

Komplexe Formen und Dynamik von Dichlormethan-Tropfen**

Véronique Pimienta,* Michèle Brost, Nina Kovalchuk, Stefan Bresch und Oliver Steinbock*

Es gibt ein wachsendes Interesse an synthetischen chemischen Systemen, die in der Lage sind, eigenständig Formänderungen und Bewegungen auszuführen.^[1] Wichtige Beispiele umfassen feste Objekte wie katalytische Au/Pt-Nanostäbchen,^[2] mechanisch (re)agierende, durch oszillierende Reaktionen angetriebene Gele,^[3,4] und flüssige Systeme, in denen Eigenbewegung durch Oberflächenspannungsgradienten induziert wird.^[5-7] Die letztgenannte Klasse von Systemen umfasst Arbeiten über Iod/Iodid-haltige Öltröpfchen auf Glasoberflächen in wässrigen Lösungen von Stearyltrimethylammoniumchlorid^[8] sowie Tropfenbewegung auf Alkylsilan-behandelten Siliciumoberflächen mit räumlichen Benetzungsveränderungen.^[9]

Tröpfchenbewegung an Luft-Wasser-Grenzflächen wird üblicherweise durch den Marangoni-Effekt hervorgerufen, der durch Temperatur- oder Konzentrationsgradienten bedingt ist.^[10] Ein typisches Beispiel sind Pentanoltröpfchen auf einer Wasseroberfläche, die abhängig vom Tröpfchenvolumen erratische oder unidirektionale Bewegungen ausführen und dementsprechend sehr unorganisierte Formen von Tröpfchenspaltung zeigen.^[11] Diese Spaltung kann von der Millimeterskala bis hinunter zu nanoskaligen Micellen auftreten.^[12]

Hier untersuchen wir die Dynamik von wassergesättigten Dichlormethantröpfchen (CH_2Cl_2 , 25 μL) auf wässrigen Cetyltrimethylammoniumbromid(CTAB)-Lösungen. Abbildung 1 zeigt ein qualitatives Phasendiagramm, das die makroskopische Dynamik im CH_2Cl_2 /CTAB-System in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der Tensidkonzentration beschreibt. Die Daten sind repräsentativ für den jeweils vierten und fünften zugefügten Tropfen. Das Diagramm zeigt die Vielzahl von komplexen Tröpfchenformen und -dynamiken, die von uns als die signifikantesten identifiziert wurden.

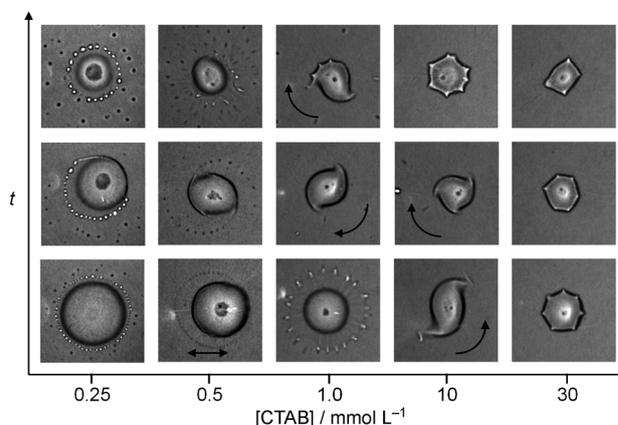


Abbildung 1. Qualitative Beschreibung der Evolution im CH_2Cl_2 /CTAB-System bei fünf Konzentrationen des Tensids CTAB. Die typische Lebensdauer des sich auflösenden Tröpfchens beträgt zwischen 20 und 90 s. Die Zeitachse ist nicht skaliert, sondern betont die Abfolge charakteristischer Zustände. Pfeile deuten in die Rotationsrichtungen der Tropfen um deren geometrisches Zentrum. Der Doppelpfeil zeigt an, dass sich der Tropfen vor und zurück entlang einer festen Linie bewegt. Die Größe der Bildausschnitte beträgt jeweils $13 \times 13 \text{ mm}^2$.

Für jede Konzentration haben wir die Dynamik von fünf aufeinander folgenden Tropfen studiert. Im Allgemeinen zeigen diese Dichlormethan akkumulierenden Experimente keine erkennbaren Unterschiede, jedoch weisen die vierten und fünften Tröpfchen Abweichungen von ihren Vorgängern während der späten Phase des Auflösens auf. Diese veränderte Dynamik ähnelt typischerweise dem Verhalten von Tropfen geringfügig größerer CTAB-Konzentration.

Die Lebenszeit der Dichlormethantröpfchen variiert systematisch zwischen 20 und 90 s. Diese große Spanne ist hauptsächlich in Änderungen der Induktionsperiode zu Beginn begründet, während der die Tröpfchen stationär sind und einen kreisförmigen Rand haben. Komplexe Phänomene treten nur für Tensidkonzentrationen oberhalb eines kritischen Wertes $[\text{CTAB}]_{\text{krit.}} \approx 0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ auf. In Abwesenheit von Tensiden oder unterhalb von $[\text{CTAB}]_{\text{krit.}}$ verbreitern sich die Tröpfchen über eine größere Fläche und lösen sich schnell ($< 15 \text{ s}$) – ohne bemerkenswerte makroskopische Effekte – auf. Für Tensidkonzentrationen nahe $[\text{CTAB}]_{\text{krit.}}$ (linke Spalte in Abbildung 1) sind die anfänglichen Dichlormethantröpfchen relativ flach. Außerdem beobachten wir, dass die Wasseroberfläche um das Tröpfchen einen scheibenförmigen Film trägt. Die makroskopische Dynamik umfasst einige nacheinander ablaufende Phasen: Während der ersten Phase zerbricht die Kante des Filmes in kleine Tröpfchen, die kontinuierlich ausgestoßen werden und schnell verschwinden. Anschließend bewegt sich der Tropfen abrupt weg vom Zentrum des Filmes und manövriert vor und zurück entlang einer nahezu stationären Linie. Während dieser late-

[*] Prof. Dr. V. Pimienta, Dr. M. Brost
UPS, IMRCP, Université de Toulouse
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9 (France)
E-Mail: pimienta@chimie.ups-tlse.fr
S. Bresch, Prof. Dr. O. Steinbock
Department of Chemistry and Biochemistry
Florida State University, Tallahassee, FL 32306-4390 (USA)
E-Mail: steinbock@chem.fsu.edu
Dr. N. Kovalchuk
Institute of Biocolloid Chemistry
42, Vernadsky av., 03142 Kiev (Ukraine)

[**] Wir danken David Villa (SPI-FR BT) für die Gegenlicht-Fotografie (Abbildungen 2e,f und S1) und Jean-Claude Micheau für Diskussionen. Wir danken außerdem dem CNES und der UFR PCA der Université Paul Sabatier für die finanzielle Unterstützung. O.S. wird unterstützt von der National Science Foundation (Fördernr. CHE-0910657 und DMR-1005861).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201104261> zu finden.

ralen Oszillationen bewirkt jede Richtungsänderung den Ausstoß einer Reihe kleinerer Tröpfchen. Nach einer Weile beginnt der Tropfen sich stetig entlang eines kreisförmigen Orbits, größer als sein eigener Durchmesser, zu bewegen. Schlussendlich versiegt die gesamte Bewegung, der Tropfen wird wieder kreisförmig, wird kleiner und verschwindet.

Bei einer Tensidkonzentration von 0.5 mmol L^{-1} (zweite Spalte in Abbildung 1) durchlaufen die Dichlormethantropfen eine ähnliche Sequenz von Bewegungsmustern. Allerdings beginnt die Bewegung mit den vorher erwähnten lateralen Oszillationen und geht anschließend zur Tröpfchenrotation über. Die rotierenden Tropfen stoßen dabei Tröpfchen aus, die Muster formen, welche Fibonacci-Spiralen ähneln. Bei 1 mmol L^{-1} (dritte Spalte) pulsiert der ursprüngliche Tropfen periodisch, und seine Kante wird gut durch konzentrische Kreise mit oszillierendem Radius beschrieben. Während dieser pulsierenden Bewegung verteilt sich der umgebende Film periodisch und nahezu gewaltsam über größere Distanzen (siehe auch Abbildung 2 a–d). Nahe der maxima-

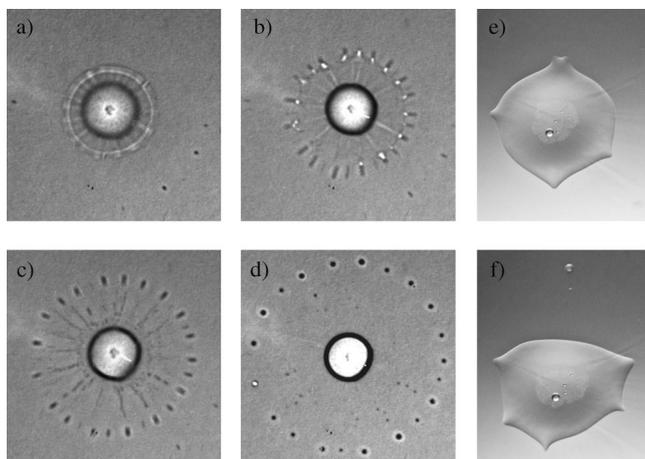


Abbildung 2. a–d) Bildsequenz eines frühen, pulsierenden Tropfenmusters, beobachtet bei $[\text{CTAB}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$. Schnelles, periodisches Expandieren stößt konzentrische Ringe kleiner Tröpfchen ab. Diese Ringe haben komplizierte interne Strukturen (Bild c). e, f) Emission eines einzelnen Tröpfchens von einem nicht rotierenden polygonalen Tropfen bei $[\text{CTAB}] = 30 \text{ mmol L}^{-1}$. Die spitzen Deformationen bewegen sich entlang der Grenzlinie des Tropfens, kollidieren (e) und stoßen ein Tröpfchen nach oben aus (f). Die Fotos in (e) und (f) sind Transmissionsbilder der von hinten beleuchteten Probe. Bildfeld und Zeit zwischen den Bildern: $20 \times 20 \text{ mm}^2$, 67 ms (a–d) und $15 \times 19 \text{ mm}^2$, 111 ms (e, f).

len Ausdehnung zerbricht die Kante des Filmes in einen Ring aus typischerweise 20–30 Tröpfchen und produziert während des Zurückprallens Muster, die an Entnetzungsstrukturen erinnern. Die Periode dieses phasengekoppelten Prozesses ist 0.6–1 s. Anschließend transformiert sich der Tropfen in eine gestreckte Struktur mit zwei scharfen Spitzen. Diese Struktur rotiert in eine zufällige, aber normalerweise konstante Richtung. Später bilden sich zusätzliche Spitzen und kreieren asymmetrische Tropfenformen, die sich oft in rotierende Tropfen mit drei oder manchmal vier Spitzen umwandeln. Wir beobachten auch ähnliche Strukturen bei $[\text{CTAB}] =$

10 mmol L^{-1} (vierte Spalte); jedoch sind keine pulsierenden Tropfen vorhanden, und Rotation dominiert diesen mittleren Konzentrationsbereich.

Für die höchste Konzentration in Abbildung 1 zeigen Dichlormethantropfen weder Pulsieren noch Rotation, haben aber einen polygonalen Rand, der einige kleine Spitzen aufweist. Diese Spitzen bewegen sich unregelmäßig entlang der Tropfengrenzlinie und führen Veränderungen der Tropfengestalt herbei (Abbildung 2 e). Ein einzelnes kleines Tröpfchen wird in radiale Richtung ausgestoßen, wenn zwei Spitzen kollidieren (Abbildung 2 f). Über diesen Mechanismus durchlaufen polygonale Tropfen sukzessive Transformationen hin zu einfacheren geometrischen Strukturen wie Sechsecken, Fünfecken und zum Schluss Quadraten.

In unseren Experimenten ist die Struktur mit längster Lebensdauer der rotierende zweiarmige Tropfen. Abbildung 3 a–d zeigt, dass die Tropfenform im Wesentlichen konstant während seiner Bewegung bleibt. Wir charakterisierten seine translationale Bewegung durch Berechnung des geometrischen Zentrums des „Mutter“-Tropfens und maßen die Rotation um seinen Mittelpunkt unter Verwendung einer Kreuzkorrelationsmethode (siehe Hintergrundinformationen). Die erhaltenen Daten (Abbildung 3 e) zeigen, dass der Tropfen 30 Rotationen im Verlauf von 15 s bei einer stetigen Rotationsfrequenz von 1.9 Hz ausführt. Gleichzeitig beschreibt sein Zentrum eine scheinbar unregelmäßige Trajektorie (Einschub in Abbildung 3 e), deren Ausdehnung deutlich kleiner ist als die Grundfläche des Tropfens. Während dieser bemerkenswert stabilen Rotation schleudert der Tropfen kleinere Tröpfchen von seinen Spitzen, mit Frequenzen von bis zu 30 Hz. Die Trajektorien dieser Tröpfchen sind in Abbildung 3 f dargestellt (dunkle Punkte). Jedes „Tochter“-Tröpfchen bewegt sich ungefähr 4 mm, flacht geringfügig ab, und zerfällt anschließend in einige noch kleinere Tröpfchen (helle Punkte in Abbildung 3 f), die manchmal unter Bildung einer vierten (detektierbaren) Generation aufplatzen. Man beachte, dass die zweite Tröpfchengeneration radial ausgestoßen wird. Daher treibt der Tröpfchenausstoß weder die Rotationsbewegung an, noch trägt er in irgendeiner Form dazu bei.

Die Kombination aus Verdampfung, Lösung und Tensidtransfer im $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CTAB}$ -System^[14] macht dieses hochempfindlich für oberflächenspannungsgetriebene, thermische^[15] und löslichkeitsbezogene^[16] Marangoni-Instabilitäten.^[17] In diesem Kontext sind die Übergänge zwischen den unterschiedlichen Tropfenformen eng verbunden mit der Bildung des umgebenden Filmes und seiner horizontalen Ausdehnung. Der Film wird durch die Verteilungsfähigkeit von CH_2Cl_2 kontrolliert, die mit zunehmenden Konzentrationen von CTAB und CH_2Cl_2 abnimmt.^[18,19] Dementsprechend werden thermische Effekte bei geringen Tensidkonzentrationen begünstigt und sind daher wahrscheinlich die Ursache der lateralen und konzentrischen Tropfenoszillationen sowie der assoziierten Tröpfchenmuster. Für qualitativ ähnliche Benetzungsbedingungen sind Marangoni-Effekte auch bekannt dafür, den Selbstantrieb von Anilintropfen zu induzieren.^[20] Deren Bewegung wird durch eine induzierte oder zufällige Asymmetrie des ausgebreiteten Filmes initiiert. Die resultierende Unausgewogenheit der Oberflächenspannung

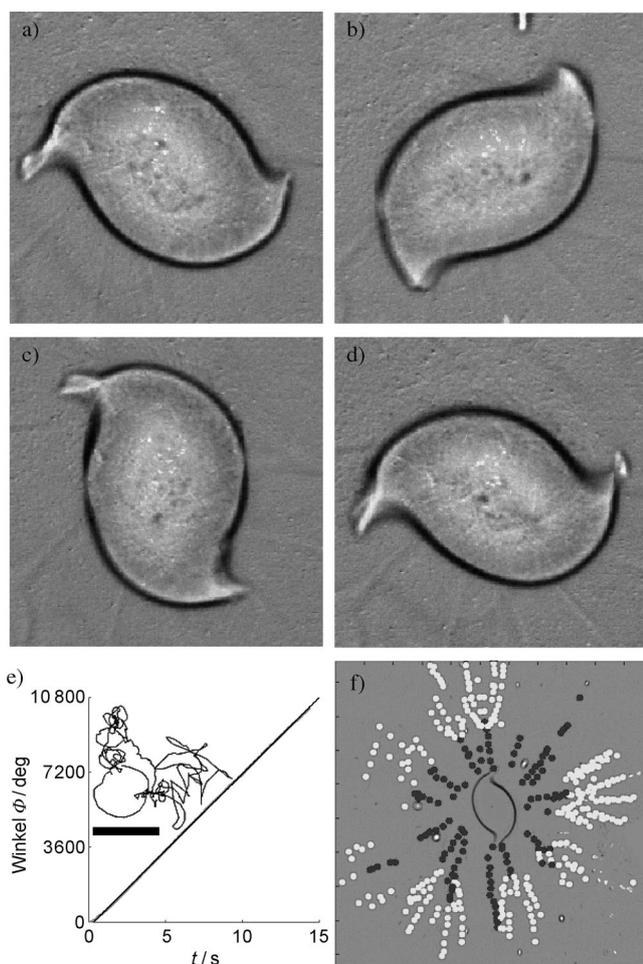


Abbildung 3. a–d) Bildsequenz eines rotierenden, zweiarmigen Dichlormethantropfens bei $[CTAB] = 6.8 \text{ mmol L}^{-1}$. Der zeitliche Abstand zwischen den Bildern beträgt 210 ms. Blickfeld: $9 \times 9 \text{ mm}^2$. e) Rotationswinkel eines ähnlichen Tropfens in Abhängigkeit von der Zeit und die zugehörige lineare Anpassung (graue Linie). Der Einschub zeigt eine 21 s lange Trajektorie des geometrischen Mittelpunktes des Tropfens. Skalierungsbalken: 1 mm. f) Schnappschuss eines rotierenden zweiarmigen Tropfens bei $[CTAB] = 6.8 \text{ mmol L}^{-1}$. Überlagert sind Trajektorien der Tochtertröpfchen (dunkle Punkte), die direkt durch den Muttertropfen ausgestoßen wurden, und Tröpfchen der dritten Generation (helle Punkte), die durch Spaltung der Tröpfchen der zweiten Generation entstehen. Beobachtungszeitintervall: 770 ms; Blickfeld: $17 \times 17 \text{ mm}^2$.

wird weiter verstärkt und durch die Auflösung des Filmes hinter dem sich bewegenden Tropfen aufrechterhalten. Derselbe Mechanismus könnte die Muster der lateralen oszillierenden und kreisenden Bewegungen in unseren Experimenten erklären. Diese Erklärung eignet sich allerdings nicht für die beobachteten Veränderungen der Filmgröße und die Bildung der kleinen Tröpfchenmuster.

Bei höheren CTAB-Konzentrationen ist die Verteilungskraft von CH_2Cl_2 klein, und die Tropfen sind kompakter. Unter solchen Bedingungen wird erwartet, dass die Löslichkeits-Marangoni-Instabilität das System dominiert und daher ein Hauptfaktor in der beobachteten Tropfenrotation sein sollte. Diese Interpretation wird weiterhin durch unsere Beobachtung eines Paares von Konvektionszellen innerhalb des

Tropfens bei mittleren CTAB-Konzentrationen gestützt (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Diese Zellen nehmen ungefähr gleiche Hälften des Tropfens ein, organisieren Flüssigkeitsbewegung an der Luft/Wasser-Grenzfläche und werden nicht bei geringer Konzentration festgestellt. Ihr schwacher optischer Kontrast entsteht durch spontane Emulsionsbildung, hervorgerufen durch Tensidtransfer, die sehr typisch an Wasser/Öl-Grenzflächen ist.^[18]

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass Dichlormethantropfen, die auf einer wässrigen CTAB-Lösung schwimmen, eine überraschende Vielzahl von Formen und Bewegungsmustern entwickeln können. Die zugrundeliegende Modenauswahl ist sehr empfindlich gegenüber den experimentellen Bedingungen, einschließlich der Konzentration von CH_2Cl_2 in der wässrigen Phase und Gasphase. Trotz dieser Einschränkung haben wir verschiedene neue dynamische Zustände wie symmetrisch-pulsierende Tropfen, mehrarmige Rotoren, und polygonale Tropfen identifiziert. Diese Formen sind ausreichend stabil, um Dutzende Rotations- und Pulsationszyklen zu durchlaufen oder, im Falle des polygonalen Tropfens, komplizierte Dynamiken Ihrer Spitzen zu vollziehen. Gekoppelt an diese formerzeugenden Prozesse ist die Emission von sehr kleinen, aber makroskopischen Tröpfchen. Diese können lineare Trajektorien beschreiben und in einer kaskadenartigen Mode aufspalten. Während bereits früher über lineare Tropfenbewegung in anderen Systemen berichtet wurde, die ebenfalls den Marangoni-Effekt aufweisen, ist dieser gut organisierte kaskadierende Zerfall eine zusätzliche Neuheit. Diese überraschenden Phänomene in einem scheinbar einfachen System müssen in Beziehung zur spezifischen Wahl der chemischen Komponenten stehen. Im Unterschied zu vielen anderen schlecht wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln hat CH_2Cl_2 einen sehr niedrigen Siedepunkt und eine große Dichte. Ähnliche Phänomene beobachteten wir im Übrigen bei Experimenten mit dem Tensid C_{18}TAB , allerdings nicht mit (dem nicht-ionischen) Brij35.

Experimentelles

Alle verwendeten Chemikalien sind von analytischer Qualität. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB; Aldrich, $\geq 99\%$) und Dichlormethan (Aldrich, HPLC-Qualität) wurden unverändert eingesetzt, wie gekauft. Das Wasser ist ultrarein (spezifischer Widerstand $> 17 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Alle Experimente werden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die CTAB-Lösung (25 mL) wird in einen zylindrischen Behälter (Durchmesser 70 mm) gefüllt, und ein einzelner 25- μL -Tropfen CH_2Cl_2 wird vorsichtig mit einer Pipette auf der Oberfläche der Lösung platziert. Das System wird anschließend mit einer Glasplatte abgedeckt, um einen Stoffaustausch zwischen der Gasschicht über der Flüssigkeit und der Umgebung zu reduzieren. Es wird mit weißem Licht beleuchtet, und der Schatten des schwimmenden linsenförmigen Tropfens wird von oben mit einer Videokamera aufgenommen. Man beachte, dass die Dichten von CH_2Cl_2 (1.33 g mL^{-1}) und wassergesättigtem CH_2Cl_2 höher sind als die Dichte von Wasser.^[13] Die Löslichkeit von Dichlormethan in Wasser beträgt 13 g L^{-1} , was einem Volumen von 250 μL in 25 mL entspricht.

Die Reproduzierbarkeit des Experimentes wird durch Sättigen der organischen Flüssigkeit Dichlormethan mit Wasser erhöht. Diese Prozedur wurde bei allen Experimenten und hier dargestellten Daten angewendet. Die Löslichkeit von Wasser in CH_2Cl_2 beträgt 2 g L^{-1} bei

25 °C, die von CH₂Cl₂ in Wasser 13 g L⁻¹ (153 mmol L⁻¹), was einem Gesamtvolumen von 0.25 mL in 25 mL Wasser und daher dem Äquivalent von zehn unserer Dichlormethantropfen entspricht. Die Löslichkeit von CTAB in Wasser beträgt 15 g L⁻¹ (41 mmol L⁻¹). Die Aufteilung von CTAB zwischen der wässrigen und der CH₂Cl₂-Phase bevorzugt deutlich die organische Flüssigkeit.^[14] Die kritische Micellenkonzentration von CTAB in reinem Wasser beträgt 0.8 mmol L⁻¹ ($\gamma_{w/A} = 30.2 \text{ mN m}^{-1}$), allerdings wird in der Gegenwart von CH₂Cl₂ eine Öl-in-Wasser-Mikroemulsion gebildet und die kritische Aggregationskonzentration auf 0.1 mmol L⁻¹ ($\gamma_{w/A} = 61.5 \text{ mN m}^{-1}$; $\gamma_{w/O} = 1 \text{ mN m}^{-1}$) verringert. Die Mikroemulsion beeinflusst auch die Löslichkeit und Lösungskinetik von CH₂Cl₂ in Wasser.

Ein typischer Satz von Experimenten umfasst fünf Konzentrationen von CTAB. Für jede Konzentration wurde die Dynamik von fünf aufeinanderfolgenden Tropfen studiert. Wir reproduzierten diese Gruppen von 25 Experimenten einige Male und an verschiedenen Tagen. Die generelle Reihenfolge von Mustern wird immer beibehalten. Die Daten in Abbildung 1 stammen vom vierten und fünften wiederholten Durchlauf. Ergebnisse, die bei der unteren und oberen Konzentrationsgrenze erhalten wurden, sind am besten reproduzierbar.

Eingegangen am 20. Juni 2011

Online veröffentlicht am 28. September 2011

Stichwörter: Flüssigkeiten · Marangoni-Effekt · Nichtgleichgewichtsprozesse · Selbstbewegung · Tenside

- [1] a) C. D. Bain, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 580–582; b) V. M. Starov, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *111*, 3–27; c) S. Karpitschka, H. Riegler, *Langmuir* **2010**, *26*, 11823–11829.
- [2] a) W. F. Paxton, K. C. Kistler, C. C. Olmeda, A. Sen, S. K. St Angelo, Y. Y. Cao, T. E. Mallouk, P. E. Lammert, V. H. Crespi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13424–13431; b) M. Ibele, T. E. Mallouk, A. Sen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3358–3362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3308–3312; c) L. F. Valadares, Y. G. Tao, N. S. Zacharia, V. Kitaev, F. Galembek, R. Kapral, G. A. Ozin, *Small* **2010**, *6*, 565–572.
- [3] R. Yoshida, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3463–3483.
- [4] a) V. V. Yashin, A. C. Balazs, *Science* **2006**, *314*, 798–801; b) P. Dayal, O. Kuksenok, A. C. Balazs, *Soft Matter* **2010**, *6*, 768–773.
- [5] K. Yoshikawa, N. Magome, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3352–3357.
- [6] a) M. M. Hanczyc, T. Toyota, T. Ikegami, N. Packard, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9386–9391; b) T. Toyota, N. Maru, M. M. Hanczyc, T. Ikegami, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5012–5013; c) M. Hashimoto, P. Garstecki, H. A. Stone, G. M. Whitesides, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1403–1413.
- [7] H. P. Greenspan, *J. Fluid Mech.* **1978**, *84*, 125–143.
- [8] Y. Sumino, N. Magome, T. Hamada, K. Yoshikawa, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 068301.
- [9] M. K. Chaudhury, G. M. Whitesides, *Science* **1992**, *256*, 1539–1541.
- [10] F. Brochard, *Langmuir* **1989**, *5*, 432–438.
- [11] K. Nagai, Y. Sumino, H. Kitahata, K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 065301.
- [12] K. P. Browne, D. A. Walker, K. J. M. Bishop, B. A. Grzybowski, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6908–6911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6756–6759.
- [13] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **2004–2005**.
- [14] R. Tadmouri, C. Zedde, C. Routaboul, J. C. Micheau, V. Pimienta, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12318–12325.
- [15] a) V.-M. Ha, C.-L. Lai, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **2001**, *457*, 885–909; b) A. D. Dussaud, S. M. Troian, S. Harris, *Phys. Fluids* **1998**, *10*, 1588–1596.
- [16] a) E. Nakache, M. Dupeyrat, M. Vignes-Adler, *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *94*, 187–200; b) D. Lavabre, V. Pradines, J.-C. Micheau, V. Pimienta, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7582–7586.
- [17] M. Santiago-Rosanne, M. Vignes-Adler, M. G. Velarde, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *191*, 65–80.
- [18] J. T. Davies, E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, **1963**.
- [19] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, E. Rolley, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 739–805.
- [20] Y.-J. Chen, Y. Nagamine, K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E* **2009**, *80*, 016303.