

---

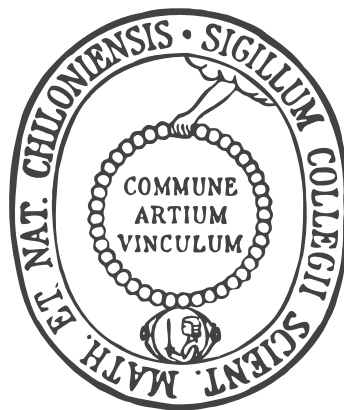
# Strukturuntersuchungen an Flüssigkeitsgrenzflächen mittels Röntgenstreuungsmethoden

---

## Dissertation

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

vorgelegt von  
**Sven Festersen**  
Kiel, 2017



Erster Gutachter:

Prof. Dr. Olaf M. Magnussen

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. Michael Bauer

Datum der mündlichen Prüfung:

28.04.2017

Zum Druck genehmigt:

Kiel, den 28.04.2017

Die Dekanin



Die Darstellung von Symbolen für Vektorgrößen erfolgt in fester (z. B.  $\mathbf{r}$ ), für Matrizen in fester und kursiver (z. B.  $A$ ) Formatierung. Produkt- und Markennamen sind in KAPITÄLCHEN gesetzt.

Mit dem Präfix „git“ versehene Hyperlinks verweisen auf ein mit dem Versionskontrollsystem *git*<sup>1</sup> verwaltetes Software-Repository. Unter dem angegebenen Link sind im Allgemeinen neben dem Quelltext der jeweiligen Software weiterführende Informationen zu Installation und Verwendung zu finden.

---

<sup>1</sup><https://git-scm.com/>

# Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden Strukturuntersuchungen an Flüssigkeitsgrenzflächen mit Röntgenstreuungsmethoden und Röntgenreflektivitätsmethoden durchgeführt. Die Kinetik des potentialabhängigen Wachstums von kristallinen PbBrF-Strukturen an der Grenzfläche zwischen einer flüssigen Quecksilberelektrode und einer wässrigen Elektrolytlösung, die  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{Pb}^{2+}$  enthielt, wurde mit zeitaufgelösten Röntgendiffraktionsmessungen in Kombination mit elektrochemischen Methoden *in situ* untersucht. Die Messungen bestätigen die bekannte reversible Bildung einer PbBrF-Monolage bei Potentialen positiv des Gleichgewichtspotentials der Blei-(De)Amalgamierungsreaktion. Der maßgebliche Faktor für die Entstehung von PbBrF ist die Übersättigung der Lösung an der Grenzfläche durch die hohe Konzentration von  $\text{Pb}^{2+}$  aufgrund der Deamalgamierung. Die Rate, mit der die Monolage gebildet wird, nimmt mit positiveren Potentialen zu. Auf die Entstehung der Monolage folgt das quasiepitaktische Wachstum einer dreidimensionalen PbBrF-Phase. Statische Diffraktionsbilder zeigen, dass es sich dabei um ein Pulver aus Kristalliten mit einer Vorzugsorientierung der  $c$ -Achse parallel zur Grenzflächennormalen handelt. Im Rahmen der zeitaufgelösten Studien wurde eine Potentialabhängigkeit der Entwicklung der Kristallitgröße festgestellt. Bei niedrigen Überspannungen wurde die Bildung von Kristalliten mit einer vertikalen Ausdehnung von bis zu 100 nm beobachtet. Die Daten zeigen eine lineare Abnahme der Größe mit steigendem Potential bis zu einer unteren Grenze von 23 nm. Dies wird durch die ebenfalls beobachtete Selbstlimitierung des Wachstums bei großen Überspannungen und die diffusionlimitierte Deamalgamierung erklärt. Durch die hohe Anzahl von Nukleationskeimen bei diesen Potentialen entsteht ein dichter Kristallitfilm, dessen Dicke durch das Gleichgewicht zwischen Auflösungsprozess und Wachstum gegeben ist. Weiter zeigt eine laterale Verbreiterung der Diffraktionsmaxima in diesem Potentialbereich, dass die Kristallite durch Wechselwirkungen untereinander bis zu  $5^\circ$  gegen die Grenzflächennormale verkippt sind.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden die Ergebnisse erster Messungen mit einer neu entwickelten Methode zur Aufnahme der Reflektivitätskurve von Flüssigkeitsgrenzflächen vorgestellt. Dafür wurde die natürliche Krümmung der Grenzfläche eines Tropfens ausgenutzt, um einen horizontal einfallenden Röntgenstrahl unter verschiedenen Winkeln zu reflektieren. Dadurch entfällt in diesem Fall die Notwendigkeit für ein dezidiertes Flüssigkeitsdiffraktometer. Bei Nutzung eines Röntgenstrahls mit einer vertikalen Ausdehnung in der Größenordnung von 100 nm kann die Reflektivitätskurve durch vertikale Translation der Probe schrittweise aufgenommen werden. Auf diese Weise wurde erfolgreich die Reflektivitätskurve der Grenzfläche zwischen Quecksilber und seiner Dampfphase bis zur Position des durch die Schichtung der Hg-Atome verursachten Maximums bei  $q_z = 2.2 \text{ \AA}^{-1}$  gemessen. Ein Strahl mit einer Größe von einigen  $10 \mu\text{m}$  wird dagegen in einen Winkelbereich aufgeweitet und erlaubt so die parallele Messung eines Bereichs der Reflektivitätskurve mit nur einer Aufnahme eines zweidimensionalen Detektorbilds. Dies wurde genutzt, um die Reflektivitätskurve u. a. von Wasser bis  $q_z = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$  aufzunehmen.



# Abstract

Structural studies of liquid interfaces were performed using X-ray diffraction and X-ray reflectivity methods. The kinetics of the potential dependent growth of a crystalline PbBrF structure at the interface between a liquid mercury electrode and an aqueous electrolyte solution containing  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$  and  $\text{Pb}^{2+}$  were studied *in situ* by a combination of time-resolved X-ray diffraction and electrochemical methods. These measurements confirm the known reversible formation of a PbBrF monolayer at potentials positive of the lead (de)amalgamation equilibrium potential. The formation of PbBrF is driven by the oversaturation of the solution close to the interface due to a high  $\text{Pb}^{2+}$  concentration, which is a result of the lead deamalgamation. The rate of the monolayer formation increases with more positive potentials. The monolayer formation is followed by the quasi-epitaxial growth of a three-dimensional PbBrF phase. Static diffraction images show a crystalline powder with a preferential orientation of the crystal *c*-axis parallel to the interface normal. Time-resolved measurements showed a potential dependence of the evolution of the crystallite size. For low overpotentials, crystals with a vertical size of 100 nm were observed. The data show a linear decrease of the crystallite size with increasing potentials that is limited at a minimum value of 23 nm. This is explained by the self-limiting growth process and the diffusion limited deamalgamation also observed at high overpotentials. The high initial number of crystal nuclei in this potential regime leads to the formation of a dense crystallite film, whose thickness is determined by the equilibrium of PbBrF dissolution and growth. An additional lateral broadening of the diffraction peaks in at high overpotentials indicates a tilt of the crystallites relative to the interface normal of up to  $5^\circ$  due to interactions between the crystallites.

Results of X-ray reflectivity measurements of liquid interfaces using a novel method are presented in the second part of this thesis. The method utilizes the natural curvature of a drop's surface to reflect an incoming horizontal X-ray beam into different angles. This eliminates the necessity of a specialized liquid surface diffractometer in this particular case. Using a beam with a vertical size in the range of 100 nm, the reflectivity curve can be recorded by sequential vertical translation of the sample. This technique was employed to obtain the reflectivity curve of the interface between mercury and its vapor phase up to the position of the mercury layering peak at  $q_z = 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ . A beam with a vertical size in the order of  $10 \text{ \mu m}$  is broadened into an angular range and can thus be used to record a range of the reflectivity curve in a single two-dimensional detector image. Using this method, the reflectivity curve of water was recorded up to  $q_z = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ .





# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2. Flüssigkeitsgrenzflächen</b>                                   | <b>5</b>  |
| 2.1. Strukturelle Eigenschaften von Flüssigkeitsgrenzflächen         | 5         |
| 2.1.1. Oberflächenspannung   | 5         |
| 2.1.2. Mikroskopische Struktur                                       | 7         |
| 2.1.3. Kapillarwellen  | 9         |
| 2.2. Röntgenstreuung und Röntgenreflektivität                        | 10        |
| 2.2.1. Grundlagen der Röntgenstreuung                                | 10        |
| 2.2.2. Beugung unter streifendem Einfall                             | 12        |
| 2.2.3. Streuung an pulverförmigen Proben                             | 12        |
| 2.2.4. Flüssigkeitsstrukturfaktor                                    | 14        |
| 2.2.5. Röntgenreflektivität  | 14        |
| 2.2.6. Dünne Schichten an der Grenzfläche                            | 18        |
| 2.2.7. Schichtung flüssiger Metalle                                  | 18        |
| 2.3. Elektrochemische Effekte und Methoden                           | 19        |
| 2.3.1. Grundlagen  | 19        |
| 2.3.2. Struktur elektrochemischer Grenzflächen                       | 20        |
| 2.3.3. Elektrochemische Reaktionen                                   | 21        |
| 2.3.4. Transportprozesse   | 23        |
| 2.3.5. Adsorption an der Elektrode                                   | 24        |
| 2.3.6. Nukleation und Wachstum einer kristallinen Phase              | 24        |
| 2.3.7. Zyklovoltammetrie   | 26        |
| 2.3.8. Potentialsprungexperimente                                    | 27        |
| 2.3.9. Besondere Eigenschaften flüssiger Quecksilberelektroden       | 28        |
| <b>3. Experimente an Synchrotronstrahlungsquellen</b>                | <b>31</b> |
| 3.1. Synchrotron-Beamlines   | 31        |
| 3.1.1. High Resolution Beamline P08 an PETRA III                     | 32        |
| 3.1.2. Nanofocus Beamline ID13 am ESRF                               | 35        |
| 3.2. Proben und Probenzellen   | 36        |
| 3.2.1. Verwendete Chemikalien  | 36        |
| 3.2.2. Aufbau für elektrochemische Experimente                       | 37        |
| 3.2.3. Probenzellen für die Reflexion an einer gekrümmten Oberfläche | 37        |
| 3.2.4. Reinigung der Probenzellen                                    | 40        |

|                  |  |            |
|------------------|--|------------|
| 3.3.             | Durchgeführte Messungen . . . . .  | 41         |
| 3.3.1.           | Reflektivitätskurven . . . . .   | 41         |
| <b>4.</b>        | <b>Verarbeitung und Auswertung zweidimensionaler Detektordaten</b>                           | <b>43</b>  |
| 4.1.             | Entwicklung eines Datenverarbeitungssystems . . . . .  | 44         |
| 4.1.1.           | Softwarekomponenten . . . . .  | 45         |
| 4.1.2.           | Bibliothek zur Konfiguration des Detektors . . . . .   | 46         |
| 4.2.             | Auswertung der zweidimensionalen Messdaten . . . . .   | 47         |
| 4.2.1.           | Transformation in den reziproken Raum . . . . .  | 47         |
| 4.2.2.           | Auswertung von Diffraktionsbildern . . . . .   | 50         |
| 4.2.3.           | Erstellung von Reflektivitätskurven . . . . .  | 52         |
| <b>5.</b>        | <b>Wachstum an der Quecksilber/Elektrolyt-Grenzfläche</b>                                    | <b>55</b>  |
| 5.1.             | Bildung einer PbBrF-Phase . . . . .  | 55         |
| 5.2.             | Überblick . . . . .  | 56         |
| 5.3.             | Zeitaufgelöste Experimente . . . . .   | 63         |
| 5.3.1.           | Experimentelle Details . . . . .   | 63         |
| 5.3.2.           | Strom . . . . .  | 63         |
| 5.3.3.           | Ladungstransfer . . . . .  | 65         |
| 5.3.4.           | Reflektierte und gestreute Intensität . . . . .  | 66         |
| 5.3.5.           | Abschätzung der Kristallitgrößen . . . . .   | 70         |
| 5.3.6.           | Auflösung der Kristallite . . . . .  | 76         |
| 5.4.             | Diskussion . . . . .   | 77         |
| 5.4.1.           | Bildung der Monolage . . . . .   | 80         |
| 5.4.2.           | Wachstum der kristallinen Phase . . . . .  | 80         |
| 5.4.3.           | Auflösung . . . . .  | 83         |
| 5.4.4.           | Deutung der Messdaten . . . . .  | 83         |
| 5.4.5.           | Abschließende Bemerkungen . . . . .  | 84         |
| <b>6.</b>        | <b>Entwicklung einer Reflektivitätsmethode zur Untersuchung von Flüssigkeitsgrenzflächen</b> | <b>87</b>  |
| 6.1.             | Einführung zum Manuskript „X-ray reflectivity from curved liquid interfaces“ . . . . .       | 88         |
| 6.2.             | Manuskript: „X-ray reflectivity from curved liquid interfaces“ . . . . .                     | 89         |
| <b>7.</b>        | <b>Zusammenfassung</b>   | <b>99</b>  |
| <b>Anhang A.</b> | <b>Experimentelles</b>   | <b>105</b> |
| A.1.             | Messzeiten an Synchrotronstrahlungsquellen . . . . .   | 105        |
| A.2.             | Probenzelle für die Messung mit nanofokussierter Strahlung . . . . .                         | 105        |
| A.2.1.           | Hauptteil . . . . .  | 106        |
| A.2.2.           | Strahlaustrittsfenster . . . . .   | 108        |
| <b>Anhang B.</b> | <b>Software zur Hardwareansteuerung und Datenverarbeitung</b>                                | <b>109</b> |
| B.1.             | Datenverarbeitungssystem lisadata . . . . .  | 109        |
| B.1.1.           | Zentrale Komponenten . . . . .   | 110        |
| B.1.2.           | Abrufen der Daten vom Eiger Detektor . . . . .   | 115        |
| B.1.3.           | Programm zum Anzeigen der Messdaten . . . . .  | 115        |
| B.2.             | Software zur Kontrolle des Eiger-Detektors . . . . .   | 115        |
| B.2.1.           | Python-API . . . . .   | 117        |
| B.2.2.           | Kommandozeilenprogramm . . . . .   | 117        |

---

|   |            |
|---|------------|
| B.2.3. Implementierung in SPEC . . . . .  | 121        |
| B.3. Sonstige Software . . . . .  | 126        |
| B.3.1. Projekt datadispenser . . . . .  | 126        |
| B.3.2. Projekt netdev . . . . .   | 126        |
| B.3.3. Weitere Software . . . . .   | 128        |
| <b>Anhang C. Software zur Datenauswertung</b>                                     | <b>129</b> |
| C.1. Verarbeitung von zweidimensionalen Datensätzen . . . . .                     | 129        |
| C.1.1. Skript zur Transformation in den reziproken Raum . . . . .                 | 129        |
| C.1.2. Skript zur Erstellung eines Linienprofils mit Hintergrundabzug . . . . .   | 130        |
| C.2. Programm zur Anpassung von Modellen der Elektronendichteverteilung . . . . . | 131        |
| <b>Anhang D. Messdaten</b>  | <b>133</b> |
| D.1. Zeitaufgelöste elektrochemische Experimente . . . . .                        | 133        |
| D.2. Zeitaufgelöste Diffraktionsexperimente . . . . .                             | 134        |
| <b>Anhang E. Berechnungen</b>   | <b>135</b> |
| E.1. Oberflächenstrukturfaktoren . . . . .  | 135        |
| E.1.1. Oberflächenstrukturfaktor flüssiger Metalle . . . . .                      | 135        |
| E.1.2. Oberflächenstrukturfaktoren verschiedener Modellschichten . . . . .        | 136        |
| E.2. Diffraktionsmaxima von PbBrF . . . . .                                       | 137        |
| <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>141</b> |



# 1 | Einleitung

Die Grenzfläche zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten bzw. die Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und einer Gasphase spielt eine fundamentale Rolle in vielen komplexen Systemen. Der Einfluss der Eigenschaften dieser Grenzflächen reicht von der Bildung lebensnotwendiger Strukturen in biologischen Systemen [1, 2] über die Gewinnung ökologisch unbedenklicher Treibstoffe [3] bis hin zur industriellen Herstellung zukünftiger Hochleistungssolarzellen [4, 5]. Von besonderem Interesse sind z. B. die an der Grenzfläche auftretenden Selbstordnungsprozesse, die sowohl zur Bildung des Grundgerüsts von Zellmembranen führen [6] als auch für die Herstellung moderner Polymere genutzt werden können [7]. In den letzten Jahren sind Flüssigkeitsgrenzflächen vor allem als Grundlage für die kontrollierte Herstellung von Nanostrukturen wie zweidimensionalen Filmen [8] sowie kristallinen Strukturen wie Nadeln [9], Filamenten [10] und Plättchen [11] in den Fokus der Forschung gerückt. Als wesentlicher Vorteil gegenüber der Verwendung fester Substrate hat sich dabei die Tatsache erwiesen, dass durch Flüssigkeiten keine Verspannungen in den produzierten Strukturen induziert werden, welche zu Fehlern in der Kristallstruktur führen können. Der Ablauf der chemischen Reaktionen, durch die diese Nanostrukturen gebildet werden, lässt sich durch Parameter wie die Stoffkonzentrationen in den flüssigen Phasen und der Temperatur beeinflussen [12]. In elektrochemischen Systemen ist es zusätzlich möglich, die Reaktionen durch Einstellung des über der Grenzfläche anliegenden Potentials sehr genau zu steuern, um damit Einfluss auf die Eigenschaften der Produkte, beispielsweise die Form von Kristallen [13], zu nehmen. Trotz der Wichtigkeit und dem zunehmenden Interesse an elektrochemisch kontrollierten Prozessen zur Herstellung kristalliner Nanostrukturen an Flüssigkeitsgrenzflächen existiert bis heute nur eine einzige strukturaufgelöste *in situ* Studie an einem solchen System [14].

Zum Studium kristalliner Strukturen, die an Flüssigkeitsgrenzflächen gebildet wurden, werden häufig abbildende Verfahren wie Transmissionselektronenmikroskopie (z. B. [8–11]) eingesetzt. In den meisten Fällen lassen sich die erhaltenen Strukturen mit diesen Methoden allerdings nur *ex situ* untersuchen. Dafür muss das zu untersuchende Material aus dem System, in dem es gebildet wurde, entfernt werden, wobei Einflüsse des Transfers auf das Material nicht immer ausgeschlossen werden können. Ein weiterer Nachteil ist, dass es mit diesen Methoden nicht möglich ist, die Kinetik der an der Grenzfläche ablaufenden Wachstumsprozesse zu untersuchen. Ein detailliertes Verständnis der Effekte, die das Wachstum an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten beeinflussen, ist aber Voraussetzung für die zukünftige Ausnutzung solcher Systeme zur reproduzierbaren Herstellung defektarmer kristalliner Nanostrukturen.

Bei der Untersuchung von Prozessen an elektrochemischen Grenzflächen können instationäre elektrochemische Methoden wie Zyklovoltammetrie, Potentialsprungexperimente oder Strompulsexperimente wertvolle Informationen über die Kinetik der Reaktionen an der Grenzfläche

liefern [15, 16]. Eine Aussage über die Entwicklung der Struktur der gebildeten Produkte kann mit diesen Methoden aber nicht getroffen werden. Dagegen erlauben Röntgenstromethoden zeitaufgelöste *in situ* Strukturuntersuchungen mit atomarer Auflösung [17–19]. Bei Wahl entsprechender Photonenenergien und Nutzung hoher Intensitäten kann ein Röntgenstrahl eine flüssige Phase durchdringen und so zur Untersuchung von Flüssigkeitsgrenzflächen genutzt werden. Dabei können nicht nur Informationen über die Struktur einer entstehenden kristallinen Phase, sondern auch über die Struktur der Grenzfläche selbst gewonnen werden. In Kapitel 2 dieser Arbeit werden die Grundlagen von Röntgenstromethoden und elektrochemischen Techniken zur Untersuchung von Flüssigkeitsgrenzflächen diskutiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die potentialabhängige Bildung einer kristallinen Phase an der Grenzfläche in einem elektrochemischen Modellsystem untersucht. Bei diesem System handelt es sich um die Grenzfläche zwischen einer flüssigen Quecksilberelektrode und einer wässrigen Elektrolytlösung, die  $F^-$ ,  $Br^-$  und  $Pb^{2+}$  enthält. Frühere Studien zeigten die vollständig reversible Bildung einer  $PbBrF$ -Monolage an dieser Grenzfläche, die mit dem Wachstum einer kristallinen Phase einhergeht [14]. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, unter anderem zu klären, ob das Vorhandensein der Monolage eine Voraussetzung für Kristallitwachstum ist. Der Fokus der hier vorgestellten Untersuchungen liegt allerdings auf der Kinetik des Wachstums der kristallinen Phase. Zentrale Fragen sind dabei, wie die Wachstumsgeschwindigkeit vom Potential abhängt und ob und in welchem Rahmen sich das Potential als Parameter eignet, um die Größe der Kristallite zu kontrollieren.

Um ein Gesamtbild der an der Grenzfläche ablaufenden Prozesse zu erhalten, wurden für die in dieser Arbeit vorgestellten *in situ* Studien zeitaufgelöste elektrochemische Methoden mit zeitaufgelösten Röntgenstromethoden kombiniert. Die Vorstellung der Ergebnisse dieser Experimente und die Entwicklung eines Modells für das Kristallwachstum erfolgen in Kapitel 5. Da der Röntgenstrahl für diese Untersuchungen die Elektrolytlösung durchdringen muss, sind die an Laborröntgenquellen erreichbaren Photonenenergien und Strahlintensitäten nicht ausreichend. Deshalb wurden die Untersuchungen des Systems am LISA-Diffraktometer [20] durchgeführt, das sich an der Beamline P08 [21] der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III in Hamburg befindet. Dieses Instrument ist auf Studien an Flüssigkeitsgrenzflächen optimiert und erlaubt es durch eine spezielle Anordnung von zwei Siliziumspiegeln, den Röntgenstrahl unter verschiedenen Winkeln auf die Grenzfläche treffen zu lassen, ohne dass dabei eine Translation der Probe nötig ist [22]. Weitere experimentelle Details werden in Kapitel 3 beschrieben. Um für die durchgeführten Experimente einen möglichst großen Teil des reziproken Raums und damit möglichst viele Strukturinformationen zugänglich zu machen, wurde das LISA-Diffraktometer im Rahmen dieser Arbeit um ein zweidimensionales Detektorsystem erweitert. Details der Implementierung und zu der Auswertung der mit dem System gewonnenen Daten werden in Kapitel 4 vorgestellt.

Spezialisierte Instrumente wie das LISA-Diffraktometer sind notwendig, um mit dem horizontalen Röntgenstrahl einer Synchrotronstrahlungsquelle Experimente an ebenfalls stets horizontalen Flüssigkeitsgrenzflächen durchführen zu können. Dazu wurden in den vergangenen Jahrzehnten neben LISA und anderen Diffraktometern in Reflexionsgeometrie [23–25] verschiedene Techniken wie winkel- [26] und energiedispersive [27, 28] Methoden entwickelt. Der Nachteil aller Lösungen ist die Notwendigkeit spezieller Optiken und aufwendiger mechanischer Konstruktionen. Die Untersuchung von Flüssigkeitsgrenzflächen ist daher nur an speziell dafür ausgelegten Beamlines möglich, die nur an wenigen Speicherringen existieren und an Freie-Elektronen-Lasern nicht vorhanden sind. Dadurch sind die Möglichkeiten von Studien an Flüssigkeitsgrenzflächen

---

stark eingeschränkt. So ist es beispielsweise nicht möglich, die Femtosekunden-Pulse eines Freielektronen-Lasers zu nutzen, um elektronische Prozesse an der Grenzfläche zeitaufgelöst zu untersuchen.

Ein Teil dieser experimentellen Herausforderungen kann durch Ausnutzung der natürlichen Krümmung eines Flüssigkeitstropfens umgangen werden. Dazu wird ein horizontaler Strahl an der Krümmung unter beliebigen Winkeln reflektiert. Diese Methode, die ohne spezielle Instrumentierung auskommt, macht es möglich, die Reflektivitätskurve der Oberfläche des Tropfens zu messen und damit Informationen über das Elektronendichteprofil der Grenzfläche mit atomarer Auflösung zu erhalten. Erste Versuche der Implementierung dieser scheinbar einfachen Methode wurden bereits in den 1980er Jahren unternommen [29]. Niedrige Intensitäten und unzureichende Möglichkeiten der Bestimmung von Strahlgröße und Fokussierung an den damaligen Quellen verhinderten aber den praktischen Einsatz. Durch die Verfügbarkeit moderner Synchrotron-Beamlines sind heutzutage alle experimentellen Voraussetzungen für den Einsatz dieser Geometrie gegeben. Um die Anwendbarkeit der Methode zu zeigen, wurden im Rahmen dieser Arbeit erste Messungen an drei Modellsystemen durchgeführt. Dabei wurden die Reflektivitätskurven sowohl der Oberflächen von Wasser und Quecksilber als auch der Grenzfläche zwischen Quecksilber und einer wässrigen Elektrolytlösung aufgenommen. Diese Systeme dienen hier als Modell für die Grenzflächen polarer und metallischer Flüssigkeiten. Das Ziel ist es, diese Methode so weit zu entwickeln, dass damit Reflektivitätsstudien an Flüssigkeitsgrenzflächen auch an Synchrotronstrahlungsquellen durchführbar werden, die nicht über dezidierte Flüssigkeitsdiffraktometer verfügen und damit dem steigenden Interesse an den strukturellen Eigenschaften flüssiger Grenzflächen gerecht zu werden. In Kapitel 6 dieser Arbeit werden Details der Technik und die Ergebnisse dieser ersten Experimente vorgestellt.





## 2 | Flüssigkeitsgrenzflächen: Eigenschaften und Untersuchungsmethoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden elektrochemische Methoden mit Röntgenstreumethoden kombiniert, um das potentialabhängige Wachstum kristalliner Strukturen an der Grenzfläche zwischen flüssigen Quecksilber und einer Elektrolytlösung zu untersuchen (siehe Kapitel 5). Außerdem wird in Kapitel 6 eine neue Methode vorgestellt, die es ermöglicht, Röntgenreflektivitätskurven von Flüssigkeitsgrenzflächen an großen Röntgenquellen ohne eine spezialisierte Diffraktometergeometrie aufzunehmen. In den Abschnitten 2.2 und 2.3 dieses Kapitels werden die Grundlagen der in beiden Teilprojekten eingesetzten Röntgenmethoden bzw. der elektrochemischen Methoden eingeführt. Zuvor wird jedoch die Struktur von Flüssigkeitsgrenzflächen beschrieben, da diese die mit allen angewandten Methoden gewonnenen Daten beeinflusst.

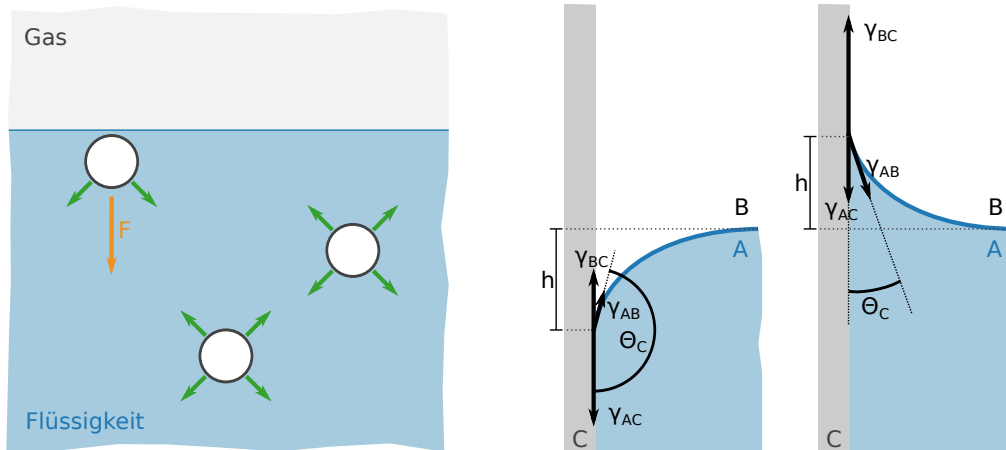
### 2.1. Strukturelle Eigenschaften von Flüssigkeitsgrenzflächen

Die Eigenschaften einer flüssigen Phase werden maßgeblich von den Kräften bestimmt, die zwischen den Flüssigkeitsteilchen wirken. Unter dem Begriff *Kohäsion* werden die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen *einer* Phase untereinander zusammengefasst, die eine anziehende Kraft zwischen ihnen verursachen [30]. Zu diesen Wechselwirkungen gehört die Wasserstoffbrückenbindung in Wasser genauso wie die Wechselwirkung der Atomrümpfe mit dem Elektrogenas in flüssigen Metallen. Die Wechselwirkungen der Flüssigkeitsteilchen mit den Teilchen einer zweiten Phase werden als *Adhäsion* bezeichnet. In diesem Abschnitt werden die Einflüsse der Kohäsions- und Adhäsionskräfte auf die Struktur der Grenzfläche diskutiert.

#### 2.1.1. Oberflächenspannung

Auf die Teilchen einer Flüssigkeit, die sich direkt an der Grenzfläche zu einer Gasphase oder einer zweiten flüssigen Phase befinden, wirken sowohl Kohäsions- als auch Adhäsionskräfte. Während auf die Teilchen innerhalb der Phase nur Kohäsionskräfte wirken, die sich aus Symmetriegründen aufheben, wirkt auf die Teilchen an der Grenzfläche durch den Symmetriebruch eine effektive Kraft (siehe Abbildung 1 links). Wenn die Adhäsion größer ist als die Kohäsion, verdampft die Flüssigkeit oder mischt sich mit der zweiten Phase. Überwiegt allerdings die Kohäsion, dann wirkt auf die Teilchen eine in das Innere der Flüssigkeit gerichtete Kraft. Daher muss zur Vergrößerung der Oberfläche der Grenzfläche  $A$  eine Arbeit  $W$  verrichtet werden. Die Größe

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad (2.1)$$



**Abbildung 1.:** Links: Molekulares Modell für das Zustandekommen der Oberflächenspannung am Beispiel einer Flüssigkeits/Gas-Grenzfläche. Die an der Grenzfläche gestörte Isotropie der Kohäsionskräfte führt zu einer in das Innere der Flüssigkeit gerichteten effektiven Kraft  $F$ . Mitte und rechts: Aufgrund der Oberflächenspannung stellt sich an einer festen Wand ein Kontaktwinkel  $\Theta_C$  ein.

wird als *Oberflächenspannung* oder *Grenzflächenspannung* bezeichnet und gibt die pro Flächenänderung aufzuwendende Energie an [31]. Da die Kohäsion und Adhäsion Materialeigenschaften sind, hängt  $\gamma$  stark von der Zusammensetzung der beiden Phasen ab.

Die Form der Grenzfläche wird durch die Druckdifferenz  $\Delta p$  zwischen den beiden Flüssigkeiten bestimmt. Aus der Tatsache, dass im Gleichgewichtsfall die Arbeit, welche nötig ist, um die Grenzfläche  $A$  um  $dA$  zu vergrößern, genauso groß sein muss wie die Arbeit, die benötigt wird, um das Volumen der beiden Flüssigkeiten gegen die Druckdifferenz zu verändern, folgt die *Young-Laplace-Gleichung* [32]:

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (2.2)$$

wobei  $R_1$  und  $R_2$  die lokalen Krümmungsradien der Grenzfläche sind. Mittels (2.2) kann theoretisch die Form jeder Flüssigkeitsgrenzfläche im Gleichgewicht beschrieben werden. Es ist allerdings zu beachten, dass es sich um eine nichtlineare partielle Differentialgleichung handelt, welche nur für einfache Fälle, wie z.B. einem rotationssymmetrischen Tropfen, analytisch gelöst werden kann.

Befinden sich zwei flüssige Phasen A und B im Kontakt miteinander und jeweils im Kontakt mit einer dritten, festen Phase C, z. B. einer Wand, dann treten drei Grenzflächen mit drei unterschiedlichen Oberflächenspannungen auf: Die Grenzfläche zwischen den Flüssigkeiten mit  $\gamma_{AB}$ , die Grenzfläche zwischen der ersten flüssigen Phase und der Wand mit  $\gamma_{AC}$  und die Grenzfläche zwischen der zweiten flüssigen Phase und der Wand mit  $\gamma_{BC}$ . Entlang der Wand müssen sich die wirkenden Kräfte und damit die Oberflächenspannungen aufheben:

$$\gamma_{AC} + \gamma_{AB} \cos \Theta_C - \gamma_{BC} = 0. \quad (2.3)$$

Der Winkel  $\Theta_C$  wird als *Kontaktwinkel* bezeichnet. Abbildung 1 zeigt zwei typische Fälle für die Form der Grenzfläche an der Wand, welche vor allem von  $\gamma_{AC}$  und  $\gamma_{BC}$  abhängt, denn es gilt

$$\Theta_C = \cos^{-1} \left( \frac{\gamma_{BC} - \gamma_{AC}}{\gamma_{AB}} \right). \quad (2.4)$$

Im Fall  $\gamma_{BC} - \gamma_{AC} < 0$  ist  $\Theta_C > 90^\circ$ , Phase A bildet eine konvexe Grenzfläche (Abbildung 1 Mitte). Im Fall  $\gamma_{BC} - \gamma_{AC} > 0$  ist  $\Theta_C < 90^\circ$  und die Grenzfläche ist konkav (Abbildung 1 rechts). Die in der Nähe einer Wand gekrümmte Grenzfläche zwischen zwei flüssigen Phasen wird als *Meniskus* bezeichnet.

Für den hypothetischen Fall, dass sich das durch die Wand bei  $x = 0$  begrenzte Volumen in positive  $x$ -Richtung ins Unendliche (also den gesamten Halbraum) erstreckt, kann die Form der Grenzfläche unter Berücksichtigung der Gravitation durch die Funktion

$$x(z) = x_0 + \Lambda_c \cosh^{-1} \left( \frac{2\Lambda_c}{z} \right) - 2\Lambda_c \sqrt{1 - \frac{z^2}{4\Lambda_c^2}} \quad (2.5)$$

beschrieben werden. Für die Herleitung aus (2.2) sei auf [32] verwiesen. Die wichtigste Größe in (2.5) ist die sogenannte *Kapillarlänge*  $\Lambda_c$ , welche sich aus der Dichte einer Flüssigkeit  $\rho_m$  ihrer Oberflächenspannung  $\gamma$  und der Gravitationsbeschleunigung  $g$  berechnet:

$$\Lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho_m g}}. \quad (2.6)$$

Der Parameter  $x_0$  ist durch die Bedingung  $x(h) = 0$  festgelegt. Die *Meniskushöhe*  $h$  gibt die vertikale Distanz des Kontaktpunkts mit der Wand zum Maximum bzw. Minimum der Grenzflächenkurve an (siehe Abbildung 1) und ist gegeben durch

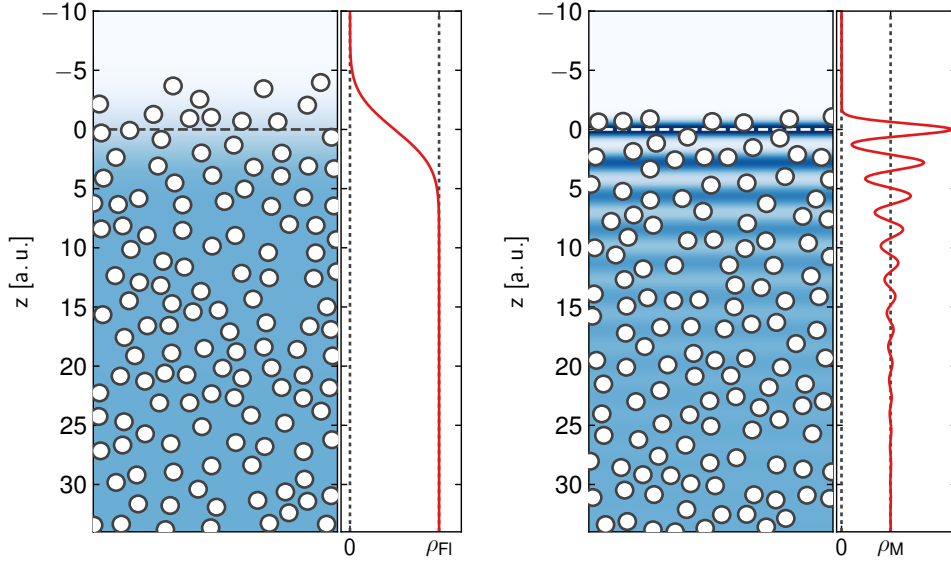
$$h = \sqrt{2}\Lambda_c \sqrt{1 - \sin \Theta_C}. \quad (2.7)$$

Das oben beschriebene System ist bei der Untersuchung von Flüssigkeitsgrenzflächen von großer Bedeutung, da es ein Modell für die Interaktion von zwei Flüssigkeiten mit den Wänden eines Behälters darstellt. Das in einem Experiment verwendete Behältnis hat offensichtlich große Auswirkungen auf die Form der zu untersuchenden Grenzfläche. Für die in Abschnitt 2.2.5 beschriebenen Röntgenreflektivitätsmessungen muss daher das Behältnis so groß gewählt werden, dass die Krümmung der Grenzfläche im durch den Röntgenstrahl beleuchteten Bereich vernachlässigbar ist. Für die in Kapitel 5 beschriebenen Experimente an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und einer Elektrolytlösung wurde deshalb eine kreisförmige Probenzelle mit einem Durchmesser von 3.8 cm genutzt (siehe Abschnitt 3.2.2). In den in Kapitel 6 beschriebenen Studien dagegen ist das Vorhandensein einer starken Krümmung gerade die Voraussetzung für die dort vorgestellte Untersuchungsmethode.

### 2.1.2. Mikroskopische Struktur

Im vorigen Abschnitt wurde die Grenzfläche als ideal betrachtet, d. h. der Übergang von der ersten Phase zur zweiten erfolgt abrupt. In Wirklichkeit ist ein solcher Übergang nicht zu beobachten, stattdessen findet ein kontinuierlicher Übergang statt.

Im Folgenden wird die reale Struktur von Grenzflächen auf atomaren Maßstab betrachtet, die makroskopische Form, wie sie im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, kann daher vernachlässigt werden. Als Grenzfläche wird deshalb die  $x/y$ -Ebene bei  $z = 0$  definiert. Im Fall der idealen Grenzfläche befänden sich alle Teilchen der ersten Phase im Halbraum  $z > 0$  und die



**Abbildung 2.:** Modelle einer kontinuierlichen Elektronendichteverteilung  $\rho$  an der Grenzfläche (links), wie sie für dielektrische Flüssigkeiten typisch ist, und einer geschichteten Verteilung (rechts), typisch für flüssige Metalle. Die Dichten  $\rho_{Fl}$  und  $\rho_M$  im Inneren der Flüssigkeiten haben den gleichen Wert.

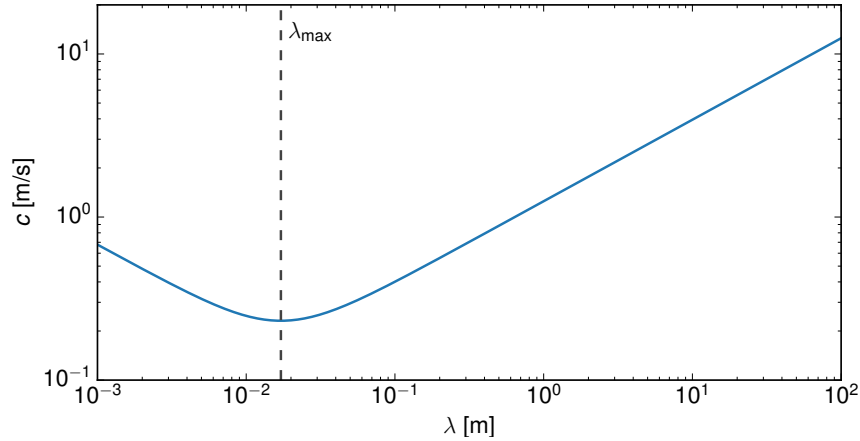
der zweiten Phase im Halbraum  $z < 0$ . In Anbetracht der Tatsache, dass im Rahmen dieser Arbeit Grenzflächen mit Röntgenstrahlung untersucht wurden, die wie alle elektromagnetischen Wellen nur mit Elektronen wechselwirkt, bietet sich die Beschreibung der Grenzflächenstruktur durch ihre Elektronendichteverteilung an. Des Weiteren wird die lokale laterale Struktur vernachlässigt. Daher folgt die Beschreibung über die lateral gemittelte Elektronendichteverteilung  $\rho(z) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_{xy}$ .

Ein einfaches Beispiel für eine kontinuierliche Elektronendichteverteilung ist die einer Grenzfläche zwischen einer dielektrischen Flüssigkeit und ihrer Gasphase. Der Übergang von der Elektronendichte der Flüssigkeit  $\rho_{Fl}$  zu der des Gases  $\rho_G$  kann dann durch eine Fehlerfunktion beschrieben werden (siehe Abbildung 2 links):

$$\rho(z) = \rho_G + (\rho_{Fl} - \rho_G) \cdot \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{z}{\sqrt{2}\sigma_i} \right) + 1 \right]. \quad (2.8)$$

Dabei gibt der Parameter  $\sigma_i$  an, wie breit der Übergang bzw. die durch die Ableitung  $\partial\rho/\partial z$  gegebene Gaussfunktion ist. Der Parameter beschreibt die *intrinsische Rauigkeit* der Grenzfläche, die mit der Tatsache erklärt werden kann, dass die Grenzfläche von Molekülen endlicher Ausdehnung gebildet wird. Dieses Modell wurde für verschiedene polare Flüssigkeiten wie Wasser [33, 34] und auch Alkane und Alkohole [35, 36] experimentell bestätigt.

Ein komplexeres Bild ergibt sich für flüssige Metalle. Hier besteht die Flüssigkeit aus Atomrümpfen und delokalisierten Elektronen. Da die Dampfphase des Metalls aber aus neutralen Atomen besteht, sind die auf Elektronen und Atomrümpfe wirkenden Kräfte in der Übergangsregion an der Grenzfläche stark anisotrop [37–39]. Dies führt zu einer ausgeprägten Schichtung an der Grenzfläche. Die Lokalisierung der Schichten nimmt ins Innere der Flüssigkeit ab, bis sie in die



**Abbildung 3.:** Dispersionrelation für Transversalwellen an der Flüssigkeitsoberfläche am Beispiel Wasser ( $\gamma = 72.75$  mN/m [51],  $\rho_m = 1000$  kg). Unterhalb der Grenzwellenlänge  $\lambda_{\max}$  dominieren Kapillarwellen, darüber Schwerewellen.

ungeordnete Flüssigkeitsphase übergeht (siehe Abbildung 2 rechts), wo die konstante Elektrodichte  $\rho_M$  erreicht wird. Die Schichten können als Gaussfunktionen modelliert werden, deren Breite mit dem Abstand von der Grenzfläche zunimmt [40]:

$$\rho(z) = \rho_M \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\rho_n d}{\sqrt{2\pi}\sigma_n} \exp\left(-\frac{(z - nd)^2}{2\sigma_n^2}\right) \right]. \quad (2.9)$$

Die Breite der summierten Verteilungen ist dabei durch  $\sigma_n^2 = n\sigma^2 + \sigma_i^2$  gegeben, wobei  $\sigma$  die Verbreiterung der Gaussfunktionen mit  $z$  und  $\sigma_i$  die intrinsische Rauigkeit der Grenzfläche angeben. Der Parameter  $d$  beschreibt den Abstand zwischen zwei Schichten. Dieses Modell (*distorted crystal model*, DCM) beschreibt die Verteilung der Atomrümpfe ohne Berücksichtigung der Verteilung der Elektronen um die Atomrümpfe. Diese wird in Abschnitt 2.2.5 ergänzt. Mit dem DCM lässt sich zum Beispiel die Grenzfläche von Quecksilber mit seiner Dampfphase beschreiben [40, 41]. Außer auf weitere flüssige Metalle wie Gallium, Indium oder Kalium [42–44] kann das Modell auch auf flüssige metallische Legierungen wie Zinn/Gallium [45], Bismuth/Gallium [46] u. a. [47–49] angewandt werden.

### 2.1.3. Kapillarwellen

Zusätzlich zu der intrinsischen Rauigkeit kann an Flüssigkeitsoberflächen eine effektive Rauigkeit durch Wellenbewegungen der Flüssigkeitsteilchen beobachtet werden. An der Grenzfläche zwischen zwei fluiden Phasen treten zwei unterschiedliche Typen Transversalwellen auf, die anhand der rücktreibenden Kraft unterschieden werden. Bei *Schwerewellen* ist diese Kraft die Schwerkraft, bei den *Kapillarwellen* die in Abschnitt 2.1.1 eingeführte Oberflächenspannung. Im Gegensatz zu Schwerewellen ist die Amplitude von Kapillarwellen im Allgemeinen kleiner als ihre Wellenlänge  $\lambda$  [50]. Das Kapillarwellenspektrum umfasst den Bereich kleiner Wellenlängen des Transversalwellenspektrums und ist nach unten durch  $\lambda_{\min}$  auf die Größenordnung der Flüssigkeitsteilchen beschränkt. Aus der Dispersionsrelation der Transversalwellen [31]

$$c(\lambda) = \sqrt{\left(\frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\gamma}{\rho_m\lambda}\right)} \quad (2.10)$$

folgt, dass die Kapillarwellen für Wellenlängen größer als

$$\lambda_{\max} = 2\pi \sqrt{\frac{\gamma}{\rho_m g}} \quad (2.11)$$

in Schwerewellen übergehen. Hier ist  $\rho_m$  die Massendichte der Flüssigkeit. Die Dispersionsrelation ist unterhalb von  $\lambda_{\max}$  anomal, d. h. die Geschwindigkeit der Kapillarwellen nimmt mit abnehmender Wellenlänge zu (siehe Abbildung 3). Für die Beschreibung der Rauigkeit auf mikroskopischen Längenskalen sind hier nur die Kapillarwellen relevant. Da Kapillarwellen durch die thermische Bewegung der Flüssigkeitsteilchen angeregt werden können, treten sie auch ohne externe Anregung auf [19, 50, 52]. Zusätzlich zu der intrinsischen Rauigkeit tritt daher eine weitere Rauigkeit  $\sigma_{KW}$  auf, die auf die Auslenkung der Teilchen durch Kapillarwellen zurückzuführen ist. Die Gesamtrauigkeit ist dann [53]:

$$\sigma^2 = \sigma_i^2 + \sigma_{KW}^2. \quad (2.12)$$

Da nur  $\sigma$  beobachtet werden kann, ist eine Trennung von intrinsischer Rauigkeit und Kapillarwellenrauigkeit nicht ohne Weiteres möglich.

## 2.2. Röntgenstreuung und Röntgenreflektivität

Durch Messung der Röntgenreflektivität einer Grenzfläche kann direkt auf die Elektronendichteverteilung  $\rho(z)$  geschlossen werden. In Abschnitt 2.2.5 wird ausgehend von einer idealen Grenzfläche der Zusammenhang zwischen reflektierter Intensität und Elektronendichteprofil dargelegt. Da die mathematische Formulierung stark von Konzepten Gebrauch macht, die ursprünglich für die Formulierung der Röntgenstreuung entwickelt wurden, werden in Abschnitt 2.2.1 zuvor die Grundlagen der Röntgenstreuung an kristallinen Festkörpern diskutiert. Mit Ausblick auf die in Kapitel 5 vorgestellten Studien, bei denen eine kristalline Phase an einer Flüssigkeitsgrenzfläche untersucht wurde, wird dieser Exkurs in die Festkörperphysik außerdem genutzt, um die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Röntgenstreuungsmethoden vorzustellen. Synonym zum Begriff der *Röntgenstreuung* wird im Folgenden der Begriff *Röntgenbeugung* verwendet, da Streuung und Beugung bei der Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einem Objekt atomarer Größe äquivalent sind.

### 2.2.1. Grundlagen der Röntgenstreuung

Alle heute verfügbaren Methoden der Röntgenbeugung gehen zurück auf die Arbeiten von William L. Bragg, William H. Bragg [54] und Max von Laue [55], die 1912 aufbauend auf der von Wilhelm C. Röntgen 1895 entdeckten Röntgenstrahlung [56] die theoretischen Grundlagen hierfür schufen. Das theoretische Fundament ist also hinlänglich bekannt, daher werden an dieser Stelle nur die theoretischen Grundlagen der eingesetzten Methoden knapp erläutert. Für eine detaillierte Abhandlung sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [18, 19, 57, 58].

Die Streuung von elektromagnetischer Strahlung geschieht an Ladungsverteilungen, im Falle der Röntgenstrahlung vor allem an der Elektronenhülle von Atomen. Daher lässt sich das zu erwartende Streuverhalten einer elektromagnetischen Welle an Materie bei Kenntnis der Elektronendichteverteilung bestimmen. Für die mathematische Beschreibung der Röntgenstreuung hat sich das erstmals von Paul E. Ewald eingesetzte [59] Konzept des reziproken Raums etabliert. Dabei wird die nach der Fernfeldnäherung als eben angenommene elektromagnetische Welle mit der Wellenlänge  $\lambda$  durch den Wellenvektor  $\mathbf{k}_i$  mit dem Betrag  $2\pi/\lambda$  beschrieben. Die durch den Vektor  $\mathbf{k}_f$  beschriebene, an einer Ladungsverteilung gestreute Welle, hat im hier vorliegenden

elastischen Fall dieselbe Wellenlänge; damit ist der Betrag des gestreuten Vektors ebenfalls  $2\pi/\lambda$ . Die Differenz

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad (2.13)$$

wird als Streuvektor bezeichnet. Nach der Bornschen Näherung erhält man die Amplitude  $A$  der an Elektronen mit der Verteilungsfunktion  $\rho(\mathbf{r})$  gestreuten Welle in Abhängigkeit vom Streuvektor mit [18]:

$$A(\mathbf{Q}) \propto \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (2.14)$$

Anstelle der Streuamplitude wird im Experiment die Streuintensität  $I(\mathbf{Q}) = |A(\mathbf{Q})|^2$  gemessen, wodurch die zusätzlich vorhandene Phaseninformation verloren geht. Bei Verwendung hochkohärenter Strahlung kann die Phase allerdings mittels numerischer Methoden aus den so gewonnenen Daten extrahiert werden [60].

Die Elektronendichte eines kristallinen Festkörpers mit dem durch die drei Vektoren  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{c}$  aufgespannten Kristallgitter lässt sich durch die periodische Funktion  $\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r})$  beschreiben, wobei  $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$  mit  $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$  ein Translationsvektor des Gitters ist. Die Periodizität des Gitters ermöglicht es, für die mathematische Beschreibung auf die Fouriertransformierte des Gitters, das sogenannte *reziproke Gitter*, überzugehen. Aus dem Translationsvektor  $\mathbf{R}$  wird dann der reziproke Gittervektor  $\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ , wobei  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  und  $\mathbf{c}^*$  die reziproken Basisvektoren und  $h, k, l \in \mathbb{Z}$  sind. Die Streuamplitude lässt sich dann ausdrücken als [18]

$$A(\mathbf{Q}) = \sum_{h,k,l} \rho_{hkl} \int \exp[i(\mathbf{G}_{hkl} - \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{r}] d^3\mathbf{r}. \quad (2.15)$$

Diese Gleichung enthält ein Integral über eine oszillierende Funktion, die nur für den Fall  $\mathbf{Q} = \mathbf{G}_{hkl}$  ungleich null ist (*Streubedingung*). Durch diese Bedingung wird eine Kugelschale im reziproken Raum definiert, die als *Ewaldkugel* bezeichnet wird. Jeder Punkt des reziproken Gitters, der auf dieser Kugelschale liegt, trägt zum Streusignal bei.

Wird ein Streusignal unter einem Streuvektor  $\mathbf{Q} = \mathbf{G}_{hkl}$  beobachtet, so stammt dieses Signal von einer Gitterebenschar, die die Streubedingung erfüllt und mit  $(hkl)$  bezeichnet wird. Die Abstände dieser Gitterebenen sind gegeben durch  $d_{hkl} = 2\pi/|\mathbf{G}_{hkl}|$ . Damit ist die Streubedingung direkt äquivalent zur Bragg-Bedingung [18]

$$2d_{hkl} \sin(2\Theta/2) = \lambda, \quad (2.16)$$

wobei  $2\Theta$  der von  $\mathbf{k}_i$  und  $\mathbf{k}_f$  aufgespannte Winkel ist.

Die in (2.15) eingeführten Fourierkoeffizienten  $\rho_{hkl}$  bestimmen, wie sich die Streubeiträge der Atome der Einheitszelle addieren. Neben konstruktiver Interferenz kann es dabei auch zu einer vollständigen Auslöschung der Streuamplitude kommen, wodurch ein theoretisch auftretender Reflex nicht experimentell beobachtbar ist. Für die Berechnung von  $\rho_{hkl}$  genügt aufgrund der Periodizität des Kristall die Betrachtung der Atome in der Einheitszelle, deren Volumen hier mit  $V$  bezeichnet wird. Die Position eines Atoms  $\alpha$  innerhalb der Einheitszelle sei mit  $\mathbf{r}_\alpha = u_\alpha\mathbf{a} + v_\alpha\mathbf{b} + w_\alpha\mathbf{c}$  mit  $u_\alpha, v_\alpha, w_\alpha \in [0, 1]$  bezeichnet. Dann ist [58]

$$\rho_{hkl} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\mathbf{G}_{hkl}) \exp(-i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_{\alpha}) = \frac{1}{V} S_{hkl}. \quad (2.17)$$

Dabei bezeichnet  $S_{hkl}$  den *Strukturfaktor*, der nach Ausführung des Skalarprodukts in (2.17) folgende Form hat:

$$S_{hkl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\mathbf{G}_{hkl}) \exp[-2\pi i(hu_{\alpha} + kv_{\alpha} + lw_{\alpha})]. \quad (2.18)$$

Der Koeffizient  $f_{\alpha}(\mathbf{Q})$  ist der *Atomformfaktor* und beschreibt den Streubeitrag eines Atoms. Dieser ist abhängig von der Ladungsdichteverteilung innerhalb des Atoms und kann daher nur dann analytisch bestimmt werden, wenn sich die Wellenfunktion der Elektronen analytisch integrieren lässt, wie z. B. beim freien Wasserstoffatom. In den meisten Fällen muss auf tabellierte Messwerte zurückgegriffen werden (siehe Abschnitt 2.2.5).

### 2.2.2. Beugung unter streifendem Einfall

Bei der Untersuchung einer Einkristallgrenzfläche in Bragg-Geometrie liegen der einfallende und der gestreute Wellenvektor in einer Ebene senkrecht zur Grenzfläche. Bei Variation von Einfallswinkel und Ausfallswinkel kann dann ein Intensitätsmaximum beobachtet werden, wenn die Bragg-Bedingung (2.16) erfüllt ist. Mit dieser Methode erhält man allerdings keine Informationen über die Gitterebenen senkrecht zur Grenzfläche. Durch die Wahl eines sehr flachen Einfallswinkels und Rotation der Probe um die vertikale Achse lässt sich die Bragg-Geometrie aber auch auf diese Ebenen anwenden. Aufgrund des flachen Einfallswinkels wird diese Methode als *Beugung unter streifendem Einfall* (engl. *grazing incidence X-ray diffraction, GIXD*) bezeichnet.

Eine Besonderheit ergibt sich für Einfallswinkel unter dem kritischen Winkel  $\alpha_c$  (siehe Abschnitt 2.2.5): Da in diesem Fall die gesamte Intensität spekulär reflektiert werden sollte, ist keine an den senkrecht zur Grenzfläche orientierten Gitterebenen gestreute Intensität zu erwarten. Dies ist allerdings nur unter der Annahme korrekt, dass die gesamte Intensität direkt an der Grenzfläche bei  $z = 0$  reflektiert wird. Tatsächlich dringt ein Teil der einfallenden Welle aber einige Å bis nm in den Kristall ein. Dieser Anteil der Welle wird als *evaneszent* bezeichnet. Die Amplitude der evaneszenten Welle klingt in das Material hinein exponentiell ab [61, 62]. Die Eindringtiefe  $L$  ist die Strecke, nach der die Amplitude der Welle um den Faktor  $e$  abgefallen ist [63]:

$$L \approx \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{\alpha_c^2 - \alpha^2}}. \quad (2.19)$$

Mit der richtigen Wahl des Einfallswinkels unterhalb des kritischen Winkels ist es damit möglich, die Struktur senkrecht zur Grenzfläche innerhalb eines kleinen Bereichs nahe der Grenzfläche zu untersuchen.

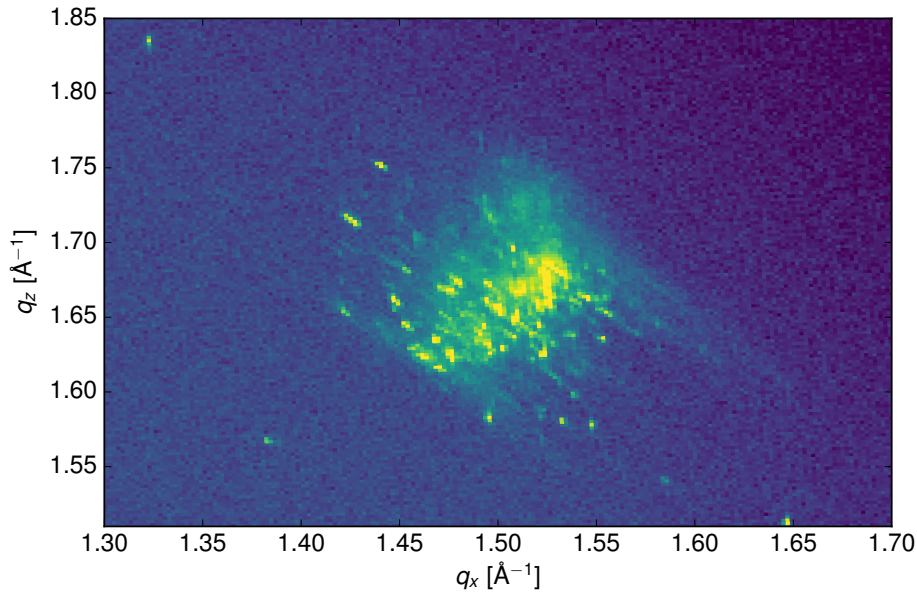
Bei den in Kapitel 5 vorgestellten Studien von Wachstumsprozessen an der Quecksilber/Elektrolyt-Grenzfläche wurde diese Methode verwendet, um durch kleine Einkristalle an der Grenzfläche erzeugte Diffraktionsmaxima parallel zur Grenzfläche zu beobachten.

### 2.2.3. Streuung an pulverförmigen Proben

Eine aus vielen kleinen Einkristallen (*Kristalliten*) zusammengesetzte Probe wird als Pulver bezeichnet. In einem idealen Pulver sind die Kristallite in allen drei Raumrichtungen zufällig orientiert. Wird ein solches Pulver mit einem Röntgenstrahl beleuchtet, so erfüllen viele Kristallite die Streubedingung. Da diese Kristalle jedoch beliebig um eine Achse parallel zum einfallenden Strahl rotiert sein können, wird die an einer Kristallebene ( $hkl$ ) gestreute Intensität in einen Kegel gestreut [64]. Auf einem zweidimensionalen Detektor, der hinter der Probe platziert wird, sind die Projektionen dieser Kegel als *Debye-Scherrer-Ringe* zu beobachten. Aus dem Winkelabstand dieser Ringe zum einfallenden Röntgenstrahl kann mit (2.16) direkt auf die jeweilige Streuebene geschlossen werden.

In vielen Fällen ist die zufällige isotrope Verteilung der Kristallite gestört, das Pulver wird dann als *texturiert* bezeichnet. Der Grund dafür sind anisotrope Wechselwirkungen der Kristallite untereinander oder mit ihrer Umgebung [18]. So richten sich beispielsweise Kohlenstoffnano-





**Abbildung 4.:** Gemessene Intensität nach Streuung an einer texturierten pulverförmigen Probe. Da nur wenige Kristallite beleuchtet wurden, sind deren einzelne Streubeiträge gut als lokale Maxima zu erkennen.

röhrchen während ihres Wachstums aufgrund der van-der-Waals-Wechselwirkung der Röhrchen miteinander parallel zueinander aus [65]. Sind die Kristallite in solch einer Vorzugsrichtung angeordnet, werden statt vollständiger Debye-Scherrer-Ringe Kreissegmente beobachtet, deren Winkelausdehnung invers proportional zum Grad der Anisotropie ist.

In allen Fällen besteht das beobachtete Streubild aus einer inkohärenten Überlagerung der Streubeiträge vieler einzelner Kristallite. Abbildung 4 zeigt ein Diffraktionsbild eines stark texturierten Pulvers. Gut zu erkennen sind die separierten Diffraktionsmaxima der einzelnen Kristallite. Da das Bild bei einem relativ kleinen Einfallswinkel von  $0.135^\circ$  aufgenommen wurde, ist die vom Strahl beleuchtete Oberfläche sehr groß. Dadurch tragen viele Kristalle zur Streuung bei. Die Summe der Flächen, die die Intensitätsmaxima auf dem Detektor einnehmen sind proportional zur beleuchteten Fläche. Weil die Intensität des Strahls auf viele Kristallite aufgeteilt wird, ist die Intensität der einzelnen Maxima vergleichsweise gering. Bei höheren Einfallswinkeln werden dagegen weniger Maxima auf einer kleineren Detektorfläche beobachtet. Da die Intensität der Maxima entsprechend höher ist, ist es dann allerdings schwieriger diese voneinander zu trennen. Für die quantitative Auswertung werden daher im Rahmen dieser Arbeit nicht die einzelnen Diffraktionsmaxima betrachtet, sondern ihre Einhüllende.

Durch die geringe Größe eines Kristallits sind die Gitterpunkte des reziproken Gitters und damit die auftretenden Diffraktionsmaxima stark verbreitert. Analog zu einem optischen Gitter hängt die Halbwertsbreite  $\text{FWHM}_Q$  eines Maximums invers mit der Ausdehnung des Kristallits  $S$  in die gleiche Raumrichtung zusammen [62]:

$$S = \frac{2\pi}{\text{FWHM}_Q}. \quad (2.20)$$

Für ein Pulver aus vielen Kristalliten kann im Allgemeinen nur die Ausdehnung in radialer Richtung  $|\mathbf{Q}|$  und damit die durchschnittliche Ausdehnung der Kristallite in allen drei Raumrichtungen bestimmt werden. Bei einem Pulver, bei dem eine Achse der Kristallite immer parallel angeordnet ist, kann die Ausdehnung entlang dieser Achse sehr genau bestimmt werden. Für die beiden anderen Raumrichtungen ist der mit (2.20) bestimmte Wert ein Mittelwert. Im Allgemeinen ist die Ausrichtung einer Kristallachse nicht perfekt. Vielmehr ist der Winkel, den die Kristallachsen mit der Vorzugsrichtung einschließen, statistisch verteilt. Dadurch ist die beobachtete Breite der Diffraktionsmaxima senkrecht zur Vorzugsrichtung durch eine Faltung der Verbreiterung durch die Kristallgröße nach (2.20) mit der Winkelverteilungsfunktion gegeben. Die beobachtete Breite ist damit größer als durch die Ausdehnung der Kristallite zu erwarten. Aufgrund des reziproken Zusammenhangs in (2.20) kann daher nur eine untere Grenze für die Ausdehnung der Kristallite in diesen Richtungen angegeben werden.

Alternativ kann zur Abschätzung der Kristallitgrößen die *Scherrer-Formel* verwendet werden, die eine äquivalente Formulierung von (2.20) im Realraum darstellt [18]. Aus praktischen Gründen wird im Rahmen dieser Arbeit der Ausdruck (2.20) verwendet.

#### 2.2.4. Flüssigkeitsstrukturfaktor

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten kristallinen Festkörper besitzen Flüssigkeiten keine langreichweitige Ordnung. Auf kurzen Längenskalen ist aber eine lokale Ordnung vorhanden, die durch die Wechselwirkung der Flüssigkeitsteilchen untereinander verursacht wird. Schon in einem einfachen Modell, in dem die Teilchen als harte Kugeln mit dem Radius  $r$  und dem repulsiven Wechselwirkungspotential

$$U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \begin{cases} 0 & |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \geq r \\ \infty & |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| < r \end{cases} \quad (2.21)$$

angenommen werden, bildet sich um ein beliebiges Teilchen eine Hülle aus anderen Teilchen, deren Abstand um  $2r$  verteilt ist [66]. Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  der Teilchen hat daher Maxima bei ungefähr Vielfachen von  $2r$ , deren Lokalisierung mit  $r$  abnimmt. Analog zum kristallinen Strukturfaktor kann durch ein *Flüssigkeitsstrukturfaktor* angegeben werden, der als Fouriertransformation von  $g(r)$  definiert ist. Bei der Streuung eines Röntgenstrahls an einer Flüssigkeit erzeugt der Flüssigkeitsstrukturfaktor breite, ringförmige Diffraktionsmaxima. Mit dem oben vorgestellten, simplen Modell lässt sich z. B. Quecksilber gut beschreiben [67]. Im hier untersuchten  $\mathbf{Q}$ -Bereich kann auch der Strukturfaktor des Wassers auf dieses Modell vereinfacht werden [68, 69].

Bei allen Röntgendiffraktions- und Röntgenreflektivitätsmessungen an Flüssigkeiten ist das durch den Flüssigkeitsstrukturfaktor verursachte Maximum als Hintergrundintensität zu beobachten, die von den Rohdaten subtrahiert werden muss. Bei Untersuchungen der vergrabenen Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten, wie sie in Kapitel 5 beschrieben werden, überlagern sich die Maxima der Strukturfaktoren beider Flüssigkeiten.

#### 2.2.5. Röntgenreflektivität

Nachdem die Grundlagen der Röntgenstreuung eingeführt sind, kann in diesem Abschnitt die Methode der Messung der Röntgenreflektivität beschrieben werden. Diese Technik ist die Grundlage für die in den Kapiteln 6 und 5 beschriebenen Untersuchungen. Die Erläuterungen in diesem Abschnitt orientieren sich im Wesentlichen an [18] und [19], auf die hier für eine detaillierte Herleitung verwiesen sei.

Über die Messung der Röntgenreflektivität kann die direkt auf das Elektronendichteprofil der Grenzfläche geschlussfolgert werden. Die Röntgenreflektivität einer Grenzfläche erhält man durch die Messung der spekulär reflektierten Intensität eines Röntgenstrahls mit dem Einfallswinkel  $\alpha_i$  unter dem gleichgroßen Ausfallswinkel  $\alpha_f$  bei Variation ebendieser beiden Winkel. Bezeichnet man die Intensität des einfallenden Strahls mit  $I_0$  und die Intensität des reflektierten Strahls mit  $I$ , so ist die Reflektivität gegeben durch

$$R(\alpha_i) = \frac{I(\alpha_i)}{I_0}. \quad (2.22)$$

Betrachtet man eine in  $x$  und  $y$  ausgedehnte Grenzfläche und eine unter dem Winkel  $\alpha_i$  in der  $y/z$ -Ebene einfallende Welle, so gilt für den Wellenvektor  $\mathbf{k}_i$  der einfallenden Welle und den Wellenvektor  $\mathbf{k}_f$  der spekulär reflektierten Welle:

$$\mathbf{k}_i = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \alpha_i \\ -\sin \alpha_i \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{k}_f = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \alpha_f \\ \sin \alpha_f \end{pmatrix}. \quad (2.23)$$

Damit ergibt sich für den in Abschnitt 2.2.1 eingeführten Streuvektor  $\mathbf{Q} = (q_x, q_y, q_z)$ , unter Ausnutzung der trigonometrischen Additionstheoreme und  $\alpha_i = \alpha_f$ :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \frac{4\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \sin [(\alpha_i + \alpha_f)/2] \end{pmatrix}, \quad (2.24)$$

bzw.

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \left( \frac{\alpha_i + \alpha_f}{2} \right) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\alpha_i). \quad (2.25)$$

Anstatt der wellenlängenabhängigen Reflektivität  $R(\alpha_i)$  wird in der Praxis die wellenlängenunabhängige Größe  $R(q_z)$  angegeben.

Der Verlauf der Reflektivitätskurve hängt stark von den Brechungsindizes der beiden an der Grenzfläche aufeinander treffenden Medien ab. Der komplexe Brechungsindex für Röntgenstrahlung ist gegeben durch [19]:

$$n = 1 - \delta - i\beta, \quad (2.26)$$

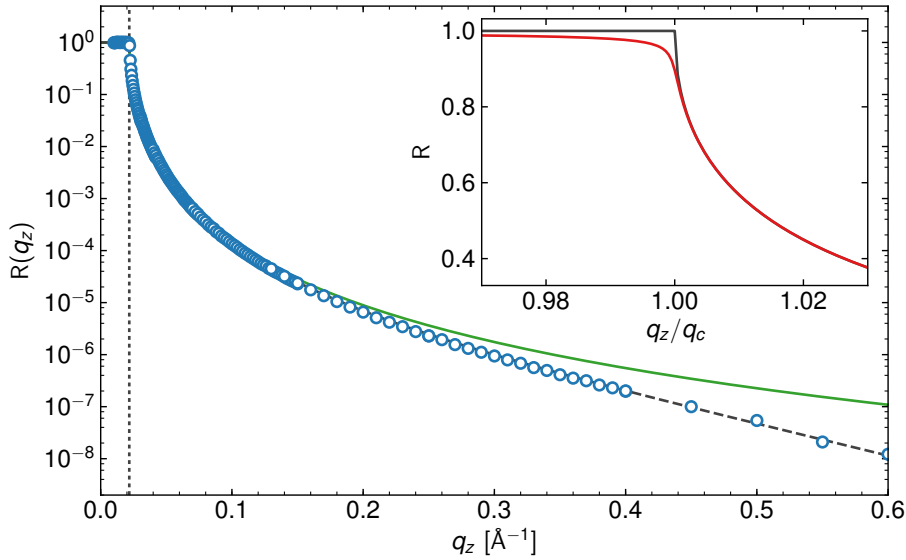
wobei  $\delta$  die dispersive Komponente beschreibt und  $\beta$  die Absorption durch das Medium. Der Betrag von  $n$  ist im Röntgenbereich kleiner als eins. Dadurch erfolgt nach dem Snelliischen Brechungsgesetz eine Reflexion in das optisch dünnere Medium. Für den Fall, dass  $\alpha_i$  kleiner als der sog. kritische Winkel  $\alpha_c$  ist, wird die Intensität vollständig reflektiert und man spricht von *totaler externer Reflexion*. Der komplexe kritische Winkel  $\alpha_c^*$  eines Materials an der Grenzfläche zum Vakuum ergibt sich aus dem Snelliischen Brechungsgesetz und (2.26) und beinhaltet einen Phasenversatz. Aus dem Realteil erhält man den physikalisch beobachtbaren Winkel im Bogenmaß [18]:

$$\alpha_c = \sqrt{\operatorname{Re}(\alpha_c^*)^2} = \sqrt{2\delta}. \quad (2.27)$$

für die Grenzfläche zwischen zwei Medien mit den Dispersionsparametern  $\delta_1$  und  $\delta_2$  mit  $\delta_2 > \delta_1$  gilt [63]:

$$\alpha_c \approx \sqrt{\delta_2 - \delta_1}. \quad (2.28)$$

Oberhalb des kritischen Winkels fällt die Reflektivitätskurve schnell über mehrere Größenordnungen ab. Analog zum kritischen Winkel  $\alpha_c$  lässt sich dann ein kritischer  $q_z$ -Wert  $q_c$  angeben, der sich mit (2.25) errechnet. Im Folgenden wird  $q_c$  ebenfalls als kritischer Winkel bezeichnet.



**Abbildung 5:** Theoretische Reflektivitätskurve für Wasser unter Annahme einer idealen Grenzfläche (grüne durchgezogene Linie). Die blauen Datenpunkte zeigen das Ergebnis der Messung der Reflektivitätskurve mit dem LISA-Diffraktometer (siehe Abschnitt 3.1.1) und werden gut durch eine Kurve beschrieben, für die eine Rauigkeit von  $2.5 \text{ \AA}$  angenommen wurde (schwarze gestrichelte Linie). Die senkrechte gepunktete Linie gibt die Position des kritischen Winkels bei  $q_z = 0.0218 \text{ \AA}^{-1}$  an [70]. Kleine Grafik: Einfluss der Absorption in der Nähe des kritischen Winkels. Rot mit, schwarz ohne Absorption.

### Reflektivität einer idealen Grenzfläche

Aus der klassischen Optik ist die *Fresnel-Reflektivität*  $R_F$  bekannt, die die Reflektivität einer idealen Grenzfläche zwischen zwei halbinendlichen Medien angibt [18]. Ihre Formulierung in reziproken Einheiten lautet [18]:

$$R_F(q_z) = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2 + \frac{32i\pi^2}{\lambda^2} \beta}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2 + \frac{32i\pi^2}{\lambda^2} \beta}} \right|^2. \quad (2.29)$$

Dieser Ausdruck ist nur dann wellenlängenunabhängig, wenn der Absorptionsterm  $\frac{32i\pi^2}{\lambda^2} \beta$  vernachlässigt wird.

Die Annahme einer idealen Grenzfläche und eines halbinendlichen Materials ist im Allgemeinen nicht gültig. Beispielhaft ist in Abbildung 5 die mit (2.29) berechnete Fresnel-Reflektivität von Wasser für eine Wellenlänge von  $1.0333 \text{ \AA}$  ( $E = 12 \text{ keV}$ ,  $\delta = 1.60459 \times 10^{-6}$ ,  $\beta = 2.39548 \times 10^{-9}$  und  $q_c = 0.0218 \text{ \AA}^{-1}$  [70]) dargestellt (durchgezogene Linie). Der Vergleich mit ebenfalls dargestellten Messdaten (blaue Kreise) zeigt, dass selbst dieses einfache System nicht durch die Fresnel-Kurve beschrieben wird. Der Grund dafür ist, dass die Annahme einer idealen Grenzfläche im Allgemeinen nicht gültig ist [33]. Um die tatsächliche Reflektivitätskurve berechnen zu können, muss das Elektronendichteprofile der Grenzfläche berücksichtigt werden.

### Reflektivität einer Grenzfläche mit Elektronendichteprofil

Die Grenzfläche zwischen zwei fluiden Phasen kann, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, durch ein kontinuierliches Elektronendichteprofil, z. B. das durch (2.8) gegebene Modell, beschrieben werden. Für die Grenzfläche eines Festkörpers ist das gleiche Modell anwendbar. In beiden Fällen sind der Grund für die effektive Verbreiterung der Grenzfläche Fluktuationen im Höhenprofil an der Grenzfläche und die Elektronenverteilung um die Atomen, die durch den Atomformfaktor beschrieben werden [71]. Mit der Elektronendichte ändert sich in Abhängigkeit von  $z$  auch der Brechungsindex, was sich direkt auf die Form der gemessenen Reflektivitätskurve auswirkt. Die Reflektivität einer Grenzfläche kann daher mit Hilfe des in der Ebene parallel zur Grenzfläche gemittelte, aber entlang der Normalen variierende Elektronendichteprofiles  $\rho(z)$  beschrieben werden. Ein einfacher Ansatz dafür ist die *kinematische Näherung*, die das Verhältnis der aus dem Elektronendichteprofil resultierenden Reflektivität  $R$  und der Fresnel-Reflektivität  $R_F$  durch die sog. *Master-Formel* angibt [18]:

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} = |\Phi(q_z)|^2 = \left| \frac{1}{\Delta\rho} \int \frac{d\rho}{dz} e^{iq_z z} dz \right|^2. \quad (2.30)$$

Hier ist  $\Delta\rho$  die Differenz der Elektronendichten der beiden Phasen (weit entfernt von der Grenzfläche) und  $\Phi(q_z)$  der *Oberflächenstrukturfaktor*. Das Modell geht von der *Born-Näherung* aus, bei der angenommen wird, dass jedes Photon genau einmal gestreut wird. Mehrfachstreuung wird also vernachlässigt. Dieses Modell ist für die meisten Systeme hinreichend genau. Für mehrphasige geschichtete Systeme liefert das Modell jedoch zu hohe Intensitäten für  $q_z$  nahe und unter dem kritischen Winkel. Für solche Systeme lässt sich die Reflektivität mit Parratt's Algorithmus exakt beschreiben [72]. Für die Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit gemachten Messungen ist jedoch die kinematische Näherung ausreichend, wie der Vergleich der in Abbildung 5 dargestellten gemessenen Daten der Reflektivität von Wasser (blaue Kreise) mit der mit (2.30) berechneten Reflektivität (schwarz gestrichelte Linie) zeigt.

Für eine Grenzfläche, die sich mit dem Modell (2.8) beschreiben lässt, ergibt sich ein sehr einfacher Ausdruck für den Oberflächenstrukturfaktor in (2.30), da die Ableitung der Fehlerfunktion eine Gaussfunktion ist:

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} = |\Phi(q_z)|^2 = e^{-q_z^2 \sigma^2}. \quad (2.31)$$

Die Reflektivität einer solchen Grenzfläche entspricht also der Fresnel-Reflektivität, multipliziert mit einem Debye-Waller-Term, in dem  $\sigma$  die Rauigkeit der Grenzfläche angibt. Die in Abbildung 5 als gestrichelte Linie dargestellte Reflektivität von Wasser wurde mit (2.31) berechnet. Dabei wurde eine Rauigkeit von  $\sigma = 2.5 \text{ \AA}$  angenommen. Während die Reflektivität nahe des kritischen Winkels noch gut mit  $R_F$  übereinstimmt, fällt sie für höhere  $q_z$  bedeutend schneller ab. Der nicht spekulär reflektierte Anteil der Intensität wird als *diffus gestreut* bezeichnet und ist eine direkte Folge der Rauigkeit der Grenzfläche. Die in Kapitel 6 vorgestellte neue Methode zur Messung der Röntgenreflektivität von Flüssigkeitsgrenzflächen ist durch die Überlagerung dieser diffusen Streubeiträge unter bestimmten Bedingungen auf relativ niedrige  $q_z$  beschränkt.

Bei der Konstruktion der Elektronendichteprofile wurde bisher vernachlässigt, dass durch die angegebenen Modelle lediglich die Position der Atomrümpfe beschrieben wird. Die Streuung der Röntgenstrahlung erfolgt jedoch an deren Elektronenhülle, sodass die Verteilung der Elektronen um die Atomrümpfe berücksichtigt werden muss. Dies geschieht durch Faltung des Modells mit der Fouriertransformierten des in 2.2.1 eingeführten Atomformfaktors  $F(z) = \mathcal{F}\{f\}(z, \lambda)$ , der

die Verteilung der Elektronen innerhalb des Atoms beschreibt. Die tatsächliche Elektronendichteverteilung einer Phase ist dann gegeben durch

$$\rho'(z, \lambda) = F(z, \lambda) * \rho(z). \quad (2.32)$$

Durch die in (2.30) durchgeführte Fouriertransformation wird die Faltung zu einer Multiplikation:

$$\begin{aligned} \Phi(q_z) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \rho'}{\partial z} \exp(iq_z z) dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{\partial}{\partial z} (F(z, \lambda) * \rho(z)) \right) \exp(iq_z z) dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} F(z, \lambda) * \frac{\partial \rho}{\partial z} \exp(iq_z z) dz \\ &= g(q_z, \lambda) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \rho}{\partial z} \exp(iq_z z) dz. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Die Funktion  $g(q_z, \lambda)$  ist der durch den Dispersionsterm  $f' + if''$  korrigierte Atomformfaktor  $f$  [18]:

$$g(q_z, \lambda) = f(q_z) + f'(\lambda) + if''(\lambda) \quad (2.34)$$

Werte für analytische Näherungen der drei Funktionen  $f(q_z)$ ,  $f'(\lambda)$  und  $f''(\lambda)$  können in Tabellenwerken nachgeschlagen werden (z. B. [73]).

### 2.2.6. Dünne Schichten an der Grenzfläche

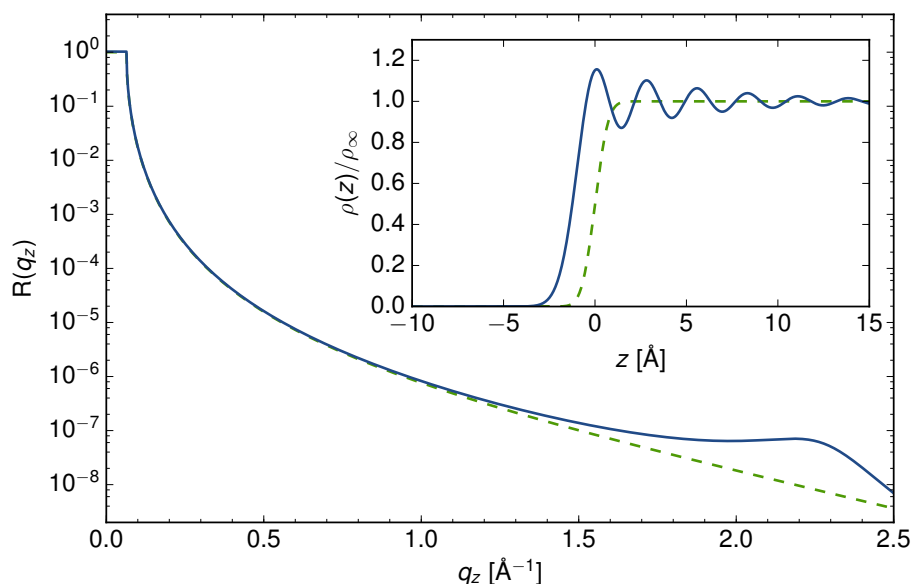
Eine dünne Schicht an der Grenzfläche, wie z. B. die an der Quecksilber/Elektrolyt-Grenzfläche beobachtete PbBrF-Monolage (siehe Kapitel 5), wird von einem Röntgenstrahl durchdrungen, sodass trotzdem die Reflektivitätskurve der darunterliegenden Phase gemessen werden kann. Zusätzlich wird aber ein Teil der Strahlung an der zweiten Grenzfläche der Schicht reflektiert. Die kohärente Überlagerung der beiden reflektierten Wellen führt zu konstruktiver und destruktiver Interferenz zwischen beiden Wellen. Die gemessene Reflektivitätskurve weist daher Oszillationen auf, die auf die  $q_z$ -Abhängigkeit der Phasendifferenz der beiden Wellen zurückzuführen sind [74]. Die Periode  $\Delta q_z$  der Oszillationen ist über  $D = 2\pi/\Delta q_z$  mit der Dicke  $D$  der Schicht verknüpft [18].

### 2.2.7. Schichtung flüssiger Metalle

Die in Abschnitt 2.1.2 beschriebene Schichtung der Atomlagen nahe der Grenzfläche führt bei Streuung an flüssigen Metallen unter bestimmten Winkeln zu konstruktiver Interferenz. Daher lässt sich in der Reflektivitätskurve der Grenzfläche ein Intensitätsmaximum beobachten, das dem Bragg-Reflex eines Kristalls mit dem mittleren Schichtabstand als Gitterkonstante entspricht. Es tritt bei einem Impulsübertrag  $q_z = 2/(\sqrt{3}r)$  auf, wobei  $r$  der Atomradius ist [40]. Das Elektronendichteprofil wird durch (2.9) beschrieben. Damit erhält man für die Grenzfläche zwischen einem flüssigen Metall und Vakuum den Oberflächenstrukturfaktor

$$\Phi(q_z) = \rho_M i q_z d \frac{\exp\left(iq_z z_0 - \frac{\sigma_0^2 q_z^2}{2}\right)}{1 - \exp\left(iq_z d - \frac{\sigma^2 q_z^2}{2}\right)}. \quad (2.35)$$

Die Berechnung von  $\Phi(q_z)$  wird in Anhang E.1.1 im Detail durchgeführt. Abbildung 6 zeigt die mit (2.35) für Quecksilber berechnete Reflektivitätskurve (blaue durchgezogene Linie) und dazu



**Abbildung 6.:** Mit der Master-Formel (2.30) berechnete Reflektivitätskurve von Quecksilber für den einfachen Fall einer diffusen (rauen) Grenzfläche (gestrichelte Linie) und den realistischeren Fall einer ins Innere der Flüssigkeit abnehmenden Schichtung (durchgezogene Linie). Die kleine Abbildung zeigt die zugehörigen Elektronendichteprofile entlang der Grenzflächennormalen. Für die raue Grenzfläche wurde exemplarisch eine Rauigkeit von  $0.8 \text{ \AA}$  angenommen.

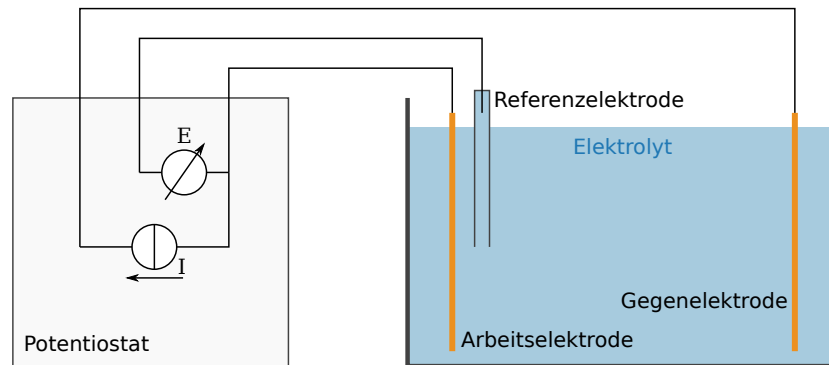
im Vergleich eine mit (2.31) berechnete Kurve (grüne gestrichelte Linie), die die Schichtung an der Grenzfläche vernachlässigt. Im Bereich nahe des kritischen Winkels stimmen beide Kurven noch gut überein, ab  $q_z = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  ist dann aber bei Berücksichtigung der Schichtung ein Anstieg der Intensität bis zum Maximum bei  $2.2 \text{ \AA}^{-1}$  zu erkennen. Das Vorhandensein eines solchen Maximums in der Reflektivitätskurve einer Flüssigkeit ist ein Hinweis auf das Vorliegen einer geschichteten Grenzfläche. Aufgrund der gegenüber dem Primärstrahl um einen Faktor  $10^{-7}$  geringeren Intensität des Maximums wurde seine Beobachtbarkeit in Kapitel 6 als Indikator für die Sensitivität der dort vorgestellten Reflektivitätsmethode genutzt.

## 2.3. Elektrochemische Effekte und Methoden

In Kapitel 5 werden Experimente an einem elektrochemischen System diskutiert, in dem die potentialabhängige Bildung kristalliner Strukturen an der Grenzfläche zwischen einer Quecksilberelektrode und einer Elektrolytlösung beobachtet wurden. Zur Untersuchung des Systems wurden die zuvor eingeführten Diffraktionsexperimente in Kombination mit elektrochemischen Methoden eingesetzt. In den folgenden Abschnitten werden die theoretischen Grundlagen für die durchgeführten elektrochemischen Messungen beschrieben. Die Diskussion orientiert sich dabei stark an [16], [75] und [76].

### 2.3.1. Grundlagen

In einem elektrochemischen Experiment werden die Reaktionen, die an einer Elektrode ablaufen, in Abhängigkeit von Strom und/oder Spannung untersucht. Die zu untersuchende Elektrode wird als *Arbeitslektrode* bezeichnet und befindet sich in einer ionenleitenden Flüssigkeit, einem



**Abbildung 7.:** Schema einer elektrochemischen Zelle in Dreielektrodenkonfiguration. Durch Messung des Stroms in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials  $E$  mit einem Potentiostaten können chemische Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Arbeitselektrode und Elektrolytlösung untersucht werden.

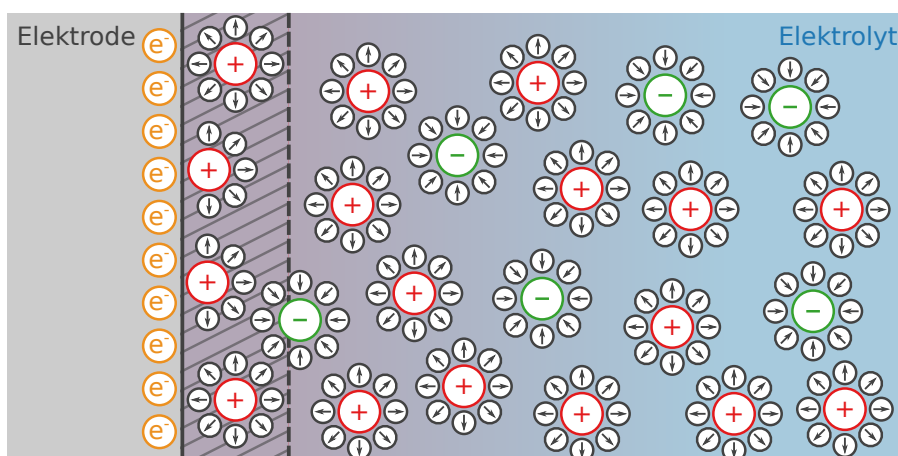
sogenannten *Elektrolyten* (siehe Abbildung 7). Im Elektrolyten sind die Stoffe gelöst, die an der Oberfläche der Elektrode an Reaktionen teilnehmen sollen. Zwischen der Arbeitselektrode und einer zweiten Elektrode, der *Gegenelektrode*, wird durch einen *Potentiostaten* ein Strom  $I$  angelegt, sodass sich zwischen beiden eine Potentialdifferenz  $E$  einstellt. Die an der Arbeitselektrode ablaufenden chemischen Reaktionen sind stark von diesem Potential abhängig. Allerdings beeinflussen die Reaktionen bzw. ihre Produkte selbst auch das über die Grenzfläche der Arbeitselektrode abfallende Potential. Daher wird eine dritte Elektrode, die sogenannte *Referenzelektrode*, in das System eingebracht, an deren Oberfläche eine definierte Reaktion bei konstantem Potential abläuft. Das Potential wird vom Potentiostaten zwischen Referenz- und Arbeitselektrode bestimmt bzw. geregelt. Das System aus mindestens zwei Elektroden in einer Elektrolytlösung wird als *elektrochemische Zelle* bezeichnet. Der vorgestellte Aufbau mit zusätzlicher Referenzelektrode wird *Dreielektrodenkonfiguration* genannt. Je nach Elektrode, Elektrolyt und der zu untersuchenden Reaktion werden Experimente entweder bei definiertem Potential oder Strom durchgeführt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten elektrochemischen Experimente an der Quecksilber/Elektrolyt-Grenzfläche (Kapitel 5) waren potentialabhängig, d. h. das Potential  $E$  wurde vorgegeben und der Strom in Abhängigkeit von  $E$  aufgezeichnet.

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich die Schilderungen ausschließlich auf die Grenzfläche zwischen Arbeitselektrode und Elektrolytlösung. Aus Konventionsgründen wird außerdem statt des Stroms  $I$  die auf die Oberfläche der Elektrode normierte Stromdichte  $j$  angegeben.

### 2.3.2. Struktur elektrochemischer Grenzflächen

Beim Anlegen einer Spannung über die Grenzfläche zwischen einer Metallelektrode und einer Elektrolytlösung erfolgt eine Aufladung der Elektrodenoberfläche mit der Flächenladungsdichte  $\sigma_s$ . Die Ionen im Elektrolyten, die von einer *Solvathülle* umgeben sind, werden von dieser Ladung entweder abgestoßen oder angezogen, sodass sich nahe der Grenzfläche die *elektrochemische Doppelschicht* ausbildet. Ionen, deren Ladung der Ladung der Elektrode entgegengesetzt ist, bilden als erste Komponente der Doppelschicht die stark lokalisierte *Helmholtzschicht* direkt an der Grenzfläche. Daran schließt sich eine diffuse Schicht an, in der der Ladungsüberschuss langsam





**Abbildung 8.:** Modell der elektrochemischen Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen einer negativ geladenen Metallelektrode und einem Elektrolyten. Die Kationen direkt an der Grenzfläche befinden sich in der Helmholtzschicht (schraffiert). Daran schließt eine diffuse positiv geladene Schicht an, die weit in den Elektrolyten hinein reicht. Die Pfeile deuten die Ausrichtung der Dipole in der Solvathülle an.

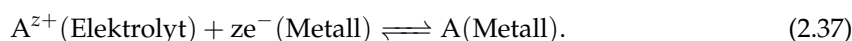
abfällt, bis im Inneren des Elektrolyten Ladungsneutralität erreicht wird (siehe Abbildung 8). Die sich an der Grenzfläche gegenüberstehenden Ladungen bilden eine spannungsabhängige Kapazität, die sogenannte *Doppelschichtkapazität* [77–80]. Als *differentielle Kapazität* ist sie mit der Änderung der Flächenladungsdichte  $\sigma_s$  mit dem Potential  $E$  verknüpft [16]:

$$C = \frac{d\sigma_s}{dE}. \quad (2.36)$$

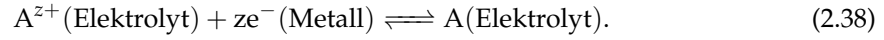
Eine charakteristische Größe eines elektrochemischen Systems ist das Potential, bei dem die Ladung der Doppelschichtkapazität null ist. Dieses wird als *Nullladungspotential*  $E_{pzc}$  (*potential of zero charge*) bezeichnet. Eine Veränderung des Potentials über der Grenzfläche führt zu einer Aufladung der Doppelschicht. Dadurch kann ein Ladestrom beobachtet werden, der in Abschnitt 2.3.8 ausführlicher diskutiert wird.

### 2.3.3. Elektrochemische Reaktionen

Eine chemische Reaktion an der Grenzfläche zwischen einer Metallelektrode und einer Elektrolytlösung, bei der ein Ladungstransport über die Grenzfläche stattfindet, wird als *elektrochemische Reaktion* bezeichnet. Es können grundsätzlich zwei Arten elektrochemischer Reaktionen auftreten: Bei einer *Ionentransferreaktion* wird die Ladung eines Ions der Elektrolytlösung an der Grenzfläche reduziert. Dabei wird das Ion an der Elektrode adsorbiert oder wird Teil einer Legierung mit dem Elektrodenmaterial, wie z. B. bei der Amalgamierung von Metallen in Quecksilber. Der umgekehrte Prozess, bei dem die Ladung eines zuvor an der Elektrode gebundenen Teilchens erhöht wird, sodass es in den Elektrolyten abgegeben wird, ist ebenfalls eine Ionentransferreaktion. Ein Beispiel für einen Ionentransferprozess ist die Reduktion einer Spezies A bei Adsorption an der Metallelektrode:



Die zweite Klasse von Reaktionen bilden die *Elektronentransferreaktionen*. Dabei tauscht ein Ion ein oder mehrere Elektronen mit der Elektrode aus, ohne dort adsorbiert zu werden, z. B.:



Da Elektronen einen gewisse Distanz durch Tunneleffekte überbrücken können, muss das Ion sich nicht in direktem Kontakt mit der Elektrode befinden.

Sind die Konzentrationen der oxidierten Spezies  $c_{\text{Ox}}^s$  und der reduzierten Spezies  $c_{\text{Re}}^s$  einer Elektronentransferreaktion an der Elektrodenoberfläche bekannt, dann lässt sich das Gleichgewichtspotential  $E_{\text{Eq}}$  der Reaktion, bei der  $z$  Elektronen übertragen werden, mit der *Nernst-Gleichung* bestimmen [16]:

$$E_{\text{Eq}} = E_{00} - \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{c_{\text{Ox}}^s}{c_{\text{Re}}^s} \right). \quad (2.39)$$

Dabei ist  $E_{00}$  das Gleichgewichtspotential der Reaktion bei Standardreaktionsbedingungen, das der *elektrochemischen Spannungsreihe* entnommen werden kann.  $T$  ist die Temperatur,  $R$  die Gaskonstante und  $F$  ist die Faraday-Konstante. Die Abweichung des Elektrodenpotentials vom Gleichgewichtspotential  $E - E_{\text{Eq}}$  wird *Überspannung*  $\eta$  genannt. Im zugehörigen Reduktionsschritt ändert sich die Gibbs-Energie des Systems um  $\Delta G_{\text{Re}}$ . Analog ändert sie sich im Oxidationsschritt um  $\Delta G_{\text{Ox}}$ . Durch Änderung des Potentials  $E$  an der Elektrode kann das Verhältnis der beiden Reaktionen zueinander verschoben werden, denn es gilt [76]:

$$\Delta G_{\text{Ox}} - \Delta G_{\text{Re}} = -F(E - E_{00}). \quad (2.40)$$

Der Oxidationsschritt führt zu einem Ladungstransport und damit zu einem Strom, der als *anodischer Strom*  $j_a$  bezeichnet wird. Entsprechend führt der Reduktionsschritt zu einem *kathodischen Strom*  $j_k$ . Der Gesamtstrom  $j = j_a + j_k$  in Abhängigkeit von der Überspannung  $\eta$  wird durch die *Butler-Volmer-Gleichung* beschrieben [76]:

$$j = j_0 \left[ \underbrace{\exp \left( \frac{\alpha z F \eta}{RT} \right)}_{\propto j_a} - \underbrace{\exp \left( -\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right)}_{\propto j_k} \right]. \quad (2.41)$$

Die *Austauschstromdichte*  $j_0$  gibt den bei  $E_{00}$  fließenden Strom an und ist definiert als [76]:

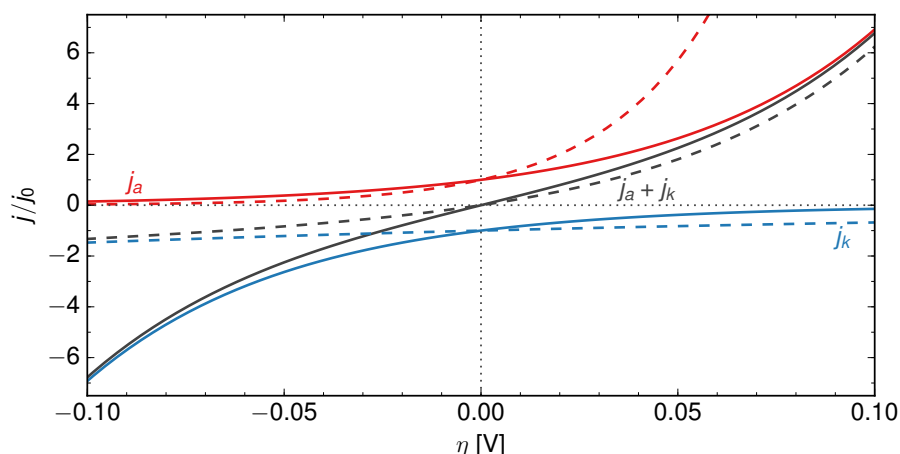
$$j_0 = F k_0 (c_{\text{Re}}^s)^{(1-\alpha)} (c_{\text{Ox}}^s)^\alpha. \quad (2.42)$$

Dabei ist  $k_0$  die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei  $E_{00}$  und der auch in (2.41) auftretende Parameter  $\alpha$  ist der anodische Transferkoeffizient [76]:

$$\alpha = -\frac{1}{F} \frac{\partial \Delta G_{\text{Ox}}}{\partial E}(E_{00}). \quad (2.43)$$

Dieser beschreibt, wie stark der anodische Prozess die Reaktion dominiert. Äquivalent dazu ist der kathodische Transferkoeffizient  $\beta = 1 - \alpha$  definiert. Abbildung 9 zeigt die Abhängigkeit der Stromdichten von  $\eta$  für zwei verschiedene Werte von  $\alpha$  bzw.  $\beta$ .

Die Butler-Volmer-Gleichung ist nur für Prozesse gültig, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit so hoch ist, dass Elektronentransportprozesse die Geschwindigkeit limitieren. In leicht abgewandelter Form lässt sich (2.41) auch auf Ionentransferreaktionen anwenden.



**Abbildung 9:** Änderung der gemessenen Stromdichte in Abhängigkeit von der Überspannung  $\eta$  nach der Butler-Volmer-Gleichung (2.41) (schwarze Linien). Der anodische Anteil ist in rot, der kathodische Anteil in blau dargestellt. Gezeigt sind der Fall  $\alpha = \beta = 0.5$  (durchgezogene Linien) und der Fall  $\alpha = 0.9, \beta = 0.1$  (gestrichelte Linien). Im ersten Fall sind kathodischer und anodischer Prozess gleichgewichtet, im zweiten überwiegt der anodische.

#### 2.3.4. Transportprozesse

Da eine elektrochemische Reaktion lokalisiert an der Elektrode abläuft, müssen die an der Reaktion beteiligten Spezies zu der Elektrode transportiert werden. In einer Elektrolytlösung treten im Normalfall zwei Transportprozesse auf: die *Migration* geladener Teilchen aufgrund eines anliegenden elektrischen Feldes und die *Diffusion* beliebiger Stoffe aufgrund von Konzentrationsgradienten. Migrationsprozesse werden experimentell dadurch unterdrückt, dass der Potentialabfall über den Elektrolyten minimiert wird, indem eine Lösung mit hoher Leitfähigkeit eingesetzt wird. Meist wird dafür ein Salz gelöst, das die zu untersuchenden Reaktionen nicht beeinflusst. Diesem *Leitelektrolyten* wird dann die gewünschte Konzentration der an den Reaktionen beteiligten Ionen zugesetzt. Konzentrationsgradienten dagegen sind ein direktes Resultat der ablaufenden Reaktion. An der Grenzfläche verringert sich die Konzentration der Reaktanden, während die Konzentration der Produkte zunimmt. Daher limitiert die Geschwindigkeit, mit der die Reaktanden zur Grenzfläche diffundieren, die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion.

Die Diffusion lässt sich mit dem ersten Fick'schen Gesetz beschreiben. Für eine ausgedehnte Elektrode genügt die Betrachtung des eindimensionalen Falls, bei dem  $x$  der Abstand von der Elektrodenoberfläche ist. Für die Teilchen einer Spezies gilt dann [75]:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (2.44)$$

Dabei ist  $J(x, t)$  der durch die Diffusion verursachte Teilchenstrom pro Einheitsfläche,  $c(x, t)$  die Konzentration der Spezies und  $D$  die Diffusionskonstante der Spezies im vorliegenden Medium. Aus der Kontinuitätsgleichung  $\partial c / \partial t = -\partial J / \partial x$  folgt die *Diffusionsgleichung* bzw. das zweite Fick'sche Gesetz [16]:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (2.45)$$

Sind Anfangs- und Randbedingungen für die Konzentration bekannt, lassen sich der zeitliche und räumliche Verlauf der Konzentration durch Lösung von (2.45) bestimmen.

Wenn eine Reaktion gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit sehr schnell abläuft, erhält man aus der Nernst-Gleichung und dem Diffusionsgesetz für die Stromdichte einer Spezies  $i$  [76]:

$$j_i = -zFD_i \left( \frac{dc_i}{dx} \right)_{x=0}. \quad (2.46)$$

Dabei ist  $D_i$  die Diffusionskonstante der Spezies im Elektrolyten. Eine solche Reaktion, bei der alleine die Diffusionsgeschwindigkeit den Ablauf der Reaktion bestimmt, wird als *diffusionslimitiert* bezeichnet. Bei den in Kapitel 5 beschriebenen Experimenten wurde eine Potentialunabhängigkeit einer Kristallitbildung festgestellt, die auf eine solche Diffusionslimitierung zurückzuführen ist.

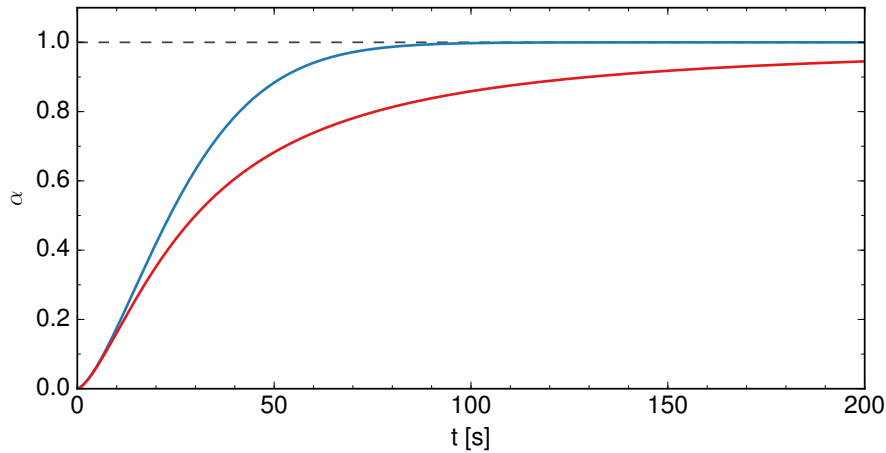
### 2.3.5. Adsorption an der Elektrode

Innerhalb eines wässrigen Elektrolyten, wie er bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten verwendet wurde, sind die gelösten Ionen von einer Solvathülle aus Wassermolekülen umgeben (siehe Abbildung 8), die durch Wechselwirkung der Wasserdipole mit dem Ion entsteht. Durch Interaktion mit der Elektrode können die Ionen ihre Solvathülle in der Nähe der Grenzfläche abstreifen eine Bindung mit dem Elektrodenmetall eingehen. Diese Bindung kann entweder chemischer Art, also eine kovalente oder metallische Bindung sein (*Chemisorption*) oder durch Wechselwirkungen wie die van der Waals-Kraft zustande kommen (*Physisorption*). In beiden Fällen wird der Vorgang als *spezifische Adsorption* bezeichnet und ist ein Beispiel für einen Ionentransferprozess. Das Verhältnis aus besetzten Adsorptionsplätzen auf der Elektrode zur Anzahl der Adsorptionsplätze wird durch den *Bedeckungsgrad*  $\theta$  angegeben [76].

Im einfachsten Fall werden die Ionen einer einzelnen Spezies an der Elektrode adsorbiert, deren Wechselwirkung untereinander vernachlässigt werden kann. Ein solcher Prozess kann mit Hilfe der *Langmuir-Isotherme* beschrieben werden [76]. In vielen Fällen sind Adsorptionsprozesse aber komplexer, wenn z. B. die Interaktion der adsorbierten Teilchen nicht vernachlässigt werden kann oder eine Adsorption mehrerer Spezies zur gleichen Zeit stattfindet (sog. *Koadsorption*). Ein weiterer komplexer Effekt ist die Adsorption einer Spezies, die durch die vorausgegangene Adsorption einer anderen Spezies erst möglich wird. Ein typisches Beispiel für Stoffe, die eine solche sekundäre Adsorption ermöglichen, sind die Halogene. Halogene gehen sehr leicht Bindungen mit Metallelektroden ein, da ihre Valenzschale bereits bis auf ein Elektron gefüllt ist. Die bereits adsorbierten Atome können dann Metallionen aus der Lösung als Liganden zur Komplexbildung dienen, sodass diese ebenfalls adsorbiert werden. Diese *anioneninduzierte Adsorption* ist zum Beispiel für Brom und Iod auf Quecksilberelektroden gut untersucht [81–83]. Im Fall der durch Brom induzierten Abscheidung von Blei als  $\text{PbBr}_2$  auf Quecksilber wurde ein komplexerer Prozess gefunden, der zur Ausbildung einer geordneten Monolage  $\text{PbBr}_2$  führt [84, 85]. Ein ähnlicher Prozess bildet die Grundlage für das in Kapitel 5 beschriebene Kristallwachstum an einer Quecksilber-Elektrode [14].

### 2.3.6. Nukleation und Wachstum einer kristallinen Phase

Aus den an der Elektrodenoberfläche adsorbierten Spezies können sich Wachstumskeime bilden, aus denen sich durch Nukleation und anschließendes Wachstum eine kristalline Phase formt.



**Abbildung 10.:** Vergleich der Wachstumskinetik einer kristallinen Phase wie sie durch das klassische Avrami-Modell (blau) und das um den Einfluss der Diffusion erweiterte Avrami-Modell (rot) beschrieben werden. In beiden Fällen wurden die Parameter  $\tau = 30$  s und  $\beta = 1.5$  verwendet.

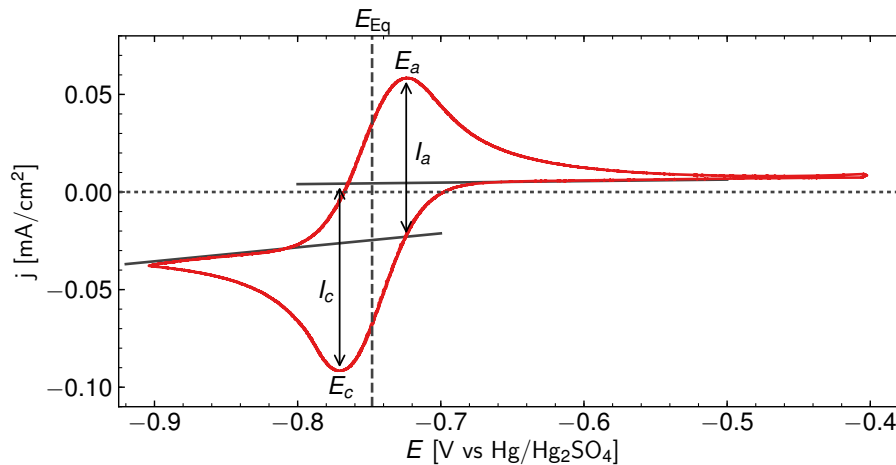
Nach dem *Avrami-Modell* kann die Kinetik des Wachstums einer kristallinen Phase ausgehend von Kristallisationskeimen beschrieben werden durch [86, 87]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right]. \quad (2.47)$$

Der Parameter  $\alpha$  gibt dabei das Verhältnis der Menge der kristallinen Phase zum Zeitpunkt  $t$  zur maximalen Menge der Phase an. Die charakteristische Zeit des Prozesses ist  $\tau$ , der Parameter  $\beta$  hängt von der Art des Kristallwachstums und dem Verlauf der Anzahl der Nukleationszentren ab. So wurde z.B. für ein Wachstum zylindrischer Kristalle bei konstanter Nukleationsrate ein Wert von 2 für  $\beta$  gefunden [88]. Grundlage dieses Modells ist die Annahme, dass das Wachstum der Kristalle mit einer konstanten Rate erfolgt und nur durch das Verschwinden von Kristallisationskeimen begrenzt ist. Demnach nimmt die Anzahl der Keime durch zwei Prozesse ab: Erstens werden Keime zu Nukleationszentren und damit zu wachsenden Kristallen. Die Anzahl der Keime sinkt also proportional zur Anzahl der bereits vorhandenen Kristalle. Zweitens können wachsende Kristalle sich Nukleationszentren einverleiben, diese Abnahme ist daher proportional zum von Kristallen eingenommenen Volumen. Gänzlich vernachlässigt wird in diesem Modell allerdings der Einfluss des Stofftransports zu den Kristallen. Je mehr Volumen diese einnehmen, desto stärker behindern sie den Stofftransport durch Diffusion. Die Erweiterung des Modells durch Lee et al. um eine Einschränkung der Diffusion ergibt die *Austin-Rickett-Gleichung* [88, 89]:

$$\alpha(t) = 1 - \frac{1}{(t/\tau)^\beta - 1}. \quad (2.48)$$

Die Parameter haben dieselbe Bedeutung wie zuvor. Da die Diffusion zu Anfang des Wachstumprozesses noch ungestört ablaufen kann, entspricht dieses Modell für kleine  $\alpha$  dem Avrami-Modell. Für  $\alpha > 0.2$  werden Diffusionsprozesse für das Wachstum jedoch immer wichtiger und die Modelle weichen voneinander ab (siehe Abbildung 10).



**Abbildung 11.:** Zyklovoltammogramm der Grenzfläche zwischen Quecksilber und einem wässrigen Elektrolyten, in dem NaF, NaBr und PbBr<sub>2</sub> gelöst wurden (siehe Kapitel 5).

### 2.3.7. Zyklovoltammetrie

Um einen Überblick über die an der Elektrode ablaufenden Reaktionen zu erhalten, wird häufig die *Zyklovoltammetrie*-Methode angewandt. Bei dieser Technik wird der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode in Abhängigkeit der anliegenden Spannung gemessen, die in Form eines Dreiecksignals zwischen zwei Wendepunkten oszilliert. Wichtigster Parameter dieser Methode ist neben den Potentialen der Wendepunkte die Rate der Spannungsänderung, die auch als *Scanrate* bezeichnet wird. Ihr Wert hängt von der Geschwindigkeit der zu untersuchenden Prozesse ab, hier wurde meist eine Scanrate im Bereich einiger mV/s gewählt. Der gemessene Strom wird über dem anliegenden Potential aufgetragen. Die so entstandene Kurve wird als *Zyklovoltammogramm* bezeichnet.

In *Abbildung 11* ist beispielhaft ein Zyklovoltammogramm eines Systems abgebildet, in dem eine Redox-Reaktion abläuft. Charakteristisch für eine solche Reaktion sind die beiden symmetrischen Strommaxima. Aus den Positionen  $E_a$  des anodischen Maximums und  $E_c$  des kathodischen Maximums lässt sich mit

$$E_{\text{Eq}} = \frac{E_a + E_c}{2} \quad (2.49)$$

das Gleichgewichtspotential der Reaktion  $E_{\text{Eq}}$  berechnen [16]. Die Amplituden  $j_a$  und  $j_k$  der Maxima werden nicht absolut, sondern relativ zur Nulllinie der Scanrichtung gemessen. Das Verfahren ist in *Abbildung 11* illustriert. Die Ströme  $j_a$  und  $j_k$  hängen von der Scanrate und den ablaufenden Prozessen ab. Durch systematische Veränderung der Scanrate kann damit auf die Art der ablaufenden Prozesse geschlossen werden [90]. Im Falle einer reversiblen Reaktion sind die beiden Ströme  $j_a$  und  $j_k$  vom Betrag her gleich. Bei Raumtemperatur ist außerdem der Abstand  $E_a - E_c$  der beiden Strommaxima für reversible Einelektronenreaktionen immer ungefähr 58 mV [90]. Für einen Prozess, in den  $z$  Elektronen involviert sind, beträgt der Abstand der Maxima  $58/z$  mV. Dies ist allerdings nur der Fall, wenn alle Teile der Reaktion bei gleichen Potentialen ablaufen. Im allgemeinen Fall erhält man eine Überlagerung mehrerer Maxima, wodurch der Abstand zwischen kathodischem und anodischem Maximum nicht mehr angegeben werden kann [90]. Positiv und negativ der Redox-Maxima ist ein Strom ungleich null zu beobachten. Ein

kleiner Teil dieses Stroms wird durch die Aufladung der Doppelschichtkapazität verursacht. Der größte Beitrag stammt von der weiterhin ablaufenden Reduktion bzw. Oxidation, die in diesen Bereichen allerdings durch den Transport der reagierenden Spezies an die Elektrodengrenzfläche limitiert ist.

Der Verlauf der Kurve hängt außerdem stark davon ab, welches Potential vor der Messung anlag bzw. bei welchem Potential die Messung gestartet wurde. Ein durch das zuvor anliegende Potential erzwungenes Konzentrationsungleichgewicht zwischen den Spezies im Elektrolyten begünstigt oder hemmt einen Teil der zu beobachtenden Reaktionen. Es ist daher typischerweise nötig, die Fertigstellung einiger Potentialzyklen abzuwarten, bevor ein stabiler Kurvenverlauf beobachtet werden kann.

Für eine ausführliche Einführung in die Zyklovoltammetrie sei auf [90] und [91] verwiesen.

### 2.3.8. Potentialsprungexperimente

Bei einem Potentialsprungexperiment wird das an der Grenzfläche anliegende Potential schlagartig von einem Potential  $E_0$  auf ein anderes Potential  $E_1$  geändert und der dabei fließende Strom zeitaufgelöst aufgezeichnet. Dabei wird für  $E_0$  zum Beispiel das Gleichgewichtspotential einer Reaktion gewählt, um dann mit systematischer Variation der Potentialdifferenz  $\Delta E = E_1 - E_0$  die Potentialabhängigkeit der Reaktion zu untersuchen. Der gemessene Strom setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen und kann einen sehr komplexen Verlauf haben. Die für die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Beiträge zum Strom werden im Folgenden diskutiert.

Ein wichtiger Beitrag zum gemessenen Strom liefert die Auf- oder Entladung der elektrochemischen Doppelschichtkapazität. Dieser Strom  $j_{DS}$  folgt wie bei der klassischen Kondensatorladung einer exponentiell abfallenden Gesetzmäßigkeit:

$$j_{DS}(t) = \frac{\Delta E}{R_Z A} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (2.50)$$

Dabei sind  $A$  die Oberfläche der Elektrode,  $R_Z$  der ohmsche Widerstand der elektrochemischen Zelle und  $\tau$  eine Zeitkonstante die neben dem Widerstand von der Kapazität der Doppelschicht abhängt. Für Quecksilber mit einer Doppelschichtkapazität von einigen  $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  in wässrigen Elektrolyten [76] hat die Zeitkonstante einen Wert in der Größenordnung von 10 ms.

Ein weiterer Beitrag zum Gesamtstrom ist der durch eine ablaufende Reaktion verursachte Strom. Wenn eine solche Reaktion unendlich schnell abläuft und damit diffusionslimitiert ist, wird die Konzentration der Reaktanden an der Grenzfläche sofort auf null reduziert und ein Diffusionsprozess setzt ein, der die Reaktanden aus dem Elektrolyten zur Grenzfläche bringt. Nach der *Cottrell-Gleichung* ist dann der diffusionslimitierte Strom [76]:

$$j_D(t) = \frac{zF\sqrt{D_i}c_{i,0}}{\sqrt{\pi t}}. \quad (2.51)$$

Hier sind  $D_i$  die Diffusionskonstante einer Spezies im Elektrolyten und  $c_{i,0}$  die anfängliche Konzentration der Spezies. Durch die Diffusionslimitierung ist der Strom nicht von  $\Delta E$  abhängig. Im Gegensatz dazu misst man für den Strom der durch eine Reaktion verursacht wird, die der Butler-Volmer-Gleichung folgt [16]:

$$j_{BV}(t) = j_k(\eta) \exp(\lambda^2 t) [1 - \text{erf}(\lambda\sqrt{t})]. \quad (2.52)$$

Dabei ist

$$j_k(\eta) = zF(k_{\text{Ox}}c_{\text{Re}}^0 - k_{\text{Re}}c_{\text{Ox}}^0) \quad (2.53)$$

die sogenannte *kinetische Stromdichte* mit den Anfangskonzentration  $c^0$  und den Reaktionsraten  $k$ . Der Parameter  $\lambda$  ist gegeben durch [16]

$$\lambda = \frac{j_0}{F} \frac{1}{c_{\text{Re}}^0 \sqrt{D_{\text{Re}}}} \exp\left(\frac{\alpha e_0 \eta}{k_B T}\right) + \frac{j_0}{F} \frac{1}{c_{\text{Ox}}^0 \sqrt{D_{\text{Ox}}}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) e_0 \eta}{k_B T}\right). \quad (2.54)$$

Wichtige Faktoren sind hier die Ausgangskonzentrationen  $c^0$  und Diffusionskonstanten  $D$  der oxidierten und reduzierten Spezies, sowie die Austauschstromdichte  $j_0$  (siehe Abschnitt 2.3.3).  $\lambda$  ist über die Überspannung  $\eta = \Delta E + E_0 - E_{00}$  abhängig von  $\Delta E$ . Sowohl  $j_D(t)$  als auch  $j_{\text{BV}}(t)$  fallen schnell mit der Zeit ab und sind nur schwer von der Doppelschichtaufladung zu trennen.

Für das in Kapitel 5 untersuchte System ist weiterhin der durch die Ausbildung einer Monolage auf der Elektrode verursachte Strom von Bedeutung. Das Wachstum einer solchen Monolage beginnt an Wachstumskeimen, die sich entweder so schnell bilden, dass nach sehr kurzer Zeit alle möglichen Plätze für Keime besetzt werden (sog. *spontane Keimbildung*), oder die sich nach und nach bilden. Im zweiten Fall läuft das Wachstum der Monolage bereits, während sich noch neue Wachstumskeime bilden und man spricht von *fortlaufender Keimbildung*. Die beiden Prozesse lassen sich anhand des beobachteten Stroms unterscheiden. Für spontane Keimbildung beobachtet man folgenden Zusammenhang zwischen Strom  $j_{\text{K,s}}$  und Zeit  $t$  [16]:

$$j_{\text{K,s}}(t) = j_0 \frac{t}{t_{\text{max}}} \exp\left(-\frac{t^2 - t_{\text{max}}^2}{2t_{\text{max}}^2}\right). \quad (2.55)$$

Diese Kurve hat ihr Maximum  $j_0$  zum Zeitpunkt  $t_{\text{max}}$ . Für fortlaufende Keimbildung gilt ein ähnlicher Ausdruck:

$$j_{\text{K,f}}(t) = j_0 \frac{t^2}{t_{\text{max}}^2} \exp\left(-\frac{2(t^3 - t_{\text{max}}^3)}{3t_{\text{max}}^3}\right). \quad (2.56)$$

Abbildung 12 zeigt den erwarteten Strom nach einem Potentialschritt, wobei der diffusionslimitierte Cottrell-Strom einmal mit spontaner (links) und einmal mit fortlaufender Keimbildung (rechts) berücksichtigt wurde. Die beiden Stromverläufe der Keimbildung wurden mit denselben Parametern berechnet, unterscheiden sich aber durch die Schärfe des beobachteten Maximums.

### 2.3.9. Besondere Eigenschaften flüssiger Quecksilberelektroden

Die in Kapitel 5 beschriebenen elektrochemischen Experimente wurden an einer Quecksilber-elektrode durchgeführt. Daher werden in diesem Abschnitt die speziellen Eigenschaften dieser Elektrode näher betrachtet.

#### Elektrokapillarität

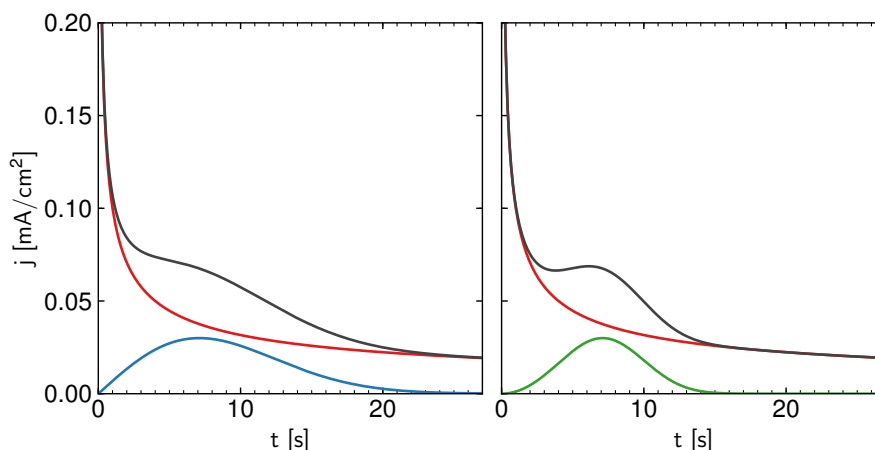
Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist die Oberflächenspannung äquivalent zur Gibbs-Energie  $G$  des Systems pro Fläche [32]:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{p,T}. \quad (2.57)$$

Dadurch ist die Oberflächenspannung  $\gamma$  einer flüssigen Elektrode mit dem chemischen Potential der einzelnen Spezies an der Grenzfläche  $\mu_i^s$ , ihrem Oberflächenüberschuss  $\Gamma_i$ , der Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  und dem Potential  $E$  verknüpft [76]:

$$d\gamma = -\sigma dE - \sum_i \Gamma_i \mu_i^s. \quad (2.58)$$





**Abbildung 12.:** Simulierter Stromverlauf nach einem Potentialsprung. Der Gesamtstrom (schwarz) setzt sich zusammen aus dem diffusionslimitierten Cottrell-Strom (rot) und dem Strom durch das Keimwachstum (blau bzw grün). Links: spontanes Wachstum, rechts: fortlaufendes Wachstum.

Das bedeutet, dass sich die Oberflächenspannung mit dem Potential, der Konzentration und der Anzahl der an der Grenzfläche adsorbierten Teilchen ändert. Dieser Effekt wird als *Elektrokapillarität* bezeichnet. In dieser Tatsache liegt die historisch große Bedeutung der Quecksilberelektrode für die Elektrochemie begründet: Da diese bei Raumtemperatur flüssig ist, lässt sich ihre Oberflächenspannung zum Beispiel mit optischen Methoden leicht bestimmen. Damit erhält man experimentell einfachen Zugang zu den oben genannten Größen.

Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Potential bedeutet aber auch, dass sich die Form der Elektrode während potentialabhängiger Messungen ändert. Dies muss bei der Kombination von elektrochemischen Experimenten mit anderen Methoden wie der Röntgendiffraktion beachtet werden.

#### Lösung von Metallen in Quecksilber

Viele Metalle sind in Quecksilber löslich bzw. bilden eine Legierung mit Quecksilber. Eine Solche Legierung wird als *Amalgam* bezeichnet und ist bei hohem Quecksilberanteil flüssig. Für die Quecksilberelektrode bedeutet das, dass Metallionen aus der Elektrolytlösung in das Quecksilber eindringen können und sich in diesem durch Diffusion verteilen. Beim Anlegen eines negativen Potentials an einer Quecksilberelektrode in einem Elektrolyten, der Metallkationen  $M^{+z}$  enthält, passieren diese die elektrochemische Doppelschicht und dringen in das Quecksilber ein, wobei sie reduziert werden:



Die Amalgamierungsreaktion entspricht qualitativ einer einfachen Redoxreaktion mit  $z$  Elektronentransfers und ist mit gängigen Methoden wie Zyklovoltammetrie nur nach quantitativer Analyse zu identifizieren [92].



## 3 | Durchführung von Experimenten an Synchrotronstrahlungsquellen

Für die Durchführung von Reflektivitäts- und Diffraktionsexperimenten an flüssigen Grenzflächen mittels Röntgenstrahlung ist eine Quelle mit hoher Brillanz nötig. Dies ist insbesondere bei vergrabenen Grenzflächen wie der in Kapitel 5 untersuchten Quecksilber/Elektrolyt-Grenzfläche der Fall. Die nötige Brillanz wird von Synchrotronstrahlungsquellen erreicht. Für die Messung an Flüssigkeiten ist außerdem eine spezielle Diffraktometergeometrie notwendig, mit deren Hilfe der einfallende Strahl unter verschiedenen Winkeln auf die Grenzfläche gelenkt werden kann. Ein solches Instrument ist das LISA-Diffraktometer (*Liquid Interfaces Scattering Apparatus*), das an der Beamline P08 der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III (*Positron-Elektron-Tandem-Ring-Anlage*) am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg installiert ist. Der größte Teil der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde an diesem Instrument durchgeführt. Außerdem wurde das Instrument im Rahmen dieser Arbeit um einen zweidimensionalen Detektor erweitert (siehe Kapitel 4). Daher wird das LISA-Diffraktometer in diesem Kapitel detailliert betrachtet.

Für einen Teil der Experimente, die zur Entwicklung einer alternativen Reflektivitätsmethode für flüssige Grenzflächen dienten (siehe Kapitel 6), war ein auf wenige hundert Nanometer fokussierter Röntgenstrahl nötig. Eine solche Fokussierungsmöglichkeit bietet die Beamline ID13 an der europäischen Synchrotronstrahlungsquelle ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) in Grenoble (Frankreich). Dort wurden Experimente im Rahmen einer Messzeit im Februar 2015 durchgeführt.

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die beiden Beamlines und die dort installierten Instrumente, Details zur Präparation der Proben und erläutert die durchgeführten Messungen. Eine Liste aller Messzeiten ist in Anhang A.1 zu finden.

### 3.1. Synchrotron-Beamlines

Während die Erzeugung der Synchrotronstrahlung bei beiden genutzten Beamlines mittels eines Undulators geschieht, sind die verwendeten Optiken und die installierten Instrumente aufgrund der abweichenden Spezialisierung höchst unterschiedlich. An P08 liegt das Hauptaugenmerk auf einer möglichst guten Auflösung des reziproken Raums. Diese wird durch eine starke Kollimation des Strahls und eine Energieauflösung von  $\Delta E/E \approx 10^{-5}$  erreicht [21]. Dagegen steht bei ID13 die räumliche Auflösung im Vordergrund, die durch komplexe Optiken erreicht wird [93].

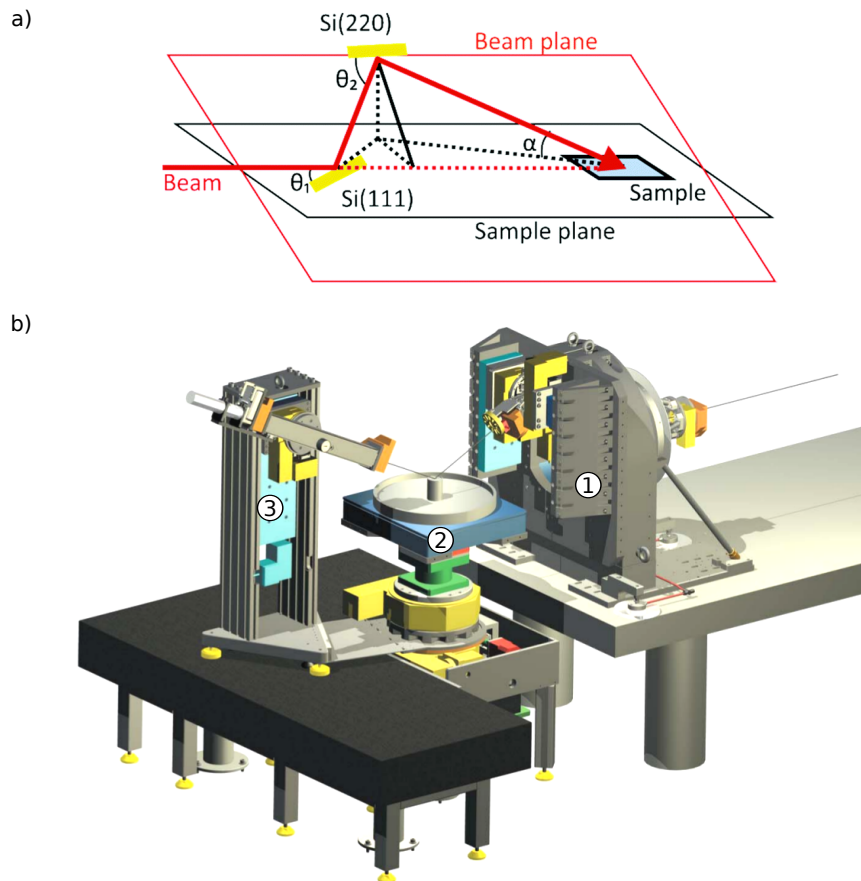
### 3.1.1. High Resolution Beamline P08 an PETRA III

Die Beamline P08 erlaubt die Nutzung eines Röntgenstrahls mit einer Photonenenergie von 6.4 keV bis 29.4 keV und einer Strahlgröße von 30  $\mu\text{m}$  bis 1.5 mm horizontal und von 2  $\mu\text{m}$  bis 1 mm vertikal [21]. Bevor der Strahl über zwei Monochromatoren den Messplatz erreicht, kann er mittels Beryllium-Verbundlinsen (*Compound Refractive Lenses, CRL*) fokussiert oder kollimiert werden. Für alle im Rahmen dieser Arbeit an P08 durchgeführten Experimente wurde der Strahl so kollimiert, dass die Divergenz in beiden Dimensionen bei ca. 2  $\mu\text{rad}$  lag. Der Fokuspunkt lag dabei ungefähr 5 m von dem an LISA montierten Detektor entfernt. Bei der gegebenen Divergenz weitet sich der Strahl über diese Distanz um ca. 10  $\mu\text{m}$  auf, was ungefähr 15 % der Pixelgröße des eingesetzten EIGER-Detektors entspricht. Die Divergenz kann in diesem Rahmen demnach vernachlässigt werden. Für eine detaillierte Beschreibung der Beamline sei an dieser Stelle auf [21] verwiesen.

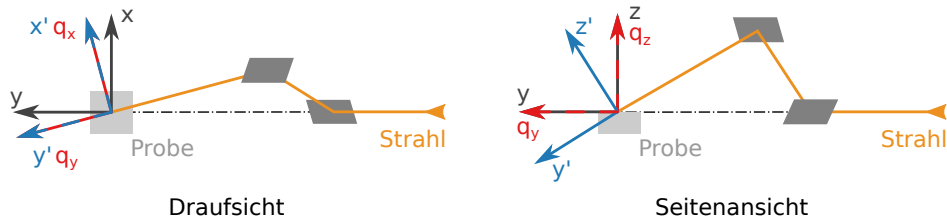
#### LISA: Liquid Interfaces Scattering Apparatus

Neben einem Sechskreisdiffraktometer für die Untersuchung kristalliner Proben ist an P08 das LISA-Diffraktometer installiert [20, 22], das für die Messung der Reflektivitätskurve flüssiger Grenzflächen optimiert ist. Das Diffraktometer ermöglicht es, den horizontalen Röntgenstrahl über zwei Siliziumspiegel unter verschiedenen Winkeln auf die horizontale Grenzfläche einer flüssigen Probe zu lenken. Durch die Geometrie des Diffraktometers ist der Auftreffpunkt des Strahls auf der Probe fix, wodurch eine Nachführung der Probe entfällt. Dies wird durch die Montage der zwei Siliziumkristalle auf einer gemeinsamen Rotationsplattform ermöglicht. Deren Rotationsachse fällt dabei mit dem horizontalen Primärstrahl zusammen. Der erste Kristall (Si(111)-Oberfläche) ist so auf der Rotationsachse montiert, dass er den einfallenden Strahl gerade unter dem Winkel des Braggreflexes reflektiert. Dieser reflektierte Strahl trifft auf den abseits der Rotationsachse montierten zweiten Kristall (Si(220)-Oberfläche), wo er wiederum unter dem Winkel des Braggreflexes reflektiert wird (siehe Abbildung 13a). Durch Rotation des gesamten Aufbaus (Strahlkipper, ① in Abbildung 13b) bewegt sich dieser doppelt reflektierte Strahl auf einem Kegel, dessen Spitze sich an der Position der Probe befindet. Dabei variiert der Winkel des Strahls zur Horizontalen an der Probenposition zwischen  $\alpha_i = 0^\circ$  und einem maximalen Winkel  $\alpha_{\text{max}}$ , der von der Photonenenergie abhängt. Durch eine motorisierte Montage aller Komponenten lassen sich die Kristalle so ausrichten, dass der gesamte Energiebereich der Beamline mit dem Instrument nutzbar ist und ein  $q_z$ -Bereich von 0 bis  $2.54 \text{ \AA}^{-1}$  untersucht werden kann. Konstruktionsbedingt ändert sich bei Änderung des Einfallswinkels des Strahls zur Probengrenzfläche auch der Winkel des Strahls in der Ebene, die mit der Grenzfläche zusammenfällt. Deshalb muss der Detektor entsprechend mitgeführt werden und ist daher auf einem Detektorarm (③ in Abbildung 13b) montiert, der um zwei Winkel rotiert und entlang der  $z$ -Richtung verfahren werden kann. Ein weiterer Vorteil dieser Montierung ist, dass der Detektor in einem Großteil des Halbraums hinter der Probe positioniert werden kann. Dadurch sind neben Reflektivitätsmessungen unter anderem auch GIXD-Experimente möglich.

Die drei Hauptkomponenten Strahlkipper, Probentisch und Detektorarm sind unabhängig montiert und mechanisch voneinander entkoppelt, um Vibrationen der Probe und damit die Anregung von Wellen an der Flüssigkeitsgrenzfläche zu minimieren. Zusätzlich wird die Probe auf einem aktiv schwingungsgedämpften Tisch montiert (TABLE STABLE LTD. TS-150). Dieser ist auf einem Translations- und Rotationstisch montiert, der in alle drei Raumrichtungen verschoben und um die  $z$ -Achse rotiert werden kann.



**Abbildung 13.:** a) Verlauf des Röntgenstrahls durch den Strahlkipper von LISA bei einem Einfallswinkel  $\alpha$  (aus [94]). b) Schematische Darstellung des Diffraktometers mit ① Strahlkipper, ② Probestisch und ③ Detektorarm (aus [22]).

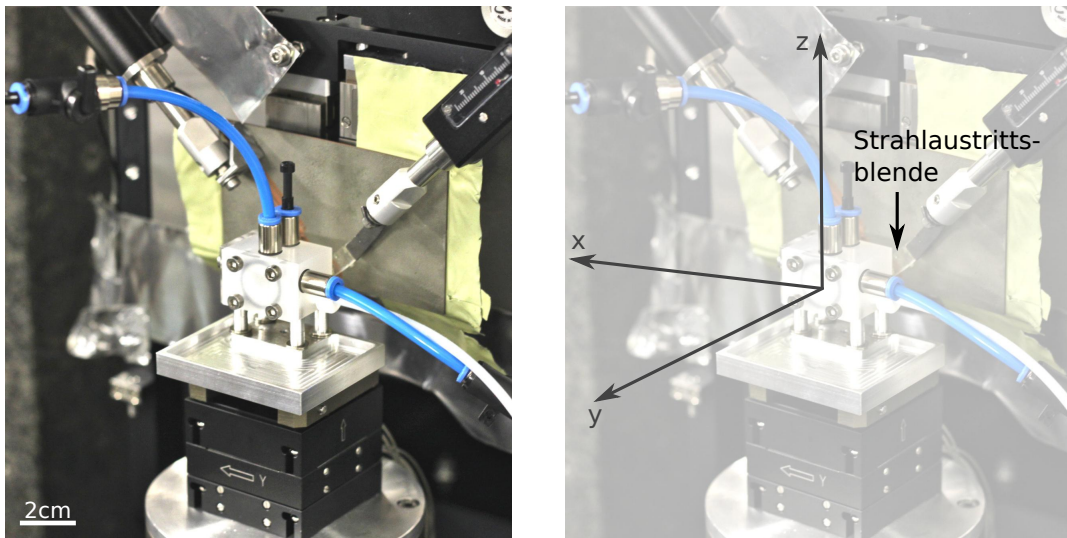


**Abbildung 14.:** Koordinatensysteme am LISA-Diffraktometer: Laborkoordinatensystem  $S_G$  (schwarz), Realraumkoordinatensystem  $S_R$  (blau) und reziprokes Koordinatensystem  $S_Q$  (rot). Alle haben ihren Ursprung im Zentrum der Probe.

Für die Auswertung der mit dem Diffraktometer gemessenen Daten werden drei kartesische Koordinatensysteme verwendet: Erstens das globale Laborkoordinatensystem  $S_G$ , zweitens das Realraumkoordinatensystem  $S_R$  und drittens das Koordinatensystem des reziproken Raums  $S_Q$  (siehe Abbildung 14). Alle drei haben ihren Ursprung im Rotationszentrum der Probe. Das Koordinatensystem  $S_G$  ist dabei so ausgerichtet, dass der von der Synchrotronquelle kommende, fixe Strahl mit seiner  $y$ -Achse zusammenfällt. Die Referenz für  $S_R$  und  $S_Q$  ist der über beide Kristalle reflektierte Röntgenstrahl. Somit rotieren  $S_R$  und  $S_Q$ , bezogen auf  $S_G$ , bei Veränderung von  $\alpha_i$ .  $S_R$  ist so ausgerichtet, dass seine  $y$ -Achse mit dem über beide Kristalle reflektierten Strahl zusammenfällt. Daher rotiert dieses System in zwei Raumrichtungen. In  $S_Q$  dagegen fällt die  $y$ -Achse mit der Projektion des Strahls in die Horizontale Ebene zusammen, daher rotiert es nur um die vertikale Achse.

Zur Festlegung des Strahlverlaufs und zur Reduzierung des durch Luftstreuung verursachten Hintergrunds werden mehrere Spaltsysteme verwendet. Alle für Experimente an LISA angegebenen Strahlgrößen beziehen sich auf die Größe des Spalts direkt vor dem Strahlkipper bzw. des Spalts direkt nach dem zweiten Si-Kristall und sind damit als obere Grenzen anzusehen.

Durch den Einsatz mehrerer verschiedener Strahlmonitore werden sowohl die Intensität als auch die Position des Röntgenstrahls kontinuierlich überwacht. Der Einfluss von Intensitätsschwankungen des Synchrotronstrahls wurde durch Normierung der gemessenen Daten auf das Signal eines der an LISA montierten Strahlmonitore ausgeglichen. Im Regelfall wurden dafür die Daten einer vier-Quadranten-Diamantendiode verwendet, die sich direkt hinter dem zweiten Si-Kristall befindet, wodurch auch durch die Bewegung des Strahlkippers verursachte Intensitätsschwankungen ausgeglichen werden konnten. Die Aufnahme der gestreuten bzw. reflektierten Intensität erfolgt mit einem der an LISA montierten Detektoren. Permanent montiert sind ein eindimensionaler (DECTRIS MYTHEN, 1280 Pixel) und ein zweidimensionaler Halbleiterdetektor (DECTRIS EIGER,  $1030 \times 1065$  Pixel), der im Rahmen dieser Arbeit in die vorhandenen Systeme eingebunden wurde (siehe Kapitel 4). Zusätzlich kann ein weiterer zweidimensionaler Detektor (DECTRIS PILATUS,  $487 \times 195$  Pixel) bei Bedarf montiert werden. Bei einer Pixelgröße von  $75 \mu\text{m}$  und einem Abstand zur Probe von 1.2 m wird mit dem EIGER-Detektor eine Auflösung von ungefähr  $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  bei 25 keV erreicht. Die Experimente an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und einer Elektrolytlösungen wurden bei einer Photonenenergie von 25 keV durchgeführt, um die Absorption in der wässrigen Lösung zu minimieren. Die Experimente an gekrümmten Wasseroberflächen wurden bei 15 keV durchgeführt.



**Abbildung 15.:** Probenzisch an ID13 mit montierter Probenzelle. Der ortsfeste Primärstrahl verläuft entlang der y-Achse und hat seinen Fokuspunkt nur wenige Millimeter hinter der Austrittsblende.

Die Steuerung des Diffraktometers und das Speichern eines Großteils der Messdaten wird mit der Instrumentenkontrollsoftware CERTIF SPEC realisiert [95]. Diese stellt Treiber und einheitliche Schnittstellen für viele häufig an Synchrotronstrahlungsquellen eingesetzte Hardwarekomponenten zur Verfügung. Zusätzlich kann das System über eine eigene Skriptsprache (im Folgenden ebenfalls als »SPEC« bezeichnet) erweitert werden. Alle Messdaten eines Experiments werden von SPEC in einer einzigen ASCII-Datei gespeichert. Weiterführende Informationen zu den Implementierungsdetails sind in [96] zu finden.

### 3.1.2. Nanofocus Beamline ID13 am ESRF

Am Nanofokus-Experimentierplatz der Beamline ID13 steht ein Röntgenstrahl mit einem minimalen Fokusedurchmesser von bis zu 50 nm zur Verfügung. Erreicht wird diese starke Fokussierung durch eine Kombination aus CRLs und *Kirkpatrick-Baez-Spiegeln* [93]. Als Folge der Fokussierung hat der Strahl eine Divergenz von ca. 2 mrad sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung. Eine weitere Folge ist der geringe Abstand zwischen Fokuspunkt und den Optiken. Dieser beträgt weniger als einen Zentimeter. An der Beamline können Photonenenergien zwischen 5 und 17 keV genutzt werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit an ID13 durchgeführten Experimente wurde ein Fokus mit 170 nm Durchmesser bei einer Energie von 15.2 keV gewählt.

Das an der Beamline montierte Diffraktometer ist so konstruiert, dass Vibrationen der Optiken und der Probe minimiert werden, um die durch die Fokusgröße mögliche räumliche Auflösung tatsächlich zu erreichen. Die Basis des Diffraktometers wird von einer Reihe Granitblöcke gebildet, die durch ihre große Masse Vibrationen effektiv dämpfen. Der fokussierte, horizontale Strahl trifft auf die Probe, die auf Translations- und Rotationstischen montiert ist. Sowohl das Realraumkoordinatensystem als auch das reziproke Koordinatensystem sind in dieser Geometrie fix. Dabei liegt der Ursprung beider Koordinatensysteme im Schnittpunkt zwischen der vertikalen Rotationachse der Probe und dem einfallenden Strahl. Die y-Achsen fallen mit dem Strahl

| Typ            | Salz              | Hersteller | Reinheit | präparierte Konzentration |
|----------------|-------------------|------------|----------|---------------------------|
| Leitelektrolyt | NaF               | ALFA AESAR | 99.995%  | 0.01 M                    |
|                | NaBr              | MERCK      | 99.995%  | 0.01 M                    |
| Zusatzlösung   | NaBr              | MERCK      | 99.995%  | 1.50 M                    |
|                | PbBr <sub>2</sub> | CHEMPUR    | 99.999%  | 0.01 M                    |

**Tabelle 3.1.:** Eigenschaften der Substanzen zur Herstellung wässriger Elektrolytlösungen für elektrochemische Messungen. Zu einem großen Volumen eines Leitelektrolyten wurden im Laufe der Experimente kleine Mengen der Zusatzlösungen hinzugefügt, daher wurden diese mit entsprechend hoher Konzentration präpariert.

zusammen, während die  $x$ -Achsen senkrecht dazu stehen (Abbildung 15). Die gestreute bzw. reflektierte Intensität kann von einem oder mehreren Detektoren gemessen werden. Die Messungen wurden mit einem zweidimensionalen Detektor (DECTRIS EIGER X 4M,  $2070 \times 2167$  Pixel) durchgeführt. Dieser Detektor befindet sich auf der  $y$ -Achse hinter der Probe, wobei die Distanz vom Fokuspunkt zwischen 0.3 und 0.9 m betrug. Daraus resultiert eine Auflösung von ungefähr  $4 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  bzw.  $1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  sowohl in  $q_x$ - als auch in  $q_z$ -Richtung.

Um die korrekte Position der Probe im Strahl zu finden, wurde vor Beginn der eigentlichen Experimente eine Photodiode kurz hinter der Probenzelle positioniert und die vertikale Position des Probenbrettes so verändert, dass der Quecksilbertropfen im Inneren der Probenzelle den Strahl gerade zur Hälfte abschattet. Dann wurde die Probe in  $x$ -Richtung verfahren um die Mitte der Strahlfenster zu finden. Im Anschluss wurde erneut die vertikale Position optimiert.

## 3.2. Proben und Probenzellen

### 3.2.1. Verwendete Chemikalien

Das in den in Kapiteln 6 und 5 beschriebenen Experimenten verwendete Quecksilber wurde in der Reinheit 99.99+% vom Hersteller CHEMPUR bezogen. Sowohl für die Messungen der Reflektivität von Wasser als auch für die Präparation von wässrigen Lösungen wurde hochreines Wasser (spezifischer Widerstand  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) verwendet. Die Eigenschaften der verwendeten Elektrolytlösungen für die elektrochemischen Experimente sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Zu Beginn eines elektrochemischen Experiments wurde die Probenzelle mit einem Leitelektrolyten gefüllt (ca. 30 ml), die dann im Laufe des Experiments mit ca. 0.2 ml einer Zusatzlösung ergänzt wurde. Durch den großen Volumenunterschied zwischen den beiden Lösungen wurde die Zusatzlösung entsprechend höher konzentriert angesetzt, um die jeweilige Zielkonzentration (0.5 mM für PbBr<sub>2</sub> und 0.01 M für NaBr) in der Probenzelle zu erreichen. An dieser Stelle sollte angemerkt werden, dass die Konzentration der zugesetzten Lösung in der Zelle nur sehr ungenau bestimmt werden konnte. Zum Ersten ist das Einfüllen des Leitelektrolyten nicht reproduzierbar durchführbar, zum Zweiten konnte nicht sichergestellt werden, dass die Menge des über ein Schlauchsystem eingefüllten Zusatzelektrolyts tatsächlich dem gewünschten Volumen von 0.2 ml entsprach. Da im Rahmen der Arbeit keine konzentrationsabhängigen Messungen durchgeführt wurden, ist die tatsächliche Konzentration allerdings nicht relevant. Das Vorhandensein einer ausreichenden Menge der Substanzen wurde durch die Messung von Zyklovoltammogrammen sichergestellt.



Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Experimente, bei denen Quecksilber eingesetzt wurde, wurden unter Abschluss von der Umgebungsluft durchgeführt. Dies dient zum einen der Minimierung der Kontamination der Raumluft mit Quecksilberdämpfen, zum anderen der Verhinderung der Oxidation des Quecksilbers. Um den Sauerstoffabschluss zu gewährleisten, wurden die jeweiligen Probenzellen gasdicht ausgeführt und vor dem Befüllen mit der Probe mehrmals abwechselnd abgepumpt und mit Inertgas gefüllt. Dafür wurde Stickstoff einer Reinheit von mindestens 5.0 oder Stickstoff mit zweiprozentiger Wasserstoffbeimischung verwendet. Während der Experimente wurde innerhalb der Probenzellen ein leichter Überdruck aufrechterhalten, um das Eindringen von Sauerstoff durch eventuell auftretende Undichtigkeiten zu verhindern.

### 3.2.2. Aufbau für elektrochemische Experimente

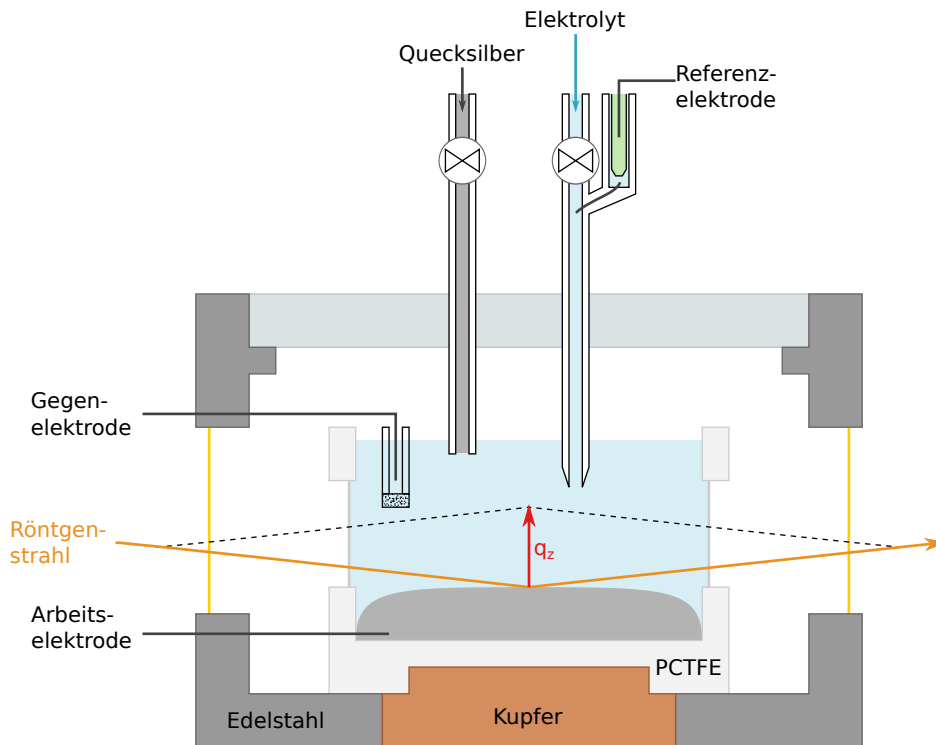
Für die Durchführung elektrochemischer Experimente in Kombination mit Röntgenmethoden wurde eine von B. Runge konstruierte Probenumgebung verwendet [97]. Diese besteht aus einer massiven Edelstahl-Zelle, die eine aus dem Kunststoff Polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) hergestellte elektrochemische Zelle umschließt (siehe Abbildung 16). Diese elektrochemische Zelle hat einen Innendurchmesser von 3.8 cm und nimmt ca. 10 ml Quecksilber und 30 ml Elektrolytlösung auf. Das Quecksilber und der Leitelektrolyt befinden sich zu Beginn des Experiments in Glasreservoirs auf dem Deckel der Außenzelle und können jeweils durch Öffnen eines Hahns in die PCTFE-Zelle eingeleitet werden. Zusätzliche Elektrolytlösungen können über eine Schlauchdurchführung aus einer Spritze über ein HPLC-Schlauchsystem (BOLA) eingefüllt werden.

Für die elektrochemischen Messungen kam eine drei-Elektroden-Konfiguration zum Einsatz. Das Quecksilber als Arbeitselektrode wird im genutzten Aufbau durch einen in der PCTFE-Zelle montierten Platindraht kontaktiert. In der Elektrolytlösung über dem Quecksilber befindet sich ein weiterer Platindraht in einer Fritte als Gegenelektrode. Die Referenzelektrode ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , SCHOTT) befindet sich außerhalb der Edelstahlzelle im Elektrolytreservoir und ist über einen Platindraht mit der Elektrolytlösung im Inneren der Zelle kontaktiert. Als Potentiostat zur Einstellung des Potentials und Messung der Ströme kam ein MODULAB der Firma SOLARTRON zum Einsatz.

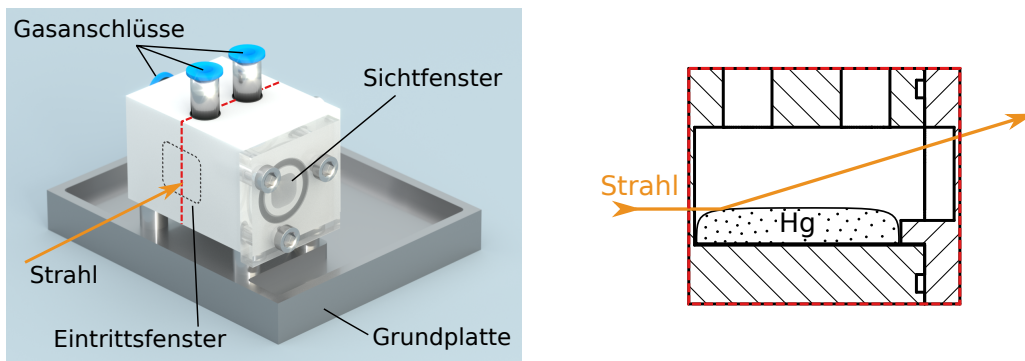
Zum Ein- und Austritt der Röntgenstrahlung ist die Edelstahlzelle mit Fenstern aus Kapton-Folie versehen. Die elektrochemische Zelle ist mit Quarzglas-Fenstern ausgestattet. Die Edelstahlzelle ist luftdicht ausgeführt, um den Probenraum vor Beginn des Experimentes durch Abpumpen und Spülen mit Inertgas von Sauerstoff befreien zu können. Zu diesem Zweck sind außerdem zwei mit Ventilen versehene Gasanschlüsse an der Edelstahlzelle angebracht.

### 3.2.3. Probenzellen für die Reflexion an einer gekrümmten Oberfläche

Für die Experimente zur Messung der Reflektivitätskurve einer gekrümmten Grenzfläche (siehe Kapitel 6) werden prinzipiell simplere Probenzellen benötigt. Für die Messung an einer einfachen Flüssigkeits/Luft-Grenzfläche genügt ein einfaches Behältnis (z.B. ein Becherglas), das so bis zum Rand mit der Flüssigkeit gefüllt wird, dass sich ein Meniskus bildet. Um reproduzierbare Bedingungen zu erhalten, wurden jedoch speziell angefertigte Probenzellen aus Polytetrafluoroethylene (PTFE) bzw. PCTFE verwendet. Da Experimente mit Quecksilber unter Luftabschluss durchgeführt werden mussten, um Oxidation zu verhindern, wurden für diese Messungen speziell angefertigte, luftdichte Aufbauten verwendet.



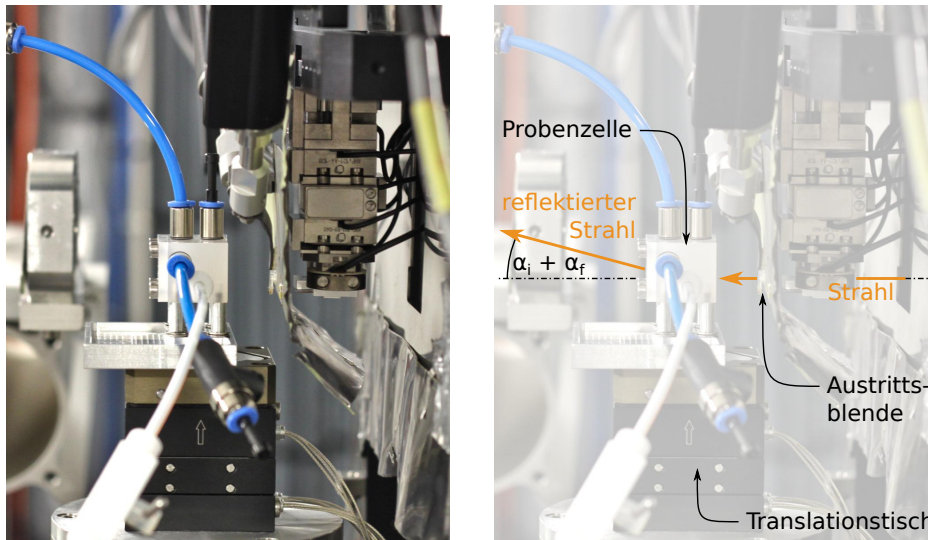
**Abbildung 16.:** Schematisches Schnittbild der Probenumgebung für gleichzeitige Messungen mit elektrochemischen Methoden und Röntgenmethoden. Im äußeren, luftdichten Edelstahlgehäuse befindet sich die elektrochemische Zelle aus PCTFE. Röntgenstrahlung erreicht die Probe durch Kapton- und Glasfenster. Der Kupferblock kann zur Regulierung der Proben temperatur geheizt oder gekühlt werden. Von dieser Möglichkeit wurde jedoch kein Gebrauch gemacht (alle Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt). Nicht eingezeichnet sind Gasanschlüsse sowie der Einlass für zusätzliche Elektrolytlösungen.



**Abbildung 17.:** Probenzelle für die Messung der Reflektivitätskurve mittels nanofokussierter Röntgenstrahlung. Links: künstlerische Darstellung. Rechts: Schnitt durch die Zelle entlang der rot gestrichelten Linie.

#### Probenzelle für die Verwendung mit nanofokussierter Strahlung

Die an ID13 durchgeführten Messungen an der Quecksilber/Dampf-Grenzfläche mittels nanofokussierter Röntgenstrahlung erforderten die Entwicklung einer Probenzelle, die erstens Luftdicht bei Über- und Unterdruck bis zu einem Bar ist und zweitens auf den durch die Spezialoptiken beschränkten verfügbaren Platz angepasst ist. Der Abstand zwischen Austrittsblende des Strahls und Fokuspunkt, an dem die Probe platziert werden muss, beträgt nur wenige Millimeter. Die im Rahmen dieser Arbeit konstruierte und gebaute Zelle besteht aus einem Block PCTFE mit den Abmessungen  $3 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$  (Abbildung 17), in den auf einer langen Seite ein Loch mit dem quadratischen Querschnitt 1 cm gefräst ist. Die Fräsung ist jedoch nicht durchgängig, sondern nur bis 0,5 mm vor der gegenüberliegenden Seite ausgeführt. Diese dünne Wand bildet das Eintrittsfenster für den Röntgenstrahl. Auf der offenen Seite wird das Loch mit einem aus PCTFE hergestellten Deckel abgeschlossen, der eine auf ebenfalls 0,5 mm Dicke gefräste Wand aufweist. Diese bildet das Austrittsfenster. Um zu verhindern, dass Quecksilber in den Spalt zwischen Zelle und Deckel gelangt oder die Quecksilberoberfläche durch den Übergang verformt wird, ist der Deckel mit einer Nase ausgestattet, die in die Zelle ragt (siehe Querschnitt in Abbildung 17). Die Konstruktionszeichnungen für diese Zelle sind in Anhang A.2 zu finden. An einer der quadratischen Seiten befindet sich eine Bohrung als Sichtfenster, die durch eine Plexiglasscheibe abgeschlossen wird. Der Abschluss durch beide Deckel wird durch O-Ringe sichergestellt. Weiter ist die Zelle mit einer 1,6 mm Bohrung versehen, die von außen zu einem Gewinde erweitert ist, über das sich Schläuche aus dem BOLA-HPLC-System anschließen lassen. Dadurch kann mit Hilfe einer Spritze das Quecksilber eingefüllt bzw. wieder entfernt. Bevor jedoch das Quecksilber in die Probenzelle gefüllt wird, muss sichergestellt sein, dass sich kein Sauerstoff mehr in der Zelle befindet. Dazu kann die Zelle abgepumpt und mit Stickstoff gespült werden. Zu diesem Zweck sind drei Gasanschlüsse (FESTO Steckverbindungen) vorhanden. Die zusammengebaute Zelle wird auf einer Basis aus Aluminium verschraubt, die eine Vertiefung besitzt, um etwaig auslaufendes Quecksilber aufzufangen. Die gesamte Konstruktion wurde auf einem Translationstisch montiert, mit dem die Zelle in allen drei Dimensionen mit Mikrometer-Auflösung bewegt werden kann. Abbildung 18 zeigt die an der Beamline montierte Zelle. In der Abbildung sind ebenfalls der Primärstrahl und der unter einem Winkel  $\alpha_i + \alpha_f$  reflektierte Strahl eingezeichnet.



**Abbildung 18.:** Seitenansicht der auf dem Probenstisch an ID13 montierten Probenzelle für die Reflexion an gekrümmten Flüssigkeitsgrenzflächen. Der von rechts kommende, orstfeste Primärstrahl wird an dem Flüssigkeitstropfen innerhalb der Zelle um den Winkel  $\alpha_i + \alpha_f$  reflektiert.

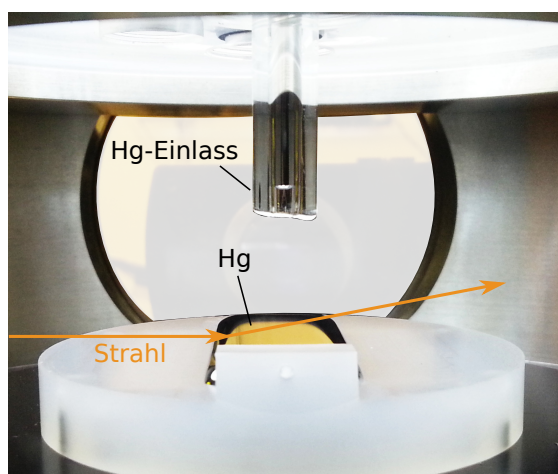
#### Andere Probenzellen

Für die Messungen an Wasser wurden verschiedene Probenzellen verwendet, die die Flüssigkeit in eine Form mit rechteckiger Grundfläche zwingen. Alle diese Probenzellen bestehen aus einer Teflonplatte, in die eine wenige Millimeter tiefe, rechteckige Vertiefung zur Aufnahme der Flüssigkeit eingebracht ist. Das Wasser wurde so hoch eingefüllt, dass der durch die Oberflächenspannung gehaltene Flüssigkeitsspiegel möglichst weit über dem Rand der Probenzelle lag. Die für die Messungen an Wasser verwendeten Probenzellen nehmen ein relativ großes Volumen auf, die kleinste Zelle hat eine Grundfläche von  $4 \times 18 \text{ cm}^2$ , die größte  $10 \times 45 \text{ cm}^2$ .

Für Messungen an Quecksilber mussten Probenzellen verwendet werden, die gegenüber der Umgebung luftdicht abgeschlossen sind, um Austritt von Quecksilberdampf und Oxidation des Quecksilbers durch Luftsauerstoff zu verhindern. Bei den Messungen an P08 kam die eigentlich für *in situ* Messungen an elektrochemischen Systemen konstruierte und in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Probenumgebung zum Einsatz. Für diese Messungen wurde die elektrochemische Zelle durch ein flaches Reservoir aus PCTFE ersetzt. Dieses hat eine rechteckige Grundfläche von  $2 \times 5 \text{ cm}^2$ , wobei die lange Seite senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl ausgerichtet wurde. Die Tiefe des Reservoirs beträgt 1 mm. Wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, wurde das Quecksilber von außen aus einem Glasreservoir eingefüllt. Das bei elektrochemischen Experimenten benötigte Elektrolytreservoir wurde nicht montiert, stattdessen wurde die Durchführung luftdicht verschlossen. Das Foto in Abbildung 19 zeigt das Innere der Probenzelle nach dem Einfüllen des Quecksilbers.

#### 3.2.4. Reinigung der Probenzellen

Bei allen Experimenten wurden alle Teile der Probenumgebungen aus Glas, PTFE oder PCTFE, die mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten in Kontakt kamen, zuvor sorgfältig gereinigt. Dazu wurde Carosche Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ), hergestellt durch Mischung von zwei bis drei Teilen



**Abbildung 19.:** Das Innere der Edelstahl-Probenumgebung mit montierter und befüllter Probenzelle für die Messung der Reflektivität einer gekrümmten Quecksilberoberfläche.

Wasserstoffperoxid und einem Teil Schwefelsäure, verwendet. Die zu reinigenden Teile wurden für mehrere (mindestens sechs) Stunden in der Säure eingelegt. Hauptzweck dieser Prozedur war das Entfernen organischer Rückstände, die vor allem elektrochemische Messungen stark beeinflussen können. Auch Quecksilberrückstände ließen sich so entfernen. Die Säure wurde durch sorgfältiges Spülen mit Reinstwasser von den Teilen entfernt. Anschließend erfolgte eine Trocknung entweder an Luft oder bei 80°C im Ofen.

### 3.3. Durchgeführte Messungen

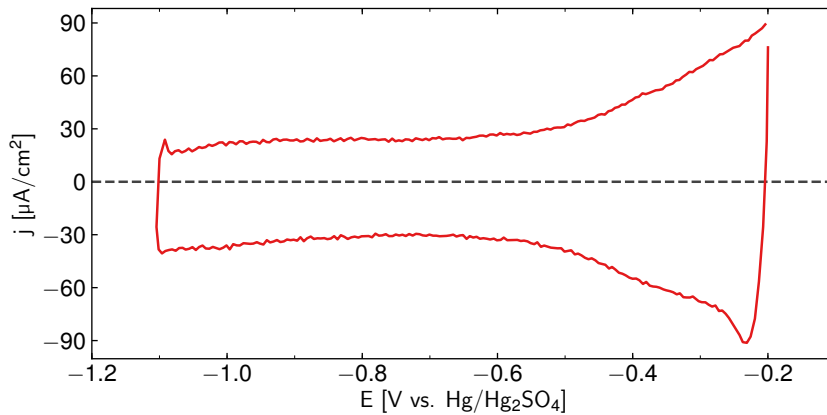
In diesem Abschnitt werden die an P08 an elektrochemischen Systemen durchgeführten Röntgenreflektivitäts- und Röntgenstreuungsexperimente beschrieben. Die Auswertung der Daten der hier beschriebenen Experimente wird in Abschnitt 4.2 behandelt. Die Messung der Reflektivitätskurve von tropfenförmigen Proben wird in Kapitel 6 beschrieben.

Die Aufzeichnung aller elektrochemischen Daten erfolgte durch die Kontrollsoftware des Modulab-Potentiostaten. Die Aufnahme von Diffraktionsdaten parallel zu elektrochemischen Messungen wurde durch die Diffraktometerkontrollsoftware SPEC über ein Signal an die Software des Potentiostaten synchronisiert.

Nach der Reinigung und Zusammenbau im PETRA III-Chemielabor wurde die Probenzelle an die Beamline transportiert, wo sie bis zu zehn mal mit einer Vakuumpumpe abgepumpt und anschließend mit Stickstoff gespült wurde. So wurde ein minimaler Sauerstoffgehalt in der Zelle sichergestellt. Anschließend wurde das Quecksilber durch Öffnen des Hahns am Reservoir in die Zelle eingelassen. Sofort danach wurde das restliche Volumen der KEL-F-Zelle mit dem Leitelektrolyten befüllt. Um die Qualität der Probe zu überprüfen, wurden im Anschluss Zyklovoltammogramme des Systems aufgenommen. Beispielhaft ist in Abbildung 20 ein Zyklovoltammogramm des Systems Quecksilber + 0.01 M NaF dargestellt. Wenn der gemessene Strom hauptsächlich von der Aufladung der Doppelschichtkapazität stammt und keine zusätzlichen Strommaxima beobachtet wurden, wurde das als guter Indikator dafür gewertet, dass die Probe beim Einfüllen nicht verunreinigt wurde.

#### 3.3.1. Reflektivitätskurven

Im Anschluss an die elektrochemischen Referenzmessung wurde als weitere Referenz eine Reflektivitätskurve (siehe 2.2.5) der Grenzfläche zwischen der Quecksilberelektrode und dem



**Abbildung 20.:** Zyklovoltammogramm einer Quecksilberelektrode in 0.01 M NaF-Lösung (Leitelektrolyt). Der fließende Strom hat seine Ursache hauptsächlich in der Aufladung der Doppelschichtkapazität.

Leitelektrolyten bei einem Potential von  $-0.85$  V gemessen. Dafür wurde der Einfallswinkel  $\alpha_i$  mit Hilfe des Strahlkippers schrittweise so variiert, dass ein  $q_z$ -Bereich von 0 bis ca.  $2.5 \text{ \AA}^{-1}$  abgedeckt wurde. Die obere Grenze des Bereichs wurde so gewählt, dass das durch die Schichtung des Quecksilbers verursachte Intensitätsmaximum bei  $2.2 \text{ \AA}^{-1}$  (siehe Abschnitt 2.2.7) aufgenommen werden konnte. Da die gemessene Intensität des reflektierten Strahls über einen Bereich von sieben Größenordnungen reicht, musste die Intensität für kleine  $\alpha_i$  abgeschwächt werden, um eine Beschädigung des Detektors zu vermeiden. Dies geschah durch unterschiedlich dicke Aluminiumbleche (Absorber), die die Intensität des Strahls vor dem Auftreffen auf die Probe jeweils etwa eine Größenordnung reduzieren. Um den exakten Faktor zu bestimmen, wurden beim Wechsel des Absorbers überlappende Punkte auf der Kurve aufgenommen. Die minimale Integrationszeit pro Punkt lag bei 1 s. Im Verlauf der Messungen wurden alle Absorber entfernt und es war nötig, die Integrationszeit bei sehr hohen  $\alpha_i$  auf bis zu 10 Minuten zu erhöhen. Um die Gesamtdauer möglichst gering zu halten, wurde die Punktdichte zum Ende der Reflektivitätskurve reduziert.

## 4 | Verarbeitung und Auswertung zweidimensionaler Detektordaten

Zweidimensionale Röntgendetektoren erlauben die Erfassung eines großen Bereichs des reziproken Raums mit nur einer Aufnahme. Ein zweidimensionaler Detektor kann daher nicht nur die Dauer einer Messung im Vergleich zu Punkt- oder eindimensionalen Detektoren signifikant reduzieren, sondern bietet außerdem die Möglichkeit, das Signal-Rausch-Verhältnis durch Hintergrundabzug zu verbessern. Des Weiteren erlauben es zweidimensionale Daten, bei der Auswertung gezielt verschiedene Bereiche (*Regions of Interest, ROIs*) des reziproken Raums zu untersuchen. Bei der Messung von Röntgendiffraktionsdaten mit einem zweidimensionalen Detektor erhält man die Projektion eines Teils der Oberfläche der Ewaldkugel auf die aktive Fläche des Detektors. Handelt es sich bei dem untersuchten Material um einen perfekten, halbunendlichen Kristall, so sind die zu erwartenden Bragg-Reflexe in der Ebene parallel zur Grenzfläche punktförmig und wären nur dann im Detektorbild sichtbar, wenn sie exakt auf der Ewaldkugel lägen. In realen Systemen sind die Reflexe jedoch durch die endliche Ausdehnung des Materials, die Oberflächenrauigkeit, Texturierung und weitere Effekte verbreitert. Wenn die Ewaldkugel mehrerer dieser Intensitätsverteilungen schneidet, kann die Intensität mehrerer Diffraktionsmaxima mit einem zweidimensionalen Detektor simultan abgebildet werden.

Die am häufigsten verwendeten zweidimensionalen Detektoren sind CCD- (*Charge Coupled Device*) und Halbleiterdetektoren. Bei CCD-Detektoren erzeugen die Röntgenphotonen in einem Szintilatormaterial optische Photonen, die über einen Lichtleiter auf einen CCD-Sensor geleitet werden, wo sie detektiert werden. Dieser mehrstufige Prozess bringt Nachteile wie hohe Dunkelströme, Verzerrungen der Abbildung u. a. mit sich [98], die bei Halbleiterdetektoren nicht auftreten. Bei dieser Technologie ist jedes Pixel des Detektors als Halbleiterkontakt ausgeführt. Trifft ein Röntgenphoton auf den Kontakt, erzeugt es eine Wolke aus Elektron-Loch-Paaren. Diese werden durch eine angelegte Hochspannung getrennt. Der resultierende Strom wird verstärkt und gemessen. Der Zwischenschritt über den Szintillator entfällt. So ist es nicht nur möglich einzelne Photonen zu detektieren, sondern außerdem eine Mindestenergie für die zu detektierenden Photonen zu definieren. Halbleiterdetektoren zeigen daher nur sehr geringes bis gar kein intrinsisches Rauschen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das LISA-Diffraktometer (siehe Abschnitt 3.1.1) um einen zweidimensionalen Halbleiterdetektor erweitert. Da es sich um ein Vorseriengerät handelte, musste sämtliche Software zur Steuerung des Detektors, zur Verarbeitung und zur Auswertung der Daten neu entwickelt werden. Der erste Teil dieses Kapitels gibt einen Überblick über die dabei entstandenen Softwarepakete und die Integration in die am Diffraktometer vorhandenen Systeme. Eine detaillierte Abhandlung ist an dieser Stelle aufgrund der Komplexität des Projekts

nicht möglich, dafür sei auf die technische Dokumentation (siehe Anhang B.1.1) verwiesen. Im zweiten Teil des Kapitels wird die Auswertung der mit dem Detektor aufgenommenen Daten thematisiert. Dazu zählen sowohl die Berechnungen, mit denen die aufgenommenen Bilder in den reziproken Raum transformiert wurden als auch die Nachbearbeitung der Daten (z.B. Normierung und Hintergrundabzug) und das Anpassen von Modellen für die beobachteten Intensitätsverteilungen.

#### 4.1. Entwicklung eines Datenverarbeitungssystems

Bei dem eingesetzten Detektor handelt es sich um einen EIGER X 1M der Firma DECTRIS LTD. Dieser nimmt Bilder mit  $1065 \times 1030$  Pixeln mit einer maximalen Frequenz von 3 kHz auf [99]. Die aktive Fläche des Detektors ist  $79.88 \times 77.25 \text{ mm}^2$ , was einer Pixelgröße von  $75 \times 75 \text{ }\mu\text{m}^2$  entspricht. Neben dem Detektor und dem zugehörigen Aggregat für die Wasserkühlung wurde vom Hersteller ein DELL POWEREDGE R820 Server (Detektor-Server) geliefert, der für die Vorverarbeitung und Zwischenspeicherung der Messdaten zuständig ist. Der Detektor kommuniziert mit dem Server über vier parallele Netzwerkverbindungen, über die die aufgenommenen 12-Bit-Bilder mit maximal 37 Gbit/s ( $1065 \times 1030 \times 12 \text{ Bit} \times 3000 \text{ Hz}$ ) übertragen werden. Außerdem stellt der Server Dienste bereit, die zum Konfigurieren des Detektors und zum Abrufen der Daten dienen. Die Kommunikation zwischen der Diffraktometerkontrollsoftware – hier CERTIF SPEC [95] – und diesen Diensten erfolgt über Programmierschnittstellen (*application programming interfaces, APIs*), auf die über vier weitere Netzwerkschnittstellen zugegriffen werden kann. Für die Konfiguration des Detektors wird dafür ein HTTP- (*Hypertext Transfer Protocol* [100]) bzw. REST-API (*Representational State Transfer* [101]) zur Verfügung gestellt. Die Messdaten können entweder über eine WebDAV-Schnittstelle (*Web Distributed Authoring and Versioning* [102]) abgerufen werden oder über eine ØMQ-Verbindung [103, 104] vom Server aktiv an ein Datenverarbeitungssystem gesendet werden.

Im typischen Einsatzszenario am LISA-Diffraktometer wird die maximale Frequenz von 3000 Hz nicht benötigt. Stattdessen werden mit der Kontrollsoftware SPEC sogenannte *Scans* durchgeführt. Dabei werden ein oder mehrere Parameter (z.B. Position der Diffraktometermotoren) schrittweise geändert, um danach alle bzw. eine Untermenge aller Detektoren auszulesen. Die für jeden Punkt eines Scans ausgelesenen Daten werden dann in einer Textdatei gespeichert. Das Speicherformat von SPEC ist auf Skalare (also effektiv nulldimensionale Daten) beschränkt. Die von ein- und zweidimensionalen Detektoren erzeugten Daten müssen daher von einem separaten Datenverarbeitungssystem abgerufen, verarbeitet und gespeichert werden. Um trotzdem Informationen aus den zweidimensionalen Detektorbildern in SPEC verwenden zu können, werden die Summen über mehrere ROIs berechnet, die dann als Messwerte virtueller Punktdetektoren angezeigt werden. Die ROIs werden als rechteckige Bereiche in den Detektorbildern definiert. Das Datenverarbeitungssystem muss in der Lage sein, mehrere solcher Bereiche innerhalb von 100 ms aufzusummieren und das Ergebnis an SPEC zu übergeben. Die benötigte Anzahl der ROIs ist vom Experiment abhängig und muss daher vom Nutzer frei konfigurierbar sein. Ein mit SPEC durchgeführter Scan besteht daher aus der wiederholten Ausführung folgender Schritte:

1. Berechnung der Motorpositionen für den nächsten Scan-Schritt
2. Fahren der Motoren/Warten auf Beendigung der Motorbewegungen
3. Konfigurieren der Detektoren
4. Signal an die Detektoren zum Starten des Zählvorgangs



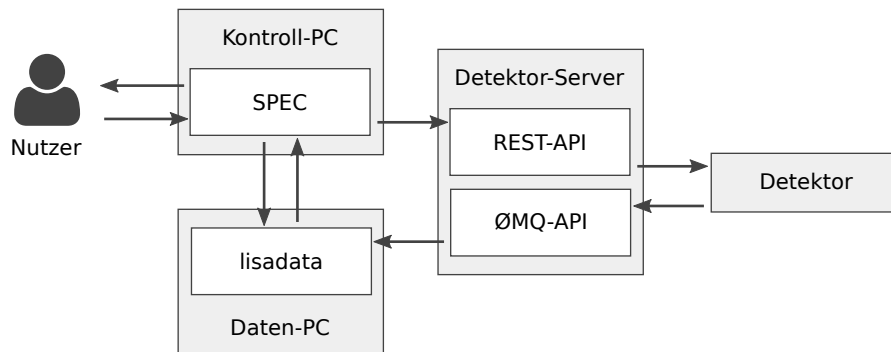
5. Warten auf die Beendigung des Zählvorgangs aller Detektoren
6. Auslesen der Detektoren durch externe Datenverarbeitungssysteme
7. Verarbeitung der Daten durch externe Datenverarbeitungssysteme, z.B. Summieren einer oder mehrerer ROIs
8. Übergabe der berechneten Werte an SPEC
9. Speicherung der Daten in einem oder mehreren Standardformaten, sowohl durch SPEC als auch durch externe Datenverarbeitungssysteme.

Typischerweise wird dabei eine Aufnahme­frequenz von 10 Hz nicht überschritten. Der EIGER-Detektor wird trotzdem mit seiner maximalen Frequenz betrieben und die einzelnen Bilder vom Server aufsummiert (sog. *auto summation*). So wird der dynamische Bereich der Aufnahmen von 12 Bit auf 32 Bit erhöht. Um während der Messung einen Überblick über die Daten zu haben, ist außerdem die automatische Anzeige jedes aufgenommenen Bildes nötig. Da das System von verschiedenen Nutzergruppen verwendet wird, die unterschiedliche Softwarepakete für die Auswertung ihrer Messdaten nutzen, ist die Speicherung der Detektordaten in mehreren gebräuchlichen Formaten möglich, darunter *TIFF* [105] und *NeXus* [106] in einem *HDF5*-Container [107].

Das Aufnehmen von Detektorbildern im Rahmen eines Scans mit dem EIGER-Detektor funktioniert konkret wie folgt: Zu Beginn eines Scans mit  $N$  Punkten wird der Detektor so konfiguriert, dass er maximal  $N$  Bilder aufnimmt. Dabei ist die Belichtungszeit allerdings nicht festgelegt, stattdessen wird der Detektor in den „external enable“-Modus versetzt, bei dem eine Belichtung gestartet wird, sobald am externen TTL-Eingang des Detektors eine steigende Flanke detektiert wird. Sobald eine fallende Flanke erkannt wird, ist die Belichtung beendet und das Detektorbild wird über  $\emptyset$ MQ ausgegeben. Nach  $N$  Aufnahmen wechselt der Detektor in einen Wartemodus und ignoriert alle folgenden steigenden Flanken, bis er erneut konfiguriert wird. Für die Erzeugung des TTL-Signals ist eine zusätzliche Hardwarekomponente nötig: Über eine SIS 3610 I/O-Karte, die von SPEC über einen *VMEbus* (*Versa Module Europa bus*) angesteuert wird, wird während der von SPEC vorgegebenen Belichtungszeit ein TTL-„high“-Signal ausgegeben.

#### 4.1.1. Softwarekomponenten

Da das Auslesen des Detektors, das Summieren der ROIs und das Speichern der Detektordaten nicht in SPEC erfolgen kann, müssen diese Aufgaben von einem separaten Datenverarbeitungssystem durchgeführt werden. Damit der PC, auf dem SPEC ausgeführt wird (Kontroll-PC), durch das Verarbeiten der Detektordaten nicht übermäßig belastet wird und flüssig bedienbar bleibt, wurde die Datenverarbeitungssoftware auf einen separaten PC ausgelagert (Daten-PC). Dieses Datenverarbeitungssystem wurde *lisadata* genannt und besteht selbst aus mehreren unabhängigen Komponenten, die untereinander mittels  $\emptyset$ MQ kommunizieren. Da SPEC dieses Protokoll nicht beherrscht, ist eine zusätzliche Kommunikationsschicht nötig, die mittels dem ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit entstandenen simplen *netdev*-Protokoll realisiert wurde (siehe Anhang B.3.2). In Abbildung 21 sind die Kommunikationskanäle stark vereinfacht dargestellt. Der Nutzer steuert das System über Kommandozeilenbefehle, die von SPEC interpretiert werden. Über das REST-API bzw. dessen Implementierung in einer Python-Bibliothek (siehe nächster Abschnitt) sendet SPEC Befehle zur Konfiguration des Detektors an den Detektor-Server und erhält Statusinformationen. Die gemessenen Daten werden vom Detektor-Server über das  $\emptyset$ MQ-API an *lisadata* gesendet und weiterverarbeitet. Neben der Speicherung der Rohdaten



**Abbildung 21.:** Stark vereinfachte Darstellung des Datenflusses zwischen Kontroll-PC, Daten-PC, Detektor-Server und Detektor.

auf dem Daten-PC werden hier die ROIs aufsummiert und die Ergebnisse über *netdev* an SPEC weitergereicht, wo sie als Messwerte angezeigt werden.

Als zentrale Komponente der Datenverarbeitung ist *lisadata* unter den Gesichtspunkten Ausfallsicherheit und Flexibilität in der Programmiersprache Python entwickelt worden. Das ereignisgesteuerte System basiert auf einer starken Abstraktion von Hardware-Komponenten und Kommunikationskanälen, wodurch das Hinzufügen neuer Komponenten und die Konfiguration mit minimalem Aufwand verbunden sind. Als Resultat besteht das Projekt aus einer großen Menge Modulen und etwa einem Dutzend optionaler Software-Pakete. Aufgrund des Umfangs kann an dieser Stelle keine detaillierte Beschreibung des Systems erfolgen. Anhang B.1 gibt einen groben Überblick über die Komponenten des Systems und Implementierungsdetails. Damit die Nutzer eine laufende Messung beurteilen können, ist es nötig, die Detektorbilder sofort nach ihrer Aufnahme anzuzeigen. Zu diesem Zweck wurde ein Anzeigeprogramm entwickelt, das in Anhang B.1.3 beschrieben wird. Des Weiteren wurde ein Programm entwickelt, das den Nutzern erlaubt, ihre Messdaten aus verschiedenen Quellen bereits während des Experiments auf mehreren Datenträgern zu sichern. Dieses Programm wird in Anhang B.3.1 erläutert.

Die Konfiguration des Detektors benötigt nur vernachlässigbar viel Rechenaufwand und kann daher vom Kontroll-PC aus erfolgen. Zu diesem Zweck wurde ein API für Python entwickelt. Das API wird SPEC mittels eines Python-Skripts zugänglich gemacht und wird im folgenden Abschnitt ausführlich beschrieben.

#### 4.1.2. Bibliothek zur Konfiguration des Detektors

Als Grundlage für die Software zur Konfiguration des Detektors wurde ein Python-API in einem Paket mit dem Namen `dectris_eigerdectris_eiger` implementiert. Im Normalfall muss der Benutzer ein Objekt der Klasse `dectris_eiger.eiger.EigerDetector` erstellen. Als einziger nicht-optionaler Parameter ist die Netzwerkadresse des Detektor-Servers nötig. Zusätzlich können die optionalen Parameter `port` (der Port des REST-API, standardmäßig 8080) und `api_version` (Version des API, standardmäßig "1.5.0") übergeben werden. Um zum Beispiel eine Bilderserie mit 100 Bildern von jeweils 100 ms Belichtungsdauer zu konfigurieren und diese dann manuell zu starten, ist folgender Code notwendig:

```

from dectris_eiger.eiger import EigerDetector
# Erstellen des Detektor-Objekts
det = EigerDetector("192.168.100.2")
# Initialisierung des Detektors
det.initialize()
# Vorbereiten einer Belichtungsserie: 100 Bilder mit jeweils 0.1 s Belichtungszeit
det.nimages = 100
det.count_time = 0.1
# Scharfstellen und Auslösen des Detektors
det.arm()
det.trigger()

from dectris_eiger.eiger import EigerDetector
# Erstellen des Detektor-Objekts
det = EigerDetector("192.168.100.2")
# Initialisierung des Detektors
det.initialize()
# Vorbereiten einer Belichtungsserie: 100 Bilder mit jeweils 0.1 s Belichtungszeit
det.nimages = 100
det.count_time = 0.1
# Scharfstellen und Auslösen des Detektors
det.arm()
det.trigger()

```

Die Ausgabe der Rohdaten über ØMQ kann folgendermaßen aktiviert werden:

```
det.stream.enabled = True
```

Das Python-Paket wurde als *python-dectris-eiger* unter einer BSD-Lizenz [108] veröffentlicht. Der Quelltext ist online auf der Webseite des Projekts<sup>1</sup> einsehbar. Das API bildet die Grundlage für den *TANGO Device Server*, der am DESY für die Ansteuerung mehrerer Detektoren verwendet wird [109]. Außerdem kommt es am National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC) in Hsinchu City, Taiwan zum Einsatz.

Aufbauend auf dem Python-API wurden außerdem ein Kommandozeilenskript und eine Bibliothek für SPEC entwickelt, die für die Kommunikation zwischen SPEC und dem Detektor-Server genutzt werden. Details und Anwendungsbeispiele zu beiden sind in Anhang B.2.2 bzw. B.2.3 zu finden.

## 4.2. Auswertung der zweidimensionalen Messdaten

### 4.2.1. Transformation in den reziproken Raum

Um aus den zweidimensionalen Messdaten ein Bild des reziproken Raums zu erhalten, muss jedem Pixel ein Impulsübertragsvektor  $\mathbf{Q}$  zugeordnet werden. Im Fall elastischer Streuung gilt für den einfallenden Wellenvektor  $\mathbf{k}_i$  und den reflektierten Wellenvektor  $\mathbf{k}_f$ :  $|\mathbf{k}_f| = |\mathbf{k}_i| = 2\pi/\lambda =: k_0$ . Dann ist der Impulsübertrag am Ort  $\mathbf{r}$  eines Detektorpixels relativ zur Probe gegeben durch:

$$\mathbf{Q} = k_0 \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} - \mathbf{k}_i. \quad (4.1)$$

<sup>1</sup>[gitlab.physik.uni-kiel.de/device-apis/python-dectris-eiger](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/device-apis/python-dectris-eiger)

Da  $\mathbf{k}_i$  bekannt ist (durch das Experiment gegeben), genügt es, die Position  $\mathbf{r}(x, y)$  eines Detektorpixels  $(x, y)$  relativ zum Auftreffpunkt des Strahls auf der Probe zu bestimmen.

An dieser Stelle wird exemplarisch die Berechnung von  $\mathbf{r}(x, y)$  für das LISA-Diffraktometer diskutiert. Durch die zahlreichen Freiheitsgrade des Detektors an diesem Instrument ist die Berechnung von  $\mathbf{r}$  komplexer als für z. B. einen fest montierten Detektor, wie er an der Beamline ID13 am ESRF zum Einsatz kommt. Der Vektor  $\mathbf{r}$  wird hier im in Abschnitt 3.1.1 eingeführten Realraumkoordinatensystem  $S_R$  berechnet, da dieses die Grundlage für die Transformation in das reziproke Koordinatensystem  $S_Q$  bildet. Der Wellenvektor des einfallenden Strahls lässt sich beim LISA-Diffraktometer mit dem Geometrieparameter  $\alpha$  (Winkel des einfallenden Strahls zur Horizontalen) berechnen:

$$\mathbf{k}_i = k_0 \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \alpha \\ -\sin \alpha \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Die Bewegung des Detektors durch den (reziproken) Raum erfolgt mittels dreier Freiheitsgrade (siehe Abbildung 22b und c): Der Winkel  $stth$  beschreibt die Rotation des Detektorarms um die  $z$ -Achse von  $S_R$  relativ zur  $y$ -Achse bzw. zur Projektion des vom Strahlkipper kommenden Röntgenstrahls in die Ebene der Probenoberfläche. Der zweite Winkel  $drot$  beschreibt die Rotation des Detektorarms um eine Achse senkrecht zur  $z$ -Achse und parallel zur Probenoberfläche. Die Translation dieser Achse in  $z$ -Richtung wird durch den Wert  $dh$  beschrieben. Für die Transformation in den reziproken Raum ist weiterhin die Festlegung einer Referenzposition nötig. Diese wird durch die Bedingungen  $\alpha = 0$ ,  $stth = 0$ ,  $dh = 0$  und  $drot = 0$  (*Nullstellung*) definiert. Der Abstand der  $drot$ -Achse zum Ursprung des Koordinatensystems in Nullstellung wird mit  $g_{sd}$  bezeichnet, der Abstand des Detektors zum Ursprung mit  $d_{det}$ . Das Detektorpixel, das in Nullstellung vom Röntgenstrahl getroffen wird, erhält die Koordinaten  $(0, 0)$  und wird als *Primary Beam Channel* (PBC) bezeichnet. Die Kontrollsoftware SPEC sorgt dafür, dass der PBC (bei korrekt justierter Probe) in Reflexionsgeometrie immer vom spekulären Reflex getroffen wird.

Der erste Schritt besteht darin, die Position  $\mathbf{r}_{px}$  des Pixels  $(x, y)$  relativ zum PBC in Nullstellung zu bestimmen (Abbildung 22d). Dabei ist zu beachten, dass die  $y$ -Koordinate eines Pixels entsprechend der Konvention für Bilddaten entlang der  $z$ -Achse des Laborkoordinatensystems in negativer Richtung verläuft. Daher gilt:

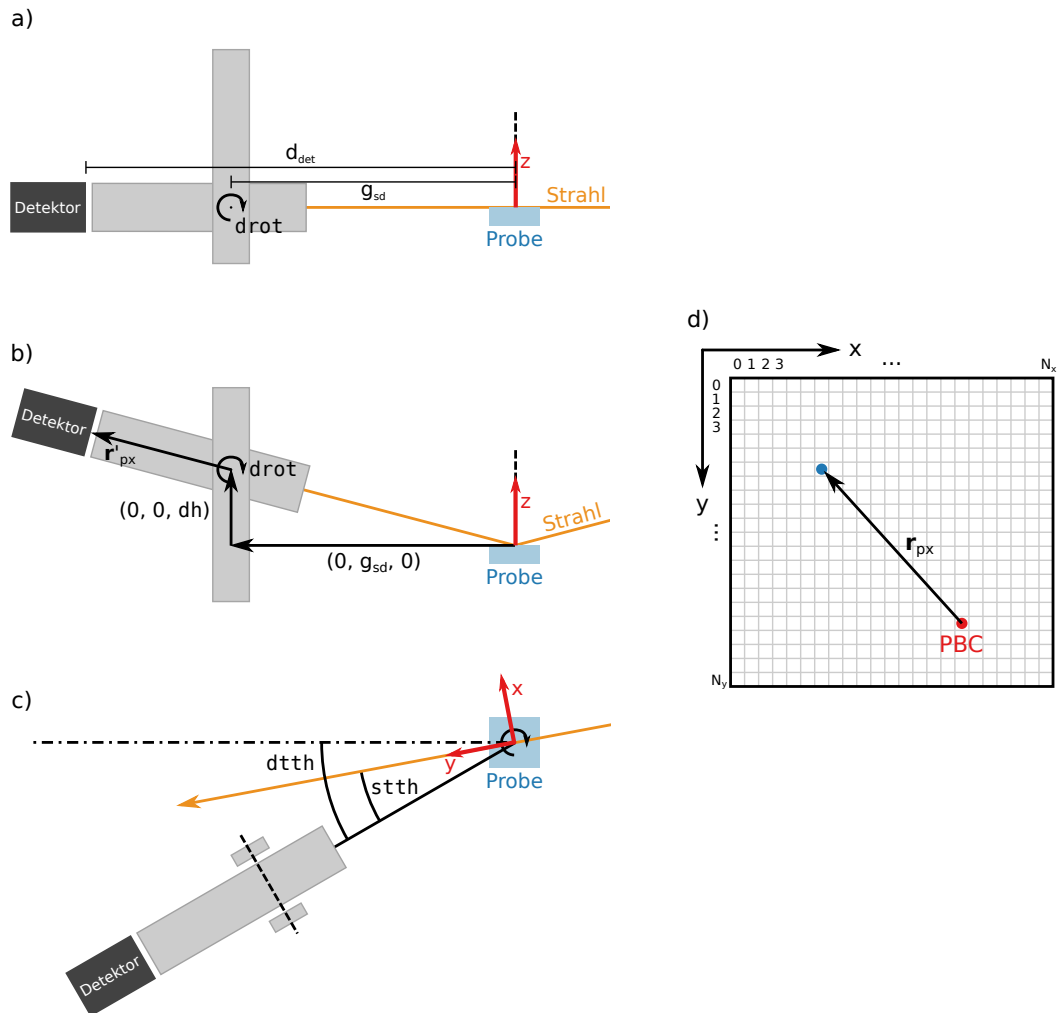
$$\mathbf{r}_{px} = \begin{pmatrix} S_x(x - x_{PBC}) \\ 0 \\ S_y(y_{PBC} - y) \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

Dabei sind  $S_x$  und  $S_y$  die Abmessungen des Pixels in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung (beim EIGER-Detektor jeweils  $75 \mu\text{m}$ ). Im Laborkoordinatensystem, das seinen Ursprung im Zentrum der Probe hat, ist die  $y$ -Komponente dieses Vektors  $d_{det}$ . Allerdings muss der Vektor um die Rotationsachse  $drot$  rotiert werden. Diese befindet sich nicht im Zentrum der Probe, sondern auf dem Detektorarm im Abstand  $g_{sd}$  entlang der  $y$ -Achse vom Ursprung entfernt. Der Abstand der aktiven Detektorfläche von dieser Achse ist daher  $d_{det} - g_{sd}$ . Relativ zu dieser Achse ist die Position des Pixels also:

$$\mathbf{r}'_{px} = \begin{pmatrix} S_x(x - x_{PBC}) \\ d_{det} - g_{sd} \\ S_y(y_{PBC} - y) \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

Die Rotation um den entsprechenden Winkel geschieht durch Multiplikation der Rotationsmatrix  $\mathbf{R}_x(drot)$ :

$$\mathbf{r}'' = \mathbf{R}_x(drot) \cdot \mathbf{r}'_{px}. \quad (4.5)$$



**Abbildung 22.:** Schema zur Transformation von an LISA gemessenen zweidimensionalen Daten in den reziproken Raum. a) Seitenansicht des Diffraktometers in Nullstellung. b) Seitenansicht für Ausfallswinkel  $\alpha_f > 0$  und c) entsprechende Draufsicht. d) Position eines Detektorpixels relativ zum PBC. Der Detektor wird mittels der Rotationen  $stth$  und  $drot$  sowie der Translation  $dh$  durch den (reziproken) Raum bewegt. In rot ist das für die Berechnungen maßgebliche Realraumkoordinatensystem  $S_R$  eingezeichnet.

Die Translation dieser Achse um  $dh$  in vertikaler Richtung wird anschließend durch simple Addition des Vektors  $(0, 0, dh)$  berücksichtigt. Ebenso wird der Ursprung des Vektors durch Addition von  $(0, g_{sd}, 0)$  in den Ursprung des Laborkoordinatensystems verlegt. Der letzte Schritt ist die Rotation des Vektors in der Horizontalen, d. h. um die  $z$ -Achse. Im Laborkoordinatensystem  $S_G$  muss diese Rotation um den Winkel  $stth$  erfolgen, im Koordinatensystem  $S_R$  jedoch um den Winkel  $stth$ :

$$\mathbf{r} = R_z(stth) \cdot \left[ \mathbf{r}'' + \begin{pmatrix} 0 \\ g_{sd} \\ dh \end{pmatrix} \right]. \quad (4.6)$$

In der Praxis wurden diese Berechnungen mit einem Python-Skript (siehe Anhang C.1.1) vorgenommen, das die Berechnung mittels *numpy* für alle Detektorpixel simultan durchführt.

An der Beamline ID13 wird ebenfalls ein EIGER-Detektor verwendet, allerdings ist dieser statisch montiert, wobei der ebenfalls fixe Röntgenstrahl senkrecht auf die aktive Fläche des Detektors trifft. Die Berechnung von  $\mathbf{r}(x, y)$  ist in diesem Fall daher trivial:

$$\mathbf{r}(x, y) = \begin{pmatrix} S_x(x - x_{PBC}) \\ d_{det} \\ S_y(y_{PBC} - y) \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

#### 4.2.2. Auswertung von Diffraktionsbildern

##### Hintergrundabzug

Vor der weiteren Auswertung, z. B. dem Summieren von ROIs oder dem Anpassen eines Modells der Intensitätsverteilung (siehe nächster Abschnitt), muss das Hintergrundrauschen aus den in den reziproken Raum transformierten Diffraktionsbildern entfernt werden. Die zwei für die hier durchgeführten Experimente wesentlichen Ursachen für das Rauschen sind die Streuung des Röntgenstrahls an der Umgebungsluft und der Flüssigkeitsstrukturfaktor (siehe Abschnitt 2.2.4). Die Luftstreuung ist vor allem bei Energien unter 20 keV relevant und kann über ein Detektorbild als konstant angenommen werden. Der Flüssigkeitsstrukturfaktor dagegen verursacht ein ringförmiges Streumuster bei einem konstanten Wert von  $\mathbf{Q}$ .

Für den Hintergrundabzug wurde bei Diffraktionsmessungen ein Modell des Hintergrunds erstellt, das dann an jedes einzelne Detektorbild angepasst und von diesem abgezogen wurde. Dieses Modell besteht aus drei Komponenten:

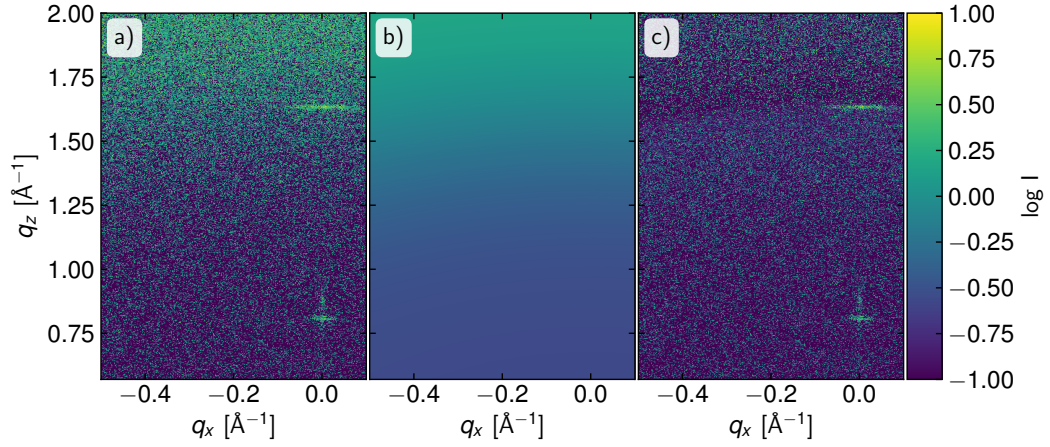
- einem konstanten Hintergrund  $B_0$ ,
- einem mit  $|\mathbf{Q}|$  linearem Hintergrund  $B_1$ , also  $B_1|\mathbf{Q}|$  und
- dem Flüssigkeitsstrukturfaktor  $B_{liq}(|\mathbf{Q}|)$ .

Daraus ergibt sich das Modell

$$B(\mathbf{Q}) = B_0 + B_1|\mathbf{Q}| + B_{liq}(|\mathbf{Q}|). \quad (4.8)$$

Für das System aus Quecksilber und Elektrolyt wurde für  $B_{liq}(|\mathbf{Q}|)$  eine Linearkombination von zwei gaussförmigen Funktionen angenommen:

$$B_{liq}^{Hg/H_2O}(|\mathbf{Q}|) = B_{Hg} \exp\left(-\frac{(|\mathbf{Q}| - Q_{0,Hg})^2}{2\sigma_{Hg}^2}\right) + B_{H_2O} \exp\left(-\frac{(|\mathbf{Q}| - Q_{0,H_2O})^2}{2\sigma_{H_2O}^2}\right). \quad (4.9)$$



**Abbildung 23.:** Abzug des Hintergrunds, der durch den Flüssigkeitsstrukturfaktor hervorgerufen wird. a) Rohdaten, b) angepasstes Modell für den Hintergrund, c) hintergrundkorrigierte Daten.

Dabei bezeichnen  $B_{\text{Hg}}$  und  $B_{\text{H}_2\text{O}}$  die Amplituden der Streubeiträge von Quecksilber bzw. Wasser,  $Q_{0,\text{Hg}}$  und  $Q_{0,\text{H}_2\text{O}}$  die Position der Maxima und  $\sigma_{\text{Hg}}$  und  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$  deren Breite. Abbildung 23 zeigt beispielhaft das Ergebnis dieser Hintergrundkorrektur.

#### Modellierung und Anpassung der Diffraktionsmaxima

Um die Wachstumskinetik von Kristalliten an der Quecksilber/Elektrolyt-Grenzfläche zu untersuchen, wurden zeitaufgelöste Diffraktionsbilder aufgenommen. Für die Auswertung mussten sowohl die Position als auch die Breite der beobachteten Diffraktionsmaxima im Verlauf der Zeit bestimmt werden. Dafür wurde an jedes Bild ein Modell des jeweils betrachteten Maximums angepasst. Da die entlang der [001]-Achse beobachteten Maxima rotationssymmetrisch um die Achse sind, lassen sie sich durch jeweils eine Gaussverteilung in  $q_z$ - und  $q_{xy}$ -Richtung beschreiben. Die laterale Komponente  $q_{xy}$  ist dabei gegeben durch  $q_{xy} = (q_x^2 + q_y^2)^{1/2}$ . Das Modell der Intensitätsverteilung lässt sich dann ausdrücken als

$$I(q_x, q_y, q_z) = I_0 \exp\left(-\frac{(q_z - q_{z,0})^2}{2\sigma_z^2}\right) \exp\left(-\frac{(\sqrt{q_x^2 + q_y^2} - q_{xy,0})^2}{2\sigma_{xy}^2}\right). \quad (4.10)$$

Die Parameter  $\sigma_{z,0}$  und  $\sigma_{xy,0}$  sind ein Maß der Breite der Verteilungen in  $z$ -Richtung bzw. lateraler Richtung. Über  $\text{FWHM} = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma$  lässt sich die Halbwertsbreite (*FWHM*) der Verteilungen bestimmen, die über

$$S_z = \frac{2\pi}{\text{FWHM}_z} = \frac{2\pi}{2\sqrt{2 \ln 2} \sigma_z} \quad \text{und} \quad S_{xy} = \frac{2\pi}{\text{FWHM}_{xy}} = \frac{2\pi}{2\sqrt{2 \ln 2} \sigma_{xy}} \quad (4.11)$$

mit den durchschnittlichen Ausdehnungen  $S_z$  und  $S_{xy}$  der Kristallite in vertikaler bzw. lateraler Richtung zusammenhängen (siehe Abschnitt 2.2.3). Die Verbreiterung der Maxima durch eine normalverteilte Verkipfung der  $c$ -Achsen der Kristallite gegen die Grenzflächennormale wird dabei vernachlässigt. Desweiteren wird die Verbreiterung der Maxima durch die Faltung der Verteilung mit dem Primärstrahlprofil vernachlässigt. Die aus der Anpassung der Daten mit dem

oben angegebenen Modell erhaltenen Werte für die Ausdehnung sind daher als untere Grenze für die tatsächlichen Werte zu verstehen.

#### Fehlerbetrachtung

Bei den am LISA-Diffraktometer zeitaufgelöst aufgenommenen Diffraktionsbildern ist die Transformation der Detektorbilder in den reziproken Raum fehlerbehaftet: Zu dem Zeitpunkt, an dem die Messungen durchgeführt wurden, war der Eiger-Detektor nur provisorisch am Diffraktometer montiert. Bei Bewegung des Detektorarms veränderte der Detektor seine Position innerhalb der Montagevorrichtung leicht. Nach der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Transformation in den reziproken Raum wurden dadurch verursacht Abweichungen in den Positionen der Reflexe von bis zu  $0.5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  beobachtet. Da die Position des Detektors während der zeitaufgelösten Messungen nicht verändert wurde und dieser systematische Fehler damit konstant blieb, sind die Daten aber trotzdem miteinander vergleichbar.

#### 4.2.3. Erstellung von Reflektivitätskurven

Im Folgenden wird die Nachbehandlungen der bei Reflektivitätsmessungen erhaltenen Daten beschrieben, deren Resultat die reflektierte Intensität in Abhängigkeit von  $q_z$  ist. Die darauf folgende Auswertung der Reflektivitätskurven erfolgte durch die Anpassung eines Modells der Elektronendichteverteilung der Grenzfläche im Rahmen der kinematischen Näherung (siehe 2.2.5). Als Unsicherheiten der Anpassung werden die 95 %-Konfidenzintervalle ( $2\sigma$ ) der Modellparameter angegeben.

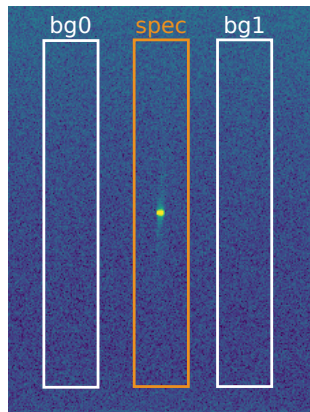
##### Schrittweise aufgenommene Reflektivitätskurven

Bei schrittweise durchgeführten Reflektivitätsmessungen ist nur die integrierte Intensität der spekulären Reflexion in Abhängigkeit von  $q_z$  von Interesse. Für die Erstellung der Reflektivitätskurve wurde ein Bereich um die spekuläre Reflexion definiert, der dann komplett zu einem Wert  $I_{\text{spec}}$  aufsummiert wurde. Das Resultat entspricht damit dem eines Punktdetektors. Im Gegensatz zu einem Punktdetektor liefert ein zweidimensionaler Detektor aber auch gleichzeitig die zum Abzug des Hintergrunds nötigen Daten in derselben Aufnahme. Links und rechts vom spekulären Bereich wurden symmetrisch genauso große Bereiche definiert (siehe Abbildung 24) und deren Intensität jeweils aufsummiert, wodurch die Werte  $I_{\text{bg0}}$  und  $I_{\text{bg1}}$  für die Hintergrundintensität erhalten wurden. Der Abstand der beiden Hintergrundbereiche zum spekulären Reflex wurde dabei möglichst klein gewählt, allerdings mindestens so groß, dass keine Intensität der Reflexion in die beiden Bereiche fällt. Die um den Hintergrund korrigierte Intensität ist dann

$$I = I_{\text{spec}} - \frac{1}{2} (I_{\text{bg0}} + I_{\text{bg1}}). \quad (4.12)$$

Bei der sequenziellen Aufnahme einer Reflektivitätskurve über einen großen  $q_z$ -Bereich kann es, wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, nötig sein, die Intensität des Primärstrahls mit einem Absorber (z.B. in Form von Aluminiumblechen) zu reduzieren, um den Detektor vor Beschädigungen durch zu hohe Intensität zu schützen. Mit steigendem  $q_z$  wird die Abschwächung des Strahls schrittweise reduziert. Die an einem Punkt gemessene Intensität muss mit dem Abschwächungsfaktor des jeweiligen Absorbers multipliziert werden, um die tatsächliche Intensität zu erhalten. Am LISA-Diffraktometer verringert jeder Absorberschritt die Intensität ungefähr um einen Faktor zehn. Der genaue Wert ist allerdings von Faktoren wie der exakten Photonenenergie oder der Durchtrittsstelle des Strahls durch den Absorber abhängig. Um das Einführen eines systematischen Fehlers durch die Abschwächung zu vermeiden, wurden an der Übergangsstelle eines Absorberwechsels jeweils drei Punkte der Reflektivitätskurve jeweils einmal mit der aktuellen





**Abbildung 24.:** ROIs für den Hintergrundabzug bei Reflektivitätsmessungen. Die gemittelten integrierten Intensitäten der ROIs *bg0* und *bg1* werden von der integrierten spekulären Intensität der ROI *spec* abgezogen.

und der folgenden Absorbereinstellung gemessen. Nach dem Hintergrundabzug und der Normierung auf das Monitorsignal wurde dann aus dem Verhältnis der gemessenen Intensitäten der tatsächliche Abschwächungsfaktor berechnet, mit dem die Intensitäten anschließend korrigiert wurden.

#### Simultan aufgenommene Reflektivitätskurven

Für die Messung der Reflektivitätskurve an einer gekrümmten Oberfläche (Kapitel 6) ist nicht die über die gesamte ROI integrierte Intensität von Interesse, sondern die innerhalb der ROI in horizontaler Richtung integrierte Intensität. Man erhält also für die drei ROIs jeweils ein Linienprofil in vertikaler Richtung. Der Hintergrundabzug geschieht hier durch Abzug der Mittelung der beiden Linienprofile für *bg0* und *bg1* von dem Linienprofil, das für die zentrale ROI erhalten wurde. Das dafür verwendete Skript ist in Anhang C.1.2 zu finden.

#### Fehlerbetrachtungen

Die vom Detektor registrierten Röntgenphotonen erzeugen Zählereignisse, die der Poisson-Statistik gehorchen. Die Unsicherheit einer Zählung von  $N$  Ereignissen ist daher

$$\Delta N = \sqrt{N}. \quad (4.13)$$

Im Folgenden wird statt  $N$  die äquivalente Intensität  $I$  angegeben. In der Regel wurden die gemessenen Intensitäten  $I$  mit dem Wert eines Monitors  $I_{\text{Mon}}$  normiert, um Schwankungen in der Intensität der Quelle auszugleichen. Die resultierende Größe

$$I_0 = \frac{I}{I_{\text{Mon}}} \quad (4.14)$$

hat die Unsicherheit

$$\Delta I_0 = \frac{\sqrt{I}}{I_{\text{Mon}}} + \frac{I}{I_{\text{Mon}}^2} \Delta I_{\text{Mon}}. \quad (4.15)$$

Als Monitore wurden Ionenkammern und Dioden verwendet, die ein zur Intensität proportionales Spannungssignal liefern. Da der genaue statistische Zusammenhang sehr komplex ist, wurde der Einfachheit halber ein relativer Fehler von 10% für alle Monitorsignale angenommen, der als obere Grenze für das Rauschen der Messdaten der Monitore aus einer Referenzmessung bestimmt wurde.

Ein weiterer Punkt, der bei der Berechnung des Intensitätsfehlers zu beachten ist, ist die Hintergrundkorrektur durch Abzug des Mittelwerts zweier ROIs (s. o.). Die dort verwendeten Intensitäten sind ebenfalls normiert:

$$I = \frac{1}{I_{\text{Mon}}} \left[ I_{\text{spec}} - \frac{1}{2} (I_{\text{bg0}} + I_{\text{bg1}}) \right]. \quad (4.16)$$

Die Unsicherheit dieser Größe ist daher:

$$\Delta I = \frac{1}{I_{\text{Mon}}} \left[ \sqrt{I_{\text{spec}}} + \frac{1}{2} (\sqrt{I_{\text{bg0}}} + \sqrt{I_{\text{bg1}}}) \right] + \frac{\Delta I_{\text{Mon}}}{I_{\text{Mon}}^2} \left[ I_{\text{spec}} - \frac{1}{2} (I_{\text{bg0}} + I_{\text{bg1}}) \right]. \quad (4.17)$$

Die Position eines Reflexes im reziproken Raum ist ebenfalls mit einer Unsicherheit  $\Delta Q$  behaftet. Diese hängt theoretisch von der Positionsgenauigkeit der Diffraktometermotoren und der verwendeten Messmethode ab. In der Realität ist allerdings die Auflösung des verwendeten Detektors die Größe, die Genauigkeit limitiert. Für einen Detektorpixel im Abstand  $d$  zum Rotationszentrum der Probe und mit einer Pixelgröße  $S$  ist die Winkelauflösung gegeben durch  $\Delta\alpha = \arctan(S/d)$ . Da  $\Delta\alpha$  in der Regel sehr klein ist, gilt für den Impulsübertrag  $q_z$  bei Reflektivitätsmessungen

$$\Delta q_z \approx \frac{4\pi}{\lambda} \Delta\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \arctan\left(\frac{S}{d}\right). \quad (4.18)$$

Für den EIGER-Detektor am LISA-Diffraktometer erhält man damit bei einer Energie von 25 keV eine Auflösung von ungefähr  $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ . Soweit nicht anders angegeben, wird in dieser Arbeit die durch (4.18) gegebene Ungenauigkeit genutzt.

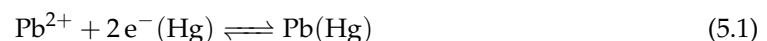
## 5 | Wachstum an der Quecksilber/Elektrolyt-Grenzfläche

Bei Röntgenreflektivitätsuntersuchungen der Grenzfläche zwischen Quecksilber und einem wässrigen Elektrolyten, der neben 0.01 mol/l NaF auch 0.01 mol/l NaBr und 0.5 mmol/l PbBr<sub>2</sub> zur Erhöhung des Kontrasts zwischen Elektrode und Elektrolyt enthielt, beobachteten Elsen et al. die Bildung einer Monolage PbBrF an der Grenzfläche [14]. Zwar wurde in einem ähnlichen System in den 1970er Jahren bereits die Bildung einer Monolage PbBr<sub>2</sub> an der Quecksilberelektrode mit elektrochemischen Techniken untersucht [84], die Röntgenreflektivitätsstudien von Elsen et al. sind allerdings die ersten, in denen die Monolage parallel mithilfe einer struktursensitiven Methode *in situ* nachgewiesen werden konnte. Zusätzlich zu den durch die PbBrF-Monolage verursachten Kiessig-Oszillationen in der Reflektivitätskurve wurden mehrere Intensitätsmaxima entlang der (00l)-Achse beobachtet, die auf das Vorhandensein einer kristallinen Phase schließen ließen. Eine detaillierte Analyse dieser Maxima und zusätzliche GIXD-Messungen führten zu dem Schluss, dass es sich dabei um ein Pulver aus PbBrF-Kristalliten handelt [110]. Bei den durchgeführten Untersuchungen handelte es sich um statische Experimente mit dem Ziel, die Strukturen an der Grenzfläche zu identifizieren und die Potentialabhängigkeit ihrer Bildung festzustellen. Über die Kinetik des Wachstums der Monolage und der kristallinen Phase konnte in diesen Studien keine Aussage getroffen werden. Aufbauend auf den Arbeiten von Elsen et al. wurden daher in dieser Arbeit zeitaufgelöste elektrochemische Messungen mit zeitaufgelösten Röntgendiffraktionsmessungen kombiniert, womit das Wachstumverhalten der Monolage und der PbBrF-Kristallite in Abhängigkeit des angelegten Potentials *in situ* untersucht wurde.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Experimente vorgestellt und diskutiert. Die eingesetzte Probenumgebung ist in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Die Präparation der Proben und die Vorbereitung der Messungen erfolgte wie in Abschnitt 3.3 erläutert, die Auswertung der Daten wurde in Abschnitt 4.2 behandelt. Bevor hier auf die Ergebnisse der Messungen eingegangen wird, werden im Folgenden Abschnitt die Grundlagen der Bildung einer PbBrF-Phase erläutert.

### 5.1. Bildung einer PbBrF-Phase

In ihrer Studie konnten Elsen et al. zeigen, dass sowohl die Bildung der Monolage als auch das Wachstum der Kristallite stark potentialabhängig und vollständig reversibel sind. Durch potentialabhängige Reflektivitäts- und GIXD-Studien wurde gezeigt, dass das kritische Potential das Gleichgewichtspotential  $E_{Eq}$  der Amalgamierungs- und Deamalgamierungsreaktion



des Bleis ist. Negativ von diesem Potential findet kein Wachstum statt, bzw. die Monolage und die Kristallite lösen sich auf. Positiv dieses Potentials sind dagegen die Bildung der Monolage und Kristallitwachstum zu beobachten. Dies lässt darauf schließen, dass neben den im Elektrolyten gelösten Ionen das im Quecksilber gelöste Blei eine zentrale Rolle in dem Wachstumsprozess spielt. Da in den elektrochemischen Daten außer (5.1) keine weitere Reaktion beobachtet wurde, ist davon auszugehen, dass das Gleichgewicht der Reaktion

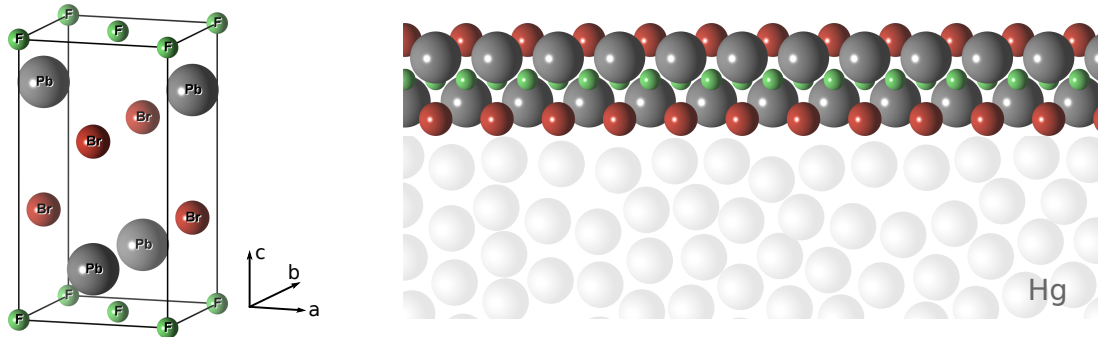


nicht durch das anliegende Potential zur Produktseite verschoben wird, sondern dadurch, dass das Produkt der Konzentrationen  $[\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^{-}][\text{F}^{-}]$  das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  übersteigt. Für die Reaktion (5.2) ist das Löslichkeitsprodukt in Wasser bei 25°C  $K_L = 10^{-8.49}$  [111]. Im hier präparierten Elektrolyten sind die Konzentrationen von  $\text{Br}^{-}$  und  $\text{F}^{-}$  um einen Faktor 20 höher als die Konzentration von  $\text{Pb}^{2+}$ . Daher wird das Gleichgewicht der Reaktion maßgeblich durch die  $\text{Pb}^{2+}$ -Konzentration bestimmt. Bei Potentialen, bei denen die Amalgamierung des Bleis überwiegt, sinkt die Konzentration von  $\text{Pb}^{2+}$  im Elektrolyten schnell unter den präparierten Wert von 0.5 mmol/l, daher liegt  $[\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^{-}][\text{F}^{-}]$  unterhalb des Löslichkeitsprodukts und  $\text{PbBrF}$  wird aufgelöst. In dem Potentialbereich, in dem die Deamalgamierung des Bleis überwiegt, ist die Lösung durch das aus dem Quecksilber austretende  $\text{Pb}^{2+}$  an der Grenzfläche schnell übersättigt und  $\text{PbBrF}$  wird gebildet. Die durch (5.2) beschriebene Bildung des  $\text{PbBrF}$  ist zwar keine elektrochemische Reaktion, durch die Abhängigkeit von der Deamalgamierungsreaktion (5.1) ist sie aber unter den gegebenen Bedingungen effektiv trotzdem potentialabhängig.

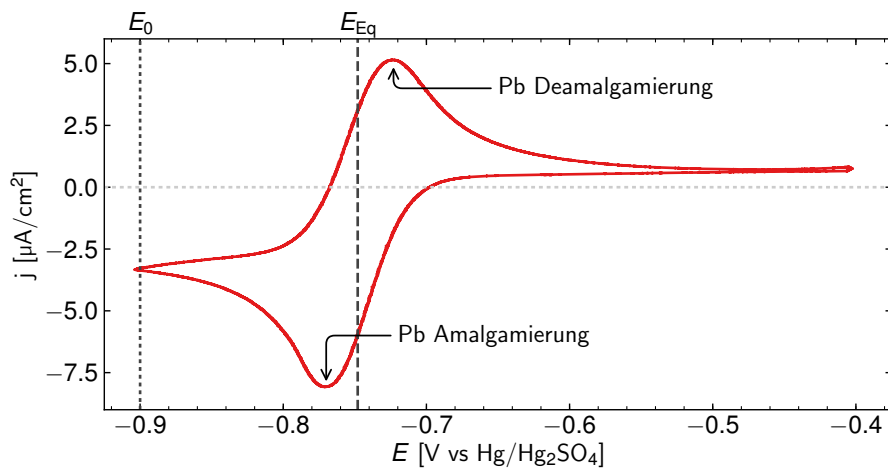
Sobald  $K_L$  überschritten ist, kann die Bildung einer Monolage an  $\text{Br}^{-}$ -Ionen, die an der Elektrode spezifisch adsorbiert sind, beginnen [84]. Das  $\text{Pb}^{2+}$  lagert sich an diesen Ionen an. Der durch die zweifache Ladung des Bleis entstandene Ladungsüberschuss wird durch  $\text{F}^{-}$  ausgeglichen. Da es energetisch günstiger ist, die Neutralisierung der Ladung durch abwechselnde positive und negative Ladungen zu erreichen, und die Flächenladungsdichte der  $\text{Br}^{-}$ -Schicht nur halb so groß ist wie die der  $\text{F}^{-}$  und  $\text{Pb}^{2+}$ -Schichten, kommt es zur Ausbildung einer vollständigen Monolage  $\text{PbBrF}$  [14]. Die Bildung einer  $\text{PbBr}_2$ -Monolage [84] tritt hier nicht auf, da die Bildung von  $\text{PbBrF}$  bezüglich der Gibbs-Energie günstiger ist [112]. Die entstandene Monolage dient dann in der Folge als Vorlage für die Nukleation von  $\text{PbBrF}$ -Kristalliten, welche durch die Ausrichtung der Monolage mit der [001]-Achse parallel zur Grenzflächennormalen ebenfalls diese Vorzugsorientierung aufweisen. Abbildung 25 zeigt die Struktur der  $\text{PbBrF}$ -Einheitszelle und der Monolage an der Grenzfläche. Die Kristallstruktur ist tetragonal primitiv und entspricht der Raumgruppe  $P4/nmm$  (Punktgruppe 4mm) mit den Gitterparametern  $a = b = 4.28 \text{ \AA}$  und  $c = 7.59 \text{ \AA}$  [113].

## 5.2. Überblick

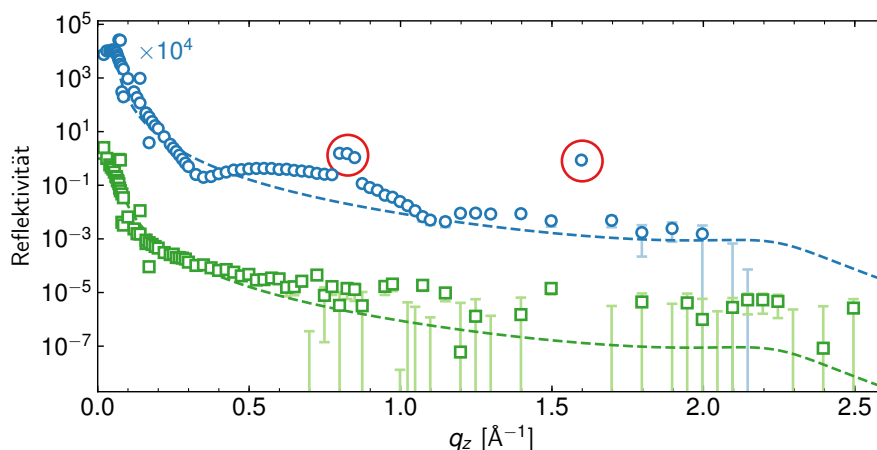
Zu Beginn der Experimente wurde das in Abbildung 26 dargestellte Zyklovotammogramm aufgenommen. Die Strommaxima durch die Bleiamalgamierung bzw. die Deamalgamierung sind deutlich erkennbar. Zwischen den beiden Maxima befindet sich bei  $-0.748 \text{ V}$  das Gleichgewichtspotential  $E_{\text{Eq}}$ , bei dem sich beide Prozesse gerade die Waage halten. Der Abstand der beiden Strommaxima beträgt 46.5 mV. Für die Bleiamalgamierungsreaktion (5.1) als Zweielektronenprozess wäre ein Abstand von 29 mV zu erwarten (siehe Abschnitt 2.3.7). Tokuda et al. haben jedoch gezeigt, dass für Amalgamierungsreaktionen weder das Verhältnis der gemessenen Strommaxima noch ihr Abstand denen für eine einfache Redoxreaktion erwarteten Werten entspricht [92], obwohl der Kurvenverlauf qualitativ identisch ist. Bei Potentialen negativ und positiv der beiden Maxima geht der Strom nicht auf null zurück. Der stattdessen fließende Strom



**Abbildung 25.:** Links: Struktur der PbBrF-Einheitszelle mit den Gitterparametern  $a = b = 4.28 \text{ \AA}$  und  $c = 7.59 \text{ \AA}$  [113]. Rechts: Struktur der Monolage an der Grenzfläche. Aufgrund der Bildung der Monolage durch Adsorption auf spezifisch adsorbierten Bromionen wird die Monolage durch jeweils eine Schicht  $\text{Br}^-$  terminiert.



**Abbildung 26.:** Zyklovoltammogramm des Systems  $\text{NaF} + \text{NaBr} + \text{PbBr}_2$  in Kontakt mit der flüssigen Quecksilberelektrode, gemessen mit  $0.5 \text{ mV/s}$  direkt im Anschluss an das Einfüllen der Elektrolytlösung. Die beiden Maxima der (De)Amalgamierungsreaktion sind deutlich erkennbar. Bei  $E_{\text{Eq}} = -0.748 \text{ V}$  befinden sich beide Prozesse im Gleichgewicht. Das Potential  $E_0 = -0.9 \text{ V}$  wurde als Ausgangspotential der Potentialsprungexperimente genutzt.

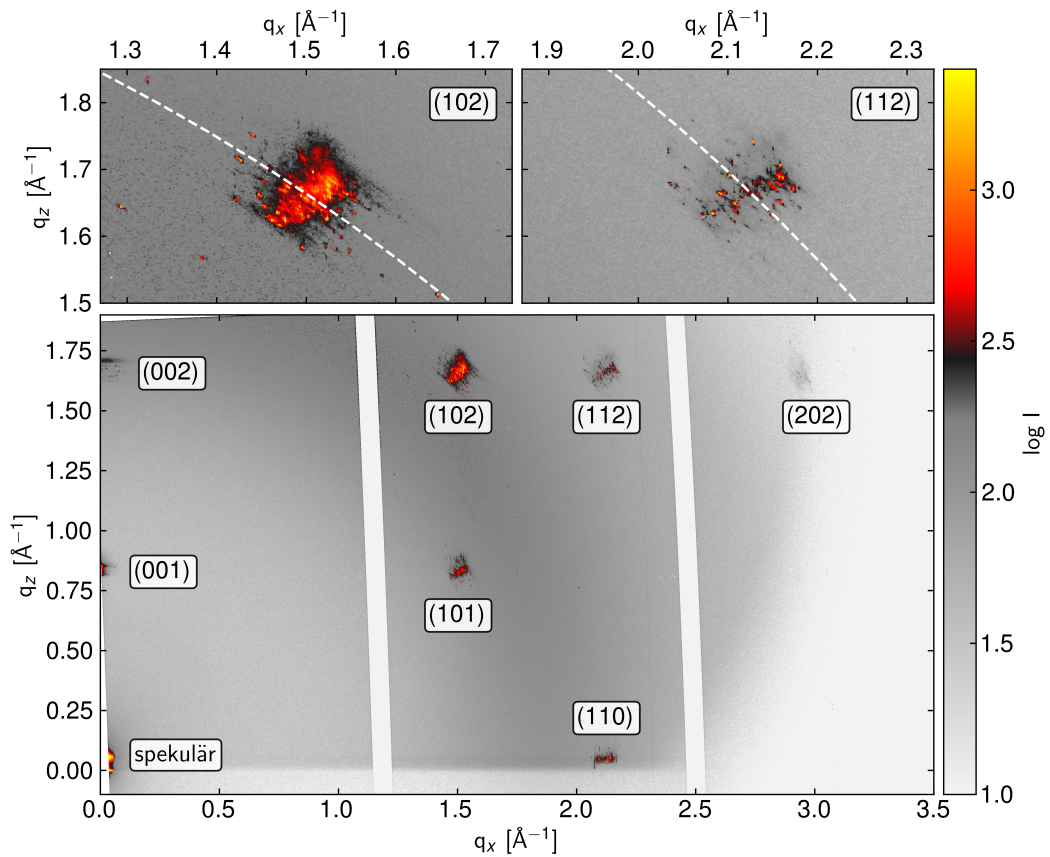


**Abbildung 27.:** Reflektivitätskurven der Quecksilber/Elektrolyt-Grenzfläche bei  $-0.9$  V (grüne Quadrate) und bei  $-0.6$  V (blaue Kreise). Bei  $-0.6$  V sind ausgeprägte Kiessig-Oszillationen sichtbar, die durch die PbBrF-Monolage hervorgerufen werden. An den markierten Positionen befinden sich Diffraktionsmaxima einer kristallinen Phase, die die spekuläre Reflexion überlagern.

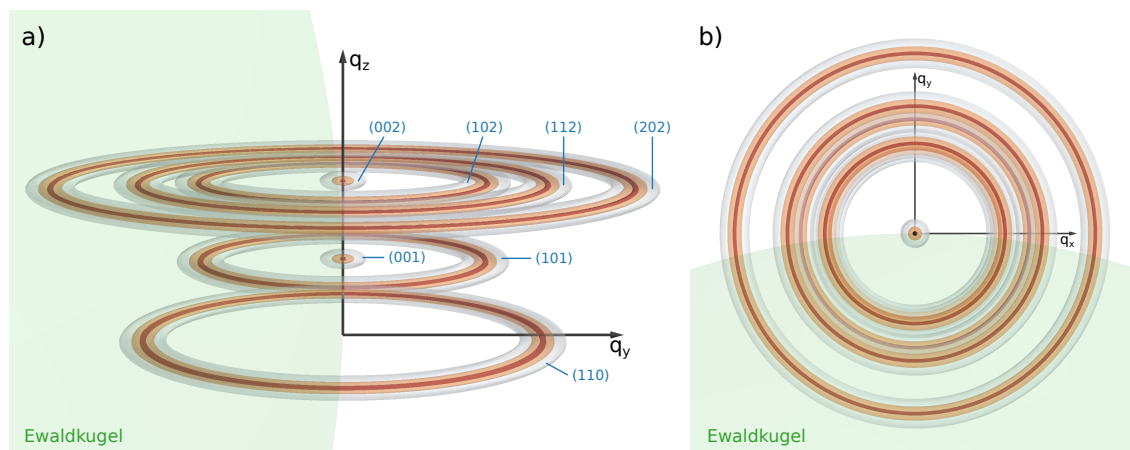
ist ein Resultat der weiterhin laufenden Amalgamierungs- bzw. Deamalgamierungsreaktion, die in diesen Bereichen allerdings durch die Diffusion der  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen im Elektrolyten bzw. durch die Diffusion der Pb-Atome im Quecksilber limitiert ist. Im positiven Bereich wird die Diffusion außerdem mutmaßlich durch die an der Grenzfläche vorhandene kristalline Phase begrenzt (siehe Abschnitt 5.4), wodurch hier ein niedriger Strom beobachtet wird. Das Potential  $E_0 = -0.9$  V wurde als Ausgangspotential für die später beschriebenen Potentialsprungexperimente gewählt, da dort die Amalgamierungsreaktion überwiegt und somit kein PbBrF gebildet werden kann, bzw. dort eine Auflösung von PbBrF stattfindet.

Um dies zu überprüfen, wurden bei  $-0.9$  V und bei  $-0.6$  V, also positiv des Deamalgamierungsmaximums, jeweils eine Reflektivitätskurve der Grenzfläche aufgenommen. In Abbildung 27 sind die Kurven als grüne Quadrate bzw. blaue Kreise dargestellt. Die zuerst gemessene Kurve bei  $-0.6$  V zeigt deutlich ausgeprägte Kiessig-Oszillationen, die mit der von Elsen et al. beschriebenen Monolage konsistent sind [14]. Die markierten Punkte der Kurve weisen eine vielfach überhöhte Intensität auf, da sich an diesen Positionen das (001)- und (002)-Diffraktionsmaximum der PbBrF-Struktur befinden, die die spekuläre Reflexion überlagern. Die gemessene Kurve bestätigt also nicht nur das Vorhandensein einer Monolage, sondern auch einer kristallinen Phase. Die bei  $-0.9$  V gemessene Kurve weist wie erwartet keine ausgeprägten Oszillationen auf. Allerdings stimmt sie nicht mit der als gestrichelte Linie eingezeichneten Reflektivität überein, die mit dem DCM berechnet wurde (siehe Abschnitt 2.2.7). Der Grund dafür ist nicht bekannt.

Um abschließend zu bestätigen, dass es sich bei der kristallinen Phase um PbBrF handelt, wurde eine Diffraktionsmessung unter streifendem Einfall bei einem Potential von  $-0.6$  V durchgeführt. Abbildung 28 zeigt das aus zwei Detektorbildern zusammengesetzte Diffraktionsbild. Jedes Bild wurde mit dem Einfallswinkel  $0.135^\circ$  und einer Belichtungszeit von 120 s aufgenommen. Für ein ideales Pulver, in dem jeder Kristallit drei Rotationsfreiheitsgrade besitzt, wären Debye-Scherrer-Ringe zu beobachten, welche in den Vergrößerungen der (102)- und (112)-Maxima durch eine



**Abbildung 28.:** Diffraktionsbild der PbBrF-Struktur. Große Abbildung: Übersicht, kleine Abbildungen: Vergrößerungen der (102)- und (112)-Maxima. Die gestrichelten weißen Linien deuten die Debye-Scherrer-Ringe an, auf denen die Maxima liegen. Die Daten wurden aus zwei Detektorbildern zusammengesetzt, die unter streifendem Einfall ( $\alpha_i = 0.135^\circ$ ) bei einem Potential von  $-0.6$  V aufgenommen wurden. Die Belichtungszeit betrug jeweils 120 s.



**Abbildung 29.:** Schema der Intensitätsverteilung im reziproken Raum, die durch das texturierte PbBrF-Pulver erzeugt wird. Durch die Rotationssymmetrie um die  $z$ -Achse werden die ursprünglich diskreten Diffraktionsmaxima zu Ringen. a) Blick auf die  $q_y/q_z$ -Ebene, in der der einfallende Strahl verläuft (nicht eingezeichnet) und b) Ansicht der  $q_x/q_y$ -Ebene. In grün ist die Ewaldkugel für eine Energie von 25 keV und einen Einfallswinkel von  $2.03^\circ$  (entspricht  $q_z = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ ) dargestellt. Die in Abbildung 28 beobachteten Intensitätsmaxima sind die »Durchstoßpunkte« der Ringe durch die Ewaldkugel, deren Oberfläche teilweise durch den Detektor abgebildet wird.

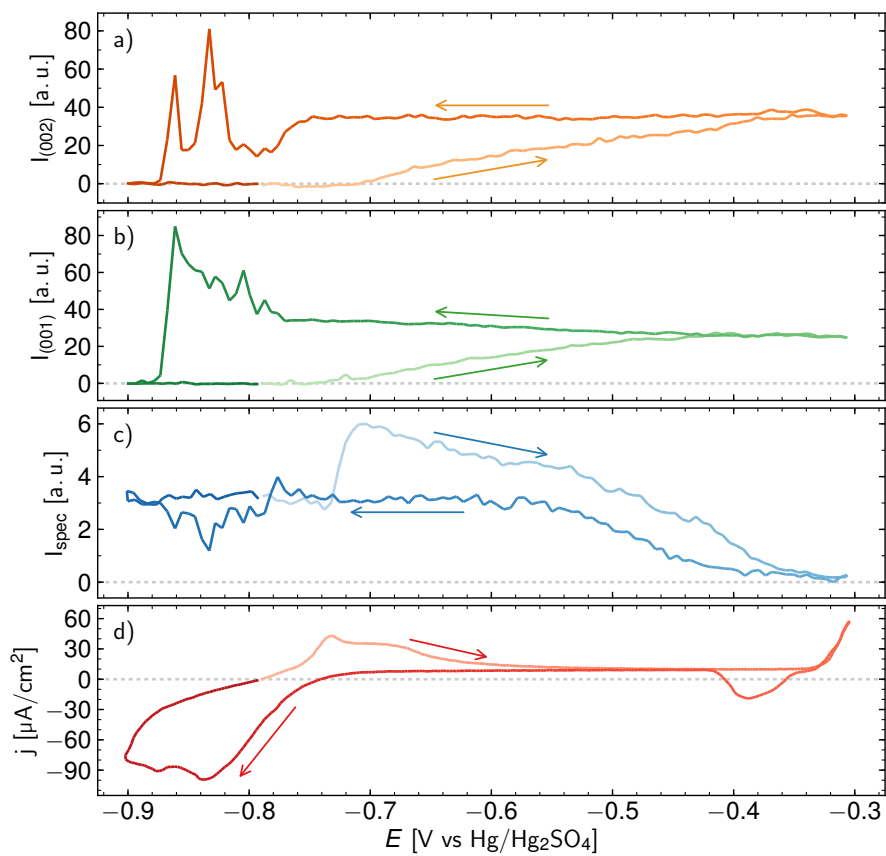
gestrichelte weiße Linie angedeutet sind. Die abgebildeten Daten zeigen allerdings diskrete Intensitätsverteilungen, was bedeutet, dass mindestens ein Rotationsfreiheitsgrad nicht oder nur sehr eingeschränkt vorhanden ist.

Die beobachteten Positionen und Intensitäten der erkennbaren Diffraktionsmaxima wurden mit berechneten Werten (siehe Anhang E.2) verglichen und stimmen mit diesen überein. Das Fehlen des (100)-Maximums ist durch die Struktur des Gitters und der Kristallbasis bedingt, die Intensität des (111)-Reflexes reicht nicht aus, um in den Daten sichtbar zu sein. Das (200)- und das (201)-Maximum werden dagegen von einem am Detektor montierten Strahlrohr abgeschnitten. Das beobachtete Detektorbild ist die Projektion eines Teils der Oberfläche der Ewaldkugel, die diese Ringe schneidet. In Abbildung 29 ist die Ewaldkugel in grün für eine Energie von 25 keV und einen Einfallswinkel von  $2.03^\circ$  eingezeichnet. Aufgrund der tetragonal primitiven Kristallstruktur des PbBrF können die Reflexe  $(10l)$  und  $(20l)$  bzw. die symmetrieäquivalenten Reflexe  $(01l)$  und  $(02l)$  nur dann gleichzeitig mit den  $(11l)$ -Reflexen beobachtet werden, wenn alle Reflexe in der  $x/y$ -Ebene ringförmig sind (siehe Abbildung 29). Dies bestätigt die Einschränkung der Ausrichtung der Kristallite auf effektiv einen einzigen Rotationsfreiheitsgrad um die  $c$ -Achse, die parallel zur Grenzflächennormalen ausgerichtet ist. Dass die Verteilung der Intensität entlang der Kreisbögen (vergrößerte Ausschnitte in Abbildung 28) eine endliche Ausdehnung hat, deutet darauf hin, dass die beiden anderen Freiheitsgrade nicht vollständig unterdrückt sind und die Orientierung der  $c$ -Achse nicht für alle Kristallite gleich ist. Vielmehr sind die Achsen statistisch gegen die Grenzflächennormale verkippt. Das Maximum der Verteilung, mit der diese statistische Verkipfung beschrieben werden kann, liegt demnach gerade bei einer Ausrichtung der  $c$ -Achse parallel zur Grenzflächennormalen. In den vergrößerten Ausschnitten um das (102)- und das (112)-Maximum ist außerdem gut zu erkennen, dass die ausgedehnten Diffraktionsmaxima aus der inkohärenten Überlagerung der Diffraktionsmaxima der einzelnen Kristallite entstehen (siehe Abschnitt 2.2.3).



Um einen Überblick über die Potentialabhängigkeit der Monolagenbildung und des Kristallwachstums zu bekommen, wurde ein Zyklovoltammogramm zwischen den Wendepunkten  $-0.9$  V und  $-0.3$  V mit einer Scanrate von  $0.5$  mV/s aufgenommen und parallel die Intensität der spekulären Reflexion bei  $q_z = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ , des (001)-Maximums und des (002)-Maximums aufgezeichnet. Abbildung 30 zeigt die Ergebnisse dieser Messung, wobei die Pfeile die Durchlaufrichtung angeben. Die Messung wurde bei  $-0.79$  V, also negativ von  $E_{\text{Eq}}$ , gestartet. Bei diesem Potential tritt kein Blei aus dem Quecksilber und eine Bildung von  $\text{PbBrF}$  ist nicht zu beobachten. Daher sind die beiden Diffraktionsmaxima (Abbildung 30a und b) nicht vorhanden, die spekulär reflektierte Intensität (Abbildung 30c) entspricht der der unbedeckten Grenzfläche. Mit steigendem Potential ist ein Anstieg des Stroms (Abbildung 30d) zu beobachten, der ein Maximum von ungefähr  $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  erreicht. Mit Erreichen des Maximums steigt die spekulär reflektierte Intensität schnell an, was auf die Bildung der Monolage hindeutet. Der beobachtete Strom ist also teilweise auf das Monolagenwachstum zurückzuführen. Nachdem die spekuläre Intensität ihr Maximum erreicht hat, beginnt mit weiter zunehmendem Potential der Anstieg der Intensität der Diffraktionsmaxima. Parallel sinkt die spekulär reflektierte Intensität stark ab. Mit dem Wachstum der kristallinen Phase geht also eine starke Aufrauung der Grenzfläche einher, was auf das Wachstum vieler kleiner Kristallite schließen lässt. Bei Erreichen des Wendepunkts des Zyklovoltammogramms ist die spekuläre Intensität auf null abgesunken. Im Strom ist bei diesem Potential ein starker Anstieg zu beobachten, der auf eine weitere Reaktion, wie der Oxidation des Quecksilbers hindeutet. Mit wieder abnehmendem Potential ist dann im Strom auch das zugehörige Maximum der Reduktion zu erkennen. Bis etwa  $-0.7$  V bleibt der Strom dann konstant, in der Intensität des (001)-Maximums ist ein leichter Anstieg zu erkennen, während das (002)-Maximum leicht an Intensität verliert. Wie aus Abbildung 29 ersichtlich ist, schneidet die Ewaldkugel die Intensitätsverteilung des (002)-Maximums abseits der (001)-Achse, um die das Maximum zentriert ist. Daher ist die beobachtete Intensität des (002)-Maximums im Gegensatz zur Intensität des (001)-Maximums stark von der Breite der Intensitätsverteilung abhängig. Die beobachtete Abnahme der (002)-Intensität bei gleichzeitiger Zunahme der (001)-Intensität ist also auf eine Abnahme der Breite der beiden Maxima zurückzuführen. Mögliche Ursachen dafür sind ein Wachstum der Kristallite in lateraler Richtung oder eine Abnahme der Verkipfung der Kristallite gegen die Grenzflächennormale. Da mit der Abnahme der Verkipfung die Rauigkeit der Grenzfläche tendenziell ebenfalls sinkt, ist die ansteigende spekuläre Intensität ein Hinweis dafür, dass die zweite Erklärung zutrifft. Der Effekt verstärkt sich für Potentiale, die negativ des Startpotentials und damit auch negativ von  $E_{\text{Eq}}$  liegen. Eigentlich ist hier eine Auflösung der Kristallite und der Monolage zu erwarten. Stattdessen nimmt die beobachtete Intensität des (002)-Maximums um etwa 30% ab, während die Intensität des (001)-Maximums weiter leicht ansteigt. Das bei noch negativeren Potentialen beobachtete, unkorrelierte Verhalten der Diffraktionsintensitäten ist zu diesem Zeitpunkt nicht zu erklären.

Ein Nachteil des hier beschriebenen Experiments ist, dass das Potential kontinuierlich geändert wird. Somit wird die Wachstumskinetik bei einem Potential durch die bereits vorhandene kristalline Phase beeinflusst. Die im Folgenden beschriebenen Potentialsprungexperimente wurden durchgeführt, um das Wachstumsverhalten für verschiedene Potentiale unabhängig zu klären und daraus ein Modell zu entwickeln, mit dem die hier beschriebenen Beobachtungen erklärt werden können.



**Abbildung 30.:** Während eines Durchlaufs eines Zyklovoltammogramms aufgenommene Daten. Intensitäten a) des (002)-Diffraktionsmaximums und b) des (001)-Diffraktionsmaximums der PbBrF-Struktur sowie c) Intensität der spekulären Reflexion. In d) ist die gemessene Stromdichte dargestellt.

### 5.3. Zeitaufgelöste Experimente

#### 5.3.1. Experimentelle Details

Bei der Durchführung von Potentialsprungexperimenten wurde das Potential von einem Ausgangswert  $E_0 = -0.9$  V schlagartig auf ein Potential  $E_1$  positiv von  $E_0$  geändert. Nach einer Zeit  $T$  erfolgte ein weiterer Potentialsprung zurück zu  $E_0$ . Der Zeitpunkt des ersten Potentialsprungs wurde als Zeitnullpunkt gewählt. Beginnend bei  $t = -20$  s wurden der über die Grenzfläche fließende Strom und zweidimensionale Diffraktionsbilder zeitaufgelöst aufgezeichnet. Die Auflösung der elektrochemischen Daten beträgt 1 s, die der Diffraktionsdaten ungefähr 1.5 s. Für die Diffraktionsmessungen wurde  $\alpha_i = 2.03^\circ$  so gewählt, dass das (001)-Diffraktionsmaximum der PbBrF-Struktur bei  $q_z = 0.83 \text{ \AA}^{-1}$  [110] nahe der spekulären Reflexion bei  $0.9 \text{ \AA}^{-1}$  zu beobachten war. Während der Experimente wurden mehrere Messreihen aufgenommen, bei denen  $T$  und  $E_1$  systematisch variiert wurden. Im Folgenden werden ausschließlich die Ergebnisse einer Messreihe mit  $T = 600$  s diskutiert. Diese Daten wurden in einer zusammenhängenden Folge aufgenommen. Die zeitlichen Abstände zwischen dem zweiten Potentialsprung zum ersten Potentialsprung der nächsten Messungen waren daher konstant. So wurde sichergestellt, dass zu Beginn eines Experiments immer ungefähr dieselbe Menge Blei in der Quecksilberelektrode gelöst war.

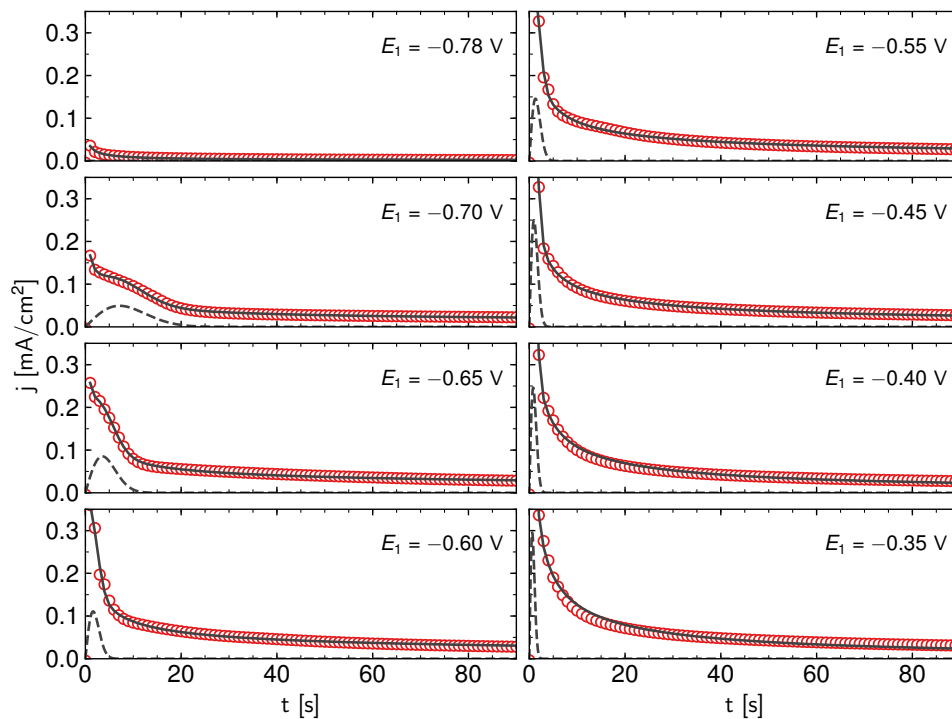
#### 5.3.2. Strom

In Abbildung 31 ist der Verlauf des Stroms nach dem Potentialsprung für acht verschiedene Werte von  $E_1$  dargestellt (rote Kreise). Da sich die Stromdichte für größere  $t$  nicht signifikant ändert, zeigt die Abbildung nur die ersten 90 s nach dem Potentialsprung. An den gemessenen Strom wurde ein Modell angepasst (schwarze durchgezogene Linie), das sich aus vier Beiträgen zusammensetzt: einem konstanten Term  $j_0$ , einem linearen Anteil  $j_1' t$ , einem diffusionslimitierten Anteil (Cottrell-Strom) und einem Nukleationsstrom bei spontaner Keimbildung. Die beiden letzten Anteile werden in Abschnitt 2.3.8 erläutert. Für den konstanten und den linearen Term gibt es keine schlüssige physikalische Erklärung, es handelt sich hier also um ein *qualitatives* Modell, das vorrangig zur Bestimmung des Nukleationsstroms genutzt wird, der – wie im Folgenden gezeigt werden soll – mit der Bildung der PbBrF-Monolage identifiziert werden kann. Der Beitrag der Doppelschichtaufladung wird hier vernachlässigt, da diese im Bereich einiger ms abläuft, die Daten aber mit einer zeitlichen Auflösung von einer Sekunde aufgenommen wurden. Das Modell für die Stromdichte hat also die folgende Form:

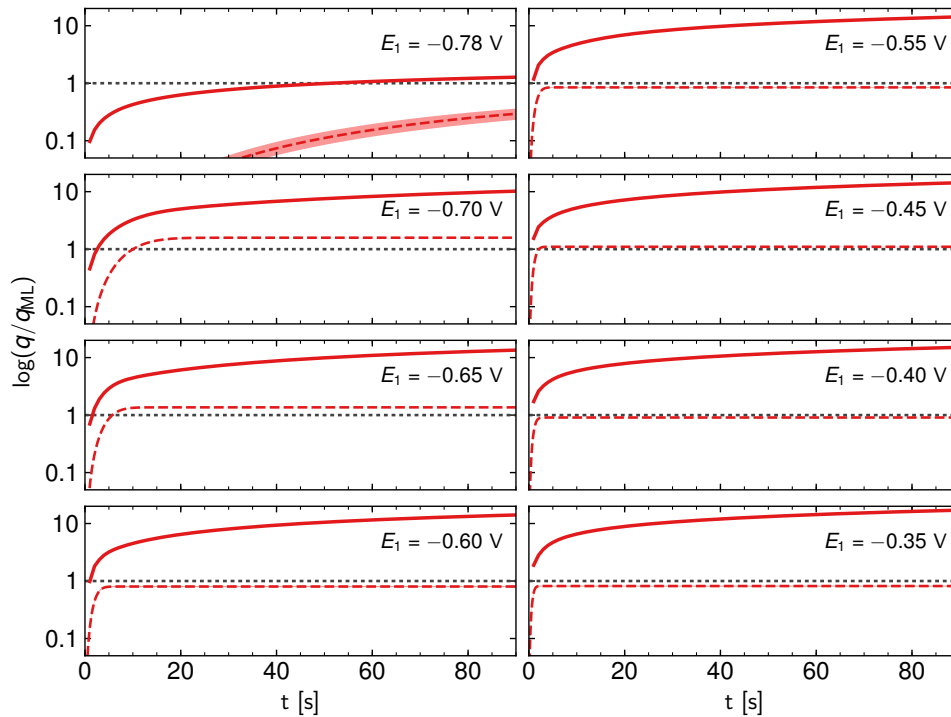
$$j(t) = j_0 + j_1' t + \underbrace{\frac{j_2'}{\sqrt{t}}}_{\text{Cottrell}} + \underbrace{j_3 \frac{t}{t_0} \exp\left(-\frac{t^2 - t_0^2}{2t_0^2}\right)}_{\text{Nukleation}}. \quad (5.3)$$

Die fünf Parameter der Anpassung sind damit der konstante Strom  $j_0$ , die Steigung des linearen Terms  $j_1'$ , die Amplitude des Cottrell-Stroms  $j_2'$ , die Amplitude des Nukleationsstroms  $j_3$  und die Position des Nukleationsmaximums  $t_0$ . Alle Ergebnisse dieser Anpassung sind in Anhang D.1 zu finden. Die Anpassung wurde außerdem mit einem Modell durchgeführt, in dem der Nukleationsstrom mit fortlaufender Keimbildung berücksichtigt wird. Dieses Modell beschreibt die Daten allerdings nicht zufriedenstellend.

Neben dem angepassten Verlauf von  $j(t)$  ist in Abbildung 31 der Anteil des Nukleationsstroms als gestrichelte Linie eingezeichnet. Gut zu erkennen ist, dass für  $-0.78 \text{ V} < E_{\text{Eq}}$  keine Monolage gebildet wird. Mit positiverem Potential nimmt die Breite des Strommaximums ab und seine Position  $t_0$  verschiebt sich zu kleineren  $t$ , während die Amplitude zunimmt. Unter der Annahme,



**Abbildung 31.:** Stromdichte in den ersten 90 Sekunden nach dem Potentialsprung von  $E_0 = -0.9 \text{ V}$  zu  $E_1$  (rot). Die schwarze durchgezogene Linie ist das Resultat der Anpassung von (5.3). Die gestrichelte Linie zeigt den Anteil des Nukleationsstroms, der durch das Wachstum der PbBrF-Monolage verursacht wird.



**Abbildung 32.:** In den ersten 90 Sekunden nach dem Potentialsprung transferierte Ladung, normiert auf die Ladung  $q_{ML}$ , die nötig ist, um eine Monolage PbBrF zu bilden. Die durchgezogene rote Linie gibt die Gesamtladung an, die gestrichelte rote Linie die durch den Nukleationsstrom transportierte Ladung.

dass der Nukleationsstrom nur durch die Bildung der Monolage verursacht wird, erhält man also aus dem Parameter  $t_0$  die Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeit des Monolagenwachstums. Um Verwechslungen zu vermeiden, wird dieser Parameter im Folgenden mit  $t_{ML,j}$  bezeichnet.

### 5.3.3. Ladungstransfer

Um sicherzustellen, dass der Nukleationsstrom mit der Bildung der Monolage identifiziert werden kann, wurde außerdem die über die Grenzfläche transferierte Ladung mit der für eine Monolage nötigen Ladung verglichen. Da sich in einer Einheitszelle PbBrF zwei jeweils zweifach positiv geladene Bleiionen befinden und die Einheitszelle eine Grundfläche von  $(4.18 \text{ \AA})^2 = 17.47 \text{ \AA}^2$  hat, ist ein Ladungstransfer von  $q_{ML} = 367 \text{ \mu C/cm}^2$  für die Bildung der Monolage nötig. In Abbildung 32 sind die insgesamt durch  $j(t)$  übertragene Ladungsmenge (durchgezogene rote Linie) und die durch den Nukleationsstrom transportierte Ladungsmenge (gestrichelte rote Linie) eingezeichnet. Beide Ladungen wurden auf  $q_{ML}$  normiert, dieser Wert ist als horizontale gepunktete Linie eingezeichnet. Außerdem ist für den Nukleationsstrom in hellrot die durch die Unsicherheit der Parameter  $j_3$  und  $t_{ML,j}$  gegebene Unsicherheit der Ladung dargestellt. Bis auf das Potential  $-0.78 \text{ V}$  ist die Unsicherheit aber so klein, dass sie nicht sichtbar ist. Für das Potential  $-0.78 \text{ V}$  findet keine Monolagenbildung statt, was auch gut daran ersichtlich ist, dass die innerhalb der ersten 90 s insgesamt transferierte Ladung den Wert  $q_{ML}$  nur knapp übersteigt. Für alle anderen Potentiale steigt die Gesamtladung schnell über  $q_{ML}$ , die durch den Nukleationsstrom übertragene Ladung steigt zu Beginn schnell an und erreicht nach wenigen Sekunden

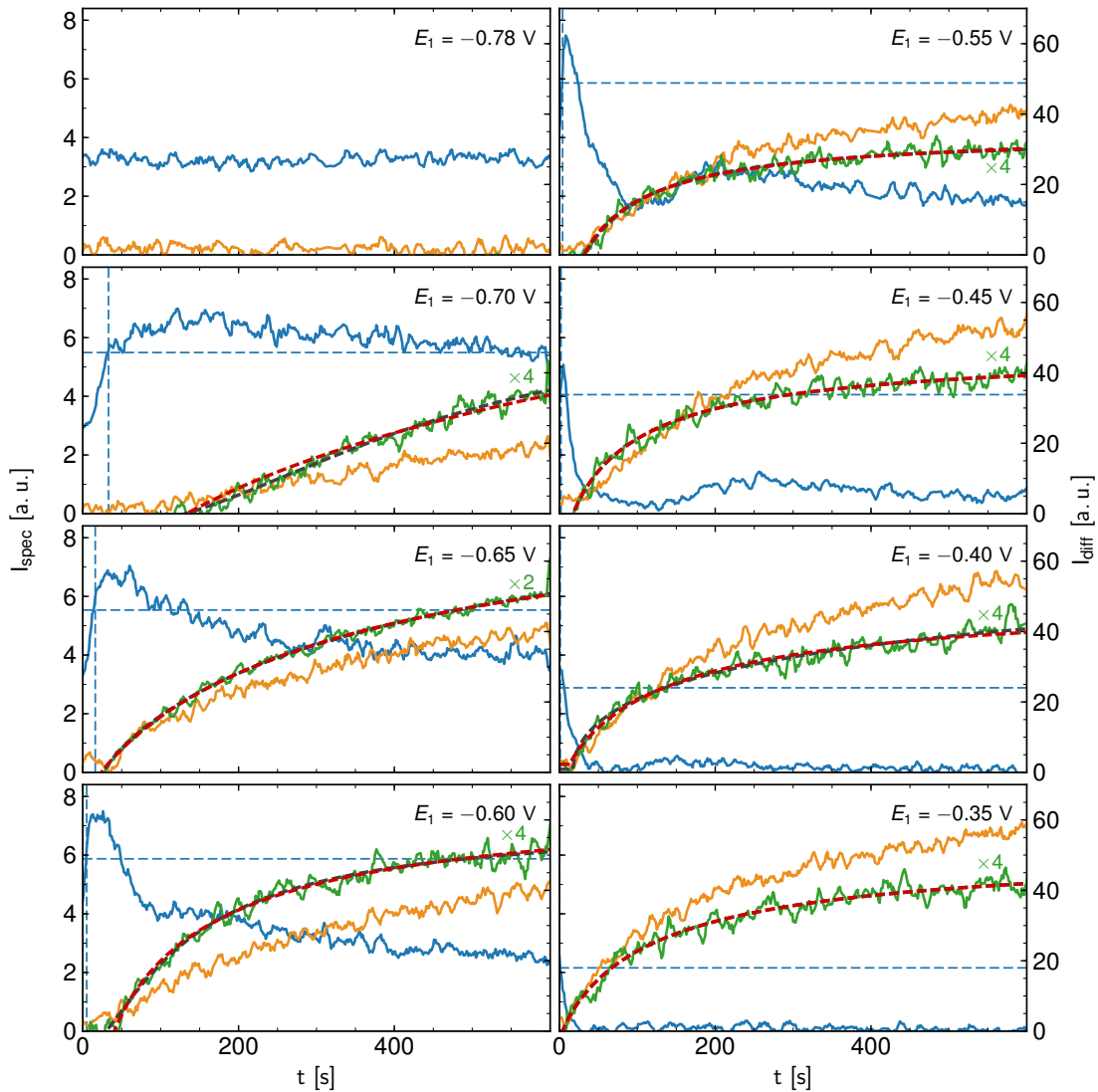
einen Sättigungswert. Dieser Wert streut um  $q_{ML}$ , was den Schluss zulässt, dass der Nukleationsstrom tatsächlich mit der Bildung der Monolage identifiziert werden kann. Der zuvor bestimmte Zeitpunkt  $t_{ML,j}$  gibt die Position des Strommaximums an und ist nur indirekt mit der Dauer der Monolagenbildung verknüpft. Diese ist dann abgeschlossen, wenn der Nukleationsstrom sein Maximum überschritten hat und auf einen Wert nahe null abgefallen ist. Daher wird aus der durch den Strom übertragenen Ladung der Zeitpunkt  $t_{ML,q}$  bestimmt, an dem 98% des Sättigungswerts erreicht wird. Dieser Wert wird im Folgenden als Abschätzung für die Dauer des Monolagenwachstums genutzt und muss größer als  $t_{ML,j}$  sein. Die Werte von  $t_{ML,j}$  und  $t_{ML,q}$  sind in Abbildung 34 gegen  $E_1$  aufgetragen. Der potentialabhängige Verlauf der beiden Kurven wird weiter unten in einem Vergleich mit weiteren charakteristischen Zeitskalen diskutiert.

#### 5.3.4. Reflektierte und gestreute Intensität

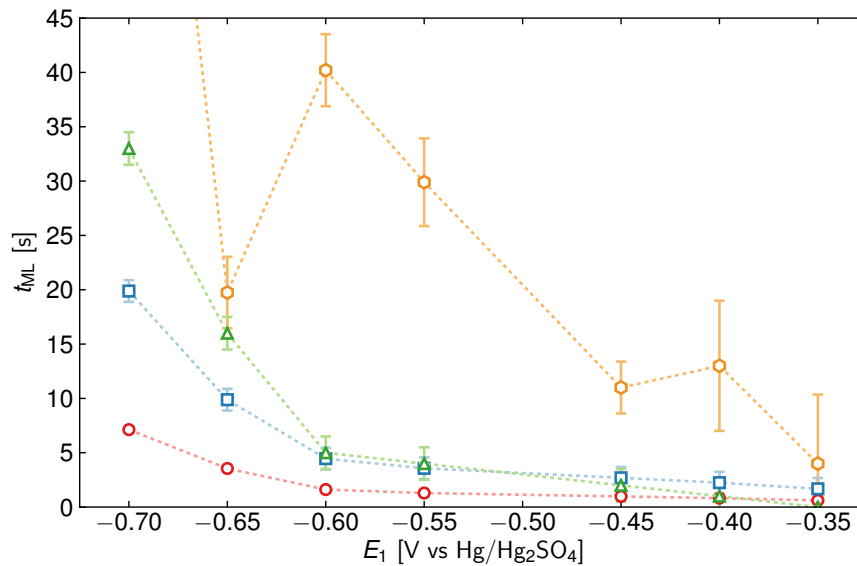
Wie die Reflektivitätskurve in Abbildung 27 zeigt, wird die Reflektivität der Grenzfläche direkt vom Vorhandensein der Monolage beeinflusst. Die Intensität des hier betrachteten spekulären Reflexes bei  $q_z = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$  sollte durch die Bildung der Monolage ansteigen, da sich diese Position unweit eines Maximums der Kiessig-Oszillation befindet. In Abbildung 33 ist der zeitliche Verlauf der spekulär reflektierten Intensität als blaue Linie dargestellt. Zur Verbesserung der Darstellung sind die Kurven mit einem gleitenden Mittelwert (Fensterbreite 6) geglättet. Es ist außerdem zu beachten, dass die Daten in der Abbildung über die gesamte Dauer bei  $E_1$ , also 600 s, dargestellt sind. Für Potentiale positiv von  $E_{Eq}$  ist tatsächlich ein Anstieg der Intensität zu beobachten, dessen Geschwindigkeit und Maximum offensichtlich potentialabhängig sind. Der weitere Verlauf der spekulären Intensität wird durch das Wachstum der PbBrF-Kristallite bestimmt und wird weiter unten diskutiert. Als Dauer für den Anstieg der spekulären Intensität und damit als Maß für die Dauer der Bildung der Monolage wurde der Zeitpunkt  $t_{ML,s}$  gewählt, an dem die Intensität 75% ihres Maximalwerts erreicht hat. Dieser Punkt ist durch die vertikalen und horizontalen gestrichelten blauen Linien markiert.

In Abbildung 34 sind die Position des Maximums des Nukleationsstroms  $t_{ML,j}$  als rote Kreise, der Zeitpunkt  $t_{ML,q}$  zu dem 98% der Nukleationsladung transportiert wurde als blaue Quadrate und die Dauer des Anstiegs der spekulären Intensität  $t_{ML,s}$  als grüne Dreiecke gegen das Potential  $E_1$  aufgetragen. Alle drei Kurven zeigen qualitativ ein ähnliches Verhalten: Für Potentiale nahe  $E_{Eq}$  erreichen alle ihr Maximum, um mit steigendem Potential ungefähr potentiell abzufallen. Ein Vergleich ist nur zwischen den Kurven  $t_{ML,q}$  und  $t_{ML,s}$  sinnvoll, da diese direkt von der Dauer des Monolagenwachstums abhängen,  $t_{ML,j}$  dagegen den Zeitpunkt des schnellsten Wachstums angibt. Für sehr negative Potentiale ist  $t_{ML,s}$  ungefähr  $1.5 \times$  größer als  $t_{ML,q}$ , nähert sich dieser Kurve aber schnell an und hat ab  $-0.6 \text{ V}$  ungefähr denselben Wert. Für sehr positive Potentiale unterschreitet der Wert von  $t_{ML,s}$  den von  $t_{ML,q}$ . Dies ist jedoch vermutlich auf die Unsicherheit von  $t_{ML,s}$  zurückzuführen, die entsprechend der Zeitauflösung der Röntgendaten ungefähr  $1.5 \text{ s}$  beträgt. Insgesamt ist die Interpretation des Anstiegs der spekulär reflektierten Intensität als Resultat der Monolagenbildung konsistent mit den aus den elektrochemischen Messungen gewonnenen Daten.

Nach der Bildung der Monolage beginnt das Wachstum der PbBrF-Kristallite, wodurch die ebenfalls in Abbildung 33 dargestellten Intensitäten des (001)- und (002)-Diffraktionsmaximums (grüne bzw. orange Linie) beginnen anzusteigen. Die Bildung der Kristallite führt zu einer Erhöhung der Rauigkeit der Grenzfläche, wodurch die spekulär reflektierte Intensität abfällt. Die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Erhöhung der Rauigkeit sind offensichtlich potentialabhängig. Für Potentiale nahe  $E_{Eq}$  sinkt die spekuläre Intensität sehr langsam, innerhalb der 600 s erreicht sie das Ausgangsniveau nicht. Bei Potentialen positiv von  $0.45 \text{ V}$  dagegen fällt die



**Abbildung 33.:** Zeitlicher Verlauf der Intensitäten der spekulären Reflexion (blau), des (001)-Diffraktionsmaximums (grün) und des (002)-Diffraktionsmaximums (orange). Die gestrichelte schwarze Linie zeigt eine Anpassung der Austin-Rickett-Formel (5.4). Die rote gestrichelte Linie zeigt das Ergebnis derselben Anpassung bei festem Parameter  $\beta$ . Die spekuläre Intensität ist auf  $I_0 := I(t < 0)$  normiert, die Intensität der Diffraktionsmaxima auf  $I_0 := I(600 \text{ s})$ . Zur Verbesserung der Darstellung sind alle Kurven mit einem gleitenden Mittelwert geglättet worden.



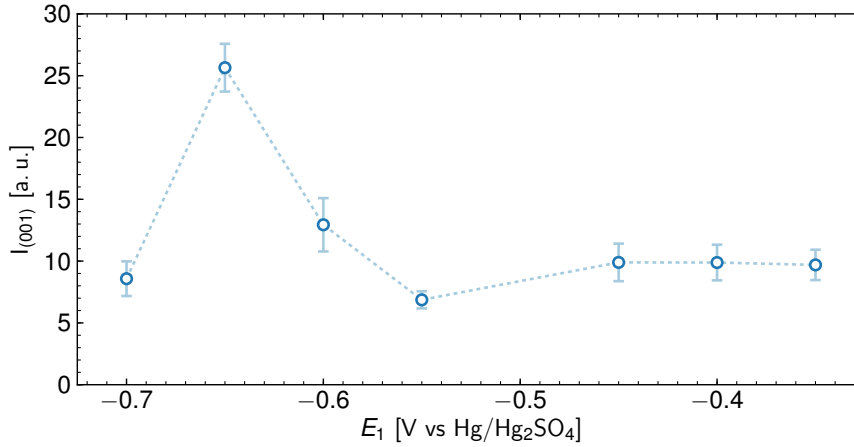
**Abbildung 34.:** Charakteristische Zeitskalen der Monolagenbildung, bestimmt aus verschiedenen Quellen. Rote Kreise: Position des Maximums des Nukleationsstroms  $t_{ML,j}$ . Blaue Quadrate: Zeitpunkt  $t_{ML,q}$ , zu dem 98% der insgesamt durch den Nukleationsstrom transportierten Ladung transportiert sind. Grüne Dreiecke: Dauer  $t_{ML,s}$  des Anstiegs der spekulären Intensität. Orange Sechsecke: Zeitpunkt des Beginns des Kristallwachstums  $t_{ML,K}$ .

Intensität sehr schnell ab und erreicht innerhalb weniger Sekunden nach dem Potentialsprung den Wert null. Dies deutet auf die Existenz mindestens zwei verschiedener Potentialbereiche mit qualitativ unterschiedlichem Wachstumsverhalten hin.

Diese Potentialabhängigkeit ist – wenn auch nicht so stark ausgeprägt – ebenfalls in den Intensitäten der Diffraktionsmaxima sichtbar. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  s sind beide Intensitäten null, da keine kristalline Phase vorhanden ist. Gut zu erkennen ist, dass die Zeit, nach der ein beginnender Anstieg der Intensitäten zu beobachten ist, mit positiverem  $E_1$  abnimmt. Die Rate des Intensitätsanstiegs nimmt mit positiverem  $E_1$  offenbar zu. Die Krümmung der Intensitätsverläufe lässt darauf schließen, dass die Intensität auf einen Sättigungswert zuläuft. für  $E_1 > -0.45$  V ist dies sehr gut zu erkennen, da hier die Sättigung nach 600 s fast erreicht ist. In Abbildung 35 ist die über die letzten zehn Sekunden vor dem Sprung zurück zu  $-0.9$  V gemittelte Intensität des (001)-Maximums gegen  $E_1$  aufgetragen. Bei  $-0.65$  V hat die finale Intensität ein Maximum, das etwa  $2.5\times$  über dem positiv von  $-0.5$  V konstanten Wert liegt. Dies deutet darauf hin, dass in den zwei Potentialbereichen unterschiedliche Mengen PbBrF gebildet werden.

In den in Abbildung 33 abgebildeten Intensitätsverläufen wird deutlich, dass das Wachstum der Kristallite für niedrige Überspannungen zwar langsamer verläuft als für hohe, aber innerhalb von 600 s keine Sättigung erreicht. Die Steigung der Kurven bei 600 s deutet darauf hin, dass das Wachstum sich noch weit über die 600 s fortsetzt. Um dieses Verhalten zu quantifizieren, wurde das in Abschnitt 2.3.6 beschriebene Austin-Rickett-Modell an den Intensitätsverlauf des (001)-Diffraktionsmaximums angepasst. Das Modell wurde dafür so modifiziert, dass der Anstieg erst ab einem Zeitpunkt  $t_{ML,K}$  beginnt. Damit wird der Tatsache Rechnung getragen, dass das





**Abbildung 35.:** Intensität des (001)-Maximums gemittelt über den Zeitraum  $590 < t < 600$  s. Während die Intensität für  $E_1 < -0.5$  V potentialabhängig ist, wird für  $E_1 > -0.5$  V ein konstanter Wert beobachtet.

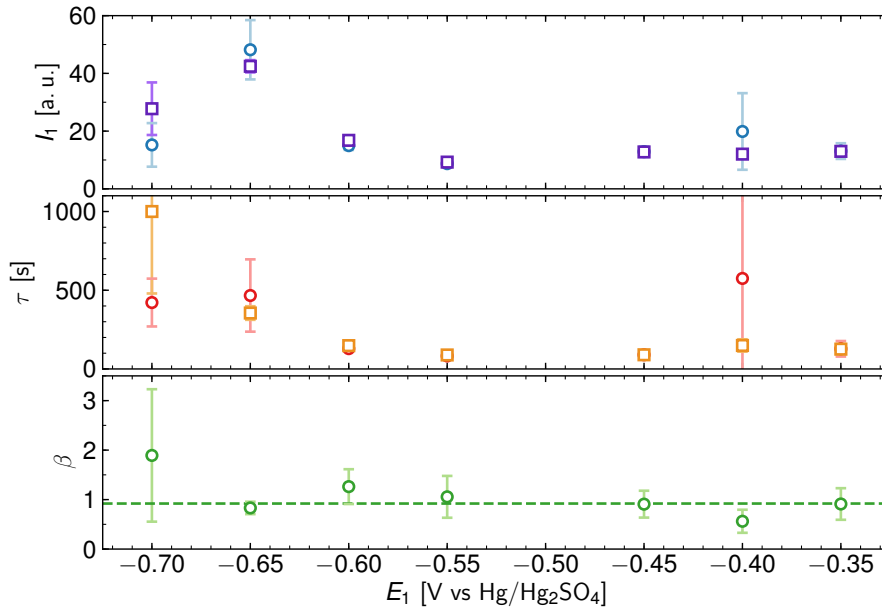
Kristallwachstum erst nach der Bildung der Monolage beginnen kann. Außerdem wurde das Modell um einen konstanten Term  $I_0$  erweitert:

$$I_{(001)}(t) = \begin{cases} I_0 & t < t_{\text{ML,K}} \\ I_0 + I_1 [1 - ((t - t_{\text{ML,K}})^\beta / \tau^\beta + 1)^{-1}] & t \geq t_{\text{ML,K}} \end{cases} \quad (5.4)$$

Der Parameter  $I_1$  entspricht der maximal erreichbaren Intensität, während  $\tau$  und  $\beta$  die in Abschnitt 2.3.6 beschriebenen Parameter für die charakteristische Zeitskala des Anstiegs bzw. ein für den Wachstumsprozess charakteristischer Parameter sind. Die Ergebnisse dieser Anpassung sind in Abbildung 33 als schwarze gestrichelte Linien eingezeichnet. Die Zahlenwerte der erhaltenen Parameter sind in Anhang D.2 zu finden.

Abbildung 36 zeigt die Parameter  $I_1$  (blaue Kreise),  $\tau$  (rote Kreise) und  $\beta$  (grüne Kreise) in Abhängigkeit von  $E_1$ . Für die maximal erreichbare Intensität  $I_1$  ist bei  $-0.65$  V ein Maximum erkennbar, dessen Wert ungefähr viermal so hoch ist wie der durchschnittlich erreichte Wert. Das bedeutet, dass bei diesem Potential eine besonders große Menge PbBrF gebildet wird. Die Zeitkonstante  $\tau$  hat ihr Maximum ebenfalls bei  $-0.65$  V und fällt für positivere Potentiale schnell ab. Bei  $-0.65$  V lassen sich also relativ große Kristallite produzieren, deren Wachstum allerdings im Vergleich zu positiveren Potentialen langsam abläuft. Die Unabhängigkeit des Parameters  $\beta$  von  $E_1$  deutet darauf hin, dass der zugrundeliegende Wachstumsprozess trotz der beobachteten Unterschiede für alle Potentiale der gleiche zu sein scheint.

In einem zweiten Schritt wurde die Anpassung des Modells (5.4) wiederholt, wobei allerdings der Parameter  $\beta$  auf den Mittelwert  $\bar{\beta} = 0.92$  der in der ersten Anpassung erhaltenen Werte für  $E_1 \geq -0.65$  V fixiert wurde. Dadurch wurde die Unsicherheit der in Abbildung 36 für diese Anpassung ebenfalls dargestellten Parameter  $I_1$  (violette Quadrate) und  $\tau$  (orange Quadrate) erheblich verringert. Während die Intensität  $I_1$  weiterhin ein Maximum bei  $-0.65$  V zeigt, ist für die Zeitkonstante  $\tau$  nun ein systematischer Verlauf erkennbar: Für niedrige Überspannungen hat  $\tau$  einen maximalen Wert von 1000 s und nimmt bis  $-0.55$  V ungefähr linear ab. Für positivere



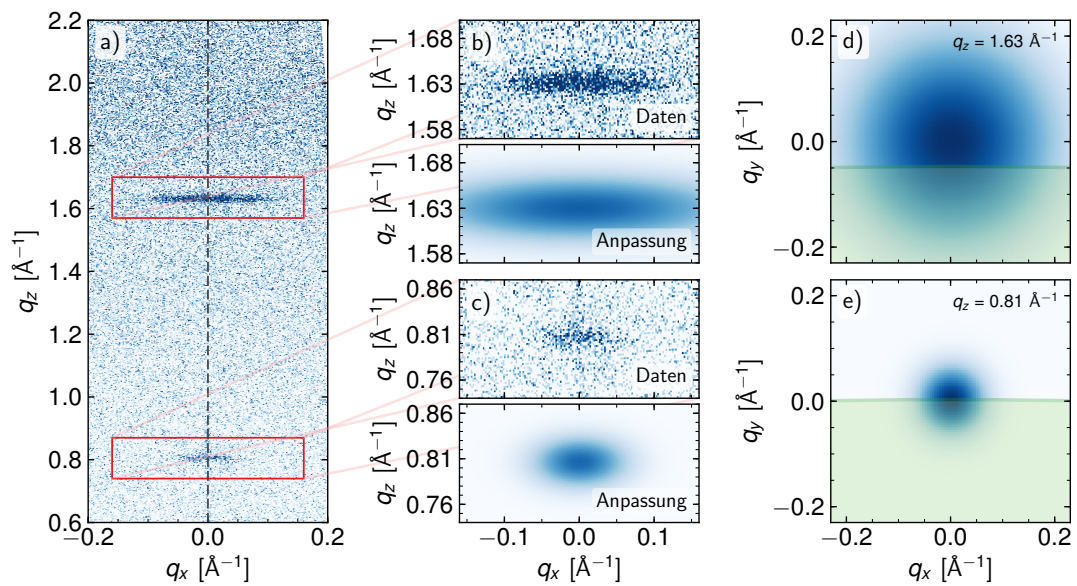
**Abbildung 36.:** Abhängigkeit der maximal erreichbaren Intensität  $I_1$  (blaue Kreise: freies  $\beta$ , violette Quadrate: festes  $\beta$ ), der Zeitkonstante  $\tau$  (rote Kreise: freies  $\beta$ , orange Quadrate: festes  $\beta$ ) und dem Wachstumsparameter  $\beta$  von  $E_1$ , wie sie durch die Anpassung des Modells (5.4) an den Intensitätsverlauf des (001)-Diffraktionsmaximums bestimmt wurde. Die gestrichelte grüne Linie gibt den festen  $\beta$ -Wert an, der in einem zweiten Anpassungsschritt verwendet wurde.

Potentiale ist ein ungefähr konstanter Wert von 100 s zu beobachten. Auch die Zahlenwerte dieser Anpassung sind in Anhang D.2 zu finden.

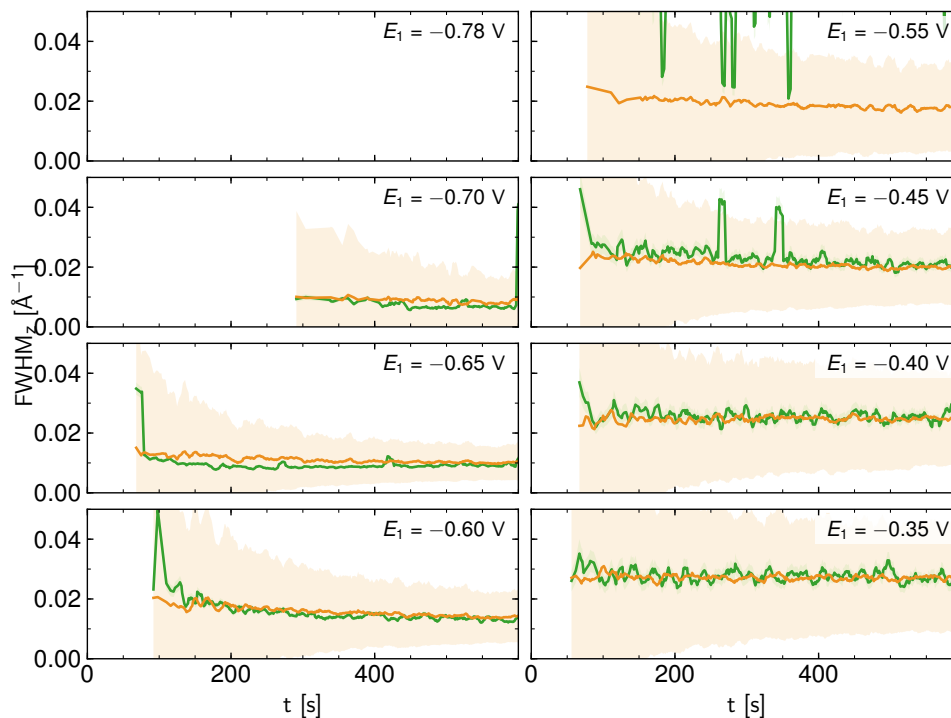
Der Zeitpunkt des Beginns des Kristallitwachstums  $t_{ML,K}$  ist in Abbildung 34 als orange Sechsecke gegen das Potential  $E_1$  aufgetragen. Für alle  $E_1$  beginnt das Wachstum nach der abgeschlossenen Bildung der Monolage, wie der Vergleich mit  $t_{ML,q}$  (blaue Quadrate) und  $t_{ML,s}$  (grüne Dreiecke) zeigt. Das Maximum von  $t_{ML,K}$  liegt wie das der drei anderen Zeitkonstanten bei  $-0.7$  V und das Minimum ebenfalls bei  $-0.35$  V, dazwischen ist ein ungefähr linearer Verlauf zu erkennen.

### 5.3.5. Abschätzung der Kristallitgrößen

Aus der Betrachtung der Intensitäten der Diffraktionsmaxima kann zwar auf die Menge der gebildeten kristallinen Phase geschlossen werden, jedoch nicht auf die Größe der Kristallite. Um diese zu bestimmen, wurde in jedem Detektorbild an die Intensitätsverteilungen des (001)- und (002)-Maximums das in Abschnitt 4.2.2 beschriebene dreidimensionale Gaussprofil angepasst (siehe Abbildung 37a-c). Aus diesen Anpassungen wurden die Halbwertsbreiten der Maxima in vertikaler ( $FWHM_z$ ) und lateraler ( $FWHM_{xy}$ ) Richtung zeitabhängig bestimmt, indem die Standardabweichungen der Gaussprofile  $\sigma$  mit dem Faktor  $2\sqrt{2}\ln 2$  multipliziert wurden. Da die Ewaldkugel das (002)-Maximum nicht direkt im Zentrum schneidet (Abbildung 37d), ist die Anpassung an dieses Maximum mit wesentlich größeren Fehlern behaftet als die Anpassung an das (001)-Maximum (Abbildung 37e). In vertikaler Richtung lässt sich über  $2\pi/FWHM_z$  direkt die Ausdehnung der Kristallite bestimmen. In lateraler Richtung ist dies nicht ohne Weiteres möglich (s. u.). Zunächst wird hier daher die Breite der Maxima in vertikaler Richtung diskutiert.



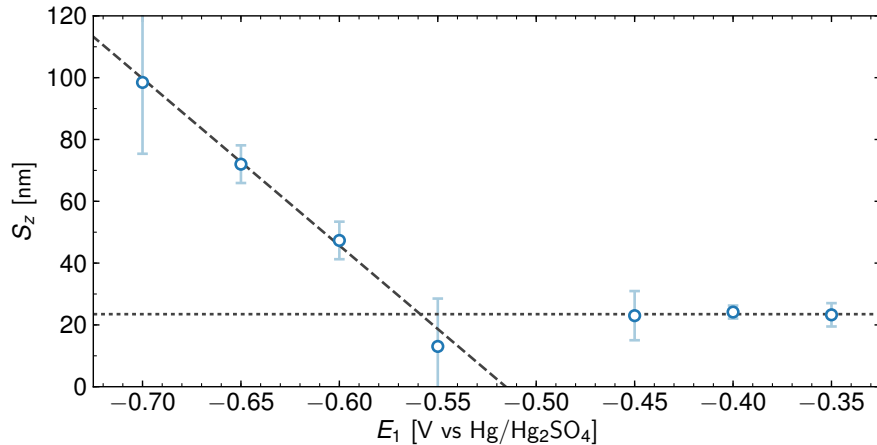
**Abbildung 37.:** Beispiel für die Anpassung eines Modells an die Diffraktionsmaxima. a) Ausschnitt eines Diffraktionsbilds mit (001)- und (002)-Maximum. Zur Verbesserung der Darstellung ist ein über fünf Aufnahmen gemitteltes Detektorbild abgebildet. b) und c): Vergrößerung des (002)- bzw. (001)-Maximums mit Resultat der Anpassung. d) und e): Lage der Diffraktionsmaxima in einer Ebene senkrecht zur  $q_z$ -Achse. In grün ist der Ausschnitt der Ewaldkugel eingezeichnet, auf dem die in b) und c) dargestellte Intensität beobachtet wurde.



**Abbildung 38.:** Halbwertsbreite der (001)- (grün) und (002)-Diffraktionsmaxima (orange) in vertikaler Richtung im Verlauf der Zeit. In hellgrün bzw. hellorange ist außerdem die Unsicherheit der beiden Werte dargestellt. Da die Breite der Maxima in dieser Richtung nur von der Größe der Kristallite abhängt, ist für beide Maxima dieselbe Breite zu erwarten. In den Regionen ohne Datenpunkte waren keine Diffraktionsmaxima sichtbar. Die Anpassung des Modells an das (001)-Maximums konnte für  $-0.55$  V nicht erfolgreich durchgeführt werden.

In [Abbildung 38](#) sind die zeitlichen Verläufe der vertikalen Breite des (001)-Maximums in grün und der Breite des (002)-Maximums in orange für die Zeitpunkte dargestellt, zu denen Diffraktionsmaxima zu beobachten waren. Die Unsicherheit ist als hellgrüne bzw. hellorange Fläche angegeben. Da die Unsicherheit der Anpassung an das (001)-Maximum sehr gering ist, ist sie in den meisten Fällen nicht sichtbar. Für das Potential  $-0.78$  V können keine Werte bestimmt werden, da kein Kristallitwachstum stattfindet. Bei  $-0.55$  V konnte keine erfolgreiche Anpassung an das (001)-Maximum erhalten werden. Bei allen Potentialen ist ein qualitativ ähnlicher Verlauf zu beobachten: Die Breiten beider Maxima nähern sich schnell an und sind dann über die gesamte Dauer des Experiments gleich. Dies ist zu erwarten, da die vertikale Breite nur durch die vertikale Ausdehnung der Kristallite gegeben ist. Für Potentiale unter  $-0.55$  V ist im Verlauf ein leichter Abfall der Breite zu beobachten, was mit dem fortschreitenden Wachstum der Kristallite konsistent ist. Positiv von  $-0.55$  V ist die Breite dagegen über einen langen Zeitraum konstant, in vertikaler Richtung findet also kein Wachstum mehr statt.

Mit der Beziehung  $S_z = 2\pi/\text{FWHM}_z$  wurde die finale Ausdehnung  $S_z$  der Kristallite in vertikaler Richtung durch Mittelung über den Zeitraum  $590 < t < 600$  s bestimmt. Das Ergebnis ist in Abhängigkeit des Potentials in [Abbildung 39](#) aufgetragen. Das Verhalten von  $S_z$  bestätigt die zuvor beschriebenen Beobachtungen: Bei  $-0.7$  V wird eine maximale Ausdehnung von etwa 100 nm



**Abbildung 39.:** Abhängigkeit der finalen Ausdehnung der Kristallite in vertikaler Richtung vom Potential. Durch die beobachtete Potentialabhängigkeit können ein Potentialbereich mit linearem Verhalten und ein Bereich mit konstanten Kristallitgrößen identifiziert werden.

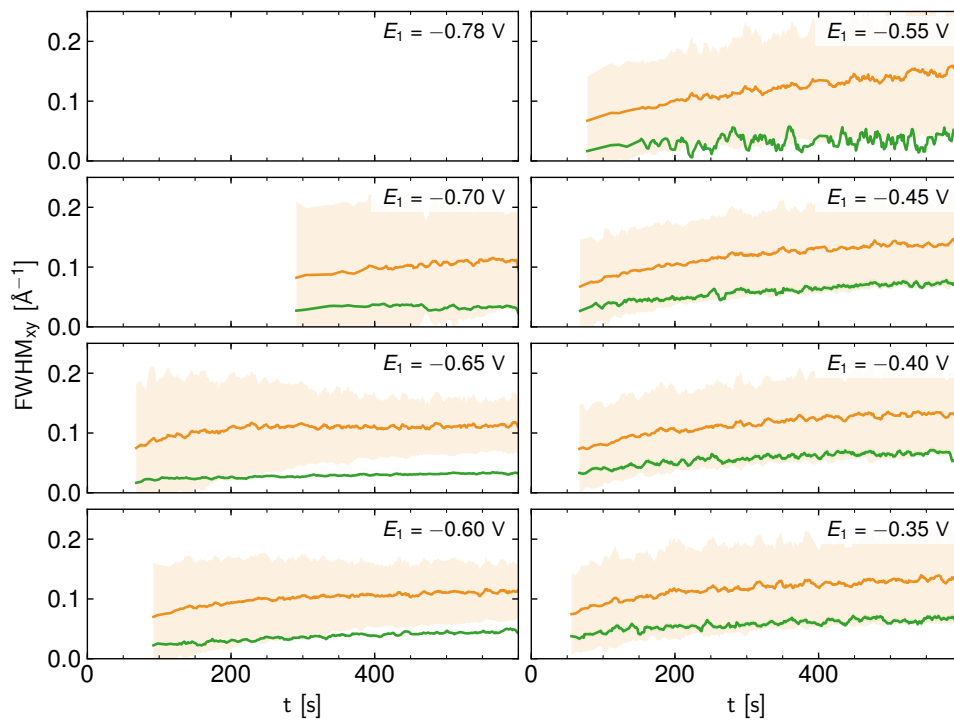
in vertikaler Richtung erreicht, die dann bis ungefähr  $-0.55$  V linear abnimmt und bei positiveren Potentialen konstant bei  $(23.5 \pm 0.5)$  nm liegt (gepunktete schwarze Linie). Als gestrichelte schwarze Linie ist ein angepasstes lineares Modell mit einer Steigung von  $(-540.4 \pm 81.2)$  nm/V eingezeichnet. Der Unterschied zwischen dem maximal beobachteten Wert im linearen Teil und dem konstanten Bereich beträgt etwa einen Faktor vier. Dies stimmt gut mit dem maximal beobachteten Unterschied des Parameters  $I_1$  in der Anpassung des Intensitätsverlaufs des (001)-Maximums überein.

Abbildung 40 zeigt äquivalent zu Abbildung 38 den Verlauf der lateralen Breite der Diffraktionsmaxima. Auffällig ist hier, dass die Breite des (002)-Maximums zu jeder Zeit größer als die Breite des (001)-Maximums ist. Außerdem steigen die Breiten beider Maxima mit der Zeit an.

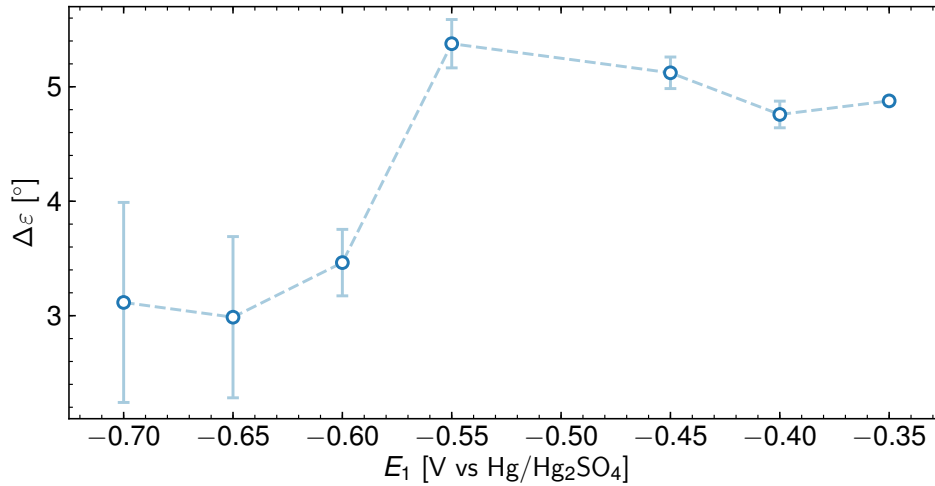
Das Verhältnis der beiden Breiten kann durch die Verteilung der Verkipfung der Kristallite gegen die Grenzflächennormale erklärt werden. Für einen Reflex, dessen Breite  $\sigma_g$  durch die Größe der Kristallite gegeben ist, ergibt sich nach der Faltung mit einer Winkelverteilung der Breite  $\sigma_a$  im reziproken Raum die effektive Breite  $\sigma = \sqrt{\sigma_g^2 + \sigma_a^2}$ . Der Wert von  $\sigma_g$  ist für das (001)- und (002)-Maximum gleich. Da der (002)-Reflex beim doppelten  $q_z$ -Wert des (001)-Reflexes liegt, muss die durch die Verkipfung verursachte Breite  $\sigma_a$  des (002)-Reflexes doppelt so groß sein wie die des (001)-Reflexes. Dadurch erhält man für das Verhältnis der Breiten:

$$\frac{\sigma_{(002)}}{\sigma_{(001)}} = \frac{\sqrt{\sigma_g^2 + 4\sigma_a^2}}{\sqrt{\sigma_g^2 + \sigma_a^2}}. \quad (5.5)$$

Für  $\sigma_a \gg \sigma_g$  geht dieses Verhältnis gegen zwei. Tatsächlich wurden für das Verhältnis Werte zwischen 1.9 und 3.6 beobachtet, wobei der Wert im Potentialbereich  $\geq -0.45$  V niemals mehr als 5% von 2 abweicht. Zumindest in diesem Bereich wird die Breite also von der Verkipfung



**Abbildung 40.:** Halbwertsbreite der (001)- (grün) und (002)-Diffraktionsmaxima (orange) in lateraler Richtung im Verlauf der Zeit. In hellgrün bzw. hellorange ist außerdem die Unsicherheit der beiden Werte dargestellt. Die hier gezeigte laterale Breite wird sowohl durch die Größe der Kristallite als auch durch ihre Verkippung bestimmt.



**Abbildung 41.:** Abgeschätzte Verkippung der Kristallite nach 600 s. Die dargestellten Werte sind Mittelwerte der aus  $FWHM_{xy,(001)}$  und  $FWHM_{xy,(002)}$  berechneten Winkel. Für  $E_1 \leq -0.6$  V weichen diese stark voneinander ab, was auf einen zusätzlichen Effekt hinweist, der zur Verbreiterung der Maxima führt.

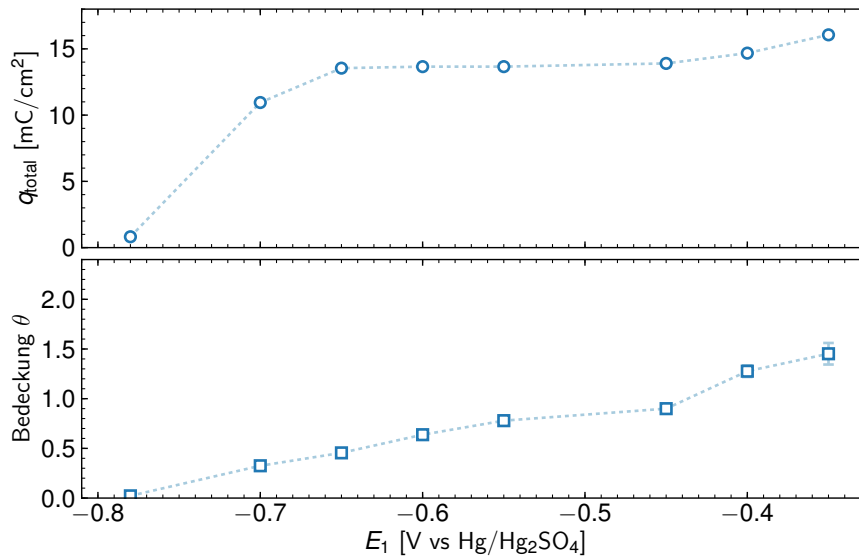
der Kristallite dominiert. Aus der Halbwertsbreite der Diffraktionsmaxima kann daher die Breite  $\Delta\varepsilon$  der Verteilung des Verkippungswinkels  $\varepsilon$  über

$$\Delta\varepsilon \approx \tan^{-1} \left( \frac{FWHM_{xy}}{q_z} \right) \quad (5.6)$$

abgeschätzt werden. Abbildung 41 zeigt die so bestimmten Verkippungswinkel nach 600 s in Abhängigkeit des Potentials. Wie zuvor sind auch hier zwei Potentialbereiche zu unterscheiden: für  $E_1 \leq -0.6$  V liegt die Verkippung zwischen 3 und 3.5°, für  $E_1 > -0.6$  V ungefähr bei 5°. Dabei ist zu beachten, dass das Verhältnis  $\sigma_{(002)}/\sigma_{(001)}$  für  $E_1 \leq -0.6$  V teilweise über drei liegt. Hier wird die Breite der Diffraktionsmaxima also durch einen weiteren, unbekanntem Effekt dominiert. Der mit (5.6) bestimmte scheinbare Verkippungswinkel ist daher größer als der tatsächliche, unbekanntem Winkel. Der Vergleich mit Abbildung 39 zeigt, dass die für negativere Potentiale erhaltenen großen Kristallite weniger stark gegen die Grenzflächennormale verkippert sind als die kleineren Kristallite, die bei positiveren Potentials entstehen. Das in Abbildung 40 beobachtbare Ansteigen der Breiten beider Diffraktionsmaxima im Verlauf der Zeit zeigt, dass die Verkippung der Kristallite von anfänglich ungefähr 2° mit der Zeit bis zu den in Abbildung 41 dargestellten Werten zunimmt.

Aus der Kombination von elektrochemischen Daten und Diffraktionsdaten konnte außerdem die mittlere Bedeckung der Grenzfläche mit Kristalliten nach 600 s bestimmt werden. Dazu wurde aus der transferierten Gesamtladung  $q_{\text{total}}$  die Anzahl hypothetisch gebildeter Monolagen  $N_{\text{ML}}$  berechnet:

$$N_{\text{ML}} = \frac{q_{\text{total}}}{q_{\text{ML}}} \quad (5.7)$$



**Abbildung 42.:** Innerhalb von 600 s nach dem Potentialsprung insgesamt transportierte Ladung und Bedeckung der Grenzfläche mit Kristalliten nach 600 s. Der Verlauf der Ladung entspricht qualitativ dem Verlauf des Stroms des in Abbildung 30 dargestellten Zykelvoltammogramms.

Aus der finalen mittleren vertikalen Ausdehnung der Kristallite  $S_z$  wurde die mittlere Anzahl von PbBrF-Einheitszellen in vertikaler Richtung  $N_{EZ}$  bestimmt:

$$N_{EZ} = \frac{S_z}{c}. \quad (5.8)$$

Dabei ist  $c = 7.59 \text{ \AA}$  die Länge eines vertikalen Gittervektors. Die mittlere Bedeckung der Grenzfläche ist dann gegeben durch:

$$\theta = \frac{N_{ML}}{N_{EZ}}. \quad (5.9)$$

Abbildung 42 zeigt die Abhängigkeit von  $q_{\text{total}}$  und  $\theta$  von  $E_1$ . Der Verlauf von  $q_{\text{total}}$  zeigt für negative Potentiale einen stark potentialabhängigen Verlauf, erreicht bei etwa  $-0.65 \text{ V}$  allerdings bereits einen Sättigungswert von ungefähr  $14 \text{ mC/cm}^2$ . Die Bedeckung  $\theta$  steigt für Potentiale  $\leq -0.6 \text{ V}$  mit positiveren Potentialen an, bleibt jedoch unter 0.6. Hier ist die Grenzfläche also zu maximal 60% mit Kristalliten bedeckt, deren mittlere vertikale Ausdehnung zwischen 40 und 100 nm liegt (siehe Abbildung 39). Im Bereich  $E_1 > -0.6 \text{ V}$  steigt  $\theta$  weiter an und erreicht positiv von  $-0.45 \text{ V}$  den Wert eins. Die Grenzfläche ist für diese Potentiale vollständig mit Kristalliten bedeckt, die im Mittel 23 nm hoch sind.

### 5.3.6. Auflösung der Kristallite

In den beschriebenen Potentialsprungexperimenten wurde das Potential nach 600 s schlagartig von  $E_1$  zurück zu  $-0.9 \text{ V}$  geändert, sodass auch die Auflösung der Kristallite in den Diffraktionsdaten beobachtet werden kann. Zwar geht die spekulär reflektierte Intensität in den in Abbildung 43 dargestellten Daten nach dem Potentialsprung kontinuierlich auf den für  $t < 0$  beobachteten Wert zurück, für die Diffraktionsmaxima ist allerdings ein erratisches Verhalten



erkennbar: Die Intensität schwankt hier stark zwischen null und einem Wert der bis zu  $4\times$  höher liegt als der vor dem Sprung beobachtete Wert. Nach spätestens 100 s erreicht die Intensität aber immer den Wert null. Dieses Verhalten hängt mit der Elektrokapillarität des Quecksilbers (siehe Abschnitt 2.3.9) zusammen: Bei der plötzlichen Änderung des Potentials ändert sich die Oberflächenspannung der Elektrode. Die Kristallite werden also in Bewegung versetzt. Da gleichzeitig die Auflösung der Kristallite beginnt, können im weiteren Verlauf unterschiedlich große Kristallite durch den Röntgenstrahl driften.

Um das Verhalten der kristallinen Phase bei ihrer Auflösung ohne die mechanische Anregung zu beobachten, wurden daher zeitaufgelöst Diffraktionsbilder aufgezeichnet, während das Potential kontinuierlich in einen Bereich negativ von  $E_{Eq}$  verändert wurde. Dadurch ändert sich die Oberflächenspannung der Elektrode nur langsam und eine Driftbewegung der Kristallite wird verhindert. Abbildung 44 zeigt die Intensitäten der spekulären Reflektivität, der beiden Diffraktionsmaxima sowie die Verläufe der Breiten der Diffraktionsmaxima in vertikaler und lateraler Richtung. Zu Beginn des Experiments wurde das Potential von  $-0.9$  V auf  $-0.6$  V geändert und dort 600 s belassen, um eine kristalline Phase zu erzeugen. Die beobachteten Intensitätsverläufe und das Verhalten der Breiten der Diffraktionsmaxima entsprechen den bereits diskutierten Beobachtungen. Zwischen den Zeitpunkten  $t_1 = 600$  s und  $t_3 = 992$  s wurde das Potential dann linear auf  $-0.8$  V geändert. Zunächst ist eine Fortsetzung des Wachstumsverhaltens zu beobachten, bis bei  $t_2 = 900$  s und dem Potential  $-0.75$  V, also ungefähr  $E_{Eq}$ , ein Anstieg der Intensität des (001)-Maximums erfolgt. Auch die spekulär reflektierte Intensität nimmt zu, die des (002)-Maximums sinkt allerdings. Auch die Breite der Maxima in lateraler Richtung nimmt ab. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass eine Verringerung der Verkippung der Kristallite erfolgt. Dadurch sinkt die Rauigkeit der Grenzfläche, sodass die spekuläre Intensität zunimmt. Bis zum Zeitpunkt  $t_4 = 1418$  s wurde das Potential konstant bei  $-0.8$  V gehalten. Hier setzt sich das Verhalten fort. Das divergente Verhalten der Breiten der Diffraktionsmaxima in lateraler Richtung ist durch die schlechte Qualität der Anpassung des (002)-Maximums zu erklären, die durch die sinkende Breite und damit abnehmende Intensität verursacht wird. Theoretisch sollte in diesem Potentialbereich bereits die Auflösung von PbBrF einsetzen, wodurch die Intensität der Diffraktionsmaxima abnehmen sollte. Wie die spätere Diskussion zeigen wird, ist die Beobachtung einer steigenden Intensität des (001)-Maximums bei gleichzeitiger Abnahme der (002)-Intensität aber durchaus mit einer beginnenden Auflösung konsistent. Weitere kleine Potentialsschritte zu weiter negativeren Potentialen führten dann auch zu einer Abnahme der Intensität und schließlich einem Verschwinden der Diffraktionsmaxima. Eine Erklärung des beobachteten Verhaltens kann erst nach der Entwicklung eines Modells für die Prozesse an der Grenzfläche im nächsten Abschnitt gegeben werden.

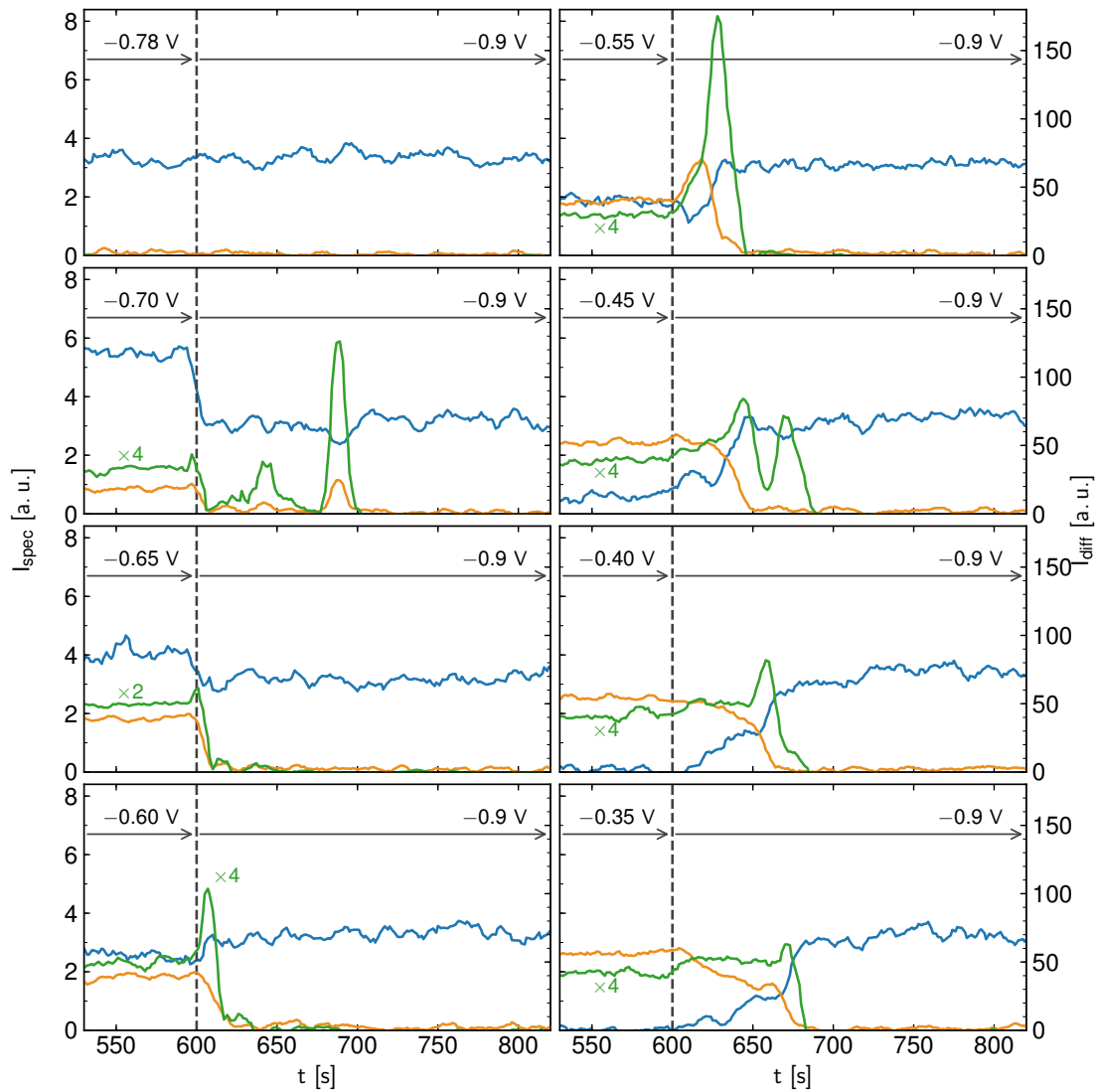
## 5.4. Diskussion

Anhand der beschriebenen Beobachtungen kann der hier untersuchte Potentialbereich grob in zwei Bereiche aufgeteilt werden:

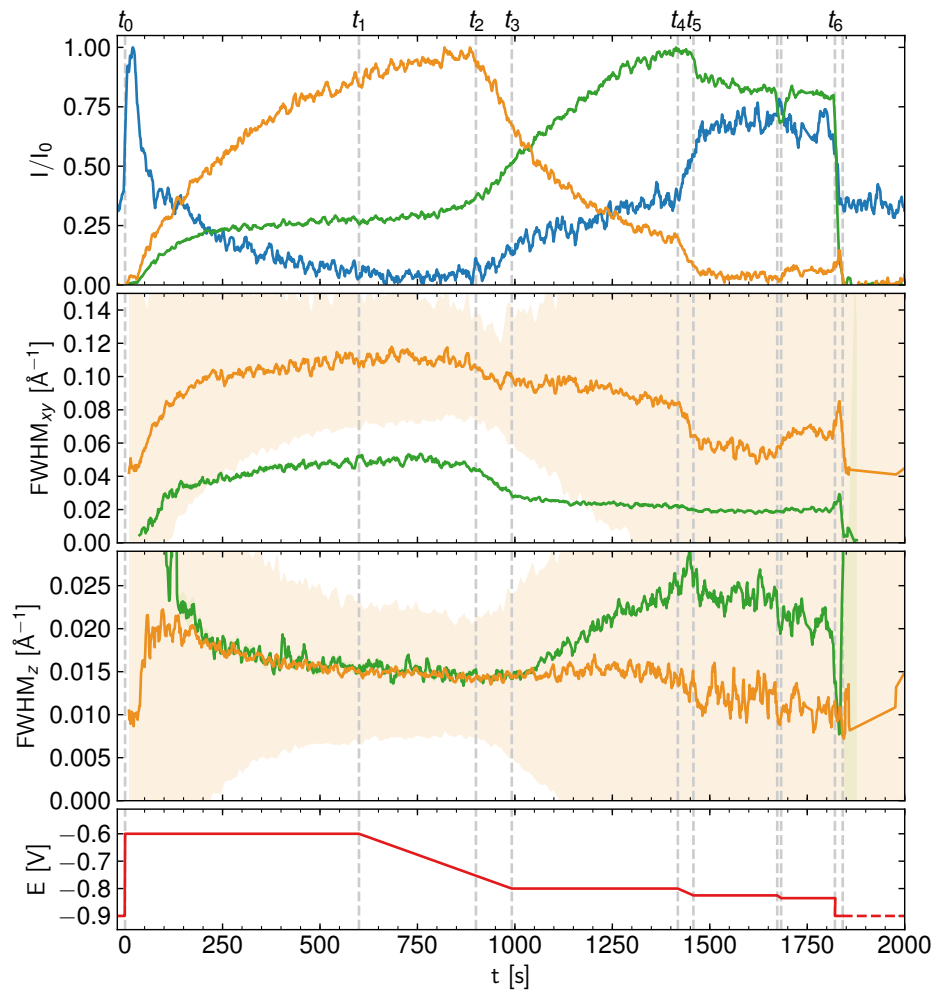
**Bereich A:**  $E_{Eq} < E < -0.55$  V

**Bereich B:**  $E \geq -0.55$  V.

Diese beiden Bereiche können in den Daten des Wachstumsverhaltens (Abbildung 36), der erreichbaren Kristallitgröße in vertikaler Richtung (Abbildung 39) und dem Verkippungswinkel der Kristallite gegen die Grenzflächennormale (Abbildung 41) identifiziert werden. Im Folgenden wird ein erstes, qualitatives Modell für das Wachstum der kristallinen Phase entwickelt, um die



**Abbildung 43.:** Auflösung der kristallinen  $\text{PbBrF}$ -Phase beim Potentialsprung von  $E_1$  zu  $-0.9$  V. Durch die Änderung der Oberflächenspannung der Elektrode durch die Elektrokapillarität werden die Kristallite zu einer Driftbewegung angeregt. Dabei passieren sie zufällig den Röntgenstrahl, was zu starken Intensitätsschwankungen führt.



**Abbildung 44.:** Experiment zur Auflösung der Kristallite. Das Potential wurde 600 s bei  $-0.6$  V gehalten, um eine kristalline Phase zu bilden. Dann wurde das Potential kontinuierlich zu Werten negativ von  $E_{\text{Eq}}$  verändert.

Zusammenhänge der Potentialabhängigkeiten der beobachteten Größen und schließlich auch den Verlauf der in Abbildung 30 dargestellten zyklischen Kurven zu erklären.

#### 5.4.1. Bildung der Monolage

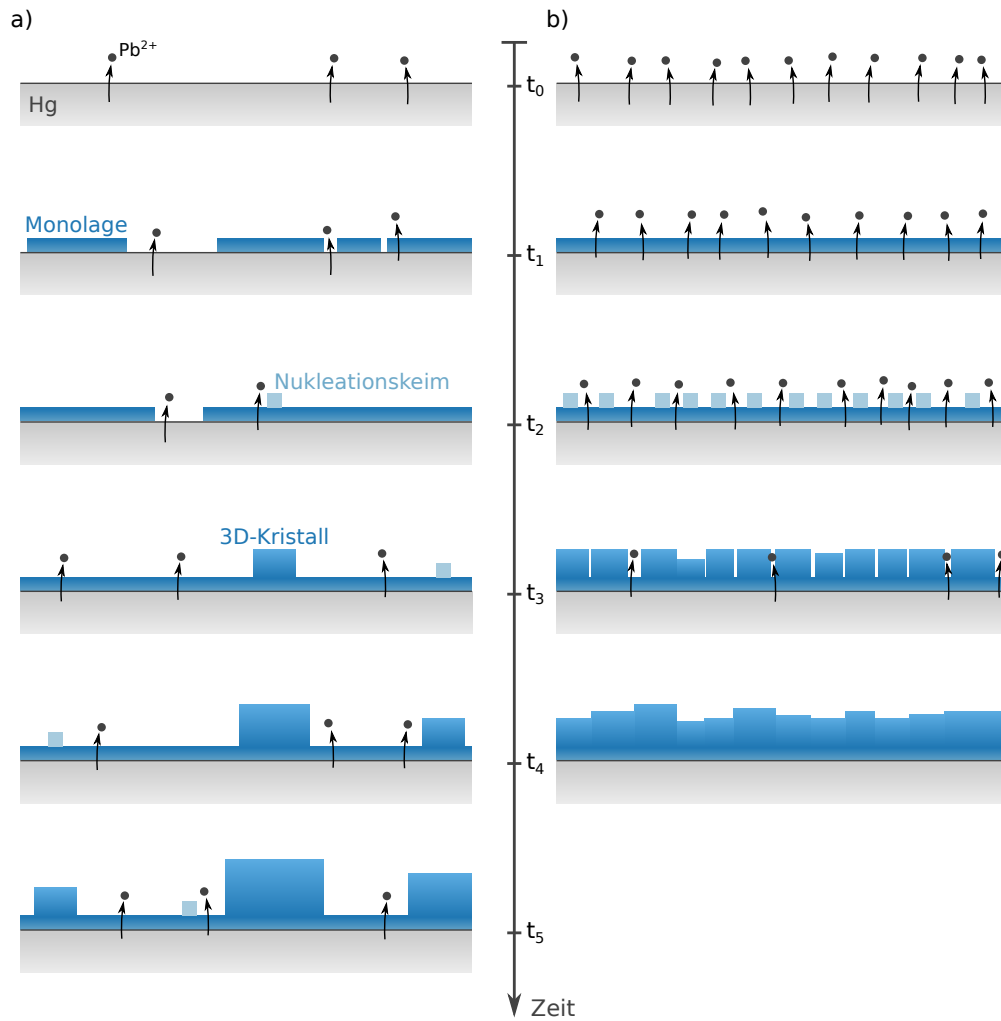
Nach Änderung des Potentials in einen Bereich, in dem eine Deamalgamierung von Blei stattfindet, steigt die Konzentration von  $\text{Pb}^{2+}$  an der Grenzfläche an. Die Bleiionen adsorbieren an den in bei diesen Potentialen an der Elektrode spezifisch adsorbierten  $\text{Br}^-$ -Ionen, woraufhin es zur Bildung einer Monolage  $\text{PbBrF}$  kommt [14] (siehe Abschnitt 5.1). Ausschlaggebend für die Bildung einer Monolage anstelle einer dreidimensionalen kristallinen Phase ist die starke elektrostatische Wechselwirkung der Bromionen mit der Elektrode. Die Bildung einer weiteren Monolage kann auf der bereits vorhandenen und mit  $\text{Br}^-$  terminierten Monolage aufgrund der Struktur von  $\text{PbBrF}$  nur durch Adsorption einer weiteren  $\text{Br}^-$ -Schicht erfolgen. Die dafür verantwortlichen Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind signifikant schwächer als die elektrostatischen Wechselwirkungen, die die erste Monolage auf der Elektrode stabilisieren. Im Vergleich zur Bildung der ersten Monolage ist die direkte Adsorption einer weiteren Monolage daher unwahrscheinlich.

#### 5.4.2. Wachstum der kristallinen Phase

Anstelle der Bildung einer weiteren Monolage steigt die Konzentration von  $\text{Pb}^{2+}$  nahe der Grenzfläche, wodurch es zur Übersättigung der Lösung und der Bildung von  $\text{PbBrF}$  kommt. Für das Wachstum der kristallinen Phase ist zunächst die Entstehung eines Keims nötig. Bis zu einer kritischen Größe steigt die für die Keimbildung nötige Energie an [114]. Oberhalb dieser kritischen Größe fällt die nötige Energie allerdings stark ab, sodass das Wachstum an Keimen oberhalb der kritischen Größe energetisch günstiger ist als die Bildung neuer Keime. Das bedeutet, dass ein Großteil des an der Grenzfläche verfügbaren Materials nach der ersten Keimbildung zum Wachstum an den bereits vorhandenen Keimen beiträgt, anstatt zur Bildung neuer Keime zu führen. Dieser Effekt wird weiter dadurch verstärkt, dass das Kristallitwachstum zu einer Reduzierung der  $\text{Pb}^{2+}$ -Konzentration in der Elektrolytlösung führt.

Das nach der Bildung der Monolage beginnende Wachstum der kristallinen Phase ähnelt auf den ersten Blick dem *Stranski-Krastanov-Wachstum* [115]. Allerdings wird in diesem Wachstumsmodus die Bildung dreidimensionaler Kristallite mit Spannungen zwischen der Monolage und dem Substrat erklärt, die verschiedene Gitterkonstanten aufweisen. Da die Quecksilberelektrode keine regelmäßige Struktur hat, können solche Spannungen ausgeschlossen werden. Im vorliegenden Fall ist die Existenz der Monolage keine Voraussetzung für die Bildung einer kristallinen Phase. Vielmehr geht die Monolagenbildung dem Kristallwachstums voraus, weil sie gegenüber der Bildung von Nukleationskeimen energetisch günstiger ist. Erst wenn die Bildung der Monolage beendet und die Entstehung weiterer Monolagen energetisch ungünstig gegenüber der Keimbildung ist, steht  $\text{Pb}^{2+}$  für das einsetzende Kristallitwachstum zur Verfügung. Da das Wachstum direkt auf der Grenzfläche zwischen Monolage und Elektrolytlösung stattfindet, wird die Monolage lokal als dreidimensionale Struktur fortgesetzt.

Maßgeblich für die Anzahl der gebildeten Kristallite ist wie oben beschrieben die Rate der Keimbildung direkt nach der Änderung des Potentials. Dies wird in Abbildung 45 schematisch verdeutlicht. Dargestellt sind zwei Extrema des Wachstumsprozesses: In a) ist die Rate, mit der  $\text{Pb}^{2+}$  durch die Grenzfläche tritt, sehr gering. Dadurch tritt eine Übersättigung der Lösung nur sehr langsam ein und nach der langsamen Bildung der Monolage sind nur wenige Wachstumskeime vorhanden ( $t_1$  und  $t_2$ ). Zusätzliches  $\text{Pb}^{2+}$  führt nun vorrangig zum Wachstum der Kristallite um diese Keime, nur aus einem kleinen Teil bilden sich neue Keime ( $t_3$  bis  $t_5$ ). Im in Abbildung 45b dargestellten Fall dagegen ist die Rate, mit der  $\text{Pb}^{2+}$  durch die Grenzfläche tritt,



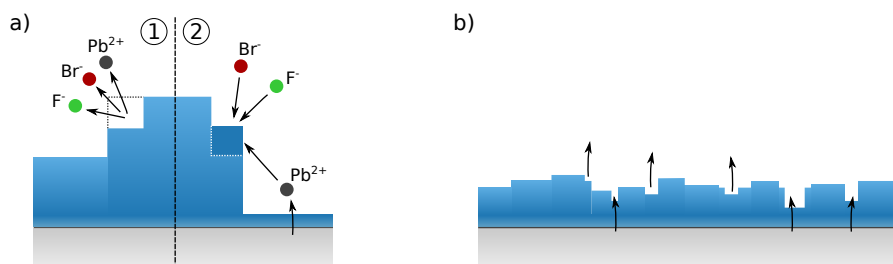
**Abbildung 45.:** Vereinfachtes Modell des Wachstumsprozesses a) für eine sehr kleine Keimbildungsrate und b) eine sehr große Keimbildungsrate. Bei kleinen Raten entstehen bevorzugt große Kristallite, bei großen Raten wachsen schnell viele kleine Kristallite, die die Grenzfläche vollständig bedecken. Diese Bedeckung führt zu einer Passivierung der Grenzfläche

sehr hoch. Nach der Bildung der Monolage ( $t_1$ ) führt die starke Übersättigung der Lösung zu einer großen Anzahl von Nukleationskeimen ( $t_2$ ), die mit gleicher Rate wachsen ( $t_3$ ). Durch die hohe Anzahl von Kristalliten pro Fläche ist die maximale laterale Ausdehnung der Kristallite stark begrenzt ( $t_4$ ), im Gegensatz zum zuvor diskutierten Fall haben die Kristallite daher eine geringere laterale Größe.

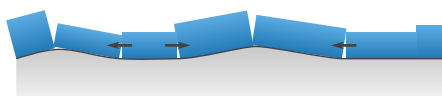
Prinzipiell entsprechen die zu Beginn dieses Abschnitts definierten Potentialbereiche gerade den beiden beschriebenen Extremfällen. Das in Potentialbereich A beobachtete Wachstumsverhalten lässt sich mit dem ersten Fall identifizieren, in dem die Keimbildungsrate niedrig ist. Hier wurden mit bis zu 100 nm vertikaler Ausdehnung relativ große Kristallite beobachtet, deren Wachstum langsam erfolgt. Die geringe Bedeckung der Grenzfläche weist außerdem auf eine geringe Anzahl von Wachstumskeimen hin. In Bereich B dagegen entstehen in vergleichsweise kurzer Zeit Kristallite mit geringer Ausdehnung und bedecken die Grenzfläche vollständig. Der Übergang zwischen beiden Extremfällen ist gut in Abbildung 39 zu erkennen: Da die Rate, mit der  $\text{Pb}^{2+}$  durch die Grenzfläche tritt, und damit auch die initiale Keimbildungsrate mit der Überspannung zunimmt, sinkt die maximal erreichbare Kristallitgröße.

Im Fall einer vollständigen Bedeckung der Grenzfläche mit Kristalliten muss es eine kritische Dicke der Kristallschicht geben, bei der die Grenzfläche passiviert ist, d. h. kein Ionentransfer aus dem Quecksilber in den Elektrolyten stattfinden kann. Die Unabhängigkeit der vertikalen Ausdehnung der Kristallite und das schnell stagnierende Wachstum in Bereich B deuten darauf hin, dass hier eine solche Passivierung vorliegt. Der Verlauf des Stroms im Zyklovoltammogramm in Abbildung 26 legt nahe, dass der fließende Strom in diesem Potentialbereich nicht mehr hauptsächlich durch die Geschwindigkeit der Deamalgamierungsreaktion bestimmt ist, sondern durch die Diffusion von Blei im Quecksilber. Eine Abschätzung der diffusionslimitierten Stromdichte 600 s nach dem ersten Potentialsprung mit der Cottrell-Gleichung (2.51), der Diffusionskonstanten  $D = 1.25 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  von Blei in Quecksilber [116] und einer geschätzten Konzentration von 1 mmol/l des Bleis im Quecksilber ergibt einen Wert von  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Dies entspricht relativ genau dem zu diesem Zeitpunkt in Bereich B beobachteten Strom von 13 bis  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Die Diffusionslimitierung hat zur Folge, dass die anfängliche Rate, mit der nach dem ersten Potentialsprung Nukleationskeime gebildet werden, nicht vom Potential abhängt. Da die Anzahl der Nukleationskeime in Bereich B für alle Potentiale gleich ist, gilt hier unabhängig vom Potential die folgende Erklärung für das beobachtete Wachstumsverhalten: Die Gesamtreaktion (5.2) besteht aus Auflösung und Bildung von  $\text{PbBrF}$ , die zeitlich parallel ablaufen (siehe Abbildung 46a). Eine Zunahme der  $\text{PbBrF}$ -Menge ist dann zu beobachten, wenn die Reaktion durch Erhöhung der  $\text{Pb}^{2+}$ -Konzentration aufgrund der Deamalgamierung zur Produktseite verschoben wird. Dies ist zu Beginn des Wachstums kurz nach dem Potentialsprung der Fall. Gleichzeitig führt das fortschreitende Kristallitwachstum zu einer Abnahme der Konzentration von  $\text{Pb}^{2+}$  in der Lösung und behindert den Nachschub an Bleiionen aus dem Quecksilber, was das Reaktionsgleichgewicht zur Eduktseite verschiebt. Im Gleichgewichtsfall entspricht die Rate der Auflösung gerade der Rate des Wachstums und die  $\text{PbBrF}$ -Menge bleibt konstant. Der sich einstellende Nettotransport von  $\text{Pb}^{2+}$  (Abbildung 46b) entspricht gerade dem beobachteten, diffusionslimitierten Strom.

Ein Vergleich der Potentialabhängigkeit der Verkippung der Kristallite (Abbildung 41) mit der Bedeckung der Grenzfläche mit Kristalliten (Abbildung 42) zeigt eine Korrelation der beiden Größen. In Bereich A ist die Bedeckung vergleichsweise niedrig und auch die Verkippung hat hier ein Minimum. Dagegen ist in Bereich B, wo die Grenzfläche vollständig bedeckt ist, die Verkippung bis zu 70% höher. Dies deutet darauf hin, dass die Verkippung durch Wechsel-



**Abbildung 46.:** a) Ist die Grenzfläche durch eine hohe Bedeckung mit kleinen Kristalliten passiviert, setzt ein Auflösungsprozess ein (①), der die Passivierung verringert, sodass wieder Kristallwachstum möglich ist (②). b) Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Auflösung und Wachstum ein, das zu einem Nettostrom von  $\text{Pb}^{2+}$  über die Grenzfläche führt.



**Abbildung 47.:** Das flüssige Substrat erlaubt eine Verkipplung der Kristallite, die durch die Wechselwirkung der Kristallite miteinander verursacht wird. Hier ist der Effekt stark übertrieben dargestellt.

wirkungen zwischen den Kristalliten hervorgerufen wird, die während des Wachstums einer dichten Schicht entstehen. Begünstigt wird diese Verkipplung durch die Flexibilität des flüssigen Substrats (siehe Abbildung 47).

#### 5.4.3. Auflösung

Wird das Potential zu einem Wert geändert, bei dem die Amalgamierungsreaktion überwiegt, beginnt die Auflösung der Kristallite. Der Auflösungsmechanismus unterscheidet sich je nachdem, ob eine passivierte Grenzfläche vorlag oder nicht. Im Fall der passivierten Grenzfläche versiegt der Strom von Bleiionen aus dem Quecksilber und die Auflösungsreaktion an der Grenzfläche zwischen Kristalliten und Elektrolyten überwiegt. Sobald die Schicht so dünn ist, dass Blei die Grenzfläche passieren kann, nimmt die Bleikonzentration im Elektrolyten stark ab und die Auflösung beschleunigt sich, bis kein  $\text{PbBrF}$  mehr vorhanden ist. Im Fall weniger, großer Kristallite nimmt die  $\text{Pb}^{2+}$ -Konzentration in der Nähe der Grenzfläche durch die sofort ablaufende Amalgamierung schnell stark ab. Aufgrund ihrer im Verhältnis zum Volumen kleinen Oberfläche dauert die Auflösung großer Kristallite in der Regel allerdings länger als die Auflösung kleinerer Kristallite.

#### 5.4.4. Deutung der Messdaten

Mit dem vorgestellten Modell für Wachstum und Auflösung der  $\text{PbBrF}$ -Kristallite lassen sich nun auch die in Abbildung 30 dargestellten Zyklovoltammetriedaten erklären. Zu Beginn der Messung bei ungefähr  $-0.8\text{ V}$  existieren weder Monolage noch kristalline Phase, daher entspricht der Wert der spekulären Intensität dem der unbedeckten Grenzfläche und Diffraktionsmaxima werden nicht beobachtet. Mit steigendem Potential bildet sich zuerst die Monolage, was ein Maximum im Strom hervorruft und als steiler Anstieg der spekulären Intensität zu beobachten ist. Da die Monolage Voraussetzung für das Kristallwachstum ist, beginnt der Anstieg der Intensitäten der Diffraktionsmaxima erst, nachdem die spekuläre Intensität ihr Maximum erreicht hat.

Zu weiter positiveren Potentialen beschleunigt sich das Wachstum der Kristallite, da sowohl die Anzahl der Nukleationszentren als auch die Wachstumsrate der Kristallite mit der Rate der aus dem Quecksilber austretenden  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen steigen. Daher entstehen viele kleine Kristallite, die die Rauigkeit der Grenzfläche so stark erhöhen, dass die spekuläre Intensität auf null abfällt. Ab  $-0.4$  V ist die Oberfläche passiviert und durch die Diffusionslimitierung erfolgt kein weiteres Wachstum der kristallinen Phase, wodurch die Diffraktionsintensitäten eine Sättigung erreichen. Nach Erreichen des Wendepunkts des Potentials kann im limitierten Potentialbereich weiterhin kein Wachstum erfolgen, bis  $-0.7$  V bleiben die Intensitäten der Diffraktionsmaxima daher konstant. Der Anstieg der spekulären Intensität ab  $-0.4$  V deutet allerdings auf eine Abnahme der Rauigkeit hin, die hier nicht zu erklären ist. Bei negativeren Potentialen sinkt die Rate, mit der  $\text{Pb}^{2+}$  die Grenzfläche erreicht und das Gleichgewicht zwischen Auflösung und Wachstum verschiebt sich zur Auflösung. Nach dem Überschreiten des Gleichgewichtspotentials  $E_{\text{Eq}}$  steigt die Rate der Auflösung schnell an. Der steigende Strom geht einher mit einer schnellen Verringerung der Konzentration von  $\text{Pb}^{2+}$  an der Grenzfläche. Dies führt neben der Auflösung der Kristallite zu einer schnellen Auflösung der Monolage, weshalb in der spekulär reflektierten Intensität Fluktuationen zu erkennen sind. Da die Monolage in den nicht durch Kristallite bedeckten Bereichen sofort aufgelöst wird, die größeren Kristallite sich aber langsamer auflösen, können diese sich nun auf der Elektrode frei bewegen. Die Verkippung der Kristalle verschwindet fast ganz, worauf die bei  $-0.78$  V abfallende Intensität des (002)-Maximums bei einem gleichzeitigen Anstieg der Intensität des (001)-Maximums hindeutet. Durch die freie Beweglichkeit der Kristallite bei gleichzeitiger permanenter Änderung der Form der Elektrode durch Elektrokapillaritätseffekte (siehe Abschnitt 2.3.9) bewegen sich diese erratisch durch den Röntgenstrahl, wie die weiteren Verläufe der Diffraktionsintensitäten zeigen. Ab etwa  $-0.88$  V läuft die Auflösung dann so schnell ab, dass auch die letzten Kristallite verschwinden. Am negativen Wendepunkt des Potentials sind die Diffraktionsmaxima daher verschwunden und die spekuläre Intensität entspricht der Reflektivität der unbedeckten Grenzfläche zwischen Quecksilber und dem Elektrolyten. Bis zum Ausgangspotential bleiben alle Intensitäten konstant, da keine  $\text{PbBrF}$ -Bildung stattfindet.

Das in Abbildung 44 zu beobachtende Ansteigen der (001)-Intensität bei einem Potential, bei dem bereits die Auflösung der Kristallite beginnt ( $t_3$  bis  $t_4$ ), kann mit dem Modell ebenfalls erklärt werden. Auch hier ist die Abnahme der Verkippung die Ursache dafür, dass gleichzeitig ein Absinken der (002)-Intensität zu beobachten ist. Darauf weist auch die Verringerung der lateralen Breite beider Maxima hin. Als Grund für die Abnahme der Verkippung kann die beginnende Auflösung der Kristallite angesehen werden, wodurch sich die mechanischen Spannungen zwischen den Kristalliten verringern. Der parallel beobachtete Anstieg der spekulär reflektierten Intensität ist ebenfalls ein gutes Indiz für die Auflösung.

#### 5.4.5. Abschließende Bemerkungen

Ein Detail, das durch die hier vorgestellten Ergebnisse nicht geklärt werden konnte, ist die Form der Kristallite. In der vorigen Diskussion und in den Abbildungen wurden diese zwar als quaderförmig angenommen, im Allgemeinen verläuft das Kristallwachstum allerdings derart, dass die Oberflächen mit minimaler Gibbs-Energie maximiert werden [114]. Die Energie ist vor allem durch die Wechselwirkung der Kristallatome gegeben und muss z. B. durch Computersimulationen bestimmt werden. Im Fall von  $\text{PbBrF}$  liegen keine entsprechenden Daten vor. Eine definitive Aussage über den Einfluss des Wachstumsprozesses auf die Form der Kristallite kann deshalb erst mit Hilfe spezialisierter Studien, z. B. unter Verwendung kohärenter Röntgenstromethoden [117], getroffen werden.



Der hier bei sehr positiven Potentialen auftretende Effekt der Selbstlimitierung bei Wachstumsprozessen kristalliner Phasen ist im Zusammenhang mit der Oxidbildung an der Oberfläche von Metallen wohlbekannt und gut untersucht [118]. Die klassische theoretische Behandlung dieser Prozesse nach Cabrera und Mott [119] geht von einem Wachstumsmodus aus, bei dem eine kristalline Monolage nach der anderen gebildet wird. Die hier beobachtete Bildung dreidimensionaler Kristallite steht in Widerspruch zu dieser Annahme und ist daher eher mit der Passivierung durch Inselwachstum zu vergleichen, wie es auf Cu(001)-Substraten beobachtet wird [120]. Aufgrund der im selbstlimitierten Potentialbereich auftretenden Verkippung durch die hohe Bedeckung der Grenzfläche ist der Potentialbereich, in dem eine geringe Bedeckung beobachtet wurde für die Verwendung von flüssigen Elektroden als Substrat zur Produktion von Kristalliten hoher Qualität besser geeignet.

Alle bei den hier vorgestellten Untersuchungen beobachteten Effekte weisen qualitative Gemeinsamkeiten mit bekannten Prozessen an festen Substraten auf. Bei diesen ist jedoch der Einfluss des Substrats ein ausschlaggebender Faktor, der in dem hier untersuchten System nicht auftritt. Das Studium der Unterschiede zwischen den Wachstumsprozessen auf flüssigen und festen Substraten ist daher ein wichtiger Schritt zur Ausnutzung der Eigenschaften von Flüssigkeitsgrenzflächen zur Produktion von Nanomaterialien.



## 6 | Entwicklung einer Reflektivitätsmethode zur Untersuchung von Flüssigkeitsgrenzflächen

Wie in Abschnitt 2.2.5 beschrieben, erlaubt die Messung der Röntgenreflektivität (XRR) einer Grenzfläche einen direkten Einblick in das lateral gemittelte Elektronendichteprofil der Grenzfläche entlang der Grenzflächennormalen. Damit ist diese Methode sehr gut geeignet, um Strukturveränderungen dieser Grenzfläche mit atomarer Auflösung zu beobachten. Bei konventionellen XRR-Methoden wird die Reflektivitätskurve sequentiell gemessen, d. h. es wird eine Intensitätsmessung für jeden  $q_z$ -Wert durchgeführt. Die resultierende Dauer des Experiments macht Messungen mit einer Zeitauflösung von einer Sekunde oder gar darunter unmöglich. Zwar existieren spezialisierte Ansätze, wie winkeldispersive [26] oder energiedispersive [27, 28] Methoden, um einen großen Bereich der Kurve innerhalb einer kurzen Zeitspanne parallel aufzunehmen, diese benötigen aber aufwendige Optiken bzw. energieauflösende Detektoren. Eine weitere experimentelle Herausforderung stellt die Untersuchung von flüssig/flüssig-Grenzflächen dar. An Synchrotron- oder FEL-Quellen sind hierfür Spiegeloptiken nötig, die den Primärstrahl unter verschiedenen Winkeln auf die stets horizontale Grenzfläche reflektieren. Eine solche Optik verwendet beispielsweise das in Abschnitt 3.1.1 beschriebene LISA-Diffraktometer. Solche Flüssigkeitsdiffraktometer und die für die zuvor beschriebenen Methoden nötigen Aufbauten für parallele XRR-Messungen sind nur an wenigen Beamlines zu finden. An FELs, die sich besonders für zeitaufgelöste Messungen eignen, sind Flüssigkeitsdiffraktometer gar nicht verfügbar.

Um trotzdem zeitaufgelöste XRR-Messungen an Flüssigkeitsgrenzflächen an Beamlines ohne Flüssigkeitsdiffraktometer durchführen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode entwickelt, welche die oben aufgeführten Schwierigkeiten umgeht. Bei dieser Methode wird die gekrümmte Grenzfläche eines Flüssigkeitstropfens, der sich entweder innerhalb einer anderen Flüssigkeit oder in einem Gas befindet, mit einem horizontalen Röntgenstrahl beleuchtet. Durch die Krümmung wird der Strahl unter einem Winkel reflektiert, der von der Position des Auftreffpunktes auf der Probe abhängt. Neben dem horizontalen Primärstrahl, einer vertikalen Translationsmöglichkeit für die Probe, einem zweidimensionalen Detektor und der Möglichkeit, die Strahlgröße durch Fokussierung oder durch Blenden einzustellen, gibt es keine weiteren Voraussetzungen zur Anwendung der Technik.

Durch geeignete Wahl der Strahlgröße ergeben sich zwei Anwendungsszenarien für die Methode: Ein großer Strahl (in der Größenordnung von  $10\ \mu\text{m}$ ) wird durch die Krümmung aufgefächert, also in einen Winkelbereich reflektiert. Durch die richtige Wahl des Auftreffpunktes auf der Probe lässt sich so ein bestimmter Bereich der Reflektivitätskurve parallel aufnehmen. Ein sehr kleiner Strahl dagegen (in der Größenordnung von  $100\ \text{nm}$ ) wird praktisch in einen einzelnen Winkel

reflektiert. Eine Reflektivitätskurve kann dann durch schrittweise Translation der Probe wie bei konventionellen Techniken sequentiell aufgenommen werden.

### 6.1. Einführung zum Manuskript „X-ray reflectivity from curved liquid interfaces“

Die praktische Anwendbarkeit beider Einsatzmodi wurde im Rahmen dieser Arbeit an den Synchrotronstrahlungsquellen PETRA III und ESRF erstmals erfolgreich gezeigt. Als Testsysteme kamen die Grenzflächen zwischen Wasser und Wasserdampf (in Stickstoff), Quecksilber und seiner Dampfphase (in Stickstoff) und zwischen Quecksilber und einer wässrigen Elektrolytlösung zum Einsatz. Damit wurde die Methode an jeweils einer polaren und einer metallischen Flüssigkeit sowie der Grenzfläche zwischen beiden getestet.

Der an der Beamline P08 an PETRA III verfügbare kollimierte Primärstrahl mit einer vertikalen Ausdehnung von 10 bis 100  $\mu\text{m}$  wurde genutzt, um große Teile der Reflektivitätskurven der Wasser/Dampf- und der Quecksilber/Elektrolyt-Grenzfläche jeweils parallel aufzunehmen. An der Beamline ID13 am ESRF dagegen wurden die dort verfügbaren spezialisierten Optiken verwendet, um die Reflektivitätskurve der Quecksilber/Dampf-Grenzfläche mit einem auf 170 nm fokussierten Strahl sequentiell aufzunehmen.

Das nachfolgende Manuskript enthält eine theoretische Beschreibung der Reflektivitätsgeometrie sowie experimentelle Details zu den genannten Messungen und deren Ergebnisse. Die mit den beiden Modi gewonnenen Reflektivitätskurven zeigen sehr gute Übereinstimmungen mit früheren, mittels konventioneller Methoden gemessenen Daten. Außerdem werden experimentelle Herausforderungen und Limitierungen der Methode diskutiert. Während mit dem Nanometer-Strahl die Reflektivitätskurve von Quecksilber einschließlich des Layering-Peaks bei  $2.2 \text{ \AA}^{-1}$  gemessen wurde, sind solch hohe  $q_z$ -Bereiche bei schneller paralleler Messungen mit dem Mikrometer-Strahl nicht erreichbar. Der Grund dafür sind die Verteilung der Primärstrahlintensität auf viele Detektorpixel und der hohe Dynamikumfang der Reflektivitätskurve. Durch rechnerische Reduzierung der  $q_z$ -Auflösung wurde dieser Nachteil jedoch zumindest teilweise beseitigt.

## 6.2. Manuskript: „X-ray reflectivity from curved liquid interfaces“

Sven Festersen<sup>1</sup>, Stjepan B. Hrkac<sup>1</sup>, Christian T. Koops<sup>1</sup>, Benjamin Runge<sup>1</sup>, Thomas Dane<sup>2</sup>,  
Bridget M. Murphy<sup>1,3</sup>, and Olaf M. Magnussen<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Institute for Experimental and Applied Physics, Kiel University, Kiel, Germany

<sup>2</sup> ESRF, The European Synchrotron, 71 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

<sup>3</sup> Ruprecht-Haensel-Laboratory, Kiel University, Kiel, Germany

---

Reproduced with permission from ACS Langmuir, submitted for publication.

Unpublished work copyright © 2017 American Chemical Society.

---

### Abstract

X-ray reflectivity studies of the structure of liquid-vapor and liquid-liquid interfaces at modern sources, such as free electron lasers, are currently impeded by the lack of dedicated liquid surface diffractometers. It is shown that this obstacle can be overcome by an alternative experimental approach that uses the natural curvature of a liquid drop for variation of the angle of incidence. Two modes of operation are shown: (1) Sequential reflectivity measurements by a nanometer beam and (2) parallel acquisition of large ranges of a reflectivity curve by micrometer beams. The feasibility of the two methods is demonstrated by studies of the Hg/vapor, H<sub>2</sub>O/vapor and Hg/0.1 M NaF interface. The obtained reflectivity curves match the data obtained by conventional techniques up to  $5\alpha_c$  in micro beam mode and up to  $35\alpha_c$  in nano beam mode, allowing observation of the Hg layering peak.

### Introduction

The analysis of the shape of static sessile and pendant liquid drops in contact with a gas or immersed in another liquid is a well known tool for the study of a liquid's surface and interface properties such as contact angle, wettability and surface tension [121–123]. In addition, techniques such as axisymmetric drop shape analysis (ADSA) have successfully been used to study more complex systems at liquid interfaces such as mono- and bilayers of lipids and proteins by using a drop's surface as a replacement for film balances [124–126]. However, these methods provide only average information on the interface structure such as surface excesses. X-ray reflectivity (XRR) methods on the other hand probe the average electron density profile of the interface and therefore enable direct insight into the microscopic structure with molecular resolution [18, 19]. Conventional XRR methods require both an extended flat fluidic interface and the means to change the angle of the incident X-ray beam. At synchrotron X-ray sources, beam tilting is currently achieved by highly specialized liquid surface diffractometers. Available instrument designs employ either Bragg reflection at one [23, 24] or at two subsequent crystals [19, 22, 25] for tilting the beam down on the liquid surface. However, these setups and others outlined by Pershan et al. [53] are available at only few synchrotron beamlines worldwide and do not exist at all at current or upcoming free electron laser (FEL) sources, limiting the application of XRR methods to liquid interfaces. Alternative techniques such as angular dispersive [26] and energy dispersive [27, 28] XRR allow a fixed setup, but necessitate specialized optics and energy-sensitive detectors.

Here, we present a method that circumvents the experimental challenges by utilizing the curved surface of a liquid drop to reflect an X-ray beam impinging horizontally. If a sessile drop is used in combination with a narrow beam (of the order of 100 nm high), the surface curvature enables

reflection angles from 0 to 180°, selected by a simple vertical translation of the drop relative to the beam. Use of a broader (of the order of 10 μm) beam gives access to a large range of the reflectivity curve in one measurement, thus enabling fast acquisition for low reflection angles similar to the RAPID XRR [127] method. The sole experimental prerequisites for both modes are a vertical translation stage for the sample, a two-dimensional detector and the ability to vertically focus the X-ray beam down to the required height at the sample. These requirements are nowadays met at most modern synchrotron and FEL beamlines. The broad beam geometry was already proposed previously by Bosio et al.[29], but abandoned due to experimental difficulties at that time.

We demonstrate the feasibility of this reflection geometry on a polar liquid (water), a liquid metal (mercury), and the interface between a liquid metal and an aqueous electrolyte solution. Specifically, the nano beam mode was used to record the XRR curve of the mercury/vapor interface, while the micro beam mode was used to record the XRR curves of the water/vapor interface and the mercury/electrolyte interface. These samples were chosen because of their high surface tension and high X-ray reflectance, which results in intense and sharp reflections. In addition, liquid metals such as mercury exhibit a strong stratification of the atomic layers close to the interface, resulting in a pseudo-Bragg peak (*layering peak*) at  $q_z = 2/(\sqrt{3}r)$ , where  $r$  is the atomic radius [40, 128]. For mercury, the peak is located at  $q_z \approx 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ . The intensity of this peak is usually six to seven orders of magnitude lower than the incident beam intensity, necessitating the use of a high-intensity synchrotron beam. We therefore pay special attention to the layering peak's visibility as an indicator for the reflectivity method's performance.

### Principle of Measurement

On the surface of a sessile drop, the angle  $\alpha_i$  between the horizontal and a local tangent to the surface varies from 0° at the drop's apex to the contact angle  $\Theta_C$  at its base (see Fig. 48). If  $z_s$  is the vertical distance from the apex, the shape of the drop's surface can be described by a function  $z_s(x, y)$ . A universal expression for this function does not exist for a general sessile drop. However, for the special case of a very large puddle, the curvature in the  $x$ - $y$ -plane can be neglected and – assuming a semi-infinite puddle – the profile can be described by the one-dimensional function  $z_s(x)$ . It can then be shown that the curvature  $\alpha_i(z_s)$  for non-wetting systems ( $\Theta_C > 90^\circ$ ) is given by [32, 121]:

$$\begin{aligned}\alpha_i(z_s) &= \arctan \frac{dz_s}{dx} \\ &= \arctan \sqrt{\left(1 - \frac{z_s^2}{\Lambda_c^2}\right)^{-2} - 1},\end{aligned}\tag{6.1}$$

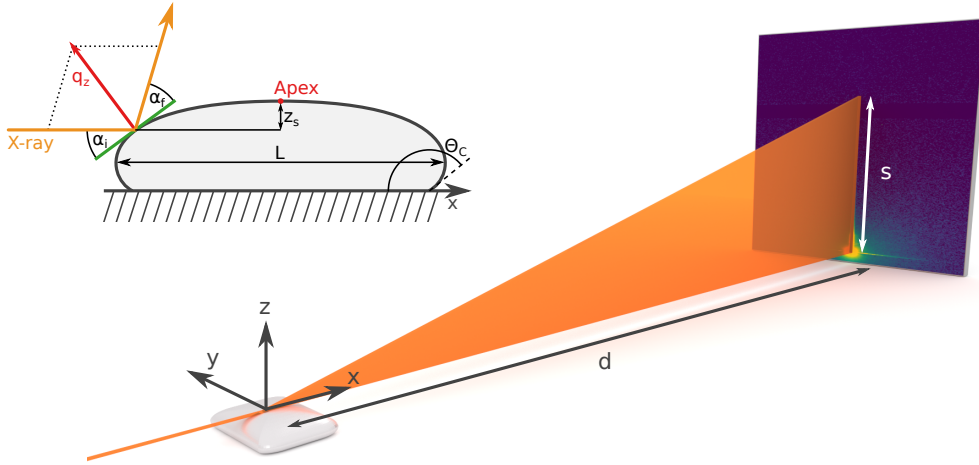
where  $\Lambda_c = \sqrt{\gamma/\rho g}$  is the capillary length of the liquid given by its surface tension  $\gamma$ , density  $\rho$  and the gravitational acceleration  $g$ .

For small incident angles, Eq. (6.1) can be approximated by a linear expression:

$$\alpha_i(z_s) \approx \sqrt{2} \frac{z_s}{\Lambda_c}.\tag{6.2}$$

This approximation deviates by less than 0.55% from the exact solution for  $\alpha_i < 10^\circ$ .

We now consider a ray traveling in horizontal direction and impinging on the drop's surface at a defined vertical position  $z_s$  with respect to the drop's apex. This ray is reflected into an angle  $\alpha_f$  relative to the local tangent. For specular reflection,  $\alpha_f$  is equal to  $\alpha_i$  and the ray will be deflected by  $\alpha_i + \alpha_f = 2\alpha_i(z_s)$ .



**Abbildung 48.:** Sketch of the proposed reflection geometry. A horizontal X-ray beam (along x-direction) is reflected from the surface of a liquid drop and detected by a two-dimensional detector. Incident angle  $\alpha_i$  and reflection angle  $\alpha_f$  depend solely on the local curvature.

In the case of a non-divergent beam with a finite vertical size  $h$  that is nonnegligible as compared to the surface curvature, the beam impinges at variable distances  $z_s$  and is reflected into an angular range  $\Delta(\alpha_i + \alpha_f)$ .

In the regime of  $\alpha_i < 10^\circ$ , the angular range and the corresponding wave vector transfers  $q_z \approx (4\pi/\lambda)(\alpha_i + \alpha_f)/2$  can be calculated using Eq. (6.2):

$$\Delta(\alpha_i + \alpha_f) \approx 2\sqrt{2}\frac{h}{\Lambda_c} \quad (6.3)$$

and

$$\Delta q_z \approx \frac{4\pi}{\lambda}\sqrt{2}\frac{h}{\Lambda_c}. \quad (6.4)$$

To utilize this geometry for XRR measurements using a collimated, horizontal X-ray beam (wavelength  $\lambda$ ), the droplet has to be placed on a vertical translation stage to select the reflection angle by variation of  $z_s$ . A two-dimensional detector placed in a distance  $d$  from the impingement point along the primary beam in scattering direction is required for measuring the reflected beam as well as the background. The reflection angle can be calculated from the vertical position  $s$  of the reflected beam on the detector relative to the primary beam position via  $\alpha_i + \alpha_f = \arctan(s/d)$  (Fig. 48). From this, the surface normal momentum transfer is easily calculated as  $q_z = (4\pi/\lambda) \sin [(\alpha_i + \alpha_f)/2]$ .

For a small vertical beam size  $h$  (nm), the reflected beam divergence  $\Delta(\alpha_i + \alpha_f)$  and  $\Delta q_z$  also become small. Because the reflectivity of most liquid surfaces does not exhibit strong variations with  $q_z$ , the broadening of the reflected beam can be neglected in this case and the reflectivity at a single  $q_z$  value is measured. By translation of the sample in vertical direction, the XRR curve can be recorded step by step, similar to classical techniques. In practice, a beam with  $h \approx 100$  nm

is sufficiently small to apply this technique. We will therefore refer to this mode of operation as the *nano beam mode*.

A large angular range and therefore a large part of the XRR curve can be probed in a single measurement by using a beam with  $h$  of the order of 10 to 100  $\mu\text{m}$ . This mode will be referred to as *micro beam mode*. Because the primary beam in this case is scattered into a range of  $q_z$  values, the intensity at each  $q_z$  is lower than in nano beam mode, leading to worse counting statistics. This is in particular problematic if diffuse scattering from the surface or scattering from the liquid bulk become comparable to the specular intensity [35]. The micro beam mode thus is limited to low  $q_z$  values where the reflected intensity is at least an order of magnitude higher than those other scattering contributions.

Micro beam mode requires a highly collimated beam, otherwise the recorded intensity is convoluted with the angular distribution. Furthermore, the intensity is scaled with the beam profile. The profile can usually be assumed to be flat-top if the beam is cut by a slit system. In nano beam mode, beam divergence and beam profile do not have to be considered, because only the integrated intensity is relevant.

It should be noted that the position of the impingement point in horizontal direction (along the primary beam) changes with  $z_s$  as the point moves along the surface. With a fixed detector, this leads to an error in  $d$  with a maximum value  $\Delta d = L/2$ , where  $L$  is the size of the droplet in horizontal direction. The observed beam position on the detector  $s$  therefore has an uncertainty  $\Delta s/s = \Delta d/d = L/(2d)$ . To correct for this shift, it is necessary to know the inverse of the function describing the shape of the drop,  $x(z_s)$ . Even for the simple case of a semi-infinite sample, this is not possible analytically [32] and will not be discussed here. However, by solving the differential equation  $\frac{dz_s}{dx} = \tan \alpha_i \approx \sqrt{2}(z_s - a)/\Lambda_c$  given by the linear approximations (Eq. 6.3 and 6.4), an expression for the uncertainty of  $q_z$  can be approximated:

$$\Delta q_z \approx \left| \frac{4\pi}{\lambda} \right| \cdot \left| \frac{s}{d^2 + s^2} \right| \frac{\Lambda_c}{\sqrt{2}} \ln \left( \frac{\Lambda_c}{\sqrt{2}a} \tan \alpha_i + 1 \right), \quad (6.5)$$

where  $a = 2\Lambda_c \sin(\Theta_C/2)$  is the height of a sessile drop.

### Experimental Details

Measurements in nano beam mode were carried out at the nanofocus endstation of ESRF beamline ID13, which provides a vertical beam size of 170 nm at an energy of 15.2 keV and a vertical divergence in the order of 1 mrad. These experiments were performed on clean mercury surfaces in  $\text{N}_2$  (purity 5.7) atmosphere ( $\Lambda_c = 1.91$  mm [121, 129], drop height  $a = 3.71$  mm). Instead of a free sessile drop, we used a Hg sample contained in a purpose-built KEL-F cell of rectangular shape ( $1.0 \times 0.8$  cm<sup>2</sup>) to ensure reproducible drop size and orientation. A two-dimensional detector (Dectris Ltd. Eiger 4M,  $75 \times 75$   $\mu\text{m}^2$  pixel size, distance  $d = 0.3$  m) was used for data acquisition. XRR curves were recorded up to the liquid metal layering peak at approximately  $2.2 \text{ \AA}^{-1}$ , corresponding to  $\alpha_i + \alpha_f = 16.42^\circ$  at the given photon energy. Starting with the incoming beam half-shaded by the sample, the vertical sample position was changed step-wise and a single detector image was recorded for each point of the XRR curve. The detector images were monitor-normalized and corrected by subtraction of the background intensity measured 15 pixels left and right of the specular reflection. The specular intensity was extracted by integration of a  $12 \text{ pixels} \times 150 \text{ pixels}$  area. The reflection's vertical position  $s$  on the detector was obtained by a Gaussian fit to the vertical profile of the same area, and then mapped to an angle  $\alpha_i$  and transformed to a momentum transfer value  $q_z$ . Measurements were carried out on two mercury samples prepared under identical conditions. XRR data was recorded for  $q_z > 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  on the



first sample and for  $q_z < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  on the second sample with exposure times from 1 s to 240 s per step.

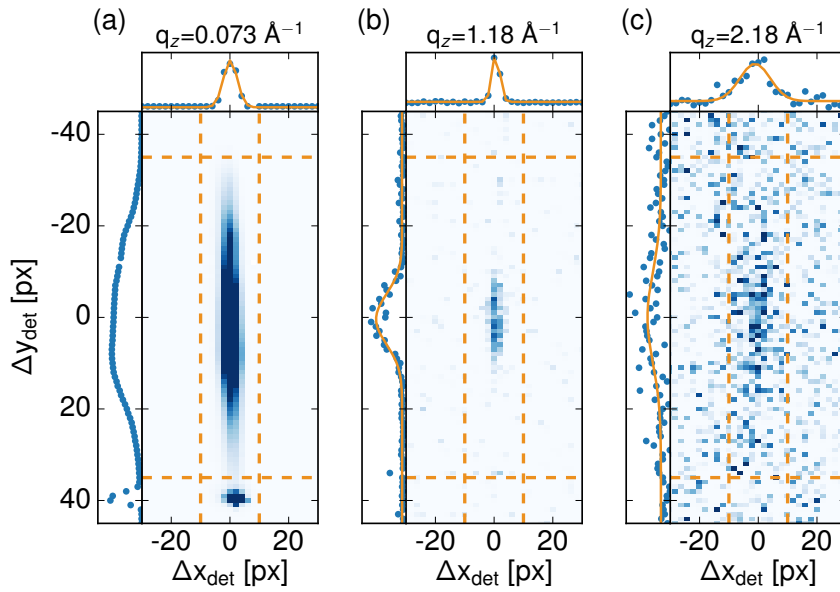
XRR curves of the water/vapor ( $\Lambda_c = 0.86 \text{ mm}$  [121, 129]) interface and the mercury/electrolyte ( $\Lambda_c = 1.77 \text{ mm}$  [121, 129]) interface were recorded in micro beam mode at the PETRA III high resolution diffraction beamline P08, where a beam with a vertical size of  $10 \text{ }\mu\text{m}$  to  $100 \text{ }\mu\text{m}$  at photon energies of 15 keV and 25 keV and a vertical divergence  $< 10 \text{ }\mu\text{rad}$  was used. The vertical spread of the beam due to the divergence is below the size of two detector pixels and is therefore neglected. The sufficiently large incoming beam was cut by a vertical slit system to obtain a flat-top beam profile. A  $10 \text{ }\mu\text{m}$  beam was used to record the XRR curve of the water/vapor interface and a  $20 \text{ }\mu\text{m}$  beam for the mercury/electrolyte sample. Both curves were recorded with an exposure time of one second. Additional XRR curves of the water/vapor interface were recorded with a  $100 \text{ }\mu\text{m}$  beam to study the influence of integration time. The sample and detector stage of the LISA liquid diffractometer at P08 were used for these experiments [22]. The water and mercury samples were contained in multi-purpose sample cells with rectangular ( $4.0 \times 19.5 \text{ cm}^2$ , PTFE) and circular (diameter 4 cm, KEL-F) shape, respectively. A two-dimensional detector (Dectris Ltd. Eiger 1M,  $75 \times 75 \text{ }\mu\text{m}^2$  pixel size, distance  $d = 1.22 \text{ m}$ ) was used for data acquisition. The recorded two-dimensional data sets were integrated in horizontal direction (10 pixels wide) and the vertical pixel coordinates were mapped to  $q_z$ -values. Milli-Q water was used for the water/vapor sample and to prepare the 0.1 M NaF (99.995%, Alfa Aesar) aqueous solution for the mercury/electrolyte sample.

All sample cell parts that came in contact with the sample liquids were cleaned in a mixture of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  to avoid contamination of the interface. To prevent oxidization, measurements involving mercury were carried out in  $\text{N}_2$  atmosphere. All experiments were performed at room temperature. High purity mercury (99.99+%, Chempur) was used in all studies of the mercury interface.

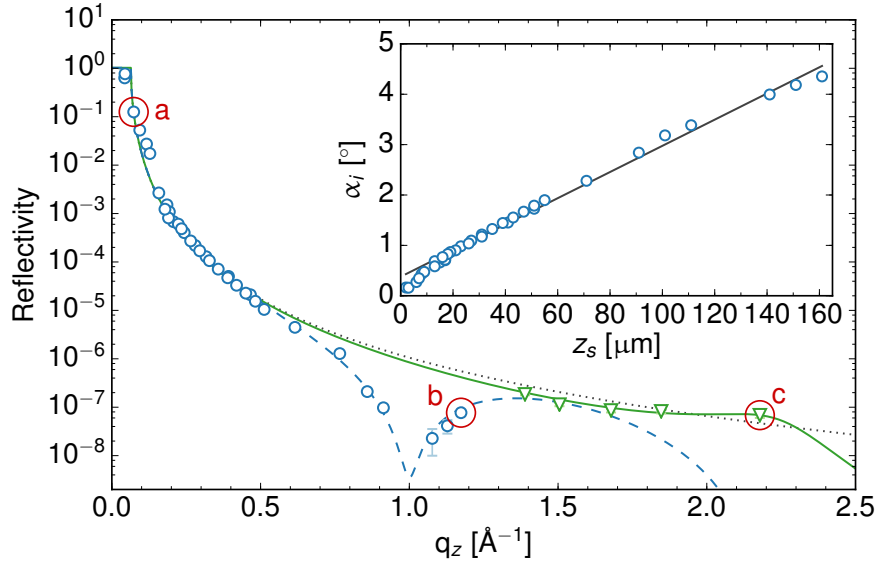
### Results and Discussion

Examples of reflections from the mercury/vapor interface recorded in nano beam mode are shown in Fig. 49. The presented images were recorded at  $q_z = 0.073, 1.18, \text{ and } 2.18 \text{ \AA}^{-1}$  and are background corrected. The data shown in Fig. 49a (exposure time 10 s) includes a part of the primary beam that is transmitted over the sample due to the very small vertical translation (visible at the bottom of the plot). As the sample is further translated upwards, the primary beam intensity is completely cut off by the sample. Data recorded at  $q_z = 1.18 \text{ \AA}^{-1}$  (Fig. 49b) exhibit the expected Gaussian-shaped reflection. The reflection shown in Fig. 49c was recorded at the mercury layering peak position. The intensity at this position is expected to be a factor of approximately  $10^{-7}$  reduced compared to the primary beam intensity. Still, a distinct peak was observed with an exposure time of 480 s.

Fig. 50 shows the XRR curves of the first (green triangles) and the second mercury sample (blue circles). Compared to the Fresnel reflectivity of a perfectly sharp interface (dotted black line), the data measured on the first sample exhibits the expected maximum at  $2.2 \text{ \AA}^{-1}$ , arising from the stratification of the near-surface Hg into atomic layers. The data is in good agreement with previous studies of the free liquid Hg surface at room temperature, measured in conventional geometry on liquid surface diffractometers [40]. Fits of the distorted crystal model (DCM), which is commonly used to describe the liquid metal layering (solid green line) [40], with a fixed layer spacing of  $2.76 \text{ \AA}$  yielded an intrinsic roughness of  $(0.982 \pm 0.013) \text{ \AA}$  and layer broadening of  $(0.459 \pm 0.027) \text{ \AA}$ , which is in good agreement with the values reported by Magnussen et al. [40]. Data measured at low angles on the second sample revealed a distinct intensity minimum at



**Abbildung 49.:** Reflected intensity (background corrected) recorded in nano beam mode at three different  $q_z$ -values. The dashed orange lines denote the integration area from which the profiles were obtained. The intensity profiles were fitted by Gaussians (solid orange lines) to determine the reflection peak positions. Exposure times were (a) 10 s, (b) 240 s, and (c) 480 s.



**Abbildung 50.:** XRR curves of the mercury/vapor interface measured on two samples using a 170 nm beam. Data on the first sample (green triangles) exhibit the characteristic layering peak and are in good agreement with literature [40]. Oscillations in the XRR curve of the second sample (blue circles) suggest a mercury oxide layer at the interface. The dotted black line indicates the Fresnel reflectivity. Inset: incident angle vs. sample translation measured on second sample (blue circles).

$1 \text{ \AA}^{-1}$ , indicating an additional layer at the interface. A fit of a DCM modified by an adlayer (dashed blue line) yields a layer thickness of  $(5.82 \pm 0.42) \text{ \AA}$ , which suggests the beginning formation of a mercury oxide adlayer at the interface [43, 113, 130, 131], most likely a result of oxygen contamination due to a faulty sample cell seal. The inset in Fig. 50 shows the measured incident angle  $\alpha_i$  in dependence of the vertical sample translation  $z_s$  (blue circles, measured on the second sample). A fit of Eq. (6.1) to the data for  $\alpha_i + \alpha_f > 1^\circ$  is shown in black. The fit yields  $\Lambda_c = (3.12 \pm 0.05) \text{ mm}$ , 62.5% larger than the theoretical value. This is most likely a result of the deviation of the surface shape from that of the semi-infinite case due to confinement by the sample cell.

The micro beam mode was used to measure the XRR curves of the water/vapor interface and the interface between mercury and electrolyte around the critical angle. In this range in particular, rapid changes in  $R(q_z)$  occur, providing a stringent test of this approach. The obtained XRR curves are shown in Fig. 51a as orange squares (water/vapor) and blue circles (mercury/electrolyte). The solid lines indicate the theoretical Fresnel reflectivity including absorption effects. For both samples, the observed critical  $q_z$ -value  $q_c$  matches the theoretical values very well ( $q_c^{\text{H}_2\text{O}} = 0.022 \text{ \AA}^{-1}$  and  $q_c^{\text{Hg/H}_2\text{O}} = 0.065 \text{ \AA}^{-1}$  [70], see Fig. 51a inset). However valid data could only be recorded up to  $0.06 \text{ \AA}^{-1}$  or  $2.8q_c$  for the water/vapor interface and up to  $0.12 \text{ \AA}^{-1}$  or  $1.8q_c$  for the mercury/electrolyte interface, similar to the observations by Bosio et al. [29]. For higher  $q_z$ -values, the recorded intensity remains at a constant level instead of following the Fresnel curve, indicated by dashed lines in Fig. 51a. In absolute numbers, this level corresponds to a count rate of one photon over the 1 s counting time employed in these experiments.

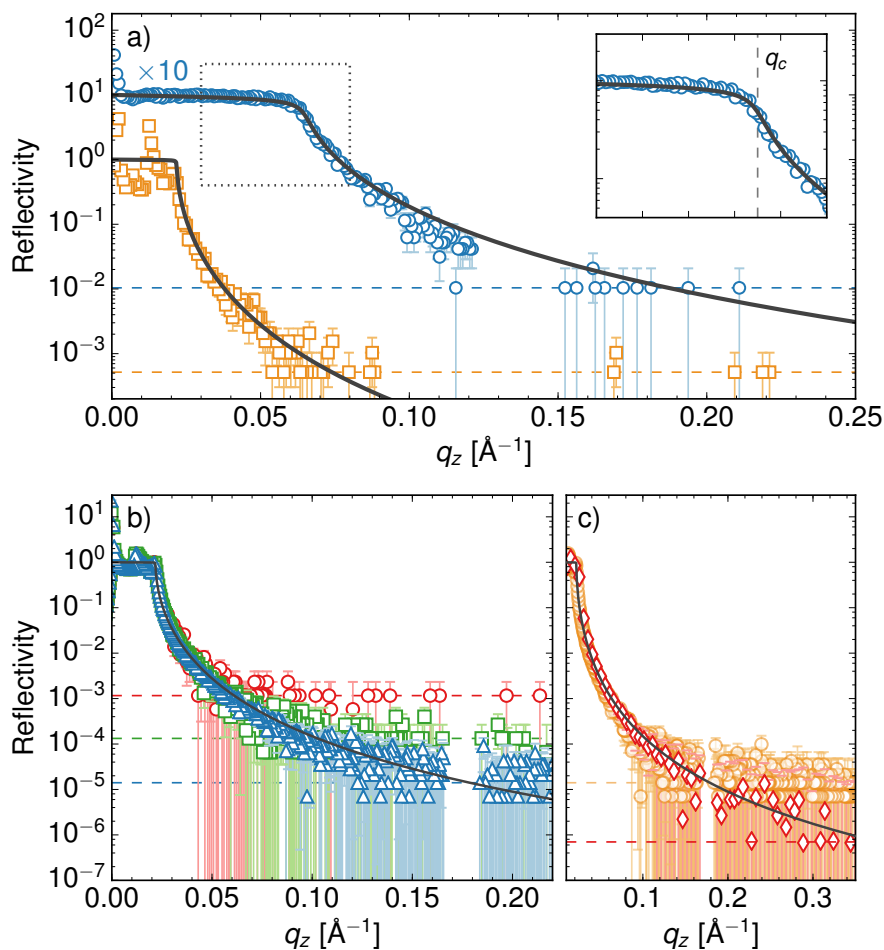
To confirm that the observed effect is a result of integration time and not a limitation of the method itself, the XRR curve of a water/vapor interface was recorded with integration times of 1 s, 10 s, and 100 s. The results in Fig. 51b clearly show that the highest accessible  $q_z$  value where reflectivity can be measured is determined by the condition that on average more than one photon is detected in the corresponding pixels of the detector.

The accessible  $q_z$ -range can be extended by binning of the raw data. Considering the high resolution of the raw data (approx.  $0.0005 \text{ \AA}^{-1}$ ), the reduction of resolution from averaging over ten points does not impose serious limitations on the usability of the data. Figure 51c shows the water/vapor XRR curve obtained from averaging the raw data, which was recorded with an exposure time of 100 s, over  $q_z$ -intervals of  $0.005 \text{ \AA}^{-1}$  width (red diamonds). In comparison to the original data (orange circles), the lowest accessible intensity is more a factor of ten lower (dashed red line), thus extending the accessible  $q_z$ -range from  $0.18$  to  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$  or approximately  $5q_c$ .

In the experiments shown in Fig. 51, the incident beam intensity was reduced by a factor of  $10^5$  to avoid damage of the detector in the range of total reflection. By the vertical sample position  $z_s$  to values where the entire incident beam impinges at angles  $> 5\alpha_c$ , this attenuation can be omitted. The latter would significantly improve the counting statistics and allow fast recording of parts of the XRR curve in the high  $q_z$  regime.

### Conclusion and Outlook

We successfully implemented a method that enables the measurement of liquid-liquid and liquid-vapor XRR curves using a fixed, horizontal source beam, a vertical translation stage and a two-dimensional detector. Using a nanometer beam, it is possible to probe one single angle at a time analogous to classical XRR techniques while maintaining the accessible  $q_z$ -range. Alternatively, a larger beam (of the order of micrometers) can be used that is reflected into a wider



**Abbildung 51.:** a) XRR curves recorded with the micro beam method: mercury/water interface (blue circles,  $20 \mu\text{m}$  beam) and water/vapor interface (orange squares,  $10 \mu\text{m}$  beam). The solid gray lines denote the Fresnel reflectivity for these interfaces. The dashed horizontal lines mark the value corresponding to a total count of one photon. Data for mercury/water is offset by a factor of ten. Inset: region close to the critical angle of the Hg reflectivity. b) XRR curves of the water/vapor interface recorded with 1 s (red circles), 10 s (green squares) and 100 s (blue triangles) integration time. Dashed lines indicate the level equivalent to a total flux of one photon. The Fresnel reflectivity is shown as solid black line. c) Water/vapor reflectivity measured in 100 s. The raw data (orange circles) was binned to extend the accessible  $q_z$ -range (red diamonds).

angular range, enabling parallel measurements of a larger range of an XRR curve up to  $5\alpha_c$ . Feasibility of both modes was demonstrated by recording the XRR curves of the mercury/vapor, mercury/electrolyte, and water/vapor interfaces. The obtained XRR curves match the results known from previous studies by conventional XRR techniques.

Although the method is experimentally simple and does not require specialized equipment, it has two disadvantages when compared to conventional XRR measurements: First, for large angles, the measured angles have to be corrected for deviations arising from the large sample size. Second, the sample has to be translated vertically to select the reflection angle (in nano beam mode) or the probed range of the reflectivity curve (in micro beam mode), thus necessitating waiting times to allow for the decay of mechanical excitation. The XRR method presented here therefore will not render specialized diffractometers obsolete. It will however enable studies of liquid interfaces at sources lacking liquid diffractometers, especially ultra-fast XRR measurements via pump-probe techniques at FELs.

A future combination of the method with drop shape analysis methods [123] should allow independent determination of  $z_s(x)$ , which can be used for improving the quality of the extracted data. In addition, the method may be extended to more complex experiments, e.g. the study of free falling drops, which could be of interest for systems in which substantial beam damage can occur.

#### **Acknowledgements**

We gratefully acknowledge funding by the BMBF (projects 05K10FK2 and 05K13FK2) and the DFG (project MA 16/18) and thank the beamline staff of P08 at DESY and ID13 at ESRF for their kind support.



## 7 | Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mit Hilfe von Röntgenstreumethoden und Röntgenreflektivitätsmethoden Strukturuntersuchungen an Flüssigkeitsgrenzflächen durchgeführt. Im ersten Teil der Arbeit wurden zeitaufgelöste Diffraktionsmessungen mit elektrochemischen Methoden kombiniert, um die Kinetik des potentialinduzierten Wachstums einer kristallinen Phase an der Grenzfläche zwischen einer flüssigen Metallelektrode und einer Elektrolytlösung *in situ* zu untersuchen. Um diese Studien am LISA-Diffraktometer an der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III durchzuführen, wurde das Instrument im Rahmen der Arbeit um ein zweidimensionales Detektorsystem erweitert und mit einem ebenfalls in dieser Arbeit entwickelten Datenverarbeitungssystem ausgestattet. Der zweite Teil der Arbeit beschreibt eine Machbarkeitsstudie, in der gezeigt wurde, wie mit einer neuen Methode zur Messung der Röntgenreflektivität, die im Vergleich zu herkömmlichen Techniken nur minimale instrumentelle Anforderungen hat, die Struktur flüssiger Grenzflächen untersucht werden kann.

An der im ersten Teil untersuchten Grenzfläche zwischen Quecksilber und einer wässrigen Elektrolytlösung wurde mit Hilfe der zeitaufgelösten Diffraktionsdaten und elektrochemischen Daten die potentialabhängige Bildung einer PbBrF-Monolage bestätigt [14] und die Potentialabhängigkeit ihrer Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt. Durch statische Diffraktionsmessungen wurde außerdem das Wachstum dreidimensionaler PbBrF-Strukturen verifiziert und eine Vorzugsorientierung der PbBrF-Kristallite mit einer Ausrichtung der *c*-Achse parallel zu der Grenzflächennormalen bestätigt [110]. Die Entstehung beider Strukturen setzt eine Übersättigung der Lösung nahe der Grenzfläche voraus, die durch eine lokale Erhöhung der  $\text{Pb}^{2+}$ -Konzentration erreicht wird, sobald die Deamalgamierung von Blei bei einem Potential positiv von  $-0.748$  V beginnt.

Potentialsprungexperimente vom Potential  $E = -0.9$  V, bei dem eine Auflösung von PbBrF aufgrund der Amalgamierung von Bleiionen zu beobachten ist, zu Potentialen  $E_1 > -0.748$  V zeigten, dass die Monolagenbildung dem Kristallitwachstum vorausgeht, weil die Bildung der Monolage durch an der Elektrode spezifisch adsorbierte Bromionen energetisch günstiger ist als die Formierung von Nukleationskeimen. Aus den in diesen Experimenten aufgenommenen elektrochemischen Daten und Diffraktionsbildern konnten außerdem die gebildete Stoffmenge, die Ausdehnung der Kristallite in vertikaler Richtung und die Abweichung der Orientierung der *c*-Achsen der Kristallite von der Ausrichtung senkrecht zur Grenzfläche zeit- und potentialabhängig bestimmt werden. Ein Vergleich der transferierten Ladungsmenge mit den Intensitäten der (001)- und (002)-Diffraktionsmaxima zeigt eine gute Übereinstimmung der mit beiden Methoden aufgenommenen Daten. Mit Hilfe dieser Daten konnten zwei verschiedene Potentialbereiche identifiziert werden. Im ersten Bereich für  $E_1 < -0.55$  V sind die Geschwindigkeit der Bildung der Monolage und die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallite durch die potentialabhängige Deamalgamierungsreaktion begrenzt. Durch die geringe Rate, mit der  $\text{Pb}^{2+}$  in diesem Bereich

aus dem Quecksilber tritt, wird nur eine geringe Anzahl Nukleationskeime für das Kristallitwachstum auf der Monolage gebildet. Da das Wachstum von Kristalliten energetisch günstiger ist als die Keimbildung, führt dies zum Wachstum von relativ großen Kristalliten mit einer vertikalen Ausdehnung von bis zu 100 nm bei einer maximalen mittleren Bedeckung der Grenzfläche von 60% nach 600 s. Mit positiverem Potential nehmen auch die anfängliche Anzahl von Wachstumskeimen und die Wachstumsgeschwindigkeit zu. Die Größe der Kristallite nimmt hier daher ungefähr linear ab.

Im zweiten Potentialbereich, für  $E_1 \geq -0.55$  V, ist die Wachstumsgeschwindigkeit unabhängig vom Potential und die vertikale Ausdehnung der Kristallite ist auf 23 nm begrenzt. Der Grund dafür ist die Limitierung der Deamalgamierungsreaktion durch die Diffusion von Blei im Quecksilber bei diesen Potentialen. Die beobachtete vollständige Bedeckung der Grenzfläche mit Kristalliten legt nahe, dass die Begrenzung der vertikalen Ausdehnung das Resultat eines Selbstlimitierungsprozesses ist. Dabei wird der Austritt von  $\text{Pb}^{2+}$  aus der Elektrode durch den dichten Kristallitfilm verhindert, sodass die Konzentration von  $\text{Pb}^{2+}$  an der Grenzfläche zwischen Kristalliten und Elektrolytlösung sinkt. Das sich einstellende Gleichgewicht zwischen Auflösung und Wachstum der Kristallite führt zu einem stationärem Zustand mit limitierter Dicke des Kristallitfilms. Des Weiteren konnte in diesem Potentialbereich eine stärkere mittlere Abweichung der Orientierung der  $c$ -Achse von der Vorzugsorientierung beobachtet werden als im Bereich  $E_1 < -0.55$  V; die Verkippung der Kristallite beträgt bis zu  $5^\circ$ . Dies deutet auf Wechselwirkungen zwischen den Kristalliten hin, die aufgrund der Flexibilität des Substrats zur Verkippung der Kristallite führen.

Die vorgestellten Studien zeigen, wie sich die Potentialabhängigkeit einer elektrochemischen Reaktion an einer Flüssigkeitsgrenzfläche nutzen lässt, um die Bildung einer kristallinen Phase zu beeinflussen. Im vorliegenden Fall lässt sich die Ausdehnung der  $\text{PbBrF}$ -Kristallite im nicht diffusionslimitierten Bereich über die ungefähr lineare Potentialabhängigkeit einstellen, während das Anlegen von Potentialen im diffusionslimitierten Bereich zu Wechselwirkungen zwischen den größenlimitierten Kristalliten führt, die unter Umständen Defekte in der Struktur induzieren können.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die ersten Ergebnisse von Messungen mit einer neuen Röntgenreflektivitätsmethode vorgestellt, welche die Untersuchung von Flüssigkeitsgrenzflächen ohne ein dezidiertes Flüssigkeitsdiffraktometer erlaubt. Da die Messung der Reflektivität durch die Sensitivität auf das Elektronendichteprofil einer Grenzfläche ein wichtiges Mittel zur Bestimmung von Grenzflächenstrukturen ist, ist eine weite Verfügbarkeit dieser Methode an Synchrotronstrahlungsquellen wünschenswert. Allerdings macht die Untersuchung von Flüssigkeitsgrenzflächen den Einsatz spezieller Diffraktometer nötig, die den Röntgenstrahl unter verschiedenen Winkeln auf die stets horizontale Grenzfläche lenken können. Diese Instrumente sind nur an wenigen Messplätzen an Synchrotronquellen verfügbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher gezeigt, dass es möglich ist, die Krümmung eines Flüssigkeitstropfens auszunutzen, um einen horizontalen Röntgenstrahl unter beliebigen Winkeln zu reflektieren. Ein Strahl mit einer vertikalen Ausdehnung in der Größenordnung von einigen hundert Nanometern wird unter einem einzigen Winkel reflektiert, sodass Reflektivitätskurven durch schrittweise vertikale Translation der Probe durch den Strahl aufgenommen werden können. Diese Methode wurde erfolgreich angewandt, um die Reflektivitätskurve der Grenzfläche zwischen flüssigem Quecksilber und seiner Dampfphase bis zu  $35\alpha_c$  zu messen. Dabei war es möglich, den durch die Schichtung der Quecksilberatome an der Grenzfläche verursachten quasi-Bragg-Reflex mit einer relativen Intensität von  $10^{-7}$  abzubilden. Ein Strahl mit einer vertikalen



---

Ausdehnung von einigen Mikrometern wird bei der Reflexion in einen Winkelbereich aufgeweitet, sodass ein Bereich der Reflektivitätskurve parallel mit einer Belichtung aufgenommen werden kann. Dies wurde ausgenutzt, um die Reflektivitätskurven der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft sowie der Grenzfläche zwischen Quecksilber und einer wässrigen Elektrolytlösung innerhalb einer Sekunde bis  $5\alpha_c$  aufzunehmen.

Die einzigen experimentellen Voraussetzungen für diese Methode sind eine vertikale Translation für die Probe, ein zweidimensionaler Detektor und die Möglichkeit, die Größe des Röntgenstrahls über Optiken und Blenden definiert einzustellen. Da die meisten aktuellen Beamlines an Synchrotronstrahlungsquellen diese Voraussetzungen erfüllen, eröffnet diese Methode neue Möglichkeiten für zukünftige strukturaufgelöste Untersuchungen von Effekten an flüssigen Grenzflächen.



# Anhang



# A | Experimentelles

## A.1. Messzeiten an Synchrotronstrahlungsquellen

In der folgenden Tabelle sind alle Messzeiten aufgeführt, in deren Rahmen Experimente zur Entwicklung einer Reflektivitätsmethode zur Untersuchung von Flüssigkeiten (Kapitel 6) durchgeführt wurden:

| Beamline    | ID         | Zeitraum      | Proben                 |
|-------------|------------|---------------|------------------------|
| P08 (DESY)  | n. z.      | November 2012 | Quecksilber/Dampf      |
|             | n. z.      | März 2013     | Quecksilber/Dampf      |
|             | I-20140645 | Juni 2015     | Quecksilber/Elektrolyt |
|             | I-20010001 | Juli 2016     | Wasser/Dampf           |
| ID13 (ESRF) | SC-3953    | Februar 2015  | Quecksilber/Dampf      |

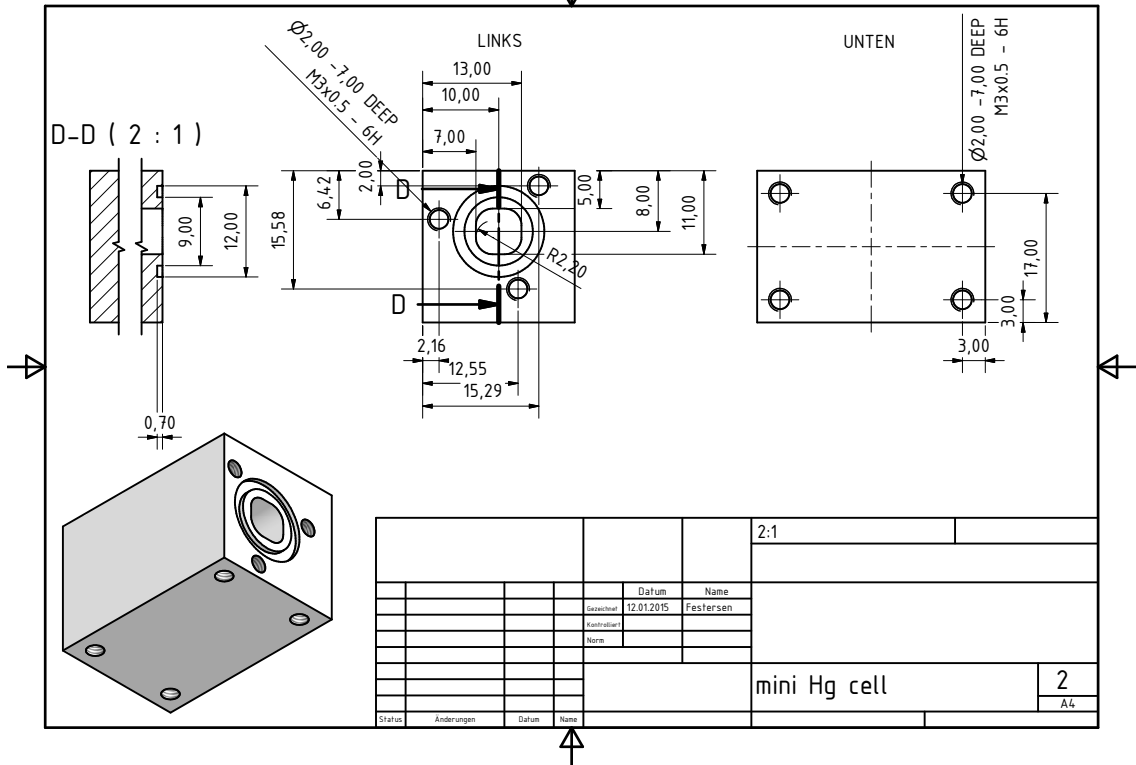
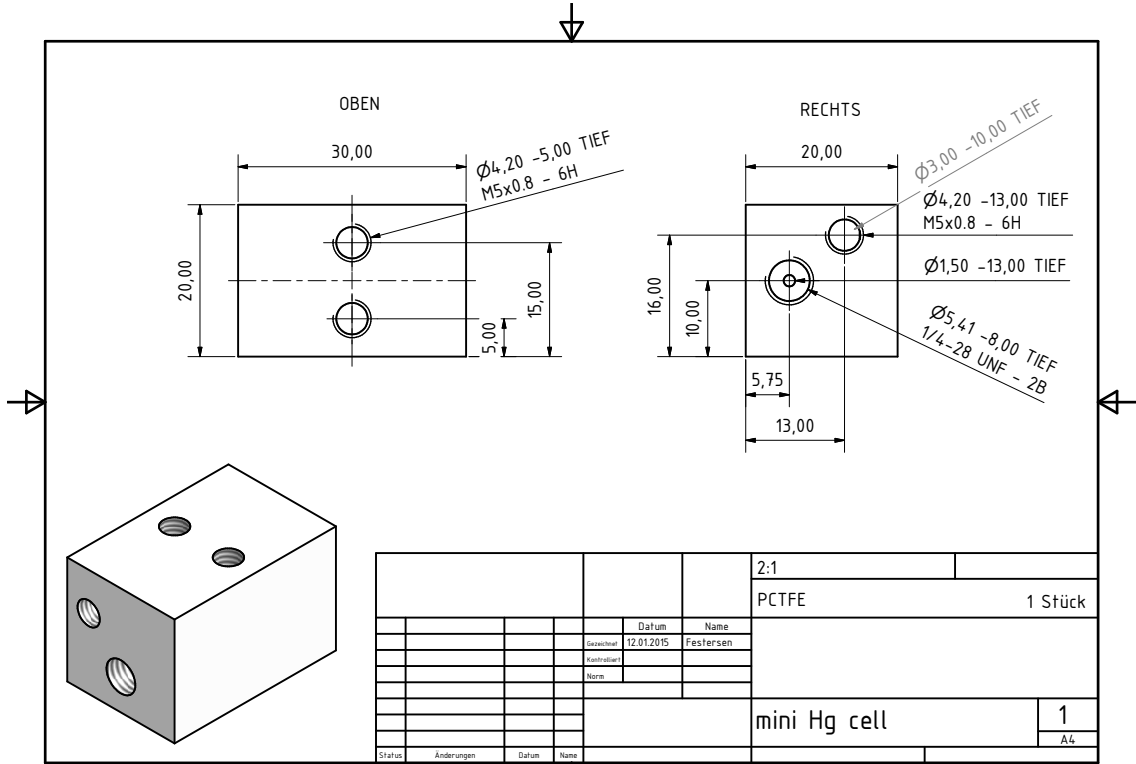
Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Messzeiten, in deren Rahmen das Wachstum von Kristalliten an der Quecksilber/Elektrolyt-Grenzfläche (Kapitel 5) untersucht wurde:

| ID         | Zeitraum    | Proben  |
|------------|-------------|---|
| n. z.      | März 2012   | 0.01 mol/l NaF + 0.01 mol/l NaBr + 0.5 mmol/l PbBr <sub>2</sub> |
| n. z.      | April 2012  | 0.01 mol/l NaF + 0.01 mol/l NaBr + 0.5 mmol/l PbBr <sub>2</sub> |
| n. z.      | Juni 2013   | 0.01 mol/l NaF + 0.01 mol/l NaBr + 0.5 mmol/l PbBr <sub>2</sub> |
| n. z.      | August 2013 | 0.01 mol/l NaF + 0.01 mol/l NaBr + 0.5 mmol/l PbBr <sub>2</sub> |
| I-20140645 | Juni 2015   | 0.01 mol/l NaBr + 0.5 mmol/l PbBr <sub>2</sub>                  |

## A.2. Probenzelle für die Messung mit nanofokussierter Strahlung

Dieser Abschnitt enthält die Bauzeichnungen für die zwei wesentlichen Teile der für die Messung mit nanofokussierter Strahlung konstruierten Zelle (siehe 3.2.3).

A.2.1. Hauptteil









# B | Software zur Hardwareansteuerung und Datenverarbeitung

Zur Kontrolle verschiedener Hardware-Komponenten und zur Verarbeitung und Speicherung der gewonnenen Detektordaten am LISA-Diffraktometer ist im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von Software-Paketen entstanden. Diese sind vorrangig in der Programmiersprache *Python* geschrieben. Um die verschiedenen Hardware- und Software-Komponenten aus der Diffraktometer-Kontrollsoftware SPEC ansprechen zu können, sind aber auch einige Programme in der SPEC-eigenen Skriptsprache erstellt worden. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über alle im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Softwareprojekte, die in die Kategorie »Hardwareansteuerung und Datenverarbeitung« fallen. Aufgrund der Anzahl und des Umfangs einiger Projekte wird nur auf eine Auswahl im Detail eingegangen.

Die Entwicklung aller Softwarepakete wurde mit dem Versionskontrollwerkzeug *git* verwaltet. Alle *Repositories* sind auf dem zentralen GIT/GITLAB-Server der Sektion Physik unter der URL <https://gitlab.physik.uni-kiel.de> zu finden.

## B.1. Datenverarbeitungssystem *lisadata*

Das Datenverarbeitungssystem *lisadata* dient zur Verarbeitung und Speicherung von Detektorbildern. Um das Hinzufügen neuer Funktionen und das Einbinden zusätzlicher Detektoren so einfach wie möglich zu gestalten, wurde ein hochmodularer Ansatz für die Implementierung des Systems gewählt. So besteht es aus mehreren größtenteils voneinander unabhängigen Untereinheiten, den sogenannten *WorkingUnits*. Jede *WorkingUnit* hat genau eine Funktion und läuft in einem separaten Prozess. Die Kommunikation zwischen den *WorkingUnits* wird über die Netzwerkbibliothek ØMQ über TCP realisiert [103]. Zum einen ist so gewährleistet, dass ein Fehler in einer Komponente nicht zum Absturz des gesamten Systems, sondern nur einer *WorkingUnit* führt. Zum anderen können dadurch *WorkingUnits*, die viel Rechenleistung beanspruchen, auf separate Rechner ausgelagert werden.

Die *WorkingUnits* wurden in der Skriptsprache Python implementiert [132]. Die folgenden Softwarepakete für *lisadata* wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt:

### **python-lisadata**

In diesem Paket sind die zentralen Komponenten des Datenverarbeitungssystem *lisadata* enthalten. Implementierungsdetails und Hinweise werden in Abschnitt B.1.1 gegeben.  
[git gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata)

### **python-lisadata-eiger**

Enthält eine *lisadata WorkingUnit* zum Auslesen einzelner Bilder vom Eiger Detektor. Obso-

let durch *python-lisadata-eiger-continuous*.

git [gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-eiger](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-eiger)

#### **python-lisadata-eiger-continuous**

Enthält eine *lisadata WorkingUnit*, welche kontinuierlich Bilder vom Eiger Detektor ausliest und aufsummiert. Obsolet durch *python-lisadata-eiger-stream*.

git [gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-eiger-continuous](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-eiger-continuous)

#### **python-lisadata-eiger-stream**

Dieses Paket enthält eine *lisadata WorkingUnit*, welche die vom Eiger Detektor gemessenen Daten als ØMQ-Stream empfängt. Details zur Implementierung werden in B.1.2 beschrieben.

git [gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-eiger-stream](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-eiger-stream)

#### **python-lisadata-pilatus**

Enthält eine *lisadata WorkingUnit*, welche Daten von einem Dectris Pilatus Detektor abrufen kann.

git [gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-pilatus](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-pilatus)

#### **python-lisadata-mythen**

Enthält eine *lisadata WorkingUnit*, welche Daten von einem durch SPEC ausgelesenen Dectris Mythen Detektor abrufen kann.

git [gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-mythen](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-mythen)

#### **python-lisadata-roidet**

Enthält die Implementierung eines virtuellen Detektors, der die Daten von in *lisadata* definierten *regions of interest* als Detektorbilder ausgibt.

git [gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-roidet](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-roidet)

#### **python-lisadata-viewer**

Dieses grafische Programm empfängt alle von *lisadata* verarbeiteten Detektorbilder und zeigt sie an. Eine Beschreibung des Programms ist in Abschnitt B.1.3 zu finden.

git [gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-viewer](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-viewer)

### **B.1.1. Zentrale Komponenten**

Das zentrale Softwarepaket *python-lisadata* stellt neben zentralen *WorkingUnits* für die Verteilung und die Speicherung der Daten ein Grundgerüst für die Erstellung zusätzlicher *WorkingUnits* zur Verfügung.

#### **Voraussetzungen und Installation**

Vorausgesetzt wird Python 3.4 oder höher auf Linux (getestet unter CentOS 7). Weiterhin benötigt werden die Python-Pakete *numpy* (<http://www.numpy.org/>), *pyzmq* (<https://github.com/zeromq/pyzmq>), *h5py* (<http://www.h5py.org/>), und *tornado* (<http://www.tornadoweb.org/>). Diese werden von den meisten Linux-Distributionen in den jeweiligen Paketquellen bereitgestellt. Die Installation der jeweils aktuellsten Version gelingt am besten durch Herunterladen aus dem git-Repository und anschließendem Aufruf des Installationskripts, zum Beispiel:

```
git clone https://gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata.git
cd python-lisadata
sudo python3.4 setup.py install
```

| Nachrichtentyp | Payload | Beschreibung   |
|----------------|---------|--|
| detector_frame | ja      | Enthält einen einzelnen <i>Frame</i> eines Detektors, der später mit anderen Frames zu einem Bild ( <i>Image</i> ) zusammengesetzt wird. |
| detector_image | ja      | Enthält ein komplettes Detektorbild.   |
| config         | nein    | Überträgt Konfigurationsparameter.   |
| data           | nein    | Überträgt ein einzelnes Datum.   |
| log            | nein    | Überträgt einen Eintrag für das Systemprotokoll.   |
| ping           | nein    | Wird verwendet, um den Zustand einer Unit an eine Überwachungsinstanz ( <i>Watchdog</i> ) zu senden.                                     |
| signal         | nein    | Überträgt ein Signal an das gesamte System, auf das andere Units reagieren können.   |

**Tabelle B.1.:** In *lisadata* definierte Nachrichtentypen.

Das Installationskript installiert Kommandozeilenbefehle zum Starten der einzelnen WorkingUnits. Sollen manche oder alle WorkingUnits zusammen mit dem Betriebssystem gestartet werden, müssen diese manuell als Systemdienste definiert werden<sup>1</sup>.

#### Technische Dokumentation

Die technische Dokumentation für das Paket *python-lisadata* wurde in ein eigenes git-Repository ausgelagert, welches unter git [gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-doc](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-doc) im Quelltext verfügbar ist. Große Teile der Dokumentation werden mit dem Python-Tool *sphinx* aus dem Quelltext von *python-lisadata* erzeugt. Um die Dokumentation zu erstellen, müssen daher sowohl das Paket *python-lisadata* als auch *sphinx* installiert sein. Um eine PDF-Version der Dokumentation zu erhalten, ist außerdem eine aktuelle L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X-Installation nötig. Wenn diese Voraussetzungen erfüllt sind, kann die Dokumentation durch Aufruf von

```
make latexpdf
```

innerhalb des Hauptverzeichnis erstellt werden.

#### Abstraktion von ØMQ-Nachrichten

In diesem Paket werden mehrere Nachrichtentypen definiert, welche die Kommunikation über ØMQ abstrahieren. Jede Nachricht ist eine ØMQ-*multipart*-Nachricht, welche aus zwei oder drei Teilen besteht: Der erste ist eine Kopfzeile, die Informationen zur Nachricht enthält. Der zweite Teil enthält ein JSON-Objekt [133], in welchem simple Daten und Metadaten übertragen werden. Der dritte, optionale Teil (*Payload*) enthält Binärdaten, zum Beispiel Detektorbilder. Im Normalfall enthält der dritte Teil ein *numpy array*, welches sich aus den im JSON-Objekt enthaltenen Metadaten (Felder *dtype* und *shape*) rekonstruieren lässt<sup>2</sup>. Alle in *lisadata* definierten Nachrichtentypen sind in Tabelle B.1 aufgeführt.

ØMQ-Nachrichten werden von der Klasse *DataMessage* abstrahiert (in *lisadata/messages.py*, siehe [Quellcode](#)). Der folgende Auszug des Quelltexts zeigt die wichtigsten Methoden:

<sup>1</sup>Wie dies für *systemd*-basierte Distributionen funktioniert, wird zum Beispiel unter [https://wiki.archlinux.org/index.php/Systemd#writing\\_unit\\_files](https://wiki.archlinux.org/index.php/Systemd#writing_unit_files) beschrieben.

<sup>2</sup>Mehr Informationen zu diesem Thema sind unter <http://pyzmq.readthedocs.io/en/latest/serialization.html> zu finden.

```
class DataMessage(object):

    ...

    @classmethod
    def from_metadata(cls, sender, topic, metadata, payload):
        return cls(sender, topic, metadata, payload)

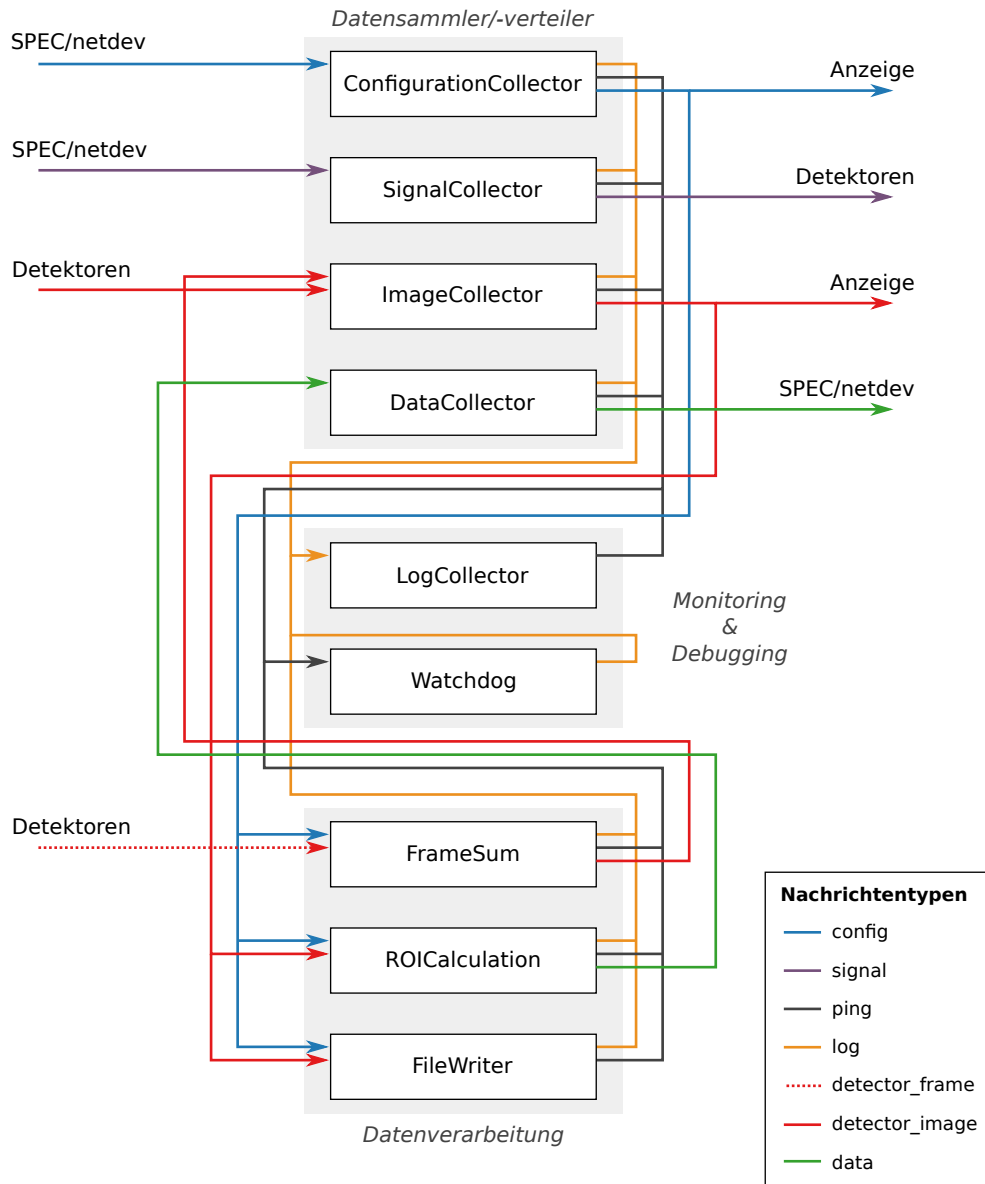
    @classmethod
    def recv(cls, socket, flags=0):
        topic = socket.recv_string(flags)
        metadata = socket.recv_json(flags)
        sender = metadata["sender"]
        if metadata["has_payload"]:
            raw_payload = socket.recv(flags)
            payload = cls.format_payload(raw_payload, metadata)
        else:
            payload = None
        message = cls.from_metadata(sender, topic, metadata, payload)
        return message

    @staticmethod
    def format_payload(payload, metadata):
        return payload

    def send(self, socket, flags=0, copy=False, track=False):
        more = self._payload is not None
        # add information to metadata
        if "message_type" not in self._metadata:
            self._metadata["message_type"] = self.__class__.__name__
        self._metadata["has_payload"] = more
        self._metadata["sender"] = self._sender
        # send topic
        socket.send_string(self._topic, flags=flags | zmq.SNDMORE)
        # send metadata
        flag = flags if not more else flags | zmq.SNDMORE
        socket.send_json(self._metadata, flags=flag)
        # send payload
        if more:
            socket.send(self._payload, flags=flags, copy=copy,
                        track=track)

    ...
```

Abbildung 52 gibt einen Überblick über den Nachrichtenfluss zwischen den im Paket *python-lisadata* enthaltenen WorkingUnits.



**Abbildung 52.:** Datenfluss zwischen den WorkingUnits innerhalb des *lisadata*-Systems. Berücksichtigt sind nur die Komponenten des zentralen Pakets *python-lisadata*.

| WorkingUnit                    | Kommandozeilenbefehl               | Port (Sockettyp/Nachrichtentyp)   |
|--------------------------------|------------------------------------|---|
| <i>ConfigurationCollector*</i> | <code>lisa-configcollector</code>  | 42000 (PUB/config)<br>42001 (PULL/config)   |
| <i>Controller*</i>             | <code>lisa-controller</code>       | 42000 (PUB/config)<br>42001 (PULL/config)<br>42003 (PULL/log)<br>42007 (PULL/data)<br>42008 (PUB/data)<br>42009 (PULL/signal)<br>42010 (PUB/signal) |
| <i>DataCollector*</i>          | <code>lisa-datacollector</code>    | 42007 (PULL/data)<br>42008 (PUB/data)   |
| <i>DummyDetector</i>           | <code>lisa-dummydetector</code>    | -   |
| <i>DummyFrameGetter</i>        | <code>lisa-dummyframegetter</code> | -   |
| <i>FileWriter</i>              | <code>lisa-filewriter</code>       | -   |
| <i>FrameSum</i>                | <code>lisa-framesum</code>         | 42019 (PULL/detector_frame)   |
| <i>ImageCollector*</i>         | <code>lisa-imagecollector</code>   | 42005 (PULL/detector_image)<br>42006 (PUB/detector_image)   |
| <i>LogCollector</i>            | <code>lisa-logcollector</code>     | 42003 (PULL/log)  |
| <i>ROIcalculation</i>          | <code>lisa-roicalc</code>          | -   |
| <i>Signal*</i>                 | <code>lisa-signalcollector</code>  | 42009 (PULL/signal)<br>42010 (PUB/signal)   |
| <i>Watchdog</i>                | <code>lisa-watchdog</code>         | 42002 (PULL/ping)   |

**Tabelle B.2.:** Im Paket *python-lisadata* enthaltene WorkingUnits. Die mit „\*“ markierten Units sind für einen reibungslosen Betrieb zwingend nötig.

### Enthaltene WorkingUnits

Um die Kommunikation zwischen den WorkingUnits zu ermöglichen, müssen diesen die IP-Adressen und die TCP-Ports der Kommunikationspartner bekannt sein. Da dies bei vielen WorkingUnits schnell zu unübersichtlichen Konfigurationen führt, stellt das Paket *python-lisadata* die WorkingUnits *ConfigurationCollector*, *SignalCollector*, *ImageCollector* und *DataCollector* als Schnittstelle zwischen den einzelnen Prozessen bereit. Zusätzlichen WorkingUnits müssen daher nur die Adressen dieser Datensammler bzw. -verteiler bekannt gemacht werden, um die Kommunikation untereinander zu ermöglichen. Drei WorkingUnits sind für die Datenverarbeitung zuständig: *FrameSum* summiert einzelne Detektobilder zu einem einzigen Bild auf. Dies ist nötig, falls ein Detektor keine eingebaute Funktion zur Summierung bietet. *ROIcalculation* berechnet für die definierten ROIs Summe, Mittelwert, Minimum, Maximum und Standardabweichung der Intensitäten. Die Speicherung der Detektobilder in diversen Formaten geschieht in der WorkingUnit *FileWriter*. In Tabelle B.2 sind alle im Paket *python-lisadata* enthalteten WorkingUnits mit ihren entsprechenden Kommandozeilenbefehlen und den Netzwerkports, unter denen diese gegebenenfalls erreicht werden können, aufgeführt. Die WorkingUnit *Controller* vereint die Funktionen von *ConfigurationCollector*, *DataCollector*, *LogCollector* und *Signal*. Sie kann daher nur verwendet werden, wenn keine dieser vier Units bereits ausgeführt wird. Zusätzlich stellt diese WorkingUnit auf TCP-Port 8082 eine HTTP-API sowie ein Webinterface zur Verfügung.

### Speicherung der Detektorbilder

Die Detektorbilder werden von der WorkingUnit *FileWrite* in den Formaten *TIFF*, *HDF5* und *NeXus* gespeichert.

Die Speicherung der TIFF-Daten erfolgt als einzelne Bilder, d.h. pro Bild wird eine Datei erstellt. Diese Dateien werden in einem für jeden Scan neu angelegtem Verzeichnis gespeichert. Dagegen wird für jeden Scan eine einzige HDF5-Datei erstellt, in der die Bilder einzelnen Datensätzen nach dem Schema `/det_data/imageNNNNNN` gespeichert werden. Die Nummerierung der Bilder beginnt bei 1.

#### B.1.2. Abrufen der Daten vom Eiger Detektor

Für das Auslesen des Eiger-Detektors wurde eine WorkingUnit entwickelt (Paket *python-lisadata-eiger-stream*), die die Detektorbilder über das Stream-Interface (ebenfalls eine ØMQ-Schnittstelle) erhält. Über dieses Interface erhält das Programm Detektorbilder, sobald diese aus der Hardware ausgelesen wurden. Eine aktive Kommunikation mit dem Server ist dabei nicht nötig. Bevor die Detektorbilder mit Metadaten versehen und an den *ImageCollector* weitergereicht werden, werden defekte Pixel in den Bildern maskiert. Informationen über diese defekten Pixel erhält das Programm direkt vom Server, eine Konfiguration ist nicht nötig.

#### B.1.3. Programm zum Anzeigen der Messdaten

Um die mit *lisadata* aufgenommenen Daten noch während der Messung anzeigen zu können, wurde das Python-Programm *lisadata-viewer* für Linux entwickelt.

Das Programm bietet eine Live-Anzeige ein- und zweidimensionaler Daten verschiedener Detektoren. Außerdem werden die für alle Detektoren definierten ROIs in den Daten dargestellt. Zusätzlich gibt es einen Überblick über den laufenden Scan und erlaubt es, durch die Daten des aktuellen Scans zu blättern. Alle Funktionen sind in einer einfachen grafischen Benutzeroberfläche untergebracht, die in Abbildung 53 dargestellt ist.

Der Quelltext des Programms ist unter `git gitlab.physik.uni-kiel.de/lisadata/python-lisadata-viewer` einsehbar.

## B.2. Software zur Kontrolle des Eiger-Detektors

Drei aufeinander aufbauende Softwarepakete sind für die Steuerung des Eiger-Detektors entwickelt worden:

### **python-dectris-eiger**

Dieses Python-Paket beinhaltet das API zur Kontrolle des Dectris Eiger Detektors. Eine Diskussion der Funktion ist in Abschnitt 4.1.2 zu finden.

`git gitlab.physik.uni-kiel.de/device-apis/python-dectris-eiger`

### **dectris-eiger-cli**

In diesem Paket ist das auf *python-dectris-eiger* basierende Kommandozeilenprogramm zur Kontrolle des Detektors enthalten.

`git gitlab.physik.uni-kiel.de/device-apis/dectris-eiger-cli`

### **spec-dectris-eiger**

SPEC-Makro zur Kontrolle des Eiger-Detektors basierend auf *dectris-eiger-cli*.

`git gitlab.physik.uni-kiel.de/device-apis/spec-dectris-eiger`

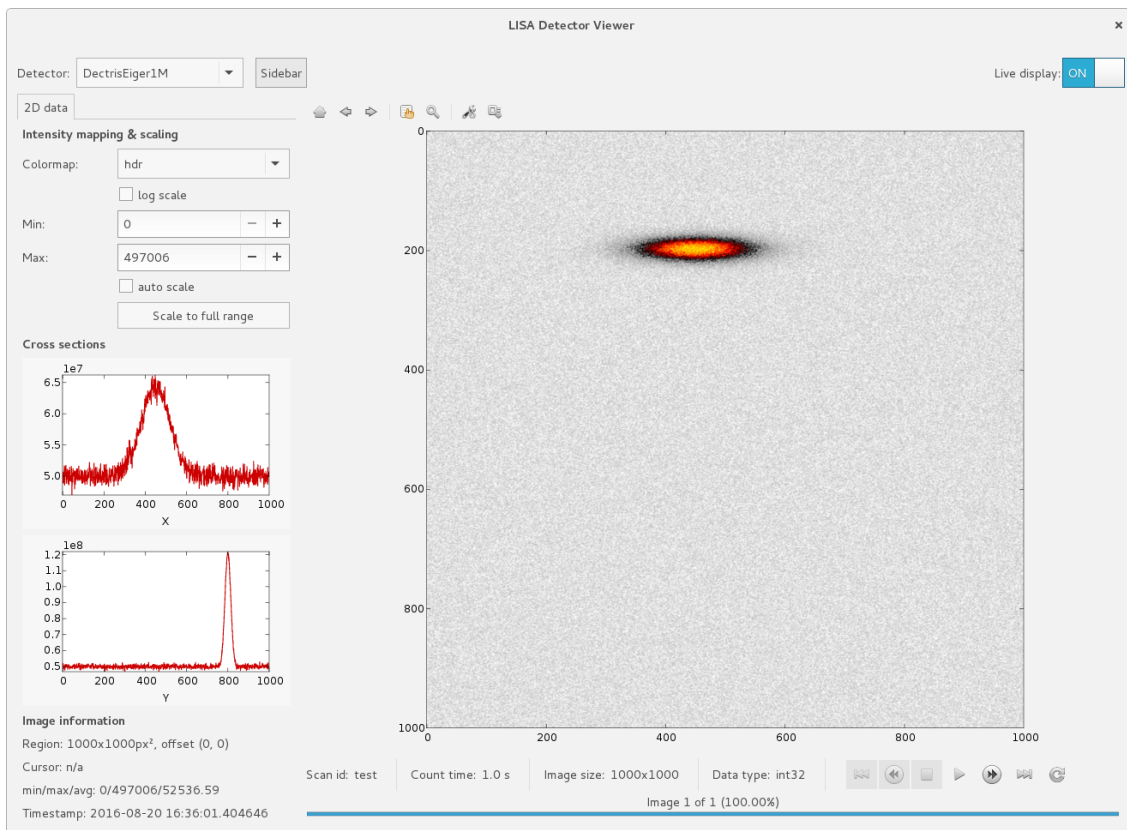


Abbildung 53.: Grafische Benutzeroberfläche des Programms *lisadata-viewer* zur Anzeige aktueller Detektordaten.



In den folgenden Abschnitten werden technische Details der drei Pakete erläutert. Der Quellcode ist unter der jeweils angegebenen URL einsehbar.

### B.2.1. Python-API

Das Python-API zur Steuerung des Eiger-Detektors im Paket *python-dectris-eiger* wurde bereits in Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Abbildung 54 gibt einen Überblick über die Klassen bzw. Objekte, über die die Steuerung des Detektors erfolgt.

Das Projekt wurde unter einer BSD-Lizenz veröffentlicht. Der Quellcode kann auf der Seite [git \[gitlab.physik.uni-kiel.de/device-apis/python-dectris-eiger\]\(https://gitlab.physik.uni-kiel.de/device-apis/python-dectris-eiger\)](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/device-apis/python-dectris-eiger) eingesehen und heruntergeladen werden.

### B.2.2. Kommandozeilenprogramm

Das Softwarepaket *dectris-eiger-cli* enthält das Linux-Kommandozeilenprogramm *eiger* und basiert auf dem Paket *python-dectris-eiger*, welches im vorigen Abschnitt beschrieben wurde. Es stellt sämtliche API-Funktionen außer der Kontrolle des *stream*-Untersystems auf der Kommandozeile zur Verfügung. Unter [git \[gitlab.physik.uni-kiel.de/device-apis/dectris-eiger-cli\]\(https://gitlab.physik.uni-kiel.de/device-apis/dectris-eiger-cli\)](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/device-apis/dectris-eiger-cli) kann der Quelltext des Programms eingesehen werden.

Das Programm *eiger* erwartet mindestens einen Parameter, nämlich den Hostnamen oder die IP-Adresse des Detektorserverns. Die Angabe der Portnummer (standardmäßig 80) und der API-Version (standardmäßig "1.5.0") über die Parameter `--port` bzw. `--api-version` ist optional. Über zusätzliche optionale Parameter werden dem Programm die auszuführenden Aktionen mitgeteilt. Die unterstützten Aktionen können in drei Kategorien unterteilt werden:

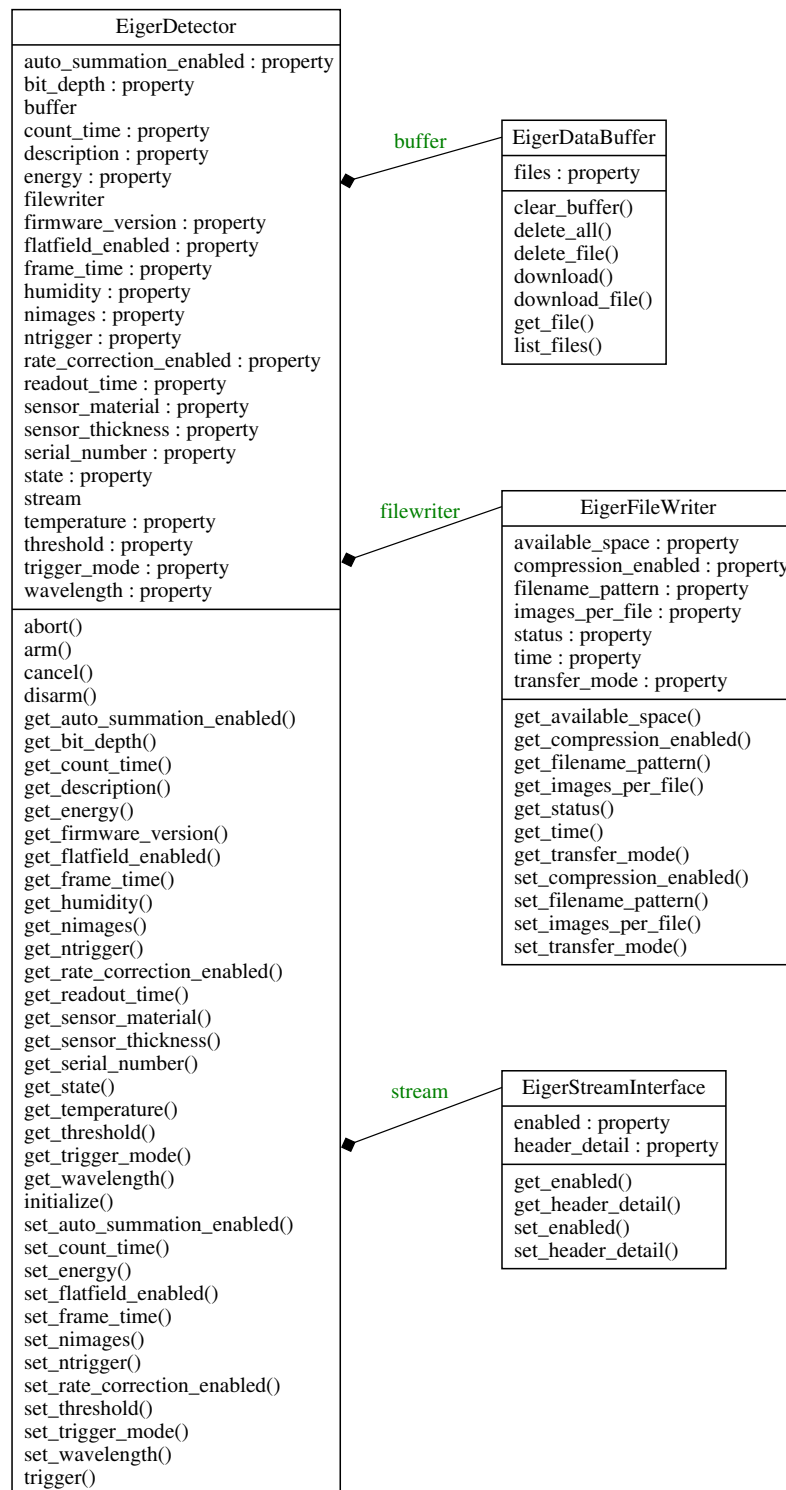
1. Kommandos (`--init`, `--arm`, `--disarm`, `--trigger`, `--abort`, `--cancel`, `--download-data-file`, `--delete-data-file`, `--clear-buffer`)
2. Auslesen von Eigenschaften (`--get-*`)
3. Setzen von Eigenschaften (`--set-*`)

Die Aktionen werden in einer festgelegten Reihenfolge ausgeführt, unabhängig von der Reihenfolge der Parameter beim Aufruf des Programms:

1. Kommandos: `--init`, `--abort`, `--cancel`, `--disarm`, `--download-data-file`
2. Lesen von Eigenschaften: `--get-*`
3. Setzen von Eigenschaften: `--set-*`
4. Kommandos: `--arm`, `--trigger`, `--delete-data-file`, `--clear-buffer`

Im Folgenden ist die gesamte Dokumentation des Programms, welche auch über den Aufruf `eiger -h` zugänglich ist, abgedruckt.

```
eiger -h
usage: eiger [-h] [--port PORT] [--api-version VERSION]
            [--target DOWNLOAD_DIR] [--init] [--arm] [--disarm] [--cancel]
            [--abort] [--trigger] [--download-data-file FILENAME]
            [--delete-data-file FILENAME] [--clear-buffer] [--get-state]
            [--get-temperature BOARD] [--get-humidity BOARD]
            [--get-count-time] [--get-frame-time] [--get-nimages]
            [--get-energy] [--get-threshold] [--get-wavelength]
            [--get-flatfield] [--get-rate-correction] [--get-auto-sum]
```



**Abbildung 54.:** Klassendiagramme für die vier Klassen, welche das REST-API des Eiger-Detektors und zusätzliche Funktionen in Python abbilden.

```

[--get-trigger-mode] [--get-description] [--get-serial]
[--get-firmware-version] [--get-sensor-material]
[--get-sensor-thickness] [--get-bit-depth] [--get-readout-time]
[--get-filename-pattern] [--get-images-per-file]
[--get-compression] [--get-data-file-list]
[--set-count-time SET_COUNT_TIME]
[--set-frame-time SET_FRAME_TIME] [--set-nimages SET_NIMAGES]
[--set-energy SET_ENERGY] [--set-threshold SET_THRESHOLD]
[--set-wavelength SET_WAVELENGTH] [--set-flatfield {on,off}]
[--set-rate-correction {on,off}] [--set-auto-sum {on,off}]
[--set-trigger-mode {exts,ints}]
[--set-filename-pattern SET_FILENAME_PATTERN]
[--set-images-per-file SET_IMAGES_PER_FILE]
[--set-compression {on,off}]
HOSTNAME/IP

```

positional arguments:

```

HOSTNAME/IP      Hostname or address of the Eiger control unit.

```

optional arguments:

```

-h, --help      show this help message and exit
--port PORT     Port of the Eiger control unit (default: 80).
--api-version VERSION
                Version of the Eiger API (default: 1.0.0).
--target DOWNLOAD_DIR
                Download target directory.

```

Detector commands:

```

--init          Initialize the detector.
--arm          Arm the detector.
--disarm       Disarm the detector.
--cancel       Stop data acquisition after the next image.
--abort       Abort all operations and reset the detector.
--trigger      Trigger data acquisition (works only if trigger mode
                is 'ints').
--download-data-file FILENAME
                Download a data file.
--delete-data-file FILENAME
                Delete a data file.
--clear-buffer Delete all data files.

```

Get properties:

```

--get-state     Return the detector's state.
--get-temperature BOARD
                Return board's temperature.
--get-humidity BOARD
                Return board's humidity.
--get-count-time
                Return the currently configured count time.
--get-frame-time
                Return the currently configured frame time.

```

--get-nimages           Return the currently configured number of images.  
--get-energy             Return the currently configured energy in eV.  
--get-threshold         Return current energy threshold in eV.  
--get-wavelength        Return the currently configured wavelength in  
                          Angstrom.  
--get-flatfield         Return the status of the flatfield correction.  
--get-rate-correction   Return the status of the rate correction.  
--get-auto-sum          Return the status of the auto sum feature.  
--get-trigger-mode      Return the currently configured trigger mode.  
--get-description       Return detector's description/model.  
--get-serial            Return detector's serial number.  
--get-firmware-version   Return detector's firmware version.  
--get-sensor-material    Return detector's sensor material.  
--get-sensor-thickness   Return detector's sensor thickness in meters.  
--get-bit-depth         Return detector's bit depth.  
--get-readout-time      Return detector's readout time in seconds.  
--get-filename-pattern   Return the current filename pattern.  
--get-images-per-file    Return the number of images per data file.  
--get-compression        Return the status of the LZ4 data compression.  
--get-data-file-list     Return a list of buffered data files.

Set properties:

--set-count-time SET\_COUNT\_TIME  
                          Set the count time in seconds.  
--set-frame-time SET\_FRAME\_TIME  
                          Set the frame time in seconds.  
--set-nimages SET\_NIMAGES  
                          Set the number of images.  
--set-energy SET\_ENERGY  
                          Set the energy in eV.  
--set-threshold SET\_THRESHOLD  
                          Set the energy threshold in eV.  
--set-wavelength SET\_WAVELENGTH  
                          Set the wavelength in Angstrom.  
--set-flatfield {on,off}  
                          Set the flatfield correction status.  
--set-rate-correction {on,off}  
                          Set the rate correction status.  
--set-auto-sum {on,off}  
                          Set the suto sum function status.  
--set-trigger-mode {exts,ints}  
                          Set the trigger mode.

```

--set-filename-pattern SET_FILENAME_PATTERN
    Set data file name pattern.
--set-images-per-file SET_IMAGES_PER_FILE
    Set the number of images per data file.
--set-compression {on,off}
    Enable or disable LZ4 data compression.

```

Das kurze Beispielprogramm aus Abschnitt 4.1.2 lässt sich mit dem Skript wie folgt auf der Kommandozeile realisieren:

```

eiger 192.168.100.2 --init --set-nimages 100 --set-count-time 0.1 --arm
↪ --trigger

```

Die Steuerung des ØMQ-Interface wird allerdings nicht unterstützt.

### B.2.3. Implementierung in SPEC

Für die Steuerung des Detektors aus SPEC wurde das Paket *spec-dectris-eiger* implementiert. Die Kommunikation mit dem Detektor wird über das zuvor beschriebene Kommandozeilen-Skript realisiert, welches von SPEC über die folgende Funktion aufgerufen wird:

```

def _deiger(argument) '{
    #
    # Passes the <argument> to the "eiger" command line tool.
    # If the action was successfully executed, the return value
    # of the the tool is returned. Otherwise an error message
    # is displayed and the command exits.
    #
    local cmd, retcode, retval, tmp[];
    cmd = sprintf("eiger %s --api-version %s %s", DEIGER_HOST,
                  DEIGER_API_VERSION, argument);
    retval = "";
    retcode = unix(cmd, retval);
    if (retcode != 0){
        p "Error while communicating with the Eiger detector!"
        exit;
    }
    split(retval, tmp, " = ");
    return tmp[1];
}'

```

Unter [git \[gitlab.physik.uni-kiel.de/device-apis/spec-dectris-eiger\]\(https://gitlab.physik.uni-kiel.de/device-apis/spec-dectris-eiger\)](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/device-apis/spec-dectris-eiger) kann der gesamte Quelltext eingesehen werden.

Die im Folgenden abgedruckten Tabellen enthalten alle in SPEC implementierten Kommandos und Funktionen zur Steuerung des Eiger-Detektors. Die angegebene (englische) Beschreibung ist dabei direkt aus dem Quelltext übernommen.

| Befehl         | Beschreibung  |
|----------------|---|
| deiger_arm     | Arm the detector. The function blocks until the detector is armed.                                  |
| deiger_disarm  | Disarm the detector.  |
| deiger_init    | Initialize the detector. Blocks until the detector is initialized.                                  |
| deiger_abort   | Abort all operations and reset the detector.  |
| deiger_cancel  | Cancel data acquisition after the next image.   |
| deiger_trigger | Trigger data acquisition. This only works if the trigger mode is 'ints' and the detector was armed. |

**Tabelle B.3.:** Kommandos um die Aufnahme von Bildern vorzubereiten, zu starten und abzubereiten.

| Befehl                        | Beschreibung  |
|-------------------------------|---|
| deiger_get_state()            | Returns the detector status.  |
| deiger_get_temperature(board) | Returns the temperature of the specified board in celsius.                            |
| deiger_get_humidity(board)    | Returns the relative humidity of the specified board in percent.                      |
| deiger_get_count_time()       | Returns the currently configured count time in seconds.                               |
| deiger_get_frame_time()       | Returns the currently configured frame time in seconds.                               |
| deiger_get_nimages()          | Returns the number of images that will be taken.                                      |
| deiger_get_energy()           | Returns the currently configured photon energy in electron volts.                     |
| deiger_get_threshold()        | Returns the currently configured energy threshold in electron volts.                  |
| deiger_get_wavelength()       | Returns the currently configured photon wavelength in Angstrom.                       |
| deiger_get_flatfield()        | Returns the status of the flatfield correction: * 1 when enabled * 0 when disabled    |
| deiger_get_rate_corection()   | Returns the status of the rate correction: * 1 when enabled * 0 when disabled         |
| deiger_get_auto_sum()         | Returns the status of the auto summation function: * 1 when enabled * 0 when disabled |
| deiger_get_trigger_mode()     | Returns the trigger mode.   |
| deiger_get_description()      | Returns the detector description (i.e. its name).                                     |
| deiger_get_serial()           | Returns the detector serial number.   |
| deiger_get_firmware_version() | Returns the currently installed firmware version.                                     |
| deiger_get_sensor_material()  | Returns the sensor material.  |
| deiger_get_sensor_thickness() | Returns the thickness of the sensor material in meters.                               |
| deiger_get_bit_depth()        | Returns the bit depth of the detector (usually 12 Bit).                               |
| deiger_get_readout_time()     | Returns the readout time in seconds.  |
| deiger_get_filename_pattern() | Returns the currently configured filename pattern.                                    |
| deiger_get_images_per_file()  | Returns the number of images per data file.   |
| deiger_get_compression()      | Returns the status of the LZ4 data compression: * 1 when enabled * 0 when disabled    |

**Tabelle B.4.:** Funktionen zum Auslesen von Eigenschaften des Detektors.

| Befehl  | Beschreibung   |
|---|--|
| <code>deiger_set_count_time(t)</code>             | Set the count time (in seconds). Reads and returns the count time after setting.                     |
| <code>deiger_set_frame_time(t)</code>             | Set the frame time (in seconds). Reads and returns the frame time after setting.                     |
| <code>deiger_set_nimages(n)</code>                | Set the number of images to take. Returns the number of images after setting.                        |
| <code>deiger_set_energy(energy)</code>            | Set the photon energy in electron volts. Returns the configured photon energy.                       |
| <code>deiger_set_threshold(energy)</code>         | Set the energy threshold in electron volts. Returns the configured threshold.                        |
| <code>deiger_set_wavelength(wavelength)</code>    | Set the photon wavelength in Angstrom. Returns the configured wavelength.                            |
| <code>deiger_set_flatfield(enable)</code>         | Set the status (0 = disabled, 1 = enabled) of the flatfield correction. Returns the new status.      |
| <code>deiger_set_rate_correction(enable)</code>   | Set the status (0 = disabled, 1 = enabled) of the rate correction. Returns the new status.           |
| <code>deiger_set_auto_sum(enable)</code>          | Set the status (0 = disabled, 1 = enabled) of the auto summation function. Returns the new status.   |
| <code>deiger_set_trigger_mode(mode)</code>        | Set the trigger mode. Supported modes are 'ints' and 'exts'. Returns the new trigger mode.           |
| <code>deiger_set_filename_pattern(pattern)</code> | Set the data file name pattern. Returns the new pattern.   |
| <code>deiger_set_images_per_file(n)</code>        | Set the number of images per data file. Returns the new number of images per data file.              |
| <code>deiger_set_compression(enable)</code>       | Set the status (0 = disabled, 1 = enabled) of the data file LZ4 compression. Returns the new status. |

**Tabelle B.5.:** Funktionen zum Setzen von Eigenschaften des Detektors.



## Makros zur Interaktion mit dem Nutzer

```

def deiger_display_environmental '{
    local temperature, humidity;
    temperature = deiger_get_temperature("board_000");
    humidity = deiger_get_humidity("board_000");
    printf("Environmental parameters:\n");
    printf("  Temperature: %.2f C\n", temperature);
    printf("  Humidity:    %.2f %%", humidity);
}'

def deiger_display_status '{
    local state;
    state = deiger_get_state();
    printf("Detector status:\n");
    printf("  %s", state);
}'

def deiger_display_control '{
    printf("Detector control details:");
    printf("  Control unit host: %s\n", DEIGER_HOST);
    printf("  API version:      %s\n", DEIGER_API_VERSION);
}'

def deiger_display_configuration '{
    local nimages, count_time, frame_time, images_per_file, filename_pattern;
    nimages = deiger_get_nimages();
    count_time = deiger_get_count_time();
    frame_time = deiger_get_frame_time();
    images_per_file = deiger_get_images_per_file();
    filename_pattern = deiger_get_filename_pattern();
    printf("Scan configuration:\n");
    printf("  Number of images:    %d\n", nimages);
    printf("  Count time:         %.4f s\n", count_time);
    printf("  Frame time:         %.4f s\n", frame_time);
    printf("  Images per data file: %d\n", images_per_file);
    printf("  Filename pattern:   %s", filename_pattern);
}'

def deiger_display_info '{
    deiger_display_status
    deiger_display_control
    deiger_display_environmental
    deiger_display_configuration
}'

def deiger_display_wait_busy '{
    local e_state;

```

```
e_state = deiger_get_state();
while (e_state == "busy\n" || e_state == "acquire\n"){
    printf("Waiting for Eiger detector \r");
    sleep(0.2);
    printf("Waiting for Eiger detector .\r");
    sleep(0.2);
    e_state = deiger_get_state()
}
printf("\nEiger status: %s\n", e_state);
}'
```

Das aus Abschnitt 4.1.2 bekannte Beispielprogramm hat in SPEC die Form:

```
DEIGER_HOST = "192.168.100.2";
DEIGER_API_VERSION = "1.5.0";
deiger_init();
deiger_set_nimages(100);
deiger_set_count_time(0.1);
deiger_arm();
deiger_trigger();
```

## B.3. Sonstige Software

### B.3.1. Projekt datadispenser

Unter der Bezeichnung *datadispenser* wurde ein Systemdienst für Linux entwickelt, der es Nutzern ermöglicht, Messdaten schon während der laufenden Experimente auf externen Speichermedien oder via *ssh* auf einem Server ihrer Heimatinstitution zu speichern. Im Hintergrund verwendet *datadispenser* das Linux-Programm *rsync* [134], das große Datenmengen inkrementell überträgt. Zur Konfiguration der Datenquellen und Speicherziele wurde ein Webinterface entwickelt, das in Abbildung 55 dargestellt ist. Zusätzlich zu dem Paket *datadispenser* wurde eine Bibliothek für SPEC entwickelt, mit der eine Synchronisation der Daten aus SPEC heraus vorgenommen werden kann.

#### **datadispenser**

Ein Systemdienst mit grafischer Kontrolloberfläche für die automatische Synchronisierung von Messdaten via *rsync*.

git [gitlab.physik.uni-kiel.de/datadispenser/datadispenser](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/datadispenser/datadispenser)

#### **spec-datadispenser**

Bibliothek für Certif SPEC, die es ermöglicht das *datadispenser*-System von der Diffraktometerkontrollsoftware aus zu kontrollieren.

git [gitlab.physik.uni-kiel.de/datadispenser/spec-datadispenser](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/datadispenser/spec-datadispenser)

### B.3.2. Projekt netdev

#### **python-netdev-core**

Dieses Python-Paket stellt eine Bibliothek zur Verfügung, die es ermöglicht, Geräte über ein einfaches TCP-Protokoll für den Zugriff von mehreren Computern im Netzwerk verfügbar zu machen.

git [gitlab.physik.uni-kiel.de/netdev/python-netdev-core](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/netdev/python-netdev-core)

The screenshot displays the DataDispenser web interface. At the top left is the logo and title "DataDispenser", and at the top right is a "Help" link. The interface is divided into several sections:

- Information:** Configuration file: /home/festerse/.datadis dispenser.json, Auto sync interval: 1800 s, Next auto sync at: Wed May 25 2016 18:17:33 GMT+0200 (CEST).
- Settings:** A toggle switch for "Auto sync is enabled" is turned on, and a "Sync data now" button is visible.
- Sources:** An empty list with an "Add +" button.
- Targets:** A list containing one target: "/data/" with "Available: 206.1 GB" and a close "x" button. It also has an "Add +" button.
- Sync Jobs:** An empty list with a "Clear x" button.

At the bottom center, the footer text reads: "Version 0.3-dev | Copyright © 2014 CAU Kiel."

Abbildung 55.: Webinterface des Programms *datadis dispenser* zur Synchronisation von Messdaten.

**spec-netdev-core**

Enthält die nötigen Funktionen, um *netdev*-Geräte (s.o.) in Certif SPEC nutzen zu können.  
`git` [gitlab.physik.uni-kiel.de/netdev/spec-netdev-core](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/netdev/spec-netdev-core)

**python-netdev-lakeshore**

Implementierung eines *netdev*-Geräts, das einen per GPIB (via Tango) angeschlossenen Lakeshore 340 Temperaturcontroller über das Netzwerk zugänglich macht.  
`git` [gitlab.physik.uni-kiel.de/netdev/python-netdev-lakeshore](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/netdev/python-netdev-lakeshore)

**python-netdev-lisadata**

Implementierung eines *netdev*-Geräts, welches Zugriff auf die elementaren Funktionen des *lisadata*-Systems bietet.  
`git` [gitlab.physik.uni-kiel.de/netdev/python-netdev-lisadata](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/netdev/python-netdev-lisadata)

**python-netdev-client-gobject**

Enthält die Python-Implementierung eines *netdev*-Clients als *GObject* [135], inklusive Unterstützung von Benachrichtigungen bei der Änderung eines Geräte-Attributs.  
`git` [gitlab.physik.uni-kiel.de/netdev/python-netdev-client-gobject](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/netdev/python-netdev-client-gobject)

**B.3.3. Weitere Software**

**python-lakeshore**

Dieses Paket enthält ein Python-API zur Ansteuerung der Temperatur-Controller Modell 330 und 340 des Herstellers Lakeshore über die serielle Schnittstelle.  
`git` [gitlab.physik.uni-kiel.de/device-apis/python-lakeshore](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/device-apis/python-lakeshore)

**python-lisatools**

Eine Sammlung von Hilfsfunktionen, die den Umgang mit Messdaten direkt an der Beamline erleichtern.  
`git` [gitlab.physik.uni-kiel.de/festerse/python-lisatools](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/festerse/python-lisatools)

**gtksetman**

Automatische Synchronisation und Speicherung von Einstellungen in Python/Gtk+ Programmen.  
`git` [gitlab.physik.uni-kiel.de/festerse/gtksetman](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/festerse/gtksetman)

# C | Software zur Datenauswertung

Die Auswertung der gemessenen Daten wurde zum größten Teil mit in der Programmiersprache *Python* erstellten Skripten durchgeführt. Einige Skripte bearbeiten in der Röntgenstreuung oder am LISA-Diffraktometer häufig vorkommende Aufgaben. Um diese Programme anderen Nutzern zugänglich zu machen, wurden sie in Python-Pakete inklusive Installationsroutine verpackt. Folgende Pakete zur Datenauswertung sind im Rahmen dieser Arbeit entstanden:

## **python-xrr**

Dieses Paket enthält Klassen zur Modellierung verschiedener häufig verwendeter Elektrodendichteprofile und Funktionen zum Anpassen dieser Modelle an gemessene Reflektivitätskurven. Eine kurze Einführung ist in Anhang C.2 zu finden.

`git` [gitlab.physik.uni-kiel.de/festerse/python-xrr](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/festerse/python-xrr)

## **python-lisaxray**

`git` [gitlab.physik.uni-kiel.de/festerse/python-lisaxray](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/festerse/python-lisaxray)

## **lisapy**

`git` [gitlab.physik.uni-kiel.de/festerse/lisapy](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/festerse/lisapy)

## **python-raysim**

`git` [gitlab.physik.uni-kiel.de/festerse/python-raysim](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/festerse/python-raysim)

## **python-modulab**

`git` [gitlab.physik.uni-kiel.de/festerse/python-modulab](https://gitlab.physik.uni-kiel.de/festerse/python-modulab)

Einige kleinere Skripte sind nicht als Python-Paket verfügbar. Diese werden im Folgenden vollständig abgedruckt.

## **C.1. Verarbeitung von zweidimensionalen Datensätzen**

### **C.1.1. Skript zur Transformation in den reziproken Raum**

```
import numpy
```

```
def rot_matrix_x(angle):  
    matrix = numpy.array([[1, 0, 0],  
                          [0, numpy.cos(angle), -numpy.sin(angle)],  
                          [0, numpy.sin(angle), numpy.cos(angle)]],  
                          dtype=numpy.float32)  
  
    return matrix
```

```

def rot_matrix_z(angle):
    matrix = numpy.array([[numpy.cos(angle), -numpy.sin(angle), 0],
                          [numpy.sin(angle), numpy.cos(angle), 0],
                          [0, 0, 1]], dtype=numpy.float32)

    return matrix

def calculate_2d_real(det_px, det_px_s, det_dist, det_pbc, g_sd, drot, dh,
    ↪ stth):
    # calculate the position of each detector pixel at dh=0, drot=0, stth=0
    # position is relative to the drot axis
    X, Z = numpy.meshgrid((numpy.arange(det_px[0], dtype=numpy.float32) -
    ↪ det_pbc[0]) * det_px_s[0],
                          (det_pbc[1] - numpy.arange(det_px[1],
    ↪ dtype=numpy.float32)) * det_px_s[1])
    Y = numpy.zeros_like(X) + (det_dist - g_sd)
    r_det = numpy.array([X, Y, Z]).transpose((1, 2, 0))
    # rotate around drot
    rot = rot_matrix_x(numpy.radians(drot))
    rt = numpy.squeeze(numpy.dot(rot.reshape(1, 1, 3, 3),
    ↪ r_det.reshape(det_px[1], det_px[0], 3,
    ↪ 1))).transpose((1, 2, 0))

    # translate by dh
    rt[:, :, 2] += dh
    # translate by g_sd
    rt[:, :, 1] += g_sd
    # rotate around stth
    rot = rot_matrix_z(numpy.radians(stth))
    r = numpy.squeeze(numpy.dot(rot.reshape(1, 1, 3, 3),
    ↪ rt.reshape(det_px[1], det_px[0], 3,
    ↪ 1))).transpose((1, 2, 0))

    return r

def calculate_2d_reciprocal(real, alpha, wavelength):
    k0 = 2 * numpy.pi / wavelength
    n_k0 = numpy.array([0,
                       numpy.cos(numpy.radians(alpha)),
                       -numpy.sin(numpy.radians(alpha))])
    magn_real = numpy.sqrt(numpy.sum(real[:, :]**2,
    ↪ axis=2)).reshape(real.shape[0], real.shape[1], 1)
    reciprocal = k0 * (real/magn_real - n_k0)
    return reciprocal*1e10
    
```

### C.1.2. Skript zur Erstellung eines Linienprofils mit Hintergrundabzug

Das folgende Python-Skript erstellt ein Linienprofil entlang der vertikalen Richtung eines zweidimensionalen Detektorbilds. Wahlweise kann gleichzeitig ein Hintergrundabzug durchgeführt werden. Für mehr Details sei auf die Dokumentation im Quelltext verwiesen.

```
def line_profile_vertical(image, x_center, width, bg_offset=0):
    """
    Create a line profile of a region of interest (ROI) with
    size <width> in horizontal direction centered around the
    horizontal pixel coordinate <x_center>. The ROI spans the
    whole image in vertical direction and is integrated along
    the horizontal direction.
    If <bg_offset> is not zero, two additional ROIs are created
    offset by +/-<bg_offset> and integrated in horizontal
    direction. The two resulting line profiles are averaged and
    subtracted from the main ROI (background subtraction).
    The function returns two arrays. The first one ist the line
    profile (intensity) and the second is the intensity error.
    To ensure symmetry around the central pixel, <width> has
    to be an odd number.
    """
    if width % 2 != 0:
        raise ValueError("Odd number required for width.")
    if image.ndim != 2:
        raise ValueError("Two-dimensional array required for image!")
    if 0 < bg_offset < width:
        raise ValueError("Background offset has to be greater than width!")
    # create main line profile
    x = x_center - int(width / 2)
    line = image[:,x:(x + width)].sum(axis=1)
    error = numpy.sqrt(line)
    # subtract background
    if bg_offset > 0:
        x0 = x - bg_offset
        x1 = x + bg_offset
        bg0 = image[:,x0:(x0 + width)].sum(axis=1)
        bg1 = image[:,x1:(x1 + width)].sum(axis=1)
        line = line - (bg0 + bg1) / 2.0
        error = error + (numpy.sqrt(bg0) + numpy.sqrt(bg1)) / 2.0
    return line, error
```

## C.2. Programm zur Anpassung von Modellen der Elektronendichteverteilung

Das Python-Paket *python-xrr* enthält verschiedene Klassen zur Modellierung von Elektronendichteverteilung. Diese Modelle können in die Master-Formel eingesetzt und die resultierende Reflektivitätskurve an Messdaten angepasst werden. Die Berechnungen erfolgen symbolisch, d.h. es werden keine numerischen Näherungen durchgeführt. Für die symbolischen Berechnungen wird das Python-Paket *sympy* vorausgesetzt [136]. Weitere Abhängigkeiten sind *lmfit* [137], *numpy* [138] und *scipy* [139].

Das folgende Beispiel zeigt, wie ein Model für die Elektronendichte definiert wird, welches einen einfachen Übergang vom Vakuum zum Bulk-Material mit der Dichte 1.0 mittels einer Fehlerfunktion an der Position  $z = 0$  und einer Breite  $\sigma = 2.5$  beschreibt:

```
from xrr.model import ElectronDensityModel
from xrr.layer import ErrorLayer
```

```
m = ElectronDensityModel()
l = ErrorLayer(1.0, 0.0, 2.5)
m.add_layer(l)
```

Der Quellcode für dieses Paket ist auf der Projektseite <https://gitlab.physik.uni-kiel.de/festerse/python-xrr> einsehbar.



## D | Messdaten

### D.1. Zeitaufgelöste elektrochemische Experimente

Ergebnisse der Anpassung des Modells (5.3) and den in Potentialsprungexperimenten gemessenen Strom.

| Scan Nr. | $E_1$ [V] | $j_0$ [mA/cm <sup>2</sup> ] | $j'_1$ [ $\mu$ A/(s cm <sup>2</sup> )] | $j'_2$ [ $\mu$ A/(s <sup>1/2</sup> cm <sup>2</sup> )] | $j'_3$ [mA/cm <sup>2</sup> ] | $t_0$ [s]          |
|----------|-----------|-----------------------------|--|---|------------------------------|--------------------|
| 358      | -0.78     | $-0.043 \pm 0.003$          | $0.064 \pm 0.009$                      | $435.966 \pm 4.358$                                   | $0.020 \pm 0.004$            | $79.986 \pm 7.788$ |
| 423      | -0.70     | $0.073 \pm 0.003$           | $-0.036 \pm 0.013$                     | $1694.930 \pm 5.517$                                  | $0.561 \pm 0.004$            | $7.125 \pm 0.042$  |
| 424      | -0.65     | $0.089 \pm 0.004$           | $-0.107 \pm 0.014$                     | $2395.939 \pm 8.172$                                  | $0.969 \pm 0.006$            | $3.551 \pm 0.015$  |
| 426      | -0.60     | $0.036 \pm 0.018$           | $-0.071 \pm 0.061$                     | $3011.364 \pm 59.986$                                 | $1.257 \pm 0.047$            | $1.611 \pm 0.020$  |
| 427      | -0.55     | $-0.037 \pm 0.013$          | $0.067 \pm 0.043$                      | $3408.562 \pm 43.823$                                 | $1.654 \pm 0.034$            | $1.292 \pm 0.008$  |
| 429      | -0.45     | $-0.117 \pm 0.008$          | $0.265 \pm 0.025$                      | $3711.308 \pm 24.060$                                 | $2.835 \pm 0.018$            | $0.980 \pm 0.003$  |
| 431      | -0.40     | $-0.299 \pm 0.013$          | $0.638 \pm 0.042$                      | $4788.754 \pm 39.031$                                 | $2.795 \pm 0.028$            | $0.820 \pm 0.006$  |
| 433      | -0.35     | $-0.430 \pm 0.021$          | $0.882 \pm 0.070$                      | $5862.995 \pm 63.299$                                 | $3.350 \pm 0.230$            | $0.617 \pm 0.030$  |

## D.2. Zeitaufgelöste Diffraktionsexperimente

Ergebnisse der Anpassung des Modells (5.4) an die in Potentialsprungexperimenten gemessene Intensität des (001)-Diffraktionsmaximums.

| Scan Nr. | $E_1$ [V] | $I_0$ [a. u.]      | $I_1$ [a. u.]      | $\tau$ [s]        | $\beta$           |
|----------|-----------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| 358      | -0.78     | n/a                | n/a                | n/a               | n/a               |
| 423      | -0.70     | $-0.901 \pm 0.217$ | $15.222 \pm 3.775$ | $421.8 \pm 75.9$  | $1.892 \pm 0.669$ |
| 424      | -0.65     | $-0.858 \pm 0.348$ | $48.185 \pm 5.137$ | $466.5 \pm 114.8$ | $0.831 \pm 0.063$ |
| 426      | -0.60     | $-0.260 \pm 0.304$ | $14.966 \pm 0.747$ | $129.1 \pm 8.8$   | $1.262 \pm 0.176$ |
| 427      | -0.55     | $-0.241 \pm 0.264$ | $8.728 \pm 0.626$  | $82.6 \pm 10.1$   | $1.056 \pm 0.211$ |
| 429      | -0.45     | $-1.079 \pm 0.417$ | $12.882 \pm 0.909$ | $90.1 \pm 11.7$   | $0.908 \pm 0.136$ |
| 431      | -0.40     | $0.221 \pm 0.369$  | $19.876 \pm 6.636$ | $575.0 \pm 645.4$ | $0.562 \pm 0.117$ |
| 433      | -0.35     | $-0.005 \pm 0.637$ | $13.079 \pm 1.360$ | $128.0 \pm 24.7$  | $0.911 \pm 0.160$ |

Ergebnisse der Anpassung des Modells (5.4) an die in Potentialsprungexperimenten gemessene Intensität des (001)-Diffraktionsmaximums bei festem Parameter  $\beta = 0.92$ .

| Scan Nr. | $E_1$ [V] | $I_0$ [a. u.]      | $I_1$ [a. u.]      | $\tau$ [s]         |
|----------|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 358.0    | -0.78     | n/a                | n/a                | n/a                |
| 423.0    | -0.70     | $-1.160 \pm 0.147$ | $27.760 \pm 4.553$ | $1000.0 \pm 260.3$ |
| 424.0    | -0.65     | $-0.697 \pm 0.362$ | $42.457 \pm 1.068$ | $355.2 \pm 21.6$   |
| 426.0    | -0.60     | $-0.087 \pm 0.237$ | $16.802 \pm 0.473$ | $148.1 \pm 13.3$   |
| 427.0    | -0.55     | $-0.296 \pm 0.257$ | $9.259 \pm 0.358$  | $88.8 \pm 11.8$    |
| 429.0    | -0.45     | $-1.038 \pm 0.398$ | $12.782 \pm 0.411$ | $90.0 \pm 9.3$     |
| 431.0    | -0.40     | $0.573 \pm 0.413$  | $12.026 \pm 0.559$ | $149.2 \pm 19.6$   |
| 433.0    | -0.35     | $-0.003 \pm 0.634$ | $12.988 \pm 0.691$ | $125.9 \pm 16.1$   |

# E | Berechnungen

## E.1. Oberflächenstrukturfaktoren

In diesem Abschnitt werden die Berechnungen der Oberflächenstrukturfaktoren  $\Phi(q_z)$  verschiedener Modelle für die Elektronendichteverteilung detailliert durchgeführt. Daraus kann, wie in Abschnitt 2.2.5 beschrieben, die Reflektivitätskurve der Elektronendichteverteilung mit

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} = |\Phi(q_z)|^2 \quad (\text{E.1})$$

berechnet werden.

### E.1.1. Oberflächenstrukturfaktor flüssiger Metalle

Das Elektronendichteprofil wird als DCM modelliert (siehe Abschnitt 2.1.2):

$$\rho(z) = \rho_M \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d}{\sqrt{2\pi}\sigma_n} \exp\left(-\frac{(z - nd - z_0)^2}{2\sigma_n^2}\right) \right]. \quad (\text{E.2})$$

Der Oberflächenstrukturfaktor ist dann gegeben durch:

$$\begin{aligned} \Phi(q_z) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \rho}{\partial z} \exp(iq_z z) dz \\ &= \frac{\rho_M d}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\sigma_n} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\partial}{\partial z} \exp\left(-\frac{(z - nd - z_0)^2}{2\sigma_n^2}\right) \right] \exp(iq_z z) dz. \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

Mit partieller Integration ( $\int f'g = fg - \int fg'$ ) wird das Integral in (E.3) zu:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\partial}{\partial z} \exp\left(-\frac{(z - nd - z_0)^2}{2\sigma_n^2}\right) \right] \exp(iq_z z) dz &= \left[ \exp\left(-\frac{(z - nd - z_0)^2}{2\sigma_n^2}\right) \exp(iq_z z) \right]_{-\infty}^{\infty} \\ &\quad - iq_z \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(z - nd - z_0)^2}{2\sigma_n^2}\right) \exp(iq_z z) dz. \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

Der bestimmte Teil des Integrals hat die Summe null, damit bleibt also das Integral im zweiten Summanden zu lösen. Dazu wird  $z - nd - z_0$  substituiert durch  $\alpha := z - nd - z_0$ :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(z - nd - z_0)^2}{2\sigma_n^2}\right) \exp(iq_z z) dz &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma_n^2}\right) \exp(iq_z(\alpha + nd + z_0)) d\alpha \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma_n^2} + iq_z \alpha + iq_z nd + iq_z z_0\right) d\alpha \\ &= \exp(iq_z nd + iq_z z_0) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma_n^2} + iq_z \alpha\right) d\alpha \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

Durch die quadratische Ergänzung

$$\frac{\alpha^2}{2\sigma_n^2} - iq_z z = \left( \frac{\alpha}{\sqrt{2\sigma_n^2}} - \frac{iq_z \sqrt{2\sigma_n^2}}{2} \right)^2 + \frac{\sigma_n^2 q_z^2}{2} \quad (\text{E.6})$$

erhält man

$$\begin{aligned} & \exp(iq_z n d + iq_z z_0) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma_n^2} + iq_z \alpha\right) d\alpha = \\ & = \exp(iq_z n d + iq_z z_0) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{\alpha}{\sqrt{2\sigma_n^2}} - \frac{iq_z \sqrt{2\sigma_n^2}}{2}\right)^2 - \frac{\sigma_n^2 q_z^2}{2}\right] d\alpha \\ & = \exp\left(iq_z n d + iq_z z_0 - \frac{\sigma_n^2 q_z^2}{2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{\alpha}{\sqrt{2\sigma_n^2}} - \frac{iq_z \sqrt{2\sigma_n^2}}{2}\right)^2\right] d\alpha. \end{aligned} \quad (\text{E.7})$$

Mit der Substitution  $\beta = \alpha / \sqrt{2\sigma_n^2} - iq_z \sqrt{2\sigma_n^2} / 2$  lässt sich das Integral vereinfachen zu:

$$\sqrt{2\sigma_n^2} \exp\left(iq_z n d - \frac{\sigma_n^2 q_z^2}{2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta^2) d\beta = \sqrt{2\pi\sigma_n^2} \exp\left(iq_z n d - \frac{\sigma_n^2 q_z^2}{2}\right). \quad (\text{E.8})$$

Damit wird der Oberflächenstrukturfaktor zu:

$$\Phi(q_z) = \rho_M d \sum_{n=0}^{\infty} iq_z \exp\left(iq_z n d + iq_z z_0 - \frac{\sigma_n^2 q_z^2}{2}\right). \quad (\text{E.9})$$

Einsetzen von  $\sigma_n^2 = n\sigma^2 + \sigma_0^2$  ergibt:

$$\begin{aligned} \Phi(q_z) & = \rho_M d iq_z \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(iq_z n d + iq_z z_0 - \frac{(n\sigma^2 + \sigma_0^2)q_z^2}{2}\right) \\ & = \rho_M iq_z d \exp\left(-\frac{\sigma_0^2 q_z^2}{2} + iq_z z_0\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[n\left(iq_z d - \frac{\sigma^2 q_z^2}{2}\right)\right]. \end{aligned} \quad (\text{E.10})$$

Unter Ausnutzung der geometrischen Reihe wird dies zu:

$$\Phi(q_z) = \rho_M iq_z d \frac{\exp\left(iq_z z_0 - \frac{\sigma_0^2 q_z^2}{2}\right)}{1 - \exp\left(iq_z d - \frac{\sigma^2 q_z^2}{2}\right)}. \quad (\text{E.11})$$

### E.1.2. Oberflächenstrukturfaktoren verschiedener Modellschichten

#### Halbunendliches Material

Die Elektrolytphase des System Quecksilber/Elektrolyt wurde als für  $z < z_0$  halbunendliche Schicht beschrieben, deren Elektronendichteprofil zur untersuchten Grenzfläche hin in Form einer Fehlerfunktion abfällt:

$$\rho(z) = \frac{1}{2}\rho_0 \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z - z_0}{\sigma}\right) \right]. \quad (\text{E.12})$$

Mit

$$\frac{\partial \rho}{\partial z} = -\frac{\rho_0}{\sqrt{\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(z - z_0)^2}{\sigma^2}\right) \quad (\text{E.13})$$

wird dann  $\Phi(q_z)$  zur Fouriertransformierten einer Gauss-Funktion, welche sich mit

$$\mathcal{F}\{\exp(-a(z-z_0)^2)\}(q_z) = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left(-\frac{\pi^2 q_z^2}{a}\right) \exp(-2\pi i q_z z_0) \quad (\text{E.14})$$

berechnen lässt [140]. Damit gilt:

$$\Phi(q_z) = -\frac{\rho_0}{\sqrt{\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(z-z_0)^2}{\sigma^2}\right) \exp(iq_z z) dz \quad (\text{E.15})$$

$$= -\rho_0 \exp(-\pi^2 \sigma^2 q_z^2 - 2\pi i q_z z_0). \quad (\text{E.16})$$

### Gaussförmige Schicht

Einzelne Atomlagen an der Grenzfläche können durch eine gaussförmige Elektronendichteverteilung beschrieben werden:

$$\rho(z) = \rho_0 \exp\left(-\frac{(z-z_0)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (\text{E.17})$$

Die Ableitung ergibt eine Summe aus Gaussfunktionen mit konstantem und linearem Vorfaktor:

$$\frac{\partial \rho}{\partial z} = \frac{\rho_0}{\sigma^2} (z_0 - z) \exp\left(-\frac{(z-z_0)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (\text{E.18})$$

Also ist

$$\begin{aligned} \Phi(q_z) &= \frac{\rho_0}{\sigma^2} \left[ z_0 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(z-z_0)^2}{\sigma^2}\right) \exp(iq_z z) dz - \int_{-\infty}^{\infty} z \exp\left(-\frac{(z-z_0)^2}{\sigma^2}\right) \exp(iq_z z) dz \right] \\ &= \frac{\rho_0}{\sigma^2} \left[ z_0 \mathcal{F}\left\{\exp\left(-\frac{(z-z_0)^2}{\sigma^2}\right)\right\}(q_z) - \mathcal{F}\left\{z \exp\left(-\frac{(z-z_0)^2}{\sigma^2}\right)\right\}(q_z) \right]. \end{aligned}$$

Mittels der Relation [140]

$$\mathcal{F}\{z^n f(z)\}(q_z) = \left(\frac{i}{2\pi}\right)^n \frac{\partial^n}{\partial q_z^n} \mathcal{F}\{f(z)\}(q_z) \quad (\text{E.19})$$

und der Fouriertransformierten der Gaussfunktion (E.14) erhält man dafür den zweiten Term den Ausdruck

$$\mathcal{F}\left\{z \exp\left(-\frac{(z-z_0)^2}{2\sigma^2}\right)\right\}(q_z) = -\frac{\sigma i}{\sqrt{2\pi}} \left[4\sigma^2 \pi^2 q_z + 2\pi i z_0\right] \exp(-2\sigma^2 \pi^2 q_z^2 - 2\pi i q_z z_0). \quad (\text{E.20})$$

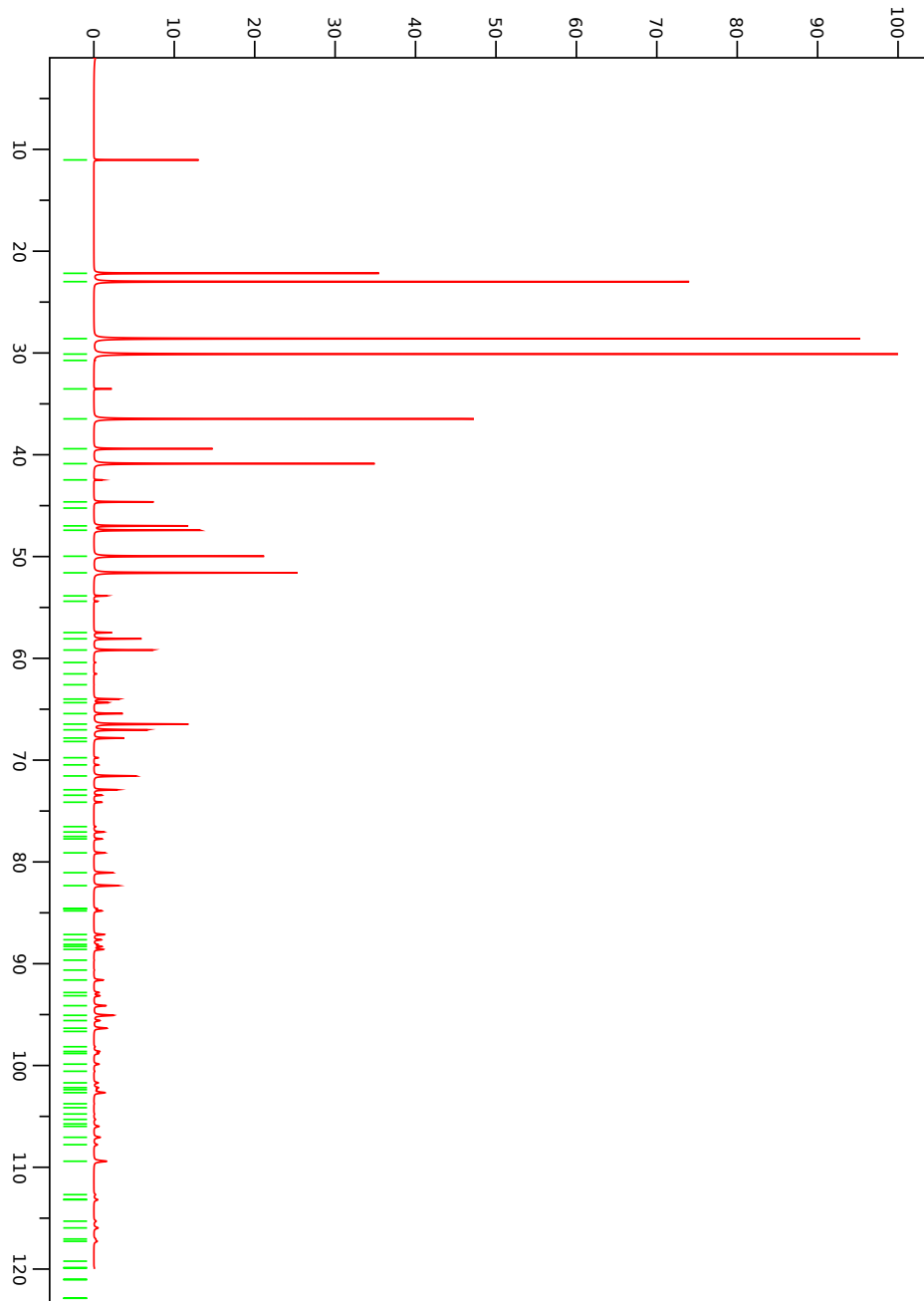
Damit wird der Oberflächenstrukturfaktor zu

$$\Phi(q_z) = \frac{\rho_0}{\sigma^2} \exp(-2\sigma^2 \pi^2 q_z^2 - 2\pi i q_z z_0) \left[ z_0 \sigma \sqrt{2\pi} + \frac{\sigma i}{\sqrt{2\pi}} (4\sigma^2 \pi^2 q_z + 2\pi i z_0) \right]. \quad (\text{E.21})$$

## E.2. Diffraktionsmaxima von PbBrF

PbBrF besitzt eine tetragonal primitive Kristallstruktur mit den Gitterkonstanten  $a = b = 4.18 \text{ \AA}$  und  $c = 7.59 \text{ \AA}$ . Mittels des Softwarepakets VESTA 3 [141] wurden die Positionen und Intensitäten der auftretenden Diffraktionsmaxima berechnet.

Die folgende Abbildung zeigt das berechnete Pulverdiffraktogramm von PbBrF:



In der folgenden Tabelle sind die Intensitäten der ersten 30 auftretenden Diffraktionsmaxima, bezogen auf die Intensität des (001)-Maximums, angegeben:

| $(hkl)$ | $I/I_{(001)}$ |
|---------|---------------|
| (001)   | 1.0000        |
| (002)   | 3.2755        |
| (101)   | 6.8766        |
| (110)   | 9.4292        |
| (102)   | 10.2016       |
| (111)   | 0.0089        |
| (003)   | 0.2426        |
| (112)   | 5.5809        |
| (103)   | 1.7992        |
| (200)   | 4.5192        |
| (201)   | 0.1387        |
| (113)   | 1.0005        |
| (004)   | 0.0016        |
| (202)   | 1.6711        |
| (211)   | 1.9202        |
| (104)   | 3.1494        |
| (212)   | 3.9586        |
| (203)   | 0.2628        |
| (114)   | 0.0803        |
| (005)   | 0.3816        |
| (213)   | 1.0239        |
| (220)   | 1.3158        |
| (221)   | 0.0395        |
| (105)   | 0.0616        |
| (204)   | 0.0031        |
| (222)   | 0.6075        |
| (301)   | 0.3484        |
| (115)   | 0.7038        |
| (214)   | 2.3754        |
| (310)   | 1.3585        |





## Literaturverzeichnis

- [1] E. Gorter. ON BIMOLECULAR LAYERS OF LIPOIDS ON THE CHROMOCYTES OF THE BLOOD. *Journal of Experimental Medicine*, 41(4):439–443, 1925. DOI: [10.1084/jem.41.4.439](https://doi.org/10.1084/jem.41.4.439).
- [2] H. Ti Tien und A. Louise Diana. Bimolecular lipid membranes: A review and a summary of some recent studies. *Chemistry and Physics of Lipids*, 2(1):55–101, 1968. DOI: [10.1016/0009-3084\(68\)90035-2](https://doi.org/10.1016/0009-3084(68)90035-2).
- [3] P. A. Zapata, J. Faria, M. P. Ruiz, R. E. Jentoft, und D. E. Resasco. Hydrophobic Zeolites for Biofuel Upgrading Reactions at the Liquid-Liquid Interface in Water/Oil Emulsions. *Journal of the American Chemical Society*, 134(20):8570–8578, 2012. DOI: [10.1021/ja3015082](https://doi.org/10.1021/ja3015082).
- [4] F. Reymond, D. Fermín, H. J. Lee, und H. H. Girault. Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications. *Electrochimica Acta*, 45(15-16):2647–2662, 2000. DOI: [10.1016/S0013-4686\(00\)00343-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00343-1).
- [5] S. Biswas und L. T. Drzal. A Novel Approach to Create a Highly Ordered Monolayer Film of Graphene Nanosheets at the Liquid-Liquid Interface. *Nano Letters*, 9(1):167–172, 2009. DOI: [10.1021/nl802724f](https://doi.org/10.1021/nl802724f).
- [6] H. Yoshimura, T. Scheybani, W. Baumeister, und K. Nagayama. 2-Dimensional Protein Array Growth in Thin-Layers of Protein Solution On Aqueous Subphases. *Langmuir*, 10(9):3290–3295, 1994. DOI: [10.1021/la00021a062](https://doi.org/10.1021/la00021a062).
- [7] M. M. Gudarzi und F. Sharif. Self assembly of graphene oxide at the liquid–liquid interface: A new route to the fabrication of graphene based composites. *Soft Matter*, 7(7):3432, 2011. DOI: [10.1039/c0sm01311k](https://doi.org/10.1039/c0sm01311k).
- [8] R. Krishnaswamy und a. K. Sood. Growth, self-assembly and dynamics of nano-scale films at fluid interfaces. *Journal of Materials Chemistry*, 20(18):3539, 2010. DOI: [10.1039/b916489h](https://doi.org/10.1039/b916489h).
- [9] K. Miyazawa, Y. Kuwasaki, K. Hamamoto, S. Nagata, A. Obayashi, und M. Kuwabara. Structural characterization of C60 nanowhiskers formed by the liquid/liquid interfacial precipitation method. *Surface and Interface Analysis*, 35(1):117–120, 2003. DOI: [10.1002/sia.1506](https://doi.org/10.1002/sia.1506).
- [10] A. I. Carim, S. M. Collins, J. M. Foley, und S. Maldonado. Benchtop Electrochemical Liquid–Liquid–Solid Growth of Nanostructured Crystalline Germanium. *Journal of the American Chemical Society*, 133(34):13292–13295, 2011. DOI: [10.1021/ja205299w](https://doi.org/10.1021/ja205299w).
- [11] M. Basu, A. K. Sinha, M. Pradhan, S. Sarkar, Y. Negishi, und T. Pal. Evolution of Hierarchical Hexagonal Stacked Plates of CuS from Liquid-Liquid Interface and its Photocatalytic Application for Oxidative Degradation of Different Dyes under Indoor Lighting. *Environmental Science & Technology*, 44(16):6313–6318, 2010. DOI: [10.1021/es101323w](https://doi.org/10.1021/es101323w).

- [12] E. Fahrenkrug, J. Gu, und S. Maldonado. Electrodeposition of Crystalline GaAs on Liquid Gallium Electrodes in Aqueous Electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, 135(1): 330–339, 2013. DOI: [10.1021/ja309476x](https://doi.org/10.1021/ja309476x).
- [13] M. J. Siegfried und K.-S. Choi. Directing the Architecture of Cuprous Oxide Crystals during Electrochemical Growth. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(21):3218–3223, 2005. DOI: [10.1002/anie.200463018](https://doi.org/10.1002/anie.200463018).
- [14] A. Elsen, S. Festersen, B. Runge, C. T. Koops, B. M. Ocko, M. Deutsch, O. H. Seeck, B. M. Murphy, und O. M. Magnussen. In situ X-ray studies of adlayer-induced crystal nucleation at the liquid–liquid interface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(17):6663–6668, 2013. DOI: [10.1073/pnas.1301800110](https://doi.org/10.1073/pnas.1301800110).
- [15] A. J. Bard und L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, New York, 2000. ISBN 9780471043720.
- [16] W. Schmickler und M. Lingner. *Grundlagen der Elektrochemie*. Springer Berlin Heidelberg, 2000. ISBN 9783540670452.
- [17] B. E. Warren. *X-ray Diffraction*. Addison-Wesley series in metallurgy and materials engineering. Dover Publications, 1969. ISBN 9780486663173.
- [18] J. Als-Nielsen und D. McMorrow. *Elements of Modern X-Ray Physics*. Wiley, New York, 2 edition, 2011. ISBN 1119970156.
- [19] O. H. Seeck und B. Murphy. *X-Ray Diffraction: Modern Experimental Techniques*. Pan Stanford Publishing, 2015. ISBN 9789814303606.
- [20] B. M. Murphy, M. Greve, B. Runge, C. T. Koops, A. Elsen, J. Stettner, O. H. Seeck, und O. M. Magnussen. A new Diffractometer for Studies of Liquid–Liquid Interfaces. *AIP Conference Proceedings*, 1234(1):155–158, 2010. DOI: [10.1063/1.3463163](https://doi.org/10.1063/1.3463163).
- [21] O. H. Seeck, C. Deiter, K. Pflaum, F. Bertam, A. Beerlink, H. Franz, J. Horbach, H. Schulte-Schrepping, B. M. Murphy, M. Greve, und O. Magnussen. The high-resolution diffraction beamline P08 at PETRA III. *Journal of Synchrotron Radiation*, 19(1):30–38, 2012. DOI: [10.1107/S0909049511047236](https://doi.org/10.1107/S0909049511047236).
- [22] B. M. Murphy, M. Greve, B. Runge, C. T. Koops, A. Elsen, J. Stettner, O. H. Seeck, und O. M. Magnussen. A novel X-ray diffractometer for studies of liquid–liquid interfaces. *Journal of Synchrotron Radiation*, 21(1):45–56, 2014. DOI: [10.1107/S1600577513026192](https://doi.org/10.1107/S1600577513026192).
- [23] J. Als-Nielsen und P. S. Pershan. Synchrotron X-ray diffraction study of liquid surfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 208(1-3):545–548, 1983. DOI: [10.1016/0167-5087\(83\)91179-1](https://doi.org/10.1016/0167-5087(83)91179-1).
- [24] M. L. Schlossman, D. Synal, Y. Guan, M. Meron, G. Shea-McCarthy, Z. Huang, A. Acero, S. M. Williams, S. A. Rice, und P. J. Viccaro. A synchrotron x-ray liquid surface spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, 68(12):4372, 1997. DOI: [10.1063/1.1148399](https://doi.org/10.1063/1.1148399).
- [25] V. Honkimäki, H. Reichert, J. S. Okasinski, und H. Dosch. X-ray optics for liquid surface/interface spectrometers. *Journal of Synchrotron Radiation*, 13(6):426–431, 2006. DOI: [10.1107/S0909049506031438](https://doi.org/10.1107/S0909049506031438).
- [26] A. Naudon, J. Chihab, P. Goudeau, und J. Mimault. New apparatus for grazing X-ray reflectometry in the angle-resolved dispersive mode. *Journal of Applied Crystallography*, 22(5):460–464, 1989. DOI: [10.1107/S0021889889005819](https://doi.org/10.1107/S0021889889005819).

- [27] T. H. Metzger, C. Luidl, U. Pietsch, und U. Vierl. Novel versatile X-ray reflectometer for angle and energy dispersive characterization of liquid and solid surfaces and interfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 350(1-2):398–405, 1994. DOI: [10.1016/0168-9002\(94\)91188-6](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)91188-6).
- [28] U. Pietsch, J. Grenzer, T. Geue, F. Neissendorfer, G. Brezsesinski, C. Symietz, H. Möhwald, und W. Gudat. The energy-dispersive reflectometer at BESSY II: a challenge for thin film analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 467-468(PART II):1077–1080, 2001. DOI: [10.1016/S0168-9002\(01\)00730-6](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)00730-6).
- [29] L. Bosio, R. Cortes, M. Denoziere, und G. Folcher. In-situ Studies of Electrochemical Interfaces using X-ray Radiation at Grazing Angles. Application to Liquid Mercury. *Le Journal de Physique Colloques*, 50(C7):C7–23–C–27, 1989. DOI: [10.1051/jphyscol:1989703](https://doi.org/10.1051/jphyscol:1989703).
- [30] J. E. Lennard-Jones. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, 43(5):461, 1931.
- [31] W. Demtröder. *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 2015. ISBN 9783662464151.
- [32] P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, und D. Quere. *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer, 2004. ISBN 9780387005928.
- [33] A. Braslau, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen, und J. Bohr. Surface roughness of water measured by x-ray reflectivity. *Physical Review Letters*, 54(2):114–117, 1985. DOI: [10.1103/PhysRevLett.54.114](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.114).
- [34] R. M. Townsend und S. A. Rice. Molecular dynamics studies of the liquid-vapor interface of water. *The Journal of Chemical Physics*, 94(3):2207, 1991. DOI: [10.1063/1.459891](https://doi.org/10.1063/1.459891).
- [35] A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, und J. Als-Nielsen. Capillary waves on the surface of simple liquids measured by x-ray reflectivity. *Physical Review A*, 38(5): 2457–2470, 1988. DOI: [10.1103/PhysRevA.38.2457](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.2457).
- [36] B. M. Ocko, X. Z. Z. Wu, E. B. B. Sirota, S. K. Sinha, und M. Deutsch. X-ray reflectivity study of thermal capillary waves on liquid surfaces. *Physical Review Letters*, 72(2):242–245, 1994. DOI: [10.1103/PhysRevLett.72.242](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.242).
- [37] M. P. D'Evelyn. A pseudoatom theory for the liquid–vapor interface of simple metals: Computer simulation studies of sodium and cesium. *The Journal of Chemical Physics*, 78(8): 5225, 1983. DOI: [10.1063/1.445392](https://doi.org/10.1063/1.445392).
- [38] S. A. Rice. Research overview: The liquid-vapor interface of a metal as a vehicle for studying the atomic, electronic, and optical properties of an inhomogeneous liquid. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 84(July):4709–4716, 1987.
- [39] S. A. Rice. What can we Learn from the Structures of the Liquid-Vapor Interfaces of Metals and Alloys? *Molecular Simulation*, 29(10-11):593–609, 2003. DOI: [10.1080/0892702031000103130](https://doi.org/10.1080/0892702031000103130).
- [40] O. M. Magnussen, B. M. Ocko, M. J. Regan, K. Penanen, P. S. Pershan, und M. Deutsch. X-Ray Reflectivity Measurements of Surface Layering in Liquid Mercury. *Physical Review Letters*, 74(22):4444–4447, 1995. DOI: [10.1103/PhysRevLett.74.4444](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.4444).
- [41] M. P. D'Evelyn und S. A. Rice. A study of the liquid–vapor interface of mercury: Computer simulation results. *The Journal of Chemical Physics*, 78(8):5081, 1983. DOI: [10.1063/1.445376](https://doi.org/10.1063/1.445376).

- [42] M. J. Regan, E. H. Kawamoto, S. Lee, P. S. Pershan, N. Maskil, M. Deutsch, O. M. Magnussen, B. M. Ocko, und L. E. Berman. Surface Layering in Liquid Gallium: An X-Ray Reflectivity Study. *Physical Review Letters*, 75(13):2498–2501, 1995. DOI: [10.1103/PhysRevLett.75.2498](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.2498).
- [43] H. Tostmann, E. DiMasi, B. M. Ocko, M. Deutsch, und P. S. Pershan. X-ray studies of liquid metal surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 250-252:182–190, 1999. DOI: [10.1016/S0022-3093\(99\)00226-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00226-4).
- [44] O. G. Shpyrko, P. Huber, A. Grigoriev, P. S. Pershan, B. M. Ocko, H. Tostmann, und M. Deutsch. X-ray study of the liquid potassium surface: Structure and capillary wave excitations. *Physical Review B*, 67(11):115405, 2003. DOI: [10.1103/PhysRevB.67.115405](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.115405).
- [45] N. Lei, Z. Huang, und S. a. Rice. Structure of the liquid–vapor interface of a Sn:Ga alloy. *The Journal of Chemical Physics*, 107(10):4051, 1997. DOI: [10.1063/1.474761](https://doi.org/10.1063/1.474761).
- [46] N. Lei, Z. Huang, und S. a. Rice. Surface segregation and layering in the liquid–vapor interface of a dilute bismuth:gallium alloy. *The Journal of Chemical Physics*, 104(12):4802, 1996. DOI: [10.1063/1.471174](https://doi.org/10.1063/1.471174).
- [47] M. J. Regan, P. S. Pershan, O. M. Magnussen, B. M. Ocko, M. Deutsch, und L. E. Berman. X-ray reflectivity studies of liquid metal and alloy surfaces. *Physical Review B*, 55(23):15874–15884, 1997. DOI: [10.1103/PhysRevB.55.15874](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.15874).
- [48] H. Tostmann, E. Dimasi, O. G. Shpyrko, P. S. Pershan, B. M. Ocko, und M. Deutsch. II. Surface and interfacial phenomena: Surface phases in binary liquid metal alloys: An X-ray study. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 102(9):1136–1141, 1998. DOI: [10.1002/bbpc.19981020913](https://doi.org/10.1002/bbpc.19981020913).
- [49] B. Yang, D. Gidalevitz, D. Li, Z. Huang, und S. a. Rice. Two-dimensional freezing in the liquid-vapor interface of a dilute Pb:Ga alloy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(23):13009–13011, 1999. DOI: [10.1073/pnas.96.23.13009](https://doi.org/10.1073/pnas.96.23.13009).
- [50] M. Tolan. *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films: Materials Science and Basic Research*. Springer Tracts in Modern Physics. Springer Berlin Heidelberg, 1998. ISBN 9783540651826.
- [51] N. B. Vargaftik, B. N. Volkov, und L. D. Voljak. International Tables of the Surface Tension of Water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12(3):817–820, 1983. DOI: [10.1063/1.555688](https://doi.org/10.1063/1.555688).
- [52] P. S. Pershan. X-ray scattering from liquid surfaces: Effects of thermal capillary waves. *Synchrotron Radiation News*, 12(2):10–16, 1999. DOI: [10.1080/08940889908260983](https://doi.org/10.1080/08940889908260983).
- [53] P. S. Pershan und M. Schlossman. *Liquid Surfaces and Interfaces: Synchrotron X-ray Methods*. Liquid Surfaces and Interfaces: Synchrotron X-ray Methods. Cambridge University Press, 2012. ISBN 9780521814010.
- [54] W. H. Bragg und W. L. Bragg. The Reflection of X-rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 88(605):428–438, 1913. DOI: [10.1098/rspa.1913.0040](https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040).
- [55] W. Friedrich, P. Knipping, und M. Laue. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Annalen der Physik*, 346(10):971–988, 1913. DOI: [10.1002/andp.19133461004](https://doi.org/10.1002/andp.19133461004).
- [56] W. C. Röntgen. On a new kind of rays. *Science*, 3(59):227–231, 1896. DOI: [10.1126/science.3.59.227](https://doi.org/10.1126/science.3.59.227).

- [57] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004. ISBN 9780471415268.
- [58] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2009. ISBN 9783486590456.
- [59] P. P. Ewald. X-ray diffraction by finite and imperfect crystal lattices. *Proceedings of the Physical Society*, 52(1):167, 1940.
- [60] R. P. Millane. Phase retrieval in crystallography and optics. *Journal of the Optical Society of America A*, 7(3):394, 1990. DOI: [10.1364/JOSAA.7.000394](https://doi.org/10.1364/JOSAA.7.000394).
- [61] H. Dosch, B. W. Batterman, und D. C. Wack. Depth-Controlled Grazing-Incidence Diffraction of Synchrotron X Radiation. *Physical Review Letters*, 56(11):1144–1147, 1986. DOI: [10.1103/PhysRevLett.56.1144](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.1144).
- [62] I. K. Robinson und D. J. Tweet. Surface X-ray diffraction. *Reports on Progress in Physics*, 55(5):599–651, 1992. DOI: [10.1088/0034-4885/55/5/002](https://doi.org/10.1088/0034-4885/55/5/002).
- [63] G. H. Vineyard. Grazing-incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces. *Physical Review B*, 26(8):4146–4159, 1982. DOI: [10.1103/PhysRevB.26.4146](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4146).
- [64] P. Debye und P. Scherrer. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1916:1–15, 1916.
- [65] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, und H. Dai. Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties. *Science*, 283(5401):512–514, 1999. DOI: [10.1126/science.283.5401.512](https://doi.org/10.1126/science.283.5401.512).
- [66] N. W. Ashcroft und N. H. March. Structure Factor and Direct Correlation Function for a Classical Hard Sphere Fluid. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 297(1450):336–350, 1967. DOI: [10.1098/rspa.1967.0071](https://doi.org/10.1098/rspa.1967.0071).
- [67] N. W. Ashcroft und J. Lekner. Structure and Resistivity of Liquid Metals. *Physical Review*, 145(1):83–90, 1966. DOI: [10.1103/PhysRev.145.83](https://doi.org/10.1103/PhysRev.145.83).
- [68] A. K. Soper und M. G. Phillips. A new determination of the structure of water at 25°C. *Chemical Physics*, 107(1):47–60, 1986. DOI: [10.1016/0301-0104\(86\)85058-3](https://doi.org/10.1016/0301-0104(86)85058-3).
- [69] A. K. Soper. On the determination of the pair correlation function for liquid structure factor measurements. *Chemical physics*, 107:61–74, 1986. DOI: [10.1016/0301-0104\(86\)85059-5](https://doi.org/10.1016/0301-0104(86)85059-5).
- [70] B. L. Henke, E. M. Gullikson, und J. C. Davis. X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at  $E = 50\text{--}30,000$  eV,  $Z = 1\text{--}92$ . *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54(2):181–342, 1993. DOI: [10.1006/adnd.1993.1013](https://doi.org/10.1006/adnd.1993.1013).
- [71] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, und H. B. Stanley. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Physical Review B*, 38(4):2297–2311, 1988. DOI: [10.1103/PhysRevB.38.2297](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.2297).
- [72] L. G. Parratt. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Physical Review*, 95(2):359–369, 1954. DOI: [10.1103/PhysRev.95.359](https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359).
- [73] J. A. Ibers und W. Hamilton, editors. *International Tables for X-ray Crystallography: Revised and supplementary tables to volumes II and III*. International Tables for X-ray Crystallography. Kynoch Press, 1974.
- [74] H. Kiessig. Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten. *Annalen der Physik*, 402(7):769–788, 1931. DOI: [10.1002/andp.19314020702](https://doi.org/10.1002/andp.19314020702).

- [75] C. H. Hamann, A. Hamnett, und W. Vielstich. *Electrochemistry*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2 edition, 2007.
- [76] W. Schmickler und E. Santos. *Interfacial Electrochemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2 edition, 2010. ISBN 978-3-642-04936-1. DOI: [10.1007/978-3-642-04937-8](https://doi.org/10.1007/978-3-642-04937-8).
- [77] H. Helmholtz. Studien über elektrische Grenzschichten. *Annalen der Physik*, 243(7):337–382, 1879. DOI: [10.1002/andp.18792430702](https://doi.org/10.1002/andp.18792430702).
- [78] M. Gouy. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.*, 9(1):457–468, 1910. DOI: [10.1051/jphysap:019100090045700](https://doi.org/10.1051/jphysap:019100090045700).
- [79] D. L. Chapman. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical Magazine Series 6*, 25(148):475–481, 1913. DOI: [10.1080/14786440408634187](https://doi.org/10.1080/14786440408634187).
- [80] O. Stern. ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 30(21-22):508–516, 1924. DOI: [10.1002/bbpc.192400182](https://doi.org/10.1002/bbpc.192400182).
- [81] F. C. Anson und D. J. Barclay. Anion induced adsorption of cadmium(II) on mercury from iodide and bromide media. *Analytical Chemistry*, 40(12):1791–1798, 1968. DOI: [10.1021/ac60268a021](https://doi.org/10.1021/ac60268a021).
- [82] M. Zelić, M. Branica, M. Zelić, und M. Branica. Halide-induced adsorption of lead ( II ) and cadmium ( II ) from concentrated electrolyte solutions. 309:227–231, 1991.
- [83] M. Zelić und M. Branica. Bromide-induced adsorption of cadmium (II) on mercury electrodes. 262:129–134, 1992.
- [84] H. B. Herman, R. L. McNeely, P. Surana, C. M. Elliott, und R. W. Murray. Surface solubility and reaction inhibition in lead bromide and iodide adsorbed on mercury electrodes. *Analytical Chemistry*, 46(9):1258–1265, 1974. DOI: [10.1021/ac60345a056](https://doi.org/10.1021/ac60345a056).
- [85] M. Zelić und M. Lovrić. Bromide induced adsorption of lead ions on mercury electrodes. *Electrochimica Acta*, 35(11-12):1701–1706, 1990. DOI: [10.1016/0013-4686\(90\)87068-D](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)87068-D).
- [86] M. Avrami. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7 (12):1103, 1939. DOI: [10.1063/1.1750380](https://doi.org/10.1063/1.1750380).
- [87] M. Avrami. Kinetics of Phase Change. II - Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *Journal of Chemical Physics*, 8(1940):212–224, 1940. DOI: [10.1063/1.1750631](https://doi.org/10.1063/1.1750631).
- [88] M. J. Starink. Kinetic equations for diffusion-controlled precipitation reactions. *Journal of Materials Science*, 32(15):4061–4070, 1997. DOI: [10.1023/A:1018649823542](https://doi.org/10.1023/A:1018649823542).
- [89] E.-S. Lee und Y. G. Kim. A transformation kinetic model and its application to CuZnAl shape memory alloys-I. Isothermal conditions. *Acta Metallurgica et Materialia*, 38(9):1669–1676, 1990. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151\(90\)90009-6](http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151(90)90009-6).
- [90] D. K. Gosser. *Cyclic Voltammetry*. VCH Publishers, New York, 1993.
- [91] F. Marken, A. Neudeck, und A. M. Bond. Cyclic Voltammetry. In F. Scholz, editor, *Electroanalytical Methods*, Kapitel 2, Seite 57–106. Springer, Heidelberg, 2 edition, 2010.
- [92] K. Tokuda, N. Enomoto, H. Matsuda, und N. Koizumi. Cyclic voltammetry at hanging mercury drop electrodes for reversible amalgam formation and dissolution reactions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 159(1):23–32, 1983. DOI:

- 10.1016/S0022-0728(83)80311-8.
- [93] C. Riekkel, M. Burghammer, und R. Davies. Progress in micro- and nano-diffraction at the ESRF ID13 beamline. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 14(1):12013, 2010. DOI: [10.1088/1757-899X/14/1/012013](https://doi.org/10.1088/1757-899X/14/1/012013).
- [94] B. M. Murphy, S. Festersen, und O. M. Magnussen. The Atomic scale structure of liquid metal–electrolyte interfaces. *Nanoscale*, 8(29):13859–13866, 2016. DOI: [10.1039/C6NR01571A](https://doi.org/10.1039/C6NR01571A).
- [95] CSS SPEC. <https://www.certif.com/content/spec/>. Abgerufen am 19.05.2016.
- [96] B. Runge. *Implementierung und Test des Steuersystems des Liquid Interfaces Scattering Apparatus an PETRA III*. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2009.
- [97] B. Runge. *X-Ray Scattering Investigations of the Temperature and Potential Dependent Structure of the Mercury-Electrolyte Interface*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2015.
- [98] S. M. Gruner, M. W. Tate, und E. F. Eikenberry. Charge-coupled device area x-ray detectors. *Review of Scientific Instruments*, 73(8):2815, 2002. DOI: [10.1063/1.1488674](https://doi.org/10.1063/1.1488674).
- [99] Dectris Eiger X Spezifikationen. [https://www.dectris.com/EIGER\\_X\\_Specifications.html](https://www.dectris.com/EIGER_X_Specifications.html). Abgerufen am 13.05.2016.
- [100] T. Berners-Lee, R. T. Fielding, und H. F. Nielsen. Hypertext transfer protocol – http/1.0. RFC 1945, RFC Editor, 1996. <http://www.rfc-editor.org/rfc/rfc1945.txt>.
- [101] R. T. Fielding, J. Gettys, J. C. Mogul, H. F. Nielsen, L. Masinter, P. J. Leach, und T. Berners-Lee. Hypertext transfer protocol – http/1.1. RFC 2616, RFC Editor, 1999. <http://www.rfc-editor.org/rfc/rfc2616.txt>.
- [102] Y. Goland, E. Whitehead, A. Faizi, S. Carter, und D. Jensen. Http extensions for distributed authoring – webdav. RFC 2518, RFC Editor, 1999. <http://www.rfc-editor.org/rfc/rfc2518.txt>.
- [103] ØMQ: The Guide. <http://zguide.zeromq.org/page:all>, . Abgerufen am 26.05.2016.
- [104] ØMQ Message Transport Protocol. <http://rfc.zeromq.org/spec:23>, . Abgerufen am 13.05.2016.
- [105] Tagged Image File Format. <http://partners.adobe.com/public/developer/tiff/index.html>. Abgerufen am 13.10.2016.
- [106] NeXus Scientific Data Format. <http://www.nexusformat.org/>. Abgerufen am 19.05.2016.
- [107] HDF Group - HDF5. <https://www.hdfgroup.org/HDF5/>. Abgerufen am 19.05.2016.
- [108] The BSD 3-Clause License. <https://opensource.org/licenses/BSD-3-Clause>. Abgerufen am 20.05.2016.
- [109] TANGO Server for the Dectris Eiger Detector. <http://hasyweb.desy.de/services/computing/Tango/node814.html>. Abgerufen am 27.01.2017.
- [110] S. Festersen. *Untersuchung von Adsorbaten an Flüssigkeits-Flüssigkeits-Grenzflächen mittels Oberflächenröntgenstreuung*. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2012.
- [111] J. W. Ball und D. K. Nordstrom. User’s Manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report*, 91-183:1–188,

- 1991.
- [112] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, und R. L. Nuttall. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 11:1–407, 1982.
- [113] S. Gražulis, D. Chateigner, R. T. Downs, A. F. T. Yokochi, M. Quirós, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, und A. Le Bail. Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 42(4):726–729, 2009. DOI: [10.1107/S0021889809016690](https://doi.org/10.1107/S0021889809016690).
- [114] J. W. Mullin. *Crystallization*. Butterworth-Heinemann, 1993. ISBN 9780750611299.
- [115] L. K. I. N. Stranski. Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander. *Monatshfte für Chemie / Chemical Monthly*, 19(1931):351–364, 1938.
- [116] A. Baranski, S. Fitak, und Z. Galus. Diffusion coefficients of metals in mercury. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 60(2):175–181, 1975. DOI: [10.1016/S0022-0728\(75\)80329-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(75)80329-9).
- [117] I. K. Robinson, I. a. Vartanyants, G. J. Williams, M. a. Pfeifer, und J. a. Pitney. Reconstruction of the Shapes of Gold Nanocrystals Using Coherent X-Ray Diffraction. *Physical Review Letters*, 87(19):195505, 2001. DOI: [10.1103/PhysRevLett.87.195505](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.195505).
- [118] C. Gattinoni und A. Michaelides. Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides. *Surface Science Reports*, 70(3):424–447, 2015. DOI: [10.1016/j.surfrep.2015.07.001](https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.07.001).
- [119] N. Cabrera und N. F. Mott. Theory of the oxidation of metals. *Reports on Progress in Physics*, 12(1):163, 1949.
- [120] J. C. Yang, B. Kolasa, J. M. Gibson, und M. Yeadon. Self-limiting oxidation of copper. *Applied Physics Letters*, 73(19):2841–2843, 1998. DOI: [10.1063/1.122608](https://doi.org/10.1063/1.122608).
- [121] A. W. Adamson und A. P. Gast. *Physical chemistry of surfaces*. Wiley, 1997. ISBN 9780471148739.
- [122] H. J. Butt, K. Graf, und M. Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Physics textbook. Wiley, 2003. ISBN 9783527404131.
- [123] M. Hoorfar und A. W. Neumann. Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA). In A. W. Neumann, R. David, und Y. Zuo, editors, *Applied Surface Thermodynamics*, Kapitel 3. CRC Press, Boca Raton, second edition, 2011. ISBN 9780849396878.
- [124] D. Kwok, D. Vollhardt, R. Miller, D. Li, und A. Neumann. Axisymmetric drop shape analysis as a film balance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 88(1):51–58, 1994. DOI: [10.1016/0927-7757\(94\)80085-5](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)80085-5).
- [125] M. A. Cabrerizo-Vilchez, H. A. Wege, J. A. Holgado-Terriza, und A. W. Neumann. Axisymmetric drop shape analysis as penetration Langmuir balance. *Review of Scientific Instruments*, 70(5):2438, 1999. DOI: [10.1063/1.1149773](https://doi.org/10.1063/1.1149773).
- [126] A. V. Makievski, G. Loglio, J. Krägel, R. Miller, V. B. Fainerman, und A. W. Neumann. Adsorption of Protein Layers at the Water/Air Interface As Studied by Axisymmetric Drop and Bubble Shape Analysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(44):9557–9561, 1999. DOI: [10.1021/jp990775y](https://doi.org/10.1021/jp990775y).



- [127] Y. F. Yano, T. Uruga, H. Tanida, H. Toyokawa, Y. Terada, M. Takagaki, und H. Yamada. Rapid X-ray reflectivity measurement using a new liquid interface reflectometer at SPring-8. *The European Physical Journal Special Topics*, 167(1):101–105, 2009. DOI: [10.1140/epjst/e2009-00943-6](https://doi.org/10.1140/epjst/e2009-00943-6).
- [128] E. Dimasi und H. Tostmann. Surface induced order in liquid metals. *Synchrotron Radiation News*, 12(2):41–46, 1999. DOI: [10.1080/08940889908260987](https://doi.org/10.1080/08940889908260987).
- [129] J. A. Dean und N. A. Lange. *Lange's Handbook of Chemistry*. Number v. 15. McGraw-Hill, 1999. ISBN 9780070163843.
- [130] R. T. Downs und M. Hall-Wallace. The American Mineralogist Crystal Structure Database. *American Mineralogist*, 88:247–250, 2003.
- [131] S. Gražulis, A. Daškevič, A. Merkys, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Quirós, N. R. Serebryanaya, P. Moeck, R. T. Downs, und A. Le Bail. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Research*, 40(D1):D420–D427, 2012. DOI: [10.1093/nar/gkr900](https://doi.org/10.1093/nar/gkr900).
- [132] The Python Programming Language. <https://www.python.org/about/>. Abgerufen am 19.05.2016.
- [133] ECMA-404 - The JSON Data Interchange Format. <http://www.ecma-international.org/publications/files/ECMA-ST/ECMA-404.pdf>. Abgerufen am 17.08.2016.
- [134] rsync. <https://rsync.samba.org/>. Abgerufen am 27.05.2016.
- [135] PyGObject. <https://wiki.gnome.org/Projects/PyGObject>. Abgerufen am 20.08.2016.
- [136] SymPy Development Team. *SymPy: Python library for symbolic mathematics*, 2016.
- [137] Non-Linear Least-Squares Minimization and Curve-Fitting for Python. <http://cars9.uchicago.edu/software/python/lmfit/>. Abgerufen am 26.08.2016.
- [138] NumPy. <http://www.numpy.org/>. Abgerufen am 25.05.2016.
- [139] E. Jones, T. Oliphant, P. Peterson, et al. SciPy. <https://www.scipy.org/>. Abgerufen am 13.08.2016.
- [140] W. Magnus, F. Oberhettinger, und F. G. Tricomi. *Tables of integral transforms*, volume 1. McGraw-Hill, New York, 1954. ISBN 9780070195493. DOI: [10.1016/0016-0032\(54\)90711-5](https://doi.org/10.1016/0016-0032(54)90711-5).
- [141] K. Momma und F. Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, 2011. DOI: [10.1107/S0021889811038970](https://doi.org/10.1107/S0021889811038970).



# Wissenschaftliche Beiträge

## Veröffentlichungen

### **The Atomic scale structure of liquid metal–electrolyte interfaces**

*B. M. Murphy, S. Festersen, O. M. Magnussen*

Nanoscale 8(29):13859-13866, 2016

DOI: [10.1039/C6NR01571A](https://doi.org/10.1039/C6NR01571A)

### **Temperature-and potential-dependent structure of the mercury-electrolyte interface**

*B. Runge, S. Festersen, C. T. Koops, A. Elsen, M. Deutsch, B. M. Ocko, O. H. Seeck, B. M. Murphy, O. M. Magnussen*

Physical Review B 93(16):165408, 2016

DOI: [10.1103/PhysRevB.93.165408](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.165408)

### **Photoinduced enhancement of the charge density wave amplitude**

*A. Singer, S. K. K. Patel, R. Kukreja, V. Uhlíř, J. Wingert, S. Festersen, D. Zhu, J. M. Glowina, H. T. Lemke, S. Nelson, M. Kozina, K. Rossnagel, M. Bauer, B. M. Murphy, O. M. Magnussen, E. E. Fullerton, O. G. Shpyrko*

Physical Review Letters 117(5):56401, 2016

DOI: [10.1103/PhysRevLett.117.056401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.056401)

### **Order and Melting in Self-Assembled Alkanol Monolayers on Amorphous SiO<sub>2</sub>**

*J. Haddad, H.-G. Steinrück, H. Hlaing, S. Kewalramani, D. Pontoni, H. Reichert, B. M. Murphy, S. Festersen, B. Runge, O. M. Magnussen, A. Magerl, M. Deutsch, B. M. Ocko*

The Journal of Physical Chemistry C 119(31):17648-17654, 2015

DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b03554](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03554)

### **In situ X-ray studies of adlayer-induced crystal nucleation at the liquid–liquid interface**

*A. Elsen, S. Festersen, B. Runge, C. T. Koops, B. M. Ocko, M. Deutsch, O. H. Seeck, B. M. Murphy, O. M. Magnussen*

Proceedings of the National Academy of Sciences 110(17):6663-6668, 2013

DOI: [10.1073/pnas.1301800110](https://doi.org/10.1073/pnas.1301800110)

## Poster

### **Crystal Growth Kinetics at the Mercury-Electrolyte Interface studied by Time-resolved X-Ray Diffraction**

*S. Festersen, A. Elsen, B. Runge, C. T. Koops, O. H. Seeck, B. M. Ocko, M. Deutsch, B. M. Murphy, O. M. Magnussen*

DESY User's Meeting

Hamburg, Deutschland, 2017

**Utilization of curved Edges for XRR Measurements on liquid Samples**

*S. Festersen, B. Runge, C. T. Koops, S. B. Hrkac, O. H. Seeck, T. Dane, M. Burghammer, O. M. Magnussen, B. M. Murphy*

14th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering  
Stony Brook, USA, 2016

**First Successful Measurements of X-ray Reflectivity Curves by Utilization of Droplet Edges**

*S. Festersen, B. Runge, C. T. Koops, S. B. Hrkac, O. H. Seeck, T. Dane, M. Burghammer, O. M. Magnussen, B. M. Murphy*

DESY User's Meeting  
Hamburg, Deutschland, 2016

**Potential induced nucleation of PbFBr crystals at the mercury-electrolyte interface**

*S. Festersen, A. Elsen, B. Runge, C. T. Koops, O. H. Seeck, B. M. Ocko, M. Deutsch, B. M. Murphy, O. M. Magnussen*

13th International Fischer Symposium  
Lübeck, Deutschland, 2015

**Watching crystals grow at the mercury-electrolyte interface: current and future time-resolved in-situ studies at LISA/P08**

*S. Festersen, A. Elsen, B. Runge, C. T. Koops, O. H. Seeck, B. M. Ocko, M. Deutsch, B. M. Murphy, O. M. Magnussen*

DESY User's Meeting  
Hamburg, Deutschland, 2015

**Time-resolved Studies of Potential-induced Crystal Nucleation at the Mercury-Electrolyte Interface**

*S. Festersen, A. Elsen, B. Runge, C. T. Koops, O. H. Seeck, B. M. Ocko, M. Deutsch, O. M. Magnussen, B. M. Murphy*

SNI  
Bonn, Deutschland, 2014

**Potential induced Nucleation and Growth of PbFBr Crystals at the Mercury-Electrolyte Interface**

*S. Festersen, A. Elsen, B. Runge, C. T. Koops, O. H. Seeck, B. M. Ocko, M. Deutsch, O. M. Magnussen, B. M. Murphy*

13th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering  
Hamburg, Deutschland, 2014

**Potential induced Nucleation of PbFBr Crystals at the Mercury-Electrolyte Interface**

*S. Festersen, A. Elsen, B. Runge, C. T. Koops, O. H. Seeck, B. M. Ocko, M. Deutsch, O. M. Magnussen, B. M. Murphy*

Bunsentagung  
Hamburg, Deutschland, 2014

**Time-resolved Investigation of Crystal Nucleation at the Mercury-Electrolyte Interface**

*S. Festersen, A. Elsen, B. Runge, C. T. Koops, O. H. Seeck, B. M. Ocko, M. Deutsch, O. M. Magnussen, B. M. Murphy*

DESY User's Meeting  
Hamburg, Deutschland, 2014

**In situ Studies of adlayer-induced Crystal Nucleation at the liquid-liquid Interface and a new Reflectivity Geometry**

*S. Festersen, A. Elsen, B. Runge, C. T. Koops, O. H. Seeck, B. M. Ocko, M. Deutsch, O. M. Magnussen, B. M. Murphy*

Hasylab User's Meeting  
Hamburg, Deutschland, 2013

**GID and XRR Studies on the Hg-Electrolyte Interface under Potential Control**

*S. Festersen, B. Runge, A. Elsen, M. Deutsch, O. H. Seeck, B. M. Murphy, O. M. Magnussen*

12th International Fischer Symposium  
Lübeck, Deutschland, 2012

**GID and XRR Studies of the Hg-Electrolyte Interface under Potential Control**

*S. Festersen, A. Elsen, B. Runge, C. T. Koops, M. Deutsch, O. H. Seeck, B. M. Murphy, O. M. Magnussen*

DPG Frühjahrstagung  
Berlin, Deutschland, 2012

**Studies of Liquid Interfaces at the LISA diffractometer**

*S. Festersen, B. Runge, A. Elsen, M. Greve, C. T. Koops, J. Stettner, O. H. Seeck, O. M. Magnussen, B. M. Murphy*

Hasylab User's Meeting  
Hamburg, Deutschland, 2012

**Grazing Incidence Diffraction Studies on the Mercury-Electrolyte Interface**

*S. Festersen, B. M. Murphy, A. Elsen, B. Runge, M. Deutsch, O. H. Seeck, O. M. Magnussen*

8th Autumn School on X-ray Scattering from Surfaces and Thin Layers  
Smolenice, Slowakei, 2011



# Sven Festersen

## Lebenslauf

---

### Persönliche Daten

Geburtsdatum 15.01.1987  
Geburtsort Bad Oldesloe  
Staatsangehörigkeit deutsch  
Familienstand ledig

---

### Bildungsgang

#### Promotion

Mai 2012 – Mai 2017 *Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der CAU Kiel, Kiel*  
Thema Strukturuntersuchungen an Flüssigkeitsgrenzflächen mittels Röntgenstreuungsmethoden

#### Diplom - Physik

Oktober 2006 – Mai 2012 *Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der CAU Kiel, Kiel*  
Thema Untersuchung von Adsorbaten an Flüssigkeits-Flüssigkeits-Grenzflächen mittels Oberflächenröntgenstreuung

#### Abitur

August 1997 – Juni 2006 *Emil-von-Behring-Gymnasium, Großhansdorf*

#### Grundschule

August 1993 – Juni 1997 *Grundschule Hoisdorf, Hoisdorf*





# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Dr. Olaf Magnussen*, der mir die Anfertigung dieser Arbeit ermöglicht hat und mich sowohl mit seinem fachlichem Rat als auch seiner Expertise bei der praktischen Durchführung elektrochemischer Experimente unterstützt hat. Ebenso viel Dank verdient *Dr. Bridget Murphy*, auf deren fachliche und moralische Unterstützung ich jederzeit zählen konnte und der ich eine sehr interessante und extrem lehrreiche Zeit am LISA-Diffraktometer zu verdanken habe.

Die Messzeiten, auf denen die Daten in dieser Arbeit gesammelt wurden, wären niemals möglich gewesen ohne die Hilfe von *Dr. Christoph Lemke*, *Jonas Warias*, *Björn Haushahn*, *Dr. Stjepan Hrkać*, *Dr. Chén Shěn*, *Kuntal Chatterjee*, *Dr. Christian Koops*, *Dr. Benjamin Runge* und *Dr. Annika Elsen*, die für diese Experimente zahlreiche Tage und Nächte am Messplatz verbracht haben. In diesem Zusammenhang möchte ich auch *Dr. Oliver Seeck*, *Dr. Uta Rütt*, *Dr. Florian Bertram*, *Dr. Karthick Perumal*, *Dr. Manfred Burghammer*, *Dr. Thomas Dane* sowie all den anderen Helfern an den Beamlines P08 an PETRA III und ID13 am ESRF für ihre Unterstützung in technischen und wissenschaftlichen Fragen danken.

Bei *Matthias Greve* und *Arnd Seeger* bedanke ich mich für die technische Unterstützung bei allen Hardware- und Softwareprojekten, bei *Monika Seeger* für die Hilfe in allen organisatorischen und bürokratischen Angelegenheiten.

Meinen Bürokollegen *Dr. Stjepan Hrkać* und *Björn Rahn* danke ich für die nette Atmosphäre, viele Unterhaltungen und produktive Diskussionen. Genauso bedanke ich mich bei *Dr. Sonja Lemke*, *Dr. Christian Koops*, *Martin Ruge*, *Finn Reikowski* und *Nicolai Krekieln* für viele erheiternde Kaffeepausen und die ein oder andere fachliche Diskussion sowie bei allen anderen aktuellen und früheren Mitgliedern der Arbeitsgruppe, die in all der Zeit für eine schöne Arbeitsatmosphäre gesorgt haben.

Dafür, dass sie mich auch in arbeitsreichen Phasen, ganz besonders dem letzten halben Jahr der Promotionszeit, regelmäßig daran erinnert haben, wie erholend ein gemeinsamer Abend bei Bier und kroscher Haxe ist, bedanke ich mich ganz herzlich bei meinen Freunden.

Abschließend möchte ich mich ganz besonders bedanken bei *Talina Rusch*, die mir mit ihrer Liebe und Unterstützung durch so manche schwere Zeit geholfen hat sowie meinen Eltern und Schwestern, die immer an mich geglaubt haben und auf deren Unterstützung ich mich immer verlassen konnte.



# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorgelegte Dissertation, abgesehen von der Beratung durch meine Betreuer Prof. Dr. Olaf Magnussen und Dr. Bridget Murphy, nach Inhalt und Form meine eigene ist und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis. Teile der Arbeit sind bereits veröffentlicht oder als Manuskript zur Veröffentlichung eingereicht worden. Meine Beiträge zu diesen Teilen werden im Folgenden detailliert dargelegt.

**Kapitel 6.2 – Manuskript „X-ray reflectivity from curved liquid interfaces“:** Planung und Vorbereitung der Messzeiten. Konstruktion und Tests der Probenumgebung für nanofokussierte Röntgenstrahlung. Maßgebliche Beteiligung an der Durchführung der Experimente sowie Auswertung und Interpretation der Daten. Verfassung des Manuskripts und Mitarbeit an dessen Überarbeitung.

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 2. Mai 2017

---

Sven Festersen