

Untersuchung von  
Grenzflächen zwischen zwei Flüssigkeiten  
mittels Röntgenstreuungsmethoden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

vorgelegt von

Annika Elsen

Kiel  
2012



Erste/r Gutachter/in:

Prof. Dr. Olaf M. Magnussen

Zweite/ Gutachter/in:

Prof. Dr. Martin Müller

Tag der mündlichen Prüfung:

14.12.2012

Zum Druck genehmigt:

Kiel, 14.12.2012

Der Dekan



## Kurzfassung

Die strukturelle Untersuchung von Phasengrenzen zwischen zwei Flüssigkeiten ist aufgrund der Tatsache, dass sie nicht direkt zugänglich sind (sog. vergrabene Grenzflächen), der hohen thermischen Beweglichkeit der Teilchen, sowie der Kapillarwellen experimentell sehr anspruchsvoll und durch den Mangel an geeigneten Methoden bisher kaum durchgeführt worden. Röntgenstreuung, insbesondere Reflektivität und Streuung unter streifendem Einfall, stellt eine ideale Untersuchungsmethode für derartige Phasengrenzen dar, da sie eine Untersuchung auf atomarer Skala ermöglicht und eine hohe zeitliche Auflösung bietet, so dass durch äußere Einflüsse hervorgerufene Änderungen der Grenzflächenstruktur *in situ* beobachtet werden können. In dieser Arbeit wurde unter Verwendung von Röntgenstreuungsmethoden die Grenzflächenstruktur zwischen einer flüssigen Quecksilberelektrode und verschiedenen wässrigen Elektrolyten in Abhängigkeit des Potentials sowie von Lipidmonoschichten an der hydrophoben Grenzfläche zwischen Wasser und Perfluorohexan untersucht.

An der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Natriumfluoridlösung wurde mittels Röntgenreflektivität eine atomare Schichtung des Quecksilbers ähnlich derjenigen an der Quecksilber-Gas-Grenzfläche gefunden. Die *in situ* durchgeführten Untersuchungen zur Bestimmung des Potentialeinflusses auf die Grenzflächenstruktur zeigten, dass die atomare Schichtung potentialunabhängig ist. Es handelt sich bei der Schichtung daher wahrscheinlich um eine intrinsische Eigenschaft des Quecksilbers. Für die Grenzflächenrauhigkeit wurde dagegen eine Potentialabhängigkeit gefunden, die neben dem nach der Kapillarwellentheorie erwarteten Anteil einen zusätzlichen Beitrag in der Größenordnung der durch Polarisierung der Leitungselektronen zu erwartenden Änderung des Grenzflächenprofils aufwies.

Für eine Elektrolytlösung, die zusätzlich zum Natriumfluorid auch Natriumbromid und Blei(II)-bromid, d. h. spezifisch adsorbierende Spezies enthielt, wurde ein potentialinduziertes, reversibles Wachstum einer 7.6 Å dicken PbFBr-Adsorbatschicht beobachtet. Ihre kristalline Struktur konnte anhand der Reflektivitätsmessungen auf atomarer Skala aufgelöst werden. Für außerdem entstandene PbFBr-Kristallite wurde mittels Streuung unter streifendem Einfall eine Vorzugsorientierung nachgewiesen. In Übereinstimmung mit weiteren Untersuchungen zur Wachstumsdynamik kann von einer Templatwirkung der kristallinen Schicht für das Wachstum der Kristallite ausgegangen werden.

Weiterhin konnten Reflektivitätsmessungen an der kontrastarmen, hydrophoben Grenzfläche zwischen Wasser und Perfluorohexan durchgeführt und deren Grenzflächenrauhigkeit bestimmt werden. Für die Grenzfläche zwischen Wasser und Lösungen der Lipide POPC und DPPC in Perfluorohexan wurde die Ausbildung einer Lipidmonoschicht geringer Packungsdichte beobachtet. Weiterhin wurde die für die Anlagerung der Lipide an der Grenzfläche erwartete Erhöhung der Grenzflächenrauhigkeit gefunden.



## Abstract

The structural investigation of liquid-liquid interfaces is experimentally challenging because of the fact, that they are buried interfaces, the high thermal mobility of the particles, and the capillary waves. As a result, only a few suitable methods are available and structural investigations of these interfaces are rare to date. To investigate the liquid-liquid interface, X-ray scattering techniques, particularly reflectivity and grazing incidence diffraction, are ideal, since they provide both high spatial and temporal resolution. Thus, structural changes at the liquid-liquid interface induced by external influences can be investigated *in situ* with these methods. In this thesis, the structure of the interface between a liquid mercury electrode and an aqueous electrolyte solution in dependence of the electrode potential and that of lipid monolayers self-assembled at the hydrophobic interface between water and perfluorohexane have been studied with X-ray scattering techniques.

Using X-ray reflectivity, atomic layering of mercury was observed at the interface between mercury and a sodium fluoride solution, similar to that found at the mercury-vapour interface. *In situ* investigations of the influence of the electrode potential showed that the atomic layering is potential-independent. Thus, it is presumably an intrinsic property of the mercury. In contrast the interfacial roughness exhibited a potential dependence. It was found that in addition to the expected contribution of the capillary waves, a potential-dependent roughness is required to describe the interfacial profile, which can be explained by a polarisation of the conduction electrons at the interface. For another electrolyte solution, additionally containing sodium bromide and lead bromide, i.e. specifically adsorbing species, a potential induced, reversible growth of a 7.6 Å PbFBr adsorbate layer was observed. With X-ray reflectivity it was possible to resolve the crystalline structure of this layer on the atomic scale. In addition, growth of PbFBr crystallites, which exhibited a preferred orientation, was determined by grazing incidence X-ray diffraction. In agreement with further measurements of the growth dynamics it can be shown that the crystalline PbFBr layer acts as a template for the crystallite growth.

Furthermore, reflectivity measurements were carried out at the low contrast, hydrophobic interface between water and perfluorohexane and its interfacial roughness was determined. At the interface between water and solutions of the lipids POPC and DPPC in perfluorohexane the formation of a lipid monolayer was observed. In addition, an increase in interfacial roughness was found, as is expected for the assembly of lipids at the interface.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grenzflächen</b>	<b>5</b>
2.1	Grenzflächenspannung . . . . .	5
2.2	Atomare Schichtung in flüssigen Metallen . . . . .	6
2.3	Elektrochemische Doppelschicht . . . . .	7
2.4	Elektrokapillarität . . . . .	10
2.5	Elektrochemische Prozesse und Adsorption . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Biologische Membranen</b>	<b>13</b>
3.1	Aufbau biologischer Membranen . . . . .	13
3.2	Strukturelle Untersuchungen von Modellmembranen . . . . .	16
<b>4</b>	<b>Methoden</b>	<b>23</b>
4.1	Theorie der Röntgenstreuung . . . . .	23
4.1.1	Röntgenreflektivität . . . . .	24
4.1.2	Reflektivität an Flüssigkeiten . . . . .	28
4.1.3	Distorted Crystal Model . . . . .	31
4.1.4	Biegesteifigkeit kristalliner Schichten . . . . .	33
4.1.5	Streuung unter streifendem Einfall . . . . .	34
4.2	Elektrochemische Methoden . . . . .	35
4.2.1	Grundlagen . . . . .	35
4.2.2	Zyklische Voltammetrie . . . . .	36
4.3	Messung der Grenzflächenspannung . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>41</b>
5.1	Streuexperimente am Synchrotron . . . . .	41
5.1.1	Liquid Surface Spectrometer . . . . .	41
5.1.2	Liquid Interfaces Scattering Apparatus . . . . .	43
5.2	Reflektivitätsmessungen . . . . .	46
5.2.1	Justage der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten . . . . .	46
5.2.2	Reflektivitätsmessungen an Flüssigkeiten . . . . .	47
5.2.3	Erstellung von Reflektivitätskurven . . . . .	53
5.3	Probenpräparation . . . . .	54
5.3.1	Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche . . . . .	54
5.3.2	Lipidmonoschicht an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche . . . . .	56
<b>6</b>	<b>Atomare Schichtung an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche</b>	<b>61</b>
6.1	Einführung zur Veröffentlichung: „Surface Layering at the Mercury-Electrolyte Interface“ . . . . .	61

6.2	Reflektivitätsmessungen am LISA . . . . .	68
<b>7</b>	<b>Wachstum kristalliner Strukturen an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche</b>	<b>71</b>
<b>8</b>	<b>Lipidmonoschichten an der Grenzfläche zwischen Wasser und Perfluorohexan</b>	<b>79</b>
8.1	Simulation der Reflektivität einer Lipidmonoschicht an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche . . . . .	81
8.2	Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche . . . . .	85
8.3	Lipidmonoschichten an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche . . . . .	91
8.3.1	Reflektivitätsmessungen . . . . .	91
8.3.2	Modellierung der Reflektivitäten nach dem Modell einer rauhen Grenzfläche . . . . .	95
8.3.3	Modellierung der Reflektivitäten nach dem Modell einer Mono- schicht . . . . .	99
8.4	Messung der Grenzflächenspannung . . . . .	102
8.5	Zusammenfassung der Experimente an Lipidmono- schichten . . . . .	106
8.6	Ausblick zur Strukturbestimmung von Lipidmonoschichten an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten . . . . .	107
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>111</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>115</b>
10.1	Anpassungsergebnisse für die Reflektivitätskurven der Grenzfläche zwischen Wasser und Lipidlösungen in Perfluorohexan . . . . .	115
10.2	Verwendete Daten . . . . .	116
10.3	Reflektivitätsmakros . . . . .	119
10.4	Auswertungsprogramme . . . . .	123
10.5	Probenzellen . . . . .	137
10.5.1	Elektrochemische Zelle . . . . .	137
10.5.2	Wilhelmy-Aufbau . . . . .	138
<b>11</b>	<b>Literatur</b>	<b>139</b>

# 1 Einleitung

Phasengrenzen zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten stellen in verschiedenen Wissenschaftsbereichen wie der Biologie und Chemie wichtige Modellsysteme dar. Insbesondere die an diesen Phasengrenzen auftretenden Elementarprozesse sind von großem Interesse. Hierzu zählen z. B. Transferprozesse durch die Phasengrenze zwischen zwei nicht mischbaren Elektrolyten, die eine wichtige Rolle in der Katalyse [1, 2], der Flüssig-Flüssig-Extraktion [3], bei der Modellierung des Ionentransfers durch Membrane [4–6] oder in der Elektrochemie [3, 7, 8] spielen. Außerdem werden in elektrochemischen Experimenten häufig flüssige Elektroden aus Legierungen, Amalgamen oder Metallen verwendet [9–11], an denen z. B. Adsorptions- und Desorptionsprozesse untersucht werden [12–14]. Historisch gesehen ist insbesondere die flüssige Quecksilber-Elektrode von Bedeutung, da sie eine hohe Wasserstoffüberspannung aufweist und chemisch inert ist, wodurch es relativ einfach möglich ist, hochreine Elektrodenoberflächen herzustellen [11, 15]. Daher wurde diese Elektrode bei der Entwicklung struktureller Modelle dieser Phasengrenze wie den Theorien der elektrochemischen Doppelschicht verwendet [16–18]. Daneben stellt die Phasengrenze zwischen zwei Flüssigkeiten, da sie defekt- und spannungsfrei ist, ein ideales Modellsystem zur Untersuchung von Wachstumsprozessen dar [19, 20]. Diese können z. B. durch Anlagerung und Selbstorganisation von Nanopartikeln, Reduktion von Metallionen oder elektrochemische Abscheidung herbeigeführt werden [20–23].

Obwohl die an dieser Phasengrenze stattfindenden Prozesse, insbesondere unter Verwendung elektrochemischer Methoden bereits intensiv untersucht werden [3, 24], ist die Struktur der Grenzfläche und ihr Einfluss auf diese Prozesse bisher kaum erforscht. Dieses ist einerseits auf die an Ober- bzw. Grenzflächen von Flüssigkeiten auftretenden Kapillarwellen und die hohe Beweglichkeit der Teilchen zurückzuführen, wodurch die zur strukturellen Untersuchung dieser Grenzflächen zur Verfügung stehenden Methoden begrenzt sind. Andererseits ist die Phasengrenze zwischen zwei Flüssigkeiten durch eine dieser Flüssigkeiten überdeckt und daher für viele Methoden auch nicht zugänglich. Zu den wenigen für die Strukturaufklärung von Flüssigkeitsober- oder -grenzflächen anwendbaren Methoden zählen z. B. Brewster-Winkel-Mikroskopie [25, 26], mit der Längen in der Größenordnung von Mikrometern aufgelöst werden können, und Vibrationssummenfrequenzspektroskopie [27, 28], mit der bisher jedoch nur qualitative Aussagen über die Grenzflächenstruktur auf molekularer Skala gemacht werden können. Als besonders geeignet für die Strukturaufklärung von Flüssigkeitsgrenzflächen erweisen sich dagegen Röntgenstreuungsmethoden. Hierzu zählen z. B. Röntgenreflektivität, mit der das Elektronendichteprofil der Grenzfläche in Richtung der Normalen erhalten werden kann, oder Streuung unter streifendem Einfall, mit der die laterale Grenzflächenstruktur ermittelt werden kann. Insbesondere die Röntgenreflektivität wurde bereits intensiv zur strukturellen Untersuchung von Flüssigkeiten an der Grenzfläche zu Gas verwendet, z. B. um den Einfluss von Kapillarwellen zu ermitteln [29–33] oder die

Struktur molekularer Filme an der Flüssigkeitsoberfläche, die z. B. zur Modellierung biologischer Membranen eingesetzt werden, zu untersuchen [34–36]. Mit ihr kann die Auflösung der Oberflächenstruktur auf bis zu atomarer Skala möglich werden, wie Untersuchungen an flüssigen Metallen und Legierungen zeigten [37–49].

Aufgrund des Zugangs zu hochbrillanter Synchrotronstrahlung können diese Methoden heutzutage trotz starker Absorption und Streuung der Strahlung durch die bedeckende Flüssigkeit auch zur strukturellen Untersuchung von Phasengrenzen zwischen zwei Flüssigkeiten verwendet werden. In diesem Zusammenhang wurden, ähnlich wie an der Flüssigkeitsoberfläche, bisher hauptsächlich Studien zur Bestimmung der Rauigkeit dieser Grenzflächen und den zugrundeliegenden Beiträgen durch die Kapillarwellen bzw. das intrinsische Profil der Grenzfläche durchgeführt [50–53]. Weiterhin wurde die Ionenverteilung an der Grenzfläche zweier nicht mischbarer Elektrolyte [54], die Anlagerung von Goldnanopartikeln an der Wasser-Toluol-Grenzfläche [55] sowie die Struktur von Monoschichten grenzflächenaktiver Moleküle, wie Alkanolen an der Grenzfläche zwischen Wasser und Hexan [56–58] untersucht. Bei letzterer Studie konnte bereits submolekulare Auflösung erreicht werden. Diese Beispiele verdeutlichen das Potential der Röntgenstreuungsmethoden und den Beitrag, den sie zur Aufklärung der Struktur der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten leisten können. Da diese Methoden zudem auch *in situ* angewandt werden können, ist es außerdem möglich, die Auswirkung äußerer Einflüsse, wie z. B. eines elektrischen Potentials auf die Grenzflächenstruktur zu ermitteln. Bedingt durch die hohe erreichbare zeitliche Auflösung könnten somit beispielsweise auch Wachstumsprozesse an dieser Phasengrenze nachverfolgt werden. Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, mittels Röntgenstreuungsmethoden die Struktur der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten unter Potentialeinfluss *in situ* zu untersuchen. Hierfür wurde die Quecksilberelektrode und ein wässriger Elektrolyt gewählt. Quecksilber ist besonders interessant, da es an der Gas-Grenzfläche eine ausgeprägte atomare Schichtung aufweist [37–39]. Diese könnte zum einen durch die veränderten Wechselwirkungen an der Grenzfläche zum Elektrolyten beeinflusst werden. Zum anderen können hier Auswirkungen des Potentials auf die atomare Struktur wie auch auf die Grenzflächenrauigkeit untersucht werden. Letztere wird für die Quecksilber-Gas-Grenzfläche teilweise auf die Kapillarwellen zurückgeführt [39], für die aufgrund ihrer Abhängigkeit von der Grenzflächenspannung eine Potentialabhängigkeit erwartet wird. Durch potentialabhängige Reflektivitätsmessungen ist es somit möglich, den Beitrag der Kapillarwellen zur Grenzflächenrauigkeit zu bestimmen. Entsprechende Experimente wurden in dieser Arbeit an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Natriumfluoridlösung durchgeführt.

Weiterhin kann an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten durch Variation des Potentials die Adsorption von Spezies und damit das Wachstum von dünnen Schichten oder Kristalliten hervorgerufen werden. Bisher wurde die Aufklärung solcher Strukturen *ex situ* durchgeführt [59,60], weshalb durch die notwendigen Transferprozesse strukturelle Veränderungen nicht ausgeschlossen werden konnten [61]. In der vorliegenden

Arbeit wurde die Untersuchung an dieser Grenzfläche elektrochemisch abgeschiedener Strukturen sowie ihr Einfluss auf die Grenzflächenstruktur erstmalig *in situ* durchgeführt. Auf diese Weise können außerdem Informationen über die Wachstumsdynamik erhalten werden, so dass diese Experimente auch zum Verständnis der zugrunde liegenden Wachstumsprozesse beitragen könnten. Die Messungen wurden an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und einem Elektrolyten aus Natriumfluorid, Natriumbromid und Blei(II)-bromid, der somit spezifisch adsorbierende Spezies enthielt, mittels Röntgenreflektivität und Streuung unter streifendem Einfall durchgeführt.

Nicht nur für elektrochemische Grenzflächen ist die Strukturaufklärung von Bedeutung. So ist in der Biologie insbesondere die Struktur biologischer Membranen von Interesse, da diese deren Funktionalität beeinflusst [62]. Zur Strukturaufklärung werden dabei im Allgemeinen Modellmembranen verwendet. Bisherige Untersuchungen erfolgten aufgrund der experimentellen Einschränkungen, die sich durch den geringen Streukontrast der Modellmembranen auch für Röntgenstreuungsmethoden ergeben, hauptsächlich an Lipidmonoschichten, die sich nur teilweise in der natürlichen, flüssigen Umgebung biologischer Membranen befanden [63–65]. Dabei zeigten aktuelle Reflektivitätsstudien an Monoschichten anderer grenzflächenaktiver Moleküle an der Wasser-Hexan-Grenzfläche, dass sich die Struktur der Monoschicht in diesem Fall deutlich von derjenigen an der Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche unterscheidet [56–58]. Die strukturelle Aufklärung von Modellmembranen sollte somit ebenfalls in der natürlichen Umgebung biologischer Membranen durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher außerdem erste Reflektivitätsmessungen an der Grenzfläche zwischen Wasser und verschiedenen Lipidlösungen durchgeführt, an der die Ausbildung einer Lipidmonoschicht durch Selbstorganisation erwartet wird.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Zunächst wird in Kapitel 2 eine Einführung über die Eigenschaften von Flüssigkeitsober- und -grenzflächen sowie einigen an diesen auftretenden Phänomenen gegeben. In Kapitel 3 werden Informationen zu biologischen Membranen und ihrer Nachbildung durch verschiedene Modellmembranen sowie deren strukturelle Untersuchung dargestellt. Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden werden in Kapitel 4, experimentelle Details in Kapitel 5 beschrieben. In Kapitel 6 wird einleitend eine Literaturübersicht zu historisch wichtigen, elektrochemischen Untersuchungen an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche gegeben und im Anschluss werden die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Natriumfluoridlösung gezeigt. Kapitel 7 befasst sich mit der Untersuchung des Wachstums kristalliner Strukturen an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche und in Kapitel 8 werden die Ergebnisse zur strukturellen Untersuchung von Lipidmonoschichten an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche dargestellt. Schließlich erfolgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse in Kapitel 9.



## 2 Grenzflächen

### 2.1 Grenzflächenspannung

Zur Ausbildung einer Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten muss i. A. Energie aufgewendet werden. Während innerhalb der Flüssigkeiten alle Atome bzw. Moleküle einer isotropen Wechselwirkung mit ihren Nachbarn unterliegen, ist dieses an der Grenzfläche nicht der Fall. Durch die verringerte Anzahl an Nachbarn resultiert eine Anisotropie der Wechselwirkung und somit eine Kraft  $\vec{F}_N$ , welche das Teilchen wieder in das Innere der Flüssigkeit zu treiben sucht (siehe auch Abb. 1). Die zur Überwindung dieser Kraft notwendige Energie pro Fläche wird als Grenzflächenspannung  $\gamma$  bezeichnet [66]. Die Grenzflächenspannung der Phasengrenze wird minimiert, indem die ausgebildete Grenzfläche minimiert wird. Grenzflächen mit einer hohen Grenzflächenspannung, wie z. B. zwischen Quecksilber und einem Elektrolyten, bilden Grenzflächen mit einer großen Krümmung aus.

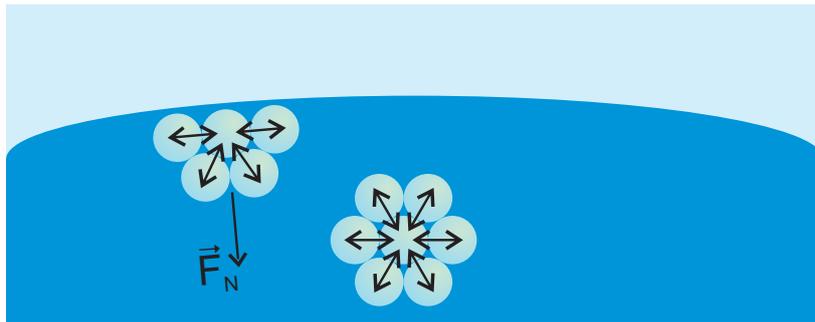


Abb. 1: Schematische Darstellung zur Ursache der Grenzflächenspannung durch anisotrope Wechselwirkung zu benachbarten Teilchen an der Grenzfläche.

An Grenzflächen zwischen zwei Flüssigkeiten wird die Grenzflächenspannung durch grenzflächenaktive Stoffe wie z. B. Lipide verringert. Diese lagern sich aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften (siehe auch Kapitel 3.1) an der Grenzfläche an und wechselwirken mit beiden Flüssigkeiten, wodurch die Grenzflächenenergie reduziert wird. Der Grenzflächenüberschuss der an der Grenzfläche adsorbierten Moleküle kann über die Gibbssche Adsorptionsisotherme

$$\Gamma = -\frac{d\gamma}{d\mu} = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}, \quad (1)$$

bestimmt werden. Dabei bezeichnet  $\mu$  das elektrochemische Potential,  $c$  die Konzentration des grenzflächenaktiven Stoffes in der Lösung,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur.

## 2.2 Atomare Schichtung in flüssigen Metallen

An der Grenzfläche zwischen einem flüssigen Metall und einem Gas tritt eine starke Verringerung der Dichte der delokalisierten Elektronen im Metall innerhalb eines Übergangsbereichs von einigen Atomdurchmessern auf. Diese geht mit einer Abnahme des effektiven Wechselwirkungspotentials einher. Für dielektrische Flüssigkeiten hängt die Wechselwirkung zwischen den Atomen dagegen von der Verteilung der Elektronen innerhalb der Atome und nur geringfügig von der Dichte der Atome an der Grenzfläche ab. Diese Unterschiede in den atomaren Wechselwirkungen sollten daher bei flüssigen Metallen zu unterschiedlichen Oberflächen- und Volumenstrukturen bzw. verschiedenen atomaren Strukturen an den Oberflächen einer dielektrischen Flüssigkeit und eines flüssigen Metalls führen [67, 68].

Tatsächlich wurde das Auftreten unterschiedlicher Oberflächenstrukturen in flüssigen Metallen und dielektrischen Flüssigkeiten erstmals Anfang der achtziger Jahre anhand von Monte-Carlo-Simulationen von Rice *et al.* [68] theoretisch bestätigt. Während für dielektrische Flüssigkeiten bei Temperaturen nahe dem Gefrierpunkt die Dichte entlang der Flächennormalen über einen Bereich von etwa zwei Atomdurchmessern monoton abfällt [30, 31, 69, 70], wurde für flüssige Metalle eine Schichtung über drei bis vier Atomlagen beobachtet [71–89], die in das Flüssigkeitsvolumen abnimmt. Für diese Simulationen wurde die Verteilung der Ionen im Jellium-Modell [90] betrachtet, d. h. die Ionenladung wird über das Volumen ausgeschmiert angenommen und die diskreten Eigenschaften der Ionen wurden im Rahmen der Störungstheorie zweiter Ordnung berücksichtigt [67]. In dieser Beschreibung ist der Hamilton-Operator des flüssigen Metalls für  $N$  Ionen durch

$$H = \sum_i^N \left[ \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \Phi_{\text{eff}}(R, \rho_e(r)) \right] + U_0(\rho_0(r), \rho_e(r)) \quad (2)$$

gegeben, wobei  $p_i$  den Impuls des  $i$ -ten Ions,  $\Phi_{\text{eff}}$  das effektive Wechselwirkungspotential zwischen den Ionen,  $R$  den Abstand zweier Ionen,  $\rho_0(r)$  die Ladungsverteilung der Atomrümpfe,  $\rho_e(r)$  die Elektronendichte und  $U_0(\rho_0(r), \rho_e(r))$  den sogenannten struktur-unabhängigen Anteil der potentiellen Energie bezeichnet [91]. Letzterer führt zur Ausbildung der atomaren Schichtung an der Oberfläche mit einer in das Volumen abklingenden Amplitude [67].

Da die atomare Schichtung Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Oberfläche hat, können optische Methoden mit einem räumlichen Auflösungsvermögen auf atomarer Skala für deren Untersuchung verwendet werden. Als besonders geeignet erweisen sich dabei Röntgenreflektivitätsmessungen, wenn die Reflektivität über einen ausgedehnten  $q_z$ -Bereich aufgenommen wird, der die atomare Auflösung des Elektronendichteprofiles ermöglicht (siehe auch Kapitel 4.1.1). Die atomare Schichtung kann daher nur nachgewiesen werden, wenn Synchrotronstrahlung verwendet und eine Flüssigkeit mit geeigneten Streueigenschaften untersucht wird. Dieses ist bei flüssigen Metallen aufgrund

ihrer hohen Ordnungszahl und Oberflächenspannung, die in einer geringen Oberflächenrauigkeit resultiert, der Fall. Allerdings sind flüssige Metalle gewöhnlich relativ unedel, weshalb die charakteristischen Reflektivitätsmerkmale der atomaren Schichtung durch die Bildung einer Oxidschicht überdeckt werden können. Die Oxidbildung an der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Gas kann durch Ausschluss von Sauerstoff aus der Atmosphäre, z. B. durch Verwendung eines Inertgases verhindert werden. Die atomare Schichtung an dieser Grenzfläche konnte bereits für zahlreiche Metalle, darunter K [42], Cs [92], Ga [44, 93, 94], In [43], Hg [37, 39] und Legierungen [49, 95–102] mittels Röntgenreflektivitätsmessungen nachgewiesen werden.

### 2.3 Elektrochemische Doppelschicht

An der Kontaktfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten bildet sich eine Phasengrenze aus. Dieses ist z. B. bei verschiedenen Elektrolyten oder einem Elektrolyten und einem flüssigen Metall wie Quecksilber der Fall. Die letztere Grenzfläche stellt eine der historisch wichtigsten Phasengrenzen dar. So wurden die Modelle der elektrochemischen Doppelschicht mit Hilfe von Experimenten an der Quecksilberelektrode entwickelt [16–18]. Aktuell findet Quecksilber z. B. als Tropfenelektrode in polarographischen Experimenten Anwendung [103, 104].

Die Eigenschaften der Phasengrenze werden durch die Ladungsträgerverteilung bestimmt. Diese ist im Metall durch delokalisierte Elektronen und Atomrümpfe, im Elektrolyten durch solvatisierte Ionen gegeben. Durch Angleichung der elektrochemischen Potentiale  $\mu_i$  beider Phasen stellt sich an der Phasengrenze ein Gleichgewichtszustand ein. Dabei entsteht im Metall eine Oberflächenladungsschicht, die im Elektrolyten durch die Ausbildung einer Schicht erhöhter Ionenkonzentration entgegengesetzter Ladung kompensiert wird. Aufgrund der Bildung dieser beiden Schichten wird diese Phasengrenze auch als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet. Die Ionenverteilung und der Potentialverlauf in dieser Doppelschicht sind in Abb. 2 schematisch dargestellt. Im einfachsten Modell von Helmholtz [16] wird angenommen, dass sich die Ionen in einem definierten Abstand  $d$  entsprechend des Radius des solvatisierten Ions zum Metall befinden. Die elektrochemische Doppelschicht wird daher als starre oder Helmholtzsche Doppelschicht [16] und die durch die Ladungsschwerpunkte der Ionenschicht dargestellte Ebene als äußere Helmholtz-Schicht bezeichnet. Im Helmholtz-Modell werden nur elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Ladungen berücksichtigt. Der Potentialabfall innerhalb der Phasengrenze ist dann linear und die differentielle Kapazität der Doppelschicht ergibt sich zu

$$C_H = \frac{dQ}{d\phi} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d}, \quad (3)$$

mit der Ladung  $Q$ , dem Potential  $\phi$ , der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$ , der Dielektrizitätskonstante der starren Doppelschicht  $\epsilon$  sowie deren Dicke  $d$ . Da die Reichweite des

elektrischen Feldes der geladenen Elektrode größer ist als die Ausdehnung der starren Doppelschicht, unterliegen auch Ionen außerhalb der Doppelschicht einer Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld. Andererseits führt die Wärmebewegung der Ionen zur Auflösung der starren Schicht. Hierdurch wird der Ladungsüberschuss im Elektrolyten mit zunehmendem Abstand zur Elektrode verringert.

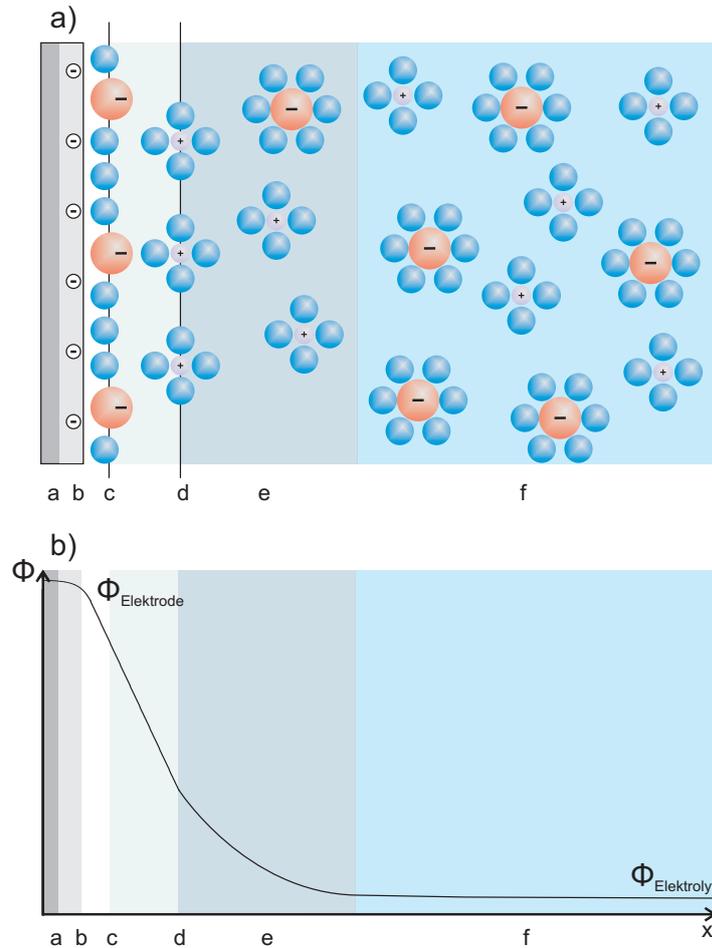


Abb. 2: a) Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht (a: Elektrode, b: polarisierte Elektrodenoberfläche, c: innere Helmholtz-Schicht, d: äußere Helmholtz-Schicht, e: diffuser Bereich der Doppelschicht, f: homogener Elektrolyt); b) Potentialverlauf in der Doppelschicht

Dieser diffuse Anteil wurde erstmals im Modell nach Gouy und Chapman [17, 18] berücksichtigt, in dem die Ladungsdichte anhand einer Boltzmann-Verteilung beschrieben wird. Danach resultiert ein Beitrag

$$C_{\text{GC}} = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon z^2 e F n_0}{RT}} \cosh\left(\frac{zF\phi}{2RT}\right) \quad (4)$$

zur differentiellen Doppelschichtkapazität. Dabei bezeichnet  $F$  die Faraday-Konstante,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $n_0$  die Ionendichte im Volumen,  $z$

die Ladungszahl und  $e$  die Elektronenladung. Im Gouy-Chapman-Modell wird jedoch die endliche Ausdehnung der Ionen vernachlässigt, weshalb auch dieses Modell noch keine hinreichend gute Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht darstellt. Für Elektrolyte geringer Ionenkonzentrationen ist diese Näherung am Nullladungspotential (englisch: „potential of zero charge“, PZC), bei dem das Metall gegenüber dem Elektrolyten ungeladen ist, dennoch anwendbar. In diesem Fall ist die Ausdehnung der diffusen Schicht deutlich größer als der Abstand zwischen der Elektrodenoberfläche und der Helmholtz-Schicht, so dass der Beitrag der letzteren zur Doppelschicht vernachlässigt werden kann. In Elektrolyten hoher Ionenstärke oder bei hohen Elektrodenpotentialen dominiert dagegen der starre Anteil der Phasengrenze. Dieser Zusammenhang wurde von Stern durch die Kombination des Helmholtz- und Gouy-Chapman-Modells [105] berücksichtigt, wodurch sich die differentielle Kapazität zu

$$\frac{1}{C_{\text{GCS}}} = \frac{1}{C_{\text{H}}} + \frac{1}{C_{\text{GC}}} \quad (5)$$

ergibt.

In erweiterten Modellen wird außerdem die spezifische Adsorption von Ionen an der Elektrodenoberfläche durch chemische oder physikalische Wechselwirkungen berücksichtigt, bei der die Ionen ihre Solvathülle verlieren [11]. In diesem Fall bildet sich zwischen der äußeren Helmholtz-Schicht und der Elektrode die sogenannte innere Helmholtz-Schicht, welche durch die Ladungsschwerpunkte der spezifisch adsorbierten Ionen bestimmt ist und den Potentialverlauf in der starren Doppelschicht modifiziert.

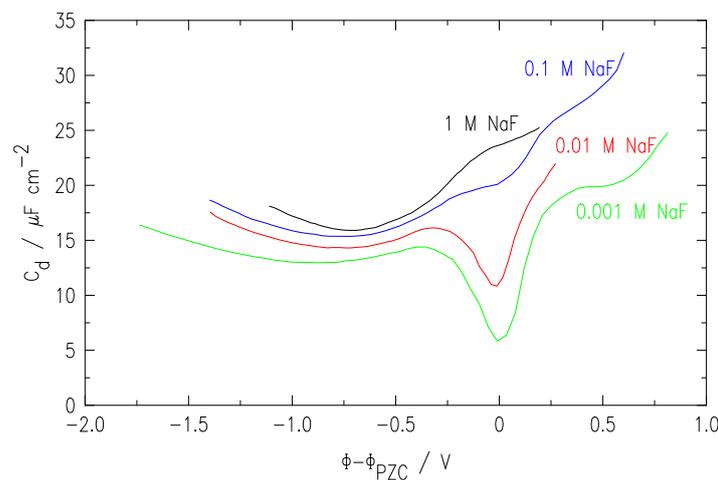


Abb. 3: Experimentell bestimmte differentielle Doppelschichtkapazitäten der Quecksilber-Natriumfluorid-Grenzfläche für verschiedene Elektrolytkonzentrationen [11].

Des Weiteren leistet auch die Elektronenverteilung in der Elektrode einen Beitrag zur Kapazität der Helmholtz-Schicht. Um diesen zu berücksichtigen, wurde von Schmickler

und Henderson eine Theorie entwickelt, in der das Metall als „Jellium“ betrachtet wird [106–109]. Insbesondere der Elektronendichtegradient entlang der Metalloberfläche und der Einfluss des angelegten Potentials auf diesen werden dabei berücksichtigt.

Die konzentrations- und potentialabhängige differentielle Doppelschichtkapazität ist in Abb. 3 anhand des Beispiels von Natriumfluoridlösungen verschiedener Konzentrationen an der Quecksilberelektrode gezeigt. Aufgrund der geringen Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht von wenigen Ångström treten innerhalb der Phasengrenze sehr hohe elektrische Felder von bis zu  $10^9 \text{ V cm}^{-1}$  auf.

## 2.4 Elektrokapillarität

Innerhalb einzelner Bereiche der elektrochemischen Doppelschicht befinden sich Spezies gleicher Ladung, die sich gegenseitig abstoßen. Daher wirken im Bereich der Elektrodenoberfläche Kräfte, die im Fall einer flüssigen Elektrode zu einer Deformation der Grenzfläche und damit auch zu einer Änderung der Grenzflächenspannung führen. Unabhängig vom Vorzeichen der Ladung kommt es zu einer Vergrößerung der Oberfläche bzw. einer Verringerung der Grenzflächenspannung.

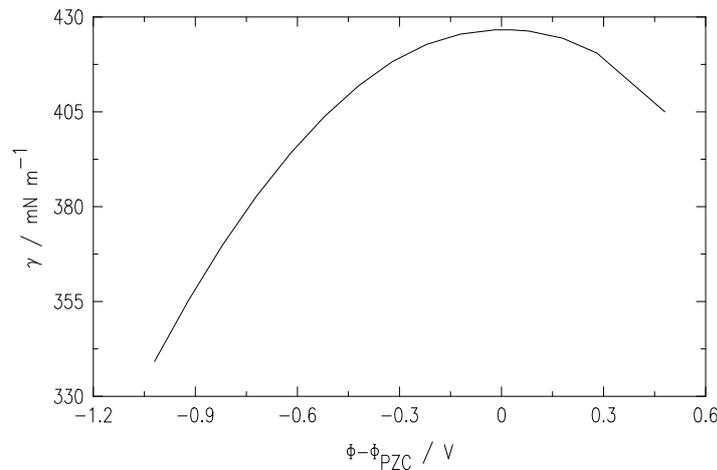


Abb. 4: Elektrokapillarkurve der Grenzfläche zwischen Quecksilber und einer Natriumfluoridlösung mit einer Konzentration von 0.01 M bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  [110].

Die Elektrokapillarkurve gibt dieses Verhalten der Grenzflächenspannung  $\gamma$  in Abhängigkeit vom Potential  $\phi$  wieder (siehe Abb. 4). Sie kann aus der Gibbsschen Adsorptionsisotherme (Gl. 1) abgeleitet werden. Unter Berücksichtigung der Gibbs-Duhem-Gleichung, die den Zusammenhang zwischen den Änderungen der chemischen Potentiale verschiedener Spezies eines thermodynamischen Systems beschreibt [111], folgt die Elektrokapillargleichung

$$d\gamma(\phi, \mu_i) = -\sigma d\phi - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (6)$$

mit der Oberflächenladungsdichte  $\sigma$ . Im Allgemeinen weist die Elektrokapillarkurve  $\gamma(\phi)$  ein parabolisches Verhalten mit einem Maximum beim Nullladungspotential auf. Im Fall der Chemisorption einer Spezies an der Elektrode resultiert eine asymmetrische Form, da die zusätzlichen Ladungen ausgeglichen werden müssen.

Die Oberflächenladungsdichte kann nach der Lippmann-Gleichung [112] aus der Steigung der Elektrokapillarkurve ermittelt werden:

$$\sigma = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \phi} \right)_{\mu_i} . \quad (7)$$

Hieraus lässt sich wiederum die differentielle Kapazität

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \phi} \right) = -C_d \quad (8)$$

bestimmen [111].

## 2.5 Elektrochemische Prozesse und Adsorption

An der Phasengrenze zwischen einer Elektrode und einem Elektrolyten können verschiedene elektrochemische Prozesse stattfinden, die entweder mit einem Ladungstransfer (z. B. Redoxprozesse) verbunden sind oder nicht (z. B. Strukturänderungen der Phasengrenze) [113]. Bei reversiblen Redoxreaktionen ( $O + ze \rightleftharpoons R$ ) hängt das Potential an dem die Redoxreaktion stattfindet direkt von der Konzentration der redoxaktiven Substanzen ( $c_O, c_R$ ) im Elektrolyten ab. Dieser Zusammenhang wird durch die Nernstische Gleichung wiedergegeben [113]:

$$\phi_{1/2} = \phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_O}{c_R} \quad (9)$$

Dabei ist  $\phi_{1/2}$  das Gleichgewichtspotential und  $\phi^0$  das Standardpotential der Redoxreaktion.

Ladungstransferprozesse laufen im Allgemeinen in mehreren Schritten ab. Zunächst gelangt die redoxaktive Substanz aus dem Elektrolyten an die Phasengrenze, an der sie unter Umständen chemisch reagiert, anschließend adsorbiert, und der eigentliche Ladungstransfer erfolgt. Die beim Ladungstransfer entstandene Substanz kann wieder desorbieren, und ggf. wiederum eine chemische Reaktion durchlaufen, bevor sie wieder den Elektrolyten erreicht. Dabei sind auch komplexere Kombinationen dieser Teilschritte möglich. Unter Gleichgewichtsbedingungen wird der resultierende elektrische Strom durch die Elektrode durch die Geschwindigkeit des langsamsten Teilprozesses bestimmt.

Es werden verschiedene Arten der Adsorption unterschieden. Wird der Ladungsüberschuss an der Grenzfläche nur durch langreichweitige elektrostatische Kräfte verursacht und ist er nur vom Radius und der Ladungszahl der Ionen, nicht jedoch von

der chemischen Spezies abhängig, so wird dieses als nicht spezifische Adsorption bezeichnet [113]. Streifen die Ionen jedoch ihre Solvathülle ab und bilden kovalente Bindungen zur Elektrode aus, wird der Prozess als spezifische Adsorption bezeichnet. Diese tritt bevorzugt bei Anionen auf, da deren Solvatisierungsenergien vergleichsweise gering sind [114]. Sie können daher sogar dann an der Elektrodenoberfläche adsorbiert sein, wenn diese eine negative Überschussladung trägt. Andererseits kann über die Variation des Elektrodenpotentials die Stärke der chemischen Bindung des Anions zur Elektrode eingestellt werden [11, 115]. Auch neutrale Moleküle können an einer Elektrodenoberfläche adsorbieren und dann Faradaysche Prozesse direkt oder indirekt beeinflussen. Allerdings erfolgt die Adsorption neutraler Moleküle aus wässriger Lösung aus energetischen Gründen meist nur nahe des Nullladungspotentials, da eine Verdrängung der an der Elektrodenoberfläche vorhandenen Lösungsmittelmoleküle erforderlich ist [113, 116].

Die Adsorption von Substanzen an Grenzflächen kann durch Adsorptionsisothermen beschrieben werden. Diese geben die Abhängigkeit des Grenzflächenüberschusses  $\Gamma$  von der Konzentration  $c$  der Substanz im Lösungsvolumen und der Adsorptionseenthalpie  $\Delta G_{\text{ads}}$  bei konstanter Temperatur unter verschiedenen Voraussetzungen, wie z. B. einer zu vernachlässigenden Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Spezies, wieder [113]. Werden elektrochemisch inaktive Substanzen adsorbiert, bildet sich eine isolierende Schicht auf der Elektrodenoberfläche aus (Inhibition) [14]. Dennoch treten auch an solchen Grenzflächen häufig Redoxreaktionen auf, die durch Tunnelprozesse durch die Adsorbatschicht oder an Defektstellen stattfinden. Andererseits kann eine Adsorbatschicht auch andere Reaktionen verstärken, z. B. wird die Oxidation und Reduktion vieler Kationen bereits durch geringe Mengen adsorbierter Anionen beschleunigt [116]. Die Fähigkeit eines Ions oder Moleküls zu adsorbieren hängt unter anderem vom Elektrodenpotential, der ausgebildeten Bindungsart, der Solvathülle und der Ladung ab.

## 3 Biologische Membranen

Die Ausbildung biologischer Membranen wird heute als grundlegende Voraussetzung für die Entstehung des Lebens angesehen [117]. Durch ihre Funktion, individuelle Zellbereiche abzutrennen, wurde es möglich, chemische Prozesse räumlich voneinander zu trennen. Neben der Separation des Cytoplasmas vom extrazellulären Raum trennen biologische Membranen auch einzelne Zellbestandteile wie Organellen und Vakuolen vom Cytoplasma ab. Außerdem steuern sie durch ihre selektive Permeabilität aktiv den Stofftransport zwischen der Zelle und ihrer Umgebung, dienen der Signalübertragung und wirken an der Energieumwandlung z. B. bei der Photosynthese mit [118, 119]. Je nach Funktion einer Zelle unterscheiden sich daher Bestandteile und Aufbau ihrer Membran [120].

### 3.1 Aufbau biologischer Membranen

Die Erforschung charakteristischer Eigenschaften biologischer Membranen begann 1925 durch Gorter und Grendel [121], die anhand der quantitativen Bestimmung des Lipidgehalts von Erythrocyten feststellten, dass das Grundgerüst der biologischen Membran aus einer Doppelschicht aus Lipiden besteht. Bereits zehn Jahre später erkannten Danielli und Davson [122], dass Membranen nicht allein Lipide, sondern auch Proteine enthalten. Die Membranstruktur beschrieben sie mit Hilfe des sogenannten Sandwich-Modells, in dem die Proteine an der Außenseite der Doppelschicht angelagert sind. Singer und Nicolson revidierten diese Theorie 1972 mit dem Flüssig-Mosaik-Modell, welches den Einbau der Proteine innerhalb der Lipidschichten postulierte und auch deren laterale Diffusion in der Ebene der Doppelschicht berücksichtigte [123]. Heute ist bekannt, dass Proteine auf unterschiedliche Weise in die Membran integriert sein können: als periphere Proteine, die lediglich Kontakt zu einer der beiden Lipidschichten haben, oder als integrale Proteine, die in beide Schichten eingebettet sind und dabei sowohl Kontakt zum extrazellulären Raum als auch zum Cytoplasma haben. Die Art der Einbettung steht dabei in Zusammenhang mit der Funktion des Proteins. Die seit der Entwicklung des Flüssig-Mosaik-Modells durchgeführten Anpassungen des Membranmodells [124, 125], aber auch die große Anzahl biologischer Membranen zeigen, dass auch heute noch großer Bedarf an der Bestimmung der Membranstruktur besteht. Dieses ist vor allem deshalb der Fall, weil sowohl bei geeigneten Untersuchungsmethoden als auch bei der Präparation von Modellmembranen, die vereinfachend einzelne Eigenschaften der komplexen biologischen Membranen wiedergeben können, erst in den letzten Jahrzehnten große Fortschritte erzielt wurden [126].

In Abb. 5 ist ein Ausschnitt einer Membran mit allgemein in Membranen auftretenden Funktionalitäten schematisch dargestellt. Die Lipiddoppelschicht der Membran ist typischerweise asymmetrisch aufgebaut, d. h. sie enthält in beiden Schichten unterschied-

liche Anteile an Lipiden und Proteinen, deren Verhältnis zwischen etwa 1:4 und 4:1 variieren kann [127]. Da es sich bei Membranen um flüssige Strukturen handelt, kann dieses Verhältnis mit der Temperatur, der Länge und dem molekularen Aufbau der Lipide sowie dem Gehalt an stabilisierend wirkenden Steroiden, wie z. B. des Cholesterins, variieren. Außerdem ist dadurch ein Stoffaustausch innerhalb der Membran möglich. Die Bewegung der Lipide erfolgt dabei bevorzugt lateral, die transversale Diffusion (flip-flop) ist hingegen deutlich langsamer [127]. Die Diffusionsgeschwindigkeit kann für verschiedene Lipide allerdings erheblich variieren und hängt unter anderem von der Polarität der Kopfgruppe und der allgemeinen Zusammensetzung der Lipiddoppelschicht ab [128]. Daneben hat die Zusammensetzung auch einen großen Einfluss auf die Funktionalität der Membran, da sie die Proteinaktivität beeinflusst [62].

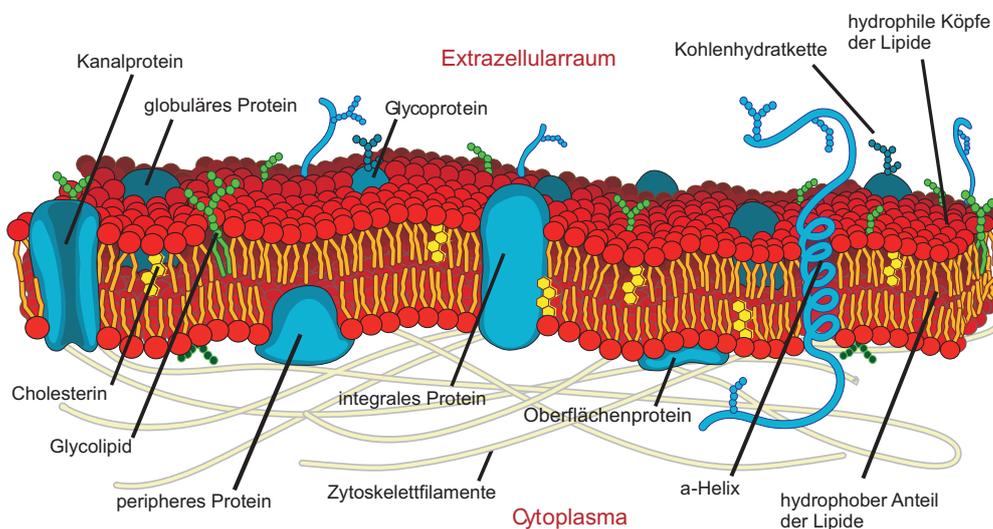


Abb. 5: Schematische Darstellung eines Membranausschnitts auf Grundlage des Fluid-Mosaik-Modells mit Bezeichnung der Membranbestandteile (Abbildung aus [129]).

Bei Lipiden handelt es sich definitionsgemäß um organische Stoffe, die schlecht wasserlöslich sind, sich aber gut in Fetten, Ölen und anderen unpolaren organischen Medien lösen. Sie bestehen im Wesentlichen aus einem hydrophilen (Kopf) und einem hydrophoben Teil (Kette) und werden in verschiedene Gruppen eingeteilt, wie z. B. Fettsäuren, Wachse, Isoprenoide oder auch membranbildende Lipide. Von den letzteren bilden die Phospholipide, bei denen die Kopf- und Kettengruppe durch eine Phosphatidat-Einheit verbunden ist, die wichtigste Untergruppe (siehe Abb. 6). Sie werden nach der Verbindung aus der sich die Kopfgruppe ableitet klassifiziert. Neben den unterschiedlichen Kopfgruppen kommen auch Kohlenwasserstoffketten verschiedener Kettenlänge mit 14-24 Kohlenwasserstoffeinheiten vor. Sie enthalten typischerweise eine gerade Anzahl an C-Atomen, da bei der Synthese  $C_2$ -Einheiten zum Aufbau der Kette verwendet werden [130]. Die Kohlenwasserstoffketten können auch verzweigt oder ungesättigt vorliegen, im letzteren Fall fast immer in *cis*-Konfiguration [120].

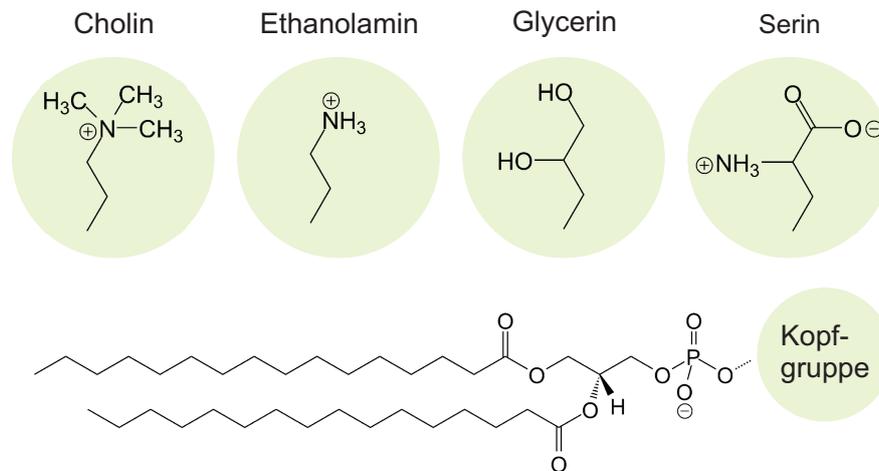


Abb. 6: Verschiedene Kopfgruppen von Phospholipiden am Beispiel des Dipalmitylphosphatidylrests [120].

In wässrigen Lipidlösungen kommt es aufgrund der amphiphilen Eigenschaften der Lipide zur Selbstorganisation in verschiedene Phasen, wobei polare Wassermoleküle aus der Nähe der unpolaren Kohlenstoffketten verdrängt werden [131]. Die darüber hinaus wirkenden van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ketten sowie elektrostatische und Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Kopfgruppen wirken zusätzlich stabilisierend. Je nach Lipidkonzentration und Temperatur bilden sich verschiedene Phasen wie Mizellen, Vesikel oder Doppelschichten. Die auftretenden Phasen sind von der Temperatur und dem Wassergehalt abhängig. Außerdem spielt bei ihrer Bildung auch der eingelagerte Anteil eines unpolaren Lösungsmittels eine Rolle [131]. Eine Auswahl häufig auftretender Phasen in wässriger Lösung ist in Abb. 7 gezeigt.

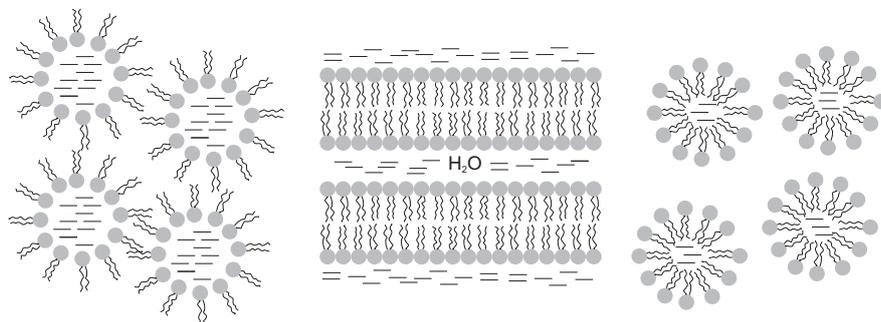


Abb. 7: Zweidimensionale Darstellung der Struktur der drei häufigsten flüssigen Phasen, in denen Lipide in wässriger Lösung vorkommen. Links: hexagonale H<sub>1</sub>-Phase, Mitte: lamellare L<sub>α</sub>-Phase, rechts: hexagonale H<sub>2</sub>-Phase [132]. In der dritten Dimension bilden die hexagonalen Phasen Zylinder, die lamellare Phase ein flächiges Aggregat.

### 3.2 Strukturelle Untersuchungen von Modellmembranen

Die strukturelle Untersuchung biologischer Membranen begann in den 1960er Jahren mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen gefriergeätzter Proben. Dadurch war es erstmals möglich, einen direkten Einblick in das Innere von Membranen zu erhalten und spezifische Strukturmerkmale wie Vakuolen und integrale Proteine direkt abzubilden [127, 133, 134]. Diese Technik erforderte jedoch eine aufwendige Vorbehandlung der Proben (Vakuumbedingungen, extreme Temperaturen, chemische Fixierung), welche die Membranstruktur beeinflussen kann. Inzwischen konnte die Vorbehandlung deutlich reduziert werden [135], der Informationsgehalt der Aufnahmen bleibt dennoch begrenzt. So können z. B. keine Aussagen über den Querschnitt der Membran auf submolekularer Ebene getroffen werden. Seitdem ermöglichten Fortschritte in der chemischen Analyse und der Lipidsynthese die Zusammensetzung von biologischen Membranen zu ermitteln und in vereinfachter Form als Modellsystem nachzubilden. Als Modellmembranen werden jegliche *in vitro* erzeugten Lipiddoppelschichten bezeichnet. Sie können in ihrer Zusammensetzung erheblich variieren. Die einfachsten Modellmembranen bestehen aus einer einzigen Sorte Lipiden. Eine größere physiologische Relevanz kann jedoch durch Kombination unterschiedlicher Lipide erreicht werden. Im Folgenden werden verschiedene Modellmembranen und ihre experimentellen Anwendungsmöglichkeiten beschrieben.

- **Black Lipid Membrane:**

Die erste hergestellte freistehende Modellmembran war die sog. Black Lipid Membrane (BLM) [136]. Sie wird auf einer Apertur in einem hydrophoben Material präpariert, welche sich in einem Flüssigkeitsreservoir befindet (siehe Abb. 8). BLMs eignen sich deshalb insbesondere für die elektrische Charakterisierung, z. B. zur Untersuchung des Ionentransports durch in die BLM eingebundene Proteine [137]. In Kombination mit optischen Methoden können außerdem Fläche und Dicke der Membran bestimmt werden [138]. Vor kurzem wurde erstmals auch die strukturelle Untersuchung des Profils von BLMs mittels Phasenkontrastbildung mit harter Röntgenstrahlung (englisch: Hard X-ray Phase Contrast Imaging) durchgeführt [139]. Derartige Experimente erfordern eine Anpassung der üblichen BLM-Präparation in Hinblick auf Langzeitstabilität, Krümmung und Größe [140]. Durch den parallelen Einsatz von Phasenkontrastbildung und elektrischer Charakterisierung könnten simultan Informationen über die Membranstruktur und -funktion erhalten werden. Bisher war es mit dieser Methode jedoch nicht möglich, BLMs mit Schichtdicken von weniger als  $0.2 \mu\text{m}$  zu untersuchen [139].

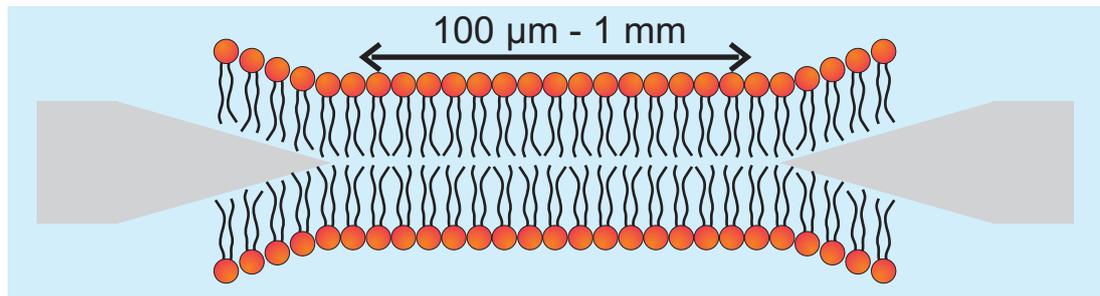


Abb. 8: Schema einer Black Lipid Membrane. Die Modellmembran wird über eine Apertur von  $100\ \mu\text{m}$  bis  $1\ \text{mm}$  Durchmesser in einem hydrophoben Material (grau) gespannt.

- **Unterstützte Lipiddoppelschichten:**

Bei unterstützten Lipiddoppelschichten (englisch: Supported Lipid Bilayer, SLB) handelt es sich um Lipiddoppelschichten, die auf ein festes Substrat aufgebracht sind [141] (siehe Abb. 9 a)). Die Präparation der Doppelschichten auf dem Substrat geschieht dabei typischerweise unter Verwendung der Langmuir-Blodgett-Methode [142] oder durch Fusion von Vesikeln auf dem Substrat [126].

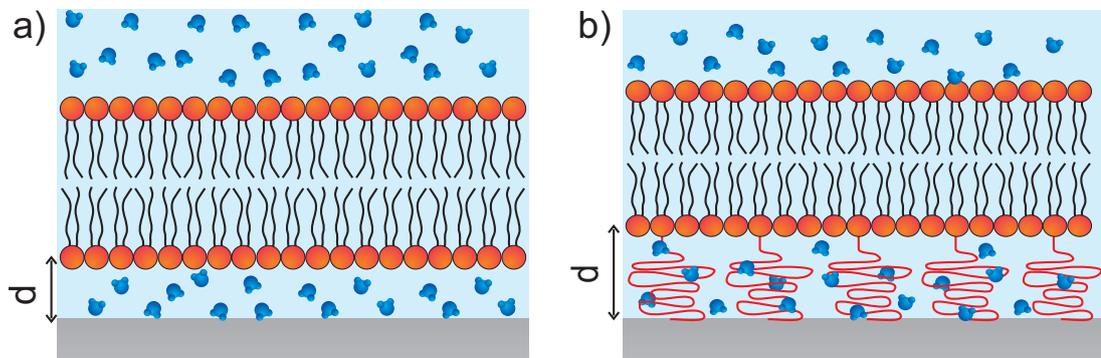


Abb. 9: Schematische Darstellung von unterstützten Lipiddoppelschichten. a) Bei direkter Auftragung auf das Substrat beträgt der Abstand  $d \approx 10 - 20\ \text{\AA}$  [126]. b) Bei dem „Tethered SLB“ wird durch Einlagerung von hydratisierten Polymeren zwischen Substrat und Doppelschicht ein deutlich größerer Abstand  $d$  erreicht, der den Einbau größerer Moleküle in den SLB ermöglicht.

Mit diesem Ansatz lassen sich sehr stabile Modellmembranen herstellen [143], welche die Nutzung von verschiedenen, an freistehenden Modellmembranen nicht anwendbaren Untersuchungsmethoden ermöglichen. Sie sind sehr gut für die Strukturanalyse mittels Neutronen- oder Röntgenstreuungsmethoden geeignet, da zum einen durch die Auswahl des Substrats der Streukontrast variiert und zum anderen durch Präparieren mehrerer aufeinanderfolgender Lipiddoppelschichten

(„Stacks“) der Streuquerschnitt der Modellmembran optimiert werden kann [144–147]. Auch ihre Langzeitstabilität ist von großer Bedeutung (z. B. in Neutronenstreuexperimenten). Sie sind jedoch empfindlich gegenüber Temperaturänderungen und Dehydrierung [126] und aufgrund des geringen Abstands zwischen der Doppelschicht und dem Substrat von 10-20 Å kann es zu hydrodynamischer Kopplung zwischen beiden kommen. Diese kann zu einer teilweisen Immobilisierung der Lipide und bei in den unterstützten Doppelschichten eingebauten Proteinen zu deren Denaturierung führen [126]. Möglichkeiten, diese zu verhindern, sind die Verwendung der SLBs in Kombination mit Monoschichten anderer Moleküle, wie z. B. Thiolen oder die Verwendung von Lipiden mit einer Polymergruppe („Tethered SLB“), die jeweils einen Abstandshalter zum Substrat darstellen [148, 149] siehe Abb. 9 b).

- **Vesikel:**

Sphärisch angeordnete Lipiddoppel- oder -mehrfachschichten werden als Vesikel bezeichnet. Die Erzeugung multilamellarer Vesikel (MLV) kann spontan erfolgen, wenn dehydrierte Lipide in einem wässrigen Medium gelöst werden [150]. Unilamellare Vesikel (ULV) werden aus Zellen isoliert oder durch das Aufbrechen von MLVs in kleinere Vesikel hergestellt. Letzteres wird durch Ultraschallbehandlung oder Extrusion durch eine Membran erreicht [151]. Eine schematische Darstellung von verschiedenen Vesikeln ist in Abb. 10 gegeben.

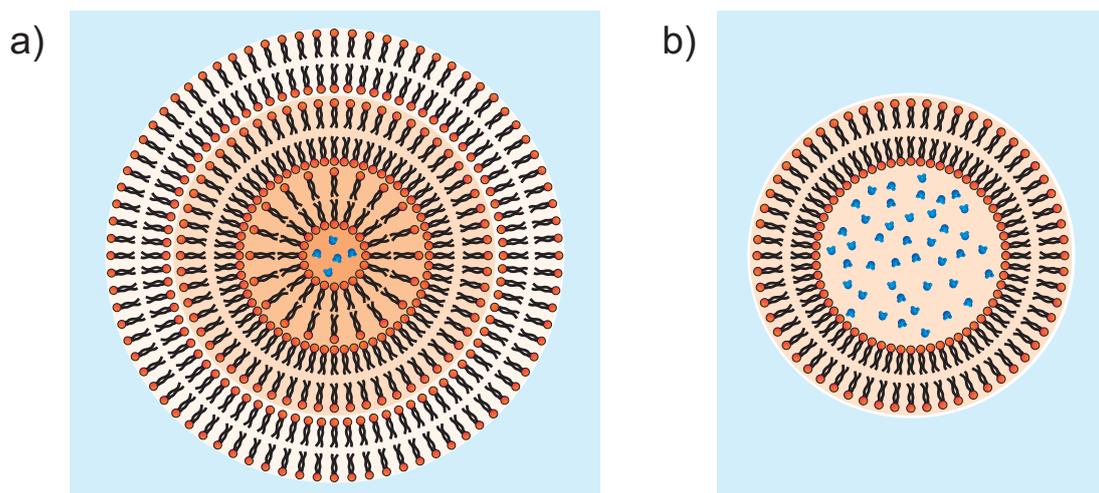


Abb. 10: Schematische zweidimensionale Darstellung von Vesikeln. a) Schnitt durch ein multilamellares Vesikel; b) Schnitt durch ein unilamellares Vesikel

Unilamellare Vesikel können in verschiedenen Größen hergestellt werden: solche mit Durchmessern von 50-200 nm werden als „Small Unilamellar Vesicles“ (SUV), jene mit Durchmessern von einigen Mikrometern als „Giant Unilamellar Vesicles“ (GUV) bezeichnet.

les“ (GUV) bezeichnet. Während SUVs für Untersuchungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie oder Röntgenstreuung, wie z. B. Kleinwinkelstreuung geeignet sind [152–154], durch die Informationen über die Abstände und Anzahl der Doppelschichten sowie über Phasenübergänge in den Vesikeln erhalten werden können, kann an GUVs z. B. die Zusammensetzung von Domänen mittels Fluoreszenzmikroskopie untersucht werden [155].

Da sich Vesikel in wässriger Lösung befinden, kommt es hier nicht zur Immobilisierung von Lipiden oder Denaturierung von Proteinen. Andererseits sind sie recht zerbrechlich und weisen eine hohe Krümmung auf, wodurch ihre Verwendungsmöglichkeiten eingeschränkt sind.

Die Entwicklung von Verfahren zur Präparation der aufgeführten Modellmembranen ermöglichte die Anwendung zahlreicher Untersuchungsmethoden, durch die vielfältige Informationen über Membraneigenschaften, wie z. B. die Permeabilität [156, 157], Dynamik und Verteilung der Lipide [155] oder die Anordnung von Proteinen innerhalb der Membran gewonnen werden konnten [158, 159]. Zur Erlangung struktureller Informationen werden dagegen neben SLBs hauptsächlich Lipidmonoschichten verwendet. Diese stellen eine Hälfte der biologischen Membranstruktur dar [160, 161]. Zwar werden sie zumeist nicht zu den Modellmembranen gezählt, aufgrund ihrer einfachen Präparation jedoch häufig als solche verwendet. Die Präparation erfolgt in den meisten Fällen an der Gas-Wasser-Grenzfläche, da die Monoschicht hier experimentell leicht zugänglich ist. Sie kann jedoch auch an derjenigen zwischen Wasser und einer unpolaren Flüssigkeit durchgeführt werden. Letztere Grenzfläche ähnelt der natürlichen Umgebung biologischer Membranen.

Da es sich bei Lipidmonoschichten um wohldefinierte, planare Schichten handelt, kann auch der Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen auf die Struktur der Monoschicht ermittelt werden. Hierfür wird die Lipidmonoschicht in einem Langmuir-Trog an der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche komprimiert. Dabei durchläuft sie verschiedene strukturelle Phasenübergänge in Abhängigkeit der pro Molekül zur Verfügung stehenden Fläche. Die zugehörige Oberflächendruck-Flächen-Isotherme ist schematisch in Abb. 11 dargestellt. Bei der größten erreichbaren Kompression  $\Pi_{\max}$  ( $\Pi = \gamma_{\text{rein}} - \gamma_{\text{Monoschicht}}$ ) kommt es schließlich zum Kollaps und Lipide werden aus der Monoschicht in die Flüssigkeit verdrängt. Durch Untersuchung der Lipidmonoschicht bei verschiedenen Oberflächendrücken, z. B. mittels Röntgen- oder Neutronenstreuungsmethoden wie Reflektivität oder Streuung unter streifendem Einfall [34–36, 162–167] können die Änderungen in der Monoschichtstruktur mit submolekularer Auflösung untersucht und damit der Einfluss der Kompression auf die Anordnung der Lipide in der Monoschicht ermittelt werden. Für eine Kombination mit der Messung der Kompressionsisotherme eignen sich neben Streumethoden auch spektroskopische Methoden, wie z. B. die Vibrationssummenfrequenzspektroskopie (SFG) [28, 168]. Daher können auf diese Weise vielfältige und

komplementäre Informationen über die Struktur von Lipidmonoschichten an der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche in Abhängigkeit des Oberflächendrucks erhalten werden.

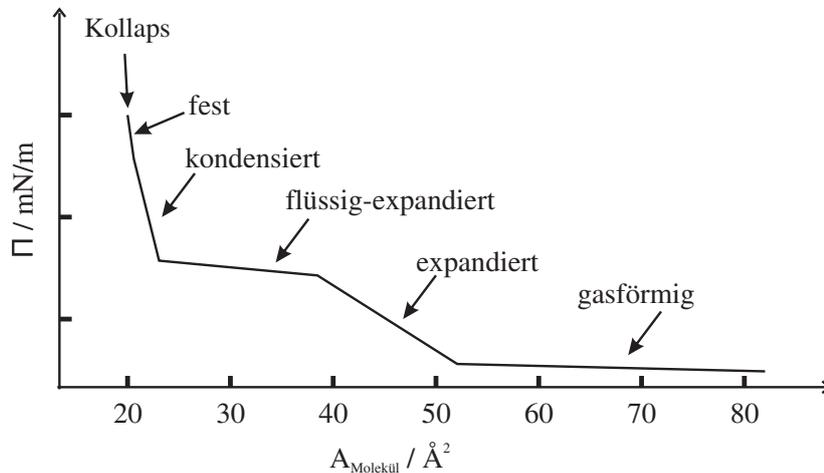


Abb. 11: Schematische Darstellung einer Oberflächendruck-Flächen-Isotherme einer Lipidmonoschicht mit Phasenbezeichnung [169].

Während sich die strukturelle Untersuchung von Lipidmonoschichten an der Gas-Wasser-Grenzfläche mittels Röntgenstreuung aufgrund der damit erhältlichen vielfältigen Informationen längst durchgesetzt hat, ist die Untersuchung von Monoschichten an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten mit dieser Methode dagegen auch heutzutage noch eine experimentelle Herausforderung. Dieses ist im Wesentlichen durch die starke Absorption und Streuung der Röntgenstrahlung durch die bedeckende Flüssigkeit sowie dem typischerweise verhältnismäßig geringen Streukontrast zwischen Flüssigkeiten und Monoschicht begründet (siehe auch Kapitel 4.1). Diese Effekte wirken sich besonders bei Reflektivitätsmessungen aus, da die Reflektivität über mehrere Größenordnungen variiert und somit eine besonders hohe Primärstrahlintensität voraussetzt. Sie können daher an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten nur mit Synchrotronstrahlung durchgeführt werden. Andererseits müssen Strahlenschäden vermieden werden, die sowohl von der Strahlungsenergie als auch der Strahlungsintensität abhängen können [170, 171].

Allerdings zeigten erste Untersuchungen an Monoschichten von Alkanolen und Karbonsäuren an der Wasser-Hexan-Grenzfläche [56–58] mittels Röntgenreflektivität, dass die Anordnung der Moleküle in der Monoschicht, insbesondere die der Kettengruppe, wesentlich durch die flüssige Umgebung beeinflusst wird. So wurde eine geringere Ordnung der Ketten im Vergleich zur Gas-Wasser-Grenzfläche festgestellt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass zur Bestimmung struktureller Eigenschaften biologischer Membranen, die sich an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten ausbilden, die Untersuchung von Modellmembranen an dieser Grenzfläche erforderlich ist.

Lipidmonoschichten sind an dieser Grenzfläche bisher dennoch kaum mittels Röntgen-

streuung untersucht worden. In einer Studie an Monoschichten von Dipalmityl-phosphatidylcholin (DPPC) bzw. Dipalmityl-phosphatidylethanolamin (DPPE) an der Wasseroberfläche in Kontakt mit einem dünnen Film eines Alkans mittels GID und Röntgenreflektivitätsmessungen wurde untersucht, wie die Alkane mit der Monoschicht interagieren [172,173]. Durch die Verwendung des dünnen Alkanfilms konnten dabei die oben genannten experimentellen Schwierigkeiten vermieden werden. Da sich die Monoschicht dadurch jedoch nicht in Kontakt mit einem größeren Alkanvolumen befindet, könnten sich die Wechselwirkungen zwischen Lipiden und Alkanen von denen für ein größeres Alkanvolumen unterscheiden [172]. In einer weiteren Studie an einer Dimyristylphosphatidylcholin (DMPC)-Monoschicht an der Hexan-Wasser-Grenzfläche wurde die diffuse Streuung im Kleinwinkelbereich aufgenommen [174]. Aufgrund der geringen Einfallswinkel wird das Signal hier weniger durch die Absorption der Strahlung beeinträchtigt. Mit dieser Methode werden im Wesentlichen Informationen über die Grenzflächenrauigkeit erhalten. Neben den oben genannten Schwierigkeiten bei der Anwendung von Röntgenstreuungsmethoden gibt es für diese Grenzfläche keine ergänzenden Informationen durch Messung der Kompressionsisothermen, welche die Interpretation von Ergebnissen aus Streuexperimenten unterstützen könnten. Bisher wurden noch keine Reflektivitätsmessungen an Lipidmonoschichten an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten durchgeführt. Die Ergebnisse für andere grenzflächenaktive Substanzen, wie sie oben dargestellt wurden, verdeutlichen jedoch die Notwendigkeit dieser Untersuchungen.



## 4 Methoden

### 4.1 Theorie der Röntgenstreuung

Seit der Entdeckung der Röntgenstrahlung finden Streumethoden Anwendung in der Strukturanalyse [175, 176]. Die erhebliche Zunahme der Brillanz von Synchrotronstrahlungsquellen in den letzten Jahrzehnten und die damit einhergehende höhere erreichbare Sensitivität der Streuexperimente ermöglichte dabei die Entwicklung neuartiger Messmethoden. Gerade im Bereich der Strukturaufklärung von Oberflächen haben Streuexperimente seither einen großen Beitrag geleistet. Häufig verwendete Methoden sind Reflektivität (englisch: X-Ray Reflectivity, XRR) [177, 178], oberflächensensitive Röntgenbeugung [179–183], Streuung unter streifendem Einfall (englisch: Grazing Incidence X-Ray Diffraction, GIXD) [184–186] und diffuse Streuung [187, 188]. Verglichen mit anderen oberflächensensitiven Streumethoden (z. B. der Beugung niederenergetischer Elektronen, englisch: Low Energy Electron Diffraction, (LEED) [189–191] und Helium-Atom-Streuung (HAS) [192, 193]) ist der Streuquerschnitt der Röntgenstrahlung deutlich geringer, wodurch eine einfache Beschreibung der Streuprozesse in der kinematischen Näherung, in der Mehrfachstreuung vernachlässigt wird, möglich ist [194].

Die verhältnismäßig geringe Absorption von Röntgenstrahlung ermöglicht zudem die strukturelle Untersuchung verborgener Grenzflächen [195]. Dieses schließt auch bisher nur schwer zugängliche Systeme wie die Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten ein [50–52]. An diesen können übliche Methoden zur Oberflächenuntersuchung auf atomarer bzw. molekularer Ebene wie Rastertunnel- (STM) [196] und Rasterkraftmikroskopie (AFM) [197] nicht verwendet werden, sei es, weil die Flüssigkeiten nicht elektrisch leitfähig sind, aufgrund von Oberflächenkapillarwellen oder der hohen Beweglichkeit der Oberflächenatome. Andere für die strukturelle Untersuchung von Flüssigkeiten geeignete Methoden, wie Brewster-Winkel-Mikroskopie [25, 26, 198] oder Fluoreszenzmikroskopie [199] können strukturelle Informationen nur mit einer Auflösung im Bereich von Mikrometern geben, wohingegen mit Röntgenstreuung aufgrund der geringeren Wellenlänge prinzipiell atomare Auflösung erreicht werden kann.

Röntgenstreuexperimente zur Untersuchung von Grenzflächen zwischen zwei Flüssigkeiten erfordern eine hohe Brillanz der Strahlung, da je nach Weglänge des Strahls beim Durchtritt durch die Flüssigkeit die Primärstrahlintensität bereits zu großen Teilen absorbiert bzw. am Flüssigkeitsvolumen gestreut wird, und zudem aufgrund der Meniskusbildung eine geringe Divergenz erforderlich ist (siehe auch Kapitel 5.2.2). Daneben weisen viele interessante Systeme verglichen mit Festkörperoberflächen verhältnismäßig geringe Streukontraste oder wie z. B. bei molekularen Mono- oder Doppelschichten nur einen sehr geringen Streuquerschnitt auf. Die benötigte Röntgenstrahlung wird an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation zur Verfügung gestellt. Ein Beispiel hierfür ist PETRA III am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY)

in Hamburg. Hier kann ein Fluss von  $10^{10} - 10^{12}$  Photonen in der Sekunde erreicht werden [200].

#### 4.1.1 Röntgenreflektivität

Die Wellenlänge von Röntgenstrahlung liegt im Bereich von  $0.01 \text{ \AA}$  bis  $100 \text{ \AA}$  des elektromagnetischen Spektrums. Diese Eigenschaft der Röntgenstrahlung wurde erstmals von Laue und Knipping in dem klassischen Beugungsexperiment an einem Einkristall verwendet, in dem die periodische Anordnung der Atome im Kristall nachgewiesen wurde [176]. Im Wellenlängenbereich oberhalb  $0.1 \text{ \AA}$  ( $\leq 120 \text{ keV}$ ) ist außerdem eine einfache theoretische Betrachtung der Wechselwirkung mit der Materie möglich, da relativistische Effekte vernachlässigt werden können [201]. Die Wechselwirkung von Atomen mit Röntgenstrahlung wird durch die Streuamplitude des Atoms  $f(\vec{q}, \omega)$  beschrieben. Die Abhängigkeit dieser Wechselwirkung von der Strahlungsenergie wird durch die Dispersionskorrektur  $f'(\omega)$  berücksichtigt. Für Energien oberhalb der Bindungsenergie der K-Schale ist  $f'(\omega) = 0$ , unterhalb davon weist  $f'(\omega)$  resonantes Verhalten im Bereich der atomaren Absorptionskanten auf [201]. Absorptionsprozesse werden durch einen, dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma_a$  proportionalen imaginären Anteil  $f''(\omega) = -k\sigma_a/(4\pi r_0)$  des atomaren Formfaktors  $f(\vec{q})$  berücksichtigt. Die Streuamplitude eines Atoms resultiert damit zu [202–204]

$$f(\vec{q}, \omega) = f(\vec{q}) + f'(\omega) + if''(\omega). \quad (10)$$

Für den Brechungsindex der Röntgenstrahlung ergibt sich [205]

$$n = 1 - \delta + i\beta, \quad (11)$$

mit der Dispersion

$$\delta = \left( \frac{\lambda^2 r_0^2}{2\pi} \right) \sum_{\alpha} N_{\alpha} (Z_{\alpha} + f'_{\alpha}) \quad (12)$$

und der Absorption [206]

$$\beta = \left( \frac{\lambda^2 r_0^2}{2\pi} \right) \sum_{\alpha} N_{\alpha} f''_{\alpha}. \quad (13)$$

Dabei bezeichnet  $Z_{\alpha}$  die Atomzahl der Spezies  $\alpha$ ,  $N_{\alpha}$  die Teilchendichte der Atome,  $\lambda$  die Wellenlänge der Strahlung und  $r_0$  den klassischen Elektronenradius. Die durch  $\delta$  und  $\beta$  gegebene Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge  $\lambda$  ermöglicht eine Variation des Streukontrastes der Probe durch geeignete Einstellung der Strahlungsenergie (resonante Röntgenstreuung (RXS), [207]).

Der Brechungsindex für Röntgenstrahlung ist kleiner als 1, da  $\delta > 0$ . Für Winkel unterhalb eines kritischen Winkels  $\alpha_c$  tritt daher externe Totalreflexion der Strahlung auf. Für eine Grenzfläche zwischen Vakuum und Materie berechnet sich  $\alpha_c$  nach dem Snelliusschen Gesetz unter Vernachlässigung der Absorption zu

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta}. \quad (14)$$

Für die Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Materialien 1 und 2 ergibt sich der kritische Winkel zu

$$\alpha_c = \sqrt{\alpha_{c1}^2 - \alpha_{c2}^2}, \quad (15)$$

wenn Material 1 optisch dichter ist als Material 2. Auch bei der Totalreflexion dringt die elektromagnetische Welle in das optisch dichtere Material ein und pflanzt sich dort senkrecht zur Oberfläche fort, wobei ihre Amplitude exponentiell abnimmt [194]. Die Eindringtiefe dieser als evaneszent bezeichneten Welle beträgt wenige Nanometer. Im Vergleich dazu liegt die Eindringtiefe für Winkel  $\alpha > \alpha_c$  im Bereich von Mikrometern (siehe auch Inset in Abb. 13) [201]. Die Abhängigkeit der Eindringtiefe vom Einfallswinkel kann daher zur Einstellung der Oberflächensensitivität eines Streuexperiments genutzt werden [181, 208].

Die Reflektivität einer ideal glatten Grenzfläche kann nach dem Ansatz von Fresnel bestimmt werden [194, 208]. Nach Transformation des Einfallswinkels in den Wellenvektorübertrag  $\vec{q}$ , welcher auch für verschiedene Wellenlängen einfach vergleichbar ist und der für die Reflektivität, wie in Abb. 12 gezeigt, aufgrund der Streugeometrie nur die z-Komponente  $q_z = 4\pi\lambda^{-1} \sin \alpha$  aufweist, ergibt sich die Reflektivität bei Vernachlässigung der Absorption zu

$$R_F(q_z) = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2}} \right|^2 = \left| \frac{q_c}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2}} \right|^4, \quad (16)$$

mit dem Wellenvektorübertrag  $q_c$  des kritischen Winkels.

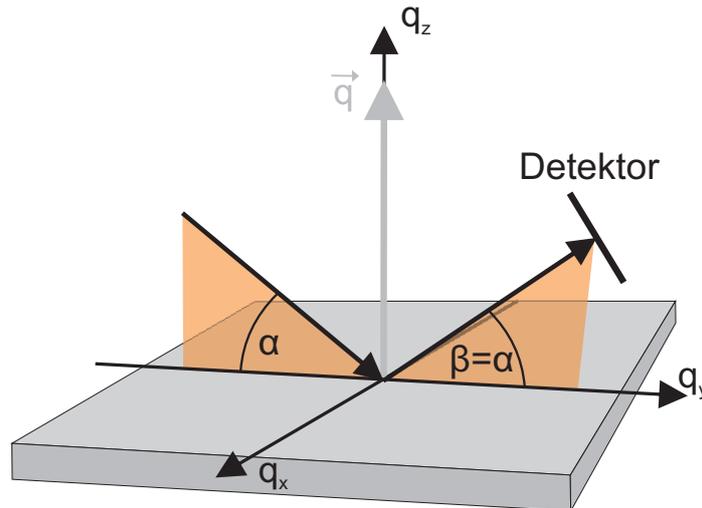


Abb. 12: Streugeometrie der Reflektivitätsmessung. Der Ausfallswinkel  $\beta$  entspricht dem Einfallswinkel  $\alpha$  (spekuläre Bedingung), weshalb sich für den Wellenvektorübertrag  $\vec{q}$  nur eine Komponente entlang der z-Richtung ergibt. Die Reflektivität wird als Funktion von  $q_z$  aufgenommen.

Für  $q_z/q_c \geq 5$  kann die Fresnel-Reflektivität durch  $R_F(q_z) \approx q_c^4(2q_z)^{-4}$  angenähert werden [29], wie in Abb. 13 zu erkennen ist.

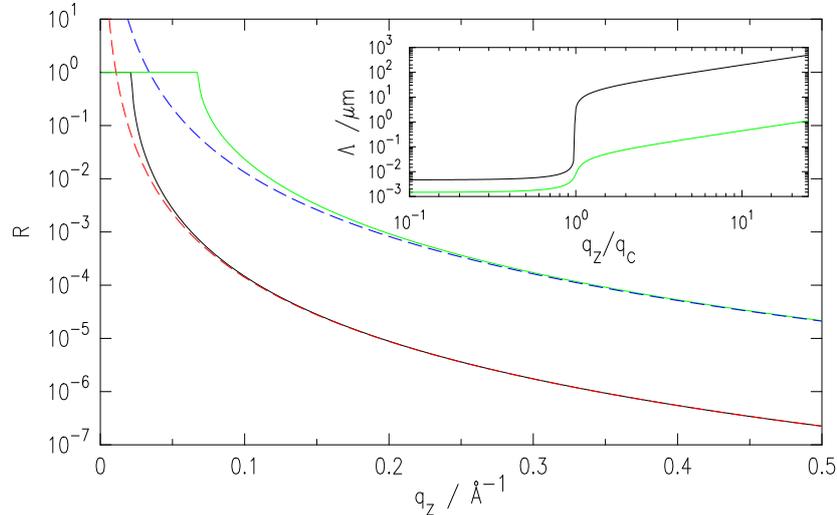


Abb. 13: Fresnel-Reflektivitäten von Quecksilber (grün) und Wasser (schwarz) nach Gl. 16 und nach der Näherung  $R_F(q_z) \approx q_c^4(2q_z)^{-4}$  (Quecksilber (blau gestrichelt), Wasser (rot gestrichelt)). Weiterhin ist die Eindringtiefe  $\Lambda$  der Röntgenstrahlung in Quecksilber (grün) und Wasser (schwarz) dargestellt. Alle Kurven wurden für eine Strahlungsenergie von 25 keV berechnet.

Die Reflektivität realer Grenzflächen kann nicht allein anhand der Fresnel-Reflektivität beschrieben werden, da diese über eine Grenzflächenrauhigkeit sowie einen intrinsischen Dichtegradienten verfügen. Beides bewirkt eine Abschwächung der spekulären Reflektivität. Die Berücksichtigung dieser Grenzflächeneigenschaften ist im Fresnelschen Ansatz sehr aufwändig. Die Reflektivität wird daher häufig in der für  $q_z \gg q_c$  gültigen kinematischen Näherung (1. Bornsche Näherung [194]) bestimmt, in der Mehrfachstreuung vernachlässigt wird. Unter Berücksichtigung der Ortsabhängigkeit der Elektronenverteilung an der Grenzfläche, die zu einer Phasenverschiebung der reflektierten Strahlung führt, resultiert in dieser Näherung folgende Beschreibung der Reflektivität:

$$R(q_z) = \left| \frac{1}{\Delta\rho_\infty} \int_0^\infty \left( \frac{d\langle\rho_e(z)\rangle_{x,y}}{dz} \right) e^{iq_z z} dz \right|^2 \cdot R_F(q_z) = |\Phi(q_z)|^2 \cdot R_F(q_z), \quad (17)$$

mit dem in der Oberflächenebene gemittelten Elektronendichteprofil  $\langle\rho_e(z)\rangle_{x,y}$  entlang der Oberflächennormalen  $z$  und  $\Delta\rho_\infty$  der Differenz der Volumenelektronendichte der Materialien, die die Grenzfläche bilden. Diese auch als Master-Formel bezeichnete Beschreibung wurde zuerst von Jens Als-Nielsen und Peter Pershan eingeführt [209, 210], um das Elektronendichteprofil eines Flüssigkristalls zu beschreiben.  $\Phi(q_z)$  wird als Strukturfaktor der Grenzfläche bezeichnet [44, 210, 211].

Da  $R(q_z)$  nicht vom Strukturfaktor, sondern von dessen Betragsquadrat abhängt, geht

bei einer Reflektivitätsmessung die Phaseninformation verloren. Eine direkte Bestimmung des Elektronendichteprofiles aus der Reflektivität ist somit nicht möglich [212]. Im Allgemeinen wird daher die strukturelle Information über die Grenzfläche durch Anpassung eines Modells an die Reflektivitätskurve erhalten. Dieses beschreibt das Elektronendichteprofil mit einer mathematischen Funktion, z. B. durch  $\langle \rho_e(z) \rangle_{x,y} = \text{erf}(z(\sqrt{2}\sigma)^{-1})$  [213], mit der Standardabweichung  $\sigma$ , welche ein Maß für den Bereich darstellt, über den die Elektronendichte abfällt. Im angegebenen Beispiel der Fehlerfunktion ergibt sich für Gl. 17:  $R(q_z) = R_F(q_z)e^{-q_z^2\sigma^2}$ . Der Einfluss verschiedener Dichteprofile auf die Reflektivität ist in Abb. 14 dargestellt. Zur deutlicheren Hervorhebung der Effekte sind hier jeweils die durch die Fresnel-Reflektivität normierten Reflektivitätskurven gezeigt.

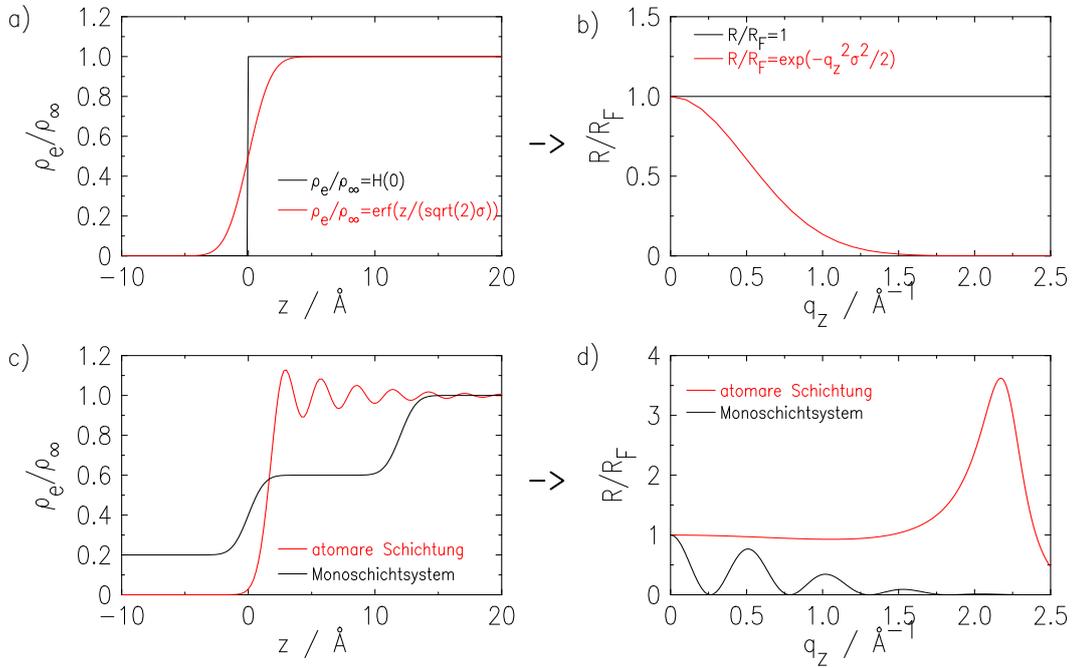


Abb. 14: Einfluss verschiedener Elektronendichteprofile auf die Reflektivität: a) Dichteprofil und b)  $R/R_F$  für eine ideal glatte Grenzfläche (schwarz) und eine Grenzfläche, die einen Dichtegradienten aufweist (rot); c) Dichteprofil und d)  $R/R_F$  für die atomare Schichtung einer Flüssigkeit (rot) und eine Monoschicht an einer Grenzfläche (schwarz).

Auch bei Berücksichtigung der Grenzflächenrauhigkeit kann die Reflektivität innerhalb der kinematischen Näherung bestimmt werden. Die Grenzfläche wird dazu mittels einer statistischen Verteilung (Höhenfunktion  $h(\vec{r}_{||})$ ) beschrieben [187, 214]. Eventuelle Korrelationen in der Höhenfunktion, welche charakteristisch für die vorliegende Grenzflächenrauhigkeit sind, führen dann zur diffusen Streuung und somit zur Abnahme der spekulären Reflektivität. Aus der Intensität der diffus gestreuten Strahlung können daher Informationen über an der Grenzfläche vorliegende Höhen-Höhen-Korrelationen gewonnen werden [201].

Die Amplitude der an einem Volumenelement mit rauher Oberfläche  $S$  gestreuten Strahlung ist gegeben durch

$$\begin{aligned} r_s &= - \left( \frac{r_0 \rho_e}{iq_z} \right) \int_s \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) dx dy \\ &= - \left( \frac{r_0 \rho_e}{iq_z} \right) \int_s \exp(iq_z h(\vec{r}_{||})) \exp(i\vec{q}_{||} \cdot \vec{r}_{||}) dx dy. \end{aligned} \quad (18)$$

Sind die Änderungen in der Höhenfunktion unkorreliert und hängt  $h(0,0) - h(\vec{r}_{||})$  nur von der jeweiligen Position auf der Probe ab, ergibt sich  $h(0,0) - h(\vec{r}_{||}) = 2 \langle h^2 \rangle$  und der Streuquerschnitt resultiert zu

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \left( \frac{r_0 \rho_e}{q_z} \right)^2 \frac{A_0}{\sin \alpha} \int_s \langle \exp(iq_z [h(0,0) - h(\vec{r}_{||})]) \rangle \exp(i(\vec{q}_{||} \cdot \vec{r}_{||})) dx dy \\ &= \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Fresnel}} \exp(-q_z^2 \sigma^2), \end{aligned} \quad (19)$$

mit der beleuchteten Fläche  $A_0/\sin \alpha$  und der mittleren quadratischen Rauigkeit  $\sigma = \sqrt{\langle h^2 \rangle}$  [201]. Durch Integration des Streuquerschnitts über den vom Detektor eingenommenen Raumwinkel ergibt sich die Reflektivität zu  $R(q_z) = R_F(q_z) \exp(-q_z^2 \sigma^2)$ . Zwar liegt aufgrund der unkorrelierten Höhenvariationen nur spekuläre Reflexion vor, die durch diese gegebene Rauigkeit führt jedoch, ebenso wie ein graduiertes Elektronendichteprofil zu einer Abnahme der spekulären Reflektivität um einen Faktor  $e^{-q_z^2 \sigma^2}$ . Somit ist die Beschreibung der Reflektivität für beide Fälle identisch und eine eindeutige Bestimmung des Grenzflächenprofils muss daher unter zusätzlichen, physikalisch sinnvollen Einschränkungen bei der Annahme des Modells für das Elektronendichteprofil erfolgen. Die bei einer Reflektivitätsmessung erreichbare räumliche Auflösung hängt von dem im Experiment zugänglichen  $q_z$ -Bereich ab, da Abstände  $d$  im Elektronendichteprofil in der Reflektivität durch Maxima bei  $q_z = 2\pi d^{-1}$  wiedergegeben werden (siehe auch Abb. 14 c) und d)). Um bei einer Reflektivitätsmessung atomare Auflösung zu erreichen ist demnach die Aufnahme der Reflektivität bis zu  $q_{z, \text{max}} \approx 2 - 3 \text{ \AA}^{-1}$  erforderlich.

#### 4.1.2 Reflektivität an Flüssigkeiten

An Ober- bzw. Grenzflächen von Flüssigkeiten treten Kapillarwellen auf [215]. Dabei handelt es sich um transversale Wellen, die thermisch angeregt werden und deren rücktreibende Kraft durch die Ober- bzw. Grenzflächenspannung bedingt ist. Der Wellenlängenbereich von Kapillarwellen wird durch die Gravitation und die Teilchengröße in der Flüssigkeit bestimmt. Die durch die Kapillarwellen verursachten Höhenfluktuationen  $h(\vec{r}_{||})$  bewirken eine Vergrößerung der Ober- bzw. Grenzfläche und deren potentieller Energie. Sie sind daher mit einer zweidimensionalen Energiedichte der

Form [33, 216]

$$U = \frac{1}{2}g\rho h(\bar{r}_{||})^2 + \frac{\gamma}{2} \left[ \left( \frac{\partial h(\bar{r}_{||})}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial h(\bar{r}_{||})}{\partial y} \right)^2 \right], \quad (20)$$

mit Beiträgen durch die Gravitation  $g$  sowie der Ober- bzw. Grenzflächenspannung  $\gamma$  verbunden. Entsprechend kann das Kapillarwellenspektrum durch

$$\langle z(\bar{q}_{||})z(-\bar{q}_{||}) \rangle = \frac{1}{A} \frac{k_B T}{\Delta\rho q + \gamma q_{||}^2} \quad (21)$$

beschrieben werden [217]. Dabei ist  $\Delta\rho$  die Dichtedifferenz der beiden Medien und  $A$  die Fläche. Der Wellenlängenbereich von Kapillarwellen wird durch sogenannte „cut off“-Wellenvektoren beschrieben. Generell ist die obere Grenze dabei durch die Teilchengröße  $d$  zu  $q_{\max} = 2\pi d^{-1}$  [43] und die untere durch die Gravitation zu  $q_{\min} = \sqrt{\Delta\rho g/\gamma}$  [31, 216] gegeben. Bei Streuexperimenten hingegen wird  $q_{\min}$  vom größten vom Instrument auflösbaren Abstand bestimmt [29, 30, 32, 218]. In diesem Fall ist  $q_{\min} = \frac{1}{2}(q_{z, \max} \Delta\beta)$ , mit der Detektorauflösung  $\Delta\beta$  (siehe auch Kapitel 5.2.3) und der maximalen gemessenen  $q_z$ -Position  $q_{z, \max}$  [31, 218].

Die Höhenkorrelationsfunktion der Kapillarwellen kann durch eine Fourier-Transformation des Kapillarwellenspektrums zu

$$\langle [h(\bar{r}(0)) - h(\bar{r}_{||})]^2 \rangle \approx \frac{k_B T}{\pi\gamma} \ln \left( \frac{1}{q_{\max} |\bar{r}_{||}|} \right) \quad (22)$$

bestimmt werden, mit der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und der Temperatur  $T$  [33]. Die Näherung gilt für Abstände  $q_{\max}^{-1} \gg \bar{r}_{||} \gg q_{\min}^{-1}$  [33]. Aufgrund des logarithmischen Verhaltens der Höhen-Korrelationsfunktion ergibt sich der Streuquerschnitt zu

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{A}{\sin \alpha} (r_0 \rho_e(\infty))^2 \frac{k_B T}{\gamma} \left( \frac{1}{q_{||}} \right)^2 \left( \frac{q_{||}}{q_{\max}} \right)^\eta |\Phi(q_z)|^2, \quad (23)$$

mit  $\eta = k_B T q_z^2 (2\pi\gamma)^{-1}$ ,  $\alpha$  dem Einfallswinkel der Strahlung,  $r_0$  dem klassischen Elektronenradius,  $\rho_e(\infty)$  der Volumenelektronendichte der Flüssigkeit und dem Strukturfaktor  $\Phi(q_z)$ . Diese Form des Streuquerschnitts lässt im Allgemeinen keine strikte Trennung zwischen Oberflächen- und Volumenstreuung zu. Dieses ist nur für den Fall  $\eta < 2$  möglich, bei dem die spekuläre Reflektivität beobachtet werden kann. Diese Bedingung für  $\eta$  hängt von der Detektorauflösung ab [33]. Da  $\eta$  außerdem vom  $q_z$ -Wert abhängt, verschwindet die spekuläre Reflektivität bei großen Einfallswinkeln. Bei Gültigkeit der oben genannten Bedingung kann  $R(q_z)$  durch Integration des Streuquerschnitts über den durch den Detektor bedeckten Raumwinkel bestimmt werden [29].

$$R(q_z) = \int_{\Delta\beta\Delta\theta} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \frac{1}{\sin \alpha} \int_{\Delta^2 q_{||}} d^2 q_{||} \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (24)$$

Dabei ist  $\Delta^2 q_{\parallel} \approx (2\pi\lambda^{-1})^2 \Delta\beta\Delta\theta \sin\alpha \cos\alpha$  die Projektion der Detektorauflösung auf die Probenoberfläche [33]. Die Reflektivität ergibt sich für den einfachsten Fall einer kreisförmigen Auflösungsfunktion mit dem Radius  $q_{\min}$  [219], für die das Integral analytisch gelöst werden kann, zu

$$R(q_z) = R_F(q_z) |\Phi(q_z)|^2 \left( \frac{q_{\min}}{q_{\max}} \right)^\eta = R_F(q_z) |\Phi(q_z)|^2 \exp(-\sigma_{CW}^2 q_z^2), \quad (25)$$

mit der durch die Kapillarwellen verursachten Rauigkeit

$$\sigma_{CW}^2 = \left( \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \right) \ln \left( \frac{q_{\max}}{q_{\min}} \right) = \left( \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \right) \ln \left( \frac{2q_{\max}}{q_{z, \max} \Delta\beta} \right), \quad (26)$$

deren Größe von der Detektorauflösung  $\Delta\beta$  abhängt.  $\sigma_{CW}$  wird im Folgenden als Kapillarwellenrauigkeit bezeichnet.

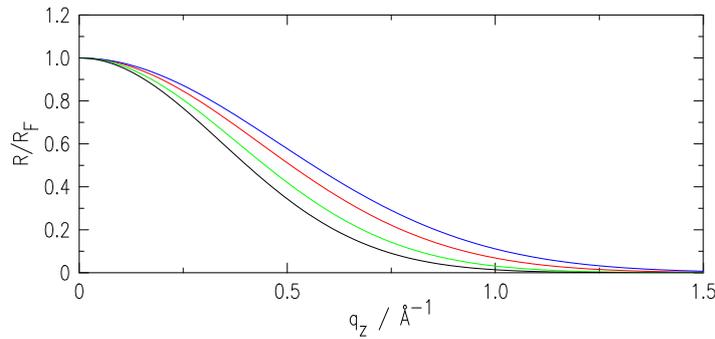


Abb. 15: Einfluss der Detektorauflösung  $\Delta\beta$  auf die Reflektivität einer Wasser-Perfluoro-hexan-Grenzfläche:  $R/R_F$  für  $\Delta\beta = 8^\circ$  (blau),  $4^\circ$  (rot),  $2^\circ$  (grün),  $1^\circ$  (schwarz), für  $\gamma = 56.5 \text{ mN m}^{-1}$  [220],  $T=298 \text{ K}$ ,  $q_{z, \max} = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q_{\max} = 2\pi/6 \text{ \AA}$  [221].

Die Reflektivität einer Flüssigkeitsgrenzfläche hängt demnach neben dem Strukturfaktor  $\Phi(q_z)$  von der Kapillarwellenrauigkeit  $\sigma_{CW}$  ab. Der Einfluss der Detektorauflösung auf die gemessene Reflektivitätskurve wurde in Abb. 15 simuliert. Für den Vergleich der durch Reflektivitätsmessungen ermittelten Kapillarwellenrauigkeiten ist die Kenntnis der Detektorauflösung daher unabdingbar.

Bei der Beschreibung des Elektronendichteprofiles einer Flüssigkeitsgrenzfläche durch eine Fehlerfunktion, deren Standardabweichung die Grenzflächenrauigkeit wiedergibt, vereinfacht sich Gl. 25 zu  $R = R_F \cdot \exp(-\sigma_T^2 q_z^2)$ , wobei  $\sigma_T = \sqrt{\sigma_{CW}^2 + \sigma_{\text{int}}^2}$  sowohl den Beitrag der Kapillarwellen  $\sigma_{CW}$  als auch den des Elektronendichtegradienten  $\sigma_{\text{int}}$  enthält. Die intrinsische Rauigkeit  $\sigma_{\text{int}}$  wird dabei in der Größenordnung des molekularen Radius  $r_m$  erwartet [32, 222].

In der Praxis werden vor allem für die Darstellung von Elektronendichteprofilen die beiden Terme  $|\Phi(q_z)|^2$  und  $\exp(-\sigma_{CW}^2 q_z^2)$  in Gl. 25 häufig zusammengefasst und ein

thermischer Strukturfaktor  $|\Phi(q_z)|_T^2$ , entsprechend eines makroskopisch gemittelten, thermischen Dichteprofiles verwendet, so dass

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} = |\Phi(q_z)|_T^2 = \left| \frac{1}{\rho_\infty} \int dz \frac{d\langle\rho(z)\rangle_{x,y,T}}{dz} \exp(iq_z z) \right|^2. \quad (27)$$

$\langle\rho(z)\rangle_{x,y,T}$  entspricht dabei einer Faltung des intrinsischen Dichteprofiles für  $h(0,0)$  mit der Gauß-Verteilung der thermischen Höhenfluktuationen durch die Kapillarwellen [44, 223]. Alle im Ergebnisteil dieser Arbeit gezeigten Elektronendichteprofile entsprechen dieser Darstellungsweise. Im Folgenden wird  $\langle\rho(z)\rangle_{x,y,T}$  durch  $\rho(z)$  abgekürzt.

### 4.1.3 Distorted Crystal Model

Zur Analyse von Reflektivitätskurven, die an flüssigen Metallen mit atomarer Schichtung aufgenommen wurden, werden diese anhand des Modells eines gestörten halbunendlichen Kristallgitters (englisch: distorted semi-infinite crystal lattice model, DCM) beschrieben [37]. Für Metalle stimmt das Elektronendichteprofil im Wesentlichen mit dem Dichteprofil der Ionenrümpfe überein, da die meisten Elektronen in diesen lokalisiert sind.

Im DCM werden die atomaren Schichten durch flächennormierte Gauß-Funktionen im Abstand  $d$  dargestellt. Die Auslenkung der Atome aus der  $n$ -ten Schicht wird durch  $\sigma_n = \sqrt{n\bar{\sigma}^2 + \sigma_T^2}$  beschrieben. Dabei gibt  $\bar{\sigma}$  den intrinsischen Anteil an, der ein Maß für das Anwachsen der mittleren Auslenkung der Ionenrümpfe aus ihrer Schicht darstellt und daher mit der Nummer  $n$  der Schicht skaliert [40].  $n = 0$  bezeichnet die direkt an der Oberfläche gelegene Schicht. Die Grenzflächenrauhigkeit  $\sigma_T$  entspricht damit der Rauhmigkeit dieser Schicht und berücksichtigt den Beitrag der Kapillarwellen  $\sigma_{CW}$  [38, 40].  $\sigma_n$  nimmt mit zunehmender Entfernung  $z$  von der Oberfläche zu und führt zu einer Verschmierung des oszillierenden Dichteprofiles, bis schließlich die Volumendichte erreicht wird.

Ein durch das DCM beschriebenes Dichteprofil der Ionenrümpfe ist in Abb. 14 c) dargestellt. Mathematisch wird dieses Profil durch folgende Gleichung wiedergegeben [37]:

$$\rho(z) = \rho_\infty \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\rho_n d}{\sigma_n \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(z - nd - d_0)^2}{2\sigma_n^2} \right] \right] \quad (28)$$

Hierbei bezeichnet  $\rho_\infty$  die Volumendichte,  $\rho_n$  die Dichte der  $n$ -ten Schicht und  $d_0$  die Position der ersten Schicht. Die Dichteerhaltung wird dabei durch Multiplikation der Gauß-Funktionen mit dem Schichtabstand  $d$  erreicht. Durch Faltung des atomaren Profils mit der durch die Kernladungszahl  $Z$  normierten Fourier-Transformierten des atomaren Formfaktors  $f$  unter Berücksichtigung der Dispersionskorrektur  $f'$  erhält man das Elektronendichteprofil.

Die Reflektivität ergibt sich dann zu [37]:

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} \approx \left| \frac{f_{\text{Hg}}(q_z) + f'_{\text{Hg}}}{Z + f'_{\text{Hg}}} q_z d \exp\left(-\frac{\sigma_T^2 q_z^2}{2}\right) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \rho_n \exp(iq_z(nd + d_0)) \exp\left(-\frac{n\bar{\sigma}^2 q_z^2}{2}\right) \right|^2. \quad (29)$$

In den Reflektivitätskurven flüssiger Metalle zeigt sich ein charakteristisches Maximum bei  $q_{z, \text{peak}} = 2\pi(\sqrt{3}r)^{-1}$  (sog. Quasi-Bragg-Peak) mit dem atomaren Radius  $r$  des Metalls, da es zu konstruktiver Interferenz der Röntgenstrahlung an den atomaren Schichten kommt (siehe Abb. 14 d)).

Die in dieser Arbeit untersuchte Grenzfläche zwischen Quecksilber und einem wässrigen Elektrolyten erfordert eine Anpassung des DCM, da auch der Elektrolyt im Elektronendichteprofil berücksichtigt werden muss. Aufgrund der hier verwendeten geringen Elektrolytkonzentrationen ist eine Substitution durch Wasser gerechtfertigt. Simulationen der atomaren Struktur der Quecksilber-Wasser-Grenzfläche zeigten neben der atomaren Schichtung des Quecksilbers auch eine des Wassers [224]. Diese ist jedoch viel schwächer ausgeprägt als die des Metalls und wird zudem durch die Kapillarwellenrauhigkeit stark gedämpft, weshalb sie hier vernachlässigbar ist [225]. Das Elektronendichteprofil des Wassers kann somit einfach beschrieben werden, indem das bisherige Modell um eine Fehlerfunktion, gefaltet mit dem Formfaktor des Wassers, erweitert wird:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = FT \left( \left( \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}(q_z) + f'_{\text{H}_2\text{O}}}{Z + f'_{\text{H}_2\text{O}}} \right) * \left( \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}, \infty}}{2} \left[ 1 - \text{erf} \left( \frac{z}{\sqrt{2}\sigma_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \right] \right) \right). \quad (30)$$

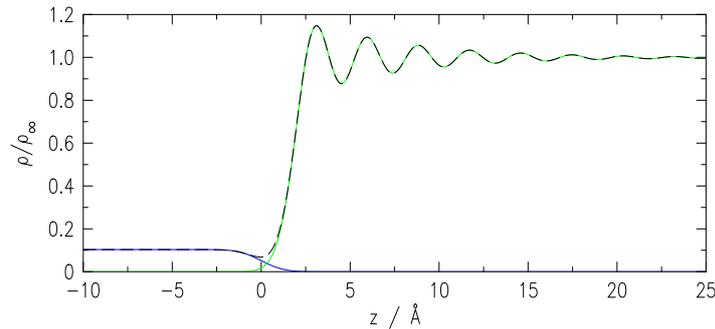


Abb. 16: Elektronendichteprofil der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche nach dem DCM [37] (schwarz gestrichelt) mit den Beiträgen von Wasser (blau) und Quecksilber (grün).

Ein nach diesem Modell erhaltenes Elektronendichteprofil ist in Abb. 16 gezeigt. Der Abstand der Fehlerfunktion zum Quecksilber entspricht dem Abstand der mittleren

Position der oberflächennahen Wassermoleküle ( $z = 0$ ) zur ersten Atomlage des Quecksilbers ( $z = d_0$ ). Da sich das Wasser in direktem Kontakt zum Quecksilber befindet, wird  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = \sigma_{\text{T}}$  erwartet.

Zur Anpassung der Reflektivitätskurven von Quecksilbergrenzflächen im  $q_z$ -Bereich bis  $\approx 1.7 \text{ \AA}^{-1}$  ist des Weiteren die Einführung eines zusätzlichen Terms nötig. Die beste Beschreibung der Reflektivität ergibt sich für den Fall einer Gauß-Funktion geringer Amplitude, die sich im Elektronendichteprofil oberhalb des Quecksilbers ( $z < d_0$ ) befindet. Ihr Ursprung wird im Allgemeinen einer verarmten bzw. unvollständigen Quecksilberschicht zugeschrieben [39,226]. Eine weitere Änderung des Modells, z.B. um Adsorbatschichten auf dem Quecksilber zu modellieren, lässt sich auf einfache Weise durch die Einführung weiterer, atomare Schichten repräsentierende Gauß-Funktionen erreichen. Eine Zuordnung zu bestimmten Elementen kann durch die Verwendung des entsprechenden Formfaktors vorgenommen werden.

#### 4.1.4 Biegesteifigkeit kristalliner Schichten

An der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten können Adsorbatschichten mit einer kristallinen Struktur gebildet werden [14, 227]. Im Vergleich zu flüssigen Schichten weisen diese eine gewisse Biegesteifigkeit  $\kappa$  auf. An der Grenzfläche zur Flüssigkeit kommt es daher aufgrund der vergleichsweise großen, rüctreibenden Kräfte zur Unterdrückung kurzweiliger Kapillarwellen [228] und dadurch zu einer Verringerung der Grenzflächenrauhigkeit. In diesem Fall muss in der Beschreibung der Reflektivität neben der Kapillarwellenrauhigkeit (s. Kapitel 4.1.2) auch die Biegesteifigkeit  $\kappa$  berücksichtigt werden. Das Kapillarwellenspektrum wird dann durch

$$\langle z(\vec{q}_{\parallel})z(-\vec{q}_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{A} \frac{k_B T}{\Delta \rho g + \gamma q_{\parallel}^2 + \kappa q_{\parallel}^4}, \quad (31)$$

mit der Temperatur  $T$ , der Boltzmann-Konstante  $k_B$ , der Fläche  $A$ , der Gravitationskonstante  $g$ , der Dichtedifferenz an der Grenzfläche  $\Delta \rho$  und der Grenzflächenspannung  $\gamma$  beschrieben [229]. Der Streuquerschnitt ist dann nicht mehr proportional zu  $(\gamma q_{\parallel}^2)^{-1}$ , sondern skaliert mit  $(\gamma q_{\parallel}^2 + \kappa q_{\parallel}^4)^{-1} = (\gamma q_{\parallel}^2(1 + q_{\parallel}^2/q_e^2))^{-1}$ , wobei  $q_e$  der „cut off“-Wellenvektor  $q_e = \sqrt{\gamma/\kappa}$  ist [230, 231]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{A}{\sin \alpha} (r_0 \rho_e(\infty))^2 \left( \frac{k_B T}{\gamma q_{\parallel}^2(1 + q_{\parallel}^2/q_e^2)} \right) \left( \frac{q_{\parallel}}{q_{\max}} \right)^\eta |\Phi(q_z)|^2 \quad (32)$$

mit dem klassischen Elektronenradius  $r_0$ , der Volumenelektronendichte der Flüssigkeit  $\rho_e$  und dem Strukturfaktor  $\Phi(q_z)$ . Da  $q_e$  sehr viel kleiner als  $q_{\max}$  ist, werden die langweiligen Kapillarwellen nicht durch die Biegesteifigkeit beeinflusst. Der Rauigkeitsterm der Reflektivität wird durch Integration des Kapillarwellenspektrums über den durch die experimentelle Auflösung  $q_{\text{res}}$  und  $q_e$  begrenzten Bereich [228, 232] erhalten:

$$\sigma_{\text{CW}, \kappa}^2 = \int_{q_{\text{res}}}^{q_e} \frac{k_B T}{\Delta \rho g + \gamma q_{\parallel}^2 + \kappa q_{\parallel}^4} \frac{q dq}{2\pi} = \frac{k_B T}{2\pi \gamma} \ln \left( \frac{q_e}{q_{\min}} \right) \quad (33)$$

Die Reflektivität kann daher im Bereich von  $q_{\max} \gg q_e$  unter Ersetzung von  $q_{\max}$  durch  $q_e$  nach Gl. (25) beschrieben werden, so dass

$$R(q_z) = R_F(q_z) |\Phi(q_z)|^2 \left( \frac{q_{\min}}{q_e} \right)^\eta = R_F(q_z) |\Phi(q_z)|^2 \exp(-\sigma_{CW, \kappa}^2 q_z^2) \quad (34)$$

Der Rauigkeitsterm ist im Vergleich zur reinen Kapillarwellenrauigkeit um den Faktor  $(q_{\max}/q_e)^\eta$  geringer. Daher können für kristalline Schichten auch Reflektivitäten von  $R/R_F \leq 20$  erreicht werden [230]. Die Biegesteifigkeit  $\kappa$  kann durch den veränderten Streuquerschnitt aus der diffusen Streuung unter streifendem Einfall bestimmt [233, 234] bzw. bei Kenntnis von  $\gamma$  aus  $\sigma_{CW, \kappa}$  abgeschätzt werden.

#### 4.1.5 Streuung unter streifendem Einfall

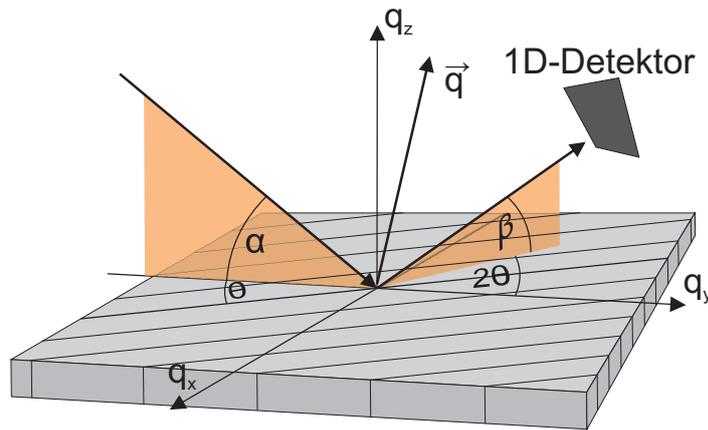


Abb. 17: Geometrie für Streuung unter streifendem Einfall (GIXD).

Bei Einfallswinkeln  $\alpha < \alpha_c$  tritt Totalreflexion auf, bei der die evaneszente Welle in das Material eindringt (siehe auch Kapitel 4.1.1). Die geringe Eindringtiefe dieser Welle wird bei Streuung unter streifendem Einfall (englisch: Grazing Incidence X-Ray Diffraction, GIXD) verwendet, um die Oberflächensensitivität des Experiments zu gewährleisten. Auf diese Weise ist es möglich, Informationen über die Struktur einer auf der Flüssigkeitsoberfläche adsorbierten Schicht zu erhalten und den Beitrag der unerwünschten Streuung durch das Flüssigkeitsvolumen gering zu halten. Bei Streuung unter streifendem Einfall wird der Detektor auf den Ausfallswinkel  $\beta$  eingestellt und die Intensität, welche unter einem Winkel  $\theta$  aus der Ebene des einfallenden Strahls gestreut wird, aufgenommen (siehe Abb. 17). Auf diese Weise werden Anteile des Streuvektors  $\vec{q}$  in der  $x$ - $y$ -Ebene parallel zur Probenoberfläche erhalten. Dadurch können, komplementär zur Reflektivitätsmessung, Informationen über die laterale Struktur der Oberfläche gewonnen werden und somit z.B. auf Substraten gewachsene Filme auf Gitterkonstanten, Kristallitgröße und Deformationen untersucht werden [185]. An flüs-

sigen Oberflächen wird die Methode unter anderem zur Untersuchung der lateralen Struktur von Langmuir-Blodgett-Filmen [167,186] verwendet.

## 4.2 Elektrochemische Methoden

### 4.2.1 Grundlagen

Elektrochemische Methoden ermöglichen durch Messung des elektrischen Stroms bzw. des elektrischen Potentials die Untersuchung von Grenzflächenphänomenen, wie z. B. die Adsorption elektroaktiver Spezies. Dafür wird eine elektrochemische Zelle verwendet, in der sich der Elektrolyt und mindestens zwei Elektroden befinden, die sog. Arbeits- und Gegenelektrode. Die zu untersuchenden Prozesse finden an der Grenzfläche zwischen der Arbeitselektrode und dem Elektrolyten statt [235].

Bei der Verwendung einer Dreielektrodenanordnung (siehe Abb. 18) kann eine Verfälschung des Zellpotentials durch zu hohe Messströme oder nur gering leitende Elektrolyte verhindert werden. Dazu wird der Strom über die Arbeits- und eine zusätzliche Gegenelektrode möglichst großer Oberfläche geführt und der Potentialabfall an der Gegenelektrode auf diese Weise gering gehalten. Die Referenzelektrode bleibt weitgehend stromlos und wird über eine Luggin-Kapillare nahe an der Arbeitselektrode positioniert [236], um auch dort den Potentialabfall möglichst gering zu halten. Zur Vermeidung einer Kontamination des Elektrolyten durch Bestandteile der Referenzelektrode befindet sich diese häufig außerhalb der elektrochemischen Zelle und wird über eine Salzbrücke und die Luggin-Kapillare mit der elektrochemischen Zelle verbunden.

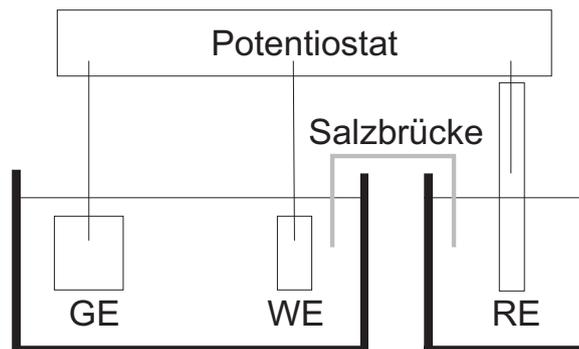


Abb. 18: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle mit Dreielektrodenkonfiguration. AE bezeichnet die Arbeitselektrode, GE die Gegenelektrode und RE die Referenzelektrode.

Die Standardreferenz ist durch die Reduktion von Wasserstoffionen in wässriger Lösung gegeben:



und wird als Standard-Wasserstoff-Elektrode (englisch: Normal Hydrogen Electrode, NHE) bezeichnet. In der Praxis werden jedoch überwiegend einfacher zu handhabende Elektroden verwendet, wie z. B. die gesättigte Silber/Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl-Elektrode,  $E^0 = 0.197$  V), die gesättigte Quecksilber/Quecksilbersulfat-Elektrode (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektrode,  $E^0 = 0.640$  V) und die gesättigte Kalomelektrode (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Elektrode,  $E^0 = 0.241$  V) [113]. Als Arbeitselektroden eignen sich neben Metallen auch Halbleiter wie Indium-Zinn-Oxid oder Silizium. Flüssige Elektroden wie Quecksilber oder Amalgame werden ebenfalls häufig verwendet, da sie einfach zu präparieren bzw. sauber zu halten sind. Zudem eignet Quecksilber sich aufgrund seiner hohen Wasserstoffüberspannung besonders für Experimente in wässrigen Lösungen [15], in denen dadurch auch die Untersuchung kathodischer Prozesse ermöglicht wird [235, 236].

Elektrochemische Messmethoden gliedern sich in galvanostatische, potentiostatische sowie dynamische Methoden. Zu letzteren zählen z. B. voltammetrische Methoden [237, 238] oder auch Chronoamperometrie und -coulometrie [239–241].

#### 4.2.2 Zyklische Voltammetrie

Bei der Voltammetrie wird der durch die elektrochemische Zelle fließende Strom in Abhängigkeit von dem an die Arbeitselektrode angelegten Potential gemessen. Ihr Anwendungsbereich umfasst die Untersuchung von Redoxvorgängen, Adsorptions- und Elektronentransferprozessen sowie Elektrokristallisationsphänomenen [242–244]. Sie gibt unter anderem Auskunft über die Thermodynamik und Kinetik dieser Reaktionen [235]. Es werden verschiedene voltammetrische Methoden nach dem verwendeten Anregungssignal, z. B. einer linearen Spannungsänderung, einer Dreieck- oder Rechteckspannung, oder Differenzpulse, unterschieden. Bei der zyklischen Voltammetrie wird die angelegte Spannung unter zeitlich konstanter Potentialänderung zwischen zwei Umkehrpotentialen variiert, d. h. das Anregungssignal entspricht einer Dreieckspannung [245]. Der für voltammetrische Experimente verwendete Aufbau besteht aus der elektrochemischen Zelle, einem Potentiostaten und einem mit diesem verbundenen Rechner. Der Potentiostat dient zur Potentialkontrolle sowie der Messung der resultierenden Ströme, mit dem Rechner erfolgen Aufzeichnung, Darstellung und Analyse der Messdaten.

Findet im untersuchten Potentialbereich ein Elektronentransfer  $A \pm e \rightleftharpoons B$  zwischen der Elektrode und einem Bestandteil A des Elektrolyten statt, in dem letzterer zu B umgesetzt wird, resultiert im zyklischen Voltammogramm ein typischer Stromverlauf, mit einem Strommaximum im anodischen und kathodischen Zyklus des Voltammogramms, bei dem für die jeweilige Redoxreaktion und die vorliegende Konzentration der umgesetzten Spezies charakteristischen Gleichgewichtspotential  $\phi_{1/2} = \frac{1}{2}(\phi_c + \phi_a)$ . Dieses ist schematisch in Abb. 19 für eine reversible Redoxreaktion dargestellt. Der Ladungstransfer durch die Grenzfläche ( $x=0$ ) wird bei diesen Reaktionen durch die

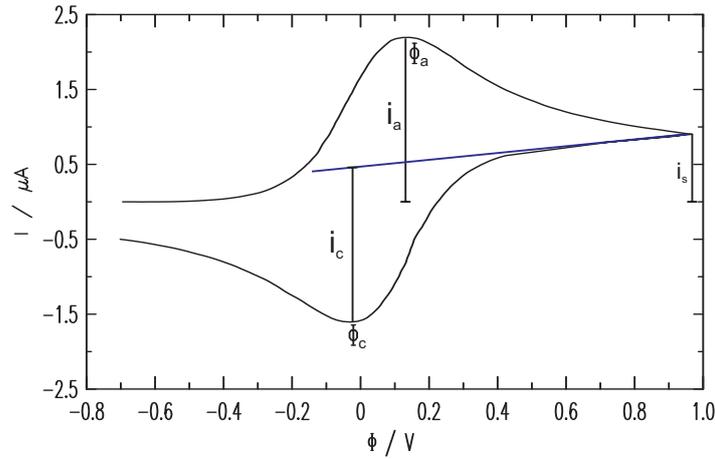


Abb. 19: Schematische Darstellung des zyklischen Voltammogramms einer reversiblen Redoxreaktion.  $\phi_c$  und  $\phi_a$  bezeichnen das Potential bei dem das Strommaximum ( $i_a$ ,  $i_c$ ) während des kathodischen bzw. anodischen Halbzklus auftritt.  $i_s$  bezeichnet den Strom am Umkehrpotential. Ebenfalls eingezeichnet ist die sogenannte Strombasislinie (blau) [235].

Butler-Volmer-Gleichung beschrieben [246]:

$$\begin{aligned}
 j_A(x=0, t) &= \frac{i}{zFA} & (36) \\
 &= c_A(x=0, t)k^0 \exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT}(\phi - \phi^0)\right) \\
 &\quad - c_B(x=0, t)k^0 \exp\left((1-\alpha) \frac{zF}{RT}(\phi - \phi^0)\right),
 \end{aligned}$$

mit der Anzahl  $z$  der umgesetzten Elektronen pro Transfer, der Elektrodenfläche  $A$ , der Faradaykonstante  $F$ , den Oberflächenkonzentrationen  $c_A$  und  $c_B$  der Spezies A und B, der Standardgeschwindigkeitskonstante  $k^0$ , dem Durchtrittsfaktor  $\alpha$ , dem Standardpotential  $\phi^0$ , der Temperatur  $T$  sowie der allgemeinen Gaskonstante  $R$ . Die charakteristische Form der Strommaxima resultiert aus dem diffusionslimitierten Transport der umzusetzenden Spezies zur Elektrode. Der Ladungsfluss ist direkt proportional zum Konzentrationsgradienten an der Elektrodenoberfläche ( $x=0$ ) [235]

$$j_A(x=0, t) = -D_A \left( \frac{\partial c_A}{\partial x} \right)_{x=0} = D_B \left( \frac{\partial c_B}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (37)$$

mit den Diffusionskonstanten  $D_A$  und  $D_B$ , und der Strom setzt sich entsprechend aus dem Beitrag des Ladungstransfers sowie dem Anteil des Massentransfers zusammen. Als Spezialfälle werden vollständig reversible bzw. irreversible Reaktionen betrachtet. Im Fall einer reversiblen Reaktion ist die Geschwindigkeit des Ladungstransfers so groß, dass sich an der Grenzfläche ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Die Butler-

Volmer-Gleichung vereinfacht sich zur Nernst-Gleichung (Gl. 9) und die Oberflächenkonzentrationen der beiden Spezies sind nur vom Elektrodenpotential abhängig. Der Stromfluss durch die Grenzfläche wird dann vom Massentransport als langsamstem Reaktionsschritt bestimmt. Bei einer irreversiblen Reaktion hingegen ist der Ladungstransfer an der Elektrode sehr langsam und der Strom durch die Grenzfläche wird durch diesen bestimmt. Die Nernst-Gleichung ist dann nicht mehr anwendbar. Je nach Potential weist nur die kathodische oder anodische Durchtrittsreaktion eine messbare Geschwindigkeit auf [235], entsprechend tritt im Zyklovoltammogramm nur ein Strommaximum auf. Im allgemeinen, quasireversiblen Fall bestimmen beide Anteile den messbaren Strom. In diesem wie auch im Fall einer reversiblen Reaktion lassen sich aus den charakteristischen Größen des zyklischen Voltammogramms Aussagen über thermodynamische und kinetische Eigenschaften des untersuchten Systems treffen. So ergibt sich z. B. für die maximalen Ströme  $i_c$  und  $i_a$  einer reinen Elektronentransferreaktion  $i_c/i_a = 1$  (siehe auch Abb. 19).

### 4.3 Messung der Grenzflächenspannung

Zur Bestimmung der Ober- bzw. Grenzflächenspannung  $\gamma$  gibt es zahlreiche verschiedene Methoden. Zu den optischen Methoden zählen z. B. die Pendant-Drop- und die Sessile-Drop-Methode, bei denen aus der Form eines hängenden oder ruhenden Tropfens die Grenzflächenspannung nach der Gauß-Laplace-Gleichung aus den Krümmungsradien des Tropfens ermittelt wird [247]. Mit geringerem experimentellen Aufwand verbunden sind Methoden, bei denen die Grenzflächenspannung durch die Messung der Kraft auf ein Testobjekt, etwa ein Plättchen (Wilhelmy-Methode [248]) oder einen dünnen Metallring (du Noüy-Methode [249]) bestimmt wird. In dieser Arbeit wurde zur Bestimmung der Grenzflächenspannung die Wilhelmy-Methode verwendet, da diese mit einem recht einfachen Aufbau anwendbar ist. Dieser besteht aus der Probe, dem Plättchen, welches an einem dünnen Draht aufgehängt ist, und dem Kraftsensor. Daneben wird ein Gerät zur Aufnahme der Kraft benötigt. Hierzu wurde das System WS1 der Firma Riegler & Kirstein (Potsdam) verwendet, welches die Messung der Grenzflächenspannung mit einer Auflösung von  $0.1 \text{ mN m}^{-1}$  und einer Langzeitstabilität von  $< 0.2 \text{ mN m}^{-1}$  ermöglicht.

Vor der Messung der Grenzflächenspannung ist eine Kalibrierung des Geräts erforderlich, nach der kein Austausch des Wilhelmy-Plättchens mehr erfolgen darf. Daher muss die Kalibrierung an einer Grenzfläche erfolgen, die die Verwendung eines für die nachfolgenden Messungen geeigneten Plättchens ermöglicht. Sie geschieht in der Weise, dass das Wilhelmy-Plättchen an die Grenzfläche gebracht und der dort gemessene Wert auf  $0 \text{ mN m}^{-1}$  eingestellt wird. Im Anschluss wird das Plättchen wieder aus der Grenzfläche entfernt, so dass es sich in der oberen Phase befindet. Dort wird die Spannung auf den Literaturwert des zur Kalibrierung verwendeten Systems eingestellt, so dass die Differenz beider Werte der Grenzflächenspannung entspricht. Durch mehrfache Ite-

ration ist es möglich, die Kalibrierung erheblich zu optimieren.

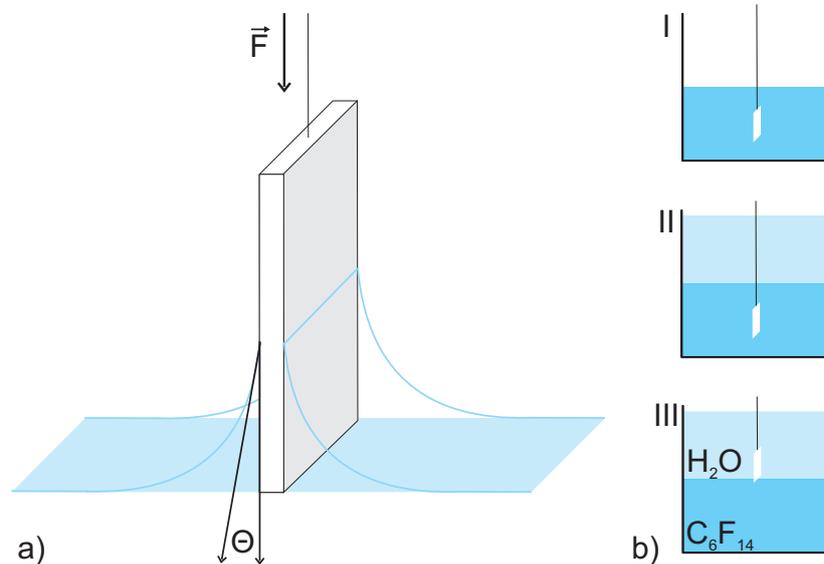


Abb. 21: a) Prinzip der Grenzflächenspannungsmessung mit der Wilhelmy-Methode. b) Anwendung der Wilhelmy-Methode an der hydrophoben Grenzfläche zwischen Wasser und Perfluorohexan.

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung erfolgt bei der Wilhelmy-Methode als Differenzmessung, an bzw. oberhalb der Grenzfläche. Die Grenzflächenspannung ergibt sich dann nach  $\gamma = F(l \cos \theta)^{-1}$  aus der Kraft  $F$  auf das Plättchen unter Berücksichtigung des Umfangs  $l$  des Plättchens und des Kontaktwinkels  $\theta$ , der für die Wilhelmy-Messung  $\theta = 0^\circ$  betragen muss (siehe auch Abb. 21). Zur Messung der Grenzflächenspannung einer hydrophoben Grenzfläche, wie der zwischen Perfluorohexan ( $\text{C}_6\text{F}_{14}$ ) und Wasser [250] (siehe auch Kapitel 8.4) eignen sich nur hydrophobe Materialien wie Teflon für das Plättchen, da an der Grenzfläche ansonsten keine Benetzung des Plättchens möglich ist. An dieser Grenzfläche befindet sich das Wasser aufgrund der geringeren Dichte oberhalb des Perfluorohexans. Bei Verwendung eines hydrophoben Materials ist jedoch kein Eintauchen des Plättchens aus der Luft in das Wasser möglich. Das Plättchen kann daher nur in der in Abb. 21 b) gezeigten Weise an die Grenzfläche gebracht werden: Vollständiges Eintauchen des Teflonplättchens im Perfluorohexan (I), vorsichtiges Aufbringen des Wassers auf die Oberfläche des Perfluorohexans (II), bis so viel Wasser vorliegt, dass das Plättchen beim Herausziehen aus der Grenzfläche noch vollständig im Wasser verbleibt und Herausziehen des Plättchens aus dem Perfluorohexan (III).



## 5 Experimentelles

### 5.1 Streuexperimente am Synchrotron

Die Durchführung von *in situ* Streuexperimenten an Grenzflächen zwischen zwei Flüssigkeiten in elektrochemischer Umgebung erfordert die Verwendung geeigneter Probenzellen, die den Anforderungen der verschiedenen Untersuchungsmethoden gerecht werden. Weiterhin ist zur Untersuchung der Struktur dieser Grenzfläche auf atomarer Skala die Ausdehnung des Messbereichs der Reflektivität bis zu  $q_{z, \max} \approx 2.5 \text{ \AA}^{-1}$  notwendig (siehe auch Kapitel 4.1.1). In diesem  $q_z$ -Bereich ist die Fresnel-Reflektivität für Metalle bereits auf  $R_F = (q_c/2q_{z, \max})^4 \approx 2 \cdot 10^{-8}$  (mit  $q_c \approx 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ ) abgesunken. Zusätzlich kommt es durch die Kapillarwellenrauhigkeit zu einer weiteren Verringerung der Reflektivität. Zwar ist am Quasi-Bragg-Peak der atomaren Schichtung wieder ein Anstieg der Reflektivität zu erwarten, jedoch nimmt auch das Untergrundsignal durch den Strukturfaktor der Flüssigkeit in diesem  $q_z$ -Bereich zu (siehe auch Kapitel 5.2.2). Die Reflektivität dieser Grenzfläche variiert daher im untersuchten  $q_z$ -Bereich um etwa neun Größenordnungen. Zusätzlich kommt es aufgrund der Absorption durch den Elektrolyten zu einem Intensitätsverlust von etwa 80%. Diese Messungen können somit nur an einem Synchrotron, z. B. an PETRA III an der Beamline P08 durchgeführt werden, an der ein Fluss von  $\approx 5 \cdot 10^{11} (\text{s mm}^2)^{-1}$  erreicht wird [200].

Auch Streuexperimente an Lipidmonoschichten an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten benötigen eine hohe Brillanz der Strahlung. Zum einen ist das Streuvermögen der Monoschichten sehr niedrig, zum anderen ist der Streukontrast zum Flüssigkeitsvolumen gering. Daneben ist auch der Streukontrast der beiden Flüssigkeiten vergleichsweise schwach, denn aufgrund der amphiphilen Natur der Lipide erfolgen die Experimente an der Grenzfläche zwischen Wasser und einer unpolaren organischen Flüssigkeit, deren Elektronendichten sich typischerweise nur um etwa einen Faktor 1.5 unterscheiden. Bei der Grenzfläche zwischen Wasser und Quecksilber handelt es sich im Gegensatz dazu um ungefähr einen Faktor 10.

Die Röntgenstreuexperimente wurden daher am Liquid Surface Spectrometer (LSS) an der Beamline ID-9 der Advanced Photon Source (APS, Argonne National Laboratory, Argonne, USA) sowie am Liquid Interfaces Scattering Apparatus (LISA) an der Beamline P08 an PETRA III (Hasylab, DESY, Hamburg) durchgeführt. Beide Diffraktometer sind speziell für Experimente an flüssigen Proben entwickelt worden.

#### 5.1.1 Liquid Surface Spectrometer

Der Aufbau der Beamline ID-9 an der APS ist schematisch in Abb. 22 wiedergegeben. Dargestellt sind neben dem Undulator der Monochromator (Si(111)) zur Energieeinstellung, ein Kirkpatrick-Baez Spiegel zur Fokussierung sowie die Ionenkammern I0 und I1 zur Signalkontrolle und die Spalte S0 und S1 zur Einstellung der Strahlgröße. Am LSS selbst befinden sich ein weiteres Spaltsystem zur Strahldefinition und eine zusätz-

liche Ionenkammer (I2). Der Einfallswinkel wird am LSS über die Bragg-Reflexion des Röntgenstrahls an einem Ge(111)-Kristall eingestellt. Durch die feste Positionierung dieses Kristalls relativ zur Probe ergibt sich bei jeder Winkeländerung eine Veränderung der Strahlposition auf der Probe, wodurch eine Korrektur der Probenposition notwendig wird. Bei Flüssigkeiten führt jede Bewegung jedoch zu einer Störung der Grenzfläche durch Gravitationswellen, deren Abklingen vor der Aufnahme des reflektierten Signals abgewartet werden muss. Eine Verringerung dieser Wartezeit wird durch die Verwendung einer aktiven Schwingungsdämpfung erreicht. Typische Wartezeiten nach einer Änderung des Einfallswinkels betragen 5-15 Sekunden.

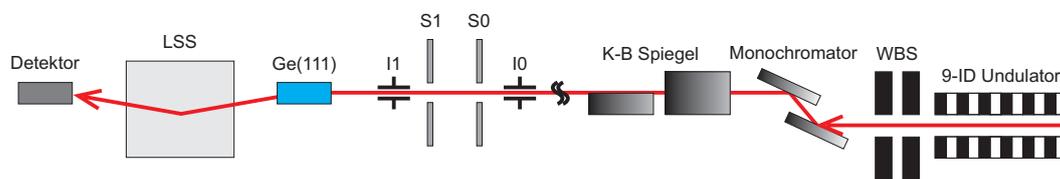


Abb. 22: Schematischer Aufbau der Beamline ID-9, nach [251]; WBS: Spaltsystem für den weißen Strahl, K-B Spiegel: Kirkpatrick-Baez Spiegel zur Strahlfokussierung. Der Synchrotronstrahl tritt von rechts ein.

An dieser Beamline kann die Strahlungsenergie zwischen 4.5 und 24 keV gewählt werden. Der Fluss beträgt  $10^{14} \text{ (s mm}^2\text{)}^{-1}$  (bei 9 keV) und die Strahlgröße  $0.60 \times 0.15 \text{ mm}^2$  [251].

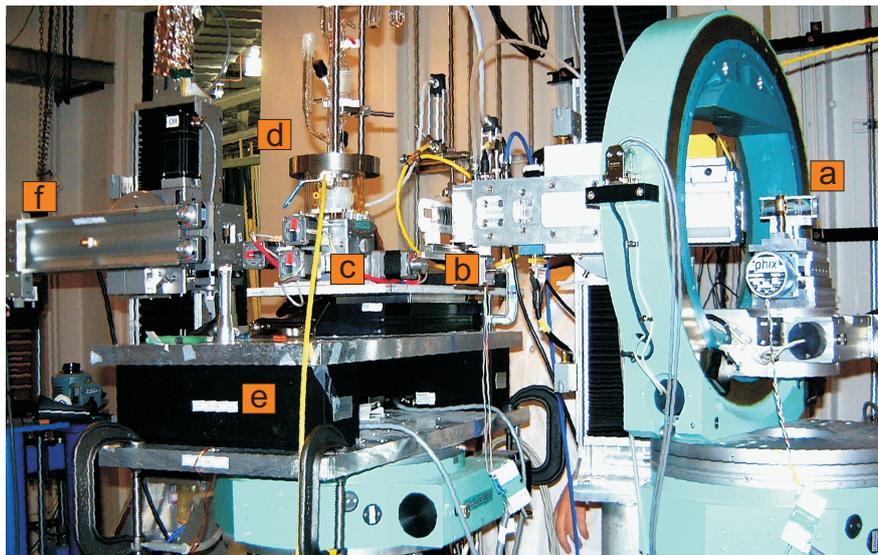


Abb. 23: Liquid Surface Spectrometer: a) Ge(111)-Kristall, b) Absorber, Ionenkammer I2 und Spalt zur Strahldefinition, c) Probentranslation, d) elektrochemische Zelle, e) Schwingungsdämpfung, f) Detektor. Der Synchrotronstrahl tritt von rechts ein.

Abb. 23 zeigt das LSS einschließlich der verwendeten Probenzelle. Während der Messzeiten an diesem Diffraktometer wurden verschiedene Detektoren eingesetzt. Zunächst wurde ein Szintillationsdetektor (BICRON 1XMP.040B) verwendet, bei späteren Messzeiten ein positionssensitiver Silizium-1D-Detektor (Mythen, Dectris), mit 1280 Pixeln und einer Pixelbreite von  $50 \mu\text{m}$  entlang des Pixelstreifens. Der Pixelstreifen des Mythen-Detektors war dabei vertikal orientiert und ermöglichte die Aufnahme eines Profils des reflektierten Strahls entlang  $\Delta\beta$ , wobei  $\Delta\beta$  die Abweichung des Ausfallswinkels von der spekulären Bedingung bezeichnet. Die Auslesezeit beträgt  $0.3 \text{ ms}$  und der Detektor arbeitet bis zu Intensitäten von  $2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  pro Pixel linear [252]. Die Steuerung des Diffraktometers erfolgte über den für Flüssigkeitsdiffraktometer entwickelten SURF-Modus des Steuerprogramms SPEC [253].

### 5.1.2 Liquid Interfaces Scattering Apparatus

Weitere Röntgenstreuexperimente wurden am Liquid Interfaces Scattering Apparatus (LISA) an der Beamline P08, PETRA III (HASYLAB, DESY, Hamburg) durchgeführt. Abb. 24 zeigt schematisch den Aufbau der optischen Komponenten dieser Beamline, die mit einem 2 m langen Undulator betrieben wird. Der weiße Strahl wird am Doppelkristallmonochromator (DCM) monochromatisiert. Durch Linsen (Compound Refractive Lenses, CRL) erfolgt die Kollimierung und Fokussierung des Strahls bevor dieser über den Large Offset Monochromator (LOM), bestehend aus einem Paar Si(311)-Kristallen, in den Experimentierbereich geführt wird. Der an dieser Beamline erreichbare Fluss beträgt  $\approx 5 \cdot 10^{11} (\text{s mm}^2)^{-1}$  (bei 25 keV) bei einer Strahlgröße von  $1.30 \times 0.65 \text{ mm}^2$ . Die Strahldivergenz beträgt  $20 \mu\text{rad}$  in horizontaler und  $9 \mu\text{rad}$  in vertikaler Richtung [200].

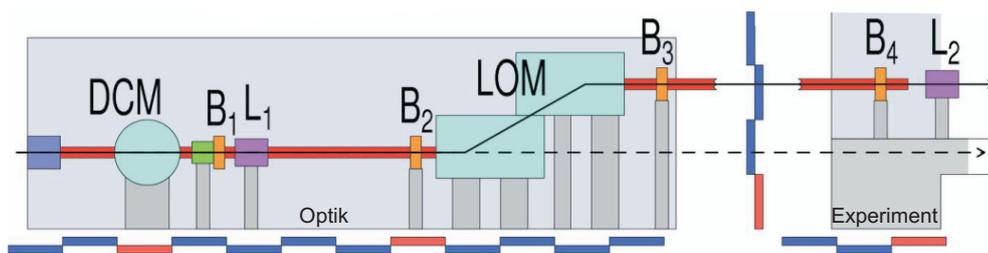


Abb. 24: Schema der Strahlführung durch die optischen Komponenten der Beamline P08. Der weiße Strahl tritt von links ein und passiert den zur Energieselektion verwendeten Doppelkristallmonochromator (DCM). Linsen (L1, L2) ermöglichen die Kollimierung und Fokussierung des Strahls. Über den Large Offset Monochromator (LOM) wird der Strahl in den höher gelegenen Experimentierbereich umgelenkt. Positionssensitive Monitore (BPMs B1-B4) ermöglichen die Kontrolle der Strahlposition. Entnommen aus [200].

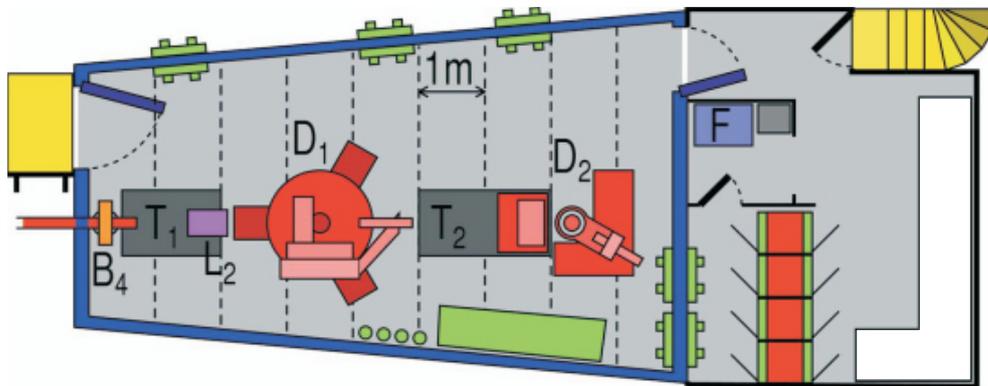


Abb. 25: Experimentierbereich und Kontrollraum der Beamline P08. Der Strahl tritt von links in den Experimentierbereich ein und erreicht nach Durchgang durch das High Resolution Diffractometer (D1) LISA (D2). Entnommen aus [200].

Abb. 25 zeigt schematisch den Experimentierbereich, in dem sich neben LISA (D2) das High Resolution Diffractometer (D1) befindet [200]. Weiterhin ist der Kontrollraum abgebildet, von dem aus die Experimente gesteuert werden.

Der Liquid Interfaces Scattering Apparatus wurde im Herbst 2009 in Betrieb genommen und verwendet eine weltweit einzigartige Geometrie zur Variation des Einfallswinkels, bei der die Bragg-Reflexion des Strahls an zwei Kristallen (Si(111) und Si(220)) genutzt wird. Die Kristalle sind innerhalb eines Strahlkippers montiert, der die Rotation beider Kristalle um die Achse des einfallenden Strahls (Primärstrahl) ermöglicht. Dadurch kann der Einfallswinkel des Strahls unter Erhalt der Position auf der Probe (Positionsgenauigkeit von  $<5 \mu\text{m}$ ) verändert werden [254]. Die Einstellung des Einfallswinkels anhand dieser Geometrie ist in Abb. 26 skizziert. Bei einem Einfallswinkel von  $\alpha = 0^\circ$  liegt die Strahlebene in der Probenebene, jedoch ist der über die Kristalle auf die Probe einfallende Strahl im Vergleich zum Primärstrahl der Beamline in der Horizontalen um einen Winkel  $\theta$  verkippt. Bei der Vergrößerung des Einfallswinkels werden beide Kristalle um die Achse des Primärstrahls gedreht, so dass die Strahlebene aus der Probenebene herausgekippt wird. Da sich hierbei auch  $\theta$  ändert, muss die Detektorposition nicht nur in Bezug auf den Ausfallswinkel  $\beta$  angepasst, sondern auch in der Horizontalen nachgeführt werden. Zwar ergeben sich durch dieses Prinzip Intensitätsverluste durch Polarisationsseffekte, diese werden jedoch erst bei Energien unterhalb von 20 keV und bei kleinen Einfallswinkeln relevant. Weiterhin können sie bei der Aufnahme von Reflektivitätskurven durch Normierung der reflektierten Intensität mit dem Signal der Ionenkammer I2 (Position c) in Abb. 27) berücksichtigt werden (siehe auch Kapitel 5.2.3). Der Strahlkipper selbst ist auf einem optischen Tisch mit fünf Freiheitsgraden aufgestellt (Instrument Design Technology), durch welche die Einstellung der Achse des Strahlkippers auf die Achse des Primärstrahls möglich ist.

Die drei Hauptbestandteile des LISA-Diffraktometers, der Strahlkipper, der Probenstisch und der Detektorarm sind mechanisch entkoppelt, so dass bei der Aufnahme von Reflektivitätskurven die Motorbewegungen in Strahlkipper und Detektorarm die Probenoberfläche nicht durch dadurch verursachte Vibrationen beeinflussen können. Das Diffraktometer kann für Strahlungsenergien zwischen 6.4 keV und 30 keV verwendet werden. Bei einer Energie von 25 keV ist die maximal zugängliche Position in  $q_z = 2.55 \text{ \AA}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $\Delta q_z = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  und in  $q_{||} = 12.6 \text{ \AA}^{-1}$  mit  $\Delta q_{||} = 4.4 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$  [254].

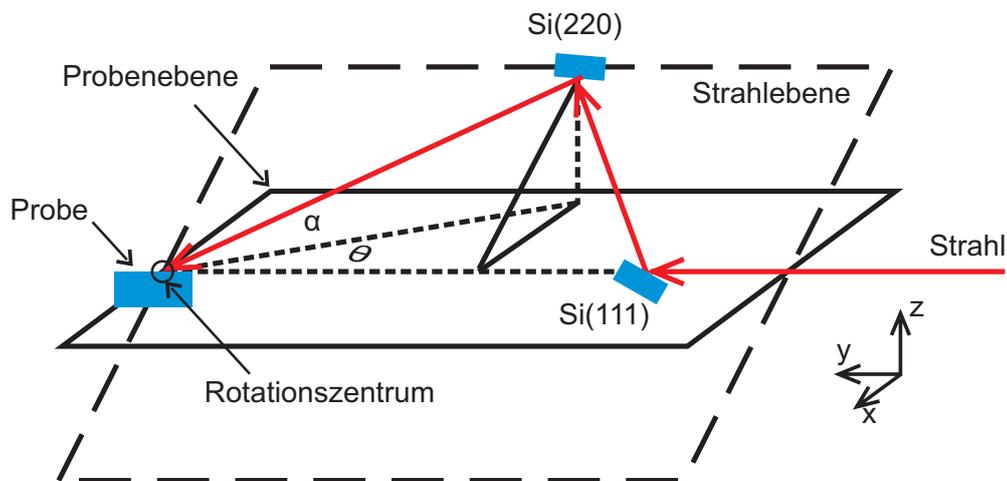


Abb. 26: Strahlgeometrie am LISA: Einstellung des Einfallswinkels  $\alpha$  durch Rotation der Kristalle um die Achse des einfallenden Strahls [255].

Für alle Experimente wurde ein eindimensionaler Mythen-Detektor verwendet (siehe auch Kapitel 5.1.1). Die Pixelgröße quer zum Pixelstreifen von 8 mm wurde hier durch ein fixiertes Spaltsystem auf 1 mm eingeschränkt um die Auflösung zu verbessern. Typischerweise ist der Detektor bei der Aufnahme der Reflektivitätskurven vertikal ausgerichtet, allerdings ist auch eine Verwendung in horizontaler Ausrichtung möglich (siehe auch Kapitel 8.2). Vor dem Strahlkipper und zwischen diesem und der Probe befindet sich jeweils ein Spalt zur Strahldefinition, siehe Positionen a) und c) in Abb. 27. Zwischen dem letzterem und der Probe sind außerdem ein Absorber aus Molybdän zur Anpassung der Strahlintensität sowie eine Diamantdiode und eine mit Argon betriebene Ionenkammer (I2) zur Intensitätsnormierung installiert. Ein weiterer variabel einstellbarer Spalt (Detektorspalt) befindet sich direkt hinter der Probe. Mit ihm kann die Detektorauflösung eingestellt werden. Detaillierte Informationen über die Positionen der einzelnen Bestandteile finden sich in Abb. 27. LISA wird wie das LSS über den SURF-Modus des Steuerprogramms SPEC gesteuert [253]. Obwohl bei Reflektivitätsmessungen am LISA keine Bewegung der Probe nötig ist, könnte es dennoch z. B. aufgrund von Vibrationen zur Anregung von Wellen auf der Flüssigkeitsoberfläche kommen. Daher wird auch hier eine aktive Schwingungsdämpfung mit einer Höhen-

stabilität von  $\pm 20 \mu\text{m}$  verwendet (Vibrations-Isolation TS150-g25-S, HWL-Scientific Instruments GmbH) [256].

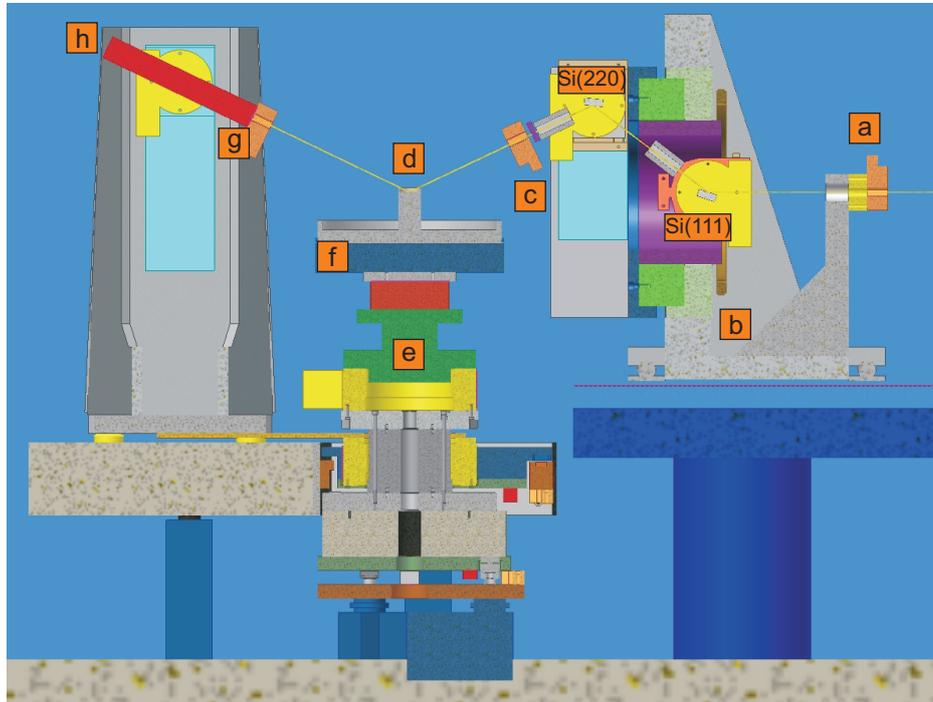


Abb. 27: Schematischer Aufbau von LISA: a) Monochromatorspalt, b) Strahlkipper, c) Absorber, Ionenkammer I2 und Spalt zur Strahldefinition, d) Probenposition, e) Probentranslation, f) Schwingungsdämpfung, g) Detektorspalt, h) Detektor [257].

## 5.2 Reflektivitätsmessungen

### 5.2.1 Justage der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten

Zur Durchführung von Reflektivitätsmessungen an einer Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten muss zunächst deren Position relativ zum Röntgenstrahl einjustiert werden. Da Flüssigkeiten durch die Gravitation stets horizontal ausgerichtet sind, brauchen hierzu nur Translationsfreiheitsgrade berücksichtigt werden. Zunächst erfolgt die Einstellung der vertikalen Position ( $z$ -Richtung) der Grenzfläche bei einem Einfallswinkel  $\alpha = 0^\circ$ , so dass sie sich auf gleicher Höhe mit dem Strahl befindet. Im Anschluss daran wird auf einer Reflektivitätsposition ( $q_z < q_c$ ) die horizontale Position quer bzw. parallel zum Strahl eingestellt, um sicher zu stellen, dass die Probe sich im Rotationszentrum des Strahls befindet (siehe auch Kapitel 5.1.2). Dabei müssen insbesondere bei Flüssigkeiten, die einen Meniskus aufweisen, die genannten Teilschritte nach jeder Positionsänderung wiederholt werden. Im Anschluss wird zur Kontrolle der Justage an verschiedenen  $q_z$ -Positionen überprüft, dass die spekuläre Reflektivität bei der durch

die Diffraktometerjustage vorgegebenen Position für  $q_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$  im eindimensionalen Detektor auftritt. Ergäben sich hierbei durch die Einstellung der Probenposition oder des Diffraktometers systematische Fehler, so könnte während der Aufnahme der Reflektivität durch Nachführung der Detektorposition eine Korrektur durchgeführt werden.

### 5.2.2 Reflektivitätsmessungen an Flüssigkeiten

An der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten kann sich ein Meniskus ausbilden, wodurch Bereiche der Grenzfläche gekrümmt sind. Für Reflektivitätsmessungen ist zur Einhaltung der spekulären Bedingung jedoch eine ebene Grenzfläche erforderlich (Abb. 28 a)). Bei einem konkaven Meniskus (Abb. 28 b)) kommt es für kleine Einfallswinkel zu einer Kombination aus Brechung und Reflexion an beiden Seiten der Grenzfläche, wodurch ein komplexes Strahlprofil resultiert. Dadurch ist es nicht möglich, die Reflektivität im betroffenen Winkelbereich aufzunehmen, da insbesondere auch die korrekte vertikale Position der Probe nicht eingestellt werden kann.

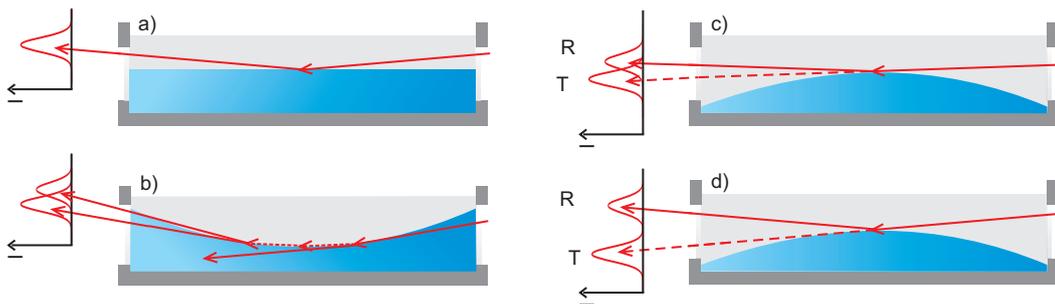


Abb. 28: Schematische Darstellung des Einfluss des Grenzflächenprofils auf die Reflektivitätsmessung. a) Idealfall der ebenen Grenzfläche; b) konkaver Meniskus, durch mehrfache Brechung und Reflexion entsteht ein komplexes Strahlprofil; c) konvexer Meniskus, bei kleinen Einfallswinkeln kommt es zum Überlapp von reflektiertem (R) und transmittiertem (T) Intensitätsanteil; d) konvexer Meniskus, bei größeren Einfallswinkeln erfolgt eine Trennung beider Intensitätsanteile.

Ein konvexer Meniskus ist wiederum prinzipiell für die Aufnahme der Reflektivität geeignet. Hier kann es jedoch zu zwei verschiedenen Phänomenen kommen, die das Strahlprofil beeinflussen. Zum einen kann die Beleuchtung des gekrümmten Bereichs eines konvexen Meniskus zu einer Asymmetrie im Profil der reflektierten Intensität führen, da der reflektierte Strahl nicht mehr unter der spekulären Bedingung ( $\alpha = \beta$ ), sondern unter verschiedenen Ausfallswinkeln in den vom Einfallswinkel und der Krümmung abhängenden Winkelbereich  $\beta \pm \Delta\beta$  reflektiert wird. Dieses ist in Abb. 29 a) schematisch dargestellt. Durch die Winkelabhängigkeit der Reflektivität ergibt sich dabei für den kleinsten Ausfallswinkel die höchste, für den größten Ausfallswinkel die geringste reflektierte Intensität. Diese Änderung der Ausfallswinkel führt zu einem

Fehler  $\Delta R$  der Reflektivität  $R(\beta)$ , der unter Annahme der Winkelabweichung  $\Delta\beta$  für die Fresnel-Reflektivität anhand der Näherung  $R(\beta) = (\beta_c/2\beta)^4$  (siehe auch Kapitel 4.1.1) zu  $\Delta R = \frac{1}{2\Delta\beta} \int_{\beta-\Delta\beta}^{\beta+\Delta\beta} R(\beta') d\beta'$  abgeschätzt werden kann.  $\Delta\beta$  kann dabei aus den Strahlprofilen des reflektierten Strahls erhalten werden. Der relative Fehler  $\Delta R/R$  ist in Abb. 29 b) für verschiedene konstante Winkelabweichungen  $\Delta\beta$  dargestellt. Demnach resultiert durch die Krümmung nur im Bereich kleiner Einfallswinkel ein wesentlicher Einfluss auf die Reflektivität.

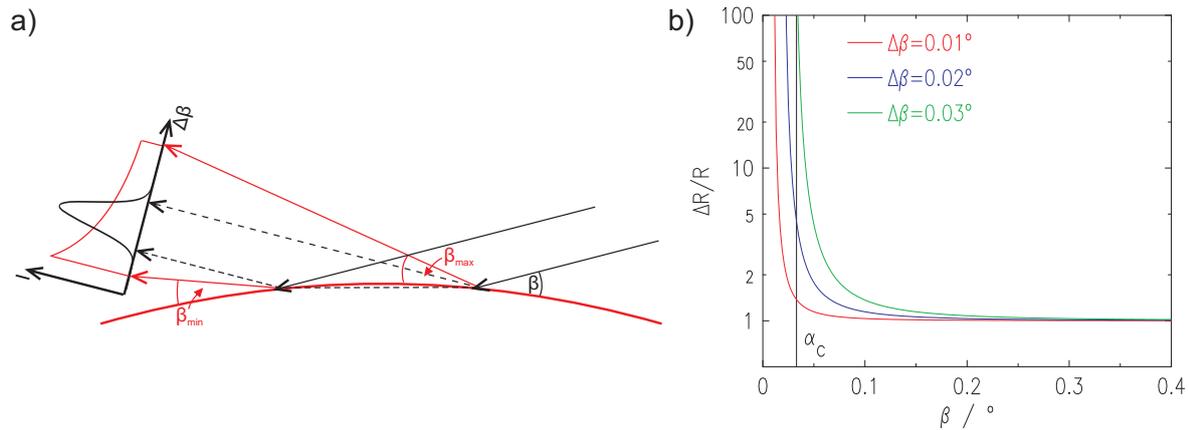


Abb. 29: a) Schema zur Entstehung eines asymmetrischen Profils der reflektierten Intensität für einen konvexen Meniskus (rot). Zum Vergleich ist das Profil einer ideal glatten ebenen Grenzfläche (schwarz) dargestellt. Für diese ist das Profil der reflektierten Intensität durch das Profil des Primärstrahls gegeben, für den konvexen Meniskus werden verschiedene Ausfallswinkel erhalten, und die Winkelabhängigkeit der Reflektivität führt zu einem asymmetrischen Strahlprofil. b) Abschätzung des relativen Fehlers  $\Delta R/R$  durch eine Krümmung (konvex), nach  $\Delta R = \frac{1}{2\Delta\beta} \int_{\beta-\Delta\beta}^{\beta+\Delta\beta} R(\beta') d\beta'$ . Die Abschätzung wurde hier für die Fresnel-Reflektivität mit dem kritischen Winkel  $\alpha_c = 0.033^\circ$  durchgeführt (entspricht dem kritischen Winkel der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche bei 25 keV Strahlungsenergie).

Zum anderen kann es bei einem konvexen Meniskus vorkommen, dass ein Teil des Strahls die Probe passiert, ohne dass er auf die Grenzfläche trifft (transmittierter Anteil). Bei kleinen Einfallswinkeln trifft dieser Anteil dann in den Detektor und kann sich der reflektierten Intensität überlagern, wie in Abb. 28 c) dargestellt ist. Bei größeren Einfallswinkeln erfolgt schließlich die Trennung beider Intensitätsanteile (siehe Abb. 28 d)). Der gleiche Effekt kann sich auch für Einfallswinkel  $\alpha > \alpha_c$ , bei denen keine Totalreflexion mehr auftritt und ein Teil des Strahls gebrochen wird, ergeben. Wird der gebrochene Strahl nicht vollständig absorbiert, z. B. weil er durch den Meniskus wieder aus der stärker absorbierenden Flüssigkeit austritt, so wird dieser Anteil möglicherweise ebenfalls detektiert. Da sowohl der transmittierte als auch der gebrochene Intensitätsanteil bei einer Reflektivitätsmessung mit einem eindimensionalen

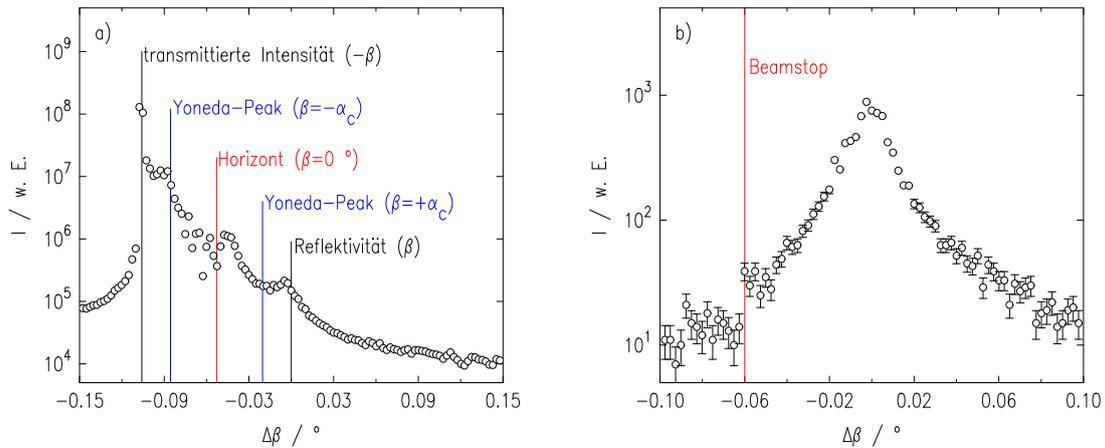


Abb. 30: a) Profil des an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche (konvexer Meniskus) reflektierten Strahls, aufgenommen während der Justage der Probe ( $\alpha = 0.053^\circ > \alpha_c$ ). Die Intensität des reflektierten Strahls ist um mehrere Größenordnungen geringer als die des transmittierten Anteils. Weiterhin ist der Yoneda-Peak bei  $\beta = -\alpha_c$  zu erkennen [258]. Das zusätzliche, bei einem Winkel positiv des Probenhorizonts auftretende Maximum ist möglicherweise auf Streuung an Bestandteilen der Zelle zurückzuführen. Der Detektor war bei der Aufnahme dieses Strahlprofils vertikal ausgerichtet. b) Profil des reflektierten Strahls, aufgenommen an derselben Grenzfläche nach Beendigung der Justage und unter Verwendung des Detektorspalts als Beamstop, der die Entfernung der nicht erwünschten Intensitätsanteile ermöglicht ( $\alpha = 0.23^\circ$ ).

Detektor im Bereich kleiner Einfallswinkel detektiert aber nicht von der Reflektivität getrennt werden kann, ist die aufgenommene Reflektivität im Bereich kleiner Einfallswinkel in diesem Fall fehlerhaft. Dieses lässt sich gut in Abb. 30 a) erkennen, in der ein Strahlprofil, aufgenommen während der Probenjustage an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche mit einem konvexen Meniskus, gezeigt ist. Zusätzlich zur reflektierten Intensität und einem Yoneda-Peak [258] sind hier noch der transmittierte Anteil sowie nahe des Probenhorizonts weitere Beiträge, die eventuell auf Streuung an Teilen der Probenzelle zurückzuführen sind, zu erkennen. Wesentlich ist hier der transmittierte Anteil, dessen Intensität die reflektierte Intensität um mehrere Größenordnungen übersteigt. Deutlich sichtbar ist die Überlagerung der reflektierten Intensität durch andere Intensitätsanteile. Die Aufnahme solcher Strahlprofile an Grenzflächen mit konvexem Meniskus kann jedoch vermieden werden, indem der unerwünschte Intensitätsanteil durch die Verwendung eines Beamstops nicht aufgenommen wird. Diese Methode kann bei Einsatz eines eindimensionalen Detektors sowohl für die horizontale als auch die vertikale Ausrichtung erfolgen. Bei einer Reflektivitätsmessung entspricht der horizontal ausgerichtete 1D-Detektor einem Punktdetektor, so dass die Detektorauflösung durch die Größe des Detektorspalts bestimmt wird. Diese kann daher einmalig für kleine Einfallswinkel so eingestellt werden, dass der unerwünschte Intensitätsanteil entfernt wird,

und muss, da dieser sich für zunehmende Einfallswinkel von der reflektierten Intensität in Richtung  $-\Delta\beta$  entfernt, während der Reflektivitätsmessung nicht mehr verändert werden. Bei der Verwendung des Detektors in vertikaler Ausrichtung wird die Detektorauflösung dagegen mittels eines virtuellen Spalts eingestellt und kann daher auch nach der Messung noch angepasst werden (siehe auch Kapitel 5.2.3). Dafür muss jedoch der Detektorspalt weit geöffnet sein. Daher wird bei dieser Methode die vertikale Position des Detektorspaltes oder eine asymmetrische Öffnung dieses Spaltes für jeden Punkt der Reflektivitätsmessung individuell so eingestellt, dass an einer Blende des Spaltes der unerwünschte Intensitätsanteil absorbiert, das verbleibende Strahlprofil jedoch vollständig aufgenommen wird. Ein auf diese Weise an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche aufgenommenes Strahlprofil ist in Abb. 30 b) gezeigt. Hier konnte die reflektierte Intensität dadurch von den anderen Intensitätsanteilen getrennt werden. Beide Methoden wurden bei den Reflektivitätsmessungen an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche auf ihre Anwendbarkeit geprüft (siehe auch Kapitel 8.2). Dabei wurden für die Verwendung des vertikalen Detektorspalts als Beamstop mehrere Varianten getestet und schließlich bei den Reflektivitätsmessungen an der Grenzfläche zwischen Wasser und einer Lipidlösung in Perfluorohexan (siehe auch Kapitel 8.3) ein vereinfachtes Verfahren verwendet, in dem nur die Position des Detektorspalts verändert wurde.

Für Reflektivitätsmessungen ist weiterhin die Beleuchtung der Probe durch den Röntgenstrahl von Bedeutung. Dabei hängt die Länge der beleuchteten Probenfläche parallel zur Strahlrichtung von der vertikalen Größe des Strahls ab. Diese wird durch die Verwendung eines Spaltes eingestellt, der sich typischerweise direkt vor der Probe befindet. Bei allen in dieser Arbeit gezeigten Daten, die am LISA aufgenommen wurden (Kapitel 6.2, 7 und 8) wurde jedoch aus technischen Gründen der Monochromatorspalt (MS-Spalt) von LISA (siehe auch Kapitel 5.1.2) verwendet, welcher sich ca. 1 m vor der Probe befindet. In diesem Fall wird die Strahlgröße auch von der Strahldivergenz bestimmt, weshalb die beleuchtete Fläche zunimmt. Dadurch kann es, wie bereits oben beschrieben, zur Beleuchtung der gekrümmten Fläche des Meniskus oder sogar nicht zur Probe gehörender Bereiche kommen (Überbeleuchtung) und somit zu einer Verringerung der spekulär reflektierten Intensität. Diese ist winkelabhängig und kann durch den Korrekturfaktor  $F = d/(D \sin(\alpha))$ , mit der vertikalen Strahlgröße  $d$  am Ort der Probe und der Länge  $D$  der ebenen Probenfläche parallel zum Strahl korrigiert werden [259]. Die Korrektur beschränkt sich dabei auf Winkel  $\alpha \leq \alpha_g = \arcsin(d/D)$ . In Tab. 1 sind Informationen für die bei den in dieser Arbeit gezeigten Reflektivitätskurven durchgeführten Korrekturen der Überbeleuchtung angegeben. Bei den Reflektivitätsmessungen an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und einem Elektrolyten wurde die Spaltgröße zu 0.01 mm gewählt, wobei sich bei den an der APS durchgeführten Messungen der Spalt direkt vor der Probe befand (siehe Position b) in Abb. 5.1.1) und bei den am LISA durchgeführten Messungen ebenfalls der MS-Spalt verwendet wurde. Für diese Kurven war aufgrund des flacheren Meniskus dieser Grenzfläche und da der Grenzwinkel  $\alpha_g$  der Korrektur kleiner als der kritische Winkel dieser Grenz-

fläche war, keine Korrektur der Überbeleuchtung erforderlich. Für die an den anderen untersuchten Grenzflächen ausgeführten Korrekturen sind die verwendeten Parameter in Tab. 1 angegeben.

Grenzfläche	Größe MS-Spalt / mm	Divergenz / $\mu\text{rad}$	$d$ / mm	$D$ / mm	$q_g$ / $\text{\AA}^{-1}$
H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> (h)	0.01	9	0.029	7	0.11
H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> (v)	0.01	9	0.029	8	0.10
H <sub>2</sub> O-Lipidlösung in C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	0.005	9	0.024	24	0.025

Tab. 1: Korrektur der Überbeleuchtung. Für die Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche ist die Detektorausrichtung in Klammern angegeben (h: horizontal, v: vertikal). Die unterschiedlichen Werte für  $D$  ergeben sich durch die verschiedenen verwendeten Probenzellen. Bei den Messungen an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche wurde eine Probenzelle mit 40 mm Durchmesser (siehe Kapitel 5.3.2), bei denen an der Grenzfläche zwischen Wasser und einer Lipidlösung in Perfluorohexan eine mit 50 mm Durchmesser verwendet (siehe Kapitel 5.3.2).  $q_g$  bezeichnet die  $q_z$ -Position, bis zu der die Korrektur durchgeführt wird. Die Strahldivergenz wurde [200] entnommen.

Bei Reflektivitätsmessungen an Flüssigkeiten kommt es außerdem zu diffuser Streuung am Flüssigkeitsvolumen. Sie wird durch den Strukturfaktor  $S(q)$  der Flüssigkeit beschrieben und ist isotrop [93]. Daher wird an spekulärer Position zusätzlich zur Reflektivität auch dieser Beitrag aufgenommen. Weiterhin kann es z. B. durch Streuung an den Fenstern der Probenzelle zu weiteren Intensitätsbeiträgen zu dieser Untergrundintensität kommen, so dass sie anisotrop werden kann. Um die Untergrundintensität von der Reflektivität zu trennen, wird daher zusätzlich zur Messung an spekulärer Position die Intensität an zwei Positionen aufgenommen, die horizontal um einen Winkel  $\pm \Delta\theta$  um die spekuläre Position versetzt sind (siehe auch Abb. 31 a)), so dass die Untergrundintensität aufgenommen und durch Mittelung beider Signale eine Anisotropie berücksichtigt werden kann.

Die Aufnahme der Intensitätskurven erfolgte bei den Messungen an der APS abschnittsweise, d. h. es wurde für einen bestimmten  $q_z$ -Bereich zunächst eine Untergrundmessung, danach die Messung an spekulärer Position und im Anschluss die zweite Untergrundmessung durchgeführt. Bei den Messungen am LISA wurde dieses Verfahren punktweise angewandt (siehe auch Abb. 31 a)). Die zur Aufnahme der Reflektivitätskurven verwendeten Makros, die im Steuerprogramm SPEC ausgeführt werden und die automatische Messung aller Punkte einer Reflektivität ermöglichen, sind auszugswise im Anhang (Kapitel 10.3) wiedergegeben. In Abb. 31 b) sind diese Messungen für die Grenzfläche zwischen Quecksilber und 0.01 M Natriumfluoridlösung dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung ist die an spekulärer Position aufgenommene Intensität gezeigt. Deutlich zu erkennen ist der Anstieg der Intensität ab  $q_z \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ . Ein ähnlicher Anstieg findet sich auch in der bei  $\theta \pm 0.08^\circ$  aufgenommenen Untergrundintensität,

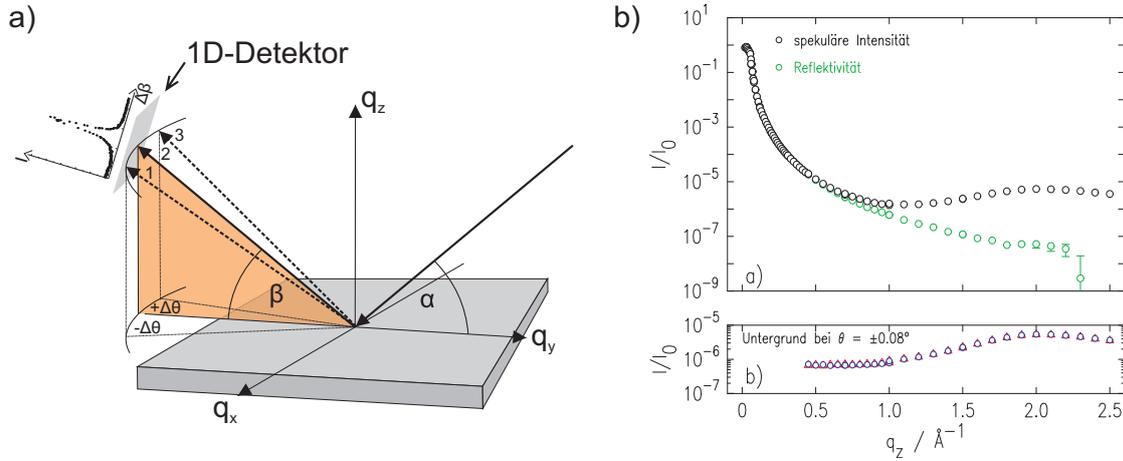


Abb. 31: Punktweise Aufnahme der Reflektivitätskurven: Zunächst wird die Untergrundintensität für  $+\Delta\theta$  (1), dann die Intensität an der spekulären Position (2) und schließlich die Untergrundintensität für  $-\Delta\theta$  (3) aufgenommen. Mit dem ein-dimensionalen Detektor wird an jedem Punkt der Reflektivität ein Profil des reflektierten Strahls erhalten. b) oben: an spekulärer Position aufgenommene Intensität (schwarz) und Reflektivität (grün) der Grenzfläche zwischen Quecksilber und 0.01 M Natriumfluoridlösung bei einem Potential von  $\phi = -1.4$  V (vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ). Unten: Untergrundmessungen bei  $\theta = \pm 0.08^\circ$ . Gezeigt sind die durch das Monitor signal ( $I_2$ ) normierten Intensitäten [260].

welcher auf den Strukturfaktor der Flüssigkeit zurückzuführen ist. Erst nach Abzug der Untergrundintensität ergibt sich die tatsächliche Reflektivität. Bei den in dieser Arbeit gezeigten Reflektivitätsmessungen wurden die in Tab. 2 gegebenen Werte für  $\Delta\theta$  bei der Messung der Untergrundintensität verwendet.

Grenzfläche	$\Delta\theta / ^\circ$
Hg-NaF	0.08
Hg-(NaF+NaBr+PbBr <sub>2</sub> )	0.07
H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> (h)	0.05
H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> (v)	0.05
H <sub>2</sub> O-Lipidlösung in C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	0.07

Tab. 2: Winkelversatz  $\Delta\theta$  für die Messung der Untergrundintensität für die in dieser Arbeit dargestellten Reflektivitätsmessungen. Für die Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche ist die Detektorausrichtung in Klammern angegeben (h: horizontal, v: vertikal).

### 5.2.3 Erstellung von Reflektivitätskurven

Bei den Reflektivitätsmessungen, bei denen ein Punktdetektor verwendet wurde, wird die Detektorauflösung durch die vertikale Größe des Detektorspalts  $d_v$  bestimmt. Bei den Reflektivitätsmessungen, die unter Verwendung eines eindimensionalen Detektors durchgeführt wurden, wird dagegen an jedem Punkt der Reflektivitätsmessung ein Strahlprofil aufgenommen. Für die Erstellung der Reflektivitätskurve werden dann die Signale einer bestimmten Pixelanzahl  $N$ , einem Ausschnitt des Strahlprofils entsprechend, integriert. Der Integrationsbereich entspricht dabei einem virtuellen Detektorspalt und legt somit die Detektorauflösung  $\Delta\beta$  fest. Sie berechnet sich nach  $\Delta\beta = \arctan(d_v/d)$ , mit dem Abstand  $d$  zwischen Proben- und Detektorposition und  $d_v = N \cdot p$ , mit der Pixelgröße  $p = 50 \mu\text{m}$ . Die bei den in dieser Arbeit gezeigten Reflektivitätsmessungen verwendeten Detektoraufösungen sind in Tab. 3 gegeben.

Grenzfläche	$d_v / \text{mm}$	$d / \text{m}$	$\Delta\beta / \text{mrad}$
Hg-NaF	5.0	0.73	6.85
Hg-(NaF+NaBr+PbBr <sub>2</sub> )	5.0	1.205	4.15
H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> (h)	1.0	1.205	0.87
H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> (v)	1.5	1.205	1.24
H <sub>2</sub> O-Lipidlösung in C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	1.0	1.205	0.87

Tab. 3: Detektoraufösungen für die in dieser Arbeit gezeigten Reflektivitätsmessungen. Für die Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche ist die Detektorausrichtung in Klammern angegeben (h: horizontal, v: vertikal).

Zur Erstellung der Reflektivitätskurven wird die integrierte Intensität mit einem zeitgleich aufgenommenen Monitorsignal (Ionenkammer I2, zwischen Strahlkipper und Probe (siehe Abb. 27, Kapitel 5.1.2) normiert, um eventuelle Schwankungen in der Primärstrahlintensität zu korrigieren. Weiterhin wird eine Normierung mit der mit dem Monitorsignal normierten Primärstrahlintensität durchgeführt, um den Anteil der reflektierten Intensität an dieser zu bestimmen. Dieses Verfahren wird für die Messungen an spekulärer Position und den Untergrund durchgeführt. Letztere werden gemittelt und von der ersten abgezogen. Für die Bestimmung der Fehler der Reflektivitätskurven wurden jeweils die statistischen Fehler der integrierten Intensitäten an spekulärer und Untergrundposition sowie der zur Normierung verwendeten Monitorsignale ermittelt und der Gesamtfehler durch Gaußsche Fehlerfortpflanzung bestimmt.

## 5.3 Probenpräparation

### 5.3.1 Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche

#### Elektrochemische Zelle und Präparation der Hg-Elektrolyt-Grenzfläche

Die Röntgenstreuexperimente an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche wurden unter Verwendung einer speziell für diesen Zweck entwickelten Probenzelle durchgeführt, die im Rahmen der Diplomarbeit der Autorin der vorliegenden Arbeit entwickelt wurde [260]. Sie ermöglicht die simultane Anwendung von Röntgenstreuung und elektrochemischen Methoden und damit die Aufnahme von Reflektivitätskurven unter Potentialkontrolle der Grenzfläche.

Die Probenzelle besteht im Wesentlichen aus zwei Komponenten (siehe Abb. 32): Innerhalb eines Acrylglasgehäuses (a, e) befindet sich der Flüssigkeitstrog aus Kell-F (in f schematisch dargestellt), welcher die Flüssigkeiten während des Experimentes aufnimmt. Oberhalb davon befinden sich Reservoirs für das Quecksilber (b) und den Elektrolyten (c), welche die Flüssigkeiten während des Transports zum Diffraktometer sowie die Referenzelektrode (d) enthalten. Es wird eine konventionelle Drei-Elektroden-Konfiguration, mit einer Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Referenzelektrode (B3610+, Schott) verwendet, die über eine Flüssigkeitsbrücke mit dem Flüssigkeitstrog verbunden ist. Die Gegenelektrode, bestehend aus einem Platindraht, ist durch einen porösen Glasfilter (Fritte) vom Elektrolytvolumen getrennt. Die Flüssigkeitsreservoirs ermöglichen die Präparation der Grenzfläche unter inerter Gasatmosphäre, während die Probenzelle bereits auf dem Diffraktometer montiert ist. Dazu wird das Acrylglasgehäuse mit Stickstoff (Reinheit  $\geq 5.0$ ) gespült. Das Quecksilber wird von unten aus dem Reservoir entnommen, wodurch eventuelle Verunreinigungen, die an die Oberfläche segregieren, im Reservoir verbleiben. Das Niveau des Quecksilbers im Flüssigkeitstrog wird zunächst durch Messung der Strahlungsintensität als Funktion der Probenhöhe kontrolliert, bevor auf die gleiche Weise der Basiselektrolyt (0.01 M NaF), welcher zur Entfernung des Sauerstoffs für mindestens 15 Minuten mit Stickstoff gespült wird, in die Zelle eingeleitet wird. Der Flüssigkeitstrog, ist zylindrisch aufgebaut und weist einen Innendurchmesser von 38 mm auf. Die Wahl dieses Durchmessers ergibt sich als Kompromiss aus der Minimierung der durch die hohe Grenzflächenspannung ( $428 \text{ mN m}^{-1}$  am Nullladungspotential der Grenzfläche zu 0.01 M Natriumfluoridlösung bei  $T = 25^\circ\text{C}$ , [110]) verursachten Krümmung des Quecksilbers und der Minimierung der Absorption der Röntgenstrahlung durch den Elektrolyten. Die Absorption durch die Glasfenster des Trogs (0.13 mm Dicke) und den Elektrolyten beträgt ca. 80%. Außerdem ist es mit dieser Probenzelle über ein Einfüllsystem möglich, zusätzlich zum Basiselektrolyten weitere Elektrolytlösungen unter Potentialkontrolle in den Flüssigkeitstrog einzuleiten. Das Einfüllsystem, besteht aus einem Schlauchsystem ( $V_{\text{Schlauch}} \leq 10 \mu\text{l}$ ) mit einem Zwei-Wage-Hahn, welches durch den Deckel des Acrylglasgehäuses geführt wird. Die Einleitung definierter Elektrolytvolumina in den Basiselektrolyten erfolgt mittels einer

Glasspritze (Hamilton Messtechnik GmbH) durch das Schlauchsystem.

Quecksilber wurde im Reinheitsgrad Suprapur 99.999 % (Merck) verwendet. Eine Charakterisierung der Grenzfläche wurde für jedes System mittels zyklischer Voltammetrie durchgeführt. Für diese Messungen wurde der Potentiostat Compactstat der Firma Ivium (Eindhoven, Niederlande, [261]) verwendet. Weitere Details zur Probenzelle sind im Anhang in Kapitel 10.5 angegeben.

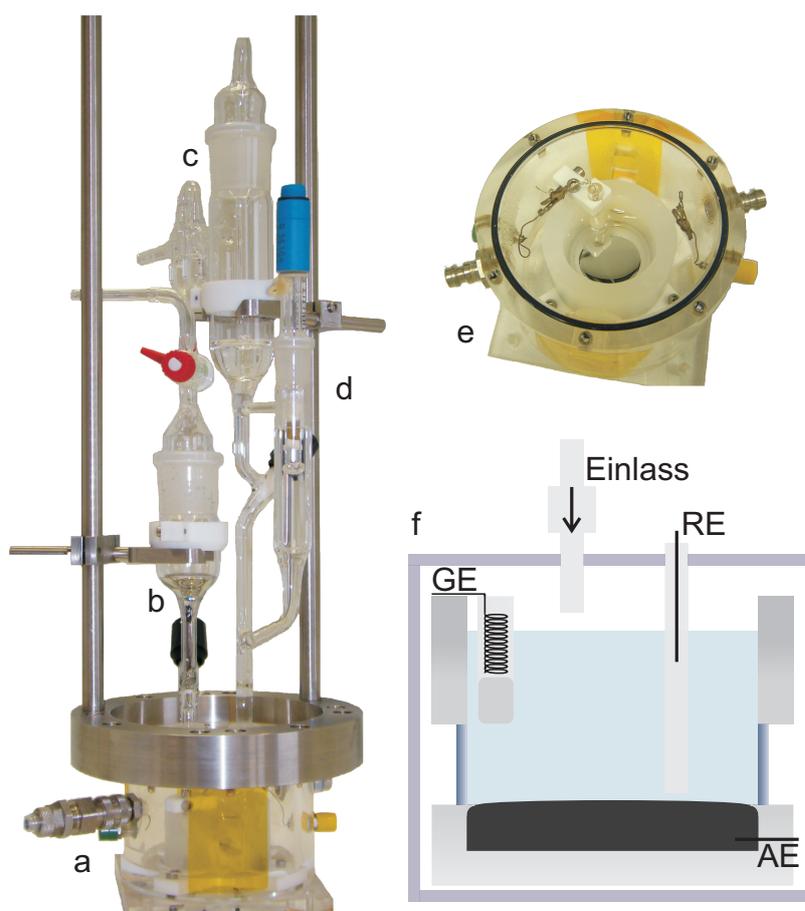


Abb. 32: Elektrochemische Probenzelle für Röntgenstreuexperimente unter Potentialkontrolle: a) Acrylglasgehäuse mit Flüssigkeitstrog, Gas- und Elektrodenanschlüssen, b) Quecksilberreservoir, c) Elektrolytreservoir, d) Referenzelektrode, e) Innenansicht mit Flüssigkeitstrog und Gegenelektrode, f) schematischer Aufbau des Flüssigkeitstrogs mit Drei-Elektroden-Konfiguration und Einfüllsystem.

### Reinigung der elektrochemischen Zelle

Alle Bestandteile der elektrochemischen Zelle, die sich während des Experiments in direktem Kontakt mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten befinden, sowie weitere für

die Präparation benötigte Instrumente (Kolben, Pinzetten, Bechergläser, Glasspritzen usw.) wurden in Caroscher Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2$  im Verhältnis 2:1;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95-97%,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 %, zur Analyse) gereinigt. Die Einlegedauer betrug mindestens acht Stunden. Im Anschluss erfolgte eine sorgfältige, mehrfache Spülung mit MilliQ-Wasser (18.2 M $\Omega$  cm).

### Elektrolytpräparation

Alle verwendeten Elektrolytlösungen wurden mit MilliQ-Wasser (18.2 M $\Omega$  cm) hergestellt. Die Salze wurden in folgender Reinheit verwendet: Natriumfluorid puratronic, 99.995 % metals basis (Alfa Aesar), Natriumbromid suprapur, 99.995 % (Merck) und Blei(II)-bromid puratronic, 99.999 % metals basis (Alfa Aesar). Die Konzentration des Natriumfluorid-Basiselektrolyten wurde zu 0.01 M gewählt. Die Lösungen von Natriumbromid und Blei(II)-bromid wurden aufgrund des vorliegenden Einfüllsystems nach Bedarf so angesetzt, dass die Konzentration innerhalb der Probenzelle durch Einfüllen eines vorgegebenen Volumens von Natriumbromid 0.01 M und von Blei(II)-bromid 0.25 mM betrug. Da die zu untersuchenden Phänomene von den experimentellen Parametern und dem Verlauf des Experiments beeinflusst wurden, war jedoch zum Teil ein nachträgliches Hinzufügen dieser Lösungen nötig, wodurch die tatsächlichen Konzentrationen des Natriumbromids und des Blei(II)-bromids bis zu einem Faktor zwei von der vorgegebenen Konzentration abweichen können. Kaliumsulfat (Merck) für die Wartung der Referenzelektrode ( $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ , B3610+, Schott) wurde ebenfalls im Reinheitsgrad suprapur, 99.999% verwendet.

### 5.3.2 Lipidmonoschicht an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche

#### Lipidprobenzelle

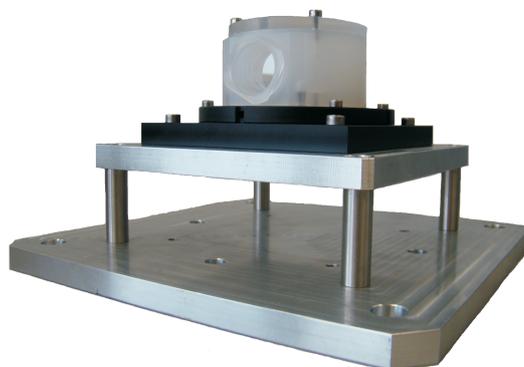


Abb. 33: Probenzelle für Röntgenreflektivitätsexperimente an Lipidmonoschichten an der Grenzfläche zwischen Wasser und Perfluorohexan mit dem Probenstisch für das Diffraktometer.

Für die Röntgenreflektivitätsmessungen an der Grenzfläche zwischen Wasser und einer Lipidlösung in Perfluorohexan stehen zwei Probenzellen zur Verfügung, deren Grundform vom Flüssigkeitstrog der elektrochemischen Zelle übernommen wurde. Sie bestehen ebenfalls aus Kel-F und weisen einen Innendurchmesser von 38 mm bzw. 50 mm auf. Beide Zellen können mit einem Acrylglasdeckel und einem O-Ring verschlossen werden. Die größere Zelle wurde ursprünglich zum Zweck der Präparation einer Lipiddoppelschicht entworfen (siehe unten).

### Probenzelle zur Präparation einer Lipiddoppelschicht an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten

Eine Lipiddoppelschicht an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten stellt eine für strukturelle Untersuchungen besonders interessante Modellmembran dar (siehe auch Kapitel 3.2). Zur Präparation von Lipiddoppelschichten an dieser Grenzfläche wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Klaas Loger ein Prototyp einer speziell hierfür vorgesehenen Probenzelle entwickelt [262]. Um die Anwendbarkeit von Röntgenstreuungsmethoden zu gewährleisten, wurde das Design der Probenzelle an jenes der bereits vorhandenen Probenzellen (siehe Kapitel 5.3.2) angelehnt, weshalb ebenfalls ein Korpus aus Kel-F mit 0.13 mm dünnen Glasfenstern für den Strahlengang verwendet wurde. Der Durchmesser der Zelle wurde in diesem Fall zu 50 mm gewählt.

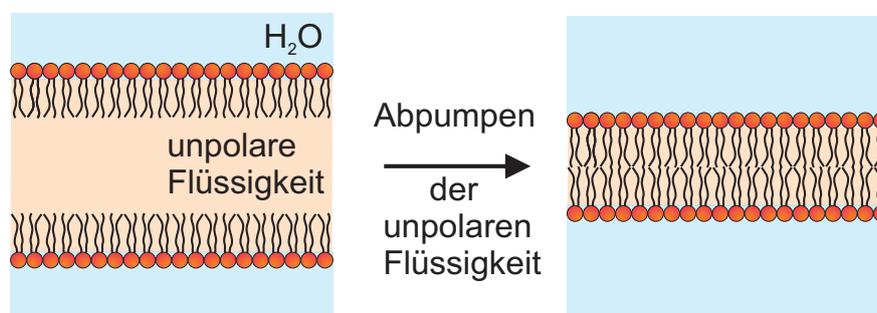


Abb. 34: a) Mechanismus zur Präparation einer Lipiddoppelschicht. Nach der Präparation eines Dreiphasensystems aus zwei wässrigen Lösungen und der Lösung eines Lipids in einer unpolaren Flüssigkeit, und nach Selbstorganisation zweier Lipidmonoschichten an den vorhandenen Grenzflächen wird durch Entfernen der unpolaren Flüssigkeit die Lipiddoppelschicht erzeugt [262].

Die Präparation der Lipiddoppelschicht soll dabei nach dem in Abb. 34 a) verdeutlichten Mechanismus erfolgen. Zunächst wird ein Dreiphasensystem ausgebildet, an dessen beiden Grenzflächen jeweils eine Lipidmonoschicht entsteht. Durch Entfernen der mittleren Phase werden anschließend beide Monoschichten zu einer Doppelschicht zusammengeführt. Hierzu verfügt die Probenzelle über vier Anschlüsse, die über ein Pumpsystem das Befüllen mit den verschiedenen Flüssigkeiten sowie das Entfernen

der mittleren Phase ermöglichen. Dieser Präparationsmechanismus erfordert die Auswahl geeigneter Flüssigkeiten. So müssen um eine Lipiddoppelschicht mit nach innen orientierten Kettengruppen zu präparieren, wie sie in der biologischen Membran vorliegt, eine wässrige Phase hoher Dichte, eine unpolare Flüssigkeit sowie reines Wasser verwendet werden. Weiterhin muss es möglich sein die unpolare Flüssigkeit soweit zu entfernen, dass die Dicke der Doppelschicht durch die Lipide und nicht durch ein verbliebenes Flüssigkeitsvolumen bestimmt wird.

Bisher konnte die Präparation der Doppelschicht in diesem Zellprototyp noch nicht durchgeführt werden. Die Zelle wurde jedoch für die Reflektivitätsmessungen an der Grenzfläche zwischen Wasser und Lipidlösungen in Perfluorohexan bereits eingesetzt (siehe auch Kapitel 8.3).

### **Reinigung der Lipidzelle**

Die Reinigung der Lipidzelle erfolgte, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, mittels Caroscher Säure. Die Acrylglasabdeckung, die gegenüber dieser Säure chemisch nicht beständig ist, wurde in 0.5% Hellmanex-II Lösung (Hellma GmbH) im Ultraschallbad für 30 Minuten gereinigt. Das Detergenz wurde im Anschluss durch mindestens viermalige, 15 minütige Behandlung im Ultraschallbad mit MilliQ-Wasser entfernt. Glaspipetten für den Transfer der Flüssigkeiten in die Zelle wurden ebenfalls in Caroscher Säure gereinigt.

### **Lipidpräparation**

Für die Reflektivitätsmessungen wurden die Lipide 1-Palmityl-2-Oleyl-Phosphatidylcholin (POPC) und 1,2-Dipalmityl-Phosphatidylcholin (DPPC) verwendet (Reinheit jeweils > 99 %). Beide Substanzen wurden in Chloroform gelöst von Avanti Polar Lipids Inc. (Alabaster, USA) bezogen. Zur einfacheren Handhabung während der Experimente am Synchrotron wurden die Lipide vorportioniert und durch Trocknung mittels eines Rotationsverdampfers als dünne Filme in Rundkolben präpariert. Diese Form der Präparation, in der die Lipide fein verteilt werden, soll den Lösungsprozess der Lipide in Perfluorohexan beschleunigen. Die Reinigung der Rundkolben erfolgte, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, in Caroscher Säure. Anschließend wurden sie mit Chloroform gespült. Der Transfer der Lipidlösungen wurde mit in Chloroform gereinigten Spritzen (Hamilton Messtechnik GmbH, Höchst) durchgeführt. Eine Kontrolle der Portionierung erfolgte durch Wägung. Die eingetrockneten Lipidfilme wurden unter Stickstoffatmosphäre bei -20°C gelagert, um eine Degeneration des Lipids durch Oxidation zu verhindern. Die portionierten Lipide wurden am Synchrotron im gewünschten Volumen Perfluorohexan (Reinheit 97%, Sigma Aldrich) gelöst. Dadurch konnte eine zeitnahe Präparation gewährleistet und einer etwaigen Degeneration des Lipids in der Lösung vorgebeugt werden.

Es wurden Lösungen von POPC mit Konzentrationen von  $0.01 \text{ mg ml}^{-1}$ ,  $0.02 \text{ mg ml}^{-1}$  und  $0.04 \text{ mg ml}^{-1}$  sowie gesättigte Lösungen von POPC und DPPC (nominelle Konzentration  $0.0618 \text{ mg ml}^{-1}$ ) hergestellt. Eine Kontrolle erfolgte durch Wägung sowie einer optischen Prüfung der Auflösung des Lipidfilms. Die Auflösung der Lipide in Perfluorohexan wurde durch Anwendung eines Laborschüttlers unterstützt. Auf eine Verwendung von Ultraschall wurde aufgrund der Erzeugung von Luftbläschen, die sich möglicherweise später an der Grenzfläche anlagern könnten, verzichtet.

Zur Darstellung von Messwerten in Abhängigkeit der Sättigungskonzentration wurde diese als Mittelwert aus der nominellen Konzentration sowie der maximalen experimentell erreichten Konzentration abgeschätzt. Letztere beträgt für POPC  $0.04 \text{ mg ml}^{-1}$  [263] und DPPC  $0.05 \text{ mg ml}^{-1}$  (siehe auch Kapitel 4.3). Durch die Angabe eines Fehlers wird dabei der gesamte Bereich dazwischen berücksichtigt. Damit wird die gesättigte Konzentration für das POPC durch  $c = 0.051 \pm 0.011 \text{ mg ml}^{-1}$  und DPPC durch  $c = 0.056 \pm 0.006 \text{ mg ml}^{-1}$  wiedergegeben.

Die Lipidlösungen wurden im Chemielabor von PETRA III mit Glaspipetten in die Zelle transferiert und durch vorsichtiges Auftragen aus einer Pasteur-Pipette mit Wasser bedeckt. Die Zelle wurde luftdicht verschlossen und zum Diffraktometer gebracht. Die hier dargestellte Präparation der Lipidmonoschicht an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche durch Selbstorganisation wurde von der Projektpartnerin Prof. Dr. Beate Klösgen vom Zentrum für Biomembranphysik der Universität Odense vorgeschlagen.



## 6 Atomare Schichtung an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche

### 6.1 Einführung zur Veröffentlichung:

#### „Surface Layering at the Mercury-Electrolyte Interface“

Eine der bisher am intensivsten untersuchten Grenzflächen zwischen zwei Flüssigkeiten ist diejenige zwischen Quecksilber und einem Elektrolyten [11, 115, 264–272]. Bereits Ende des 19. Jahrhunderts fand sie bei der Untersuchung potentialinduzierter Effekte wie der Elektrokapillarität als Modellsystem Anwendung [273–276]. Aufgrund der einfach zu gewährleistenden Sauberkeit der Oberfläche und der hohen Wasserstoffüberspannung des Quecksilbers [15] wird es häufig in elektrochemischen Experimenten, z. B. in der Polarographie [103, 104, 277–279] als Arbeitselektrode sowie in Studien zur elektrochemischen Adsorption oder von Ladungstransferreaktionen verwendet [14]. Des Weiteren wurden grundlegende Experimente zur Entwicklung der Theorie der elektrochemischen Doppelschicht, wie die von Helmholtz, Gouy und Chapman [16–18] an dieser Grenzfläche durchgeführt (siehe auch Kapitel 2.3). Diese Theorien berücksichtigten jedoch nicht die elektronische Struktur der Metalloberfläche, welcher in neueren Theorien aufgrund des Beitrags der Leitungselektronen zur Doppelschichtkapazität eine große Bedeutung beigemessen wird [107, 280]. Um den Einfluss des Metalls auf die elektrochemische Doppelschicht aufzuklären, sind Informationen über das elektronische Dichteprofil der Phasengrenze zwischen Metall und Elektrolyt erforderlich.

Daneben besteht grundsätzliches Interesse an der Aufklärung der atomaren Struktur des Quecksilbers an dieser Phasengrenze. Für flüssige Metalle in gasförmiger Umgebung wurde eine für Flüssigkeiten außergewöhnliche atomare Oberflächenstruktur vorhergesagt [68], in der die Metallatome nahe der Oberfläche eine Schichtung ausbilden, deren Ausprägung in das Metallvolumen hinein abnimmt (siehe auch Kapitel 2.2). Diese Oberflächenstruktur wird auf die starken Unterschiede in den interatomaren Wechselwirkungen im Gas und Metall zurückgeführt. An der Grenzfläche zwischen einem flüssigen Metall und einer Flüssigkeit sind diese Unterschiede schwächer ausgeprägt, wodurch Änderungen der atomaren Struktur des Quecksilbers resultieren könnten.

Es wurden bereits zahlreiche Untersuchungen der atomaren Struktur der Oberfläche flüssiger Metalle in gasförmiger Umgebung durchgeführt, in denen die atomare Schichtung an der Metalloberfläche nachgewiesen wurde [37, 42–44] (siehe Kapitel 2.2). In einer dieser Studien wurde neben der atomaren Struktur auch die Grenzflächenrauigkeit sowie der Einfluss der Temperatur auf diese beiden Eigenschaften des Metalls untersucht [39]. Für die atomare Schichtung, beschrieben durch den Abstand  $d$  der einzelnen Schichten, und die den Abfall der Schichtungsamplitude in das Volumen wiedergebende, intrinsische Rauigkeit  $\bar{\sigma}$  (siehe auch Kapitel 4.1.3), wurde generell kein Einfluss durch die Temperatur gefunden. Dagegen nimmt die Grenzflächenrauigkeit

$\sigma_T$  mit steigender Temperatur zu. Diese Zunahme wird auf den Beitrag der Kapillarwellen zurückgeführt, deren Amplitude sich proportional zu  $\sqrt{T/\gamma}$  verhält, wobei  $\gamma$  die Grenzflächenspannung ist (siehe auch Kapitel 4.1.2). Während z. B. für Gallium diese erwartete Zunahme der Grenzflächenrauigkeit mit der Temperatur gefunden wurde [40], zeigte Quecksilber einen überproportionalen Anstieg [39]. Auch in Monte-Carlo-Simulationen des Temperatureinflusses wurde dieser nachgewiesen [88]. Ein quantitativer Vergleich beider Ergebnisse war jedoch aufgrund der in beiden Studien verwendeten unterschiedlichen Parameter nicht möglich, weshalb die Ursache für diesen nicht mit der Kapillarwellentheorie übereinstimmenden Anstieg der Grenzflächenrauigkeit bislang nicht ermittelt werden konnte.

Neben der Temperatur beeinflusst auch die Grenzflächenspannung  $\gamma$  die Kapillarwellen und somit die Grenzflächenrauigkeit. Dabei hängt  $\gamma$  nach der Elektrokapillargleichung (Gl. 6) vom elektrischen Potential  $\phi$  an der Grenzfläche ab (siehe auch Kapitel 2.4). Dadurch kann an einer elektrochemischen Grenzfläche wie der zwischen Quecksilber und einem Elektrolyten durch Variation des Potentials eine Veränderung der Grenzflächenspannung herbeigeführt werden. Im Gegensatz zur linearen Temperaturabhängigkeit wird aufgrund des parabolischen Verhaltens von  $\gamma(\phi)$  mit einem Maximum beim Nullladungspotential  $\phi_{PZC}$  ein Minimum der Grenzflächenrauigkeit bei diesem Potential erwartet. Durch *in situ* Reflektivitätsmessungen an dieser Grenzfläche kann somit die Änderung der Grenzflächenrauigkeit in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung untersucht und deren Beschreibung durch die Kapillarwellentheorie überprüft werden. Weiterhin könnte auch die atomare Struktur des Quecksilbers durch die Variation der Grenzflächenspannung beeinflusst werden.

Erste Untersuchungen zur Bestimmung der Struktur der Grenzfläche zwischen Quecksilber und einem Elektrolyten sind bereits Anfang der neunziger Jahre von Bosio *et al.* [281] mittels Röntgenreflektivitätsmessungen durchgeführt worden. Da diese Experimente an einer Laborröntgenquelle erfolgten und der experimentell zugängliche  $q_z$ -Bereich aufgrund der geringen Brillanz dieser Quelle auf maximal  $q_z = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  begrenzt war, konnte jedoch keine atomare Auflösung erreicht werden. Auch eine potentialabhängige Bestimmung der Grenzflächenrauigkeit war in dieser Studie aufgrund experimenteller Schwierigkeiten nicht möglich.

Zur Durchführung von *in situ* Reflektivitätsmessungen an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche unter elektrochemischer Potentialkontrolle wurde eine speziell für dieses Experiment entwickelte Probenzelle verwendet [260], die sowohl den Anforderungen der Reflektivitätsmessung, als auch denen der verwendeten elektrochemischen Methoden Rechnung trägt (siehe auch Kapitel 5.3.1). Als Elektrolyt wurde eine 0.01 M Natriumfluoridlösung verwendet, da beide Ionen nicht spezifisch an der Quecksilberelektrode adsorbieren [271]. Damit kann eine Modifizierung der atomaren Struktur des Quecksilbers durch kovalente Bindungen ausgeschlossen werden. Die Reflektivitätsmessungen wurden am LSS an der APS (siehe auch Kapitel 5.1.1) durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden in dem nachfolgend eingefügten Artikel

*Physical Review Letters* 104, 105501 (2010) veröffentlicht. Er ist durch die Amerikanische Physikalische Gesellschaft urheberrechtlich geschützt [282] und im Internet über <http://prl.aps.org/pdf/PRL/v104/i10/e105501> zugänglich. Einige Reflektivitätskurven wurden teilweise bereits im Rahmen der Diplomarbeit der Autorin dieser Arbeit aufgenommen [260]. Die im Artikel gezeigten Reflektivitätsmessungen erfolgten dabei mit einem Punktdetektor, die Strahlprofile wurden mit einem eindimensionalen Detektor aufgenommen (siehe auch Kapitel 5.1.1). Weitere Messungen sowie die Auswertung und Interpretation der Daten erfolgten im Rahmen dieser Arbeit. Die Modellierung der Reflektivitäten wurde mit der im Anhang (Kapitel 10.4) wiedergegebenen Anpassungsroutine hg\_h2o\_cw.5.c unter CPLOT (Certified Scientific Software) [283] durchgeführt.

In der Veröffentlichung ist das Potential relativ zum Nullladungspotential des Quecksilber-0.01 M NaF-Systems angegeben. Das Nullladungspotential entspricht auf der Potentialskala der Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektrode  $\phi = -0.88$  V.

**Surface Layering at the Mercury-Electrolyte Interface**A. Elsen,<sup>1</sup> B. M. Murphy,<sup>1,\*</sup> B. M. Ocko,<sup>2</sup> L. Tamam,<sup>3</sup> M. Deutsch,<sup>3</sup> I. Kuzmenko,<sup>4</sup> and O. M. Magnussen<sup>1</sup><sup>1</sup>*Institute for Experimental and Applied Physics, Christian-Albrechts-University Kiel, 24098 Kiel, Germany*<sup>2</sup>*Condensed Matter Physics & Materials Sciences Department, Brookhaven National Laboratory, New York 11973, USA*<sup>3</sup>*Physics Department and The Institute of Nanotechnology and Advanced Materials, Bar-Ilan University, Ramat-Gan 52900, Israel*<sup>4</sup>*CMC-CAT, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439, USA*

(Received 24 September 2009; published 12 March 2010)

X-ray reflectometry reveals atomic layering at a liquid-liquid interface—mercury in a 0.01 M NaF solution. The interface width exceeds capillary wave theory predictions and displays an anomalous dependence on the voltage applied across it, displaying a minimum positive of the potential of zero charge. The latter is explained by electrocapillary effects and an additional intrinsic broadening of the interface profile, tentatively assigned to polarization of the conduction electrons due to the electric field of the electrochemical double layer at the interface.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.105501

PACS numbers: 61.05.cm, 61.25.Mv, 68.05.Cf

Liquid-liquid interfaces play an important role in many areas of soft condensed matter, chemistry, and biology, e.g., in wet synthesis, emulsions, and biomembranes. However, their structure, dynamics, and properties on the nanometer scale are still largely unknown, mainly due to the experimental challenges in studying these deeply buried interfaces. In particular, no data exist on the atomic-scale local structure at these interfaces. Hence, it is difficult to assess the validity of structural inferences drawn for liquid-liquid interfaces from the related, more accessible, liquid-gas or liquid-solid ones.

A particularly extensively studied liquid-liquid system is the interface between mercury and electrolyte solutions. This model system for an electrified interface represents the earliest example of an electric potential induced variation of an interface property, namely, the interfacial tension  $\gamma$ , through an effect known as electrocapillarity [1]. Hg electrodes have been instrumental in key experiments verifying traditional [2–4] and modern [5] theories of the electrochemical double layer and have been extensively used in studies of electrochemical adsorption, charge transfer, and chemical analytics. In spite of this importance, atomic-resolution data on the structure of the Hg-electrolyte interface is currently inaccessible.

Unlike dielectric liquids, liquid metals were predicted to show a unique atomic layering at their liquid-vapor interface, induced by the sharp decrease in the conduction electrons' density upon transition from the conducting liquid to the insulating vapor [6]. This prediction was confirmed when x-ray reflectivity (XR) measurements of the surfaces of Hg [7,8] and of other liquid metals and alloys [9–13] revealed distinct quasi-Bragg peaks originating in this layering, at a momentum transfer position  $q_z \approx 2\pi/\sqrt{3}r$ , corresponding to the atomic radius  $r$  of each metal. For Hg,  $q_z = 2.2 \text{ \AA}^{-1}$  [7] and  $r = 1.60 \text{ \AA}$ . Later studies of the Hg-vapor interface showed this spacing to be independent of temperature  $T$ , but revealed a pronounced

increase in surface roughness with increasing  $T$  [8]. While the latter is expected from the increasing amplitude  $\sigma_T$  of the capillary waves present at every liquid surface, the Hg-vapor interface is the only one among the tens studied to date that exhibits an increase beyond the  $\sigma_T \sim \sqrt{T/\gamma}$  dependence predicted by capillary wave (CW) theory [8].

In electrochemical environments  $\gamma$ , and hence  $\sigma_T$ , depend on the electric potential  $\phi$  of the Hg metal electrode, with  $\gamma(\phi)$  being maximal at the potential of zero charge (PZC) where the electrode carries no excess charge [14]. Furthermore, the strong electric field of the electrochemical double layer may influence the ionic or electronic distribution at the liquid-liquid interface [15] and specifically the surface layering. The only previous XR study of a Hg-electrolyte interface, did not consider  $\phi$  dependence, and extended to  $q_z \leq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  only, far too small to achieve atomic resolution [16]. The detailed potential-dependent XR study presented here provides, for the first time, clear experimental evidence that the atomic Hg layering exists also at an electrochemical liquid-liquid interface, and reveals how the presence of the electrolyte and  $\phi$  influence the interfacial structure.

Measurements were carried out at the liquid surface diffractometer, beam line ID-9, Advanced Photon Source, at an x-ray wavelength  $\lambda = 0.5605 \text{ \AA}$ . A Kel-F cell with a 4 cm diameter Hg trough and glass windows was employed [Fig. 1(c)]. Using a potentiostat (Compactstat, Ivium Technologies) and a Pt wire counter-electrode the potential was controlled versus a Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrode (Schott), connected to the cell via a liquid bridge. All potentials  $\phi$  are quoted relative to the PZC. The 0.01 M NaF electrolyte comprised of 99.995% pure NaF (Sigma Aldrich) and Milli-Q water. Cyclic voltammetry and differential capacitance impedance spectroscopy measurements were compared with Grahame's [17] results and confirmed the absence of electrochemically active surface contaminations over periods of up to 4 days.

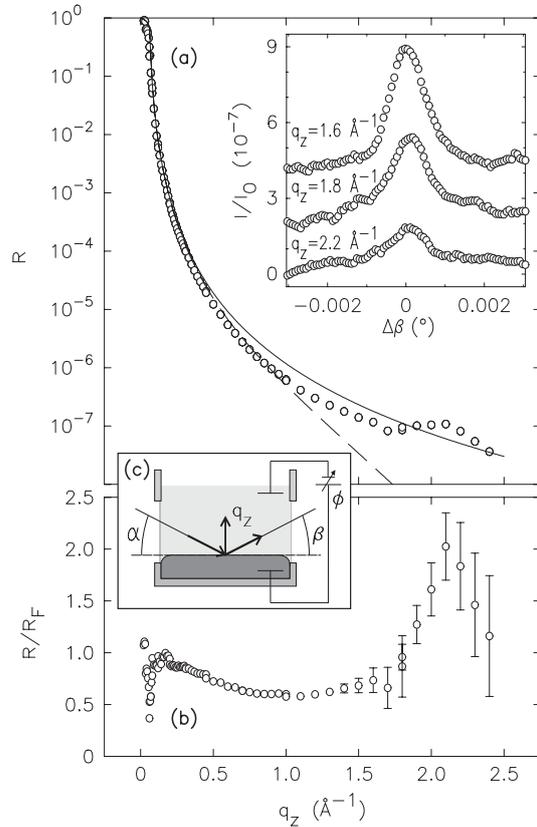


FIG. 1. (a) Measured (○) and calculated (lines) XR curves for the Hg/0.01 M NaF electrolyte interface at  $\phi = 0.28$  V. Solid line: Fresnel reflectivity  $R_F(q_z)$  of an ideal interface. Dashed line:  $R_F$  modified by 1.3 Å roughness and the Hg atomic form factor. Inset: Beam profiles at the listed  $q_z$ 's measured at  $\phi = 0.05$  V, (b) Fresnel normalized  $R(q_z)$  of (a). (c) XR measurement geometry.

XR measures the intensity fraction  $R(q_z)$  reflected from the interface at incidence and reflection angles  $\alpha$  and  $\beta = \alpha$ , respectively, where  $q_z = (4\pi/\lambda) \sin\alpha$  [Fig. 1(c)]. The height of the incidence slit was adjusted to optimize the illuminated sample area. The vertical and horizontal detector acceptances were set to  $0.4^\circ$  and  $0.08^\circ$ . The background, due to scattering by the Hg and electrolyte bulks, was measured by offsetting the detector by  $0.08^\circ$  out of the plane of reflection, and subtracted from the specular signal.

The measured  $R(q_z)$  for  $\phi = 0.28$  V is shown in Fig. 1(a). The quasi-Bragg peak at  $\sim 2.15$  Å<sup>-1</sup> provides clear evidence for interfacial Hg layering. The beam profiles [Fig. 1(a), inset], measured by scanning  $\beta$  across the specular position  $\beta = \alpha$ , exhibit a pronounced specular signal above background even at  $q_z > 1.5$  Å<sup>-1</sup>, where  $R \leq 10^{-7}$ . For comparison, calculated XR curves for an ideal

interface  $R_F$  (solid line), and for a 1.3 Å wide monotonic interface (dashed line) are also shown in Fig. 1(a).

The quasi-Bragg peak is more pronounced in the  $R/R_F$  plot [Fig. 1(b)].  $R/R_F$  decreases monotonically for  $0 < q_z < 1$  Å<sup>-1</sup>, in agreement with the limited  $q_z$  range results of Bosio *et al.* [16], and then increases up to the quasi-Bragg peak position. The close similarity between this  $R(q_z)$  curve and that of the Hg-vapor interface [7], and the good agreement in the peak positions, indicate a very similar atomic layering at both interfaces.

A selection of  $R/R_F$  curves measured at other  $\phi$  values is shown in Fig. 2(a). A clear variation of the layering peak's intensity with  $\phi$ , peaking at  $R/R_F \approx 2$  at  $\phi \approx 0.3$  V [Fig. 3(a)], is observed, though the layering peak's position is  $\phi$  independent. A similarly fixed position but varying intensity is observed for the layering peak of the Hg-vapor interface upon variation of  $T$  [8].

$R/R_F$  is directly related to the laterally averaged surface-normal electron density profile  $\langle \rho_e(z) \rangle$  [18]. Since most of the electrons are localized in the ion cores,  $\langle \rho_e(z) \rangle$  is dominated by the ionic density profile  $\langle \rho(z) \rangle$ .  $\langle \rho_e(z) \rangle$  is extracted by fitting the measured  $R(q_z)$  by a model, employed successfully to describe the electron density profile of the Hg-vapor interface [7,8], as a semi-infinite distorted crystal lattice. The atomic Hg layers are equally spaced at distances  $d$ , i.e., centered at positions

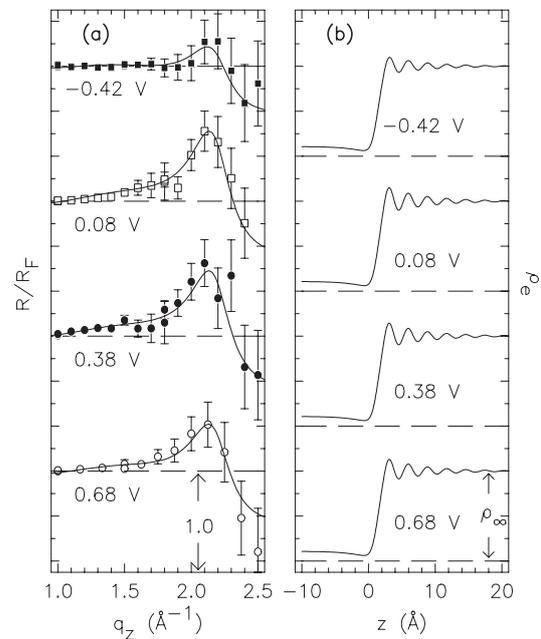


FIG. 2. (a) Measured (symbols) and model fitted (solid lines)  $R/R_F$  at the listed  $\phi$  values. (b) Interfacial electron density profiles calculated from the fits in (a).  $\rho_\infty = 3.25$  e/Å<sup>3</sup> is the bulk Hg electron density.

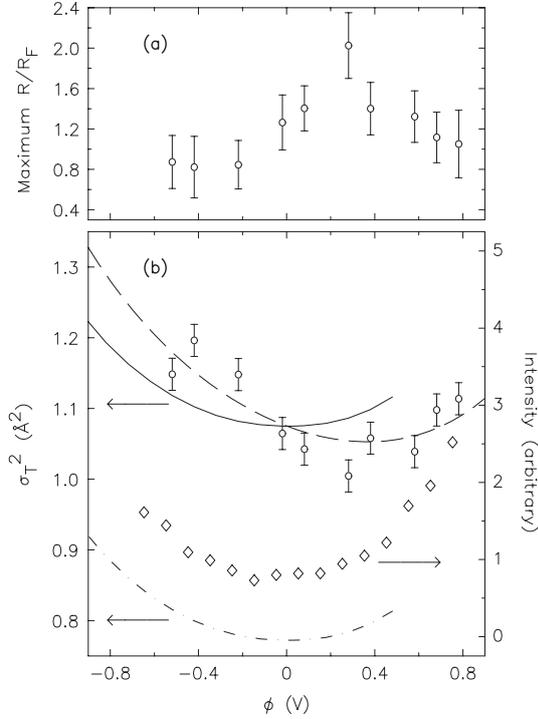


FIG. 3.  $\phi$  dependence of (a) the  $R/R_F$  layering peak's maximum, (b) the fit-refined  $\sigma_T^2$  ( $\circ$ ) with CW theory prediction  $\sigma_{CW}^2$  (dash-dot),  $\sigma_{CW}^2 + \Delta\sigma^2$  (line) and  $\sigma_{CW}^2 + \Delta\sigma^2 + a\phi$  (dashed). The diffuse scattering measured at  $q_z = 2.2 \text{ \AA}^{-1}$  and detector offset from the reflection plane by  $0.1^\circ$  ( $\diamond$ ) is also shown.

$p_n = nd$ . They are represented by fixed-area Gaussians of mean-squared surface-normal width  $\sigma_n$ , convoluted by the Fourier transformation of the normalized Hg structure factor. As  $n$  increases,  $\sigma_n$  increases and the initially well-defined individual layers broaden and merge into a constant-density bulk.  $\sigma_n = \sqrt{n\bar{\sigma}^2 + \sigma_T^2}$  has two contributions:  $\sigma_T$ , common to all layers and  $\bar{\sigma}$  which characterizes the broadening rate, and hence the decay rate of the layering with depth  $nd$ . The  $q_z$  position of the quasi-Bragg peak is determined by  $d$  as  $q_z = 2\pi/d$ , while  $\sigma_T$  and  $\bar{\sigma}$  determine its width. A low density adlayer residing above the first Hg layer is required to account for the shallow dip in  $R/R_F$  at  $q_z \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$  [7,8]. The electrolyte's profile should in principle exhibit similar oscillations as that of Hg, as indeed found in molecular dynamics simulations of the liquid Hg-water interface [19]. However, this layering is much less pronounced and largely negligible if the capillary wave broadening is taken into account [20]. We therefore employ a simplified model where the electrolyte is described by an error function residing  $3 \text{ \AA}$  above the first atomic Hg layer, with a capillary wave width, which corresponds to the width of the Hg surface layer. Other

models with deviations in the density, spacing, and width of the topmost Hg layer were tested, but did not improve the agreement with experiment. Furthermore, within the experimental error the fit was found (within  $\pm 1 \text{ \AA}$ ) to be independent of the position of the error function describing the electrolyte, i.e., did not indicate  $\phi$ -dependent changes in the Hg-water spacing caused by the interface polarization.

Initial fits with all parameters free to vary showed that all  $R/R_F$  curves can be described by a  $\phi$ -independent  $d = 2.84 \pm 0.05 \text{ \AA}$ ,  $\bar{\sigma} = 0.46 \pm 0.05 \text{ \AA}$ , and a decay length of the layering amplitude into the bulk of  $6.0 \pm 0.3 \text{ \AA}$ . Allowing for resolution differences these values coincide, within their combined errors, with the  $T$ -independent  $d$  and  $\bar{\sigma}$  of the Hg-vapor interface [8], suggesting that these parameters are intrinsic properties of the liquid Hg. Interestingly, they differ by only 10% from those obtained by theoretical studies of the Hg-water interface [19], indicating the simple pairwise interatomic potentials employed in the simulations successfully describe the principal physical behavior. The parameters defining the adlayer are also  $\phi$ -independent. Only  $\sigma_T$  was found to vary with  $\phi$ .

In a second step of the fitting process all  $\phi$ -independent parameters were fixed at the obtained average values and only  $\sigma_T$  was varied. The resulting fits [Fig. 2(a), solid lines] provide a good description of the measured  $R/R_F$ . A small but distinct variation of the layering amplitudes with  $\phi$  is observed in the corresponding electron density profiles [Fig. 2(b)]. The resulting roughness values  $\sigma_T^2$ , shown in circles in Fig. 3(b), exhibit a clear parabolic  $\phi$  dependence. CW theory states that all liquid surfaces are decorated by thermally excited capillary waves of mean-amplitude  $\sigma_{CW}$  given by [21,22]:

$$\sigma_{CW}^2(\phi) = \frac{k_B T}{2\pi\gamma(\phi)} \ln\left(\frac{k_{\max}}{k_{\min}}\right) \quad (1)$$

with wave vector cutoffs determined by the atomic size and instrumental resolution, respectively,  $k_{\max} = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  [8] and  $k_{\min} = 7.8 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ , in our case.

$\sigma_{CW}^2(\phi)$  as calculated from this expression and published  $\gamma(\phi)$  values [14] [Fig. 3(b), dash-dot line], significantly underestimates the present experimental values (circles). A similar underestimation was found by DiMasi *et al.* [8] for the  $T$  dependence of  $\sigma_{CW}^2$  at the Hg-vapor interface. The latter carries no excess charge and hence corresponds to the electrochemical interface at the PZC. Indeed, the experimentally measured  $\sigma_T^2$  ( $T = 25^\circ \text{C}$ ) there coincides with  $\sigma_T^2$  ( $\phi = 0 \text{ V}$ ). Shifting up our calculated  $\sigma_{CW}^2(\phi)$  curve by the  $\Delta\sigma^2 \sim 0.3 \text{ \AA}^2$  offset found by DiMasi *et al.* at  $T = 25^\circ \text{C}$  [Fig. 3(b) solid line], brings it into better agreement with the general level of the measured  $\sigma_T^2(\phi)$ . However, the data are still shifted by  $\phi \approx +0.3 \text{ V}$  relative to the CW prediction, as manifest by the clear deviation of the minimum of the experimental

$\sigma_{\text{CW}}^2(\phi)$  dependence from the PZC. An almost perfect agreement with the experimental values is obtained upon the *ad hoc* addition of a linear term to the calculated  $\sigma_{\text{CW}}^2$ :  $\sigma_T^2(\phi) = \sigma_{\text{CW}}^2(\phi) + \Delta\sigma^2 + a\phi$ , where  $a = -0.1 \text{ \AA}^2/\text{V}$  (dashed line).

The CW-induced interfacial roughness can be probed directly by measuring the intensity it scatters out of the specular condition  $\beta = \alpha$  [18]. While a full quantitative study was not undertaken, the intensities measured at  $\Delta\beta = \beta - \alpha = 0.1^\circ$  [Fig. 3(b)] follow qualitatively the theoretically predicted parabolic  $\phi$  dependence, centered at  $\phi = 0 \text{ V}$ . This suggests that the linear offset term in  $\sigma_T^2(\phi)$  is not a CW-induced effect, but is rather due to  $\phi$ -induced changes in the intrinsic electron density profile at the Hg-electrolyte interface. These changes may originate in the polarization of the interface by the strong electric field of the electrochemical double layer. For a negative surface charge ( $\phi < 0 \text{ V}$ ) an increased spillover of electrons of the Hg metal into the solution is expected, which should broaden the profile at the interface. Vice versa, for a positive surface charge, the electron profile should be compressed. Using an interface between a lithium metal and an electrolyte of hard sphere ions and dipoles, polarization of the conduction electrons in the double layer field and their contribution to the double layer capacitance have been addressed by the Schmickler-Henderson theory [5]. Across the 1.3 V wide double layer potential range, the position of the electron density center of mass, shifts by  $\sim 1 \text{ \AA}$  [5]. Calculations of the corresponding change of the total electron density profile (with the ion core electron distribution assumed to be potential independent) show a broadening of 0.17  $\text{\AA}$ . This is in the same order of magnitude as the additional slope  $a$  to  $\sigma_T^2$  obtained experimentally for the Hg-electrolyte interface, supporting the tentative assignment to a polarization effect. Additional contributions may come from polarization of the ion cores, which is neglected in the Schmickler-Henderson theory, and the rearrangement of species on the electrolyte side of the interface (e.g., water molecules).

In summary, we presented the first atomic-resolution XR study of the structure of a liquid-liquid interface, that of the Hg-electrolyte interface, a pivotal electrochemical system. Our results show that the depth-decaying surface-adjacent atomic layering observed at liquid-gas interfaces [7,8] persists at liquid-liquid interfaces with virtually the same structural properties. Varying the applied potential  $\phi$  revealed two intriguing anomalous effects: a significant increase in the surface roughness beyond that predicted by CW theory, and a  $\sim 0.3 \text{ V}$  shift in the vertex of the parabolic  $\phi$  dependence of the roughness. The origin of the former effect, identical to that observed for the Hg-vapor

interface [8] but for no other liquid metal studied to date, remains a mystery. The latter phenomenon we tentatively assign to interface polarization effects induced by the strong electric field of the double layer [5]. These results should provide a deeper insight into the atomic-scale structure of the liquid metal-electrolyte interface, and allow direct verification of modern double layer theories. They may be easily extended to related interfacial processes and effects, e.g., adsorption, alloying, and segregation phenomena, that take advantage of the unique properties of electrochemical interfaces, such as high reversibility, potential control, and the possibility for studies under reaction conditions. More generally, they open the way for future microscopic studies of liquid-liquid interfaces, allowing us to develop a comprehensive, atomic-scale picture of these complex systems.

We thank BMBF (project 05KS7FK3) and USA-Israel BSF, Jerusalem for funding. BNL and APS are supported by DOE contracts DE-AC02-76CH0016 and W-31-109-Eng-38, respectively.

---

\*murphy@physik.uni-kiel.de

- [1] G. Lippmann, Ann. Phys. (Leipzig) **225**, 546 (1873).
- [2] H. L. F. Helmholtz, Ann. Phys. (Leipzig) **243**, 337 (1879).
- [3] G. Gouy, J. Phys. Theor. Appl. **9**, 457 (1910).
- [4] D. L. Chapman, Philos. Mag. **25**, 6 (1913).
- [5] W. Schmickler and D. Henderson, Prog. Surf. Sci. **22**, 323 (1986).
- [6] S. A. Rice, Mol. Simul. **29**, 593 (2003).
- [7] O. M. Magnussen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **74**, 4444 (1995).
- [8] E. DiMasi *et al.*, Phys. Rev. B **58**, R13 419 (1998).
- [9] M. J. Regan *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75**, 2498 (1995).
- [10] H. Tostmann *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 783 (1999).
- [11] O. Shpyrko *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 115405 (2003).
- [12] P. Pershan *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 115417 (2009).
- [13] N. Lei, Z. Huang, and S. A. Rice, J. Chem. Phys. **104**, 4802 (1996).
- [14] N. H. Cuong *et al.*, J. Electroanal. Chem. **51**, 377 (1974).
- [15] G. M. Luo *et al.*, Science **311**, 216 (2006).
- [16] L. Bosio *et al.*, J. Electrochem. Soc. **139**, 2110 (1992).
- [17] D. C. Grahame, Chem. Rev. **41**, 441 (1947).
- [18] P. S. Pershan and J. Als-Nielsen, Phys. Rev. Lett. **52**, 759 (1984).
- [19] J. Böcker, Z. Gurskii, and K. Heinzinger, J. Phys. Chem. **100**, 14969 (1996).
- [20] E. Spohr, in *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, edited by R. C. Alkire and D. M. Kolb (Wiley, Weinheim, 1999), Vol. 6, p. 1.
- [21] B. M. Ocko *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 242 (1994).
- [22] A. Braslau *et al.*, Phys. Rev. A **38**, 2457 (1988).

## 6.2 Reflektivitätsmessungen am LISA

Während die im vorherigen Kapitel gezeigten Reflektivitätskurven am LSS an der APS (siehe Kapitel 5.1.1) aufgenommen wurden, wurden alle weiteren in den nachfolgenden Kapiteln diskutierten Röntgenstreuexperimente an dem im Herbst 2009 in Betrieb genommenen Flüssigkeitsdiffraktometer LISA [284] (siehe Kapitel 5.1.2) durchgeführt. Sie gehörten dabei zu den ersten überhaupt am LISA durchgeführten Experimenten und ergaben somit gleichzeitig eine Möglichkeit, die Eignung dieses Diffraktometers für die anspruchsvollen Messungen an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten zu demonstrieren. Da weitere Reflektivitätsmessungen an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche unter Verwendung eines komplexeren Elektrolyten geplant waren (siehe Kapitel 7), wurden hierfür zur Charakterisierung der Probe weiterhin Referenzmessungen an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und 0.01 M Natriumfluoridlösung benötigt. Diese stellten gleichzeitig ein ideales Testsystem zur Prüfung der Eignung des LISA-Diffraktometers dar. Es war deshalb besonders für diesen Zweck geeignet, da zum Nachweis der atomaren Schichtung im Quecksilber die Messung bis  $q_z \approx 2.5 \text{ \AA}^{-1}$  ausgedehnt werden muss, wofür nicht nur eine hohe Primärstrahlintensität, sondern auch eine exakte Justage von Diffraktometer und Probe erforderlich sind. Einige der Messungen an dieser Grenzfläche fanden dabei in einem Zeitraum statt, in dem das Synchrotron sich noch in der Testphase befand, und daher teilweise nur ein Ringstrom von 70 mA statt des vorgesehenen und mittlerweile auch erreichten Ringstroms von 100 mA zur Verfügung stand.

In Abb. 35 b) sind zwei Profile des an dieser Grenzfläche am Nullladungspotential reflektierten Strahls gezeigt. Eines davon wurde am LSS bei  $q_z = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ , das andere am LISA bei  $q_z = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  aufgenommen. Beide Messungen wurden neben den leicht unterschiedlichen Reflektivitätspositionen auch mit unterschiedlicher Detektorauflösung und Strahlgröße aufgenommen. Dennoch ist zu erkennen, dass die Ausprägung der Maxima, d. h. das Verhältnis zwischen spekulärem und Untergrund-Signal sehr ähnlich und somit am LISA Reflektivitätsmessungen über einen weiten  $q_z$ -Bereich möglich sind.

In Abb. 35 a) ist eine Reflektivitätskurve dieser Grenzfläche am Nullladungspotential dargestellt. Bei der Aufnahme dieser Kurve wurde aus technischen Gründen der Monochromatorspalt von LISA als definierender Spalt verwendet (siehe auch Kapitel 5.1.2). Obwohl der Ringstrom von PETRA III während der Aufnahme dieser Kurve nur 70 mA betrug und damit die Primärstrahlintensität nicht der im Normalbetrieb erreichbaren Intensität entsprach, konnte die Reflektivität über acht Größenordnungen aufgenommen werden. Außerdem lässt sich in der Reflektivitätskurve gut das charakteristische Maximum der atomaren Schichtung des Quecksilbers bei  $q_z \approx 2.1 \text{ \AA}^{-1}$  erkennen. Die Detektorauflösung betrug bei dieser Messung wie bei den in Kapitel 6 gezeigten Reflektivitätskurven  $\Delta\beta = 6.85 \text{ mrad}$ . Die Zählzeiten an den einzelnen Punkten waren hier im Bereich ab  $q_z = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  im Vergleich zu den an der APS durchgeführten Messungen etwa 25% kürzer. Eine Anpassung der Kurve nach dem DCM ergab einen

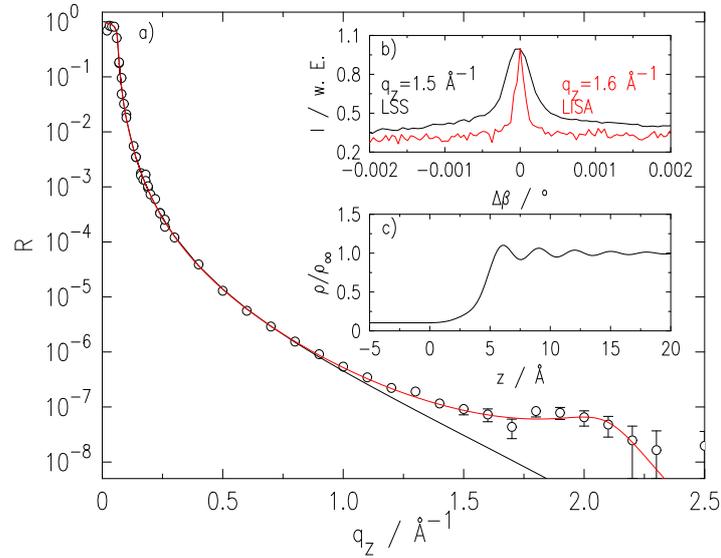


Abb. 35: a) am LISA aufgenommene Reflektivitätskurve der Grenzfläche zwischen Quecksilber und 0.01 M Natriumfluoridlösung am Nullladungspotential ( $\circ$ ) sowie eine Anpassung nach dem DCM (rot). Die Anpassung wurde nur für den Bereich  $q_z = 0.3\text{-}2.5 \text{ \AA}^{-1}$  mit statistischer Gewichtung durchgeführt. Zum Vergleich ist die Fresnel-Reflektivität unter Berücksichtigung einer Rauigkeit von  $1.3 \text{ \AA}$  und dem atomaren Formfaktor von Quecksilber dargestellt. Der Ringstrom betrug  $70 \text{ mA}$ , die Detektorauflösung  $\Delta\beta = 6.85 \text{ mrad}$ . b) Profil des an dieser Grenzfläche am Nullladungspotential reflektierten Strahls für Messungen am LSS und am LISA. Beide Maxima wurden auf ihre jeweilige maximale spekuläre Intensität normiert. Der Ringstrom betrug  $100 \text{ mA}$ . Der durch die Zählstatistik gegebene Fehler ( $(I)^{1/2}$ ) ist auf der hier verwendeten Intensitätsskala nicht zu erkennen. c) Aus der in a) gezeigten Anpassung erhaltenes Elektronendichteprofil.

Schichtabstand  $d = 2.95 \pm 0.07 \text{ \AA}$ , eine intrinsische Rauigkeit  $\bar{\sigma} = 0.48 \pm 0.02 \text{ \AA}$  sowie eine Grenzflächenrauigkeit  $\sigma_T = 1.12 \pm 0.03 \text{ \AA}$ . Das zugehörige Elektronendichteprofil ist in Abb. 35 c) gezeigt. Diese Ergebnisse stimmen insgesamt bei Berücksichtigung der jeweils ermittelten Fehler mit den aus Reflektivitätsmessungen am gleichen System am LSS erhaltenen Ergebnissen am Nullladungspotential überein und zeigen damit die Eignung des LISA-Diffraktometers für die Durchführung derartiger Messungen.



## 7 Wachstum kristalliner Strukturen an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche

Im Vergleich zu festen Oberflächen treten an Grenzflächen zwischen zwei Flüssigkeiten weder Verspannungen noch Defekte auf. Daher repräsentieren sie geeignete Modellsysteme für die Untersuchung der Prozesse, auf denen das Wachstum dünner Schichten und anderer Strukturen, wie z. B. Kristalliten, an Grenzflächen basiert [19, 61]. Dieses Wachstum kann beispielsweise durch Selbstorganisation, Reduktion von Metallionen [20] oder, wie bei der elektrochemischen Abscheidung, durch äußere Einflüsse induziert werden [19, 21, 22]. Bei letzterer können Wachstums- und Auflösungsprozesse aufgrund der Potentialabhängigkeit der zugrunde liegenden Adsorptionsprozesse durch das Potential kontrolliert werden. Daneben ist in elektrochemischer Umgebung z. B. mittels Chronocoulometrie [241] oder Polarographie [12, 103] eine Charakterisierung der Adsorbatschichten möglich, wodurch Informationen über den Grenzflächenüberschuss und die Filmzusammensetzung sowie Adsorptionskinetik und -mechanismen erhalten werden können [14, 285–287].

Im Gegensatz zu kristallinen Substraten, für die bei epitaktischem Wachstum die Struktur der Adsorbatschicht durch die des Substrats beeinflusst werden kann [288], liegt an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten keine langreichweitige Ordnung vor. Dennoch ist es auch an dieser möglich, kristalline Strukturen bestimmter Orientierung [289, 290] herzustellen. Dieses wird im Allgemeinen auf Oberflächenladungen, chemische Wechselwirkungen sowie die Wachstumskinetik zurückgeführt. Ein detaillierter Einblick in die Entstehungsmechanismen ist jedoch bisher nicht möglich, da für diese Systeme kaum Informationen auf atomarer Skala verfügbar sind. Der schwierige und auf wenige Methoden beschränkte experimentelle Zugang zu Grenzflächen zwischen zwei Flüssigkeiten führte dazu, dass strukturelle Untersuchungen der an dieser Grenzfläche gebildeten Strukturen bisher fast ausschließlich *ex situ* erfolgten, z. B. mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy (SEM), bzw. Transmission Electron Microscopy (TEM)) oder Röntgenbeugung [59, 60, 291]. Diese Methoden erfordern zum einen den Transfer auf ein festes Substrat, zum anderen die Trocknung, d.h. eine Veränderung der chemischen Umgebung, die zu deutlichen strukturellen Modifikationen führen kann [61].

Heutzutage sind strukturelle Untersuchungen an solchen Grenzflächen durch den Zugang zu hochbrillanter Synchrotronstrahlung mit Röntgenstreuungsmethoden dagegen auch *in situ* durchführbar und können dabei sogar den Erhalt struktureller Informationen auf atomarer Skala ermöglichen. Das Potential dieser Methoden wurde bereits bei verschiedenen Studien an Grenzflächen zwischen einem wässrigen Elektrolyten und einer nicht wässrigen Lösung [52] bzw. der flüssigen Quecksilberelektrode demonstriert [226, 282]. Die Untersuchung der Anlagerung von Gold-Nanopartikeln an der Wasser-Toluol-Grenzfläche mittels Kleinwinkelstreuung und Reflektivitätsmessungen [55, 292]

zeigte dabei außerdem auch ihre Eignung zur Untersuchung der Entstehung von Strukturen an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten.

Eine für diese Art der strukturellen Untersuchung von Adsorbatschichten geeignete Grenzfläche ist diejenige zwischen Quecksilber und einem wässrigen Elektrolyten (siehe auch Kapitel 6). Umfangreiche elektrochemische Messungen an dieser Grenzfläche, in denen Elektrolytlösungen verwendet wurden, die Halogenanionen bzw. Halogenkomplexe von Blei, Cadmium, Indium oder Zink enthielten, zeigten, dass es in diesen Systemen zu Anionen-induzierter Adsorption von Metallkomplexen kommt [14, 286, 287, 293–296]. Insbesondere für Blei(II)-bromid in bromidhaltiger Lösung wurde ein hoher Grenzflächenüberschuss von Blei(II)-bromid gefunden, der auf die Ausbildung zweidimensional kristalliner Adsorbatschichten mit einer Vorzugsorientierung der Moleküle hindeutet [14, 104, 285]. Die bisher zur Untersuchung dieses Systems verwendeten elektrochemischen Methoden ermöglichten jedoch weder den Nachweis der vermuteten Struktur der Adsorbatschicht, noch eine eindeutige Bestimmung des zugrunde liegenden Adsorptionsmechanismus [285]. Die *in situ* Untersuchung derartiger Adsorbatschichten mittels Röntgenstreuungsmethoden könnte daher nicht nur einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung ihrer Struktur, sondern durch die Bestimmung des Potentialeinflusses auf das Wachstum auch Hinweise auf dessen Dynamik geben. Hierdurch könnte eine Klärung der Adsorptions- bzw. Wachstumsprozesse unterstützt werden. Weiterhin ist die Untersuchung des Einflusses spezifischer Adsorption auf die atomare Struktur des Quecksilbers von Interesse, um Informationen über die Wechselwirkungen zwischen Adsorbatschicht und Flüssigkeit zu erlangen.

Die strukturelle Untersuchung elektrochemisch abgeschiedener Strukturen an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und einem Elektrolyten wurde mittels Röntgenreflektivität und Streuung unter streifendem Einfall *in situ* durchgeführt. Für den wässrigen Elektrolyten wurde 0.01 M Natriumfluoridlösung als Basiselektrolyt gewählt, da bereits strukturelle Informationen über diese Grenzfläche vorliegen (siehe auch Kapitel 6), welche hier eine vorausgehende Charakterisierung der Grenzfläche ermöglichen. Des Weiteren wurden dem Basiselektrolyten in Anlehnung an das oben vorgestellte System 0.01 M Natriumbromid- sowie 0.25 mM Blei(II)-bromidlösung hinzugefügt (siehe auch Kapitel 5.3.1). Zur Durchführung der Streuexperimente wurde die in Kapitel 5.3.1 beschriebene Probenzelle verwendet. Die Messungen wurden an PETRA III am LISA (siehe auch Kapitel 5.1.2) mit einem eindimensionalen Detektor durchgeführt. Die Modellierung der Reflektivitäten erfolgte anhand der in Anhang (Kapitel 10.4) wiedergegebenen Anpassungsroutine PbBrF.5.c unter CPlot (Certified Scientific Software) [283]. Die Auswertung der aus der Streuung unter streifendem Einfall erhaltenen Daten wurde von Sven Festersen unter Anleitung der Autorin im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt [297]. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurde das nachfolgende zur Publikation vorgesehene Manuskript verfasst.

**In situ X-ray Diffraction Studies on Crystal Growth at the Liquid-Liquid Interface**A. Elsen,<sup>†</sup> S. Festersen,<sup>†</sup> B. Runge,<sup>†</sup> C. T. Koops,<sup>†</sup> B. M. Ocko,<sup>‡</sup> M. Deutsch,<sup>¶</sup> O. H. Seeck,<sup>§</sup> B. M. Murphy,<sup>†</sup> and O. M. Magnussen<sup>\*,†</sup>

*Institute for Experimental and Applied Physics, Christian-Albrechts-University Kiel, 24098 Kiel, Germany, Condensed Matter Physics & Materials Sciences Department, Brookhaven National Laboratory, NY 11973, USA, Physics Department and The Institute of Nanotechnology and Advanced Materials, Bar-Ilan University, Ramat-Gan 52900, Israel, and PETRA III at HASYLAB, DESY, 22607 Hamburg, Germany*

Received xx.xx.xxxx; E-mail: magnussen@physik.uni-kiel.de

**Abstract:**

Liquid-liquid and liquid-gas interfaces provide exciting new possibilities for material synthesis.<sup>1,2</sup> Contrary to interfaces to solids, which exhibit strain and stress, heterogeneities and defects such as steps, that all strongly affect growth processes, fluid systems provide soft, defect- and stress-free interfaces. The high mobility of reagents, products, and deposited particles in liquid phases facilitate the growth process as well as the self-assembly of ordered particle arrays at the interface. Furthermore, these processes are easily scaleable, allowing large scale and low cost production.

Recent studies have highlighted the potential of fluid interfaces for the controlled synthesis of functional nanomaterials. A large variety of different materials have been prepared via deposition at liquid-liquid interfaces, such as metal, oxide, chalcogenide, and polymer nanoparticles and nanocrystalline films.<sup>1-7</sup> These include catalysts, for example ceria,<sup>4</sup> Pd,<sup>8,9</sup> and Pt<sup>10</sup> nanoparticles, and plasmonic materials.<sup>2</sup> As demonstrated by Carim et al., deposition at liquid-liquid interfaces even allows the synthesis of group-IV semiconductors such as Ge from oxide materials via a simple one-step, room temperature electrochemical process.<sup>11</sup> In addition, fluid interfaces were shown to allow facile self-assembly of highly-ordered monodisperse nanoparticle arrays.<sup>6,12</sup> Different methods for nanoparticle manufacturing, such as deposition by reduction of metal ions<sup>13</sup> or electrochemical deposition<sup>11</sup> are available at the liquid-liquid interface, allowing for particle modification and growth control via adjustment of concentration or interfacial potential.

Despite the absence of long-range order liquid interfaces can act as a template that controls crystallinity, shape, and orientation of the deposit. Examples are the growth of single crystalline CuO and CuS films,<sup>5</sup> the surfactant-induced oriented growth of calcite crystals,<sup>14</sup> or the formation of pyramidal PbS crystallites with defined, high surface area facets.<sup>3</sup> These phenomena were rationalized by energetic effects, such as the interface energies, surface charges, and specific chemical interactions, as well as by the growth kinetics. However, detailed insight into the phase formation mechanisms is often precluded by lack of atomic scale data on the interface processes.

In contrast to solid surfaces and interfaces, structural studies of fluid interfaces, in particular of liquid-liquid interfaces, are experimentally very difficult, which is a central problem in better un-

derstanding and optimizing growth processes at these phase boundaries. For this reason, most studies have relied on *ex situ* structural characterization of the deposited structures, e.g. by electron microscopy or X-ray diffraction, after their transfer to a solid substrate. These transfer processes, which typically include drying of the samples, and the associated drastic changes in the chemical environment as well as possible interactions with the substrate can substantially alter the particle structure and morphology.<sup>1</sup> *In situ* structural investigations of growth at liquid-liquid interfaces, which would allow direct determination of the nanoscale deposit structure as well as monitoring its temporal evolution during the deposition process, have only been performed in a few rare cases.<sup>15,16</sup>

X-ray scattering techniques using the high brilliance hard X-rays available at modern synchrotron sources belong to the very few experimental methods capable of accessing the liquid-liquid interface structure *in situ*. Using X-ray reflectivity (XRR) the surface normal density profiles of electrochemical interfaces between non-miscible aqueous and non-aqueous solutions and of aqueous electrolyte-liquid metal interfaces have been determined, revealing the ion distribution at the interface as well as atomic layering phenomena as a function of applied potential and the solution composition.<sup>17-19</sup> Furthermore the growth of Au nanoparticles at oil-water interfaces was studied by *in situ* XRR and small angle X-ray scattering.<sup>15,16</sup> Here we present *in situ* X-ray scattering results for growth at liquid mercury electrodes in aqueous solutions containing Pb<sup>2+</sup>, Br<sup>-</sup>, and F<sup>-</sup> ions. These studies reveal that growth at liquid-liquid interfaces may involve more complex phenomena, specifically the formation of an ultrathin precursor layer that acts as a template for the subsequent growth of highly aligned 3D crystalline deposits.

The experiments were performed at an X-ray energy of 25.05 keV at the LISA liquid interfaces diffractometer<sup>20</sup> of the High Resolution Diffraction Beamline P08 at PETRA III (DESY, Hamburg).<sup>21</sup> Using a dedicated electrochemical cell for X-ray scattering studies,<sup>18</sup> in which the potential of the 4 cm diameter Hg pool was controlled relative to a Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reference electrode (Schott), the Hg sample was first immersed and characterized by cyclic voltammetry and XRR in neat 0.01 M NaF solution to ensure a clean, well-defined interface. Subsequently, NaBr and PbBr<sub>2</sub> solutions were added to the NaF base solution at a defined potential of -0.85 V under high purity nitrogen atmosphere, resulting in concentrations of  $\approx 0.01$  M NaBr and  $\approx 0.25$  mM PbBr<sub>2</sub>. The cyclic voltammogram obtained in this electrolyte (Fig. 1d)) exhibits a characteristic pair of redox peaks at -0.7 V, associated with lead amalgamation according to the reaction  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^0(\text{Hg})$ . At potentials negative of the redox peak, Pb is amalgamating into the Hg, resulting in the depletion of Pb<sup>2+</sup> in the interfacial electrolyte region. At potentials positive of the redox peak, the amalgamated lead Pb<sup>0</sup>(Hg) is released again in form of Pb<sup>2+</sup> from the Hg electrode.

Potential structural changes at the interface, induced by this amalgamation reaction were investigated by recording XRR curves

<sup>†</sup>Institute for Experimental and Applied Physics, Christian-Albrechts-University Kiel, 24098 Kiel, Germany

<sup>‡</sup>Condensed Matter Physics & Materials Sciences Department, Brookhaven National Laboratory, NY 11973, USA

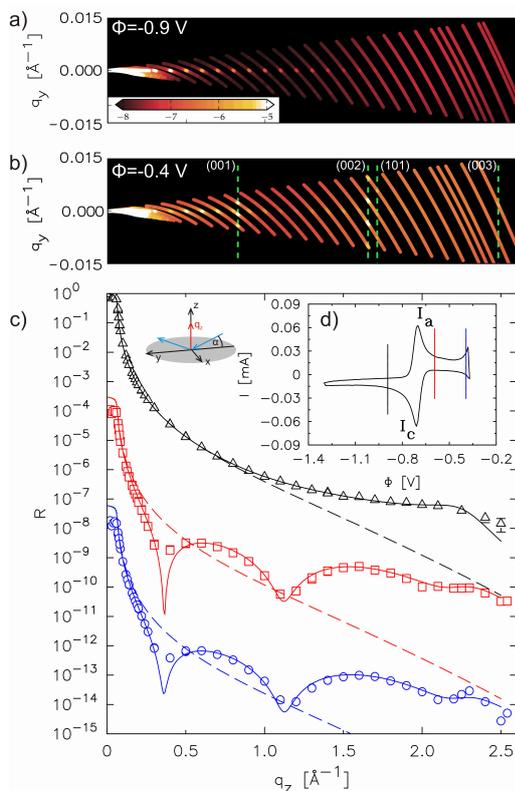
<sup>¶</sup>Physics Department and The Institute of Nanotechnology and Advanced Materials, Bar-Ilan University, Ramat-Gan 52900, Israel

<sup>§</sup>PETRA III at HASYLAB, DESY, 22607 Hamburg, Germany

at potentials negative and positive of the redox potential. The vertically mounted one-dimensional linear detector (Mythen 1K, Dec-tris) employed in these measurements does not only allow determination of the specularly reflected intensity, but also the simultaneous collection of an intensity map in the  $q_y, q_z$ -plane. Such intensity maps are presented in Fig. 1a) and b) for potentials negative and positive of the  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$  (Hg) redox potential, respectively. At -0.90 V, i.e., negative of the redox potential, only the reflectivity at the specular condition  $q_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$  is visible, superimposed on the broad background scattering due to the bulk liquid structure factor contribution, which increases at higher  $q_z$  positions. The corresponding XRR curve, prepared by subtracting the background signal, measured at an angular offset of  $\pm 0.07^\circ$  from the reflection plane, and by integrating the reflected intensity over a constant angle range, displaying the angular resolution of the experiment, is shown in Fig. 1c) (black triangles). It is virtually identical to the reflectivity curves obtained at the neat Hg-0.01 M NaF interface at this potential.<sup>18</sup> Specifically, it exhibits the characteristic quasi-Bragg peak at  $q_z = 2.25 \text{ \AA}^{-1}$ , indicative of atomic surface layering within the Hg near surface region.<sup>22</sup> This feature is caused by the constructive interference of X-rays reflected at the exponentially decaying, quasi-crystalline layering in the Hg density profile and can be clearly distinguished from the smoothly decaying reflectivity that would be expected for a Hg-electrolyte interface with a monotonous electron density profile with 1 Å roughness (Fig. 1c), dashed lines).

At potentials positive of the redox peak, drastic changes in the X-ray scattering from the surface are observed. In addition to the quasi-Bragg peak of the Hg surface atomic layering pronounced oscillations are found in the XRR curves (Fig. 1c), red squares and blue circles), indicating a structural change at the interface due to the growth of an interfacial layer. From the oscillation period of  $\Delta q_z \approx 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  a well-defined adlayer thickness of  $d = 2\pi/\Delta q_z \approx 7.8 \text{ \AA}$  is inferred. At the oscillation maxima of  $q_z \approx 0.8$  and  $q_z \approx 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  the reflectivity exceeds that measured at -0.90 V by more than one order of magnitude, indicating a high density adlayer. In fact, the amplitude of the second maximum is even higher than that of the first, suggesting that the adlayer has a substructure consisting of several atomic layers.<sup>23</sup> In addition to these changes in the XRR data, several additional sharp intensity maxima are found in the intensity maps in the  $q_y, q_z$ -plane (Fig. 1b), marked by red dashed lines), which extend in  $q_y$  direction beyond the specular axis. The occurrence of such sharp reflexions indicates the formation of a three-dimensional crystalline structure at the interface in addition to the adlayer. These reflexions and the oscillation maxima on the XRR curve appear at the same  $q_z$ -positions, suggesting that 3D crystallites and adlayer are structurally related to each other.

For a more detailed understanding of this phase formation process a quantitative analysis of these data was performed which is presented in the following, starting with the discussion of the reflectivity curves. The latter provide information on the electron density profile  $\langle \rho(z) \rangle_{x,y}$  along the surface normal  $z$ , averaged in the surface plane, which can be extracted by fitting appropriate physical models to the reflectivity data. For the measurements negative of the redox peak potential, i.e., in the regime of Pb amalgamation, the distorted crystal model was employed.<sup>22</sup> This model describes the atomic layering near the liquid metal surface by a sum of gaussians spaced at a distance  $d$ . The broadening of the atomic layers into the bulk, is given by the gaussian width  $\sigma = \sqrt{n\bar{\sigma}^2 + \sigma_T^2}$ , where  $n$  is the layer numbering,  $\bar{\sigma}$  characterises the decay of the layering into the bulk, and  $\sigma_T$  is an overall, potential dependent interfacial roughness, which is mainly caused by capillary wave contributions.<sup>18</sup> The electrolyte contribution is described by an error function. Furthermore, the properties of the reflectivity in the 1-1.7  $\text{Å}^{-1}$  region were modeled by an additional single gaussian, which has been in-



**Figure 1.** X-ray data at different potentials  $\phi$  for liquid Hg in 0.01 M NaF + 0.01 M NaBr + 0.25 mM  $\text{PbBr}_2$  solution. a,b) Intensity maps in the  $q_y, q_z$ -plane measured at a) -0.90 V and b) -0.40 V, with the detector located in the plane of the beam. c) Measured XRR curves at -0.90 V (black triangles), -0.60 V (red squares), and -0.40 V (blue circles). d) Corresponding cyclic voltammogram (scan rate  $5 \text{ mV s}^{-1}$ ), with vertical lines marking the potentials of the XRR measurements. For clarity, the XRR curves in c) are offset by a factor of  $10^{-3}$ . Solid lines correspond to the best fits by the models described in the text, dashed lines to the reflectivity of an interface with a monotonous electron density profile with a Gaussian roughness of  $\sigma = 1 \text{ \AA}$ .

duced in previous studies on the Hg-vapor and Hg/electrolyte interface<sup>18,19,24</sup> and was assigned to a depleted first Hg layer.

The XRR curve at -0.90 V can be well described by this model (best fit shown as solid black line in Fig. 1c); the corresponding electron density profile is shown in Fig. 2c). The obtained atomic layer spacing  $d = 2.74 \pm 0.05 \text{ \AA}$ , the term  $\bar{\sigma} = 0.44 \pm 0.05 \text{ \AA}$  describing the broadening of the atomic layers into the bulk, and the interfacial roughness  $\sigma_T = 1.03 \pm 0.02 \text{ \AA}$  (see also Tab. 1) are within the experimental errors identical to the results for Hg in 0.01 M NaF.<sup>18</sup> Thus the ongoing amalgamation of lead atoms into the Hg electrode apparently does not affect the interface structure. However, the presence of Pb atoms near the interface cannot be excluded due to the small differences in the number of electrons and in the atomic radii of Hg and Pb.

Obtaining the structure of the adlayer, formed at potentials  $\geq -0.6$  V, requires a modification of the model describing the electron density profile. In the following we will show, that the adlayer revealed by the XRR measurements, is formed by  $\text{PbFBr}$ , a result which is based on the structure analysis of the 3D crystalline phase, described below.  $\text{PbFBr}$  belongs to the matlockite group (space group  $P4/nmm$ ) and crystallizes in a layered tetragonal structure with lattice parameters  $a = 4.18 \text{ \AA}$  and  $c = 7.59 \text{ \AA}$  (Fig. 2a).<sup>25</sup> Within the unit cell five layers of uniform ionic composition are stacked along

the  $\bar{c}$ -axis direction.

Based on the adlayer thickness, which is in good agreement with the lattice spacing  $c$ , the reflectivity model was modified by a single unit cell thick PbFBr layer with the  $\bar{c}$ -axis oriented along the surface normal (Fig. 2b). This is also in agreement with the strong amplitude of the high  $q_z$ -oscillation, which indicated a substructure of the adlayer consisting of several atomic layers. The five layers of ions within the PbFBr unit cell are described by gaussians, convoluted with the Fourier transformation of the form factor of the corresponding ion. The PbFBr layer is terminated at the Hg surface by bromide ions, which, contrary to the fluoride, are known to specifically adsorb on Hg.<sup>26</sup> Free parameters in the fits by this model were the PbFBr coverage  $\Theta$ , allowing a uniform scaling of the electron density in the ionic layers, a common width  $\sigma_L$  of the out-of-plane ion distribution for all layers, a scaling factor  $f$  describing a potential distortion of the vertical unit cell size  $c$ , and the spacing  $d_{\text{Hg-Br}^-}$  (see Fig. 2b) between the bromide ion and the topmost Hg atomic layer. The gap between the outer bromide ion and the position of the error function describing the bulk electrolyte appeared to be a rather insensitive parameter and was fixed to 3 Å, as had been previously found for the Hg-electrolyte gap at the Hg-electrolyte interface.<sup>18</sup> In addition, the parameters describing the Hg atomic layering ( $d$ ,  $\bar{\sigma}$ ,  $\sigma_T$ ) were fitted. The incomplete Hg layer, required to model the XRR at -0.90 V, was neglected in a first attempt and was generally found to be unnecessary. Hence, this model contains only 7 variable parameters, which is comparable to models employed in other studies of Hg interfaces.<sup>18,22-24</sup>

This unit cell model successfully reproduces the reflectivity curves at -0.60 V and -0.40 V (best fits shown in Fig. 1c) as red and blue solid lines). An overview of the corresponding values of the fit parameters is given in Tab. 1. With the exception of the PbFBr coverage (see discussion below), the obtained structural parameters are identical at the two potentials.

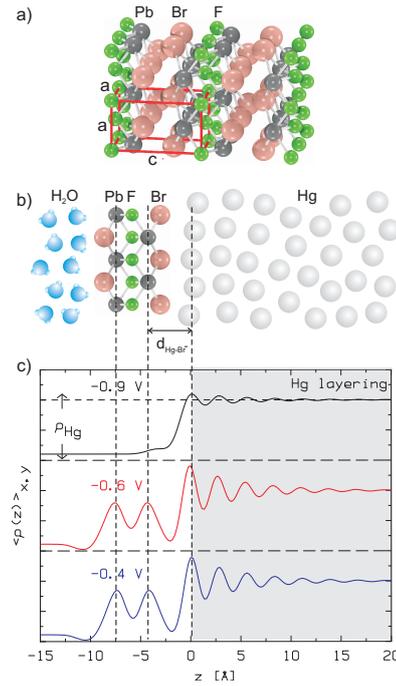
**Table 1.** Results for the DCM and unit cell layer model parameters for the best fits shown in Fig. 1.

		-0.90 V	-0.60 V	-0.40 V
Hg	$d$	$2.74 \pm 0.05$	$2.72 \pm 0.03$	$2.72 \pm 0.03$
	$\bar{\sigma}$	$0.44 \pm 0.05$	$0.46 \pm 0.05$	$0.46 \pm 0.05$
	$\sigma_T$	$1.03 \pm 0.02$	$0.74 \pm 0.02$	$0.75 \pm 0.02$
PbFBr	$\theta$		$0.97 \pm 0.10$	$0.89 \pm 0.08$
	$\sigma_L$		$0.75 \pm 0.03$	$0.73 \pm 0.04$
	$f$		$1.00 \pm 0.03$	$1.01 \pm 0.03$
	$d_{\text{Hg-Br}^-}$		$3.16 \pm 0.10$	$3.17 \pm 0.06$

Extensive attempts to describe the data by alternative models, assuming a PbFBr like adlayer structure with a thickness of less than a full unit cell or consisting of single or double layers of the other possibly forming compounds such as  $\text{PbBr}_2$  and  $\text{PbF}_2$  were unsuccessful.

The electron density profiles corresponding to the best fits shown in Fig. 1c) are displayed in Fig. 2c). They are dominated by contributions of the strongly scattering metal species, i.e., the two Pb layers and the Hg surface layering (indicated by dashed lines in Fig. 2b) and c). Based on the fit results (see Tab.1) the PbFBr adlayer largely leaves the Hg surface structure intact, with the exception of the interfacial roughness, which decreased to  $\sigma_T = 0.74 \pm 0.02$  Å. This observation differs from the results of Duval *et al.* on the structure of the interface between electrolytes of high ionic strength and Hg, where the ionic species were proposed to affect the decay rate of the Hg atomic layering.<sup>19</sup> The scaling factor  $f$  is equal to unity within an error of 3%. Thus, the observed spacings of the PbFBr ionic layers are consistent with the PbFBr unit cell spacings, strongly supporting the presence of a  $\bar{c}$ -axis oriented, crystalline PbFBr layer on the Hg surface. The distance between

the topmost Hg and the bromide layer  $d_{\text{Hg-Br}^-} = 3.16 \pm 0.10$  Å is significantly larger than that found for close-packed bromide layers on Au(111).<sup>27</sup> Although this may be partially caused by the smaller radius of the gold atoms, this suggests a different nature of the adlayer-metal interaction, e.g. a less covalent halide-metal bond. The PbFBr surface coverage  $\theta = 89 - 97\%$  is remarkably high, showing that the Hg surface is almost completely covered by this well-defined adlayer. The small differences to a full coverage layer are probably related to the presence of larger 3D crystallites, which occupy a part of the surface.



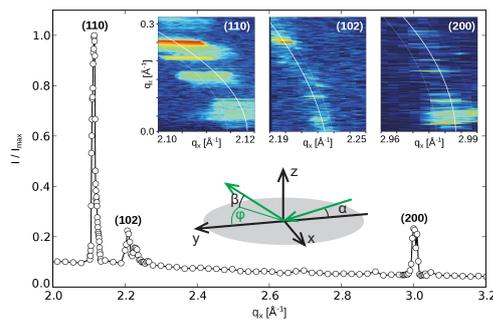
**Figure 2.** a) Crystal structure of PbFBr with unit cell indicated by red lines. b) Schematic structural model of the PbFBr adlayer. c) Electron density profiles for different potentials, corresponding to the best fits to the XRR data shown in Fig. 1c). The dashed lines indicate the positions of the two Pb ions and the topmost Hg layer.

In agreement with the Hg interfacial roughness  $\sigma_T$ , a width of  $\sigma_L = 0.74 \pm 0.04$  Å was determined for the ionic layers in the PbFBr adlayer. This value is substantially lower than the interfacial roughness at -0.90 V, contributing to the strong amplitude of the reflectivity oscillations in the XRR data at  $\geq -0.60$  V and the corresponding more pronounced Hg surface layering in the density profiles. The decrease in interfacial roughness is in contrast to expectations from capillary wave theory: Since the adsorption of the PbFBr at the Hg-electrolyte interface is expected to lower the interfacial tension  $\gamma$ , due to the  $\gamma^{-1}$  dependence of  $\sigma_T$ ,<sup>28</sup> an increase in interfacial roughness  $\sigma_T$  should occur. The opposite behavior found here consequently cannot be explained by this theory, which is based on the assumption of a liquid-like surface structure, but resembles XRR observations for liquid eutectics around the eutectic temperature<sup>29</sup> or compressed surfactant monolayers.<sup>30</sup> Both of the latter systems exhibit a two-dimensional crystallinity. The bending rigidity, which is associated with this crystallinity, leads to a quenching of short wavelength capillary waves, thereby decreasing the interfacial width and thus enhancing the reflectivity. We propose that the same phenomenon occurs here, further supporting a crystalline nature of the PbFBr adlayer. The upper wavevector cutoff  $q_{\text{max}}$  required for this reduction in the capillary wave broadening, neglect-

ing the potential decrease in  $\gamma$  in the presence of the PbFBr layer, is  $q_{max} = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ . This corresponds to a bending rigidity of 100 kT, which is similar to that found for the low temperature phase of eutectic Au-Si<sup>29</sup>

The additional sharp reflexions found in the intensity maps at potentials  $\geq -0.60 \text{ V}$  (see e.g. Fig. 1b) can be attributed to Bragg peaks caused by a distribution of differently oriented three-dimensional crystallites. Due to the way the 1D detector cuts through reciprocal space and the extended distribution of the Bragg peaks around the specular axis, the same reflexion shows up in several detector frames, but the corresponding intensity maxima exhibits the same magnitude of the wave vector transfer  $q = |\vec{q}| = q_y^2 + q_z^2$ . In total four different  $q$ -values,  $0.827 \pm 0.001 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $1.654 \pm 0.003 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $1.712 \pm 0.002 \text{ \AA}^{-1}$ , and  $2.481 \pm 0.004 \text{ \AA}^{-1}$ , were found and compared to powder diffraction data of more than twenty crystalline compounds which potentially can form in this system. This analysis unambiguously revealed, that the observed peaks correspond to the (001), (002), (101) and (003) reflexions of the PbFBr crystal lattice.

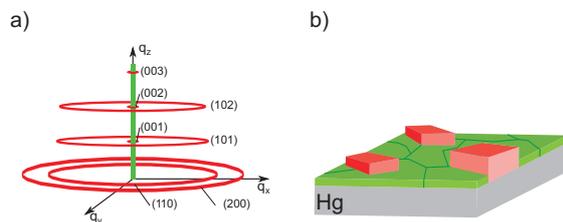
Complementary information on the 3D crystalline phase and further verification of the compound assignment was obtained by grazing incidence X-ray diffraction (GIXD), which provides structural information within the Hg surface plane. Here, an incidence angle  $\alpha = 0.136^\circ$  was used, which is below the critical angle for total external reflection at the Hg surface, providing the required surface sensitivity. Then, by scanning the vertical 1D detector out of the plane of reflection, the scattered intensity was measured as a function of in-plane wave vector transfer  $q_x$ . As shown in the scan in Fig. 3, recorded at  $-0.40 \text{ V}$ , in the presence of the PbFBr phase three narrow peaks are found in the  $q_x$ -range 2 to 3  $\text{\AA}^{-1}$ , that can be associated with further reflexions of crystalline PbFBr. Intensity maps of the reflexions in the  $q_x, q_z$ -plane (inset of Fig. 3, obtained by higher resolution scans of the reciprocal space in the vicinity of these peaks, indicate a ring-shaped intensity distribution around the  $q_x, q_z$ -origin, supporting the formation of a crystalline powder. Analog intensity distributions are found in the maps in the equivalent negative  $q_x$ -range.



**Figure 3.** GIXD scan measured at a potential of  $-0.60 \text{ V}$ , with three peaks corresponding to the (110), (102) and (200) PbFBr crystal lattice reflexions. Inset:  $q_x, q_z$ -intensity maps of the three reflexions and schematic scattering geometry.

The  $q$ -values of the intensity maxima (white lines in the maps in Fig. 3) are  $2.125 \pm 0.002 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $2.236 \pm 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ , and  $3.003 \pm 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ , in perfect agreement with the (110), (102) and (200) reflexions of the PbFBr lattice, confirming the crystallite formation of this compound. However, the PbFBr reflexions found along the specular axis are not observed in the in-plane data and *vice versa*. This excludes an unoriented crystalline powder with an isotropic orientation of the PbFBr crystallites, for which the same reflexions should be found in both measurements due to the uniform distribution of the scattered intensity. In contrast the data can be rational-

ized by a textured powder, with a preferred orientation of the crystallites with the unit cell  $\vec{c}$ -axis parallel to the Hg surface normal and a random orientation within the liquid surface plane (Fig. 4). In this case, along the  $q_z$ -axis only the (00l) reflexions are found, whereas all other reflexions are displaying a ring-shaped intensity distribution in the  $q_x, q_y$ -plane. Hence, the preferred orientation of the 3D PbFBr crystallites is identical to that found in the quasi-2D PbFBr adlayer, suggesting that the latter strongly determines the subsequent vertical crystal growth. The presence of the (101) reflexion in the specular and of the (102) reflexion in the in-plane data, respectively, can be both explained by a minority phase, in which the (101) planes are oriented parallel to the interface. The origin of these differently oriented crystals is not entirely clear, but they may result from homogeneous nucleation and growth of PbFBr in the electrolyte solution, followed by precipitation on the interface.

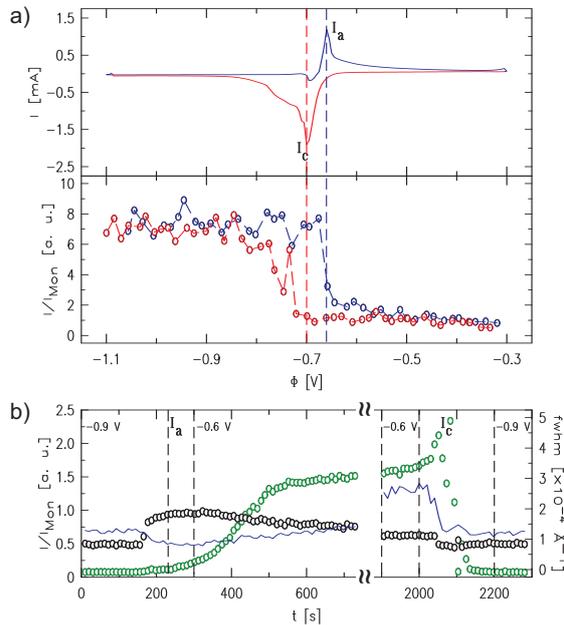


**Figure 4.** a) Schematic illustration of the intensity distribution scattered by a textured PbFBr powder. The green line depicts the reflectivity at the specular condition, whereas the red circles correspond to the Bragg reflexions of the 3D crystalline phase. The PbFBr crystallites exhibit a preferred orientation with the  $\vec{c}$ -axis along the surface normal, resulting in (00l) reflexions located on the  $q_z$ -axis, and reflexions with lateral contributions exhibiting ring shaped intensity distributions centered around the  $q_z$ -axis. b) Schematic illustration of the corresponding interfacial structure including the PbFBr adlayer (green) and the 3D crystallites (red).

The angular distribution of the crystallite orientation can be estimated from the width of the (00l) reflexions. From high-resolution measurements of the (001) peak a standard deviation of the tilt distribution  $\Delta\Phi = 0.157 \pm 0.002^\circ$  was determined, indicating that the PbFBr crystallites are extremely well aligned on the Hg surface.

The PbFBr adlayer and 3D crystalline phase are only stable in the potential regime positive of the  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0(\text{Hg})$  redox peak. Upon decreasing the potential to more negative values, the Bragg peaks disappear and the reflectivity of the clean Hg surface is observed again without any noticeable changes in the interface structure. The high reversibility of this phase formation process is demonstrated by *in situ* studies at reciprocal space positions where the scattered intensity is particularly sensitive to changes in the adlayer structure. In the experiment shown in Fig. 5a) the specular intensity at  $q_z = 0.40 \text{ \AA}^{-1}$  (lower panel), the position of the first minimum in the reflectivity curve on the PbFBr covered sample, was measured during a cyclic voltammogram of the redox peak region (upper panel). Obviously, the reflected intensity immediately drops from the value of the clean to that of the PbFBr adlayer covered Hg surface after crossing the anodic redox peak potential  $I_a$  and rapidly recovers again in the negative potential sweep at potentials negative of the cathodic peak potential  $I_c$ . The same behaviour was also observed in subsequent potential sweeps. This demonstrates that formation and dissolution of the PbFBr adlayer are completely reversible and occur within a few seconds.

The growth of the 3D crystallites occurs on longer time scales and is illustrated by an *in situ* experiment where the 1D detector was kept at  $q_z = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ , allowing to monitor simultaneously the first maximum in the reflectivity on the PbFBr covered surface and the PbFBr (001) reflexion (Fig. 5b). In the initial 300 s the potential was swept from  $-0.90$  to  $-0.60 \text{ V}$ , resulting in a rapid increase in the reflectivity (black circles) due to the formation of the PbFBr



**Figure 5.** a) Cyclic voltammogram (upper panel) and simultaneously measured reflected X-ray intensity at  $q_z = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$  (lower panel), obtained at a potential sweep rate of 5 mV/s. b) Time-dependent X-ray intensity (black circles) and full width at half maximum (line) of the specularly reflected beam at  $q_z = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ , monitoring the evolution of the PbFBr adlayer, and intensity of the (001) reflexion of the 3D PbFBr crystallites (green circles). The changes in the potential at the beginning and the end of the experiment in b) are indicated in the figure.

adlayer positive of the redox peak potential  $I_a$ . The (001) reflexion (green circles) starts to emerge at the same potential, but increases at a much slower rate. Thus, substantial growth of the crystallites effectively occurs only after the adlayer has formed on the entire Hg surface. Subsequently, the potential was kept at -0.60 V ( $t > 300$  s), resulting in a continuous increase of the (001) reflexion intensity up to a saturation value. In parallel, the reflected intensity decays, most probable due to an increasing coverage of the Hg surface with 3D crystallites during this growth experiment. The latter is supported by the gradual increase in the width of the reflectivity peak (Fig. 5b), solid line), which indicates increasing diffuse scattering due to surface roughening (the initial decrease in the peak width is probably caused by the decrease in the surface tension upon PbFBr adlayer formation and the corresponding flattening of the central part of the Hg sample, which is sampled by the X-ray beam). It is noted that the 3D PbFBr crystal growth exhibits complex kinetics, leading to a pronounced dependence of growth rate, crystal size, and nucleation density on the experimental parameters and sample history. For example, in the XRR measurements shown in Fig. 1 apparently only 10 % of the surface were covered by 3D crystallites even after 2 hours. This is most likely caused by transport limitations of the Pb atoms in the liquid Hg. Furthermore, larger PbFBr crystals tend to drift to the sample edges due to gravitational effects. Independent of these complex phenomena the phase formation process is highly reversible, as visible in the further course of this experiment (Fig. 5b),  $t > 1900$  s), where the potential was swept down to -0.90 V again. Upon crossing the redox peak potential  $I_c$  the intensity and peak width of the reflectivity instantaneously recover the values of the bare Hg surface and the (001) reflexion disappears within less than a minute, indicating the complete dissolution of PbFBr on the surface.

All these observations unambiguously indicate a PbFBr growth behavior where in the initial stage a precursor film of a single unit cell thickness is adsorbed, followed by slower nucleation and growth of three-dimensional crystallites on top (as illustrated in Fig. 4b). Obviously, the  $\bar{c}$ -axis orientation of the precursor film largely determines the orientation of the crystallites at the interface, leading to a quasi-epitaxial growth at this liquid-liquid interface. The two-step growth behavior with an initial layer of well-defined thickness and a subsequent transition to 3D growth resembles the Stranski-Krastanov growth found in many heteroepitaxial deposition processes at solid surfaces. However, Stranski-Krastanov growth is commonly rationalized by the gradual build-up of stress in the deposited film, caused by the lattice mismatch of deposit and substrate. The latter is not possible on a liquid substrate, excluding this explanation.

We therefore propose an alternative mechanism based on the stabilization of the adlayer by short range chemical and electrostatic interactions with the Hg surface in the potential regime of Pb amalgamation. In the relevant potential region bromide is known to specifically adsorb on the Hg surface. For the given concentration of bromide in the system the surface excess of the  $\text{Br}^-$  at -0.6 V is  $\Gamma_{\text{Br}^-} \approx 1.7 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  or  $\approx 4.4 \cdot 10^{14}$  bromide ions per  $\text{cm}^2$ ,<sup>26</sup> which is already  $\approx 80\%$  of the  $\text{Br}^-$  layer density in PbFBr. As common in specific adsorption,  $\text{Pb}^{2+}$  counter ions, released from the Hg bulk in this potential regime, will accumulate on top of this adsorbed bromide layer and form the next ion layer of the PbFBr compound. The surprising observation that a full unit cell with a thickness of 5 atomic layers is formed can be explained by considering the electrostatics. Because of the electrostatic interactions, subsequent adsorption of oppositely charged ionic layers will occur until the unit cell is completed by deposition of the second  $\text{Br}^-$  layer, when charge neutrality is achieved (the charge density per unit area in the  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{F}^-$  layers is twice that within the  $\text{Br}^-$  layers), i.e., at the position of the van-der-Waals gap in the PbFBr compound. The formation of simpler compounds consisting of fewer layers, e.g.  $\text{PbBr}_2$ , is energetically less favorable due to the lower Gibbs enthalpy of PbFBr.<sup>31</sup>

This adsorption mechanism explains the well-defined thickness as well as the  $\bar{c}$ -axis orientation of the adlayer film. The formation of such defined ultrathin salt-like compound films is a well-established phenomenon on solid metal electrode surfaces.<sup>32</sup> For example, thallium and bromide ions have been shown to form well-ordered  $\text{TlBr}_2$  and  $\text{TlBr}$  surface compounds on Au(111) electrodes.<sup>33</sup> Similar as in our system these adlayers were formed at potentials a few hundred mV positive of the potential of zero charge, where coadsorption of both anionic and cationic species is favored. A defined surface compound film of the complexity found in this study, consisting of five layers and three different ionic species, has not been reported up to now, however.

While the chemical interactions between  $\text{Br}^-$  and the Hg surface and the excess charge located at the interface can stabilize the PbFBr adlayer, they will rapidly decrease at larger distances to the surface and therefore not assist the growth of thicker films. Growth of the second and further PbFBr unit cells requires nucleation on the  $\text{Br}^-$  terminated outer layer of the precursor film. This will be hindered by the weak (van-der-Waals) interactions between the  $\text{Br}^-$  layers in PbFBr and kinetic barriers, such as the required stripping of the hydration layer on top of the outer bromide layer, resulting in a 3D nucleation and growth of thicker crystallites. Nevertheless, the precursor layer apparently still can serve as a template for the subsequent crystallite growth, which presumably form pseudomorphically on some of the ordered domains of the quasi two-dimensional film. The 3D crystal formation process may be viewed as a controlled precipitation, where the electrochemical dealgama-

mation reaction increases the  $\text{Pb}^{2+}$  concentration near the surface beyond the PbFBr solubility product. *Vice versa*, the decrease in  $\text{Pb}^{2+}$  concentration during amalgam formation leads to fast PbFBr dissolution.

Previous studies of deposition at liquid-liquid interfaces reported the growth of several 10 nm thick films as well as of 2D assemblies of nanoparticles, albeit usually without defined crystalline orientation.<sup>1,2,4-6,12</sup> However, the observation of a subnanometer thick structurally well-defined precursor film that governs the subsequent growth of 3D crystallites is novel. Such quasi-epitaxial growth via adsorbed precursor layers offers new opportunities for controlling the structure evolution during deposition at these interfaces. Similar adsorption phenomena are expected in the presence of other halides or sulfide in the electrolyte, which may allow the controlled growth of a multitude of interesting compound materials, e.g. II-VI semiconductors. The detailed insight into the atomic-scale interface structure and processes afforded by *in situ* structural techniques such as surface X-ray scattering methods will be essential for a knowledge-based optimization of such interface-controlled growth and thus for unraveling the full potential of liquid-liquid interfaces for the preparation and processing of nanomaterials.

## Acknowledgement

We thank the beamline staff of P08 at PETRA III for their support. This work is supported by the BMBF (project 05KS10FK2) and USA-Israel BSF, Jerusalem.

## References

- (1) Krishnaswamy, R.; Sood, A. K. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 3539–3552.
- (2) Rao, C. N. R.; Kalyanikutty, K. P. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 489–499.
- (3) Fan, D.; O'Brien, J. T. P. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *130*, 10892–10894.
- (4) Mlonzo, S. N.; Thomas, J. P.; O'Brien, P. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6072–6073.
- (5) Gautam, U. K.; Ghosh, M.; Rao, C. N. R. *Langmuir* **2004**, *25*, 10775–10778.
- (6) Zhuang, Z.; Peng, Q.; Zhang, B.; Li, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10482–10483.
- (7) Nuraje, N.; Su, K.; Yang, N.-I.; Matsui, H. *ACS Nano* **2008**, *2*, 502–506.
- (8) Dryfe, R. A. W. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 13014–13015.
- (9) Platt, M.; Dryfe, R. A. W.; Roberts, E. P. L. *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 3037–3046.
- (10) Platt, M.; Dryfe, R. A. W.; Roberts, E. P. L. *Electrochimica Acta* **2003**, *49*, 3937–3945.
- (11) Carim, A. I.; Collins, S. M.; Foley, J. M.; Maldonado, S. *J. Am. Chem. Soc. Comm.* **2011**, *133*, 13292–13295.
- (12) Lin, Y.; Skaff, H.; Emrick, T.; Dinsmore, A. D.; Russell, T. P. *Science* **2003**, *226*, 229–233.
- (13) Dryfe, R. A. W. *Physical Chemistry and Chemical Physics* **2006**, *8*, 1869–1883.
- (14) Cantin, S.; Pignat, J.; Daillant, J.; Perrot, F.; Kononov, O. *Soft Matter* **2010**, *6*, 1923–1932.
- (15) Sanyal, M. K.; Agrawal, V. V.; Bera, M. K.; Kalyanikutty, K. P.; Daillant, J.; Blot, C.; Kubowicz, S.; Kononov, O.; Rao, C. N. R. *The Journal of Physical Chemistry C Letters* **2008**, *112*, 1739–1743.
- (16) Bera, M. K.; Sanyal, M. K.; Yang, L.; Gibaud, A.; Rao, C. N. R. *Physical Review B* **2010**, *81*, 115415.
- (17) Luo, G.; Malkova, S.; Yoon, J.; Schultz, D. G.; Lin, B.; Meron, M.; Benjamin, I.; Vanysek, P.; Schlossman, M. L. *Science* **2006**, *311*, 216–219.
- (18) Elsen, A.; Murphy, B. M.; Ocko, B. M.; Tamam, L.; Deutsch, M.; Kuzmenko, I.; Magnussen, O. M. *Physical Review Letters* **2010**, *105*, 104.
- (19) Duval, J. F.; Bera, S.; Michot, L. J.; Daillant, J.; Belloni, L.; Kononov, O.; Pontoni, D. *Physical Review Letters* **2012**, *108*, 206102.
- (20) Murphy, B. M.; Greve, M.; Runge, B.; Koops, C. T.; Elsen, A.; Stettner, J.; Seeck, O. H.; Magnussen, O. M. *AIP Conference Proceedings* **2010**, *1234*, 155–158.
- (21) Seeck, O. H.; Deiter, C.; Pflaum, K.; Bertram, F.; Beerlink, A.; Franz, H.; Horbach, J.; Schulte-Schrepping, H.; Murphy, B. M.; Greve, M.; Magnussen, O. M. *Journal of Synchrotron Radiation* **2012**, *19*, 30–38.
- (22) Magnussen, O. M.; Ocko, B. M.; Regan, M. J.; Penanen, K.; Pershan, P. S.; Deutsch, M. *Physical Review Letters* **1995**, *74*, 4444–4447.
- (23) Tamam, L.; Pontoni, D.; Hofmann, T.; Ocko, B. M.; Reichert, H.; Deutsch, M. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 1041–1045.
- (24) DiMasi, E.; Tostmann, H.; Ocko, B. M.; Pershan, P. S.; Deutsch, M. *Physical Review B* **1995**, *58*, R13 419 – R13 422.
- (25) Nieuwenkamp, W.; Bijvoet, J. M. *Zeitschrift für Kristallographie* **1932**, *82*, 49–61.
- (26) Lawrence, J.; Parsons, R.; Payne, R. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1968**, *16*, 193–206.
- (27) Wang, J.; Ocko, B. M.; Davenport, A. J.; Isaacs, H. S. *Physical Review B* **1992**, *46*, 10321 – 1–18.
- (28) Pershan, P. S. *Colloids and Surfaces a* **2000**, *171*, 149–157.
- (29) Mechler, S.; Pershan, P. S.; Yahek, E.; Stoltz, S. E.; Shpyrko, O. G.; Lin, B.; Meron, M.; Sellner, S. *Physical Review Letters* **2010**, *105*, 186101.
- (30) Daillant, J.; Bosio, L.; Benattar, J. J.; Meunier, J. *Europhysics Letters* **1989**, *8*, 453–460.
- (31) Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, V. B.; Schumm, R. H.; Halow, I.; Bailey, S. M.; Churney, K. L.; Nuttall, R. L. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1982**, *11*, 1–392.
- (32) Magnussen, O. M. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 679–725.
- (33) Wang, J. X.; Robinson, I. K.; Adzic, R. R. *Surface Science* **1998**, *412/413*, 374–383.

## 8 Lipidmonoschichten an der Grenzfläche zwischen Wasser und Perfluorohexan

Zur Untersuchung der Struktur biologischer Membranen werden heutzutage verschiedene Modellsysteme verwendet. Dieses erfolgt einerseits aus praktischer Notwendigkeit, da biologische Membranen überaus komplexe Systeme darstellen, welche nur durch Vereinfachung und Aufteilung in einfachere Teilsysteme verständlich werden. Andererseits liegen experimentelle Einschränkungen vor. Viele Methoden, die eine strukturelle Untersuchung ermöglichen könnten, sind nicht auf biologische Membranen anwendbar, insbesondere dann nicht, wenn diese sich in ihrer natürlichen Umgebung befinden.

Eine Reihe häufig verwendeter Modellmembranen wurde bereits in Kapitel 3.2 vorgestellt. Strukturelle Untersuchungen wurden dabei bisher hauptsächlich an Lipidmonoschichten an der Gas-Wasser-Grenzfläche (Langmuir-Filme) mittels Röntgenstreuungsmethoden durchgeführt [34, 35, 165, 298, 299]. Auch hydrierte Multischichten eignen sich zur Strukturuntersuchung mit diesen Methoden [300, 301]. Dabei befinden sich die Lipide zwar wie in biologischen Membranen vollständig in flüssiger Umgebung. Im Gegensatz zu den Membranen sind die Lipide jedoch nicht an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten angeordnet, weshalb wie bei den Langmuir-Filmen der Einfluss einer zweiten Flüssigkeit auf die Struktur der Lipiddoppelschichten nicht berücksichtigt wird.

Neuere Studien an Monoschichten grenzflächenaktiver Moleküle an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten deuten allerdings darauf hin, dass die Struktur der Schichten von der flüssigen Umgebung beeinflusst wird [56–58], weshalb die strukturelle Aufklärung von Lipidmonoschichten ebenfalls an dieser Grenzfläche erfolgen sollte. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Reflektivitätsmessungen zur strukturellen Untersuchung einer Lipidmonoschicht an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten durchgeführt, wofür die Lipide 1-Palmityl-2-oleyl-phosphatidylcholin (POPC) und Dipalmityl-phosphatidylcholin (DPPC) ausgewählt wurden. Beide Lipide kommen häufig in biologischen Membranen vor, beispielsweise besteht das Lecithin des Eigelbs zu 70% aus POPC [302]. Informationen über ihre Monoschichtstruktur sind daher von hoher physiologischer Relevanz. Ihre chemische Struktur ist in Abb. 36 dargestellt. Beide weisen die gleiche Kopfgruppe auf, unterscheiden sich jedoch in der Kettenlänge. Während DPPC über zwei Ketten mit 18 Kohlenwasserstoffeinheiten verfügt, enthält POPC jeweils eine Kette mit 16 und eine mit 18 Kohlenwasserstoffeinheiten. In der letzteren befindet sich eine Doppelbindung in *cis*-Konfiguration zwischen dem neunten und zehnten Kohlenstoffatom. Diese ungesättigte Bindung hat einen signifikanten Einfluss auf die Konformation und Fluidität der Kohlenwasserstoffketten innerhalb der Modellmembran [303] und führt im Wesentlichen zu einer Verringerung der Ordnung der Ketten, weshalb diese beiden Lipide für die Untersuchung des Einflusses der flüssigen Umgebung auf die Anordnung der Ketten besonders interessant sind.

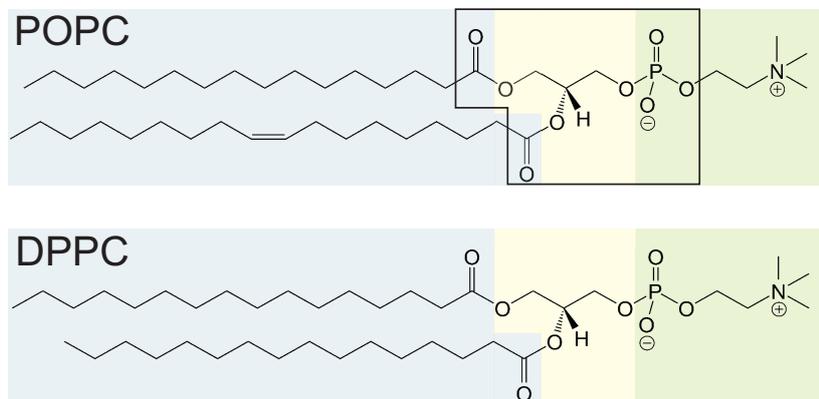


Abb. 36: Strukturformel von 1-Palmityl-2-oleyl-phosphatidylcholin (POPC) und Dipalmityl-phosphatidylcholin (DPPC). Die Palmityl- bzw. Oleyl-Ketten (blau) bilden den hydrophoben Teil des Lipids, das Phosphatidylcholin (grün) den hydrophilen Teil. Das verbindende Phosphatidat ist beim POPC durch die schwarze Umrandung gekennzeichnet (nach [120]).

Für die Präparation von Lipidmonoschichten an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten ist die Verwendung einer polaren (Wasser) und einer unpolaren Flüssigkeit erforderlich. Hier wurde als unpolare Flüssigkeit Perfluorohexan ( $C_6F_{14}$ ) ausgewählt, welche bedingt durch den Fluoranteil eine relativ große Elektronenanzahl aufweist. Aufgrund der höheren Dichte des Perfluorohexans ( $\rho_m = 1,67 \text{ g cm}^{-3}$ ) erfolgt der Durchgang der Röntgenstrahlung durch das Wasser. Dieses weist außerdem eine geringere Absorption der Röntgenstrahlung als das Perfluorohexan auf.

Neben dem Ziel, anhand der Reflektivitätsmessungen die submolekulare Struktur der Lipidmonoschicht zu untersuchen, dient dieses Experiment auch dazu, Erkenntnisse über dessen Durchführbarkeit bzw. Optimierungsmöglichkeiten zu erlangen, da es keine vergleichbaren Vorarbeiten an Lipiden gibt. Für die in den folgenden Kapiteln dargestellten Röntgenreflektivitätsexperimente wurden die Lipidmonoschichten durch Selbstorganisation der Lipide an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche wie in Kapitel 5.3.2 dargestellt präpariert. Die entsprechenden Röntgenstreuexperimente wurden am LISA-Diffraktometer (Kapitel 5.1.2) bei einer Strahlungsenergie von 25 keV durchgeführt.

Für die Auswertung der Reflektivitätskurven wurde das Skript Motofit [304] verwendet, welches für IGOR PRO (Wavemetrics) programmiert worden ist [305]. Es nutzt den Abeles-Formalismus [306, 307], der dem Parrat-Algorithmus [177] ähnelt. Die Beiträge zum Elektronendichteprofil werden hier durch eine Fehlerfunktion dargestellt [308]. Die Anpassung wurde ohne Gewichtung durchgeführt.

## 8.1 Simulation der Reflektivität einer Lipidmonoschicht an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche

Da keine Vorgängerarbeiten bzgl. der Untersuchung von Lipidmonoschichten an der Grenzfläche zwischen Wasser und einer unpolaren Flüssigkeit mittels Röntgenreflektivität bekannt sind, wurden zunächst Reflektivitätssimulationen durchgeführt, um zu überprüfen, ob sich das ausgewählte System für solche Untersuchungen eignet. Diese Eignung wird durch die Ausprägung der durch Interferenz an der Monoschicht verursachten Oszillationen in der Reflektivität im experimentell zugänglichen  $q_z$ -Bereich bestimmt, wobei letzterer durch das Niveau der Untergrundintensität (voraussichtlich  $R \approx 10^{-7} - 10^{-8}$ ) beschränkt ist. Bei der Simulation wurde nicht nach den beiden im Experiment verwendeten Lipiden POPC und DPPC unterschieden. Zum einen ist deren Anordnung in der Monoschicht von der Packungsdichte abhängig, zum anderen wird für die Anordnung der Lipidketten auch ein Einfluss durch das Perfluorohexan erwartet. Beide Parameter sind hier unbekannt.

Für die Simulation wurde das Elektronendichteprofil der Lipidschicht durch zwei Schichten beschrieben, welche den Kopf und die Kette des Lipids darstellen. Die Verwendung dieses Modells zur Beschreibung des Elektronendichteprofiles ist ein gängiges Verfahren bei der Strukturbestimmung von Lipidmonoschichten an der Gas-Wasser-Grenzfläche mittels Reflektivitätsmessungen [34, 298, 309, 310]. Die beiden Schichten, wie auch das Wasser und Perfluorohexan, werden mittels Fehlerfunktionen beschrieben (siehe auch Kapitel 4.1.1). Ein entsprechendes Elektronendichteprofil ist zusammen mit den verwendeten Parametern schematisch in Abb. 37 dargestellt.

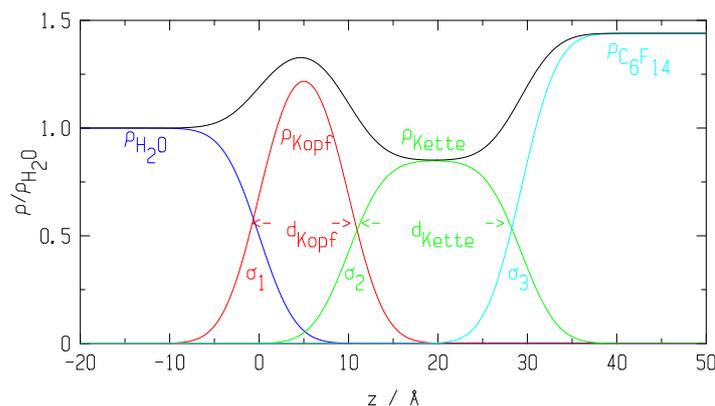


Abb. 37: Exemplarisches Elektronendichteprofil für die Beschreibung der Lipidmonoschicht durch die Beiträge von Lipidkopf und -kette. Die Modellparameter sind in der Abbildung gekennzeichnet, die Elektronendichten relativ zur Elektronendichte des Wassers ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ ) angegeben.

Da die Elektronendichten von Wasser ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.335 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) und Perfluorohexan ( $\rho_{\text{C}_6\text{F}_{14}} = 0.482 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) vorgegeben sind, ergeben sich im Rahmen dieses Modells sieben variable

Parameter. Diese sind die Elektronendichten von Kopf und Kette ( $\rho_{\text{Kopf}}$ ,  $\rho_{\text{Kette}}$ ), die Schichtdicken ( $d_{\text{Kopf}}$ ,  $d_{\text{Kette}}$ ) sowie die Rauigkeiten ( $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$ ) der drei Übergänge zwischen den verschiedenen Teilbereichen des Profils (siehe auch Abb. 37).

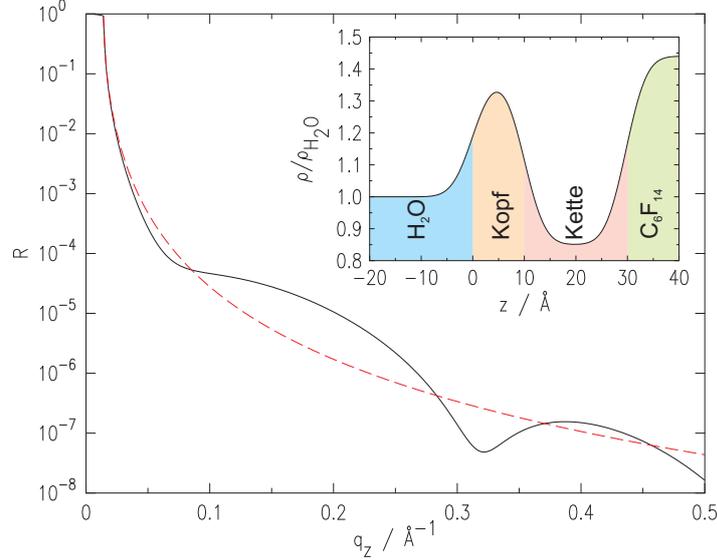


Abb. 38: Simulation der Reflektivität einer Lipidmonoschicht an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche (schwarz) mit den auf Wasser bezogenen Elektronendichten  $\rho_{\text{Kopf}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.38$  und  $\rho_{\text{Kette}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.85$  sowie den Schichtdicken  $d_{\text{Kopf}} = 10 \text{ \AA}$  und  $d_{\text{Kette}} = 19.9 \text{ \AA}$ . Alle Rauigkeiten wurden zu  $\sigma_{\text{CW}} = 3.2 \text{ \AA}$  angenommen. Zum Vergleich ist die Fresnel-Reflektivität  $R_{\text{F}}$  der idealen Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche (rot gestrichelt) gezeigt. Die Kurven wurden für eine Strahlungsenergie von 25 keV berechnet. Daneben ist das zugehörige Dichteprofil dargestellt. Die einzelnen Anteile sind zur einfacheren Zuordnung gekennzeichnet.

Für die Simulation wurden die Parameterwerte aus Literaturwerten ähnlicher Systeme abgeschätzt. So wurde für alle Rauigkeiten die Kapillarwellenrauigkeit der reinen Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche nach Gl. 26 als untere Grenze bestimmt, da der intrinsische Anteil (siehe auch Kapitel 4.1.2) und die Grenzflächenspannung dieses Systems unbekannt waren (siehe auch Kapitel 8.4). Aus der Grenzflächenspannung von  $\gamma = 56.5 \text{ mN m}^{-1}$  [311] der reinen Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche,  $q_{\text{max}} = 2\pi/(6 \text{ \AA})$  [221] und der später im Experiment verwendeten Detektorauflösung  $\Delta\beta = 0.87 \text{ mrad}$  (siehe auch Kapitel 5.2.3) ergibt sich die Kapillarwellenrauigkeit zu  $\sigma_{\text{CW}} = 3.2 \text{ \AA}$ . Die Elektronendichten von Lipidkopf und -kette wurden aus Ergebnissen ähnlicher Reflektivitätsmessungen an einer Monoschicht von POPC an der Wasser-Luft-Grenzfläche zu  $\rho_{\text{Kopf}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.38 \pm 0.03$  und  $\rho_{\text{Kette}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.85 \pm 0.03$  übernommen [312]. Bei diesen Messungen wurde die POPC-Monoschicht auf einen Oberflächendruck von  $\Pi = 20 \text{ mN m}^{-1}$  komprimiert, so dass diese Werte hier dem Idealfall entsprechen, da

bei der Ausbildung der Monoschicht durch Selbstorganisation voraussichtlich ein geringerer Kompressionsgrad erreicht wird. Die Länge der Phosphatidylcholin-Kopfgruppe wird allgemein zu  $d_{\text{Kopf}} = 10 \text{ \AA}$  [313] angenommen. Die Kettenlänge ergibt sich aus derjenigen einer einzelnen Kohlenwasserstoffeinheit, deren Anzahl in der Kette [314] und der Verkipfung der Kette relativ zur Grenzflächennormalen. Letztere beträgt z. B. für vollständig hydratisierte Doppelschichten von DPPC  $\theta = 31.6^\circ$  [314], weshalb eine Kettenlänge von  $d_{\text{Kette}} = 19.9 \text{ \AA}$  angenommen wurde.

In Abb. 38 ist die aus diesen Parameterwerten simulierte Reflektivität dargestellt. Sie weist eine ausgeprägte Oszillation auf, deren Amplitude die Fresnel-Reflektivität der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche deutlich übersteigt. Die Oszillationsperiode beträgt  $\approx 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ , damit sind auf der Reflektivität bis  $R = 10^{-8}$  jeweils zwei Minima und Maxima zu erkennen. Diese stellen eine deutliche Signatur der Lipidmonoschicht dar. Da mehr als eine vollständige Oszillation auftritt, könnte eine solche gemessene Reflektivitätskurve eindeutig mit dem hier angenommenen Modell analysiert werden, d. h. die Struktur innerhalb der Monoschicht könnte aufgelöst werden.

Bei einer geringeren Packungsdichte der Lipidmoleküle in der Monoschicht werden Auswirkungen auf deren Struktur und somit auch auf die Reflektivität erwartet. Eine geringere Packungsdichte würde durch Anlagerung von Flüssigkeitsmolekülen zwischen den Lipiden eine Annäherung der Elektronendichte in der Kopf- und Kettenschicht an diejenige des benachbarten Flüssigkeitsvolumens bewirken. In diesem Fall würde der Streukontrast innerhalb der Monoschicht abnehmen, wodurch eine Trennung der Beiträge von Lipidkopf und -kette voraussichtlich nicht mehr möglich wäre und die Monoschicht im Elektronendichteprofil nur durch eine Schicht repräsentiert werden könnte. Des Weiteren sind auch strukturelle Änderungen, z. B. durch Verkipfung der Ketten aufgrund der Zunahme der einem Lipidmolekül in der Monoschicht zur Verfügung stehenden Fläche, denkbar.

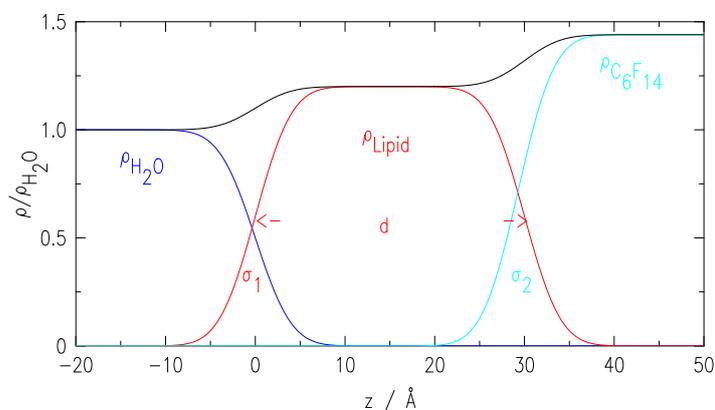


Abb. 39: Exemplarisches Elektronendichteprofil, in dem die intrinsische Struktur der Lipidschicht nicht aufgelöst wird. Die Parameter des Profils sind gekennzeichnet. Die Elektronendichten sind relativ zu der des Wassers angegeben.

Ein Elektronendichteprofil nach diesem Modell ist in Abb. 39 dargestellt. Es enthält lediglich vier Parameter:  $\rho_{\text{Lipid}}$ ,  $d$ ,  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$ .

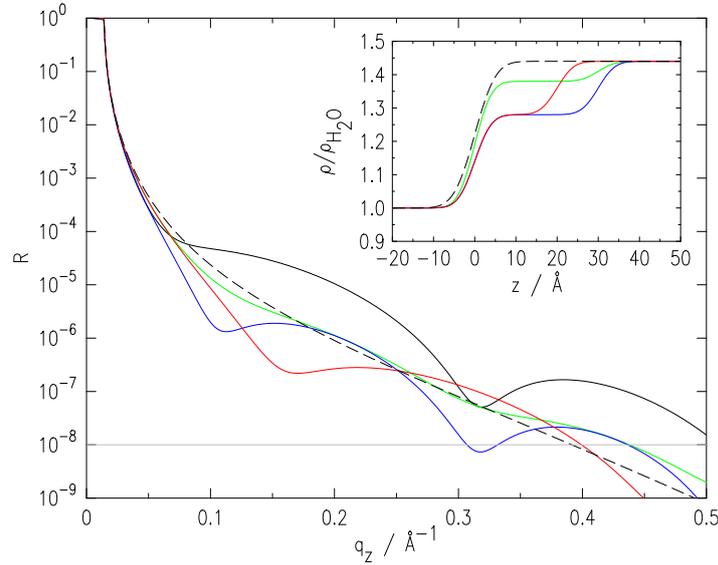


Abb. 40: Simulation der Reflektivität einer Lipidmonoschicht an der Grenzfläche zwischen Wasser und Perfluorohexan nach dem in Abb. 39 gezeigten Modell: Reflektivitätskurve für eine Schichtdicke von  $d_{\text{Lipid}} = 30 \text{ \AA}$  und  $\rho_{\text{Lipid}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.38$  (grün) bzw.  $\rho_{\text{Lipid}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.28$  (blau) sowie den Rauigkeiten  $\sigma_1 = \sigma_2 = 3.2 \text{ \AA}$ . Außerdem ist die Reflektivität für eine Schicht verringerter Dicke ( $d_{\text{Lipid}} = 20 \text{ \AA}$ ,  $\rho_{\text{Lipid}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.28$ , rot) gezeigt. Zum Vergleich ist die simulierte Kurve (schwarz) aus Abb. 38 sowie die Reflektivität der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche mit einer Rauigkeit von  $4 \text{ \AA}$  (schwarz gestrichelt) dargestellt. Das erwartete Untergrundniveau (grau) ist ebenfalls gekennzeichnet. Zusätzlich sind einige der zugehörigen Dichteprofile in den jeweiligen Farben gezeigt.

Nach diesem Modell simulierte Reflektivitätskurven sind in Abb. 40 dargestellt. Dabei wurde  $d_{\text{Lipid}} = d_{\text{Kopf}} + d_{\text{Kette}} \approx 30 \text{ \AA}$  und  $\sigma_1 = \sigma_2 = 3.2 \text{ \AA}$  angenommen. Für die Elektronendichte, die wesentlich von der Packungsdichte der Lipide in der Monoschicht abhängt, wurden verschiedene Werte gewählt. Für  $\rho_{\text{Lipid}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.28$  resultiert aufgrund des hohen Kontrastes eine Reflektivität, die derjenigen nach dem bereits diskutierten Modell stark ähnelt, jedoch ab  $q_z = 0.06 \text{ \AA}^{-1}$  um mehr als eine Größenordnung geringer ist. Für  $\rho_{\text{Lipid}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.38$  ergibt sich dagegen durch den geringen Unterschied der Elektronendichte zum Perfluorohexan eine Reflektivitätskurve, die nur noch eine schwach ausgeprägte Oszillation aufweist, wodurch sie derjenigen der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche mit einer Grenzflächenrauigkeit von  $\sigma_T = 4 \text{ \AA}$  bereits stark ähnelt. Die verbliebenen Unterschiede beschränken sich hier auf den Bereich der Oszillationsextrema, beispielsweise für  $q_z = 0.05 - 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q_z = 0.15 - 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ . Bei einer Verringerung der Schichtdicke, z. B. aufgrund einer Verkippung der Lipid-

ketten, kommt es weiterhin zu einer Verschiebung der Oszillationsextrema. Diese Simulationen zeigen, dass Lipidmonoschichten an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche prinzipiell anhand von Röntgenreflektivitätsmessungen nachgewiesen werden können. Inwieweit Informationen über die Struktur innerhalb der Monoschicht erhalten werden können, hängt jedoch signifikant von der Struktur und damit der Präparation der Monoschicht ab.

## 8.2 Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche

Zur Überprüfung der experimentellen Durchführbarkeit von Reflektivitätsmessungen an der Grenzfläche zwischen Wasser und einer Lipidlösung in Perfluorohexan wurden zunächst im Rahmen der Diplomarbeit von Klaas Loger [262] Reflektivitäten an der reinen Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche aufgenommen. Hierfür wurde die in Kapitel 5.3.2 beschriebene Probenzelle verwendet. In dieser bildet sich aufgrund der Hydrophobizität des Zellenmaterials und der relativen Hydrophilität der Glasfenster an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche ein ausgeprägter Meniskus in Form einer Sattelfläche. Quer zur Strahlrichtung ist der Meniskus konkav, parallel dazu konvex. Der Krümmungsradius des konvexen Meniskus kann aus fotografischen Aufnahmen optisch unter Annahme einer gleichmäßigen Krümmung zu  $r \approx 0.15 \pm 0.04$  m abgeschätzt werden.

Da es bei diesen Reflektivitätsmessungen aus technischen Gründen erforderlich war, den Monochromatorspalt von LISA (siehe Kapitel 5.1.2) zur Definition der Strahlgröße zu verwenden, kam es zum einen zur Überbeleuchtung, die durch Anwendung eines winkelabhängigen Faktors korrigiert wurde, und zum anderen zum Auftreten eines gebrochenen bzw. transmittierten Anteils der Röntgenstrahlung (für eine detaillierte Diskussion siehe auch Kapitel 5.2.2). Dieser zusätzliche Anteil ist bei kleinen Einfallswinkeln besonders ausgeprägt und kann durch die Verwendung eines Beamstops bei der Aufnahme der Reflektivität aus dem detektierten Strahlprofil entfernt werden. Wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben, ergeben sich durch die Ausrichtung des Detektors in vertikaler oder horizontaler Richtung verschiedene Möglichkeiten den Beamstop einzusetzen. An dieser Grenzfläche wurden daher Reflektivitätskurven mit beiden Detektororientierungen aufgenommen um die geeignetere Methode zu ermitteln. Die Verarbeitung der Daten und die Auswertung der Reflektivitätskurven fand im Rahmen dieser Arbeit statt.

### Als Beamstop eingesetzter vertikaler Detektorspalt

Der vertikale Detektorspalt wurde bei diesen Messungen sowohl durch Einstellung seiner Größe als auch durch seine Positionsänderung als Beamstop verwendet. Eine Übersicht über die verwendeten Spalteinstellungen ist in Tab. 4 gegeben. Auch bei sorgfältiger Einstellung des Beamstops bis  $q_z = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$  wurde in den Strahlprofilen

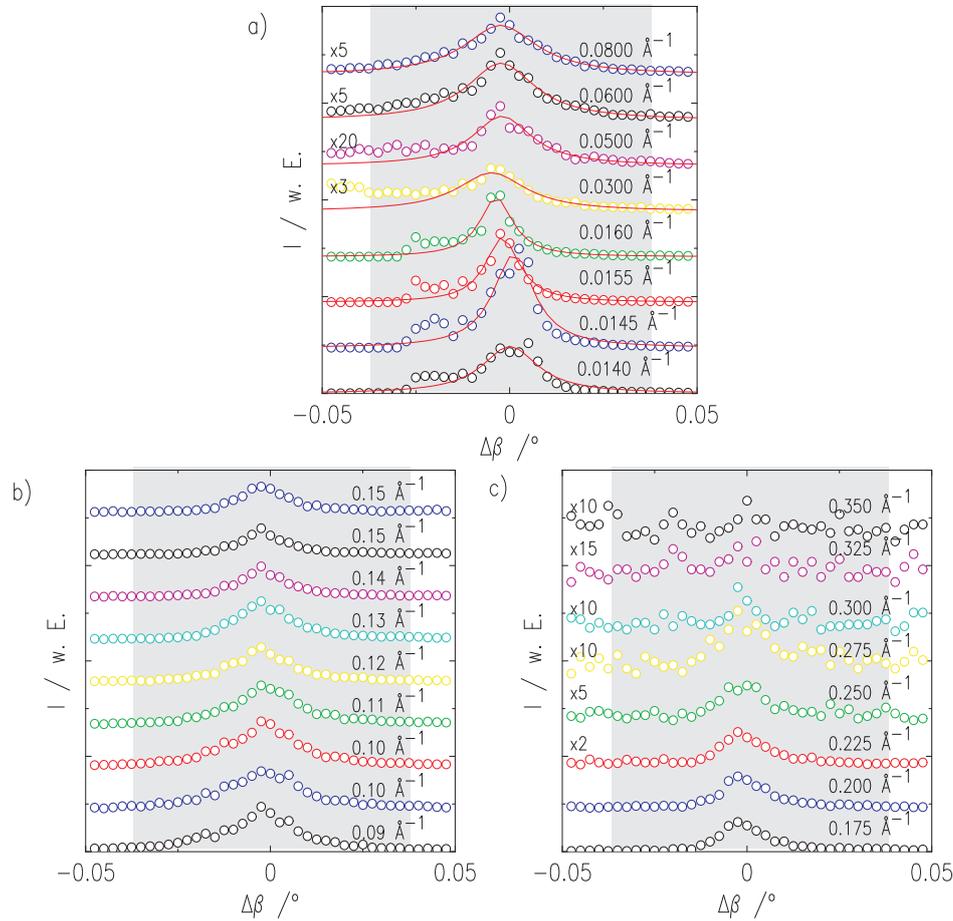


Abb. 41: a) Exemplarisch dargestellte Profile der reflektierten Intensität (Kreise) bis  $q_z = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$  der in Abb. 42 a) gezeigten Reflektivität und die zur Korrektur des Beitrags durch die gebrochene bzw. transmittierte Intensität angepassten Lorentz-Profile (rote Linien).  $\Delta\beta$  bezeichnet hier die Abweichung des Ausfallswinkels von der spekulären Bedingung. b) und c) Profile der reflektierten Intensität (Kreise) der in Abb. 42 a) gezeigten Reflektivität im für die Anpassung relevanten  $q_z$ -Bereich. Der bei der Reflektivitätsmessung durch die Detektoraufösung berücksichtigte Bereich ist grau unterlegt. Die  $q_z$ -Positionen, an denen die Strahlprofile aufgenommen wurden, sind in der Legende angegeben. In a) sind die durch die Zählstatistik gegebenen Fehler ( $I^{1/2}$ ) kleiner als die Symbolgröße. In b) und c) nehmen sie zu größeren  $q_z$ -Werten relativ zur Zählrate zu, sind aber hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angegeben. Eine Fehlerabschätzung kann durch die Streuung der Untergrundintensität erhalten werden. Einige der Profile wurden für eine übersichtlichere Darstellung mit einem Faktor multipliziert (siehe Legende).

$q_z / \text{\AA}^{-1}$	0.014	0.03	0.04	0.05	0.10	0.15
Größe / mm	0.5	0.5	0.7	1.0	1.5	2.0
Position / mm	0.21	0	0	0	0	0

Tab. 4: Einstellung des vertikalen Detektorspalts für die Reflektivitätsmessungen in Abb. 42 [262]. Die vertikale Position von 0 mm entspricht der Position, bei der der Detektorspalt um den Primärstrahl zentriert ist.

noch ein geringer Anteil der gebrochenen bzw. transmittierten Intensität detektiert, da diese teilweise der reflektierten Intensität überlagert ist (siehe Abb. 41 a)). Deshalb wurden an die Strahlprofile Lorentz-Profile angepasst, die nur den tatsächlichen Anteil der reflektierten Intensität wiedergeben. Die aus dieser Anpassung erhaltene integrierte Intensität wurde im Folgenden zur Erstellung der Reflektivitätskurven verwendet (siehe auch Kapitel 5.2.3). In Abb. 41 b) und c) sind alle weiteren ab  $q_z = 0.08 \text{\AA}^{-1}$  aufgenommenen Profile dargestellt. In diesen treten keine gebrochenen bzw. transmittierten Intensitätsanteile mehr auf, weshalb auf eine Anpassung durch Lorentz-Profile verzichtet wurde.

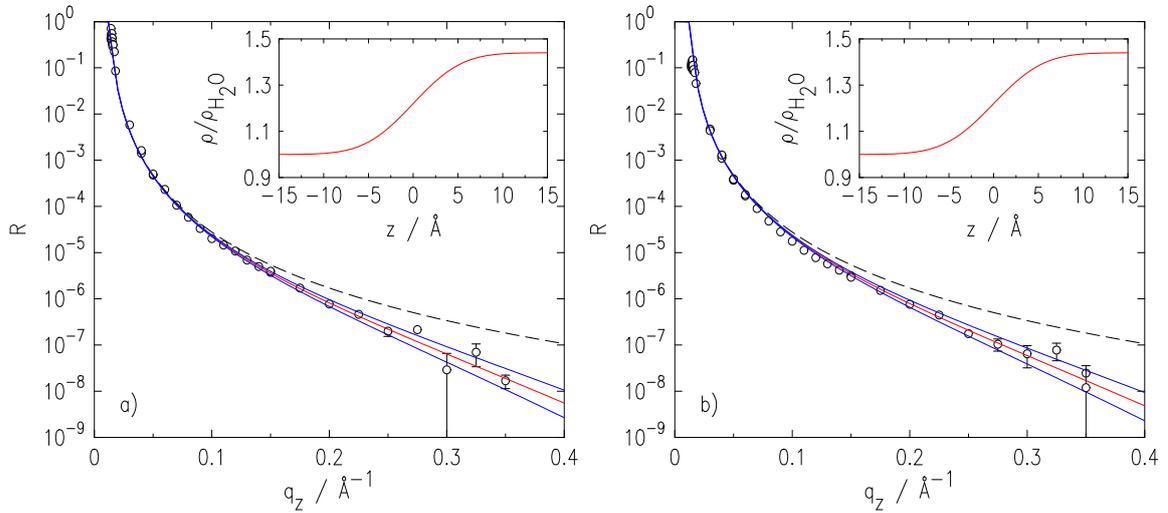


Abb. 42: Reflektivitäten der Perfluorohexan-Wasser-Grenzfläche (Kreise) aufgenommen mit einem vertikal ausgerichteten eindimensionalen Detektor unter Verwendung des vertikalen Detektorspalts als Beamstop. a) und b) zeigen zwei nacheinander aufgenommene Reflektivitäten (Kreise). Zum Vergleich ist jeweils  $R_F$  (blau gestrichelt) sowie die Anpassung nach Gl. 38 (rot) dargestellt. Für die Reflektivitätskurve in a) ergibt sich die Grenzflächenrauigkeit zu  $\sigma_T = 4.3 \pm 0.5 \text{\AA}$  ( $\chi^2 = 0.017$ ), für diejenige in b) zu  $\sigma_T = 4.4 \pm 0.5 \text{\AA}$  ( $\chi^2 = 0.018$ ). Der Fehlerbereich ist jeweils in blau wiedergegeben. Die aus der Anpassung erhaltenen Elektronendichteprofile sind im Inset gezeigt.

Die Detektorauflösung in diesen Reflektivitätsmessungen betrug 1.24 mrad und ist in Abb. 41 durch den grau unterlegten Bereich gekennzeichnet. Das bei einem horizontalen Winkelversatz aufgenommene Untergrundsignal (siehe auch Kapitel 5.2.2) wurde für  $q_z$ -Werte ab  $0.12 \text{ \AA}^{-1}$  mit einer Geraden angepasst [262] und diese dann auf gleiche Weise verarbeitet wie das reflektierte Signal. Dadurch konnte die durch die Zählstatistik bedingte Streuung der Reflektivitätswerte in diesem  $q_z$ -Bereich verringert werden. Die so erhaltenen Reflektivitätskurven sind in Abb. 42 dargestellt. Wie im Vergleich mit der Fresnel-Reflektivität zu erkennen, wird der vordere Bereich der Reflektivität durch das verwendete Verfahren der Anpassung eines Lorentz-Profiles gut wiedergegeben. Weiterhin wird deutlich, dass die Reflektivität trotz des verhältnismäßig geringen Streukontrastes dieser Grenzfläche über acht Größenordnungen aufgenommen werden kann.

### Horizontal ausgerichteter Detektor

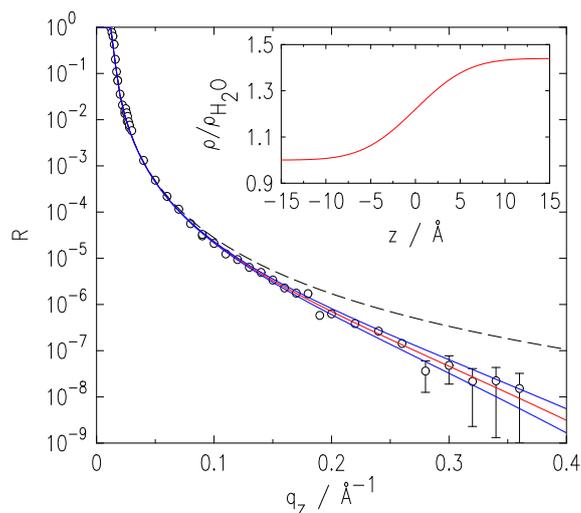


Abb. 43: Reflektivität an der Perfluorohexan-Wasser-Grenzfläche (Kreise), aufgenommen mit einem horizontal ausgerichteten eindimensionalen Detektor. Zum Vergleich ist  $R_F$  (blau gestrichelt) und die Anpassung nach Gl. 38 (rot) gezeigt. Aus der Anpassung ergibt sich eine Grenzflächenrauigkeit von  $\sigma_T = 4.7 \pm 0.4 \text{ \AA}$  ( $\chi^2 = 0.013$ ). Der Fehlerbereich ist in blau wiedergegeben. Das aus der Anpassung erhaltene Elektronendichteprofil ist im Inset dargestellt.

Eine mit dem horizontal ausgerichteten Detektor an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche aufgenommene Reflektivität ist in Abb. 43 gezeigt. Bei dieser Messung wurde die Detektorauflösung durch das fixierte Spaltsystem welches sich direkt vor dem Detektor befindet, zu  $\Delta\beta = 0.87 \text{ mrad}$  festgelegt, da die gewählte Detektorspaltgröße von 0.2 mm zu einer Detektorauflösung von  $\Delta\beta = 0.97 \text{ mrad}$  führte, welche somit größer war (siehe auch Abb. 27, Kapitel 5.1.2). Die mit dieser Detektorausrichtung

erhaltene Reflektivitätskurve ähnelt den in Abb. 42 dargestellten Kurven. Auch mit dieser Methode kann der vordere Bereich der Reflektivität gut aufgenommen und die Reflektivität insgesamt über acht Größenordnungen gemessen werden.

### Grenzflächenrauhigkeit

Die Rauigkeit der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche kann durch Anpassung der Reflektivitätskurven mit einem einfachen Modell bestimmt werden, in dem das Elektronendichteprofil beider Flüssigkeiten jeweils mit einer Fehlerfunktion beschrieben wird. Die Reflektivität wird dann durch

$$R(q_z) = R_F(q_z) \cdot \exp(-q_z^2 \sigma_T^2) \quad (38)$$

wiedergegeben, wobei  $\sigma_T = \sqrt{\sigma_{CW}^2 + \sigma_{int}^2}$  die Grenzflächenrauhigkeit ist (siehe auch Kapitel 4.1.2). Bei der Anpassung der in diesem Kapitel gezeigten Reflektivitätskurven wurde nur der Bereich  $q_z = 0.09 - 0.35 \text{ \AA}^{-1}$  berücksichtigt. Die angepassten Kurven sind in den Abb. 42 und 43 zusammen mit dem Fehlerbereich der Anpassung dargestellt. Gut zu erkennen ist, dass die gemessenen Reflektivitätskurven auch im bei der Anpassung nicht berücksichtigten Bereich ( $q_z < 0.09 \text{ \AA}^{-1}$ ) allgemein gut durch die angepasste Kurve beschrieben werden. Insgesamt resultiert somit über den gesamten Messbereich eine gute Beschreibung der Reflektivitätskurven durch die Anpassung nach diesem Modell, in dem für die Grenzfläche eine einfache Gaußsche Rauigkeit angenommen wird. Für die mit dem horizontal ausgerichteten Detektor aufgenommene Reflektivität wird die Grenzflächenrauhigkeit zu  $\sigma_T = 4.7 \pm 0.4 \text{ \AA}$  erhalten. Der durch die Kapillarwellen erwartete Anteil lässt sich nach Gl. 26 mit  $\gamma = 56.5 \text{ mN m}^{-1}$  [311],  $q_{max} = 2\pi/d_{C_6F_{14}}$ , wobei  $d_{C_6F_{14}} = 6 \text{ \AA}$  die ungefähre Größe des Perfluorohexanmoleküls wiedergibt [221] sowie der Detektorauflösung  $\Delta\beta = 0.87 \text{ mrad}$  zu  $\sigma_{CW, theo} = 3.2 \text{ \AA}$  bestimmen. Damit wird eine intrinsische Rauigkeit von  $\sigma_{int} = 3.4 \pm 0.6 \text{ \AA}$  gefunden. Für die mit dem vertikal ausgerichteten Detektor aufgenommenen Reflektivitätskurven ergeben sich Grenzflächenrauhigkeiten von  $\sigma_T = 4.3 \pm 0.5 \text{ \AA}$  und  $\sigma_T = 4.4 \pm 0.5 \text{ \AA}$ . Daraus lässt sich mit dem theoretischen Beitrag der Kapillarwellen von  $\sigma_{CW, theo} = 3.1 \text{ \AA}$  (für  $\Delta\beta = 1.24 \text{ mrad}$ ) die intrinsische Rauigkeit zu  $\sigma_{int} = 3.0 \pm 0.7 \text{ \AA}$  bzw.  $\sigma_{int} = 3.1 \pm 0.7 \text{ \AA}$  bestimmen. Für eine bessere Übersicht sind die Ergebnisse in Tab. 5 dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Detektorauflösung ist ein direkter Vergleich der ermittelten Grenzflächenrauhigkeit nicht möglich. Für den vergleichbaren intrinsischen Anteil der Rauigkeit ergibt sich jedoch für alle ermittelten Werte eine gute Übereinstimmung. Im gewichteten Mittel wird eine intrinsische Rauigkeit von  $\langle \sigma_{int} \rangle = 3.2 \pm 0.4 \text{ \AA}$  erhalten. In einer anderen Reflektivitätsstudie an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche von Kashimoto *et al.* [221] wurde nach Anpassung desselben Modells an die Reflektivität eine Grenzflächenrauhigkeit von  $\sigma_T = 3.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$  gefunden. Für die gewählte Detektorauflösung von  $\Delta\beta = 0.35 \text{ mrad}$  wurde in der Publikation eine theoretische Grenzflächenrauhigkeit von  $\sigma_{CW, theo} = 3.4 \text{ \AA}$  bestimmt, weshalb die intrinsische Rauigkeit

Detektor- ausrichtung	Auflösung $\Delta\beta$ / mrad	$\sigma_{\text{CW, theo}}$ / $\text{\AA}$	$\sigma_{\text{T}}$ / $\text{\AA}$	$\sigma_{\text{int}}$ / $\text{\AA}$
horizontal	0.87	3.2	$4.7 \pm 0.4$	$3.4 \pm 0.6$
vertikal	1.24	3.1	$4.3 \pm 0.5$	$3.0 \pm 0.7$
vertikal	1.24	3.1	$4.4 \pm 0.5$	$3.1 \pm 0.7$
Literatur [221]	0.35	3.4	$3.4 \pm 0.2$	$0.5 \pm 1.5$

Tab. 5: Ergebnisse der Anpassung der an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche aufgenommenen Reflektivitätskurven sowie der benötigten Angaben zur Detektorauflösung und der theoretisch erwarteten Kapillarwellenrauhigkeit (berechnet nach Gl. 26). Zum Vergleich ist ein Literaturwert angegeben [221].

als klein angegeben wurde. Sie ergibt sich demnach zu  $\sigma_{\text{int}} = 0.5 \pm 1.5 \text{ \AA}$ . Der nicht genannte Fehler wurde hier nach der Fehlerfortpflanzung unter Berücksichtigung des angegebenen Fehlers für  $\sigma_{\text{T}}$  bestimmt. Im Vergleich zum Ergebnis aus der Publikation stimmt die aus den hier vorliegenden Reflektivitätskurven für die Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche erhaltene intrinsische Rauhhigkeit von  $\sigma_{\text{int}} = 3.2 \pm 0.4 \text{ \AA}$  mit der erwarteten intrinsischen Rauhhigkeit, die in der Größe des molekularen Radius des Perfluorohexan erwartet wird, gut überein. Dieser kann hier aus der Molekülgröße von  $d_{\text{C}_6\text{F}_{14}} = 6 \text{ \AA}$  zu  $\approx 3 \text{ \AA}$  abgeschätzt werden [221, 222]. Die Konsistenz der Ergebnisse für die beiden verwendeten Detektorausrichtungen zeigt außerdem, dass beide Möglichkeiten für die Aufnahme von Reflektivitätskurven an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche gut geeignet sind. Bei der vertikalen Ausrichtung ergibt sich allerdings der Vorteil, dass Strahlprofile entlang  $\Delta\beta$  aufgenommen werden können. Dieses ist nicht nur bei der Justage der Grenzfläche vorteilhaft, sondern ermöglicht auch eine qualitative Kontrolle der Reflektivitätsmessungen, insbesondere im Hinblick auf die Verwendung des Beamstops.

### 8.3 Lipidmonoschichten an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche

Für die Präparation von Lipidmonoschichten an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche wurden neben gesättigten Lösungen von POPC und DPPC in Perfluorohexan auch POPC-Lösungen weiterer Konzentrationen ( $0.01 \text{ mg ml}^{-1}$ ,  $0.02 \text{ mg ml}^{-1}$  sowie  $0.04 \text{ mg ml}^{-1}$ ) verwendet. Entsprechend der Gibbschen Adsorptionsisotherme ist der Grenzflächenüberschuss (Gl. 1) der Lipide proportional zu ihrer Konzentration in der Lösung. Durch die Verwendung von Lösungen verschiedener Konzentrationen sollte somit Einfluss auf den Grenzflächenüberschuss der Lipide genommen werden können. Eventuell dadurch bewirkte strukturelle Unterschiede innerhalb der Ketten- oder Kopfgruppenschicht, die durch die Änderung der pro Lipidmolekül verfügbaren Oberfläche hervorgerufen werden, können im Folgenden mittels der Reflektivitätsmessung direkt untersucht werden. Auch unter dem Gesichtspunkt der experimentellen Durchführbarkeit ist eine Konzentrationsreihe von Interesse, da eine Mindestkonzentration an Lipidmolekülen in der Monoschicht erreicht werden muss, um einen ausreichenden Elektronendichtekontrast zwischen der Monoschicht und dem Flüssigkeitsvolumen für deren Nachweis mittels Röntgenreflektivität zu erhalten. Die kritische Mizellenkonzentration von POPC und DPPC in Perfluorohexan ist nicht bekannt. Da der Röntgenstrahl für Einfallswinkel  $\alpha > \alpha_c$  teilweise in die Lipidlösung eindringt, könnte es daher im Falle eines Überschreitens der kritischen Mizellenkonzentration zur Streuung an Mizellen und damit zu einer Erhöhung der Untergrundintensität kommen. In welcher Form Mizellen Einfluss auf die Ausbildung der Monoschicht nehmen können, ist ebenfalls nicht bekannt. Reflektivitätsstudien an der Grenzfläche zwischen Luft und einer Suspension von Vesikeln eines Phospholipids in Wasser zeigten jedoch, dass es zur schichtweisen Aggregation von Lipiddoppelschichten durch Anlagerung von Vesikeln kommen kann [315]. Dieser Prozess erfolgte allerdings über einen Zeitraum von mehreren Stunden, welcher den Zeitrahmen der hier durchgeführten Reflektivitätsmessungen von  $\approx 2.5$  Stunden deutlich übersteigt.

#### 8.3.1 Reflektivitätsmessungen

Aufgrund der in Kapitel 8.2 dargestellten Vorteile dieser Methode war der Detektor bei diesen Reflektivitätsmessungen durchgehend vertikal ausgerichtet und der Detektorspalt wurde als Beamstop verwendet. Da hier ebenfalls eine Probenzelle aus Kel-F (50 mm Durchmesser (siehe auch Kapitel 5.3.2)) verwendet wurde, wurde auch bei diesem System die Ausbildung eines sattelförmigen Meniskus beobachtet. Aus diesem Grund, und da wiederum der Monochromatorspalt als definierender Spalt verwendet wurde, kam es bei diesen Messungen zu den in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Effekten bei kleinen Einfallswinkeln.

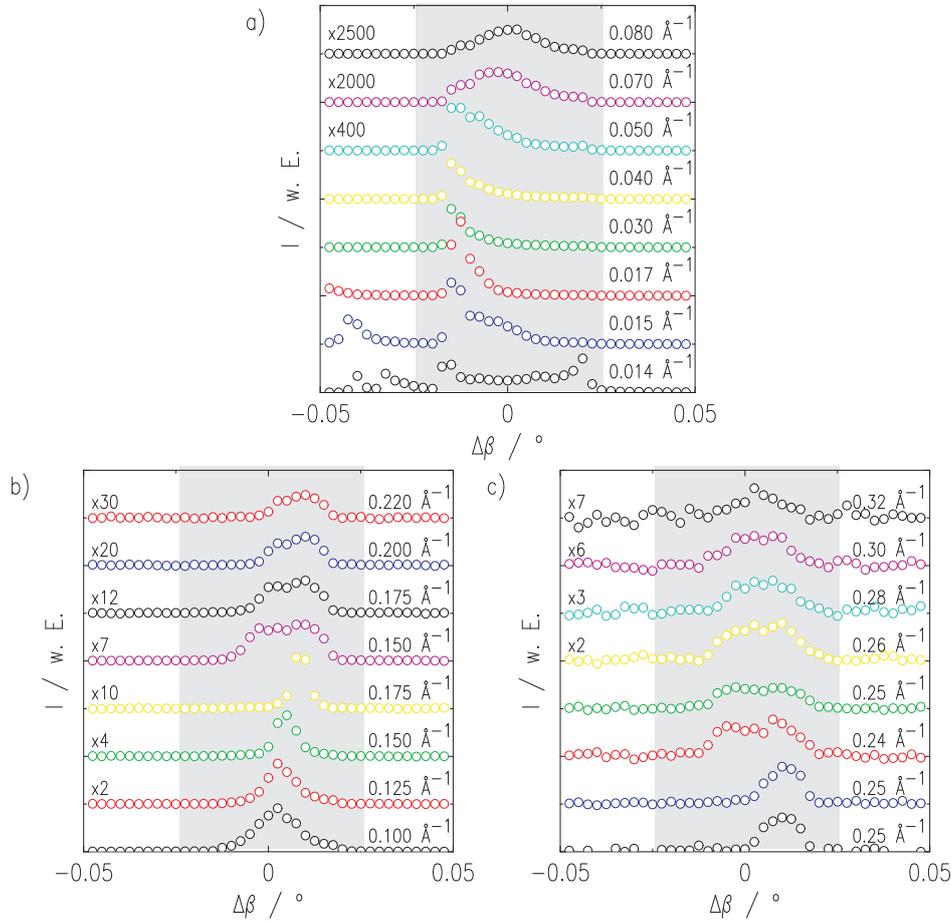


Abb. 44: Strahlprofile einer Reflektivitätsmessung an der Grenzfläche zwischen Wasser und einer gesättigten Lösung von DPPC in Perfluorohexan an verschiedenen  $q_z$ -Positionen.  $\Delta\beta$  bezeichnet hier die Abweichung des Ausfallswinkels von der spekulären Bedingung. Grau unterlegt ist der durch die Detektorauflösung für die Reflektivitätsmessung berücksichtigte Bereich. Alle Strahlprofile sind zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben und wurden gegebenenfalls mit einem Faktor multipliziert (siehe Legende). Die durch die Zählstatistik gegebenen Fehler ( $I^{1/2}$ ) sind hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angegeben. Eine Fehlerabschätzung kann durch die Streuung der Untergrundintensität erhalten werden.

In Abb. 44 sind exemplarisch Strahlprofile dargestellt, die während einer Reflektivitätsmessung an der Grenzfläche zwischen Wasser und der gesättigten Lösung von DPPC in Perfluorohexan aufgenommen wurden. Ähnlich wie bei den in Abb. 41 dargestellten, an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche aufgenommenen Strahlprofilen ist im  $q_z$ -Bereich bis  $0.017 \text{ \AA}^{-1}$  teilweise noch ein geringer Anteil des gebrochenen Strahls zu erkennen, der hier jedoch von der reflektierten Intensität getrennt ist. Dagegen kommt es ab  $q_z \approx 0.015 \text{ \AA}^{-1}$  zu einem asymmetrischen und erst ab  $q_z \approx 0.07 \text{ \AA}^{-1}$  zur Ausbildung eines symmetrischen Strahlprofils (Abb. 44 a)). Wie in Kapitel 5.2.2 erläutert, entsteht

das asymmetrische Strahlprofil bei der Beleuchtung einer konvexen Grenzfläche durch Reflexion der Röntgenstrahlung in einen Winkelbereich von  $\beta \pm \Delta\beta$ . Das Auftreten der symmetrischen Form bei höheren  $q_z$ -Positionen ist dann auf die Beleuchtung einer kleineren Fläche, durch die der Einfluss der Krümmung auf die Reflexion zurückgeht sowie den flacheren Verlauf der Reflektivität zurückzuführen.

Wie in Abb. 41 b) und c) zu erkennen, kommt es während der Reflektivitätsmessung außerdem nach einer Vergrößerung des vertikalen Monochromatorspaltes (nach  $q_z = 0.175 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q_z = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ ) zu einer Aufweitung des Profils in der Wiederholungsmessung. Auch dieser Effekt ist auf die Krümmung zurückzuführen. Nach Vergrößerung des Monochromatorspaltes wird bei gleichen Einfallswinkeln eine größere Fläche beleuchtet, weshalb der Einfluss der Krümmung und damit der Winkelbereich, in den die Strahlung reflektiert wird, wieder zunimmt. Für die Reflektivität ergibt sich aufgrund der durch die Krümmung verursachten Reflexion in den  $q_z$ -abhängigen Winkelbereich von  $\beta \pm \Delta\beta$  ein Fehler  $\Delta R$ , der unter Annahme von  $\Delta\beta$  abgeschätzt werden kann (siehe auch Kapitel 5.2.2). Aus den in Abb. 41 gezeigten Strahlprofilen kann  $\Delta\beta$  zu  $0.007\text{--}0.014^\circ$  bestimmt werden. Bei der Annahme eines mittleren Wertes von  $\Delta\beta = 0.01^\circ$  tritt nur im Bereich um  $q_c = 0.014 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\beta = 0.033^\circ$ ) ein signifikanter Fehler in  $R$  auf, wie in Abb. 29 in Kapitel 5.2.2 zu erkennen ist. Andererseits wird auch die Probenjustage durch die gekrümmte Grenzfläche beeinträchtigt. Insbesondere ist die korrekte Einstellung des Einfallswinkels dadurch auf  $\Delta\beta$  begrenzt. Unter der Annahme, dass  $\Delta\beta = 0.01^\circ$ , ergibt sich ein möglicher Fehler von  $\Delta q_z \approx 0.004 \text{ \AA}^{-1}$ , der ebenfalls zu einem Fehler in  $R$  führt. Daher wurde für die Anpassung der Reflektivität (siehe auch Kapitel 8.3.2 und 8.3.3) nur der Bereich ab  $q_z = 0.04 \text{ \AA}^{-1} > 10\Delta q_z$  berücksichtigt, bei der der dadurch verursachte Fehler von  $R$  vernachlässigbar ist (vergleiche auch Abb. 29, Kapitel 5.2.2).

Abb. 45 und 46 zeigen die an der Grenzfläche zwischen Wasser und einer Lipidlösung in Perfluorohexan aufgenommenen Reflektivitätskurven für verschiedene Konzentrationen von POPC bzw. DPPC einschließlich der Korrektur der Überbeleuchtung (siehe auch Kapitel 5.2.2). Für jede Lipidkonzentration wurde eine Probe verwendet und an dieser jeweils mehrere Reflektivitätskurven aufgenommen. Die Nummerierung der Kurven gibt die Reihenfolge der Aufnahme wieder. Zum Vergleich ist jeweils die Reflektivität der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche mit einer Rauigkeit von  $10 \text{ \AA}$  eingezeichnet. Wie bei den Reflektivitätsmessungen an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche ist es auch hier möglich, die Reflektivität über acht Größenordnungen aufzunehmen. Deutlich zu erkennen ist für POPC-Konzentrationen größer als  $0.02 \text{ mg ml}^{-1}$  eine Zunahme der Reflektivität im Bereich von  $q_z = 0.2 - 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  im Vergleich zu der simulierten Reflektivität der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche mit einer Rauigkeit von  $10 \text{ \AA}$ . Diese Zunahme ist für die jeweils erste Messung einer Lipidkonzentration am größten und deutet somit auf eine zeitliche Änderung der Grenzflächenstruktur hin. Eine systematische Änderung mit der Konzentration ist dagegen ohne Modellierung nicht zu erkennen.

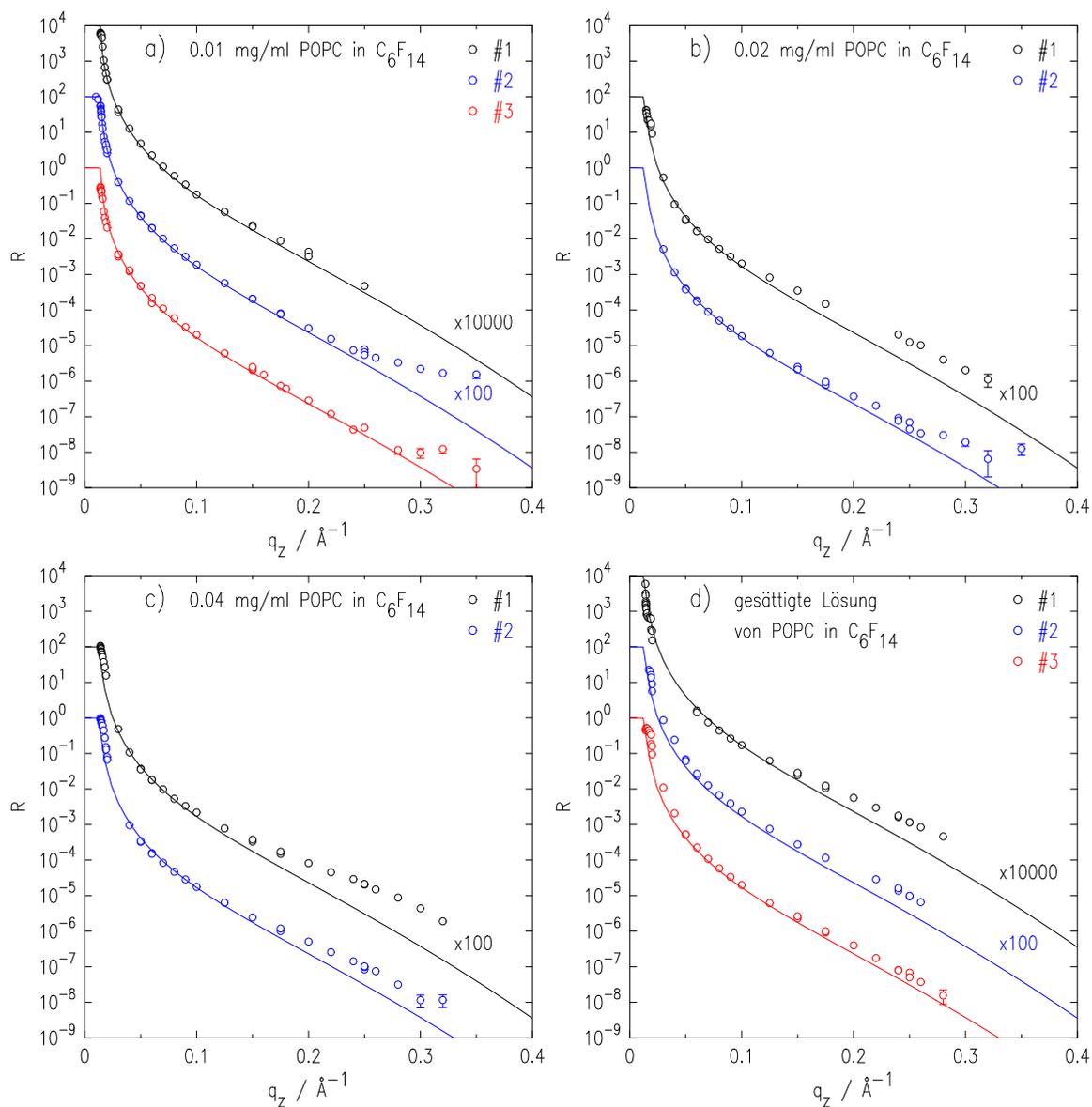


Abb. 45: Reflektivitätskurven der Grenzfläche zwischen Wasser und einer Lösung von POPC in Perfluorohexan (Kreise) mit den Konzentrationen a)  $0.01 \text{ mg ml}^{-1}$ , b)  $0.02 \text{ mg ml}^{-1}$ , c)  $0.04 \text{ mg ml}^{-1}$  und d) gesättigt. Zum Vergleich ist jeweils die Reflektivität der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche mit einer Rauigkeit von  $10 \text{ \AA}$  (durchgezogene Linie) gezeigt.

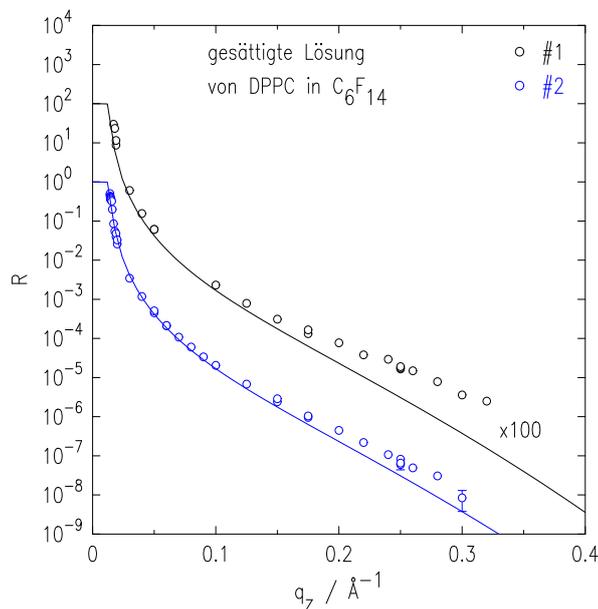


Abb. 46: Reflektivitätskurven der Grenzfläche zwischen Wasser und einer gesättigten Lösung von DPPC in Perfluorohexan (Kreise). Zum Vergleich ist jeweils die Reflektivität der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche mit einer Rauigkeit von  $10 \text{ \AA}$  gezeigt (durchgezogene Linie).

### 8.3.2 Modellierung der Reflektivitäten nach dem Modell einer rauhen Grenzfläche

Da die an der Grenzfläche zwischen Wasser und einer Lipidlösung in Perfluorohexan aufgenommenen Reflektivitätskurven nur geringe Unterschiede zu denen der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche aufweisen, wurde für die Modellierung zunächst das gleiche Modell verwendet, und die Grenzfläche durch ein monotonen Dichteprofil mit der Grenzflächenrauigkeit  $\sigma_T$  beschrieben. Hierbei ist durch die Anlagerung der Lipide eine Zunahme von  $\sigma_T$  zu erwarten, da die dadurch verursachte Abnahme der Grenzflächenspannung (siehe auch Kapitel 2.1) zu einer Zunahme der Kapillarwellenrauigkeit führt. Weiterhin könnte durch die Anlagerung der größeren Lipidmoleküle an der Grenzfläche auch die intrinsische Rauigkeit  $\sigma_{\text{int}}$  zunehmen [316]. Nach diesem Modell ergibt sich die Reflektivität nach Gl. 38 mit  $\sigma_T$  als einzigem variablen Parameter. Für die Modellierung wurden aus den in Kapitel 8.3.1 diskutierten Gründen nur Messwerte im  $q_z$ -Bereich ab  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$  berücksichtigt. Die Anpassungsergebnisse sind in den Abb. 47 und 48 sowie Tab. 6 angegeben. Da der aus der Güte des Fits abgeleitete Fehler für die Grenzflächenrauigkeit  $\sigma_T$  deutlich zu klein erschien, wurde er durch manuelle Variation des Parameters und einen Vergleich der daraus berechneten mit der optimal angepassten Reflektivitätskurve unter Berücksichtigung der Streuung der Reflektivitätswerte abgeschätzt.

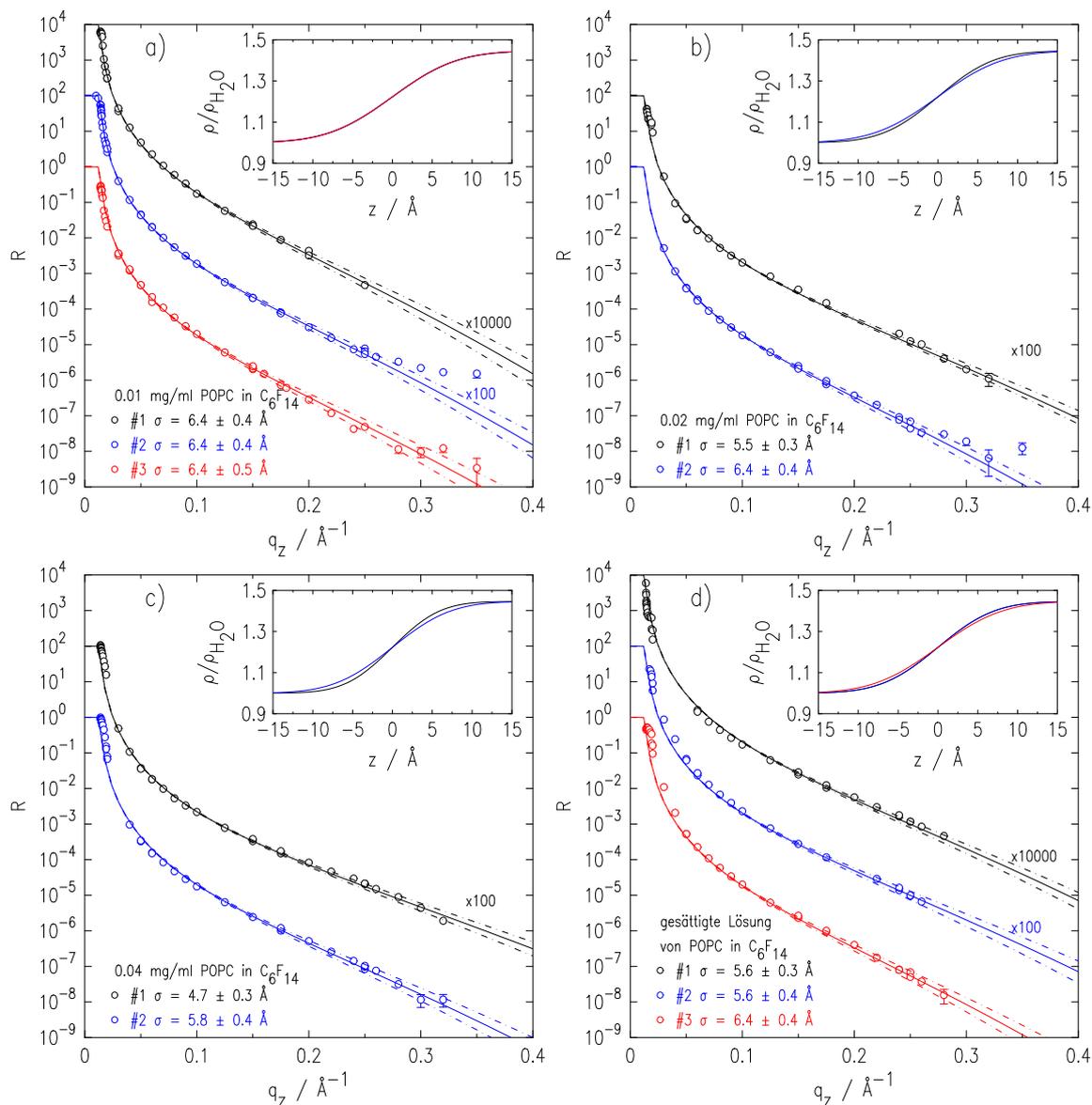


Abb. 47: Modellierung der Reflektivitätskurven der Grenzfläche zwischen Wasser und POPC-Lösungen in Perfluorohexan nach dem Modell einer rauhen Grenzfläche: a)  $0.01 \text{ mg ml}^{-1}$ , b)  $0.02 \text{ mg ml}^{-1}$ , c)  $0.04 \text{ mg ml}^{-1}$  und d) gesättigte Lösung (Kreise). Die Anpassung ist durch die durchgezogenen Linien, der Fehlerbereich der Anpassung durch die gestrichelten Linien wiedergegeben. Im Inset sind die aus der Modellierung erhaltenen Elektronendichteprofile gezeigt. Die daraus ermittelten Ergebnisse für die Grenzflächenrauigkeit  $\sigma_T$  sind in der Legende angegeben.

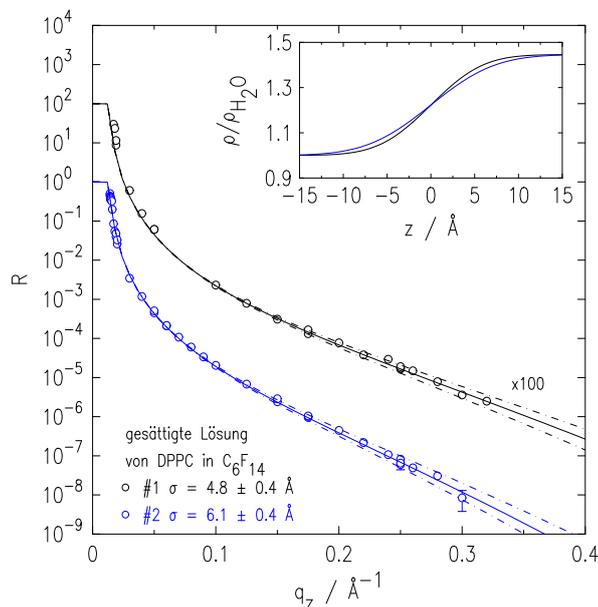


Abb. 48: Modellierung der Reflektivitätskurven der Grenzfläche zwischen Wasser und einer gesättigten Lösung von DPPC in Perfluorohexan (Kreise) anhand des Modells einer rauhen Grenzfläche. Die Anpassung ist durch die durchgezogenen Linien, der Fehlerbereich der Anpassung durch die gestrichelten Linien wiedergegeben. Im Inset sind die aus der Modellierung erhaltenen Elektronendichteprofile gezeigt. Die daraus ermittelten Ergebnisse für die Grenzflächenrauigkeit  $\sigma_T$  sind in der Legende angegeben.

Mit diesem Modell können alle Reflektivitätskurven gut angepasst werden. Eine Ausnahme hiervon bildet nur die zweite Reflektivitätskurve für die Konzentration von  $0.01 \text{ mg ml}^{-1}$  (Abb. 47 a)), die zu hohen  $q_z$ -Werten einen Anstieg zeigt, der durch das verwendete Modell nicht berücksichtigt wird.

Verglichen mit der für die reine Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche ermittelten Grenzflächenrauigkeit von  $\sigma_T = 4.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$  (für vertikale Detektorausrichtung) ergeben sich hier für fast alle Reflektivitäten deutlich höhere Grenzflächenrauigkeiten. Ausnahmen sind die Ergebnisse für die ersten Reflektivitätskurven für  $0.04 \text{ mg ml}^{-1}$  POPC und die gesättigte DPPC-Lösung, bei denen die Zunahme der Intensität im Bereich  $q_z = 0.2 - 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  im Vergleich zur Reflektivität der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche mit der Rauigkeit von  $10 \text{ \AA}$  am stärksten ausgeprägt ist (siehe auch Kapitel 8.3). Hier weicht die Grenzflächenrauigkeit  $\sigma_T$  im Rahmen der ermittelten Fehler und unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Detektoraufösungen in beiden Experimenten, die in diesem Fall zu einer Zunahme von  $\approx 0.1 \text{ \AA}$  der Kapillarwellenrauigkeit führt, nicht von der Grenzflächenrauigkeit der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche ab (siehe auch Kapitel 8.2). Allgemein ergibt sich bei Vernachlässigung dieser beiden Messwerte ein gewichteter Mittelwert von  $\langle \sigma_T \rangle = 5.9 \pm 0.4 \text{ \AA}$  und damit eine Zunahme der Grenzflächenrauigkeit um  $\approx 30 \%$  verglichen mit der reinen Wasser-Perfluorohexan-

Lipid	$c /$ mg/ml	#	$\sigma_T / \text{\AA}$	$\chi^2$	
POPC	0.01	1	$6.4 \pm 0.4$	0.0019	
		2	$6.4 \pm 0.4$	0.0019	
		3	$6.4 \pm 0.5$	0.0171	
	0.02	1	$5.5 \pm 0.3$	0.0187	
		2	$6.4 \pm 0.4$	0.0281	
	0.04	1	$4.7 \pm 0.3$	0.0058	
		2	$5.8 \pm 0.4$	0.0067	
	gesättigt		1	$5.6 \pm 0.3$	0.0106
			2	$5.6 \pm 0.4$	0.0137
3			$6.4 \pm 0.4$	0.0049	
DPPC	gesättigt	1	$4.8 \pm 0.4$	0.0073	
		2	$6.1 \pm 0.4$	0.0049	

Tab. 6: Ergebnisse der Anpassung nach dem Modell einer rauhen Grenzfläche an die Reflektivitätskurven der Grenzflächen zwischen Wasser und verschiedenen Lösungen von Lipiden in Perfluorohexan. Die angegebenen Fehler für die Rauigkeiten wurden abgeschätzt.

Grenzfläche. Demnach ist von der Bildung einer Lipidmonoschicht an der Grenzfläche auszugehen, da diese Zunahme von  $\sigma_T$  dem erwarteten Verhalten der Beiträge durch Kapillarwellen- und intrinsische Rauigkeit entspricht und Einflüsse durch eine veränderte Detektorauflösung und die Temperatur ausgeschlossen werden können.

In Abb. 49 sind die Ergebnisse für die Grenzflächenrauigkeit graphisch dargestellt. Für die Grenzflächenrauigkeit der gesättigten DPPC-Lösung wird bei Vernachlässigung des Wertes, der sich nicht von der Rauigkeit der reinen Grenzfläche unterscheidet, ein ähnliches Ergebnis erhalten wie für die gesättigte POPC-Lösung. Dieses deutet für beide Lipide auf die Ausbildung einer Monoschicht ähnlicher Bedeckung hin. Die Ergebnisse zeigen in Abhängigkeit der Lipidkonzentration des Weiteren für POPC möglicherweise die Tendenz einer geringen Abnahme der Grenzflächenrauigkeit mit zunehmender Konzentration. Diese würde darauf hindeuten, dass die Anzahl der im Lösungsvolumen verfügbaren Lipide die Packungsdichte der Lipide in der Monoschicht beeinflusst. Da diese Abnahme nicht mit der erwarteten Zunahme der Kapillarwellenrauigkeit mit zunehmender Lipidkonzentration in der Lösung übereinstimmt, ist sie voraussichtlich auf eine Abnahme der intrinsischen Rauigkeit mit steigender Lipidkonzentration zurückzuführen. Diese könnte möglicherweise auf eine zunehmende Ordnung der Lipide innerhalb der Monoschicht mit zunehmender Lipidkonzentration bzw. Packungsdichte hindeuten.

Bei genauerer Betrachtung der nach diesem Modell angepassten Kurven fallen jedoch systematische Abweichungen zu den gemessenen Kurven auf. Insbesondere im Bereich zwischen  $q_z = 0.05 - 0.1 \text{\AA}^{-1}$  wird für die für POPC jeweils zuerst aufgenommenen Kur-

ven für die Konzentrationen  $0.02 \text{ mg ml}^{-1}$ ,  $0.04 \text{ mg ml}^{-1}$  und gesättigt die angepasste Reflektivität überschätzt. In diesem Fall werden zudem die Messwerte im Bereich von  $q_z = 0.15 - 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  durch die angepasste Reflektivität unterschätzt. Dieses Verhalten deutet daher auf eine leichte Oszillation auf diesen Reflektivitätskurven hin, deren Auftreten charakteristisch für die Ausbildung einer Schicht an der Grenzfläche ist, und somit die Annahme der Anlagerung von Lipiden an der Grenzfläche unterstützt.

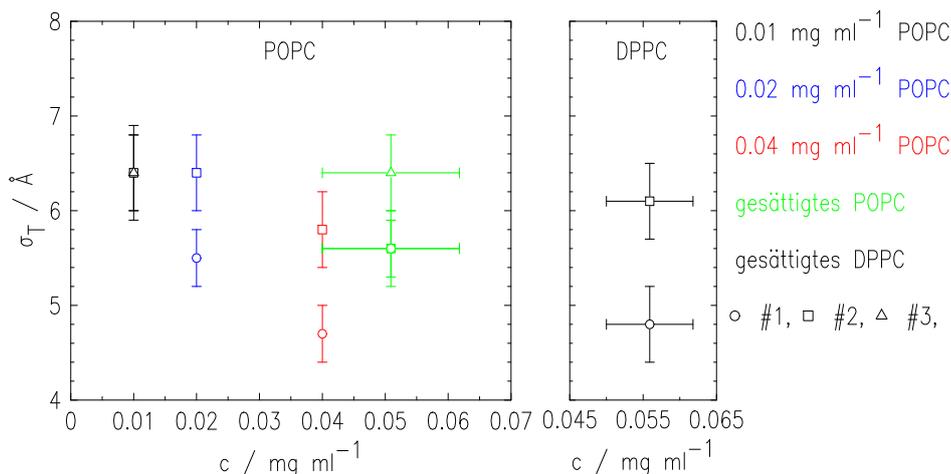


Abb. 49: Anpassungsergebnisse für die Grenzflächenrauhigkeit  $\sigma_T$  für Lipidlösungen unterschiedlicher Konzentrationen.

### 8.3.3 Modellierung der Reflektivitäten nach dem Modell einer Monoschicht

Die Modellierung der Reflektivitätskurven anhand des Modells einer rauhen Grenzfläche (siehe auch Kapitel 8.3.2) ergab eine Zunahme der Grenzflächenrauhigkeit  $\sigma_T$  für die Grenzflächen zwischen Wasser und Lipidlösungen in Perfluorohexan im Vergleich zu derjenigen zwischen Wasser und Perfluorohexan. Weiterhin deutete eine systematische Über- bzw. Unterschätzung der jeweils zuerst aufgenommenen Reflektivitäten einiger Lipidkonzentrationen durch diese Anpassung in bestimmten  $q_z$ -Bereichen auf eine leichte Oszillation auf der Reflektivität hin. Im Vergleich mit den durchgeführten Simulationen (siehe auch Kapitel 8.1) zeigen die aufgenommenen Reflektivitätskurven zudem Ähnlichkeiten mit den simulierten Kurven, in denen die Lipidmonoschicht ohne Auflösung ihrer submolekularen Struktur im Elektronendichteprofil durch eine Schicht geringen Kontrastes zum Perfluorohexan dargestellt wird (siehe auch Kapitel 8.1). Daher wurde hier für diejenigen Reflektivitätskurven, welche eine vergleichsweise ausgeprägte Oszillation aufweisen, eine Modellierung nach diesem Modell durchgeführt. Anhand dieser könnten im Vergleich zu der in Kapitel 8.3.2 dargestellten Auswertung zusätzliche Informationen über die Monoschichtstruktur gewonnen werden.

Die Anzahl der freien Fitparameter beträgt in diesem Modell vier ( $d$ ,  $\rho_{\text{Lipid}}$ ,  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$ ).

Ein Elektronendichteprofil nach diesem Modell ist in Abb. 39 zur Erläuterung exemplarisch dargestellt. Für die Anpassung wurde wie bereits bei der vorangegangenen Modellierung nur die Reflektivität im Bereich ab  $q_z = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$  berücksichtigt (siehe auch Kapitel 8.3.2). Da die Oszillation auf der Reflektivität nur schwach ausgeprägt und zudem unvollständig ist, stellen die vier Parameter dieses Modells bereits relativ viele Freiheitsgrade dar. Daher wurden die Anfangsparameter in Anlehnung an die in Abb. 40 gezeigte Simulation so gewählt, dass sich bereits eine ähnliche Form der Reflektivitätskurve ergab. So wurde  $d = 30 \text{ \AA}$  entsprechend der erwarteten Dicke der Lipidmonoschicht (siehe auch Kapitel 8.1),  $\rho_{\text{Lipid}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.39$  und  $\sigma_1 = \sigma_2 = 4.5 - 5.5 \text{ \AA}$  gewählt. Für ein möglichst konsistentes Ergebnis wurde eine vorgegebene Variationsreihenfolge der Parameter für alle Reflektivitätskurven eingehalten. Dabei wurde zunächst die Elektronendichte angepasst, im Anschluss daran die Rauigkeiten  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$ . Als letztes wurde die Schichtdicke  $d$  variiert. Durch Iteration dieser Prozedur wurde die Anpassung optimiert. Auch der zulässige Parameterbereich wurde begrenzt. Für die Schichtdicke wurde ein Bereich von  $\Delta d = \pm 5 \text{ \AA}$ , für die Elektronendichte  $\rho_{\text{Lipid}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 1.44$  entsprechend der Volumenelektronendichten der Flüssigkeiten und für die beiden Rauigkeiten  $\Delta\sigma_i = \pm 2 \text{ \AA}$  zugelassen. Die Anpassung nach diesem Modell ist in Abb. 50 a) im Vergleich zur Anpassung nach dem Modell einer rauen Grenzfläche gezeigt. Die zugehörigen Elektronendichteprofile sind in Abb. 50 b) dargestellt.

Wie in Abb. 50 a) zu erkennen kann nach diesem Modell die leichte Oszillation auf der Reflektivität gut wiedergegeben werden. Dieses lässt sich insbesondere in den Bereichen  $q_z = 0.05 - 0.10 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q_z = 0.15 - 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  erkennen, in denen das Minimum und das Maximum der Oszillation liegen. Diese im Vergleich zum Modell einer rauen Grenzfläche verbesserte Anpassung unterstützt das Ergebnis der Anlagerung der Lipide an der Grenzfläche, wie es aus der vorangegangenen Auswertung erhalten wurde. Im Rahmen der geringen Oszillationsstärke konnten hier keine Effekte der Lipidkonzentration auf die beschreibenden Parameter ermittelt werden (die Einzelergebnisse sind im Anhang (Kapitel 10.1) wiedergegeben). Im Mittel ergaben sich eine Schichtdicke von  $\langle d_{\text{Lipid}} \rangle = 29.9 \pm 1.1 \text{ \AA}$ , Rauigkeiten von  $\langle \sigma_1 \rangle = 4.3 \pm 1.7 \text{ \AA}$  und  $\langle \sigma_2 \rangle = 5.3 \pm 0.8 \text{ \AA}$  und eine Elektronendichte  $\langle \rho_{\text{Lipid}} \rangle = 1.42 \pm 0.01$ . Letztere ist damit nur geringfügig kleiner als die Elektronendichte des Perfluorohexans und deutet in Übereinstimmung mit der schwachen Oszillation eine geringe Packungsdichte der Lipide an. Dieses ist auch deutlich in den aus der Anpassung erhaltenen Elektronendichteprofilen in Abb. 50 b) zu erkennen, in denen der Beitrag der Lipidmonoschicht erst durch Trennung der einzelnen Anteile des Profils sichtbar wird. Insgesamt ergibt sich dadurch eine leichte Abweichung des Elektronendichteprofiles zu demjenigen einer Grenzfläche mit einer Gaußschen Rauigkeit, durch welche die Modellierung der Oszillation ermöglicht wird. Für eine quantitative Analyse der Struktur der Monoschicht nach diesem Modell ist jedoch eine deutlich ausgeprägtere Oszillation sowie das Auftreten eines weiteren Minimums auf der Reflektivität erforderlich.

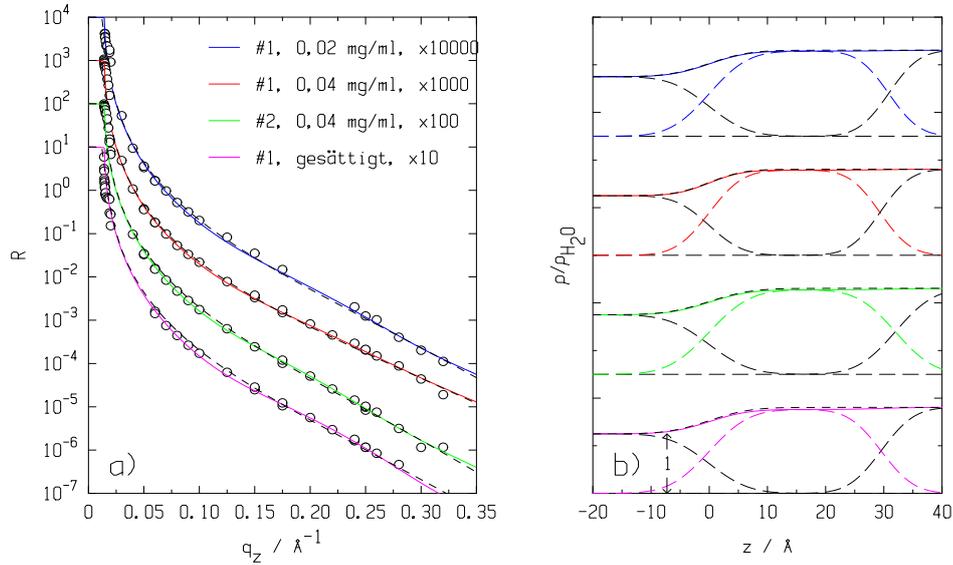


Abb. 50: Modellierung der an der Grenzfläche zwischen Wasser und einer Lipidlösung in Perfluorohexan aufgenommenen Reflektivitätskurven nach einem Modell, in dem eine Monoschicht an der Grenzfläche berücksichtigt wird. a) Reflektivitäten der POPC-Lösungen (Kreise). Die angepassten Kurven sind durch durchgezogene Linien dargestellt. Die Konzentrationsangaben sind in der Legende angegeben. Daraus erhaltene Elektronendichteprofile (farbige durchgezogene Linien) sind in b) gezeigt. Die Beiträge von Wasser und Perfluorohexan (schwarz) sowie des Lipids (farbig) sind durch die gestrichelten Linien wiedergegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Reflektivitäten durch Multiplikation des in der Abbildung angegebenen Faktors verschoben. Zum Vergleich sind in a) außerdem die nach dem Modell einer rauhen Grenzflächen angepassten Reflektivitätskurven (gestrichelt) gezeigt.

Alternativ ist bei einer geringen Packungsdichte der Lipide, wie sie aufgrund der geringen Oszillationsstärke in der Reflektivität zu erwarten war, auch eine Beschreibung des Elektronendichteprofiles nur durch den Beitrag des Lipidkopfes denkbar. Dabei wird angenommen, dass die flexiblen Ketten aufgrund der großen, bei der geringen Packungsdichte zur Verfügung stehenden Fläche sogar flach auf der Grenzfläche aufliegen können und ihr Beitrag zum Elektronendichteprofil daher vernachlässigbar ist [317]. Insgesamt ist dann nur eine Schichtdicke von  $d \approx d_{\text{Kopf}} = 10 \text{\AA}$  zu erwarten. Eine Anpassung nach diesem Modell, mit einer Beschränkung der Schichtdicke im Bereich  $d = 5 - 15 \text{\AA}$ , die auch eine Verkipfung der Kopfgruppe erlaubt, konnte jedoch insbesondere im Bereich  $q_z = 0.05 - 0.1 \text{\AA}^{-1}$  die Oszillation nicht in der nach dem oben diskutierten Modell erhaltenen Qualität wiedergeben, da die geringere Schichtdicke in einer veränderten Oszillationsperiode resultiert, die das Minimum in der Reflektivität zu höheren  $q_z$ -Werten verschiebt. Dieses Modell ermöglicht daher keine adäquate Beschreibung der gemessenen Reflektivitätskurven und deutet somit an, dass auch bei der hier ge-

fundenen geringen Packungsdichte keine solche flache Orientierung der Ketten vorliegt.

## 8.4 Messung der Grenzflächenspannung

Komplementäre Informationen über die Ausbildung einer Lipidmonoschicht an der Grenzfläche zwischen Wasser und Perfluorohexan können durch Messung der Grenzflächenspannung  $\gamma$  erhalten werden. Hierdurch wird zum einen eine bessere Abschätzung der theoretisch erwarteten Kapillarwellenrauhigkeit und somit die Bestimmung der intrinsischen Rauigkeit ermöglicht. Andererseits können Informationen über den Grenzflächenüberschuss und damit über die Packungsdichte der Lipide in der Monoschicht erhalten werden, die zur Modellierung der Reflektivitätsmessungen beitragen können.

Daher wurden an dieser Grenzfläche Spannungsmessungen mittels der Wilhelmy-Methode durchgeführt (siehe auch Kapitel 4.3). Diese Methode wurde deshalb verwendet, da sie im Gegensatz zu z. B. Tropfenmethoden [247] prinzipiell in die Probenzelle für die Reflektivitätsmessungen implementiert werden könnte, so dass eine simultane Messung der Grenzflächenspannung während der Aufnahme der Reflektivitätskurven möglich wäre.

Die Grenzflächenspannungsmessungen wurden von Klaas Loger an der Grenzfläche zwischen Wasser und Lipidlösungen verschiedener Konzentration in Perfluorohexan durchgeführt [262, 263]. Hierzu wurde ein einfacher Aufbau, bestehend aus der Wilhelmy-Waage und dem Probenbehälter verwendet. Die Kalibrierung des Geräts erfolgte an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche (siehe auch Kapitel 4.3). Der Fehler der Kalibrierung wurde für die vorliegenden Messungen zu  $\Delta\gamma = 0.85 \text{ mN m}^{-1}$  abgeschätzt [263]. Die Auswertung der Grenzflächenspannungsmessungen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit.

Alle Messungen wurden an speziell für dieses Experiment präparierten Grenzflächen als Differenzmessung durchgeführt. Die Grenzflächenspannung wurde dann als Mittelwert dieser Messungen ermittelt. Der Fehler wurde aus der Standardabweichung der Einzelmessungen bestimmt [262]. Die so für verschiedene Lipidkonzentrationen ermittelten Grenzflächenspannungen sind in Abb. 51 a) für POPC und Abb. 51 b) für DPPC sowie in Tab. 7 dargestellt. In den Abbildungen ist die erwartete Abnahme der Grenzflächenspannung mit Zunahme der Lipidkonzentration deutlich zu erkennen.

Der bei der Anlagerung der Lipide an der Grenzfläche entstehende Grenzflächenüberschuss  $\Gamma_{\text{Lipid}}$  ist nach der Gibbschen Isotherme (Gl. 1) proportional zur Änderung der Grenzflächenspannung mit der Konzentration der Lipide ( $\partial\gamma/\partial c$ ). Zur Bestimmung des Grenzflächenüberschusses wurde daher für jedes Lipid eine lineare Anpassung der Daten durchgeführt (siehe Abb. 51). Daraus ergab sich  $(\partial\gamma/\partial c)_{\text{POPC}} = -0.41 \pm 0.07 \text{ N l g}^{-1} \text{ m}^{-1}$  und  $(\partial\gamma/\partial c)_{\text{DPPC}} = -0.34 \pm 0.03 \text{ N l g}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Für die Bestimmung des Grenzflächenüberschusses wurde die Temperatur zu  $T = 296 \pm 2 \text{ K}$  angenommen. Darüber hinaus lässt sich über den Zusammenhang  $A = (\Gamma_{\text{Lipid}} \cdot N_{\text{A}})^{-1}$  mit der Avogadro-

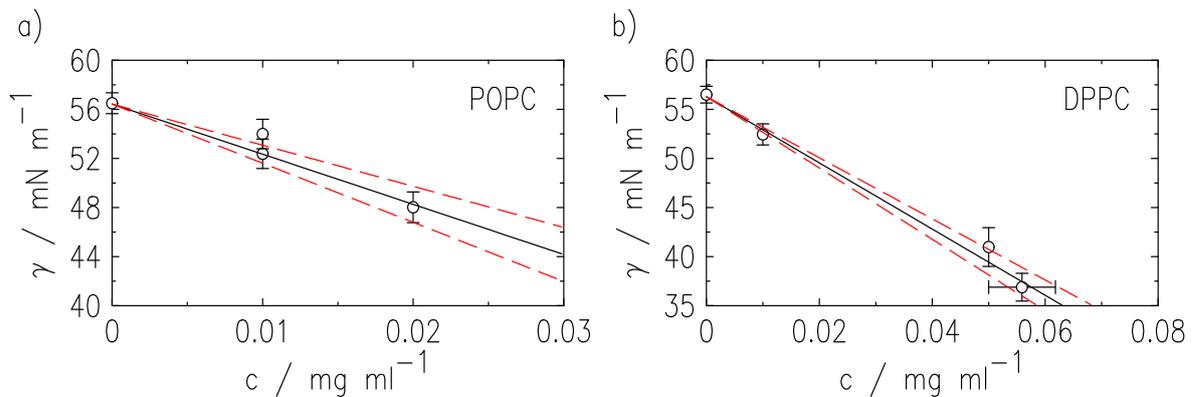


Abb. 51: Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Lösungen von Lipiden in Perfluorohexan in Abhängigkeit der Lipidkonzentration [262, 263]: a) POPC (Kreise), b) DPPC (Kreise). Außerdem ist jeweils das Ergebnis einer linearen Anpassung (Linie) mit einem Fehlerschlauch (rot gestrichelt) gezeigt. Die Grenzflächenspannung bei  $c = 0 \text{ mg ml}^{-1}$  entspricht dem Kalibrierungsergebnis.

Konstante  $N_A$  auch die Fläche  $A$  pro Lipidmolekül an der Grenzfläche bestimmen. Die aus den Grenzflächenspannungsmessungen abgeleiteten Ergebnisse für den Grenzflächenüberschuss  $\Gamma_{\text{Lipid}}$  und die Fläche  $A$  sind in Tab. 7 angegeben.

Für eine Einschätzung der erhaltenen Flächen wird hier, da keine weiteren Studien über die einem Lipidmolekül an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche zur Verfügung stehende Fläche vorliegen, ein Vergleich mit einer Monoschicht an der Wasser-Luft-Grenzfläche durchgeführt. An dieser Grenzfläche kann die Fläche des Lipidmoleküls durch Experimente mit einem Langmuir-Trog in Abhängigkeit des Oberflächendrucks  $\Pi$  durch Kompression des Films bestimmt werden (siehe auch Kapitel 3.2). Für POPC wurde bei diesen Experimenten bei einer geringen Kompression ( $\Pi \approx 8 \text{ mN m}^{-1}$ ) eine Fläche von  $A \approx 100 \text{ \AA}^2$  ermittelt [312]. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit der für die geringste untersuchte POPC-Konzentration erhaltenen Fläche pro Lipidmolekül. Beim Versagensdruck von  $\Pi \approx 40 \text{ mN m}^{-1}$ , bei dem die Monoschicht kollabiert, ergab sich dagegen in den Experimenten im Langmuir-Trog eine Fläche von  $54 - 66 \text{ \AA}^2$  pro POPC-Molekül [312, 318]. Dieses stimmt innerhalb der angegebenen Fehler mit dem Ergebnis für die höchste gemessene POPC-Konzentration überein und deutet darauf hin, dass für diese Konzentration eine sehr hohe Packungsdichte der Lipidmoleküle an der Grenzfläche erreicht wird. Dieses Ergebnis wird durch Messungen der Grenzflächenspannung für POPC-Lösungen mit Konzentrationen von  $> 0.03 \text{ mg ml}^{-1}$  unterstützt [263], bei der das Wilhelmy-Plättchen nicht mehr an die Grenzfläche gebracht werden konnte; ein Effekt, der durch eine zunehmende Abstoßung des hydrophoben Teflonplättchens durch die hydrophilen Kopfgruppen der Lipide bei steigender Bedeckung verursacht werden könnte.

Langmuir-Trog-Experimente mit DPPC an der Wasser-Luft-Grenzfläche zeigten wie-

Lipid	$c /$ $\text{mg ml}^{-1}$	$\gamma /$ $\text{mN m}^{-1}$	$\Gamma_{\text{Lipid}} /$ $10^{-6} \text{mol m}^{-2}$	$A /$ $\text{\AA}^2$	$\Gamma_{\text{Lipid}}^* /$ $10^{-6} \text{mol m}^{-2}$	$A^* /$ $\text{\AA}^2$
POPC	0.01	$54.0 \pm 1.2$	$1.7 \pm 0.3$	$100.0 \pm 18.6$	$2.3 \pm 0.3$	$61.9 \pm 8.9$
POPC	0.01	$52.4 \pm 1.3$	$1.7 \pm 0.3$	$100.0 \pm 18.6$	$2.3 \pm 0.3$	$61.9 \pm 8.9$
POPC	0.02	$48.0 \pm 1.3$	$3.3 \pm 0.6$	$50.0 \pm 9.3$	$4.6 \pm 0.6$	$30.9 \pm 4.4$
DPPC	0.01	$52.5 \pm 1.1$	$1.4 \pm 0.1$	$121.2 \pm 10.1$	$1.5 \pm 0.1$	$105.8 \pm 15.3$
DPPC	0.05	$41.0 \pm 2.0$	$6.8 \pm 0.6$	$24.2 \pm 2.0$	$7.7 \pm 0.6$	$21.2 \pm 3.1$
DPPC	ges.	$36.9 \pm 1.4$	$7.7 \pm 1.4$	$21.7 \pm 4.1$	$8.6 \pm 1.6$	$18.9 \pm 4.7$

Tab. 7: Resultate der Grenzflächenspannungsmessungen für Lipidlösungen verschiedener Konzentration in Perfluorohexan [262, 263]. Die angegebenen Fehler der Grenzflächenspannung  $\gamma$  entsprechen der Standardabweichung der Ergebnisse der zugehörigen Messreihe zuzüglich des Kalibrierungsfehlers. Weiterhin sind der Grenzflächenüberschuss  $\Gamma_{\text{Lipid}}$  und die mittlere Fläche  $A$  pro Lipidmolekül in der Grenzfläche angegeben. Die Fehler für  $\Gamma_{\text{Lipid}}$  und  $A$  ergeben sich aus der Fehlerfortpflanzung. Mit  $\Gamma_{\text{Lipid}}^*$  und  $A^*$  sind die nach Berücksichtigung der Überschätzung der Grenzflächenspannung um  $\Delta\gamma = 4.7 \text{ mN m}^{-1}$  bestimmten Werte bezeichnet (siehe Text).

derum, dass der Versagensdruck  $\Pi = 63 \text{ mN m}^{-1}$  bei einer Fläche von  $\approx 23 \text{ \AA}^2$  erreicht wird [319]. Diese Fläche ist in guter Übereinstimmung mit den für die beiden DPPC-Lösungen höchster Konzentration bestimmten Flächen pro Molekül und deutet für Konzentrationen  $> 0.05 \text{ mg ml}^{-1}$  DPPC auf eine sehr hohe Packungsdichte der Lipide an der Grenzfläche hin. Dieser Vergleich der an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche erhaltenen Ergebnisse mit denen der Wasser-Luft-Grenzfläche weist somit darauf hin, dass mit der hier für das POPC verwendeten Konzentrationsreihe eine hohe Bedeckung der Grenzfläche durch das POPC möglich sein sollte und auch für das DPPC die in den Reflektivitätsmessungen verwendete gesättigte Lösung zu einer hohen Bedeckung der Grenzfläche führen sollte.

Im Anschluss an diese Messungen durchgeführte Experimente zeigten allerdings, dass sich bei Grenzflächenspannungsmessungen an der reinen Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche eine zeitliche Drift der Grenzflächenspannung zu höheren Werten ergab. Dieses Phänomen ist in Abb. 52 a) exemplarisch dargestellt, in der zu erkennen ist, dass nach der ersten Differenzmessung ein Sprung von etwa  $\Delta\gamma = 2 \text{ mN m}^{-1}$  und im Anschluss ein zeitlicher Anstieg der Grenzflächenspannung von  $\partial\gamma/\partial t \approx 0.045 \text{ mN m}^{-1} \text{ min}^{-1}$  statt findet. Ein ähnlicher Effekt wurde in der Literatur für die Wasser-Perfluoroheptan-Grenzfläche beschrieben [320] und durch eine Verzögerung in der Benetzung des Teflonplättchens erklärt. Diese führt zu einer verspäteten Ausbildung des für die Wilhelmy-Messungen benötigten Kontaktwinkels von  $0^\circ$  (vollständige Benetzung). Wurde also die Kalibrierung bei einer noch nicht vollständigen Benetzung durchgeführt, so ergibt sich hierdurch ein systematischer Fehler. Da jedoch für die oben dargestellten Messungen keine Aufzeichnungen über die zeitliche Dauer von Kalibrierung und Messungen oder

den Zeitraum, in der die vollständige Benetzung des Plättchens erreicht wurde, vorliegen, und außerdem die zeitliche Drift in den verschiedenen Messungen nicht bekannt ist, ist eine Abschätzung des hierdurch bewirkten Fehlers nur schwer möglich.

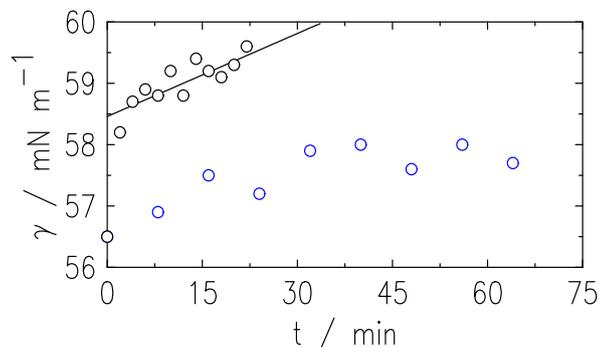


Abb. 52: Exemplarische Messreihen zur Stabilität der Kalibrierung der Wilhelmy-Waage für die Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche. In schwarz sind die Ergebnisse für den einfachen Aufbau dargestellt, in blau die Ergebnisse mit dem verbesserten Aufbau. Die durchgezogene Linie zeigt eine lineare Anpassung, welche eine Drift von  $\partial\gamma/\partial t \approx 0.045 \text{ mN m}^{-1} \text{ min}^{-1}$  andeutet. Für den verbesserten Aufbau und mit einer veränderten Kalibrierungsprozedur (siehe Text) ergab sich eine deutliche Verringerung der Drift. Des Weiteren scheint es möglicherweise zu einer Equilibrierung zu kommen.

Zur qualitativen Verbesserung der Grenzflächenspannungsmessungen wurde daher eine Veränderung der Messvorschrift und des Messaufbaus durchgeführt (siehe auch Kapitel 10.5). Mit diesem Aufbau und der veränderten Prozedur, bei der das Wilhelmy-Plättchen vor der Kalibrierung für eine Stunde im Perfluorohexan eingetaucht wurde, um die Benetzung des Plättchens zu forcieren, sowie einem zeitlichen Abstand von vier Minuten zwischen den einzelnen Kalibrierungs- und Messschritten, welche eine Equilibrierung des Wilhelmy-Plättchens in seiner jeweiligen Umgebung unterstützt, konnte die Drift gesenkt werden (siehe Abb. 52). Des Weiteren scheint es möglicherweise zu einer Equilibrierung zu kommen. Dieses Verhalten stimmt mit der Vermutung, die Drift könnte auf eine verzögerte Benetzung des Plättchens zurückzuführen sein überein. Unter Annahme der mit dem einfachen Aufbau bestimmten linearen Drift (siehe Abb. 52), der Berücksichtigung des direkten Anstiegs um  $\Delta\gamma = 2 \text{ mN m}^{-1}$  im ersten Messschritt und der Dauer einer typischen Messreihe von etwa einer Stunde, resultiert für die gemessenen Grenzflächenspannungswerte eine Überschätzung von  $\Delta\gamma \approx 4.7 \text{ mN m}^{-1}$ . Dadurch ergibt sich eine entsprechenden Änderung für  $\partial\gamma/\partial c$ , und somit geringere Werte für den Grenzflächenüberschuss und die Fläche pro Lipid. Die unter Berücksichtigung von  $\Delta\gamma$  erhaltenen Werte sind in Tab. 7 als  $\Gamma_{\text{Lipid}}^*$  und  $A^*$  angegeben. Somit ergäbe sich für POPC eine Verringerung um ca. 40% und für DPPC um ca. 13% für die Fläche pro Molekül. Während für DPPC damit für die hohen Konzentration noch eine gute Übereinstimmung von  $A^*$  mit der für die Gas-Wasser-Grenzfläche am Ver-

sagensdruck gefundenen Fläche pro Molekül erhalten wird, ist die für POPC bei einer Konzentration von  $0.02 \text{ mg ml}^{-1}$  gefundene Fläche  $A^*$  deutlich geringer als die in den Langmuir-Trog-Experimenten bestimmte minimale Fläche. Dieses deutet möglicherweise auf eine Überschätzung des Fehlers der Grenzflächenspannung  $\Delta\gamma$  hin, die auf die geringe Messdauer der zur Driftbestimmung verwendeten Messreihe zurückzuführen sein könnte, da eine mögliche Equilibrierung dadurch nicht festgestellt werden konnte.

## 8.5 Zusammenfassung der Experimente an Lipidmonoschichten

Die strukturelle Untersuchung von Modellmembranen in der flüssigen Umgebung biologischer Membranen lässt sich nur mit wenigen Methoden durchführen. Röntgenstreuungsmethoden wie die Röntgenreflektivität bieten einen guten Zugang zu derartigen verborgenen Grenzflächen und ermöglichen die Auflösung von deren Struktur auf molekularer oder atomarer Ebene wie zahlreiche Experimente belegen [50, 52, 53, 221, 226, 282, 321, 322]. Die Untersuchung von Monoschichten an der Grenzfläche zwischen Wasser und einer unpolaren Flüssigkeit anhand von Reflektivitätsmessungen ist dabei aufgrund ihres geringen Streukontrastes eine besondere Herausforderung, weshalb sich bisherige Studien auf langkettige Alkanole und Karbonsäuren [56, 57, 316, 323] beschränkten. Diese zeigten jedoch einen Einfluss der flüssigen Umgebung auf die Struktur der Monoschichten und belegen somit die Notwendigkeit, diese Untersuchungen auch auf Lipidmonoschichten an dieser Grenzfläche auszudehnen. Erste Versuche, die Struktur einer Lipidmonoschicht an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten zu untersuchen, wurden in dem hier vorliegenden Kapitel dieser Arbeit diskutiert.

Zunächst an der reinen Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche aufgenommene Reflektivitätskurven demonstrierten die Durchführbarkeit dieser Messungen unter den gegebenen experimentellen Voraussetzungen und ermöglichten außerdem die Auswahl einer geeigneten Methodik. Für die Grenzfläche zwischen Wasser und einer Lipidlösung in Perfluorohexan wurde im Vergleich zur reinen Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche eine Zunahme der Grenzflächenrauhigkeit festgestellt, die auf die Entstehung einer Lipidmonoschicht an der Grenzfläche durch Selbstorganisation hindeutet. Dieses Ergebnis wird auch durch die leichte Oszillation in der Reflektivität unterstützt. Weiterhin konnte durch die Modellierung der Reflektivitätskurven mit besonders ausgeprägter Oszillation nach einem Modell, in dem die Monoschicht berücksichtigt wurde, eine bessere Anpassung des Oszillationsminimums und -maximums erreicht werden, wodurch die Annahme, dass sich eine Lipidmonoschicht an der Grenzfläche ausgebildet hat, weiter unterstützt wird.

Komplementäre Informationen über die Monoschicht können anhand von Grenzflächenspannungsmessungen erhalten werden. Diese Messungen zeigten die erwartete Abnahme der Grenzflächenspannung mit zunehmender Lipidkonzentration und wiesen damit ebenfalls die Selbstorganisation der Lipide an der Grenzfläche nach. Allerdings

scheinen die daraus insbesondere für die hohen Lipidkonzentrationen erhaltenen hohen Lipidpackungsdichten in der Monoschicht im Widerspruch mit den Ergebnissen der Reflektivitätsmessungen zu stehen. Dieses könnte jedoch durch die bei den Grenzflächenspannungsmessungen aufgetretenen experimentellen Schwierigkeiten bedingt sein, die die quantitative Aussage dieser Ergebnisse vermutlich einschränken.

Insgesamt zeigen die durchgeführten Experimente, dass Reflektivitätsmessungen an Lipidmonoschichten an der Grenzfläche zwischen Wasser und einer unpolaren Flüssigkeit möglich sind und zum Nachweis der Monoschichten dienen können. Sie zeigen aber auch, dass eine vollständige Bestimmung der Struktur der Lipidmonoschicht mit den bisherigen experimentellen Voraussetzungen nicht erreicht werden kann. Diese hängt, wie auch die Simulationen zeigten, sehr stark von der Struktur der Monoschicht ab, durch die der Streukontrast der Schicht bestimmt wird. Um diesen zu erhöhen, wäre eine höhere Lipidpackungsdichte erforderlich. Auch komplementäre Informationen, wie sie z. B. bei den Reflektivitätsmessungen an Langmuir-Filmen verwendet werden, könnten hier einen großen Beitrag zur Analyse der Struktur der Monoschichten liefern. Verschiedene Anregungen, die Strukturbestimmung anhand der Reflektivitätsmessungen zu verbessern, werden im nachfolgenden Ausblick gegeben.

## 8.6 Ausblick zur Strukturbestimmung von Lipidmonoschichten an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten

Zur vollständigen Bestimmung der Struktur von Lipidmonoschichten an der Grenzfläche zwischen Wasser und einer unpolaren Flüssigkeit ist zum einen die Erhöhung des Streukontrastes notwendig. Dieses kann durch eine verbesserte Präparation der Monoschicht erreicht werden. Zum anderen ergeben sich auch im technischen Bereich wie z. B. bei der Probenzelle oder der Wahl des definierenden Spaltes noch Optimierungsmöglichkeiten.

Die Präparation von Lipidmonoschichten an der Grenzfläche zwischen Wasser und einer unpolaren Flüssigkeit kann nicht nur durch Selbstorganisation aus der Lösung, sondern auch durch Auftragen einer definierten Menge einer Lipidlösung in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel erfolgen. Diese Methode wird z. B. bei Langmuir-Filmen verwendet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bleibt die Monoschicht an der Flüssigkeitsoberfläche zurück und die zweite Flüssigkeit kann aufgetragen werden. Mit dieser Methode wäre es möglich, eine definierte Menge des Lipids aufzutragen und die Packungsdichte vorzugeben. Diese Informationen könnten weiterhin zur Analyse der Reflektivitätsmessungen beitragen. Möglicherweise ist auch die Verwendung einer unpolaren Flüssigkeit geringerer Dichte und Absorption im Vergleich zu Wasser, wie z. B. Hexan interessant. Beim Durchgang des Strahls durch diese Flüssigkeit könnte so der Intensitätsverlust durch Absorption verringert werden. Außerdem wären in Hexan höhere Lipidkonzentrationen (bis zu  $5 \text{ mg ml}^{-1}$  für POPC [324]) erreichbar, so dass für dieses System möglicherweise auch die Präparation der Monoschicht durch Selbst-

organisation zu einer ausreichenden Packungsdichte führen könnte. Weiterhin könnten nach Optimierung der Messvorschrift bei den Wilhelmy-Messungen und simultane Grenzflächenspannungsmessungen während der Reflektivitätsexperimente hieraus erhaltene Ergebnisse ebenfalls in die Analyse der Reflektivitätskurven miteinbezogen werden. Hierzu ist lediglich eine Vergrößerung der Probenzelle in der Richtung quer zum Röntgenstrahl erforderlich, so dass die vom Strahl beleuchtete Fläche nicht durch das eingetauchte Wilhelmy-Plättchen beeinträchtigt wird. Des Weiteren wird eine Probenumgebung nötig, welche die Probenzelle vollständig umschließt.

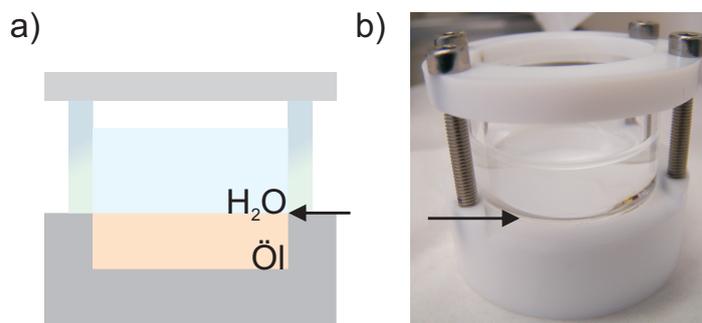


Abb. 53: a) Schematischer Aufbau einer zweiseitigen Probenzelle aus Glas und Kel-F zur Abflachung des Meniskus an der Wasser-Öl-Grenzfläche. Die Position der Grenzfläche ist durch den Pfeil markiert. b) Prototyp der in a) gezeigten Probenzelle.

Die bisher verwendete Probenzelle bewirkte die Ausbildung eines sattelförmigen Meniskus, welcher aufgrund der auftretenden Krümmung bei den Reflektivitätsmessungen zu verschiedenen Schwierigkeiten führte (siehe auch Kapitel 5.2.2 und 8.3). Da die Form des Meniskus in Zusammenhang mit den Oberflächeneigenschaften des Zellenmaterials steht, kann eine geeignete Verwendung des Materials auch für den gegenteiligen Effekt, d. h. die Abflachung der Grenzfläche genutzt werden. Hierzu wird die Zelle zweiseitig aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Material aufgebaut, so dass sich die hydrophobe Flüssigkeit nur im Kontakt mit dem Zellenmaterial gleicher Eigenschaft befindet (siehe auch Abb. 53). Dieselbe Situation liegt für das Wasser vor. Bei einem glatten Übergang zwischen beiden Zellenmaterialien wird so eine optimale Abflachung des Meniskus erreicht. Für die Anwendung in Röntgenreflektivitätsmessungen ist zusätzlich noch der Einbau von Fenstern hinreichend geringer Wandstärke für den Röntgenstrahl nötig. Diese könnten durch Ausdünnung des Zellenmaterials präpariert werden. Bei einer hinreichenden Verringerung der Krümmung der Grenzfläche wäre im Folgenden eventuell sogar eine Reduktion des Zellendurchmessers möglich, wodurch sowohl Intensitätsverluste durch Absorption als auch die auf Streuung am Flüssigkeitsvolumen zurück zu führende Untergrundintensität vermindert werden könnten.

Weiterhin führte der Meniskus bei den in dieser Arbeit dargestellten Reflektivitätsmessungen hauptsächlich aufgrund des aus technischen Gründen zur Definition der Strahlgröße verwendeten Monochromatorspaltes zu Schwierigkeiten, da durch die Di-

vergenz des Strahls die vertikale Strahlgröße an der Probenposition deutlich größer als die ursprünglich eingestellte war. Dadurch kam es zur Beleuchtung des gekrümmten Bereichs der Grenzfläche, die die Verwendung eines Beamstops erforderlich machte. Mittlerweile ist am LISA der Probenspalt einsetzbar, der sich nur wenige Zentimeter vor der Probe befindet (siehe auch Kapitel 5.1.2), wodurch die Strahlgröße am Ort der Probe deutlich reduziert werden kann und diese Schwierigkeiten nicht mehr auftreten sollten.



## 9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden strukturelle Untersuchungen an Grenzflächen zwischen zwei Flüssigkeiten mittels Röntgenreflektivität und Streuung unter streifendem Einfall durchgeführt. An der Grenzfläche zwischen der flüssigen Quecksilberelektrode und einer Natriumfluoridlösung wurde die atomare Struktur des Quecksilbers sowie der Einfluss eines äußeren Potentials auf die Grenzflächenstruktur *in situ* mittels Röntgenreflektivität untersucht. Für eine weitere Elektrolytlösung, die spezifisch adsorbierende Spezies ( $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Br}^-$ -Ionen) enthielt, wurde des Weiteren das potentialinduzierte Wachstum kristalliner Strukturen an der Grenzfläche *in situ* mittels Röntgenreflektivitätsmessungen und Streuung unter streifendem Einfall untersucht. Außerdem wurden an der hydrophoben Grenzfläche zwischen Wasser und einer Lipidlösung in Perfluorohexan erste Reflektivitätsmessungen zur strukturellen Charakterisierung von Lipidmonoschichten an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten durchgeführt.

Die strukturelle Untersuchung der Grenzfläche zwischen Quecksilber und einer Natriumfluoridlösung wurde mittels Röntgenreflektivitätsmessungen durchgeführt. Dabei wurde für die atomare Oberflächenstruktur des Quecksilbers dieselbe atomare Schichtung gefunden, welche Quecksilber auch an der Grenzfläche zu einem Gas aufweist, d. h. der Schichtabstand sowie die intrinsische Rauigkeit, die die Auslenkung der Atome aus ihrer Schicht beschreibt, werden durch die Präsenz des Elektrolyten nicht beeinflusst. Außerdem konnte im Potentialbereich zwischen -1.5 V und 0.0 V relativ zur  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Elektrode kein Effekt des Potentials auf diese beiden Parameter festgestellt werden. Da diese somit weder von der äußeren Umgebung noch vom Potential abhängen, können sie als intrinsische Eigenschaften des Quecksilbers angesehen werden. Im Gegensatz dazu wurde für die Grenzflächenrauigkeit eine Potentialabhängigkeit gefunden. Diese entspricht jedoch nicht dem nach der Kapillarwellentheorie erwarteten Verhalten. Zum einen ergab sich, wie auch für die Quecksilber-Gas-Grenzfläche [39], generell ein höherer Wert der Grenzflächenrauigkeit, zum anderen wurde für die Potentialabhängigkeit ein zusätzlicher Anteil gefunden, der sich in der einfachsten Näherung durch einen linearen Beitrag  $a\phi$  beschreiben lässt. Wie erste Messungen der diffusen Streuung zeigten, kann dessen Existenz nicht durch die Kapillarwellen erklärt werden. Der Beitrag ist jedoch in der nach der Doppelschichttheorie von Schmickler und Henderson [107] erwarteten Größenordnung der Polarisierung der Leitungselektronen durch das elektrische Feld und kann wahrscheinlich auf deren Beitrag zum Elektronendichteprofil zurückgeführt werden. Weitere Informationen zur Ursache des potentialabhängigen Beitrags und möglicherweise auch für die allgemeine Erhöhung der Grenzflächenrauigkeit können, da  $\sigma_T \propto \sqrt{T/\gamma}$ , durch potential- und temperaturabhängige Messung der diffusen Streuung erhalten werden, die Informationen über die in der Reflektivität nicht zugänglichen lateralen Korrelationen der Atome an der Grenzfläche geben kann.

An der Grenzfläche zwischen Quecksilber und einem Elektrolyten, der Natriumfluorid, Natriumbromid und Blei(II)-bromid enthält, wurde außerdem das potentialinduzierte Wachstum kristalliner Strukturen untersucht. Hier wurde in Kombination mit zykovoltammetrischen Messungen festgestellt, dass sich bei Potentialen positiv des Redoxpotentials der Amalgamierung von Blei eine komplexe, kristalline Schicht aus PbFBr an der Grenzfläche ausbildet, und bei Potentialen negativ davon ihre Auflösung erfolgt, wobei die Schichtbildung vollständig reversibel ist. Aus den Reflektivitätsmessungen konnte weiterhin die Struktur der Schicht auf atomarer Skala ermittelt werden. Sie entspricht derjenigen einer, mit der  $\vec{c}$ -Achse parallel zur Oberflächennormalen des Quecksilbers orientierten Einheitszelle der Matlockitstruktur von PbFBr. Aus den Reflektivitätsmessungen ergaben sich außerdem Hinweise auf die Entstehung dreidimensionaler Kristallite. Dieses unerwartete Kristallitwachstum konnte weiterhin mittels Streuung unter streifendem Einfall nachgewiesen werden, mit der auch eine bevorzugte Orientierung der Kristallite gefunden wurde. Diese stimmt dabei gut mit der Orientierung der Einheitszelle in der kristallinen Schicht überein. Dieses Ergebnis und weitere Untersuchungen zur Wachstumsdynamik der Schicht bzw. den Kristalliten weisen darauf hin, dass die Schicht Templatwirkung für das Kristallitwachstum hat und die Orientierung der Kristallite vorgibt. Durch das Kristallitwachstum kommt es des Weiteren zu einer Aufrauung der Grenzfläche zwischen der PbFBr-Schicht und dem Elektrolyten. Neben der Analyse der gewachsenen Strukturen konnte an dieser Grenzfläche auch die atomare Struktur des Quecksilbers untersucht werden. Hier wurde wiederum eine atomare Schichtung des Quecksilbers nachgewiesen, die derjenigen an der Grenzfläche zur Natriumfluoridlösung entspricht. Ein Einfluss der Amalgamierung auf die atomare Struktur des Quecksilbers wurde dabei nicht festgestellt. Durch Aufwachsen der kristallinen Schicht wird jedoch die Grenzflächenrauhigkeit  $\sigma_T$  zwischen dem Quecksilber und der Adsorbatschicht reduziert. Dieses ist vermutlich auf die Biegesteifigkeit der Schicht zurückzuführen, da diese die kurzwelligen Kapillarwellen dämpft und somit die Kapillarwellenrauhigkeit herabsetzt. Eine Bestimmung der Biegesteifigkeit kann durch Messung der diffusen Streuung bei Kenntnis der Grenzflächenspannung durchgeführt werden.

Zusätzlich wurden Reflektivitätskurven an der hydrophoben Grenzfläche zwischen Wasser und Perfluorohexan aufgenommen, anhand derer die Grenzflächenrauhigkeit bestimmt werden konnte. Auch an der Grenzfläche zwischen Wasser und Lipidlösungen in Perfluorohexan wurden Reflektivitätskurven gemessen. An diesen wird die Ausbildung einer Lipidmonoschicht durch Selbstorganisation erwartet. Aus der Modellierung dieser Kurven wurde eine Zunahme der Grenzflächenrauhigkeit im Vergleich zur reinen Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche ermittelt, die auf eine Anlagerung von Lipidmolekülen an der Grenzfläche hinweist. Systematische Abweichungen zwischen dieser Modellierung und den Messergebnissen ließen weiterhin auf eine leichte Oszillation auf der Reflektivität schließen, die durch Interferenz der Röntgenstrahlung an der Lipidmonoschicht verursacht wird. Eine Anpassung der Reflektivitätskurven nach einem Mo-

---

dell, welches die Monoschicht berücksichtigt, unterstützte diese Annahme, ermöglichte jedoch bisher aufgrund der geringen Amplitude der Oszillation, die auf eine geringe Packungsdichte der Lipide hindeutet, keine systematische Analyse der Struktur der Grenzfläche. Diese könnte durch Änderung der Präparationsbedingungen, durch die eine definierte Monoschicht hoher Packungsdichte präpariert werden könnte, sowie durch Verwendung komplementärer Informationen aus Grenzflächenspannungsmessungen ermöglicht werden.



## 10 Anhang

### 10.1 Anpassungsergebnisse für die Reflektivitätskurven der Grenzfläche zwischen Wasser und Lipidlösungen in Perfluorohexan

Für die Reflektivitätskurven der Grenzfläche zwischen Wasser und einer Lipidlösung, für die ein besonders ausgeprägte Oszillation gefunden wurde, wurde eine Anpassung nach einem Modell durchgeführt, in dem die Lipidmonoschicht ohne Auflösung der submolekularen Struktur berücksichtigt wurde. Die nach dieser Anpassung erhaltenen Ergebnisse sind für die verschiedenen Reflektivitätskurven in Tab. 8 wiedergegeben. Bei dieser Anpassung wurden für die Anfangswerte der Parameter  $d = 30 \text{ \AA}$ ,  $\rho/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.39$  und  $\sigma_1 = \sigma_2 = 4.5 - 5.5 \text{ \AA}$  gewählt. Der Variationsbereich der Parameter in der Anpassung betrug  $\Delta d = \pm 5 \text{ \AA}$ ,  $\Delta\rho/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1-1.44$  und  $\Delta\sigma_1 = \Delta\sigma_2 = \pm 2 \text{ \AA}$ .

Lipid	$C /$ $\text{mg ml}^{-1}$	#	$d /$ $\text{\AA}$	$\rho/\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	$\sigma_1 /$ $\text{\AA}$	$\sigma_2 /$ $\text{\AA}$	$\chi^2$
POPC	0.02	1	$30.9 \pm 6.0$	$1.43 \pm 0.02$	$4.1 \pm 4.0$	$5.2 \pm 0.3$	0.0170
	0.04	1	$29.4 \pm 6.0$	$1.43 \pm 0.03$	$4.2 \pm 4.0$	$4.5 \pm 0.4$	0.0039
	0.04	2	$32.0 \pm 6.0$	$1.42 \pm 0.03$	$5.2 \pm 1.8$	$5.5 \pm 0.3$	0.0173
	gesättigt	1	$29.6 \pm 2.5$	$1.41 \pm 0.03$	$4.5 \pm 3.0$	$5.4 \pm 0.2$	0.0052

Tab. 8: Ergebnisse der Anpassung der Reflektivitätskurven der Grenzfläche zwischen Wasser und einer Lipidlösung in Perfluorohexan nach dem Modell, in dem die Monoschicht ohne Auflösung der submolekularen Struktur durch eine Schicht repräsentiert wird.

## 10.2 Verwendete Daten

Im Folgenden findet sich eine Aufstellung der in dieser Arbeit dargestellten Daten. Diese erfolgt nach den Kapiteln, in denen die Daten gezeigt werden.

### Kapitel 5.2.2: Reflektivitätsmessungen an Flüssigkeiten

Abb. 30 a): C6F14\_H2O\_2011\_04\_10\_001.scan106.MYT (LISA, April 2011)

Abb. 30 b): C6F14\_H2O\_2011\_04\_10\_001.scan299.MYT (LISA, April 2011)

Abb. 31: hg20, Scans 528-544 (LSS, März 2008)

### Kapitel 6: Atomare Schichtung an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche

Die Bezeichnung der Abbildungen richtet sich hier nach der in der Veröffentlichung verwendeten Nummerierung [282].

Fig. 1a) und 1b): hg20, Scans 141-157 (LSS, März 2008)

Fig. 1a) Inset: hg21\_01.scan237.MYT (LSS, Juli 2008)

hg21\_01.scan239.MYT (LSS, Juli 2008)

hg21\_01.scan243.MYT (LSS, Juli 2008)

Fig. 2 a): hg20, Scans 502-518 (LSS; März 2008)

hg20, Scans 237-256 (LSS; März 2008)

hg20, Scans 422-438 (LSS; März 2008)

hg20, Scans 394-410 (LSS; März 2008)

Fig. 3 a) und b): Die in dieser Abbildung gezeigten Daten wurden den in Tab. 9 angegebenen Reflektivitätskurven entnommen bzw. aus der Auswertung dieser Kurven nach dem DCM-Modell erhalten. Die diffusen Daten setzen sich aus hg22, Scans 605-615 (Juli 2008) zusammen.

Potential / V	-0.6	-0.8	-0.1	-0.3	-0.5	-0.9	-1.1	-1.3	-1.4	-0.2
Scans	141- 157	237- 256	331- 347	394- 410	422- 438	459- 476	478- 494	502- 518	528- 544	614- 630

Tab. 9: Daten der Reflektivitätsmessungen an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und 0.01 M Natriumfluoridlösung. Die Potentiale sind relativ zu Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Referenzelektrode angegeben. Die Messungen wurden im März 2008 am LSS an der APS durchgeführt.

## Kapitel 7: Wachstum kristalliner Strukturen an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche

Die Bezeichnung der Abbildungen richtet sich hier nach der im Manuskript verwendeten Nummerierung.

- Figure 1 a): hg\_2011\_06\_19, Scans 428-486 (LISA, Juni 2011)  
Figure 1 b): hg\_2011\_06\_19, Scans 325-385 (LISA, Juni 2011)  
Figure 1 c): hg\_2011\_06\_19, Scans 428-486,  $\Phi = -0.4$  V (LISA, Juni 2011)  
hg\_2011\_06\_19, Scans 325-385,  $\Phi = -0.9$  V (LISA, Juni 2011)  
hg\_2011\_06\_19, Scans 171-187 und 193-236,  $\Phi = -0.6$  V  
(LISA, Juni 2011)  
Figure 1 d): 101201\_21.ids  
  
Figure 3: hg\_2011\_06\_19, Scans 250, 274, 279, 285 (LISA, Juni 2011)  
  
Figure 5 a): 2010\_12\_18\_01.ids  
2010\_12\_18\_01, Scan 775 (LISA, Dezember 2010)  
Figure 5 b): 20110618\_027.ids  
hg\_2011\_06\_19 (LISA, Juni 2011)

## Kapitel 8.2: Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche:

- Abb. 41 a): C6F14\_H2O\_2011\_04\_10\_001, Scans 245, 250, 260, 261, 272, 275, 278, 279 (LISA, April 2011)  
Abb. 41 b): C6F14\_H2O\_2011\_04\_10\_001, Scans 280-288 (LISA, April 2011)  
Abb. 41 c): C6F14\_H2O\_2011\_04\_10\_001, Scans 289-296 (LISA, April 2011)  
  
Abb. 42 a): C6F14\_H2O\_2011\_04\_10\_001, Scans 243-263 und 266-298  
(LISA, April 2011)  
Abb. 42 b): C6F14\_H2O\_2011\_04\_10\_001, Scans 302-320 und 323-348  
(LISA, April 2011)  
  
Abb. 43: lipid\_2012\_12\_12\_20\_001, Scans 225-233 (LISA, Dezember 2010)

### Kapitel 8.3: Lipidmonoschicht an der Wasser-Perfluorohexan-Grenzfläche

Abb. 44 a): lipid\_11\_08\_30, Scans 21, 33, 36, 32-44, 48, 49 (LISA, August 2011)

Abb. 44 b): lipid\_11\_08\_30, Scans 51-58 (LISA, August 2011)

Abb. 44 c): lipid\_11\_08\_30, Scans 59-66 (LISA, August 2011)

Die Daten der Reflektivitätsmessungen an der Grenzfläche zwischen Wasser und den Lipidlösungen in Perfluorohexan sind unter Angabe der zugehörigen Abbildungen in Tab. 10 angegeben.

Lipid	Konzentration mg/ml	Datei	Scans	Abb.
POPC	0.01	lipid_11_08_29	318-385	45 a)
POPC	0.01	lipid_11_08_29	925-980	45 a)
POPC	0.01	lipid_11_08_29	579-631	45 a)
POPC	0.02	lipid_11_09_01	57-109	45 b)
POPC	0.02	lipid_11_09_01	125-177	45 b)
POPC	0.04	lipid_11_08_30	239-291	45 c)
POPC	0.04	lipid_11_08_30	354-406	45 c)
POPC	gesättigt	lipid_11_09_01	233-285	45 d)
POPC	gesättigt	lipid_11_09_01	290-341	45 d)
POPC	gesättigt	lipid_11_09_01	348-398	45 d)
DPPC	gesättigt	lipid_11_08_30	21-73	46
DPPC	gesättigt	lipid_11_08_30	117-169	46

Tab. 10: Daten der Reflektivitätsmessungen an der Grenzfläche zwischen Wasser und einer Lösung von POPC in Perfluorohexan. Alle Messungen wurden am LISA im August 2011 durchgeführt.

### Kapitel 8.4: Messung der Grenzflächenspannung

Die Aufzeichnungen zu den in Abb. 51 und Abb. 52 gezeigten Daten befinden sich in den Laborbüchern von Klaas Loger (AG Magnussen/IEAP: 2010/16 und 2011/15), sowie im Laborbuch von Florian Sonntag (AG Magnussen/IEAP: 2011/28).

### 10.3 Reflektivitätsmakros

Im Folgenden sind für jede untersuchte Grenzfläche exemplarisch die zur Aufnahme der Reflektivitätsmessungen in SPEC verwendeten Makros angegeben (siehe auch Kapitel 5.2.2).

#### Grenzfläche zwischen Quecksilber und 0.01 M Natriumfluoridlösung, Kapitel 6:

(Für die Verwendung mit einem Punktdetektor.)

```

mv bar 5; _sleep=15
cvslit7 0 0.02; cvslit7 0 0.01; chslit7 0 0.5
cvslit8 0 5; chslit8 0 1
lscan 0.02 0.08 12 5

mv bar 4
cvslit7 0 0.025
lscan 0.06 0.12 6 10

mv bar 3
lscan 0.12 0.2 8 10

mv bar 2
lscan 0.2 0.31 11 10

mv bar 1
lscan 0.31 0.45 7 10

ref_pos=0; bg_1=ref_pos-0.08; bg_2=ref_pos+0.08
_sleep=5; mv stth bg_1; lscan 0.45 0.7 5 6

_sleep=5; mv stth ref_pos; lscan 0.45 0.7 5 12
_sleep=5; mv stth bg_2; lscan 0.45 0.7 5 6

mv bar 0
_sleep=5; mv stth bg_1; lscan 0.7 1 5 10
_sleep=5; mv stth ref_pos; lscan 0.7 1 5 20
_sleep=5; mv stth bg_2; lscan 0.7 1 5 10

cvslit7 0 0.05
ref_pos=0.015; bg_1=ref_pos-0.08; bg_2=ref_pos+0.08
_sleep=5; mv stth bg_1; lscan 1 1.8 5 30
_sleep=5; mv stth ref_pos; lscan 1 1.8 5 60
_sleep=5; mv stth bg_2; lscan 1 1.8 5 30

cvslit7 0 0.1
ref_pos=0.025; bg_1=ref_pos-0.08; bg_2=ref_pos+0.08
_sleep=5; mv stth bg_1; lscan 1.8 2.5 5 60
_sleep=5; mv stth ref_pos; lscan 1.8 2.5 5 120
_sleep=5; mv stth bg_2; lscan 1.8 2.5 5 60

```

#### Grenzfläche zwischen Quecksilber und einer Lösung von 0.01 M Natriumfluorid, 0.01 M Natriumbromid und 0.025 mM Blei(II)-bromid, Kapitel 7:

```

#do prb_r_hg.mac
_sleep=0

do "prb_i_2011_06_13_r2.mac"
do "prb_r_2011_06_13_r1.mac"

umv abs 5
umk 0 0 0.02
umv ssvg 0.1
umv msvg 0.005
umv abs 2

pon; wmslits; poff

bean 0.020 0.07 3
bean 0.030 0.07 3
bean 0.040 0.07 3
bean 0.050 0.07 3
bean 0.060 0.07 3

bean 0.070 0.07 3
bean 0.075 0.07 3
bean 0.080 0.07 3
bean 0.085 0.07 3

umv abs 1
bean 0.070 0.07 3
bean 0.075 0.07 3
bean 0.080 0.07 3
bean 0.100 0.07 3
bean 0.120 0.07 3
bean 0.130 0.07 3
bean 0.140 0.07 3
bean 0.160 0.07 3
bean 0.170 0.07 3

umv abs 0
bean 0.14 0.07 3
bean 0.16 0.07 3

```

```

bean 0.17 0.07 3
bean 0.18 0.07 3
bean 0.19 0.07 3
bean 0.20 0.07 3
bean 0.22 0.07 3

umv msvg 0.04
bean 0.20 0.07 3
bean 0.22 0.07 3
bean 0.24 0.07 3
bean 0.26 0.07 10
bean 0.30 0.07 10
bean 0.40 0.07 10
bean 0.50 0.07 10

umv msvg 0.08
bean 0.30 0.07 10
bean 0.40 0.07 10
bean 0.50 0.07 10
bean 0.60 0.07 10
bean 0.70 0.07 10
bean 0.80 0.07 10
bean 0.90 0.07 10
bean 1.00 0.07 20

bean 1.10 0.07 40
bean 1.20 0.07 40
bean 1.30 0.07 40
bean 1.40 0.07 40

umv msvg 0.12
bean 1.30 0.07 40
bean 1.40 0.07 40
bean 1.50 0.07 60
bean 1.60 0.07 60
bean 1.70 0.07 60
bean 1.80 0.07 120
bean 1.90 0.07 120
bean 2.00 0.07 120
bean 2.10 0.07 240
bean 2.20 0.07 240
bean 2.25 0.07 240
bean 2.30 0.07 240
bean 2.40 0.07 240
bean 2.50 0.07 240
bean 2.53 0.07 240

do "prb_i_2011_06_13_r1.mac"
do "prb_r_2011_06_13_r1.mac"

```

## Grenzfläche zwischen Wasser und Perfluorohexan, Kapitel 8.2:

(Für die Verwendung mit dem horizontal ausgerichteten eindimensionalen Detektor.)

```

_sleep=0

do "prb_i_2010_12_21_r1.mac"
do "prb_r_2010_12_21_r2.mac"

umv msvg 0.01
umv ds1vg 0.2
umv abs 3
umk 0 0 0.01
umv ds1vg 0.2
umv msvg 0.005

umv abs 1
mythenscan lscan 0.01 0.018 8 3
mythenscan lscan 0.018 0.028 5 3

umv abs 2
abscan 0 .0632 0 -.0632 13 3

umv msvg 0.01
umv abs 0
mythenscan lscan 0.024 0.028 5 3
mythenscan lscan 0.03 0.1 7 5

_sleep=0
umv abs 3
umv ds1vg 0.2
umv msvg 0.01
umk 0 0 0.1
umv abs 0

bean_beta 0.09 0.05 10
bean_beta 0.1 0.05 10
bean_beta 0.11 0.05 20
bean_beta 0.12 0.05 30
bean_beta 0.13 0.05 40
bean_beta 0.14 0.05 45
bean_beta 0.15 0.05 50
bean_beta 0.16 0.05 50
bean_beta 0.17 0.05 50
bean_beta 0.18 0.05 50
bean_beta 0.19 0.05 50
bean_beta 0.2 0.05 50

umv msvg 0.04

bean_beta 0.2 0.05 50
bean_beta 0.22 0.05 50
bean_beta 0.24 0.05 50
bean_beta 0.26 0.05 50
bean_beta 0.28 0.05 50
bean_beta 0.3 0.05 50

umv msvg 0.08

bean_beta 0.28 0.05 50
bean_beta 0.3 0.05 50
bean_beta 0.32 0.05 50
bean_beta 0.34 0.05 50
bean_beta 0.36 0.05 50

umv msvg 0.04

```

```

bean_beta 0.2 0.05 50
bean_beta 0.22 0.05 50
bean_beta 0.24 0.05 50
bean_beta 0.26 0.05 50
bean_beta 0.28 0.05 50
bean_beta 0.3 0.05 50
umv msvg 0.08
bean_beta 0.28 0.05 50
bean_beta 0.3 0.05 50
bean_beta 0.32 0.05 50
bean_beta 0.34 0.05 50

```

## Grenzfläche zwischen Wasser und einer Lipidlösung in Perfluorohexan, Kapitel 8:

```

#Reflectivity scan
#umv sz 0

_sleep=0
do "prb_i_2011_08_29_popc.mac"
do "prb_r_2011_08_29_popc.mac"

umv abs 5
umk 0 0 0.01
umv ssvg 0.2
umv msvg 0.005
sleep(60)
umv ds1v 1.8758
umv ds1vg 4
umv abs 2

pon; wmslits; poff

umk 0 0 0.01
umv ds1v 1.8758
bean_halfbg 0.01 0.07 6
umk 0 0 0.0120
umv ds1v 1.8758
bean_halfbg 0.012 0.07 6
umk 0 0 0.0140
umv ds1v 1.8468
bean_halfbg 0.014 0.07 6
umk 0 0 0.0141
umv ds1v 1.8468
bean_halfbg 0.0141 0.07 6
umk 0 0 0.0142
umv ds1v 1.8468
bean_halfbg 0.0142 0.07 6
umk 0 0 0.0143
umv ds1v 1.8468
bean_halfbg 0.0143 0.07 6
umk 0 0 0.0144
umv ds1v 1.8468
bean_halfbg 0.0144 0.07 6
umk 0 0 0.0145
umv ds1v 1.8463
bean_halfbg 0.0145 0.07 6
umk 0 0 0.0146
umv ds1v 1.8463
bean_halfbg 0.0146 0.07 6
umk 0 0 0.0147
umv ds1v 1.8463
bean_halfbg 0.0147 0.07 6

umk 0 0 0.0148
umv ds1v 1.8463
bean_halfbg 0.0148 0.07 6
umk 0 0 0.0149
umv ds1v 1.8463
bean_halfbg 0.0149 0.07 6
umk 0 0 0.0150
umv ds1v 1.8463
bean_halfbg 0.015 0.07 6
umk 0 0 0.0155
umv ds1v 1.8463
bean_halfbg 0.0155 0.07 6
umk 0 0 0.0160
umv ds1v 1.8302
bean_halfbg 0.016 0.07 6
umk 0 0 0.0170
umv ds1v 1.8129
bean_halfbg 0.017 0.07 6
umk 0 0 0.0180
umv ds1v 1.7977
bean_halfbg 0.018 0.07 6
umk 0 0 0.0190
umv ds1v 1.7825
bean_halfbg 0.019 0.07 6
umk 0 0 0.02
umv ds1v 1.7673+0.1
bean_halfbg 0.02 0.07 12

umv msvg 0.01
sleep(60)
umv abs 1

umk 0 0 0.0190
umv ds1v 1.7825
bean_halfbg 0.019 0.07 6
umk 0 0 0.02
umv ds1v 1.7673+0.1
bean_halfbg 0.02 0.07 12
umk 0 0 0.0300
umv ds1v 1.6913+0.1
bean_halfbg 0.03 0.07 12
umk 0 0 0.0400
umv ds1v 1.6213+0.2+0.1
bean_halfbg 0.04 0.07 12
umk 0 0 0.050
umv ds1v 1.5513+0.2
bean_halfbg 0.05 0.07 6
umk 0 0 0.060

```

```
umv ds1v 1.4013+0.2+0.1
bean_halfbg 0.06 0.07 12

umv abs 0
umk 0 0 0.050
umv ds1v 1.5513+0.2
bean_halfbg 0.05 0.07 6
umk 0 0 0.060
umv ds1v 1.4013+0.2+0.1
bean_halfbg 0.06 0.07 6
umk 0 0 0.070
umv ds1v 1.2513+0.3
bean_halfbg 0.07 0.07 6
umk 0 0 0.080
umv ds1v 1.1013+0.3+0.08
bean_halfbg 0.08 0.07 10
umk 0 0 0.090
umv ds1v 0.9913+0.3+0.16
bean_halfbg 0.09 0.07 10
umk 0 0 0.100
umv ds1v 0.8813+0.3
bean_halfbg 0.1 0.07 30
umk 0 0 0.125
bean_halfbg 0.125 0.07 30
umk 0 0 0.15
bean_halfbg 0.15 0.07 50
umk 0 0 0.175
bean_halfbg 0.175 0.07 100

umv msgv 0.04
sleep(60)
umk 0 0 0.15
bean_halfbg 0.15 0.07 50
umk 0 0 0.175
bean_halfbg 0.175 0.07 50
umk 0 0 0.2
bean_halfbg 0.2 0.07 50
umk 0 0 0.22

bean_halfbg 0.22 0.07 50
umk 0 0 0.25
bean_halfbg 0.25 0.07 50
umk 0 0 0.25
bean_halfbg 0.25 0.07 200

umv msgv 0.12
sleep(60)
umk 0 0 0.24
bean_halfbg 0.24 0.07 50
umk 0 0 0.25
bean_halfbg 0.25 0.07 100
umk 0 0 0.26
bean_halfbg 0.26 0.07 150
umk 0 0 0.28
bean_halfbg 0.28 0.07 200
umk 0 0 0.3
bean_halfbg 0.3 0.07 400
umk 0 0 0.32
bean_halfbg 0.32 0.07 400
umk 0 0 0.35
bean_halfbg 0.35 0.07 400
umk 0 0 0.38
bean_halfbg 0.38 0.07 400
umk 0 0 0.40
bean_halfbg 0.4 0.07 400
umk 0 0 0.42
bean_halfbg 0.42 0.07 400
umk 0 0 0.45
bean_halfbg 0.45 0.07 400
umk 0 0 0.48
bean_halfbg 0.48 0.07 400
umk 0 0 0.5
bean_halfbg 0.5 0.07 400

do "prb_i_2011_08_29_popc.mac"
do "prb_r_2011_08_29_popc.mac"
```

## 10.4 Auswertungsprogramme

Im Folgenden sind die für die Auswertung der an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche aufgenommenen Reflektivitätskurven in CPLOT verwendeten Anpassungsroutinen wiedergegeben.

### Für den Elektrolyten 0.01 M Natriumfluorid, hg\_h2o\_cw.5.c

```

#define VERSION 5
#define NUM_XS 1      /* The number of independent variables (no limit) */
#define MAXPAR 21     /* The number of parameters */
#define MAXPTS 1024  /* The most points for fitting */
#define MAXPLT 1024  /* In-core points for plot (pg, ps, md, mr and sA) */
#include <math.h>
#include <p_fitsize.h>
#include <stdio.h>
char *title = "Reflectivity / density for semi-infinite layer model";
char *comment = "";
setup() { set_prompt(0, "HG_H2O_2"); /* Main prompt */
set_prompt(1, "Hg_H2O_2"); /* Command-file prompt */}
struct init_4 initial[] = {
  /* Name          Deriv?  Fit?  Initial  Limit?  Low  High */
{ "Refl./Dens.(at.)/Num.", 0, 0, 1, 0, 0, 0, },
{ "Potential",0, 0, 0, 0, 0, 0, },
{ "Dens. Precision", 0, 0, 5, 0, 0, 0, },
{ "Relative Width", 0, 0, .35, 0, 0, 0, },
{ "Av. Spacing", 0, 0, 2.8, 3, 2.0, 3.6, },
{ "Thermal Width", 0, 0, 0, 0, 0, 0, },
{ "Density Adlayer", 0, 0, 0, 0, 0.5, 2.5, },
{ "Spacing Adlayer", 0, 0, 2.8, 0, 0, 0, },
{ "Width Adlayer", 0, 0, 1, 0, 0, 3, },
{ "Density Layer 1", 0, 0, 1, 3, 0.5, 2.5, },
{ "Density Layer 2", 0, 0, 1, 3, 0.5, 2.5, },
{ "Density Layer 3", 0, 0, 1, 3, 0.5, 2.5, },
{ "Spacing Layer 1", 0, 0, 0, 0, 0, 0, },
{ "Spacing Layer 2", 0, 0, 0, 0, 0, 0, },
{ "Spacing Layer 3", 0, 0, 0, 0, 0, 0, },
{ "Width Layer 1", 0, 0, 0, 0, 0, 3, },
{ "Width Layer 2", 0, 0, 0, 0, 0, 3, },
{ "Width Layer 3", 0, 0, 0, 0, 0, 3, },
{ "Width Water", 0, 0, 0.8, 0, 0, 0, },
{ "Gap H2O Hg", 0, 0, 0, 0, 0, 0, },
{ "Amplitude H2O", 0, 0, 1, 0, 0, 0, },};
#define TYP fpar[0].p_b
#define PREC fpar[2].p_b
#define SR fpar[3].p_b
#define d fpar[4].p_b
#define S1 fpar[5].p_b
#define densad fpar[6].p_b
#define dad fpar[7].p_b
#define SIGMAad fpar[8].p_b
#define SIGMAH2O fpar[18].p_b
#define GAP fpar[19].p_b
#define AMPW fpar[20].p_b
#define NUM_LAY 3
#define LAY1 8
/* f' and f'' correction for Hg at E=22keV */
#define fprime 0.1
#define fprime2 6.5
#define PI2 (3.14159*2)

```

```

#define X (M_flag? Make_x[0]:dp->d_xx[0])
/** or for multiple independent variables **/
#define X1 (M_flag? Make_x[0]:dp->d_xx[0])
#define X2 (M_flag? Make_x[1]:dp->d_xx[1])
#define X3 (M_flag? Make_x[2]:dp->d_xx[2])
double D[NUM_LAY+1];
double dens[NUM_LAY+1];
double p[NUM_LAY+2];
double dev[NUM_LAY+2];
double SIGMA[NUM_LAY+1];
double rr, ri ;
double SO, delta[NUM_LAY+1], sign;
double model(deriv_flag)
int deriv_flag;
{ double yfit, q, reflectivity(), adlayer(), h2o(), density(), numerical(), rrfnum();
int i;
/* initialize parameters for layers */
SO = SR * d;
if (S1 >= 0)
sign = 1;
else
sign = -1;
p[NUM_LAY+1] = (NUM_LAY+1) * d;
dev[NUM_LAY+1] = 0;
for (i=NUM_LAY; i>=1; i--) {
D[i] = fpar[i+LAY1+NUM_LAY].p_b + d;
delta[i] = fpar[i+LAY1+NUM_LAY].p_b;
p[i] = p[i+1] - D[i];
dev[i] = dev[i+1] - fpar[i+LAY1+NUM_LAY].p_b;};
D[0] = dad;
p[0] = p[1] - D[0]-d;
dev[0] = dev[1] - (D[0] - d);
dens[0] = densad;
SIGMA[0] = SIGMAad;
SIGMAH2O = fpar[5].p_b;
dens[1] = fpar[1+LAY1].p_b * D[1]/d;
for (i=2; i<=NUM_LAY; i++) {
dens[i] = fpar[i+LAY1].p_b * (D[i]+D[i-1])/2/d;};
for (i=1; i<=NUM_LAY; i++) {
SIGMA[i] = fpar[i+LAY1+2*NUM_LAY].p_b;};
if (TYP==0) { yfit = reflectivity(X);
yfit /= reflectivity(0.00001);}
if (TYP==1){ yfit = density(X);}
if (TYP==-1){ q=X;
yfit = rrfnum(q)/rrfnum(0.00001);}
return(yfit);}
double reflectivity(q)
double q;
{ double phase, y, DW, A, C1, C2, h, fhh, add_g(), form(), form0_n();
int i;
/* calculate ideal semi-infinite layers*/
DW = exp(-SO*SO*q*q/2);
h = 1 + DW*DW - 2 * DW * cos(d*q);
rr = 1/h*(sin(q*GAP)+sin(q*d-q*GAP)*DW);
ri = 1/h*(-cos(q*GAP)+cos(q*d-q*GAP)*DW);
rr *= exp(-S1*S1*q*q/2)*q*d*form(q)/(80+fprime);
ri *= exp(-S1*S1*q*q/2)*q*d*form(q)/(80+fprime);
rr += AMPW*0.103194*form0_n(q)/8.99222*exp(-q*q*SIGMAH2O*SIGMAH2O/2);
add_g(q,dens[0]*d,SIGMA[0],(p[0]-GAP)*q);
y = (rr*rr + ri*ri);
return(y);}
/*adlayer*/

```

```

double add_g(Q,AMP,SIGMA1,PHASE)
double Q, AMP, SIGMA1, PHASE;
{
  double h;
  h = Q*AMP*exp(-Q*Q*SIGMA1*SIGMA1/2);
  ri += h * cos(PHASE);
  rr += h * sin(PHASE);}

/* calculation of the atomic form factor for Hg*/
double FS[]={20.6809, 0.545, 19.0417, 8.4484, 21.6575, 1.5729, 5.9676, 38.3246, 12.6089};
double BB = 0;
double form(Q)
double Q;
{
  double sf, tt;
  int i;
  sf = FS[8];
  for (i=0; i<7; i+=2) {
    tt = -FS[i+1]*Q*Q / (4*PI2*PI2);
    sf += FS[i] * exp(tt);}
  return (sf + fprime);}

/* These are the coefficients for O1-, apparently HF */
double FSO_n[]={4.1916, 12.8573, 1.63969, 4.17236, 1.52673, 47.0179, -20.307,-0.01404, 21.9412};
double form0_n(Q), Q, sf, f;
int i;
f = Q * Q / (4*PI2*PI2);
sf = FSO_n[8];
for(i = 0; i < 7; i+=2)
  sf += FSO_n[i] * exp(-FSO_n[i+1] * f);
return(sf); /* fprime for 0=0 */}

double density(x)
double x;
{
  double y, yl, Snm, SIGMAdist, SIGMAi, stop, q;
  int i, j;
  /* calculate the first layers */
  y = 0;
  for (i=1; i<=NUM_LAY; i++) {
    SIGMAdist = S0 * sqrt(i-1) + SIGMA[i];
    SIGMAi = sqrt(fabs(SIGMAdist*SIGMAdist + sign*S1*S1));
    yl = 1/SIGMAi * exp(-(x-p[i]-GAP+d)*(x-p[i]-GAP+d)/2/SIGMAi/SIGMAi);
    if (TYP == 1) {
      yl *= FS[8];
      for (j=0; j<7; j+=2) {
        Snm = SIGMAi*SIGMAi +FS[j+1]/2/PI2/PI2;
        yl += FS[j]/sqrt(Snm)*exp(-(x-p[i]-GAP+d)*(x-p[i]-GAP+d)/2/Snm);}
      yl /= 80;}
    yl *= dens[i] * d/sqrt(PI2);
    y += yl;}

  /* calculate further layer up to desired precision */
  stop = (NUM_LAY*d - x) / PREC;
  SIGMAi = sqrt(fabs(S0*S0*(NUM_LAY-1) + sign*S1*S1));
  for (i=NUM_LAY+1; stop < SIGMAi; i++) {
    SIGMAi = sqrt(fabs(S0*S0*(i-1) + sign*S1*S1));
    stop = (i*d - x) / PREC;
    yl = 1/SIGMAi*exp(-(x-i*d-GAP+d)*(x-i*d-GAP+d)/2/SIGMAi/SIGMAi);
    if (TYP == 1) {
      yl *= FS[8];
      for (j=0; j<7; j+=2) {
        Snm = SIGMAi*SIGMAi +FS[j+1]/2/PI2/PI2;
        yl += FS[j]/sqrt(Snm)*exp(-(x-i*d-GAP+d)*(x-i*d-GAP+d)/2/Snm);}
      yl /= 80;}
    yl *= d/sqrt(PI2);
    y += yl;}

  /* calculate adlayer */
  yl = dens[0]*d/SIGMA[0]/sqrt(PI2) * exp(-(x-p[0]-GAP)*(x-p[0]-GAP)/2/SIGMA[0]/SIGMA[0]);
}

```

```

    y += y1;
    /*add water density as error function*/
    /*electron density water / electron density Hg is 0.10318*/
    y += AMPW*(0.10318*form0_n(q)/8.99222/2)*(1-erf((x/(sqrt(2)*SIGMAH20))));
    return(y);}
double numerical(x)
double x;
{ double y, y1, Snm, SIGMAdist, SIGMAi, stop, q;
  int i, j;
  /* calculate the first layers */
  y = 0;
  for (i=1; i<=NUM_LAY; i++) {
    SIGMAdist = S0 * sqrt(i-1) + SIGMA[i];
    SIGMAi = sqrt(fabs(SIGMAdist*SIGMAdist + sign*S1*S1));
    y1 = 1/SIGMAi * exp(-(x-p[i]-GAP+d)*(x-p[i]-GAP+d)/2/SIGMAi/SIGMAi);
    y1 *= dens[i] * d/sqrt(PI2);
    y += y1;}
  /* calculate further layer up to desired precision */
  stop = (NUM_LAY*d - x) / PREC;
  SIGMAi = sqrt(fabs(S0*S0*(NUM_LAY-1) + sign*S1*S1));
  for (i=NUM_LAY+1; stop < SIGMAi; i++) {
    SIGMAi = sqrt(fabs(S0*S0*(i-1) + sign*S1*S1));
    stop = (i*d - x) / PREC;
    y1 = 1/SIGMAi*exp(-(x-i*d-GAP+d)*(x-i*d-GAP+d)/2/SIGMAi/SIGMAi);
    y1 *= d/sqrt(PI2);
    y += y1;}
  return(y);}
double adlayer(x)
double x;
{ double y;
  /* calculate adlayer */
  y = dens[0]*d/SIGMA[0]/sqrt(PI2) * exp(-(x+p[0]-GAP)*(x+p[0]-GAP)/2/SIGMA[0]/SIGMA[0]);
  return(y);}
double h2o(x)
double x;
{ double y;
  /*add water density as error function, electron density water / electron density Hg is 0.10318*/
  y = AMPW*(0.10318/2)*(1-erf((x/(sqrt(2)*SIGMAH20))));
  return(y);}
double rrfnum(q)
double q;
{ double yfit, numerical(),real, imag, derriv, z, points, prec;
  int i;
  real=0, imag=0, points=100, prec=1.0/points;
  for(i=0; i <= 100*points; i++){
    z = -10 +i/points+0.00000001;
    derriv = (numerical(z+prec)-numerical(z-prec))/prec;
    real += (derriv*(1.0/points))*cos(q*z);
    imag += (derriv*(1.0/points))*sin(q*z);}
  real*=form(q)/(80+fprime);
  imag*=form(q)/(80+fprime);
  double realh2o, imagh2o, derrivh2o, x, s, y, h2o();
  int j;
  realh2o=0; imagh2o=0;
  for(j=0; j <= 100*points; j++){
    s = -10 +j/points+0.00000001;
    derrivh2o = (h2o(s+prec)-h2o(s-prec))/prec;
    realh2o += (derrivh2o*(1.0/points))*cos(q*s);
    imagh2o += (derrivh2o*(1.0/points))*sin(q*s);}
  realh2o*=form0_n(q)/8.99222;
  imagh2o*=form0_n(q)/8.99222;
  real=real-realh2o;

```

```

    imag=imag-imagh2o;
double adlayer(), realad, imagad, derrivad, w;
int n;
realad=0; imagad=0;
for(n=0; n <= 100*points; n++){
    w = -10 +n/points+0.00000001;
    derrivad=(adlayer(w+prec)-adlayer(w-prec))/prec;
    realad+=derrivad*cos(q*w)*(1.0/points);
    imagad+=(derrivad*(1.0/points))*sin(q*w);}
real=real-realad;
imag=imag-imagad;
yfit =real*real+imag*imag;
return yfit;}

/** code for the command pp, which writes the layer parameter
* to the screen and into the file hglayer_par.**/
/* int parameters(); */
struct user_cmds {
char c_one;
char c_two;
int (*c_func)();
} user_cmds[] = {0,};
/**
} user_cmds[] = {
{ 'p', 'p', parameters },
0,};
parameters() {
double SIGMAi, SIGMAdist;
int i;
FILE *fp;
FILE *fopen(char *name, char *mode);
msg("%10s %10s %10s %10s %10s %10s \n", "LAYER", "DENSITY", "POSITION", "SPACING", "POS-N*d",
"SIGMA");
msg("%10s %10.3f %10.2f %10.2f %10.3f %10.3f \n", "Adlayer", dens[0], p[0], D[0], dev[0],
SIGMA[0]);
for (i=1; i<=NUM_LAY; i++) {
SIGMAdist = S0 * sqrt(i) + SIGMA[i];
SIGMAi = sqrt(fabs(SIGMAdist*SIGMAdist + sign*S1*S1));
msg("%10i %10.3f %10.2f %10.2f %10.3f %10.3f \n", i, dens[i], p[i], D[i], dev[i], SIGMAi);}
msg("\n");
fp = fopen("hglayer_par","w");
fprintf(fp, "%8s %8s %9s %8s %8s %6s \n", "LAYER", "DENSITY", "POSITION", "SPACING", "POS-N*d",
"SIGMA");
fprintf(fp, "%8s %8.3f %9.2f %8.2f %8.3f %6.3f \n", "Adlayer", dens[0], p[0], D[0], dev[0],
SIGMA[0]);
for (i=1; i<=NUM_LAY; i++) {
SIGMAdist = S0 * sqrt(i) + SIGMA[i];
SIGMAi = sqrt(fabs(SIGMAdist*SIGMAdist + sign*S1*S1));
fprintf(fp, "%6i %8.3f %9.2f %8.2f %8.3f %6.3f \n", i, dens[i], p[i], D[i], dev[i],
SIGMAi);}
fclose(fp);}**/

```

### Für den Elektrolyten aus 0.01 M Natriumfluorid-, 0.01 M Natriumbromid- und 0.025 mM Blei(II)-bromidlösung: PbBrF.5.c

```

#define VERSION 5
#define NUM_XS 1 /* The number of independent variables (no limit) */
#define MAXPAR 37 /* The number of parameters */
#define MAXPTS 1024 /* The most points for fitting */
#define MAXPLT 1024 /* In-core points for plot (pg, ps, md, mr and sA) */
#include <math.h>

```

```

#include <p_fitsize.h>
#include <stdio.h>
char *title = "Reflectivity / density for semi-infinite layer model";
char *comment = "";
setup() {
set_prompt(0, "HG_BrPbBr_H2O"); /* Main prompt */
set_prompt(1, "Hg_BrPbBr_h2o"); /* Command-file prompt */
struct init_4 initial[] = {
/* Name          Deriv?  Fit?  Initial  Limit?  Low  High */
{ "Refl 0 /Dens 1 /Num. -1 / atom/hg 2", 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, },
{ "Potential",0, 0, 0, 0, 0, 0, },
{ "Dens. Precision", 0, 0, 5, 0, 0, 0, },
{ "Relative Width", 0, 0, .35, 0, 0, 0, },
{ "Av. Spacing", 0, 0, 2.8, 3, 2.0, 3.6, },
{ "Thermal Width", 0, 0, 0, 0, 0, 0, },
{ "Density Br-Layer", 0, 0, 0, 0, 0.5, 2.5, },
{ "Spacing Br-Layer", 0, 0, 2.8, 0, 0, 0, },
{ "Width Br-Layer", 0, 0, 1, 0, 0, 3, },
{ "Density Layer 1", 0, 0, 1, 3, 0.5, 2.5, },
{ "Density Layer 2", 0, 0, 1, 3, 0.5, 2.5, },
{ "Density Layer 3", 0, 0, 1, 3, 0.5, 2.5, },
{ "Spacing Layer 1", 0, 0, 0, 0, 0, 0, },
{ "Spacing Layer 2", 0, 0, 0, 0, 0, 0, },
{ "Spacing Layer 3", 0, 0, 0, 0, 0, 0, },
{ "Width Layer 1", 0, 0, 0, 0, 0, 3, },
{ "Width Layer 2", 0, 0, 0, 0, 0, 3, },
{ "Width Layer 3", 0, 0, 0, 0, 0, 3, },
{ "Width Water", 0, 0, 0.8, 0, 0, 0, },
{ "Gap H2O Hg", 0, 0, 0, 0, 0, 0, },
{ "Amplitude H2O", 0, 0, 1, 0, 0, 0, },
{ "Density Pb-Layer", 0, 0, 1, 0, 0, 0, },
{ "Spacing Pb-Layer", 0, 0, 1, 0, 0, 0, },
{ "Width Pb-Layer", 0, 0, 1, 0, 0, 0, },
{ "Density F-Layer", 0, 0, 0, 0, 0.5, 2.5, },
{ "Spacing F-Layer", 0, 0, 2.8, 0, 0, 0, },
{ "Width F-Layer", 0, 0, 1, 0, 0, 3, },
{ "Spacing Br-Br", 0, 0, 1, 0, 0, 3, },
{ "e-/A^2 Br", 0, 0, 1, 0, 0, 3, },
{ "e-/A^2 Pb", 0, 0, 1, 0, 0, 3, },
{ "e-/A^2 F", 0, 0, 1, 0, 0, 3, },
{ "e-/A^2 Hg", 0, 0, 1, 0, 0, 3, },
{ "Br atoms/Hg atom", 0, 0, 1, 0, 0, 3, },
{ "Pb atoms/Hg atom", 0, 0, 1, 0, 0, 3, },
{ "F atoms/Hg atom", 0, 0, 1, 0, 0, 3, },
{ "Deformation Factor", 0, 0, 1, 0, 0, 3, },
{ "Coverage", 0, 0, 1, 0, 0, 3, },};
#define TYP fpar[0].p_b
#define PREC fpar[2].p_b
#define SR fpar[3].p_b
#define d fpar[4].p_b
#define S1 fpar[5].p_b
#define rf1 fpar[6].p_b
#define df1 fpar[7].p_b
#define sf1 fpar[8].p_b
#define sh2o fpar[18].p_b
#define GAP1 fpar[19].p_b
#define AMPW fpar[20].p_b
#define rpb fpar[21].p_b
#define dpb2 fpar[22].p_b
#define spb fpar[23].p_b
#define rbr2 fpar[24].p_b
#define dbr22 fpar[25].p_b

```

```

#define sbr2 fpar[26].p_b
#define dbrbr2 fpar[27].p_b
#define br1area fpar[28].p_b
#define pbarea fpar[29].p_b
#define br2area fpar[30].p_b
#define hgarea fpar[31].p_b
#define br1phg fpar[32].p_b
#define pbphg fpar[33].p_b
#define br2phg fpar[34].p_b
#define deform fpar[35].p_b
#define cov fpar[36].p_b
#define NUM_LAY 3 /* number of layers */
#define LAY1 8 /* Position of last parameter in fpar[] before dens[1] */
/*f' and f'' correction for Hg at E=25keV */
#define fprime 0.2
#define fprime2 5.3
#define PI2 (3.14159*2)
#define X (M_flag? Make_x[0]:dp->d_xx[0])
/** or for multiple independent variables **/
#define X1 (M_flag? Make_x[0]:dp->d_xx[0])
#define X2 (M_flag? Make_x[1]:dp->d_xx[1])
#define X3 (M_flag? Make_x[2]:dp->d_xx[2])
double D[NUM_LAY+1]; /* distance between layer n and n+1 */
double dens[NUM_LAY+1]; /* relative density of layer n */
double p[NUM_LAY+2]; /* Positions of layer n */
double dev[NUM_LAY+2]; /* Deviaton of layer n from ideal position d*n */
double SIGMA[NUM_LAY+1]; /* Widths of layer n */
double rr, ri ;
double S0, sign, DL, DT;
double dtot, GAP, dpb, dbr2, dbrbr;
double model(deriv_flag)
int deriv_flag;
{ double yfit, zw, q;
  int i;
  double reflectivity(), hg_area(),area_calc(), density(), rrfnum(), rrf(), hg();
  /*intrinsic width of mercury*/
  S0= SR;
  rbr2=rf1;
  rpb=rf1;
  sbr2=sf1;
  spb=sf1;
  cov=rf1/0.514;
  sh2o=S1;
  dpb=dpb2*deform;
  dbr2=dbr22*deform;
  dbrbr=dbrbr2*deform;
  GAP=GAP1+df1+dbr2+dpb+dbrbr+dpb+dbr2;
  dtot=GAP+dpb+dbr2+df1;
  if (S1 >= 0)
    sign = 1;
  else
    sign = -1;
  /*Hg layering settings*/
  p[NUM_LAY+1] = (NUM_LAY+1) * d;
  dev[NUM_LAY+1] = 0;
  for (i=NUM_LAY; i>=1; i--) {
    D[i] = fpar[i+LAY1+NUM_LAY].p_b + d;
    p[i] = p[i+1] - D[i];
    dev[i] = dev[i+1] + fpar[i+LAY1+NUM_LAY].p_b;};
  D[0] = df1;
  p[0] = p[1] - D[0];
  dev[0] = dev[1] - (D[0] - d);

```

```

dens[0] = rf1;
SIGMA[0] = sf1;
dens[1] = fpar[1+LAY1].p_b * D[1]/d;
for (i=2; i<=NUM_LAY; i++) {
    dens[i] = fpar[i+LAY1].p_b * (D[i]+D[i-1])/2/d;};
for (i=1; i<=NUM_LAY; i++) {
    SIGMA[i] = fpar[i+LAY1+2*NUM_LAY].p_b;};
if (TYP==0) {
    yfit = reflectivity(X);
    yfit /= reflectivity(0.0000001);}
if (TYP==1){
    yfit = density(X);}
if (TYP==-1){
    yfit = rrfnum(X);
    yfit/=rrfnum(0.0000001);}
if (TYP==-2){
    yfit = rrf(X);
    yfit/=rrf(0.0000001);}
if (TYP==2){
    yfit=area_calc(X);}
return(yfit);}
double area_calc(x)
double x;
{ /*integration of F1 peak*/
    double points, ybr1, prec, f, br1_area();
    int h;
    points=160; prec=1.0/points; ybr1=0;
    for(h=-10; h <= 100*points; h++){
        f = -10 +h/points+0.00000001;
        ybr1 += (br1_area(f)*(1.0/points));}
    br1area=ybr1*3.25;
    /*integration of Pb peak*/
    double ypb, pb_area();
    int g;
    ypb=0;
    for(g=-10; g <= 100*points; g++){
        f = -10 +g/points+0.00000001;
        ypb += (pb_area(f)*(1.0/points));}
    pbarea=ypb*3.25;
    /*integration of Br2 peak*/
    double ybr2, br2_area();
    ybr2=0;
    int b;
    for(b=-10; b <= 100*points; b++){
        f = -10 +b/points+0.00000001;
        ybr2 += (br2_area(f)*(1.0/points));}
    br2area=ybr2*3.25;
    /*integration of first Hg layer*/
    double yhg, hg_area();
    int c;
    yhg=0;
    for(c=-10; c <= 100*points; c++){
        f = -10 +c/points+0.00000001;
        yhg += (hg_area(f)*(1.0/points));}
    hgarea=yhg*3.25;
    br1phg=1/(36/ybr1/(80/yhg));
    pbphg=1/(80/ypb/(80/yhg));
    br2phg=1/(10/ybr2/(80/yhg));}
/* calculation of the atomic form factors */
/*Mercury*/
double FS[]={20.6809, 0.545, 19.0417, 8.4484, 21.6575, 1.5729, 5.9676, 38.3246, 12.6089};
double BB = 0;

```

```

double form(Q)
double Q;
{ double sf, tt;
  int i;
  sf = FS[8];
  for (i=0; i<7; i+=2) {
    tt = -FS[i+1]*Q*Q / (4*PI2*PI2);
    sf += FS[i] * exp(tt);}
  return (sf + fprime);}
/*Fluor: These are the coefficients for F 1 negativ */
double FFSn[]={3.6322, 5.27756, 3.51057, 14.7353, 1.26064, 0.442258, 0.940706, 47.3437, 0.653396};
double formFn(Q)
double Q;
{ double sf, f;
  int i;
  f = Q * Q / (4*PI2*PI2);
  sf = FFSn[8];
  for(i = 0; i < 7; i+=2)
    sf += FFSn[i] * exp(-FFSn[i+1] * f);
  return(sf); /* fprime for Br=0.0123 */}
/*Water: These are the coefficients for O1-, apparently HF */
double FSO_n[]={4.1916, 12.8573, 1.63969, 4.17236, 1.52673, 47.0179, -20.307,-0.01404, 21.9412};
double form0_n(Q)
double Q;
{ double sf, f;
  int i;
  f = Q * Q / (4*PI2*PI2);
  sf = FSO_n[8];
  for(i = 0; i < 7; i+=2)
    sf += FSO_n[i] * exp(-FSO_n[i+1] * f);
  return(sf); /* fprime for O=0.008 */}
*Lead: These are the coefficients for Pb 2 positive*/
double FSPb[]={21.7886, 1.3366, 19.5682, 0.488383, 19.1406, 6.7727, 7.0111, 23.8132, 12.4734};
double formPb(Q)
double Q;
{ double sf, f;
  int i;
  f = Q * Q / (4*PI2*PI2);
  sf = FSPb[8];
  for(i = 0; i < 7; i+=2)
    sf += FSPb[i] * exp(-FSPb[i+1] * f);
  return(sf); /* fprime for Pb=0.077 */}
/*Brom: These are the coefficients for Br1 negativ */
double FSBr[]={17.1718, 2.2059, 6.3338, 19.3345, 5.5754, 0.2871, 3.7272, 58.1535, 3.17760};
double formBr(Q)
double Q;
{ double sf, f;
  int i;
  f = Q * Q / (4*PI2*PI2);
  sf = FSBr[8];
  for(i = 0; i < 7; i+=2)
    sf += FSBr[i] * exp(-FSBr[i+1] * f);
  return(sf); /* fprime for Br=0.3461 */}
double add_g(Q,AMP,SIGM,PHASE)
double Q, AMP, SIGM, PHASE;
{ double h;
  h = Q*AMP*exp(-Q*Q*SIGM*SIGM/2);
  ri += h * cos(PHASE);
  rr += h * sin(PHASE);}
/*Analytical calculation of R/RF */
double reflectivity(q)
double q;

```

```

{ double yfit, rr, ri, h, k, DW, A, C, C1, C2, A1, A2, A3, B;
  rr=0, ri=0, A1=1, A2=1, A3=1;
/*mercury, calculate ideal semi-infinite layers*/
  DW = exp(-S0*S0*q*q/2);
  h = 1 + DW*DW - 2 * DW * cos(d*q);
  rr = 1/h*(sin(q*GAP)+sin(q*d-q*GAP)*DW);
  ri = 1/h*(-cos(q*GAP)+cos(q*d-q*GAP)*DW);
  rr *= exp(-S1*S1*q*q/2)*q*d*form(q)/(80+fprime);
  ri *= exp(-S1*S1*q*q/2)*q*d*form(q)/(80+fprime);
/*H20*/
  rr=rr-AMPW*form0_n(q)/(80+fprime)*exp(-q*q*sh2o*sh2o/2)*A3;
/*1.Br-Layer*/
  rr-=sin((df1-GAP)*q)*exp(-q*q*sf1*sf1/2)*q*rf1*formBr(q)/(80+fprime)*A1*d;
  ri-=cos((df1-GAP)*q)*exp(-q*q*sf1*sf1/2)*q*rf1*formBr(q)/(80+fprime)*A1*d;
/*1. PbLayer*/
  rr-=sin((df1+dpb-GAP)*q)*exp(-q*q*spb*spb/2)*q*rpB*formPb(q)/(80+fprime)*A2*d;
  ri-=cos((df1+dpb-GAP)*q)*exp(-q*q*spb*spb/2)*q*rpB*formPb(q)/(80+fprime)*A2*d;
/*1. FLayer*/
  rr-=sin((+df1+dpb+dbr2-GAP)*q)*exp(-q*q*sbr2*sbr2/2)*q*rbr2*formFn(q)/(80+fprime)*A2*d;
  ri-=cos((+df1+dpb+dbr2-GAP)*q)*exp(-q*q*sbr2*sbr2/2)*q*rbr2*formFn(q)/(80+fprime)*A2*d;
/*2. FLayer*/
  rr-=sin((+df1+dpb+dbr2-GAP+dbrbr)*q)*exp(-q*q*sbr2*sbr2/2)*q*rbr2*formFn(q)/(80+fprime)*A2*d;
  ri-=cos((+df1+dpb+dbr2-GAP+dbrbr)*q)*exp(-q*q*sbr2*sbr2/2)*q*rbr2*formFn(q)/(80+fprime)*A2*d;
/*2. PbLayer*/
  rr-=sin((+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2-GAP)*q)*exp(-q*q*spb*spb/2)*q*rpB*formPb(q)/(80+fprime)*A2*d;
  ri-=cos((+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2-GAP)*q)*exp(-q*q*spb*spb/2)*q*rpB*formPb(q)/(80+fprime)*A2*d;
/*2. BrLayer*/
  rr-=sin((+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2-GAP+dpb)*q)*exp(-q*q*sf1*sf1/2)*q*rf1*formBr(q)/(80+fprime)*A1*d;
  ri-=cos((+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2-GAP+dpb)*q)*exp(-q*q*sf1*sf1/2)*q*rf1*formBr(q)/(80+fprime)*A1*d;
  yfit=rr*rr+ri*ri;
  return(yfit);}
/*Calculation of density profile*/
double density(x)
double x;
{ double y, q, A1, A2, A3, yl, Snm, SIGMAdist, SIGMAi, stop;
  y=0, A1=1, A2=1, A3=1;
/*add Hg semi-distorted crystal model*/
  int i, j;
/* calculate the first layers */
  for (i=1; i<=NUM_LAY; i++) {
    SIGMAdist = S0 * sqrt(i-1) + SIGMA[i];
    SIGMAi = sqrt(fabs(SIGMAdist*SIGMAdist + sign*S1*S1));
    yl = 1/SIGMAi * exp(-(x-p[i]+d-GAP)*(x-p[i]+d-GAP)/2/SIGMAi/SIGMAi);
    yl *= FS[8];
    for (j=0; j<7; j+=2) {
      Snm = SIGMAi*SIGMAi +FS[j+1]/2/PI2/PI2;
      yl += FS[j]/sqrt(Snm)*exp(-(x-p[i]+d-GAP)*(x-p[i]+d-GAP)/2/Snm);}
    yl /= 80;
    yl *= dens[i] * d/sqrt(PI2);
    y += yl;}
/* calculate further layer up to desired precision */
  stop = (NUM_LAY*d - x) / PREC;
  SIGMAi = sqrt(fabs(S0*S0*(NUM_LAY-1) + sign*S1*S1));
  for (i=NUM_LAY+1; stop < SIGMAi; i++) {
    SIGMAi = sqrt(fabs(S0*S0*(i-1) + sign*S1*S1));
    stop = (i*d - x) / PREC;
    yl = 1/SIGMAi*exp(-(x-i*d+d-GAP)*(x-i*d+d-GAP)/2/SIGMAi/SIGMAi);
    yl *= FS[8];
    for (j=0; j<7; j+=2) {
      Snm = SIGMAi*SIGMAi +FS[j+1]/2/PI2/PI2;
      yl += FS[j]/sqrt(Snm)*exp(-(x-i*d+d-GAP)*(x-i*d+d-GAP)/2/Snm);}
    yl /= 80;

```

```

        yl *= d/sqrt(PI2);
        y += yl;}
/*add Water*/
    y += AMPW*(form0_n(q)/(80+fprime)/2)*(1-erf((x)/(sqrt(2)*sh2o)))*A3;
/*add 1. Br layer*/
    SIGMAi=sf1; yl=0;
    yl=1/sf1*exp(-(x-GAP+df1)*(x-GAP+df1)/2/sf1/sf1)*A1;
    yl *= FSBBr[8];
    for (j=0; j<7; j+=2)
        {Snm = sf1*sf1+ FSBBr[j+1]/2/PI2/PI2;
         yl += FSBBr[j]/sqrt(Snm)*exp(-(x-GAP+df1)*(x-GAP+df1)/2/Snm);}
    yl/=80+fprime;
    yl*=d/sqrt(PI2);
    yl*=rf1;
    y+=yl;
/*add 1. Pb layer*/
    SIGMAi=spb; yl=0;
    yl=1/SIGMAi*exp(-(x-GAP+df1+dpb)*(x-GAP+df1+dpb)/2/SIGMAi/SIGMAi)*A2;
    yl *= FSPb[8];
    for (j=0; j<7; j+=2)
        {Snm = SIGMAi*SIGMAi+ FSPb[j+1]/2/PI2/PI2;
         yl += FSPb[j]/sqrt(Snm)*exp(-(x-GAP+df1+dpb)*(x-GAP+df1+dpb)/2/Snm);}
    yl/=80+fprime;
    yl*=d/sqrt(PI2);
    yl*=rpb;
    y+=yl;
/*add 1. F layer*/
    SIGMAi=sbr2; yl=0;
    yl=1/SIGMAi*exp(-(x-GAP+df1+dpb+dbr2)*(x-GAP+df1+dpb+dbr2)/2/SIGMAi/SIGMAi)*A1;
    yl *= FFSn[8];
    for (j=0; j<7; j+=2)
        {Snm = SIGMAi*SIGMAi+ FFSn[j+1]/2/PI2/PI2;
         yl += FFSn[j]/sqrt(Snm)*exp(-(x-GAP+df1+dpb+dbr2)*(x-GAP+df1+dpb+dbr2)/2/Snm);}
    yl/=80+fprime;
    yl*=d/sqrt(PI2);
    yl*=rbr2;
    y+=yl;
/*add 2. F layer*/
    SIGMAi=sbr2; yl=0;
    yl=1/SIGMAi*exp(-(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr)*(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr)/2/SIGMAi/SIGMAi)*A1;
    yl *= FFSn[8];
    for (j=0; j<7; j+=2)
        {Snm = SIGMAi*SIGMAi+ FFSn[j+1]/2/PI2/PI2;
         yl += FFSn[j]/sqrt(Snm)*exp(-(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr)*(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr)/2/Snm);}
    yl/=80+fprime;
    yl*=d/sqrt(PI2);
    yl*=rbr2;
    y+=yl;
/*add 2. Pb layer*/
    SIGMAi=spb; yl=0;
    yl=1/SIGMAi*exp(-(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2)*(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2)/2/SIGMAi/SIGMAi)
    *A2;
    yl *= FSPb[8];
    for (j=0; j<7; j+=2)
        {Snm = SIGMAi*SIGMAi+ FSPb[j+1]/2/PI2/PI2;
         yl += FSPb[j]/sqrt(Snm)*exp(-(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2)*(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2)/
         /Snm);}
    yl/=80+fprime;
    yl*=d/sqrt(PI2);
    yl*=rpb;
    y+=yl;
/*add 2. Br layer*/

```

```

SIGMAi=sf1; y1=0;
y1=1/SIGMAi*exp(-(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2+dpb)*(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2+dpb)/2/SIGMAi
/SIGMAi)*A1;
y1 *= FSBBr[8];
for (j=0; j<7; j+=2)
  {Snm = SIGMAi*SIGMAi+ FSBBr[j+1]/2/PI2/PI2;
  y1 += FSBBr[j]/sqrt(Snm)*exp(-(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2+dpb)*(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2
+dpb)/2/Snm);}
y1/=80+fprime;
y1*=d/sqrt(PI2);
y1*=rf1;
y+=y1;
return(y);}
double hg(x)
double x;
{double y, q, A1, A2, A3, y1, Snm, SIGMAi, stop;
  y=0;
  A1=1; A2=1; A3=1;
/*add Hg semi-distorted crystal model*/
  int i, j;
/* calculate the first layers */
  for (i=1; i<=NUM_LAY; i++) {
    SIGMAi = S0 * sqrt(i-1) + SIGMA[i];
    SIGMAi = sqrt(fabs(SIGMAi*SIGMAi + sign*S1*S1));
    y1 = 1/SIGMAi * exp(-(x-p[i]+d-GAP)*(x-p[i]+d-GAP)/2/SIGMAi/SIGMAi);
    y1 *= dens[i] * d/sqrt(PI2);
    y += y1;}
/* calculate further layer up to desired precision */
  stop = (NUM_LAY*d - x) / PREC;
  SIGMAi = sqrt(fabs(S0*S0*(NUM_LAY-1) + sign*S1*S1));
  for (i=NUM_LAY+1; stop < SIGMAi; i++) {
    SIGMAi = sqrt(fabs(S0*S0*(i-1) + sign*S1*S1));
    stop = (i*d - x) / PREC;
    y1 = 1/SIGMAi*exp(-(x-i*d+d-GAP)*(x-i*d+d-GAP)/2/SIGMAi/SIGMAi);
  }
y1 *= d/sqrt(PI2);
  y += y1;}
return(y);}
double fluor1(x)
double x;
{ double A1, y;
  A1=1; y=0;
  y=1/sf1*exp(-(x-GAP+df1)*(x-GAP+df1)/2/sf1/sf1)*A1;
  y*=d/sqrt(PI2);
  y*=rf1;
  return(y);}
/*Calculate the Number of Electrons per Angstrom of the Adlayers and Mercury*/
double br1_area(x)
double x;
{ double y, y1, q, SIGMAi, Snm;
  y=0;
  int j;
  /*SIGMAi = S0 * sqrt(0) */
  SIGMAi = sqrt(fabs(sign*sf1*sf1));
  y = 1/SIGMAi * exp(-(x-GAP+df1+dpb+dbr2)*(x-GAP+df1+dpb+dbr2)/2/SIGMAi/SIGMAi);
  y *= FSBBr[8];
  for (j=0; j<7; j+=2) {
    Snm = SIGMAi*SIGMAi +FSBBr[j+1]/2/PI2/PI2;
    y += FSBBr[j]/sqrt(Snm)*exp(-(x-GAP+df1+dpb+dbr2)*(x-GAP+df1+dpb+dbr2)/2/Snm);}
  y /= 80+fprime;
  y *= rf1*d /sqrt(PI2);
  return(y);}
double br2_area(x)

```

```

double x;
{ double y, yl, q, SIGMAdist, SIGMAi, Snm;
  y=0;
  int j;
  /*SIGMAdist = S0 * sqrt(0) ;*/
  SIGMAi = sqrt(fabs(sign*sbr2*sbr2));
  y = 1/SIGMAi * exp(-(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2+dpb)*(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2+dpb)
  /2/SIGMAi/SIGMAi);
  y *= FSN[8];
  for (j=0; j<7; j+=2) {
    Snm = SIGMAi*SIGMAi +FSFn[j+1]/2/PI2/PI2;
    y += FSN[j]/sqrt(Snm)*exp(-(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2+dpb)*(x-GAP+df1+dpb+dbr2
    +dbrbr+dbr2+dpb)/2/Snm);}
  y /= 80+fprime;
  y *= rbr2*d /sqrt(PI2);
  return(y);}

double pb_area(x)
double x;
{ double y, yl, q, SIGMAdist, SIGMAi, Snm;
  y=0;
  int j;
  /*SIGMAdist = S0 * sqrt(0) ;*/
  SIGMAi = sqrt(fabs(sign*spb*spb));
  y = 1/SIGMAi * exp(-(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2)*(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2)/2/SIGMAi/
  SIGMAi);
  y *= FSPb[8];
  for (j=0; j<7; j+=2) {
    Snm = SIGMAi*SIGMAi +FSPb[j+1]/2/PI2/PI2;
    y += FSPb[j]/sqrt(Snm)*exp(-(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr+dbr2)*(x-GAP+df1+dpb+dbr2+dbrbr
    +dbr2)/2/Snm);}
  y /= 80+fprime;
  y *= rpb*d /sqrt(PI2);
  return(y);}

double hg_area(x)
double x;
{ double y, yl, q, SIGMAdist, SIGMAi, Snm;
  y=0;
  int j;
  /*SIGMAdist = S0 * sqrt(0) ;*/
  SIGMAi = sqrt(fabs(sign*S1*S1));
  y = 1/SIGMAi * exp(-(x-p[1]-GAP)*(x-p[1]-GAP)/2/SIGMAi/SIGMAi);
  yl *= FS[8];
  for (j=0; j<7; j+=2) {
    Snm = SIGMAi*SIGMAi +FS[j+1]/2/PI2/PI2;
    yl += FS[j]/sqrt(Snm)*exp(-(x-p[1]+d-GAP)*(x-p[1]+d-GAP)/2/Snm);}
  yl /= 80+fprime;
  y *= dens[1] * d/sqrt(PI2);
  return(y);}

/*Numerical calculation of R/RF*/
double rrfnum(q)
double q;
{ double density(), yfit, real, imag, realhg, imaghg, derrivhg, s, points, prec;
  int n;
  real=0; imag=0; realhg=0; imaghg=0; points=50; prec=1.0/points;
  for(n=0; n <= 100*points; n++){
    s = -10 +n/points+0.00000001;
    derrivhg = (density(s+prec)-density(s-prec))/(2*prec);
    realhg += (derrivhg*(1.0/points))*cos(q*s);
    imaghg += (derrivhg*(1.0/points))*sin(q*s);}
  real=realhg;
  imag=imaghg;
  yfit=real*real+imag*imag;

```

```

    return(yfit);}
double rrf(q)
double q;
{ double hg(), yfit, real, imag, realhg, imaghg, derrivhg, s, points, prec;
  int n;
  real=0; imag=0; realhg=0; imaghg=0; points=50; prec=1.0/points;
  for(n=0; n <= 100*points; n++){
    s = -10 +n/points+0.00000001;
    derrivhg = (hg(s+prec)-hg(s-prec))/(2*prec);
    realhg += (derrivhg*(1.0/points))*cos(q*s);
    imaghg += (derrivhg*(1.0/points))*sin(q*s);}
  real=realhg*form(q)/(80+fprime);
  imag=imaghg*form(q)/(80+fprime);
  double fluor1(), realf1, imagf1, derrivf1, t;
  int m;
  realf1=0; imagf1=0; points=50; prec=1.0/points;
  for(m=0; m <= 100*points; m++){
    t = -10 +m/points+0.00000001;
    derrivf1 = (fluor1(t+prec)-fluor1(t-prec))/(2*prec);
    realf1 += (derrivf1*(1.0/points))*cos(q*t);
    imagf1 += (derrivf1*(1.0/points))*sin(q*t);}
  real+=realf1*formFn(q)/(80+fprime);
  imag+=imagf1*formFn(q)/(80+fprime);
  yfit=real*real+imag*imag;
  return(yfit);}

/* code for the command pp, which writes the layer parameter to the
 * screen and into the file hglayer_par.**/
/* int parameters(); */
struct user_cmds {
char c_one;
char c_two;
int (*c_func)();
} user_cmds[] = {
0,};
/**
} user_cmds[] = {
{ 'p', 'p', parameters },
0,};
parameters() {
double SIGMAi, SIGMAdist;
int i;
FILE *fp;
FILE *fopen(char *name, char *mode);
msg("%10s %10s %10s %10s %10s %10s \n", "LAYER", "DENSITY", "POSITION", "SPACING", "POS-N*d",
"SIGMA");
msg("%10s %10.3f %10.2f %10.2f %10.3f %10.3f \n", "Adlayer", dens[0], p[0], D[0], dev[0],
SIGMA[0]);
for (i=1; i<=NUM_LAY; i++) {
SIGMAdist = S0 * sqrt(i) + SIGMA[i];
SIGMAi = sqrt(fabs(SIGMAdist*SIGMAdist + sign*S1*S1));
msg("%10i %10.3f %10.2f %10.2f %10.3f %10.3f \n", i, dens[i], p[i], D[i], dev[i], SIGMAi);}
msg("\n");
fp = fopen("hglayer_par","w");
fprintf(fp, "%8s %8s %9s %8s %8s %6s \n", "LAYER", "DENSITY", "POSITION", "SPACING", "POS-N*d",
"SIGMA");
fprintf(fp, "%8s %8.3f %9.2f %8.2f %8.3f %6.3f \n", "Adlayer", dens[0], p[0], D[0], dev[0],
SIGMA[0]);
for (i=1; i<=NUM_LAY; i++) {
SIGMAdist = S0 * sqrt(i) + SIGMA[i];
SIGMAi = sqrt(fabs(SIGMAdist*SIGMAdist + sign*S1*S1));
fprintf(fp, "%6i %9.4f %9.2f %8.2f %8.3f %6.3f \n", i, dens[i], p[i], D[i], dev[i], SIGMAi);}
fclose(fp);}*/

```

## 10.5 Probenzellen

Im Folgenden sind weitere Informationen für die, in den Untersuchungen an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche und bei den Wilhelmy-Messungen verwendeten Probenzellen gegeben.

### 10.5.1 Elektrochemische Zelle

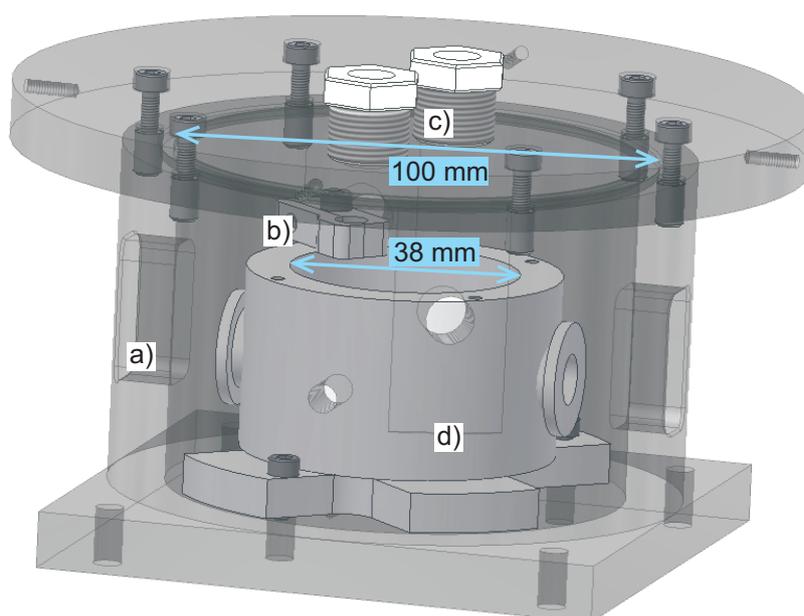


Abb. 54: Zeichnung der elektrochemischen Zelle (ohne Glasaufbau). a) Acrylglaszelle mit Fenstern (Kaptonfolie) für den Röntgenstrahl, b) Halterung für die Glasfritte, in der sich die Gegenelektrode befindet, c) Durchführungen für die Glasrohre, die die Verbindung zu den Flüssigkeitsreservoirs herstellen und d) Flüssigkeitstrog mit Glasfenstern für den Röntgenstrahl.

In Abb. 54 ist ein Schema der elektrochemischen Zelle gezeigt, die für die Messungen an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche verwendet wurde. Sie besteht aus einer Acrylglasumhüllung (Außendurchmesser: 100 mm), welche die Einstellung einer inerten Gasatmosphäre innerhalb der Zelle ermöglicht. Der Röntgenstrahl wird durch Fenster aus Kaptonfolie durch die Zelle geleitet. Außerdem sind Anschlüsse für das Gassystem und die Verbindung der Elektroden mit dem Potentiostaten vorhanden (hier nicht dargestellt). Im Deckel der Zelle befinden sich zwei Durchführungen aus Teflon, durch die die Flüssigkeitsreservoirs mit der Probenzelle verbunden werden. Auf die gleiche Weise wird auch das Einfüllsystem mit der Zelle verbunden (hier nicht dargestellt). Im Inneren der Acrylglaszelle befindet sich der Flüssigkeitstrog (Kel-F) mit einem Innen-

durchmesser von 38 mm. Es sind Flüssigkeitströge mit verschiedenen Fenstergrößen (Durchmesser der Glasfenster 13 mm oder 20 mm) verfügbar, mit denen Reflektivitätsmessungen oder Streuung unter streifendem Einfall durchgeführt werden können. Die Arbeitselektrode wird seitlich durch den Flüssigkeitstrog in das Quecksilber eingeführt. Die Gegenelektrode befindet sich in einer Fritte, die durch eine Klemme oberhalb des Trogs fixiert wird. Die verwendeten Volumina der Flüssigkeiten betragen ca. 9 ml für das Quecksilber und 27 ml für den Elektrolyten.

### 10.5.2 Wilhelmy-Aufbau

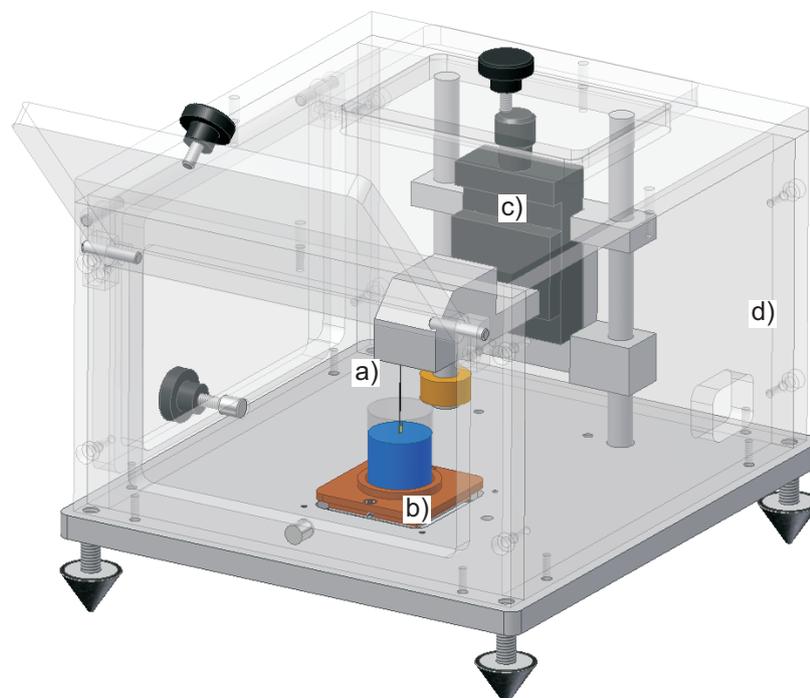


Abb. 55: Zeichnung des verbesserten Wilhelmy-Aufbaus. a) Kraftsensor mit Aufhängung und Wilhelmy-Plättchen, b) Kühlkörper mit Peltier-Element, c) Manuelle Höhenverstellung und d) Acrylglasumhüllung [257].

Zur Optimierung der Grenzflächenspannungsmessung mittels der Wilhelmy-Methode wurde ein verbesserter Versuchsaufbau konstruiert (siehe Abb. 55). Dieser besteht weiterhin aus dem Kraftsensor, an dem das Wilhelmy-Plättchen (2 mm × 4 mm) mittels eines dünnen Drahts aufgehängt wird. Für die Temperaturkontrolle werden ein Peltier-Element und ein Kühlkörper aus Kupfer verwendet. Hiermit können Temperaturen von ca.  $< T_{\text{Umgebung}} - 2^\circ$  eingestellt werden. Die Umhüllung aus Acrylglas (200 mm × 220 mm × 140 mm) ermöglicht die Messung der Grenzflächenspannung ohne externe Störungen wie z. B. durch Luftzug.

## 11 Literatur

- [1] UCHIYAMA, Y., KITAMORI, T., SAWADA, T. und TSUYUMOTO, I. *Langmuir*, 16:6597–6600, 2000.
- [2] KHARAKTS, Y. I. und VOLKOV, A. G. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 184:435–442, 1985.
- [3] REYMOND, F., FERMIN, D., LEE, H. J. und GIRAULT, H. H. *Electrochimica Acta*, 45:2647–2662, 2000.
- [4] MORRISON, L. E. und WEBER, G. *Biophysical Journal*, 52:367–379, 1987.
- [5] MUSTACICH, R. V. und WEBER, G. *Proceedings of the National Academy of Science*, 75:779–783, 1978.
- [6] AMEMIYA, S., YANG, X. und WAZENEGGER, T. *Journal of the American Chemical Society*, 125:11832–11833, 2003.
- [7] GIRAULT, H.H.J. und SCHIFFRIN, D.J. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 244:15–26, 1988.
- [8] BENJAMIN, I. *Electrochimica Acta*, 45:2647–2662, 2000.
- [9] EMETS, V. V. und DAMASKIN, B. B. *Russian Journal of Electrochemistry*, 42:789–797, 2006.
- [10] KOENE, L., SLUYTERS-REHBACH, M. und SLUYTERS, J. H. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 396:569–581, 1995.
- [11] GRAHAME, D.C. *Chemical Reviews*, 41:441–501, 1947.
- [12] ZELIĆ, M. und BRANICA, M. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 309:227–237, 1991.
- [13] LAWRENCE, J., PARSONS, R. und PAYNE, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 16:193–206, 1968.
- [14] HERMAN, H. B., MCNEELY, R. L., SURANA, P., ELLIOT, C. M. und MURRAY, R. W. *Analytical Chemistry*, 46:1258–1265, 1974.
- [15] BUTLER, J. A. V. *Transactions of the Faraday Society*, 28:379–382, 1932.
- [16] HELMHOLTZ, H. *Annalen der Physik und Chemie*, 239:201–216, 1879.
- [17] GOUY, M. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 9:457–468, 1910.
- [18] CHAPMAN, D. L. *Philosophical Magazine*, 25:475–481, 1913.

- [19] CHENG, Y. und SCHIFFRIN, D. J. *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions*, 92:3865–3871, 1996.
- [20] DRYFE, R. A. W. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8:1869–1883, 2006.
- [21] IZQUIERDO, D., MARTINEZ, A., HERAS, A., LOPEZ-PALACIOS, J., RUIZ, V., DRYFE, R. A. W. und COLINA, A. *Analytical Chemistry*, 84:5723–5781, 2012.
- [22] PLATT, M., DRYFE, R. A. W. und ROBERTS, E. P. L. *Chemical Communication*, 19:2324–2325, 2002.
- [23] LIN, Y., SKAFF, H., EMRICK, T., DINSMORE, A. D. und RUSSELL, T. P. *Science*, 299:226–229, 2003.
- [24] VANYSEK, P. *Electrochimica Acta*, 40:2841–2847, 1995.
- [25] HENON, S. und MEUNIER, J. *Review of Scientific Instruments*, 62:936–939, 1991.
- [26] HÖNIG, D. und MÖBIUS, D. *Journal of Physical Chemistry*, 95:4590–4592, 1991.
- [27] MIRANDA, P. B. und SHEN, Y. R. *Journal of Physical Chemistry B*, 103:3292–3307, 1999.
- [28] WALKER, R. A., GRUETZMACHER, J. A. und RICHMOND, G. L. *Journal of the American Chemical Society*, 120:6991–7003, 1998.
- [29] BRASLAU, A., PERSHAN, P. S., SWISLOW, G., OCKO, B. M. und ALS-NIELSEN, J. *Physical Review A*, 38:2457–2470, 1988.
- [30] BRASLAU, A., DEUTSCH, M., PERSHAN, P. S., WEISS, A. H., ALS-NIELSEN, J. und BOHR, J. *Physical Review Letters*, 54:114–117, 1985.
- [31] OCKO, B. M., WU, X. Z., SIROTA, E. B., SINHA, S. K. und DEUTSCH, M. *Physical Review Letters*, 72:242–245, 1994.
- [32] SANYAL, M. K., SINHA, S. K., HUANG, K. G. und OCKO, B. M. *Physical Review Letters*, 66:628–631, 1991.
- [33] PERSHAN, P. *Synchrotron Radiation News*, 12:10–16, 1999.
- [34] HELM, C. A., MÖHWALD, H., KJAER, K. und ALS-NIELSEN, J. *Europhysics Letters*, 4:697–703, 1987.
- [35] BOSIO, L., BENATTAR, J. J. und RIEUTORD, F. *Revue de Physique Appliquée*, 22:775–778, 1987.
- [36] BENATTAR, J. J., DAILLANT, J., BELORGEY, O. und BOSIO, L. *Physica A*, 172:225–241, 1991.

- 
- [37] MAGNUSSEN, O., OCKO, B. M., REGAN, M. J., PENANEN, K., PERSHAN, P. S. und DEUTSCH, M. *Physical Review Letters*, 74:4444–4447, 1995.
- [38] MAGNUSSEN, O., REGAN, M.G., KAWAMOTO, E.H., OCKO, B.M., PERSHAN, P.S., MASKIL, A., DEUTSCH, M., LEE, S., PENANEN, K. und BERMAN, L.E. *Physica B*, 221:257–260, 1996.
- [39] DIMASI, E., TOSTMANN, H., OCKO, B.M., PERSHAN, P.S. und DEUTSCH, M. *Physical Review B*, 58:R13 419–R13 422, 1998.
- [40] REGAN, M. J., PERSHAN, P. S., MAGNUSSEN, O. M., OCKO, B. M., DEUTSCH, M. und BERMAN, L. E. *Physical Review B*, 54:9730–9733, 1996.
- [41] SHPYRKO, O., FUKUTO, M., PERSHAN, P., OCKO, B., KUZMENKO, I., GOG, T. und DEUTSCH, M. *Physical Review B*, 69:245423–1 – 245423–4, 2004.
- [42] SHPYRKO, O., HUBER, P., GRIGORIEV, A., PERSHAN, P., OCKO, B., TOSTMANN, H. und DEUTSCH, M. *Physical Review B*, 67:115405–1 – 115405–7, 2003.
- [43] TOSTMANN, H., DIMASI, E., PERSHAN, P., OCKO, B. M., SHPYRKO, O. G. und DEUTSCH, M. *Physical Review B*, 59:783–791, 1999.
- [44] REGAN, M. J., KAWAMOTO, E. H., LEE, S., PERSHAN, P., MASKIL, N., DEUTSCH, M., MAGNUSSEN, O., OCKO, B. M. und BERMAN, L.E. *Physical Review Letters*, 75:2498–2501, 1995.
- [45] FLOM, E. B., LI, M. Y., ACERO, A., MASKIL, N. und RICE, S. A. *Science*, 260:5106–5109.
- [46] SHPYRKO, O. G., GRIGORIEV, A. Y., STEIMER, C., PERSHAN, P. S., LIN, B., MERON, M., GRABER, T., GEBHARDT, J., OCKO, B. M. und DEUTSCH, M. *Physical Review B*, 70:224206–1 – 224206–7, 2004.
- [47] TOSTMANN, H., DIMASI, E., SHPYRKO, O.G., PERSHAN, P.S., OCKO, B. M. und DEUTSCH, M. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 102:1136–1141, 1998.
- [48] PERSHAN, P., STOLTZ, S. E., SHPYRKO, O. G., DEUTSCH, M., BALAGURUSAMY, V. S. K., MERON, M, LIN, B. und STREITEL, R. *Physical Review B*, 79:115417–1 – 115417–7, 2009.
- [49] LEI, N., HUANG, Z. und RICE, S. A. *Journal of Chemical Physics*, 107:4051–4060, 1997.
- [50] TIKHONOV, A. M., MITRINOVIC, D. M., LI, M., HUANG, Z. und SCHLOSSMAN, M. L. *Journal of Physical Chemistry B*, 104:6336–6339, 2000.

- [51] MITRINOVIC, D. M., ZHANG, Z., WILLIAMS, S. M., HUANG, Z. und SCHLOSSMAN, M. L. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103:1779–1783, 1999.
- [52] LUO, G., MALKOVA, S., PINGALI, S. V., SCHULTZ, D. G., LIN, B., MERON, M., BENJAMIN, I., VANYSEK, P. und SCHLOSSMAN, M. L. *The Journal of Physical Chemistry B Letters*, 110:4527–4530, 2006.
- [53] LUO, G., MALKOVA, S., PINGALI, S. V., SCHULTZ, D. G., LIN, B., MERON, M., GRABER, T. J., GEBHARDT J., VANYSEK, P. und SCHLOSSMAN, M. L. *Electrochemistry Communications*, 7:627–630, 2005.
- [54] LUO, G., MALKOVA, S., PINGALI, S. V., SCHULTZ, D. G., LIN, B., MERON, M., GRABER, T. J., GEBHARDT, J., VANYSEK, P. und SCHLOSSMAN, M. *Faraday Discussions*, 129:23–34, 2004.
- [55] SANYAL, M. K., AGRAWAL, V. V., MERA, M. K., KALYANIKUTTY, K. P., DAILLANT, J., BLOT, C., KUBOWICZ, S., KONOVALOV, O. und RAO, C. N. R. *The Journal of Physical Chemistry C Letters*, 112:1739–1743, 2008.
- [56] TIKHONOV, A. M. und SCHLOSSMAN, M. L. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19:375101 (16pp), 2007.
- [57] TIKHONOV, A. M., PATEL, H., GARDE, S. und SCHLOSSMAN, M. L. *Journal of Physical Chemistry B Letters*, 110:216–218, 2006.
- [58] TIKHONOV, A. M., LI, M. und SCHLOSSMAN, M. L. *Journal of Physical Chemistry B Letters*, 105:8065–8069, 2001.
- [59] TADA, E., OISHI, Y. und KANEKO, H. *Journal of the Electrochemical Society*, 154:D617–D622, 2007.
- [60] CARIM, A., COLLINS, S. M., FOLEY, J. M., MALDONADO, S. und ALS-NIELSEN, J. *Journal of the American Chemical Society*, 38:13292–13295, 2011.
- [61] KRISHNASWAMY, R. und SOOD, A. K. *Journal of Materials Chemistry*, 20:3539–3552, 2010.
- [62] HIGGINS, C. F. *Cell*, 79:393–395, 1994.
- [63] MENNICKE, U., CONSTANTIN, D. und SALDITT, T. *The European Physical Journal E*, 20:221–230, 2006.
- [64] WANG, S. T., FUKUTO, M. und YANG, L. *Physical Review E*, 77:031909–1 – 031909–8, 2008.

- 
- [65] SCHUBERT, T., SEITZ, P. C., SCHNECK, E., NAKAMURA, M., SHIBAKAMI, M., FUNARI, S. S., KONOVALOV, O. und TANAKA, M. *Journal of Physical Chemistry*, 112:10041–10044, 2008.
- [66] GEHRITSEN, C. und MESCHÉDE, D. *Physik*, Springer Verlag, 23. Auflage, 2006.
- [67] RICE, S.A. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 84:4709–4716, 1987.
- [68] D'EVELYN, M. P. und RICE, S. A. *Physical Review Letters*, 47:1844–1847, 1981.
- [69] ROWLINSON, J. S. und WIDOM, B. Clarendon Press, Oxford, 1. Auflage, 1989.
- [70] TOWNSEND, R. M. und RICE, S. A. *Journal of Chemical Physics*, 94:2207–2219, 1991.
- [71] GRYKO, J. und RICE, S. A. *Journal of Physics F*, 12:245–250, 1982.
- [72] D'EVELYN, M. P. und RICE, S. A. *Journal of Chemical Physics*, 78(8):5081–5098, 1983.
- [73] D'EVELYN, M. P. und RICE, S. A. *Journal of Chemical Physics*, 78(8):5225–5550, 1983.
- [74] GRYKO, J. und RICE, S. A. *Journal of Chemical Physics*, 80:6318–6323, 1984.
- [75] BARTON, S. W., THOMAS, B. N., NOVAK, F., WEBER, P. M., HARRIS, J., DOLMER, P., BLOCH, J. M. und RICE, S. A. *Nature*, 321:685–687, 1986.
- [76] THOMAS, B. N., BARTON, S. W., NOVAK, F. und RICE, S. A. *Journal of Chemical Physics*, 86:1036–1047, 1987.
- [77] THOMAS, B. N. und RICE, S. A. *Journal of Chemical Physics*, 86:3655–3666, 1987.
- [78] HARRIS, J., GRYKO, J. und RICE, S. A. *Journal of Chemical Physics*, 87:3069–3083, 1987.
- [79] HARRIS, J., GRYKO, J. und RICE, S. A. *Journal of Statistical Physics*, 48:1109–1129, 1987.
- [80] GÓMEZ, M. A. und CHACÓN, E. *Physical Review B*, 46:723–733, 1992.
- [81] GÓMEZ, M. A. und RICE, S. A. *Journal of Chemical Physics*, 101:8094–8097, 1994.

- [82] ZHAO, M., CHEKMAREV, D. S., CAI, Z. und RICE, S. A. *Physical Review E*, 56:7033–7042, 1997.
- [83] ZHAO, M., CHEKMAREV, D. S. und RICE, S. A. *Journal of Chemical Physics*, 108:5055–5067, 1998.
- [84] ZHAO, M., CHEKMAREV, D. S. und RICE, S. A. *Journal of Chemical Physics*, 109:1959–1966, 1998.
- [85] FABRICIUS, G., ARTACHO, E., SANCHEZ-PORTAL, D., ORDEJON, P., DRABOLD, D. A. und SOLER, J. M. *Physical Review B*, 60:R16 283–R16 287, 1999.
- [86] RICE, S. A. und ZHAO, M. *Journal of Physical Chemistry A*, 103:10159–10165, 1999.
- [87] RICE, S. A. und ZHAO, M. *Physical Review B*, 57:13501–13508, 1998.
- [88] CHEKMAREV, D. S., ZHAO, M. und RICE, S. A. *Physical Review E*, 59:479–492, 1999.
- [89] ZHAO, M. und RICE, S. A. *Physical Review B*, 63:085409 1–4, 2001.
- [90] LANG, N. D. und KOHN, W. *Physical Review B*, 1:4555–4569, 1970.
- [91] RICE, S. A. *Molecular Simulation*, 29:593–609, 2003.
- [92] SLUIS, D., D'EVELYN, M. P. und RICE, S. A. *Journal of Chemical Physics*, 78 (3):1611–1613, 1983.
- [93] REGAN, M. J., PERSHAN, P. S., MAGNUSSEN, O. M., OCKO, B. M., DEUTSCH, M. und BERMAN, L. E. *Physical Review B*, 55:15874–15885, 1997.
- [94] REGAN, M. J., TOSTMANN, H., PERSHAN, P. S., MAGNUSSEN, O. M., DIMASI, E., OCKO, B. M. und DEUTSCH, M. *Physical Review B*, 55:10786–10790, 1997.
- [95] LEI, N., HUANG, Z. und RICE, S. A. *Journal of Chemical Physics*, 104:4802–4805, 1996.
- [96] TOSTMANN, H., DIMASI, E., OCKO, B. M., DEUTSCH, M. und PERSHAN, P. S. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 250-252:182–190, 1999.
- [97] DIMASI, E., TOSTMANN, H., OCKO, B. M., PERSHAN, P. S. und DEUTSCH, M. *Journal of Physical Chemistry B*, 103:9952–9959, 1999.
- [98] YANG, B., GIDALEVITZ, D., LI, D., HUANG, Z. und RICE, S. A. *Proceedings of the National Academy of Science*, 96:13009–13011, 1999.

- 
- [99] YANG, B., LI, D., HUANG, Z. und RICE, S. A. *Physical Review B*, 62:13111–13114, 2000.
- [100] DIMASI, E., TOSTMANN, H., SHPYRKO, O. G., PERSHAN, P. S und OCKO, B. M. *Journal of Condensed Matter*, 12:A209–A214, 2000.
- [101] TOSTMANN, H., DIMASI, E., PERSHAN, P.S., OCKO, B. M., SHPYRKO, O.G. und DEUTSCH, M. *Physical Review B*, 61:7284–7287, 2000.
- [102] DIMASI, E., TOSTMANN, H., SHPYRKO, O. G., HUBER, P., OCKO, B. M., PERSHAN, P. S, DEUTSCH, M. und BERMAN, L. E. *Physical Review Letters*, 86(8):1538–1541, 2001.
- [103] HEYROVSKY, J. *Grundlagen der Polarographie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1965.
- [104] ZELIC, M. und LOVRIC, M. *Electrochimica Acta*, 35:1701–1706, 1990.
- [105] STERN, O. *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 30:508–516, 1924.
- [106] KORNYSHEV, A. A., SCHMICKLER, W. und VOROTYNTSEV, M. A. *Physical Review B*, 25:5244–5257, 1982.
- [107] SCHMICKLER, W. und HENDERSON, T. *Progress in Surface Science*, 22(4):323–420, 1986.
- [108] SCHMICKLER, W. und HENDERSON, T. *Journal of Chemical Physics*, 80:3381–3386, 1984.
- [109] HENDERSON, D. und SCHMICKLER, W. *Journal of Chemical Physics*, 82:2825–2826, 1985.
- [110] CUONG, N. H., D' ALKAINÉ, C. V., JENARD, A. und HURWITZ, H. D. *Electroanalytical Chemistry, Interfacial Electrochemistry*, 51:377–393, 1974.
- [111] SCHMICKLER, W. *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg Verlag, 1. Auflage, 1996.
- [112] LIPPMANN, G. *Annalen der Physik, Serie 2*, 149:546–561, 1873.
- [113] BARD, A. J. und FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals, Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2. Auflage, 2001.
- [114] WANG, J., OCKO, B. M., DAVENPORT, A. J. und ISAACS, H. S. *Physical Review B*, 42:10321–10339, 1992.
- [115] GRAHAME, D. C. *Annual Review of Physical Chemistry*, 6:337–359, 1955.

- [116] ANSON, F. C. *Accounts of Chemical Research*, 8:400–407, 1975.
- [117] DEAMER, D., DWORKIN, J. P., SANDFORD, S. A., BERSTEIN, M. P. und ALLAMANDOLA, L. J. *Astrobiology*, 2:371–383, 2002.
- [118] MITCHELL, P. *Nature*, 191:144–148, 1961.
- [119] BARBER, J. *Biochimica et Biophysica Acta*, 594:253–308, 1980.
- [120] STRYER, L. *Biochemie*, Spektrum Akad. Verlag, 4. Auflage, 1996.
- [121] GORTER, E. und GREDEL, F. *The Journal of Experimental Medicine*, 41:439–441, 1925.
- [122] DAVSON, H. und DANIELLI, J. *Journal of Cellular and Comparative Physiology*, 5:495–509, 1935.
- [123] SINGER, S. J. und NICHOLSON, G. L. *Science*, 175:720–731, 1972.
- [124] MOURITSEN, O. G. und BLOOM, M. *Biophysical Journal*, 46:141–153, 1984.
- [125] VEREB, G., SZÖLLOSI, J., MATKO, J., NAGY, P., FARKAS, T., MATYUS, L., WALDMANN, T. A. und DAMJANOVICH, S. *Proceedings of the National Academy of Science USA*, 100:8053–8058, 2003.
- [126] CASTELLANA, E. T. und CREMER, P. S. *Surface Science Reports*, 61:429–444, 2006.
- [127] KARP, G. *Molekulare Zellbiologie*, Springer Verlag, 2005, 1. Auflage, 2005.
- [128] ZACHOWSKI, A. und DEVAUX, P. F. *Experientia*, 46:644–656, 1990.
- [129] MEMBRANMODELL. [http://de.wikipedia.org/wiki/Biomembran#Durchl.C3.A4ssigkeit\\_.28Permeabilit.C3.A4t.29](http://de.wikipedia.org/wiki/Biomembran#Durchl.C3.A4ssigkeit_.28Permeabilit.C3.A4t.29), Juni, 2012.
- [130] KOOLMAN, J. und RÖHM, K.-H. *Taschenatlas Biochemie des Menschen*, Thieme Verlag, 4. Auflage, 1994.
- [131] LUZATTI, V. und TARDIEU, A. *Annual Reviews*, 25:79–94, 1974.
- [132] GUNSTONE, F. D., HARWOOD, J. L. und PADLEY, F. B. *The Lipid Handbook*, Chapman and Hall London 2. Auflage, 1995.
- [133] MOOR, H., MUHLETHALER, K., WALDNER, H. und FREY-WYSSLING, A. *Journal of Biophysical and Biochemical Cytology*, 10:1–13, 1961.
- [134] BRANTON, D. und MOOR, H. *Journal of Ultrastructure Research*, 11:401–411, 1964.

- 
- [135] HEUSER, J. E. *Journal of Electron Microscopy*, 60:S3–S29, 2011.
- [136] MUELLER, P., RUDIN, D. O., TI TIEN, H. und WESCOTT, W. C. *Nature*, 194:979–980, 1962.
- [137] HEITZ, F., SPACH, G., SETA, P. und GAVACH, C. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 107:481–484, 1982.
- [138] DILGER, J. P., FISHER, L. R. und HAYDON, D. A. *Chemistry and Physics of Lipids*, 30:159–176, 1982.
- [139] BEERLINK, A., MELL, M., TOLKIEHN, M. und SALDITT, T. *Applied Physics Letters*, 95:203703–203705, 2009.
- [140] BEERLINK, A., WILBRANDT, P.-J., ZIEGLER, E., CARBONE, D., METZGER, T. H. und SALDITT, T. *Langmuir*, 24:4952–4958, 2008.
- [141] TAMM, L. K. und MCCONNELL, H. M. *Biophysical Journal*, 47:105–113, 1985.
- [142] BLODGETT, K. B. *Journal of the American Chemical Society*, 57:1007–1022, 1935.
- [143] SACKMANN, E. *Science*, 271:43–48, 1996.
- [144] NAGLE, J. F. und TRISTRAM-NAGLE, S. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1469:159–195, 2000.
- [145] SALDITT, T. *Current Opinion in Structural Biology*, 13:467–478, 2003.
- [146] SEUL, M. und SAMMON, M. J. *Thin Solid Films*, 185:287–305, 1990.
- [147] SALDITT, T., LI, C., SPAAR, A. und MENNICKE, U. *European Physical Journal E*, 7:105–116, 2002.
- [148] GLAZIER, S. A., VANDERAH, D. J., PLANT, A. L., BAYLEY, H., VALINCIUS, G. und KASIANOWICZ, J. J. *Langmuir*, 16:10428–10435, 2000.
- [149] HILLEBRANDT, H., WIEGAND, G., TANAKA, M. und SACKMANN, E. *Langmuir*, 15:8451–8459, 1999.
- [150] HOPE, M. J., BALLY, M. B., MAYER, L. D., JANOFF, A. S. und CULLIS, P. R. *Chemistry and Physics of Lipids*, 40:89–107, 1986.
- [151] SZOKA, F. und PAPAHAADJOPOULOS, D. *Annual Review of Biophysics and Bioengineering*, 9:467–508, 1980.
- [152] BOUWSTRA, J. A., GOORIS, G. S., BRAS, W. und TALSMA, H. *Chemistry and Physics of Lipids*, 64:83–98, 1993.

- [153] PAPAHAJDOPOULOS, D. und MILLER, N. *Biochimica et Biophysica Acta*, 135:624–638, 1967.
- [154] LICHTENBERG, D., MENASHE, M., DONALDSON, S. und BILTONEN, R. L. *Lipids*, 19:395–400, 1984.
- [155] DIETRICH, C., BAGATOLLI, L. A., VOLOVYK, Z. N., THOMPSON, N. L., LEVI, M., JACOBSON, K. und GRATTON, E. *Biophysical Journal*, 80:1417–1428, 2001.
- [156] WAN, Y., CREBER, A. M., PEPPLEY, B. und BIU, V. T. *Polymer*, 44:1057–1065, 2003.
- [157] BORDI, F., CAMETTI, C. und GLIOZZI, A. *Bioelectrochemistry*, 57:39–46, 2002.
- [158] ARORA, A., ABILDGAARD, F., BUSHWELLER, J. H. und TAMM, L. K. *Nature Structural Biology*, 8:334–338, 2001.
- [159] DE ANGELIS, A. A., NEVZOROV, A. A., PARK, S. H., HOWELL, S. C., MRSE, A. A. und OPELLA, S. J. *Journal of the American Chemical Society Communications*, 126:15340–15341, 2004.
- [160] OHKI, S. und OHKI, C. B. *Journal of Theoretical Biology*, 62:389–407, 1976.
- [161] SHAH, D. O. *Progress in Surface Science*, 3:221–278, 1973.
- [162] KJAER, K., ALS-NIELSEN, J., HELM, C. A., LAXHUBER, L. A. und MÖHWALD, H. *Physical Review Letters*, 58:2224–2227, 1987.
- [163] DUTTA, P., PENG, J. B., LIN, B., KETTERSON, B., PRAKASH, M., GEORGOPOULOS, P. und EHRLICH, S. *Physical Review Letters*, 58:2228–2231, 1987.
- [164] EVERS, F., JEWORREK, C., WEISE, K., TOLAN, M. und WINTER, R. *Soft Matter*, 8:2170–2176, 2012.
- [165] KJAER, K., ALS-NIELSEN, J., HELM, C. A., TIPPMANN-KRAYER, P. und MÖHWALD, H. *Thin Solid Films*, 159:17–28, 1988.
- [166] MÖHWALD, H. *Thin Solid Films*, 159:1–15, 1988.
- [167] ALS-NIELSEN, J., JACQUEMAIN, D., KJAER, K., LEVEILLER, F., LAHAV, M. und LEISEROWITZ, L. *Physics Reports*, 246:251–313, 1994.
- [168] RICHMOND, G. L. *Annual Reviews of Physical Chemistry*, 52:357–389, 2001.
- [169] KNOBLER, C. M. *Advances in Chemical Physics*, 77:398–449, 1990.
- [170] CHEREZOV, V., RIEDL, K. M. und CAFFREY, M. *Journal of Synchrotron Radiation*, 9:333–341, 2002.

- 
- [171] DANAUSKAS, S. M., RATAJCZAK, M. K., ISHITSUKA, Y., GEBHARDT, J., SCHULTZ, D., MERON, M., LIN, B. und LEE, K. Y. C. *Review of Scientific Instruments*, 78:103705–1–103705–9, 2007.
- [172] BRESEZINSKI, G., THOMA, M., STRUTH, B. und MÖHWALD, H. *Journal of Physical Chemistry*, 100:3126–3130, 1996.
- [173] THOMA, M., SCHWENDLER, M., BALTES, H., HELM, C. A., PFOHL, T., RIEGLER, H. und MÖHWALD, H. *Langmuir*, 12:1722–1728, 1996.
- [174] FRADIN, C., LUZET, D., BRASLAU, A., ALBA, M., MULLER, F. und DAILLANT, J. *Langmuir*, 14:7327–7330, 1998.
- [175] RÖNTGEN, W. C. *Aus den Sitzungsberichten der Physikalisch-Medicinischen Gesellschaft Würzburg*, Seiten 11–17, 1895.
- [176] FRIEDRICH, W., KNIPPING, P. und VON LAUE, M. *Annalen der Physik (Berlin)*, 41:971–989, 1914.
- [177] PARRAT, L. G. *Physical Review*, 95:359–369, 1954.
- [178] ALS-NIELSEN, J. *Physica*, 140A:376–389, 1986.
- [179] ROBINSON, I. K. *Physical Review B*, 33:3830–3837, 1986.
- [180] FEIDENHANS'L, R. *Surface Science Reports*, 10:105–188, 1989.
- [181] MARRA, W. C., EISENBERGER, P. und CHO, A. Y. *Journal of Applied Physics*, 50:6927–6933, 1979.
- [182] DOSCH, H. *Physical Review B*, 35:2137–2143, 1987.
- [183] ROBINSON, I. K. *Physical Review Letters*, 50:1145–1148, 1983.
- [184] PIGNAT, J., DAILLANT, J., LEISEROWITZ, L. und PERROT, F. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:22178–22184, 2006.
- [185] SEGMÜLLER, A. *Thin Solid Films*, 154:33–42, 1987.
- [186] PIETSCH, U., BARBERKA, T. A., ENGLISCH, U. und STÖMMER, R. *Thin Solid Films*, 284-285:387–391, 1996.
- [187] SINHA, S. K., SIROTA, E. B., GAROFF, S. und STANLEY, H. B. *Physical Review B*, 38:2297–2311, 1988.
- [188] SINHA, S. K. *Journal de Physique III*, 4:1543–1557, 1994.
- [189] DAVISSON, C. und GERMER, L. H. *Nature*, 119:558–560, 1927.

- [190] THOMPSON, G. P. und REID, A. *Nature*, 119:890, 1927.
- [191] SCHINDLER, K.-M., WANG, J., CHASSE, A., NEDDERMEYER, H. und WIDDRA, W. *Surface Science*, 603:2658–2663, 2009.
- [192] TRAEGER, F. *ChemPhysChem*, 7:1006–1013, 2006.
- [193] ESTERMANN, I. und STERN, O. *Zeitschrift für Physik*, 61:95–126, 1930.
- [194] BORN, M. und WOLF, E. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation and Interference and Diffraction of Light (7th Edition)*, Cambridge University Press, 1999.
- [195] MILLER, C. E., MAJEWSKI, J., GOG, T. und KUHL, T. L. *Physical Review Letters*, 94:238104–4 – 238104–4, 2005.
- [196] BINNING, G. und ROHRER, H. *Surface Science*, 126:236–244, 1983.
- [197] BINNING, G. *Ultramicroscopy*, 42-44:7–15, 1992.
- [198] AZZAM, R. M. A. und BASHARA, N. M. *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland Publishing, 1977.
- [199] LÖSCHE, M. und MÖHWALD, H. *Review of Scientific Instruments*, 55:1968–1972, 1984.
- [200] SEECK, O. H., DEITER, C., PFLAUM, K., BERTRAM, F., BEERLINK, A., FRANZ, H., SCHULTE-SCHREPPING, H., MURPHY, B. M., GREVE, M. und MAGNUSSEN, O. *Journal of Synchrotron Radiation*, 19:30–38, 2012.
- [201] ALS-NIELSEN, J. und MCMORROW, D. *Elements of Modern X-Ray Physics*, John Wiley and Sons, Inc., 1. Auflage, 2001.
- [202] KRAMERS, H. A. *Nature*, 113:673–674, 1924.
- [203] KRAMERS, H. A. und HEISENBERG, W. *Zeitschrift für Physik*, 31:681–709, 1925.
- [204] HÖNL, H. *Zeitschrift für Physik*, 84:1–16, 1933.
- [205] JAMES, R. W. *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, Ithaca: Cornell University Press, 1955.
- [206] FUOSS, P. H. und BRENNAN, S. *Annual Review of Material Science*, 20:365–390, 1990.
- [207] STRZALKA, J., DIMASI, E., KUZMENKO, I., GOG, T. und BLASIE, J. K. *Physical Review E*, 70:051603, 2004.

- 
- [208] VINEYARD, G. H. *Physical Review B*, 26:4146–4159, 1982.
- [209] ALS-NIELSEN, J., CHRISTENSEN, F. und PERSHAN, P. *Physical Review Letters*, 48:1107–1111, 1982.
- [210] PERSHAN, P.S. und ALS-NIELSEN, J. *Physical Review Letters*, 52:759–762, 1984.
- [211] WU, E. S. und WEBB, W. W. *Physical Review A*, 8:2065–6077, 1973.
- [212] PERSHAN, P.S. *Physical Review E*, 50:2369–2374, 1994.
- [213] CROCE, P. und NÉVOT, L. *Journal of Applied Crystallography*, 7:125–131, 1974.
- [214] WONG, P. *Physical Review B*, 32:7417, 1985.
- [215] LORD RAYLEIGH (J. W. STRUTT). *Proceedings of the London Mathematical Society*, 9:21–26, 1877.
- [216] BUFF, F. P., LOVETT, R. A. und STILLINGER, F. H. *Physical Review Letters*, 15:621–623, 1965.
- [217] KAYSER, R. F. *Physical Review A*, 33:1948–1959, 1986.
- [218] SCHWARTZ, D. K., SCHLOSSMAN, M. L., KAWAMOTO, E. H., KELLOGG, G. J., PERSHAN, P. S. und OCKO, B. M. *Physical Review A*, 41:5687–5690, 1990.
- [219] PERSHAN, P. S. *Colloids and Surfaces*, 171:149–157, 2000.
- [220] NISHIKIDO, N., MAHLER, W. und MUKERJEE, P. *Langmuir*, 5:229–232, 1989.
- [221] KASHIMOTO, K., YOON, J., HOU, B., CHEN, C., LIN, B., ARATONO, M., TAKIUE, T. und SCHLOSSMAN, M. L. *Physical Review Letters*, 101:076102 1–4, 2008.
- [222] SEYDEL, T., TOLAN, M., OCKO, B. M., SEECK, O. H., WEBER, R., DIMASI, E. und PRESS, W. *Physical Review B*, 65:184207 1–7, 2002.
- [223] SHPYRKO, O. *Doktorarbeit, Harvard University*, 2003.
- [224] BÖCKER, J., GURSKII, Z. und HEINZINGER, K. *Journal of Physical Chemistry*, 100:14969–14977, 1996.
- [225] SPOHR, E.: Band 6, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Wiley, Weinheim. Alkire, E. C. and Kolb, D. M., 1999.
- [226] DUVAL, J. F. L., BERA, S., MICHOT, L., DAILLANT, J., BELLONI, L., KONOVALOV, O. und PONTONI, D. *Physical Review Letters*, 108:206102– 1–4, 2012.

- [227] DAILLANT, J., PIGNAT, J., CANTIN, S., PERROT, F., MORA, S. und KONOVALOV, O. *Soft Matter*, 5:203–207, 2008.
- [228] MEUNIER, J. *Light Scattering by Liquid Surfaces and Complementary Techniques*; edited by D. Langevin; Marcel Dekker Inc., USA, *Surfactant Science Series* 41:333–364, 1992.
- [229] DAILLANT, J. und GIBAUD, A. Springer, 1. Auflage, 1999.
- [230] MECHLER, S., PERSHAN, P. S., YAHEL, E., STOLTZ, S. E., SHPYRKO, O. G., LIN, B., MERON, M. und SELNER, S. *Physical Review Letters*, 105:186101–1 – 186101–4, 2010.
- [231] KELLAY, H. und MEUNIER, J. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8:A49–A64, 1996.
- [232] MEUNIER, J. *Journal de Physique*, 48:1819–1831, 1987.
- [233] DAILLANT, J., PIGNAT, J., CANTIN, S., PERROT, F., MORA, S. und KONOVALOV, O. *Soft Matter*, 5:203–208, 2009.
- [234] GOURIER, C., DAILLANT, J., BRASLAU, A., ALBA, M., QUINN, K., LUZET, D., BLOT, C., CHATENAY, D., GRÜBEL, G., LEGRAND, J.-F. und VIGNAUD, G. *Physical Review Letters*, 78:3157–3160, 1997.
- [235] HEINZE, J. *Angewandte Chemie*, 11:823–916, 1984.
- [236] SAWYER, D. T. und ROBERTS, J. L., JR. *Experimental Electrochemistry for Chemists*, John Wiley and Sons, 1. Auflage, 1974.
- [237] NICHOLSON, R. S. und SHAIN, I. *Analytical Chemistry*, 36:706–723, 1964.
- [238] BOTT, A. W. *Current Separations*, 18:9–17, 2004.
- [239] SPEISER, B. *Chemie in unserer Zeit*, 15:21–27, 1981.
- [240] CHRISTIE, J. H., OSTERYOUNG, R. A. und ANSON, F. C. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 13:236–245, 1967.
- [241] BOTT, A. W. und HEINEMAN, W. R. *Current Separations*, 20:121–126, 2004.
- [242] ENKELMANN, V., MORRA, B. S., KRÖHNKE, CH. und WEGNER, G. *Chemical Physics*, 66:303–313, 1982.
- [243] FLETCHER, S., HALLIDAY, C. S., GATES, D., WESTCOTT, M., LWIN, T. und NELSON, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 159:267–286, 1983.

- 
- [244] BEATTIE, P. D., WELLINGTON, R. G. und GIRAULT, H. H. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 396:317–323, 1995.
- [245] SPEISER, B. *Chemie in unserer Zeit*, 15:62–68, 1981.
- [246] VETTER, K. J. *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1961.
- [247] ROTENBURG, Y., BORUVKA, L. und NEUMANN, A. W. *Journal of Colloid and Interface Science*, 93:169–184, 1983.
- [248] WILHELMY, L. *Annalen der Physik und Chemie*, 119:177–218, 1863.
- [249] DU NOÛY, P. *The Journal of General Physiology*, 7:625–633, 1925.
- [250] KASHIMOTO, K., YOON, J., HOU, B., CHEN, C., LIN, B., ARATONO, M., TAKIUE, T. und SCHLOSSMAN, M. L. *Physical Review Letters*, 101:076102–1 – 076102–4, 2008.
- [251] INFORMATION, BEAMLINE ID-9. [http://www.aps.anl.gov/Beamlines/Directory/beamline.php?beamline\\_id=13](http://www.aps.anl.gov/Beamlines/Directory/beamline.php?beamline_id=13), 2012.
- [252] <http://www.dectris.com/sites/mythen1k.htm>.
- [253] Swislow, G.: [http : //www.certif.com/spec.html](http://www.certif.com/spec.html).
- [254] MURPHY, B. M., GREVE, M., RUNGE, B., KOOPS, C. T., ELSER, A., STETTNER, J., SEECK, O. H. und MAGNUSSEN, O. M. in Vorbereitung, 2012.
- [255] RUNGE, B. Diplomarbeit, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2009.
- [256] HWL SCIENTIFIC: TS-150 PRODUKTINFORMATION. <http://www.hwlsscientific.com/products>.
- [257] MATTHIAS GREVE.
- [258] YONEDA, Y. *Physical Review*, 131:2010–2115, 1963.
- [259] GIBAUD, A., VIGNAUD, G. und SINHA, S. K. *Acta Crystallographica*, A49:642–648, 1993.
- [260] ELSER, A. Diplomarbeit, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität Kiel, 2008.
- [261] PRODUKTINFORMATION, IVIUM: COMPACTSTAT. <http://www.ivium.nl/node/4>, 2011.

- [262] LOGER, K. Diplomarbeit, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2011.
- [263] KLAAS LOGER: *Aufzeichnungen*. 2010-2011.
- [264] GRAHAME, D. C. Journal of the American Chemical Society, 68:301–310, 1946.
- [265] GRAHAME, D. C. Journal of the American Chemical Society, 63:1207–1215, 1941.
- [266] GRAHAME, D. C. und WHITNEY, R. B. Journal of the American Chemical Society, 64):1548–1552, 1942.
- [267] GRAHAME, D. C. Journal of the American Chemical Society, 71:2978–2984, 1949.
- [268] GRAHAME, D. C. und SODERBERG, B. A. The Journal of Chemical Physics, 22:449–462, 1954.
- [269] GRAHAME, D. C. Journal of the American Chemical Society, 79:2093–2098, 1957.
- [270] GRAHAME D. C. Journal of the American Chemical Society, 80):4201–4211, 1958.
- [271] GRAHAME D. C. Journal of the American Chemical Society, 76:4819–4823, 1954.
- [272] WHITNEY, R. B. und GRAHAME, D. C. Journal of Chemical Physics, 9:827–828, 1941.
- [273] LIPPMANN, G. Annales de chimie et de physique, 5:494–549, 1875.
- [274] PASCHEN, F. Annalen der Physik, 279:568–609, 1891.
- [275] GOUY, M. Annales de chimie et de physique, 8:291–363, 1903.
- [276] GOUY, M. Annales de chimie et de physique, 29:145–241, 1906.
- [277] HEYROVSKY, J. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 44:488–495, 1925.
- [278] HEYROVSKY, J. und SHIKATA, M. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 44:496–498, 1925.
- [279] HEYROVSKY, J. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 44:499–502, 1925.
- [280] LEVINE, S., OUTHWAITE, C. W. und BHUIYAN, L. B. Journal of Electroanalytical Chemistry, 123:105–119, 1981.

- 
- [281] BOSIO, L., CORTES, R., FOLCHER, G. und FROMENT, M. *Journal of the Electrochemical Society*, 139:2110–2114, 1992.
- [282] ELSEEN, A., MURPHY, B. M., OCKO, B. M., TAMAM, L., DEUTSCH, M., KUZMENKO, I. und MAGNUSSEN, O. M. *Physical Review Letters*, 104:105501, 2010.
- [283] SWISLOW, G. <http://www.certif.com/content/cplot/>, 2011.
- [284] MURPHY, B. M., GREVE, M., RUNGE, B., KOOPS, C. T., ELSEEN, A., STETTNER, J., SEECK, O. H. und MAGNUSSEN, O. M. *AIP Conference Proceedings*, 1234:155–159, 2010.
- [285] LOVRIĆ, M. und KOMORSKY-LOVRIĆ, S. *Langmuir*, 11:1784–1790, 1995.
- [286] ANSON, F. C. und BARCLAY, J. *Analytical Chemistry*, 40:1791–1799, 1968.
- [287] SLUYTERS-REHBACH, M., BREUKEL, J. S. M. C., GIJSBERSTEN, K. A., WIJNHORST, C. A. und SLUYTERS, J. H. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 38:17–23, 1972.
- [288] GOLAN, Y., MARGULIS, L., RUBINSTEIN, I. und HODES, G. *Langmuir*, 8:749–752, 1992.
- [289] GAUTAM, U. K., GHOSH, M. und RAO, C. N. R. *Langmuir*, 20:10775–10778, 2004.
- [290] FAN, D., THOMAS, J. P. und O'BRIEN, P. *Journal of the American Chemical Society*, 130:10892–10894, 2008.
- [291] HAN, Q.-F., JIN, F., YANG, W.-J., SUN, D.-P. und WANG, X. *Materials Letters*, 69:10–12, 2012.
- [292] BERA, M. K., SANYAL, M. K., YANG, L., BISWAS, K., GIBAUD, A. und RAO, C. N. R. *Physical Review B*, 81:115415, 2010.
- [293] O'DOM, G. W. und MURRAY, R. W. *Analytical Chemistry*, 39:51–54, 1967.
- [294] BARCLAY, D. J. und ANSON, F. C. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 28:71–80, 1970.
- [295] ANSON, F. C., CHRISTIE, J. H. und OSTERYOUNG, R. A. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 13:343–354, 1967.
- [296] O'DOM, G. W. und MURRAY, R. W. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 16:327–334, 1968.
- [297] FESTERSEN, S. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität Kiel, 2012.

- [298] HELM, C. A., TIPPMANN-KRAYER, P., MÖHWALD, H., ALS-NIELSEN, J. und KJAER, K. *Biophysical Journal*, 60:1457–1476, 1991.
- [299] KJAER, K., ALS-NIELSEN, J., HELM, C. A., TIPPMANN-KRAYER, P. und MÖHWALD, H. *Journal of Physical Chemistry*, 93:3200–3206, 1989.
- [300] SUN, W.-J., SUTER, R. M., KNEWTSON, M. A., WORTHINGTON, C. R., ZHANG, R. und NAGLE, J. F. *Physical Review E*, 49:4664–4676, 1994.
- [301] WIENER, M. C., SUTER, R. M. und NAGLE, J. F. *Biophysical Journal*, 55:315–325, 1989.
- [302] TATTRIE, N. H., BENNETT, J. R. und CYR, R. *Canadian Journal of Biochemistry*, 46:819–824, 1968.
- [303] SEELIG, A. und SEELIG, J. *Biochemistry*, 16:45–50, 1977.
- [304] NELSON, A. *Journal of Applied Crystallography*, 39:273–276, 2006.
- [305] IGOR PRO, Version 6.22A in limited functionality demonstration mode, <http://www.wavemetrics.com>, April, 2012.
- [306] ABELES, F. *Le Journal de Physique et le Radium*, 11:307–310, 1950.
- [307] ANDREW NELSON. *Motofit Manual*, <http://motofit.sourceforge.net/manual/motofit/motofitmanual.pdf>, 2007.
- [308] NÉVOT, L. und CROCE, P. *Revue Physique Appliquée*, 15:761–779, 1980.
- [309] BRONIATOWSKI, M., FLASINKSI, M., DYNAROWICZ-LATKA, P. und MAJEWSKI, J. *Journal of Physical Chemistry B*, 114:9474–9484, 2010.
- [310] BAYERL, T. M., THOMAS, R. K., PENFOLD, J., RENNIE, A. und SACKMANN, E. *Biophysical Journal*, 57:1095–1098, 1990.
- [311] NISHIKIDO, N., MAHLER, W. und MUKERJEE, P. *Langmuir*, 5:227–229, 1989.
- [312] JOERGENSEN, L. Masterarbeit, Universität von Süddänemark, Institut für Physik und Chemie, Zentrum für Membranphysik, Odense, Dänemark, 2011.
- [313] MCINTOSH, T. J. und SIMON, S. A. *Biochemistry*, 25:4058–4066, 1986.
- [314] SUN, W.-J., TRISTRAM-NAGLE, S., SUTER, R. M. und NAGLE, J. F. *Biophysical Journal*, 71:885–891, 1996.
- [315] FENZL, W., SIGL, L., RICHARDSEN, H. und CEVC, G. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 102:247–256, 1995.

- [316] TIKHONOV, A. M., PINGALI, S. V. und SCHLOSSMAN, M. *Journal of Chemical Physics*, 120:11822–12838, 2004.
- [317] Persönliche Mitteilung von Beate Klösgen, 27.04.2012.
- [318] LÓPEZ-MONTERO, I., ARRIAGA, L. R., RIVAS, G., VÉLEZ, M. und MONROY, F. *Chemistry and Physics of Lipids*, 163:56–63, 2010.
- [319] MA, G. und ALLEN, H. C. *Langmuir*, 22:5341–5349, 2006.
- [320] YOON, J. K. und BURGESS, D. J. *Journal of Colloid and Interface Science*, 151:402–409, 1992.
- [321] SCHLOSSMAN, M. L. *Physica B*, 357:98–105, 2005.
- [322] MITRINOVIC, D. M., WILLIAMS, S. M. und SCHLOSSMAN, M. L. *Physical Review E*, 63:021601–1 – 021601–11, 2001.
- [323] TIKHONOV, A. M. und SCHLOSSMAN, M. L. *Journal of Physical Chemistry B*, 107:3344–3347, 2003.
- [324] SIMONSEN, A. C. [http://www.memphys.sdu.dk/publication/show\\_attachment.php?File\\_ID=80](http://www.memphys.sdu.dk/publication/show_attachment.php?File_ID=80), 29.08.2012.



---

## Wissenschaftliche Beiträge

### Veröffentlichungen

- **Surface-layering at the mercury-electrolyte interface**  
A. Elsen, B. M. Murphy, B. M. Ocko, L. Tamam, M. Deutsch, I. Kuzmenko, O. M. Magnussen, *Physical Review Letters* **2010**, *104*, 105501
- **A new Diffractometer for Studies of Liquid-Liquid Interfaces**  
B. M. Murphy, M. Greve, B. Runge, C. T. Koops, A. Elsen, J. Stettner, O. H. Seeck, O. M. Magnussen, *AIP Conference Proceedings* **2010**, *1234*, 155-158
- **Structure and redox behavior of azobenzene-containing monolayers on Au(111): A combined STM, X-ray reflectivity, and voltammetry study**  
U. Jung, B. Baisch, D. Kaminski, K. Krug, A. Elsen, T. Weineisen, D. Raffa, J. Stettner, C. Bornholdt, R. Herges, O. M. Magnussen, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, *619-620*, 152-158

### Vorträge

- **Reflectivity Measurements on Lipid Membranes at the Oil/Water Interface**  
A. Elsen, L. Jørgensen, K. Loger, B. Runge, O. H. Seeck, B. Klösgen, O. M. Magnussen, B. M. Murphy  
Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft  
Berlin, März 2012
- **Investigation of the Liquid Mercury-Electrolyte Interface by X-Ray Reflectivity: Interface Structure and Adsorption**  
A. Elsen, B. M. Murphy, B. M. Ocko, L. Tamam, M. Deutsch, I. Kuzmenko, M. Greve, B. Runge, C. T. Koops, K. Loger, O. H. Seeck, O. M. Magnussen  
Gordon Research Seminar: X-ray Science  
Waterville, USA, August 2011
- **Structural Investigation of the Liquid Mercury-Electrolyte Interface by X-Ray Reflectivity**  
A. Elsen, B. M. Murphy, B. M. Ocko, L. Tamam, M. Deutsch, I. Kuzmenko, M. Greve, B. Runge, C. T. Koops, O. H. Seeck, O. M. Magnussen  
ISE Meeting  
Nizza, Frankreich, September 2010
- **X-ray reflectivity studies at the mercury-electrolyte-interface**  
A. Elsen, B. M. Murphy, B. M. Ocko, L. Tamam, M. Deutsch, I. Kuzmenko, O. M. Magnussen  
Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft  
Regensburg, März 2010

- **Liquid mercury – electrolyte interfaces investigated with X-ray diffraction**  
A. Elsen, B. M. Murphy, M. Greve, L. Tamam, M. Deutsch, I. Kuzmenko, B. M. Ocko, O. M. Magnussen  
Electrochemistry: Crossing Boundaries  
Gießen, Oktober 2008

## Poster

- **Investigation of the Liquid Mercury - Electrolyte Interface by X-Ray Reflectivity: Interface Structure and Adsorption**  
A. Elsen, B. M. Murphy, B. M. Ocko, L. Tamam, M. Deutsch, I. Kuzmenko, M. Greve, B. Runge, C. T. Koops, K. Loger, O. H. Seeck, O. M. Magnussen  
Gordon Research Conference: X-ray Science  
Waterville, USA, August 2011
- **Structural Investigation of Adsorption at the Liquid Mercury – Electrolyte Interface by X-Ray Reflectivity**  
A. Elsen, B. Runge, C. T. Koops, K. Loger, M. Greve, O. H. Seeck, O. M. Magnussen, B. M. Murphy  
HASYLAB User Meeting Hamburg, Januar 2011
- **Röntgenreflektivitätsmessungen an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche**  
A. Elsen, B. M. Murphy, O. M. Magnussen, L. Tamam, M. Deutsch, I. Kuzmenko, B. M. Ocko  
Deutsche Tagung für Forschung mit Synchrotronstrahlung, Neutronen und Ionenstrahlen an Großgeräten  
Berlin, Februar 2010
- **X-ray Reflectivity Studies of the Liquid-Mercury-Electrolyte Interface**  
A. Elsen, B. M. Murphy, O. M. Magnussen, L. Tamam, M. Deutsch, I. Kuzmenko, B. M. Ocko  
Nordforsk Research Training Course on the Application of X-ray Synchrotron Radiation in Chemistry, Physics and Biology  
Sønderborg, Denmark, Juni 2009
- **An electrochemical cell for X-ray reflectivity Studies of the liquid mercury – electrolyte interface**  
A. Elsen, B. M. Murphy, O. M. Magnussen, M. Greve, L. Tamam, M. Deutsch, I. Kuzmenko, B. M. Ocko  
Winterschool on Synchrotron Radiation: Perspectives for Experiments on Surfaces and Liquids  
Delmenhorst, November 2008
- **An electrochemical cell for X-ray reflectivity Studies of the liquid mercury – electrolyte interface**  
A. Elsen, B. M. Murphy, O. M. Magnussen, M. Greve, L. Tamam, M. Deutsch, I.

Kuzmenko, B. M. Ocko  
Electrochemistry: Crossing Boundaries  
Gießen, Oktober 2008

- **New liquid-liquid electrochemical cell for PETRA III**

A. Elsen, B. M. Murphy, J. Stettner, O. M. Magnussen  
Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, Februar 2008



## Lebenslauf

### Annika Elsen

Adresse                   Annenstraße 75  
24105 Kiel  
Deutschland

geboren am               17.04.1983 in Stade  
als Tochter von  
Heidemarie und  
Hans-Hermann Elsen

Nationalität             deutsch

ab 01.09.2008           Arbeiten zur Dissertation in der Arbeitsgruppe von Profes-  
sor Olaf Magnussen am Institut für Experimentelle und An-  
gewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

14.10.2008               Diplom in Physik

01.09.2007-31.08.2008   Anfertigung der Diplomarbeit „Röntgenreflektivitäts-  
messungen an der Flüssigkeits-Flüssigkeits-Grenzfläche“ in  
der Arbeitsgruppe von Professor Olaf Magnussen am  
Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

September 2005         Vordiplom in Physik

Oktober 2003 - Oktober 2008   Studium der Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Oktober 2002 - September 2003   Studium der Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu  
Kiel

August 1995 - Juli 2002         Gymnasium Warstade, Hemmoor

August 1993 - Juli 1995         Orientierungsstufe Cadenberge, Cadenberge

August 1989 - Juli 1993         Grundschule am Wingster Wald, Wingst

Kiel, Oktober 2012



## Danksagung

Der größte Teil, der für diese Arbeit benötigten Experimente wurde am Synchrotron durchgeführt und ist daher allein nicht zu bewältigen. Zudem decken die Experimente verschiedene wissenschaftliche Teilbereiche ab. Ich bin daher vielen Leuten, die zum Gelingen dieser Experimente beigetragen haben zu großem Dank verpflichtet. Dank geht an...

- Prof. Dr. Olaf Magnussen, der mir die Möglichkeit gegeben hat an diesem interessanten und vielseitigen Thema zu arbeiten, für sein Vertrauen in meine Fähigkeiten, seine Unterstützung und viele hilfreiche Diskussionen.
- Dr. Bridget Murphy für die wunderbare Zusammenarbeit, umfangreiche Diskussionen und die Weitergabe ihrer Erfahrungen bei Experimenten am Synchrotron und bei der Auswertung von Streuexperimenten.
- Prof. Dr. Beate Klösgen, für ihre Bemühung mir einen umfassenden Einblick in die Welt der Lipide zu geben, für intensive Diskussionen und ihre Unterstützung bei den Lipidmesszeiten.
- Benjamin Runge, Klaas Loger, Sven Festersen, Christian Koops für ihre Unterstützung bei den Messzeiten an P08, insbesondere dafür, dass sie nie den Mut verloren haben, als uns die Kinderkrankheiten von PETRA und LISA zurückgeworfen haben.
- Dr. Ivan Kuzmenko von der Beamline ID-9 an der APS und Dr. Oliver Seeck von der Beamline P08 an PETRA III, für ihre Unterstützung während der Messzeiten. Ein besonderer Dank geht an das gesamte Team von P08, das auch in schwierigen Zeiten an PETRA III alles gegeben hat, um uns eine erfolgreiche Messzeit zu ermöglichen.
- Prof. Dr. Moshe Deutsch, Dr. Lilach Tamam, Dr. Ben Ocko für ihre Unterstützung bei den Experimenten an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche. Ein spezieller Dank geht hier an Moshe, der sich immer Zeit genommen hat meine unzähligen Fragen zur Auswertung der Reflektivitäten zu beantworten.
- Lars Jørgensen und Chen Shen vom MEMPHYS, für ihre hervorragende Unterstützung bei den Lipidexperimenten und Ideen zur Auswertung der Lipidreflektivitäten.
- Florian Sonntag für seinen aufopfernden Einsatz bei den zeitintensiven Grenzflächen Spannungsmessungen.
- Matthias Greve, Joost Jakobs, dem Werkstattpersonal und Arnd Seeger für ihre exzellente technische Unterstützung bei Entwicklung und Aufbau diverser Probenzellen- und -umgebungen, ohne die keines dieser Experimente gelungen wäre.
- Herr Godtscheidt, Herr Krüger und Tim Riedel für hervorragende Glasarbeiten.
- Monika Seeger und Linda Sommer für ihre administrative und organisatorische Hilfe.

- allen jetzigen und auch ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das wunderbare Arbeitsklima, ihre Hilfsbereitschaft und die ständige Bereitwilligkeit sich in wissenschaftliche Diskussionen verwickeln zu lassen. Ein besonderer Dank geht an meine beiden Büromitbewohner Martin Ruge und Sonja Kuhn, die mir die Arbeit auf humorvolle Weise so oft angenehm erleichtert haben.
- Ulrich für seine Unterstützung, seine Geduld und Liebe.
- meiner Familie für ihre Unterstützung und Geduld während meines gesamten Studiums.

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorgelegte Dissertation, abgesehen von der Beratung durch meine Betreuer Prof. Dr. Olaf Magnussen und Dr. Bridget Murphy, selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis entstanden. Teile der Arbeit sind bereits veröffentlicht oder als Manuskript zur Veröffentlichung vorbereitet worden. Meine den einzelnen Abschnitten dieser Arbeit zugrunde liegenden Beiträge sind im Folgenden genauer aufgeschlüsselt.

**Kapitel 6: Atomare Schichtung an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche, PRL 104, 105501 (2010):** Hauptteile der Vorbereitung der Messzeiten sowie maßgebliche Beteiligung an deren Durchführung, elektrochemische Charakterisierung, Auswertung und Interpretation der Daten, Verfassung des Manuskripts sowie maßgebliche Beteiligung an der Revision des Manuskripts.

**Kapitel 7: Wachstum kristalliner Strukturen an der Quecksilber-Elektrolyt-Grenzfläche (einzureichendes Manuskript):** Hauptteile der Vorbereitung der Messzeiten sowie maßgebliche Beteiligung an deren Durchführung, elektrochemische Charakterisierung, Auswertung und Interpretation der Reflektivitätsdaten. Anleitung von Sven Festersen bei der Auswertung der GID-Daten. Verfassung des Manuskripts. Maßgebliche Beteiligung an der Interpretation der Daten und der Revision des Manuskripts.

**Kapitel 8: Lipidmonoschicht an der Grenzfläche zwischen Wasser und Perfluorohexan:** Hauptteile der Vorbereitung der Messzeiten sowie maßgebliche Beteiligung an deren Durchführung. Anleitung von Klaas Loger und Florian Sonntag bei der Durchführung der Grenzflächenspannungsmessungen. Auswertung und Interpretation der Daten.

Ich versichere, dass die vorliegende Dissertation weder ganz noch in Teilen Bestandteil einer anderen Studien- oder Prüfungsleistung war. Des Weiteren bestätige ich, keine früheren Promotionsversuche unternommen zu haben. Mir ist bewusst, dass Zuwiderhandlungen gegen diese Erklärung den Ausschluss von der Prüfung zur Folge haben können.

Kiel, den .....

(Annika Elsen)