

# Beständige Bläschen

Erkenntnisse über die Stabilität von Nanobläschen und -tropfen lassen sich vielfältig anwenden.

Detlef Lohse

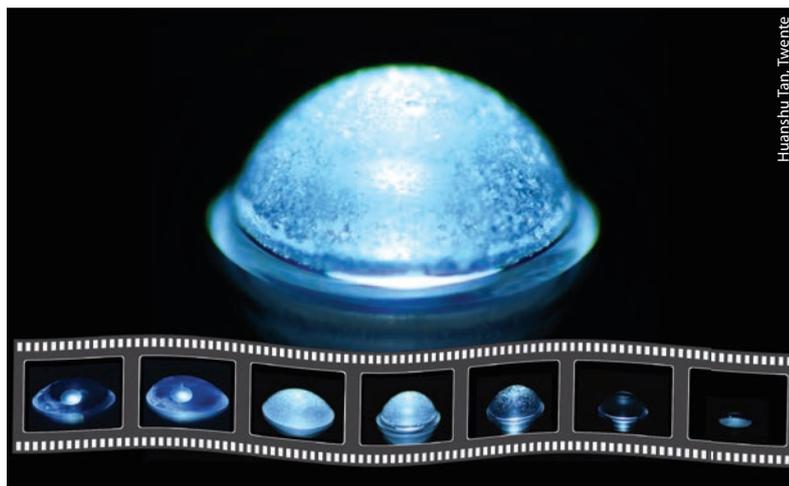
Eigentlich sollten Nanobläschen im Nu verschwinden, und doch ließen sich mittels Rasterkraftmikroskopie stabile Oberflächen-Nanobläschen identifizieren. Wie können sie bestehen? Der Schlüssel zum Verständnis liegt im sog. „Pinning“ der Kontaktlinie. Die Erkenntnisse von Nanobläschen lassen sich analog auf Nanotropfchen übertragen – beide besitzen hohe technologische Relevanz.

Der Effekt ist aus dem Alltag bekannt: Bleibt ein Wasserglas, das mit kaltem Leitungswasser gefüllt ist, eine Weile in einem warmen Zimmer stehen, bilden sich kleine Luftbläschen an der Glasinnenseite (Abb. 1). Der Grund dafür liegt darin, dass in Deutschland Leitungswasser mit Luft übersättigt ist und sich Gase in kaltem Wasser viel besser lösen als in warmem Wasser. Wärmt sich das Leitungswasser im Glas bei Zimmertemperatur langsam auf, reduziert sich die Gaslöslichkeit, sodass Bläschen am Glasrand nukleieren. Je nach Glasgröße halten sich diese etwa vier Tage –, wenn man das gefüllte Glas vor Partner und Geschirrspüler retten kann.

Vor rund 15 Jahren gelang es erstmals mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM), auch nanometerkleine Oberflächenblasen wahrzunehmen, und zwar insbesondere an hydrophoben Oberflächen in Wasser (Abb. 2) [1]. Die Bläschen erwiesen sich als überraschend langlebig. Eigentlich sollten sie sich im Nu auflösen, da der Laplace-Druck  $p_{\text{Laplace}} = 2\sigma/R$  für winzige Blasen divergiert. Hierbei sind  $R$  der Blasenradius und  $\sigma$  die Oberflächenspannung. Für eine Luftblase mit einem Radius von 10 nm liegt die Lebenserwartung im Mikrosekundenbereich (Infokasten). Noch kleinere Blasen sollten sich noch schneller auflösen. Doch tun sie das nicht!

Oberflächen-Nanobläschen entstehen am einfachsten durch das sog. Lösungsmittelaustauschverfahren (Solvent Exchange Process): Eine mit Gas gesättigte Flüssigkeit, die eine hohe Gaslöslichkeit besitzt (z. B. Ethanol), wird durch eine andere mit einer geringeren Gaslöslichkeit wie Wasser ersetzt. Das führt zu einer lokalen Gasübersättigung  $\zeta > 0$  und daher zur Nukleation von Bläschen, die sich besonders gerne an hydrophoben Oberflächen bilden.

Auch die in diesem Prozess entstehenden Nanobläschen bleiben über viele Tage bestehen, also mehr als elf Größenordnungen länger als theoretisch von der Ep-



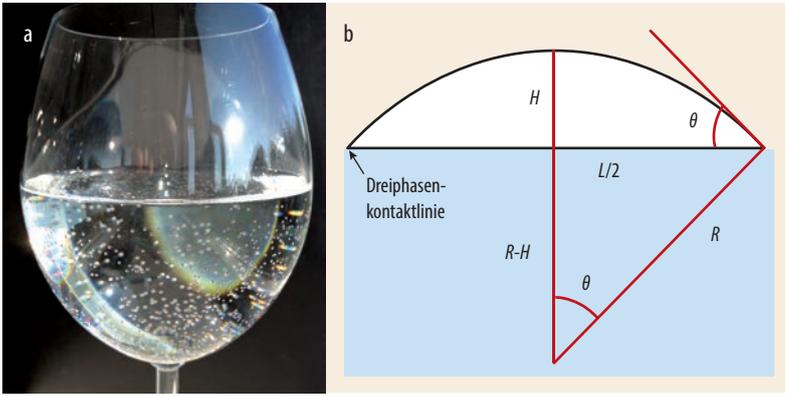
Beim Verdampfen durchläuft ein Ouzotropfen verschiedene Stadien und verändert mehrfach seine Form.

stein-Plesset-Gleichung (Infokasten) vorausgesagt! Anfänglich versuchte man, die entsprechenden Strukturen auf den Rasterkraftmikroskopie-Bildern als „Schmutzeffekte“ wegzudiskutieren. Besonders populär war die Hypothese, dass Surfactants die Blasen stabilisieren würden [3]. Dabei handelt es sich um alle möglichen (hydrophoben) Kleinstteilchen, die es auch bei größter Sauberkeit gibt und die sich zweifellos an der Blasenoberfläche ansammeln. Verschiedene Gründe sprachen aber gegen diese Erklärung [4]. Zudem gelang es mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie (Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy) zu zeigen, dass es sich bei den mit der Rasterkraftmikroskopie beobachteten Objekten in der Tat um Luftblasen handelt und nicht

## KOMPAKT

- Nanobläschen erweisen sich als überraschend stabil. Ein Grund dafür ist, dass sie beim Auflösen zunächst flacher werden, ihre laterale Ausdehnung aber beibehalten.
- Was für nanometerkleine Bläschen gilt, lässt sich analog auf Nanotropfen übertragen. Experimente mit Tropfchen sind viel besser zu kontrollieren.
- Ein Beispiel aus dem Alltag ist der Ouzo-Effekt. Ouzo besteht aus Alkohol, Wasser und Anisöl, das in Alkohol sehr gut löslich ist. Verdünnt man Ouzo mit Wasser, nukleiert das Anisöl und trübt das ganze Gemisch.
- Die Erkenntnisse lassen sich z. B. anwenden auf die chemische Analyse, Katalyse oder Elektrolyse.

Prof. Dr. Detlef Lohse, Physics of Fluids, Faculty of Science and Technology, University of Twente, Niederlande und Max-Planck-Institut für Dynamik und Selbstorganisation, Am Fassberg 17, 37077 Göttingen



**Abb. 1** In einem Glas mit kaltem Leitungswasser, das in einem warmen Zimmer steht, nukleieren kleine Bläschen an der Innenwand (a). In diesem Artikel bezeichnen  $L$  die laterale Ausdehnung der Blase am Substrat (Kontaktdurchmesser),  $H$  die Blasenhöhe und  $\theta$  den Kontaktwinkel an der Seite zum Gas (b). Der Krümmungsradius beträgt  $R = (L^2 + 4H^2)/8H = L/(2 \sin \theta)$ . An der Dreiphasenkontaklinie (Pfeil) stehen Substrat, Flüssigkeit und Gas im Kontakt.

um Nanotröpfchen einer kontaminierenden Flüssigkeit [5]. Neben der scheinbar unerklärlichen Stabilität der Blasen bestand ein weiteres Paradoxon darin, dass ihr Kontaktwinkel an der Blaseninnenseite viel kleiner war als der Young-Winkel, der von makroskopischen Messungen bekannt ist (Abb. 1b) [6].

Weichen Experiment und Theorie weit voneinander ab, helfen oft numerische Simulationen. Die molekulardynamischen Simulationen von Oberflächennanobläschen hielten sich tatsächlich an die theoretische Erwartung: In der Simulation lösten sich die Bläschen innerhalb von Mikrosekunden auf (Abb. 3) [7].

### Fest angeheftet in Kontakt

Wieso also können Nanobläschen so lange bestehen? Der Schlüssel zur Aufklärung dieses Paradoxons war die Beobachtung [8], dass sich Oberflächen-Nanobläschen, die man Gas-untersättigtem Wasser aussetzt ( $\zeta < 0$ ), langsam auflösen –, aber zunächst nicht durch Verkleinerung ihrer lateralen Größe, sondern durch Verkleinerung ihres Kontaktwinkels an der Seite zum Gas (Abb. 4a). Die Dreiphasenkontaklinie bleibt demnach „angeheftet“ (pinned) und verändert das Auflösungszenario dramatisch: Der Laplace-Druck  $p_{\text{Laplace}} \sim \sigma/R$  mit dem Krümmungsradius  $R$  divergiert nicht mehr, sondern geht gegen Null (Abb. 4b). Dadurch kann sich beim Auflösen der Blase kein großer Innendruck mehr aufbauen und damit auch kein großes Konzentrationsgefälle zwischen dem Außenbereich der Blase und dem vorgegebenen Konzentrationslevel  $c_\infty$  in großer Entfernung. Dadurch wird die Blase stabiler. Dass tatsächlich das Pinning für die Stabilität verantwortlich ist, zeigen wir gleich. Zunächst ist jedoch zu klären, warum die Kontaklinie „angeheftet“ bleibt.

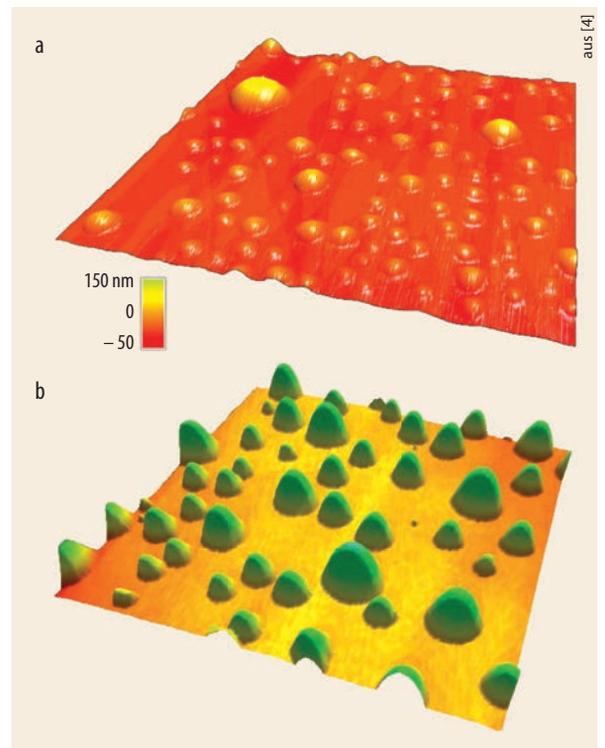
Dieser Effekt liegt in unvermeidlichen Oberflächeninhomogenitäten geometrischer oder chemischer Art begründet. Auch diese sind aus dem Alltag bekannt: Wenn wir Sprudelwasser in ein Glas gießen, nukleieren die  $\text{CO}_2$ -Blasen an solchen Inhomogenitäten. Die Oberflächeninhomogenitäten führen makroskopisch zu einer Kontaktlinienhysterese, was seit den 1990er-Jahren bekannt ist [9].

In Verallgemeinerung der klassischen Epstein-Plesset-Rechnung ließ sich die diffusive Dynamik

der Oberflächen-Nanoblase mit Pinning exakt berechnen [10]:

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{4D}{L^2} \frac{c_s}{\rho_g} (1 + \cos \theta)^2 f(\theta) \left[ \frac{L_c}{L} \sin \theta - \zeta \right], \quad (4)$$

mit einem positiv definiten  $f(\theta)$  und der kritischen lateralen Ausdehnung  $L_c = 4\sigma/P_0 \approx 2,84 \mu\text{m}$  für Luftblasen in Wasser bei Normalbedingungen (1 atm). Diese Gleichung lässt sich einfach numerisch lösen. Um ihre physikalischen Implikationen zu verstehen, ist das jedoch gar nicht nötig. Sofort ist ersichtlich, dass es für Gasuntersättigung  $-1 \leq \zeta < 0$  keine stabilen Oberflächenbläschen geben kann, weil dann die rechte Seite von Gl. (4) – und damit die Schrumpfrate  $d\theta/dt$  der Blase – immer negativ ist: Die Blasen lösen sich auf, bis  $\theta = 0$  ist. Für Gasübersättigung der Flüssigkeit  $\zeta > 0$



**Abb. 2** Das AFM-Bild ( $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ ) zeigt Oberflächennanobläschen, die durch das Lösungsmittelaustauschverfahren auf einer HOPG-Oberfläche erzeugt wurden (a). Auch Nanotröpfchen lassen sich auf diese Weise produzieren, hier auf einer hydrophoben Silizium-Oberfläche (b). Das AFM-Bild ist  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  groß, der Farbcode geht von 0 (rot) bis 800 nm (grün).

kann es jedoch ein stabiles Gleichgewicht ( $d\theta/dt = 0$  für den Gleichgewichtskontaktwinkel  $\theta_e$ ) geben, nämlich wenn

$$\sin \theta_e = \zeta \frac{L}{L_c} \quad (5)$$

Dass das Gleichgewicht in der Tat stabil ist, sieht man schnell, wenn man die große Klammer in Gl. (4) als  $[ \dots ] = (\sin\theta - \sin\theta_e) L_c/L$  schreibt: Oberflächenblasen mit  $\theta > \theta_e$  schrumpfen und solche mit  $\theta < \theta_e$  wachsen (Abb. 4c). In diesem stabilen Gleichgewicht geht genauso viel Gas aus der übersättigten Lösung in die Blase wie durch den Laplace-Druck bedingt Gas aus der Blase austritt: Laplace-Druck und Gasüberdruck sind im Gleichgewicht.

Aus den Gleichungen (4) und (5) ist ersichtlich, dass es nicht für jede Übersättigung  $\zeta > 0$  ein Gleichgewicht gibt: Falls  $L > L_c/\zeta$  ist, dominiert in Gl. (4) der zweite Term in der eckigen Klammer, und der Kontaktwinkel der Oberflächenblase wächst über alle Grenzen, bis sich die Blase von der Wand ablöst: Die Übersättigung gewinnt gegen den Laplace-Druck. Ein stabiles Gleichgewicht existiert, wenn die laterale Ausdehnung  $L$  der Haftstelle (Pinning-Site) klein genug ist:

$$L < L_c/\zeta \quad (6)$$

Genau diese Bedingung ist der Grund, dass es stabile Oberflächenbläschen nur auf mikroskopischer Skala geben kann – Oberflächen-Nanobläschen eben. Der Stabilisierungsmechanismus funktioniert nicht auf makroskopischer Skala, weil dann der Laplace-Druck zu schwach ist und den Gasüberdruck von außen nicht kompensieren kann. Auf mikroskopischer Skala ist der Krümmungsradius einer Oberflächenblase nicht durch die Young-Gleichung gegeben, sondern durch Gl. (5). Dies bestätigen molekulardynamische Simulationen – nun mit eingebauter Haftung [11].

Somit entscheiden die Größe  $L$  der Haftstellen und die Übersättigung  $\zeta > 0$  über die Stabilität der Oberflächen-Nanobläschen. Aber wodurch wird die Übersättigung  $\zeta$  bestimmt? Wenn das Flüssigkeitsgefäß, in dem sich die Oberflächen-Nanobläschen befinden, abgeschlossen und im Gleichgewicht ist, bleibt  $\zeta$  kon-

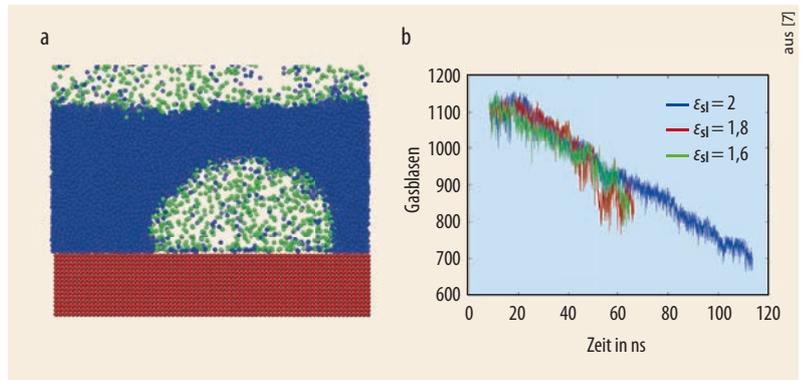


Abb. 3 Bei der molekulardynamischen Simulation einer Nanoblase wurden die Lennard-Jones-Potentiale zwischen den Molekülen und die anderen Parameter so gewählt, dass die Situation einer mit Gas (grün) übersättigten Flüssigkeit (blau) sowie einer hydrophoben festen

Oberfläche (rot) entspricht (a). Für alle getesteten Parameterkombinationen löst sich die Blase innerhalb von Mikrosekunden auf (b). Im Bild ist der Beginn der Auflösung für drei verschiedene Wechselwirkungsstärken  $\epsilon_{sl}$  zwischen Oberfläche und Flüssigkeit zu sehen.

stant und damit auch der Gleichgewichtskontaktwinkel  $\theta_e$ . In einem offenen Gefäß hingegen kann sich eine anfängliche Gasübersättigung  $\zeta$  wegen der diffusiven Prozesse mit der Außenwelt nicht auf Dauer halten [12]. Beträgt der Abstand zur Außenwelt  $\ell$ , so laufen die Prozesse auf einer Zeitskala  $\tau \sim \ell^2/D$  ab. Für  $\ell = 1$  cm beträgt  $\tau$  etwa 14 Stunden, für  $\ell = 3$  cm rund fünf Tage: Genau die gleiche Zeitskala ist auch bei der Auflösung der Luftblasen am Rand des mit Leitungswasser gefüllten Glases zu beobachten (Abb. 1).

### Oberflächliche Tropfen

Mit Luftblasen in Wasser unter kontrollierten Bedingungen zu experimentieren ist notorisch schwierig, denn alles muss gasdicht abgeschlossen sein, um die Gaskonzentration konstant zu halten. Viel einfacher ist es, die analogen Oberflächen-Nanotropfchen und ihre Wechselwirkung zu untersuchen: Wie Tropfen in Luft oder Blasen in Wasser, so sind auch Tropfen in (anderen) Flüssigkeiten durch die Diffusionsprozesse außerhalb des Tropfens kontrolliert. Daher lässt sich

### STABILITÄT VON NANOBLASEN

Eine sphärische Nanoblase sollte sich innerhalb von Mikrosekunden auflösen, da der Laplace-Druck  $p_{\text{Laplace}} = 2\sigma/R$  für kleine Blasen divergiert: Für eine Luftblase mit einem Radius von  $R = 10$  nm ergibt sich mit der Oberflächenspannung  $\sigma = 0,072$  N/m von Wasser und einem Umgebungsdruck von  $P_0 = 1$  atm ein Gasdruck von  $p_{\text{Gas}} = P_0 + p_{\text{Laplace}} \approx 145$  atm in der Blase. Der Gasdruck in der Blase bestimmt die Gaskonzentration  $c_R = p_{\text{Gas}} c_s/P_0$  am Rand der Blase (Henry-Gesetz). Es resultiert eine 145fache Gasübersättigung im Vergleich zur Gaslöslichkeit  $c_s$  und damit ein Konzentrationsgradient weg von der Blase, der zum diffusiven Auflösen der Blase in sehr kurzer Zeit führt. Das gilt selbst, wenn die Übersättigung

$$\zeta = c_{\infty}/c_s - 1 \quad (1)$$

nicht zu groß wird. Epstein und Plesset haben 1950 die

Dynamik der Diffusion aus der Diffusionsgleichung

$$\partial_t c = D \nabla^2 c \quad (2)$$

und den zugehörigen Randbedingungen für das (als sphärisch angenommene) Konzentrationsfeld  $c(r, t)$  um die Blase ausgerechnet [2]. Wie bei rein diffusiven Prozessen nicht anders zu erwarten, nimmt der Blasenradius mit der Wurzel der Zeit ab, und zwar mit einer Zeitkonstanten

$$\tau_{\text{EP}} = \frac{R_0^2 \rho_g}{2c_s D}, \quad (3)$$

wobei  $R_0$  der Blasenradius am Beginn der Auflösung ist,  $\rho_g$  die Gasdichte und  $D$  die Diffusionskonstante, die in Wasser rund  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s beträgt. Für eine anfänglich 10 nm große Blase ergibt sich eine Auflösungszeitkonstante von  $\tau_{\text{EP}} \approx 3$   $\mu$ s.

die im vorigen Abschnitt skizzierte Theorie anwenden, aber bei besserer experimenteller Kontrolle über die Konzentrationen  $c_\infty$ . Auch die Randbedingungen und insbesondere das Problem der Haftung bleiben identisch. Durch geschickte Wahl der Flüssigkeiten und ihrer Löslichkeiten  $c_s$  lässt sich die Zeitkonstante  $\tau_{EP}$  des Experiments einstellen: Kontrollierte Messungen an Flüssigkeitstropfen mit sehr hoher Löslichkeit sind kaum möglich, da sie sich in Sekundenschnelle auflösen. Umgekehrt sind Auflösungsexperimente mit Flüssigkeiten wie PDMS (Polydimethylsiloxan), die eine extrem geringe Löslichkeit haben und damit Zeitkonstanten von Jahrzehnten und länger, auch nicht zu empfehlen – insbesondere im Hinblick auf eine angemessene Dauer einer Promotion.

Glücklicherweise gibt es viele Flüssigkeiten wie Hexanol oder Heptanol mit „vernünftigen“ Auflösungszeitskalen von einigen Minuten bis Stunden. Experimente mit Oberflächen-Nanotröpfchen solcher Flüssigkeiten zeigten [13], dass die Auflösung meist nicht in einem reinen CA-Modus mit konstantem Kontaktwinkel (Contact Angle) oder in einem reinen CR-Modus mit konstantem Kontaktradius (Contact Radius) stattfindet (Abb. 5). Stattdessen treten in der Regel Mischformen auf (z. B. Stick-Slide-Modus oder Stick-Jump-Modus), ähnlich wie es beim Verdampfen von Oberflächentropfen an der Luft passieren kann [14]. Dann sind „Sprünge“ in  $L$  und  $\theta$  zu beobachten, bei denen sich die Kontaktlinie von ihrer Haftstelle löst und  $L$  sprunghaft kleiner wird. Weil das Volumen während des Sprungs erhalten ist, muss die Blasenhöhe  $H$  sprunghaft anwachsen und damit auch  $\theta$ .

Nicht nur die Auflösungsprozesse der Oberflächen-Nanotröpfchen sind völlig analog zu den von entsprechenden Nanobläschen, sondern auch die Nukleations- und Wachstumsprozesse. Insbesondere ist es wieder das Lösungsmittelaustauschverfahren, mit dem sich die Oberflächen-Nanotröpfchen kontrolliert erzeugen lassen: In diesem Fall ersetzt man eine Flüssigkeit,

die mit einem bestimmten Stoff gesättigt ist und eine hohe Löslichkeit für diesen Stoff besitzt, durch eine andere mit geringerer Löslichkeit. Ein Beispiel ist der griechische Schnaps Ouzo (alternativ gehen auch Pastis oder Raki): Ouzo besteht aus Alkohol, Wasser und Anisöl, das in Alkohol sehr gut löslich ist. Beim Servieren ist es üblich, den Ouzo mit Wasser zu verdünnen. Dadurch sinkt die Alkoholkonzentration und damit die Löslichkeit des Anisöls: Es nukleiert als Tröpfchen, die in der übersättigten Lösung wachsen und zu der bekannten Trübung des Ouzo-Wasser-Gemisches führen. Ist eine hydrophobe Oberfläche vorhanden, findet die Nukleation besonders gerne an dieser statt: Dabei entstehen – völlig analog zu Nanobläschen – Oberflächen-Nanotröpfchen. Die Kontrolltechniken der Mikrofluidik erlauben es, sehr genau die Abhängigkeiten der Nukleation von den Kontrollparametern wie Strömungsgeschwindigkeit, Kanaldicke, Ölkonzentration, Größe und Form der Haftstellen etc. zu studieren und theoretisch und quantitativ zu verstehen [15].

### Verdampfender Ouzotropfen

Mit ein wenig Haus- und Küchenphysik bzw. -chemie ist das Lösungsmittelaustauschverfahren sehr einfach zu bewerkstelligen: Wenn man einen Ouzotropfen auf eine Glasoberfläche tropft, verdampft er in verschiedenen Phasen (Abb. 6 und Abb. 7): Spielen Gravitationseffekte keine Rolle, nimmt der Tropfen in der ersten Phase die übliche Form eines Kugelanschnitts an und ist transparent. Aber Teile des Volumens verdampfen. Das gilt insbesondere für das Ethanol an der Kontaktlinie zum Glas, weil dort eine geometrische Singularität vorliegt [16]. Die hat übrigens auch zur Folge, dass Ofenkartoffeln an ihren spitzen Kanten besonders knusprig werden [17].

Irgendwann reicht die Alkoholkonzentration an der Kontaktlinie nicht mehr aus, um das Anisöl in Lö-

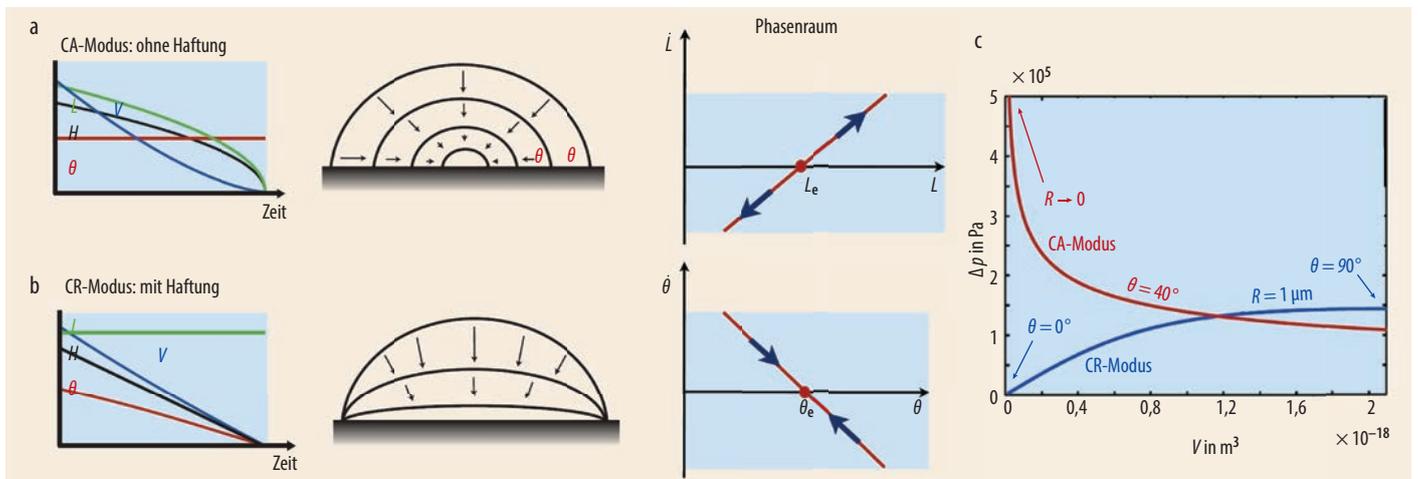


Abb. 4 Nanobläschen können sich auf zwei verschiedene Arten auflösen: Ist der Kontaktwinkel konstant (CA-Modus), wird der Krümmungsradius immer kleiner (a). Dies führt zur Divergenz des Laplace-Drucks  $p_{Laplace} \sim \sigma / R$ , wie die rote

Kurve in c) zeigt. Bei konstantem Kontaktradius (CR-Modus) wird der Kontaktwinkel kleiner (b). Dadurch vergrößert sich der Krümmungsradius im Laufe des Auflösungsprozesses, der Laplace-Druck divergiert nicht (blaue Kurve in c). In der

Mitte ist oben eine Skizze des Phasenraums für das instabile Gleichgewicht ohne Haftung (CA-Modus) zu sehen, bei dem die Oberflächenblase schrumpft oder wächst, bzw. für das stabile Gleichgewicht im CR-Modus (unten).

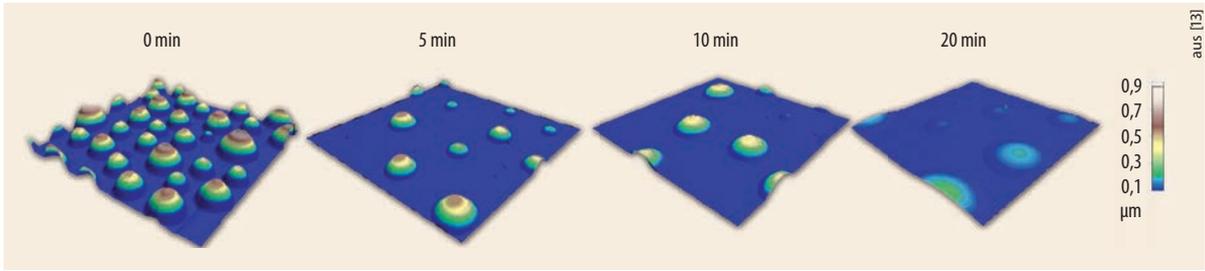


Abb. 5 Ein Ensemble von Nanotröpfchen  $L = 10 - 30 \mu\text{m}$  löst sich schrittweise auf. Die Farbskala entspricht der Höhe von  $0 \mu\text{m}$  (blau) bis  $0,9 \mu\text{m}$  (rot) der Tröpfchen.

sung zu halten, da seine Löslichkeit mit abnehmender Alkoholkonzentration abnimmt: Daher nukleieren an der Kontaktlinie nanometer- und mikrometerkleine Anisöltröpfchen. Vom Rande beginnend sorgen sie aufgrund ihrer Brechungseigenschaften für die typische weiße Farbe eines Gemisches aus Ouzo und Wasser. Die selektive Verdampfung hat einen weiteren Effekt: Die Oberflächenspannung von Wasser ist sehr viel größer als die von Ethanol. Der Gradient in der Oberflächenspannung an der Tröpfchenoberfläche hin zur Kontaktlinie führt zu einer starken und deutlich sichtbaren sog. Marangoni-Konvektion, mit Geschwindigkeiten von bis zu  $1 \text{ mm/s}$ . Daher ist in dieser zweiten Verdampfungsphase der gesamte Tropfen sehr schnell milchig-weiß.

Wenn der gesamte Alkohol des Ouzotropfens verdampft ist, kommt in dieser dritten Phase die Strömung im Tropfen aufgrund des fehlenden Antriebs zur Ruhe. Der Tropfen ist jetzt wieder transparent. Die vielen kleinen Anisöltröpfchen sind zu einem Ring koalesziert, auf dem das verbliebene Wasser sitzt, das mit dem Anisöl kaum mischt. Das Gebilde hat in dieser dritten Lebensphase nicht mehr die Form eines Kugelanschnitts, sondern ist durch zwei Kontaktwinkel zwischen Anisöl und Glasoberfläche bzw. zwischen Wassertropfen und Anisöling charakterisiert. In der vierten und letzten Phase schließlich ist auch das Wasser vollständig verdampft. Zurück bleibt der transparente reine Anisöltröpfchen in Form eines Kugelanschnitts. Typischerweise ist das Volumen auf ein

Siebzigtstel des Ursprungsvolumens geschrumpft. Der ganze Prozess dauert eine knappe Viertelstunde.

### Technologisch relevant

Vieles mag zunächst nach „Spielerei“ mit Sprudelwasser, Wein oder anderen alkoholischen Getränken klingen. Dieser Eindruck ist jedoch falsch. Die technologische Relevanz der Oberflächenbläschen und -tröpfchen und des Lösungsmittelaustauschverfahrens ist kaum zu unterschätzen [4]. Hier seien nur einige wenige, besonders relevante und schöne Beispiele genannt.

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion, also der Transfer eines Stoffes von einem Lösungsmittel in ein anderes, ist einer der zentralen Prozesse der chemischen Technologie und Analyse. Für immer genauere Analysen ist es notwendig, die Prozesse weiter zu miniaturisieren [18]. Zum einen gilt es, immer kleinere Spuren von chemischen Substanzen nachzuweisen, sei es im medizinischen Kontext oder aus Umweltschutzgründen. Zum anderen muss dieser Nachweis schnell gehen. Kleine Proben sollen dafür ausreichen, um zu einer „grüneren“ chemischen Technologie zu kommen. Ein Weg dorthin ist die Einzeltropfen-Mikroextraktion, bei der sich beispielsweise ein in Wasser gelöster Stoff A in einem in das Wasser gehaltenen Tropfen eines organischen Lösungsmittels mit einer viel höheren Löslichkeit für A (z. B. Carbontetrachlorid) langsam

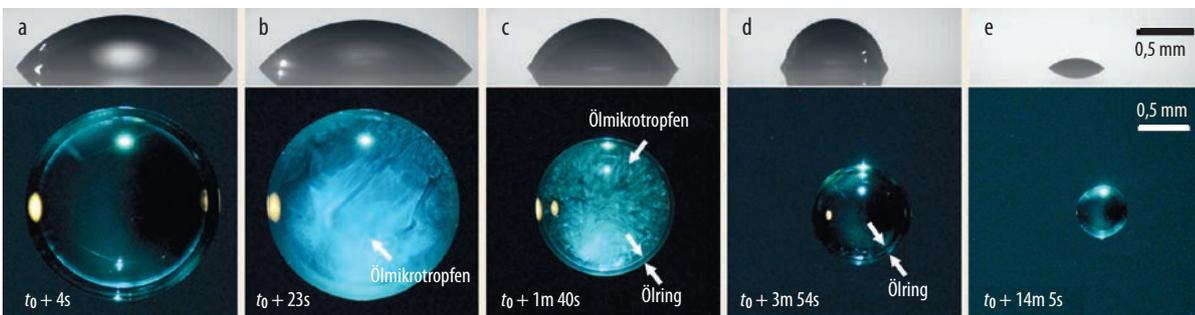
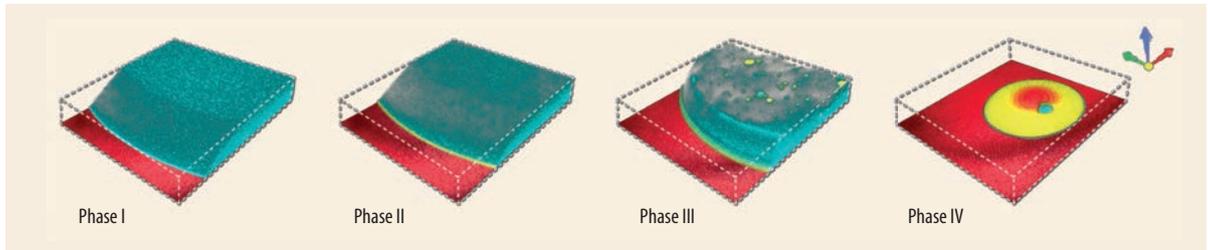


Abb. 6 Mit einer Nadel wird ein Ouzotropfen auf eine Glasoberfläche gebracht: Das Anfangsvolumen des Tropfens beträgt  $0,7 \mu\text{l}$ , die Anfangszusammensetzung ist  $37,24 \%$  Wasser,  $61,06 \%$  Ethanol und  $1,70 \%$  Anisöl (Massenprozente). Bei der Zeit  $t_0$  wird die Nadel aus dem Tropfen gezogen. Zu Beginn ist der

Ouzotropfen transparent und hat die Form eines Kugelanschnitts (a). Die Farbe des Tropfens ändert sich schnell durch selektive Verdampfung des Alkohols und die resultierende Nukleation von Anisölmikrotropfen, die das Licht anders streuen (b). Danach verliert der Ouzotropfen seine Kugelanschnittform,

weil sich durch Koaleszieren der Anisölmikrotropfen an der Kontaktlinie ein Anisöling bildet (c). Nach knapp vier Minuten ist der Ouzotropfen wieder transparent (d): Der gesamte Alkohol ist verdampft. Nach 14 Minuten bleibt nur das Anisöl zurück (e). Der Tropfen hat nun wieder die Form eines Kugelanschnitts.



**Abb. 7** Konfokale Bilder des Ouzotropens zeigen die vier Lebensphasen beim Verdampfen: Die Lösung aus Wasser und Ethanol (türkis) sowie das Anisöl (gelb) sind mit verschiedenen Farbstoffen markiert. Das Scanvolumen beträgt  $560 \times 90 \mu\text{m}^3$ . Deutlich ist zu sehen, wie der Tropfen seine Form ändert und der Alkohol verdunstet.

auföst. Der Tropfen wird extrahiert und analysiert. Der Prozess dauert allerdings meist sehr lange und ist nicht effizient.

Diese Beschränkungen lassen sich mit der Technik der dispersiven Flüssig-Flüssig-Mikroextraktion (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction) elegant überwinden [19]: Hierbei kommt eine dritte Flüssigkeit wie Ethanol ins Spiel, die mit Wasser und Carbon-tetrachlorid gut mischbar ist. Gibt man eine Mischung aus etwas Carbontetrachlorid und Ethanol in das Wasser, das den zu extrahierenden Stoff A enthält, nukleieren bei diesem Lösungsmittelaustauschverfahren instantan Nano- und Mikrotröpfchen von Carbontetrachlorid, die sich mit ihrer in der Summe sehr großen Oberfläche ideal eignen, um den Stoff A möglichst effizient zu extrahieren. Im letzten Schritt zentrifugiert man die inzwischen weiter gewachsenen Carbontetrachlorid-Mikrotröpfchen ab. In diesen ist mit herkömmlichen Methoden der nun sehr stark angereicherte Stoff A nachweisbar. Bisher wird diese Methode meist durch Versuch und Irrtum optimiert. Es erscheint mir vielversprechend, die in den letzten zwei Jahrzehnten entwickelten, gut kontrollierten Techniken der Mikrofluidik und Fluidodynamik darauf anzuwenden [20].

Ein gutes Verständnis und eine gute Kontrolle der diffusiven Prozesse in und um Mikrotröpfchen und -bläschen kann sogar Leben retten: Bei Operationen am offenen Herzen ist es häufig üblich, den Blutkreislauf vom Herzen zu entkoppeln und durch eine Herz-Lungen-Maschine aufrechtzuerhalten. Hierbei wird das Blut deutlich herunter gekühlt. Im kalten Blut löst sich aber mehr Luft als im warmen. Das Aufwärmen des Patienten nach der Operation stellt somit ein Lösungsmittelaustauschverfahren dar, bei dem Nano- und Mikrobläschen an der Oberfläche nukleieren und lokal die Blutversorgung erheblich beeinträchtigen können. Entsprechend wichtig ist es, die Blasen-nukleation in diffusiven Prozessen zu begreifen.

Weitere Beispiele sind Elektrolyse und Katalyse: Bei beiden Prozessen beeinträchtigen die sich formenden Bläschen die Effizienz erheblich. Wie beherrscht oder verhindert man sie? Auch dies ist ein sehr wichtiges und vielversprechendes Gebiet für die Physik der Fluide. Das Verständnis der Oberflächen-Nanobläschen und -tröpfchen ist somit nur ein erster Schritt, um eine Brücke zu bauen von der modernen Fluidodynamik hin zur Prozesstechnologie und Kolloidchemie.

### Danksagung

Ich möchte allen meinen Kollegen, Postdocs, Doktoranden und Studenten danken, mit denen ich das Vorrecht und intellektuelle Vergnügen hatte, die letzten zwölf Jahre an Oberflächen(nano)blasen und -tröpfchen gemeinsam arbeiten zu können.

### Literatur

- [1] S.-T. Lou et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 2573 (2000); N. Ishida et al., *Langmuir* **16**, 6377 (2000); J. W. G. Tyrrell und P. Attard, *Langmuir* **18**, 160 (2002)
- [2] P. S. Epstein und M. S. Plesset, *J. Chem. Phys.* **18**, 1505 (1950)
- [3] W. A. Ducker, *Langmuir* **25**, 8907 (2009)
- [4] D. Lohse und X. Zhang, *Rev. Mod. Phys.* **87**, 981 (2015)
- [5] N. Hain et al., *Langmuir* **32**, 11155 (2015)
- [6] B. Song, W. Walczyk und H. Schönherr, *Langmuir* **27**, 8223 (2011); W. Walczyk und H. Schönherr, *Langmuir* **30**, 11955 (2014)
- [7] J. H. Weijs, J. H. Snoeijer und D. Lohse, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 104501 (2012)
- [8] X. Zhang et al., *Langmuir* **29**, 1017 (2013)
- [9] J. Joanny und P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **81**, 552 (1984); P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827 (1985)
- [10] D. Lohse und X. Zhang, *Phys. Rev. E* **91**, 031003(R) (2015)
- [11] S. Maheshwari et al., *Langmuir* **32**, 11116 (2016)
- [12] J. H. Weijs und D. Lohse, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 054501 (2013)
- [13] X. Zhang et al., *Soft Matter* **11**, 1889 (2015)
- [14] R. G. Picknett und R. Bexon, *J. Colloid Interface Sci.* **61**, 336 (1977)
- [15] X. Zhang et al., *Proc. Nat. Acad. Sci.* **112**, 9253 (2015)
- [16] R. D. Deegan et al., *Nature* **389**, 827 (1997)
- [17] L. Bocquet, *American J. Phys.* **75**, 148 (2007)
- [18] A. Jain und K. K. Verma, *Analytica Chimica Acta* **706**, 37 (2011)
- [19] M. Rezaee et al., *J. Chromatography A* **1116**, 1 (2006)
- [20] D. Lohse, *J. Fluid Mech.* **804**, 1 (2016)

### DER AUTOR

**Detlef Lohse** (FV Dynamik und Statistische Physik) arbeitet theoretisch und experimentell an der Universität Twente in Enschede, Niederlande, wo er den Lehrstuhl für Physik der Fluide innehat. Er wurde u. a. mit dem George K. Batchelor Prize und dem Spinoza-Preis ausgezeichnet. 2010 wurde er zum Ritter in den Orde van de Nederlandse Leeuw ernannt. Lohse ist Mitglied der Leopoldina und der Königlich-Niederländischen Akademie der Wissenschaften sowie Fellow der American Physical Society und des Institute of Physics. Seit 2015 ist er auch „Auswärtiges Wissenschaftliches Mitglied“ am MPI für Dynamik und Selbstorganisation in Göttingen.

