

Röntgenstreuung
an Flüssigkeits-Gas Grenzflächen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften
des Fachbereiches Physik der Universität Dortmund

vorgelegt von

Michael Paulus

2006

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
1 Einleitung	1
2 Röntgenstreuung an Oberflächen	7
2.1 Einleitung	7
2.2 Die Streugeometrie	7
2.3 Streuung von Röntgenstrahlung an Materie	10
2.3.1 Einleitung	10
2.3.2 Die Streuung an einer glatten Grenzfläche	10
2.3.3 Röntgenstreuung im Rahmen der 1. Bornschen Approximation	14
3 Röntgenreflektivitätsmessungen an der Wasser-Propan und Glyzerin-Isobutan Grenzfläche	25
3.1 Einleitung	25
3.2 Gashydrate, Struktur und Modelle zur Bildung von Gashydrat an Flüssigkeits-Gas Grenzflächen	26
3.3 Adsorption an Oberflächen	30
3.4 Das Kapillarwellenmodell	36
3.4.1 Oberflächen tiefer flüssiger Medien	36
3.4.2 Oberflächen dünner Flüssigkeitsfilme	42
3.5 Experimentelle Untersuchungen an Flüssigkeits-Gas Grenzflächen	52
3.5.1 Die Probenumgebung	53
3.5.2 Das Labordiffraktometer D8	56
3.5.3 Die Messungen am Labordiffraktometer D8	58
3.6 Analyse der Daten	60
3.6.1 Analyse der Reflektivitäten der Wasser-Propan Grenzfläche	61
3.6.2 Analyse der Reflektivitäten der Glyzerin-Isobutan Grenzfläche	68
3.7 Zusammenfassung und Diskussion	73
4 Die Flüssigkeits-Gas Grenzfläche wässriger Salzlösungen	75
4.1 Einleitung	75
4.2 Das vertikale Dichteprofil wässriger Natriumhalogenid Lösungen	76

4.2.1	Berechnung der Reflektivitäten wässriger Natriumhalogenid Lösungen	76
4.2.2	Reflektivitätsmessungen an wässrigen Salzlösungen	80
4.3	Die diffuse Streuung an Oberflächen flüssiger Medien	82
4.3.1	Einleitung	82
4.3.2	Die Volumen-Strukturpeaks von wässrigen Salzlösungen und Wasser	83
4.3.3	Die Experimente an der Strahllinie ID10b	86
4.3.4	Datenanalyse	88
4.4	Die Berechnung der diffusen Streuung mit einem Gittermodell	93
4.4.1	Einleitung	93
4.4.2	Das Gittermodell	94
4.5	Zusammenfassung	100
5	Zusammenfassung und Ausblick	101
A	Numerische Methoden	105
B	Die anharmonischen Terme	109
C	Korrelationsfunktionen für eine Flüssigkeitsoberfläche	117
	Literaturverzeichnis	i
	Abbildungsverzeichnis	ix
	Publikationen	xi
	Danksagung	xiii
	Eidesstattliche Erklärung	xv

Kapitel 1

Einleitung

In der Natur zählen Flüssigkeits-Gas Grenzflächen zu alltäglichen Erscheinungen. Neben ihrer grundlegenden physikalischen Eigenschaft, die Grenze zwischen dem flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand darzustellen, haben Flüssigkeits-Gas Grenzflächen viele weitere chemische und physikalische Eigenheiten, die sie zu wichtigen und interessanten Studienobjekten machen. So spielen sich gerade an diesen Grenzflächen eine Vielzahl von biologischen, chemischen und physikalischen Prozessen ab. Als typische Beispiele seien hier Gasaustauschreaktionen genannt, wie sie an den Oberflächen der Weltmeere vorkommen und das Meerwasser mit lebenswichtigem Sauerstoff versorgen sowie einen Teil des vom Menschen produzierten Kohlendioxids in das Meerwasser leiten, in dem es dann gespeichert werden kann.

Das alltägliche Bild einer Flüssigkeits-Gas Grenzfläche stellt sich als ein abrupter Übergang von einer Phase sehr hoher Dichte in eine Phase geringerer Dichte dar. Ist diese Grenzfläche keinen äußeren Einflüssen ausgesetzt, wie zum Beispiel Wind oder mechanischem Druck, so erscheint die Grenzfläche als absolut glatt. Diese Charakterisierung der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche zeigt sich bei einer genaueren Betrachtung als zu grob. So haben Untersuchungen an ungestörten Flüssigkeits-Gas Grenzflächen in den letzten Jahrzehnten gezeigt, dass Oberflächen flüssiger Medien Höhenfluktuationen aufweisen, deren Wellenlängen sich beginnend von Zentimetern bis in die Größenordnung von Atomen und Molekülen fortsetzen. Diese Höhenfluktuationen, die so genannten Kapillarwellen, werden durch thermische Fluktuationen in der Flüssigkeit angeregt. Sie verleihen Flüssigkeitsoberflächen eine charakteristische Rauigkeit, die chemische und physikalische Prozesse beeinflussen kann.

Computersimulationen von speziellen Flüssigkeits-Gas Grenzflächen wie zum Bei-

spiel von wässrigen Salzlösungen haben gezeigt, dass die Ionenverteilung in der Flüssigkeit in der Nähe der Grenzfläche nicht der in der Volumenflüssigkeit entspricht. Somit treten neben den Dichtefluktuationen an der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche auch Stoffmengenfluktuationen auf [ghosal2005].

Eine weitere Charakteristik der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche, die im alltäglichen Leben nicht ohne Weiteres beobachtet werden kann, jedoch einen großen Einfluss auf die Oberflächenbeschaffenheit von Flüssigkeiten hat, ist die Wechselwirkung zwischen der Flüssigkeit und der Gasphase über der Flüssigkeit. Diese Wechselwirkung kann dazu führen, dass sich Moleküle aus der Gasphase auf der Flüssigkeitsoberfläche ablagern und somit deren physikalischen Eigenschaften im Vergleich zu einer reinen Oberfläche verändert werden. So wird beispielsweise die durch makroskopische Methoden (Steigrohrmethode oder Wilhelmiplatte) gemessene Oberflächenspannung durch die Belegung der Oberfläche verändert. Des Weiteren wird durch die Adsorption von Gasmolekülen auf einer Flüssigkeitsoberfläche das Stoffmengenangebot an dieser Grenzfläche signifikant erhöht.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Flüssigkeits-Gas Grenzfläche verschiedener Systeme mit den Methoden der Röntgenstreuung untersucht werden. Laterale als auch vertikale Strukturen der Grenzfläche werden betrachtet. Dazu wurden Röntgenreflektivitätsmessungen durchgeführt, die Aufschluss über die vertikale Dichtestruktur einer Flüssigkeits-Gas Grenzfläche liefern. Diese Methode ermöglicht die Messung von Filmdicken und Oberflächenrauigkeiten flüssiger oder fester Medien, auch wenn diese nur in der Größenordnung von einigen Ångström (10^{-10} m) liegen. Die laterale Struktur von Flüssigkeits-Gas Grenzflächen wurde mit der Methode der diffusen Röntgenstreuung unter streifendem Einfall GID (Grazing Incidence Diffraction) untersucht. Diese Streumethode liefert Informationen über laterale Korrelationen auf Oberflächen. Die Größenordnung dieser lateralen Strukturen können sich zwischen atomaren Längeneinheiten bis hin zu einigen Mikrometern erstrecken.

Als Probensysteme wurden die Grenzflächen von Wasser-Propan, Glycerin-Isobutan sowie die Oberflächen von wässrigen Salzlösungen und Wasser gewählt.

Im System Wasser-Propan können sich unter speziellen Druck- und Temperaturbedingungen an der Wasser-Gas Grenzfläche kristalline Verbindungen bilden. Diese so genannten Gashydrate kommen in der Natur in der Form von Methanhydrat vor und liefern einen bedeutenden Beitrag zum globalen Kohlenstoffhaushalt. Gashydrate lassen sich unter Verwendung verschiedenster Gase im Labor synthetisieren. Die Beob-

achtung des Bildungsprozesses auf molekularer Ebene ist jedoch bis heute noch nicht gelungen. In der Literatur werden zur Zeit drei verschiedene Theorien zur Nukleation von Gashydraten an der Wasser-Gas Grenzfläche beschrieben. Keine dieser Theorien konnte experimentell belegt werden. Die Wasser-Propan Grenzfläche wurde mit Röntgenreflektivitätsmessungen unter Bedingungen untersucht, die eine Gashydratbildung ermöglichen. Zweck der Untersuchung war die Suche nach Nukleationskeimen von Propanhydrat, welche theoretisch vorausgesagt werden.

Das System Glycerin-Isobutan wurde als Modellsystem für die Untersuchung sehr dünner adsorbierter Filme auf Flüssigkeitsoberflächen gewählt. Es wurde die Fragestellung untersucht, ob die Höhenfluktuationen einer molekular dünnen Flüssigkeitsschicht im Rahmen des so genannten Kapillarwellenmodells beschrieben werden können. Frühere experimentelle Arbeiten haben gezeigt, dass es zwischen der aus einem Experiment bestimmten Oberflächenrauigkeit eines dünnen Films und der auf der Basis des Kapillarwellenmodells berechneten Filmrauigkeit besonders bei sehr dünnen Filmen zu Abweichungen kommt. Die Kapillarwellenrauigkeiten dieser sehr dünnen Filme werden durch die Theorie überschätzt. Eine übliche Vorgehensweise bei der Untersuchung dünner Filme ist die Adsorption aus einer Gasphase niedrigen Drucks durch Kühlen eines festen Substrates. Die oft komplexe Struktur der Substratoberfläche sowie die Stärke der Kopplung zwischen dem Substrat und der Schicht gingen in die Analyse der gemessenen Rauigkeiten als Parameter ein.

Die in dieser Arbeit verwendeten Systeme aus einer flüssigen und einer gasförmigen Phase erlauben es, unterschiedliche Filmdicken mittels Druckvariation zu erzeugen und somit durch die Aufnahme einer Adsorptionsisotherme die Kopplung zwischen Substrat und Film zu bestimmen. Des Weiteren weist das flüssige Substrat eine wohl definierte einfach zu beschreibende vertikale Oberflächenstruktur auf. Daher ermöglichen Untersuchungen an der Glycerin-Isobutan Grenzfläche einerseits durch ihren hohen Informationsgehalt und andererseits durch die Einfachheit des gewählten Systems die Überprüfung des bestehenden Modells zur Kapillarwellenrauigkeit sowie die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Erweiterungen dieses Modells. Darüber hinaus konnte die Frage behandelt werden, ob die Röntgenreflektometrie eine zuverlässige Methode zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen ist. Im Vergleich zu üblichen Methoden, welche Filmdicken nur indirekt über die bei der Adsorption verbrauchte Adsorbatmenge bestimmen, findet bei der hier verwendeten Methode eine direkte Messung der Filmdicke und Filmstruktur statt.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Flüssigkeits-Gas Grenzflächen von Wasser und wässrigen Salzlösungen. Molekular Dynamik (MD) Simulationen dieser Systeme sagen eine An- bzw. Abreicherung von Ionen an der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche voraus [garrett2004, paschek2003]. Neben der Bearbeitung der Frage, ob sich dieser Effekt experimentell durch Röntgenreflektivitätsmessungen nachweisen lässt, wurde bei diesen Systemen auf die Untersuchung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der betrachteten Längenskala eingegangen.

Eine Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der betrachteten Längenskala eines Systems wurde von Mecke *et al.* [mecke1996] theoretisch vorausgesagt und von Fradin *et al.* experimentell bestätigt [fradin2000]. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur diffusen Röntgenstreuung unter streifendem Einfall an Wasser und wässrigen Salzlösungen wurde genutzt, um die gebräuchliche Streutheorie, die zur Anpassung von experimentellen Daten genutzt wird, auf ihre Gültigkeit zu überprüfen. Weiterhin wurde ein Ansatz zu einer exakteren Formulierung der Streutheorie gesucht und im Rahmen der zur Verfügung stehenden Ressourcen eine Berechnung der aus diesem Ansatz hervorgehenden Streuquerschnitte durchgeführt.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Teile: Im Anschluss an diese Einleitung folgt ein Kapitel über elastische Röntgenstreuung zur Beschreibung der grundlegenden experimentellen Methoden, die in dieser Arbeit angewandt wurden. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt auf der Beschreibung der Röntgenreflektivitätsmessung und der diffusen Streuung unter streifendem Einfall.

Im darauf folgenden Kapitel wird auf die Flüssigkeits-Gas Grenzfläche der Systeme Wasser-Propan und Glyzerin-Isobutan eingegangen. Dabei liegt der Fokus auf Röntgenreflektivitätsmessungen, die an diesen beiden Systemen durchgeführt worden sind. Dieser Teil beginnt mit einem Überblick über Gashydrate und Adsorption auf Oberflächen, um die Motivation sowie die Zielsetzung der Datenanalyse zu verdeutlichen. Darauf folgt eine Beschreibung des Kapillarwellenmodells, in der die für die Dateninterpretation notwendigen mathematischen Formulierungen für Kapillarwellenrauigkeiten von Oberflächen flüssiger Medien hergeleitet werden. Der Schwerpunkt liegt auf der Berechnung der Kapillarwellenrauigkeit extrem dünner Filme, deren Dicke nur einige Moleküllagen beträgt. Nach dem Abschluss der theoretischen Vorbetrachtungen folgt eine Darstellung der Untersuchungen der Wasser-Propan und Glyzerin-Isobutan Grenzfläche. Dieser Paragraph enthält die Beschreibung der durchgeführten Experimente sowie deren Analyse und Interpretation im Rahmen der in den vorhergehenden

Kapiteln beschriebenen Modelle. Letztendlich folgt eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse.

Der zweite Themenschwerpunkt dieser Arbeit behandelt die Untersuchungen an Wasser und an wässrigen Salzlösungen. Der erste Paragraph dieses Kapitels beschäftigt sich mit der vertikalen Struktur der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche wässriger Salzlösungen. Nach einer kurzen Darstellung der theoretischen Voraussagen über die Ionenverteilung an den Flüssigkeitsoberflächen folgt eine Diskussion über die Messbarkeit der von der Theorie vorausgesagten Ergebnisse mittels Röntgenreflektivitätsexperimenten und eine kurze Darstellung der Röntgenreflektivitätsmessungen, die an diesen Systemen durchgeführt wurden. Anschließend wird die diffuse Röntgenstreuung, die an den Oberflächen der wässrigen Salzlösungen und des Wassers durchgeführt wurde, diskutiert. Nach der Darstellung der experimentellen Untersuchungen an den genannten Systemen sowie deren Analyse im Rahmen der im Kapitel 2 vorgestellten Theorie wird auf eine mögliche Erweiterung dieser Theorie eingegangen. Der zweite Teil endet mit einer kurzen Zusammenfassung. Abschließend folgt eine Zusammenfassung aller in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse. Ergänzungen der einzelnen Kapitel finden sich in den Anhängen A, B und C.

Kapitel 2

Röntgenstreuung an Oberflächen

2.1 Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Untersuchung von Flüssigkeits-Gas Grenzflächen Röntgenstreuungsmethoden eingesetzt. Daher soll im nun folgenden Kapitel auf die Möglichkeiten eingegangen werden, mittels elastischer Röntgenstreuung Informationen über ein zu untersuchendes System zu gewinnen, welches eine oder mehrere Grenzflächen besitzt. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Betrachtung der Röntgenreflektivitätsmessung XRR (X-Ray Reflectometry) und der diffusen Röntgenstreuung unter streifendem Einfall GID (Grazing Incidence Diffraction).

2.2 Die Streugeometrie

In dem nun folgenden Paragraphen soll eine Röntgenstreugeometrie betrachtet werden, wie sie in der Abbildung 2.1 dargestellt ist. Ein Röntgenstrahl treffe eine Oberfläche unter dem Einfallswinkel α_i und wird unter dem Winkel α_f an der Oberfläche in den über der Oberfläche gelegenen Halbraum gestreut. Ein Teil des einfallenden Röntgenstrahles wird unter dem Winkel α_t in das Material gebrochen. Betrachtet man nur Streuung innerhalb einer Ebene, die senkrecht zur Probenoberfläche steht und in welcher der einfallende und reflektierte Röntgenstrahl liegt, so spricht man von der so genannten In-plane Geometrie. Will man zusätzlich Streubeiträge betrachten, die außerhalb dieser Ebene liegen, so muss ein weiterer Streuwinkel, der so genannte Out-of-plane Winkel ϕ , definiert werden. Je nach der im Experiment verwendeten

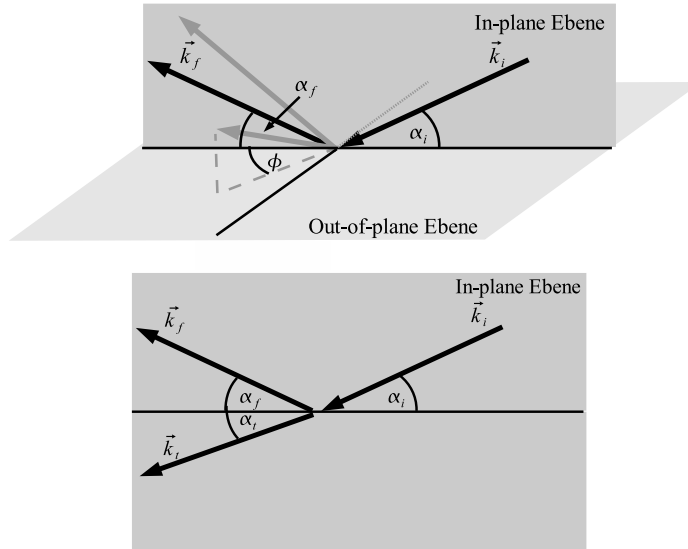


Abbildung 2.1: Darstellung der Streugeometrie. Ein Röntgenstrahl fällt unter dem Winkel α_i auf die Probenoberfläche und wird teilweise unter dem Winkel α_t in das Material gebrochen sowie unter den Winkeln α_f und ϕ in das Volumen über der Probenoberfläche gestreut. Oben wird durch Einführung des Winkels ϕ die Out-of-plane Geometrie dargestellt, während unten die In-plane Geometrie zu sehen ist.

Streugeometrie unterscheidet man demnach zwischen In-plane Messung und Out-of-plane Messung. Ein Spezialfall der In-plane Messung ist die Reflektivitätsmessung (XRR), bei der nur Streubeiträge unter den Bedingungen $\alpha_i = \alpha_f$ und $\phi = 0$ betrachtet werden.

Zur mathematischen Beschreibung des Streuprozesses wird die einfallende und gestreute Röntgenstrahlung durch ebene Wellen $\vec{E}_i(\vec{k}_i)$, $\vec{E}_t(\vec{k}_t)$ und $\vec{E}_f(\vec{k}_f)$ mit ihren Wellenvektoren \vec{k}_i , \vec{k}_t und \vec{k}_f beschrieben. Die bei einem Röntgenstreuexperiment gemessene Streuintensität wird als Funktion des Wellenvektorübertrages $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ ausgedrückt. Die Abhängigkeit des Wellenvektorübertrages \vec{q} von Einfalls- und Streuwinkel kann anhand der in Abbildung 2.1 dargestellten Streugeometrie abgeleitet werden. Es folgt:

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} = |\vec{k}_i| \begin{pmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(\phi) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_i) \sin(\phi) \\ \sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_f) \end{pmatrix}. \quad (2.1)$$

Für eine Röntgenreflektivitätsmessung, bei der $\alpha_i = \alpha_f$ und $\phi = 0^\circ$ gilt, folgt daraus:

$$\vec{q}_{\text{XRR}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ q_z \end{pmatrix} = |\vec{k}_i| \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \sin(\alpha_i) \end{pmatrix} = \frac{4\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \sin(\alpha_i) \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Dabei wurde die Beziehung $|\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda}$ verwendet mit der Wellenlänge λ der im Experiment verwendeten Röntgenstrahlung. Es fällt auf, dass bei einer Röntgenreflektivität nur Wellenvektorüberträge senkrecht zur Probenoberfläche vorkommen. Dies hat zur Folge, dass die Röntgenreflektivität nur Informationen über das vertikale Elektronendichteprofil einer Grenzfläche liefert.

Ein weiterer Spezialfall bezüglich der Streugeometrie ist die Out-of-plane Messung, bei der die Bedingung $\alpha_i \approx \alpha_f \approx 0$ und $\phi \neq 0$ gilt. Aus diesen Bedingungen folgt:

$$\vec{q} \approx \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos(\phi) - 1 \\ \sin(\phi) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Diese Bedingung wird in einem realen Experiment durch einen Einfallswinkel α_i realisiert, der unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflektion des Probenmaterials α_c (siehe folgenden Paragraphen) liegt. Ebenso wird ein Streuwinkel α_f gewählt, der leicht oberhalb von α_c liegt. Bei diesem Messmodus treten nur Wellenvektorüberträge auf, die parallel zur Probenoberfläche liegen. Dies bedeutet, dass Messungen, die in dieser Geometrie durchgeführt werden, Informationen über die laterale Struktur der Probe enthalten.

Es wird demnach deutlich, dass die Streugeometrie an den gewünschten Informationsgehalt der durchgeführten Messungen angepasst werden muss.

2.3 Streuung von Röntgenstrahlung an Materie

2.3.1 Einleitung

Je nach betrachtetem System können verschiedene Ansätze zur mathematischen Beschreibung der Streuung von elektromagnetischer Strahlung an einer Grenzfläche verwendet werden. Das wohl bekannteste Vorgehen ist die Berechnung der Streuung an einer ideal glatten Oberfläche unter der Verwendung der Fresnel'schen Formeln [jackson1985]. Bei dieser Vorgehensweise wird dem Medium ober- und unterhalb der Grenzfläche ein materialabhängiger Brechungsindex n zugewiesen. Dieser ist im gewählten Material eine Konstante. Dieses Modell ist auch bei der Streuung von Röntgenstrahlung an Materialoberflächen anwendbar und wird bei der Auswertung von Reflektivitätsmessungen häufig verwendet. Daher sollen die Grundlagen dieses Modells kurz skizziert werden.

Bei der Streuung an mikroskopischen Strukturen, die eine starke Variation des Brechungsindex auf kurzen Längenskalen aufweisen, ist die Berechnung der Streuung durch die Fresnel'schen Formeln nur noch sehr beschränkt möglich. An dieser Stelle muss eine mathematische Beschreibung der Elektronendichteverteilung gefunden und die Streuung an dieser Verteilung im Rahmen der 1. Bornschen Näherung berechnet werden.

2.3.2 Die Streuung an einer glatten Grenzfläche

Bei der Berechnung der von einer ideal glatten Oberfläche gestreuten Röntgenstrahlung wird das streuende Material durch den Brechungsindex

$$n = 1 - \delta + i\beta \tag{2.4}$$

charakterisiert, welcher sich zusammensetzt aus dem Realteil $1 - \delta$, der die Dispersion elektromagnetischer Wellen im Material beschreibt, und aus dem Imaginärteil β , welcher die Absorption der Strahlung im Material berücksichtigt. Der Brechungsindex n lässt sich unter Verwendung eines Oszillatormodells für die Verteilung der Elektronen innerhalb des streuenden Materials berechnen. Bei diesem Modell wird das Elektronensystem der im Material befindlichen Atome von der eindringenden elektromagnetischen Welle zu Schwingungen angeregt. Die Streuamplitude $f(\vec{q}, \hbar\omega)$ eines

solchen Systems ist dann durch [alsnielsen2004]

$$f(\vec{q}, \hbar\omega) = f^0(\vec{q}) + f'(\hbar\omega) + if''(\hbar\omega) \quad (2.5)$$

gegeben, mit dem Atomformfaktor $f^0(\vec{q})$ und den energieabhängigen Dispersionskorrekturen $f'(\hbar\omega)$ und $if''(\hbar\omega)$, der Frequenz ω und dem durch 2π geteilten Planckschen Wirkungsquantum $\hbar = h/2\pi$. Ist die Anregungsfrequenz groß gegenüber optischen Frequenzen und entfernt von den Resonanzfrequenzen der inneren Elektronenschalen der Atome, hat der im Folgenden Dispersion genannte Teil δ des Brechungsindex die Form

$$\delta = \frac{2\pi\rho f^0(0)r_0}{k_i^2}, \quad (2.6)$$

mit der Ladungsdichte ρ , dem klassischen Elektronenradius r_0 und der Streuamplitude in Vorwärtsrichtung $f^0(q=0)$. Die Absorption β hat in dieser Näherung die Form

$$\beta = \frac{\mu}{2k_i}. \quad (2.7)$$

Hierbei ist μ der Absorptionskoeffizient des Materials.

Die Anwendung der Stetigkeitsbedingung für die elektromagnetischen Felder an der Grenzfläche führt auf die Fresnel'schen Formeln für den Reflektionskoeffizienten r und den Transmissionskoeffizienten t

$$r = \frac{k_{i,z} - k_{t,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} \approx \frac{\alpha_i - \alpha_t}{\alpha_i + \alpha_t}, \quad (2.8)$$

$$t = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} \approx \frac{2\alpha_i}{\alpha_i + \alpha_t} \quad (2.9)$$

und das Snellius'sche Brechungsgesetz

$$\cos(\alpha_i) = n \cos(\alpha_t). \quad (2.10)$$

Der Index z beschreibt die z -Komponente des jeweiligen Wellenvektors. Eine mögliche unterschiedliche Polarisation der einfallenden Welle wird an dieser Stelle nicht betrachtet. Aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz folgt für kleine Winkel durch eine Taylor Entwicklung

$$\alpha_t = \sqrt{\alpha_i^2 - 2\delta + 2i\beta}. \quad (2.11)$$

Unter der Vernachlässigung der Absorption β folgt, dass α_t identisch 0 ist, wenn $\alpha_i^2 = 2\delta \equiv \alpha_c^2$. Daraus folgt, dass α_t unterhalb von α_c eine komplexe Zahl ist. Betrachtet man die Ausbreitung der transmittierten Welle parallel zur Oberflächennormalen, so ist diese proportional zu

$$e^{ik_t z} \approx e^{i\alpha_t z}, \quad (2.12)$$

mit $k = |\vec{k}_t|/n$. Daraus folgt, dass die transmittierte Welle in vertikaler Richtung auch ohne Absorption β exponentiell gedämpft wird und eine Eindringtiefe Λ besitzt, die durch

$$\Lambda = \frac{1}{2k_i \Im(\alpha_t)} \quad (2.13)$$

gegeben ist. Unter Beachtung der Absorption β wird deutlich, dass α_t bei allen

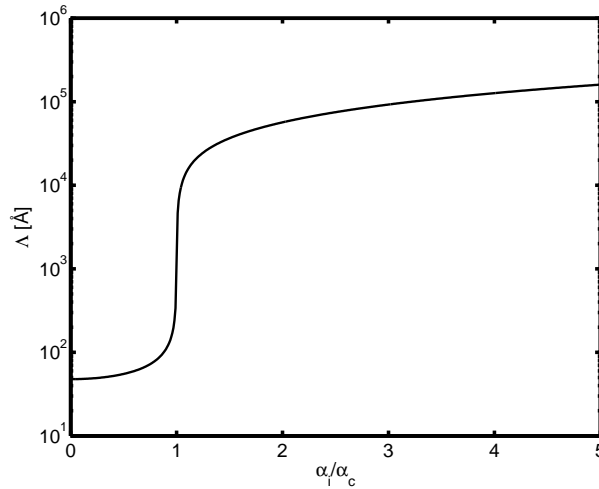


Abbildung 2.2: Darstellung der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung als Funktion des auf den kritischen Winkel der Totalreflektion α_c normierten Einfallswinkels α_i .

Einfallswinkeln einen Imaginärteil besitzt, der jedoch oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflektion vergleichsweise klein ist. Die transmittierte Welle wird daher immer in vertikaler Richtung gedämpft.

Die reflektierte Intensität $R = |r|^2$ ist unterhalb und beim Erreichen des kritischen Winkels der Totalreflektion α_c nahe bei 1. In den Abbildungen 2.2 und 2.3 sind die Verläufe der Eindringtiefe Λ , des Quadrats des Transmissionskoeffizienten $|t|^2$ und des Quadrats des Reflektionskoeffizienten $|r|^2$ als Funktion des Einfallswinkels α_i dargestellt. Hierbei wurde der Einfallswinkel α_i auf den kritischen Winkel der Total-

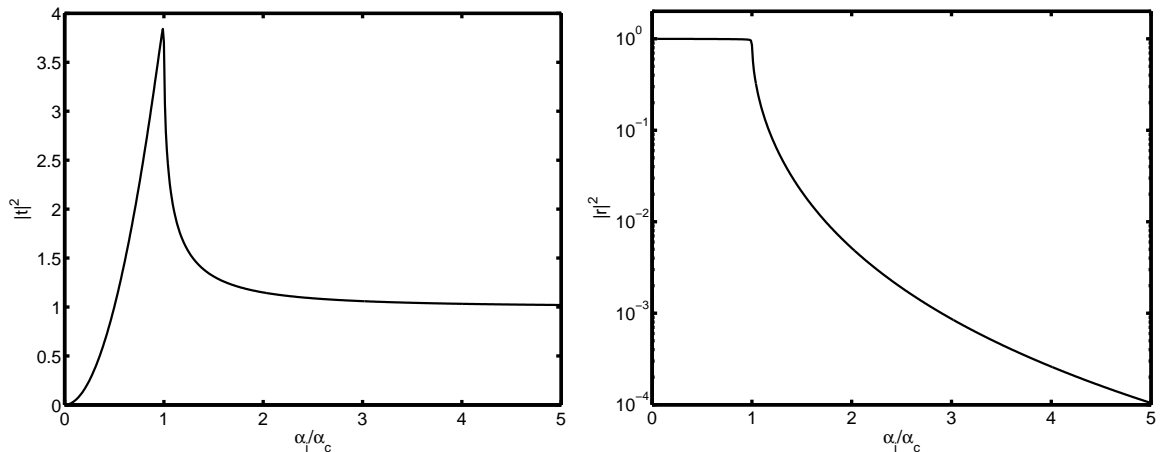


Abbildung 2.3: Darstellung der Transmissionsfunktion $|t|^2$ und der Reflektivität $|r|^2$ einer ideal glatten Oberfläche.

reflektion α_c normiert. Die zur Darstellung der Eindringtiefe Λ benötigten Parameter für $\alpha_c \approx 0.15^\circ$, $k \approx 4 * 10^{10}$ 1/m und $\beta \approx 10^{-8}$ entsprechen denen eines typischen Röntgenreflektivitätsexperimentes mit einer Photonenenergie von 8 keV und einer Probe, deren Elektronendichte der des Wassers gleicht. Man erkennt deutlich, dass die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung bei einem Einfallswinkel unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflektion α_c in der Größenordnung von nur einigen Nanometern liegt. Beim Überschreiten von α_c wächst Λ stark an. Daher werden oberflächensensitive Experimente häufig bei Einfallswinkeln unterhalb von α_c durchgeführt. Anhand von Abbildung 2.3 wird deutlich, dass der Transmissionskoeffizient bei $\alpha_i = \alpha_c$ ein Maximum erreicht und oberhalb von α_c auf einen konstanten Wert von 1 abfällt. Diese Winkelabhängigkeit des Transmissionskoeffizienten kann bei Röntgenstreuexperimenten zum Auftreten von Intensitätsmaxima führen, den so genannten Yoneda Peaks [yoneda1963]. Anhand Abbildung 2.3 ist zu erkennen, dass die reflektierte Intensität unterhalb von α_c identisch 1 ist und oberhalb von α_c stark abfällt. Im nächsten Kapitel wird dieser Verlauf unter Einbezug einer Oberflächenrauigkeit genauer analysiert.

2.3.3 Röntgenstreuung im Rahmen der 1. Bornschen Approximation

Die Grundlage zur Berechnung der in einem Röntgenstreuexperiment von einer Flüssigkeitsoberfläche gestreuten Strahlung ist die 1. Bornsche Näherung. Aus dieser kann für die an einem elektronischen System gestreute elektromagnetische Strahlung folgende Streuamplitude hergeleitet werden [alsnielsen2004]:

$$r_V = -r_0 \int_V d^3r \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}}, \quad (2.14)$$

mit der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$, dem Volumen V und dem Ortsvektor \vec{r} .

Für den Spezialfall der Streuung an einer Materialoberfläche sollen nun folgende Vereinfachungen gelten:

1. Die Elektronendichte unterhalb und oberhalb der Grenzfläche ist konstant und es gibt an der Grenzfläche einen unstetigen Übergang der Elektronendichte mit der Elektronendichtedifferenz $\Delta\rho$.
2. Die in das Material eindringende elektromagnetische Welle wird mit zunehmender Tiefe gedämpft.
3. Die Oberflächenfluktuationen werden nur durch eine Bewegung in vertikaler Richtung beschrieben, laterale Bewegungen können vernachlässigt werden. Diese Oberflächenfluktuationen lassen sich durch eine Höhen-Höhen Korrelationsfunktion $C(\vec{r})$ beschreiben, aus der sich eine mittlere RMS (Root Mean Square) Rauigkeit σ der Oberfläche berechnen lässt.

Wie sich herausstellen wird, stellen die Punkte 1 und 3 Näherungen dar, die bei der Behandlung der diffusen Röntgenstreuung bei hohen Wellenvektorüberträgen nicht mehr verwendet werden dürfen. Eine genaue Behandlung der Begriffe Korrelationsfunktion und Oberflächenrauigkeit findet sich in Kapitel 3.

Unter der Beachtung der Punkte 1 bis 3 kann das Volumenintegral in ein Oberflächenintegral umgewandelt werden. Somit benötigt man eine mathematische Beschreibung der Materialoberfläche, während die innerhalb des Materials gelegenen Grenzen des Streuvolumens keinen Beitrag zum Integral liefern. Es folgt [alsnielsen2004]:

$$r_A = -r_0 \Delta\rho \frac{1}{iq_z} \int_A d^2r e^{i\vec{q}\vec{r}}. \quad (2.15)$$

A ist die vom Röntgenstrahl beleuchtete Oberfläche. Der differentielle Streuquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, welcher die in ein Raumwinkelement $d\Omega$ gestreute Strahlungsintensität beschreibt, wird durch das Betragsquadrat der Streuamplitude gebildet:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{r_0 \Delta \rho}{q_z} \right)^2 \int \int d^2 r d^2 r' e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} . \quad (2.16)$$

Beschreibt man die Oberfläche des Streuers durch eine Höhen-Höhen Korrelationsfunktion $C(\vec{r})$, so kann Formel 2.16 zu [sinha1988, alsnilsen2004]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{r_0 \Delta \rho}{q_z} \right)^2 \left(\frac{A_0}{\sin(\alpha_i)} \right) e^{-q_z^2 \sigma^2} \int dx dy e^{q_z^2 C(\vec{r})} e^{i(q_x x + q_y y)} \quad (2.17)$$

umgeformt werden. Gleichung 2.17 kann nun unter der Bedingung $C(\vec{r}) \rightarrow 0$ für $x, y \rightarrow \infty$ in zwei Teilgleichungen aufgespalten werden, von denen der erste Teil die spekuläre Streuung und der zweite Teil die diffuse Streuung beschreibt.

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{spek}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{diffus}} \\ \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \left(\frac{r_0 \Delta \rho 2\pi}{q_z} \right)^2 \left(\frac{A}{\sin(\alpha_i)} \right) e^{-q_z^2 \sigma^2} \delta(q_x) \delta(q_y) + \\ &\left(\frac{r_0 \Delta \rho}{q_z} \right)^2 \left(\frac{A}{\sin(\alpha_i)} \right) e^{-q_z^2 \sigma^2} \int dx dy \left(e^{q_z^2 C(x,y)} - 1 \right) e^{i(q_x x + q_y y)}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Der erste Teil des Wirkungsquerschnittes wird durch die beiden Delta-Distributionen auf die spekuläre Bedingung $\alpha_i = \alpha_f$ und $\phi = 0^\circ$ eingeschränkt.

Die Röntgenreflektivität

Mit der Definition

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_F \equiv \left(\frac{r_0 \Delta \rho 2\pi}{q_z} \right)^2 \left(\frac{A}{\sin(\alpha_i)} \right) \quad (2.19)$$

folgt

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{spek}} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_F e^{-q_z^2 \sigma^2}. \quad (2.20)$$

Hierbei ist $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_F$ die Fresnel-Reflektivität, die die Reflektivität einer ideal glatten Oberfläche beschreibt. Durch die Berechnung des Raumwinkelements $d\Omega$ erhält man

die Intensität I_F der gestreuten Strahlung, normiert auf die einfallende Strahlungsintensität I_0 pro Fläche

$$I_F/I_0 = \frac{(4\pi r_0 \Delta\rho)^2}{q_z^4}. \quad (2.21)$$

Die Reflektivität einer Oberfläche fällt demnach stark mit zunehmendem Wellenvektorübertrag senkrecht zur Substratoberfläche ab und wird zusätzlich gedämpft durch einen Debye-Waller ähnlichen Faktor, welcher die Rauigkeit der Oberfläche beschreibt. Da nach Formel 2.20 bei einer Reflektivitätsmessung keine Wellenvektorüberträge parallel zur Probenoberfläche vorkommen, beinhaltet die bei diesem Experiment gemessene Strahlungsintensität nur Informationen über das lateral gemittelte vertikale Elektronendichteprofil einer Probenoberfläche. Die Rauigkeit σ ist somit eine über die vom Röntgenstrahl beleuchtete Fläche gemittelte Größe. Des Weiteren muss beachtet werden, dass die gesamte gestreute Strahlung eine Summe aus spekulär und diffus gestreuter Strahlung ist. Um experimentell die Reflektivität einer Probenoberfläche zu bestimmen, muss ebenfalls die diffuse Streuung gemessen werden, um diese bei der Auswertung von der in spekulärer Bedingung gemessenen Intensität zu subtrahieren. Die Messung der diffus gestreuten Intensität erfolgte im Rahmen dieser Arbeit durch eine longitudinal diffuse Messung, bei der der Winkel α_f um einen geringen Betrag $\Delta\alpha_f$ aus der spekulären Bedingung heraus bewegt wurde ($\alpha_f = \alpha_i + \Delta\alpha_f$, mit $\Delta\alpha_f = 0.1^\circ$).

Die Gleichung 2.20 gilt streng genommen nur für Experimente, bei denen die experimentelle Auflösung vernachlässigt werden kann, d.h. die Rauigkeit σ ist ein vom experimentellen Aufbau unabhängiger Parameter. In einem realen Experiment sind jedoch die verwendete Detektorauflösung, die Probengröße und die endliche Kohärenzlänge der verwendeten Röntgenstrahlung nicht vernachlässigbar. Um eine endliche, experimentelle Auflösung mit in die Berechnung des differentiellen Streuquerschnittes einfließen zu lassen, wird der Integrand in Formel 2.17 mit einer Funktion $\Xi(\vec{r})$ multipliziert, welche das Integral auf den im Experiment zugänglichen Ortsraumbereich einschränkt [heilmann2001]. Korrelationen, deren Reichweite größer als dieser eingeschränkte Bereich ist, können somit nicht mehr betrachtet werden. Dies führt dazu, dass die Rauigkeit σ einer Flüssigkeitsoberfläche durch eine vom experimentellen Aufbau abhängige Rauigkeit σ_{eff} , die in den folgenden Kapiteln definiert wird, ersetzt werden muss.

Die mathematische Betrachtung des differentiellen Streuquerschnittes einer einzi-

gen Oberfläche kann auf die Betrachtung der Röntgenstreuung an mehreren Oberflächen, d. h. an Schichtsystemen, ausgeweitet werden. Da im Rahmen dieser Arbeit Systeme mit maximal zwei Grenzschichten untersucht werden, sollen an dieser Stelle die für deren Analyse wichtigen Streuquerschnitte für Reflektivitäten genannt werden. Ausgangspunkt zur Berechnung dieser Streuquerschnitte ist die Beschreibung des vertikalen Elektronendichteprofiles durch eine Summe aus zwei Heaviside Funktionen

$$\rho(x, y, z) = \Delta\rho_1\theta(z - h_1(x, y)) + \Delta\rho_2\theta(z - h_2(x, y)), \quad (2.22)$$

mit der Elektronendichtedifferenz $\Delta\rho_1$ zwischen Substrat und Schicht und der Elektronendichtedifferenz $\Delta\rho_2$ zwischen der Schicht und der Gasphase, die sich über der Probe befindet. h_1 und h_2 sind die vertikalen Auslenkungen der Oberflächen am Ort $\vec{r} = (x, y)$. Im Rahmen der 1. Bornschen Approximation führt dieses Elektronendichteprofil zu einem differentiellen Streuquerschnitt, der proportional zu

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{1}{q_z^2} \left(\sum_{i=1,2} \left[\Delta\rho_i^2 e^{-q_z^2 \sigma_i^2} \int dx dy e^{q_z^2 C_{ii}(x,y)} \Xi(x, y) \right] + \right. \\ \left. 2\Delta\rho_1 \Delta\rho_2 \cos(q_z l_m) e^{-\frac{1}{2} q_z^2 (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)} \times \int dx dy e^{q_z^2 C_{12}(x,y)} \Xi(x, y) \right) \end{aligned} \quad (2.23)$$

ist. Hierbei ist σ_1 die Substratrauigkeit und σ_2 die Filmrauigkeit. Der Kreuzkorrelationsterm $C_{12}(x, y)$ beschreibt die Höhen-Höhen Korrelation zwischen den beiden Grenzflächen. Der Interferenzterm dieser Gleichung (2. Summand) führt zu Oszillationen mit der Periode $2\pi/l_m$ (Kiessing-fringes [kiessing1931]) in der Reflektivität, aus der sich die Filmdicke l_m berechnen lässt. Führen beide Grenzflächen korrelierte oder antikorrelierte Bewegungen aus, so bewirkt der Kreuzkorrelationsterm ebenfalls Intensitätsoszillationen in der diffusen Streuung [stettner1996]. Die Einführung einer endlichen Detektoraufösung führt auf einen differentiellen Streuquerschnitt für die spekuläre Reflektivität, welcher die Form

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{ref}} = \frac{1}{q_z^2} \left(\Delta\rho_1^2 e^{-q_z^2 \sigma_{1\text{eff}}^2} + \Delta\rho_2^2 e^{-q_z^2 \sigma_{2\text{eff}}^2} + 2\Delta\rho_1 \Delta\rho_2 \cos(q_z l_m) e^{-\frac{1}{2} q_z^2 (\sigma_{1\text{eff}}^2 + \sigma_{2\text{eff}}^2)} \right) \quad (2.24)$$

mit den effektiven Rauigkeiten $\sigma_{1\text{eff}}$ und $\sigma_{2\text{eff}}$ hat. Durch die Formel 2.24 wird deutlich, dass die Reflektivität eines Schichtsystems Informationen über die Rauigkeit des Substrates und der Schicht, die Schichtdicke und die Elektronendichtekontraste $\Delta\rho_1$ und

$\Delta\rho_2$ enthält. Die absoluten Elektronendichten sind jedoch nicht direkt messbar. Die hier im Rahmen der 1. Bornschen Näherung durchgeführte Berechnung der Reflektivität verliert ihre Gültigkeit, wenn der Einfallswinkel in der Größenordnung oder unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflektion liegt $\alpha_i < 3\alpha_c$ [tolan1999]. Die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstreuungsprozesse ist bei diesen niedrigen Winkeln so hoch, dass die alleinige Behandlung von Einfachstreuungsprozessen, wie es die 1. Bornsche Näherung voraussetzt, unzureichend ist. Eine realistischere Beschreibung der Reflektivität erhält man durch das Ersetzen von q_z durch $q'_z = 2k \sin(\sqrt{\alpha_i^2 + \alpha_c^2})$ [tolan1999].

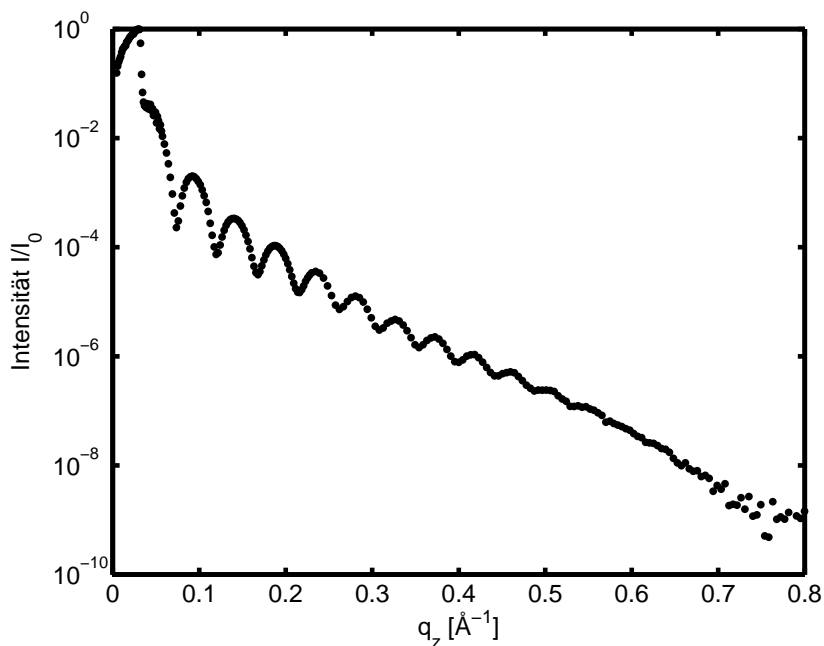


Abbildung 2.4: Eine an der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA aufgenommene Reflektivität eines mit Polystyrol beschichteten Siliziumwafers. Es sind deutlich die Oszillationen in der Reflektivität zu erkennen, die Rückschluss auf die Filmdicke geben. Die Filmdicke des Polystyrol Films betrug in diesem Beispiel 134 Å. Näheres siehe [krywka2005].

In der Abbildung 2.4 ist eine Reflektivität eines mit Polyesterol beschichteten Siliziumwafers dargestellt. Die Filmdicke betrug 134 Å. Deutlich sind die durch Formel 2.24 beschriebenen Kiessing-fringes zu erkennen. Die mit steigendem Wellenvektorübertrag stark abfallende Intensität macht deutlich, dass zur Aufnahme von Reflektivitäten über einen großen Wellenvektorübertragungsbereich Strahlungsquellen benötigt werden, die eine hohe Intensität liefern.

Methoden zur Anpassung von Reflektivitätsdaten werden im Anhang A vorgestellt.

Die diffuse Streuung

Die Berechnung des Streuquerschnittes der diffusen Streuung schließt sich an Formel 2.18 an. In den folgenden Ausführungen wird auf den zweiten Summand $(d\sigma/d\Omega)_{\text{diffus}}$ in Gleichung 2.18 eingegangen. Diese Gleichung kann durch eine Koordinatentransformation [sinha1988] in Polarkoordinaten in die Form

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{diffus}} = \left(\frac{r_0\Delta\rho}{q_z}\right)^2 \left(\frac{A_0}{\sin(\alpha_i)}\right) 2\pi e^{-q_z^2\sigma^2} \int_0^\infty dr r (e^{q_z^2 C(r)} - 1) J_0(q_{\parallel} r) \quad (2.25)$$

gebracht werden, mit $q_{\parallel} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ und $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. $J_0(q_{\parallel} r)$ ist die Besselfunktion 0. Ordnung. Wie im Kapitel 3 näher beschrieben, kann die Höhen-Höhen Korrelationsfunktion $C(r)$ einer Flüssigkeitsoberfläche durch

$$C(r) = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} K_0(q_{lc} r),$$

mit der Boltzmannkonstanten k_B , der Temperatur T , der Oberflächenspannung γ und der modifizierten Besselfunktion 2. Art, 0. Ordnung K_0 ausgedrückt werden. Der so genannte untere Wellenvektorcuttoff q_{lc} , welcher die im Experiment messbare minimale inverse Wellenlänge des Kapillarwellenspektrums bestimmt, wird ebenfalls im Kapitel 3 definiert. Das Einsetzen der Korrelationsfunktion in Gleichung 2.25 führt auf ein Integral, das analytisch nicht exakt gelöst werden kann. Ein möglicher Lösungsweg ist die Näherung der modifizierten Besselfunktion $K_0(q_{lc} r)$ durch einen logarithmischen Verlauf. Daraus folgt:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{diffus}} = \left(\frac{r_0\Delta\rho}{q_z}\right)^2 \left(\frac{A_0}{\sin(\alpha_i)}\right) 2\pi e^{-q_z^2\sigma^2} \int_0^\infty dr r q_{lc}^{-\eta} (r^{-\eta} - 1) J_0(q_{\parallel} r), \quad (2.26)$$

mit $\eta = q_z^2\sigma^2/2$. Dieses Integral hat die Lösung [gradstein1981]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{diffus}} = \left(\frac{r_0\Delta\rho}{q_z}\right)^2 \left(\frac{A_0}{\sin(\alpha_i)}\right) 2\pi e^{-q_z^2\sigma^2} 2^{1-\eta} q_{\parallel}^{\eta-2} \frac{\Gamma(1-1/2\eta)}{\Gamma(\eta/2)}, \quad (2.27)$$

mit der Gammafunktion Γ . Für kleine η ist die Abhängigkeit der Streuintensität I vom lateralen Wellenvektorübertrag durch $I(q_{\parallel}) \propto 1/q_{\parallel}^2$ gegeben.

Da die zur Berechnung der diffusen Streuintensität verwendete Korrelationsfunktion nur die durch Kapillarwellen verursachten Korrelationen auf der Oberfläche beschreibt, muss über diesen Streubeitrag hinaus noch ein Volumenstreubeitrag addiert werden. Dieser ist hauptsächlich von der Eindringtiefe des Röntgenstrahles in die Flüssigkeit abhängig [mora2003, li2005].

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{vo}} \propto \frac{k_{\text{B}}T\kappa_T}{2\Im(q_z^t)}, \quad (2.28)$$

mit der isothermen Kompressibilität κ_T und dem Imaginärteil des Wellenvektorübertrages im Medium $q_z^t = k_{z,t,f} + k_{z,t}$. $k_{z,t,f}$ ist durch $k_{z,t,f} = k\sqrt{(n^2 - \cos(\alpha_f)^2)}$ gegeben.

Werden Messungen bei Wellenvektorüberträgen q durchgeführt, deren Inverse $r = 2\pi/q$ gerade in der Größenordnung typischer Längenabstände im Streumedium liegen, beispielsweise dem Abstand der Moleküle in einer Flüssigkeit, so treten zusätzliche Intensitätsmaxima im Streusignal auf. Diese Strukturpeaks müssen ebenfalls bei der Auswertung der diffusen Streuung beachtet werden. Die Berechnung der Lage und der Form eines Strukturpeaks als Funktion des Wellenvektorübertrages kann wie bei der Behandlung von Wellenbewegungen auf der Oberfläche über die Analyse der Korrelationen in der Elektronendichteverteilung geschehen. Zur Berechnung der Form des Strukturpeaks ist jedoch die Kenntnis der Elektronendichteverteilung innerhalb der Flüssigkeit notwendig. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit die für die Auswertung der diffusen Streuexperimente notwendigen Lagen und Formen der Volumen-Strukturpeaks an der Strahllinie Bl9 der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA (Dortmunder Elektronenspeicherring Anlage) [tolan2003] gemessen.

Die im Rahmen der 1. Bornschen Näherung berechneten Streuquerschnitte sind für kleine Ein- und Ausfallswinkel ungenau, da Mehrfachstreuung nicht berücksichtigt wird. Um die Röntgenstreuung bei kleinen Winkeln ebenfalls mathematisch beschreiben zu können, wird die Distorted Wave Born Approximation (DWBA) herangezogen [sinha1988, pietsch2004, vineyard1982]. Diese Methode schließt die Streuung der in das Material eingedrungenen Welle mit in die Berechnung des Streuquerschnittes ein, indem der Streuprozess in zwei Teilprozesse separiert wird. Der erste Teilprozess beschreibt die Streuung einer elektromagnetischen Welle an einer homogenen Oberfläche, der zweite die Wechselwirkung der in das Material eindringenden Welle mit

dort vorhandenen Inhomogenitäten der Elektronendichteverteilung. An dieser Stelle sollen nur die Erweiterungen der im Rahmen der 1. Bornschen Näherung erzielten Ergebnisse durch die DWBA vorgestellt werden. Die Änderungen, die sich bei der Berechnung des Streuquerschnittes ergeben, bestehen in der Multiplikation der Formel 2.27 und 2.28 mit der Transmissionsfunktion der einfallenden und ausfallenden Strahlung $t^{in} = \frac{2k_{z,i}}{k_{z,i}+k_{z,t}}$ und $t^{out} = \frac{2k_{z,f}}{k_{z,f}+k_{z,t,f}}$. Weiterhin wird der Wellenvektorübertrag senkrecht zur Probenoberfläche q_z durch den Wellenvektorübertrag im Medium q_z^t ersetzt.

Zusammenfassend ergibt sich für den differentiellen Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(|t^{in}| |t^{out}| \frac{r_0 \Delta \rho}{q_z^t} \right)^2 \left(\frac{A_0}{\sin(\alpha_i)} \right) \left[2\pi e^{-q_z^2 \sigma^2} 2^{1-\eta} q_{||}^{\eta-2} \frac{\Gamma(1-1/2\eta)}{\Gamma(\eta/2)} + \frac{k_B T \kappa_T}{2\Im(q_z^t)} \right]. \quad (2.29)$$

Dabei ist in Gleichung 2.29 die Oberflächenspannung γ der zu untersuchenden Flüssigkeit einzusetzen. Diese entspricht für kleine Wellenvektorüberträge $q_{||}$ der klassischen Oberflächenspannung, wie sie beispielsweise unter der Verwendung von Wilhelmiplatten gemessen werden kann [adamson1997].

Die Annahme einer auf allen Längenskalen konstanten Oberflächenspannung ist jedoch nach Mecke *et al.* [mecke1996] nicht korrekt. In einem Modell zur Beschreibung der Oberflächenspannung wurde unter Zuhilfenahme der Dichte-Funktional-Theorie eine Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der betrachteten Längenskala berechnet. Dieses Modell, das streng genommen nur für Flüssigkeiten gültig ist, deren Moleküle oder Atome über rotationssymmetrische Potentiale miteinander wechselwirken, basiert auf der Berechnung der zur Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche benötigten Energie. Da diese Rechnung sehr aufwendig ist, soll an dieser Stelle nur das Endergebnis wiedergegeben werden. Dieses hat als Funktion des lateralen Wellenvektorübertrages die Form

$$\begin{aligned} \gamma(q_{||}) = \gamma_0 \left(1 - \frac{2}{3} q_{||} r_M + \frac{1}{2} \left[(0.74 C_H^2 - C_H) \left(\frac{\xi}{r_M} \right)^2 - \frac{1}{2} \right] (q_{||} r_M)^2 + \right. \\ \left. \frac{1}{3} \left[C_H \frac{\xi^2}{r_M^2} - \frac{1}{5} \right] (q_{||} r_M)^3 + O((q_{||} r_M)^4) \right), \end{aligned} \quad (2.30)$$

mit der Volumen-Korrelationslänge ξ , dem molekularen Radius r_M und der makroskopisch gemessenen Oberflächenspannung γ_0 . Die Amplitude C_H ist eine dimensionslose, temperaturunabhängige Größe, die der Bedingung $0 < C_H < 1$ genügt. In

Abbildung 2.5 ist der Verlauf der Oberflächenspannung als Funktion des Wellenvektorübertrages für eine Wasseroberfläche dargestellt. Die zu diesem Zweck benötigten stoffspezifischen Parameter wurden aus [mora2003] entnommen. Man kann deutlich eine Reduktion der Oberflächenspannung $\gamma(q_{\parallel})$ erkennen, welche bei etwa 0.5 \AA^{-1} ihr Maximum hat. Bei noch höheren Wellenvektorüberträgen ist ein starker Anstieg der Oberflächenspannung zu beobachten. Bei molekularen Längenskalen wird der Wert der klassischen Oberflächenspannung γ_0 weit übertroffen. Wird diese Abhängigkeit

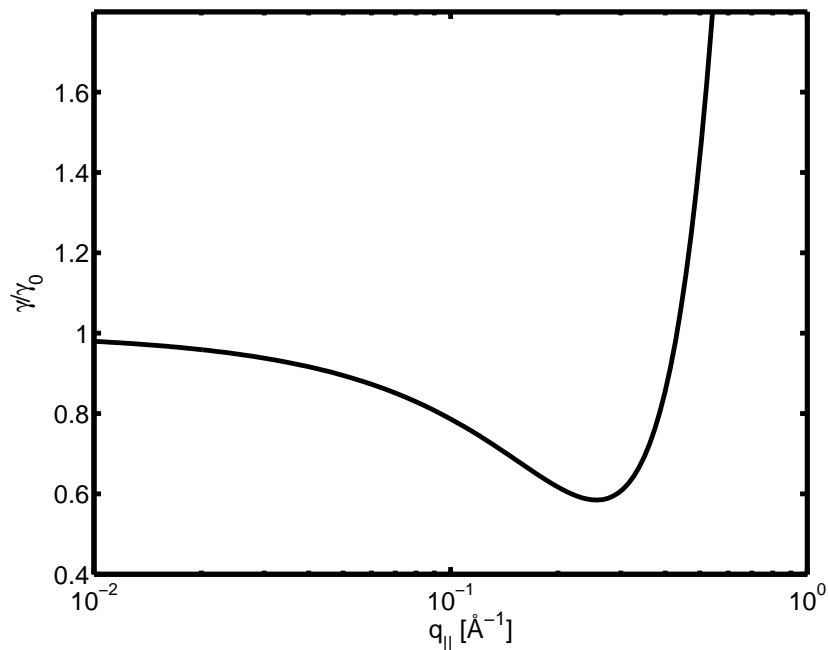


Abbildung 2.5: Die Oberflächenspannung von Wasser auf atomaren Längenskalen, berechnet nach Gleichung 2.30. Die für die Berechnung benötigten Parameter wurden [mora2003] entnommen.

der Oberflächenspannung mit in die Berechnung der diffusen Streuung einbezogen, so weicht der Verlauf von 2.29 bei großen q_{\parallel} vom Verhalten $\propto 1/q_{\parallel}^2$ ab. In Abbildung 2.6 ist die Abhängigkeit der diffusen Streuung vom Wellenvektorübertrag q_{\parallel} für beide Fälle, d. h. für den Fall einer konstanten Oberflächenspannung und den einer Oberflächenspannung nach Formel 2.30, dargestellt. Die in dieser Abbildung dargestellten Intensitätsverläufe sind an die Streugeometrie der an der Strahllinie ID10b, ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) durchgeführten Experimente angepasst. Dies bedeutet, dass die durch die Streugeometrie und Polarisation der Röntgenstrahlung gegebenen Korrekturen mit in die Berechnung des Streuquerschnittes einbezogen

wurden. Man erkennt deutlich im Bereich zwischen $q_{\parallel} \approx 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ und $q_{\parallel} \approx 0.9 \text{ \AA}^{-1}$

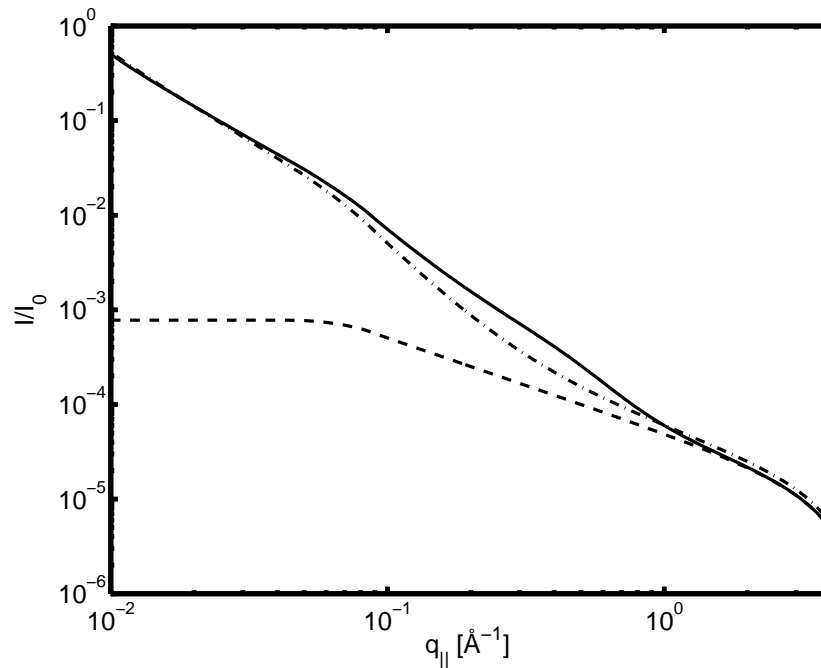


Abbildung 2.6: Berechnung der diffusen Streuintensität. Durchgezogene Linie: Unter Verwendung einer wellenvektorabhängigen Oberflächenspannung nach Gleichung 2.30. Strichpunktierte Linie: Unter Verwendung einer konstanten Oberflächenspannung. Die gestrichelte Linie beschreibt den durch Volumenstreuung verursachten Streubeitrag. Die Berechnung wurde auf die im Experiment an der ID10b (ESRF) verwendete Streugeometrie angepasst. Die Steigungsänderung bei $q_{\parallel} \approx 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ist auf diese geometrischen Korrekturen zurückzuführen.

den Unterschied zwischen dem Fall konstanter Oberflächenspannung (dargestellt als strichpunktierte Linie) und dem Fall einer Oberflächenspannung nach Formel 2.30 (durch die durchgezogene Linie dargestellt). Das Einsetzen der wellenvektorabhängigen Oberflächenspannung führt in diesem Bereich zu einer Zunahme der Streuintensität. Zur Veranschaulichung ist ebenfalls der durch die Volumenstreuung verursachte Streubeitrag dargestellt (gestrichelte Linie). Dieser ist stark von dem Einfallswinkel der Röntgenstrahlung auf die Probenoberfläche abhängig und würde das Streuspektrum dominieren, wenn dieser oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflektion liegen würde.

Kapitel 3

Röntgenreflektivitätsmessungen an der Wasser-Propan und Glyzerin-Isobutan Grenzfläche

3.1 Einleitung

Der Inhalt dieses Kapitels befasst sich mit Röntgenreflektivitätsmessungen an Flüssigkeits-Gas Grenzflächen der Systeme Wasser-Propan und Glyzerin-Isobutan. Die Motivation für die Untersuchungen dieser Systeme war die Suche nach Hinweisen für eine Gashydratbildung an der Wasser-Propan Grenzfläche. Erste Röntgenreflektivitätsmessungen an der Wasser-Propan Grenzfläche wiesen auf die Formation eines Propanfilms auf der Wasseroberfläche hin. Die Dicke und Rauigkeit dieses Propanfilms konnten durch Druckänderung variiert werden. Diese Möglichkeit zur Aufnahme einer Adsorptionsisotherme, die zusätzlich zur Dicke des auf der Wasseroberfläche adsorbierten Gasfilms noch dessen Rauigkeit liefert, macht das untersuchte System zu einem idealen Modell zum Studium von untereinander wechselwirkenden fluktuierenden Grenzflächen. Daher wurden zusätzliche Röntgenreflektivitätsmessungen an der Glyzerin-Isobutan Grenzfläche vorgenommen und im Rahmen des Kapillarwellenmodells analysiert. Dieses Kapitel beinhaltet daher am Anfang einen kurzen Überblick über Gashydrate und deren Bildung, gefolgt von der Beschreibung von Adsorption auf Oberflächen sowie einer Darstellung des Kapillarwellenmodells. Darauf folgt die Beschreibung der Experimente an den Wasser-Propan und den

Glyzerin-Isobutan Grenzflächen sowie deren Analyse.

3.2 Gashydrate, Struktur und Modelle zur Bildung von Gashydrat an Flüssigkeits-Gas Grenzflächen

Unter hohem Druck und bei niedrigen Temperaturen können Wassermoleküle zusammen mit verschiedenen Gasmolekülen so genannte Gashydrate bilden [sloan2003, sloan1998, max2000, englezos1993]. Gashydrate sind Käfigstrukturen, bei denen Wassermoleküle die Käfige formen, die durch die Gastatome im Inneren dieser Käfige über die hydrophobe Wechselwirkung stabilisiert werden. In der Natur gibt es große Vorkommen an Gashydraten, überwiegend Methanhydrat. Diese findet man in der Tiefsee, aber auch in Permafrostböden. Dort herrschen einerseits Druck- und Temperaturverhältnisse, die eine Bildung von Gashydraten erlauben, andererseits gibt es dort ein genügend hohes Angebot an Wasser und Gas [max2000]. Wegen der hohen Vorkommen bilden die Gashydrate einen möglichen fossilen Energieträger für die Zukunft, was sie im ökonomischen, aber auch im ökologischen Sinne zu einer interessanten Stoffgruppe macht.

Je nach Molekülform und Größe des eingeschlossenen Gastes kommen drei verschiedene Gashydratstrukturen, Struktur I, Struktur II und Struktur H, vor. Die Elementarzelle der Struktur I hat bei maximaler Besetzung die Stöchiometrie $X_8(H_2O)_{46}$; X bezeichnet den Gast. Wie bei den zwei weiteren Strukturen sind nur teil- oder vollbesetzte Elementarzellen stabil, leere Hydratgitter sind es jedoch nicht. Bei diesen fehlt die stabilisierende hydrophobe Gast-Gitter Wechselwirkung. Die Elementarzelle der Struktur I ist kubisch mit einer Gitterkonstanten von ca. 12 Å [englezos1993]. Sie ist aus zwei Tetrakaidekahedern und sechs pentagonalen Dodekahedern aufgebaut. Die Raumgruppe der Struktur I ist Pm3n. Typische Struktur I Hydrat-Bildner sind Methan, Argon, Kohlendioxid und Ethan.

Gashydrate der Struktur II kristallisieren ebenfalls kubisch mit einer typischen Gitterkonstanten von 17 Å [davidson1986]. Die Raumgruppe dieser Struktur ist Fd3m. Die Stöchiometrie der Struktur II Hydrate ist $X_{24}(H_2O)_{136}$. Die Käfige der Struktur II, sechzehn kleine Dodecaheder und acht große Hexakaidecaheder, sind größer als die der Struktur I. Daher sind die Gastmoleküle der Struktur II häufig größere Moleküle wie Propan, Isobutan und Schwefelhexafluorid. In der Abbildung 3.1 sind Gitter der

Struktur I und der Struktur II dargestellt.

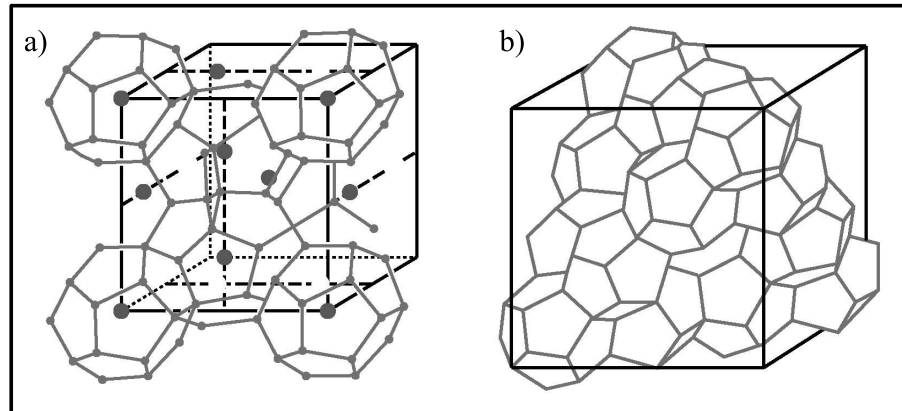


Abbildung 3.1: Darstellung der Gashydratstrukturen I (a) und II (b). Die Gastatome sind nur bei der Struktur I dargestellt. Nach [emdweb].

Eine weitere, so genannte Struktur H ist aus 36 Wassermolekülen aufgebaut und kann maximal sechs Gastatome aufnehmen. Detailliertere Informationen über die Struktur H finden sich in [sloan1998, pratt1997].

Da ein starkes industrielles Interesse an der Verhinderung von Gashydratbildung beispielsweise in Gaspipelines besteht, gibt es eine große Anzahl experimenteller Arbeiten, die sich mit der Stabilität von Gashydraten beschäftigen. So wurde die Hydratstabilität in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und der Anwesenheit von Additiven [giavarini2003, mooijer2002, mahmoodaghdam2002, servio2002, ohmura2002] untersucht. Der Formation makroskopischer Gashydratmengen geht häufig eine Induktionszeit voraus, in der das metastabile Wasser-Gas System verweilt, ohne dass es zur Bildung makroskopischer Mengen von Gashydrat kommt. Induktionszeiten zwischen Minuten und Tagen [sloan1998, giavarini2003], abhängig von experimentellen Umgebungsparametern und von dem gewählten Gas, sind bekannt. So wurden verschiedene Gashydratbildner in Gruppen langer und kurzer Induktionszeiten eingeordnet [sloan1998]. Der genaue Zeitpunkt, an dem es zu einer makroskopischen Bildung von Gashydrat kommt, ist jedoch nicht voraussagbar. Er unterliegt einer statistischen Verteilung.

Der Formationsprozess findet meist an der Wasser-Gas Grenzfläche statt, was mit dem hohen Gasangebot an der Grenzfläche erklärt werden kann. Eine starke Unterkühlung und Bewegung des Systems beschleunigt die Gashydratbildung signifikant [giavarini2003]. Der auf molekularer Ebene ablaufende Formationsprozess von Gas-

hydraten ist noch nicht experimentell geklärt worden. Daher koexistieren bis heute drei verschiedene Modelle, die die Formation von Gashydraten auf molekularer Skala beschreiben.

So sagt die so genannte Cluster Nucleation Hypothesis [sloan1998] die Bildung von labilen Clustern voraus, bestehend aus einem Gastmolekül, umgeben von 20 bis 28 Wassermolekülen. Die Anzahl der Wassermoleküle hängt von der Größe des Gastes ab. Die den Gast umgebenden Moleküle bilden schon in diesem Stadium eine Käfigstruktur, die Fragmenten des späteren Hydratgitters ähneln. Die Bildung dieser Käfigfragmente setzt sofort nach der Lösung eines Gastmoleküls im Wasser ein. Zur Bildung vollständiger Gashydratkäfige kommt es, wenn genügend Käfigfragmente zur Agglomeration vorhanden sind. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so setzt ein lawinenartiges Wachstum von Gashydrat ein, was zur Bildung makroskopischer Gashydratmengen führt. Wie erwähnt ist die Anzahl der den Gast umgebenden Wassermoleküle von der Größe des Gastes abhängig. Dies kann dazu führen, dass bestimmte Gashydratfragmente bevorzugt gebildet werden. Beispielsweise umgeben sich Propanmoleküle mit 28 Wassermolekülen, was nur zur Bildung der 8 großvolumigen Hexakaidecaeder führt, während die kleineren Dodecaeder nicht gebildet werden. Daher wird im Rahmen der Cluster Nucleation Hypothesis die Induktionszeit zur Bildung von makroskopischen Propanhydratmengen als sehr lang eingeschätzt, was experimentell bestätigt wird [giavarini2003]. Andere Gashydratbildner oder Mischungen von verschiedenen großen Gastmolekülen besitzen kürzere Induktionszeiten zur Bildung makroskopischer Gashydratmengen, da diese alle Käfigfragmente bilden können, die zur Formation einer vollständigen Gashydrat Elementarzelle benötigt werden. Die Grundlage für die Bildung von Gashydrat ist im Rahmen der Cluster Nucleation Hypothesis unter anderem das Vorhandensein genügend großer Mengen an Gastmolekülen, die im Wasser gelöst sind. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Gasen wie Propan in Wasser, die im Bereich von 10^{-5} [crc2003] liegt, ist nach diesem Modell die Gashydrat Bildung eher an der Wasser-Gas Grenzfläche zu erwarten, da es dort ein erhöhtes Angebot an Gasmolekülen gibt.

Ein zweites Modell, welches die Bildung von Gashydrat behandelt, beschreibt die Nukleation von Gashydratstrukturen als einen Grenzflächeneffekt, bei dem die Existenz einer Flüssigkeits-Gas Grenzfläche ein grundlegendes Element ist. Die Grundlagen dieser Grenzflächentheorie wurden von Rodger *et al.* [rodger1990] formuliert. Im Rahmen dieser Theorie kommt es zur Bildung von Gashydrat, wenn Gastmoleküle

an der Wasser-Gas Grenzfläche spontan geformte Käfigstrukturen besetzen und stabilisieren. Die Wassermoleküle werden dadurch in ihrer Dynamik gehemmt und das Gitter wird stabilisiert. Dieses Modell wurde von Kvamme *et al.* [kvamme2000] erweitert. Bei dieser Erweiterung stellt das Vorhandensein einer Wasser-Gas Grenzfläche ebenfalls ein zentrales Element dar. Laut Kvamme *et al.* kommt es durch Adsorption von Gasmolekülen an der Wasser-Gas Grenzfläche und deren Vermischung mit Wassermolekülen zur Bildung von Gast-Wasser Clustern. Diese haben eine im Vergleich zum mit Gas gesättigten Wasser höhere Gaskonzentration und stellen die Nukleationskeime für die Gashydratbildung dar, die einsetzt, wenn die Cluster eine kritische Größe überschritten haben.

Ein drittes Modell, die so genannte Local Structuring Hypothesis, wurde von R. Radhakrishnan und B. L. Trout 2002 [radhakrishnan2002] formuliert. Dieses Modell beschreibt die Bildung von Gashydrat als einen statistischen Prozess, bei dem sich die im Wasser gelösten Gastmoleküle zufällig auf Positionen anordnen, die sie im Hydratkäfig besitzen. Ist dieses Gitter groß genug, so kann es zur Stabilisierung des Wassernetzwerkes kommen, welches die Gastmoleküle umgibt. Somit ist dieses Modell von der Existenz einer Wasser-Gas Grenzfläche unabhängig.

Alle hier vorgestellten Modelle konnten noch nicht experimentell bestätigt werden. Es liegt daher nahe, die Wasser-Gas Grenzfläche unter Verwendung von Gasen zu untersuchen, die zusammen mit Wasser Gashydrat bilden können.

3.3 Adsorption an Oberflächen

An einer Flüssigkeits-Gas Grenzfläche kann es zur Adsorption von Gasmolekülen kommen, was zur Ausbildung von molekular dünnen Filmen auf den Oberflächen flüssiger Medien führt. Im folgenden Paragraphen soll daher ein kurzer Überblick über die Beschreibung der Adsorption von Molekülen auf festen oder flüssigen Oberflächen gegeben werden. Dabei sollen Systeme betrachtet werden, bei denen die Adhäsion zwischen adsorbiertem Film und Substrat größer ist als die Filmkohäsion. Dies bedeutet, dass sich immer ein geschlossener Film auf dem Substrat ausbreitet und es zu keiner Tropfenbildung kommt (es gibt keine Benetzungsübergänge erster Ordnung) [bertrand2000]. Der Grund für die Adsorption von Molekülen auf flüssigen oder festen Substratoberflächen ist das Vorhandensein von Van der Waals Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen und der Oberfläche des Substrates. Die Van der Waals Wechselwirkung wird durch fluktuierende Dipole verursacht. Dies können permanente Dipole sein, deren Orientierungen jedoch fluktuieren, induzierte Dipole oder nicht permanente Dipole. Die potentielle Energie dieser Wechselwirkung als Funktion des Abstandes r kann durch die Formel [atkins1993]

$$V_{\text{VDW}} = \frac{-C}{r^6} \quad (3.1)$$

beschrieben werden. Der Parameter C ist eine stoff-spezifische Größe, der die Stärke der Wechselwirkung beschreibt. Um ein System, bestehend aus einem Substrat und einem dünnen adsorbierten Film, mathematisch darstellen zu können, wird die Freie Energie G des Systems berechnet, da deren Minima thermodynamisch stabile Zustände, d.h. stabile Filme, beschreiben. Die Freie Energie G enthält einerseits die Wechselwirkungsenergie zwischen Film und Substrat, andererseits die Freie Energie des adsorbierten Films, die eine Funktion des Gasdrucks ist.

Im Folgenden soll ein System betrachtet werden, wie es in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Die Gasphase bildet zusammen mit der adsorbierten Schicht und dem Substrat ein thermodynamisch ausgeglichenes System. Daher gleicht sich das chemische Potential des Gases μ_g dem chemischen Potential der flüssigen Phase μ_f an. Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials μ_g ist durch $\mu = \mu_0 + RT \ln(p/p_0)$ gegeben [atkins1993], mit der Gaskonstanten $R = 8.31 \text{ J}/(\text{K mol})$, der Temperatur T , dem Gasdruck p . Der Druck p_0 wird in diesem Fall gleich dem Kondensationsdruck

des entsprechenden Gases bei der Temperatur T gesetzt. Die Größe μ_0 ist somit das chemische Potential des Gases bei Kondensation. Daraus ergibt sich die Freie Energie

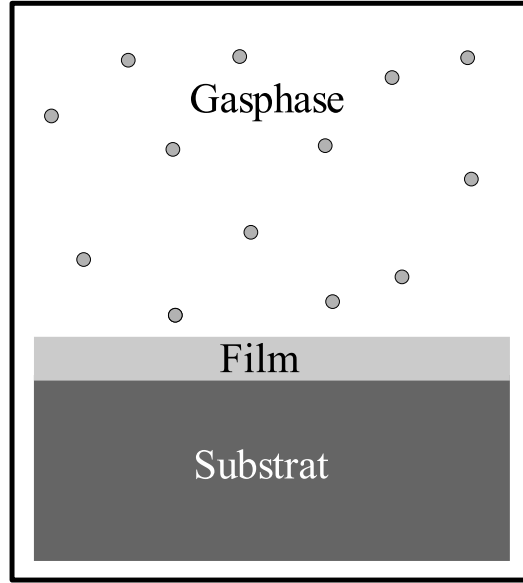


Abbildung 3.2: Darstellung eines Systems, bestehend aus einer Gasphase, einem adsorbierten Film und einem Substrat. Der adsorbierte Film wird in diesem Beispiel als homogen angenommen. Substratoberfläche und Filmoberfläche besitzen keine Dynamik.

$G = n\mu$ mit der Stoffmenge n [in mol]. Betrachtet man nun ein Einheitsvolumen, das gemessen zur Gasphase eine Teilchendichtedifferenz $\rho_t = \rho_{\text{tschicht}} - \rho_{\text{tgas}}$ besitzt und die Höhe l hat, so folgt für die Freie Energie pro Fläche [doerr1999d]:

$$G = \left(\mu_0/N_A - \frac{\mu}{N_A} \right) \rho_t l = \left(\mu_0/N_A - \left(\mu_0/N_A - k_B T \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) \right) \right) \rho_t l, \quad (3.2)$$

mit der Avogadro-Zahl N_A . Bei der Berechnung des von der Van der Waals Wechselwirkung ausgehenden Beitrags zu Freien Energie betrachtet man ein vereinfachtes Modell, bestehend aus zwei parallelen Ebenen, die über Van der Waals Kräfte miteinander wechselwirken. Um die gesamte Wechselwirkungsenergie aller unterhalb einer jeweiligen Ebene liegenden Dipole zu berechnen, wird über diese Beiträge integriert [adamson1997] und es ergibt sich:

$$V_H = -\frac{A_{\text{eff}}}{12\pi l^2}. \quad (3.3)$$

A_{eff} ist die so genannte effektive Hamakerkonstante, sie stellt eine systemspezifische Größe dar. Da die effektive Hamakerkonstante eine Größe ist, die einerseits von den wechselwirkenden Materialien, andererseits von der geometrischen Anordnung abhängt, werden in der Literatur Näherungsformeln für die Hamakerkonstante genannt. Aufgrund von Retardierungseffekten wird A_{eff} sogar oberhalb von Filmdicken von ca. 100 Å zu einer Funktion der Filmdicke. Unter Vernachlässigung von Retardierungseffekten kann die Hamakerkonstante durch [israelachvilli1991]

$$A_{\text{eff}} \approx \frac{3}{4}k_{\text{B}}T \left(\frac{\epsilon_{\text{Substrat}} - \epsilon_{\text{Film}}}{\epsilon_{\text{Substrat}} + \epsilon_{\text{Film}}} \right) \left(\frac{\epsilon_{\text{Gas}} - \epsilon_{\text{Film}}}{\epsilon_{\text{Gas}} + \epsilon_{\text{Film}}} \right) \quad (3.4)$$

$$+ h\nu_e \frac{3}{8\sqrt{2}} \frac{(n_{\text{Substrat}}^2 - n_{\text{Film}}^2)(n_{\text{Gas}}^2 - n_{\text{Film}}^2)}{\sqrt{n_{\text{Substrat}}^2 + n_{\text{Film}}^2} \sqrt{n_{\text{Gas}}^2 + n_{\text{Film}}^2} (\sqrt{n_{\text{Substrat}}^2 + n_{\text{Film}}^2} + \sqrt{n_{\text{Gas}}^2 + n_{\text{Film}}^2})},$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h und der mittleren Absorptionsfrequenz $\nu_e \approx 3 \cdot 10^{15}$ Hz beschrieben werden. n und ϵ beschreiben den Brechungsindex und die statische Permeabilität der Medien im sichtbaren Spektralbereich.

Beachtet man nun, dass das Substrat und der Film in der flüssigen Phase vorliegen, so kann die gesamte Freie Energie pro Fläche durch

$$G = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{A_{\text{eff}}}{12\pi l^2} + lk_{\text{B}}T\rho_t \ln \left(\frac{p}{p_0} \right), \quad (3.5)$$

mit der Oberflächenspannung des Substrates γ_1 und der Oberflächenspannung des Filmes γ_2 , ausgedrückt werden. Die Berechnung von Filmdicken in Abhängigkeit vom Gasdruck p kann nun über die Minimierung der Freien Energie nach Gleichung 3.5 erfolgen. Die erste Ableitung der Freien Energie nach der Filmdicke l ist gegeben durch:

$$\frac{\partial G}{\partial l} = \frac{A_{\text{eff}}}{6\pi l^3} + \rho_t k_{\text{B}}T \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = 0. \quad (3.6)$$

Durch das Auflösen dieser Gleichung nach der Filmdicke l_{m} im Minimum des Potentials ergibt sich die Gleichung für eine Adsorptionsisotherme:

$$l_{\text{m}} = \left(\frac{A_{\text{eff}}}{6\pi \rho_t k_{\text{B}}T \ln(p/p_0)} \right)^{1/3}. \quad (3.7)$$

Die Abhängigkeit der Freien Energie von der Filmdicke l bei verschiedenen Drücken p ist in Abbildung 3.3 wiedergegeben. Die Minima der Freien Energie bilden den Verlauf

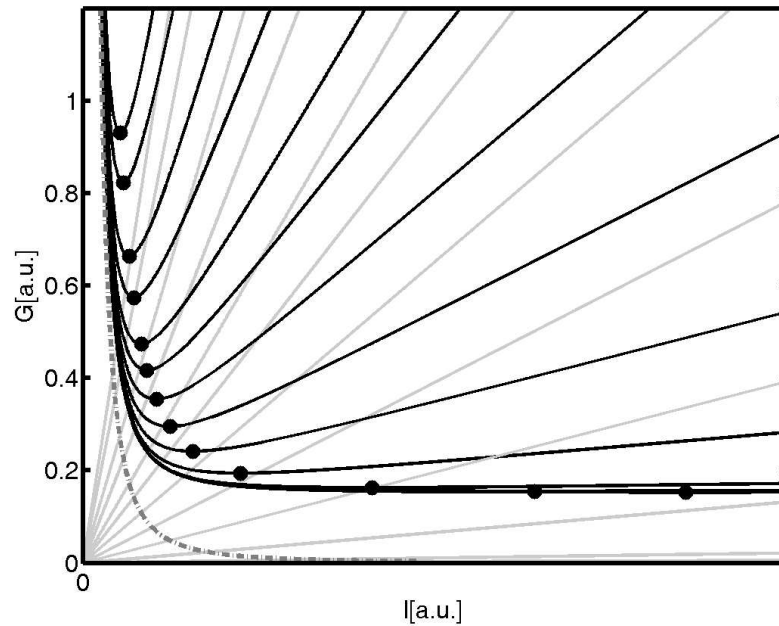


Abbildung 3.3: Die Freie Energie eines Systems, bestehend aus einem Substrat und einem adsorbierten Film als Funktion der Filmdicke bei verschiedenen Drücken. In Grautönen sind die verschiedenen Beiträge zur Freien Energie dargestellt, strichpunktiert der Wechselwirkungsterm und durchgehend grau der Beitrag des chemischen Potentials. Niedrige Drücke bewirken eine große Steigung des chemischen Potentials als Funktion der Filmdicke und somit Filme mit geringer Dicke. Durch die Punkte wird die Lage der Adsorptionsisotherme dargestellt.

der Adsorptionsisothermen ab. Für jeden Druck wurden die Beiträge des chemischen Potentials und des Wechselwirkungsterms einzeln dargestellt. Es wird deutlich, dass es nur zur Ausbildung stabiler Filme kommt, wenn die effektive Hamakerkonstante A_{eff} in Gleichung 3.7 negativ ist. Des Weiteren divergiert die Filmdicke eines Films, wenn der Gasdruck p den Kondensationsdruck p_0 des entsprechenden Gases erreicht. Der Verlauf der Isothermen in Abhängigkeit des Gasdruckes entspricht der einer Frenkel-Halsey-Hill (FHH) [frenkel1946, hill1949, halsey1948] Isothermen.

Zur experimentellen Aufnahme von Adsorptionsisothermen werden verschiedene Methoden eingesetzt. Diese sind zumeist indirekte Methoden, d. h. es findet keine lokale Messung der Filmdicke als Funktion des Gasdruckes statt. Häufig verwendete Methoden sind volumetrische oder gravimetrische Messungen [keller2005], bei denen

Materialien, welche eine sehr große Oberfläche besitzen, einer Gasphase ausgesetzt werden und anschließend eine Druckänderung in der Gasphase oder eine Gewichtsänderung des Probenmaterials gemessen wird.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Messung einer Kapazitätsänderung, wenn ein Probegas über das Probenmaterial geleitet wird, welches sich zwischen zwei Kondensatorplatten befindet [keller2005]. Diese hier vorgestellten Methoden liefern jedoch lediglich Informationen über das Verhältnis zwischen der angebotenen Probenoberfläche und dem adsorbierten Gasvolumen, während die Struktur des adsorbierten Films nicht bestimmt werden kann.

Eine direkte Messung von Filmdicken und somit von Adsorptionsisothermen ist mit der Oberflächen-Plasmonen-Spektroskopie [herminghaus1997] möglich. Bei dieser Methode wird die Filmdicke des Adsorbats durch Reflektivitätsmessungen im visuellen Wellenlängenbereich durchgeführt. Die Filmdicke kann unter Verwendung dieser Methode mit einer Genauigkeit gemessen werden, die im Subangströmbereich liegt. Sie ist jedoch auf Systeme beschränkt, deren Substrat aus einem dünnen Metallfilm besteht.

Die Messung von Filmdicken als Funktion des Gasdrucks mit der Methode der Röntgenreflektivitätsmessung stellt somit eine Erweiterung und Verbesserung dieser Methoden dar, da sie zusätzlich Informationen über die Oberflächen- und Filmstruktur liefert.

Bei der Herleitung von Gleichung 3.7 wurde die Dynamik der Substratoberfläche und die der Filmoberfläche nicht berücksichtigt. Wie sich im folgenden Kapitel herausstellen wird, ist die Filmdicke ebenfalls durch die Höhenfluktuationen der Filmoberfläche beeinflusst. Dünne Filme wurden in verschiedenen Arbeiten experimentell untersucht. Dabei wurden hauptsächlich dünne Filme auf festen Substraten durch Adsorption erzeugt und diese mittels Röntgenstreuung untersucht [heilmann2001, doerr1998, doerr1999]. Das Hauptaugenmerk bei diesen Untersuchungen lag auf der Struktur und Dynamik der Filmoberfläche, welche durch ihre Rauigkeit σ beschrieben wird. Experimente haben gezeigt, dass die Rauigkeit eines dünnen Films eine Funktion der Filmdicke ist [heilmann2001], was durch eine Zunahme der Kopplung zwischen Substrat und Film und somit durch Abnahme der Dynamik im Film bei sinkender Filmdicke erklärt wird [doerr1999]. Es existieren unterschiedliche Ansätze zur Beschreibung der Oberflächenfluktuationen dünner Filme [mecke1996b, mecke2001, heilmann2001, li2002]. So wurde von Mecke *et al.* ein Modell entwickelt, welches die thermischen

Fluktuationen in einem dünnen Film bei der Beschreibung von Adsorptionsisothermen berücksichtigt [mecke1996b, mecke2001, vorberg2001]. Berechnungen führten zu dem Ergebnis, dass besonders Filme mit einer Dicke unterhalb von 5 nm eine im Vergleich zur FHH Isothermen erhöhte Filmdicke aufweisen. Dies wird auf die thermischen Fluktuationen zurückgeführt. Die Beschreibung von Messdaten im Rahmen dieses Modells legen jedoch eine von der Filmdicke abhängige Oberflächenspannung des Adsorbates nahe. 2001 wurde von Mecke *et al.* ein Modell zur Beschreibung einer Membran veröffentlicht, welche in einem beliebigen Potential schwingt. Erste Anwendung fand diese Theorie in der Beschreibung von Lipid Bilayern [mecke2003]. Heilmann *et al.* entwickelten ein Modell zur Beschreibung der Rauigkeit dünner Filme, deren Oberfläche in einem Wechselwirkungspotential schwingt. Das Wechselwirkungspotential G wurde durch eine Taylorentwicklung unter Berücksichtigung gerader Terme in n , $G \propto 1/l_m^n$ dargestellt. Diese Berechnungen wiesen auf eine Verminderung der Filmrauigkeiten bei niedrigen Filmdicken hin. Li *et al.* [li2002] benutzen die Methode der Funktionalintegration, um den ersten anharmonischen Term des Wechselwirkungspotentials in die Berechnung von Oberflächenfluktuationen dünner Filme einzubeziehen. Die mit diesem Modell berechneten Filmdicken wiesen eine durch ihre Rauigkeit erhöhte Dicke vor.

3.4 Das Kapillarwellenmodell

In dem nun folgenden Kapitel soll genauer auf die Struktur von Oberflächen flüssiger Medien eingegangen werden. Dabei wird im ersten Teil die Oberfläche einer Flüssigkeit betrachtet, deren Tiefe viel größer ist als die Wellenlängen der auf ihr ausgebildeten Wellen. Im darauf folgenden Teil soll diese Einschränkung aufgehoben werden und Wellenbewegungen auf dünnen Filmen betrachtet werden, die sich ebenfalls auf der Oberfläche eines flüssigen Mediums befinden. Bei der Betrachtung wird jedoch von einer idealen Flüssigkeit ausgegangen, deren Viskosität vernachlässigbar ist.

3.4.1 Oberflächen tiefer flüssiger Medien

Wellen, die sich auf Oberflächen flüssiger Medien ausbreiten, sind aus dem Alltag wohl bekannt. Bei diesen alltäglichen Phänomenen handelt es sich jedoch meistens um Wellen mit Wellenlängen zwischen Zentimetern und Metern, welche durch mechanische Störungen der Oberfläche wie z. B. durch Windeinwirkung entstehen. Die Amplituden dieser Wellen können ebenfalls einige Meter erreichen. Die rücktreibende Kraft, die der Störung und somit der vertikalen Auslenkung der Flüssigkeitsoberfläche entgegenwirkt, ist die Gravitation. Eine mathematische Beschreibung der Ausbreitung solcher Wellen, die im Folgenden Schwerewellen genannt werden, findet im Rahmen der Hydrodynamik statt und führt zu einer Dispersionsrelation [gerthsen1993]

$$c_{\text{schwere}} = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi}}, \quad (3.8)$$

welche den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ und der Phasengeschwindigkeit c_{schwere} der Welle beschreibt. g ist die Erdbeschleunigung. Analog zur Optik wird die Zunahme der Phasengeschwindigkeit mit der Wellenlänge als normale Dispersion bezeichnet. Wellenbewegungen auf Oberflächen flüssiger Medien finden jedoch auf Längenskalen bis zu atomaren Längeneinheiten statt. Die auf diesen Längenskalen zur Auslenkung der Flüssigkeitsoberfläche benötigte Gravitationsenergie ist sehr gering, verglichen mit der Energie, die aufgebracht werden muss, um die Oberfläche gegen die Oberflächenspannung der Flüssigkeit zu verformen. Daher dominieren im Wellenlängenbereich unterhalb von einem Zentimeter die Kapillarwellen das Wellenspektrum einer Flüssigkeitsoberfläche. Dies ist anhand von Abbildung 3.4 ersichtlich. Dort ist die Dispersionsrelation für Schwerewellen und die Dispersionsrelation für Kapillarwellen,

die durch

$$c_{\text{kapp}} = \sqrt{\frac{2\pi\gamma}{\rho\lambda}} \quad (3.9)$$

gegeben ist, als Funktion der Wellenlänge dargestellt [gerthsen1993]. ρ ist die Dichte der Flüssigkeit. Man erkennt, dass die Phasengeschwindigkeit der Kapillarwellen mit zunehmender Wellenlänge abnimmt, diese also eine anormale Dispersion besitzen.

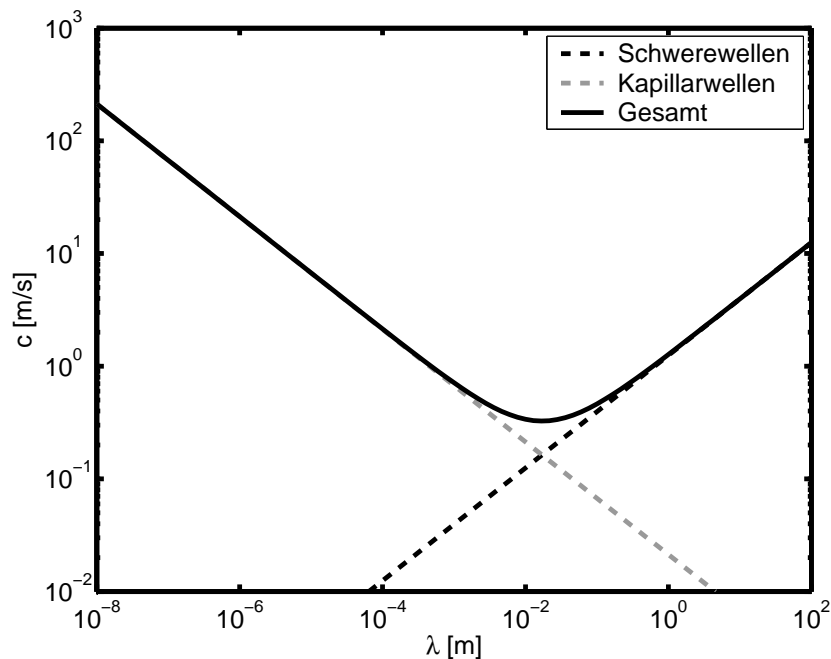


Abbildung 3.4: Phasengeschwindigkeit von Schwere- und Kapillarwellen als Funktion ihrer Wellenlänge. Die durchgezogene Linie stellt die Summe aus beiden Anteilen dar.

Die vollständige Dispersionsrelation, d.h. die Summe aus dem Kapillar- und dem Schwerewellenanteil, ist ebenfalls in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Lage des Minimums definiert einerseits den Übergang von Kapillarwellen zu Schwerewellen, andererseits die minimale Ausbreitungsgeschwindigkeit, die eine Welle auf einer Flüssigkeitsoberfläche besitzen kann. Diese Wellenlänge wird als cutoff Wellenlänge bezeichnet. Für Wasser beträgt diese Geschwindigkeit ca. 0.32 m/s bei einer Wellenlänge von etwa einem Zentimeter. Die sich auf der Oberfläche einer Flüssigkeit ausbreitenden Wellen führen zu einer Aufrauung der Oberfläche. Wie experimentelle Untersuchungen gezeigt haben, besitzen Flüssigkeitsoberflächen eine Kapillarwellenrauigkeit in der

Größenordnung von einigen Ångström, die erhalten bleibt, auch wenn die Flüssigkeit nicht von außen gestört wird [braslau1988]. Der Grund für dieses Verhalten ist die Anregung von Oberflächenbewegungen durch thermische Fluktuationen. Wie sich im Folgenden zeigen wird, führen diese Fluktuationen zu einer Kapillarwellenrauigkeit, die hauptsächlich von der Temperatur und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit abhängt.

Die Kapillarwellenrauigkeit einer fluktuierenden Oberfläche

Ausgangspunkt für die Berechnung der Rauigkeit einer durch Kapillarwellen modulierten Flüssigkeitsoberfläche ist die Energie pro Oberflächenelement, die aufzuwenden ist, um die Oberfläche zu krümmen. Dabei wird einerseits der Beitrag berechnet, der von der Vergrößerung der Oberfläche gegen die Oberflächenspannung geleistet werden muss, andererseits der Beitrag, der bei der Anhebung der Flüssigkeit am Ort der Krümmung gegen die Gravitation aufgebracht werden muss. Die Gesamtenergie ΔU ist dann gegeben durch [li2001, braslau1988, moller1965]

$$\Delta U = \frac{\gamma}{2} \int d^2 r_{\parallel} |\nabla h(\vec{r}_{\parallel})|^2 + \frac{\rho g}{2} \int d^2 r_{\parallel} h^2(\vec{r}_{\parallel}). \quad (3.10)$$

$h(\vec{r}_{\parallel})$ ist die vertikale Auslenkung der Oberfläche am Ort \vec{r}_{\parallel} in der Flüssigkeitsebene und beschreibt somit die Kontur der Oberfläche als Funktion der lateralen Koordinaten x und y . Ersetzt man nun $h(\vec{r}_{\parallel})$ durch ihre Fouriertransformierte $\tilde{h}(\vec{q}_{\parallel})$, welche durch

$$h(\vec{r}_{\parallel}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^2 \int d^2 q_{\parallel} \tilde{h}(\vec{q}_{\parallel}) e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} \quad (3.11)$$

mit $h(\vec{r}_{\parallel})$ verknüpft ist, so erhält man für die Energie des Systems

$$\Delta U = \frac{1}{2} \int d^2 q_{\parallel} (\gamma |\vec{q}_{\parallel}|^2 + \rho g) \tilde{h}(\vec{q}_{\parallel}) \tilde{h}(-\vec{q}_{\parallel}). \quad (3.12)$$

Dies gilt unter der Voraussetzung, dass die Größe $h(\vec{r}_{\parallel})$ real ist, d. h. $\tilde{h}^*(\vec{q}_{\parallel}) = \tilde{h}(-\vec{q}_{\parallel})$ [heilmann2001]. Betrachtet man nun die Energie ΔU als eine Summe, die durch die Energien einzelner Oszillatoren mit einem Wellenvektor \vec{q}_{\parallel} gebildet wird, so kann man unter Anwendung des Äquipartitionstheorems [gerthsen1993] den Integrand gleich der

Energie $k_B T/2$ einer einzelnen Schwingungsmode setzen:

$$\frac{k_B T}{2} = 1/2(\gamma|\vec{q}_{||}|^2 + \rho g)4\pi^2 \langle \tilde{h}(\vec{q}_{||})\tilde{h}(-\vec{q}_{||}) \rangle. \quad (3.13)$$

Somit ergibt sich die mittlere Auslenkung pro Schwingungsmode:

$$\langle \tilde{h}(\vec{q}_{||})\tilde{h}(-\vec{q}_{||}) \rangle = \frac{k_B T}{4\pi^2 \gamma} \frac{1}{q_{||}^2 + q_{\text{grav}}^2}, \quad (3.14)$$

mit dem unteren Wellenvektorcutoff $q_{\text{grav}} = \sqrt{\rho g/\gamma}$, welcher eine Divergenz des Ausdruckes 3.14 bei $q_{||} \rightarrow 0$ verhindert. $\langle \tilde{h}(\vec{q}_{||})\tilde{h}(-\vec{q}_{||}) \rangle$ wird auch Spektrale Leistungsdichte genannt. Die Kapillarwellenrauigkeit σ der Flüssigkeitsoberfläche ergibt sich aus der Integration der Gleichung 3.14 über den experimentell zugänglichen Spektralbereich:

$$\sigma^2 = \int_{q_{\text{grav}}}^{q_{\text{max}}} d^2 q_{||} \langle \tilde{h}(\vec{q}_{||})\tilde{h}(-\vec{q}_{||}) \rangle = \frac{k_B T}{2\pi \gamma} \ln \left(\frac{q_{\text{max}}}{q_{\text{grav}}} \right). \quad (3.15)$$

Der so genannte obere Wellenvektorcutoff q_{max} ist durch den inversen Moleküldurchmesser der Moleküle definiert, die die Flüssigkeit bilden ($q_{\text{max}} = \pi/r_M$, r_M ist der Molekülradius). Die Rauigkeit einer Flüssigkeitsoberfläche ist somit eine Funktion der Temperatur T und der Oberflächenspannung γ .

Wie in Kapitel 2 erwähnt wurde, muss bei der Durchführung eines Röntgenreflektivitätsexperimentes die endliche Detektoraufösung bei der Analyse der aufgenommenen Daten berücksichtigt werden. Dies führt dazu, dass die untere Integralgrenze q_{grav} bei der Berechnung der Rauigkeit durch den in der Regel größeren unteren Wellenvektorcutoff q_{res} ersetzt wird. Der untere Wellenvektorcutoff ist eine vom Experiment abhängige Größe. Im Falle eines durch die Auflösung bestimmten Wellenvektorcutoffs ist dieser durch $q_{\text{res}} \approx 1/2q_z \Delta\alpha_f$ gegeben [braslau1988]. Die Größe $\Delta\alpha_f$ berechnet sich dabei aus der Öffnung des Detektorspaltes. Die aus einem Röntgenreflektivitätsexperiment hervorgehende Rauigkeit $\sigma_{\text{eff}} = \sigma_{\text{eff}}(q_z)$ ist somit eine vom experimentellen Aufbau abhängige Größe und kann von der hier berechneten Rauigkeit einer unendlich tiefen und lateral unendlich weit ausgedehnten Flüssigkeitsoberfläche abweichen.

Des Weiteren sei an dieser Stelle erwähnt, dass eine Flüssigkeitsoberfläche neben der durch dynamische Fluktuationen verursachten Kapillarwellenrauigkeit eine so genannte intrinsische Rauigkeit besitzt, die in der Größenordnung von ca. einem Ångstöm liegen soll [braslau1988, ocko1994]. Diese intrinsische Rauigkeit ist in dem

stetigen Übergang von der Flüssigphase in die Gasphase begründet. Sie wird jedoch von der Kapillarwellenrauigkeit überlagert und ist experimentell nicht direkt messbar.

Korrelationsfunktionen

Zur Berechnung von Rauigkeiten beliebiger Oberflächen ist es notwendig, eine geeignete mathematische Beschreibung der Oberfläche zu finden. Eine Möglichkeit besteht darin, die Oberflächenstruktur als eine Funktion $h(\vec{r}_{||})$ zu beschreiben, die jedem Ortsvektor $\vec{r}_{||}$ innerhalb der Oberfläche eine Auslenkung in vertikaler Richtung zuweist. Da jedoch die genaue Struktur der Oberfläche im Detail oft nicht bekannt ist, ist diese Art der Beschreibung problematisch. Daher ist eine statistische Beschreibung der Oberflächen durch Korrelationsfunktionen vorzuziehen. Die Höhen-Höhen Korrelationsfunktion ist definiert durch [tolan1999]

$$C(\vec{R}_{||}) = \frac{1}{A} \int_A d^2 r_{||} h(\vec{r}_{||}) h(\vec{r}_{||} + \vec{R}_{||}) \equiv \langle h(\vec{r}_{||}) h(\vec{r}_{||} + \vec{R}_{||}) \rangle_{\vec{r}_{||}}, \quad (3.16)$$

mit dem in der Oberfläche liegenden Vektor $\vec{R}_{||}$. Das Integral muss hierbei über ein ausreichend großes Teilstück A der Oberfläche berechnet werden. Die Rauigkeit σ einer Oberfläche ist dann durch

$$\sigma^2 = C(0) = \langle h^2(\vec{r}_{||}) \rangle_{\vec{r}_{||}} \quad (3.17)$$

definiert. Bei der Berechnung von Streuquerschnitten wird häufig die Fourier-Transformierte der Höhen-Höhen Korrelationsfunktion $\tilde{C}(\vec{q}_{||})$ verwendet:

$$\tilde{C}(\vec{q}_{||}) = \int d^2 R_{||} C(\vec{R}_{||}) e^{-i\vec{q}_{||}\vec{R}_{||}}. \quad (3.18)$$

Durch Anwendung des Wiener-Khinchin Theorems [yaglom1987] kann gezeigt werden, dass die Spektrale Leistungsdichte einer Flüssigkeitsoberfläche (Gleichung 3.14) durch $\tilde{C}(\vec{q}_{||})$ dargestellt werden kann. Daraus folgt für die Rauigkeit einer Oberfläche σ :

$$\sigma^2 = \int d^2 q_{||} \tilde{C}(\vec{q}_{||}) = \int d^2 q_{||} \langle \tilde{h}(\vec{q}_{||}) \tilde{h}(-\vec{q}_{||}) \rangle. \quad (3.19)$$

Die Darstellung der Höhen-Höhen Korrelationsfunktion im Ortsraum kann somit durch die Fouriertransformation der Spektralen Leistungsdichte $\tilde{C}(\vec{q}_{||})$ berechnet wer-

den. Durch die Fouriertransformation von Gleichung 3.14 erhält man beispielsweise

$$C(R) = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} K_0(q_{lc} R), \quad (3.20)$$

mit der modifizierten Besselfunktion zweiter Art nullter Ordnung K_0 und dem unteren Wellenvektorcutoff q_{lc} . In Abbildung 3.5 ist der qualitative Verlauf der Höhen-Höhen Korrelationsfunktion einer Wasseroberfläche dargestellt. Mit größer werdendem Abstand R nimmt die Korrelation zwischen zwei Punkten auf einer Oberfläche stetig ab. Das Maximum der Korrelationsfunktion ist in dieser Darstellung auf 1 normiert. Für $R \rightarrow 0$ divergiert $C(R)$. Es muss somit eine minimale Länge eingeführt werden, unterhalb der die Korrelationsfunktion keine Beiträge zur Rauigkeit liefert. Diese Länge ist durch die minimale Kapillarwellenlänge definiert und bei Flüssigkeiten wie Wasser durch den Radius der Flüssigkeitsmoleküle r_M bestimmt. Bei der Betrachtung der Fourier-Transformierten von Gleichung 3.20 entspricht dies der Einführung des Wellenvektorcutoffs q_{max} .

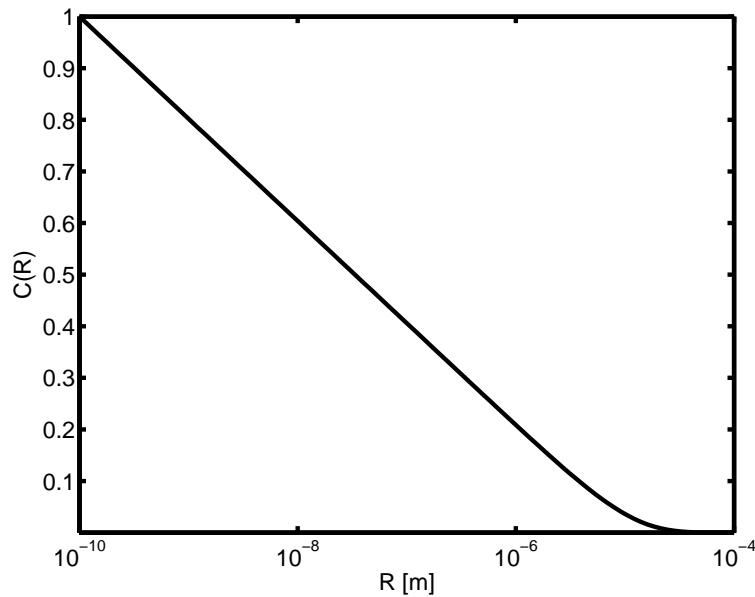


Abbildung 3.5: Qualitativer Verlauf der Höhen-Höhen Korrelationsfunktion einer Wasseroberfläche (das Maximum ist auf 1 normiert).

Da bei der Beschreibung von Oberflächen diese als lateral isotrop angenommen werden, gibt es auf der Oberfläche keinen ausgezeichneten Bezugspunkt. Das bedeutet,

dass die Höhen-Höhen Korrelationsfunktion nur von der relativen Differenz $|\vec{r}(x, y) - \vec{R}(X, Y)|$ zwischen zwei Punkten in der Oberfläche abhängt.

Die Beschreibung von Oberflächenfluktuationen durch Korrelationsfunktionen ist nicht auf eine frei fluktuierende Oberfläche beschränkt. So wird beispielsweise bei einem System, bestehend aus mehreren Oberflächen, die konforme Bewegung dieser Oberflächen durch so genannte Kreuzkorrelationsfunktionen beschrieben.

3.4.2 Oberflächen dünner Flüssigkeitsfilme

Im folgenden Kapitel soll auf die Oberflächenrauigkeit sehr dünner flüssiger Filme eingegangen werden. Bei der Betrachtung der Oberflächenfluktuationen dieser Medien muss berücksichtigt werden, dass die Oberfläche des Filmes nicht mehr als frei fluktuierendes System beschrieben werden kann. So kommt es aufgrund der geringen Flüssigkeitstiefe, die in den hier betrachteten Fällen nur einige Ångström bis Nanometer beträgt, zu Wechselwirkungen zwischen der Substratoberfläche (Flüssigkeitsgrund) und der Oberfläche des dünnen Films. Das Substrat wird im Folgenden ebenfalls als flüssig, jedoch als mit der Schichtsubstanz nicht mischbar angenommen. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Flüssigkeitsoberflächen führt zu einer Kopplung der Oberflächenfluktuationen. Bei der Berechnung der Filmrauigkeit muss daher das gesamte System, bestehend aus Substrat und Film, betrachtet werden. Die Kopplung zwischen beiden Oberflächen wird durch die Freie Energie beschrieben, wie sie in Gleichung 3.5 formuliert ist. Zur Vereinfachung der mathematischen Behandlung wird diese Gleichung in eine Taylorreihe um die Gleichgewichtsposition l_m entwickelt.

$$\Delta G(l) \approx \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial l^2} \right|_{l_m} h(\vec{r})^2 + \frac{1}{6} \left. \frac{\partial^3 G}{\partial l^3} \right|_{l_m} h(\vec{r})^3 + \frac{1}{24} \left. \frac{\partial^4 G}{\partial l^4} \right|_{l_m} h(\vec{r})^4 + \dots \quad (3.21)$$

Man beachte, dass es sich dabei um eine Energieänderung des Systems in Abhängigkeit der Filmdicke handelt. Daher erscheint die 0. Ordnung der Taylorentwicklung nicht in Formel 3.21. Die 1. Ordnung der Taylorentwicklung an der Filmdicke l_m ist identisch null. Je nach Stärke der Kopplung $B = \frac{\partial^2 G}{\partial l^2} \propto 1/l^4$ zwischen Substratoberfläche und Filmoberfläche kann die Entwicklung schon nach der zweiten Ordnung abgebrochen werden oder muss bis zur vierten Ordnung mit in die Berechnung der Oberflächenrauigkeiten einbezogen werden. Es zeigt sich, dass für Filmdicken oberhalb von ca. 80 Å eine Beschreibung des Grenzflächenpotentials durch die harmonische Näherung

(Entwicklung des Grenzflächenpotentials nur bis zur 2. Ordnung) vollkommen ausreichend ist [li2001]. Dieser Ansatz zur Beschreibung der Schicht- und Substratrauigkeit soll nun beschrieben werden.

Die harmonische Approximation

Im Rahmen der harmonischen Approximation wird die Freie Energie pro Fläche für das Substrat und die Filmoberfläche berechnet. Die Kopplung zwischen beiden Oberflächen wird durch den harmonischen Term in Gleichung 3.21 berücksichtigt. Es ergibt sich demnach [li2001]

$$U = \frac{1}{A} \int d^2 r_{\parallel} \sum_{i=1,2} \left[\gamma_i \left(1 + \frac{1}{2} |\nabla h_i^2(\vec{r}_{\parallel})| + \frac{1}{2} g \Delta \rho_i h_i^2(\vec{r}_{\parallel}) \right) \right] + \frac{1}{2} B (h_1(\vec{r}_{\parallel}) - h_2(\vec{r}_{\parallel}))^2 \quad (3.22)$$

oder, nach dem Ersetzen von $h(\vec{r}_{\parallel})$ durch ihre Fourier Transformierte $\tilde{h}(\vec{q}_{\parallel})$,

$$U = \sum_{i=1,2} \left(\gamma_i + \int d^2 q_{\parallel} \frac{1}{2} (B + g \Delta \rho_i + \gamma_i |\vec{q}_{\parallel}|^2) \tilde{h}_i(\vec{q}_{\parallel}) \tilde{h}_i(-\vec{q}_{\parallel}) \right) - \quad (3.23)$$

$$\frac{1}{2} B \int d^2 q_{\parallel} [\tilde{h}_1(\vec{q}_{\parallel}) \tilde{h}_2(-\vec{q}_{\parallel}) + \tilde{h}_1(-\vec{q}_{\parallel}) \tilde{h}_2(\vec{q}_{\parallel})].$$

Die Größe $\Delta \rho_i$ beschreibt hierbei die Dichtedifferenz an der i -ten Grenzfläche. Wie bei der Berechnung der Rauigkeit einer einzelnen frei fluktuierenden Oberfläche werden die Höhen-Höhen Korrelationsfunktionen der beiden Oberflächen durch die Anwendung des Äquipartitionstheorems berechnet. Dies ist jedoch durch die Kopplung der beiden Oberflächen erheblich aufwändiger. Eine Darstellung der Berechnung der Korrelationsfunktionen ist in [mann2001] zu finden. Es ergeben sich für die Korrelationsfunktion der Substrat- und der Filmoberfläche sowie für den Kreuzkorrelationsterm $\langle \tilde{h}_1(-\vec{q}_{\parallel}) \tilde{h}_2(\vec{q}_{\parallel}) \rangle$ folgende Ausdrücke [mann2001, li2001]:

$$\langle \tilde{h}_1(\vec{q}_{\parallel}) \tilde{h}_1(-\vec{q}_{\parallel}) \rangle = \frac{2}{A} \frac{k_B T (B/2 + g \Delta \rho_2/2 + \gamma_2 q_{\parallel}^2/2)}{4(B/2 + g \Delta \rho_2/2 + \gamma_2 q_{\parallel}^2/2)(B/2 + g \Delta \rho_1/2 + \gamma_1 q_{\parallel}^2/2) - B^2}, \quad (3.24)$$

$$\langle \tilde{h}_2(\vec{q}_{\parallel}) \tilde{h}_2(-\vec{q}_{\parallel}) \rangle = \frac{2}{A} \frac{k_B T (B/2 + g \Delta \rho_1/2 + \gamma_1 q_{\parallel}^2/2)}{4(B/2 + g \Delta \rho_1/2 + \gamma_1 q_{\parallel}^2/2)(B/2 + g \Delta \rho_2/2 + \gamma_2 q_{\parallel}^2/2) - B^2}, \quad (3.25)$$

$$\langle \tilde{h}_1(\vec{q}_{||})\tilde{h}_2(-\vec{q}_{||}) \rangle = \frac{2}{A} \frac{k_B T B}{4(B/2 + g\Delta\rho_1/2 + \gamma_1 q_{||}^2/2)(B/2 + g\Delta\rho_2/2 + \gamma_2 q_{||}^2/2) - B^2}. \quad (3.26)$$

Unter Vernachlässigung des gravitativen Beitrages können 3.24 und 3.25 zu

$$\langle \tilde{h}_2(\vec{q}_{||})\tilde{h}_2(-\vec{q}_{||}) \rangle = \frac{2k_B T}{A} \frac{B/2 + \gamma_1 q_{||}^2/2}{Bq_{||}^2(\gamma_1 + \gamma_2) + \gamma_1\gamma_2 q_{||}^4} \quad (3.27)$$

und

$$\langle \tilde{h}_1(\vec{q}_{||})\tilde{h}_1(-\vec{q}_{||}) \rangle = \frac{2k_B T}{A} \frac{B/2 + \gamma_2 q_{||}^2/2}{Bq_{||}^2(\gamma_1 + \gamma_2) + \gamma_1\gamma_2 q_{||}^4} \quad (3.28)$$

vereinfacht werden.

Zur Berechnung der Rauigkeiten muss nun das Integral

$$\sigma^2 = \frac{A}{4\pi^2} \int d^2 q_{||} \langle \tilde{h}(\vec{q}_{||})\tilde{h}(-\vec{q}_{||}) \rangle = \frac{A}{2\pi} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} q dq \langle \tilde{h}(q)\tilde{h}(-q) \rangle \quad (3.29)$$

mit $q = |\vec{q}_{||}|$ berechnet werden.

Durch Einsetzen in 3.29 ergibt sich (hier am Beispiel der Schichtrauigkeit σ_2 gezeigt):

$$\sigma_2^2 = \frac{k_B T}{2\pi} \left(\int_{q_{\min}}^{q_{\max}} dq \frac{B}{q(B(\gamma_1 + \gamma_2) + \gamma_1\gamma_2 q^2)} + \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} dq \frac{\gamma_1 q}{B(\gamma_1 + \gamma_2) + \gamma_1\gamma_2 q^2} \right). \quad (3.30)$$

Mit der Definition $a = \frac{B(\gamma_1 + \gamma_2)}{\gamma_1\gamma_2}$ können die beiden Integrale in eine bekannte [bronstein1991] Form gebracht werden:

$$\begin{aligned} \sigma_2^2 &= \frac{k_B T}{2\pi} \left(\frac{B}{\gamma_1\gamma_2} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} dq \frac{1}{q(a + q^2)} + \frac{1}{\gamma_2} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} dq \frac{q}{a + q^2} \right) \\ &= \frac{k_B T}{4\pi\gamma_2} \left(\frac{B}{\gamma_1 a} \ln \left(\frac{q^2}{a + q^2} \right) \Big|_{q_{\min}}^{q_{\max}} + (\ln(a + q^2)) \Big|_{q_{\min}}^{q_{\max}} \right). \end{aligned} \quad (3.31)$$

Durch Einsetzen der Ober- und Untergrenzen erhält man letztendlich für das Quadrat der Rauigkeit σ_2 :

$$\sigma_2^2 = \frac{k_B T}{4\pi\gamma_2} \left(\frac{B}{\gamma_1 a} \ln \left(\frac{q_{\max}^2(a + q_{\min}^2)}{q_{\min}^2(a + q_{\max}^2)} \right) + \ln \left(\frac{a + q_{\max}^2}{a + q_{\min}^2} \right) \right). \quad (3.32)$$

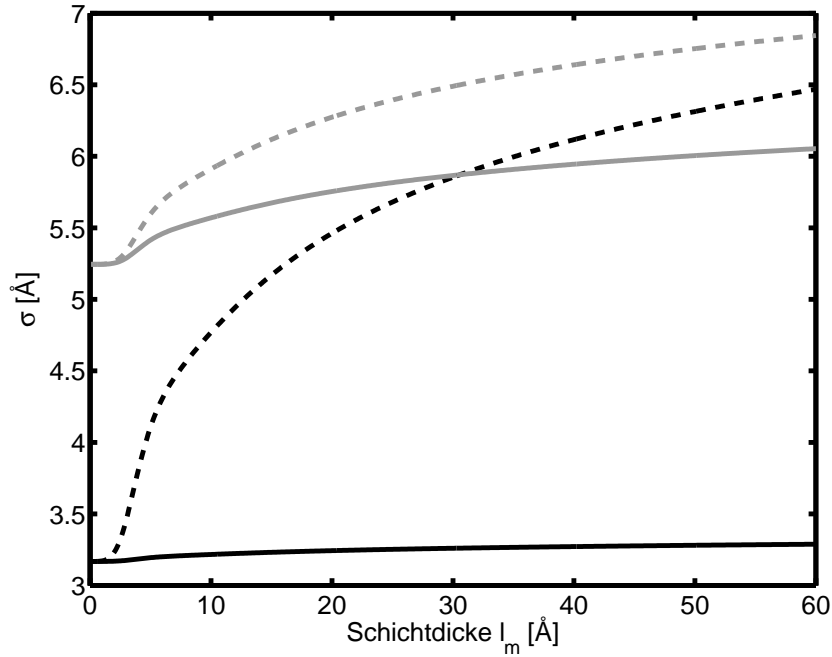


Abbildung 3.6: Substrat- (durchgezogene Linie) sowie Filmrauigkeiten (gestrichelte Linie), berechnet nach der harmonischen Approximation. Schwarz: Rechnung für $\gamma_{\text{Substrat}} = 0.062 \text{ N/m}$, $\gamma_{\text{Film}} = 0.011 \text{ N/m}$. Grau: Rechnung für $\gamma_{\text{Substrat}} = 0.016 \text{ N/m}$, $\gamma_{\text{Film}} = 0.011 \text{ N/m}$

Eine analoge Rechnung ergibt für das Quadrat der Substratrauigkeit σ_1 :

$$\sigma_1^2 = \frac{k_B T}{4\pi\gamma_1} \left(\frac{B}{\gamma_1 a} \ln \left(\frac{q_{\text{max}}^2 (a + q_{\text{min}}^2)}{q_{\text{min}}^2 (a + q_{\text{max}}^2)} \right) + \ln \left(\frac{a + q_{\text{max}}^2}{a + q_{\text{min}}^2} \right) \right). \quad (3.33)$$

In Abbildung 3.6 sind die Substrat- und Filmrauigkeiten für zwei verschiedene Fälle dargestellt. Im ersten Fall (schwarze Linien) wurden die Rauigkeiten für ein System mit starken Oberflächenspannungsdifferenzen berechnet. Die Oberflächenspannung des Substrates betrug $\gamma_{\text{Substrat}} = 0.062 \text{ N/m}$ und die des Films $\gamma_{\text{Film}} = 0.011 \text{ N/m}$, was einem System, bestehend aus einem Glycerinsubstrat und einem Film aus flüssigem Isobutan, entspricht. Es wird deutlich, dass die Änderungen in der Substratrauigkeit sehr gering sind, während sich die Filmrauigkeit mit sinkender Filmstärke an das Substrat anpasst. Im zweiten Fall (grau dargestellt) ist die Oberflächenspannung des Substrates auf einen Wert von 0.016 N/m gesenkt worden. Hier sind zusätzlich starke Änderungen in der Substratrauigkeit zu erkennen.

Die anharmonische Approximation

Für Systeme, bei denen die Kopplung zwischen dem Substrat und dem adsorbierten Film sehr groß ist, reicht zur Berechnung der Filmdicke und der Filmrauigkeit eine Entwicklung der Freien Energie bis zur zweiten Ordnung nicht mehr aus. Um Terme höherer Ordnung mit in die Berechnung einzubeziehen, muss das System, bestehend aus der Substratoberfläche und der Oberfläche des adsorbierten Films, in zwei statistisch unabhängig fluktuierende Systeme zerlegt werden. Wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde, ist dieses Vorgehen bei der Berechnung der Filmrauigkeit möglich, wenn sich die Oberflächenspannungen der hier behandelten Systeme stark unterscheiden. Für die Systeme Wasser-Propan oder Glyzerin-Isobutan wird diese Bedingung als erfüllt angenommen und die Oberfläche des Substrates als ein starres, jedoch raues Medium behandelt.

Um die Rauigkeit des adsorbierten Films zu erhalten, muss daher die Summe aus der durch die Oberflächenfluktuationen des Films verursachten Rauigkeit und einem Replikationsterm $\chi(\vec{q}_{||})$ berechnet werden. Der Replikationsterm beschreibt dabei die Rekonstruktion der Substratrauigkeit in der Oberfläche des Films [tolan1999, robins1991].

$$\tilde{h}_2(\vec{q}_{||}) = \tilde{h}(\vec{q}_{||}) + \chi(\vec{q}_{||})\tilde{h}_1(\vec{q}_{||}), \quad (3.34)$$

mit

$$\chi(\vec{q}_{||}) = \frac{A_{\text{eff}}/2\pi\gamma}{A_{\text{eff}}/2\pi\gamma + \vec{q}_{||}^2 l_m^4}. \quad (3.35)$$

Unter der Annahme, dass h und h_1 unabhängig voneinander fluktuieren, d.h. $\langle \tilde{h}(\vec{q}_{||})\tilde{h}_1(\vec{q}_{||}) \rangle = 0$, folgt:

$$\langle \tilde{h}_2(\vec{q}_{||})\tilde{h}_2(-\vec{q}_{||}) \rangle = \langle \tilde{h}(\vec{q}_{||})\tilde{h}(-\vec{q}_{||}) \rangle + \chi^2(\vec{q}_{||}) \langle \tilde{h}_1(\vec{q}_{||})\tilde{h}_1(-\vec{q}_{||}) \rangle. \quad (3.36)$$

Zur Berechnung der Filmdicke und der Schichtrauigkeit wird die Methode der Funktionalintegration verwendet, die besonders in der Quantenfeldtheorie ihre Anwendung findet. Der Grund für die Wahl dieser Rechenmethode ist die Möglichkeit, Korrelationsfunktionen durch Funktionale darzustellen und diese durch einen bekannten mathematischen Formalismus zu berechnen. Diese Methode wurde in [li2002] verwendet, um den ersten anharmonischen Term (dritte Ordnung der Taylorentwicklung des Grenzflächenpotentials) mit in die Berechnung der diffusen Streuung an dünnen flüssigen Filmen einzubeziehen. Einen Überblick über die Methode der Funktionalintegrati-

on findet man in [zinnjustin1989]. Da die gesamte Berechnung der Filmraugigkeiten sehr lang ist, wird sie im Folgenden nur stichpunktartig skizziert. Eine ausführliche Rechnung findet sich im Anhang B.

Ausgangspunkt der Rechnung ist die Funktionaldarstellung der Korrelationsfunktion, die die örtliche Korrelation der Variablen $h(\vec{r}_1)$ und $h(\vec{r}_2)$ in der Flüssigkeitsoberfläche beschreibt:

$$\langle h(\vec{r}_1)h(\vec{r}_2) \rangle = Z^{-1}(J=0) \left[\frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_1)} \frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_2)} Z(J) \right] \Big|_{J=0}, \quad (3.37)$$

mit der Partitionsfunktion

$$Z(J) = e^{-\beta V_I \left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} \right)} e^{\frac{1}{2} J \Delta J} \quad (3.38)$$

und

$$J \Delta J = \int d^2 u \int d^2 v J(u) \Delta(u, v) J(v). \quad (3.39)$$

Δ ist definiert über:

$$\Delta(u, v) = \frac{1}{\beta(2\pi)^2} \int d^2 q \frac{e^{iq(u-v)}}{\gamma q^2 + m^2}. \quad (3.40)$$

Die Variablen u und v haben die Funktion eines Platzhalters, $\beta = 1/k_B T$. In dem hier betrachteten Fall gilt [li2002]

$$m^2 = \left. \frac{\partial^2 G}{\partial l^2} \right|_{l_m} \quad (3.41)$$

und

$$V_I = \int d^2 r \left(\frac{1}{3} \left. \frac{\partial^3 G}{\partial l^3} \right|_{l_m} h(\vec{r})^3 + \frac{1}{12} \left. \frac{\partial^4 G}{\partial l^4} \right|_{l_m} h(\vec{r})^4 \right) \equiv \int d^2 r (C h(\vec{r})^3 + D h(\vec{r})^4). \quad (3.42)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.42 in Gleichung 3.38 erhält man:

$$e^{-\beta V_I \left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} \right)} = e^{-\beta \int d^2 r \left(C \left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} \right)^3 + D \left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} \right)^4 \right)}. \quad (3.43)$$

Setzt man nun voraus, dass die Beiträge der anharmonischen Terme zum Grenzflächenpotential klein sind, so kann man Gleichung 3.43 in eine Taylorreihe entwickeln und es ergibt sich

$$Z(J) \approx \left(1 - \beta \int d^2 r \left(C \left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} \right)^3 + D \left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} \right)^4 \right) \right) e^{\frac{1}{2} J \Delta J}. \quad (3.44)$$

Unter der Verwendung der im Anhang aufgeführten Definitionen B.9 bis B.12 können die Potenzen von $(\delta/\delta J(\vec{r}))$ berechnet werden und es folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} e^{\frac{1}{2}J\Delta J} &= \frac{1}{2}(\Delta J + J\Delta) e^{\frac{1}{2}J\Delta J}, \\ \left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})}\right)^2 e^{\frac{1}{2}J\Delta J} &= \left(\Delta(\vec{r}, \vec{r}) + \frac{1}{4}(\Delta J + J\Delta)^2\right) e^{\frac{1}{2}J\Delta J}, \\ \left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})}\right)^3 e^{\frac{1}{2}J\Delta J} &= \left(\frac{3}{2}\Delta(\vec{r}, \vec{r})(\Delta J + J\Delta) + \frac{1}{8}(\Delta J + J\Delta)^3\right) e^{\frac{1}{2}J\Delta J}, \\ \left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})}\right)^4 e^{\frac{1}{2}J\Delta J} &= \left(3\Delta(\vec{r}, \vec{r})\Delta(\vec{r}, \vec{r}) + \frac{3}{2}\Delta(\vec{r}, \vec{r})(\Delta J + J\Delta)^2 + \frac{1}{16}(\Delta J + J\Delta)^4\right) e^{\frac{1}{2}J\Delta J}. \end{aligned}$$

Die Partitionsfunktion Z kann nun für jeden Term der Taylorreihe berechnet werden. Für den Term $\propto l^3$ wurde dies in [li2002] durchgeführt. Diese Rechnungen führten zu dem Ergebnis, dass der erste anharmonische Term keinen Einfluss auf die Rauigkeit des Films hat, die Filmdicke jedoch leicht erhöht. Da die Filmdickenerhöhung eine direkte Auswirkung auf die Adsorptionsisotherme eines dünnen Films hat, soll dieses Ergebnis wie folgt nachvollzogen werden.

Der erste anharmonische Term

Zur Berechnung der Filmdickenänderung wird die Partitionsfunktion für den ersten anharmonischen Term berechnet:

$$Z(J) = \left(1 - \beta C \int d^2r \left(\frac{3}{2}\Delta(\vec{r}, \vec{r})(\Delta J + J\Delta) + \frac{1}{8}(\Delta J + J\Delta)^3\right)\right) e^{\frac{1}{2}J\Delta J}. \quad (3.45)$$

Die Filmdicke, d. h. der Erwartungswert $\langle h(\vec{r}_1) \rangle$ ist definiert durch

$$\langle h(\vec{r}_1) \rangle = Z^{-1}(J=0) \left[\frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_1)} Z(J) \right] \Big|_{J=0}. \quad (3.46)$$

Mit $\vec{r}_1 = 0$ folgt für den Erwartungswert:

$$\langle h(0) \rangle = -\frac{3C\sigma_h^2}{m^2} = 2\frac{\sigma_h^2}{l_m}. \quad (3.47)$$

Dabei ist l_m durch Gleichung 3.7 definiert und σ_h ist die Filmrauigkeit, wie sie im Rahmen der harmonischen Approximation berechnet wird. Die gesamte Filmdicke l_{mg}

berechnet sich aus der Summe

$$l_{\text{mg}} = l_{\text{m}} + 2 \frac{\sigma_{\text{h}}^2}{l_{\text{m}}}. \quad (3.48)$$

Der zweite anharmonische Term

Zur Berechnung des Beitrages des zweiten anharmonischen Terms zur Filmrauigkeit wird die Höhen-Höhen Korrelationsfunktion $\langle h(\vec{r}_1)h(\vec{r}_2) \rangle$ nach der Definition 3.37 berechnet. Die Partitionsfunktion hat dabei die Form

$$Z(J) = a(J)b(J), \quad (3.49)$$

mit

$$a(J) = \left(1 - \beta D \int d^2 r \left(3\Delta(\vec{r}, \vec{r})\Delta(\vec{r}, \vec{r}) + \frac{3}{2}\Delta(\vec{r}, \vec{r})(\Delta J + J\Delta)^2 + \frac{1}{16}(\Delta J + J\Delta)^4 \right) \right) \quad (3.50)$$

und

$$b(J) = e^{\frac{1}{2}J\Delta J}. \quad (3.51)$$

Mit der abkürzenden Schreibweise $\Delta'(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = 1/2(\Delta(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \Delta(\vec{r}_j, \vec{r}_i))$ bekommt die Höhen-Höhen Korrelationsfunktion nach längerer Rechnung (s. Anhang B) die Form:

$$\langle h(\vec{r}_1)h(\vec{r}_2) \rangle = \Delta'(\vec{r}_2, \vec{r}_1) - 12\beta D \int d^2 r \Delta(0, 0)\Delta'(\vec{r}_2, \vec{r})\Delta'(\vec{r}_1, \vec{r}). \quad (3.52)$$

Das Quadrat der Rauigkeit $\langle h(0)h(0) \rangle$ ist demnach gegeben durch

$$\langle h(0)h(0) \rangle = \sigma_{\text{h}}^2 \left(1 - 12\beta D \int d^2 r \Delta'(0, \vec{r})\Delta'(\vec{r}, 0) \right). \quad (3.53)$$

Die Rauigkeit σ des Films ohne Replikationsterm ergibt sich somit (s. Anhang B) zu

$$\langle h(0)h(0) \rangle = \sigma^2 = \sigma_{\text{h}}^2 \left(1 - \frac{3D}{\pi\beta\gamma} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{m^2 + q_{\text{max}}^2\gamma} \right) \right). \quad (3.54)$$

Dies bedeutet, dass die Rauigkeit des Films, wie sie im Rahmen der harmonischen Approximation berechnet wird, besonders bei sehr niedrigen Filmdicken herabgesetzt wird. Die Gesamtrauigkeit ergibt sich nun durch Einsetzen von Gleichung 3.54 in

Gleichung 3.36:

$$\sigma_2^2 = \sigma_h^2 \left(1 - \frac{3D}{\pi\beta\gamma} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{m^2 + q_{\max}^2\gamma} \right) \right) + \frac{A}{4\pi^2} \int_{q_{lc}}^{q_{uc}} d^2q \chi(q)^2 \langle \tilde{h}_1(\vec{q}_{||}) \tilde{h}_1(-\vec{q}_{||}) \rangle . \quad (3.55)$$

In Abbildung 3.7 sind die Ergebnisse der durchgeführten Rechnungen für ein System,

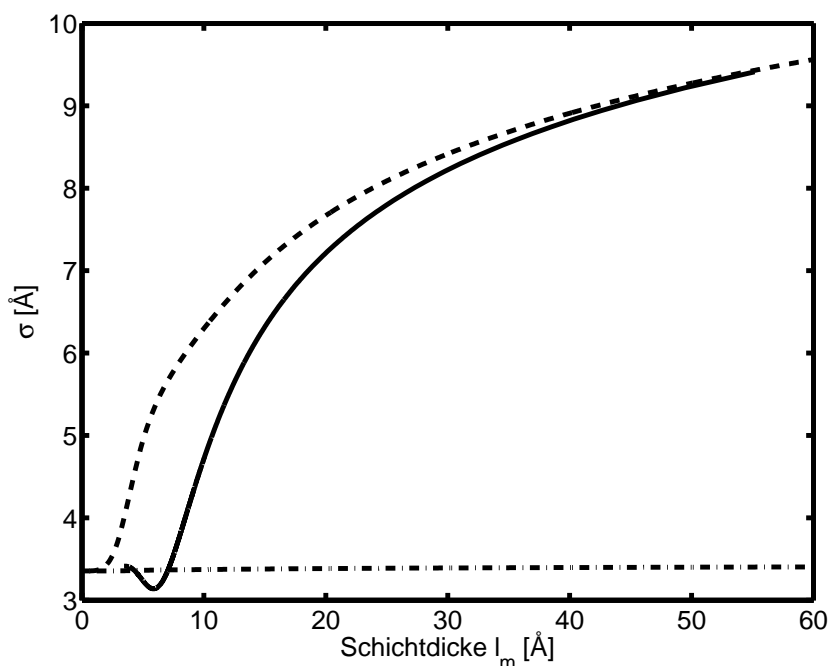


Abbildung 3.7: Darstellung der nach der harmonischen Approximation (gestrichelte Linie) und unter Einbezug der höheren Ordnungen (durchgezogene Linie) berechneten Filmrauigkeiten. Die Substratrauigkeit (strichpunktiert) wurde im Rahmen der harmonischen Approximation berechnet. Man erkennt deutlich die Verminderung der Filmrauigkeit bei geringen Filmdicken. Die Substratrauigkeit erfährt praktisch keine Änderungen mit der Filmdicke.

bestehend aus einer Glyzerinoberfläche und einem Film aus flüssigem Isobutan, dargestellt. Die Rauigkeit des Substrates ist mit Gleichung 3.33 berechnet worden. Die Filmrauigkeit ist für beide Fälle, harmonische und anharmonische Approximation, dargestellt. Man erkennt deutlich, dass sich die Filmrauigkeit mit abnehmender Filmdicke an die Substratrauigkeit anpasst. Das Einbeziehen der anharmonischen Terme verstärkt diesen Effekt besonders bei niedrigen Filmdicken. Die Rauigkeit des Sub-

strates wird durch den Film nur sehr gering beeinflusst. Die für die Berechnungen benötigten Parameter, wie die effektive Hamakerkonstante und Oberflächenspannungen, stammen aus der Auswertung von Reflektivitätsdaten, die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurden.

3.5 Experimentelle Untersuchungen an Flüssigkeits-Gas Grenzflächen

Wasser-Alkan Grenzflächen wurden mit makroskopischen Methoden wie der Steigrohrmethode [massoudi1974] oder der Kontaktwinkelmessung [sachs1995] untersucht. Dabei wurde die Änderung der Oberflächenspannung des Wassers als Funktion des Gasdruckes gemessen. Insgesamt konnte mit steigendem Gasdruck eine Abnahme der Oberflächenspannung gemessen werden. Um Adsorptionsisothermen verschiedener Flüssigkeits-Gas Systeme aufzunehmen, wurde von Karger *et al.* die Gaschromatographie eingesetzt [karger1971, king1971]. Eine Analyse dieser Daten, die zur Bestimmung von Virialkoeffizienten herangezogen wurden, findet sich in [pethica1996, pethica2003] und [dobbs2000]. Direkte Filmdickenbestimmungen, wie sie beispielsweise bei der Röntgenreflektometrie durchgeführt werden, sind mit diesen Methoden nicht möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen an den Flüssigkeits-Gas Grenzflächen mit der Methode der Röntgenreflektivitätsmessung durchgeführt. Da bei diesen Messungen Röntgenstrahlung einer Röntgenröhre eingesetzt wurde, war es notwendig, ein Gas zu verwenden, welches schon unter relativ niedrigen Drücken Gashydrat bilden kann bzw. kondensiert. Dadurch werden die Anforderungen an eine zu konstruierende Probenzelle im Hinblick auf ihre mechanische Stabilität und ihre Transmittivität für Röntgenstrahlung deutlich gesenkt. Das System Wasser-Propan ist für solche Untersuchungen ideal. Der minimale Druck bei einer Temperatur von 0°C , bei dem Propanhydrat stabil ist, liegt bei ca. 1.8 bar [sloan1998soft]. Zur Kondensation von flüssigem Propan kommt es bei $T = 0^\circ\text{C}$ bei 4.7 bar. Es ist demnach möglich, das Wasser-Gas System durch Drucksteigerung in einen stark unterkühlten Zustand zu versetzen.

Propan (C_3H_8) ist kettenförmig aufgebaut und hat einen Moleküldurchmesser von ca. 6.3 \AA [sloan2003]. Eine Skizze der Molekülstruktur ist in Abb. 3.8 dargestellt. Propan bildet mit Wasser Propanhydrat der Struktur II. Dabei kommt es zur Besetzung der 8 großen Hexakaidecaeder, die restlichen 16 kleinen Käfige bleiben leer. Die Elementarzelle des Propanhydrates hat eine Gitterkonstante von 17.4 \AA [davidson1986].

Die Untersuchung der Wasser-Propan Grenzfläche sollte bei einer Temperatur von ca. 0°C durchgeführt werden und unter Gasdrücken, die es ermöglichen, eine kom-

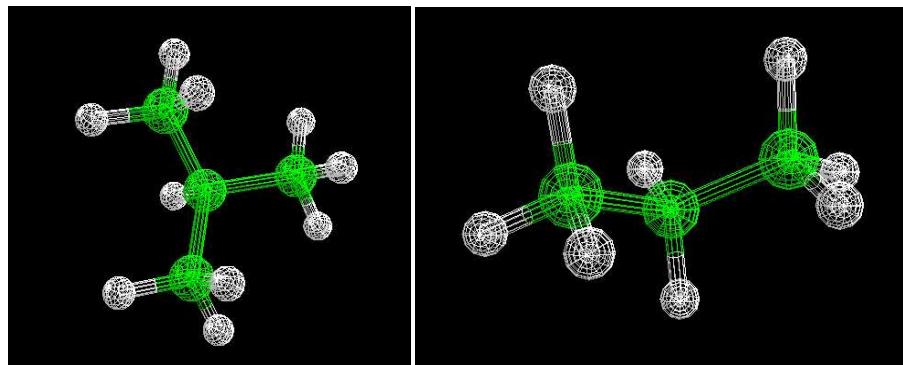


Abbildung 3.8: Schematische Zeichnungen des Isobutan- (links) und Propanmoleküls (rechts) [nistweb]. Die Kohlenstoffatome sind grün und die Wasserstoffatome sind weiß dargestellt.

plette Adsorptionsisotherme aufzunehmen.

Zur genaueren Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Gas auf Flüssigkeiten bezüglich der Kapillarwellenrauigkeit der adsorbierten Filme wurde das System Glycerin-Isobutan gewählt. Glycerin ($C_3H_8O_3$) ist eine in der Oberflächenstreuung häufig eingesetzte Substanz, da sie problemlos zu präparieren ist und eine höhere Viskosität als Wasser besitzt. Dies macht Glycerinoberflächen unempfindlicher gegen Vibrationen, die beispielsweise vom Diffraktometer verursacht werden. Isobutan (C_4H_{10}) hat einen im Vergleich zum Propan noch niedrigeren Kondensationsdruck. Bei 15°C liegt dieser bei 2.7 bar. Das Isobutanmolekül ist in Abbildung 3.8 abgebildet. Es hat eine sternförmige Struktur mit einem Molekülradius von ca. 6.5 \AA [sloan2003].

3.5.1 Die Probenumgebung

Für die Untersuchung von Flüssigkeits-Gas Grenzflächen musste eine neue Probenzelle konstruiert werden, da vorhandene Probenzellen nicht für den Betrieb unter hohen Drücken bis zu 5 bar ausgelegt waren. Als Grundlage für die Neukonstruktion diente eine Probenzelle zur Untersuchung von Oberflächen flüssiger Medien, wie sie in [seydel2003] beschrieben ist. Diese Probenzelle bietet aufgrund ihres Aufbaus die Möglichkeit einer sehr genauen Temperaturregelung der Probenoberfläche sowie eine gute Isolation der Probe gegen äußere Einflüsse wie Druck- und Temperaturschwankungen. Die für die Messung unter verschiedenen Gasdrücken neu konstruierte Zelle besteht aus einer aus rostfreiem Stahl gebauten Innenzelle, die unter Druck gesetzt

werden kann und einer aus Aluminium gefertigten Außenzelle. Eine Skizze sowie Photos der Probenzelle sind in Abbildung 3.9 dargestellt. In der Innenzelle befindet sich

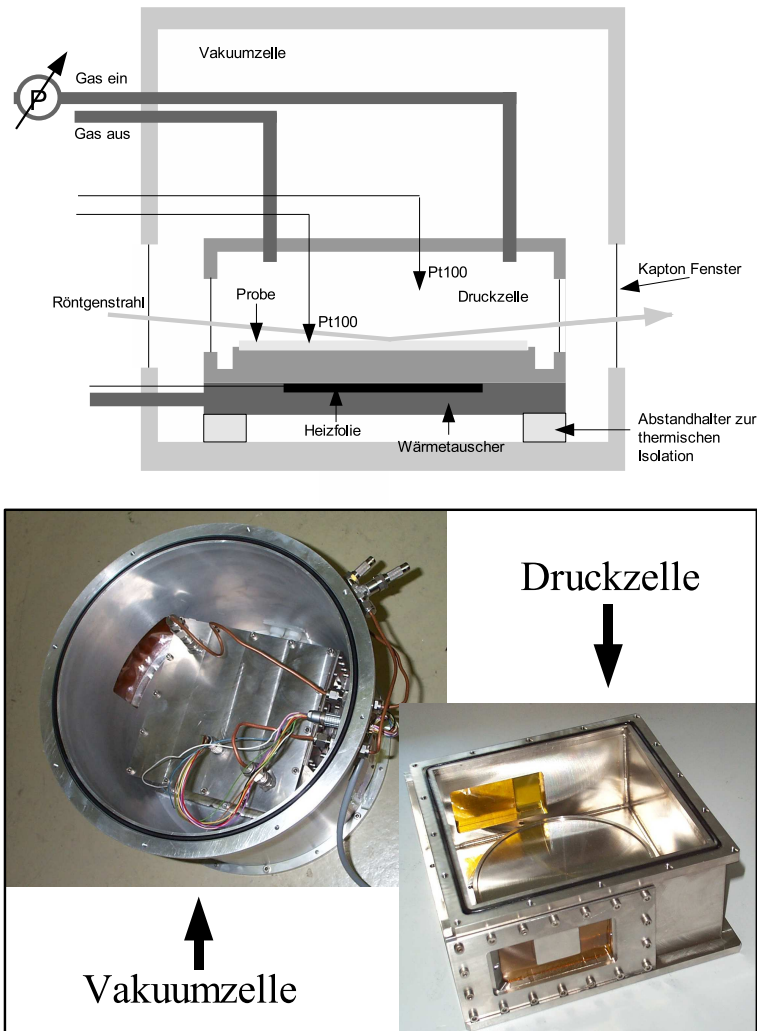


Abbildung 3.9: Darstellung der Probenzelle. Oben ist eine Skizze der Zelle wiedergegeben. Unten sind die geöffnete Außenzelle und die Innenzelle zu sehen. Man erkennt deutlich die auf die Innenzelle aufgeschraubten Rahmen und den in der Innenzelle untergebrachten Probenhalter.

eine flache Schale aus rostfreiem Stahl, die einen Durchmesser von 120 mm besitzt. In diese Schale wird die zu untersuchende Probensubstanz eingefüllt. Die Tiefe der Flüssigkeit variiert je nach Oberflächenspannung und Füllgrad zwischen 1 mm und 2 mm. Am Deckel der Innenzelle, in dem sich auch zwei Durchführungen für die Gas Zu- und Ableitung befinden, sind zwei Pt100 Temperatursensoren angebracht, von

denen einer in die flüssige Probe eintaucht und der andere die Temperatur des in der Zelle befindlichen Gases misst. Somit können eventuelle Temperaturunterschiede zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase gemessen werden. An jeweils gegenüberliegenden Seiten der Innenzelle befinden sich Fenster, durch die Röntgenstrahlung ein- und austreten kann. Um die Probenzelle an verschiedene Streugeometrien anpassen zu können, wurden auf die relativ großen Fensteröffnungen der Innenzelle von den Außenseiten Rahmen aufgeschraubt, in welche die für das Experiment optimale Fensterform gefräst ist. Auf die dem Zelleninneren zugewandten Seiten der Rahmen wurde Kaptonfolie mit einer Dicke von $50\ \mu\text{m}$ aufgeklebt. Vitonringe dienen beim Aufschrauben der Rahmen und des Innenzellendeckels zur Abdichtung. Da die Vitonringe gegen die Kaptonfolien abdichten, kommt es zu keinem Kontakt zwischen dem zum Kleben der Folien verwendeten Kleber und dem in der Innenzelle befindlichen Gas. Das Aufkleben der Kaptonfolien auf die Außenseiten der Fenster würde bei hohen Drücken innerhalb der Zelle zum Abreißen der Folien führen.

Die Innenzelle ist auf einem Wärmetauscher montiert, der wiederum zwecks thermischer Isolation von einem dünnen Ring aus Dentrin getragen wird. Der Wärmetauscher kann wahlweise mit kaltem Stickstoff oder mit einem flüssigen Kühlmittel gekühlt werden. Die Regelung der Proben temperatur erfolgt durch eine Heizfolie, die sich zwischen Innenzelle und Wärmetauscher befindet und die Temperatur der Innenzelle einige Kelvin oberhalb der vom Wärmetauscher vorgegebenen Temperatur stabilisiert. Eine Temperatursteuerung der Firma Lakeshore [lakeweb] reguliert die Temperatur der Probe durch Variation des der Heizfolie zugeführten Stromes. Als Referenztemperatur kann sowohl die Temperatur des Gases als auch die der Flüssigkeit dienen. Wärmetauscher und Innenzelle sind mit der Außenzelle fest verschraubt. Die Außenzelle besitzt ebenfalls zwei Fenster, beklebt mit $50\ \mu\text{m}$ dicken Kaptonfolien, für die eintretende und austretende Röntgenstrahlung. Die Außenzelle kann entweder evakuiert werden, was der thermischen Isolation der Innenzelle dient, oder unter einen Druck von 2 bar gesetzt werden, um die dünnen Kaptonfenster der Innenzelle bei hohen Drücken zu entlasten. Die Befüllung der Innenzelle mit einem Probengas erfolgt über Zuleitungen, die seitlich durch die Wandung der Außenzelle und durch den Deckel der Innenzelle geführt werden. Bei einer Druckerhöhung oder einem Gasaustausch in der Innenzelle muss daher keine der beiden Zellen geöffnet werden. Der Gasdruck in der Innenzelle wird durch ein Manometer am Gasfluss mit einer Auflösung von 1 mbar monitorisiert.

3.5.2 Das Labordiffraktometer D8

Alle Messungen an Flüssigkeits-Gas Grenzflächen sind an dem Labordiffraktometer D8 am Lehrstuhl der Experimentellen Physik Ia der Universität Dortmund durchgeführt worden. Ein Photo des Diffraktometers ist in Abbildung 3.10 wiedergegeben. Das Diffraktometer ist ein Gerät der Firma Bruker, das in der so genannten $\theta - 2\theta$ Geometrie arbeiten kann. Dies bedeutet, dass die Variation des Einfallswinkels, unter dem der Röntgenstrahl auf die Probenoberfläche trifft, nicht durch eine Probenrotation, sondern durch eine Rotation der Strahlungsquelle um die Probe bewerkstelligt wird. Dies ist für die Untersuchung von Oberflächen flüssiger Proben zwingend notwendig. Als Strahlungsquelle dient eine Röntgenröhre mit einer Kupferanode. Die von der Kupferanode ausgehende $\text{Cu}_{\text{K}\alpha_1}$ -Strahlung mit einer Energie von 8048 eV ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) wird durch einen Göbelspiegel [pietsch2004] parallelisiert. Zusätzlich auftretende Komponenten im Strahlungsspektrum der Röntgenröhre, wie die $\text{Cu}_{\text{K}\beta}$ - und die Bremsstrahlung, werden durch den Göbelspiegel unterdrückt. Zwei weitere Spaltsysteme hinter dem Göbelspiegel schränken die Strahlgeometrie auf eine Höhe von 0.1 mm und auf eine Breite von ca. 10 mm ein. Die Primärintensität dieses Röntgenstrahles liegt bei $I_0 \approx 5 * 10^7 \text{ 1/s}$. Zur Beschränkung der in den Detektor einfallenden Strahlungsintensität dient ein Autoabsorbersystem mit vier Kupferfolien unterschiedlicher Dicke. Der Abstand zwischen der Strahlungsquelle und dem Drehzentrum des Diffraktometers beträgt 500 mm. Der Detektor, ein Natriumiodid Szintillations-Detektor, ist ebenfalls an einem um die Probe drehbaren Arm befestigt. Vor dem Detektor befinden sich zwei Blendensysteme, zwischen denen ein Sollerspalt befestigt ist. Die probenseitige Blende mit einer vertikalen Spalthöhe von 0.6 mm dient zur Unterdrückung von Streustrahlung, während die detektorseitige Blende mit einer vertikalen Spalthöhe von 0.2 mm die Auflösung des Diffraktometers definiert. Die Auflösung des Diffraktometers betrug bei der verwendeten Blendeneinstellung 0.4 mrad. Eine zu untersuchende Probe oder eine Probenzelle kann auf einem Tisch montiert werden, der in alle Raumrichtungen translatiert werden kann. Einen zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrad besitzt der Probentisch nicht, was bei der Untersuchung flüssiger Proben kein Problem darstellt.



Abbildung 3.10: Das Bruker advance Labordiffraktometer (D8) mit Probenzelle. Auf der rechten Seite des Photos ist die Temperatursteuerung zu erkennen.

3.5.3 Die Messungen am Labordiffraktometer D8

Es wurden Messungen an den Systemen Wasser-Propan und Glyzerin-Isobutan durchgeführt. Dabei wurden die Messdaten der Glyzerin-Isobutan Grenzfläche in zwei Messzeiten und die Messdaten der Wasser-Propan Grenzfläche in einer Messzeit aufgenommen.

Die Wasser-Propan Grenzfläche

Die Messungen an der Wasser-Propan Grenzfläche wurden bei einer Wassertemperatur von $(0^\circ \pm 0.1^\circ)$ C durchgeführt. Da der Kondensationsdruck von Propan bei dieser Temperatur bei 4.7 bar liegt, wurden Reflektivitäten an der Wasser-Propan Grenzfläche bei Propandrücken zwischen 1.0 bar und 4.6 bar durchgeführt. Als Probegas wurde Propan 3.5 (99.95% Reinheit) der Firma Messer-Griesheim verwendet. Das Wasser stammt aus einer Millipore Anlage des Fachbereichs Physikalische Chemie I der Universität Dortmund. Vor Beginn der Messungen wurde das Wasser in die Probenzelle gefüllt und die Innenzelle einige Minuten mit gasförmigem Stickstoff gespült. Dies dient der Verdrängung der Raumluft, deren Schmutzanteile sich sonst auf der Wasseroberfläche niederschlagen würden. Nach dem Spülen mit Stickstoff und dem Evakuieren der Außenzelle konnte eine Reflektivität der Wasser-Stickstoff Grenzfläche aufgenommen werden. Diese dient bei der Datenauswertung als Kalibrationssystem für eine Wasseroberfläche, die frei von Adsorbaten ist. Nach der Aufnahme der Reflektivität an der Wasser-Stickstoff Grenzfläche wurde die Innenzelle für ca. 10 Minuten mit Propan gespült, um den Stickstoff aus der Innenzelle zu verdrängen. Nach einer 10 minütigen Wartezeit, in der sich die Gastemperatur an die Zelltemperatur anpasste, konnte mit der Aufnahme von Reflektivitäten der Wasser-Propan Grenzfläche begonnen werden. Zur Entlastung der Kaptonfenster der Innenzelle wurde bei Drücken über 3.5 bar die Außenzelle mit Stickstoff unter einem Druck von 2 bar befüllt. Bis auf die Messung beim höchsten Gasdruck von 4.6 bar wurde jede Messung mindestens 2 mal wiederholt. Zur Bestimmung der diffus gestreuten Strahlung wurde nach jeder Reflektivität eine longitudinal diffuse Messung durchgeführt. Bei dieser Messung wurde der Detektor um 0.1° zu größeren Winkeln gegen den von der Probe reflektierten Röntgenstrahl verschoben. Insgesamt wurden bei 7 verschiedenen Drücken Reflektivitäten aufgenommen. Es zeigte sich, dass während der Messungen ein Temperaturgradient in der Zelle auftrat. Dies hatte zur Folge, dass die Gastemperatur über der Probe

maximal 2° C über der Wassertemperatur von 0° C lag. Das kann mit der einseitigen, an der Bodenseite angebrachten Kühlung der Zelle erklärt werden. Dies macht sich besonders bei hohen Drücken bemerkbar, bei denen auch die Außenzelle unter Druck gesetzt wurde.

Anschließend wurde 4 Tage lang die Probenzelle unter einem Propandruck von 4 bar und einer Wassertemperatur von 0° C gehalten, um eine Abschätzung für die Induktionszeiten der Propanhydratbildung zu bekommen. Während dieser Zeit wurden keine Reflektivitäten aufgenommen. Es war jedoch keine makroskopische Propanhydratbildung zu beobachten, welche sich entweder durch die Bildung sichtbarer Hydratmengen oder durch eine starke Verringerung des Propandrucks bemerkbar gemacht hätte.

Messungen an der Glyzerin-Isobutan Grenzfläche

Der Ablauf der Messungen entsprach dem an der Wasser-Propan Grenzfläche. Um den Temperaturgradienten in der Probenzelle so gering wie möglich zu halten, wurden die Messungen an dem System Glyzerin-Isobutan bei einer Temperatur von 15.8° C durchgeführt. Eine leichte Kühlung der Probenzelle unter die Raumtemperatur hat sich erfahrungsgemäß als sinnvoll erwiesen. Dadurch konnte eine stabilere Temperatursteuerung erzielt werden. Zudem ist bei dieser Vorgehensweise der Boden der Innenzelle die kälteste Stelle in der Probenzelle, was ein Niederschlagen von verdunsteten Probenanteilen an den Kaptonfenstern verhindert. Für die Messungen wurde Isobutan 2.5 (Reinheit 99.5%) der Firma Messer Griesheim verwendet. Das verwendete Glyzerin hatte eine Reinheit von größer 99% und stammt von der Firma Merk. Insgesamt wurden Reflektivitäten der Glyzerin-Isobutan Grenzfläche bei 20 verschiedenen Drücken zwischen 1 bar und 2.6 bar durchgeführt. Die Reflektivitäten wurden in zwei Messzeiten aufgenommen. Zur Eichung des Systems wurde eine Reflektivität der Glyzerin-Stickstoff Grenzfläche gemessen.

3.6 Analyse der Daten

Die Analysen der an den Systemen Wasser-Propan und Glyzerin-Isobutan durchgeführten Röntgenreflektivitäten entsprechen sich. Daher soll an dieser Stelle die generelle Vorgehensweise bei der Datenanalyse beschrieben werden.

Tabelle 3.1: Die Materialkonstanten der verwendeten Stoffe Wasser, Glyzerin, Propan und Isobutan. Die Parameter stammen aus: a: Extrapolation aus den Brechungsindizes der Kohlenwasserstoffe Butan, Pentan, Hexan und Oktan [crc2003], b:[nistweb], d:[sloan2003], f:[braslau1988], h:[seydeldiss], sonst [crc2003].

	Wasser ($T = 0^\circ C$)	Glyzerin	Propan	Isobutan
Formel	H ₂ O	C ₃ H ₈ O ₃	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Oberflächenspannung γ [mN/m]	75.64	62.5	10.1 ^b	11.3 ^b
Dichte [g/cm ³]	0.9998	1.2613	0.523 ^b	0.562 ^b
Dichte (Gas) [g/cm ³]	-	-	0.010 ^b	0.007 ^b
Absorption $\beta \cdot 10^8$	1.2	1.2	0.2	0.3
Dispersion $\delta \cdot 10^6$	3.6	4.4	2.0	2.1
Molgewicht [g/mol]	18.015	92.094	44.096	58.122
Moleküldurchmesser [Å]	3.86 ^f	5.7 ^h	6.3 ^d	6.5 ^d
Brechungsindex n	1.334	1.4746	1.3387 ^a	1.3326
Permeabilität (Flüssigkeit) ϵ_f	80.100	46.53	1.6678	1.7518
Permeabilität (Gas) ϵ_g	-	-	1.0020	1.0026

Im ersten Schritt der Datenanalyse wurden die longitudinal diffusen Messungen von den Reflektivitäten abgezogen. Die nun vom diffusen Streusignal getrennten Reflektivitäten wurden unter Verwendung des Effektiven Dichte Modells angepasst. Eine kurze Darstellung des Effektiven Dichte Modells [tolan1999] ist in Anhang A zu finden. Um die Anzahl an freien Parametern so gering wie möglich zu halten, wurde die Reflektivität der Substrat-Stickstoff Grenzfläche angepasst. Die sich aus dieser Anpassung ergebende Dispersion δ des Substrates wurde für alle folgenden Anpassungen übernommen. Die benötigten Werte für die Absorptionskorrektur des Brechungsindex β (abkürzend Absorption β) wurden aus den Dichten (s. Tabelle 3.1) der einzelnen Substanzen mittels [xrayweb] berechnet. Die in den Messungen verwendeten Substanzen haben eine relativ niedrige Absorption, die die Reflektivitäten kaum beeinflusst und somit die Anpassungen relativ unempfindlich gegenüber der Variation der Ab-

sorption macht.

Im Falle der Glyzerin-Isobutan Reflektivitäten wurde ebenfalls die Substratraugigkeit für alle folgenden Anpassungen übernommen.

Besonders bei niedrigen Drücken sind die Filmdicken sehr gering und somit die Anpassungsparameter Filmdicke, Filmrauigkeit und Filmdispersion aufgrund der geringen Wellenvektorüberträge von maximal $q_{z_{\max}} = 0.45 \text{ \AA}$ miteinander gekoppelt. Daher wurde die Dispersion des Films nur bei Reflektivitäten, die unter hohen Gasdrücken durchgeführt wurden, angepasst. Die sich daraus ergebenden Dispersionen wurden für Reflektivitäten bei niedrigen Drücken übernommen.

Die angepassten Filmdicken und Filmrauigkeiten wurden in einem zweiten Schritt im Rahmen der im Kapitel 3.4 vorgestellten Adsorptions- und Kapillarwellen Theorien analysiert. Zu diesem Zweck wurde die Filmdicke als Funktion des Gasdruckes in einer Adsorptionsisotherme dargestellt. Dies ermöglicht nach den Gleichungen 3.7 und 3.48 die Bestimmung der effektiven Hamakerkonstanten A_{eff} . Die Bestimmung der effektiven Hamakerkonstanten ermöglicht es, die Substrat- und Filmrauigkeit als Funktion der Filmdicke im Rahmen der harmonischen und anharmonischen Approximation zu berechnen und mit den experimentellen Daten zu vergleichen. Die für die Auswertung der Reflektivitäten benötigten Parameter sind in der Tabelle 3.1 zusammengefasst.

3.6.1 Analyse der Reflektivitäten der Wasser-Propan Grenzfläche

Während der vier Tage, in denen die Probenzelle unter 4 bar Propandruck und einer Temperatur von 0° C gehalten wurde, konnte keine Gashydrat Formation beobachtet werden, weder optisch mittels Beobachtung durch die Kapton Fenster noch durch ein Absinken des Zellendruckes, was eine Folge der Propanhydratbildung gewesen wäre.

Die Auswertung der am Anfang durchgeführten Reflektivität an der Wasser-Stickstoff Grenzfläche ergab für die Dispersion des Wassers $\delta_{\text{wasser}} = (3.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$. Dieser Wert stimmt im Rahmen des Fehlers mit dem Literaturwert (siehe Tabelle 3.1) überein. Für die Oberflächenrauigkeit der Wasseroberfläche wurde ein Wert von $\sigma_{\text{wasser}} = (3.65 \pm 0.2) \text{ \AA}$ ermittelt. Zum Vergleich wurde die Rauigkeit der Wasseroberfläche nach Formel 3.15 berechnet. Dabei wurde die untere Integrationsgrenze q_{grav} durch den auflösungsbedingten unteren Wellenvektorcutoff q_{lc} ersetzt. Es ergab sich eine Rauigkeit von $\sigma_{\text{th}} = 2.90 \text{ \AA}$. Der Unterschied zwischen der berechneten und

der gemessenen Rauigkeit kann durch leichte Vibrationen des Diffraktometers während der Messung erklärt werden, was besonders Flüssigkeiten mit niedriger Viskosität beeinflusst. Neuere Reflektivitätsmessungen mit verschiedenen Probensubstanzen unterschiedlicher Viskosität bestätigen dies.

In Abbildung 3.11 sind die Reflektivitäten der Wasser-Stickstoff und der Wasser-Propan Grenzfläche als Funktion des Wellenvektorübertrages q_z wiedergegeben. Durch das Auftreten von Oszillationen, deren Periode mit steigendem Druck abnimmt, wird deutlich, dass sich eine dünne Schicht auf der Wasseroberfläche ausbildet, deren Dicke mit zunehmendem Druck anwächst. Die Fehler der einzelnen Messpunkte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 3.11 nicht dargestellt; die Streuung der Messdaten gibt eine gute Abschätzung der Fehler der einzelnen Messpunkte.

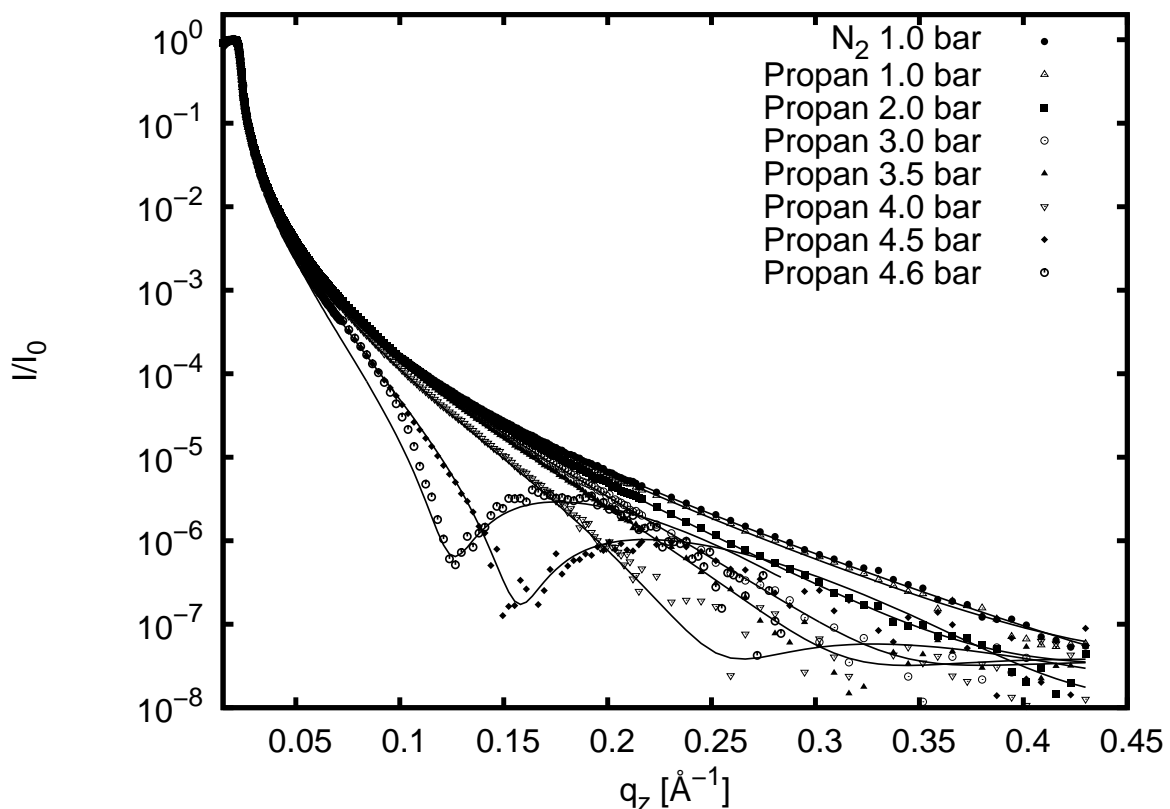


Abbildung 3.11: Reflektivitäten der Wasser-Propan Grenzfläche.

In der Abbildung 3.11 sind ebenfalls die Anpassungen der einzelnen Reflektivitäten zu sehen. Es fällt auf, dass sich die Reflektivität, gemessen bei einem Propandruck von 1.0 bar, kaum von der Reflektivität einer Wasser-Stickstoff Grenzfläche unterscheidet.

Es ist somit ebenfalls möglich, diese Reflektivität ohne Propanschicht anzupassen, jedoch mit erhöhter Substratraugigkeit. Ob sich bei diesem niedrigen Druck ein Film ausbildet, ist bei den hier erreichbaren Wellenvektorüberträgen nicht zu klären. Es fällt ebenfalls auf, dass die Anpassung der Reflektivität bei einem Druck von 4.6 bar im Bereich $0.05 \text{ \AA}^{-1} < q_z < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ von der Messung stark abweicht. Dieses Verhalten der Messdaten ist durch eine Temperaturinstabilität in der Probenzelle zu erklären, die durch einen kurzfristigen Ausfall des Wärmetauschers verursacht wurde. In der Tabelle 3.2 sind die angepassten Parameter für die Messungen an der Wasser-Propan Grenzfläche eingetragen. Die angegebenen Fehler wurden durch Variation dieser Parameter abgeschätzt. Für die hohen Filmdicken wurde eine Dispersion der adsorbierten Schicht von $\delta_{\text{prop}} = (1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$ ermittelt. Da dieser Wert dem des flüssigen Propan $\delta_{\text{prop,liq}} = 2.0 \cdot 10^{-6}$ gleicht, wurde auch bei diesem System δ_{prop} konstant gesetzt und somit nur noch die Filmrauigkeit und Filmdicke bei den Anpassungen variiert. Die sich aus den Anpassungen ergebenden Dispersionsprofile sind in Abbildung 3.12 dargestellt.

Tabelle 3.2: Rauigkeiten und Filmdicken des adsorbierten Propan.

Druck $p \pm 0.02$ [bar]	Rauigkeit des Films $\sigma \pm 0.5$ [Å]	Filmdicke $l_m \pm 1.00$ [Å]
1.00	3.1	3.4
2.00	3.7	5.9
3.00	3.9	8.1
3.50	4.5	9.0
4.00	5.5	12.0
4.50	6.0	20.0
4.60	7.7	25.0

Um die Vermutung zu bekräftigen, dass es sich bei dem adsorbierten Film um eine Schicht aus flüssigem Propan handelt, wurde unter Zuhilfenahme von [nistweb] und [xrayweb] die Dispersion von Propanhydrat mit verschiedener Käfigbesetzung berechnet. Die zur Berechnung benötigte Dichte des Propanhydrates $\rho_{\text{prophy}} = 0.947 \text{ g/cm}^3$ stammt aus [uchida2002]. Es ergibt sich für vollständig unbesetzte Käfige eine Dispersion von $\delta_{\text{leer}} = 2.96 \cdot 10^{-6}$ und für eine vollständige Käfigbesetzung eine Dispersion von $\delta_{\text{voll}} = 3.4 \cdot 10^{-6}$, vorausgesetzt, es bilden sich geschlossene Schichten. Der Bereich zwischen diesen beiden Werten ist in Abbildung 3.12 durch zwei waagerechte Linien

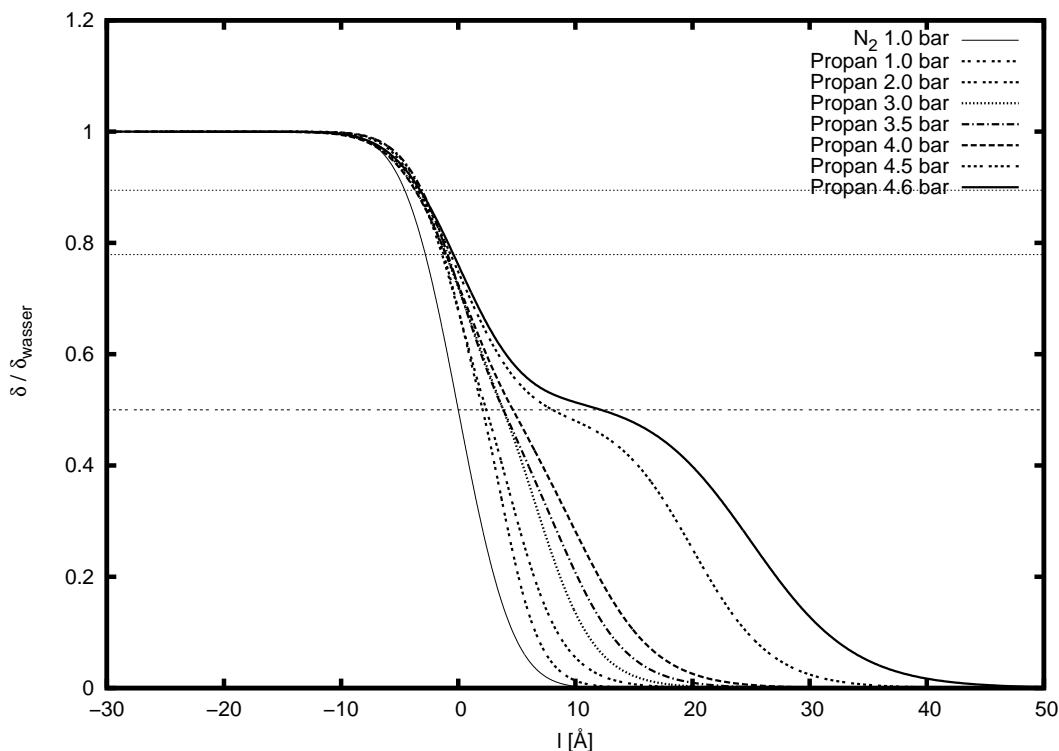


Abbildung 3.12: Die an die Reflektivitäten der Wasser-Propan Grenzfläche angepassten Dispersionsprofile. Die Profile sind auf die Dispersion des Wassers skaliert. Die untere waagerechte Linie markiert die auf Wasser normierte Dispersion vom flüssigen Propan. Im Bereich zwischen den zwei oberen waagerechten Linien wäre die Dispersion einer geschlossenen Hydratschicht zu erwarten.

markiert. Eine Teilbedeckung der Wasseroberfläche durch Gashydratkäfige hätte eine starke Zunahme der Rauigkeit verursacht, was jedoch nicht beobachtet wurde.

Anhand Abbildung 3.12 sowie durch den Vergleich der angepassten Filmdispersionen wird deutlich, dass sich mit zunehmendem Propandruck ein Film flüssigen Propans ausbildet. Dieser Film besitzt eine mit seiner Dicke anwachsende Rauigkeit. Ebenfalls wurde keine abrupte Änderung der Filmrauigkeit beobachtet, die von einer Formation von Hydratfragmenten verursacht werden könnte.

Im folgenden Teil der Auswertung wurden die Filmrauigkeiten als Funktion der Filmdicken sowie die Filmdicken als Funktion des Drucks analysiert. Diese Abhängigkeiten wurden anschließend mit den in Kapitel 3.4 hergeleiteten Ausdrücken für Rauigkeiten und Filmdicken verglichen. Die Adsorptionsisotherme nach Gleichung 3.48 ist zusammen mit den angepassten Filmdicken in Abbildung 3.13 dargestellt.

Man erkennt deutlich die Zunahme der Propanfilmdicke mit steigendem Druck. Der zur Anpassung der Adsorptionsisotherme benötigte obere Wellenvektorcuttoff q_{\max} wird dabei aus dem Molekylradius des Propans und der untere Wellenvektorcuttoff q_{lc} aus der Auflösung des Diffraktometers $\Delta\alpha = 0.4$ mrad berechnet. Durch die Anpassung der Isotherme nach den Gleichungen 3.7 und 3.48 ergibt sich eine effektive Hamakerkonstante von $A_{\text{eff, harm}} = (-1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-19}$ J für die harmonische und $A_{\text{eff, anharm}} = (-1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-19}$ J für die anharmonische Approximation. Eine Berechnung der effektiven Hamakerkonstanten nach Formel 3.4 ergibt einen Wert von $A_{\text{eff, th}} = -2.4 \cdot 10^{-22}$ J, welcher stark von dem experimentellen Werten abweicht.

Die angepassten Filmrauigkeiten des adsorbierten Propans sind in Abbildung 3.14 als Funktion der Filmdicke dargestellt. Man erkennt deutlich die Zunahme der Filmrauigkeit mit der Filmdicke. Die niedrigste Filmrauigkeit von $\sigma = 3.1$ Å bei einer Filmdicke von $l_{\text{m}} = 3.39$ Å entspricht im Rahmen des Fehlers der Rauigkeit des Substrates. Die maximale Filmrauigkeit von 7.7 Å wurde bei einer Filmdicke von 25 Å erreicht. In Abbildung 3.14 sind ebenfalls die nach den Gleichungen 3.32 (harmonische Approximation) und 3.55 (anharmonische Approximation) berechneten Rauigkeiten dargestellt. Es zeigt sich, dass die harmonische Approximation die Abhängigkeit der

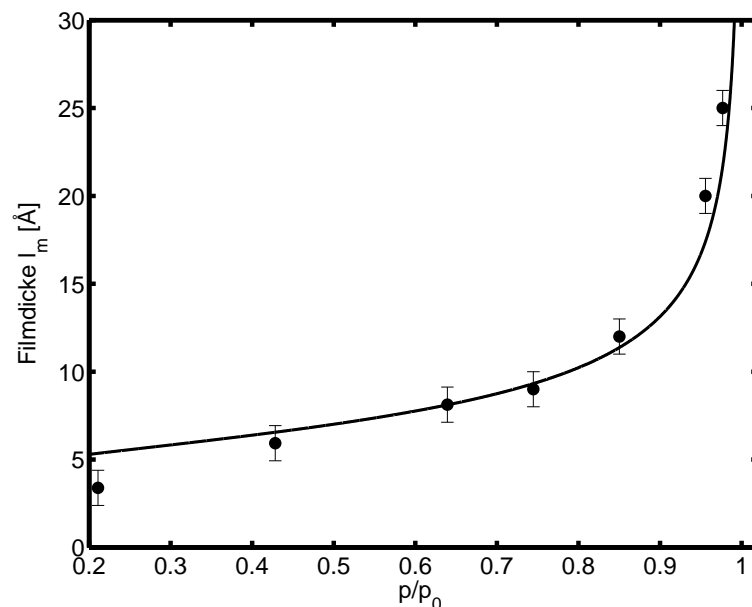


Abbildung 3.13: Die aus der Anpassung der Reflektivitäten hervorgehenden Filmdicken als Funktion des Gasdrucks. Der Gasdruck ist auf den Kondensationsdruck $p_0 = 4.7$ bar des Propans bei $T = 0^\circ$ C normiert.

aus den Messungen hervorgehenden Rauigkeiten von der Filmdicke nicht exakt beschreibt. Insbesondere bei niedrigen Filmdicken liegt die berechnete Rauigkeit systematisch oberhalb der Messergebnisse. Erst unter Einbeziehung der höheren Ordnungen des Grenzflächen-Potentials in die Berechnung der Filmrauigkeit werden die aus der Messung hervorgehenden Daten gut reproduziert. Bei beiden Berechnungen wurde die Oberflächenspannung $\gamma_{\text{prop}} = 0.0035 \text{ N/m}$ des adsorbierten Filmes auf ca. 1/3 des in der Literatur auffindbaren Wertes der Oberflächenspannung $\gamma_{\text{prop lit}} = 0.011 \text{ N/m}$ [nistweb] reduziert. Diese Reduktion ist aufgrund der hohen Rauigkeiten bei großen Filmdicken notwendig, die durch die Oberflächenspannung $\gamma_{\text{prop lit}} = 0.011 \text{ N/m}$ nicht reproduziert werden. Dies wird anhand Abbildung 3.14 (unten) ersichtlich. Dort ist der Verlauf der Filmrauigkeit unter der Verwendung von $\gamma_{\text{prop lit}}$ wiedergegeben. Man erkennt deutlich die starken Abweichungen bei hohen Filmdicken.

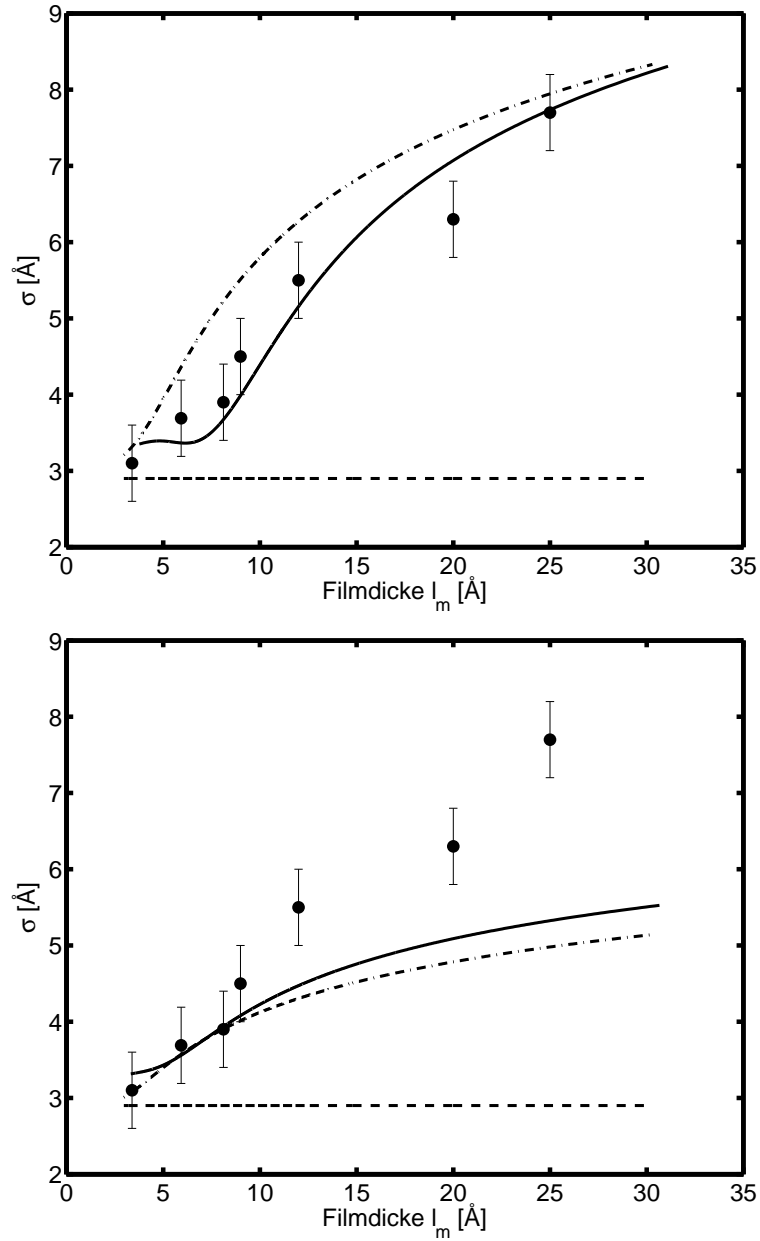


Abbildung 3.14: Die Abhängigkeit der Filmrauigkeit als Funktion der Filmdicke. Strichpunktiert: Die im Rahmen der harmonischen Approximation berechnete Filmrauigkeit. Durchgezogen: Die im Rahmen der anharmonischen Näherung berechnete Filmrauigkeit. Gestrichelt: Die theoretische Substratrauigkeit $\sigma_{\text{th}} = 2.9 \text{ \AA}$. Oben wurde die Oberflächenspannung des Films angepasst, während unten der Literaturwert verwendet wurde.

3.6.2 Analyse der Reflektivitäten der Glyzerin-Isobutan Grenzfläche

Die an der Glyzerin-Isobutan Grenzschicht gemessenen Reflektivitäten sind in den Abbildungen 3.15 und 3.16 dargestellt. Die Datensätze der beiden Messzeiten wurden zu einem Datensatz zusammengefasst, da sie unter denselben experimentellen Bedingungen aufgenommen wurden. Die Fehler der einzelnen Messpunkte können durch die Streuung der Punkte untereinander abgeschätzt werden.

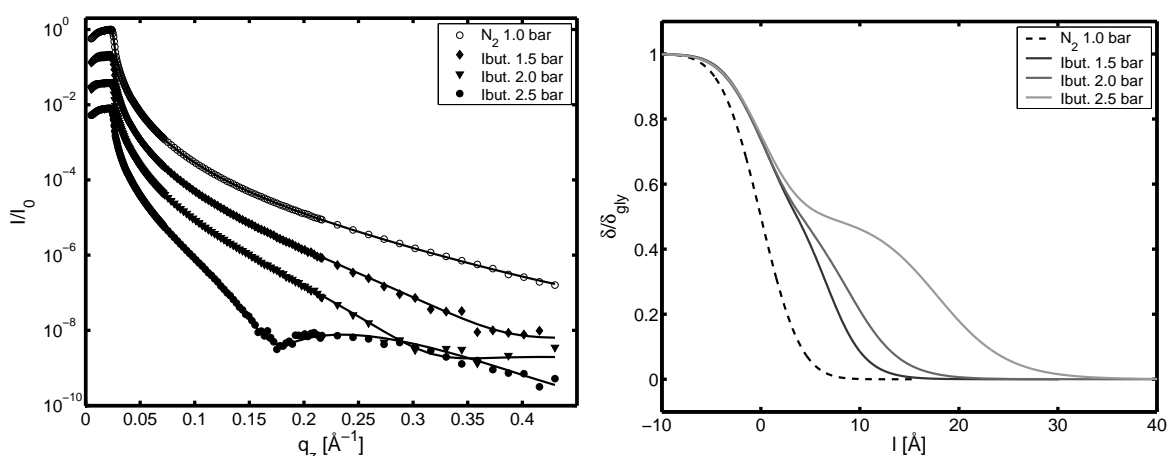


Abbildung 3.15: Links: Reflektivitäten der Glyzerin-Isobutan Grenzfläche der ersten Messzeit. Die Reflektivitäten sind zur besseren Übersicht vertikal gegeneinander verschoben. Rechts: Die sich aus den Anpassungen der Reflektivitäten ergebenden Dispersionsprofile.

Nach dem Abzug des diffus gestreuten Signals von den Reflektivitäten wurden diese mit dem Effektiven Dichte Modell angepasst. Substratraugigkeit und Substratdispersion wurden aus der Reflektivität an der Glyzerin-Stickstoff Oberfläche bestimmt. Die Dispersion des Glyzerins betrug $\delta_{gly_{exp}} = (4.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$ und liegt somit etwas unter der aus dem Literaturwert der Glyzerindichte [crc2003] berechneten Dispersion $\delta_{gly_{lit}} = 4.4 \cdot 10^{-6}$. Die sich aus derselben Anpassung ergebende Rauigkeit des Glyzerins hat einen Wert von $\sigma_{gly} = (3.2 \pm 0.1) \text{\AA}$ und entspricht somit der Rauigkeit $\sigma_{gly_{th}} = 3.2 \text{\AA}$, die sich aus Formel 3.15 unter Verwendung des auflösungsbedingten unteren Wellenvektorcutoffs ergibt. Wie bei der Auswertung der Wasser-Propan Messungen wurden bei der Analyse der Glyzerin-Isobutan Daten die Filmrauigkeit und Filmstärke als Anpassungsparameter gewählt. Der Absorptionsparameter β (siehe Tabelle 3.1) wurde mit [xrayweb] bestimmt und während der Anpassung nicht verändert.

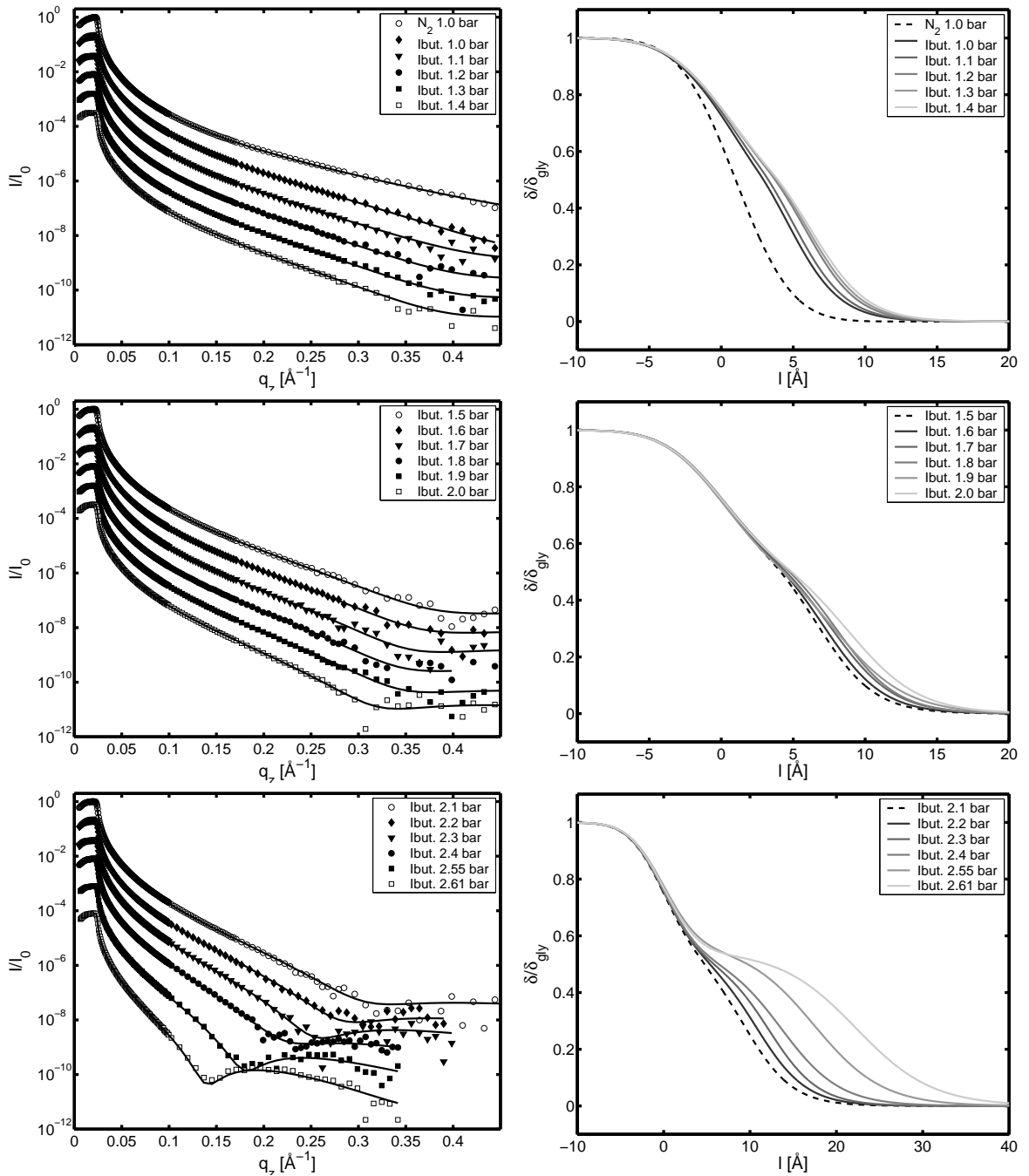


Abbildung 3.16: Links: Reflexivitäten der Glyzerin-Isobutan Grenzfläche der zweiten Messzeit. Die Reflexivitäten sind zur besseren Übersicht vertikal gegeneinander verschoben. Rechts: Die aus den Anpassungen der Reflexivitäten hervorgehenden Dispersionsprofile.

Die Dispersion des adsorbierten Films wurde nur bei höheren Filmdicken variiert. Es ergab sich ein Wert von $\delta_{\text{ibut}} = (2.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$, welcher im Rahmen der Fehler mit dem aus der Literatur bestimmten Wert für die Dispersion $\delta_{\text{ibut}_{\text{lit}}} = 2.1 \cdot 10^{-6}$ übereinstimmt. Die aus den Anpassungen hervorgehenden Rauigkeiten und Filmdicken sind in der Tabelle 3.3 zu finden. Die sich aus den Anpassungen ergebenden Dispersionsprofile sind in den Abbildungen 3.15 und 3.16 dargestellt. Alle angegebenen Fehler wurden wie bei den Anpassungen der Wasser-Propan Reflektivitäten durch Variation der Anpassungsparameter abgeschätzt.

Tabelle 3.3: Rauigkeiten und Dicken der adsorbierten Isobutanfilme.

Druck $p \pm 0.02$ [bar]	Rauigkeit des Films $\sigma \pm 0.5$ [Å]	Filmdicke $l_m \pm 1.0$ [Å]
1.01	3.3	5.0
1.11	3.3	5.4
1.21	3.2	6.2
1.30	3.3	6.4
1.41	3.4	6.7
1.50	3.4	7.0
1.51	3.5	7.0
1.61	3.6	7.5
1.71	3.8	8.0
1.81	3.7	8.3
1.90	4.4	8.2
2.00	4.6	9.0
2.00	4.3	9.1
2.10	5.0	9.5
2.20	5.2	10.8
2.30	5.2	12.2
2.40	6.2	13.6
2.54	6.5	18.0
2.55	6.8	17.4
2.61	8.0	22.3

In Abbildung 3.17 sind die so bestimmten Filmdicken als Funktion des auf den Kondensationsdruck $p_0 = 2.66$ bar normierten Gasdrucks aufgetragen. Diese zeigen den charakteristischen Verlauf einer Adsorptionsisotherme. Die effektive Hama-

kerkonstante A_{eff} wurde durch die Formeln 3.7 und 3.48 im Rahmen der harmonischen und anharmonischen Approximation zu $A_{\text{eff}_{\text{harm}}} = (-9.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-20}$ J und $A_{\text{eff}_{\text{anharm}}} = (-6.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-20}$ J durch Anpassung an die Adsorptionsisotherme bestimmt. Die Berechnung der Hamakerkonstante nach Gleichung 3.4 ergibt einen Wert von $A_{\text{eff}_{\text{th}}} = -1.3 \cdot 10^{-20}$ J. Die zur Berechnung benötigten stoffspezifischen Parameter sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen. Auch in diesem Fall liegt die aus den Messungen hervorgehende Hamakerkonstante über der berechneten Hamakerkonstanten, jedoch im Gegensatz zum System Wasser-Propan in derselben Größenordnung. Abbildung 3.18 stellt die bestimmten Filmrauigkeiten als Funktion der Filmdicken dar. Die nach den Gleichungen 3.32 und 3.55 berechneten Filmrauigkeiten als Funktion der Filmdicke sind ebenfalls in Abbildung 3.18 dargestellt. Es wird deutlich, dass sich die

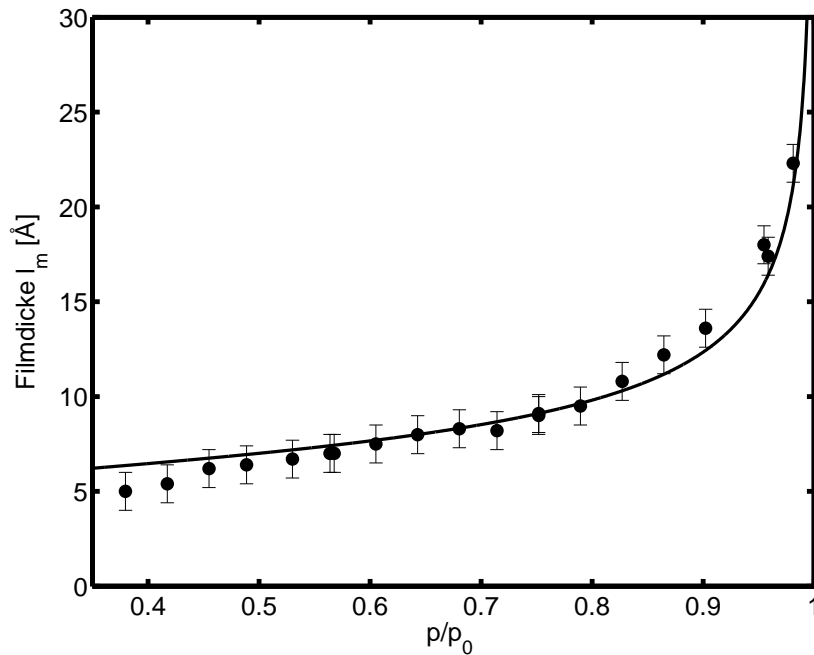


Abbildung 3.17: Die aus den Anpassungen der Reflektivitäten hervorgehenden Filmstärken als Funktion des relativen Gasdrucks.

Filmrauigkeit bei geringen Filmstärken der Substratrauigkeit anpasst. Ab einer Dicke von 7 ± 1 Å steigt die Rauigkeit mit der Filmstärke an und erreicht bei der größten Filmstärke von 22.3 Å den maximalen Wert von $\sigma_{\text{ibut}} = 8$ Å. Dieser Verlauf der Filmrauigkeit als Funktion der Filmstärke wird im Rahmen der anharmonischen Approximation sehr gut durch Formel 3.55 beschrieben, während die harmonische Approximation bei geringen Filmstärken deutlich über den experimentellen Rauigkeiten liegt. Die zur Be-

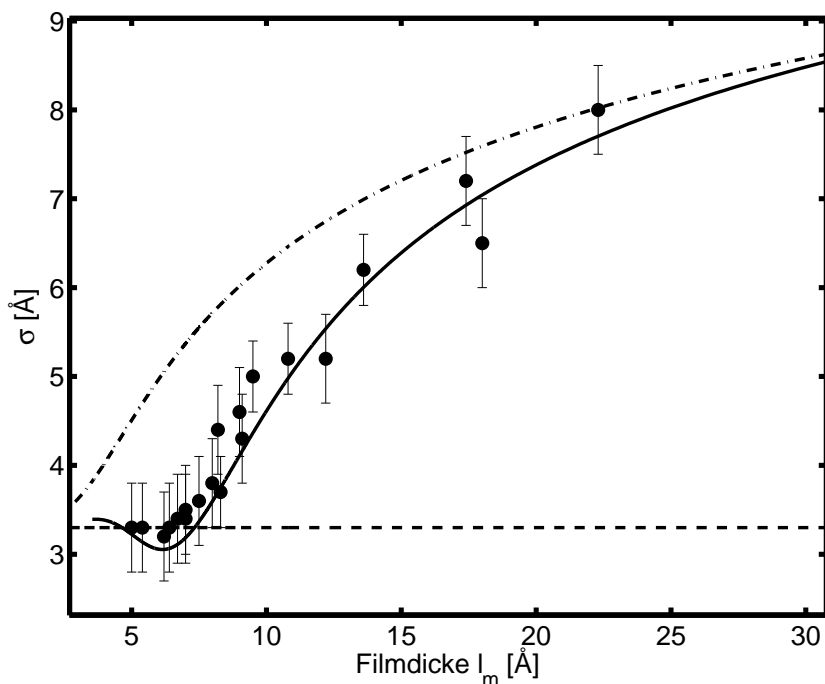


Abbildung 3.18: Die aus den Anpassungen der Reflektivitäten hervorgehenden Filmrauigkeiten als Funktion der Filmdicke.

rechnung der Filmrauigkeit verwendete Oberflächenspannung des Isobutans musste, wie bei dem System Wasser-Propan, auf ca. 1/3 des Literaturwertes abgesenkt werden ($\gamma_{\text{ibut}} = 0.0038 \text{ N/m}$). Wie bei der Untersuchung der Wasser-Propan Grenzfläche zeigt sich demnach, dass die Oberfläche des adsorbierten Films durch das Kapillarwellenmodell beschrieben werden kann. Dies ist jedoch nur möglich, wenn anharmonische Terme des Grenzflächenpotentials mit in die Berechnung der Filmrauigkeiten einbezogen werden.

3.7 Zusammenfassung und Diskussion

Die Untersuchungen an der Wasser-Propan Grenzfläche haben gezeigt, dass es selbst bei einer starken Unterkühlung des Probensystems zu keiner mit Röntgenreflektivitätsmessungen nachweisbaren Hydratbildung an der Wasser-Propan Grenzfläche kommt. Mit steigendem Druck adsorbiert ein Film aus Propanmolekülen auf der Wasseroberfläche. Das Angebot an Propanmolekülen zur Gashydratbildung ist somit an der Wasser-Gas Grenzfläche stark erhöht. Die Tatsache, dass dennoch keine Hydratbildung einsetzt, scheint die Hydratbildungstheorie nach Rodger und Kvamme nicht zu bestätigen.

Das Adsorptionsverhalten von Propan auf Wasser bietet die Möglichkeit, Film-dicken von adsorbierten Gasfilmen und deren Rauigkeiten als Funktion des Gasdruckes zu bestimmen. Die Analyse der bei einer Temperatur von 0° C aufgenommenen Reflektivitäten zeigt eine Zunahme der Filmrauigkeit mit der Filmdicke, die durch das Kapillarwellenmodell beschrieben werden kann. Messungen an der Glycerin-Isobutan Grenzfläche dienten zur genaueren Analyse dieses Adsorptionsverhaltens von Gasen auf der Oberfläche von Flüssigkeiten. Die Betrachtung dieser Daten belegt, dass die Filmrauigkeit eines adsorbierten Films bei sehr niedrigen Filmdicken nur unter der Einbeziehung der anharmonischen Terme des Grenzflächenpotentials beschrieben werden kann. Dabei muss zur Anpassung der Reflektivitätsdaten beider Systeme eine Oberflächenspannung des Films gewählt werden, die weit unter dem Literaturwert liegt. Dieses Ergebnis wurde ebenfalls bei dünnen adsorbierten Filmen auf Silizium beobachtet [doerr1999] und weist somit auf ein Charakteristikum dieser Systeme hin. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte die Tatsache sein, dass es sich bei dem adsorbierten Film um eine Flüssigkeit handelt, die durch das Vorhandensein der vertikal wirkenden Van der Waals Wechselwirkung stabilisiert wird. Die Kohäsion innerhalb des Films reicht jedoch noch nicht aus, um eine Oberflächenspannung zu erzeugen, die mit der einer Volumenflüssigkeit vergleichbar ist.

Des Weiteren liegen die effektiven Hamakerkonstanten über denen, die sich durch eine Berechnung nach Formel 3.4 ergeben. Eine mögliche Erklärung für die im Vergleich zur Theorie hohen effektiven Hamakerkonstanten wäre eine zu ungenaue Angabe des Brechungsindex für molekular dünne Filme, welcher möglicherweise nur für dickere Filme gültig ist. Eine Änderung dieses Parameters zu kleineren Werten, beispielsweise ($n_{\text{prop}} = 1.165$), würde die Hamakerkonstante des Propans auf Wasser

bis auf einen Wert von $A_{\text{eff,th}} \approx 1 \cdot 10^{-20}$ J verschoben, während die Hamakerkonstante des Isobutans auf Glyzerin nur geringe Änderungen bei einer Variation des Brechungsindex des Isobutan Films zeigt. In Abbildung 3.19 ist der Verlauf der effektiven Hamakerkonstanten als Funktion des Brechungsindex des Films dargestellt. Man kann deutlich die starke Änderung der effektiven Hamakerkonstanten bei dem System Wasser-Propan erkennen, während die effektive Hamakerkonstante des Systems Glyzerin-Isobutan keine starken Änderungen erfährt.

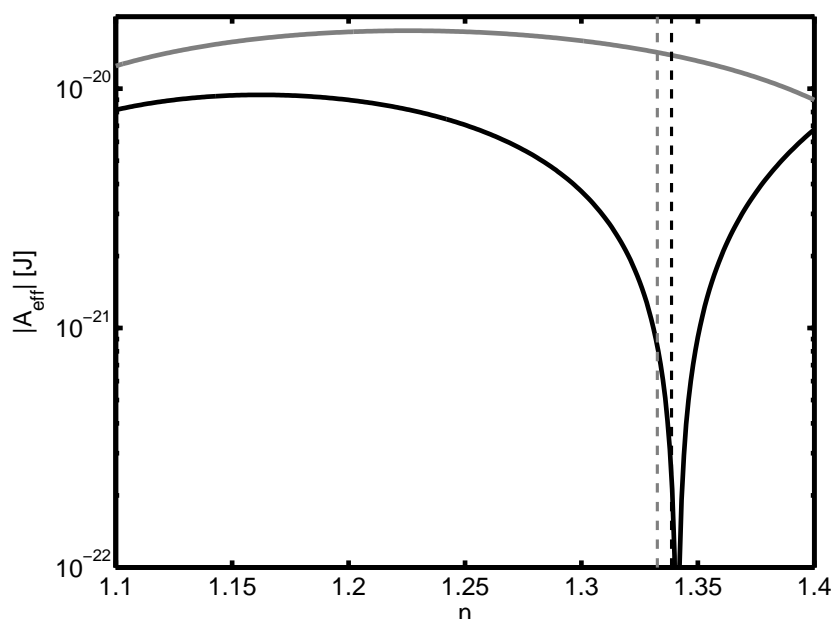


Abbildung 3.19: Die Abhängigkeit des Betrags der effektiven Hamakerkonstanten als Funktion des Brechungsindex des Films. In schwarz ist die effektive Hamakerkonstante des Systems Wasser-Propan, in grau die des Systems Glyzerin-Isobutan dargestellt. Die zwei senkrechten Linien markieren jeweils die Lage des Brechungsindex, wie er in der Literatur zu finden ist.

Es konnte gezeigt werden, dass die Methode der Röntgenreflektivitätsmessung zur Bestimmung einer Adsorptionsisothermen geeignet ist. Die Berücksichtigung der anharmonischen Terme des Wechselwirkungspotentiales erlaubt es, die Messdaten im Rahmen des Kapillarwellenmodells zu beschreiben und bewirkt zusätzlich eine Verschiebung der Hamakerkonstanten zu geringeren Werten. Neben der Information über Filmdicken werden zusätzlich Informationen über die Struktur und die Oberfläche des Films geliefert, Daten, die die klassischen Methoden zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen nicht hergeben.

Kapitel 4

Die Flüssigkeits-Gas Grenzfläche wässriger Salzlösungen

4.1 Einleitung

Im nun zweiten Teil der Arbeit werden Untersuchungen an wässrigen Salzlösungen und Wasser unter der Verwendung der Salze Natriumfluorid (NaF), Natriumchlorid (NaCl), Natriumbromid (NaBr) und Natriumiodid (NaI) dargestellt. Der Schwerpunkt liegt auf der Messung der diffusen Streuung an den Oberflächen dieser Lösungen und an Wasser. Dabei wird auf die Problematik der wellenvektorabhängigen Oberflächenspannung von Flüssigkeiten eingegangen.

Ein weiterer Themenschwerpunkt liegt in der Bestimmung des vertikalen Dichteprofiles wässriger Salzlösungen mit der Methode der Röntgenreflektivitätsmessung. Da sich dieses Thema von der Untersuchungsmethode her an das vorhergehende Kapitel anschließt, wird es im folgenden Abschnitt behandelt.

4.2 Das vertikale Dichteprofil wässriger Natriumhalogenid Lösungen

Schon in den ersten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts wurden Arbeiten zur Ionenverteilung in wässrigen Salzlösungen veröffentlicht [onsager1934, heydweiler1910]. Das in der Arbeit von N. Onsager vorgestellte Modell für die Ionenverteilung in wässrigen Salzlösungen basierte auf elektrostatischen Berechnungen. Ionen, die sich in der Nähe der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche befinden, erzeugen in der Gasphase eine Spiegelladung, die aufgrund der im Vergleich zur Flüssigkeit geringeren Dielektrizitätskonstanten der Gasphase abstoßend auf das Ion wirkt. Dies führt zu einer Verminderung der Ionenkonzentration in der näheren Umgebung der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche und somit bei den hier betrachteten wässrigen Salzlösungen zu einer Verringerung der Elektronendichte im Vergleich zur Volumen-Elektronendichte.

In den letzten Jahren wurden von verschiedenen wissenschaftlichen Gruppen Molekular Dynamik (MD) Simulationen durchgeführt, welche das Verhalten von Ionen in der Nähe der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche wässriger Lösungen beschreiben. Besonders hervorgehoben seien hier die MD Simulationen von P. Jungwirth *et. al* [jungwirth2002, jungwirth2001, jungwirth2000, garrett2004] und D. Paschek *et. al* [paschek2003]. Obwohl zwischen den von den beiden Gruppen verwendeten Modellen Unterschiede bestehen, führen beide zu einem von der Onsager Theorie abweichenden Ergebnis. Ionen mit kleinem Ionenradius werden von der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche ferngehalten, während sich Ionen mit großen Radien bevorzugt an der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche aufhalten. Während in der Arbeit von Paschek das Verhalten der Ionen auf einen reinen Größeneffekt zurückgeführt wird, liegt die Begründung in der Arbeit von Jungwirth in der mit dem Ionenradius steigenden Polarisierbarkeit der Ionen.

4.2.1 Berechnung der Reflektivitäten wässriger Natriumhalogenid Lösungen

Im Folgenden soll auf die Ergebnisse der MD Simulationen von D. Paschek genauer eingegangen werden. Insbesondere soll die Frage geklärt werden, ob die Anreicherung bzw. Abreicherung von Ionen verschiedener Salzlösungen an der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche mittels Röntgenreflektivitäten nachgewiesen werden kann. Die in den MD Simulationen untersuchten Probenvolumina hatten eine Höhe von 100 Å und einen

Querschnitt von $24 \cdot 24 \text{ \AA}^2$. Wegen der geringen Ausdehnung der Probenoberfläche wurden langreichweitige Korrelationen in den Simulationen nicht betrachtet. Es handelt sich daher um Oberflächen, die nicht durch Kapillarwellen moduliert sind. Daher wird das simulierte Elektronendichteprofil als intrinsisches Dichteprofil betrachtet. In Abbildung 4.1 sind Elektronendichteprofile der Grenzflächen von ca. 2 molaren wässrigen Natriumhalogenid Lösungen (NaF, NaCl, NaBr und NaI) wiedergegeben. Dabei ist auf der Abszisse der vertikale Abstand zu einer in der Lösung parallel zur Lösungsoberfläche liegenden Ebene in Ångström, auf der Ordinate die auf den Volumenwert normierte Dispersion δ (berechnet für 8,05 keV) dargestellt. Für diese Darstellung wurde das zur Simulation benutzte Probenvolumen auf die vertikale Achse projiziert und deren Elektronendichte zeitlich gemittelt. Man erkennt deutlich eine von dem gewählten Anion systematisch abhängige Veränderung des Dispersionsprofils.

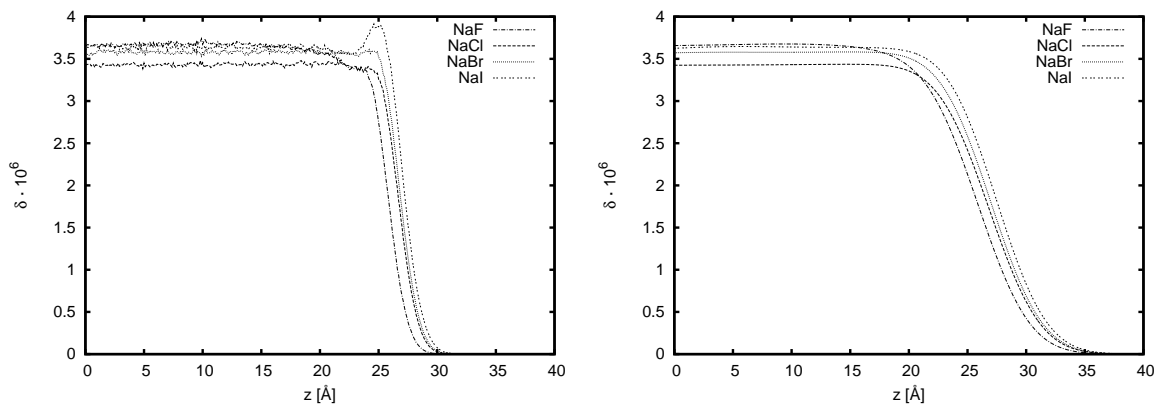


Abbildung 4.1: Darstellung der Dispersionsprofile der wässrigen Salzlösungen mit den Salzen NaF, NaCl, NaBr und NaI, links ohne, rechts mit Berücksichtigung der Kapillarwellenrauigkeit

Die Natriumfluorid Lösung zeigt eine deutliche Verminderung der Dispersion an der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche, während das Dispersionsprofil der Natriumiodid Lösung eine deutliche Erhöhung an der Grenzfläche zeigt. Die Profile der Natriumchlorid und Natriumbromid Lösungen nehmen Zwischenstellungen zwischen den zwei erwähnten Maximalpositionen ein. Zur Verdeutlichung der systematischen Abhängigkeit der Anionenverteilung vom Ionenradius sind in der Tabelle 4.1 die Ionenradien der in den Simulationen verwendeten Ionen zusammengestellt. Aus dieser kann deutlich die Zunahme des Ionenradius vom Fluorid zum Iodid abgelesen werden. Des Weiteren zeigt sich, dass das Kation Na^+ einen im Vergleich zu den Anionen geringen Ionen-

radius hat und daher wie das Fluorid von der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche verdrängt wird. Wie im vorhergehenden Absatz erwähnt, sind bei der Simulation der Dispersionsprofile keine Kapillarwellen berücksichtigt. Es ist daher zu erwarten, dass die simulierten Dispersionsprofile bei realen großflächigen Proben durch Kapillarwellen geglättet werden. Diese Glättung muss bei einem Vergleich der Simulationen mit Ergebnissen aus Röntgenreflektivitätsexperimenten berücksichtigt werden. Da großflächige Volumina aufgrund der begrenzten Rechnerleistung nicht mit MD Simulationen beschreibbar sind, soll folgender Ansatz zur Berechnung von Röntgenreflektivitäten wässriger Salzlösungen verwendet werden:

Tabelle 4.1: Stoffspezifische Parameter von wässrigen Natriumhalogenid Lösungen und Wasser. Die Ionenradien gelten für Ionen in Kristallen und können somit von den Radien gelöster Ionen abweichen. a: [crc2003], b: [boernstein1971], c: [edward1928], e: [kessler1982]

	NaF	NaCl	NaBr	NaI	H ₂ O
Ionenradius Anion ^a [Å]	1.33	1.81	1.96	2.20	-
Ionenradius Kation ^a [Å]	≈ 1.1	≈ 1.1	≈ 1.1	≈ 1.1	-
Dichte (5molar) [g/ml]	≈ 1	1.17	1.38	1.47	1
Molmasse ^a [g/mol]	42.0	58.4	102.9	149.9	18.0
Isotherme Kompressibilität [10 ⁻⁴ /MPa]	-	2.94 ^a	3.2 ^b	3.2 ^b	4.591 ^a
Oberflächenspannung [N/m]	-	0.080 ^c	0.078 ^e	0.076 ^e	0.072 ^c

In einem ersten Schritt wird ein Dispersionsprofil aus einer MD Simulation, welches keine Ionen An- oder Abreicherung an der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche aufweist, mit einer Gaußfunktion gefaltet. Als Kriterium für das Ausbleiben einer An- oder Abreicherung wurde die Anpassbarkeit des Dispersionsprofils durch eine Errorfunktion gewählt, welche die intrinsische Rauigkeit σ_0 enthält. Durch die Faltung mit einer Gaußfunktion wird die Rauigkeit dieses Profils auf einen Wert erhöht, der an solch einem Eich-System gemessen wird und somit die Kapillarwellenrauigkeit enthält. Die gleiche Faltung kann nun an den übrigen Dispersionsprofilen durchgeführt werden. Anschließend wird aus den geglätteten Dispersionsprofilen mittels Parratt Algorithmus [parratt1954] die Reflektivität der untersuchten Lösung berechnet. Somit kann eine Aussage über die Nachweisbarkeit der Ionen An- bzw. Abreicherung an der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche mittels Röntgenreflektivität gegeben werden.

Das hier beschriebene Verfahren wurde für die in Abbildung 4.1 dargestellten Dis-

persionsprofile durchgeführt. Als Eichsystem wurde die Simulation der wässrigen Natriumchlorid Lösung genutzt. Das Dispersionsprofil konnte durch eine Errorfunktion mit der intrinsischen Rauigkeit $\sigma_0 = 1.25 \text{ \AA}$ dargestellt werden. Durch die Faltung mit einer Gaußfunktion wurde die Rauigkeit auf einen an einer wässrigen NaCl Lösung gemessenen Wert von 3.5 \AA erhöht. Die übrigen Dispersionsprofile, wie sie in Abbildung 4.1 (links) zu sehen sind, wurden mit einer Gaußfunktion gleicher Breite gefaltet. In Abbildung 4.1 (rechts) sind die geglätteten Dispersionsprofile dargestellt. Bei ihrer Betrachtung wird deutlich, dass die starken Unterschiede in den intrinsischen Dispersionsprofilen durch die Kapillarwellenrauigkeit in einem hohen Maße unterdrückt werden.

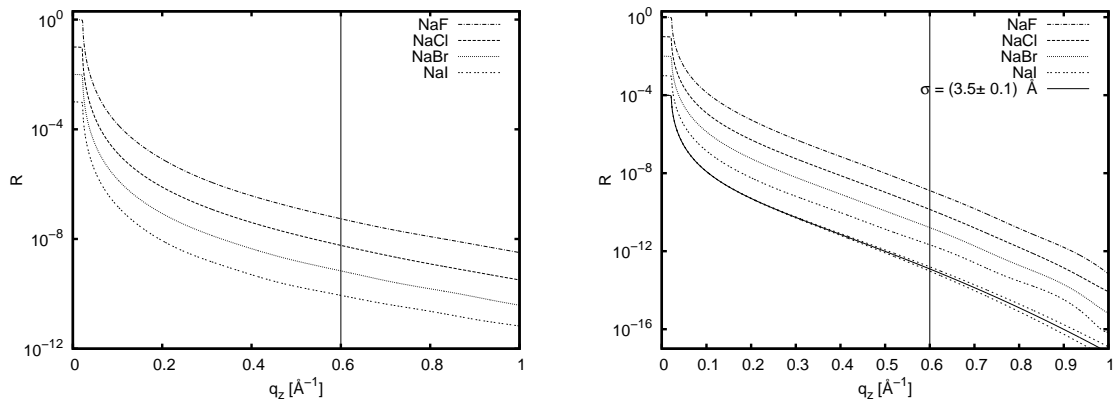


Abbildung 4.2: Darstellung der Reflektivitäten wässriger Salzlösungen mit den Salzen NaF, NaCl, NaBr und NaI. Links ohne und rechts mit Berücksichtigung der Kapillarwellenrauigkeit.

Aus den intrinsischen und den gefalteten Dispersionsprofilen wurden mittels Parratt Algorithmus Reflektivitäten berechnet. Diese berechneten Reflektivitäten sind in der Abbildung 4.2 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die Auswirkung der Ionenverteilung erst nach einem Abfall der reflektierten Intensität um ca. zwölf Größenordnungen sichtbar wird. In der Abbildung 4.3 sind die Logarithmen der durch die Fresnelreflektivitäten dividierten Reflektivitäten als Funktion des Quadrates des Wellenvektorübertrages dargestellt. Diese zeigen deutlicher die Veränderungen durch die unterschiedliche Ionenverteilung. Zur Veranschaulichung ist in den Abbildungen 4.2 und 4.3 der mit dem Labordiffraktometer zugängliche Wellenvektorbereich durch eine senkrechte Linie markiert. Zusätzlich wurde die Reflektivität einer 3.5 \AA rauen Wasserlösung dargestellt, deren Rauigkeit um einen Fehler von $\pm 0.1 \text{ \AA}$ variiert wur-

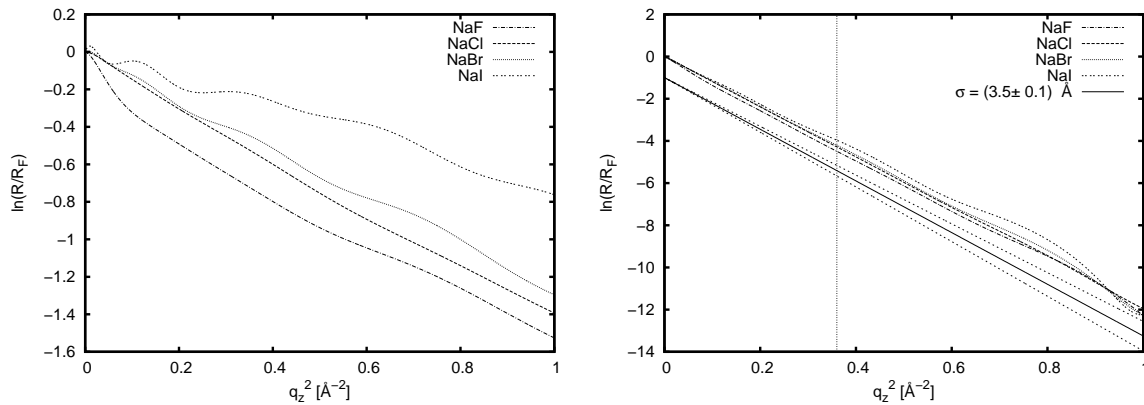


Abbildung 4.3: Darstellung der durch die Fresnelreflektivität geteilten Reflektivitäten von wässrigen Salzlösungen mit den Salzen NaF, NaCl, NaBr und NaI. Links ohne, rechts mit Berücksichtigung der Kapillarwellenrauigkeit.

de. Man erkennt, dass die Änderungen der übrigen Reflektivitäten im experimentell zugänglichen Bereich innerhalb dieser Fehler liegen.

Daraus folgt, dass die am Labordiffraktometer aufgenommenen Reflektivitäten keinerlei Oszillationen, hervorgerufen durch eine Schichtbildung an der Oberfläche, aufweisen sollten.

4.2.2 Reflektivitätsmessungen an wässrigen Salzlösungen

Um die im vorangegangenen Kapitel durchgeführten Rechnungen zu überprüfen, wurden Röntgenreflektivitäten an Wasser, NaI-, NaBr-, NaCl- und NaF-Lösungen durchgeführt. Da diese Messungen ebenfalls zur Vorbereitung der Messungen mit 5 molaren Salzlösungen an der ESRF (siehe nächstes Kapitel) dienten, wurden für die Reflektivitätsmessungen ebenfalls 5 molare Lösungen verwendet. Nur die NaF-Lösung war wegen der geringen Löslichkeit des NaF in Wasser 1 molar. Da sich in Testmessungen herausgestellt hat, dass sich in handelsüblichen Salzen noch geringe Mengen organischer Residuen befinden, wurden alle in den Untersuchungen verwendeten Salze unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt, um die organischen Rückstände zu zerstören. Dies geschah bei Temperaturen von 620° C (NaI) und 700° C (NaCl, NaBr, NaF). Die verwendeten Salze (NaI, NaBr, NaCl reinst, BP, Ph Eur, USP; NaF, zur Analyse, ACS, ISO) stammten von der Firma Merck, das für die Messungen benötigte Wasser stammte aus einer Millipore-Anlage der Physikalischen Chemie I der Universität Dortmund. Die Röntgenreflektivitäten wurden am Labordiffraktometer D8 unter Verwendung ei-

nes ähnlichen Aufbaus durchgeführt, wie er bei der Untersuchung der Wasser-Propan oder Glycerin-Isobutan Grenzfläche benutzt wurde. Die Messungen wurden jedoch unter Raumtemperatur ohne Temperaturstabilisierung durchgeführt.

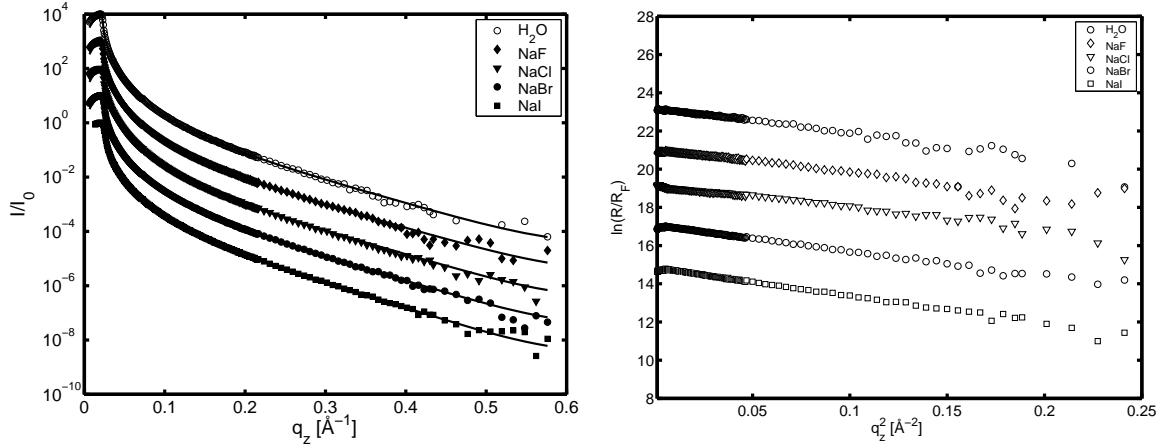


Abbildung 4.4: Links: Darstellung der gemessenen Reflektivitäten der wässrigen Salzlösungen mit den Salzen NaF, NaCl, NaBr und NaI. Rechts: Die durch die Fresnelreflektivität geteilten Reflektivitäten.

In Abbildung 4.4 sind die aufgenommenen Reflektivitäten als Funktion des Wellenvektorübertrages senkrecht zur Probenoberfläche dargestellt. Die longitudinal diffusen Messungen wurden von den Reflektivitäten abgezogen. Die Auswertung dieser Reflektivitätsmessungen führt zu dem Ergebnis, dass sich keine Schicht an der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche nachweisen lässt. Alle Reflektivitäten lassen sich durch ein Modell, bestehend aus nur einer rauen Grenzfläche, anpassen. Die Anpassung der Reflektivitäten ist ebenfalls in Abbildung 4.4 zu sehen. Die im Rahmen der Anpassung sich ergebenden Rauigkeiten sind in der Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2: Die durch die Anpassung der Reflektivitäten ermittelten Rauigkeiten σ_{exp} sowie die nach Gleichung 3.15 berechneten Rauigkeiten σ_{th} .

	NaF	NaCl	NaBr	NaI	H ₂ O
Rauigkeit $\sigma_{\text{exp}} \pm 0.1$ [Å]	3.45	3.40	3.63	3.76	3.55
Rauigkeit σ_{th} [Å]	3.06	2.85	2.89	2.92	3.06

Anhand dieser Tabelle lässt sich eine leichte Zunahme der Rauigkeiten bei den NaBr- und NaI Lösungen feststellen, während die Rauigkeiten der NaF- und NaCl

Lösungen leicht unter der des Wassers liegen. Diese Schwankungen liegen jedoch zum größten Teil innerhalb der Fehlerbalken. Ein Vergleich mit den nach Gleichung 3.15 berechneten Rauigkeiten zeigt wie bei der Untersuchung der Wasser-Propan Grenzfläche eine Erhöhung der Rauigkeit, die wiederum durch leichte Vibrationen des Diffraktometers erklärt werden kann. Da keinerlei Schichtbildung beobachtet werden konnte, wurden die im vorhergehenden Kapitel durchgeführten Abschätzungen bestätigt. In den nun folgenden Kapiteln wird somit von einer Flüssigkeits-Gas Grenzfläche ausgegangen, die keinerlei nachweisbare Schichtbildung zeigt.

4.3 Die diffuse Streuung an Oberflächen flüssiger Medien

4.3.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden Untersuchungen der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche mit der Methode der diffusen Röntgenstreuung dargestellt. Wie im Kapitel 2 beschrieben, liefert diese Streumethode Informationen über die laterale Struktur einer Oberfläche. Da bei einem Einfallswinkel des Röntgenstrahles auf eine Flüssigkeitsoberfläche oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflektion dieser tief in das Material eindringt, ist das resultierende Streusignal eine Summe aus einem Signal, das von oberflächennahen Regionen gestreut wird, und einem sehr starken Volumenstreusignal. Um dieses Ungleichgewicht zu vermeiden, wird bei einem oberflächensensitiven Streuexperiment ein Einfallswinkel gewählt, der unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflektion liegt. Dies führt zu einer Reduktion der Eindringtiefe auf ca. 5 nm und somit zu einer Dominanz des von der Oberfläche gestreuten Signals. Die nun folgenden Paragraphen sollen einen Überblick über die in dieser Streugeometrie durchgeführten Experimente an Wasser und wässrigen Salzlösungen geben. Dem voraus geht eine kurze Zusammenfassung der Messungen, die zur Bestimmung der Volumen-Strukturpeaks an der Strahllinie B19 an der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA durchgeführt wurden, da diese Daten zur Auswertung der an der Strahllinie ID10b der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) [esrfweb] durchgeführten Messungen benötigt werden.

4.3.2 Die Volumen-Strukturpeaks von wässrigen Salzlösungen und Wasser

Wie im zweiten Kapitel beschrieben wurde, verursachen Korrelationen in der Elektronendichteverteilung einer Flüssigkeit das Auftreten von Intensitätsmaxima in einem Streuexperiment. Je nach betrachteter Längenskala lassen sich Abstand und Form der die Flüssigkeit bildenden Moleküle oder Atome anhand dieser Intensitätsmaxima identifizieren. Ist die genaue Elektronendichteverteilung der Flüssigkeit bekannt, so lassen sich die Form- und Strukturfaktoren unter Zuhilfenahme der 1. Bornschen Näherung berechnen. Da die Elektronendichteverteilung jedoch bei den wässrigen Salzlösungen und beim Wasser nicht gegeben war, wurden die Volumen-Strukturpeaks an der Strahllinie B19 am DELTA gemessen.

Messplatz B19 und Probenumgebung

Die Messung der Volumen-Strukturpeaks verschiedener Salzlösungen sowie von Wasser wurden an der Strahllinie B19 am DELTA durchgeführt. Eine schematische Zeichnung der Strahllinie 9 ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Strahlungsquelle ist ein supraleitender asymmetrischer Wiggler, welcher eine kritische Photonenenergie von 8 keV besitzt. Der Doppelkristallmonochromator ist mit zwei Si(311) Kristallen bestückt und liefert monochromatische Röntgenstrahlung in einem Energiebereich zwischen 5 keV und 30 keV. Die Energieauflösung des Monochromators beträgt $\Delta E/E \approx 10^{-4}$. Um den Röntgenstrahl auf eine waagerechte Flüssigkeitsoberfläche zu beugen, wurde ein Siliziumspiegel konstruiert, der 2-3 m vor dem Experiment den Röntgenstrahl um bis zu einige Zehntel Grad in vertikaler Richtung ablenkt. Daher konnte die gleiche Streugeometrie wie an der Strahllinie ID10b verwendet werden, d.h. es wurden bei einem unter konstantem Winkel auf die Probenoberfläche einfallenden Röntgenstrahl Out-of-plane Messungen durchgeführt. Genauere Informationen über die Strahllinie B19 finden sich in [krywka2005, paulus2005]. Die für die Untersuchung der Volumen-Strukturpeaks genutzte Probenzelle besteht aus einer mit Kapton umkleideten Zelle, die einen Probenteller aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 200 mm beinhaltet. Diese Probenzelle ist auf dem Sechs-Kreis Diffraktometer der Strahllinie B19 montiert, welches sämtliche zur Untersuchung der Flüssigkeiten notwendigen Freiheitsgrade besitzt [krywka2005]. Als Detektor diente ein Natriumiodid Szintillationsdetektor, in 1 m Entfernung vom Drehzentrum des Diffraktometers. Vor dem Detektor befin-

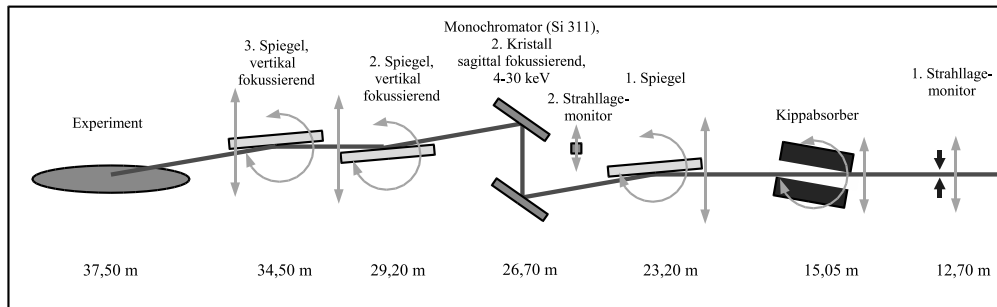


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Strahllinie B19.

den sich zwei Blendensysteme, von denen das der Probe zugewandte hauptsächlich zur Unterdrückung von Streustrahlung eingesetzt wird, während das detektorseitige Blendensystem (Detektorblende) die Auflösung des Diffraktometers bestimmt.

Durchführung der Messungen an der Strahllinie B19

Da die Messungen an der Strahllinie ID10b an 5 molaren Salzlösungen durchgeführt wurden, wurde für die Untersuchung der Volumen-Strukturpeaks dieselbe Konzentration gewählt. Die Energie der einfallenden Röntgenstrahlung betrug 15.2 keV bzw. 13.0 keV. Der Wechsel zur Energie von 13.0 keV wurde durchgeführt, da die Brom K Absorptionskante bei 13.5 keV liegt. Die durch die Absorption hervorgerufene Fluoreszenzstrahlung bewirkt ein zu hohes Untergrundsignal. Es wurden die gleichen Salze verwendet, die auch schon an der ESRF und am Labordiffraktometer D8 Verwendung fanden. Das benötigte Wasser stammte aus einer Millipore Anlage der Physikalischen Chemie I der Universität Dortmund. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur Unterdrückung der Streuung an der sich über der Probe befindlichen Gasatmosphäre wurde die Probenzelle mit Wasser gesättigtem Helium gespült. Der Einfallswinkel des Röntgenstrahles auf die Probenoberfläche betrug 0.2° , was etwa dem doppelten kritischen Winkel der Totalreflektion von Wasser bei einer Photonenenergie von 13 keV entspricht. Die vertikale Öffnung der Detektorblende betrug 8 mm, die horizontale Öffnung 1 mm. Genauere Informationen über den Versuchsaufbau und die Durchführung der Messungen finden sich in [krywkadipl].

Die Bearbeitung der an der Strahllinie B19 aufgenommenen Messergebnisse

Um die an der Strahllinie B19 gemessenen Volumen-Strukturpeaks zur Datenanalyse für die an der ESRF aufgenommenen Spektren zu verwenden, wurde die Intensität der gestreuten Strahlung als Funktion des Betrags des Wellenvektorübertrags berechnet und die durch den Versuchsaufbau nötigen geometrischen Korrekturen durchgeführt. Diese Korrekturen beinhalten das vom Out-of-plane Winkel abhängige effektive Streuvolumen, welches durch die horizontalen Öffnungen der Detektorblenden und die Projektion der vertikalen Strahlhöhe auf die Probenoberfläche bestimmt wird und einen Verlauf aufweist, der proportional zum Kosinus des Out-of-plane Winkels ϕ ist. Des Weiteren wurde die Polarisationsabhängigkeit der Strahlungsintensität mit in die Korrektur aufgenommen, da die an der Strahllinie B19 verwendete Strahlung linear in der Streuebene polarisiert ist. In Abbildung 4.6 sind die Spektren für die wässrigen Salz-

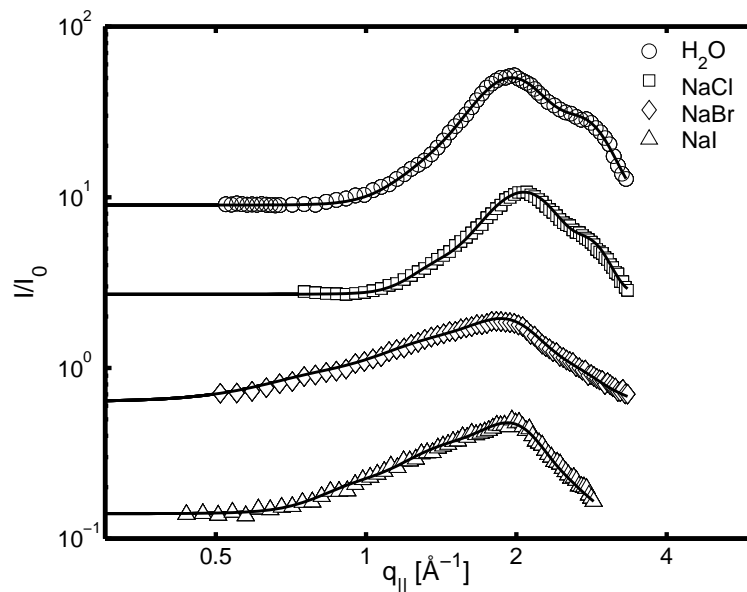


Abbildung 4.6: Die an der Strahllinie B19 gemessenen Volumen-Strukturpeaks von Wasser, wässriger NaCl, NaBr, NaI Lösung (5 molar).

lösungen und Wasser dargestellt. Die für Wasser charakteristische Doppelstruktur des Strukturpeaks ist deutlich zu erkennen. Diese lässt sich auf den mittleren Sauerstoff-Sauerstoff Abstand und den mittleren Abstand von Regionen niedriger Elektronendichte in der Flüssigkeit zurückführen [barker2000]. Bei den wässrigen Salzlösungen wird ein mit der Ionengröße zunehmender Streubeitrag im Wellenvektorbereich un-

terhalb des Wasserstrukturfaktors deutlich. Dieser lässt sich auf die mittleren Ion-Ion Abstände zurückführen. Eine genauere Analyse dieser Daten findet sich in [krywkadip] und soll an dieser Stelle nicht näher behandelt werden. Zur Einbindung dieser Daten in die Auswertung der an der ESRF aufgenommenen Spektren wurden die gemessenen Strukturfaktoren durch eine Summe von Gaußfunktionen beschrieben. Diese sind ebenfalls in Abbildung 4.6 als durchgezogene Linie dargestellt.

4.3.3 Die Experimente an der Strahllinie ID10b

In den nun folgenden Teilkapiteln sollen die Experimente beschrieben werden, die an der Strahllinie ID10b der ESRF durchgeführt worden sind. Der Darstellung des Messplatzes und der Durchführung der Experimente folgt die Datenanalyse unter Einbezug der im vorangegangenen Kapitel analysierten Volumen-Strukturpeaks.

Der Messplatz ID10b

Die diffuse Streuung an wässrigen Salzlösungen und Wasser wurde an der Strahllinie ID10b des Elektronenspeicherrings ESRF durchgeführt. Die an der ID10b genutzte Röntgenstrahlung wird durch drei Undulatoren [wille1992] erzeugt, die parallel genutzt werden können. Die Strahllinie ist mit einem Doppelkristallmonochromator ausgestattet, der wahlweise mit Diamant (111) oder Diamant (220) Kristallen bestückt ist. Der zugängliche Energiebereich der Röntgenstrahlung erstreckt sich von 7 keV bis 22 keV bei einer Energieauflösung von $\Delta E/E = 5.9 \cdot 10^{-5}$ (Diamant (111)) und $\Delta E/E = 2.3 \cdot 10^{-5}$. Der Photonenfluss am Ort der Probe beträgt $I_0 = 1 \cdot 10^{12}/\text{s}/\text{mm}^2$ bei einem Strom von 100 mA und einer Photonenenergie von 9 keV. Zur Unterdrückung höherer Harmonischer [wille1992] stehen zwei Spiegel zur Verfügung.

Das an der Strahllinie ID10b genutzte Diffraktometer ist für diffuse Streuung unter streifendem Einfall der Röntgenstrahlung auf die Probenoberfläche flüssiger Medien optimiert. Eine Abbildung des Diffraktometers ist zusammen mit einem Photo in Abbildung 4.7 zu sehen. Die Probenzelle ist auf einem Probentisch befestigt. Mit Hilfe der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade des Probentisches kann die Probe im Strahl justiert werden. Zur Bestimmung des Eingangsflusses I_0 dient ein Natriumiodid-Szintillationsdetektor, der die an der Luft elastisch gestreute Strahlung monitorisiert und somit ein zum Eingangsfluss proportionales Signal liefert.

Der Detektor, mit welchem die diffus gestreute Strahlung gemessen wird, ist an

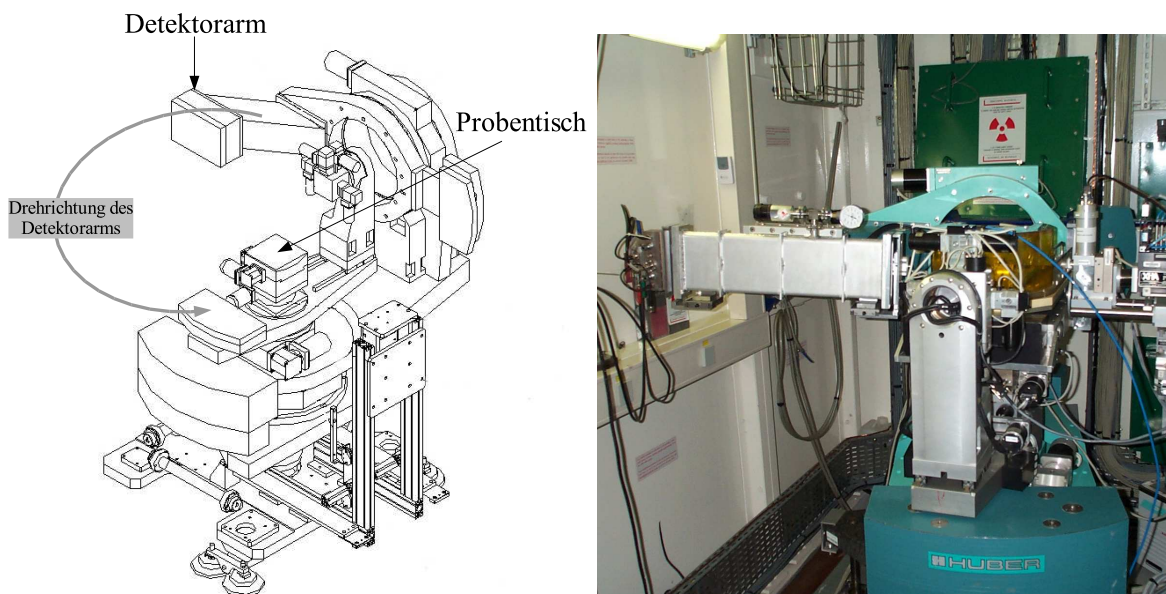


Abbildung 4.7: Das Diffraktometer der Strahllinie ID10b, nach [id10bweb].

einem Detektorarm befestigt, der sich sowohl in der vertikalen Ebene als auch in der horizontalen Ebene um die Probe bewegen lässt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein linearer, positionsempfindlicher Detektor (PSD) verwendet. Dieser Detektor hat eine nutzbare Höhe von 1500 mm. Diese Höhe wird durch einen Vielkanalanalysator in 1024 Kanäle unterteilt. Während der vertikale Winkel des Detektorarmes nur um wenige Grad zur vollen Ausnutzung der Detektorhöhe verfahren wird, wird der Detektorarm in der Horizontalen um mehrere zehn Grad verfahren, um große Wellenvektorüberträge parallel zur Probenoberfläche zu erreichen. Zwischen Probe und Detektor befinden sich zwei Blendensysteme, die durch ein evakuiertes Aluminiumprofil verbunden sind, um Streustrahlung zu unterdrücken.

Durchführung der Messungen an der Strahllinie ID10b

An der Strahllinie ID10b wurden die gleichen ebenfalls thermisch behandelten Salze wie bei den Untersuchungen am Labordiffraktometer D8 verwendet. Um die Ionen Abstände innerhalb der Salzlösungen zu beschränken, wurde eine 5 molare Salzlösung verwendet. Eine zu niedrige Konzentration hätte eine Verschiebung der Ion-Ion Strukturfaktoren zu kleineren Wellenvektorüberträgen mit sich gebracht, was die Auswertung des von Kapillarwellen dominierten Streubeitragtes erschwert hätte. Von der

Untersuchung einer 1 molaren NaF Lösung wurde aufgrund der niedrigen Konzentration abgesehen. Das zur Herstellung der Salzlösungen benötigte Wasser stammte aus einer Millipore Anlage der Strahllinie ID10. Nach dem Anrühren der Lösungen wurde die Flüssigkeit in eine ca. $10 \cdot 10 \text{ cm}^2$ große Teflonwanne gefüllt. Diese Teflonwanne wurde während der Messungen unter einer mit Wasser gesättigten Heliumatmosphäre gehalten. Der Einfallswinkel α_i , unter dem die Röntgenstrahlung auf die Probenoberfläche traf, betrug 0.093° . Da die nutzbare Länge der Probenoberfläche auf unter 10 cm eingeschränkt war, musste die Höhe des einfallenden Röntgenstrahles auf 0.067 mm beschränkt werden. Die Strahlbreite betrug 0.2 mm. Der Detektorspalt befand sich in einer Entfernung von 1145 mm zum Drehpunkt des Diffraktometers und hatte eine horizontale Öffnung von 0.5 mm.

Da die Messungen der diffus gestreuten Strahlung bis zu fünf Stunden pro Messung dauerten, wurde eine Messung in einzelne Messbereiche aufgeteilt, zwischen denen die Höhe der Oberfläche bezüglich der Strahlhöhe kontrolliert wurde. Bei einem Out-of-plane Winkel von 0.5° wurde bei jeder untersuchten Probe ein Messpunkt mit hoher Statistik aufgenommen, um die Verteilung der diffus gestreuten Strahlung als Funktion von q_z zu untersuchen. Nach jeder Messung der diffus gestreuten Strahlung wurde eine Messung des Strahlungsuntergrundes durchgeführt, bei der die Probe um einen Millimeter nach unten aus dem Strahl bewegt wurde. Alle Messungen wurden bei einer Photonenenergie von 8.35 keV ($\alpha_{\text{CH}_2\text{O}, 8.35\text{keV}} = 0.148^\circ$) durchgeführt.

4.3.4 Datenanalyse

Die Datenanalyse gliedert sich in drei Teile. Im ersten Schritt wurden die an der Strahllinie aufgenommenen Daten bearbeitet. Dies beinhaltet die Normierung der vom PSD aufgenommenen Daten durch den einfallenden Photonenfluss sowie den Abzug des Untergrundsignals. In Abbildung 4.8 ist anhand eines Beispiels vom Wasser ein so bearbeitetes Spektrum dargestellt. Man kann deutlich den Abfall der Intensität mit zunehmendem Streuwinkel ϕ erkennen. Des Weiteren kann das Auftreten der Yoneda Intensitäten am Beginn der Detektorscans beobachtet werden. Um auch bei großen Streuwinkeln ϕ eine ausreichend hohe Datenstatistik zu erlangen, wurde über alle nutzbaren Detektorkanäle integriert und die q_z -Abhängigkeit der Spektren anhand der PSD Spektren unter dem Streuwinkel $\phi = 0.5^\circ$ untersucht. Die über die Kanäle des Detektors integrierten Spektren für Wasser und die NaCl-, NaBr- und

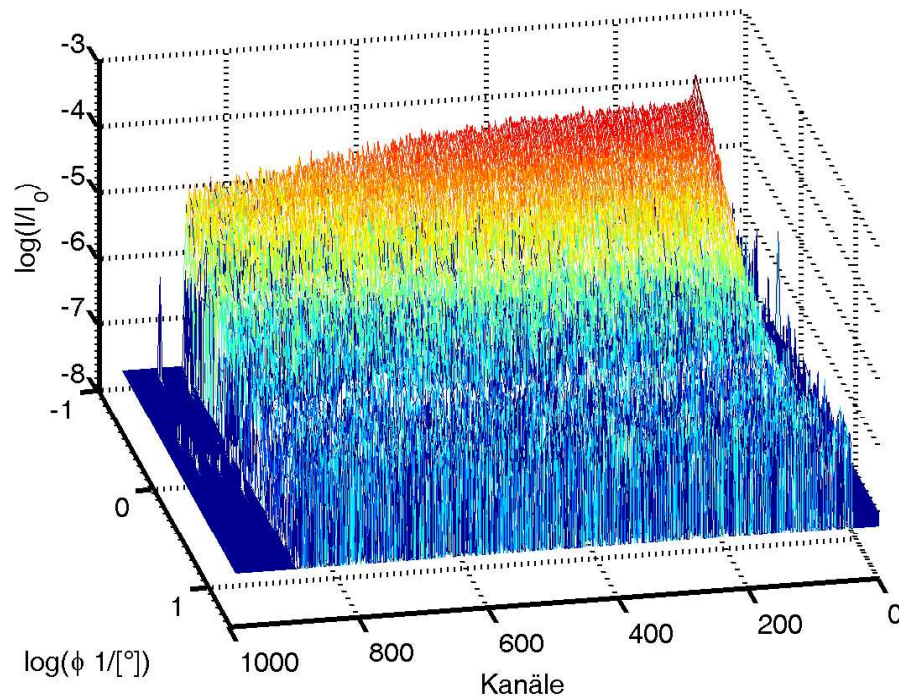


Abbildung 4.8: Streuspektrum einer Wasseroberfläche.

NaI Lösungen sind in Abbildung 4.9 als Funktion des Wellenvektorübertrages parallel zur Probenoberfläche $q_{||}$ zu sehen. Deutlich ist der Abfall der Intensität mit steigendem Wellenvektorübertrag zu erkennen. Des Weiteren erkennt man das Einsetzen der Strukturpeaks, welche mit zunehmender Aniongröße an Intensität gewinnen.

In einem zweiten Auswertungsschritt folgt die Modellierung der Streuspektren. Dazu wurde Gleichung 2.29 an die experimentellen Parameter angepasst, d. h. die Polarisationsabhängigkeit der Streuung sowie das effektive Streuvolumen wurden unter Beachtung der Geometrie des experimentellen Aufbaus berechnet. Der Grad der linearen Polarisation wurde auf 70% geschätzt. Darauf folgt die Berechnung der Streuintensität für jeden Kanal des PSD an jeden Out-of-plane Winkel ϕ . Die hierfür benötigten Parameter für die Oberflächenspannung γ_0 , isotherme Kompressibilität κ_T sowie die Dichte können der Tabelle 4.1 entnommen werden. Der Beitrag der am DELTA gemessenen Volumen-Strukturpeaks wurde für jeden einzelnen Detektorkanal berechnet und mit dem Volumenstreuterm multipliziert. Dabei wurde berücksichtigt, dass durch die Oberflächenstreugeometrie kaum Anteile in q_z zum Strukturpeak beitragen. Dies ist

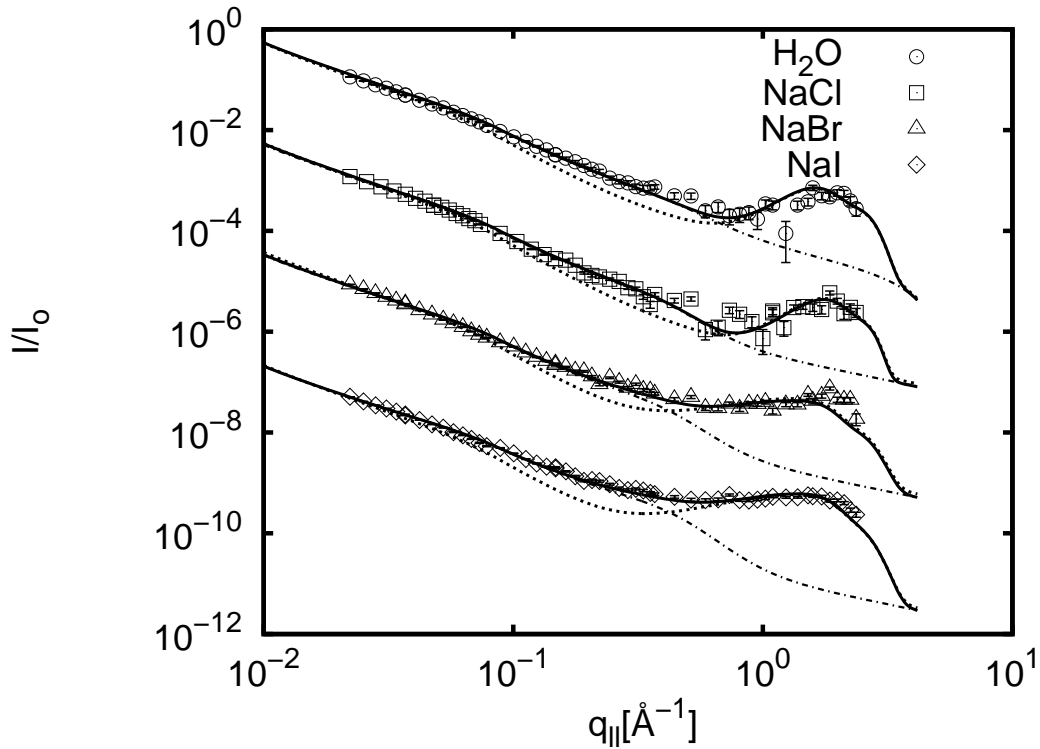


Abbildung 4.9: Die an der Strahllinie ID10b aufgenommenen diffusen Streuspektren von verschiedenen Salzlösungen und Wasser sowie deren Anpassungen als Funktion von $q_{||}$. Durchgezogen und strichpunktiert: $\gamma = \gamma(q_{||})$, punktiert $\gamma = \gamma_0$.

in der niedrigen Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in das Material begründet. Das Streusignal vertikaler Korrelationen wird hierdurch stark unterdrückt [vineyard1982]. Die Streuung an einer Oberfläche erzeugt somit keinen in $|\vec{q}|$ konstanten Intensitätsverlauf, sondern bewirkt eine Abschwächung des Strukturpeaks mit steigendem q_z -Anteil im Wellenvektorübertrag. Diese Gewichtung wurde jedoch nicht exakt nach [vineyard1982] berechnet, sondern durch eine lineare Gewichtung nach relativem $q_{||}$ -Anteil durchgeführt. Die so mit einer konstanten Oberflächenspannung berechneten Spektren sind in Abbildung 4.9 durch gepunktete Linien dargestellt. Die Intensität der Spektren wurde auf den ersten Messpunkt im experimentellen Spektrum normiert. Es sind deutlich die Abweichungen oberhalb von $q_{||} = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ zu erkennen. Die berechnete Intensität unterschreitet oberhalb dieses Wellenvektorübertrages deutlich die gemessene Intensität.

Diese Diskrepanz lässt sich verstehen, wenn in einem dritten Schritt die wellenvektorabhängige Oberflächenspannung nach Mecke (Gleichung 2.30) mit in die Be-

rechnung der Streuintensität einbezogen wird. Hierbei wurden erst nur die Volumen-Korrelationslänge ξ und der Molekülradius r_M zur Anpassung verwendet. Dies führte bei der Betrachtung der Detektorscans bei $q_{||} = 0.5^\circ$ bei einem Teil der Messungen zu keiner guten Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung. Daher wurde ebenfalls die makroskopische Oberflächenspannung γ_0 als Anpassungsparameter verwendet. Mit diesem Parameter wurden die Detektorscans angepasst, was eine Reskalierung der Oberflächenspannung nach Gleichung 2.30 bewirkt. Dieses Vorgehen ist möglich, da bei kleinen Streuwinkeln die Verwendung der makroskopischen Oberflächenspannung noch gerechtfertigt ist. Die Anpassungen sowie die gemessenen Detektorscans

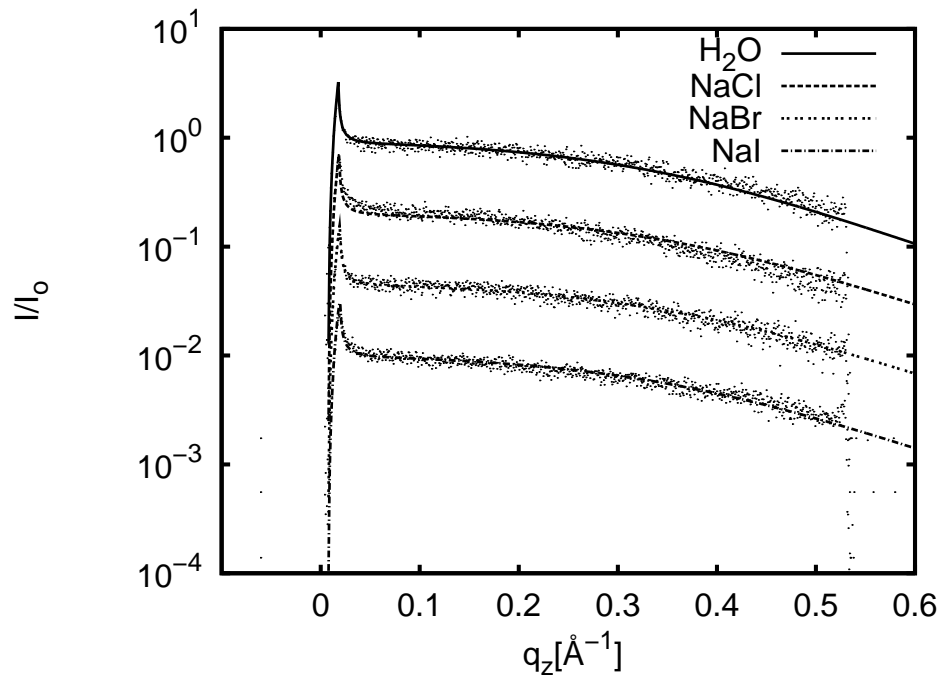


Abbildung 4.10: Die bei einem Out-of-plane Winkel $\phi = 0.5^\circ$ gemessenen Detektorscans und deren Anpassungen (Linien).

sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die angepassten Oberflächenspannungen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Man erkennt, dass für die wässrigen NaBr- und NaI Lösungen die Oberflächenspannung mit dem Literaturwert übereinstimmt (s. Tabelle 4.1), während die Oberflächenspannung des Wassers zu hoch und die Oberflächenspannung der wässrigen NaCl Lösung zu niedrig ist. Nach dieser Anpassung wurden die über q_z integrierten Spektren durch Variation der Volumen-Korrelationslänge und des Molekülradius in Gleichung 2.30 angepasst. Die sich daraus ergebenden Verläufe

der berechneten Streuintensität sind in Abbildung 4.9 unter Einbezug der gemessenen Volumen-Strukturpeaks als durchgezogene Linien und ohne Einbezug der Volumen-Strukturpeaks als strichpunktierte Linien dargestellt. Die gemessenen Spektren können demnach mit einer wellenvektorabhängigen Oberflächenspannung nach Mecke *et al.* angepasst werden. Die sich aus der Anpassung ergebenden Parameter sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die Molekülradien r_M scheinen für alle untersuchten Proben sehr groß, ein Trend, der auch in [mora2003] zu sehen ist. Die Volumen Korrelationslängen stimmen dagegen mit dem in [mora2003] genannten Literaturwert $\xi_{\text{litH}_2\text{O}} \approx 3 \text{ \AA}$ gut überein. Die großen Molekülradien und Abweichungen in der makroskopischen Oberflächenspannung können durch die Modellannahmen bei der Berechnung der wellenvektorabhängigen Oberflächenspannung verursacht werden. Das in der Berechnung verwendete Modell beschreibt eine Flüssigkeit, deren Moleküle rotationssymmetrische langreichweitige Wechselwirkungspotentiale besitzen, eine Annahme, die für Wasser nicht exakt ist. Der Verlauf der Oberflächenspannung als Funktion von q_{\parallel} ist in Ab-

Tabelle 4.3: Die durch die Anpassung der diffusen Streuung ermittelten Parameter r_M , γ_0 und ξ .

	NaCl	NaBr	NaI	H ₂ O
Molekülradius $r_M \pm 0.5 \text{ [\AA]}$	7.0	8.7	12	10
Volumen Korrelationslänge $\xi \pm 0.5 \text{ [\AA]}$	4.5	4.2	3.2	3.5
Oberflächenspannung $\gamma_{\text{exp}} \pm 0.002 \text{ [N/m]}$	0.075	0.078	0.076	0.085

bildung 4.11 für die verschiedenen Probensysteme dargestellt. Man erkennt einen für alle Proben ähnlichen Verlauf der Oberflächenspannung. Der Fehlerkanal der Verläufe ist am Beispiel des Wassers durch fein gepunktete Linien skizziert. Deutlich ist die starke Reduktion der Oberflächenspannung zwischen $q_{\parallel} \approx 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ und $q_{\parallel} \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ zu erkennen, welche zu einer Zunahme der diffusen Streuung bei großen Wellenvektorüberträgen führt.

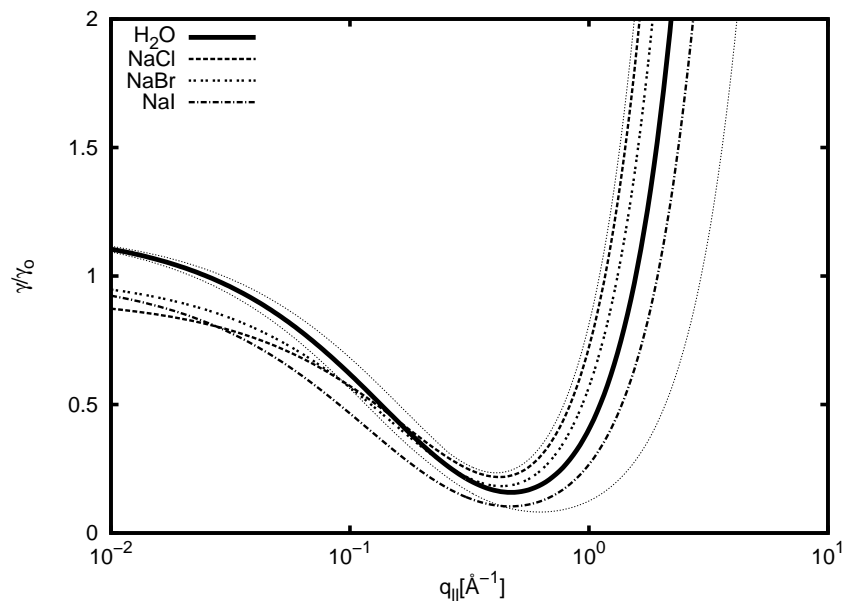


Abbildung 4.11: Die sich aus der Anpassung der Streuintensität ergebenden Oberflächenspannungen. Alle Verläufe sind auf die makroskopische Oberflächenspannung der jeweiligen Probe normiert. Für die Oberflächenspannung des Wassers ist feinstrichpunktiert der Fehlerkanal abgebildet.

4.4 Die Berechnung der diffusen Streuung mit einem Gittermodell

4.4.1 Einleitung

Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, werden bei der Berechnung der diffusen Streuung Näherungen durchgeführt. So werden laterale Bewegungen in der Flüssigkeitsoberfläche nicht betrachtet. Des Weiteren wird die Flüssigkeit als im Volumen isotropes Medium beschrieben, welches keinerlei Schwankungen in der Elektronendichte, hervorgerufen durch Wellenbewegungen oder durch die molekularen Bestandteile der Flüssigkeit, aufweist. Dieses Vorgehen ist bei der Betrachtung von kleinen Wellenvektorüberträgen parallel zur Probenoberfläche wie z.B. bei In-plane Messungen gerechtfertigt. Bei diesen Messungen wird die innere Struktur der Flüssigkeit nicht aufgelöst. Zudem reicht die alleinige Betrachtung der vertikalen Bewegung der Flüssigkeitsoberfläche durch die bei diesen Experimenten erfüllte Bedingung $q_z > q_{||}$ vollkommen aus. Für große laterale Wellenvektorüberträge, wie sie bei Out-of-plane Messungen auftreten, sind diese Vereinfachungen nicht mehr gültig.

Daher soll nun ein alternativer Ansatz zur Berechnung der diffusen Streuung an einer Flüssigkeitsoberfläche vorgestellt werden. Dieser Ansatz berücksichtigt die Bewegung der Volumenflüssigkeit, die durch die Ausbreitung der Kapillarwelle an der Oberfläche verursacht wird und bis zu einer Tiefe von einer halben Wellenlänge stattfindet. Des Weiteren werden auch laterale Bewegungen der Flüssigkeit berücksichtigt.

4.4.2 Das Gittermodell

Im folgenden Abschnitt soll das Streuvolumen durch ein Gittermodell genähert werden, wie es in der Abbildung 4.12 dargestellt ist.

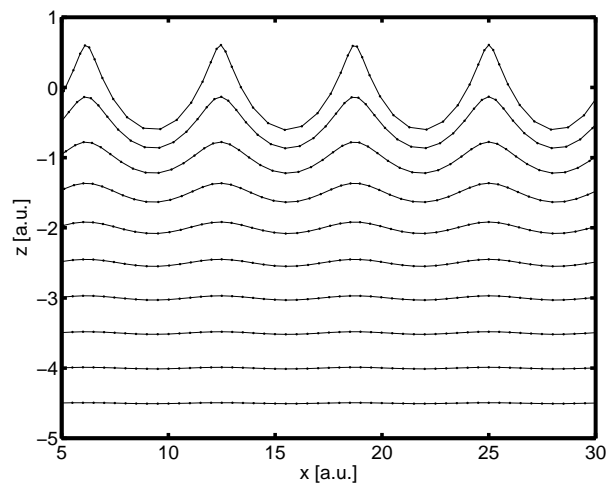


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung des Gittermodells. Die an der Streuung beteiligten Ladungen sind in einem Gitter angeordnet und führen um ihre Gleichgewichtsposition kreisförmige Bewegungen aus.

Die Positionen der an der Streuung beteiligten Ladungen seien durch den Ortsvektor $\vec{r}_n = \vec{R}_n + \vec{u}_n$ gegeben, d.h. die Bewegung der Streuer um die Gleichgewichtsposition \vec{R}_n wird durch \vec{u}_n beschrieben. Die Gleichgewichtsposition kann durch zwei orthogonale Vektoren $\vec{a}_{||}$ und \vec{a}_z beschrieben werden, von denen einer parallel zur Oberfläche liegt und der andere senkrecht zu ihr.

$$\vec{R}_n = n_{||}\vec{a}_{n_{||}} + n_z\vec{a}_{n_z} \quad (4.1)$$

Dieses Modell orientiert sich an einer Arbeit von Dutta und Sinha [dutta1981]. Der Ausgangspunkt der Berechnung der diffusen Streuung ist Gleichung 2.16. Der von der

Probengeometrie und dem Wellenvektorübertrag abhängige Anteil zur Streuung ist gegeben durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto S(\vec{q}) = \langle \sum_{n,m} e^{i\vec{q}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)} \rangle. \quad (4.2)$$

Unter Verwendung von Gleichung 4.1 lässt sich diese Gleichung zu

$$\begin{aligned} S(\vec{q}) &= \sum_{n_{||}, m_{||} = -\infty}^{\infty} \sum_{n_z, m_z}^{\Lambda} e^{iq_{||}a_{||}(n_{||} - m_{||}) + iq_z a_z (n_z - m_z)} \langle e^{i\vec{q}(\vec{u}_n - \vec{u}_m)} \rangle \\ &= \sum_{n_{||}, m_{||} = -\infty}^{\infty} \sum_{n_z, m_z}^{\Lambda} e^{iq_{||}a_{||}(n_{||} - m_{||}) + iq_z a_z (n_z - m_z)} \cdot \langle e^{iq_{||}(u_{||}(n_{||}, n_z) - u_{||}(m_{||}, m_z)) + iq_z (u_z(n_{||}, n_z) - u_z(m_{||}, m_z))} \rangle \end{aligned}$$

umformen. Die Summation erfolgt in vertikaler Richtung bis in die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung Λ . Unter Zuhilfenahme des Baker-Hausdorff Theorems kann das statistische Mittel der Exponentialfunktion nach der Rechenregel

$$\langle e^{a+b} \rangle = e^{\frac{1}{2}(\langle a^2 \rangle + \langle b^2 \rangle + 2\langle ab \rangle)} \quad (4.3)$$

umgeformt werden. Für die einzelnen Summanden im Exponenten der rechten Seite von Gleichung 4.3 ergibt sich:

$$\begin{aligned} &\langle (iq_{||}[u_{||}(n_{||}, n_z) - u_{||}(m_{||}, m_z)])^2 \rangle \\ &= q_{||}^2 (-\langle u_{||}(n_{||}, n_z)^2 \rangle - \langle u_{||}(m_{||}, m_z)^2 \rangle + 2\langle u_{||}(n_{||}, n_z)u_{||}(m_{||}, m_z) \rangle), \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} &\langle (iq_z[u_z(n_{||}, n_z) - u_z(m_{||}, m_z)])^2 \rangle \\ &= q_z^2 (-\langle u_z(n_{||}, n_z)^2 \rangle - \langle u_z(m_{||}, m_z)^2 \rangle + 2\langle u_z(n_{||}, n_z)u_z(m_{||}, m_z) \rangle) \end{aligned} \quad (4.5)$$

und

$$\begin{aligned} &\langle -q_{||}q_z [u_{||}(n_{||}, n_z) - u_{||}(m_{||}, m_z)][u_z(n_{||}, n_z) - u_z(m_{||}, m_z)] \rangle \\ &= -q_{||}q_z [\langle u_{||}(n_{||}, n_z)u_z(n_{||}, n_z) \rangle - \langle u_{||}(n_{||}, n_z)u_z(m_{||}, m_z) \rangle - \\ &\quad \langle u_{||}(m_{||}, m_z)u_z(n_{||}, n_z) \rangle + \langle u_{||}(m_{||}, m_z)u_z(m_{||}, m_z) \rangle]. \end{aligned} \quad (4.6)$$

In Anhang B wird gezeigt, dass Gleichung 4.6 identisch 0 ist, wenn man eine Wellenbewegung voraussetzt, bei der die Flüssigkeitsteilchen Kreisbewegungen um ihren

Schwerpunkt ausführen. $S(\vec{q})$ bekommt somit die Form

$$\begin{aligned}
S(\vec{q}) &= \sum_{n_{||}, m_{||}=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z, m_z=0}^{\Lambda} e^{iq_{||}a_{||}(n_{||}-m_{||})+iq_z a_z(n_z-m_z)} \\
&\times e^{q_z^2(-\langle u_z(n_{||}, n_z)^2 \rangle - \langle u_z(m_{||}, m_z)^2 \rangle + 2\langle u_z(n_{||}, n_z)u_z(m_{||}, m_z) \rangle)} \\
&\times e^{q_{||}^2(-\langle u_{||}(n_{||}, n_z)^2 \rangle - \langle u_{||}(m_{||}, m_z)^2 \rangle + 2\langle u_{||}(n_{||}, n_z)u_{||}(m_{||}, m_z) \rangle)}. \tag{4.7}
\end{aligned}$$

Da sowohl die Flüssigkeitsoberfläche als auch die sich unter der Oberfläche befindlichen Gitterebenen als lateral isotrop betrachtet werden können, kann eine Summation über $m_{||}$ direkt ausgeführt werden und es folgt

$$\begin{aligned}
S(\vec{q}) &= 2N \sum_{n_{||}=-N}^N \sum_{n_z, m_z=0}^{\Lambda} e^{iq_{||}a_{||}(n_{||})+iq_z a_z(n_z-m_z)} \\
&\times e^{q_z^2(-\langle u_z(0, n_z)^2 \rangle - \langle u_z(0, m_z)^2 \rangle + 2\langle u_z(n_{||}, n_z)u_z(0, m_z) \rangle)} \\
&\times e^{q_{||}^2(-\langle u_{||}(0, n_z)^2 \rangle - \langle u_{||}(0, m_z)^2 \rangle + 2\langle u_{||}(n_{||}, n_z)u_{||}(0, m_z) \rangle)}. \tag{4.8}
\end{aligned}$$

Dabei wurde über ein hinreichend großes Element des Gitters mit N lateral verteilten Gitterpunkten summiert. Nach Anhang B sind die lateralen und vertikalen Korrelationsfunktionen $\langle u_{||}(0, n_z)u_{||}(n_{||}, m_z) \rangle$ und $\langle u_z(0, n_z)u_z(n_{||}, m_z) \rangle$ gegeben durch:

$$\langle u_{||}(0, n_z)u_{||}(n_{||}, m_z) \rangle = \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} dq \frac{J_0(qa_{||}n_{||})}{q} e^{-qa_z(n_z+m_z)} \tag{4.9}$$

und

$$\langle u_z(0, n_z)u_z(n_{||}, m_z) \rangle = \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} dq \frac{J_0(qa_{||}n_{||})}{q} e^{-qa_z(n_z+m_z)}. \tag{4.10}$$

Des Weiteren ergibt sich eine vertikale, nun von der Materialtiefe abhängige mittlere quadratische Auslenkung der Flüssigkeitsteilchen jeder lateralen Gitterebene

$$\langle u_z(0, n_z)u_z(0, n_z) \rangle = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} dq \frac{e^{-2qa_z n_z}}{q}. \tag{4.11}$$

Zur exakten Berechnung von $S(q)$ müssten nun das Integral über den zugänglichen

Wellenvektorbereich und zwei Integrale über das Probenvolumen gelöst werden. Die Lösung dieser Integrale erwies sich als nicht trivial. Allerdings kann durch eine Einschränkung des Modells auf Flüssigkeiten mit hoher Oberflächenspannung, wie sie z.B. bei flüssigen Metallen vorkommt, die Rechnung fortgesetzt werden. Eine große Oberflächenspannung führt zu kleinen Amplituden der Oberflächenfluktuationen. Somit können zwei der drei Exponentialfunktionen in Gleichung 4.8 in eine Taylorreihe entwickelt werden. $S(q)$ hat nun die Form

$$S(q) = 2N \sum_{n_{\parallel}=-N}^N \sum_{n_z, m_z=0}^{\Lambda} e^{iq_{\parallel}a_{\parallel}(n_{\parallel})+iq_z a_z(n_z-m_z)} \times$$

$$[2 \langle u_{\parallel}(n_{\parallel}, n_z)u_{\parallel}(0, m_z) \rangle + 2 \langle u_z(n_{\parallel}, n_z)u_z(0, m_z) \rangle + A(n_z, m_z)], \quad (4.12)$$

mit

$$A(n_z, m_z) = 1 + q_{\parallel}^2(- \langle u_{\parallel}(0, n_z)^2 \rangle - \langle u_{\parallel}(0, m_z)^2 \rangle) +$$

$$q_z^2(- \langle u_z(0, n_z)^2 \rangle - \langle u_z(0, m_z)^2 \rangle). \quad (4.13)$$

Da $A(n_z, m_z)$ von n_{\parallel} unabhängig ist, kann $S(q)$ in

$$S(q) = 2N \sum_{n_z, m_z=0}^{\Lambda} e^{iq_z a_z(n_z-m_z)} \delta(q_{\parallel}) A(n_z, m_z) +$$

$$\sum_{n_{\parallel}=-N}^N \sum_{n_z, m_z=0}^{\Lambda} e^{iq_{\parallel}a_{\parallel}(n_{\parallel})+iq_z a_z(n_z-m_z)} [2 \langle u_{\parallel}(n_{\parallel}, n_z)u_{\parallel}(0, m_z) \rangle + 2 \langle u_z(n_{\parallel}, n_z)u_z(0, m_z) \rangle]$$

(4.14)

umgeformt werden. Durch die Einführung der Delta Distribution $\delta(q_{\parallel})$ kann somit $S(q)$ in einen spekulären und in einen diffusen Teil

$$S(q)_{\text{diff}} = \sum_{n_{\parallel}=-N}^N \sum_{n_z, m_z=0}^{\Lambda} e^{iq_{\parallel}a_{\parallel}(n_{\parallel})+iq_z a_z(n_z-m_z)}$$

$$\cdot [2 \langle u_{\parallel}(n_{\parallel}, n_z)u_{\parallel}(0, m_z) \rangle + 2 \langle u_z(n_{\parallel}, n_z)u_z(0, m_z) \rangle] \quad (4.15)$$

aufgespalten werden. Gleichung 4.15 wird durch Einsetzen der Korrelationsfunktionen

zu

$$S(q) = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \frac{1}{q_{\parallel}^2} (q_{\parallel}^2 + q_z^2) \sum_{n_z, m_z=0}^{\Lambda} e^{iq_z a_z (n_z - m_z)} e^{-q_{\parallel} a_z (n_z + m_z)} \quad (4.16)$$

umgeformt. Mit der inversen Eindringtiefe L der Röntgenstrahlung in das Probenmaterial kann die Doppelsumme in ein Integral umgeformt werden:

$$\sum_{n_z, m_z=0}^{\Lambda} e^{iq_z a_z (n_z - m_z)} e^{-q_{\parallel} a_z (n_z + m_z)} \propto \left| \int dz e^{iq_z z} e^{-iz(q_{\parallel} + L)} \right|^2 = \frac{1}{(q_{\parallel} + L)^2 + q_z^2}. \quad (4.17)$$

Somit hat $S(q)_{\text{diff}}$ die Form

$$S(q)_{\text{diff}} = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \frac{1}{q_{\parallel}^2} \frac{(q_{\parallel}^2 + q_z^2)}{(q_{\parallel} + L)^2 + q_z^2}. \quad (4.18)$$

Für $1/L \approx 100 \text{ \AA}$ und $q_{\parallel} > 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ ist

$$S(q) \propto \frac{1}{\gamma q_{\parallel}^2}. \quad (4.19)$$

Für große Oberflächenspannungen wird demnach das Ergebnis zur Beschreibung der diffusen Streuung aus Kapitel 2 reproduziert. Für die Streuung an wässrigen Lösungen ist diese Näherung jedoch nicht gültig, da die niedrige Oberflächenspannung zu starken Oberflächenfluktuationen führt. Streuexperimente an Oberflächen von flüssigen Metallen, die eine sehr hohe Oberflächenspannung besitzen, wie sie beispielsweise von Li *et. al* [li2004, li2005] durchgeführt worden sind, sollten jedoch durch das hier hergeleitete Ergebnis reproduziert werden.

Im nun folgenden Abschnitt soll genauer auf Formel 4.11 eingegangen werden. Eine numerische Integration von Gleichung 4.11 über q_{\parallel} liefert einen Verlauf der mittleren quadratischen Auslenkung der Gitterteilchen $L(z)$ als Funktion der Materialtiefe z , wie er in Abbildung 4.13 (links) am Beispiel einer Wasseroberfläche dargestellt ist. Man erkennt deutlich die mit der Materialtiefe zunehmende Dämpfung der Flüssigkeitsbewegung. Diese Bewegung findet jedoch bis zu einer Tiefe von ca. 10^7 \AA statt. Bei der Betrachtung von Streuexperimenten, die unter streifendem Einfall durchgeführt werden, muss jedoch die endliche Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in das Material beachtet werden. Diese liegt bei kleinen Wellenvektorüberträgen unterhalb jener Tiefe, bei der die Kapillarwellenbewegung abgeklungen ist. Bei der Berechnung

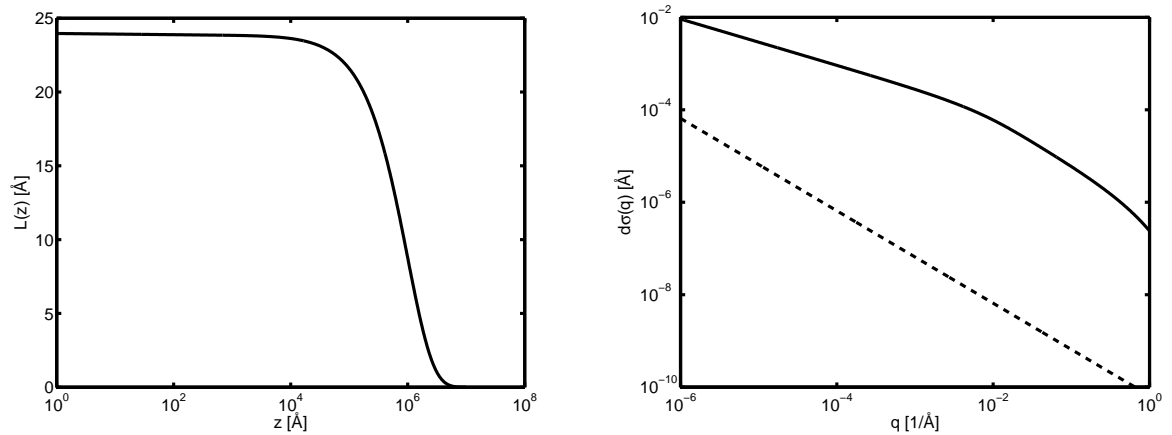


Abbildung 4.13: Links: Darstellung der über $q_{||}$ integrierten Höhenfluktuationen der Gitterebenen als Funktion der Tiefe z . Rechts: Darstellung der wellenvektorabhängigen Beiträge zur Oberflächenrauigkeit (gestrichelt: nach Gleichung 3.14; durchgezogen: inkohärente Summation).

einer effektiven, inkohärent summierten Rauigkeit der Oberfläche, d.h. bei der Integration über die Flüssigkeitstiefe, wird daher die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung als obere Integrationsgrenze gewählt, auch wenn sich die Kapillarwellenbewegung in noch tiefere Regionen fortsetzt. Der Beitrag zur inkohärent summierten Rauigkeit als Funktion des Wellenvektorübertrages ist ebenfalls in Abbildung 4.13 (rechts, durchgezogene Linie) dargestellt. Zum Vergleich wurde der Beitrag zur Rauigkeit nach Gleichung 3.14 berechnet und ebenfalls in Abbildung 4.13 (gestrichelte Linie) dargestellt. Man erkennt einen flacheren Verlauf der inkohärent summierten Rauigkeit nach dem Gittermodell, was ein Indiz für eine Erhöhung der diffusen Streuung im Vergleich zur Rechnung nach Formel 3.14 sein kann. Es sei jedoch angemerkt, dass es sich bei der Berechnung nach Formel 4.11 um eine inkohärente Summation handelt, die keinen direkten Rückschluss auf die in einem Streuexperiment gemessene Rauigkeit zulässt.

4.5 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieses Kapitels wurden die Elektronendichteprofile wässriger Natriumhalogenid Lösungen untersucht. Die Motivation für diese Untersuchung waren Molekular Dynamik Simulationen, die eine Schichtbildung an der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche voraussagen.

Es konnte gezeigt werden, dass diese Schichtbildung durch die Kapillarwellenrauigkeit vertikal stark geglättet wird. Ein Nachweis mittels Röntgenreflektivitätsmessung scheint daher schwer möglich, was durch Reflektivitätsmessungen am Labordiffraktometer D8 bestätigt werden konnte. Alle aufgenommenen Reflektivitäten konnten durch ein Dispersionsprofil mit nur einer Flüssigkeits-Gas Grenzfläche ohne zusätzliche Schicht beschrieben werden. Falls eine Ionen An- oder Abreicherung an der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche auftritt, so liegt diese unterhalb der Nachweisgrenze, die durch das in dieser Arbeit verwendete Diffraktometer gegeben wird.

Somit konnte bei der Auswertung der diffusen Streuung an den Flüssigkeits-Gas Grenzflächen der Salzlösungen von Grenzflächen ausgegangen werden, welche keine nachweisbare Schichtbildung aufweisen.

Die an der Strahllinie ID10b durchgeführten Messungen der diffusen Streuung an den Flüssigkeitsoberflächen wässriger Natriumhalogenid Lösungen und Wasser konnten durch Beachtung der wellenvektorabhängigen Oberflächenspannung nach Mecke *et al.* beschrieben werden. Die sich aus der Anpassung ergebenden Molekülradien sind einheitlich größer als die in der Literatur auffindbaren Werte, was mit dem von Mecke *et al.* verwendeten Modell einer Van der Waals Flüssigkeit zusammenhängen könnte.

Zur exakteren Beschreibung der diffusen Streuung wurde die laterale Komponente der durch die Moleküle durchgeführten Kreisbewegung genauso wie die vertikale Dämpfung dieser Bewegung mit in die Berechnung des differentiellen Streuquerschnittes aufgenommen. Diese Berechnung wurde für flüssige Medien mit hoher Oberflächenspannung durchgeführt und zeigt eine $1/q_{\parallel}^2$ Abhängigkeit der diffus gestreuten Strahlung vom Wellenvektorübertrag parallel zur Probenoberfläche. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass das verwendete Gittermodell, auch wenn es ein stark vereinfachtes Modell einer Flüssigkeit darstellt, der richtige Ansatz zur Lösung des Streuproblems ist.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Themengebiete mit den Methoden der elastischen oberflächensensitiven Röntgenstreuung untersucht. Im ersten Teil der Arbeit wurden die Flüssigkeits-Gas Grenzflächen Wasser-Propan und Glyzerin-Isobutan bezüglich der Strukturbildung an diesen Grenzflächen untersucht. Das System Wasser-Propan diente zur Untersuchung der Gashydratbildung an der Wasser-Gas Grenzfläche. Untersuchungen an dieser Grenzfläche unter Bedingungen, unter denen die Bildung von Gashydrat erwartet wird, konnten keinerlei Hinweise auf die Formation von Propanhydrat oder Propanhydratfragmenten liefern, wie sie nach der Cluster Nucleation Hypothese und dem Modell nach Kvamme *et al.* vorausgesagt werden.

Es wurde jedoch die Adsorption von molekular dünnen Propanfilmen auf der Wasseroberfläche beobachtet. Die theoretischen Modelle zur Gashydrat Bildung an der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche konnten somit nicht bestätigt werden. Um diese Systeme bezüglich der Gashydrat Formation weiter zu untersuchen, wurde schon während dieser Arbeit eine neue Druckzelle entwickelt, die die Untersuchung von Gas-Wasser Grenzflächen unter Drücken bis zu 60 bar ermöglicht. Als neues Probensystem wurde das System Wasser CO₂ gewählt, da CO₂ eine höhere Löslichkeit im Wasser besitzt und somit ein größeres Gasangebot in der flüssigen Phase besteht. Des Weiteren soll die Suche nach Hinweisen für die Bildung von Gashydrat auf die Grenzfläche Silizium-CO₂- gesättigtes Wasser ausgeweitet werden. An diesem System soll die Rolle der Siliziumoberfläche als Substrat zur Keimbildung von Gashydrat untersucht werden.

Das Adsorptionsverhalten von Gasen auf Flüssigkeitsoberflächen wurde durch weitere Experimente an der Glyzerin-Isobutan Grenzfläche untersucht. Der Schwerpunkt

der Untersuchung lag dabei auf der Analyse der Oberflächenstruktur der adsorbierten Filme als Funktion der Filmdicke. Eine Zunahme der Filmrauigkeit mit steigender Filmdicke wurde beobachtet. Dieses Verhalten konnte durch die Anwendung eines erweiterten Modells für die Kapillarwellenrauigkeit dünner Filme theoretisch beschrieben werden. Diese Methode beinhaltet neben der Berechnung der Rauigkeit die Bestimmung der Kopplung zwischen dem flüssigen Substrat und dem Film.

Die Untersuchung der Flüssigkeits-Gas Grenzflächen stellt somit eine neue lokale Methode zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen dar, welche im Vergleich zu anderen Methoden zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen genaue Informationen über die Struktur des adsorbierten Films liefert. Die Untersuchung der Systeme zeigt im Vergleich zu Rechnungen eine sehr hohe Kopplung zwischen Substrat und Film. Dieses Verhalten könnte auf die Unzulässigkeit der bestehenden Theorien zur Berechnung von Hamakerkonstanten hinweisen. Diese schließen Stoffparameter wie den Brechungsindex oder die relative Permeabilität in die Rechnung ein, die durch Messungen an makroskopischen Phasen gewonnen werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Systeme zeigen das typische Verhalten einer hydrophoben Wechselwirkung zwischen Substrat und Film. So können das Film- und Substratmaterial als nicht miteinander mischbar angenommen werden. Weiterhin konnte durch den großen Unterschied zwischen der Oberflächenspannung des Substrates und des Films der Einfluss des Films auf das Substrat vernachlässigt werden. In zukünftigen Arbeiten sollen diese Einschränkungen durch die Wahl anderer Systeme, die teilweise miteinander mischbar sind bzw. eine ähnliche Oberflächenspannung besitzen, aufgehoben werden. Erste Messungen an einem System Polypropylenglycol-Isobutan wurden schon durchgeführt und zeigen ein vollkommen anderes Verhalten. Bei diesen sehr gut miteinander mischbaren Komponenten scheint es auch bei Drücken, die nahe am Kondensationsdruck des Isobutans liegen, zu keinerlei Schichtbildung zu kommen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Oberflächen von wässriger Salzlösungen und Wasser untersucht. In einer kurzen Darstellung wurde demonstriert, dass die durch Molekular Dynamik Simulationen vorausgesagte Anreicherung von Ionen an der Flüssigkeits-Gas Grenzfläche für die Methode der Röntgenreflektivitätsmessung am Diffraktometer D8 außerhalb der gegebenen Nachweisgrenzen liegt. Dieses Ergebnis konnte durch Röntgenreflektivitätsmessungen bestätigt werden. Um den Nachweis dieser Anreicherung zu führen, sollte auf elementselektive Methoden wie spektroskopische Methoden [ghosal2005] oder anormale Röntgenstreuung zurückgegriffen werden.

Die laterale Struktur dieser Flüssigkeits-Gas Grenzflächen wurde mit der Methode der diffusen Röntgenstreuung untersucht. Zur Analyse dieser Daten wurden Messungen der Volumen-Strukturpeaks durchgeführt. Die Auswertung der diffusen Streuung führte unter der Verwendung des Modells einer wellenvektorabhängigen Oberflächenspannung nach Mecke *et al.* zu einer sehr guten Übereinstimmung mit der Theorie. Es wurde jedoch auch die Frage nach der Gültigkeit der für diese Auswertung genutzten Theorie diskutiert. So spielt bei großen lateralen Wellenvektorüberträgen die laterale Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle eine mögliche Rolle. Ebenfalls wurde die wellenlängenabhängige Dämpfung der Kreisbewegung, die die Flüssigkeitsmoleküle durchführen, mit in die Berechnung der Streuung eingeschlossen. Diese Rechnung konnte nur für Flüssigkeiten mit hoher Oberflächenspannung analytisch durchgeführt werden und reproduzierte das klassische Ergebnis, was ein deutlicher Hinweis für das richtige Vorgehen zur Lösung des Streuproblems ist. Die Frage, inwieweit das Streusignal sehr rauer Oberflächen von Dichtefluktuationen innerhalb der Flüssigkeit beeinflusst wird, ist somit immer noch offen.

Anhang A

Numerische Methoden

Zur Auswertung von Reflektivitäten werden häufig numerische Methoden wie der Parratt Algorithmus [parratt1954] genutzt, welcher auch die Grundlage der Datenauswertung mit dem Effektiven Dichte Modell darstellt. Der Ausgangspunkt zur Herleitung des Parrat Algorithmus sind die Fresnel'schen Formeln.

$$r = \frac{k_{i,z} - k_{t,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}}, \quad (\text{A.1})$$

$$t = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}}, \quad (\text{A.2})$$

mit $k_{i,z} = k \sin(\alpha_i)$ und $k_{t,z} = nk \sin(\alpha_t) = k\sqrt{n^2 - \cos(\alpha_i)^2}$. Besteht ein System aus N Schichten mit unterschiedlichem Brechungsindex, so können diese Formeln iterativ angewendet werden und es ergeben sich für die $j+1$ -te Grenzschicht die Rekursionsformeln für die Amplituden der reflektierten Intensität R_{j+1} und die Amplituden der transmittierten Intensität T_{j+1} [tolan1999]:

$$R_{j+1} = \frac{1}{t_{j+1,j}} (T_j r_{j+1,j} e^{-i(k_{z,j+1} + k_{z,j+1})z_j} + R_j e^{-i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j}), \quad (\text{A.3})$$

$$T_{j+1} = \frac{1}{t_{j+1,j}} (T_j e^{i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j} + R_j r_{j+1,j} e^{i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j}), \quad (\text{A.4})$$

mit der Startbedingung $T_1 = 0$ für die Oberfläche des Schichtsystems sowie $R_{N+1} = 0$ für das Substrat. Mit diesen zwei Rekursionsformeln ist es möglich, beginnend von der Substratoberfläche die Reflektivität eines Schichtsystems zu berechnen.

Liegt ein Schichtsystem vor, in dem die einzelnen Schichtgrenzen eine von Null verschiedene Rauigkeit besitzen, so gibt es mehrere Möglichkeiten, diese mit in die Berechnung der Reflektivität einfließen zu lassen. Die einfachste Methode ist durch eine Zerlegung gegeben, die das Elektronendichteprofil in viele sehr dünne, jedoch glatte Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes n zerlegt. Mit dieser Methode ist ebenfalls die Behandlung von Systemen möglich, deren Elektronendichteprofil nicht in analytischer Form vorliegt oder einen sehr komplexen Verlauf hat. Aufgrund der vielen Teilschichten ist dieses Verfahren jedoch sehr rechenintensiv. Es wird bei der Diskussion des Effektiven Dichtemodells wieder aufgegriffen.

Eine weitere Methode besteht in der Darstellung des kontinuierlichen Übergangs zwischen zwei Schichten durch Errorfunktionen oder hyperbolische Funktionen. Dieses Vorgehen sei hier am Beispiel eines Elektronendichteverlaufs demonstriert, dessen Brechungsindex durch eine Errorfunktion gegeben ist:

$$n_j = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} - \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{z - z_j}{\sqrt{2}\sigma_j} \right). \quad (\text{A.5})$$

Durch eine Zerlegung der rauen Grenzfläche in eine Verteilung von Teilflächen, die eine konstante Elektronendichte besitzen, deren Höhenverteilung jedoch durch eine Höhenverteilungsfunktion $P(z)$ gegeben ist, kann die Rauigkeit durch

$$\sigma^2 = \int (z - \mu)^2 P(z) dz, \quad (\text{A.6})$$

mit

$$\mu = \int z P(z) dz \quad (\text{A.7})$$

beschrieben werden. Für das angegebene Elektronendichteprofil ist $P_j(z)$ beispielsweise durch

$$P_j(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_j^2}} \quad (\text{A.8})$$

gegeben. Mit der Definition

$$f_j(k) = e^{ik\mu_j} \int e^{-ikz} P_j(z) dz \quad (\text{A.9})$$

können neue Ausdrücke für die reflektierte und transmittierte Intensität an der $j+1$ -

ten Grenzschicht angegeben werden:

$$R_{j+1} = \frac{1}{\tilde{t}_{j+1,j}} (T_j \tilde{r}_{j+1,j} e^{-i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j} + R_j e^{-i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j}), \quad (\text{A.10})$$

$$T_{j+1} = \frac{1}{f_t \tilde{t}_{j+1,j}} (T_j e^{i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j} + R_j f_r \tilde{r}_{j+1,j} e^{i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j}), \quad (\text{A.11})$$

mit

$$\tilde{r}_j = \frac{f_j(k_{z,j+1} + k_{z,j})}{f_j(k_{z,j+1} - k_{z,j})} r_{j+1,j}, \quad (\text{A.12})$$

$$\tilde{t}_{j+1,j} = \frac{1}{f_j(k_{z,j+1} - k_{z,j})} t_{j+1,j} \quad (\text{A.13})$$

und

$$f_r = \frac{f_j(k_{z,j+1} - k_{z,j})}{f_j(-k_{z,j+1} + k_{z,j})} \frac{f_j(-k_{z,j+1} - k_{z,j})}{f_j(k_{z,j+1} + k_{z,j})}, \quad (\text{A.14})$$

$$f_t = \frac{f_j(k_{z,j+1} - k_{z,j})}{f_j(-k_{z,j+1} - k_{z,j})}. \quad (\text{A.15})$$

Diese Iterationsformel ist jedoch nur anwendbar, wenn die Dicke der Schichten größer ist als deren Rauigkeiten. Ist dies nicht der Fall, so führt die Darstellung der Elektronendichte nach Gleichung A.5 zu unstetigen Sprüngen im Elektronendichteprofil. Dies ist darin begründet, dass der Definitionsbereich, auf dem die Gleichung gültig ist, kleiner ist als der Bereich, in dem die Errorfunktion einen konstanten Wert liefert. In diesem Fall muss ein Modell zur Beschreibung des Schichtsystems gefunden werden, das die Bereiche unterschiedlicher Elektronendichte stetig miteinander verbindet. Dies leistet das so genannte Effektive Dichte Modell [tolan1999]. Die Berechnung der Reflektivität eines Schichtsystems erfolgt im Rahmen des Effektiven Dichte Modells in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird ein stetiges Elektronendichteprofil gebildet. Dies erfolgt durch das Zusammensetzen von Error- oder hyperbolischen Funktionen $Y_j(z)$. Um einen stetigen Übergang zwischen den einzelnen Schichten zu erzielen, wird eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $W_j(z)$ definiert, welche die Wahrscheinlichkeit beschreibt, in der Tiefe z der Probe Anteile der j -ten Schicht vorzufinden:

$$W_j(z) = \begin{cases} 1/2(1 + Y_j(z - z_j)) & \forall z \leq \chi_j \\ 1/2(1 - Y_j(z - z_{j-1})) & \forall z > \chi_j \end{cases}. \quad (\text{A.16})$$

χ_j beschreibt hierbei die vertikale Position in der Probe, an der sich der Übergang

von der Schicht $j-1$ zur Schicht j befindet:

$$\chi_j = \frac{\sigma_j z_{j-1} + \sigma_{j-1} z_j}{\sigma_j + \sigma_{j-1}}. \quad (\text{A.17})$$

Das Dispersionsprofil ergibt sich somit zu

$$\delta(z) = \frac{\sum_{j=1}^{N+1} \delta_j W_j(z)}{\sum_{j=1}^{N+1} W_j(z)}, \quad (\text{A.18})$$

mit der Dispersion der j -ten Schicht δ_j . Dieses stetige Dispersionsprofil kann nun in viele dünne glatte Schichten zerlegt werden. Die Reflektivität dieses Schichtsystems wird dann im zweiten Schritt mit dem Parrat Algorithmus berechnet.

Anhang B

Die anharmonischen Terme

Die Integraldarstellung einer Partitionsfunktion ist:

$$Z(\beta) = \int [dh(\vec{r})] e^{-\beta \Delta F(h)}, \quad (\text{B.1})$$

mit der ortsabhängigen Variablen $h(\vec{r})$ und dem Funktional $F(h)$. In diesem Fall sei die Variable $h(\vec{r})$ die Auslenkung der Filmoberfläche am Ort \vec{r} . Die Korrelationsfunktion, die die örtliche Korrelation der Variablen $h(\vec{r}_1)$ und $h(\vec{r}_2)$ in der Flüssigkeitsoberfläche beschreibt, kann in der Form

$$\langle h(\vec{r}_1)h(\vec{r}_2) \rangle = Z^{-1} \int [dh] h(\vec{r}_1)h(\vec{r}_2) e^{-\beta \Delta F(h)} \quad (\text{B.2})$$

dargestellt werden. Gleichung B.2 kann in die Form

$$\langle h(\vec{r}_1)h(\vec{r}_2) \rangle = Z^{-1}(J=0) \left[\frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_1)} \frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_2)} Z(J) \right] \Big|_{J=0} \quad (\text{B.3})$$

überführt werden, mit

$$Z(J) = e^{-\beta V_I \left(\frac{\delta}{\delta J(u)} \right)} e^{1/2 J \Delta J} \quad (\text{B.4})$$

und

$$J \Delta J = \int d^2 u \int d^2 v J(u) \Delta(u, v) J(v). \quad (\text{B.5})$$

Δ ist definiert durch:

$$\Delta(u, v) = \frac{1}{\beta(2\pi)^2} \int d^2 q \frac{e^{iq(u-v)}}{\gamma q^2 + m^2}. \quad (\text{B.6})$$

In diesem Fall beschreibt m^2 die Kopplung [li2002]

$$m^2 = \left. \frac{\partial^2 G}{\partial l^2} \right|_{l_m} \quad (\text{B.7})$$

und

$$V_I = \int d^2 r \left(\frac{1}{3} \left. \frac{\partial^3 G}{\partial l^3} \right|_{l_m} h(\vec{r})^3 + \frac{1}{12} \left. \frac{\partial^4 G}{\partial l^4} \right|_{l_m} h(\vec{r})^4 \right) \equiv \int d^2 r (C h(\vec{r})^3 + D h(\vec{r})^4). \quad (\text{B.8})$$

Letztendlich werden noch die Definitionen

$$\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} = \delta(\vec{w} - \vec{r}), \quad (\text{B.9})$$

dabei ist $\delta(\vec{w} - \vec{r})$ die Deltadistribution,

$$\frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_1)}(\Delta J) = \Delta(\vec{r}, \vec{r}_1), \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_1)}(J\Delta) = \Delta(\vec{r}_1, \vec{r}) \quad (\text{B.11})$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta J(\vec{r})}(J\Delta J) &= \frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} \int d^2 u \int d^2 v J(\vec{u}) \Delta(\vec{u}, \vec{v}) J(\vec{v}) \\ &= \int d^2 v \Delta(\vec{r}, \vec{v}) J(\vec{v}) + \int d^2 v \Delta(\vec{v}, \vec{r}) J(\vec{v}) = \Delta J + J\Delta \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

zur Berechnung der Korrelationsfunktionen benötigt. Durch Einsetzen der Gleichung B.8 in B.4 erhält man

$$e^{-\beta V_I(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})})} = e^{-\beta \int d^2 r (C(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})})^3 + D(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})})^4)}. \quad (\text{B.13})$$

Setzt man nun voraus, dass die Beiträge der anharmonischen Terme zum Grenzflächenpotential klein sind, so kann man Gleichung B.13 in eine Taylorreihe entwickeln und es ergibt sich

$$e^{-\beta \int d^2 r (C(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})})^3 + D(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})})^4)} \approx 1 - \beta \int d^2 r \left(C \left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} \right)^3 + D \left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} \right)^4 \right). \quad (\text{B.14})$$

Gleichung B.4 hat nun die Form:

$$Z(J) \approx \left(1 - \beta \int d^2r \left(C \left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} \right)^3 + D \left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} \right)^4 \right) \right) e^{1/2J\Delta J}. \quad (\text{B.15})$$

Unter der Verwendung der Gleichungen B.9 bis B.12 können die Potenzen von $(\delta/\delta J(\vec{r}))$ berechnet werden und es folgt:

$$\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} e^{1/2J\Delta J} = \frac{1}{2}(\Delta J + J\Delta) e^{1/2J\Delta J}, \quad (\text{B.16})$$

$$\left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} \right)^2 e^{1/2J\Delta J} = \left(\Delta(\vec{r}, \vec{r}) + \frac{1}{4}(\Delta J + J\Delta)^2 \right) e^{1/2J\Delta J}, \quad (\text{B.17})$$

$$\left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} \right)^3 e^{1/2J\Delta J} = \left(\frac{3}{2}\Delta(\vec{r}, \vec{r})(\Delta J + J\Delta) + \frac{1}{8}(\Delta J + J\Delta)^3 \right) e^{1/2J\Delta J}, \quad (\text{B.18})$$

$$\left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r})} \right)^4 e^{1/2J\Delta J} = \left(3\Delta(\vec{r}, \vec{r})\Delta(\vec{r}, \vec{r}) + \frac{3}{2}\Delta(\vec{r}, \vec{r})(\Delta J + J\Delta)^2 \right) e^{1/2J\Delta J}. \quad (\text{B.19})$$

Die Partitionsfunktion Z kann nun für jeden Term der Taylorreihe berechnet werden.

Zur Berechnung der Filmdickenänderung wird die Partitionsfunktion für den ersten anharmonischen Term berechnet:

$$Z(J) = \left(1 - \beta C \int d^2r \left(\frac{3}{2}\Delta(\vec{r}, \vec{r})(\Delta J + J\Delta) + \frac{1}{8}(\Delta J + J\Delta)^3 \right) \right) e^{1/2J\Delta J}. \quad (\text{B.20})$$

Die Filmdicke, d. h. der Erwartungswert $\langle h(\vec{r}_1) \rangle$ ist definiert durch

$$\langle h(r_1) \rangle = Z^{-1}(J=0) \left[\frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_1)} Z(J) \right] \Big|_{J=0}. \quad (\text{B.21})$$

Dabei trägt nur der erste Teil des Integranden von Gleichung B.20 zur Berechnung bei [li2002].

$$\langle h(\vec{r}_1) \rangle = -\beta C \int d^2r \frac{3}{2} \Delta(\vec{r}, \vec{r}) (\Delta(\vec{r}_1, \vec{r}) + \Delta(\vec{r}, \vec{r}_1)) \quad (\text{B.22})$$

Mit $\vec{r}_1 = 0$ folgt:

$$\langle h(0) \rangle = \frac{3}{2} \beta C \Delta(0,0) \int d^2r (\Delta(0, \vec{r}) + \Delta(\vec{r}, 0)). \quad (\text{B.23})$$

Unter Verwendung von Gleichung B.6 folgt für $\Delta(0,0)$:

$$\Delta(0,0) = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \int_0^{q_{\max}} dq \frac{q}{q^2 + m^2/\gamma} = \frac{k_B T}{4\pi\gamma} \ln \left(\frac{m^2/\gamma + q_{\max}^2}{m^2/\gamma} \right). \quad (\text{B.24})$$

Dieser Ausdruck entspricht der Schichtraugigkeit, wie sie im Rahmen der harmonischen Approximation berechnet werden kann. Die zwei übrigen Integrale können durch die Umformung

$$\begin{aligned} \int d^2r \Delta(0, \vec{r}) &= \int d^2r \Delta(\vec{r}, 0) = \frac{1}{\beta(2\pi)^2} \int d^2r \int d^2q \frac{e^{-i\vec{q}\vec{r}}}{\gamma q^2 + m^2} \\ &= \frac{1}{\beta(2\pi)^2} \int d^2q \frac{(2\pi)^2 \delta^2(\vec{q})}{\gamma q^2 + m^2}, \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

mit der zweidimensionalen Deltadistribution $\delta^2(\vec{q})$ gelöst werden:

$$\int d^2r \Delta(0, \vec{r}) = \frac{k_B T}{m^2}. \quad (\text{B.26})$$

Der Erwartungswert $\langle h(0) \rangle$ ist demnach

$$\langle h(0) \rangle = -\frac{3C\sigma_h^2}{m^2} = 2\frac{\sigma_h^2}{l_m}, \quad (\text{B.27})$$

wobei l_m durch die Gleichung 3.7 definiert ist. Die gesamte Filmdicke l_{mg} bildet sich aus der Summe

$$l_{\text{mg}} = l_m + 2\frac{\sigma_h^2}{l_m}. \quad (\text{B.28})$$

Zur Berechnung des Beitrages des zweiten anharmonischen Terms zur Filmrauigkeit wird die Höhen-Höhen Korrelationsfunktion $\langle h(\vec{r}_1)h(\vec{r}_2) \rangle$ nach der Definition B.3 berechnet. Die Partitionsfunktion hat dabei die Form

$$Z(J) = a(J)b(J) \quad (\text{B.29})$$

mit

$$a(J) = \left(1 - \beta D \int d^2r \left(3\Delta(\vec{r}, \vec{r})\Delta(\vec{r}, \vec{r}) + \frac{3}{2}\Delta(\vec{r}, \vec{r})(\Delta J + J\Delta)^2 + \frac{1}{16}(\Delta J + J\Delta)^4 \right) \right) \quad (\text{B.30})$$

und

$$b(J) = e^{1/2J\Delta J}. \quad (\text{B.31})$$

Der sich in Gleichung B.3 innerhalb der eckigen Klammern befindende Teil der Glei-

chung kann durch

$$\frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_1)} \frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_2)} Z(J) = a''(J)b(J) + 2a'(J)b'(J) + a(J)b''(J) \quad (\text{B.32})$$

ausgedrückt werden. Da $b'(J=0) = 0$ ist, vereinfacht sich dies zu

$$\frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_1)} \frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_2)} Z(J) = a''(J)b(J) + a(J)b''(J). \quad (\text{B.33})$$

In einem ersten Schritt soll der Faktor a'' betrachtet werden. Die erste Ableitung von

$$\frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_1)} \left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_2)} Z(J) \right) \Big|_{J=0} \quad (\text{B.34})$$

berechnet sich zu

$$\begin{aligned} & \frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_2)} Z(J) \\ &= \frac{\delta}{\delta J(\vec{v})} \left(3\Delta(0,0) + \frac{3}{2}\Delta(0,0)[\Delta(\vec{v}, \vec{r})J(\vec{v}) + J(\vec{v})\Delta(\vec{r}, \vec{v})]^2 + \frac{1}{16}[\Delta(\vec{v}, \vec{r})J(\vec{v}) + J(\vec{v})\Delta]^4 \right) \\ &= 3\Delta(0,0)[\Delta(\vec{r}_2, \vec{r}) + \Delta(\vec{r}, \vec{r}_2)][\Delta(\vec{v}, \vec{r})J(\vec{v}) + J(\vec{v})\Delta(\vec{r}, \vec{v})] \\ &\quad + \frac{1}{4}[\Delta(\vec{r}_2, \vec{r}) + \Delta(\vec{r}, \vec{r}_2)][\Delta(\vec{v}, \vec{r})J(\vec{v}) + J(\vec{v})\Delta(\vec{r}, \vec{v})]^3. \end{aligned} \quad (\text{B.35})$$

Die zweite Ableitung nach $J(\vec{r}_1)$ an der Stelle $J=0$ führt zu

$$\frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_1)} \left(\frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_2)} Z(J) \right) \Big|_{J=0} = 2\Delta(0,0)[\Delta(\vec{r}_2, \vec{r}) + \Delta(\vec{r}, \vec{r}_2)][\Delta(\vec{r}_1, \vec{r}) + \Delta(\vec{r}, \vec{r}_1)]. \quad (\text{B.36})$$

Der zweite Summand der Gleichung B.33 ist das Produkt aus

$$a(0) = 1 - \beta D \int d^2r 3\Delta(\vec{r}, \vec{r})\Delta(\vec{r}, \vec{r}) \quad (\text{B.37})$$

und

$$b''(0) = \frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_1)} \frac{\delta}{\delta J(\vec{r}_2)} e^{1/2J\Delta J} \Big|_{J=0} = \frac{1}{2}(\Delta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Delta(\vec{r}_2, \vec{r}_1)). \quad (\text{B.38})$$

Mit der abkürzenden Schreibweise $\Delta'(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = 1/2(\Delta(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \Delta(\vec{r}_j, \vec{r}_i))$ hat die Höhen-

Höhen Korrelationsfunktion die Form:

$$\langle h(\vec{r}_1)h(\vec{r}_2) \rangle = \frac{\Delta'(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \times [1 - 3\beta D \int d^2r \Delta(\vec{r}, \vec{r})^2] - 12\beta D \int d^2r \Delta(0, 0)\Delta'(\vec{r}_2, \vec{r})\Delta'(\vec{r}_1, \vec{r})}{1 - 3\beta D \int d^2r \Delta(\vec{r}, \vec{r})^2}. \quad (\text{B.39})$$

Um die Gleichung B.39 zu vereinfachen, wird der Zähler von B.39 durch den Term

$$\left(\Delta'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - 12\beta D \int d^2r \Delta(0, 0)\Delta'(\vec{r}_2, \vec{r})\Delta'(\vec{r}_1, \vec{r}) \right) \times \left(1 - 3\beta D \int d^2r \Delta(\vec{r}, \vec{r})^2 \right) \quad (\text{B.40})$$

ersetzt, welcher sich vom ursprünglichen Zähler nur durch einen Summanden der Ordnung $D^2 \ll 1$ unterscheidet. Daraus folgt:

$$\langle h(\vec{r}_1)h(\vec{r}_2) \rangle = \Delta'(\vec{r}_2, \vec{r}_1) - 12\beta D \int d^2r \Delta(0, 0)\Delta'(\vec{r}_2, \vec{r})\Delta'(\vec{r}_1, \vec{r}). \quad (\text{B.41})$$

$\langle h(0)h(0) \rangle$ ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle h(0)h(0) \rangle &= \Delta'(0, 0) - 12\beta D \int d^2r \Delta(0, 0)\Delta'(0, \vec{r})\Delta'(0, \vec{r}) \\ &= \sigma^2 \left(1 - 12\beta D \int d^2r \Delta'(0, \vec{r})\Delta'(0, \vec{r}) \right). \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

Es muss demnach das Integral

$$\frac{1}{4} \int d^2r [\Delta(0, \vec{r}) + \Delta(\vec{r}, 0)][\Delta(0, \vec{r}) + \Delta(\vec{r}, 0)] \quad (\text{B.43})$$

mit

$$\Delta(0, \vec{r}) + \Delta(\vec{r}, 0) = \frac{1}{\beta(2\pi)^2} \int d^2q \frac{e^{i\vec{q}\vec{r}} + e^{-i\vec{q}\vec{r}}}{\gamma q^2 + m^2} \quad (\text{B.44})$$

gelöst werden. Das vollständige Integral hat somit die Form:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{4} \int d^2r [\Delta(0, \vec{r}) + \Delta(\vec{r}, 0)][\Delta(0, \vec{r}) + \Delta(\vec{r}, 0)] \\ &= \frac{1}{\beta^2 64\pi^4} \int \int \int d^2r d^2q_1 d^2q_2 \frac{e^{i\vec{r}(\vec{q}_1 + \vec{q}_2)} + e^{i\vec{r}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)} + e^{-i\vec{r}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)} + e^{-i\vec{r}(\vec{q}_1 + \vec{q}_2)}}{(\gamma q_1^2 + m^2)(\gamma q_2^2 + m^2)} \end{aligned} \quad (\text{B.45})$$

$$= \frac{1}{\beta^2 16\pi^4} \int \int d^2q_1 d^2q_2 \frac{\delta(\vec{q}_1 + \vec{q}_2) + \delta(\vec{q}_1 - \vec{q}_2) + \delta(-\vec{q}_1 + \vec{q}_2) + \delta(\vec{q}_1 + \vec{q}_2)}{(\gamma q_1^2 + m^2)(\gamma q_2^2 + m^2)} \quad (\text{B.46})$$

$$= \frac{(2\pi)^2}{\beta^2 16\pi^4} \int d^2q_1 \frac{1}{(\gamma q_1^2 + m^2)^2} \quad (\text{B.47})$$

$$= \frac{(2\pi)^3}{\beta^2 16\pi^4 \gamma^2} \int_0^{q_{\max}} dq_1 \frac{q_1}{(q_1^2 + m^2/\gamma)^2}. \quad (\text{B.48})$$

Dieses Integral ergibt:

$$\frac{1}{4\pi\beta^2\gamma} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{m^2 + q_{\max}^2\gamma} \right). \quad (\text{B.49})$$

Das Quadrat der Filmraugigkeit σ , ohne Replikationsterm, ergibt sich dadurch zu

$$\langle h(0)h(0) \rangle = \sigma^2 = \sigma_h^2 \left(1 - \frac{3D}{\pi\beta\gamma} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{m^2 + q_{\max}^2\gamma} \right) \right). \quad (\text{B.50})$$

Anhang C

Korrelationsfunktionen für eine Flüssigkeitsoberfläche

An dieser Stelle sollen die bei der Verwendung des Gittermodelles benutzten Ausdrücke für die Korrelationsfunktionen hergeleitet werden. Ausgangspunkt ist die Betrachtung eines Gitterpunktes \vec{R} , an dessen Position sich ein Streuer befindet, der der Kapillarwellenbewegung folgt und somit eine Kreisbewegung um den Gitterpunkt ausführt. Die Bewegung kann durch die Koordinaten

$$u_{||}(k, r) = A(k) \cdot \sin(kr) \quad (\text{C.1})$$

und

$$u_z(k, r) = A(k) \cdot \cos(kr) \quad (\text{C.2})$$

beschrieben werden. Die Amplitude sei dabei nur eine Funktion des Wellenvektors $A(k)$. Die Korrelationsfunktion $\langle u_z(k, r)u_z(k, r + R) \rangle_r$ hat somit die Form

$$\begin{aligned} \langle u_z(k, r)u_z(k, r + R) \rangle_r &= A(k)^2 \int dr (\cos(kr) \cos(k(r + R))) \quad (\text{C.3}) \\ &= \frac{A(k)^2}{2} \int dr (\cos(kR) + \cos(k(R + 2r))) \\ &= \frac{A(k)^2}{2} \left[\cos(kR) \int dr (\cos(2kr)) - \sin(kR) \int dr (\sin(2kr)) \right] \\ &= \frac{A(k)^2}{2} [B \cos(kR) + \cos(kR) \langle \cos(2kr) \rangle_r - \sin(kR) \langle \sin(2kr) \rangle_r], \end{aligned}$$

mit dem Oberflächenelement B .

$$\langle u_z(k, r)u_z(k, r + R) \rangle_r = \frac{A(k^2)}{2} B \cos(kR). \quad (\text{C.4})$$

Dieser Ausdruck kann zu

$$\langle u_z(k, r)u_z(k, r + R) \rangle_r = \frac{1}{2\pi} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} dq q \frac{J_0(q(r - R))}{q^2} \quad (\text{C.5})$$

umgewandelt werden. Die Korrelationsfunktion $\langle u_z(k, r)u_z(k, r + R) \rangle_r$ kann folgenderweise umgeformt werden:

$$\langle u_z(k, r)u_z(k, r + R) \rangle_r = A(k)^2 \int dr \sin(kr) \sin(k(r + R)) \quad (\text{C.6})$$

$$= A(k)^2 \frac{1}{2} \int dr (\cos(kR) - \cos(k(r + R)))$$

$$= A(k)^2 \left[\cos(kR) \int dr + \cos(kR) \int dr (-\cos(k2r)) + \sin(kR) \int dr (\sin(kr)) \right]$$

$$= A(k)^2 \frac{1}{2} B \cos(kR). \quad (\text{C.7})$$

$\langle u_z(k, r)u_z(k, r + R) \rangle_r$ wird somit ebenfalls durch

$$\langle u_x(k, r)u_x(k, r + R) \rangle_r = \frac{1}{2\pi} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} dq q \frac{J_0(q(r - R))}{q^2}$$

beschrieben.

Die Kreuzkorrelationsterme sind durch

$$\langle u_{||}(k, r)u_z(k, r + R) \rangle_r = \int dr A(k)^2 \sin(kr) \cos(k(r + R)) \quad (\text{C.8})$$

$$= A(k)^2 \frac{1}{2} \int dr (\sin(k(2r + R)) + \sin(-kR))$$

$$= A(k)^2 \frac{1}{2} \left[\sin(-kR) \int dr + \cos(kR) \int dr (\sin(k2r)) + \sin(kR) \int dr (\cos(2kr)) \right]$$

$$= A(k)^2 \frac{1}{2} B \sin(-kR) \quad (\text{C.9})$$

und

$$\langle u_z(k, r), u_{||}(k, r + R) \rangle_r = A(k)^2 \int dr \cos(kr) \sin(k(r + R)) \quad (\text{C.10})$$

$$\begin{aligned} &= A(k)^2 \frac{1}{2} \int dr (\sin(k(2r + R)) - \sin(-kR)) \\ &= A(k)^2 \frac{1}{2} \left[-\sin(-kR) \int dr + \cos(kR) \int dr (\sin(2kr)) + \sin(kR) \int dr (\cos(2kr)) \right] \\ &= -A(k)^2 B \sin(-kR) \quad (\text{C.11}) \end{aligned}$$

gegeben. Demnach ist

$$\langle u_z(k, r), u_{||}(k, r + R) \rangle_r + \langle u_{||}(k, r) u_z(k, r + R) \rangle_r = 0. \quad (\text{C.12})$$

Literaturverzeichnis

[adamson1997] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1997)

[alsnielsen2004] Jens Als-Nielsen, Des McMorrow, *Elements of modern X-ray Physics*, p. 84, John Wiley & Sons, Ltd, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto (2004)

[atkins1993] P. W. Atkins, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, Spektrum akademischer Verlag, Heidelberg (1993)

[barker2000] D.R. Barker, M. Wilson, P.Madden, N.N. Medvedev, A. Geiger, *Phys. Rev. E*, **62**, 1427 (2000)

[bertrand2000] E. Bertrand, H. Dobbs, D. Broseta, J.Indekeu, D. Bonn, J.Meunier, *Phys. Rev. Lett.*,**85**, 1282 (2000)

[boernstein1971] Landold- Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, II. Band, 1. Teil, p. 819, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1971)

[braslau1988] A. Braslau, P.S. Pershan, G. Swislow, B.M. Ocko, J. Als-Nielsen, *Phys. Rev. A* **38**, 2457 (1988)

[bronstein1991]I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik, 25. Auflage*, , B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1991)

- [crc2003] D. R. Lide, Ph.D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th edition, New York (2003-2004)
- [davidson1986] D. W. Davidson, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, J. R. Dahn, F. Lee, L. D. Calvert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **141**, 141-149 (1986)
- [dobbs2000] H. Dobbs, *Langmuir*, **16**, 4749 (2000)
- [doerr1998] A.K. Doerr, M. Tolan, T. Seydel, *W. Press, Physica B*, **248**, 263 (1998)
- [doerr1999] A.K. Doerr, M. Tolan, W. Prange, J.-P. Schlomka, T. Seydel, *W. Press, D. Smilgies, B. Struth; Phys. Rev. Lett.*, **83**, 3470 (1999)
- [doerr1999d] A. K. Doerr, *Untersuchung der strukturellen Eigenschaften dünner Benetzungsfilme* Dissertation, Kiel (1999)
- [dutta1981] P. Dutta, S. K. Sinha, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 50 (1981)
- [edward1928] Edward W. Washburn, ph.D., *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, Volume III, p. 80, McGRAW-HILL BOOK COMPANY, Inc. New York and London (1928)
- [emdweb] http://emd.aapg.org/technical_areas/gas_hydrates/figure03.gif (2006)
- [englezos1993] P. Englezos, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1251-1274 (1993)
- [esrfweb] <http://www.esrf.fr> (2005)
- [fradin2000] C. Fradin, A. Breslau, D. Luzet, D. Smilgies, M. Alba, N. Boudet, K. Mecke & J. Daillant, *NATURE*, **403**, 871 (2000)

- [frenkel1946] J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford University Press, New York (1946)
- [garrett2004] B. C. Garrett, *Science*, **303**, 1146 (2004)
- [gerthsen1993] C. Gerthsen, H. Vogel, *Physik, 17. Auflage*, Springer Verlag, Berlin (1993)
- [ghosal2005] S. Ghosal, J. C. Hemminger, H. Bluhm, B. S. Mun, E. L. D. Hebenstreit, G. Kettler, D. F. Ogletree, F. G. Requejo, M. Salmeron, *Science*, **307**, 563 (2005)
- [giavarini2003] C. Giavarini, F. Maccioni, M. L. Santarelli, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 1517-1521 (2003)
- [gradstein1981] R. Gradstein, *Summen-, Produkt- und Integraltafeln*, Verlag Harry Deutsch, Thun (1981)
- [halsey1948] G.D. Halsey, *J.Chem. Phys.*, **16**, 931 (1948)
- [heilmann2001] R.K. Heilmann, M. Fukuto, and P.S. Pershan, *Phys.Rev.B*, **63**, 205405 (2001)
- [herminghaus1997] S. Herminghaus, J. Vorberg, H. Gau, R. Conradt, D. Reinelt, H. Ulmer, P. Leiderer, M. Przyrembel, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **6**, 425 (1997)
- [heydweiler1910] A. Heydweiler, *Annalen der Physik*, IV Folge 33 145 (1910)
- [hill1949] T.L. Hill, *J.Chem. Phys.*, **17**, 590 (1949)
- [id10bweb] <http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/SCMatter/ID10B/>

- [israelachvili1991] J. Israelachvili *Intermolecular & Surface Forces*, 2th edition, Academic Press, New York,(1991)
- [jackson1985] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, 2. Auflage, de Gruyter, Berlin (1985)
- [jungwirth2000] P. Jungwirth, J. Phys. Chem. A, **104**, 145 (2000)
- [jungwirth2000a] P. Jungwirth, D. J. Tobias, J. Phys. Chem. B, **104**, 7702 (2000)
- [jungwirth2001] P. Jungwirth, D. J. Tobias, J. Phys. Chem. B, **105**, 10468 (2001)
- [jungwirth2002] P. Jungwirth, D. J. Tobias, J. Phys. Chem. B, **106**, 6361 (2002)
- [karger1971] B. L. Karger, R. C. Castells, P. A. Sewell, A. Hartkopf, J. Phys. Chem., **75**, 3870 (1971)
- [keller2005] J. U. Keller, R. Staudt, *Gas Adsorption Equilibria*, Springer, New York (2005)
- [kessler1982] Y.u.M. Kessler, N.A. Abakumova, N.V. Vasenin, M. A. Gordon, Russian Journal of Physical Chemistry, **56** (1) (1982)
- [kiessing1931] H. Kiessing, Ann. Phys. (NY) **5**, 715 (1931);
- [king1971] J. W. King, A. Catterjee, B. L. Karger, J. Phys. Chem., **76**, 2769 (1971)
- [krywka2005] C. Krywka, M. Paulus, C. Sternemann, M. Volmer, A. Remhof, G. Nowak, A. Nefedov, B. Pöter, M. Spiegel, M. Tolan, Journal of Synchrotron radiation, **13**,8 (2006)
- [krywkadipl] C. Krywka, *Entwicklung und Aufbau einer Apparatur zur Beugung*

unter streifenden Einfall an Flüssigkeitsoberflächen, Diplomarbeit (2005)

[kvamme2000] B. Kvamme, *Annals of the New York Academy of Sciences* 912:496-501 (2000)

[lakeweb] <http://www.lakeshore.com> (2005)

[li2001] M. Li, A.M. Tikhonov, D.J. Chaiko, and M.L. Schlossman, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5934-5937 (2001)

[li2002] M. Li, M.L. Schlossman, *Phys. Rev. E* **65**, 061608 (2002)

[li2004] Dongxu Li, Bin Yang, Binhua Lin, Mati Meron, Jeff Gebhardt, Tim Graber and Stuart A. Rice, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 136102 2004

[li2005] D. Li, X. Jiang, B. Lin, M. Meron, S. A. Rice, *Phys. Rev. B*, **72**, 235426-1 (2005)

[mahmoodaghdam2002] E. Mahmoodaghdam, P. Raj Bishnoi, *J. Chem. Eng. Data*, **47**, 278-281 (2002)

[mann2001] J. Adin Mann, P.D. Crouser and W.V. Meyer, *Applied Optics*, **40**, 4092 (2001)

[massoudi1974] R. Massoudi and A. D. King Jr., *J. Phys. Chem.*, **78**, 2262 (1974)

[max2000] M. D. Max *Natural Gas Hydrate*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2000)

[mecke1996] K. R. Mecke and S. Dietrich, *Phys. Rev. E*, **59**, 6766 (1996)

[mecke1996b] K.R. Mecke and J. Krim, *Phys. Rev. B*, **53**, 2073 (1996)

[mecke2001] K. Mecke, *J.Phys.:Condens. Matter* **13**, 4615 (2001)

- [mecke2003] K.R. Mecke, T. Cahritat, F. Graner, Langmuir, **19**, 2080 (2003)
- [moller1965] Phys. Rev. Lett., **15**, 623 (1965)
- [mooijer2002] M. M. Mooijer-van den Heuvel, C. J. Peters, J. de Swaan Arons, Fluid Phase Equilibria, **193**, 245-259 (2002)
- [mora2003] S. Mora, J. Daillant, K. Mecke, D. Luzet, A. Breslau, M. Alba, B. Struth, Phys. Rev. Lett. **90**, 216101 (2003)
- [nistweb] <http://webbook.nist.gov> (2006)
- [ocko1994] B.M. Ocko, X.Z. Wu, E.B. Sirota, S.K. Sinha and M. Deutsch, Phys. Rev. Lett., **72**, 242 (1994)
- [ohmura2002] R. Ohmura, S. Kashiwazaki, S. Shiota, H. Tsuji, Y. H. Mori, Energy and Fuels, **16**, 1141-1147 (2002)
- [onsager1934] L. Onsager, Samaras, N. N. T. J. Chem Phys., **2**, 528 (1934)
- [parratt1954] H. J. Parratt, Phys. Rev., **95**, 359-369 (1955)
- [paschek2003] Dietmar Paschek, private Kommunikation
- [paulus2005] M. Paulus, R. Fendt, C. Sternemann, C. Gutt, H. Hövel, M. Volmer, M. Tolan, K. Wille, , Journal of Synchrotron radiation **12**, 246-250 (2005)
- [pethica1996] B. A. Pethica, Langmuir, **12**, 5851 (1996)
- [pethica2003] B. A. Pethica, M. L. Glasser, E. H. Cong, Langmuir, **19**, 6820 (2003)

- [pietsch2004] U. Pietsch, V. Holy, T. Baumbach *High Resolution X-Ray Scattering*, Springer, New York (2004)
- [pratt1997] Ronald M. Pratt, Dong-Hai Mei, Tian-Min Guo, E. Dendy Sloan, Jr., *J. Chem. Phys.*, **106**, 4187-4195 (1997)
- [radhakrishnan2002] R. Radhakrishnana and B. L. Trout, *J. Chem. Phys.*, **117**, 1786-1796, (2002)
- [robbins1991] M.O Robbins, D. Andelman, J.F. Joanny, *Phys. Rev. A*, **43**, 4344 (1991)
- [rodger1990] P. M. Rodger, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6080-6089 (1990)
- [sachs1995] W. Sachs, V. Meyn, *Colloids Surf. A*, **94**, 291 (1995)
- [servio2002] P Servio, P. Englezos, *Crystal Growth and Design*, **3**, 61-66 (2003)
- [seydel2003] T. Seydel, A. Madsen, M. Sprung, M. Tolan, G. Grübel and W. Press, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 4033 (2003)
- [seydeldiss] Tilo Seydel, *Glasoberflächen: Einfrieren von Kapillarwellen*, Dissertation, Kiel (2000)
- [sinha1988] S.K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff, H.B. Stanley, *Phys.Rev. B*, **38**, 2297 (1988)
- [sloan1998] E. Dendy Sloan Jr, *Clatrate Hydrates of Natural Gases* (Marcel Dekker, New York, 1998)
- [sloan1998soft] Software zu [sloan1998]
- [sloan2003] E. Dendy Sloan Jr, *NATURE*, **426**, 353 (2003)

- [stettner1996] J. Stettner, L. Schwalowsky, O. H. Seeck, M. Tolan, W. Press, C. Schwarz H. v. Känel, Phys. Rev. B, **53**, 1398 (1996)
- [tolan1999] M. Tolan, *X-ray Scattering from Soft Matter Thin Films*, Springer Tracts in Modern Physics Vol. 148 (Springer, Berlin, 1999)
- [tolan2003] M. Tolan, T. Weis, K. Wille, C. Westphal, Synchrotron Radiation News, **16** ,2, 9-11
- [uchida2002] T. Uchida, T. Ebinuma, S. Takey, J. Nago and H. Narita, J. Phys. Chem. B, **106**, 820-826 (2002)
- [vineyard1982] G. H. Vineyard, Phys. Rev. B, **26**, 4146 (1982)
- [vorberg2001] J. Vorberg, S. Herminghaus and K. Mecke, Phys.Rev.Lett., **87**, 196105 (2001)
- [wille1992] K. Wille, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1992)
- [xrayweb] http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants/ (2006)
- [yaglom1987] A. M. Yaglom, *Correlation Theory of Stationary and Related Random Functions* , Springer Series in Statistics Vol. 1, Springer, Berlin (1987)
- [yoneda1963] Y. Yoneda, Phys. Rev., **131**, 2010 (1963) [zhang2000] Shi-Xi Zhang, Guang-Jin Chen, Chang-Feng Ma, Lan-Ying Yang, Tian-Min Guo, J. Chem. Eng. Data, **45**, 908-911 (2000)
- [zinnjustin1989] J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena* Clarendon, Oxford, (1989)

Abbildungsverzeichnis

2.1	Die Streugeometrien In-plane und Out-of-plane.	8
2.2	Eindringtiefe der Röntgenstrahlung als Funktion des Einfallswinkels α_i	12
2.3	Die Transmissionsfunktion und Reflektivität als Funktionen des Einfallswinkels α_i	13
2.4	Beispiel einer Reflektivität.	18
2.5	Die Oberflächenspannung nach Mecke.	22
2.6	Berechnete Streuintensität eines diffusen Streuexperimentes.	23
3.1	Gashydrat, Struktur I und Struktur II.	27
3.2	Veranschaulichung eines adsorbierten Films.	31
3.3	Die Freie Energie als Funktion des Drucks und der Filmdicke.	33
3.4	Dispersionsrelation für Wasserwellen.	37
3.5	Korrelationsfunktion einer durch Kapillarwellen modulierten Wasseroberfläche.	41
3.6	Oberflächenrauigkeiten nach der harmonischen Approximation.	45
3.7	Berechnete Filmrauigkeiten.	50
3.8	Skizze des Isobutan- und Propanmoleküls.	53
3.9	Skizze der Probenzelle.	54
3.10	Das Labordiffraktometer D8.	57
3.11	Reflektivitäten der Wasser-Propan Grenzfläche.	62
3.12	Angepasste Dispersionsprofile der Wasser-Propan Grenzfläche.	64
3.13	Die Isotherme des Systems Wasser-Propan.	65
3.14	Die Rauigkeit des Propanfilms als Funktion der Filmdicke	67
3.15	Die Reflektivitäten Glyzerin-Isobutan, erste Messzeit.	68
3.16	Die Reflektivitäten Glyzerin-Isobutan, zweite Messzeit.	69

3.17 Die Dicke des Isobutanfilms als Funktion des auf den Kondensationsdruck normierten Gasdrucks.	71
3.18 Die Rauigkeit des Isobutanfilms als Funktion der Filmdicke.	72
3.19 Die effektive Hamakerkonstante als Funktion des Brechungsindex des Films.	74
4.1 Intrinsische Dispersionsprofile.	77
4.2 Simulierte Reflektivitäten der Flüssigkeits-Gas Grenzflächen wässriger Salzlösungen.	79
4.3 Simulierte Reflektivitäten der wässrigen Salzlösungen geteilt durch R_F	80
4.4 Am Diffraktometer D8 gemessene Reflektivitäten.	81
4.5 Schematische Darstellung der Strahllinie B19.	84
4.6 Die an der Strahllinie B19 gemessenen Volumen-Strukturpeaks.	85
4.7 Skizze des Diffraktometers der Strahllinie ID10b.	87
4.8 Streuspektrum einer Wasseroberfläche.	89
4.9 Die an der Strahllinie ID10b aufgenommenen Spektren.	90
4.10 Detektorscans, gemessen an der Strahllinie ID10b.	91
4.11 Die sich aus der diffusen Streuung ergebenden Oberflächenspannungen.	93
4.12 Das Gittermodell.	94
4.13 Berechnete Rauigkeiten nach dem Gittermodell.	99

Publikationen

C. Sternemann, M. Volmer, J. A. Soininen, H. Nagasawa, M. Paulus, H. Enkisch, G. Schmidt M. Tolan, W. Schülke, *Momentum-transfer dependence of x-ray Raman scattering at the Be K-edge*, Phys. Rev. B **68** , 035111 (2003)

H. Enkisch, C. Sternemann, M. Paulus, M. Volmer, W. Schülke, *3d spectator hole satellites of the Cu $K\beta_{1,3}$ and $K\beta_{2,5}$ emission spectrum*, Phys. Rev. A, **70** , 022508 (2004)

M. Paulus, R. Fendt, C. Sternemann, C. Gutt, H. Hövel, M. Volmer, M. Tolan, K. Wille, *An internet-based synchrotron experiment for students measuring the X-ray magnetic circular dichroism of PtFe alloy*, Journal of Synchrotron radiation **12** , 246-250 (2005)

A. von Bolen, R. Hergenröder, C. Sternemann, M. Paulus, M. Radtke, H. Rieseemeier, *Wavelength Dispersive Synchrotron Microprobe Used for Material Analysis*, Instrumentation Science and Technology, **33**137-150 (2005)

H.-J. Weber, H. L. Keller, M. Paulus, C. Sternemann, *Nanocrystal-matrix interaction in mixtures of KCN+KI investigated by x-ray diffraction*, Phys. Rev. B **72**, 045432 (2005)

M. Paulus, C. Gutt, M. Tolan, *Surface roughness and adsorption isotherms of molecularly thin liquid films - an x-ray reflectivity study*, Phys. Rev. E, **72**, 061601 (2006)

C. Krywka, M. Paulus, C. Sternemann, M. Volmer, A. Remhof, G. Nowak, A. Nefedov, B. Pöter, M. Spiegel, M. Tolan, *The new diffractometer for surface diffraction at BL9 of DELTA* , Journal of Synchrotron radiation, **13**,8 (2006)

Danksagung

Während der drei Jahre, in denen diese Arbeit entstanden ist, standen mir viele Personen unterstützend, aufmunternd und hilfreich zur Seite. Ich möchte mich daher bei all diesen Personen bedanken, auch wenn sie nicht namentlich genannt werden.

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. M. Tolan bedanken, der mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat und somit das Entstehen dieser Arbeit ermöglichte. Während meiner Promotion gab er mir immer die Freiheiten, die notwendig waren, um diese Arbeit zu entwickeln. Christian Gutt gilt mein besonderer Dank, da er mir stets mit gutem Rat zur Seite stand und jede Wirrung meinerseits mit Ruhe und Gelassenheit löste. Er ließ nie den Kontakt abbrechen und stellte sich jederzeit meinen Fragen. Nicht weniger danken möchte ich Christian Sternemann. Er stand mir während meiner ganzen Zeit am DELTA mit Rat und Tat zur Verfügung. Die Zusammenarbeit hat wirklich Spaß gemacht. Martin Volmer war über die ganze Zeit meines Studiums ein treuer Begleiter und sorgte nicht nur während der Arbeit für reichlich gute Stimmung.

Prof. Dr. R. Winter möchte ich für die Aufnahme in das Graduiertenkolleg 'Struktur-Dynamik-Beziehungen in mikrostrukturierten Systemen' danken. Mein Dank geht ebenfalls an Dr. Dietmar Paschek, Physikalische Chemie II, Universität Dortmund für das zur Verfügung stellen der MD Daten. Michael Sprung hat auf vielen Messzeiten geholfen und sich als fleißiger Matlab-Programmierer einen Namen gemacht. Henning Sternemann und Christian Rettig danke ich für die vielen wissenschaftlichen und außerwissenschaftlichen Diskussionen. Prof. Dr. M. Lösche möchte ich für die Tipps zur Reinigung von Salzen danken. Alex von Bolen danke ich für seinen hilfreichen Rat und für die Analyse der 'dreckigen' Salzlösungen. Herrn Rudlof und den Mitarbeitern des Konstruktionsbüros sowie S. Fricke und den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt gilt mein besonderer Dank, da mit dieser Arbeit eine Menge Neukonstruktionen durchgeführt werden mussten, die dann in

regelmäßigen Abständen zu einem 'Upgrade' in der Werkstatt wieder auftauchten.

Den Mitarbeitern der Strahllinie ID10b ESRF, besonders Bernd Struth, Oleg Kononov und Lutz Wiegert sowie den Mitarbeitern der Strahllinie X22b NSLS, E. DiMasi und B. Ocko möchte ich für die sehr gute Betreuung während der Messzeiten danken.

Für ein gutes Arbeitsklima sorgten alle Mitarbeiter des Lehrstuhles Experimentelle Physik Ia und die DELTA-Mitarbeiter.

Mein besonderer Dank gilt meiner Freundin Sabine Cyris und meinen Eltern Christa und Helge Paulus. Sie haben mich immer in meiner Arbeit unterstützt und ermöglichten mir ein sorgenfreies Forschen.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertation - abgesehen von der Beratung durch meine wissenschaftlichen Lehrer - nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Sie wurde weder ganz noch in Teilen an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Frühere Promotionsversuche wurden von mir nicht vorgenommen.

Dortmund, April 2006

(Michael Paulus)