deshalb ein sogenannter fusion/fission-Mechanismus vorgeschlagen [57]. Demnach kann es beim Zusammenstoß zweier Micellen zu einer kurzeitigen Verschmelzung der beiden Aggregate kommen. Während der kurzen Verschmelzungsphase ist ein Quencheraustausch zwischen den Micellen möglich.

- Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen sind aus inversen Micellen aufgebaut, die außen von einer kontinuierlichen Kohlenwasserstoff-Phase umgeben sind und in deren Inneren Wassertröpfchen eingeschlossen sind. Inverse Micellen nichtionischer Tenside können sich aufgrund der zwischen ihnen wirksamen anziehenden Wechselwirkungen zu sogenannten Clustern zusammenlagern; innerhalb dieser Cluster wandern die Quencher von Micelle zu Micelle [58].

Eine auf dem fusion/fission-Mechanismus oder einer Clusterbildung beruhende Quenchermigration wäre auch im Fall ionischer, „nichtinverser" Micellen

bei hohen Gegenionenbindungsgraden und/oder Elektrolytgehalten grundsätzlich denkbar.

Ein merklicher Quencheraustausch macht sich, unabhängig davon welcher Mechanismus ihm zugrunde liegt, dadurch bemerkbar, daß die Steigung des linearen Kurvenendteils in Abbildung 3.2 (S. 24) mit steigendem Quenchergehalt zunimmt [50, 51, 52, 53]. Anders gesagt, die sich aus den gequenchten Abklingkurven ergebenden mittleren Fluorophor-Lebensdauern sind kürzer als die tatsächliche Lebensdauer des Fluorophors.

Da in verdünnten micellaren Lösungen relativ kleine Aggregate vorliegen, besitzen die dazugehörigen Fluoreszenzabklingkurven einen ausgeprägten linearen Kurvenendteil. Dieser erlaubt es, die mittlere Pyren-Lebensdauer auch für gequenchte Abklingkurven durch eine Parameteranpassung zu bestimmen. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Tensid/Wasser-Systeme (siehe Abschnitt 3.1.1 und 3.1.2) konnte im Bereich geringer Tensidkonzentration in allen Fällen ein Unabhängigkeit der Kurvenendsteigung vom CPYC-Gehalt und folglich die Immobilität der CPY-Moleküle zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Konzentrierte micellare Lösungen, die Aggregate mit mehr als 150 Monomeren enthalten, liefern gequenchte Abklingkurven mit einem nur schwach ausgeprägten linearen Kurvenendteil. Für solche Lösungen ist eine Bestimmung der mittleren Pyren-Lebensdauer durch eine Parameteranpassung nicht mehr möglich. Deshalb mußte eine andere Methode gefunden werden, um einen möglichen Quencheraustausch auch beim Vorliegen großer Aggregate erkennen zu können.

Ein einfaches Verfahren zur Erkennung einer Quenchermigration ergibt sich aus Abbildung 3.10 auf S. 46. Die Kurven in Abbildung 3.10 wurden mit Hilfe simulierter Abklingkurven gwonnen und zeigen, um welchen Wert $\Delta\langle x\rangle$ (Ordinate) die mittleren Quencherzahlen $\langle x\rangle$ von ihrem exakten Wert abweichen, wenn die Parameteranpassung der Fluoreszenzkurven statt mit der bei der Simulation vorgegebenen mittleren Lebensdauer mit einer davon leicht abweichenden Lebensdauer (Abszisse) durchgeführt wird. Die bei den Simulationen vorgegebene mittlere Lebensdauer betrug 107.8 ns. Die Werte der weiteren Simulationsparameter waren: $\kappa_Q = 1{\cdot}10^9\ \mathrm{s}^{-1}$, $s = 300$, $\langle x\rangle = 0.3$ und 2.1.

Die beiden $\Delta\langle x\rangle$-Kurven in Abbildung 3.10 besitzen nur bei der ursprünglich vorgegebenen Lebensdauer von 107.8 ns eine identische Steigung; gleiches gilt auch für die $\langle x\rangle$-Kurven selbst. Hätte die vorgegebene Lebensdauer z.B. nur 97.8 ns betragen, so läge der Punkt gleicher Steigungen für das entsprechende Kurvenpaar bei 97.8 ns. Eine zur Lebensdauer 97.8 ns gehörende $\langle x\rangle$-Kurve hat deshalb bei 107.8 ns nicht die gleiche Steigung wie eine zu 107.8 ns gehörende $\langle x\rangle$-Kurve. Weitere durchgeführte Simulationsversuche

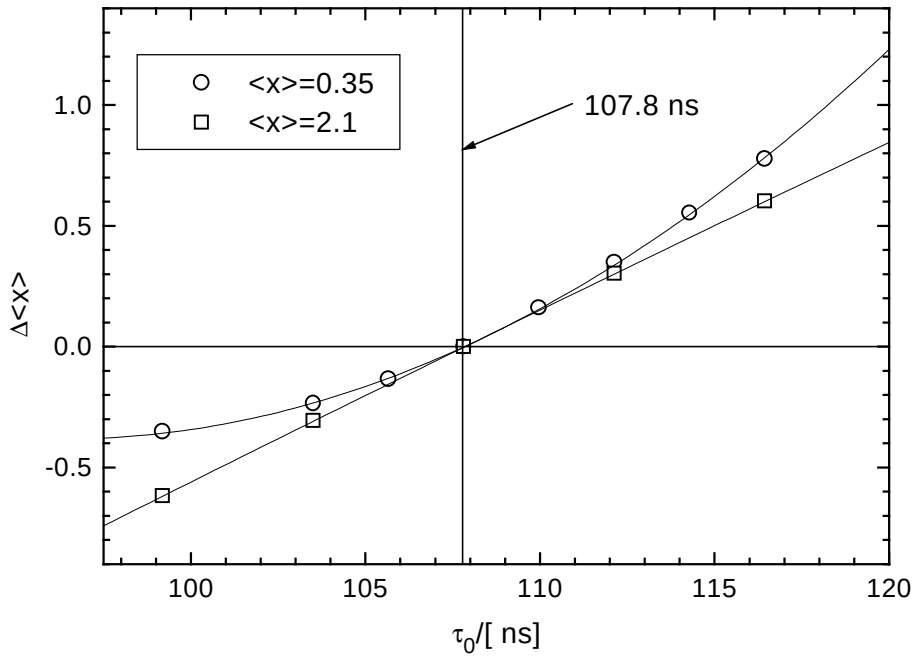

Abbildung 3.10: Zusammenhang zwischen der Anhebung bzw. Absenkung $\Delta\langle x\rangle$ der mittleren Quencherzahl $\langle x\rangle$ und der bei der Parameteranpassung vorgegebenen mittleren Lebensdauer τ_0.

zeigen, daß der Unterschied zwischen den beiden Steigungen umso größer ist, je größer die Lebensdauer-Differenz zwischen den $\langle x\rangle$-Kurven ist.

In micellaren Lösungen mit Quencheraustausch wird bei geringer Quencherkonzentration eine scheinbar längere Fluorophor-Lebensdauer gemessen als bei hoher Quencherkonzentration. Deshalb haben zwei $\langle x\rangle$-Kurven mit verschiedenen $\langle x\rangle$-Werten bei der in einer quencherfreien Lösung gemessenen mittleren Fluorophor-Lebensdauer unterschiedliche Steigungen. Der Unterschied zwischen den beiden Steigungen ist umso größer je größer die Differenz zwischen den gemessenen Fluorophor-Lebensdauern ist.

Zur genauen Bestimmung der Steigungen der $\langle x\rangle$-Kurven in Abbildung 3.10 wurden die $\langle x\rangle$-Kurven zunächst durch Polynome 2. Grades angepaßt. Aus den Koeffizienten der Polynome wurde dann die Steigung bei der ursprünglich vorgegebenen Lebensdauer, also bei 107.8 ns, errechnet. Die auf diese Weise ermittelten Steigungen stimmen innerhalb eines Fehlerrahmens von unter 5% überein. Bereits eine Lebensdauer-Differenz von 10 ns zwischen einer $\langle x\rangle$-Kurve mit $\langle x\rangle = 0.35$ und einer $\langle x\rangle$-Kurve mit $\langle x\rangle = 2.1$ führt zu einem etwa 20%-igen Unterschied zwischen den Steigungen der beiden $\langle x\rangle$-

Kurven. Es sollte daher mit der beschriebenen Methode möglich sein, eine Quenchermigration zweifelsfrei zu erkennen.

Die Auswertung der gemessenen Fluoreszenzabklingkurven mit der oben beschriebenen Methode liefert in allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten konzentrierten Tensidlösungen Steigungungswerte der $\langle x \rangle$-Kurven, die bei der in einer quencherfreien Lösung bestimmten mittleren Fluorophor-Lebensdauer um weniger als 5% von einander abweichen. Die mittlere Verweildauer der CPY-Moleküle in den Micellen wird daher durch die zu Beginn des Abschnitts beschriebenen Austauschprozesse, sofern sie überhaupt ablaufen, nicht unter die Meßdauer von etwa 800 ns abgesenkt.

3.3.6 Sauerstoffeinfluß auf die Fluoreszenzkinetik

Sauerstoffeinfluß auf die $\langle x \rangle_{poly}$-Werte und die mittlere Pyren-Lebensdauer

In einer micellaren Lösung ist die Sauerstofflöslichkeit stets höher als in reinem Wasser. Messungen zur Löslichkeit von Sauerstoff in micellaren Lösungen ergaben einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen der gelösten O_2-Menge, der Tensidkonzentration und dem O_2-Partialdruck [70]. Hieraus kann geschlossen werden, daß ein Teil des in einer Tensid/Wasser-Mischung gelösten Sauerstoffs in den Micellen enthalten ist. Die mittlere Zahl an O_2-Molekülen pro Micelle läßt sich leicht abschätzen. Für die in Micellen gelöste O_2-Konzentration gilt [70, 71]:

$$[O_2] = a p_{O_2} [T_{ges}]. \tag{3.34}$$

$[O_2]$: Konzentration des in Micellen gelösten Sauerstoffs
a: Proportionalitätskonstante
p_{O_2}: O_2-Partialdruck
$[T_{ges}]$: Tensidkonzentration

Die Tensidkonzentration $[T_{ges}]$ kann durch das Produkt aus der Micellkonzentration $[M]$ und der mittleren Aggregationszahl $\langle s \rangle_n$ ersetzt werden:

$$[O_2] = a p_{O_2} [M] \langle s \rangle_n. \tag{3.35}$$

Für die mittlere Zahl an O_2-Molekülen pro Micelle $\langle x \rangle_{O_2}$ ergibt sich dann:

$$\langle x \rangle_{O_2} = a p_{O_2} \langle s \rangle_n. \tag{3.36}$$

Im System CTAB/Wasser sind bei Atmosphärendruck für eine Aggregationszahl von 100 etwa 0.03 O_2-Moleküle pro Micelle zu erwarten; für eine Aggregationszahl von 300 dementsprechend etwa 0.1 O_2-Moleküle [70, 71].

Der in einer Tensid/Wasser-Mischung gelöste Sauerstoff quencht, genau wie das zugesetzte CPYC, die Pyren-Fluoreszenz und beeinflußt deshalb die Fluoreszenzkinetik. Im Gegensatz zu stationären Quenchern, wie z.B. dem CPYC, die innerhalb der Meßdauer von etwa 1000 ns die Micelle nicht verlassen [74], wechseln Sauerstoffmoleküle in dieser Zeit ihre Umgebung [71], weshalb sie zu den mobilen Quenchern gezählt werden. Die Mobilität des Sauerstoffs führt dazu, daß die mittlere Pyren-Lebensdauer im Vergleich zu einer sauerstofffreien Tensidlösung verkürzt wird; dieser Effekt stört die Aggregationszahlbestimmung aber nicht [50, 51, 52]. Demgegenüber werden die $\langle x \rangle_{poly}$-Werte durch den in den Micellen gelösten Sauerstoff verfälscht, da dieser genau wie der zugesetzte Quencher einen Beitrag zum y-Achsenabschnitt des linearen Kurvenendteils einer Abklingkurve leistet (siehe Abbildung 3.2 auf S. 24) [50, 51, 52].

Wie eigene Deoxygenierungsversuche zeigen, lassen sich verdünnte Tensidlösungen durch wiederholtes Evakuieren unter Wasserstrahlvakuum und Begasen mit Argon reproduzierbar von Sauerstoff befreien. Der Massenverlust bei 20-fachem Evakuieren beträgt nur etwa 1–2%. Für konzentrierte Tensidlösungen ist diese Methode aufgrund der hohen Viskosität der Lösungen nicht geeignet. Ein anderes in der Literatur beschriebenes Verfahren zur Deoxygenierung von Fluoreszenzproben ist das wiederholte Einfrieren, Evakuieren und Schmelzen der Proben (freeze-pump-thaw cycles) [72]. Dieses Verfahren wurde zwar auch nur an verdünnter Tensidlösungen eingesetzt, könnte aber möglicherweise auch für konzentrierte Tensidlösungen geeignet sein. Eine Deoxygenierung der Fluoreszenzproben hätte jedoch den ohnehin schon hohen Arbeitsaufwand für die Präparation der Fluoreszenzproben und die Aufnahme der Fluoreszenzkurven noch weiter vergrößert und kam deshalb nicht in Frage.

Für den Sauerstoffbeitrag zu den gemessenen $\langle x \rangle_{poly}$-Werten könnte man ein additives Verhalten vermuten. Ein annähernd konstanter, additiver Sauerstoffbeitrag würde die $\langle x \rangle_{poly}$-Werte lediglich parallelverschieben und daher die Aggregationszahlbestimmung nicht stören. Um diese naheliegende Vermutung rechnerisch zu bestätigen, wurde eine Fluoreszenzkinetik für das Zusammenwirken eines mobilen und eines immobilen Quenchers in einer Tensidlösung aufgestellt. Ausgangspunkt für die eigene Rechnung war eine von Tachiya für mobile, wasserlösliche Quencher und monodisperse Micellen vorgeschlagene Fluoreszenzkinetik [50].

Der von Tachiya gemachte Differenzialgleichungsansatz kann um einen zusätzlichen Term für einen zweiten, immobilen Quencher erweitert werden (siehe Anhang B.1). Die Lösung des Differenzialgleichungssystems mit Hilfe einer erzeugenden Funktion liefert für das Fluoreszenzabklingverhalten den

folgenden Ausdruck:

$$\frac{F^*(t)}{F^*(0)} = \exp\{-K_1 t - K_2\langle x\rangle_{O_2}[1-\exp(-K_3 t)] - \langle x\rangle_Q[1-\exp(-k_Q t)]\}, \tag{3.37}$$

$$K_1 = \left[k_0 + \frac{k' k_{O_2}}{(k'+k_{O_2})}\langle x\rangle_{O_2}\right],\ K_2 = \left(\frac{k_{O_2}}{k'+k_{O_2}}\right)^2,\ K_3 = (k'+k_{O_2}).$$

Hierbei ist k die Geschwindigkeitskonstante für den Eintritt von Sauerstoffmolekülen in Micellen, k' die Geschwindigkeitskonstante für den Austritt von Sauerstoffmolekülen aus Micellen, k_{O_2} Geschwindigkeitskonstante für das Sauerstoffquenching, $\langle x\rangle_{O_2}$ die mittlere Zahl an Sauerstoffmolekülen pro Micelle und $\langle x\rangle_Q$ die mittlere zahl an Quenchern pro Micelle.

Anhand von Gl. (3.37) wird deutlich, daß der in einer micellaren Lösung enthaltene Sauerstoff die mittlere Lebensdauer des Fluorophors verkürzt. Die Konstante K_1 enthält nämlich neben der Abklingkonstanten k_0 einen weiteren Term, der auf den gelösten Sauerstoff zurückgeht. Die Abklingkonstante k_0 wird um diesen Zusatzterm vergrößert, was mit einer kürzeren effektiven mittleren Lebensdauer des Fluorophors gleichbedeutend ist.

Logarithmiert man Gl. (3.37), bildet den Grenzwert für $t \to \infty$ und extrapoliert auf $t = 0$, so ergibt sich für den Betrag des y-Achsenabschnitts Δy (vergleiche Gl. (3.8)):

$$\Delta y = K_2\langle x\rangle_{O_2} + \langle x\rangle_Q. \tag{3.38}$$

Da die Konstante K_2 ungefähr 1 beträgt [71], entspricht Δy annähernd der Summe aus der mittleren Sauerstoffzahl und der mittleren Zahl an immobilen Quenchern pro Micelle. Aus Simulationsversuchen geht hervor, daß Δy mit guter Genauigkeit durch eine Parameteranpassung mittels Gl. (3.6) bestimmt werden kann. Trägt man Δy gegen η ([immobiler Quencher]/Tensidmenge) auf, so erhält man eine Gerade mit dem Achsenabschnitt $2K_2\langle x\rangle_{O_2}$. Weil die mittlere Aggregationszahl der Geradensteigung entspricht, stört der Sauerstoffbeitrag die Auswertung mittels einer Geradengleichung nicht.

Die obigen Überlegungen können für polydisperse Systeme erweitert werden, wenn man eine mögliche Aggregationszahlabhängigkeit der Konstanten K_1 und K_2 in Gl. (3.37) vernachlässigt und vereinfachend mit den K-Werten für das Zahlenmittel $\langle s\rangle_n$ der Aggregationszahlverteilung rechnet. Diese Vereinfachung ist zulässig, da es hier nur um die Frage geht, ob der Sauerstoffbeitrag konstant und additiv ist. Für den Betrag des y-Achsenabschnitt in

polydispersen Systemen ergibt sich dann der folgende Zusammenhang (siehe Anhang B.2.1):

$$\begin{aligned}\Delta y &= \langle s\rangle_w[K_2(\langle s\rangle_n)\eta_{O_2}+\eta_Q]-\frac{\sigma^2}{2!}[K_2(\langle s\rangle_n)\eta_{O_2}+\eta_Q]^2 \\ &\quad +\frac{\Lambda}{3!}[K_2(\langle s\rangle_n)\eta_{O_2}+\eta_Q]^3-\cdots .\end{aligned} \tag{3.39}$$

Die Koeffizienten σ und Λ in Gl. (3.39) haben die gleiche Bedeutung wie in Gl. (3.16), entsprechen also der Varianz und der Schiefe der Aggregationszahlverteilung. η_{O_2} ist das Sauerstoff/Tensid-Verhältnis und η_Q das Verhältnis zwischen dem immobilen Quencher und der Tensidmenge.

Im vorhergehenden Abschnitt wurde erwähnt, daß die Krümmung der $\langle x\rangle_{poly}$-Kurven sehr schwach ausgeprägt und ihre Auswertung deshalb nur mit einer Geradengleichung sinnvoll ist. Der Beitrag der höheren Potenzen und der Mischterme von η_{O_2} in Gl. (3.39) kann daher vernachlässigt werden, so daß man durch Auftragen von Δy gegen η_Q eine um $K_2(\langle s\rangle_n)\eta_{O_2}$ parallel verschobene $\langle x\rangle_{poly}$-Kurve erhält. Die modifizierte Fluoreszenzkinetik zeigt somit, daß die Bestimmung der mittleren Aggregationszahl mittels einer Geradengleichung auch in Gegenwart von Sauerstoff zulässig ist.

Da der in einer Tensid/Wasser-Mischung gelöste Sauerstoff zu einem großen Teil in der wässrigen Umgebung der Micellen enthalten ist, wird sich der Sauerstoffaustausch zwischen den Micellen zumindest teilweise auf dem Diffusionswege vollziehen. Neben der Diffusion sind aber möglicherweise auch andere Mechanismen an der Sauerstoffmigration beteiligt, wie z.B. eine Sauerstoffwanderung durch Micellkollisionen oder aber eine Clusterbildung (siehe Abschnitt 3.3.5) [51, 52]. Der Tachiya-Ansatz [50], mit dessen Hilfe Gl. (3.37) erhalten wurde, erlaubt problemlos die gleichzeitige Berücksichtigung mehrerer Austauschmechanismen für den mobilen Quencher [64]. Anhand der Rechnung im Anhang A.1 und der Originalartikel von Tachiya ist unschwer erkennbar [50, 51], daß eine parallele Behandlung des Diffusions- und Kollisionsmechanismus bzw. des Diffusions- und Clustermechanismus eine bis auf die Bedeutung der Konstanten K_1, K_2 und K_3, der Gl. (3.37) entsprechende Lösung liefert. Die Additivität des Sauerstoffbeitrags bleibt deshalb auch bei einer auf mehreren Austauschprozessen beruhenden Sauerstoffmigration erhalten.

Sauerstoffeinfluß auf die Proportionalitätskonstante κ_Q

Auch die in Abschnitt 3.3.3 beschriebene Methode zur Bestimmung der Proportionalitätskonstanten κ_Q behält in Gegenwart von Sauerstoff ihre Gültig-

keit bei. Es muß lediglich anstelle der Gl. (3.12) die logarithmierte Form von Gl. (B.13) im Anhang B.2.1 nach der Zeit differenziert werden (Rechnung siehe Anhang B.2.1). Unter Beachtung der Beziehungen $k_{O_2}(s) = \kappa_{O_2}/s$ und $\langle x\rangle_{O_2} = \eta_{O_2} s$ bzw. $k_Q(s) = \kappa_Q/s$ und $\langle x\rangle_Q = \eta_Q s$ erhält man als Bestimmungsgleichung[5] für das sich bei der Parameteranpassung ergebende k_Q (vergl. Gl. (3.30)):

$$k_Q\langle x\rangle = \eta_{O_2}\kappa_{O_2} + \eta_Q\kappa_Q. \tag{3.40}$$

Ersetzt man $\langle x\rangle$ in Gl. (3.40) durch Δy aus Gl. (3.39) und stellt nach $1/k_Q$ um, so ergibt sich (vergl. Gl. (3.31)):

$$\frac{1}{k_Q} = \frac{\langle s\rangle_w[K_2(\langle s\rangle_n)\eta_{O_2} + \eta_Q] - (\sigma^2/2!)[K_2(\langle s\rangle_n)\eta_{O_2} + \eta_Q]^2 + \cdots}{\eta_{O_2}\kappa_{O_2} + \eta_Q\kappa_Q}. \tag{3.41}$$

Für große η_Q-Werte geht Gl. (3.41) in Gl. (3.31) über, die $1/k_Q$-Werte nehmen dann mit steigendem η_Q ab. Im Bereich kleiner η_Q-Werte macht sich der Sauerstoffeinfluß bemerkbar, die $1/k_Q$-Werte nehmen mit steigendem η_Q zu und durchlaufen ein Maximum bevor sie wieder abfallen ($\kappa_{O_2} > \kappa_Q$). Der Schnittpunkt der Funktion $1/k_Q = f(\eta_Q)$ mit der y-Achse liegt also in Gegenwart von Sauerstoff bei einem kleineren Wert als ohne Sauerstoff. Verwendet man jedoch für die Extrapolation auf $\eta_Q = 0$ nur die fallenden $1/k_Q$-Werte, so kann auch in Gegenwart von Sauerstoff die Proportionalitätskonstante κ_Q mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden (geschätzter Fehler[6]: 15–20%). Aus Literaturwerten, die in sauerftofffreien CTAC/Wasser-Lösungen mit dem Fluorophor/Quencher-Paar Pyren/CPYC bestimmt wurden [64], konnte ein κ_Q-Wert von $1.2\cdot10^9$ s^{-1} abgeschätzt werden. Das in sauerstoffhaltigen CTAB/Wasser-Lösungen erhaltene κ_Q beträgt zum Vergleich $0.95\cdot10^9$ s^{-1}.

Indirekter Sauerstoffeinfluß auf die $\langle x\rangle_{poly}$-Werte über die mittlere Pyren-Lebensdauer

Am Ende von Abschnitt 3.3.4 wurde darauf hingewiesen, daß bei der Parameteranpassung für die Fluoreszenzabklingkurven die mittlere Fluorophor-Lebensdauer als Konstante vorgegeben werden muß. Die mittlere Pyren-

[5] Entsprechend dem letzten Absatz im vorhergehenden Abschnitt erhält man Gl. (3.40) auf dem hier beschriebenen Wege auch bei gleichzeitiger Berücksichtigung eines Diffusions- und Kollisionsmechanismus bzw. eines Diffusions- und Clustermechanismus für den Sauerstoffaustausch, wenn die geänderte Bedeutung der Konstanten K_1, K_2 und K_3 beachtet wird [51, 52].

[6] siehe S. 42

Lebensdauer wurde aus Fluoreszenzmessungen in pyrenhaltigen, aber quencherfreien Tensidlösungen erhalten. Da auch diese Lösungen Sauerstoff enthielten, verlaufen die entsprechenden Fluoreszenzabklingkurven nicht streng monoexponentiell, sondern gemäß Gl. (B.13) in Anhang B.2.1. Aufgrund der geringen Anzahl an Sauerstoffmolekülen pro Micelle (maximal 0.1), ist die Abweichung vom monoexponentiellen Abklingverhalten nur sehr schwach ausgeprägt. Eine Parameteranpassung mit einer monoexponentiellen Fitfunktion liefert dementsprechend immer χ^2-Werte in der Nähe von 1.

Trotz der guten χ^2-Werte sind die gemessenen mittleren Lebensdauern geringfügig kleiner als die tatsächlichen Werte. Simulationsversuche lassen jedoch den Schluß zu, daß der Fehler kleiner als 5% ist. Darüberhinaus läßt sich mit Hilfe von Simulationsversuchen zeigen, daß eine systematisch zu kleine oder zu große mittlere Fluorophor-Lebensdauer bei der Parameteranpassung zu einer Absenkung bzw. Anhebung der mittleren Quencherzahlen um einen annähernd konstanten Betrag führt.

Das Ergebnis der durchgeführten Simulationsversuche ist in Abbildung 3.10 auf S. 46 zu sehen. Auf der Ordinate sind die Differenzen $\Delta\langle x\rangle$ zwischen den bei der Simulationen vorgegebenen und den bei der Parameteranpassung erhaltenen mittleren Quencherzahlen $\langle x\rangle$ abgetragen. Die Abszissenwerte entsprechen den bei der Parameteranpassung vorgegebenen Lebensdauern. Bei der Simulation der Abklingkurven wurde als mittlere Lebensdauer der Wert 107.8 ns benutzt (weitere Simulationsparameter: $\kappa_Q = 1 \cdot 10^9$ s^{-1}, $s = 300$, $\langle x\rangle = 0.35$ und 2.1). Aus Abbildung 3.10 geht hervor, daß die Absenkung bzw. Anhebung der mittleren Quencherzahl für kleine Lebensdauer-Abweichungen für die beiden $\langle x\rangle$-Kurven annähernd gleich und proportional zu der vorgegebenen Lebensdauer ist. Erst ab einer Lebensdauer-Abweichung von -5 ns, also jenseits der oben geschätzten 5% Fehlergrenze, tritt zwischen den beiden mittleren Quencherzahlen eine Differenz von knapp 0.1 auf. Diese Differenz führt zu einer Verkleinerung der mittleren Aggregationszahl, die etwa 5% beträgt. Die gemessenen Fluorophorlebensdauern lassen sich mit einer guten Genauigkeit reproduzieren. Innerhalb einer Reihe von 7 Fluoreszenzproben gleicher Tensidkonzentration liegt der mittlere Fehler der Fluorophorlebensdauer im Bereich von 1%.

3.3.7 Streulichteinfluß auf die Meßgenauigkeit

Eine mögliche Fehlerquelle bei der Durchführung von Fluoreszenzmessungen in micellaren Lösungen stellt Streulicht dar. Die Anregung der Fluoreszenzproben erfolgte bei einer Wellenlänge von 337 nm, die Emission der Fluoreszenzstrahlung bei 373 nm. Für die Monochromatisierung der Anregungs- und Emmisionsstrahlung wurden zwei Gittermonochromatoren verwendet,

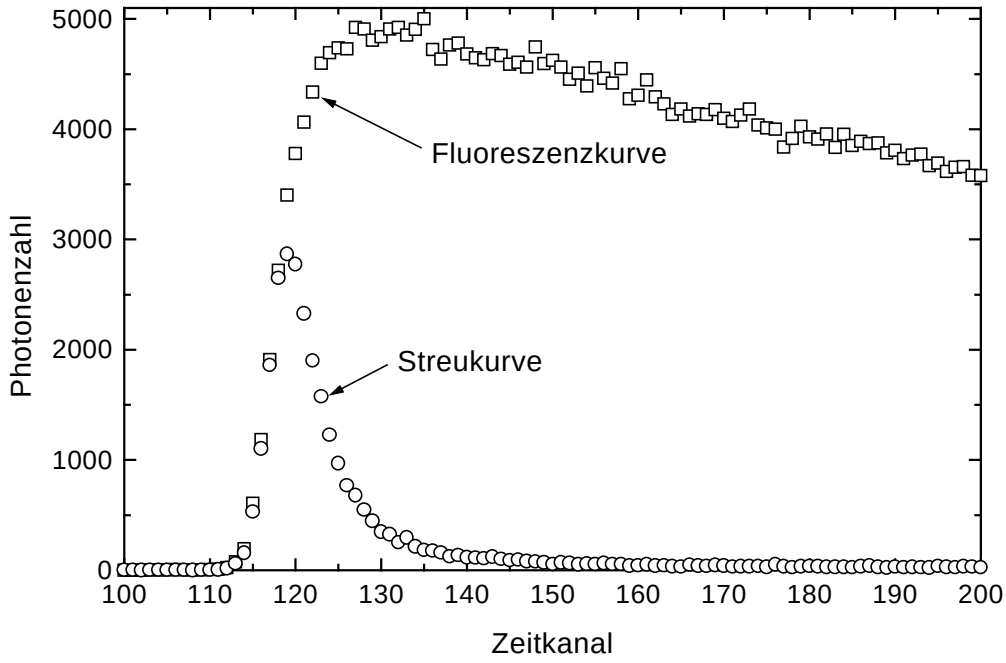

Abbildung 3.11: Auschnitt aus einer Fluoreszenzkurve ($\lambda = 373$ nm) und der dazugehörigen Streulichtkurve ($\lambda = 337$ nm).

von denen der eine zwischen Lampe und Probe und der zweite zwischen Probe und Photomultiplier plaziert war (siehe auch Abschnitt 3.2.4). Trotz dieser Anordnung gelangt in gewissem Maße Streulicht der Wellenlänge 337 nm auf den Photomultiplier. Eine Verringerung der Breite der Monochromatorspalte reduziert zwar den Streulichtanteil, aber auch die Intensität der Fluoreszenzstrahlung. Eine geringe Fluoreszenzintensität ist gleichbedeutend mit einer längeren Meßdauer, diese ist jedoch durch die begrenzte Blitzlampenstabilität limitiert.

Eine ungefähre Abschätzung des Streulichtanteils ist möglich, indem die Fluoreszenzprobe durch eine gleichkonzentrierte Tensidlösung ohne Fluorophor ausgetauscht wird. Die Tensidlösung wird mit der gleichen Lichtintensität und für die gleiche Zeitdauer wie die Fluoreszenzprobe angeregt. Die so aufgenommene Streulichtkurve sollte annäherend dem Streulichtanteil der zuvor aufgenommenen Fluoreszenzkurve entsprechen. Der Verlauf einer auf diese Weise aufgenommenen Sreulichtkurve ist in Abbildung 3.11 zu sehen.

Es zeigt sich, daß der Streulichtanteil erwartungsgemäß dort am höchsten ist, wo der Lampenblitz am intensivsten ist. Die Form der Streulichtkurve entspricht auch annäherend der der Blitzkurve. Die ersten Zeitkanäle der

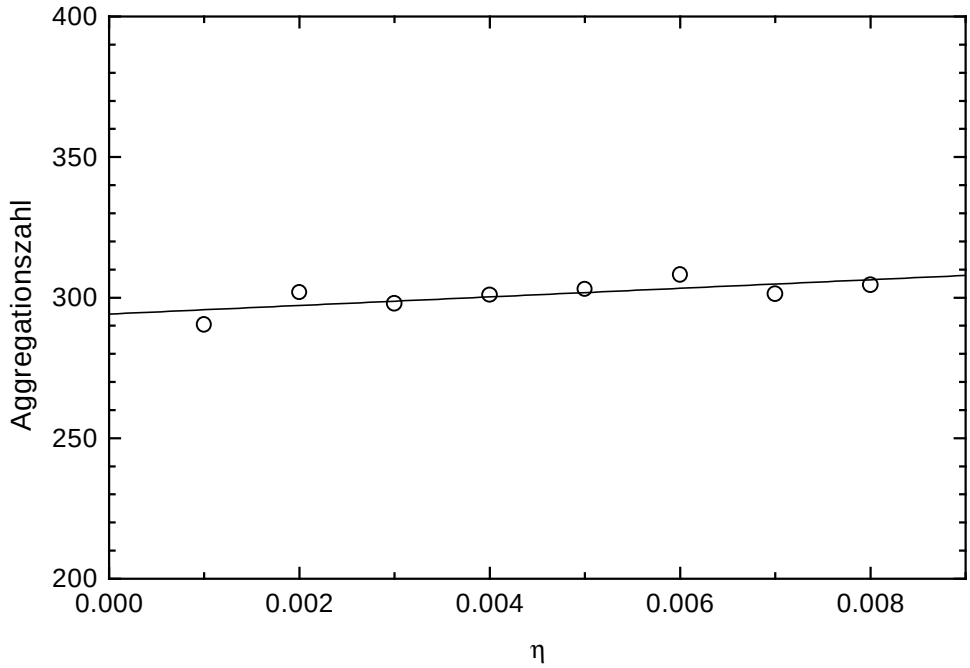

Abbildung 3.12: Aggregationszahl als Funktion von des Quencher/Tensid-Verhältnisses η unter Berücksichtigung von Streulicht.

Fluoreszenzkurve enthalten fast ausschließlich Streulicht. Etwa ab dem Maximum der Fluoreszenzkurve ist der Streulichtanteil bei allen untersuchten Tensidkonzentrationen kleiner als 5%. Aus diesem Grund schien es sinnvoll, bei der Auswertung der Fluoreszenzabklingkurven nur die Zeitkanäle jenseits vom Kurvenmaximum der Fluoreszenzabklingkurven zu verwenden.

Um den durch Streulicht entstehenden Meßfehler abzuschätzen, wurde zu simulierten Fluoreszennzabklingkurven ein entsprechender Streulichtanteil hinzuaddiert (vorgegebene Simulationsparameter: $k_0 = 9.28 \cdot 10^6$ s^{-1}, $\kappa_Q = 1 \cdot 10^9$ s^{-1}, $s = 300$, $\eta = 0.001, 0.002, \cdots, 0.008$). Bei der Auswertung der simulierten Abklingkurven wurden nur die Zeitkanäle ab dem Kurvenmaximum der Abklingkurven berücksichtigt. Das Ergebnis der Auswertung ist in Abbildung 3.12 zu sehen. Auf der Ordinate sind die sich aus $\langle x \rangle / \eta$ ergebenden Aggregationszahlen abgetragen. Mit einem Polynom 1. Grades ergibt sich eine Aggregationszahl von 294 (Fehler: 2%). Es sollte demnach trotz des vorhandenen Streulichtanteils möglich sein, Aggregationszahlen in micellaren Lösungen hinreichend genau zu bestimmen.

3.4 Praktisch erreichbare Meßgenauigkeit

In den Abschnitten 3.3.1–3.3.7 konnte gezeigt werden, daß die Fluoreszenz-Quenching-Methode grundsätzlich auch zur Bestimmung mittlerer Aggregationszahlen in konzentierten Tensidlösungen bis mindestens 400 Monomeren pro Micelle geeignet ist. Die Parameteranpassung für die gemessenen Fluoreszenzabklingkurven erfolgt bekanntermaßen durch Minimierung einer Fehlerquadratsumme. Im Bereich hoher Tensidkonzentrationen, also großer Aggregationszahlen, liegen vergleichsweise flache Minima der Fehlerqadratsumme vor, was zur Folge hat, daß Störeffekte, wie z.B. die begrenzte Blitzlampenstabilität, einen starken Einfuß auf die erhaltenen Fitparameter und somit mittleren Aggregationszahlen haben.

Während im Aggregationszahlbereich von etwa 100 Monomere pro Micelle die mittleren Aggregationszahlen auf weniger als 5 Monomere genau reproduzierbar sind, liegt der mittlere Fehler im Bereich von 200 Monomeren pro Micelle bei $\pm$ 10 Monomeren und im Bereich von 300 Monomeren pro Micelle bei $\pm$ 20. Die angegebenen mittleren Fehler der mittleren Aggregationszahlen wurden aus 3–4 Einzelmessungen der mittleren Aggregationszahl bestimmt.

In Abschnitt 3.3.4 wurde erläutert, warum zur Ermittlung mittlerer Aggregationszahlen aus gemessenen mittleren Quencherzahlen nur eine Auswertung mittels einer Geradengleichung sinnvoll ist. Die Auswertung mit einer Geradengleichung liefert mittlere Aggregationszahlen, die um etwa 15% kleiner sind als die zu erwartenden Gewichtsmittel. Berücksichtigt man auch die Absenkung der mittleren Aggregationszahlen durch Streulichteinfluß (siehe Abschnitt 3.3.7) und eine geringfügig durch Sauerstoff verkürzte mittlere Fluorophor-Lebensdauer (siehe dritter Teil von Abschnitt 3.3.6), so werden etwa um 20% gegenüber dem zu erwartendem Gewichtsmittel verkleinerte Aggregationszahlen gemessen. Diesem systematischen Fehler sind die oben geschätzten zufälligen Fehler überlagert.

3.5 Präparation der Fluoreszenzproben

Für die Bestimmung einer mittleren Aggregationszahl wurden immer 6 Fluoreszenzproben mit Pyren und Quencher sowie eine Fluoreszenzprobe nur mit Pyren (zur Messung der mittleren Fluorophorlebensdauer) hergestellt. Die Homogenisierung der Fluoreszenzproben und Durchführung der Fluoreszenzmessungen erfolgte in mit Teflonstopfen verschließbaren 1×1 cm Fluoreszenzküvetten aus optischem Spezialglas (Fa. Helma).

In eine Fluoreszenzküvette können etwa 3 g Tensidlösung eingefüllt wer-

den. Die für diese Probenmenge erforderliche Pyrenmasse ist so klein, daß das Pyren nicht direkt als Feststoff eingewogen werden kann. Aus diesem Grund wurde zunächst eine Pyrenlösung in Iso-Oktan angesetzt und anschließend mit einer 20 μl Eppendorf-Pipette in die Küvetten eingetropft (Iso-Oktan: Fa. Merck, Reinheit: Uvasol; Pyren: Fa. Aldrich, Reinheit: 99%). Da die genaue Pyrenmenge in der Floureszenzkinetik nicht auftritt, muß die eingetropfte Pyrenlösung auch nicht genau ausgewogen werden. Wichtig ist nur, daß die Pyrenmenge so bemessen ist, daß in einer Micelle maximal 1 Pyrenmolekül enthalten ist (siehe Abschnitt 3.2.1 und 3.2.2). Für die Pyrenmoleküle kann ebenso wie für die Quenchermoleküle eine Poisson-Verteilung angenommen werden. Bei einer mittleren Fluorophorzahl von 0.01 Pyrenmolekülen pro Micelle sind nur etwa 0.5% an doppelt besetzten Micellen zu erwarten. Die Konzentration der Pyrenlösung lag je nach Tensidkonzentration zwischen 0.05 und 0.01 Massenprozent. Um das Iso-Oktan zu verdunsten, wurden die Fluoreszenzküvetten für 15–20 Minuten bei 50°C in einen Trockenschrank gestellt.

Verdünnte Tensidlösungen mit einer noch relativ geringen Viskosität lassen sich durch Einwaage der entsprechenden Menge an Tensid (gegebenfalls auch Elektrolyt) und bidestilliertem Wasser in einen 50 ml Meßkolben herstellen (Gesamtmasse: $\approx$ 25 g). Der mit einem Magnetrührfisch versehene Meßkolben wird mit einem PE-Stopfen verschlossen und in einem Wasserbad bei 30-40° C temperiert. Um die Tensid-Wasser-Mischung zu homogenisieren, reicht es aus, den Kolbeninhalt für eine halbe bis eine Stunde zu rühren. Die abgekühlte Tensidlösung kann anschließend mit Hilfe einer 1 ml Eppendorf-Pipette in die Fluoreszenzküvetten eingefüllt und ausgewogen werden. Es wurden immer etwa 3 g Lösung pro Küvette eingewogen.

Konzentrierte, hochviskose Tensidlösungen lassen sich allenfalls bei höherer Temperatur ($\approx$ 50°C) aus einem Meßkolben in eine Fluoreszenzküvette umfüllen. Bei einer Temperatur von 50°C ist beim Einfüllen und Wiegen der Tensidlösung mit einem erheblichen Wasserverlust zu rechnen. Um größere Wasserverluste zu vermeiden, wurden zur Herstellung konzentrierter Fluoreszenzproben die Tenside direkt in die Fluoreszenzküvetten eingewogen. Zur eingewogenen Festsubstanz wurde nachträglich die jeweils erforderliche Menge bidestillierten Wassers zugegeben. Die Menge an Feststoff und bidestilliertem Wasser waren so bemessen, daß jede Fluoreszenzküvette nach der Homogenisierung der Mischungen etwa 2–3 g Tensidlösung enthielt. Die konzentrierten CTAB/CTAC-Mischsysteme wurden hergestellt, indem nur das CTAB als Feststoff in die Küvetten eingewogen und zum Feststoff eine CTAC-Lösung geeigneter Konzentration zugesetzt wurde. Auch die CTAB/CTAC-Fluoreszenzproben enthielten etwa 2–3 g Tensidlösung.

Genau wie das Pyren kann auch der Quencher nicht direkt als Feststoff

eingewogen werden. Das verwendete Quenchertensid Cetylpyridiniumchlorid (Fa. Fluka, Reinheit: purum bzw. $> 98\%$) wurde deshalb zunächst in bidestilliertem Wasser gelöst und anschließend mit einer 20 μl Eppendorf-Pipette in die Fluoreszenzküvetten eingetropft. Die Konzentration der Quenchерlösung wurde so gewählt, daß 1 Tropfen Quenchерlösung einer mittleren Quencherzahl von 0.3–0.4 Quenchermolekülen pro Micelle entsprach.

Die verdünnten Tensidlösungen wurden, um Quencher und Fluorophor gleichmäßig zu verteilen, über Nacht bei 30°C (Trockenschrank) in einem Staudinger-Rad rotiert. Die konzentrierten Fluoreszenzproben wurden zunächst 48 h lang bei etwa 50°C im Staudinger-Rad homogenisiert und anschließend über Nacht bei 30°C temperiert. Der durch die Homogenisierung und Temperierung der Fluoreszenzproben bedingte Wasserverlust lag unterhalb von 0.5%. Längere Homogenisierungs- bzw. Temperierzeiten als die oben genannten sind nicht erforderlich, da sie zu keiner signifikanten Änderung der gemessenen mittleren Aggregationszahlen führen.

Die Bezugsquellen für die verwendeten Tenside und Elektrolyte sowie ihre Reinheit wurden bereits am Ende von Abschnitt 3.1.1 bzw. 3.1.2 genannt. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß alle untersuchten Tenside in Wasser gelöst mit Pyren als Fluorophor monoexponetielle Abklingkurven liefern, so daß auf eine weitergehende Reinigung der Substanzen verzichtet werden konnte.

Kapitel 4

Meßergebnisse und Diskussion

4.1 Micellwachstum in der isotropen Phase

4.1.1 Einleitung

Vor der Diskussion der in der isotropen Phase erhaltenen Meßergebnisse soll zunächst auf die Thermodynamik des Micellwachstums eingegangen werden, da diese die Grundlage für die nachfolgende Diskussion bildet. Das Ziel der unten aufgeführten Rechnung ist es, ein Wachstumsgesetz abzuleiten, welches die Abhängigkeit der mittleren Aggregationszahl $\langle s \rangle_w$ (siehe Gl. (3.16) auf S. 26 und den nachfolgenden Abschnitt) von der Gesamttensidmenge beschreibt.

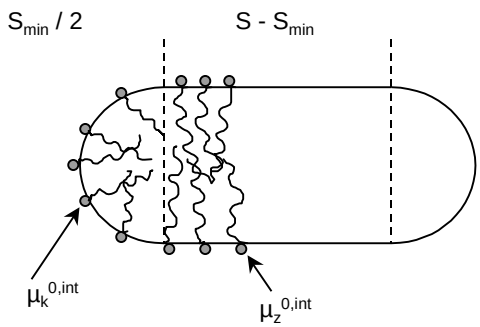

Abbildung 4.1: Schematische Darstellung einer sphärozylindrischen Micelle.

Das zugrundeliegende Micellmodell für die thermodynamischen Betrachtungen ist der starre Sphärozylinder (siehe Abbildung 4.1). Gemäß dieser

Modellvorstellung vollzieht sich das Micellwachstum durch Einbau von Tensidmonomeren in den Zylinderteil der Micellen. Der denkbar einfachste Fall für eine thermodynamische Behandlung besteht in einer Lösung **wechselwirkungsfreier** und aus **nichtionischen Tensiden** aufgebauter Micellen. Der besseren Übersichtlichkeit halber soll der prinzipielle Gedankengang der Rechnung zunächst an solchen Systemen erläutert werden. Auf mögliche Erweiterungen für micellare Lösungen ionischer Tenside und den Einfluß von Interaggregatwechselwirkungen auf das Micellwachstum wird in späteren Abschnitten separat eingegangen.

4.1.2 Thermodynamik des Micellwachstums für Lösungen wechselwirkungsfreier Micellen nichtionischer Tenside

Das am Ende dieses Abschnitt stehende Wachstumsgesetz wurde erstmals von Gelbart et al. vorgeschlagen [18, 19], [20] (S. 15–40). Der Grundgedanke der Herleitung ist der, daß eine Lösung polydisperser Micellen als eine Lösung **unterschiedlicher chemischer Species**, die untereinander und mit freien Monomeren im Gleichgewicht stehen, betrachtet wird. Durch Minimierung der Freien Enthalpie dieser Lösung erhält man zunächst die Aggregationszahlverteilung und aus der Aggregationszahlverteilung dann die Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Aggregationszahl.

Die Freie Enthalpie der micellaren Lösung wird in gewohnter Weise minimiert, indem das Totale Differential der Freien Enthalphie dG gleich Null gesetzt wird:

$$\begin{aligned} dG &= Vdp - SdT + \sum_s \mu_s dN_s = 0 \qquad (p, T = const.) \Longrightarrow \\ dG &= \sum_s \mu_s dN_s = 0. \end{aligned} \tag{4.1}$$

V: Volumen der Lösung
p: Druck
S: Entropie
T: Temperatur
μ_s: chemisches Potential einer Micelle mit s Monomeren
N_s: Zahl der Micellen mit s Monomeren

Da die Gesamttensidmenge T_{ges} in der Lösung konstant ist, muß bei der Minimierung die Nebenbedingung $T_{ges} = \sum_s sN_s = const.$ über einen Lagrange Parameter ξ berücksichtigt werden. Als Gleichgewichtsbedingung erhält man dann:

$$\mu_s + \xi s = 0. \tag{4.2}$$

Das chemische Potential einer s-Micelle ergibt sich aus (siehe Anhang C.1):

$$\mu_s = -kT \ln \left(q_s \exp[-\phi_s/kT] \right) + kT \ln N_s. \tag{4.3}$$

q_s: Zustandssumme einer s-Micelle im Vakuum
k: Boltzmann-Konstante
ϕ_s: Änderung der Freien Energie der Lösung beim Einfügen einer zusätzlichen s-Micelle in die Lösung bei konstantem V und T (Wechselwirkung der s-Micelle mit dem Lösungsmittel)
μ_s°: chemisches Standardpotential einer s-Micelle

Anstelle der Micellzahl N_s wird in der Literatur als Konzentrationsmaß meist die dimensionslose Größe

$$Y_s = \frac{N_s}{\sum_s sN_s + N_w} = \frac{N_s}{N_{ges}} \tag{4.4}$$

verwendet. Dabei ist N_w die Zahl der Wassermoleküle in der micellaren Lösung. Der Nenner in Gl. (4.4) entspricht somit der Gesamtteilchenzahl (Tensidmonomere + Wassermoleküle) im System. Unter Beachtung der obigen Definition läßt sich für das chemische Potential einer s-Micelle auch schreiben:

$$\begin{aligned} \mu_s &= -kT \ln \left(\frac{q_s \exp[-\phi_s/kT]}{N_{ges}} \right) + kT \ln Y_s \\ &= \mu_s^\circ + kT \ln Y_s. \end{aligned} \tag{4.5}$$

Ersetzt man μ_s in Gl. (4.2) durch Gl. (4.5) und löst nach Y_s auf, so erhält man eine allgemeine Gleichgewichtsverteilung:

$$Y_s = \exp \left[-\frac{(\mu_s^\circ + \xi s)}{kT} \right]. \tag{4.6}$$

Wird in der obigen Gleichung s gleich 1 gesetzt, so zeigt sich, daß der Lagrange Parameter ξ gleich $-\mu_1$ sein muß. Ersetzt man schließlich ξ in Gl. (4.6) durch $-\mu_1$, dann ergibt sich für die allgemeine Gleichgewichtsverteilung:

$$Y_s = Y_1^s \exp \left[-\frac{(\mu_s^\circ - \mu_1^\circ s)}{kT} \right]. \tag{4.7}$$

Y_1: Anteil der nichtaggregierten Tensidmonomere

Mit Gl. (4.7) ist noch keine konkrete Aussage über die Form der Aggregationszahlverteilung möglich, da die genaue Aggregationszahlabhängigkeit des chemischen Standardpotentials einer Micelle μ_s° erst noch ermittelt werden muß.

Aus Gl. (4.5) ist ersichtlich, daß μ_s° wie folgt mit der Micellzustandssumme q_s zusammenhängt:

$$\mu_s^\circ = -kT \ln \left(\frac{q_s \exp[-\phi_s/kT]}{N_{ges}} \right). \tag{4.8}$$

Die Micellzustandssumme q_s kann einen Translations-, einen Rotations- und einen internen Beitrag (intra- und intermolekulare Wechselwirkungen der Tensidmonomeren, Translation der Tensidmonomeren innerhalb der Micelle) aufgespalten werden [18], [20] (S. 38):

$$\begin{aligned} \mu_s^\circ &= -kT \ln \left(q_s^{trans} q_s^{rot} q_s^{int} \frac{\exp[-\phi_s/kT]}{N_{ges}} \right) \\ &= \mu_s^{\circ,trans} + \mu_s^{\circ,rot} + \mu_s^{\circ,int} + \phi_s + kT \ln N_{ges}. \end{aligned} \tag{4.9}$$

Die Translationszustandssumme einer s-Micelle ergibt sich aus:

$$q_s^{trans} = \frac{(2\pi m_s kT)^{3/2}}{h^3} V = \frac{(2\pi m_1 kT)^{3/2}}{h^3} V s^{3/2}. \tag{4.10}$$

m_s: Masse einer s-Micelle
m_1: Masse eines Tensidmonomeren
h: Plancksche Konstante

Für die Rotationszustandssumme einer s-Micelle gilt:

$$q_s^{rot} = \frac{(I_x I_y I_z)^{1/2} 8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2}}{\tilde{\sigma} h^3}. \tag{4.11}$$

$I_{x,y,z}$: Trägheitsmomente der sphärozylindrischen s-Micelle um die drei Hauptträgheitsachsen
$\tilde{\sigma}$: Symmetriezahl (ist gleich 2 für einen Sphärozylinder)

Nimmt man vereinfachend eine kontinuierliche Massenverteilung innerhalb einer Micelle an und berücksichtigt, daß die Länge des zylindrischen Teils einer Micelle l_{zyl} gleich $(4/3)[(s - s_{min})/s_{min}]R$ ist (s_{min}: Aggregationszahl einer Kugelmicelle, R: Zylinder- bzw. Kugelradius), so erhält man für die

Trägheitsmomente die folgenden Ausdrücke[1] [18]:

$$I_x = \frac{(5s - s_{min})}{10} m_1 R^2, \tag{4.12}$$

$$I_{y,z} = \left\{ \frac{3}{20} s_{min} + \frac{s}{4} + \frac{4}{9} \frac{(s - s_{min})^2}{s_{min}} + \frac{4}{27} \frac{(s - s_{min})^3}{s_{min}^2} \right\} m_1 R^2. \tag{4.13}$$

Um die Aggregationszahlabhängigkeit des Produktes $I_x I_y I_z$ hinreichend genau zu beschreiben, genügt es, sich auf die höchste Potenz von s zu beschränken (zur Begründung siehe Anhang C.2, C.3 und C.4):

$$I_x I_y I_z \approx \left(\frac{2}{9}\right)^3 \frac{(m_1 R^2)^3}{s_{min}^4} s^7. \tag{4.14}$$

Mit der obigen Vereinfachung ergibt sich für die Rotationszustandssumme die folgende Näherung:

$$q_s^{rot} \approx \left(\frac{2}{9}\right)^{3/2} \frac{(m_1 R^2)^{3/2} 8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2}}{s_{min}^2 \tilde{\sigma} h^3} s^{7/2}. \tag{4.15}$$

Für die Aggregationszahlabhängigkeit des internen Beitrags q_s^{int} zur Micellzustandssumme ist bislang keine statistisch thermodynamisch begründbare Formulierung bekannt, weshalb man sich hier mit einem phänomenologischen Ansatz behelfen muß [18], [20] (S. 24). Der Term $-kT \ln q_s^{int} = \mu_s^{\circ,int}$ entspricht der Freien Energie einer ruhenden s-Micelle im Vakuum (vergl. Gl. (4.9)). Da die Freie Energie eine extensive Größe ist, kann $\mu_s^{\circ,int}$ als Summe der Beiträge einzelner Monomeren aufgefaßt werden. Wird der Beitrag eines Monomeren im Kugelteil der Micelle gleich $\mu_k^{\circ,int}$ und der Beitrag eines Monomeren im Zylinderteil gleich $\mu_z^{\circ,int}$ gesetzt, so läßt sich die „interne Freie Energie“ einer s-Micelle wie folgt errechnen:

$$\begin{aligned} \mu_s^{\circ,int} &= (s - s_{min}) \mu_z^{\circ,int} + s_{min} \mu_k^{\circ,int} \\ &= s \mu_z^{\circ,int} + s_{min} (\mu_k^{\circ,int} - \mu_z^{\circ,int}). \end{aligned} \tag{4.16}$$

[1] Die im Originalartikel [18] für $I_{y,z}$ angegebene Gleichung ist nicht korrekt und wurde deshalb durch die korrigierte Gl. (4.13) ersetzt; die zugehörige Rechnung ist im Anhang C.2 aufgeführt.

Die Größe ϕ_s entspricht, wie bereits oben erwähnt, der Änderung der Freien Energie der micellaren Lösung bei der Überführung einer s-Micelle aus dem Vakuum in die Lösung ($V, T = const.$). Da eine isotherme Prozeßführung vorliegt, ist ϕ_s aber auch gleich der reversiblen Arbeit, die für die Überführung der s-Micelle aufgebracht werden muß. Durch die Bedingung $V = const.$ ist es ausgeschlossen, daß in ϕ_s auch Volumenarbeit enthalten ist. Die reversible Arbeit ϕ_s wird somit gänzlich für den Aufbau der Micell/Wasser-Grenzfläche benötigt. Für diese „Oberfächenarbeit" ϕ_s kann eine Proportionalität zur Micelloberfäche angenommen werden, wobei auch hier wiederum zwischen einem Beitrag aus dem Kugel- und dem Zylinderteil der s-Micelle unterschieden werden soll:

$$\phi_s = s\mu_z^{\circ,l} + s_{min}(\mu_k^{\circ,l} - \mu_z^{\circ,l}). \tag{4.17}$$

Die einzelnen Beiträge zu μ_s° können nun zusammengefaßt und die Summe kann in Gl. (4.7) eingesetzt werden. Für die Aggregationszahlverteilung erhält man dann:

$$Y_s = \frac{CV}{N_{ges}} Y_1^s s^5 \tag{4.18}$$

$$\times \quad \exp\left\{-\left(\frac{s[(\mu_z^{\circ,int} + \mu_z^{\circ,l}) - \mu_1^\circ] + s_{min}[(\mu_k^{\circ,int} + \mu_k^{\circ,l}) - (\mu_z^{\circ,int} + \mu_z^{\circ,l})]}{kT}\right)\right\}$$

mit

$$C = \left[\frac{(2\pi m_1 kT)^{3/2}}{\tilde{\sigma} h^3}\right]\left[\left(\frac{2}{9}\right)^{3/2} \frac{(m_1 R^2)^{3/2} 8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2}}{s_{min}^2 h^3}\right].$$

Die obige Gleichung läßt sich leicht in eine übersichtlichere Form bringen:

$$Y_s = \frac{CV}{N_{ges}} e^{-\delta} s^5 e^{-\alpha s} \tag{4.19}$$

mit

$$\delta = s_{min} \frac{[(\mu_k^{\circ,int} + \mu_k^{\circ,l}) - (\mu_z^{\circ,int} + \mu_z^{\circ,l})]}{kT}$$

und

$$\alpha = \frac{[(\mu_z^{\circ,int} + \mu_z^{\circ,l}) - \mu_1^\circ]}{kT} - \ln Y_1.$$

Der Verlauf einer Aggregationszahlverteilung, die gemäß Gl. (4.19) berechnet wurde, ist in Abbildung 3.6 auf S. 36 dargestellt.

Mit Hilfe von Gl. (4.19) kann nun der Mittelwert (Gewichtsmittel) der Aggregationszahlverteilung berechnet werden:

$$\langle s \rangle_w = \frac{\sum_s s(sY_s)}{\sum_s sY_s} = \frac{\sum_s s(s^6 \exp[-\alpha s])}{\sum_s s^6 \exp[-\alpha s]}. \tag{4.20}$$

Die Summen in der obigen Gleichung können durch Integrale angenähert werden:

$$\langle s\rangle_w = \frac{\int_{s_{min}}^{\infty} s^7 \exp[-\alpha s]\, ds}{\int_{s_{min}}^{\infty} s^6 \exp[-\alpha s]\, ds}. \tag{4.21}$$

Die sich ergebenden Integrale können prinzipiell für beliebige Integrationsgrenzen analytisch gelöst werden. Um ein möglichst einfaches Integrationsergebnis zu erhalten, empfiehlt es sich jedoch, als untere Integrationsgrenze Null statt s_{min} zu wählen (zur Begründung siehe Anhang C.2, C.3 und C.4). Die obere Integrationsgrenze kann gleich Unendlich gesetzt werden, da Y_s für $s \to \infty$ gegen Null strebt. Das Ergebnis der Integration ist dann:

$$\langle s\rangle_w = \frac{\int_0^{\infty} s^7 \exp[-\alpha s]\, ds}{\int_0^{\infty} s^6 \exp[-\alpha s]\, ds} = \frac{(\Gamma(8)/\alpha^8)}{(\Gamma(7)/\alpha^7)} = \frac{7}{\alpha}. \tag{4.22}$$

Um schließlich die Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Aggregationszahl $\langle s\rangle_w$ bestimmen zu können, wird noch die in der Lösung enthaltene Gesamttensidanteil X_{ges} benötigt. X_{ges} ergibt sich aus:

$$X_{ges} = \int_0^{\infty} sY_s\, ds = \frac{CV}{N_{ges}}\, e^{-\delta} \int_0^{\infty} s^6 \exp[-\alpha s]\, ds = \frac{CV}{N_{ges}}\, e^{-\delta} \frac{720}{\alpha^7}. \tag{4.23}$$

Aus Gl. (4.23) folgt:

$$\frac{1}{\alpha} = \left(\frac{N_{ges} e^{\delta}}{720CV} X_{ges}\right)^{1/7}. \tag{4.24}$$

Im letzten Schritt wird $1/\alpha$ in Gl. (4.22) durch Gl. (4.24) ersetzt, was die folgende Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Aggregationszahl liefert:

$$\langle s\rangle_w = 7 \left(\frac{N_{ges} e^{\delta}}{720CV}\right)^{1/7} X_{ges}^{1/7}. \tag{4.25}$$

Für den $\ln\langle s\rangle_w$ ergibt sich aus der obigen Konzentrationsabhängigkeit eine Geradengleichung:

$$\ln\langle s\rangle_w = \left[\ln 7 + \frac{1}{7} \ln\left(\frac{N_{ges}}{720CV}\right) + \frac{\delta}{7}\right] + \frac{1}{7} \ln X_{ges}. \tag{4.26}$$

Demgemäß sollte in einer doppeltlogarithmischen Auftragung ($\ln\langle s\rangle_w$ gegen $\ln X_{ges}$) die Wachstumsgerade eine Steigung von 1/7 (≈ 0.1429) aufweisen.

4.1.3 Zur Interpretation der mittleren Aggregationszahlen

In Abschnitt 3.3.4 (S. 40) wurde erläutert, daß die Auswertung der Meßdaten (mittlere Quencherzahl pro Micelle als Funktion des Quencher/Tensid-Verhältnisses) mittels einer Geradengleichung systematisch zu kleine mittlere Aggregationszahlen liefert. Läge eine Gl. (4.19) entsprechende Aggregationszahlverteilung vor, so sollten die mittleren Aggregationszahlen ungefähr 6/7 des theoretisch zu erwartenden Gewichtsmittels $\langle s \rangle_w$ betragen, was dem Zahlenmittel $\langle s \rangle_n$ der Aggregationszahlverteilung entspricht. Die Verwendung des Zahlenmittels $\langle s \rangle_n$ in einer doppeltlogarithmischen Auftragung bewirkt lediglich eine Parallelverschiebung der gemäß Gl. (4.25) zu erwartenden Wachstumsgeraden; die Geradensteigung von 1/7 bleibt erhalten. Für die Überprüfung der Gültigkeit von Gl. (4.25) können deshalb auch systematisch zu kleine mittlere Aggregationszahlen verwendet werden.

4.1.4 Ideales Micellwachstum in den Systemen CTAB, TTAB und DTAB

Das Ergebnis der Aggregationszahlbestimmungen in den Systemen CTAB, TTAB und DTAB ist doppeltlogarithmisch in Abbildung 4.2 auf S. 66 dargestellt. Im Bereich geringer Tensidkonzentration zeigen die drei Wachstumskurven einen linearen und zueinander parallelen Verlauf; **die Geradensteigung beträgt 1/7** (vergl. auch Tabelle 4.1 auf S. 68). Der Anfangsverlauf der Wachstumskurven läßt sich somit mit Hilfe der thermodynamischen Betrachtungen aus Abschnitt 4.1.2 interpretieren. Obgleich überraschend einfach, wurde dieser Zusammenhang zwischen Tensidmolenbruch und mittlerer Aggregationszahl zuvor noch nicht experimentell bestätigt. Auch wurde die **Relevanz von Translations- und Rotationsfreiheitsgraden für das Micellwachstum** in den letzten Jahren in der Literatur kontrovers diskutiert [21, 22], kann aber nun aufgrund der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse als gesichert angesehen werden.

Von den drei parallelen Geraden besitzt die zum C_{16}-Br gehörende den größten y-Achsenabschnitt. Dies hängt damit zusammen, daß im y-Achsenabschnitt die Differenz zwischem dem chemischen Standardpotential eines Monomeren im Kugelteil und dem eines Monomeren im Zylinderteil einer sphärozylindrischen Micelle enthalten ist (vergl. Gl. (4.18) und (4.25)). Ist $\mu_k^{\circ,int}$ wesentlich größer als $\mu_z^{\circ,int}$, so ist der y-Achsenabschnitt groß und die Micellen besitzen ein starkes Wachstumsbestreben (wie z.B. im CTAB/Wasser-System).

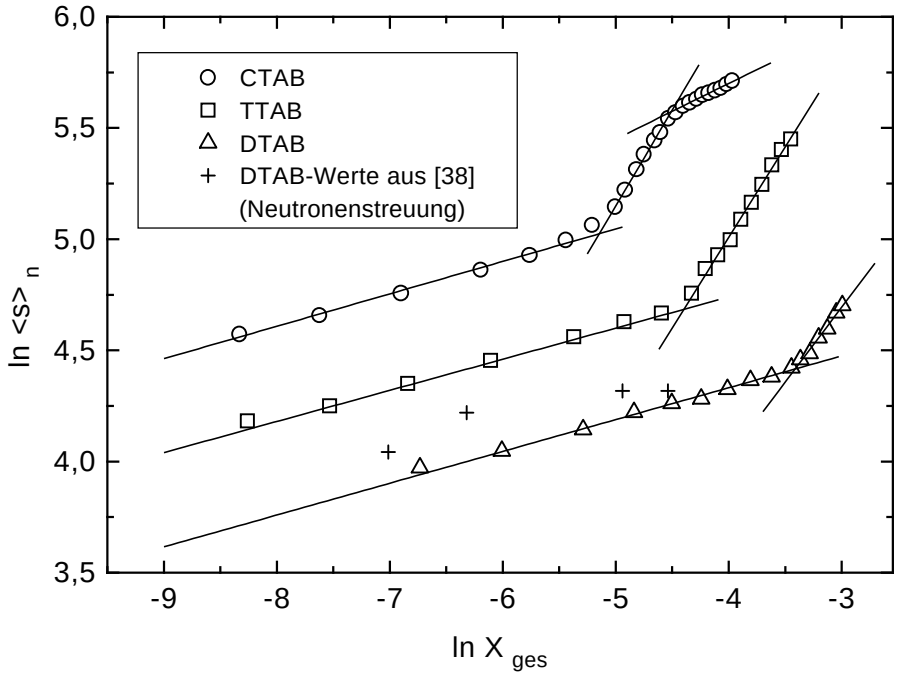

Abbildung 4.2: Abhängigkeit des $\ln\langle s\rangle_n$ vom $\ln X_{ges}$ in den System CTAB, TTAB und DTAB.

Ionische Tenside bilden in wässriger Lösung bekanntermaßen geladene Micellen, die von einer Gegenionenwolke umgeben sind. Für die Überführung eines Monomeren aus der wässrigen Umgebung in eine geladene Micelle ist deshalb eine vom Oberflächenpotential Φ der Micelle abhängige elektrische Arbeit erforderlich. Die Standardpotentialdifferenz $\Delta\mu^{\circ,int} = (\mu_k^{\circ,int} - \mu_z^{\circ,int})$ wird daher aus einem „hydrophoben" Anteil $\Delta\mu_h^{\circ,int}$ und einem elektrostatischen Anteil $\Delta\mu_{el}^{\circ,int}$ zusammengesetzt sein.

Wie von Lindman und Wennerström durchgeführte, auf der Poisson-Boltzmann-Gleichung beruhende Berechnungen zeigen, ist bei gleicher Oberflächenladungsdichte[2] das Oberflächenpotential eines Zylinders Φ_z immer größer als das einer Kugel Φ_k; die Differenz $\Delta\mu_{el}^{\circ,int}$ ist somit stets negativ [78] (S. 74). Für die Abhängigkeit der Potentialdifferenz $|\Delta\Phi| = |\Phi_k - \Phi_z|$ vom Zylinder- bzw. Kugelradius r (Alkylkettenlänge) finden Lindman und Wennerström, daß $|\Delta\Phi|$ sich proportional zu $1/r$ verhält. Dementsprechend

[2]Aufgrund der Packungsgeometrie wird die Flächenladungdichte der Kugel kleiner sein als die des Zylinders, jedoch behält die obige Argumentation auch in diesem Fall ihre Gültigkeit.

muß $|\Delta\mu_{el}^{\circ,int}|$ mit steigender Kettenlänge abnehmen und die Summe aus dem elektrostatischen und dem hydrophoben Anteil der Standardpotentialdifferenz demnach zunehmen.

Die Überlegungen des letzten Abschnitts setzen voraus, daß der hydrophobe Beitrag $\Delta\mu_{h}^{\circ,int}$ zur Standardpotentialdifferenz $\Delta\mu^{\circ,int}$ und die Flächenladungsdichte der Micellen sich mit wachsender oder fallender Alkylkettenlänge nur wenig ändern. Außerdem muß der elektrostatische Beitrag $\Delta\mu_{el}^{\circ,int}$ zur Standardpotentialdifferenz $\Delta\mu^{\circ,int}$ zumindest innerhalb des idealen Wachstumsbereiches als näherungsweise unabhängig von der Tensidkonzentration angenommen werden.

Die Gültigkeit der zweiten und der dritten Voraussetzung soll in Abschnitt 4.1.6 diskutiert werden. Eine Überprüfung der ersten Voraussetzung wäre möglich durch Untersuchungen an strukturähnlichen nichtionischen Tensiden, wie z.B. N,N-Dimethylalkyl-N-oxiden. Aggregationszahlbestimmungen in wässrigen Lösungen nichtionischer Tenside sind daher in Zukunft dringend erforderlich.

4.1.5 Ideales Micellwachstum in den Systemen CTAB und CTAC

Die Wachstumskurve des C_{16}-Cl ist zusammen mit der des C_{16}-Br in doppeltlogarithmischer Form in Abbildung 4.3 auf S. 68 dargestellt. Die zugehörigen Wachstumsdaten innerhalb des idealen Wachstumsbereiches sind in Tabelle 4.1 ebenfalls auf S. 68 aufgeführt. Im CTAB/Wasser-System gilt das ideale Wachstumsgesetz bis etwa 10.6 Massenprozent an Tensid. Im System CTAC/Wasser wachsen die Micellen überraschenderweise über den gesamten isotropen Konzentrationsbereich ideal.

Die unterschiedlichen y-Achsenabschnitte der beiden idealen Wachstumsgeraden sind darauf zurückzuführen, daß die Gegenionendichte in der polaren Grenzschicht der Kopfgruppen (Stern-Schicht) nicht allein durch elektrostatische Wechselwirkungen beeinflußt wird. Vielmehr werden im Bereich der polaren Grenzschicht auch Dispersionswechselwirkungen einen gewissen Beitrag zur potentiellen Energie der Gegenionen leisten. Als Folge hiervon wird die Gegenionendichte innerhalb der polaren Grenzschicht verglichen mit der Dichte im Fall einer rein elektrostatischen Gegenionenverteilung erhöht sein. Da Bromidionen eine um den Faktor 4/3 höhere Polarisierbarkeit als Chloridionen besitzen [40], ist für die erstgenannten eine stärkere Ladungsdichteerhöhung zu erwarten.

Neben der höheren Polarisierbarkeit der Bromidionen wird auch ihre um etwa 5% kleinere Freie Hydratationsenthalpie eine Annäherung an die Mi-

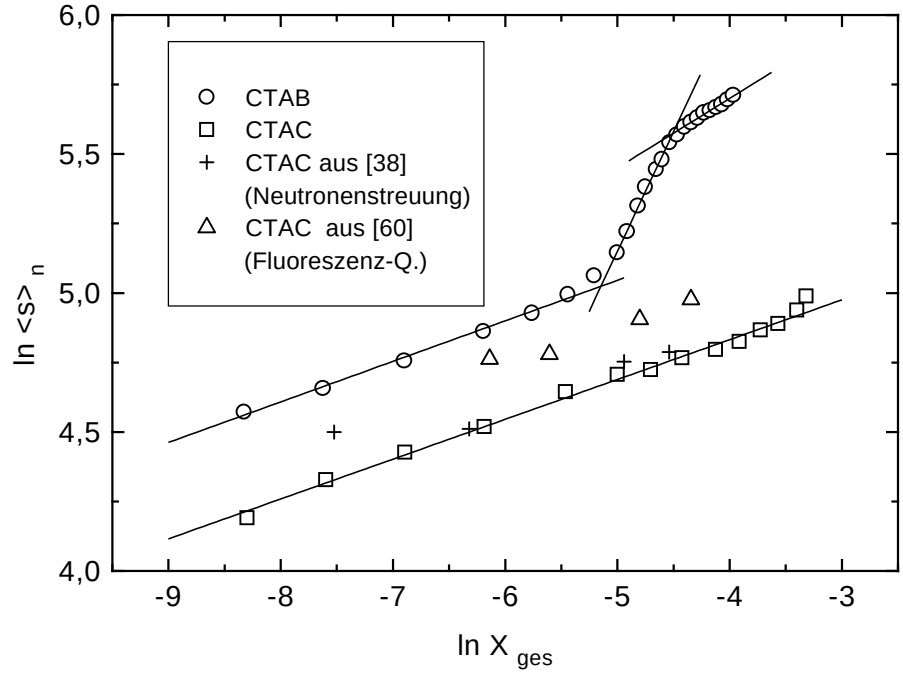

Abbildung 4.3: Abhängigkeit des $\ln\langle s\rangle_n$ vom $\ln X_{ges}$ in den System CTAB und CTAC.

Substanz	*Konzentrations-bereich (Massenprozente)*	*Aggregations-zahl-Bereich*	*Steigung*	*y-Achsen-abschnitt*
CTAC	0.44-36.3 w%	66-135	0.1433 ± 0.0030	5.4053 ± 0.0156
CTAB	0.50-10.6 w%	97-152	0.1448 ± 0.0050	5.7670 ± 0.0340
TTAB	0.48-19.1 w%	66-109	0.1369 ± 0.0035	5.2949 ± 0.0220
DTAB	2.0-36.9 w%	53-83	0.1432 ± 0.0037	4.9043 ± 0.0166

Tabelle 4.1: Wachstumsdaten im idealen Wachstumsbereich für die Systeme CTAC, CTAB, TTAB und DTAB.

celloberfläche begünstigen [39] (S. 193). Der Unterschied von 5% erscheint auf den ersten Blick gering, doch muß man bedenken, daß bei der Berechnung von Gleichgewichten die Differenz der Freien Enthalpie im Exponenten auftritt. Eine zumindest teilweise Dehydratisierung von Halogenidionen in unmittelbarer Nähe zur Micelloberfläche wurde durch NMR-Untersuchungen (Quadrupol-Relaxationszeiten) bestätigt [75].

Eine erhöhte Gegenionendichte im Bereich der polaren Grenzschicht führt zu einer Absenkung des Oberflächenpotentials, wobei diese für den Zylinder größer ist als für die Kugel [78]. Aus der gegenüber Chloridionen höheren „Oberflächendichte" der Bromidionen resultiert deshalb letztlich eine größere Standardpotentialdifferenz $\Delta\mu^{\circ,int}$ für die CTAB-Micellen und somit ein größerer y-Achsenabschnitt.

Genau wie in Abschnitt 4.1.5 wird auch bei dem obigen Erklärungsansatz ein annähernd konzentrationsunabhängiges $\Delta\mu_{el}^{\circ,int}$ vorausgesetzt. Die Zulässigkeit dieser Voraussetzung sowie der in Abschnitt 4.1.5 angenommenen Unabhängigkeit der Flächenladungsdichte von der Alkylkettenlänge soll im nachfolgenden Abschnitt diskutiert werden.

4.1.6 Zur Interpretation des idealen Micellwachstums

Zur Flächenladungsdichte und dem Gegenionenbindungsgrad

Eine Trimethylammonium-Kopfgruppe beansprucht unabhängig von der an sie gebundenen Alkylkette eine bestimmte Fläche im Kopfgruppenbereich einer Micelle. Die Flächenladungsdichte einer Alkyltrimethylammonium-Micelle ohne Gegenionen wird deshalb auch bei sich ändernder Alkylkettenlänge annähernd konstant bleiben.

Gegenionen, die sich im Bereich der polaren Grenzschicht der Kopfgruppen aufhalten, sind aufgrund der starken elektrostatischen und dispersiven Wechselwirkung mit der Micelloberfläche praktisch immobilisiert und können deshalb als gebunden angesehen werden. Durch diese in der polaren Grenzschicht gebundenen Gegenionen ist die nach außen hin wirksame Flächenladungsdichte kleiner als die Flächenladungsdichte der „nackten" Micellen. Eine konstante effektive Flächenladungsdichte wäre demnach nur bei einem konstanten Gegenionenbindungsgrad gegeben. Speziell im Fall der Bromid-Systeme kann die Unabhängigkeit des Gegenionenbindungsgrades von der Alkylkettenlänge und auch der Tensidkonzentration mit Hilfe der gemessenen mittleren Pyren-Lebensdauern nachgewiesen werden.

Bromidionen quenchen die Pyren-Fluoreszenz und verkürzen daher die mittlere Pyren-Lebensdauer. Die in Abschnitt 3.2.3 erläuterte Fluoreszenzkinetik wird jedoch durch das Bromid-Quenching nicht gestört, da die Bro-

midionen auf der Micelloberfläche homogen verteilt sind. Eine Änderung des Gegenionenbindungsgrades sollte auf die mittlere Pyren-Lebensdauer unmittelbar Auswirkung haben. In den drei untersuchten reinen Bromid-Systemen konnte aber weder bei einer Änderung der Alkylkettenlänge noch bei einer Erhöhung der Tensidkonzentration eine merkliche Lebensdaueränderung festgestellt werden. Die CTAB/CTAC-Mischsysteme zeigen ebenfalls eine weitgehende Unabhängigkeit der mittleren Pyren-Lebensdauer von der Tensidkonzentration. Die gemessenen mittleren Pyren-Lebensdauern sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt.

Substanz	*mittlere Lebensdauer im verd. Bereich*	*mittlere Lebensdauer im konz. Bereich*
CTAB	110.8 ns (0.5 w%)	104.0 ns (28.0 w%)
TTAB	108.7 ns (0.5 w%)	100.9 ns (38.0 w%)
DTAB	107.8 ns (2.0 w%)	100.9 ns (48.0 w%)
CTAB/CTAC (85:15)	111.5 ns (1.0 w%)	104.6 ns (29.0 w%)
CTAB/CTAC (75:25)	115.7 ns (1.0 w%)	109.4 ns (24.0 w%)

Tabelle 4.2: Mittlere Pyren-Lebensdauern in den Bromid-Systemen und CTAB/CTAC-Mischsystemen (die eingeklammerten Zahlen in der zweiten und dritten Spalte geben die Tensid-Massenprozente an).

Auch bei Zusatz von NaBr zu CTAB/Wasser-Lösungen ändert sich die mittlere Pyren-Lebensdauer kaum. In den untersuchten 2%-igen CTAB-Lösungen sinkt die mittlere Lebensdauer von 109.4 ns auf 103.1 ns ab, also um lediglich 6.3 ns, obgleich die Bromid-Konzentration auf das Neunfache der Anfangskonzentration erhöht wurde.

Eine weitgehende Unabhängigkeit des Gegenionenbindungsgrades von der Tensidkonzentration konnte in den Systemen CTAB/- und CTAC/Wasser durch Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten der Bromid- und Chloridionen nachgewiesen werden [80]. Dabei wurde in Übereinstimmung mit der Interpretation in Abschnitt 4.1.5 für Bromidionen ein höherer Bindungsgrad als für Chloridionen gefunden (Br^-: 0.7, Cl^-: 0.5).

Das beschriebene Verhalten der untersuchten Stäbchenmicellen ähnelt dem von in Wasser gelösten Polyelektrolyten. Der Gegenionenbindungsgrad von Polyelektrolyten nimmt zwar mit der Linienladungsdichte der Polyelektrolytketten zu, ist aber unabhängig von der Konzentration der Polyelektrolytmoleküle und auch von der Konzentration eines zugesetzten Fremdelek-

trolyten [76]. Auch bei Polyelektrolyten treten, ähnlich wie in den Systemen CTAB/- und CTAC/Wasser, ionenspezifische Unterschiede im Gegenionenbindungsgrad auf [77].

Zum elektrostatischen Beitrag $\Delta\mu_{el}^{\circ,int}$

Im Zusammenhang mit der in den Abschnitten 4.1.4 und 4.1.5 vorgeschlagenen Erklärung des idealen Wachstumsverhaltens stellt sich auch die Frage nach einer möglichen Konzentrationsabhängigkeit des elektrostatischen Beitrages $\Delta\mu_{el}^{\circ,int}$. Gemäß den Berechnungen von Lindman und Wennerström nehmen die Oberflächenpotentiale Φ_k und Φ_z bei konstanter Oberflächenladungsdichte mit dem Logarithmus der Tensidkonzentration annähernd linear ab. Die Differenz $(\Phi_k - \Phi_z)$ ist negativ und der Betrag $|\Phi_k - \Phi_z|$ wird mit steigender Tensidkonzentration kleiner [78] (S. 74). Die Standardpotentialdifferenz $\Delta\mu^{\circ,int}$ sollte demgemäß über den gesamten Konzentrationsbereich mit steigender Tensidkonzentration größer werden und ein ideales Micellwachstum wäre nicht zu erwarten.

Lindman und Wennerström verwenden bei ihren Berechnungen der Oberflächenpotentiale das sogennante „Zellenmodell". Hierbei wird jeder Micelle in Abhängigkeit vom Tensidvolumenanteil ein bestimmtes mittleres Volumen zugewiesen. Die Begrenzungsfläche dieses Volumens besitzt die gleiche Geometrie wie die Micelle, ist also kugelförmig oder zylindrisch. Jede Zelle ist nach außen hin elektrisch neutral, enthält also eine der Aggregationszahl entsprechende Anzahl an Gegenionen. Innerhalb einer Zelle nimmt die Gegenionendichte von der Micelloberfläche zur Zellenaußenfläche hin ab.

Problematisch bei elektrostatischen Modellen, die auf der Poisson-Boltzmann-Gleichung beruhen, ist die Annahme einer kontinuierlichen Ladungsverteilung. Wird die Ladungsdichte innerhalb einer Zelle durch Verkleinern des Zellenvolumens (steigende Tensidkonzentration) erhöht, so führt dies im Fall einer kontinuierlichen Ladungsverteilung zu einer Potentialabsenkung auf der Micelloberfläche; ob beim Vorliegen diskreter Ladungsträger der gleiche Effekt auftritt, ist jedoch fraglich.

Die Oberflächenladungdichte für CTAB-Micellen beträgt etwa 0.3 Cm^{-2}. Mit diesem Wert läßt sich die Konzentration der Gegenionen an der Micelloberfläche abschätzen [82]. Aus der Abschätzung geht hervor, daß weitaus die meisten Gegenionen sich in unmittelbarer Nähe der Micelloberfläche aufhalten müssen. Die berechnete kontinuierliche Ladungsdichte ist zwar am Zellenrand ungleich Null, doch faktisch füllen die Gegenionen das ihnen zur Verfügung stehende Zellvolumen nicht vollständig aus. Eine solche **„kompakte" Gegenionenverteilung** könnte das ideale Wachstumsverhalten der Bromid-Systeme und des CTAC-Systems erklären.

4.1.7 Abweichungen vom idealen Wachstumsgesetz

An den linearen, relativ flachen Anfangsbereich schließt sich in den Systemen DTAB/-, TTAB-, und CTAB/Wasser ein wesentlich steilerer Wachstumsbereich an (Abbildung 4.2 auf S. 66); gleiches Verhalten zeigen auch die CTAB/CTAC-Mischsysteme. Im System CTAC/Wasser kann man erst in der Nähe der Phasengrenze isotrop-hexagonal eine sehr schwache Abweichung vom idealen Wachstumsverhalten erkennen (Abbildung 4.3 auf S. 68). Die Aggregationszahlen, Tensidkonzentrationen und mittleren Länge/Breite-Verhältnisse der Micellen am Übergang zum nichtidealen Wachstumsbereich sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt. Aus Tabelle 4.3 ist ersichtlich, daß innerhalb der Reihe der C_{16}-Tensid/Wasser-Systeme die Grenzkonzentration, ab der beschleunigtes Micellwachstum auftritt, umso höher liegt je geringer der Bromid-Gehalt eines Tensid/Wasser-Systemes ist. Für die drei Systeme C_{12}-, C_{14}- und C_{16}-Br/Wasser wird eine Zunahme der Übergangskonzentration mit abnehmender Alkylkettenlänge beobachtet.

Substanz	*Grenz-konzentration (Massenprozent)*	*mittlere Aggregations-zahl*	*mittleres Länge/Breite-Verhältnis*
CTAC	36.3	135	2.1
CTAB/CTAC (75:15)	16.5	155	2.3
CTAB/CTAC (85:15)	13.0	155	2.3
CTAB	10.6	152	2.3
TTAB	19.1	109	2.2
DTAB	36.9	83	2.3

Tabelle 4.3: Mittlere Aggregationszahlen und Länge/Breite-Verhältnisse der Micellen am Übergang zum nichtidealen Wachstumsbereich (zur Abschätzung der Länge/Breite-Verhältnisse siehe Anhang D.1 und D.2).

Gemäß den Ausführungen im vorhergehenden Abschnitt schließt ideales Micellwachstum Änderungen der Gegenionenverteilung und somit auch des elekrostatischen Potentials auf der Micelloberfläche aus, so daß diese als mögliche Ursache für die beobachteten Abweichungen vom idealen Wachstumsgesetz nicht in Frage kommen. Die in den reinen Bromid-Systemen und den CTAC/CTAB-Mischsytemen beobachteten, geringfügigen Änderungen der mittleren Pyren-Lebensdauer (siehe Abschnitt 4.1.6 und Tabelle 4.2 auf S. 70) vollziehen sich bei steigender Tensidkonzentration kontinuierlich und scheiden deshalb ebenfalls als Grund für das hier diskutierte nichtideale

Wachstumsverhalten aus. Ein sicherer Beweis dafür, daß beschleunigtes Micellwachstum nicht durch elektrostatische Effekte hervorgerufen wird, wäre ein Wachstumssprung in einem nichtionischen Tensid/Wasser-System. Eine Untersuchung strukturähnlicher Aminoxide wäre deshalb auch im Zusammenhang mit den beobachten Abweichungen vom idealen Wachstumsverhalten hilfreich gewesen.

Im Rahmen des thermodynamischen Wachstumsmodells aus Abschnitt 4.1.2 läßt sich das Micellwachstum prinzipiell durch die Zahl der verfügbaren Micellfreiheitsgrade beeinflussen. So ergibt sich die Steigung von 1/7 im idealen Wachstumsbereich nur dann, wenn die Translations- und Rotationsbewegung der Micellen in das thermodynamische Wachstumsmodell miteinbezogen wird [18, 19]. Ändert man die Zahl der verfügbaren Freiheitsgrade, z.B. durch Einfrieren der beiden Rotationen um die C_2-Achse der Micellen, so hat dies unmittelbar Auswirkung auf die Steigung und den y-Achsenabschnitt der Wachstumsgeraden. Im genannten Fall erhöht sich die Steigung der Wachstumsgeraden von 1/7 auf 1/4. Allgemein gilt, je kleiner die Zahl an Freiheitsgraden umso kleiner ist der Exponent von s in Gl. (4.19) und umso größer sind die Geradensteigung und der Achsenabschnitt in Gl. (4.26).

Aus Tabelle 4.3 geht hervor, daß beschleunigtes Micellwachstum bei einem mittleren Länge/Breite-Verhältnis der Micellen von etwa 2.1–2.3:1 auftritt. Aufgrund dieser Beobachtung könnte man vermuten, daß ab einer gewissen Aggregatlänge die Flexibilität der sphärozylindrischen Micellen bei der Ableitung des Wachstumsgesetzes mitberücksichtigt werden muß. Bei längeren Aggregaten mögliche transversale Schwingungen stellen zusätzliche Freiheitsgrade dar und könnten daher das Micellwachstum beeinflussen. Eine durch mehr verfügbare Freiheitsgrade bedingte Wachstumsbeschleunigung würde aber dem im obigen Abschnitt beschriebenen Trend, wonach beschleunigtes Micellwachstum bei abnehmender Zahl an Freiheitsgraden auftritt, widersprechen.

Eine andere denkbare Ursache für Wachstumsbeschleunigung wäre eine bei steigender Micelldichte einsetzende Rotationsbehinderung zwischen den Stäbchenmicellen. Eine zunehmende Rotationsbehinderung ist gleichbedeutend mit einer sukzessiven Verringerung der verfügbaren Micellfreiheitsgrade. In der nematischen Phase sollten die beiden Rotationen um die C_2-Achse der Micellen nahezu unmöglich sein. Die Geradensteigung und der y-Achsenabschnitt sollten daher ab dem Bereich einsetzender Rotationsbehinderung bis zum Phasenübergang isotrop-nematisch größer werden und innerhalb der nematischen Phase konstant bleiben.

Tatsächlich findet man im CTAB/Wasser-System für den flachern Kurvenendteil eine Steigung von etwa 1/4, was dem theoretischen Erwartungswert

für die nematische Phase entspricht. Unerwarteterweise tritt diese Steigung aber bereits 4 Massenprozent vor dem Übergang in die nematischen Phase auf. Eine weitere Unstimmigkeit besteht darin, daß eine entsprechende Verlangsamung des Micellwachstums vor dem Übergang in die nematische bzw. hexagonale Phase in den Systemen TTAB/- und DTAB/Wasser nicht beobachtet wird. Des weiteren bleibt die Frage offen, warum eine Rotationsbehinderung in den verschiedenen Systemen bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen auftritt.

Die Deutung der Wachstumsbeschleunigung mittels einer Rotationsbehinderung ist auch aus einem weiteren Grund problematisch. Für den y-Achsenabschnitt a einer idealen Wachstumsgeraden gilt allgemein (vergl. Gl. (4.26)):

$$a = \ln(n+2) + \frac{1}{n+2} \ln c. \tag{4.27}$$

n: Exponent von s in Gl. (4.19)
c: $(N_{ges} e^{\delta})/(720CV)$ (vergl. Gl. (4.26))

Mit $n = 5$ und $a = 5.767$ erhält man für die Konstante c im CTAB/Wasser-System den Wert $4.1334 \cdot 10^{11}$. Da der Gegenionenbindungsgrad und die Verteilung der freien Gegenionen gemäß den Ausführungen in Abschnitt 4.1.6 weitgehend unabhängig von der Tensidkonzentration sind, sollte sich der Wert von c im konzentrierten Bereich nicht ändern. Bei bekanntem c kann mit Hilfe von Gl. (4.27) der y-Achsenabschnitt im Bereich der nematischen Phase berechnet werden, wenn n (entsprechend 2 Rotationsfreiheitsgraden weniger) gleich 2 gesetzt wird (vergl. Gl. (4.12, 4.13 und 4.14)). Die Rechnung liefert für den y-Achsenabschnitt im konzentrierten Bereich einen Wert, der mit 8.1 wesentlich höher ist als der sich aus der Meßkurve ergebende Wert von 5.767. Die obigen Überlegungen zeigen somit deutlich, daß die Deutung der Wachstumsbeschleunigung auf der Grundlage einer „reinen“ Rotationsbehinderung offenbar nicht zulässig ist.

Der thermodynamisch korrekte, aber auch wesentlich schwierigere Weg, den Einfluß von Interaggregatwechselwirkungen auf das Micellwachstum mit zu berücksichtigen, besteht darin, diese über den Wechselwirkungsparameter ϕ_s in Gl. (4.3) bzw. (4.9) in das thermodynamische Wachstumsmodell einzubeziehen. In einer ideal verdünnten Lösung enthält ϕ_s nur die Wechselwirkungsenergie zwischen den Micellen und den Wassermolekülen; die Interaggregatwechselwirkungen werden vernachlässigt (vergl. Gl. (C.6) und (C.7) in Anhang C.1). Um den Einfluß von Interaggregatwechselwirkungen auf das Micellwachtum zu erfassen, müßte die genaue Konzentrations- und Aggregationszahlabhängigkeit von ϕ_s bekannt sein.

Bislang sind nur theoretische Ansätze bekannt, die lediglich abstoßende Wechselwirkungen („hard core"-Wechselwirkungen bzw. Ausschlußvolumina) zwischen den Micellen berücksichtigen [79]. Aus den entsprechenden Berechnungen geht hervor, daß abstoßende Interaggregatwechselwirkungen einen beschleunigenden Effekt auf Micellwachstum haben sollten. Die eigenen experimentelle Befunde lassen sich mit dieser Vorstellung jedoch nicht im einzelnen erklären. So wachsen im System CTAC/Wasser die Micellen fast über den gesamten isotropen Konzentrationsbereich ideal (Abbildung 4.3 S. 68), obgleich grade in diesem System aufgrund des relativ geringen Gegenionenbindungsgrades mit den stärksten abstoßenden Wechselwirkungen zu rechnen ist. Demgegenüber wird im System CTAB/Wasser, welches einen höheren Gegenionenbindungsgrad besitzt, bereits bei 10.6 Massenprozent an Tensid eine Wachstumsbeschleunigung beobachtet.

Ein abschließende Antwort auf die Frage nach der Ursache für die beobachtete Wachstumsbeschleunigung läßt sich somit zum jetzigen Zeitpunkt nicht geben. Theoretische Ansätze, die in konzentrierten Tensidlösungen zu erwartende Interaggregatwechselwirkungen allein durch Ausschlußvolumina berücksichtigen, sind aber offenbar zu einfach, um Micellwachstum korrekt zu beschreiben.

4.1.8 Micellwachstum im System CTATS

Die Wachstumskurve des System CTATS/Wasser ist zusammen mit der des CTAB/Wasser-Systems in Abbildung 4.4 auf S. 76 dargestellt. Wie aus Abbildung 4.4 ersichtlich, steigt die mittlere Aggregationszahl im CTATS/Wasser-System schon im Bereich einer relativ geringen Tensidkonzentration sehr stark an. Bereits bei 2 Massenprozent ($X_{ges} = 0.8061 \cdot 10^{-3}$) erreichen die CTATS-Micellen ihre maximale Aggregationszahl von 235 und sind damit annähernd doppelt so groß wie die des CTAB bei gleicher Tensidkonzentration und nur etwa 17% kleiner als CTAB-Micellen im Bereich der nematischen Phase. Nach Erreichen des Maximalwertes sinkt die mittlere Aggregationszahl im weiteren Verlauf der Kurve leicht ab.

Ein Grund für das rasante Micellwachstum in den verdünnten CTATS-Lösungen ist sicherlich die extrem starke Bindung der organischen Gegenionen an die Micelloberfläche. Durch die Hydrophobie des Toluylrestes ergibt sich für die Toluolsulfonatanionen, neben der elektrostatischen Energieabsenkung, eine zusätzliche Absenkung der Freien Enthalpie durch die Solubilisierung des Toluylrestes unterhalb des Kopfgruppenbereiches der Micellen. Daraus resultiert ein sehr hoher Gegenionenbindungsgrad und somit eine große Standardpotentialdifferenz $\Delta\mu^{\circ,int}$. Der Gegenionenbindungsgrad selbst ist, wie aus der konstanten mittleren Pyren-Lebensdauer hervorgeht,

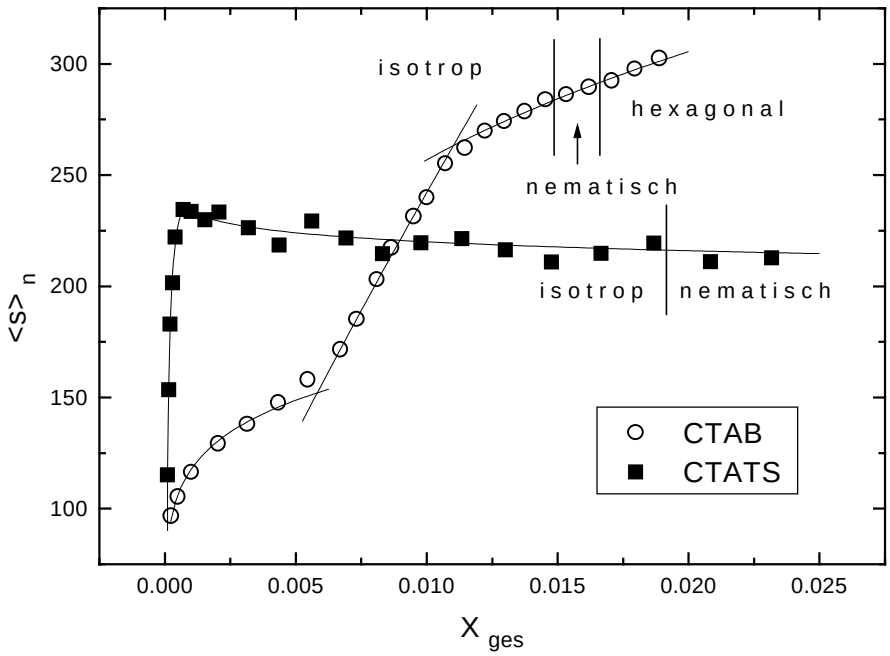

Abbildung 4.4: Abhängigkeit der mittleren Aggregationszahl $\langle s \rangle_n$ vom Tensidmolenbruch X_{ges} in den Systemen CTATS- und CTAB/Wasser.

im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich unverändert. Die durch das Quenching der Toluolsulfonatanionen verkürzte mittlere Pyren-Lebensdauer beträgt bei 0.25 Massenprozent 143.2 ns und bei 37.5 Massenprozent 145.1 ns.

Im gleichen Konzentrationsbereich, in dem auch die maximale Aggregationszahl von 235 erreicht wird (2 Massenprozent), zeigen die CTATS-Lösungen viskoelastische Eigenschaften. Die Viskoelastizität von Tensidlösungen wurde vielfach auf die Bildung sehr langer Zylindermicellen und eine aus der Verschlaufung der langen Zylindermicellen resultierende dreidimensionale Netzwerkstruktur zurückgeführt [23, 24]. So wurden im viskoelastischen System C_{16}-Pyridinium-Salicylat/Wasser mittels Neutronenstreuung mittlere Micellängen von etwa 500 Å gefunden [24]. Dieser Wert ist ungefähr dreimal größer als die mit der Fluoreszenz-Quenching-Methode im System CTATS/Wasser bestimmte mittlere Micellänge.

Die Ergebnisse der Neutronenstreuexperimente können sowohl durch das Vorhandensein langer Zylindermicellen als auch durch die Existenz von aus kleinen Micellen aufgebauten Micellketten gedeutet werden. Dagegen las-

sen sich die mit der Fluoreszenz-Quenching-Methode gemessenen mittleren Quencherzahlen pro Micelle nur mit der Existenz relativ kleiner Aggregate vereinbaren[3]. Die mit Hilfe des Fluoreszenz-Quenching im System TATS/Wasser gemessenen relativ kleinen Aggregationszahlen legen daher die Vermutung nahe, daß nicht lange Zylindermicellen, sondern aus kleinen Micellen bestehende Micellketten eine Netzwerkstruktur ausbilden und die mit der Neutronenstreu-Methode gemessene Micellänge von 500 Å wahrscheinlich der mittleren Maschenlänge dieser Netzwerkstruktur entspricht.

Die Entstehung von Micellketten setzt relativ starke anziehende Wechselwirkungen (Dispersionswechselwirkungen) zwischen den Micellen voraus. Diese erklären sich aus dem hohen Bindungsgrad der organischen Gegenionen. Die mit dem hohen Bindungsgrad einhergehende niedrige Flächenladungsdichte der CTATS-Micellen ermöglicht nur eine relativ schwache elektrostatische Abstoßung zwischen den Aggregaten. Aus dem Zusammenwirken der schwachen elektrostatischen Abstoßungskräfte und der anziehenden Dispersionskräfte resultieren gemäß der DLVO-Theorie lokale Minima der potentiellen Energie zwischen den einzelnen Micellen [82] (S. 187). Eine alternative Erklärungsmöglichkeit für die Bildung von Micellketten ist eine Verknüpfung der Micellen über Gegenionen-Brücken. Dieser Verknüpfungsmechanismus wurde erstmals für das System CTAB/Na-Salicylat/Wasser vorgeschlagen [83, 84]. Gegenionen-Brücken zwischen Micellen können nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, sie sind aber für die Existenz viskoelastischer Eigenschaften nicht zwingend erforderlich, da auch bei wässrigen C_{16}-N,N-Dimethyl-N-oxid-Lösungen viskoelastisches Verhalten beobachtet wurde.

Der Zusammenhang zwischen dem Gegenionenbindungsgrad und der Stärke der anziehenden Interaggregatwechselwirkungen wird durch die Viskositäten der untersuchten Tensid/Wasser-Lösungen bestätigt. Die niedrigsten Viskositäten weisen die CTAC- und CDAPS-Lösungen auf. Eine wesentlich höhere Viskosität wird bei den CTAB-Lösungen beobachtet. Die höchste Viskosität tritt bei den CTATS- und Aminoxid-Lösungen auf. Die Viskositätsreihenfolge CTAC, CTAB und CTATS ist unmittelbar verständlich, da auch der Gegnionenbindungsgrad in dieser Reihenfolge zunimmt. In den nichtionischen Aminoxid-Lösungen existieren keine elektrostatischen Abstoßungskräfte, so daß auch deren hohe Viskosität nicht verwunderlich ist. Der starke Viskositätsunterschied zwischen den CDAPS- und den Aminoxid-Lösungen ist auf den ersten Blick überraschend, doch muß man bedenken, daß die Betain-Kopfgruppen der CDAPS-Moleküle ein wesentlich größeres Dipolmo-

[3] Eine weitergehende Begründung soll in Abschnitt 4.1.10 zu elektrolythaltigen CTAB- und CTAC-Lösungen erfolgen.

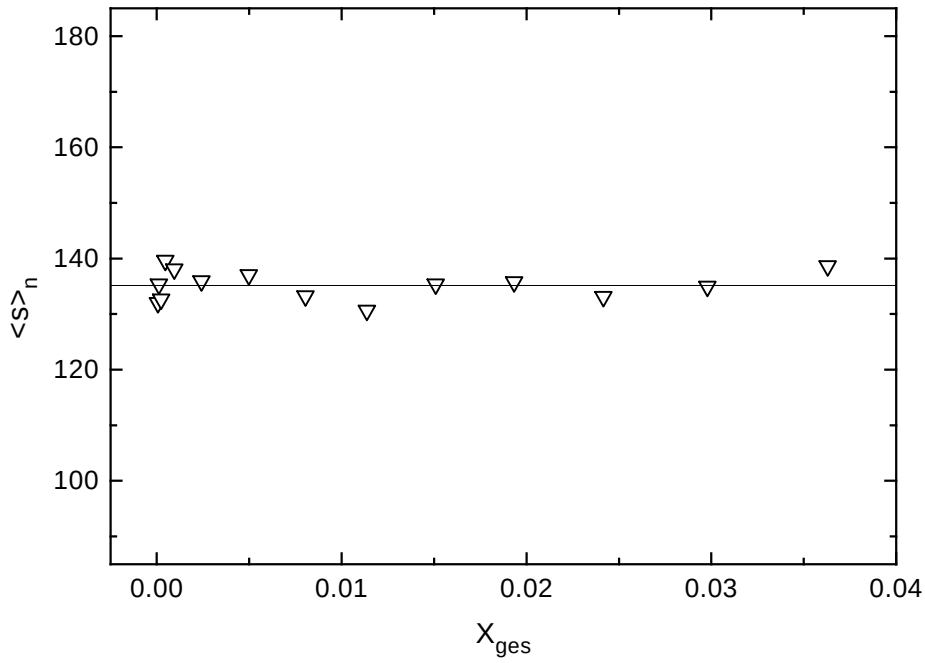

Abbildung 4.5: Abhängigkeit der mittleren Aggregationszahl $\langle s \rangle_n$ vom Tensidmolenbruch X_{ges} im System CDAPS/Wasser.

ment besitzen als die $N^{\oplus}O^{\ominus}$-Gruppen der Aminoxid-Moleküle.

4.1.9 Micellwachstum im System CDAPS

Das zwitterionische Tensid CDAPS wurde als „Ersatztensid“ für die ursprünglich eingeplanten Aminoxide ausgewählt. Leider liefern die in diesem System gemessenen Aggregationszahlen keine Antwort auf die Frage, ob elektrostatische Effekte als Ursache für beschleunigtes Micellwachstum ausgeschlossen werden können. Die **Aggregationszahl** im System CDAPS/Wasser ist nämlich, wie aus Abbildung 4.5 hervorgeht, über den gesamten isotropen Konzentrationsbereich **annähernd konstant** ($\approx$ 140 Monomere pro Micelle). Die bei etwa 47 Massenprozent an Tensid auftretende hexagonale Phase zeigt eindeutig, daß die micellaren Lösungen des CDAPS neben Kugelmicellen auch anisometrische Aggregate enthalten müssen; angesichts dessen ist es sehr überraschend, daß die CDAPS-Micellen keinerlei Wachstumsbestreben zeigen.

Ein möglicher Grund für das unerwartete Verhalten der CDAPS-Micellen könnte der, im Vergleich zur Trimethylammonium-Kopfgruppe, größe-

re sterische Anspruch der Propansulfonat-Kopfgruppe sein. Wie empfindlich C_{16}-Trimethylammonium-Micellen auf eine Änderung der sterischen Verhältnisse im Kopfgruppenbereich reagieren, zeigt sich deutlich beim Austausch von Salicylat-Gegenionen durch chirale, sterisch anspruchsvollere Mandelat-Gegenionen [65]. Während das C_{16}-Salicylat/Wasser-System neben einer hexagonalen Phase auch eine ausgedehnte nematische Phase (14 Massenprozent breit) aufweist [42], wird im C_{16}-Mandelat/Wasser-System nur eine hexagonale Phase beobachtet [65]. Daß ein Ausbleiben der nematischen Phase mit einer abnehmenden Aggregationszahl einhergeht, konnte an den untersuchten CTAB/CTAC-Mischsystemen nachgwiesen werden (siehe Abschnitt 4.3.2).

4.1.10 Micellwachstum bei Elektrolytzusatz

Die Aggregationszahlen im System CTAB/NaBr und CTAC/NaCl sind als Funktion des Elektrolytmolenbruches X_{el} in Abbildung 4.6 auf S. 80 dargestellt. Im System CTAC/NaCl führt der Zusatz von NaCl nur zu einem relativ schwachen Wachstumseffekt. Die Aggregationszahl erhöht sich von 85 auf 135, also um den Faktor 1.6. Ein stärkerer Wachstumseffekt zeigt sich im System CTAB/NaBr. Hier steigt die Aggregationszahl von 120 auf etwa 300, d.h. um einen Faktor von 2.5. In beiden Systemen wird das Micellwachstum mit steigender Elektrolytkonzentration schwächer.

Der Wachstumseffekt im System CTAC/NaCl läßt sich allein mit Hilfe des bereits in Abschnitt 4.1.4 erwähnten elektrostatischen Beitrag $\Delta\mu_{el}^{\circ,int}$ zur Standardpotentialdifferenz $\Delta\mu^{\circ,int}$ erklären. Der zugesetzte Elektrolyt verteilt sich im gesamten freien Volumen zwischen den Micellen und wird deshalb auch bei sich nicht überlappenden Gegenionenatmosphären die Dichte der nicht gebundenen Gegenionen in Micellnähe beeinflussen. Die Flächendichte der gebundenen Gegenionen ändert sich hingegen nicht; dies folgt indirekt aus der weitgehend von der Elektrolytkonzentration unabhängigen Pyren-Lebensdauer in den CTAB/NaBr/Wasser Systemen (109.4 ns in 2%-iger CTAB/Wasser-Lösung ohne NaBr und 103.1 ns bei etwa neunfacher Bromid-Konzentration). Aus Berechnungen von Wennerström et al. geht hervor, daß das Oberflächenpotential Φ der Micellen bei konstanter Flächenladungsdichte mit dem Logarithmus der Elektrolytkonzentration annähernd linear abfällt [85]. Genau wie im elektrolytfreien Fall, ist die Differenz $(\Phi_k - \Phi_z)$ negativ und der Betrag $|\Phi_k - \Phi_z|$ nimmt mit steigender Elektrolytkonzentration ab. Die Standardpotentialdifferenz $\Delta\mu^{\circ,int}$ wird deshalb mit steigender Elektrolytkonzentration zunehmen. Bezogen auf Gl. (4.25) bedeutet dies, daß δ mit steigender Elektrolytkonzentration größer wird. Da $|\Phi_k - \Phi_z|$ abnimmmt, wenn die Elektrolytkonzentration erhöht wird, kann δ den maximal möglichen Wert für eine neutrale Micelle nicht überschreiten und die Wachstumskurve

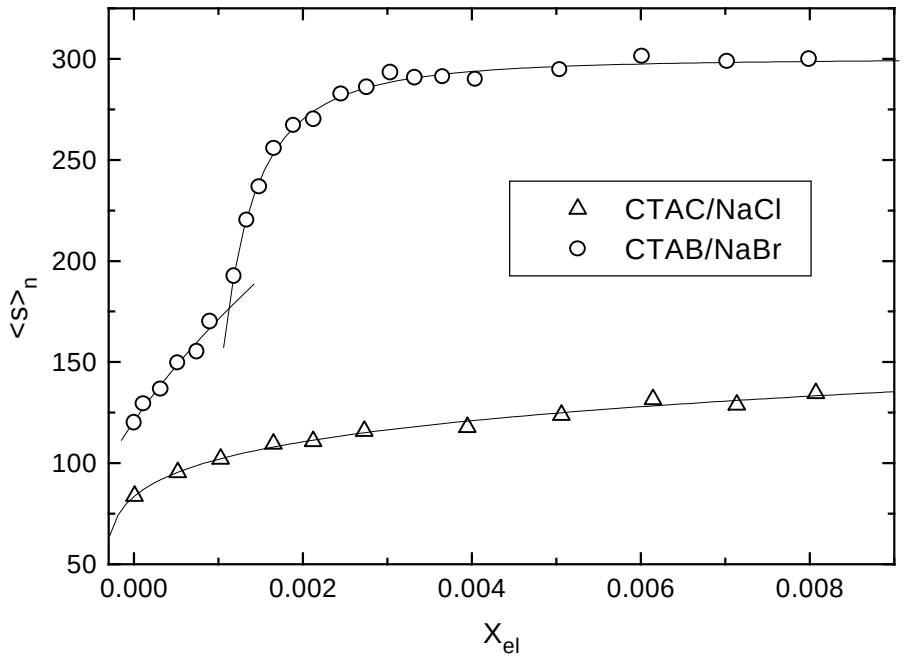

Abbildung 4.6: Abhängigkeit der mittleren Aggregationszahl $\langle s \rangle_n$ vom Elektrolytmolenbruch X_{el} in den Systemen CTAB/- und CTAC/Wasser.

flacht bei höheren Elektrolytkonzentrationen ab.

An der Wachstumskurve des CTAB/NaBr/Wasser-Systems fällt ein leichter Knick auf bei einem Elektrolytmolenbruch von 0.001 und einer Aggregationszahl von etwa 175. Dieser Kurvenknick ist ein Hinweis darauf, daß die Kurvenform durch eine Überlagerung zweier Effekte zustande kommt. Im Bereich niedriger NaBr-Konzentration wird das Micellwachstum allein durch den oben beschriebenen elektrostatischen Effekt hervorgerufen. Ab einem Elektrolytmolenbruch von 0.001 bzw. einer mittleren Aggregationszahl von 175 tritt eine Wachstumsbeschleunigung durch einen weiteren Effekt auf. Möglicherweise steht die beobachtete Wachstumsbeschleunigung im Zusammenhang mit einer Zusammenlagerung der Stäbchenmicellen zu Micellketten.

Im System CTAB/NaBr/Wasser wurden Aggregationszahlen auch mittels statischer Lichtstreuung bestimmt [86]. Dabei wurden bei einer Tensidkonzentration von 0.5 Massenprozent und einer Elektrolytkonzentration von 0.5 mol/l, was etwa der höchsten zugesetzten Elektrolytmenge bei den eigenen Messungen entspricht, wesentlich größere Aggregationszahlen als mit der Fluoreszenz-Quenching-Methode gefunden. Die mit der Lichtstreumethode

gemessene Aggregationszahl betrug etwa 10000 Monomere pro Micelle, entsprechend einer Zylinderlänge von 5500 Å bzw. einem Länge/Breite-Verhältnis von 130:1.

Zusätzlich zu den Lichtstreuexperimenten wurden für zwei unterschiedliche Tensidkonzentrationen elektronenmikroskopische Aufnahmen der sogenannten „wormlike micelles" angefertigt. In einem Fall betrug die CTAB-Konzentration 0.05 Massenprozent, im andern Fall war sie höher und lag bei 0.5 Massenprozent; die Elektrolytkonzentration betrug in beiden Fällen 0.5 mol/l. Beim Vergleich der beiden Aufnahmen ist eine deutliche Vergröberung der fadenartigen Gebilde bei der höheren CTAB-Konzentration erkennbar. Der neben den Aufnahmen abgebildete Maßstab läßt eine Abschätzung der Fadendicke zu. In der höher konzentrierten Probe lägen demnach Zylindermicellen mit einer Dicke von annähernd 100 Å vor. Dieser Wert ist mehr als doppelt so groß, wie die aus Röntgenstreuexperimenten in der hexagonalen Phase des CTAB bestimmte Zylinderdicke von 43.4 Å [42].

Die Lichtstreuergebnisse können, genau wie die in Abschnitt 4.1.8 diskutierten Resultate von Neutronenstreuexperimenten, sowohl durch das Vorhandensein langer Zylindermicellen als auch durch die Existenz von aus kleinen Micellen aufgebauten Micellketten interpretiert werden. Hingegen lassen sich die mit der Fluoreszenz-Quenching-Methode gemessenen mittleren Quencherzahlen pro Micelle aus folgendem Grund nur mit der Existenz relativ kleiner Aggregate vereinbaren: Gemäß dem Modell von Van der Auweraer et al. werden beim Fluoreszenz-Quenching ab einer bestimmten Zylinderlänge Abklingkurven erhalten, die sich praktisch nicht mehr von einander unterscheiden, d.h. ab einer bestimmten Zylinderlänge wird eine annähernd konstante mittlere Quencherzahl pro Micelle bzw. Aggregationszahl gemessen [44, 45] (vergl. Abschnitt 3.3.1). Für die maximal meßbare Zylinderlänge geben Van der Auweraer et al. einen Wert von 500 Å an, was einer Aggregationszahl von etwa 850 Monomeren pro Micelle entspricht (vergl. Anhang D.1 und D.2). Die im System CTAB/NaBr/Wasser[4] gemessenene maximale Aggregationszahl liegt mit 300 Monomeren pro Micelle (Zylinderlänge $\approx$ 200 Å) weit unterhalb des „Plateauwertes" von 850. Die Zuverlässigkeit der Fluoreszenz-Quenching-Methode im Aggregationszahlbereich von 300 Monomeren pro Micelle konnte, wie bereits in Abschnitt 3.3.3 erläutert, durch Simulationsversuche nachgewiesen werden. Gegen einen Plateauwertes von 300 Monomeren pro Micelle spricht auch die Tatsache, daß im System CTAC/$NaClO_3$/Wasser mit der Fluoreszenz-Quenching-Methode höhere Aggregationzahlen als 300 gemessen werden konnten [73]. Die in die-

[4]Im System CTATS/Wasser wurde eine maximale Aggregationszahl von 235 (Zylinderlänge $\approx$ 150 Å) gemessen.

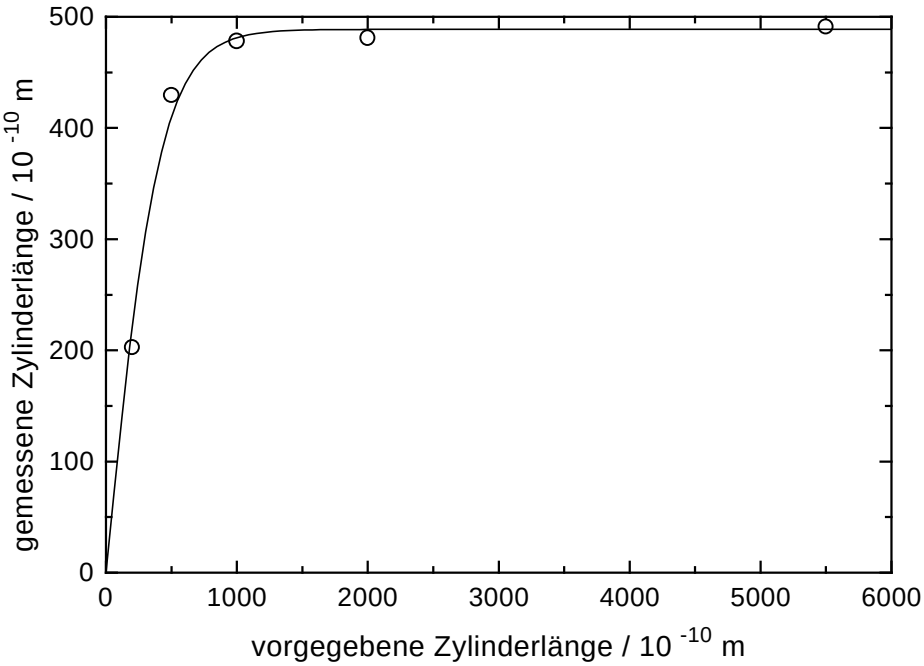

Abbildung 4.7: Zusammenhang zwischen gemessener und bei der Abklingkurvensimulation vorgegebener Aggregationzahl (zur Abklingkurvensimulation siehe Anhang A.2).

sem System mit dem Fluorophor/Quencher-Paar Pyren/Benzophenon bestimmte maximale Aggregationszahl betrug 855.

Die von Van der Auweraer et al. genannte maximal meßbare Zylinderlänge von 500 Å wurde unter Zugrundelegung eines Diffusionskoeffizienten von 50 $Å^2$ ns^{-1} erhalten [45]. Aus eigenen Meßdaten wurde für CTA-Micellen und das Fluorophor/Quencher-Paar Pyren/CPYC ein Diffusionskoeffizient von knapp 80 $Å^2$ ns^{-1} berechnet. Unter Verwendung dieses Wertes simulierte Abklingkurven liefern für die maximal meßbare Zylinderlänge ebenfalls 500 Å (siehe Abbildung 4.7). Für das Fluorophor/Quencher-Paar Pyren/Benzophenon konnte aus den entsprechenden Literaturdaten ein Diffusionskoeffizient von 130 $Å^2$ ns^{-1} abgeschätzt werden [73]. Mit $D = 130$ $Å^2$ ns^{-1} simulierte Abklingkurven liefern eine maximal meßbare Zylinderlänge, die mit 570 Å nur wenig größer ist als die mit den beiden oben gennanten Diffusionskoeffizienten erhaltene Zylinderlänge. Die genaue Vorgehensweise bei der Abschätzung der Diffusionskoeffizienten und der Simulation der Abklingkurven ist in Anhang A.2 beschrieben.

Die Fluoreszenz-Quenching-Ergebnisse lassen somit vermuten, daß die besagten Riesenmicellen mit großer Wahrscheinlichkeit durch Zusammenlagerung kleinerer Stäbchenmicellen entstehen. Eine solche Zusammenlagerung ist möglich, weil die Dichte der nicht gebundenen Gegenionen in Micellnähe durch den hohen Elektrolytgehalt stark erhöht ist und dadurch die elektrostatische Abstoßung zwischen den CTAB-Micellen herabgesetzt wird. Eine Micellkettenbildung konnte im Fall von CTAC-Micellen bisweilen nicht beobachtet werden. Die elektrostatische Abstoßung zwischen CTAC-Micellen kann durch NaCl-Zusatz offenbar nicht im gleichen Maße wie bei CTAB-Micellen abgesenkt werden. Der relativ schwache NaCl-Effekt ist auf den im Vergleich zu Bromidionen geringeren Bindungsgrad der Chloridionen zurückzuführen.

4.2 Micellwachstum in der nematischen und der hexagonalen Phase

Die letzten drei Meßpunkte der CTAB-Wachstumskurve (Abbildung 4.3 auf S. 68) liegen in der hexagonalen Phase, die beiden Meßpunkte davor in der nematischen Phase. Für die Micellen in der hexagonalen Phase liefert die Fluoreszenz-Quenching-Methode ein mittleres Länge/Breite-Verhältnis von etwa 4:1. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der weit verbreiteten Auffassung, die hexagonale Phase sei aus sehr langen Zylindermicellen aufgebaut [15, 16, 17]. Auf die Dominanz relativ kleiner Micellen in der hexagonalen Phase ist auch im System Na-Dodecylsulfat/Wasser durch Röntgenstreuexperimente erstmals hingewiesen worden [27].

In der Literatur wird eine „Kopplung“ zwischen der Orientierung und dem Wachstum von Zylindermicellen diskutiert [26, 25]. Demnach sollte am Phasenübergang isotrop-nematisch ein Sprung in der mittleren Aggregationszahl auftreten, da der mit der Orientierung der Micellen verbundene Entropieverlust für wenige große Micellen geringer ist als für viele kleine Micellen. Für das Verhältnis zwischen der Aggregationszahl in der nematischen und der isotropen Phase wird für den Fall monodisperser Micellen ein Wert von etwa 1.5 geschätzt. Ein wesentlich schwächerer Effekt wäre für polydisperse Micellen zu erwarten; die Aggregationszahl soll sich hier um nur etwa 10% erhöhen [87]. Bei steigender Tensidkonzentration wird ein explosionsartiges Wachstum der Zylindermicellen in der nematischen Phase und daraus resultierend ein Übergang in die hexagonale Phase vorhergesagt [26, 25].

Sowohl am Übergang von der isotropen zur nematischen Phase als auch am Übergang von der nematischen zur hexagonalen Phase wurde ein konti-

nuierlicher Verlauf der mittleren Aggregationszahl gefunden. Das gleiche Ergebnis liefern auch die Messungen in den CTAB/CTAC-Mischsystemen. Der gefundene kontinuierliche Verlauf der mittleren Aggregationszahl im Bereich der nematischen und der hexagonalen Phase, aber vor allem das Vorliegen endlich großer Aggregate in der hexagonalen Phase geben Anlaß zu Zweifeln an der physikalischen Realität der Orientierung/Wachstum-Kopplung.

Die mittleren Aggregationszahlen $\langle s \rangle_n$ am Phasenübergang isotrop-flüssigkristallin sowie die daraus berechneten mittleren Länge/Breite-Verhältnisse $\bar{L}/D$ der Zylindermicellen sind für die Zweikomponentensysteme in Tabelle 4.4 und für die CTAB/CTAC-Mischsysteme in Tabelle 4.5 auf S. 85 zusammengefaßt. Die berechneten mittleren Länge/Breite-Verhältnisse liegen zwischen 2.2 und 4.3, so daß die Formanisotropie der Zylindermicellen in der nematischen bzw. hexagonalen Phase nur verhältnismäßig gering ist.

Substanz	$\langle s \rangle_n$	$\bar{L}/D$	$\rho/10^{24}$ m^{-3}	$\bar{L}^2 \rho D$
DTAB	112 ± 5	3.0 ± 0.6	8.43	3.0 ± 1.1
TTAB	238 ± 15	4.3 ± 0.7	2.87	3.2 ± 0.7
CTAB	283 ± 20	4.0 ± 0.6	1.35	1.7 ± 0.4
CTAC	145 ± 5	2.2 ± 0.2	4.89	1.9 ± 0.4
CTATS	214 ± 10	3.1 ± 0.4	2.17	1.7 ± 0.4

Tabelle 4.4: Micelldaten am Phasenübergang isotrop-flüssigkristallin bei 30°C für die untersuchten binären Systeme (zur Berechnung der Länge/Breite-Verhältnisse L/D und der Micelldichten ρ siehe Anhang D).

Eine ähnlich schwache Formanisotropie von Zylindermicellen in der nematischen Phase wurde auch in den beiden Systemen Na-Dodecylsulfat/Dekanol/Wasser und K-Laurat/Dekanol/Wasser mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten gefunden (etwa 2:1) [88]. NMR-spektroskopische Untersuchungen liefern im System Na-Dodecylsulfat/Dekanol/Wasser mit 3–4:1 etwas größere Länge/Breite-Verhältnisse als die Neutronenstreuung [89]. Das Fluoreszenz-Quenching ergänzt somit als unabhängige Methode die Resultate anderer Methoden, wonach für das Auftreten einer nematischen bzw. hexagonalen Ordnung in micellaren Lösungen bereits eine relativ geringe Formanisotropie der Zylindermicellen ausreichend ist.

CTAC-*Anteil* (*Molprozente*)	$\langle s \rangle_n$	$\bar{L}/D$	$\rho/10^{24}$ m^{-3}	$\bar{L}^2 \rho D$
0	283 ± 20	4.0 ± 0.6	1.35	1.7 ± 0.4
15	276 ± 20	3.9 ± 0.6	1.53	1.9 ± 0.4
25	268 ± 20	3.8 ± 0.6	1.70	2.0 ± 0.5
50	236 ± 15	3.4 ± 0.4	2.31	2.1 ± 0.4
75	184 ± 10	2.7 ± 0.4	3.46	2.1 ± 0.4
100	145 ± 5	2.2 ± 0.4	4.89	1.9 ± 0.4

Tabelle 4.5: Micelldaten am Phasenübergang isotrop-flüssigkristallin bei 30°C für die CTAB/CTAC-Mischsysteme (zur Berechnung der Länge/Breite-Verhältnisse L/D und der Micelldichten ρ siehe Anhang D).

4.3 Stabilität der nematischen Phase

4.3.1 Onsager-Theorie der nematischen Ordnung

Einen Erklärungsansatz für das Auftreten nematischer Phasen in micellaren Lösungen liefert die Onsager-Theorie [90, 91]. Obgleich ursprünglich für mono- und bidisperse Systeme entwickelt, läßt sich der Onsagersche Ansatz für polydisperse micellare Lösungen erweitern [87]. Die Onsager-Theorie beschränkt sich auf hard core-Wechselwirkungen (Ausschlußvolumina) zwischen starren Sphärozylindern. Mögliche anziehende Wechselwirkungen zwischen den Sphärozylindern werden nicht berücksichtigt.

Die Freie Energie einer Lösung starrer Sphärozylinder ergibt sich im Rahmen des Onsager-Modells als Summe dreier Terme [91]:

$$\begin{aligned} A &= N_S kT \ln(c_1 c_2 \rho_S) + N_S kT \int f(\Omega) \ln f(\Omega) d\Omega \\ &\quad + N_S kT \frac{\rho_S}{2} \int\int f(\Omega) f(\Omega') V_A(\Omega, \Omega') d\Omega d\Omega'. \end{aligned} \tag{4.28}$$

c_1: $\hbar^3/[kT I_x^{2/3}(2\pi I_z)^{1/3}]^{3/2}$
c_2: $h/(2\pi m_S kT)^{1/2}$
m_S: Masse eines Sphärozylinders
I_x, I_z: Trägheitsmomente um die Hauptträgheitsachsen eines Sphärozylinders
N_S: Sphärozylinderzahl
ρ_S: Sphärozylinderdichte
Ω: $\varphi \cos\theta$
φ, θ: Eulersche Winkel
$f(\Omega)$: Winkelverteilungsfunktion
$V_A(\Omega, \Omega')$: Ausschlußvolumen

Der erste Term in Gl. (4.28) entspricht dem idealen Translations- und Rotationsbeitrag zur Freien Energie des Systems, der zweite Term beinhaltet die Orientierungsentropie der Sphärozylinder und der dritte Term das Ausschlußvolumen. Der Orientierungsentropie-Term ist negativ, da die Winkelverteilungsfunktion $f(\Omega)$ kleiner 1 ist ($\ln f(\Omega) < 0$). Der Ausschlußvolumen-Term und der ideale Beitrag zur Freien Energie sind positiv.

Der Phasenübergang isotrop-nematisch ist unweigerlich mit einem Verlust an Orientierungsentropie verbunden, d.h. der Betrag des zweiten Terms wird kleiner und die Freie Energie nimmt zu. Der Ausschlußvolumen-Term nimmt durch eine annähernde Parallelorientierung der Stäbchen ab, d.h. die Freie Energie wird kleiner. Der ideale Beitrag zur Freien Energie ist für die Ausbildung einer nematischen Ordnung ohne Bedeutung, da er unabhängig von der Verteilungsfunktion $f(\Omega)$ ist.

In einer hinreichend verdünnten Lösung ist der zur Teilchendichte proportionale Ausschlußvolumen-Term relativ klein und die Freie Energie wird nur im Fall einer winkelunabhängigen Verteilungsfunktion $f(\Omega)$, also einer isotropen Lösung, minimal. Erhöht sich die Sphärozylinderdichte, so wird der Beitrag des Ausschlußvolumen-Terms größer und ab einer gewissen Sphärozylinderdichte kann der mit der Ausbildung einer nematischen Ordnung verbundene Verlust an Orientierungsentropie durch die Abnahme des Ausschlußvolumens sogar überkompensiert werden. Die Verringerung des Ausschlußvolumens ist der eigentliche Grund dafür, daß trotz einer kleiner werdenden Orientierungsentropie die nematische Phase die thermodynamisch stabilere sein kann.

Eine Lösung monodisperser starrer Sphärozylinder geht gemäß der Onsager-Theorie aus der isotropen in die nematische Phase über, wenn das Produkt $\rho L^2 D$ einen bestimmten kritischen Wert überschreitet [90, 91]. Ein analoger Zusammenhang wird auch für polydisperse Systeme gefunden, wobei L durch die mittlere Sphärozylinderlänge $\bar{L}$ zu ersetzen ist [87].

4.3.2 Stabilitätskriterien für die lyotrop nematische Ordnung

Der Wert des Onsagerschen Stabilitätsparameters $\rho \bar{L}^2 D$ am Phasenübergang von der isotropen zur nematischen bzw. hexagonalen Phase wurde für alle untersuchten Systeme (einschließlich der CTAB/CTAC-Mischsysteme) abgeschätzt. Dabei wurden für die C_{16}-Tenside Werte von etwa 2 gefunden; für das DTAB und TTAB ergaben sich etwas höhere Werte von etwa 3. (vergl. Tabelle 4.4 auf S. 84 und Tabelle 4.5 auf S. 85).

Zur Berechnung des Parameters $\rho \bar{L}^2 D$ werden s_{min}-Werte (Aggregations-

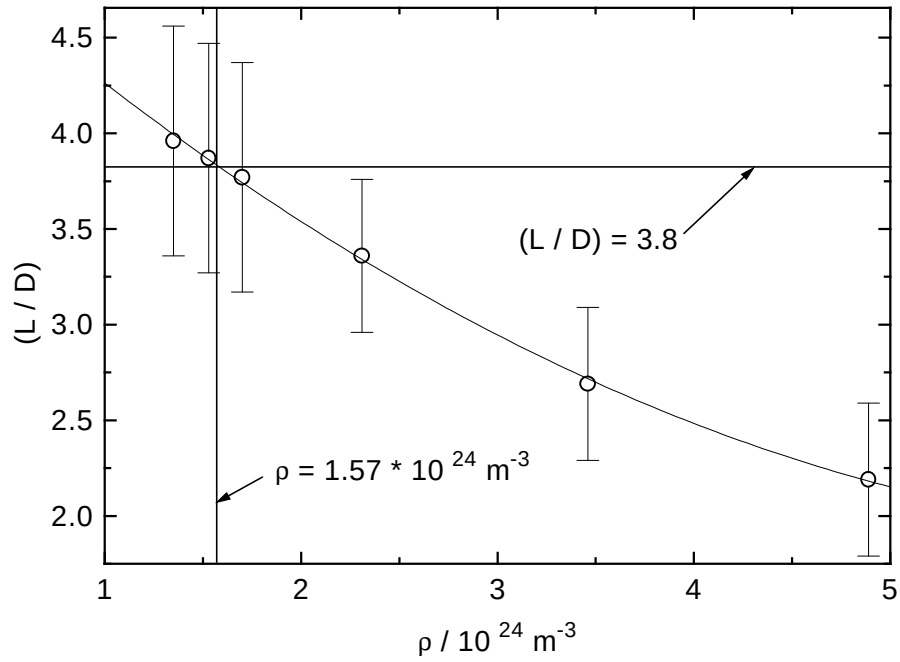

Abbildung 4.8: Abhängigkeit des Länge/Breite-Verhältnisses L/D von der Micelldichte ρ in den CTAB/CTAC-Mischsystemen.

zahlen von Kugelmicellen) benötigt, welche, wie in Anhang D erläutert, nur abgeschätzt werden können. Des weiteren sind auch die verwendeten mittleren Aggregationszahlen fehlerbehaftet. Die für $\rho\bar{L}^2D$ geschätzten Fehler[5] sind in Tabelle 4.4 auf S. 84 und Tabelle 4.5 auf S. 85 mitaufgeführt. Angesichts der bestehenden Unsicherheiten bei der Berechnung von $\rho\bar{L}^2D$ kann aus den $\rho\bar{L}^2D$-Werten in Tabelle 4.4 und 4.5 kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Betrag von $\rho\bar{L}^2D$ und dem Auftreten einer nematischen bzw. hexagonalen Phase abgeleitet werden.

Ein eindeutiger Trend ist hingegen für die Abhängigkeit des mittleren Länge/Breite-Verhältnisses $\bar{L}/D$ von der Micelldichte ρ in den CTAB/CTAC-Mischungen erkennbar; demnach nimmt das mittlere Länge/Breite-Verhältnis $\bar{L}/D$ mit steigender Micelldichte ρ kontinuierlich ab. Dieser Zusammenhang ist auch in Abbildung 4.8 dargestellt. Wie aus Tabelle 3.3 auf S. 18

[5]Bei der Fehlerabschätzung für $\bar{L}/D$ und $\rho\bar{L}^2D$ wurde für den Fehler in s_{min} ein Wert von $\pm$ 5 Tensidmonomeren verwendet. Dieser Wert ergibt sich, wenn für die Dicke der polaren Grenzschicht der Micellen ΔR (siehe Anhang D.2) eine Unsicherheit von $\pm$ 0.6 Å (halber Abstand zwischen zwei C-Atomen in einer Alkylkette) angenommen wird.

ersichtlich, tritt in den CTAB/CTAC-Mischsystemen bei 30°C ab einem CTAC-Gehalt von 19 Molprozent keine nematische Phase mehr auf. Bezogen auf Abbildung 4.8 (S. 87) bedeutet dies, daß oberhalb einer Micelldichte von $1.57 \cdot 10^{24}$ m^{-3} bzw. unterhalb eines mittleren Länge/Breite-Verhältnisses von 3.8 ± 0.6 nur die hexagonale Phase stabil ist. Auch wenn der $\bar{L}/D$-Wert von 3.8 mit einem Fehler von $\pm$ 0.6 behaftet ist, so läßt sich doch aus dem Verlauf der $\bar{L}/D$-Werte in Abbildung 4.8 (S. 87) der Schluß ziehen, daß für die Existenz einer nematischen Phase in den CTAB/CTAC-Mischsystemen ein bestimmtes Mindest-Länge/Breite-Verhältnis der Micellen erforderlich ist.

Genau wie die Onsager-Theorie selbst, berücksichtigt auch die von Gelbart und McMullen für polydisperse Systeme erweiterte Form der Onsager-Theorie nur den 2. Virialkoeffizienten (also nur Zweiteilchenwechselwirkungen) bei der Berechnung der Freien Energie einer micellaren Lösung [87]. In konzentrierten micellaren Lösungen sind aber auch Virialkoeffizienten höherer Ordnung (Mehrteilchenwechselwirkungen) relevant. Die Vernachlässigung von anziehenden Wechselwirkungen durch die Onsager-Theorie wurde bereits zu Beginn von Abschnitt 4.3.1 erwähnt. Angesichts dieser Vereinfachungen ist es erstaunlich, daß der „Onsager-Parameter" $\rho \bar{L}^2 D$ für die untersuchten Tensid/Wasser-Systeme einen annähernd konstanten Wert annimmt. Die gefundene Konstanz von $\rho \bar{L}^2 D$ bedarf deshalb in Zukunft einer genaueren theoretischen Begründung. Der von Gelbart und McMullen berechnete Wert für $\rho \bar{L}^2 D$ ist mit knapp 4 größer als der experimentell gefundenen Werte von 2 bzw. 3. Dies läßt vermuten, daß die Ausbildung einer nematischen bzw. hexagonalen Ordnung durch anziehende Wechselwirkungen zwischen den Stäbchenmicellen erleichtert wird.

Das Phasenverhalten monodisperser Sphärozylinder wurde in Computer-Simulationen unter Anwendung der Monte Carlo-Methode (siehe z.B. [39] S. 53) untersucht. Dabei wurde für „harte" Sphärozylinder, d.h. für Sphärozylinder ohne anziehende Wechselwirkungen, ab einem Länge-Breite-Verhältnis von 4.5:1 bei steigender Teilchendichte die Phasenreihenfolge isotrop, nematisch, smektisch, kristallin gefunden. Unterhalb des Länge/Breite-Verhältnisses von 4.5:1 treten nur eine isotrope und eine kristalline Phase auf [98]. Sphärozylinder, für die als Paarpotential ein Lennard-Jones-Potential, welches auch anziehende Wechselwirkungen berücksichtigt, verwendet wurde, zeigen schon ab einem Länge/Breite-Verhältnis von 3:1 flüssigkristalline Phasen. Die unter der Annahme eines Lennard-Jones-Potentials bei steigender Teilchendichte gefundene Phasenreihenfolge ist isotrop, nematisch, smektisch A, smektisch B, kristallin [99].

Das durch Simulationsversuche gefundene Phasenverhalten der monodispersen Sphärozylinder ist nicht in allen Einzelheiten mit dem Phasenverhalten der untersuchten polydispersen micellaren Lösungen vergleichbar. So

können polydisperse sphärozylindrische Micellen aufgrund der unterschiedlichen Micellängen keine Schichtstruktur ausbilden, wie sie in smektischen Phasen vorliegt. Auch stimmt der Aufbau der bei den Simulationen auftretenden kristallinen Phase nicht genau mit dem Aufbau der micellaren hexagonalen Phase überein. Die oben zitierten Simulationsversuche geben aber in zwei wesentlichen Punkten das Phasenverhalten der micellaren Lösungen richtig wieder:

- Das durch die Simulationsversuche für die nematische Phase gefundene Länge/Breite-Verhältnis der monodispersen Sphärozylinder (3–4.5:1) stimmt mit dem mittleren Länge/Breite-Verhältnis der sphärozylindrischen Micellen in der lyotrop nematischen Phase recht gut überein (vergl. Tabelle 4.4 auf S. 84 und 4.5 auf S. 85).

- Sowohl die Ergebnisse der Simulationsversuche als auch die Meßdaten aus den CTAB/CTAC-Mischsystemen belegen die Existenz eines minimalen Länge/Breite-Verhältnisses, unterhalb dessen keine nematische Phase mehr auftritt und nur noch eine höhergeordnete Phase beobachtet wird.

Im Zusammenhang mit dem Ausbleiben der nematischen Phase unterhalb eines bestimmten Länge/Breite-Verhältnisses stellt sich die Frage nach einer thermodynamischen Begründung für dieses Verhalten. Die für harte Sphärozylinder durchgeführten Simulationsversuche zeigen, daß die auftretende Mindestmicellänge allein mit Hilfe von hard core-Wechselwirkungen erklärbar sein sollte.

Die Untersuchung der CTAB/CTAC-Mischsysteme hat ergeben, daß eine Zunahme der Micelldichte am Übergang von der isotropen in eine geordneten Phase (nematisch oder hexagonal) mit einer abnehmenden Formanisotropie der sphärozylindrischen Micellen einhergeht (siehe Tabelle 4.5 auf S. 85). Allgemein werden im Fall einer hohen Teilchendichte in zunehmenden Maße auch Mehrteilchenwechselwirkungen zur Freien Energie eines Systems beitragen, d.h. Gl. (4.28) müßte für konzentrierte Lösungen durch Ausschlußvolumenterme höherer Ordnung ergänzt werden. Der Beitrag der Ausschlußvolumenterme zur Freie Energie eines Systems nimmt deshalb im konzentrierten Bereich mit steigender Teilchendichte wesentlich stärker zu als im verdünnten Bereich. Beim Übergang in die hexagonale Phase ist nun die Abnahme des Beitrages der Ausschlußvolumenterme derart groß, daß die im Vergleich zur nematischen Phase höher geordnete hexagonale Phase die thermodynamisch stabilere ist.

Wie bereits in Abschnitt 4.2 erwähnt, wurden in der hexagonalen Phase des CTAB/Wasser-Systems endlich langen Zylindermicellen nachgwiesen.

Der Übergang von der nematischen in die hexagonale Phase kann daher nicht auf ein explosionsartiges Wachstum der Zylindermicellen zurückgeführt werden. Viel wahrscheinlicher ist es, daß der Übergang von der nematischen in die hexagonale Phase, ähnlich wie das oben diskutierte Ausbleiben der nematischen Phase, durch einen bei wachsender Micelldichte zunehmenden Einfuß von Ausschlußvolumentermen höherer Ordnung hervorgerufen wird. Demgemäß sollten anziehende Wechselwirkungen zwischen Micellen die Zunahme der Freien Energie bei steigender Micelldichte abschwächen und die nematische Phase stabilisieren. Tatsächlich wurden bezüglich der Tensidkonzentration sehr breite lyotrop nematische Phasen in Tensid/Wasser-Systemen mit organischen Gegenionen beobachtet [42]. Organische Gegenionen besitzen hohe Gegenionebindungsgrade und ermöglichen deshalb relativ starke anziehende Wechselwirkungen zwischen den Micellen.

Der Zusatz von Elektrolyt zu micellaren Lösungen stabilisiert die nematische Phase auf zweierlei Art. Zum einen führt Elektrolytzusatz zu einem rasanteren Micellwachstum (siehe Abschnitt 4.1.10), was die erforderliche Mindestmicelldichte für die Ausbildung einer geordneten Phase verringert. Eine gringere Micelldichte ist aber gleichbedeutend mit einem geringeren Einfluß von Mehrteilchenwechselwirkungen. Zum anderen verringert Elektrolytzusatz die elektrostatische Abstoßung zwischen den Micellen und verlangsamt so die Zunahme der Freien Energie der micellaren Lösung.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Wachstum von Stäbchenmicellen und der Stabilität der lyotrop nematischen Phase in wässerigen Lösungen von Trimethylammonium-Tensiden. Im Zentrum des Interesses stand die Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Aggregationszahl im isotropen und flüssigkristallinen Konzentrationsbereich. Die Bestimmung der mittleren Aggregationszahlen erfolgte mit Hilfe der zeitaufgelösten Fluoreszenz-Quenching-Methode.

Im Vorfeld der geplanten Untersuchungen wurde die Eignung der Fluoreszenz-Quenching-Methode für die Ermittlung von Aggregationszahlen in konzentrierten Tensidlösungen eingehend geprüft. Hierzu wurde ein Simulationsprogramm entwickelt, welches bei einer vorgegebenen Aggregationszahlverteilung der Infelta-Kinetik [46] folgende Fluoreszenzabklingkurven errechnet. Für den prinzipiellen Gültigkeitsbereich der Infelta-Kinetik konnte auf der Basis eines von Van der Auweraer et al. entwickelten Modells zur Berechnung von Quenchgeschwindigkeitskonstanten in Zylindermicellen [44, 45] eine Aggregationszahl von 850 Monomeren pro Micelle geschätzt werden. Dieser Wert stellt zugleich die Obergrenze für die Anwendbarkeit der Fluoreszenz-Quenching-Methode dar.

Die zur Absicherung der Meßmethode durchgeführten Simulationsversuche, Rechnungen und Fluoreszenzmessungen lieferten im einzelnen folgende Ergebnisse:

- Aus der Auswertung simulierter Fluoreszenzabklingkurven geht hervor, daß mit der zeitaufgelösten Fluoreszenz-Quenching-Methode innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Infelta-Kinetik Aggregationszahlen bis mindestens 400 Monomere pro Micelle bestimmt werden können, wenn bei der Parameteranpassung für die Fluoreszenzabklingkurven die mittlere Fluorophor-Lebensdauer als Konstante vorgegeben wird. Die

Auswertung gemessener Fluoreszenzabklingkurven zeigt, daß in den untersuchten konzentrierten Tensidlösungen ein Quencheraustausch zwischen den Micellen nicht stattfindet. **Die zeitaufgelöste Fluoreszenz-Quenching-Methode ist daher zur Bestimmung von Aggregationszahlen in konzentrierten Tensidlösungen geeignet**.

- Durch eine Erweiterung der Tachiya-Fluoreszenzkinetik [50] für das Zusammenwirken eines mobilen und eines immobilen Quenchers in einer micellaren Lösung konnte gezeigt werden, daß der in den Fluoreszenzproben gelöste mobile Quencher Sauerstoff einen annähernd konstanten, additiven Beitrag zu den gemessenen mittleren Quencherzahlen leistet und deshalb deren Bestimmung nicht stört. Die Richtigkeit der erweiterten Tachiya-Kinetik wird durch einen linearen Zusammenhang zwischen dem Kehrwert der Quenchgeschwindigkeitskonstanten $1/k_Q$ und der mittleren Aggregationszahl $\langle s \rangle_w$ in sauerstoffgesättigten micellaren Lösungen bestätigt. Die mittlere Fluorophor-Lebensdauer läßt sich auch in sauerstoffgesättigten micellaren Lösungen mit guter Genauigkeit reproduzieren (mittlerer Fehler 1%). **Eine Deoxygenierung der Fluoreszenzproben ist für die zeitaufgelöste Fluoreszenz-Quenching-Methode somit nicht erforderlich**.

- Der mittlere Fehler der gemessenen Aggregationszahlen beträgt für Micellen mit etwa 100 Monomeren weniger als ± 5, für Micellen mit etwa 200 Monomeren ± 10 und für Micellen mit etwa 300 Monomeren ± 20.

Die in isotropen micellaren Lösungen durchgeführten Aggregationszahlbestimmungen ergaben bezüglich des Wachstumsverhaltens von Stäbchenmicellen die folgenden Resultate:

- Das Wachstumsverhalten von Stäbchenmicellen mit anorganischen Gegenionen läßt sich innerhalb der isotropen Phase über einen relativ weiten Konzentrationsbereich hinweg im Rahmen eines thermodynamischen Wachstumsmodells für wechselwirkungsfreie Micellen verstehen [18, 19]. Demnach besteht eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der mittleren Aggregationszahl $\ln\langle s \rangle_w$ und dem Logarithmus des Tensidmolenbruches $\ln X_{ges}$:

$$\ln\langle s \rangle_w = (1/7) \ln X_{ges} + const.$$

- Der Vorfaktor 1/7 in der obigen Beziehung ergibt sich nur dann, wenn bei ihrer Ableitung die Translations- und Rotationsfreiheitsgrade der Stäbchenmicellen mitberücksichtigt werden [18, 19]. Die im Rahmen

dieser Arbeit erstmals experimentell nachgewiesene Geradensteigung von 1/7 beweist die Relevanz von Translations und Rotationsfreiheitsgraden für das Wachstumsverhalten von Stäbchenmicellen.

- Die Aggregationszahl von stäbchenförmigen Alkyltrimethylammonium-Micellen mit identischen anorganischen Gegenionen nimmt mit steigender Alkylkettenlänge zu. Dieses Verhalten kann im Rahmen des zitierten Wachstumsmodells qualitativ durch ein unterschiedliches elektrostatisches Oberflächenpotential im Kugel- und Zylinderpotential der Micellen erklärt werden [78].

- Die Aggregationszahl von stäbchenförmigen Alkyltrimethylammonium-Micellen mit identischer Alkylkettenlänge, aber unterschiedlichen Gegenionen, nimmt mit steigendem Gegenionenbindungsgrad zu. Auch diese Beobachtung steht in Einklang mit dem thermodynamischen Wachstumsmodell und läßt sich auf ein unterschiedliches elektrostatisches Oberflächenpotential im Kugel- und Zylinderpotential der Micellen zurückführen.

- Die Grenztensidkonzentration, ab der Abweichungen vom idealen Wachstumsgesetz auftreten, ist bei Systemen mit gleicher Alkylkettenlänge umso niedriger, je höher der Gegenionenbindungsgrad ist. In Systemen mit identischen anorganischen Gegenionen, aber unterschiedlichen Alkylkettenlängen, nimmt die Grenztensidkonzentration mit wachsender Alkylkettenlänge zu.

- In viskoelastischen Tensidlösungen wurde für Stäbchenmicellen mit organischen Gegenionen ein Länge/Breite-Verhältnis von 3.3 ± 0.4 bestimmt. Die viskoelastischen Eigenschaften dieser Tensidlösungen sind daher eher auf eine Verknüpfung einzelner Micellen zu Micellketten als auf die Existenz langer Zylindermicellen zurückzuführen [24, 23].

- Der Zusatz von Elektrolyt zu verdünnten Lösungen von Alkyltrimethylammonium-Micellen führt erwartungsgemäß zu Micellwachstum. Die entsprechenden Wachstumskurven flachen aber im Bereich hoher Elektrolytkonzentration ab. Das höchste ermittelte Länge/Breite-Verhältnis für die Stäbchenmicellen (im System Hexadecyltrimethylammoniumbromid/Wasser/NaBr) liegt bei 4 ± 0.6, so daß eine Bildung von „Riesenmicellen“, wie sie aus Lichtstreudaten gefolgert wurde [86], nicht bestätigt werden kann.

Aus dem beobachteten Wachstumsverhalten der Stäbchenmicellen können,

was ihr elektrostatisches Verhalten und den Aufbau ihrer Gegenionenatmosphäre anbetrifft, die folgenden Schlüsse gezogen werden:

- Aus dem idealen Wachstumsverhalten von Stäbchenmicellen mit anorganischen Gegenionen kann gefolgert werden, daß die Gegenionenatmospäre einer Micelle auf ihre unmittelbare Umgebung, d.h. auf einige wenige Gegenionendurchmesser, begrenzt ist.

- Die Lösungen stäbchenförmiger Trimethylammonium-Micellen verhalten sich in Bezug auf ihren Gegenionenbindungsgrad wie Polyelektrolyte [76, 77], d.h. der Gegenionenbindungsgrad der Stäbchenmicellen ist weitgehend unabhängig von der Micelldichte und der Konzentration eines zugesetzten Fremdelektrolyten.

Die Ergebnisse der Aggregationzahlbestimmungen in der lyotrop nematischen und der hexagonalen Phase können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Die am Phasenübergang isotrop/nematisch bzw. isotrop/hexagonal bestimmten mittleren Länge/Breite-Verhältnisse der Stäbchenmicellen liegen zwischen 2 und 4, so daß die Formanisotropie der Stäbchenmicellen am Übergang zum flüssigkristallinen Bereich nur verhältnismäßig gering ist. Vergleichbare Länge/Breite-Verhältnisse in der nematischen und hexagonalen Phase wurden auch mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen und durch Neutronen- bzw. Röntgenstreuung in anderen Tensid/Wasser Systemen gefunden [27, 88, 89]. Das Fluoreszenz-Quenching bestätigt somit als unabhängige Methode zur Aggregationszahlbestimmung die Resultate anderer Meßverfahren.

- Sowohl am Übergang von der isotropen zur nematische Phase als auch am Übergang von der nematischen zur hexagonalen Phase wurde ein kontinuierlicher Verlauf der mittleren Aggregationszahl gefunden. Eine in der Literatur diskutierte Kopplung zwischen Micellorientierung und Micellwachstum konnte daher nicht bestätigt werden [25, 26].

- Für den Onsagerschen Stabilitätsparameter $\rho\bar{L}^2D$ [90] (ρ: Micelldichte, $\bar{L}$: mittlere Micellänge, D: Micelldurchmesser) wurden für die untersuchten Tensid/Wasser-Systeme am Phasenübergang isotrop/flüssigkristallin unabhängig davon, ob eine nematische oder eine hexagonale Phase vorlag, Werte im Bereich von 2–3 ermittelt. Aufgrund bestehender Unsicherheiten bei der Berechnung von $\rho\bar{L}^2D$ kann jedoch aus den erhaltenen Werten kein eindeutiger Zusammenhang zwischen ihrem Betrag und dem Auftreten einer nematischen bzw. hexagonalen Phase abgeleitet werden.

- Im Fall von Hexadecyltrimethylammonium-Micellen konnte nachgewiesen werden, daß für die Stabilität der lyotrop nematischen Phase ein minimales Länge/Breite-Verhältnis erforderlich ist, welches bei 3.8 ± 0.6 liegt. Ein minimales Länge/Breite-Verhältnisses, unterhalb dessen keine nematische Phase mehr auftritt und nur noch eine höhergeordnete Phase beabachtet wird, wurde auch bei Computer-Simulationen flüssigkristalliner Phasen gefunden [98, 99]. Die in den Simulationsversuchen für monodisperse Sphärozylinder erhaltenen Länge/Breite-Verhältnisse von 3–4.5:1 stimmen mit dem mittleren Länge/Breite-Verhältnis der sphärozylindrischen Micellen in der lyotrop nematischen Phase gut überein.

Anhang A

Zum Gültigkeitsbereich der Infelta-Kinetik

A.1 Fehlerabschätzung für angenäherte Fluoreszenzabklingkurven

Die Größe $g(l_{zyl}, t)$ in Gl. (3.20) kann in einen Beitrag aus der Summe der ersten k Summanden S_k und einen Beitrag aus dem Summenrest S_R zerlegt werden:

$$g(l_{zyl}, t) = S_k + S_R, \tag{A.1}$$

Durch Einsetzen der obigen Summe in Gl. (3.22) ergibt sich für $F^*_{ges}(t)$:

$$\begin{aligned} F^*_{ges}(t) &= F^*_{ges}(0) \exp\{-k_0 t - \langle x \rangle [1 - (S_k + S_R)]\} \\ &= F^*_{ges}(0) \exp\{-k_0 t - \langle x \rangle [1 - S_k]\} \exp\{\langle x \rangle S_R\}. \end{aligned} \tag{A.2}$$

Das Produkt $F^*_{ges}(0) \exp\{-k_0 t - \langle x \rangle [1 - S_k]\} = \mathcal{F}^*_{ges}(t)$ in Gl. (A.2) ist eine Näherung für die exakte Abklingkurve $F^*_{ges}(t)$. Für das Verhältnis zwischen der Näherungskurve $\mathcal{F}^*_{ges}(t)$ und der exakten Abklingkurve $F^*_{ges}(t)$ erhält man aus Gl. (A.2):

$$\frac{\mathcal{F}^*_{ges}(t)}{F^*_{ges}(t)} = \exp\{-\langle x \rangle S_R\}. \tag{A.3}$$

Der Summenrest S_R errechnet sich allgemein aus:

$$S_R = g(l_{zyl}, t) - S_k = g(l_{zyl}, t) - \sum_{z=1}^{k} a_z \exp[-b_z t] \tag{A.4}$$

mit

$$a_z = \frac{2\tilde{h}^2 l_{zyl}^2}{\Gamma_z^2(\tilde{h}^2 l_{zyl}^2 + 2\tilde{h} l_{zyl} + 4\Gamma_z^2)}$$

und

$$b_z = \frac{4\Gamma_z^2 D_{FQ}}{l_{zyl}^2}.$$

Der Betrag des Summenrestes S_R in Gl. (A.4) kann leicht abgeschätzt werden, wenn man die Definition der Größe $g(l_{zyl}, t)$ im Originalartikel von Van der Auweraer et al. berücksichtigt [44, 45]. Demnach entspricht $g(l_{zyl}, t)$ der Wahrscheinlichkeit dafür, in einer Zylindermicelle mit der Länge l_{zyl} und einem Fluorophor/Quencher-Paar zum Zeitpunkt t ein angeregtes Fluorophor vorzufinden. Da diese Wahrscheinlichkeit maximal gleich 1 werden kann, muß für S_R die folgende Ungleichung gelten:

$$S_R \leq 1 - \sum_{z=1}^{k} a_z \exp[-b_z t]. \tag{A.5}$$

Beachtet man außerdem, daß die Summe $\sum_{z=1}^{k} a_z \exp[-b_z t]$ für $t = 0$ maximal wird, so geht die obige Ungleichung über in:

$$S_R \leq 1 - \sum_{z=1}^{k} a_z. \tag{A.6}$$

Wird bei der Berechnung von $g(l_{zyl}, t)$ nur der ersten Summand in Gl. (3.20) berücksichtigt, so folgt aus der Ungleichung (A.6) für den Summenrest S_R:

$$S_R \leq 1 - a_1. \tag{A.7}$$

mit

$$a_1 = \frac{2\tilde{h}^2 l_{zyl}^2}{\Gamma_1^2(\tilde{h}^2 l_{zyl}^2 + 2\tilde{h} l_{zyl} + 4\Gamma_1^2)}.$$

Setzt man $\tilde{h} l_{zyl}/2 \approx 3 l_{zyl} R_{FQ}/2\pi^2 R^2$, den Reaktionsabstand zwischen Fluorophor und Quencher R_{FQ} schätzungsweise gleich einem Drittel des Zylinderradius R und den Zylinderadius R gleich 20 Å (was ungefähr dem Radius einer CTAB-Micelle entspricht [42]), dann ergibt sich mit Gl. (A.7) für eine Zylinderlänge von 500 Å ein Summenrest S_R von maximal 0.02. Mit $S_R \leq 0.02$ und $\langle x \rangle = 2$ liefert Gl. (A.3) für das Verhältnis zwischen angenäherter und exakter Abklingkurve einen Wert von mindestens 0.96.

A.2 Abschätzung von Diffusionskoeffizienten und maximal meßbaren Zylinderlängen

Der Diffusionskoeffizient D_{FQ} läßt sich berechnen, indem κ_Q/s aus Gl. (3.26) mit $4\Gamma_1^2 D_{FQ}/l_{zyl}^2$ aus Gl. (3.24) gleichgesetzt und nach D_{FQ} aufgelöst wird:

$$D_{FQ} = \frac{\kappa_Q l_{zyl}^2}{4\Gamma_1^2 s}. \tag{A.8}$$

Für κ_Q wurde aus eigenen Messungen in CTAB/Wasser-Systemen ein Wert von 10^9 s^{-1} ermittelt (siehe Abschnitt 3.3.3). Setzt man $s = 300$ Monomere pro Micelle, so entspricht dieser Aggregationszahl eine Micellänge von etwa 200 Å (siehe Anhang C.1 und C.2). Γ_1 ergibt sich als erste Wurzel der Gleichung $\Gamma_z \tan \Gamma_z = \tilde{h} l_{zyl}/2$, wobei $\tilde{h} l_{zyl}/2 \approx 3 l_{zyl} R_{FQ}/2\pi^2 R^2$ [45]. Mit $l_{zyl} = 200$ Å und $R_{FQ} = 20$ Å/3 ist $\tilde{h} l_{zyl}/2 = 0.5066$, womit ein Γ_1 von 0.6569 erhalten wird. Auf der Grundlage der oben aufgeführten Werten liefert Gl. (A.8) einen Diffusionskoeffizienten von knapp 80 $Å^2$ ns^{-1}.

Der Wert 80 $Å^2$ ns^{-1} sowie eine ausreichende Zahl an Γ_z-Werten wurden in die Gl. (3.20) für $g(l_{zyl}, t)$ eingesetzt, um damit anschließend die Fluoreszenzabklingkurve $F_{ges}^*(t)$ zu berechnen. Die Zahl der Γ_z-Werte bzw. Summanden in Gl. (3.20) wurde so gewählt, daß das Verhältnis zwischen Näherungskurve und exakter Abklingkurve größer als 0.99 war (siehe Abschnitt A.1). Bei einem Quencher/Längen-Verhältnis von 0.01 $Å^{-1}$ ist für $l_{zyl} = 200$ Å 1 Summand erforderlich, für $l_{zyl} = 500$ Å sind es 3 Summanden, für $l_{zyl} = 1000$ Å sind es 5 Summanden, für $l_{zyl} = 2000$ Å sind es 10 Summanden und für $l_{zyl} = 5500$ Å sind es 20 Summanden. Für die Fluoreszenzabklingkonstante k_0 wurde der in sauerstoffgestättigter CTAB-Lösung (2 Massenprozent) gemessene Wert von $9.28 \cdot 10^6$ s^{-1} verwendet. Die Photonenzahl zum Zeitpunkt $t = 0$ betrug 5000. Den so berechneten Fluoreszenzabklingkurven wurde nachträglich eine Poisson-Streuung überlagert [49]. Die Parameteranpassung für die simulierten Abklingkurven wurde mit einem konstanten k_0 durchgeführt.

Für das Quencher/Fluorophor-Paar Pyren/Benzophenon wurde aus Literaturdaten zum System CTAC/$NaClO_3$/Wasser [73] ein κ_Q-Wert von etwa $1.7 \cdot 10^9$ s^{-1} abgeschätzt. Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten und die Abklingkurvensimulation erfolgte in der oben erläuterten Weise.

Anhang B

Erweiterte Fluoreszenzkinetik

B.1 Monodisperse Systeme

Die Tachiya-Kinetik für mobile Quencher [50] kann für das Zusammenwirken eines mobilen und eines immobilen Quenchers in einer micellaren Lösung erweitert werden, wenn angenommen wird, daß mobiler und immobiler Quencher unabhängig voneinander auf die Micellen Poisson-verteilt sind; d.h. die Wahrscheinlichkeit dafür, in einer Micelle n mobile Quencher zu finden, ist unabhängig davon, ob die Micelle bereits einen oder mehrere immobile Quencher enthält, und umgekehrt. Angesichts der kleinen mittleren Quencherzahlen pro Micelle (maximal 2–3) ist diese Annahme gerechtfertigt. Die Zahl an Micellen mit einem angeregten Fluorophor sowie n mobilen und m immobilen Quenchern zur Zeit t soll in Anlehnung an den Originalartikel von Tachiya mit $P^*_{n,m}(t)$ gekennzeichnet werden. Auch für die übrigen Variablen wird zwecks einer besseren Vergleichbarkeit mit dem Originalartikel die dort gewählte Bezeichnungsweise übernommen.

Betrachtet man zunächst nur Micellen mit einer konstanten Zahl m an immobilen Quenchern, aber einer beliebigen Zahl an mobilen Quenchern, so behält für diese Micellen die Rechnung von Tachiya ihre Gültigkeit bei. Am Ende der Rechnung muß lediglich über alle m von Null bis Unendlich summiert werden. Um den Quenchprozeß durch den immobilen Quencher mit zu berücksichtigen, müssen die Ausgangsgleichungen von Tachiya wie folgt erweitert werden:

$$\begin{aligned}
\frac{P^*_{0,m}(t)}{dt} &= -(k_f + k[A])P^*_{0,m}(t) + k' P^*_{1,m}(t) \\
\frac{P^*_{n,m}(t)}{dt} &= k[A]P^*_{n-1,m}(t) + (n+1)k' P^*_{n+1,m}(t) \\
&\quad -(k_f + k[A] + nk' + k_{q,mob}n + k_{q,im}m)P^*_{n,m}(t) \qquad \text{(B.1)}
\end{aligned}$$

k_f: Fluoreszenzabklingkonstante

$k_{q,mob}$: Quenchgeschwindigkeitskonstante für den mobilen Quencher

$k_{q,im}$: Quenchgeschwindigkeitskonstante für den immobilen Quencher

$[A]$: Konzentration des mobilen Quenchers in der wässrigen Phase

k': Geschwindigkeitskonstante für den Austritt des mobilen Quenchers aus Micellen

k: Geschwindigkeitskonstante für den Eintritt des mobilen Quenchers in Micellen

Die Fluoreszenzlöschung durch den immobilen Quencher wird durch den zusätzlichen Term $-k_{q,im} m P^*_{n,m}(t)$ berücksichtigt.

Die erzeugende Funktion $F(t,S)$ zur Lösung des Differenzialgleichungssystems unterscheidet sich vom Orginalausdruck nur durch einen zusätzlichen Zählindex m für den immobilen Quencher:

$$F(t,S) = \sum_{n=0}^{\infty} S^n P^*_{n,m}(t). \tag{B.2}$$

Hierbei ist S ein willkürlicher, zeitunabhängiger Parameter. Aus Gl. (B.2) erhält man $(\partial F/\partial S)$:

$$\frac{\partial F}{\partial S} = \sum_{n=1}^{\infty} n S^{n-1} P^*_{n,m}(t) \tag{B.3}$$

und mit Gl. (B.2) und (B.1) $(\partial F/\partial t)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial t} &= k[A] \sum_{n=1}^{\infty} S^n P^*_{n-1,m}(t) - (k_f + k[A]) \sum_{n=0}^{\infty} S^n P^*_{n,m}(t) \\ &\quad -(k' + k_{q,mob}) \sum_{n=1}^{\infty} n S^n P^*_{n,m}(t) + k' \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) S^n P_{n+1,m}(t) \\ &\quad -k_{q,im} m \sum_{n=0}^{\infty} S^n P_{n,m}(t). \end{aligned} \tag{B.4}$$

Der letzte Term in Gl. (B.4) berücksichtigt den immobilen Quencher.

Mit Hilfe von Gl. (B.2) und (B.3) läßt sich Gl. (B.4) in eine partielle Differentialgleichung überführen:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \{k' - (k' + k_{q,mob}) S\} \frac{\partial F}{\partial S} + \{k[A] S - (k_f + k_{q,im} m + k[A])\} F. \tag{B.5}$$

Die Lösung der partiellen Differentialgleichung lautet:

$$\begin{aligned} F(t,S) &= \exp\left[-\left(k_f + k_{q,im}m + k[A] + \frac{kk_{q,mob}[A]}{k' + k_{q,mob}}\right)t \right. \\ &\quad \left. + \frac{k[A]}{k' + k_{q,mob}}\left(S - \frac{k'}{k' + k_{q,mob}}\right)\right] G(y), \\ y &= \left(S - \frac{k'}{k' + k_{q,mob}}\right)\exp[-(k' + k_{q,mob})t]. \end{aligned} \tag{B.6}$$

Hierin ist G(y) eine Funktion, die mit Hilfe einer Anfangsbedingung für die erzeugende Funktion näher bestimmt werden kann. Die Anfangsbedingung erhält man aus Gl. (B.2) und der Poisson-Verteilung für die mobilen Quencher ($P^*_{n,m}(0) = (1/n!)(k[A]/k')^n P^*(0)\exp(-k[A]/k')$):

$$F(0,S) = P^*_m(0)\exp\{(k[A]/k')(S-1)\}. \tag{B.7}$$

Aus dieser Anfangsbedingung und Gl. (B.6) ergibt sich für $G(y)$:

$$G(y) = P^*_m(0)\exp\left[\frac{kk_{q,mob}[A]}{k'(k' + k_{q,mob})}(y-1)\right] \tag{B.8}$$

Durch Einsetzen von Gl. (B.8) in Gl. (B.6) erhält man die erzeugende Funktion $F(t,S)$:

$$\begin{aligned} F(t,S) &= P^*_m(0)\exp\left\{-\left(k_f + k_{q,im}m + \frac{kk_{q,mob}[A]}{k' + k_{q,mob}}\right)t \right. \\ &\quad + \frac{kk_{q,mob}[A]}{k'(k' + k_{q,mob})}\left[\left(S - \frac{k'}{k' + k_{q,mob}}\right)e^{-(k' + k_{q,im})t} - 1\right] \\ &\quad \left. + \frac{k[A]}{k' + k_{q,mob}}\left(S - \frac{k'}{k' + k_{q,mob}}\right)\right\}. \end{aligned} \tag{B.9}$$

Die Fluoreszenzabklingfunktion $P^*_m(t)$ für Micellen mit m immobilen Quenchern läßt sich aus Gl. (B.9) berechnen, indem der zeitunabhängige Parameter S gleich 1 gesetzt wird:

$$\begin{aligned} P^*_m(t) &= P^*_m(0)\exp\left[-\left(k_f + k_{q,im}m + \frac{kk_{q,mob}[A]}{k' + k_{q,mob}}\right)t \right. \\ &\quad \left. - \frac{kk^2_{q,mob}[A]}{k'(k' + k_{q,mob})^2}\left(1 - e^{-(k' + k_{q,mob})t}\right)\right]. \end{aligned} \tag{B.10}$$

Im letzten Schritt der Rechnung muß über alle Beiträge $P_m^*(t)$ summiert werden. Die Summation liefert für das meßbare Fluoreszenzabklingverhalten

$$\begin{aligned} P^*(t) &= \sum_{m=0}^{\infty} P_m^*(t) \\ &= P^*(0)\exp\left[-\left(k_f + \frac{kk_{q,mob}[A]}{k' + k_{q,mob}}\right)t - \langle m\rangle\left(1 - e^{-k_{q,im}t}\right)\right. \\ &\quad \left. -\frac{kk_{q,mob}^2[A]}{k'(k' + k_{q,mob})^2}\left(1 - e^{-(k'+k_{q,mob})t}\right)\right], \end{aligned} \tag{B.11}$$

wobei $\langle m\rangle$ die mittlere Zahl an immobilen Quenchern pro Micelle ist. Gl. (B.11) entspricht bis auf die Erweiterung für den immobilen Quencher Gl. (19) im Originalartikel von Tachiya.

Aus der kinetischen Herleitung der Quencherverteilung [50] geht hervor, daß $(k[A]/k')$ gleich der mittleren Zahl an Quenchern pro Micelle ist, daher kann Gl. (B.11) auch in der nachfolgenden Form geschrieben werden:

$$\begin{aligned} P^*(t) &= P^*(0)\exp\left[-K_1 t - \langle m\rangle\left(1 - e^{-k_{q,im}t}\right)\right. \\ &\quad \left. -K_2\langle n\rangle\left(1 - e^{-K_3 t}\right)\right], \end{aligned} \tag{B.12}$$

$$K_1 = \left(k_f + \frac{k'k_{q,mob}}{k' + k_{q,mob}}\langle n\rangle\right),\ K_2 = \left(\frac{k_{q,mob}}{k' + k_{q,mob}}\right)^2,\ K_3 = (k' + k_{q,mob}),$$

wobei $\langle n\rangle$ die mittlere Zahl an mobilen Quenchern pro Micelle ist. Die Gl. (B.12) entspricht Gl. (3.37) in Abschnitt 3.3.6.

B.2 Polydisperse Systeme

B.2.1 Berechnung des y-Achsenabschnitts Δy

Die Fluoreszenzabklingfunktion für polydisperse Systeme mit einem mobilen und einem immobilen Quencher erhält man durch Addition monodisperser Modellgleichungen vom Typ (B.12):

$$\begin{aligned} P^*(t) &= P^*(0)\sum_s w(s)\exp\Big[-K_1(s)t \\ &\quad -\langle m\rangle_s\left(1 - e^{-k_{q,im}(s)t}\right) - K_2(s)\langle n\rangle_s\left(1 - e^{-K_3(s)t}\right)\Big]. \end{aligned} \tag{B.13}$$

Genau wie in Gl. (3.11) ist auch in Gl. (B.13) $w(s)$ der in eine Micellart aggregierte Tensidanteil (vergl. Gl. (3.13)). Die Konstanten $K_1(s)$, $K_2(s)$ und $K_3(s)$ haben die gleiche Bedeutung wie K_1, K_2 und K_3 in Gleichung (B.12), außer das sie nun abhängig von der Aggregationszahl s sind.

Der Betrag des y-Achsenabschnitts Δy kann aus $\ln[P^*(t)/P^*(0)]$ auf die gleiche Weise wie in Abschnitt 3.2.3 erhalten werden, wenn man die Aggregationszahlabhängigkeit der Konstanten $K_1(s)$ und $K_2(s)$ vernachlässigt und vereinfachend mit den K-Werten für das Zahlenmittel $\langle s\rangle_n$ der Aggregationszahlverteilung rechnet. Unter Berücksichtigung der Beziehungen $\langle m\rangle_s = \eta_{im}\, s$ und $\langle n\rangle_s = \eta_{mob} s$ ergibt sich:

$$\begin{aligned}\Delta y &= -\ln \sum_s w(s) \exp\left[-K_2(\langle s\rangle_n)\langle n\rangle_s - \langle m\rangle_s\right] \\ &= -\ln \frac{\sum_s sP(s) \exp[-\{K_2(\langle s\rangle_n)\eta_{mob} + \eta_{im}\}s]}{\sum_s sP(s)}. \qquad \text{(B.14)}\end{aligned}$$

Hierin ist $P(s)$ die Anzahl der Micellen mit der Aggregationszahl s.

Auf Gl. (B.14) läßt sich ein von Warr und Grieser [63] enwickelter Formalismus anwenden. Dabei wird zunächst der e-Term in Gl. (B.14) in eine Reihe entwickelt:

$$\Delta y = -\ln \frac{\sum_s sP(s) \sum_{i=0}^{\infty}[(-\eta s)^i/i!]}{\sum_s sP(s)}. \qquad \text{(B.15)}$$

Die Variable η in Gl. (B.15) steht für die Summe in der geschweiften Klammer in Gl. (B.14). Mit der Definition $s_i = \sum_s s^i P(s)$ kann Gl. (B.15) leicht zu

$$\Delta y = -\ln\left[1 + \sum_{i=1}\left\{(-1)^i s_{i+1}\eta^i\right\}/\{s_1 i!\}\right] \qquad \text{(B.16)}$$

umgeformt werden. Mit Hilfe einer Reihenentwicklung für $\ln(1+\sum_i[\cdots])$ kann Gl. (B.16) in eine Potenzreihe in η überführt werden:

$$\Delta y = \frac{s_2}{s_1}\eta - \frac{1}{2!}\left[\frac{s_3}{s_1} - \left(\frac{s_2}{s_1}\right)^2\right]\eta^2 + \frac{1}{3!}\left[\frac{s_4}{s_1} + 6\frac{s_3 s_2}{s_1^2} - 4\left(\frac{s_2}{s_1}\right)^3\right]\eta^3 \cdots. \qquad \text{(B.17)}$$

Unter Verwendung der oben genannten Definiton für s_i lassen sich die Koeffizienten vor den η-Potenzen in die Zentralmomente der Aggregationszahlverteilung umwandeln:

$$\begin{aligned}\Delta y &= \langle s\rangle_w \left[K_2(\langle s\rangle_n)\eta_{mob} + \eta_{im}\right] - \frac{\sigma^2}{2!}\left[K_2(\langle s\rangle_n)\eta_{mob} + \eta_{im}\right]^2 \\ &\quad + \frac{\Lambda}{3!}\left[K_2(\langle s\rangle_s)\eta_{mob} + \eta_{im}\right]^3 - \cdots. \qquad \text{(B.18)}\end{aligned}$$

Die Gl. (B.18) entspricht Gl. (3.39) in Abschnitt 3.3.6 und bis auf die Erweiterung für den mobilen Quencher der Gl. (8) im Originalartikel von Warr und Grieser.

B.2.2 Ermittlung der Bestimmungsgleichung für k_Q

Im ersten Schritt wir Gl. (B.13) durch $P^*(0)$ dividiert und anschließend logarithmiert:

$$\ln\frac{P^*(t)}{P^*(0)} = \ln\Bigg\{\sum_s w(s)\exp\Big[-K_1(s)t \\ -\langle m\rangle_s\left(1-e^{-k_{q,im}(s)t}\right)-K_2(s)\langle n\rangle_s\left(1-e^{-K_3(s)t}\right)\Big]\Bigg\}. \tag{B.19}$$

Für die Ableitung von Gl. (B.19) nach der Zeit t gilt

$$\frac{d}{dt}\left[\ln\frac{P^*(t)}{P^*(0)}\right]=\frac{\frac{d}{dt}\{\sum_s w(s)\exp[\cdots]\}}{\sum_s w(s)\exp[\cdots]}, \tag{B.20}$$

mit

$$\exp[\cdots]=\exp\Big[-K_1(s)t-\langle m\rangle_s\left(1-e^{-k_{q,im}(s)t}\right)-K_2(s)\langle n\rangle_s\left(1-e^{-K_3(s)t}\right)\Big].$$

Die Ableitung des Zählers auf der rechten Seite von Gl. (B.20) ergibt:

$$\frac{d}{dt}\left\{\sum_s w(s)\exp[\cdots]\right\}=-\sum_s w(s)\exp[\cdots] \\ \times\Big[K_1(s)+\langle m\rangle_s k_{q,im}(s)e^{-k_{q,im}(s)t}+K_2(s)\langle n\rangle_s K_3(s)e^{-K_3(s)t}\Big]. \tag{B.21}$$

Durch Einsetzen von Gl. (B.21) in Gl. (B.20) erhält man für die Ableitung von Gl. (B.21) nach der Zeit t:

$$\frac{d}{dt}\left[\ln\frac{P^*(t)}{P^*(0)}\right]=-\frac{\sum_s w(s)\exp[\cdots]\{\cdots\}}{\sum_s w(s)\exp[\cdots]}, \tag{B.22}$$

wobei

$$\{\cdots\}=\Big[K_1(s)+\langle m\rangle_s k_{q,im}(s)e^{-k_{q,im}(s)t}+K_2(s)\langle n\rangle_s K_3(s)e^{-K_3(s)t}\Big].$$

Mit Gl. (B.22) läßt sich nun die Steigung für $t=0$ berechnen:

$$\frac{d}{dt}\left[\ln\frac{P^*(t)}{P^*(0)}\right]_{t=0}= \\ -\sum_s w(s)\Big[K_1(s)+\langle m\rangle_s k_{q,im}(s)+K_2(s)\langle n\rangle_s K_3(s)\Big]. \tag{B.23}$$

Unter Beachtung der Definition von K_1, K_2 und K_3 (siehe Gl. (B.12)) sowie den Beziehungen $k_{q,im} = \kappa_{q,im}/s$ und $\langle m \rangle_s = \eta_{im} s$ bzw. $k_{q,mob} = \kappa_{q,mob}/s$ und $\langle n \rangle_s = \eta_{mob} s$ ergibt sich schließlich für die Steigung einer „polydispersen" Abklingkurve bei $t = 0$:

$$\frac{d}{dt}\left[\ln \frac{P^*(t)}{P^*(0)}\right]_{t=0} = -\Big[k_f + \kappa_{q,im}\eta_{im} + \kappa_{q,mob}\eta_{mob}\Big] \tag{B.24}$$

Durch Gleichsetzen von Gl. (B.24) mit der Steigung einer monodispersen Abklingkurve an der Stelle $t = 0$ (vergl. Gl. (3.28)) erhält man die gesuchte Bestimmungsgleichung für k_Q:

$$-\Big[k_f + k_Q\langle x \rangle\Big] = -\Big[k_f + \kappa_{q,im}\eta_{im} + \kappa_{q,mob}\eta_{mob}\Big]. \tag{B.25}$$

Anhang C

Ergänzungen zum Abschnitt 4.1.2

C.1 Chemisches Potential der Micellen

Betrachtet man eine polydisperse micellare Lösung als eine Mischphase aus Wasser, Tensidmonomeren und Micellen mit unerschiedlicher Aggregationszahl, so kann das chemische Potential einer Komponente in bekannter Weise durch Ableiten der Freien Energie A nach der Teilchenzahl N_s ($V, T = const.$) berechnet werden:

$$\mu_s = \left(\frac{\partial A}{\partial N_s}\right)_{V,T,N_{r\neq s}} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q(T, V, N_w, \{N_s\})}{\partial N_s}\right)_{V,T,N_{r\neq s}}. \qquad \text{(C.1)}$$

$Q(T, V, N_w, \{N_s\})$ ist die Systemzustandssumme bei der Temperatur T, dem Volumen V, der Wassermenge N_w und der Aggregationszahlverteilung $\{N_s\}$ (N_w und N_s bzw. N_r sind die jeweiligen Teilchenzahlen).

Das chemische Potential einer s-Micelle entspricht der Änderung der Freien Energie der Lösung, wenn die Zahl der s-Micellen bei konstantem V und T um Eins erhöht wird. Die Ableitungen in Gl. (C.1) können daher durch die folgende Differenz bzw. den folgenden Quotienten ersetzt werden (siehe S. 259 in [92] oder S. 91 in [93]):

$$\begin{aligned} \mu_s &= A(V, T, N_w, \{N_s\}, M_s) - A(V, T, N_w, \{N_s\}) \\ &= -kT \ln \frac{Q(V, T, N_w, \{N_s\}, M_s)}{Q(V, T, N_w, \{N_s\})}, \end{aligned} \qquad \text{(C.2)}$$

wobei die Abkürzung M_s für eine zusätzliche s-Micelle steht.

Die klassische Formulierung für die Systemzustandssumme der micellaren Lösung nach der Integration über die Impulse der Teilchen lautet (vergl. [93] S. 7, 15 und 442):

$$Q(T,V,N_w,\{N_s\}) =$$

$$\left(\frac{q_w^{N_w}}{N_w!V^{N_w}(8\pi^2)^{N_w}}\right)\prod_s \frac{q_s^{N_s}}{N_s!V^{N_s}(8\pi^2)^{N_s}} \tag{C.3}$$

$$\times \int\cdots\int \exp[-U(\mathbf{X}^{N_w},\mathbf{X}^{\{N_s\}})/kT]\prod_i \sin\theta_i \prod_j \sin\theta_j \, d\mathbf{X}^{N_w}\, d\mathbf{X}^{\{N_s\}}.$$

q_w: Zustandssumme eines Wassermoleküls im Vakuum (Rotations-, Translations- sowie ein quantenmechanischer Schwingungsbeitrag)

q_s: Zustandssumme einer s-Micelle im Vakuum (Rotations-, Translations- sowie ein interner Beitrag für intramicellare Translationen, Rotationen und Wechselwirkungen der Tensidmonomeren)

$U(\mathbf{X}^{N_w},\mathbf{X}^{\{N_s\}})$: Potentielle Energie des Systems als Funktion der Raum- und Winkelkoordinaten der Wassermoleküle und Micellen

$\mathbf{X}^{N_w}$: $\mathbf{R}^{N_w},\mathbf{\Omega}^{N_w}$

$\mathbf{R}^{N_w}$: Raumkoordinaten der Wassermoleküle

$\mathbf{\Omega}^{N_w}$: Eulersche Winkel der Wassermoleküle (Orientierung im Raum) [95] (S. 107)

θ_i: Euler Winkel eines Wassermoleküls

$\mathbf{X}^{\{N_s\}}$: $\mathbf{R}^{\{N_s\}},\mathbf{\Omega}^{\{N_s\}}$

$\mathbf{R}^{\{N_s\}}$: Raumkoordinaten der Micellen

$\mathbf{\Omega}^{\{N_s\}}$: Eulersche Winkel der Micellen (Orientierung im Raum)

θ_j: Euler Winkel einer Micelle

Mit Gl. (C.2) und (C.3) ergibt sich für das chemische Potential einer s-Micelle

$$\mu_s = -kT\ln\frac{q_s Z(V,T,N_w,\{N_s\},M_s)}{(N_s+1)V(8\pi^2)Z(V,T,N_w,\{N_s\})}, \tag{C.4}$$

wobei $Z(V,T,N_w,\{N_s\})$ für das Konfigurationsintegral in Gl. (C.3) steht und $Z(V,T,N_w,\{N_s\},M_s)$ ein entsprechendes Konfigurationsintegral für ein

System mit einer zusätzlichen s-Micelle symbolisiert. Da $(N_s+1) \approx N_s$, kann Gl. (C.4) auch in der folgenden Form geschrieben werden:

$$\mu_s = -kT \ln q_s + \phi_s + kT \ln N_s, \tag{C.5}$$

mit

$$\phi_s = -kT \ln \frac{Z(V,T,N_w,\{N_s\},M_s)}{V(8\pi^2)Z(V,T,N_w,\{N_s\})}. \tag{C.6}$$

Der Term $-kT \ln q_s$ entspricht der Freien Energie einer s-Micelle im Vakuum bzw. dem idealen Beitrag zur Änderung der Freien Energie der micellaren Lösung beim Hinzufügen einer zusätzlichen s-Micelle. Die Größe ϕ_s entspricht dem Wechselwirkungsbeitrag zur Änderung der Freien Energie der micellaren Lösung beim Hinzufügen einer zusätzlichen s-Micelle.

In einer stark verdünnten micellaren Lösung bzw. in einer Lösung „wechselwirkungsfreier" Micellen enthält ϕ_s nur einen Lösungsmittelbeitrag. In diesem Fall kann das Konfigurationsintegral im Nenner von Gl. (C.6) durch das Konfigurationsintergal des reinen Lösungsmittels und das Konfigurationsintegral im Zähler durch das des Lösungsmittels mit einer s-Micelle ersetzt werden:

$$\phi_s = -kT \ln \frac{Z(V,T,N_w,M_s)}{V(8\pi^2)Z(V,T,N_w}. \tag{C.7}$$

C.2 Trägheitsmomente sphärozylindrischer Micellen

Nimmt man vereinfachend eine kontinuierliche Massenverteilung innerhalb der sphärozylindrischen Micellen an, so lassen sich die Trägheitsmomente entlang der drei Hauptträgheitsachsen wie folgt berechnen:

Für das Trägheitsmoment einer Kugel I_k gilt, wenn Dreh- und Symmetrieachse übereinstimmen

$$I_k = \frac{2}{5} M_k R_k^2. \tag{C.8}$$

M_k: Kugelmasse
R_k: Kugelradius

Das Trägheitsmoment eines Zylinders in Bezug auf die C_∞-Achse x ergibt sich aus

$$I_{zyl,x} = \frac{1}{2} M_{zyl} R_{zyl}^2 \tag{C.9}$$

und in Bezug auf die beiden C_2-Achsen y und z aus

$$I_{zyl,y,z} = \frac{1}{12} M_{zyl}(l_{zyl}^2 + 3R_{zyl}^2). \tag{C.10}$$

M_{zyl}: Zylindermasse
R_{zyl}: Zylinderradius
l_{zyl}: Zylinderlänge

Das Trägheitsmoment eines Sphärozylinders ($R_{zyl} = R_k$) in Bezug auf die C_∞-Achse x erhält man als Summe von Gl. (C.8) und (C.9), d.h.

$$I_x = M_k R^2 + \frac{1}{2} M_{zyl} R^2, \tag{C.11}$$

wobei R der Kugel- bzw. Zylinderradius ist. M_k und M_{zyl} in der obigen Gleichung können durch $M_k = m_1 s_{min}$ bzw. $M_{zyl} = m_1(s - s_{min})$ ersetzt werden; die Substitution liefert dann

$$I_x = \frac{5s - s_{min}}{10} m_1 R^2, \tag{C.12}$$

was Gl. (4.12) entspricht.

Bei der Berechnung der Trägheitsmomente eines Sphärozylinders in Bezug auf die beiden C_2-Achsen y und z muß berücksichtigt werden, daß die Drehachse der beiden Halbkugeln um die halbe Zylinderlänge $l_{zyl}/2$ gegenüber den C_2-Achsen parallelverschoben ist. Aus Gl. (C.8) und (C.10) folgt unter Anwendung des Steinerschen Satzes

$$I_{y,z} = \left[\frac{2}{5} M_k R^2 + M_k \left(\frac{l_{zyl}}{2} \right)^2 \right] + \frac{1}{12} M_{zyl}(l_{zyl}^2 + 3R^2). \tag{C.13}$$

Genau wie in Gl. (C.11) können auch in Gl. (C.13) M_k und M_{zyl} durch die entsprechenden Ausdrücke substituiert werden; die Zylinderlänge l_{zyl} kann durch $(4/3)(s - s_{min})/s_{min}$ ersetzt werden. Die Trägheitsmomente $I_{y,z}$ errechnen sich dann gemäß

$$I_{y,z} = \left\{ \frac{3}{20} s_{min} + \frac{s}{4} + \frac{4}{9} \frac{(s - s_{min})^2}{s_{min}} + \frac{4}{27} \frac{(s - s_{min})^3}{s_{min}^2} \right\} m_1 R^2, \tag{C.14}$$

was Gl. (4.13) entspricht.

C.3 Rotationszustandsumme sphärozylindrischer Micellen

Für das Produkt der drei Trägheitsmomente I_x, I_y und I_z ergibt sich mit Gl. (C.12) und (C.14)

$$I_x I_y I_z = \frac{(5s - s_{min})}{10} \left[\frac{(241 s_{min}^3 - 105 s_{min}^2 s + 80 s^3)}{540 s_{min}^2} \right]^2 (m_1 R^2)^3 \qquad \text{(C.15)}$$

und für den in der Rotationszustandssumme Gl. (4.11) auftretenden Faktor $(I_x I_y I_z)^{1/2}$ dementsprechend

$$\begin{aligned} (I_x I_y I_z)^{1/2} &= \left[\frac{(5s - s_{min})}{10} \right]^{1/2} \\ &\times \left[\frac{(241 s_{min}^3 - 105 s_{min}^2 s + 80 s^3)}{540 s_{min}^2} \right] (m_1 R^2)^{3/2}. \end{aligned} \qquad \text{(C.16)}$$

Für $s \to s_{min}$ geht die obige Gleichung in

$$(I_x I_y I_z)^{1/2} = \frac{2\sqrt{10}}{25} s^{3/2} (m_1 R^2)^{3/2} \qquad \text{(C.17)}$$

und für $s \to \infty$ in

$$(I_x I_y I_z)^{1/2} = \frac{2\sqrt{2}}{27 s_{min}^2} s^{7/2} (m_1 R^2)^{3/2} \qquad \text{(C.18)}$$

über. Die Abhängigkeit des $\ln[(I_x I_y I_z)/(m_1 R^2)^3]^{1/2}$ von $\ln s$ für $s_{min} = 50$ ist zusammen mit den beiden Näherungen (C.17) und (C.18) (ebenfalls in doppeltlogarithmischer Form) in Abbildung C.1 auf S. 111 dargestellt. Der Schnittpunkt der Näherungsfunktionen (C.17) und (C.18) liegt allgemein bei $s^* = (27\sqrt{5}/25)^{1/2} s_{min}$. Um die nachfolgenden Integrationen zu vereinfachen, werden im weiteren Verlauf der Rechnung anstelle der exakten Gleichung (C.16) ausschließlich die Näherungsgleichungen (C.17) und (C.18) verwendet.

C.4 Aggregationszahlverteilung und Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Aggregationszahl $\langle s \rangle_w$

Mit den beiden Näherungsgleichungen (C.17) und (C.18) (sowie den Gleichungen (4.7), (4.10), (4.16) und (4.17)) erhält man für den Micellanteil mit

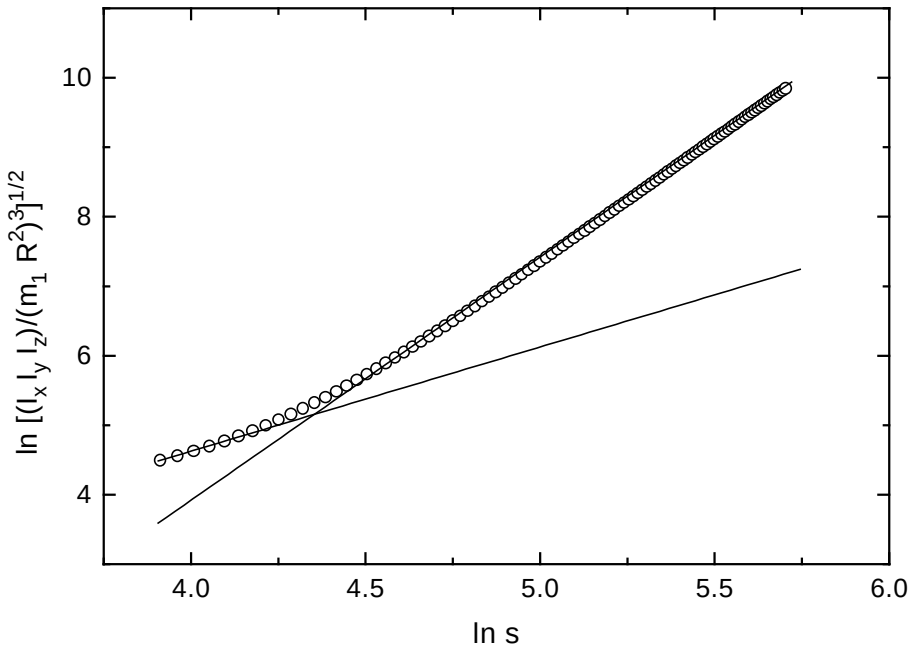

Abbildung C.1: Abhängigkeit des $\ln[(I_x I_y I_z)/(m_1 R^2)^3]^{1/2}$ von $\ln s$.

der Aggregationszahl s

$$Y_s \propto \frac{2\sqrt{10}}{25} s^3 \exp[-\alpha s], \tag{C.19}$$

wenn $s < s^*$ und

$$Y_s \propto \frac{2\sqrt{2}}{27 s_{min}^2} s^5 \exp[-\alpha s], \tag{C.20}$$

wenn $s > s^*$ (vergl. Gl. (4.19)).

Das Gewichtsmittel $\langle s \rangle_w$ der Aggregationszahl s ergibt sich gemäß Gl. (4.20) aus

$$\langle s \rangle_w = \frac{\int_{s_{min}}^{\infty} s^2 Y_s \, ds}{\int_{s_{min}}^{\infty} s Y_s \, ds}, \tag{C.21}$$

wobei die Summation über s durch eine Integration ersetzt wurde. Unter Berücksichtigung der Ausdrücke (C.19) und (C.20) folgt aus Gl. (C.21) für die mittlere Aggregationszahl

$$\langle s \rangle_w = \frac{\frac{\sqrt{10}}{25} \int_{s_{min}}^{s^*} s^5 \exp[-\alpha s] \, ds + \frac{\sqrt{2}}{27 s_{min}^2} \int_{s^*}^{\infty} s^7 \exp[-\alpha s] \, ds}{\frac{\sqrt{10}}{25} \int_{s_{min}}^{s^*} s^4 \exp[-\alpha s] \, ds + \frac{\sqrt{2}}{27 s_{min}^2} \int_{s^*}^{\infty} s^6 \exp[-\alpha s] \, ds}. \tag{C.22}$$

Für den in der Lösung enthalten Gesamttensidanteil X_{ges} gilt allgemein

$$X_{ges} = const. \int_{s_{min}}^{\infty} sY_s \, ds, \tag{C.23}$$

woraus mit den Gleichungen (C.19) und (C.20) folgt:

$$\begin{aligned} X_{ges} &= const. \\ &\times \left\{ \frac{\sqrt{10}}{25} \int_{s_{min}}^{s^*} s^4 \exp[-\alpha s] \, ds + \frac{\sqrt{2}}{27 s_{min}^2} \int_{s^*}^{\infty} s^6 \exp[-\alpha s] \, ds \right\}. \end{aligned} \tag{C.24}$$

Die Integrale in den Gleichungen (C.22) und (C.23) können nun durch die entsprechenden Stammfunktionen [100] ersetzt werden, was die beiden nachfolgenden Gleichungen für die mittlere Aggregationszahl $\langle s \rangle_w$ und die Gesamttensidmenge T_{ges} liefert:

$$\langle s \rangle_w = \frac{\frac{\sqrt{10}}{25} \left[\gamma(6, \alpha s^*) - \gamma(6, \alpha s_{min}) \right] \alpha^2 + \frac{\sqrt{2}}{27 s_{min}^2} \Gamma(8, \alpha s^*)}{\frac{\sqrt{10}}{25} \left[\gamma(5, \alpha s^*) - \gamma(5, \alpha s_{min}) \right] \alpha^2 + \frac{\sqrt{2}}{27 s_{min}^2} \Gamma(7, \alpha s^*)} \left(\frac{1}{\alpha} \right), \tag{C.25}$$

$$\begin{aligned} T_{ges} &= \frac{const.}{\alpha^7} \\ &\times \left\{ \frac{\sqrt{10}}{25} \left[\gamma(5, \alpha s^*) - \gamma(5, \alpha s_{min}) \right] \alpha^2 + \frac{\sqrt{2}}{27 s_{min}^2} \Gamma(7, \alpha s^*) \right\}, \end{aligned} \tag{C.26}$$

wobei $\gamma(n, \alpha s^*) = \int_0^{\alpha s^*} t^{n-1} e^{-t} \, dt$, $\gamma(n, \alpha s_{min}) = \int_0^{\alpha s_{min}} t^{n-1} e^{-t} \, dt$ und $\Gamma(n, \alpha s^*) = \int_{\alpha s^*}^{\infty} t^{n-1} e^{-t} \, dt$.

Eine Eliminierung der Größe α, wie sie in Abschnitt 4.1.2 vorgenommen wurde, um $\langle s \rangle_w$ als Funktion von X_{ges} bzw. T_{ges} zu erhalten, ist im Fall der Gleichungen (C.25) und (C.26) nicht möglich. Die Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Aggregationszahl $\langle s \rangle_w$ kann aber ermittelt werden, indem bei vorgegebenen s_{min} für unterschiedliche α-Werte $\langle s \rangle_w$ und T_{ges} entsprechend den Gleichungen (C.25) und (C.26) berechnet und gegeneinander aufgetragen werden.

Für die untersuchten C_{16}-Trimethylammoniumtenside läßt sich ein s_{min} von etwa 50 abschätzen, für das C_{14}-Homologe ein s_{min} von etwa 40 und für das C_{12}-Homologe ein s_{min} von etwa 30 (siehe Tabelle D.1 auf S. 116 und zugehörigen Text im Anhang D.2). Eine Auftragung der für $s_{min} = 50$, 40 und 30 berechneten $\ln\langle s \rangle_w$- und $\ln T_{ges}$-Werte ist in Abbildung C.2 auf S. 113 zu sehen. Aus dem dargestelleten Verlauf der mittleren Aggregationszahl

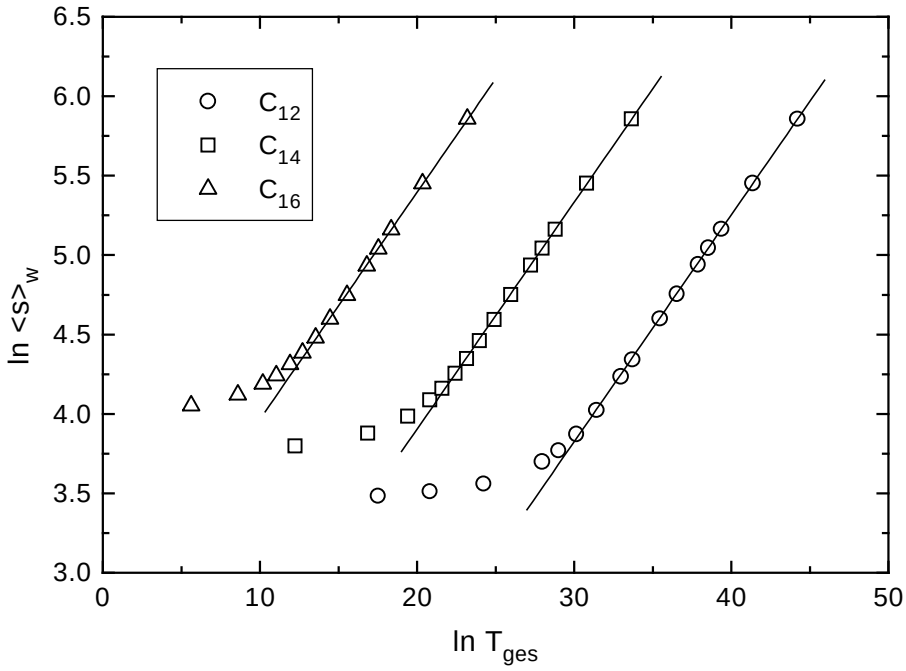

Abbildung C.2: Für $s_{min} = 50$, 40 und 30 berechnete Abhängigkeit des $\ln\langle s\rangle_w$ vom $\ln T_{ges}$ (Die drei Kurven wurden zwecks einer besseren Übersichtlichkeit entlang der Abszisse parallelverschoben. Bei der Gesamttensidmenge handelt es sich um willkürliche Einheiten).

$\langle s\rangle_w$ geht hervor, daß merkliche Abweichungen vom idealen Wachstumsgesetz (also einer Steigung von 1/7) bei $s_{min} = 50$ unterhalb von $\langle s\rangle_w \approx 70$, bei $s_{min} = 40$ unterhalb von $\langle s\rangle_w \approx 60$ und bei $s_{min} = 30$ unterhalb von $\langle s\rangle_w \approx 40$ auftreten. Multipliziert man die kleinsten mittleren Aggregationszahlen aus Tabelle 4.1 auf S. 68 mit 7/6 (vergl. Abschnitt 4.1.3), so liegen diese über den oben genannten Grenzwerten. Die in Abschnitt 4.1.2 bezüglich der Trägheitsmomente der sphärozylindrichen Micellen sowie der unteren Integrationsgrenze bei der Berechnung von $\langle s\rangle_w$ vorgenommenen Vereifachungen sind somit zulässig.

Anhang D

Zur Berechnung des Onsagerschen Stabilitätsparameters $\bar{L}^2\rho D$

D.1 Länge/Breite-Verhältnis sphärozylindrischer Micellen

Für das Länge/Breite-Verhältnis L/D eines Sphärozylinders gilt:

$$\frac{L}{D} = \frac{2R + l_{zyl}}{2R} = 1 + \frac{l_{zyl}}{2R}. \tag{D.1}$$

R: Kugel- bzw. Zylinderradius

l_{zyl}: Länge des zylindrischen Teils der sphärozylindrischen Micelle

Die Zylinderlänge l_{zyl} läßt sich in Beziehung zur Aggregationszahl s bringen, indem man das Zylindervolumen V_{zyl} ins Verhältnis zum Kugelvolumen V_k setzt und die beiden Volumina durch die Vielfachen der Monomerenvolumina $v_{m,zyl}$ bzw. $v_{m,k}$ ersetzt:

$$\frac{V_{zyl}}{V_k} = \frac{3l_{zyl}}{4R} = \frac{(s - s_{min})v_{m,zyl}}{s_{min}v_{m,k}}. \tag{D.2}$$

Für l_{zyl} ergibt sich dann aus Gl. (D.2):

$$l_{zyl} = \frac{4R(s - s_{min})v_{m,k}}{3s_{min}v_{m,zyl}}. \tag{D.3}$$

Mit Gl. (D.1) und (D.3) erhält man schließlich für das Länge/Breite-Verhältnis L/D:

$$\frac{L}{D} = \frac{v_{m,zyl}}{3v_{m,k}}\left(1 + \frac{2s}{s_{min}}\right) \tag{D.4}$$

Da für die Monomerenvolumina nur Schätzwerte bekannt sind, werden $v_{m,zyl}$ und $v_{m,k}$ vereinfachend als annähernd gleich angenommen:

$$\frac{L}{D} \approx \frac{1}{3}\left(1 + \frac{2s}{s_{min}}\right). \tag{D.5}$$

D.2 Aggregationszahl von Kugelmicellen

Die zur Berechnung des Länge/Breite-Verhältnisses benötigten s_{min}-Werte ergeben sich allgemein als Quotient aus dem hydrophoben Micellvolumen und dem Alkylkettenvolumen eines Tensidmonomeren:

$$s_{min} = \frac{(4\pi/3)(R - \Delta R)^3}{v_a}. \tag{D.6}$$

R: Kugelradius
ΔR: Dicke der polaren Grenzschicht
v_a: Alkylkettenvolumen

Für die Micellradien sind Werte aus Röntgenstreuexperimenten bekannt (siehe Tabelle D.1 auf S. 116). Die Dicke der polaren Grenzsicht ΔR entspricht mit etwa 3.8 Å der Summe aus dem Van der Waals-Radius einer Trimethylammonium-Kopfgruppe ($R_{KG} = 3.1$ Å) und der halben C-N-Bindungslänge ($\overline{CN} = 1.48$ Å [97]). Der Kopfgruppen-Van der Waals-Radius R_{KG} läßt sich mit Hilfe des Cosinus-Satzes aus der C-N- und der C-H-Bindungslänge ($\overline{CH} = 1.10$ Å [97]) sowie dem H-Van der Waals-Radius ($H_{VdW} = 1.20$ Å [97]) abschätzen.

Das Volumen einer Alkylkette mit n C-Atomen $v_{a,n}$ errechnet sich gemäß [6] (S. 52):

$$v_{a,n} = 27.4 \text{ Å}^3 + n \cdot 26.9 \text{ Å}^3. \tag{D.7}$$

Die auf die oben erläuterte Weise erhaltenen s_{min}-Werte sind zusammen mit den verwendeten Micellradien und Alkylkettenvolumina in Tabelle D.1 auf S. 116 zusammengefaßt.

D.3 Micelldichten am Phasenübergang isotrop-flüssigkristallin

Zur Berechnung der Micelldichten in Abschnitt 4.3.2 wird das Volumen der micellaren Lösungen benötigt. Bei der Berechnung des Lösungsvolumens wurde eine Additivität der Volumina von Wasser und Tensid angenommen. Für

Alkyl-ketten-länge	$v_m/\text{Å}^3$	$v_a/\text{Å}^3$	$R/\text{Å}$	s_{min}
C_{12}	513	350	17.0[1] [37]	28
C_{14}	567	404	19.5 [24]	40
C_{16}	621	458	21.7 [42]	52

Tabelle D.1: Verwendete Micellradien, Monomeren- und Alkylkettenvolumina sowie berechnete s_{min}-Werte.

das Volumen eines Wassermolekükls wurde ein Wert von 29.9 Å^3 verwendet, für das Volumen eines Tensidmonomeren mit n C-Atomen in der Alkylkette gilt [6] (S. 52):

$$v_{m,n} = 190.3\ \text{Å}^3 + n \cdot 26.9\ \text{Å}^3. \tag{D.8}$$

Die mit Gl. (D.8) berechneten Monomerenvolumina v_m sind in Tabelle D.1 aufgeführt.

Die annähernde Additivität der Volumina von Wasser und Tensid wird dadurch bestätigt, daß mit Hilfe der erhaltenen Volumina berechnete Dichten der Tensidlösungen stets etwa 1 g/ml betragen. Der Wert 1 g/ml entspricht nämlich der für C_{16}-Trimethylammonium-Tenside experimentell bestimmten Dichte [42].

[1]Zur Berechnung dieses Radius wurde der Tensidmassenanteil (56.0 w%) und die hexagonale Gitterkonstante (43.3 Å) aus dem Zitat [37] benutzt, das verwendete Monomerenvolumen entsprach dem Wert in Tabelle D.1.

Symbolverzeichnis

a_o: optimaler Flächenbedarf einer Tensidkopfgruppe

a_z: z-ter Vorfaktor in $g(l_{zyl},t)$ $(a_z = \{2\tilde{h}^2 l_{zyl}^2\}/\{\Gamma_z^2(\tilde{h}^2 l_{zyl}^2 + 2\tilde{h} l_{zyl} + 4\Gamma_z^2)\})$

$[A]$: Konzentration mobiler Quencher in der wässrigen Umgebung der Micellen

A: Freie Energie

b_z: z-er Exponent in $g(l_{zyl},t)$, $(b_z = 4\Gamma_z^2 D_{FQ}/l_{zyl}^2)$

$B(j)$: Blitzintensität im j-ten Zeitkanal (Blitzprofil)

c_1: $\hbar^3/[kT I_x^{2/3}(2\pi I_z)^{1/3}]^{3/2}$

c_2: $h/(2\pi mkT)^{1/2}$

CDAPS: 3-[N,N-Dimethylhexadecylammonio]-propansulfonat (Cetyldimethylammoniopropansulfonat)

CPYC: Hexadecyltrimethylpyridinumchlorid (Cetylpyridiniumchlorid)

CTAB: Hexadecyltrimethylammoniumbromid (Cetyltrimethylammoniumbromid)

CTAC: Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (Cetyltrimethylammoniumchlorid)

CTATS: Hexadecyltrimethylammonium-4-toluolsulfonat (Cetyltrimethylammonium-4-toluolsulfonat)

D: Zylinder- bzw. Kugeldurchmesser für eine sphärozylindrische Micelle

D_{FQ}: Summe der Diffusionskoeffizienten von Fluorophor und Quencher

DTAB: Dodecyltrimethylammoniumbromid

$E(i-j)$: theoretische Modellfunktion für die Faltungssumme in Gl. (3.17)

$f(\Omega)$: Winkelverteilungsfunktion

f: Skalierungsfaktor für die Faltungssumme in Gl. (3.17)

$F(t,S)$: Erzeugende Funktion zur Lösung des Differentialgleichungssystems (B.1) ($F(t,S)=\sum_{n=0}^{\infty} S^n P^*_{n,m}(t)$)

$F(i)$: Fluoreszenzintensität im Zeitkanal i ($F(i)=f\sum_j B(j)T(i-j)$)

$F^*_x(t)$: Zahl der Micellen mit einem angeregten Fluorophor und x Quenchern zur Zeit t

$F^*_x(0)$: Zahl der Micellen mit einem angeregten Fluorophor und x Quenchern zur Zeit $t=0$

$F^*_{ges}(t)$: Gesamtzahl der Micellen mit einem angeregten Fluorophor zur Zeit t

$F^*_{ges}(0)$: Gesamtzahl der Micellen mit einem angeregten Fluorophor zur Zeit $t=0$

$g(l_{zyl,t})$: Wahrscheinlichkeit dafür, in einer Zylindermicelle mit der Länge l_{zyl} und einem Fluorophor/Quencher-Paar zum Zeitpunkt t ein angeregtes Fluorophor vorzufinden ($g(l_{zyl,t})=\sum_{n=1}^{\infty}\{2\tilde{h}^2 l^2_{zyl}\exp[-4\Gamma_z^2 D_{FQ}t/l^2_{zyl}]\}/\{\Gamma_z^2(\tilde{h}^2 l^2_{zyl}+2\tilde{h}l_{zyl}+4\Gamma_z^2)\}$).

G: Freie Enthalpie

$G(y)$: $P^*_m(0)\exp\{kk_{q,mob}[A](y-1)/(k'(k'+k_{q,mob}))\}$ (nur im Anhang B.1)

h: Plancksche Konstante

$\hbar$: $h/(2\pi)$

$\tilde{h}$: $\langle k\rangle_{perp}R_{FQ}/D_{FQ}$

H_1: hexagonale Phase aus nichtinversen Micellen

i: Zeitkanalindex im Hauptteil der Arbeit sowie Summationsindex im Anhang B und Produktindex im Anhang C.1

$I(t)$: Fluoreszenzintensität zur Zeit t (proportional zu $F^*_{ges}(t)$)

$I(0)$: Fluoreszenzintensität zur Zeit $t=0$ (proportional zu $F^*_{ges}(0)$)

I_1: kubische Phase aus diskreten, nichtinversen Micellen

$I_{x,y}$: Trägheitsmomente einer sphärozylindrischen Micelle in Bezug auf die C_2-Achsen x und y

I_z: Trägheitsmomente einer sphärozylindrischen Micelle in Bezug auf die C_∞-Achse z

$I_{zyl,x,y}$: Trägheitsmomente eines Zylinders in Bezug auf die C_2-Achsen x und y

$I_{zyl,z}$: Trägheitsmomente eines Zylinders in Bezug auf die C_∞-Achse z

j: Zeitkanalindex im Hauptteil der Arbeit und Produktindex im Anhang C.1

k: Boltzmann-Konstante im Hauptteil der Arbeit und Geschwindigkeitskonstante für den Eintritt mobiler Quencher in die Micellen im Anhang B

k': Geschwindigkeitskonstante für den Austritt von Sauerstoffmolekülen aus Micellen im Hauptteil der Arbeit und Geschwindigkeitskonstante für den Austritt mobiler Quencher aus Micellen im Anhang B

k_0: Geschwindigkeitskonstante für die Deaktivierung eines Fluorophors via Fluoreszenzemission

k_f: Geschwindigkeitskonstante für die Deaktivierung eines Fluorophors via Fluoreszenzemission (nur im Anhang B)

$\langle k \rangle_{perp}$: Quenchgeschwindigkeitskonstante für die Diffusion senkrecht zur C_∞-Achse der Zylindermicellen ($3D_{FQ}\pi R/(\pi R - R_{FQ})^3$)

$k_{q,im}$: Geschwindigkeitskonstante für die Fluoreszenzlöschung durch immobile Quenchermoleküle ($k_{q,im}(s) = \kappa_{q,im}/s$) (nur im Anhang B)

$k_{q,mob}$: Geschwindigkeitskonstante für die Fluoreszenzlöschung durch mobile Quenchermoleküle ($k_{q,mob}(s) = \kappa_{q,mob}/s$) (nur im Anhang B)

$k_{q,im}(s)$: Geschwindigkeitskonstante für die Fluoreszenzlöschung durch immobile Quenchermoleküle in s-Micellen (nur im Anhang B)

$k_{q,mob}(s)$: Geschwindigkeitskonstante für die Fluoreszenzlöschung durch mobile Quenchermoleküle in s-Micellen (nur im Anhang B)

k_Q: Geschwindigkeitskonstante für die Fluoreszenzlöschung durch zugesetzte Quenchermoleküle

k_{O_2}: Geschwindigkeitskonstante für die Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff

$k_Q(l_{zyl}, t)$: zeitabhängige Geschwindigkeitskonstante für die Fluoreszenzlöschung durch zugesetzte Quenchermoleküle in Zylindermicellen mit der Länge l_{zyl}

$k_Q(l_{zyl})$: zeitunabhängige Geschwindigkeitskonstante für die Fluoreszenzlöschung durch zugesetzte Quenchermoleküle in Zylindermicellen mit der Länge l_{zyl}

$k_Q(s)$: Geschwindigkeitskonstante für die Fluoreszenzlöschung durch zugesetzte Quenchermoleküle in s-Micellen ($k_Q(s) = \kappa_Q/s$)

$k_{O_2}(s)$: Geschwindigkeitskonstante für die Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff in s-Micellen ($k_{O_2}(s) = \kappa_{O_2}/s$)

K: Anzahl der verwendeten Zeitkanäle bei der Parameteranpassung für eine Fluoreszenzabklingkurve

K_1: $[k_0 + (k^{'} k_{O_2} \langle x \rangle_{O_2})/(k^{'} + k_{O_2})]$ im Hauptteil der Arbeit und $[k_f + (k^{'} k_{q,mob} \langle n \rangle)/(k^{'} + k_{q,mob})]$ im Anhang B

K_2: $[(k_{O_2})/(k^{'} + k_{O_2})]^2$ im Hauptteil der Arbeit und $[k_{q,mob}/(k^{'} + k_{q,mob})]^2$ im Anhang B

K_3: $(k^{'} + k_{O_2})$ im Hauptteil der Arbeit und $(k^{'} + k_{q,mob})$ im Anhang B

$K_1(s)$: K_1-Wert für eine s-Micelle

$K_2(s)$: K_2-Wert für eine s-Micelle

$K_3(s)$: K_3-Wert für eine s-Micelle

$K_2(\langle s \rangle_n)$: K_2-Wert für das Zahlenmittel $\langle s \rangle_n$ der Aggregationszahlverteilung

l_a: Länge einer Alkylkette in all trans-Konformation

l_{zyl}: Länge des zylindrischen Teils eines Sphärozylinders

L: Länge eines Sphärozylinders (Zylinderlänge + zweifacher Kugelradius)

L_α: lamellare Phase

$\bar{L}$: mittlere Länge einer sphärozylindrischen Micelle (Zylinderlänge + zweifacher Kugelradius)

m_1: Masse eines Tensidmoleküls

m_s: Masse einer s-Micelle

m_S: Masse eines Sphärozylinders

m: Zahl an immobilen Quenchern in einer Micelle (nur im Anhang B)

$\langle m \rangle$: mittlere Zahl an immobilen Quenchern pro Micelle (nur im Anhang B)

$\langle m \rangle_s$: mittlere Zahl an immobilen Quenchern pro Micelle in s-Micellen (nur im Anhang B)

M: Gesamtmicellzahl ($M = \sum_s N_s$)

$[M]$: Micellkonzentration

$M(i)$: Photonenzahl in Zeitkanal i

M_p: Mittelwert einer Poisson-Verteilung

M_s: in eine micellare Lösung zusätzlich eingefügte s-Micelle

M_k: Kugelmasse

M_{zyl}: Zylindermasse

$\vec{n}$: Direktor

n: Zahl an mobilen Quenchern in einer Micelle (nur im Anhang B)

$\langle n \rangle$: mittlere Zahl an mobilen Quenchern pro Micelle (nur im Anhang B)

$\langle n \rangle_s$: mittlere Zahl an mobilen Quenchern pro Micelle in Micellen mit der Aggregationszahl s (nur im Anhang B)

N: Teilchenzahl

N_C^+: nematische Stäbchenphase mit positiver diamagnetischer Suszeptibilitätsanisotropie

N_D^-: nematische Scheibchenphase mit negativer diamagnetischer Suszeptibilitätsanisotropie

$\{N_s\}$: Abkürzung für eine Aggregationszahlverteilung

N_{ges}: Gesamtteilchenzahl in der micellaren Lösung (Tensidmonomere + Wassermoleküle)

N_1: Zahl der nichtaggregierten Tensidmoleküle

N_s: Zahl der Micellen mit der Aggregationszahl s

N_r: Zahl der Micellen mit der Aggregationszahl r

N_S: Stäbchenzahl

N_w: Zahl der Wassermoleküle in der micellaren Lösung

$[O_2]$: Sauerstoff-Konzentration in einer micellaren Lösung

p: Druck

$\bar{p}$: Packungsparameter ($\bar{p} = v_a/(a_o l_a)$)

p_{O_2}: Sauerstoff-Partialdruck

p_Q: Wahrscheinlichkeit dafür, aus der Gesamtheit von Tensid- und Quenchermolekülen ein beliebiges Quenchermolekül „herauszugreifen“ ($p_Q = Q/(Q + T_{ges})$)

P: Anzahl der gesuchten Fitparameter bei der Parameteranpassung

$P^*(t)$: Anzahl der Micellen mit einem angeregten Fluorophor zur Zeit t (nur im Anhang B)

$P^*(0)$: Anzahl der Micellen mit einem angeregten Fluorophor zur Zeit $t = 0$ (nur im Anhang B)

$P^*_m(t)$: Anzahl der Micellen mit einem angeregten Fluorophor und m immobilen Quenchern zur Zeit t (nur im Anhang B)

$P(s)$: Anzahl der Micellen mit der Aggregationszahl s (nur im Anhang B)

$P^*_{0,m}(t)$: Zahl der Micellen mit einem angeregten Fluorophor und m immobilen Quenchern, aber ohne mobile Quencher zur Zeit t (nur im Anhang B)

$P^*_{1,m}(t)$: Zahl der Micellen mit einem angeregten Fluorophor sowie einem mobilen und m immobilen Quenchern zur Zeit t (nur im Anhang B)

$P^*_{n,m}(t)$: Zahl der Micellen mit einem angeregten Fluorophor sowie n mobilen und m immobilen Quenchern zur Zeit t (nur im Anhang B)

$\langle P_2 \rangle$: Ordnungsparameter ($\langle P_2 \rangle = (1/2)\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$)

q_s: Zustandssumme einer s-Micelle im Vakuum (Rotations-, Translations- sowie ein interner Beitrag für intramicellare Translationen, Rotationen und Wechselwirkungen der Tensidmonomeren)

q_s^{trans}: Translationsbeitrag zur Micellzustandssumme q_s

q_s^{rot}: Rotationsbeitrag zur Micellzustandssumme q_s

q_s^{int}: interner Beitrag zur Micellzustandssumme q_s (intramicellare Wechselwirkungen zwischen den Tensidmonomeren sowie Translationen und Rotationen der Tensidmonomeren innerhalb der Micelle)

q_w: Zustandssumme eines Wassermoleküls im Vakuum (Rotations-, Translations- sowie ein quantenmechanischer Schwingungsbeitrag)

Q: Gesamtquencherzahl im Hauptteil der Arbeit und Systemzustandssumme im Anhang C.1

R: Zylinder- bzw. Kugelradius einer sphärozylindrischen Micelle

R_k: Kugelradius

R_{zyl}: Zylinderradius

R_{FQ}: für den Quenchprozeß erforderlicher Quencher/Fluorophor-Abstand

$\mathbf{R}^{N_w}$: Raumkoordinaten der Wassermolekülen

$\mathbf{R}^{\{N_s\}}$: Raumkoordinaten der Micellen

s: Aggregationszahl einer Micelle

s_i: $\sum_s s^i P(s)$ (nur im Anhang B)

s_{max}: maximale Aggregationszahl einer Aggregationszahlverteilung

s_{min}: minimale Aggregationszahl einer Aggregationszahlverteilung (Aggregationszahl einer Kugelmicelle)

$\langle s \rangle_n$: Zahlenmittel der Aggregationszahlverteilung ($\langle s \rangle_n = \sum_s s N_s / \sum_s N_s$)

$\langle s \rangle_w$: Gewichtsmittel der Aggregationszahlverteilung ($\langle s \rangle_w = \sum_s s^2 N_s / \sum_s s N_s$)

S: Entropie im Hauptteil der Arbeit und zeitunabhängige Funktionsvariable der erzeugenden Funktion $F(t, S)$ im Anhang B

S_k: Teilsumme von $g(l_{zyl}, t)$ ($S_k = \sum_{z=1}^{k} a_z \exp[-b_z t]$)

S_R: Summenrest von $g(l_{zyl}, t)$ ($S_R = \sum_{z=k+1}^{\infty} a_z \exp[-b_z t]$)

t: Zeit

T: Temperatur

T_{ges}: Gesamtzahl an Tensidmolekülen

$[T_{ges}]$: Tensidkonzentration

TTAB: Tetradecyltrimethylammoniumbromid

$U(\mathbf{X}^{\{N_w\}}, \mathbf{X}^{N_s})$: Potentielle Energie einer micellaren Lösung als Funktion der Raumkoordinaten der Teilchen Micellen und Wassermoleküle

v_a: Volumen einer Alkylkette

$v_{a,n}$: Volumen einer Alkylkette mit n C-Atomen ($v_{alkyl,n} = 27.4$ Å^3 $+ n \times$ 26.9 Å^3 [6] (S. 52))

$v_{m,k}$: Volumen eines Tensidmonomeren im Kugelteil einer sphärozylindrischen Micelle

$v_{m,zyl}$: Volumen eines Tensidmonomeren im Zylinderteil einer sphärozylindrischen Micelle

$v_{m,n}$: Volumen eines Tensidmonomeren mit n C-Atomen in der Alkylkette ($v_{m,n} = 190.3$ Å^3 $+ n \cdot 26.9$ Å^3 [6] (S. 52))

V_1: bikontinuierliche kubische Phase

V: Volumen

V_k: Kugelvolumenvolumen

V_{zyl}: Zylindervolumen

$V_A(\Omega, \Omega')$: Ausschlußvolumen zweier Sphärozylinder mit den Winkelkoordinaten Ω und Ω'

$w(s)$: in einer Micellart aggregierter Tensidanteil ($w(s) = sN_s / \sum_s N_s$)

x: Zahl der Quencher in einer Micelle

$\langle x \rangle$: mittlere Zahl an Quenchern pro Micelle

$\langle x \rangle_s$: mittlere Zahl an Quencher pro Micelle in Micellen mit der Aggregationszahl s

$\langle x \rangle_{poly}$: extrapolierter y-Achsenabschnitt des linearen Endteils einer logarithmierten, polydispersen Fluoreszenzabklingkurve

$\langle x \rangle_Q$: mittlere Zahl an Quencher pro Micelle in sauerstoffhaltigen Systemen

$\langle x \rangle_{O_2}$: mittlere Zahl an O_2-Molekülen pro Micelle

X_{ges}: Tensidmolenbruch ($X_{ges} = \sum_s sN_s/N_{ges}$)

$\mathbf{X}^{N_s}$: $\mathbf{R}^{N_s}, \mathbf{\Omega}^{N_s}$

$\mathbf{X}^{N_w}$: $\mathbf{R}^{N_w}, \mathbf{\Omega}^{N_w}$

y: $[S - k'/(k' + k_{q,mob})] \exp[-(k' + k_{q,mob})t]$

Y_1: Verhältnis aus der Zahl der nichtaggregierten Tensidmoleküle und der Gesamtmolekülzahl in der micellaren Lösung ($Y_1 = N_1/\sum_s [sN_s + N_w]$)

Y_s: Verhältnis aus der Micellzahl und der Gesamtmolekülzahl in der micellaren Lösung ($Y_s = N_s/\sum_s [sN_s + N_w]$)

Z: Konfigurationsintegral

Γ_z: n-te Wurzel der Gleichung $\Gamma_z \tan \Gamma_z = \tilde{h} l_{zyl}/2$

δ: enthält die Differenz zwischen dem chemischen Standardpotential eines Tensidmonomeren im Kugelteil und dem chemischen Standardpotential eines Tensidmonomeren im Zylinderteil einer sphärozylindrischen Micelle ($\delta = s_{min}[(\mu_k^{\circ,int} + \mu_k^{\circ,l}) - (\mu_z^{\circ,int} + \mu_z^{\circ,l})]/[kT]$)

$\Delta\mu^{\circ,int}$: Differenz zwischen dem chemischen Standardpotential eines Tensidmonomeren im Kugelteil und dem chemischen Standardpotential eines Tensidmonomeren im Zylinderteil einer sphärozylindrischen Micelle ($\Delta\mu^{\circ,int} = \mu_k^{\circ,int} - \mu_z^{\circ,int}$)

$\Delta\mu_{el}^{\circ,int}$: elektrostatischer Anteil von $\Delta\mu^{\circ,int}$

$\Delta\mu_h^{\circ,int}$: hydrophober (nichtelektrostatischer) Anteil von $\Delta\mu^{\circ,int}$

Δy: extrapolierter y-Achsenabschnitt einer Fluoreszenzabklingkurve in Gegenwart von Sauerstoff ($\Delta y = K_2 \langle x \rangle_{O_2} + \langle x \rangle_Q$)

η: Quencher/Tensid-Verhältnis ($\eta_Q = Q/T_{ges}$) im Hauptteil der Arbeit und $K_2(\langle s \rangle_n)(\eta_{mob} + \eta_{im})$ im Anhang B

η_Q: Quencher/Tensid-Verhältnis in sauerstoffhaltigen micellaren Lösungen ($\eta_Q = Q/T_{ges}$)

η_{O_2}: Sauerstoff/Tensid-Verhältnis

η_{mob}: Quencher/Tensid-Verhältnis für mobile Quencher (nur im Anhang B)

η_{im}: Quencher/Tensid-Verhältnis für immobile Quencher (nur im Anhang B)

θ: Eulerscher Winkel eines Sphärozylinders [95] (S. 107)

θ_i: Eulerscher Winkel eines Wassermoleküls [95] (S. 107)

θ_j: Eulerscher Winkel einer Micelle [95] (S. 107)

κ_Q: Proportionalitätskonstante für die Berechnung von $k_Q(s)$

κ_{O_2}: Proportionalitätskonstante für die Berechnung von $k_{O_2}(s)$

$\kappa_{Q,im}$: Proportionalitätskonstante für die Berechnung von $k_{Q,im}(s)$ (nur im Anhang B)

$\kappa_{Q,mob}$: Proportionalitätskonstante für die Berechnung von $k_{Q,mob}(s)$ (nur im Anhang B)

Λ: Asymmetrie der Aggregationszahlverteilung ($\Lambda = \sum_s[(\langle s\rangle_w - s)^3 s N_s]/\sum_s s N_s$)

μ_1: chemisches Potential eines Tensidmonomeren

μ_1°: chemisches Standardpotential eines Tensidmonomeren

μ_s chemisches Potential einer s-Micelle

μ_s°: chemisches Standardpotential einer s-Micelle

$\mu_s^{\circ,trans}$: Translationsbeitrag zum chemischen Standardpotential einer s-Micelle

$\mu_s^{\circ,rot}$: Rotationsbeitrag zum chemischen Standardpotential einer s-Micelle

$\mu_s^{\circ,int}$: interner Beitrag zum chemischen Standardpotential einer s-Micelle (intramolekulare und intermolekulare Wechselwirkungen der Tensidmonomeren, Translation der Tensidmonomeren innerhalb der Micelle)

$\mu_k^{\circ,int}$: Beitrag eines Tensidmonomeren im Kugelteil einer sphärozylindrischen Micelle zum internen Anteil des chemischen Standardpotential $\mu_s^{\circ,int}$ der Micelle (chemisches Standardpotential eines Monomeren im Kugelteil)

$\mu_z^{\circ,int}$: Beitrag eines Tensidmonomeren im Zylinderteil einer sphärozylindrischen Micelle zum internen Anteil des chemischen Standardpotential $\mu_s^{\circ,int}$ der Micelle (chemisches Standardpotential eines Monomeren im Zylinderteil)

$\mu_k^{\circ,l}$: Beitrag eines Tensidmonomeren im Kugelteil einer sphärozylindrischen Micelle zur Oberflächenarbeit ϕ_s (Wechselwirkung einer s-Micelle mit dem umgebenden Wasser)

$\mu_z^{\circ,l}$: Beitrag eines Tensidmonomeren im Zylinderteil einer sphärozylindrischen Micelle zur Oberflächenarbeit ϕ_s (Wechselwirkung einer s-Micelle mit dem umgebenden Wasser)

ξ: Lagrange Parameter

ρ: Micelldichte

ρ_S: Stäbchendichte

σ: Varianz der Aggregationszahlverteilung ($\sigma = \sum_s [(\langle s \rangle_w - s)^2 s N_s] / \sum_s s N_s$)

σ_p: Varianz einer Poisson-Verteilung

$\tilde{\sigma}$: Symmetriezahl in der Rotationszustandssumme (ist gleich 2 für einen Sphärozylinder)

τ_0: mittlere Fluorophorlebensdauer ($\tau_0 = 1/k_0$)

φ: Eulerscher Winkel eines Sphärozylinders [95] (S. 107)

ϕ_s: Änderung der Freien Energie der micellaren Lösung beim Einfügen einer zusätzlichen s-Micelle in die Lösung bei konstantem V und T (Wechselwirkung einer s-Micelle mit dem umgebenden Wasser oder auch mit anderen Micellen)

Φ: elektrostatisches Oberflächenpotential einer Micelle

Φ_k: elektrostatisches Oberflächenpotential im Kugelteil einer sphärozylindrischen Micelle

Φ_z: elektrostatisches Oberflächenpotential im Zylinderteil einer sphärozylindrischen Micelle

χ^2 : Fehlerquadratsumme ($\chi^2 = [1/(K-P)] \sum_i \{[F(i) - M(i)]^2 / M(i)\}$)

Ω: Winkelkoordinaten eines Sphärozylinders ($\Omega = \phi \cos\theta$)

$\mathbf{\Omega}^{\{N_s\}}$: Eulersche Winkel der Micellen (Orientierung im Raum) [95] (S. 107)

$\mathbf{\Omega}^{N_w}$: Eulersche Winkel der Wassermoleküle (Orientierung im Raum) [95] (S. 107)

Literaturverzeichnis

[1] Chen S., Dill K.A., Koppel D., Cantor P., Bendedouch D., *Nature* **309**, 42 (1984).

[2] Mukerjee P., Mysels K.J., *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems* National Standards Reference Series, Vol. 36, US National Bureau of Standards (1971).

[3] Evans D.F., *Langmuir* **4**, 3 (1988).

[4] Frank H.S., Evans M.W., *J. Chem. Phys.* **13**, 507 (1945).

[5] Aranow R.H., Witten L.J., *J. Phys. Chem.* **64**, 1643 (1960).

[6] Tanford C., *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes* Krieger Publishing Company (1991).

[7] Mukerjee P., *J. Phys. Chem.* **76**, 565 (1972).

[8] Benedek G.B.,Carey M.C, Missel P.J., Young C.Y., *J. Phys. Chem.* **84**, 1044 (1980).

[9] Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W., *J.Chem.Soc.(Faraday Trans. I)* **72**, 1525 (1976).

[10] Nagarajan R., Ruckenstein E., *J. Coll. Int. Sci.* **71**, 580 (1979).

[11] Demus D., Hiltrop K., Pelzel G., *Topics in Physical Chemistry: Liquid Crystals* (Ed. Stegemeyer H.) Steinkopff-Verlag Darmstadt/Springer-Verlag New York (1993).

[12] Zwetkoff W., *Acta Physicochim. USSR* **16**, 132 (1942).

[13] Maier W., Saupe A., *Z. Naturforsch.* **11a**, 882 (1959).

[14] Hertel G., *Diplomarbeit* Universität Bayreuth (1987).

[15] Luzzati V., Mustacchi H., Skoulios A., *Nature* **180**, 600 (1957).

[16] Luzatti V., Mustacchi H., Skoulios A., Husson F., *Acta Crystallogr.* **13**, 660 (1960).

[17] Tiddy G.J.T., *Phys. Rep.* **57**, 1 (1980).

[18] Ben-Shaul A., Gelbart W.M., Hartland G.V., Rorman D.H., *J. Phys. Chem.* **90**, 5277 (1986).

[19] Ben-Shaul A., Gelbart M.W., McMullen W.E., *J. Phys. Chem.* **88**, 6649 (1984).

[20] Ben-Shaul A., Gelbart W.M, Roux D., *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers* Springer-Verlag (1994).

[21] Cates M.E., Van der Shoot P., *Langmuir* **10**, 670 (1994).

[22] Herzfeld J., Taylor M.P., *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 2651 (1993).

[23] Hoffmann H., Rehage H., Schorr W., Thurn H., *Surfactants in Solution* (Ed. Mittal K., Lindman B.), Plenum Publishing Corporation Vol. **1**, p. 425 (1984).

[24] Hoffmann H., Ibel K., Kalus J., Thurn H., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 1120 (1983).

[25] Ben-Shaul A., Gelbart M.W., McMullen W.E., *J. Physique* **46**, 1137 (1985).

[26] Odijk T., *J. Physique* **48**, 125 (1987).

[27] Amaral L.Q., Gulik A., Itri R., Mariani P., *Phys. Rev. A* **46**, 3548 (1992).

[28] Boden N., Corne S.A., Jolley K.W., *J. Phys. Chem.* **91**, 4092 (1987).

[29] Holmes M.C., Leaver M.S., Smith A.M., *Langmuir* **11**, 356 (1995).

[30] Luzzati V., *Biological Membranes* (Ed. Chapman D.) Academic Press, ch. 3 (1968).

[31] Fontell K., *Mol. Cryst. Liquid Cryst. Letters* **1**, 9 (1985).

[32] Charvolin J., Sadoc J.F., *J. Phys. (France)* **47**, 683 (1987).

[33] Mariani P., *J. Mol. Biol.* **204**, 165 (1989).

[34] Hertel G., Hoffmann H., *Progr. Colloid Polym. Sci.* **76**, 123 (1988).

[35] Boden N., Holmes M.C., Radley K., *Molecular Physics* **42**, 493 (1981).

[36] Boden N., Holmes M.C., Radley K., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **100**, 93 (1983).

[37] McGrath K.M., *Langmuir* **11**, 1835 (1995).

[38] Hayter J.B., *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions* (Ed. Degiorgio V.) North-Holland Physics Publishing, p. 80 (1985).

[39] Jenkins A.D., Murrell J.N., *Properties of Liquids and Solutions* Wiley & Sons (1994).

[40] Landolt-Börnstein (Hrsg. Eucken A.), *Atom und Molekularphysik* Band I (1. Teil Atome und Ionen), Springer-Verlag (1950).

[41] Blackmore S.E., Henriksson U., Söderman O., Tiddy G.J.T., *J. Phys. Chem* **96**, 3894 (1992).

[42] Göbel S., *Dissertation* Universität-Gesamthochschule-Paderborn, Fachbereich Chemie (1991).

[43] Hertel G., *Dissertation* Universität Bayreuth (1989).

[44] Van der Auweraer M., De Schryver F.C., *Chem. Phys.* **111** 105 (1987).

[45] Van der Auweraer M., Boens N., Reekmans S., De Schryver F.C., *Chem. Phys.* **132** 91 (1989).

[46] Grätzel M., Infelta P.P., Thomas J.K., *J. Phys. Chem.* **78** 190 (1974).

[47] Almgren M., Grieser F., Thomas J.K., *J. Am. Chem. Soc.* **101**(2), 1835 (1979).

[48] Boas M.L., *Mathametical Methods in the Physical Science* Wiley & Sons, p. 703-714 (1966).

[49] Flannery B.P., Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., *Numerical Recipes in Pascal (The Art of Scientific Computing)* Cambridge University Press (1988).

[50] Tachiya M., *Chem. Phys. Lett.* **33**, 289 (1975).

[51] Tachiya M., *J. Chem. Phys.* **76**(1), 340 (1982).

[52] Barzykin A.V., Tachiya M., *J. Phys. Chem.* **98**, 9950 (1994).

[53] Malliaris A., Lang J., Zana R., *J. Phys. Chem.* **90**, 655 (1986).

[54] Almgren M., Aniansson E.A.G., Hoffmann H., Kielmann I., Lang J., Tondre C., Ulbricht W., Zana R., *J. Phys. Chem.* **80**(9), 905 (1976).

[55] Van der Auweraer M., Croonen Y., Geladé, E., Roelants E., De Schryver F.C., *J. Colloid. Int. Sci.* **96**, 288 (1983).

[56] Van der Auweraer M., Dederen J.C., De Schryver F.C., *J. Phys. Chem.* **85**, 1198 (1981).

[57] Weill C., Zana R., *J. Physique. Lett.* **46**, L-953 (1985).

[58] Almgren M., Alsins J., Jóhannsson R., *Chem. Phys. Lett.* **33**, 289 (1975).

[59] Binnana-Limbele W., Candau S.J., Hirsch E., Makhloufi R., Zana R., *J. Phys. Chem.* **93**, 8095 (1989).

[60] Lang J., Malliaris A., Zana R., *J. Chem. Soc. (Faraday Trans. I)* **82**, 109 (1986).

[61] Almgren A., Löfroth J.E., *J. Chem. Phys.* **76**, 2734 (1982).

[62] Zachariasse K.A., *Surfactants in Solution* (Ed. Mittal K.L.) Plenum Publishing Corporation, Vol. 7, p. 79 (1989).

[63] Grieser F., Warr G.G., *J. Chem. Soc. (Faraday Trans. I)* **82**, 1813 (1986).

[64] Lang J., Malliaris A., Zana R., *J. Chem. Soc. (Faraday Trans. I)* **82**, 109 (1986).

[65] KAEDER U., *Dissertation* Universität-Gesamthochschule-Paderborn, Fachbereich Chemie (1994).

[66] ALMGREN M., ALSINS J., MUKHTAR E., VAN STAM J., *J. Phys. Chem.* **92**, 4479 (1988).

[67] O'CONNOR D.V., PHILLIPS D., *Time Correleted Single Photon Counting* Academic Press (1984).

[68] SEWALD G., *Diplomarbeit* Universität-Gesamthochschule-Paderborn, Fachbereich Physik (1980).

[69] CUMMINS P.G., HEENAN R.K., STAPLES E., *Langmuir* **5**, 1195 (1989).

[70] KING A.D., MATHESON I.B.C., *J. Colloid Interface Sci.* **66**, 464 (1978).

[71] AIKAWA M., TURRO N.J., YEKTA A., *Chem. Phys. Lett.* **64**, 473 (1979).

[72] REEKMANS S., BERNIK D., GEHLEN M., VAN STAM J., VAN DER AUWERAER M., DE SCHRYVER F.C., *Langmuir* **9**, 2289 (1993).

[73] ALMGREN M., ALSINS J., MUKHTAR E., VAN STAM J., *Prog. Colloid Polym. Sci.* **76**, 68 (1988).

[74] MALLIARIS A., BOENS N., LUO H., VAN DER AUWERAER M., DE SCHRYVER F.C., REEKMANS S., *Chem. Phys. Lett.* **155**, 587 (1989).

[75] LINDBLOM G., LINDMAN B., *J. Phys. Chem* **77**, 2531 (1973).

[76] MANNING G.S., *Accounts of Chemical Research* **12**, 443 (1979).

[77] MANNING G.S., *J. Phys. Chem.* **88**, 6654 (1984).

[78] LINDMAN B., WENNERSTRÖM H., *Topics in Current Chemistry* **87**, 1 (1980).

[79] BEN-SHAUL A., GELBART M.W., MCMULLEN W.E., *J. Phys. Chem.* **88**, 861 (1984)

[80] KAMENKA N., LINDMAN B., PUYAL M.C., RYMDÉN R., STILBS P., *J. Phys. Chem.* **88**, 5048 (1984).

[81] ENGSTRÖM S., WENNERSTRÖM H., *J. Phys. Chem.* **82**, 2711 (1978).

[82] Israelachvili J.N., *Intermolecular and Surface Forces* Academic Press, p. 165 (1985).

[83] Iyer R.M., Manohar C., Rao U.R., Valualikar B.S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 379 (1986).

[84] Iyer R.M., Manohar C., Rao U.R., Valualikar B.S., *J. Phys. Chem.* **91**(12), 3286 (1987).

[85] Gunnarsson G., Jönsson B., Wennerström H., *J. Phys. Chem.* **84**, 3114 (1980). 3548 (1992)

[86] Ikeda S., Imae T., Kamiya R., *J. Coll. Int. Sci.* **108**, 215 (1985).

[87] Gelbart M.W., McMullen W.E., *J. Chem. Phys.* **82**, 5616 (1985).

[88] Charvolin J., Hendrikx Y., Holmes M.C., Rawiso M., *J. Phys. Chem.* **87**, 3991 (1983).

[89] Furó I., Halle B., Quist P., *J. Chem. Phys.* **96**, 3875 (1992).

[90] Onsager L., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949).

[91] Priestley E.B., Wojtowicz P.J, Sheng P., *Introduction to Liquid Crystals* Plenum Press (1975).

[92] Ben-Naim A., *Hydrophobic Interactions* Plenum Press (1980).

[93] Ben-Naim A., *Water and Aqueous Solutions* Plenum Press (1974).

[94] Hill T.L., *Statistical Mechanics* Dover Publications Inc. (1987).

[95] Goldstein H., *Classical Mechanics* Addison-Wesley Publishing Company (1972).

[96] Gallot B., Skoullios A., *Kolloid Z. Z. Polym.* **208**, 37 (1966).

[97] Weast G.W., *Handbook of Chemistry and Physics* CRC Press (1984).

[98] Veerman J.A.C., Frenkel D., *Phys. Rev. A* **41**(6), 3237 (1990).

[99] Zewdie H., *J. Chem. Phys.* **108**(5), 2117 (1998).

[100] Brychkov Y.A., Marichev O.I., Prudnikov A.P., *Integrals and Series* Gordon and Breach Science Publishers (1986).