Struktur und Amphiphilie von Perfluoralkylalkanen: Untersuchungen an festen Phasen und adsorbierten Monoschichten auf flüssigen Kohlenwasserstoffen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Piotr Marczuk
aus Bütow

Vom Fachbereich 5 – Chemie –
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:
Vorsitzender: Prof. Dr. H. Schumann
Berichter: Prof. Dr. G. H. Findenegg
Berichter: Prof. Dr. H. Möhwald

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Septemper 2000

Berlin 2000
D 83

Abstract

Marczuk, Piotr:

Struktur und Amphiphilie von Perfluoralkylalkanen: Untersuchungen an festen Phasen und adsorbierten Monoschichten auf flüssigen Kohlenwasserstoffen

In dieser Arbeit wurde die Struktur von reinen Perfluoralkylalkanen (PFAA, F_mH_n) in zwei verschiedenen festen Phasen und von PFAA/Alkan-Gelen mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktion untersucht und das Oberflächenverhalten von Lösungen der Perfluoralkylalkane in Alkanen studiert.

Anhand von Kleinwinkel- und Weitwinkeldiffraktionsdaten konnte die Struktur der festen Hochtemperaturphase von einer Reihe von Perfluoralkylalkanen als lamellar identifiziert und im Sinne einer Elementarzelle charakterisiert werden. Die Moleküle stehen dabei senkrecht auf den Schichtebenen und weisen - ähnlich der Struktur der Rotatorphasen von *n*-Alkanen - eine laterale Packung mit hexagonaler Symmetrie auf, deren Packungsdichte etwa derjenigen von kristallinem Polytetrafluorethylen entspricht. In der Tieftemperaturphase ist die Struktur dagegen vom Längenverhältnis der beiden Blöcke abhängig. Während $F_{12}H_6$ bei tiefen Temperaturen in einer Schichtstruktur mit einer geneigten Molekülanordnung kristallisiert, findet sich bei den längerkettigen Homologen, $F_{12}H_n$ mit $8 \leqslant n \leqslant 12$, eine komplexere Struktur von undulierenden Doppelschichten. Durch die Anordnung der Moleküle in Schichten findet eine Mikrophasenseparation der beiden unverträglichen Blöcke statt, die in den Doppelschichten bei tiefen Temperaturen den Kontakt zwischen fluorierten und nichtfluorierten Kohlenwasserstoffketten auf die Orte der kovalenten Bindungen begrenzt.

Die so genannten Gelphasen von PFAA/Alkangemischen konnten, entgegen den Ergebnissen bisheriger Studien, eindeutig als von gesättigter Lösung umschlossene Netzwerke von sich verkeilenden Nadelkristallen der entsprechenden Reinsubstanzen in ihrer Tieftemperaturphase identifiziert werden.

Es ist bekannt, dass Perfluoralkylalkane in Alkanen oberflächenaktiv sind. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Unverträglichkeit von Alkanen und Perfluoralkanen offenbar so groß ist, dass es bei Lösungen unter geeigneten Bedingungen zu einem Oberflächenphasenübergang erster Ordnung kommt und fest-analoge monomolekulare Schichten von PFAA-Molekülen, d. h. Gibbs-Filme auf Alkanlösungen, ausgebildet werden. Dieser Prozess wurde anhand von Oberflächenspannungsdaten thermodynamisch charakterisiert und die Struktur der Monoschichten durch die Anwendung von oberflächensensitiven Messmethoden aufgeklärt. Aus der Analyse von Röntgenreflektivitätsdaten konnten Elektronendichteprofile senkrecht zur Oberfläche gewonnen werden, die eindeutig eine nur wenige Ångström dicke Schicht hoher Elektronendichte aufweisen, die sich durch die Annahme einer relativ dicht gepackten Monoschicht von PFAA-Molekülen erklären lässt. Röntgenbeugungsexperimente unter streifendem Einfall haben diese Vermutung bestätigt, denn die Gibbs-Filme weisen eine hexagonale laterale Ordnung mit einer Fläche von etwa 29 $Å^2$ pro Molekül auf, was etwa dem als minimal angesehenen Platzbedarf von perfluorierten Ketten entspricht. Bei dieser Anordnung wird die Packungsinkompatibilität zwischen den perfluorierten Ketten und den Alkylketten, die mit etwa 19 $Å^2$ eine deutlich kleinere Querschnittsfläche aufweisen, durch eine Neigung der Kohlenwasserstoffsegmente kompensiert.

Aus Untersuchungen der Substanzen mit unterschiedlichen Segmentlängen *m* und *n* in den verschiedenen Lösungsmitteln Dodekan, Hexadekan und Bicyclohexyl, sowie der Variation von Konzentration und Temperatur wurde der Einfluss dieser Parameter auf die Filmbildung und dessen Struktur bestimmt.

Schließlich ist es mit Hilfe der Brewsterwinkelmikroskopie gelungen, die Gibbs-Filme und ihren fest-analogen Charakter direkt zu visualisieren.

Abstract

Marczuk, Piotr:

Structure and amphiphilic behavior of perfluoro alkyl alkanes: solid state studies and characterization of adsorbed monolayers on alkanes

Within this work the structure of pure perfluoro alkyl alkanes (PFAA, F_mH_n) in two different solid phases and of PFAA/alkane gels was examined by means of X-Ray powder diffraction and the surface behavior of solutions of PFAA substances was studied.

From small angle and wide angle diffraction data the solid high temperature phase of a set of PFAA substances was identified as lamellar and was characterized in terms of a unit cell. The molecules are found to stand perpendicularly on the lamellar layers and indicate – similarly to the structure of the rotator phases of *n*-alkanes – a lateral packing with hexagonal symmetry, having a density which corresponds to crystalline polytetrafluorethylene. In the low-temperature phase the structure depends on the length ratio of the two blocks. At low temperatures $F_{12}H_6$ crystallizes in a tilted lamellar structure and for $F_{12}H_n$ with $8 \leqslant n \leqslant 12$ a more complex structure of undulating bilayers was found. Due to the arrangement of the molecules in layers a microphase separation of the two incompatible blocks occurs, and in the case of bilayers at low temperatures, the contact between fluorinated and hydrogenated chains is limited to the loci of the covalent bonds only.

Contrary to the results of recent studies, the so-called gel phases of concentrated PFAA/alkane mixtures were clearly identified as networks of needle-like PFAA crystallites surrounded by saturated solution having the same structure as the pure substances in their low-temperature phase.

It is known that PFAA molecules are surface active in alkanes. The results of this work indicate a great incompatibility between alkanes and PFAA. In fact, under suitable conditions a first-order surface phase transition occurs and solid-like monolayers, i.e. Gibbs-films of PFAA-molecules are formed on top of alkaneous solutions. This process was characterized thermodynamically by analysis of surface tension data and the structure of the monolayers was elucidated by means of different surface sensitive methods. From the analysis of X-Ray reflectivity data electron density profiles of the surface were obtained clearly indicating a layer of high electron density having a thickness of only a few Ångström. This result can be explained assuming a relatively closely packed monolayer of PFAA molecules on top of the solution. Grazing incidence X-Ray diffraction experiments confirmed this speculation. The Gibbs films show a hexagonal lateral order with a surface area per molecule of about 29 $Å^2$. This value agrees very well with the minimum space requirement of perfluorinated chains. Within the monolayer the packing incompatibility between fluorinated and hydrogenated chains, which have a noticeable smaller cross-sectional area of about 19 $Å^2$, is compensated by inclination of the hydrocarbon segments.

Investigations of PFAA substances with different segment lengths *m* and *n* in different solvents (dodecane, hexadecane and bicyclohexane) as well as the variation of concentration and temperature show the influence of these parameters on the film formation and its structure.

Finally, it was possible to visualize the Gibbs films and to depict their solid-like character directly by means of Brewster angle microscopy.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

1.1 Zielsetzung 3

2 Grundlagen **5**

2.1 Kohlenwasserstoffe und fluorierte Kohlenwasserstoffe 5

Physiko-chemische Eigenschaften 5

Struktur 7

2.2 Amphiphilie 11

Aggregation in Lösung 11

Oberflächenaktivität 13

Monoschichten auf flüssigen Oberflächen 14

2.3 Untersuchte Systeme 16

Probenvorbereitung 17

2.4 Untersuchungsmethoden 17

Röntgen-Pulverdiffraktion 18

Röntgenreflektivität 22

Röntgendiffraktion unter streifendem Einfall 27

Oberflächenspannungsmessungen 31

Brewsterwinkelmikroskopie 33

3 Strukturuntersuchungen an Volumenphasen **36**

3.1 Die Strukturen der Hochtemperaturphase 37

3.2 Die Strukturen der Tieftemperaturphase 39

Die Struktur von $F_{12}H_6$ 42

Die Struktur von $F_{12}H_8$, $F_{12}H_{10}$ und $F_{12}H_{12}$ 44

Strukturen der übrigen Perfluoralkane 46

3.3 Die Strukturen der Gele 47
3.4 Zusammenfassung 50

4 Oberflächensensitive Untersuchungen an Lösungen 51
4.1 Untersuchte Systeme 53
4.2 Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen 54
Das System $F_{12}H_{16}/H_{16}$ 54
Das System $F_{12}H_{18}/H_{12}$ 55
4.3 Ergebnisse der Röntgenreflektivitätsuntersuchungen 59
Testmessungen an reinem Eikosan 59
Das System $F_{12}H_{16}/H_{16}$ 62
Die Systeme $F_{12}H_n/H_{12}$ 66
Die Systeme $F_{12}H_n$/Bicyclohexyl 71
4.4 Ergebnisse der Röntgenbeugungsmessungen unter streifendem Einfall 73
4.5 Ergebnisse der Brewsterwinkelmikroskopie 79
4.6 Zusammenfassung der Ergebnisse 83

5 Zusammenfassung und Ausblick 85

Anhang 91

A Analyse von Reflektivitätsdaten 91
Modellunabhängige Analyse 93
Modellabhängige Analyse 96

B Verzeichnis der verwendeten Symbole 99

Literaturverzeichnis 101

1 Einleitung

Es ist bekannt, dass organische Fluorverbindungen eine Reihe von außergewöhnlichen Eigenschaften besitzen, die vor allem in technischen und medizinischen Anwendungen ausgenutzt werden. Die technischen Anwendungen liegen u. a. im Gebiet von öl- und wasserabweisenden Materialien oder Beschichtungen, die sich gleichzeitig durch einen niedrigen Reibungskoeffizienten und geringe elektrostatische Aufladung auszeichnen; sie wirken also allgemein „schmutzabweisend“. Neuartige Lacke, Anstrichmittel, Kunststoffe und Textilien gehören zur dieser Produktpalette. Ein Problem, das sich in Zusammenhang mit Beschichtungen stellt, die weder von polaren noch von unpolaren Stoffen benetzt werden, ist das dauerhafte Aufbringen dieser Substanzen auf die zu beschichtenden Werkstoffe. Eine Lösung dieses Problems liegt in der Verwendung von *teilfluorierten* Verbindungen, deren einfachste Vertreter, die Perfluor-*n*-alkyl-*n*-alkane [1] (PFAA), Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen sind. Ein positiver Nebeneffekt der Einführung von Alkylketten ist die damit einhergehende verbesserte Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln, die für technische Anwendungen oftmals eine große Rolle spielt.

Weitere beachtenswerte Eigenschaften von fluororganischen Stoffen sind ihre außergewöhnlich hohe thermische und chemische Stabilität sowie deren geringe Werte der Dielektrizitätskonstante und des Brechungsindexes. Diese makroskopischen Charakteristika sind maßgebend für mögliche Anwendungsfelder als Werkstoffe (z. B. Textilien, Implantate, medizinische Membranen, chirurgische Fasern). Besonders bemerkenswert sind aber auch Aggregationsphänomene auf der mesoskopischen Längenskala, durch die teilfluorierte Substanzen (in Zusammenhang mit ihrer chemischen Stabilität) potenziell als tensidartige Additive vor allem in pharmazeutischen Produkten geeignet sind. Diese Arbeit

[1] Obwohl der Name Perfluor-*n*-alkyl-*n*-alkane die Substanzklasse genauer beschreibt, hat sich in der Literatur auch der Name semifluorierte Alkane (SFA) etabliert. Da in dieser Arbeit ausschließlich unverzweigte Substanzen untersucht wurden, werden hier die Namen Alkane und Perfluoralkylalkane bzw. die Abkürzung PFAA verwendet.

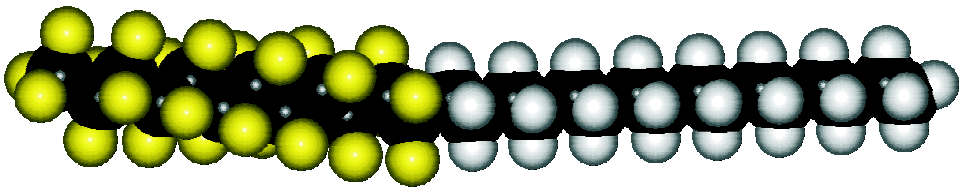

Abbildung 1.1: Kalottenmodell des Perfluoralkylalkanmoleküls $F_{12}H_{16}$. Es ist zum einen der größere Platzbedarf des fluorierten Segments (links) gegenüber der Alkylkette (rechts) und zum anderen dessen helikale Struktur erkennbar.

sollte dazu dienen, die Natur dieser Phänomene zu studieren, wobei Perfluoralkylalkane auch als Modellsubstanzen für andere Fluorchemikalien verstanden werden.

Hochgradig fluorierte organische Substanzen haben auch die Fähigkeit, große Mengen an Sauerstoff und anderen Gasen zu lösen, so dass bereits seit den 70er Jahren Emulsionen erprobt werden, die als Blutersatzstoffe eingesetzt werden können. Eine aktuelle Übersicht, die den Stand der Forschung auf dem Gebiet biomedizinischer Anwendungen beschreibt, findet sich im Artikel von Riess *et al.* [1].

Neben den beschriebenen technischen Aspekten existiert auch ein zur Zeit noch überwiegend akademisches Interesse an Perfluoralkylalkanen: Wie im Abschnitt 2.2 näher beschrieben wird, handelt es sich bei Perfluoralkylalkanen um amphiphile Moleküle, die gelöst in Alkanen (oder Perfluoralkanen) eine ausgeprägte Oberflächenaktivität besitzen. Damit ähneln verdünnte Perfluoralkylalkan/Alkan-Mischungen konventionellen Tensid/Wasser-Systemen, deren technisch-industrielle Bedeutung wiederum außerordentlich hoch ist. Da die Selbstorganisationsprozesse in Amphiphil/Wasser-Systemen, deren Verbreitung auch in der Natur eine große Rolle spielt[2], wie Adsorption, Mizellbildung oder die Bildung von lyotropen Mesophasen noch nicht vollständig verstanden sind, können Perfluoralkylalkan/Alkan-Systeme als einfache Modellsysteme betrachtet werden. Sie bieten z. B. für theoretische Betrachtungen in erster Näherung den Vorteil von nur drei Arten von molekularen Wechselwirkungen (Alkyl $\leftrightarrow$ Alkyl, Alkyl $\leftrightarrow$ Perfluoralkyl und Perfluoralkyl $\leftrightarrow$ Perfluoralkyl) gegenüber sechs (Kopf $\leftrightarrow$ Kopf, Kopf $\leftrightarrow$ Schwanz, Kopf $\leftrightarrow$ Wasser, Wasser $\leftrightarrow$ Wasser, Schwanz $\leftrightarrow$ Wasser, Schwanz $\leftrightarrow$ Schwanz) bei wässrigen Amphiphilsystemen.

Prinzipiell kann in einer organischen Verbindung jeder Substituent am Kohlenstoffgerüst (speziell die Wasserstoffatome) durch ein Fluoratom ersetzt werden, womit die

[2] Bei Zellmembranen von lebenden Organismen handelt es sich z. B. um Doppelschichten aus Amphiphilmolekülen, den sog. Phospholipiden.

organische Fluorchemie ein ähnlich breites Betätigungsfeld bietet wie die Kohlenwasserstoffchemie. Fluor ist das elektronegativste Element und der Van-der-Waals-Radius[2] ist mit 147 pm trotz der deutlich höheren Ordnungszahl (und damit Elektronenzahl) nur etwa um 20% größer als der des Wasserstoffatoms (120 pm). Rechnerisch ergibt das unter der Annahme kugelförmiger Atome für Fluor eine um den Faktor fünf größere „Elektronendichte“ gegenüber Wasserstoffatomen, wobei diese durch die ausgeprägte Polarität der C-F-Bindung noch weiter erhöht wird. Das Gerüst einer perfluorierten Kohlenstoffkette ist damit sterisch und elektronisch weitestgehend abgeschirmt und bietet selbst für extrem reaktive Chemikalien oder sogar harte Röntgenstrahlen [3] kaum Angriffsmöglichkeiten. Die Kompaktheit eines solchen Moleküls erklärt auch, zumindest anschaulich, die thermische und mechanische Stabilität dieser Substanzen.

PFAA-Moleküle können als relativ kurze Diblockpolymere der allgemeinen chemischen Formel $F(CF_2)_m(CH_2)_nH$ betrachtet werden. In dieser Arbeit wurden die Homologen mit 10 bis 14 fluorierten Kohlenstoffatomen (m = 10, 12 und 14) und Alkylketten mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen (gerade mit n = 6 bis 20) untersucht und sie werden im folgenden Text mit F_mH_n abgekürzt.

1.1 Zielsetzung

Die oben erwähnten und in Abschnitt 2.2 ausführlicher beschriebenen Charakteristika von teilfluorierten Substanzen auf mesoskopischer Skala haben ihre Ursachen im Aufbau und Wechselwirkung der Moleküle. In dieser Arbeit sollte speziell die Selbstorganisation von Perfluoralkylalkanen in reiner Form (s. Kapitel 3) und in Lösungen (s. Kapitel 4) studiert werden. Ein Schwerpunkt lag in der Aufklärung der Struktur der in der Literatur als „Gele“ bezeichneten Phasen, die von längerkettigen Vertretern der Perfluoralkylalkane in bestimmten Temperatur- und Konzentrationsbereichen in apolaren Lösungsmitteln gebildet werden; einen zweiten Schwerpunkt bildet die Untersuchung der Adsorptionsphänomene von PFAA-Molekülen an der Luft/Lösung-Grenzfläche. Im Laufe der Arbeit hat sich herausgestellt, dass dieser zweite Aspekt im Hinblick auf Wechselwirkungen auf molekularer Ebene sehr interessant ist, da adsorbierte PFAA-Moleküle so genannte *Gibbs-Filme* ausbilden, d. h. relativ dicht gepackte monomolekulare Schichten, ähnlich den bereits ausgiebig untersuchten Langmuir-Monoschichten von unlöslichen Amphiphilen auf wässrigen Oberflächen.

Die Resultate dieser Studien sind nicht nur im Hinblick auf das Verständnis von grundlegenden Gesichtspunkten der Selbstorganisation wertvoll. Sie stehen indirekt auch inso-

fern mit Anwendungsaspekten in Zusammenhang, als dass der Einsatz von teilfluorierten Systemen bei schmutzabweisenden Beschichtungen ein relativ neues Konzept ist, dessen Weiterentwicklung durch grundlegende Untersuchungen an Modellsystemen positiv beeinflusst werden kann.

Die Methodik dieser Dissertation umfasst vor allem Beugungsverfahren und oberflächensensitive Verfahren. Zum Zweck der Strukturuntersuchungen der Reinstoffe und Gele wurde die Röntgendiffraktion und im Fall der Oberflächenuntersuchungen die Röntgenreflektivität und Röntgendiffraktion unter streifendem Einfall eingesetzt. Die Untersuchung der Adsorption erfolgte durch Oberflächenspannungsmessungen (Pendant-drop-Methode) und eine direkte Visualisierung der adsorbierten Filme gelang mittels Brewsterwinkel-Mikroskopie.

Die Dissertation gliedert sich wie folgt:

Kapitel 2 Nach der Erläuterung der Besonderheiten und Unterschiede von fluorierten und nicht-fluorierten Kohlenwasserstoffen (Abschnitt 2.1) und einer kurzen Beschreibung amphiphiliegetriebener Prozesse (Abschnitt 2.2) werden die untersuchten Systeme vorgestellt (Abschnitt 2.3). Das Kapitel schließt mit der Beschreibung der verwendeten Messmethoden (Abschnitt 2.4).

Kapitel 3 Die Strukturuntersuchungen an den Reinstoffen mit Röntgenmethoden werden in Abschnitt 3.1 (Hochtemperaturphase) und 3.2 (Tieftemperaturphase) behandelt. Da es sich im Verlauf der Arbeit herausgestellt hat, dass die Gelphasen aus Kristalliten von reinen Perfluoralkylalkanen in der Lösung bestehen, wurden die Ergebnisse der gelierten Lösungen auch in diesem Kapitel untergebracht (Abschnitt 3.3).

Kapitel 4 beinhaltet die Ergebnisse der Oberflächenuntersuchungen der Lösungen von Perfluoralkylalkane in Alkanen, wobei hier eine Gliederung nach den verwendeten Messmethoden vorgenommen wurde.

Kapitel 5 Die Ergebnisse dieser Dissertation werden in diesem Kapitel zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf offene Fragen und weitere mögliche Untersuchungen hinsichtlich der PFAA-Systeme gegeben.

2 Grundlagen

Da die physiko-chemischen Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen und fluorierten Kohlenwasserstoffen – den Baueinheiten der hier untersuchten Substanzklasse der Perfluoralkylalkane – sich voneinander teilweise stark unterscheiden, werden diese hier zunächst vorgestellt und verglichen (Abschnitt 2.1). Auf die daraus resultierende Besonderheit der Amphiphilie von PFAA-Molekülen wird im nachfolgenden Abschnitt 2.2 eingegangen. Abschnitt 2.3 beschreibt die innerhalb dieser Arbeit untersuchten Substanzen und Lösungsmittel und Abschnitt 2.4 die bei den Untersuchungen angewendeten Methoden der Röntgenpulverdiffraktion, -reflektometrie und -diffraktion unter streifendem Einfall sowie Messmethoden zur Bestimmung von Oberflächenspannungen und der Abbildung von flüssigen Oberflächen mittels Brewsterwinkelmikroskopie.

2.1 Kohlenwasserstoffe und fluorierte Kohlenwasserstoffe: Ein ungleiches Paar

Es ist zunächst überraschend, dass sich makroskopische Proben von Alkanen und Perfluoralkylalkanen in ihren Eigenschaften deutlich voneinander unterscheiden. Die Moleküle beider Substanzklassen sind unverzweigt und nahezu vollkommen unpolar. Die in der Volumenphase vorhandenen anziehenden Wechselwirkungen müssen damit in beiden Fällen ausschließlich auf den durch Ladungsfluktuationen verursachten Van-der-Waals-Kräften (Dispersionswechselwirkungen) beruhen. Dennoch zeigen sich deutliche Unterschiede z. B. in den thermodynamischen Daten der Phasenübergänge der beiden Stoffklassen.

Physiko-chemische Eigenschaften

In Abbildung 2.1 links sind die Siedetemperaturen von Alkanen und Perfluoralkanen in Abhängigkeit von ihrer Kettenlänge dargestellt [4,5]. Sieht man von kurzkettigen Homolo-

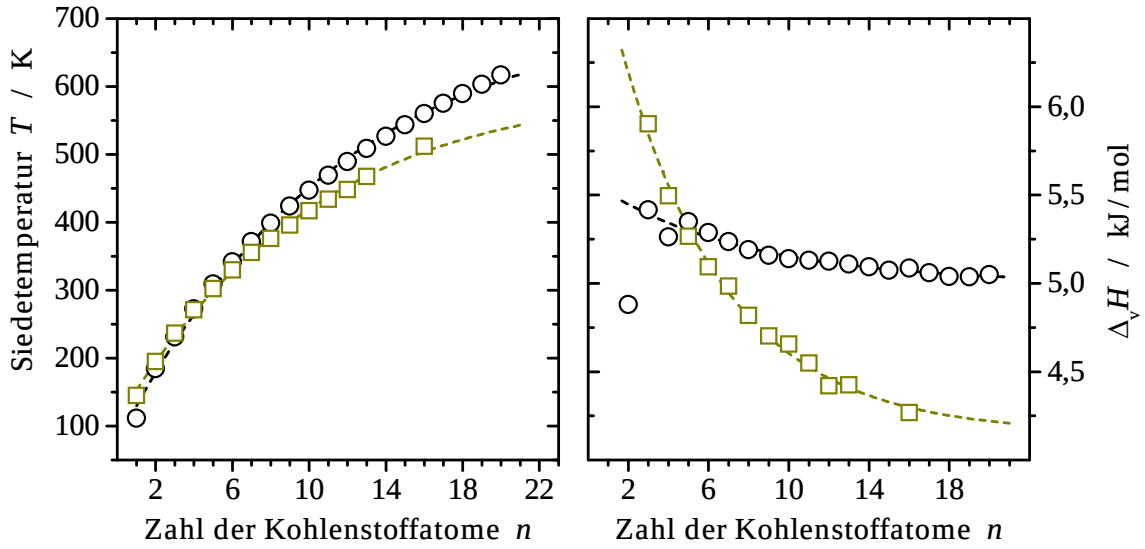

Abbildung 2.1: Siedetemperaturen (links) und Verdampfungsenthalpien (rechts) von Alkanen (○) und Perfluoralkanen (□). Die Verdampfungsenthalpien sind auf die Kettenlänge n normiert.

gen ab ($n < 5$), wo die Siedetemperaturen der beiden Substanzklassen sehr ähnlich sind, so ist mit steigender Kettenlänge die Siedetemperatur der fluorierten Substanzen, trotz deutlich größerer Molmasse, niedriger und die Differenz steigt mit zunehmender Kettenlänge. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass die effektiv wirkenden attraktiven Kräfte bei Perfluoralkanen kleiner sind als bei Alkanen.

Im rechten Teil von Abbildung 2.1 sind die auf die Kettenlänge n normierten Verdampfungsenthalpien in Abhängigkeit von der Kettenlänge dargestellt. Auch hier wird deutlich, dass ab $n = 5$ die fluorierten Substanzen mit weniger Energieaufwand in die Gasphase überführt werden können. Bei dieser Art der Darstellung lässt sich auch der mit der Kettenlänge abnehmende Einfluss der Endgruppen (CH_3 bzw. CF_3) erkennen. In den Grenzwerten für lange Moleküle kann dabei ein Unterschied in der Verdampfungsenthalpie pro CH_2- bzw. CF_2-Gruppe von 15-20% abgeschätzt werden. Da in den betrachteten Substanzen ausschließlich Dispersionskräfte zur intermolekularen Wechselwirkung beitragen, sollte man Unterschiede in der Polarisierbarkeit und damit im Brechungsindex erwarten, da der Brechungsindex über die Clausius-Mosotti-Gleichung direkt mit der Polarisierbarkeit zusammenhängt. Tatsächlich findet man, dass der Brechungsindex fluorierter Alkane deutlich niedriger ist als der der meisten organischen Substanzen; gegenüber Alkanen ist sein Wert nahezu um 10% niedriger.

Diese und andere deutlichen Unterschiede der grundlegenden physikalischen Eigenschaften von Alkanen (H_n) und Perfluoralkanen (F_n) jeweils gleicher Kettenlänge n ma-

nifestieren sich in experimentellen Befunden der Mischungen dieser beiden Komponenten [6, 7, 8, 4, 9]:

- Positive Abweichungen vom Raoultschen Gesetz (Aktivitätskoeffizienten größer als 1)
- Positive Mischungsenthalpien (Das Vermischen ist ein endothermer Prozess)
- Positives Mischungsvolumen (Volumenvergrößerung beim Mischen)
- Keine vollständige Mischbarkeit (Auftreten einer unteren Mischungslücke, wobei die kritische Entmischungstemperatur mit zunehmender Kettenlänge ansteigt)
- Oberflächenspannung der perfluorierten Alkane ist geringer als jene der entsprechenden Alkane; in Mischungen tritt entsprechend einer Anreicherung der Perfluoralkan-Komponente an der Oberfläche eine negative Abweichung von der Additivität auf
- Grenzflächenspannung gegen Wasser durchläuft in Abhängigkeit vom Molenbruch ein ausgeprägtes Minimum

Die Abweichungen vom idealen Verhalten der Mischungen werden dabei mit zunehmender Kettenlänge ausgeprägter. Aus allen diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass eine grundlegende Inkompatibilität zwischen fluorierten und nichtfluorierten Alkanen vorliegt. Es ist daher interessant, das Verhalten von Perfluoralkylalkanen, d. h. kovalent verknüpfter Alkan- und Perfluoralkanketten, zu untersuchen, da diese wie klassische Tenside aus zwei unverträglichen Einheiten aufgebaut sind. Dieser Aspekt wird weiter unten eingehender beschrieben.

Struktur

Es wird angenommen, dass neben der Polarisierbarkeit auch Unterschiede in der Konformation von $(CF_2)_n$- und $(CH_2)_n$- Ketten wesentlich zu der experimentell gefunden Inkompatibilität beitragen:
Während dicht gepackte Kohlenwasserstoffketten eine *all-trans*-Konformation bevorzugen und das Gerüst der Kohlenstoffatome damit in einer Ebene liegt, fand man bereits in den 50er Jahren, dass perfluorierte Kohlen(wasser)stoffe in einer helikalen Struktur vorliegen [10]. Diese Konformation resultiert aus dem gegenüber Wasserstoffatomen größerem Platzbedarf der Fluoratome und verleiht den Ketten eine erhöhte Steifigkeit und zusätzlich eine vergrößerte Querschnittsfläche.

Neben der oben bereits beschriebenen physiko-chemischen Inkompatibilität zwischen Alkanen und Perfluoralkanen ist demnach auch eine geometrische Packungsinkompatibi-

lität vorhanden, die vom unterschiedlichen „Durchmesser“ (Querschnittsfläche, Platzbedarf) der beiden Moleküle herrührt (siehe auch Abb. 1.1).

Thermisches Phasenverhalten im Festkörper

Sowohl Alkane als auch Perfluoralkane und Perfluoralkylalkane haben ein polymorphes thermisches Phasenverhalten unterhalb ihres Schmelzpunktes. Je nach Kettenlänge wurden unterhalb der Schmelztemperatur ein bis drei fest/fest-Phasenübergänge gefunden.

Die Arbeiten zur Strukturaufklärung der Alkane sind in den 30er Jahren von Müller [11, 12] begonnen worden. Sein Modell beschrieb zunächst einen fest-fest Phasenübergang, bei dem die Alkanmoleküle sowohl unterhalb als auch oberhalb der Umwandlungstemperatur zwar in Schichten angeordnet sind, in der Hochtemperaturmodifikation aber um ihre Längsachse rotieren können. Diese Phase wird deshalb bis heute (auch bei anderen kettenförmigen Substanzen) *Rotatorphase* genannt. Im Laufe der Zeit hat sich herausgestellt, dass das einfache Modell von Müller zur Beschreibung des Phasenverhaltens nicht in allen Fällen ausreicht. Erst Arbeiten der 70er und 80er Jahre haben gezeigt, dass die Vielzahl von Phasenübergängen durch eine Überlagerung von abrupt und konzertiert eintretenden Rotationsbewegungen, Longitudinalverschiebungen und Konformationänderungen erklärt werden kann [13, 14, 15, 16, 17].

Systematische Untersuchungen zum Phasenverhalten von Perfluoralkanen im festen Zustand sind erst in den letzten zehn Jahren durchgeführt worden. Dabei hat sich herausgestellt, dass auch hier grundsätzlich lamellar geordnete Strukturen vorliegen, deren Ordnungsgrad, wie z. B. im Fall von Perfluor-*n*-eicosan gefunden, mit Annäherung an den Schmelzpunkt in drei Schritten und in Analogie zum Verhalten der *n*-Alkane sprunghaft abnimmt [18, 19, 20]:

- Einsetzen von Rotationen um die Längsachse der Moleküle, die zur hexagonalen Packung innerhalb der Schichten führen,
- Einsetzen von Longitudinalverschiebungen senkrecht zu den Lamellenebenen, die zur Aufrauhung der Schichten führen,
- Einsetzen von Helixdefekten, wobei sich die Händigkeit der Helixstruktur intramolekular ändert und zu einem größerem lateralen Platzbedarf führt und schließlich
- Auflösung der lamellaren Struktur und damit Schmelzen in eine isotrope flüssige Phase.

Nach den Überlegungen zur physiko-chemischen und geometrischen Inkompatibilität von Alkanen und Perfluoralkanen und ihren verschiedenen Festkörperstrukturen verwundert es nicht, dass auch Perfluoralkylalkane in mehreren Modifikationen unterhalb ihres

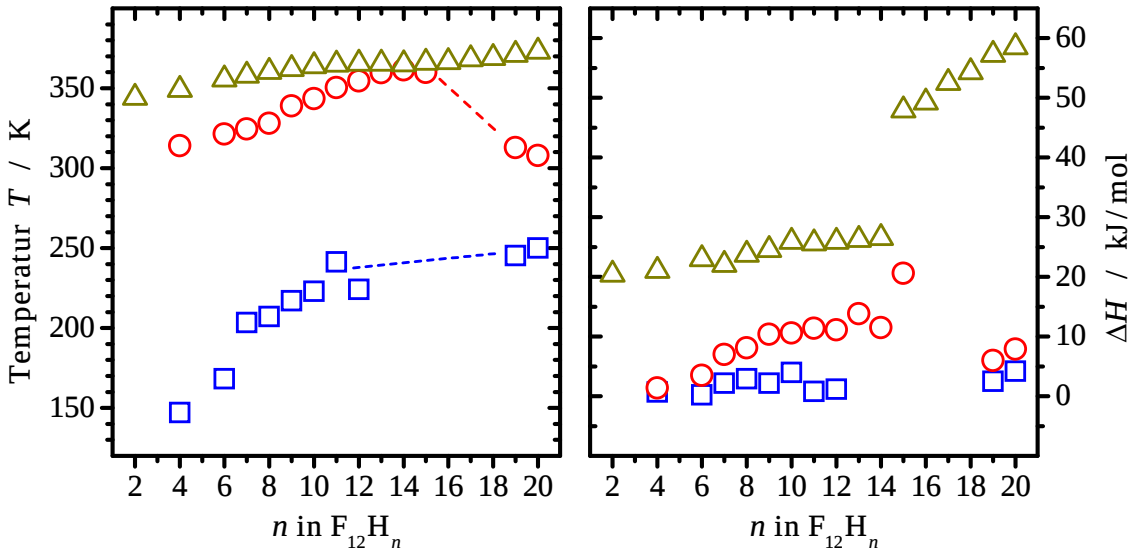

Abbildung 2.2: Phasenübergangstemperaturen ($T(n)$, links) und molare Phasenübergangsenthalpien ($\Delta H(n)$, rechts) von $F_{12}H_n$ nach kalorimetrischen Messungen (DSC) aus [21] und [22]. △: Schmelzen bei T_m, ○: Phasenübergang bei T_{d2} und □: Phasenübergang bei T_{d1}

Schmelzpunktes auftreten, wobei die genauen Strukturen bis heute ungeklärt sind und komplexer zu sein scheinen als die der Einzelkomponenten.

In Abbildung 2.2 links sind kalorimetrisch ermittelte Phasenübergangstemperaturen von Perfluoralkylalkanen $F_{12}H_n$ mit $2 \leqslant n \leqslant 20$ dargestellt [21, 22], wobei je nach Alkylsegmentlänge eine bis drei feste Phasen gefunden wurden. Im rechten Teil von Abbildung 2.2 finden sich die mit den Phasenübergängen verbundenen molaren Enthalpieänderungen. Die oberste Datenreihe (△) gibt die Schmelzpunkte bzw. Schmelzenthalpien der Substanzen wieder. Die Schmelzpunkte (T_m) steigen dabei kontinuierlich von 345 K bei $F_{12}H_2$ auf 373 K bei $F_{12}H_{20}$ an. Auch die Schmelzenthalpien (ΔH_m) steigen mit zunehmendem n von 20,4 kJ/mol auf 58,5 kJ/mol an, jedoch ist zwischen n = 15 und n = 16 ein diskontinuierlicher Anstieg von ΔH_m zu beobachten.

Im Fall der Substanzen mit $n = 4 - 15$ und $n = 19$ und 20[1] existiert ein fest-fest Phasenübergang bei Temperaturen T_{d2}, der zwischen Raumtemperatur und der Schmelztemperatur T_m liegt. Bis $n = 15$ steigen die Werte von T_{d2} an und nähern sich T_m. Bei $n = 19$ und 20, liegen sie wiederum deutlich tiefer. Die Aufklärung der Struktur der unterhalb und oberhalb von T_{d2} vorliegenden Modifikationen war ein Ziel dieser Arbeit. Es wurde bisher angenommen, dass dieser Phasenübergang mit einem „Schmelzen“ der Al-

[1] Schmelzkristallisierte Proben mit $n = 19$ und $n = 20$ weisen nur den Schmelzpunkt auf. Die Werte in Abbildung 2.2 wurden an lösungskristallisierten Proben gemessen.

kylsegmente einhergeht, wie in Abbildung 2.3 oben skizziert und dass sowohl unterhalb als auch oberhalb von T_{d2} eine Schichtstruktur vorliegt, die der in smektischen Phasen von Flüssigkristallen entspricht [21]. Im Rahmen eines anderen Modells (Abb. 2.3 unten) wurden geneigte Doppelschichten postuliert, wobei oberhalb von T_{d2} eine interdigitierende Anordnung (mit einem anderen Neigungswinkel) vermutet wurde. Beide Modelle werden aber durch die vorliegende Studie in Frage gestellt, da die Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, nicht mit derartigen molekularen Umordnungen vereinbar sind. Eine detaillierte Diskussion dieser Ergebnisse und ihre Interpretation findet sich in Kapitel 3.

Bei den Verbindungen mit $n = 4 - 13$ und $n = 19$ und 20 tritt ein weiterer Phasenübergang bei Temperaturen T_{d1} statt, die zwischen ca. 150 K und 250 K liegen[1]. Die unterhalb von T_{d1} vorliegenden Strukturen sind bisher unbekannt, es wird aber angenommen, dass

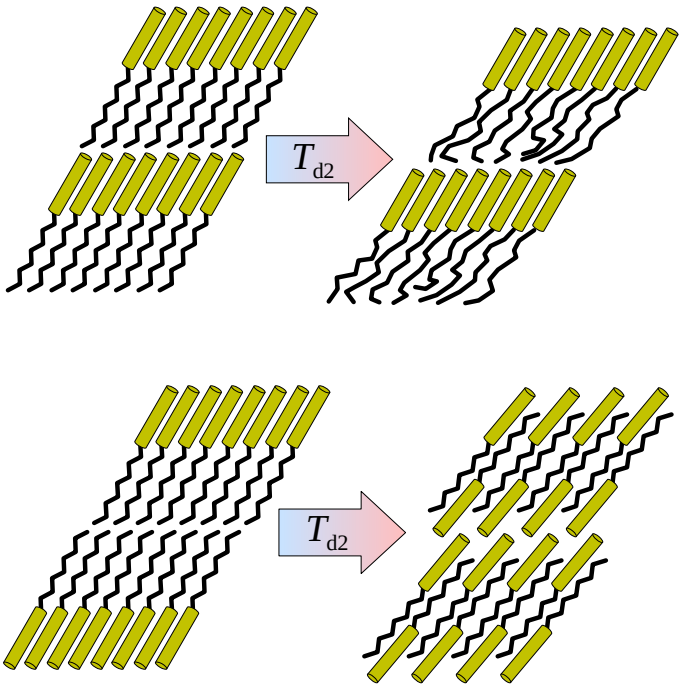

Abbildung 2.3: Modellvorstellungen über die strukturellen Änderungen am fest/fest-Phasenübergang von Perfluoralkylalkanen bei der Temperatur T_{d2} auf molekularer Ebene. Die ausgefüllten Rechtecke symbolisieren perfluorierte Segmente und die Linien Alkylketten.
Oben: Geneigte Monoschichten, in denen unterhalb der Phasenübergangstemperatur die Alkylsegmente als kristallin geordnet und oberhalb als flüssigkeitsartig ungeordnet angenommen werden.
Unten: Sowohl unterhalb von T_{d2} als auch oberhalb dieser Temperatur werden geneigte Doppelschichtstrukturen angenommen, aber bei $T > T_{d2}$ wird eine interdigitierende Anordnung der Moleküle vermutet.

diese mit der unterschiedlichen Anordnung der fluorierten Segmente zusammenhängen, wie sie in perfluorierten Alkanen gefunden wurden [18, 19, 20].

Die bisherigen Annahmen der strukturellen Modelle der beiden Phasenumwandlungen fanden ihre Unterstützung auch in den kalorimetrischen Daten der Phasenübergänge. Phasenübergangsenthalpien ΔH_{d1}, ΔH_{d2} und ΔH_m der Substanzen $F_{12}H_n$ sind in Abbildung 2.2 rechts dargestellt. ΔH_{d1} ist nahezu unabhängig von der Länge n des Alkylsegments, während ΔH_{d2} mit zunehmendem n etwa linear ansteigt. Die relative Lage von T_{d2} und ΔH_{d2} bei den Substanzen mit $n = 19$ und 20 ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Phasenumwandlungen anderer Natur sind, als bei den kürzerkettigen. Da sowohl Phasenübergangstemperaturen als auch die entsprechenden Enthalpien in beiden Fällen deutlich tiefer liegen als von den kürzerkettigen Homologen erwartet, müssen hier andere strukturelle Umordnungen stattfinden.

2.2 Amphiphilie

Gewöhnlicherweise werden als Amphiphile solche Stoffe bezeichnet, deren Moleküle aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil bestehen. Diese verhalten sich in wässrigen Lösungen amphiphil, d. h. sie aggregieren zu Überstrukturen, wie Mizellen und werden an Grenzflächen adsorbiert. Allgemein bezieht sich der Begriff Amphiphil[2] aber auf Moleküle, die aus zwei kovalent verknüpften Teilen bestehen, die sich hinsichtlich ihrer Affinität zum Lösungsmittel stark unterscheiden. Betrachtet man also Perfluoralkylalkane, gelöst in einem Alkan (oder Perfluoralkan), ist amphiphiles Verhalten der PFAA-Moleküle zu erwarten. Tatsächlich finden sich in der Literatur Hinweise auf die Organisation von PFAA-Molekülen zu mizellartigen Strukturen in verschiedenen Lösungsmitteln [23, 24, 25, 26]. Diese Aggregation scheint aber im Vergleich zu Phänomenen, wie sie in wässrigen Tensidsystemen gefunden werden, weitaus weniger ausgeprägt zu sein. Eindeutiger sind die bisherigen Befunde zur Oberflächenaktivität von Perfluoralkylalkanen [27, 28, 29, 30, 26], ebenfalls einem Kennzeichen von Amphiphilie.

Aggregation in Lösung

In vielen Tensid/Wasser-Systemen bilden sich – oberhalb der sogenannten kritischen Mizellbildungskonzentration (*cmc*, critical micellization concentration) – spontan aus monomer gelösten Amphiphilmolekülen Aggregate. In wässrigen Tensidsystemen handelt

[2] aus dem Griechischen *amphi*: beidseitig und *philos*: liebend.

es sich bei diesen Überstrukturen, je nach Konzentration und Temperatur, um verschiedenartig geformte Mizellen, Vesikel oder Doppelschichten. Wie bei allen spontan ablaufenden Prozessen, ist auch bei dieser Aggregation die Abnahme der Freien Energie G (Gibbs-Energie) des betrachteten Systems die treibende Kraft. Nach den Hauptsätzen der Thermodynamik lässt sich für den Fall der isotherm-isobaren Versuchsführung die Änderung der Freien Energie eines Systems in einen enthalpischen und einen entropischen Beitrag zerlegen:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.1}$$

Interessanterweise ist die Mizellbildungsenthalpie in wässrigen Tensidsystemen meistens positiv, so dass ein negativer Wert für ΔG nur durch eine überkompensierende Zunahme der Entropie zu Stande kommt. Der entropische Beitrag rührt dabei nahezu ausschließlich von Wassermolekülen her, die ihre hochgeordnete, clathratartige Käfigstruktur um in Lösung isolierte hydrophobe Bereiche der Tensidmoleküle aufgeben. Dieser Zusammenhang ist unter dem Namen *hydrophober Effekt* bekannt [31].

Betrachtet man nun Perfluoralkylalkane in Alkan- oder Perfluoralkanlösungen, stellt sich natürlich sofort die Frage nach der Existenz einer entsprechenden treibenden Kraft für die Selbstorganisation in dieser Art von Systemen. Wie die systematischen Untersuchungen von Binks *et al.* zeigen, ist zwar eine Aggregation von PFAA-Molekülen feststellbar, sie erfolgt aber eher kontinuierlich ohne das Auftreten einer charakteristischen *cmc*. Die Aggregationszahlen von weniger als zehn Molekülen liegen deutlich unterhalb den für gewöhnliche Tenside bestimmten Werten [25, 26].

Auch die bei höheren PFAA-Konzentrationen erhaltenen Gele sind nicht mit lyotropen Mesophasen in wässrigen Tensidsystemen zu vergleichen. Vielmehr wurden sie in bisherigen Studien als lösungsumschlossene Nadelkristalle identifiziert, deren elongierte Form einen Niederschlag verhindert und deren Struktur von der entsprechenden Struktur des reinen, festen Perfluoralkylalkans abweicht [33, 21, 28, 32]. Hierzu finden sich in der Literatur zwei Vorschläge:

- Eine zylindrische Struktur, die sich, ähnlich den Schalen von Lauch, aus mehreren PFAA-Doppelschichten zusammensetzt [21]. Dabei ist kritisch anzumerken, dass sich dieses Modell nicht auf Ergebnisse von Strukturuntersuchungen stützt, sondern ausschließlich auf optische Beobachtungen im Polarisationsmikroskop (siehe Abbildung 2.4 links).

- Die PFAA-Moleküle bilden sich verzweigende Fasern, die wiederum aus PFAA-Doppelschichten bestehen (siehe Abbildung 2.4 rechts).

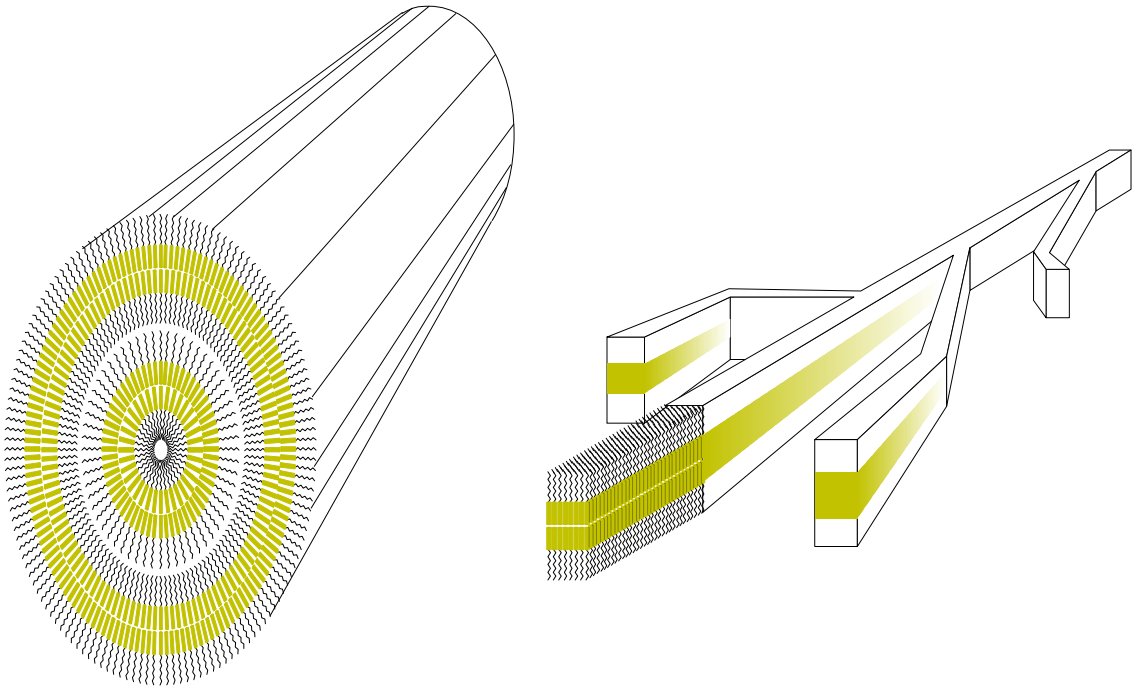

Abbildung 2.4: Die von Höpken (links,[21]) und Ku *et al.*(rechts, [32]) vorgeschlagenen Strukturen der Perfluoralkylalkan-Kristalle in Gelphasen. Die Alkylsegmente sind als Linien dargestellt und die perfluorierten Molekülteile werden durch ausgefüllte Rechtecke repräsentiert.

Beiden Modellen ist die grundsätzliche Doppelschichtstruktur gemeinsam, die die Kontaktfläche zwischen fluorierten und nichtfluorierten Gruppen minimiert. Prinzipiell ähnelt der Aufbau solcher Doppelschichten den lamellaren Tensidphasen und biologischen Membranen und ist damit auch in den hier betrachteten Systemen denkbar.

Oberflächenaktivität

Neben der Selbstorganisation in der Volumenphase ist die Anreicherung (Adsorption) an Grenzflächen eine weitere Eigenschaft von Amphiphilen. Auch dieses Phänomen ist ein kooperativer Vorgang, bei dem zum einen die solvophoben Wechselwirkungen minimiert werden und zum anderen attraktive Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen bestehen. Es kann dabei zur Ausbildung einer geschlossenen, monomolekularen Schicht des Amphiphils an der Grenzfläche kommen, die als *Gibbs-Film* bezeichnet wird. Die Adsorption von gelösten Molekülen an der Grenzfläche geht mit einer Änderung der physikalischen Eigenschaften derselben einher, insbesondere mit einer Abnahme der Grenzflächenspannung γ.

Aus der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung lassen sich wertvolle thermodynamische Informationen über das betrachtete System ableiten. Im nächsten Abschnitt werden die grundlegenden Beziehungen der Grenzflächenthermodynamik beschrieben, die bei der Auswertung der Messdaten herangezogen wurden. Da in dieser Arbeit ausschließlich die Grenzflächen zwischen einer Flüssigkeit und Luft untersucht wurden, wird im Folgenden zumeist statt des allgemeinen Begriffs „Grenzfläche“ der Term Oberfläche verwendet.

Monoschichten auf flüssigen Oberflächen

In einem zweiphasigen System leistet die Oberflächenarbeit γdA, d. h. die infinitesimale Vergrößerung der Oberfläche A, einen zusätzlichen Beitrag zur inneren Energie gegenüber einem einphasigen System, so dass die entsprechenden Zustandsfunktionen um diesen Term erweitert werden müssen. Da der Koeffizient γ die Einheit Kraft/Länge (oder Energie/Fläche) besitzt und damit die Eigenschaften einer zweidimensionalen Schicht beschreibt, wird dieser als Oberflächenspannung bezeichnet. Eine grundsätzliche Schwierigkeit ist, dass die Oberfläche einer Flüssigkeit auf molekularer Längenskala keine scharfe Trennfläche darstellt und die Größe des Grenzbereichs zwischen den Phasen nicht eindeutig festgelegt werden kann. Eine elegante Lösung des Problems ermöglicht das Konzept von Grenzflächenüberschussgrößen, in dem ein Referenzsystem mit einer Grenzschicht [34] oder Grenzfläche [35] definiert wird, die quasi als eigenständige Phase behandelt wird. Wendet man diesen Formalismus auf die Oberfläche einer reinen Flüssigkeit an, erhält man eine Beziehung zwischen der experimentell leicht einzustellenden Temperatur T, der Messgröße γ und der Entropie der Oberflächenbildung (flächenbezogener Grenzflächenüberschuss der Entropie[3]) s^σ:

$$s^\sigma = -\frac{\partial \gamma}{\partial T} \tag{2.2}$$

In Zweikomponentensystemen, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, ist der Molenbruch x der gelösten Komponente im System eine weitere experimentell einzustellende Variable und die Zustandsgrößen hängen damit auch von der Verteilung dieser

[3] Grenzflächenüberschussgrößen werden durch einen hochgestellten Index σ gekennzeichnet und auch als Exzessgrößen bezeichnet.

Komponente in den beiden Phasen (Volumenphase und Oberflächenphase) ab. Die Gibbs-Duhemsche Gleichung für die Grenzschicht eines N-Komponentensystems lautet:

$$0 = s^{\sigma}\mathrm{d}T - v^{\sigma}\mathrm{d}p + \mathrm{d}\gamma + \sum_{k=1}^{N} \Gamma_k^{\sigma}\mathrm{d}\mu_k \,, \tag{2.3}$$

wobei die flächenbezogenen Überschussgrößen der Entropie (s^{σ}), des Volumens (v^{σ}) und der Stoffmenge (Γ^{σ}) nach dem Gibbs-Formalismus für Dampf/flüssig-Systeme durch die Festlegung

$$v^{\sigma} \stackrel{!}{=} 0 \qquad \text{und} \qquad \Gamma_1^{\sigma} \stackrel{!}{=} 0 \tag{2.4}$$

eindeutig definiert werden. Hierdurch vereinfacht sich Beziehung 2.3 im Fall von Zweikomponentensystemen, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, zu

$$0 = s^{\sigma}\mathrm{d}T + \mathrm{d}\gamma + \Gamma_2^{(1)}\mathrm{d}\mu_2 \,, \tag{2.5}$$

wobei die Luft über der Lösung als inerte Phase (*spectator phase*) angesehen wird und $\Gamma_2^{(1)}$ als (auf Komponente 1 bezogene) relative Adsorption bezeichnet wird. Im Folgenden bezieht sich der Index 1 auf das Lösungsmittel und der Index 2 auf die gelöste Komponente und es ergibt sich damit für den Grenzflächenüberschuss der Entropie bei dem Molenbruch x der gelösten Komponente im System:

$$s^{\sigma} = -\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_x - \Gamma^{(1)}\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_x . \tag{2.6}$$

Dabei ist $\Gamma^{(1)} = \Gamma_2^{(1)}$ die relative Adsorption des Gelösten und $\mu = \mu_2$ das chemische Potenzial des Gelösten. Für das chemische Potenzial gilt im Rahmen der Näherung ideal verdünnter Lösungen die Beziehung

$$\mu = \mu^{\circ} + RT\ln x \ , \tag{2.7}$$

wobei μ° das chemische Potenzial des gelösten Reinstoffes im Standardzustand und R die allgemeine Gaskonstante ist. Misst man also bei einer konstanten Temperatur und bei verschiedenen Konzentrationen des Gelösten die Oberflächenspannung, so lässt sich daraus $\Gamma^{(1)}$ der stoffliche Grenzflächenüberschuss mit Gl. 2.5 nach

$$\Gamma^{(1)} = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\ln x}\right)_T \tag{2.8}$$

berechnen[4]. Da diese Größe im Fall von Monoschichtadsorption implizit die für ein Molekül zur Verfügung stehende Fläche a nach

$$a = \frac{1}{N_A \Gamma^{(1)}} \tag{2.9}$$

beinhaltet, erlaubt dieser Wert Abschätzungen im Hinblick auf die Struktur der Flüssigkeitsoberfläche. Zum anderen erhält man bei bekanntem $\Gamma^{(1)}$ die Grenzflächenüberschussentropie in einem solchen Zweikomponentensystem mit Gl 2.6:

$$s^\sigma = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_x - \Gamma^{(1)} R \ln x\,. \tag{2.10}$$

Über die so experimentell zugängliche thermodynamische Größe s^σ ist damit eine quantitative Aussage über den Ordnungsgrad in der Oberflächenschicht möglich.

2.3 Untersuchte Systeme

Die Synthese aller untersuchten Perfluoralkylalkane erfolgte in einem Zweischrittverfahren nach der Methode von Mahler[5] im Rahmen der Dissertation von Eva Lermann[22] (Arbeitskreis von Prof. Möller, Universität Ulm), von der Proben der Substanzen für diese Arbeit zur Verfügung gestellt wurden. Im ersten Schritt wird dabei das entsprechende 1-Iodperfluoralkan mit dem 1-Alken in einer Additionsreaktion umgesetzt:

$$F(CF_2)_m I + CH_2{=}CH - (CH_2)_{n-2}H \longrightarrow F(CF_2)_m - CH_2 - CHI - (CH_2)_{n-2}H\,.$$

Anschließend erfolgt die Reduktion zum Perfluoralkylalkan mit Zink/Salzsäure oder Tributylzinnhydrid gemäß

$$F(CF_2)_m - CH_2 - CHI - (CH_2)_{n-2}H + H_2 \longrightarrow F(CF_2)_m - (CH_2)_n H\,.$$

Die Reinheit aller so synthetisierten Substanzen lag nach dem Umkristallisieren und gegebenenfalls durchgeführter Sublimationsreinigung bei mindestens 98%. Es wurden die Homologen der Reihen $F_{12}H_n$ und $F_{14}H_n$ untersucht, wobei das geradzahlige n im Fall von $F_{12}H_n$ zwischen 6 und 20 lag, im Fall von $F_{14}H_n$ bei 14 und 16.

[4] Gleichung 2.8 ist die *Gibbssche Adsorptionsisotherme*.
[5] Synthetische Details wurden von Mahler nicht veröffentlicht, finden sich aber z. B. in [36]

Alle verwendeten Lösungsmittel (Dodekan, Hexadekan und Bicyclohexyl) wurden in einer Reinheit von mindestens 98% bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet, da vergleichende Voruntersuchungen mit aufwendig gereinigtem Dodekan keine messbaren Änderungen der Oberflächeneigenschaften gezeigt hatten. Es ist auch zu erwarten, dass der Einfluss von (meist organischen) Verunreinigungen in unpolaren Lösungsmitteln kleiner ist als in wässrigen, in denen sich diese an der Oberfläche anreichern. Die Ursache dafür liegt in den relativ niedrigen Werten der Oberflächenspannung von reinen Alkanen, in denen die Adsorption von Fremdmolekülen im Allgemeinen nicht zu einer weiteren Erniedrigung dieser Größe führt.

Probenvorbereitung

Zur Durchführung von Röntgendiffraktionsmessungen wurden die kristallin-pulverförmigen und teilweise auch wachsartigen Reinsubstanzen in dünnwandige ($\approx 0{,}01$ mm) Markröhrchen mit einem Außendurchmesser von 1 mm gefüllt.

Die Lösungen wurden durch Einwiegen des entsprechenden Perfluoralkylalkans und des Lösungsmittels hergestellt. Die Lösungen für Oberflächenspannungsmessungen wurden als Verdünnungsreihen aus einer entsprechenden Stammlösung (Lösung höchster Konzentration) angesetzt. Bei Lösungen, deren Konzentration nahe der Sättigungskonzentration lag, wurde der Lösungsvorgang durch leichtes Erwärmen im Wasserbad beschleunigt.

Auch die Gele wurden in Glaskapillaren untersucht, wobei das Einfüllen – aufgrund der sehr hohen Viskosität – als klare Lösung bei einer Temperatur oberhalb des Gelpunktes erfolgte.

2.4 Untersuchungsmethoden

Beugungsmethoden sind das Mittel der Wahl, um Strukturinformationen auf einer molekularen (oder sogar atomaren) Längenskala, d. h. im Bereich der Wellenlänge der verwendeten Strahlung, zu erhalten. In dieser Arbeit wurden hierzu die struktursensitiven Röntgenmethoden: Pulverdiffraktion, Reflektivität und Beugung unter streifendem Einfall eingesetzt. Daneben wurden Oberflächenspannungsmessungen und brewsterwinkelmikroskopische Messungen zur Bestimmung der thermodynamischen Daten der Oberflächen von Lösungen bzw. zur direkten Visualisierung der Lösungsoberflächen durchgeführt.

Die Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden in den folgenden Abschnitten beinhaltet nur wesentliche Prinzipien und die Zusammenhänge zwischen Messdaten und ihrem jeweiligen Informationsgehalt. Ausführliche Darstellungen der Messverfahren finden sich in diversen Monographien und Übersichtsartikeln, auf die beispielhaft im Folgenden hingewiesen wird:

- Das Buch von Warren [37] beinhaltet eine ausführliche Darstellung der Theorie und Praxis der Röntgendiffraktion.
- Prinzipien und Anwendungsbeispiele von Röntgenreflektivitäts- und Röntgenbeugungsmessungen unter streifendem Einfall haben Als-Nielsen *et al.* in einem Übersichtsartikel zusammengefasst [38].
- Eine eingehende Behandlung der Thermodynamik von Grenzflächen ist im „Lehrbuch der Grenzflächenchemie“ von Findenegg zu finden [39].
- Die Methode der Brewsterwinkelmikroskopie wurde von Hénon und Meunier eingeführt und in [40] ausführlich beschrieben.

Röntgen-Pulverdiffraktion

Da keine Einkristalle der zu untersuchenden Substanzen vorlagen, wurde das fein zermahlene polykristalline Material (Pulver) direkt zur Strukturbestimmung eingesetzt.

Messprinzip

Bei der Pulverdiffraktion wird, wie in Abb. 2.5 dargestellt, monochromatisches Röntgenlicht der Wellenlänge λ auf die sich in einem Markröhrchen befindende Substanz eingestrahlt und die Intensität des gestreuten Lichts wird in Abhängigkeit vom Ausfallswinkel 2θ zum Primärstrahl detektiert. Da Pulverproben aus einer großen Anzahl zufällig angeordneter Kristallite bestehen, wird immer von einem kleinen Teil ihrer Netzebenen die Bragg-Bedingung für konstruktive Interferenz primärseitig erfüllt:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \,. \tag{2.11}$$

Da die Kristallite in einer makroskopischen Pulverprobe alle Orientierungen um den einfallenden Strahl einnehmen, findet man Intensitätsmaxima in einem Konus mit dem Öffnungswinkel $2\theta_{hkl}$ um den Primärstrahl. Die in einem Kristallgitter periodisch auftretenden Abstände d_{hkl} zwischen parallelen Netzebenen werden mit Hilfe von ganzen Zahlen,

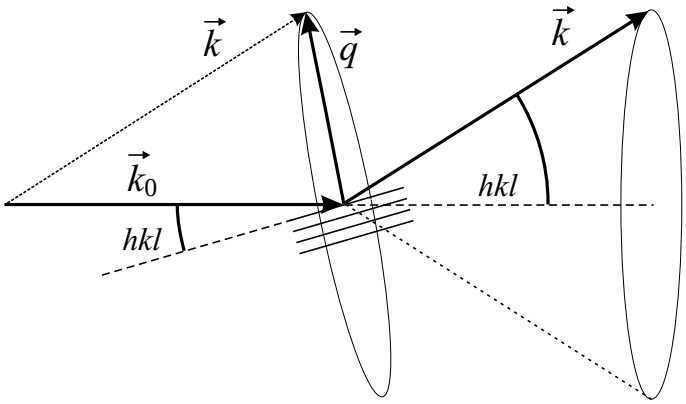

Abbildung 2.5: Die Geometrie bei der Pulverdiffraktion.
Schließt das einfallende Röntgenlicht ($\vec{k}_0$) mit einer Netzebenenschar, deren periodischer Abstand d_{hkl} beträgt, den Winkel θ_{hkl} ein, so wird im Fall der Erfüllung der Bragg-Bedingung (Gl. 2.11) ein Reflex entlang des Konus mit dem Öffnungswinkel $2\theta_{hkl}$ beobachtet. Der Streuvektor $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ steht in diesem Fall senkrecht auf diesen Netzebenen.

den Millerschen Indizes h, k und l bezeichnet[6] und ergeben für jede Substanz ein charakteristisches Pulverdiffraktogramm. Für Kristallsysteme mit hoher Symmetrie (z. B. kubisch oder tetragonal) können dabei einfache Beziehungen zwischen den Abmessungen der Elementarzelle (Einheitszelle) und den daraus resultierenden Netzebenenabständen aufgestellt werden. Bereits wenige indizierte Bragg-Reflexe genügen, um solche Strukturen eindeutig zu identifizieren. Die erfolgreiche Indizierung von Pulverdiffraktogrammen komplexerer Kristallsysteme setzt dagegen eine große Anzahl hochaufgelöster Reflexe voraus.

Es ist üblich, die Streugeometrie wie in Abb. 2.5 vektoriell zu beschreiben:

$$q = |\vec{q}| = |\vec{k} - \vec{k}_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad \text{mit} \quad k = |\vec{k}_0| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}. \tag{2.12}$$

Aus dieser Definition des Streuvektors q und Gl. 2.11 folgt eine völlig äquivalente Formulierung der Bragg-Bedingung für das Auftreten von konstruktiven Interferenzen bei den Streuvektorbeträgen q_{hkl} für gegebene Netzebenenabstände d_{hkl}:

$$q_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}}. \tag{2.13}$$

[6] Auch alle Reflexe höherer Ordnung werden durch diesen Formalismus erfasst, so dass es nicht notwendig ist, den in der Literatur oft zu findenden Faktor n in Gleichung 2.11 zu verwenden.

Die Darstellung der Streuintensität in Abhängigkeit vom Streuvektor an Stelle des Streuwinkels bietet den Vorteil der direkten Vergleichbarkeit von Messungen, die bei unterschiedlichen Wellenlängen durchgeführt wurden.

Aufbau und Durchführung der Messungen

Die Diffraktionsmessungen wurden am Röntgenreflektometer, das im Rahmen der Dissertation von Chr. Braun [41] an der TU Berlin aufgebaut wurde, durchgeführt. Der schematische Aufbau des während dieser Arbeit in einigen Details veränderten Messgerätes ist in Abb. 2.6 wiedergegeben.

Da das Reflektometer vor allem zur Untersuchung von flüssigen Proben konstruiert wurde, arbeitet es in einer Geometrie, die eine freie Wahl des Einfalls- und Beobachtungswinkels (Ausfallswinkels) um die ortsfeste Probe zulässt. Als Lichtquelle dient eine Kupferfestanodenröhre, die bei einer Spannung von 40 kV und einem Glühstrom von 35 mA betrieben wurde. Der ursprünglich zur Selektion der Kupfer-K_α-Linie (λ=1.542 Å) verwendete Graphitmonochromator wurde im Rahmen dieser Arbeit durch einen Göbelspiegel (Bruker-AXS, Karlsruhe) ersetzt. Dieser bietet neben der Wellenlängenselektion

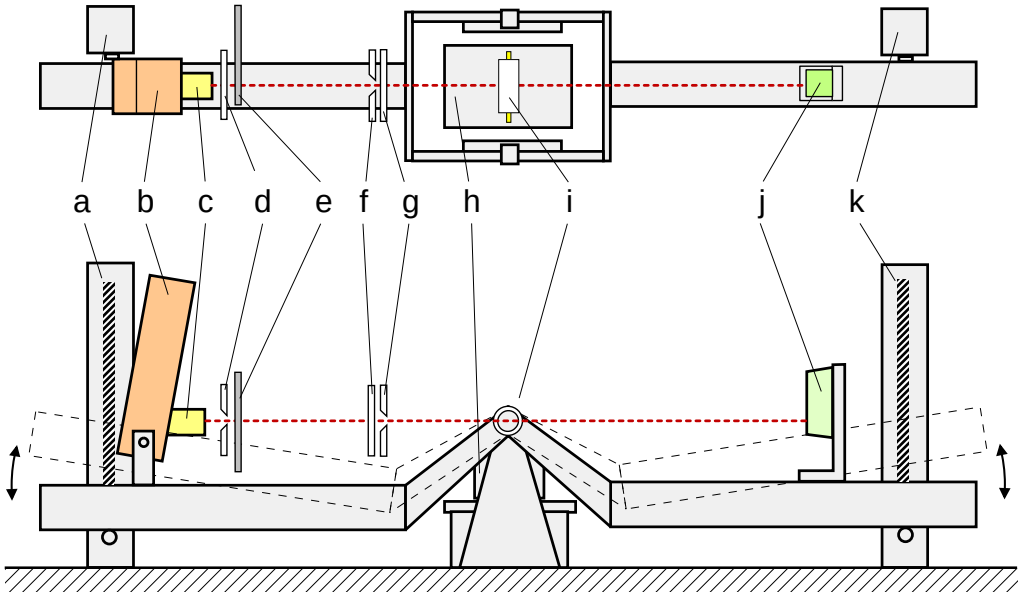

Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau des Reflektometers: oben Aufsicht, unten Seitenansicht. a: Hubeinheit zur Einfallswinkeleinstellung, b: Röntgenröhre, c: Monochromator (Graphitmonochromator bzw. Göbelspiegel), d,f,g: Divergenz-Schlitzblenden, e: Abschwächerrad mit Aluminiumfolien, h: Probenhubtisch, i: thermostatisierbarer Markröhrchenhalter, j: Detektor, k: Hubeinheit zur Ausfallswinkeleinstellung.

den Vorteil der gleichzeitigen Kollimation des Primärstrahls und damit einen beträchtlichen Intensitäts- und Auflösungsgewinn (Divergenz: 0,05° bei einer Austrittshöhe von ≈0,5 mm). Auch nach Einbau des Göbelspiegels wurde auf das Kollimationssystem, bestehend aus den drei Schlitzblenden, aus drei Gründen nicht verzichtet: (i) die horizontale Ausdehnung des Primärstrahls bei Austritt aus dem Monochromator beträgt ca. 10 mm, was bei Diffraktionsmessungen zu einer Verschmierung der Messdaten führen würde, (ii) bei Reflexionsmessungen ist es bei kleinen Einfallswinkeln notwendig die Primärstrahlhöhe soweit zu begrenzen, dass der auf die Probe treffende Leuchtfleck (*Footprint*) nicht deutlich größer wird als die Probenoberfläche und (iii) die Begrenzung der Primärstrahlquerschnittsfläche ist eine bequeme Methode der Intensitätsregelung bei Reflexionsmessungen.

Der bei allen Diffraktionsmessungen auf eine Querschnittsfläche von 0,25×0,25 mm begrenzte Primärstrahl trifft in der Drehachse des Reflektometers auf die mit Hilfe eines regelbaren Peltierelements (K-PR 70, Paar) thermostatisierbare Probe. Die Intensität des gestreuten Lichts wird mit einem ortsempfindlichen Ionisationsdetektor (OED-50M, MBraun Labortechnische Geräte, Garching) gemessen, der die gleichzeitige Erfassung eines Winkelbereichs von ca. 8° erlaubt[7]. Hierzu ist der Ortsbereich des Detektors in 1024 Kanäle aufgeteilt und mittels einer Kalibrierungsmessung kann jedem Kanal ein Winkelinkrement zugeordnet werden.

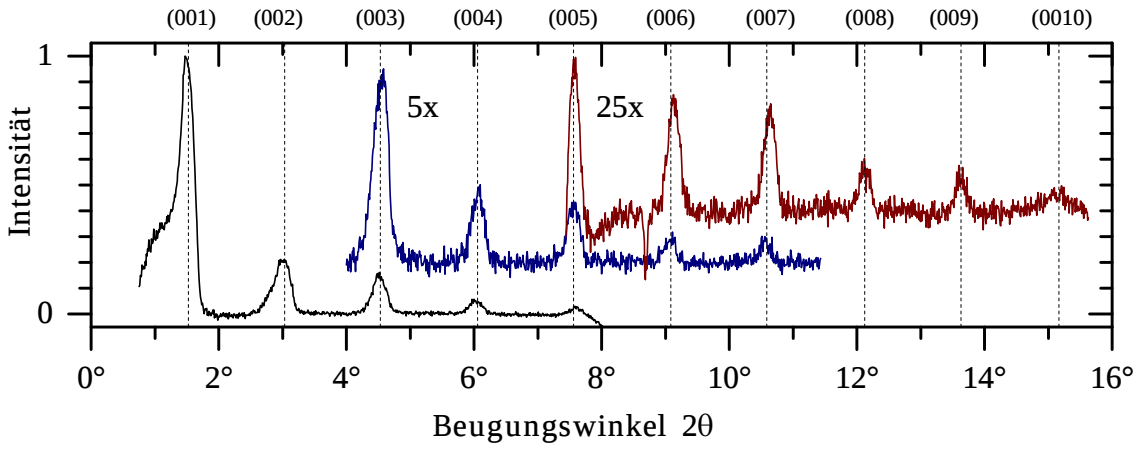

Abbildung 2.7: Diffraktionsspektren von Silberbehenat bei drei Einstellungen (0°, 4° und 8°) der Reflektometerarme zur Winkelkalibrierung des ortsempfindlichen Detektors. Die Spektren der höheren Ordnungen wurden dabei zum Zweck der Übersichtlichkeit auf der Intensitätsachse verschoben und wie angegeben skaliert. Die senkrechten strichlierten Linien markieren die aus dem bekannten Bragg-Abstand [42] berechneten Reflex-Positionen.

[7] Dieser Winkelbereich bezieht sich auf einen Abstand des Detektors zur Probe von 327 mm.

Die Winkelkalibrierung erfolgte durch die Erfassung der Bragg-Reflexe einer pulverförmigen Probe von Silberbehenat, dessen lamellarer Schichtabstand sehr genau bekannt ist und 58,380 Å beträgt [42]. Die in Abbildung 2.7 dargestellte Diffraktionskurve zeigt das Ergebnis der Kalibrierung: gleichmäßig verteilte $(00l)$-Reflexe von Silberbehenat bis zur zehnten Ordnung ($l = 10$) bei drei durch die Stellung der Reflektometerarme vorgegebenen Winkeln.

Die Auflösung der Apparatur kann anhand der Primärstrahlbreite abgeschätzt werden, die in Abbildung 2.8 als Intensität in Abhängigkeit vom Winkel 2θ aufgetragen ist. Hierzu wurden die Daten mit einer Gauß-Funktion angepasst, wobei sich eine Halbwertsbreite von 0,035° ergab. Dieser Wert entspricht einer Ungenauigkeit des Streuvektors von $\Delta q = 0{,}0025$ Å^{-1}.

Sowohl die gesamte Mechanik des Reflektometers, d. h. die Winkel- und Blendeneinstellung (über Schrittmotoren), als auch die Datenerfassung sind über einen angeschlossenen Rechner programmierbar und erlauben damit einen weitestgehend automatisierten Messbetrieb.

Röntgenreflektivität

Neben Reflektivitätsmessungen am oben beschriebenen Reflektometer wurden auch Experimente am neu errichteten Messplatz D4.1 des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) durchgeführt. Der Einsatz eines Teilchenbeschleunigers als Lichtquelle bietet gegenüber Laborgeräten den Vorteil einer um Größenordnungen höheren Intensität und damit einer drastischen Messdauerverkürzung oder – wie im Falle von Reflekti-

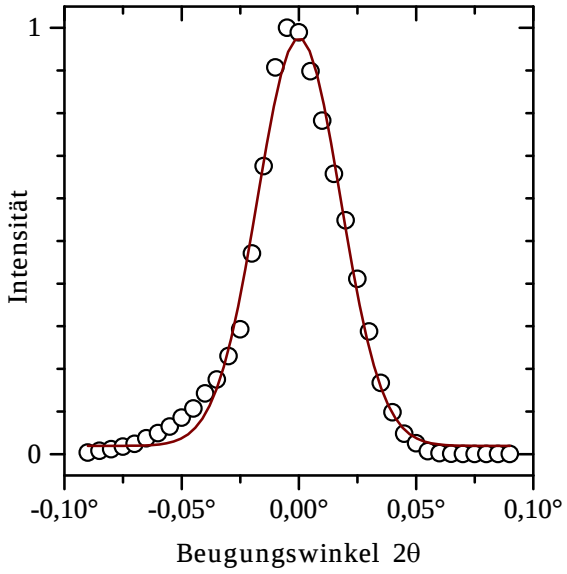

Abbildung 2.8: Primärstrahlprofil (Intensität in Abhängigkeit vom Winkel) zur Ermittlung der Auflösung der Apparatur. Als Geräteauflösung wird die Halbwertsbreite der an die Daten angepassten Gauß-Funktion (durchgezogene Linie) angenommen.

vitätsmessungen – einer Messbereichserweiterung bei gleicher Messdauer. Nachteile sind eine funktionsbedingt nicht-konstante und nicht-kontinuierliche Intensität des Röntgenlichts, so dass eine gleichzeitige Messung der Primärstrahlintensität notwendig ist.

Messprinzip

Wie in Abbildung 2.9 gezeigt, wird bei spekularen (spiegelnden) Röntgenreflexionsmessungen (an Flüssigkeiten) in einer α/α-Geometrie gearbeitet, wobei im Gegensatz zu optischen Reflexionsxperimenten die Winkelangabe sich auf die Probenoberfläche ($z = 0$ in Abb. 2.9) bezieht. Durch Messung der Reflektivität, d. h. des Anteils des von der Oberfläche reflektierten Lichts, in Abhängigkeit vom Einfallswinkel (Streuvektor) kann auf das Brechungsindexprofil und damit auf den Aufbau der Grenzfläche geschlossen werden [38].

Ideale Grenzflächen Röntgenlicht, charakterisiert durch den Wellenvektor $\vec{k}_0$, trifft auf die Probenoberfläche und wird aufgrund des Brechungsindexunterschieds zwischen den angrenzenden Medien teilweise von der Oberfläche reflektiert ($\vec{k}_r$) und teilweise in das zweite Medium hineingebrochen ($\vec{k}_t$). Die Reflektivität bezeichnet das Verhältnis der Intensitäten des eingestrahlten und des reflektierten Lichts: $R = I_r/I_0$. Im Fall einer ideal glatten Grenzfläche, an der eine abrupte Änderung des Brechungsindexes stattfindet, lässt sich nach dem Snelliusschen Gesetz unter Berücksichtigung der Fresnelschen Am-

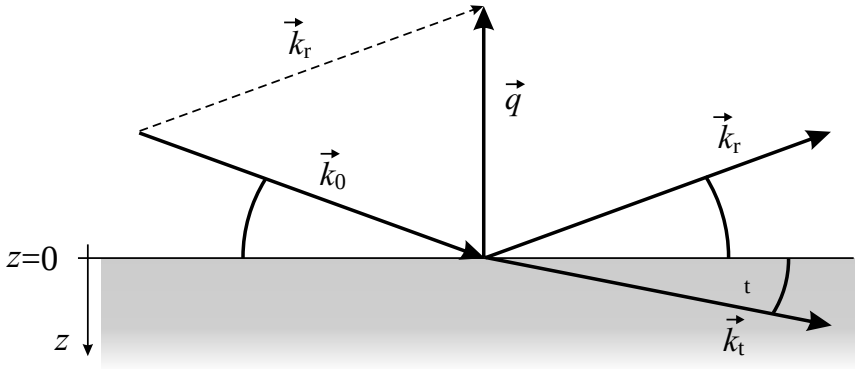

Abbildung 2.9: Die Geometrie bei Messungen der spekularen Reflektivität.
Der auf die Oberfläche (bei $z = 0$) unter einem Winkel α einfallende Röntgenstrahl ($\vec{k}_0$) wird in einen reflektierten Anteil ($\vec{k}_r$) mit gleichem Ausfallswinkel und einen unter dem Winkel α_t gebrochenen (transmittierten, $\vec{k}_t$) Anteil aufgespalten. Die Reflexion ist mit einem Impulsübertrag von $\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_0$ verbunden, wobei der Streuvektor $\vec{q}$ senkrecht auf der Oberfläche steht.

plitudengesetze für die Reflektivität im Bereich kleiner Einfallswinkel α der Ausdruck

$$R_{\text{ideal}} \equiv R_{\text{F}} = \left| \frac{\alpha - \alpha_{\text{t}}}{\alpha + \alpha_{\text{t}}} \right|^2 \tag{2.14}$$

herleiten. Für Röntgenlicht kann der Brechungsindex n eines homogenen Materials, fernab von Absorptionskanten und unter Vernachlässigung von Absorption[8], in der Form

$$n = 1 - \delta = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_0 \rho \tag{2.15}$$

angegeben werden. Das oft tabellierte Produkt aus der Thomsonschen Streulänge eines Elektrons r_0 und der Elektronendichte ρ bezeichnet man als Streulängendichte. Da δ für kondensierte Materie eine positive Größe ist, die in der Größenordnung um 10^{-5} liegt, ist der Brechungsindex eines Mediums immer etwas kleiner als eins[9]. Folglich tritt nach dem Snelliusschen Gesetz bis zu einem bestimmten Streuvektor q_{c} (entspricht dem Winkel $\alpha_{\text{c}} = \sqrt{2\delta}$) Totalreflexion auf und die Fresnel-Reflektivität kann nach

$$R_{\text{F}}(q) = \left| \frac{q - \sqrt{q^2 - q_{\text{c}}^2}}{q + \sqrt{q^2 - q_{\text{c}}^2}} \right|^2 \quad \text{mit} \quad q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\alpha \tag{2.16}$$

in Abhängigkeit vom Einfallswinkel (Streuvektor) berechnet werden.

Reale Grenzflächen In der Realität weichen Brechungsindex-Profile von dem einer idealen Fresnel-Grenzfläche insofern ab, als dass der Brechungsindex sich an der Grenzfläche aufgrund von immer vorhandener Rauigkeit (intrinsisches Profil der Grenzfläche) nicht sprunghaft ändert. Allgemein kann im Rahmen der kinematischen Näherung, bei der Mehrfachstreuprozesse nicht berücksichtigt werden, die Reflektivität der Flüssigkeitsoberfläche mit dem Elektronendichtegradienten in Richtung der Oberflächennormalen über eine Fouriertransformation verknüpft werden:

$$R(q) = \frac{R_{\text{F}}(q)}{\rho_\infty^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}z} e^{iqz} \, \mathrm{d}z \right|^2 . \tag{2.17}$$

[8] Die Vernachlässigung des (komplexen) Absorptionsterms liegt nahe, da dieser für alle verwendeten Flüssigkeiten etwa zwei bis drei Größenordnungen kleiner ist als der (reale) dispersive Anteil δ.

[9] Das Vakuum hat definitionsgemäß einen Brechungsindex von eins und bei Betrachtung von Gas/Flüssigkeit-Grenzflächen gilt dieser Wert in guter Näherung auch für die Gasphase.

Dabei ist ρ_∞ die Elektronendichte der Probe im makroskopischen Abstand zur Oberfläche. Zusätzliche Änderungen im Verlauf von $\rho(z)$ resultieren aus der Adsorption von Substanzen, deren Elektronendichte von der der Volumenphase abweicht, so dass die Reflektivitätsdaten $R(q)$ Informationen darüber enthalten.

Als Experimentator ist man an einem funktionellen Zusammenhang in umgekehrter Richtung als in Gl. 2.17, interessiert, um von den Messdaten $R(q)$ auf den Verlauf der Elektronendichte $\rho(z)$ senkrecht zur Grenzfläche zu schließen, der seinerseits im Rahmen eines Strukturmodells der betrachteten Grenzfläche diskutiert werden kann. Dies ist auf direktem Wege nicht möglich, da hier ein so genanntes inverses Problem vorliegt, bei dem die Messung im reziproken Raum (q-Raum) erfolgt und die interessierende Messgröße im Realraum (z-Raum) liegt.

Ein Ansatz zur Lösung des Problems ist es, Annahmen über den Verlauf des Elektronendichteprofils in einem Modell zu machen und dessen Parameter dann iterativ innerhalb eines Minimierungsverfahrens soweit zu verfeinern, dass die nach Gl. 2.17 berechneten Werte mit den experimentellen $R(q)$-Daten innerhalb der Fehlertoleranz in Übereinstimmung sind.

Daneben sind in der Literatur verschiedene modellunabhängige Verfahren zur Auswertung von Reflektivitätsdaten vorgeschlagen worden, die entweder auf einem indirekten Fourier-Transformationsverfahren der Messdaten [43, 44] oder der Anpassung eines in viele unabhängige Schichten geteilten Elektronendichteprofils beruhen [45, 46]. Letztere bedienen sich bei der Berechnung der Reflektivität der exakten rekursiven Beziehung von Parratt [47]. Parrats Rekursionsformel und weitere Details zu den in dieser Arbeit angewendeten Auswertungsverfahren sind im Anhang A zu finden.

Aufbau und Durchführung der Messungen

Der prinzipielle experimentelle Aufbau zur Durchführung von Reflektivitätsmessungen gleicht, bis auf die direkte Probenumgebung, dem der Diffraktionsmessungen.

Untersuchte Lösungen wurden auf die sandgestrahlte Fläche einer verschließbaren Edelstahlmesszelle [41] gegossen. Der dabei gebildete ca. 0,2 mm dicke Flüssigkeitsfilm wurde mit Hilfe eines Badthermostaten (F6, Haake, Karlsruhe) im Durchflussbetrieb mit einer relativen Genauigkeit von ca. $\pm 0{,}02$ K thermostatisiert, wobei die Temperaturkontrolle über einen externen Pt-100-Widerstands-Messfühler wenige Zehntel Millimeter unterhalb der Probe erfolgte.

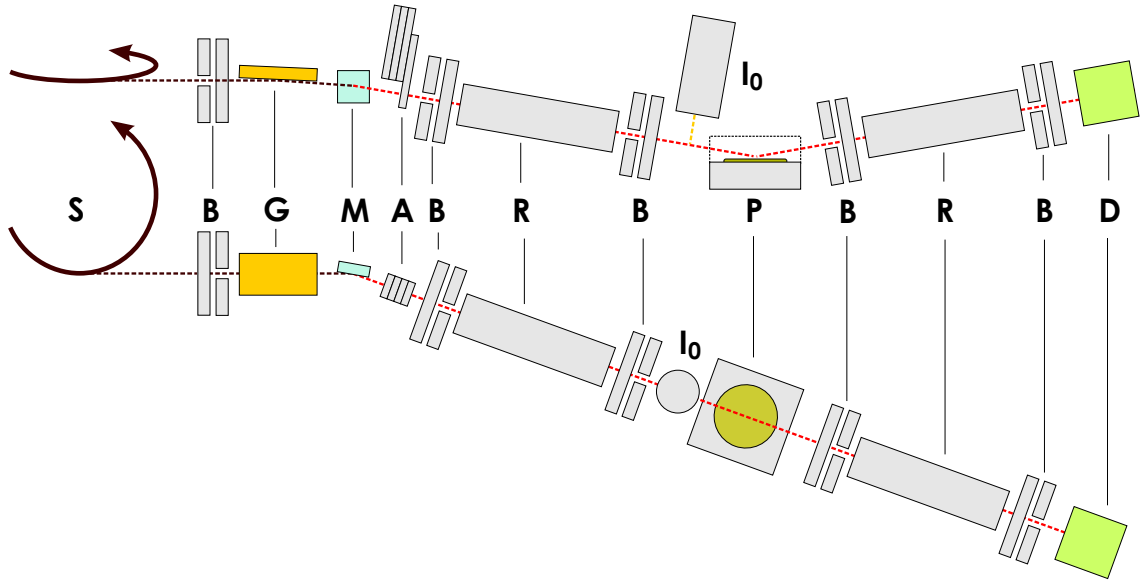

Abbildung 2.10: Reflektometeraufbau am Mess-Stand D4.1 im HASYLAB: oben Aufsicht, unten Seitenansicht.
S: Speicherring DORIS am HASYLAB; **B**: Blendensystem; **G**: goldbedampfter Spiegel; **M**: Monochromator; **A**: Abschwächer (Aluminiumbleche) **R**: evakuierte Strahlrohre; $\mathbf{I_0}$: Monitor; **P**: Probe in Messzelle; **D**: Detektor.

Der schematische Aufbau des Dreiachsen-Flüssigkeitsdiffraktometers (JJ-Xray, Roskilde, Dänemark) am D4.1 ist in Abb. 2.10 dargestellt. Unterschiede zum oben beschriebenen Gerät bestehen in den folgenden Punkten:

- Im Gegensatz zum Linienspektrum einer Röntgenröhre sind bei Synchrotronstrahlung hohe Intensitäten in einem breiten Wellenlängenbereich vorhanden, so dass die Wellenlänge mit Hilfe eines Monochromators zwischen der von sichtbarem Licht und wenigen Bruchteilen eines Å gewählt werden kann. Hierzu wurden Silizium-Einkristalle verwendet, wobei der sich im vorderen Strahlengang befindende goldbedampfte Spiegel die hochenergetischen Anteile (Wellenlängenvielfache der verwendeten Strahlung) absorbiert.
- Die Einstellung des Einfallswinkels auf die Probe erfolgt über die Kippung des Si(111)-Monochromators, wobei alle dahinter liegenden Teile des Reflektometers (in Abb. 2.10 rechts davon) entsprechend der Bedingung der spekularen Reflexion ausgerichtet werden müssen.
- Das Kollimationssystem besteht aus fünf Blenden, die die Höhe und Breite des Strahls begrenzen.

- Die Primärstrahlintensität wird mit Hilfe eines Szintillationszählers zwischen Probe und davor liegender Blende durch Streuung an einer dünnen Kaptonfolie oder an Luft bestimmt („Monitor“).
- Der Strahlweg in Luft ist zum Zweck der Minimierung von Streuung an Gasmolekülen durch den Einsatz von evakuierten und mit Bleiblechen ausgekleideten Strahlrohren verkürzt.

Auch bei dieser Apparatur ist durch die programmierbare Reflektometersteuerung eine weitestgehend automatische Aufnahme von Reflexionsdaten möglich. So wurden u. a. auch temperaturabhängige Messungen durchgeführt, die die Aufzeichnung der Reflektivität bei einem konstanten Streuvektor erlauben. Bei diesen Experimenten wurde die Probe einem geeigneten Temperaturprogramm (Abkühlen und Aufheizen mit festgelegter Rate $\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$) unterworfen und in gewählten Zeitabständen wurde die reflektierte Intensität gemessen.

Röntgendiffraktion unter streifendem Einfall

Für diese Messmethode ist eine hohe Primärstrahlintensität unerlässlich, so dass die Diffraktion unter streifendem Einfall ausschließlich an der Synchrotronquelle (HASYLAB) ausgeführt werden konnten. Es fanden Voruntersuchungen am oben beschriebenen Messplatz D4.1, dessen Strahlung von einem Umlenkmagneten stammt, statt. Zweidimensionale Messungen konnten an dem Wiggler-Messplatz BW1 durchgeführt werden, an dem eine nochmals um ca. zwei Größenordnungen höhere Intensität des Röntgenlichts erreicht wird.

Messprinzip

Die der Diffraktion unter streifendem Einfall (GIXD[10]) zugrunde liegende Geometrie ist in Abbildung 2.11 skizziert.

Der Einfallswinkel α_i wird bei einem Wert unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion α_c, konstant gehalten. Daraus ergeben sich für das Fortschreiten des Röntgenlichts zwei Konsequenzen, auf denen die Messmethode aufbaut [38]:

- Durch konstruktive Überlagerung von einfallenden und reflektierten Lichtwellen entsteht die sogenannte evaneszente Welle, die sich in der Probenebene in y-Richtung ausbreitet.

[10] Dieses in der Literatur häufig verwendete Akronym stammt von der englischen Bezeichnung „grazing incidence X-ray diffraction“.

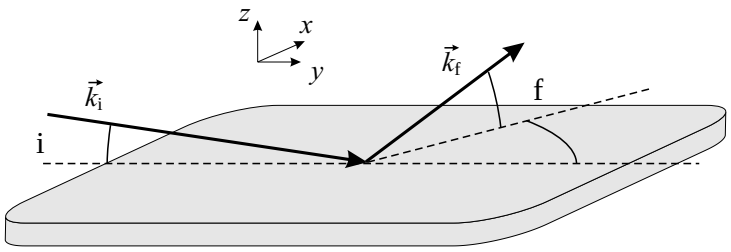

Abbildung 2.11: Die Geometrie bei GIXD-Messungen.
Röntgenlicht fällt unter einem Winkel $\alpha_i \approx 0{,}75\alpha_c$ auf die Oberfläche ($\vec{k}_i$) und die Detektion erfolgt zweidimensional in Abhängigkeit der beiden Winkel α_f und 2θ.

- Die Amplitude des elektromagnetischen Feldes ist in die Probe hinein exponentiell gedämpft und beträgt unterhalb des kritischen Winkel der Totalreflexion weniger als hundert Å bis maximal einige hundert Å bei $\alpha_i = \alpha_c$, was die von der Subphase stammende Streuintensität stark herabsetzt.

Bei GIXD-Experimenten wird die entstehende evaneszente Welle $\vec{k}_e$ also ausschließlich von Molekülen in oder sehr nahe der Probenoberfläche gestreut. Bei lateral auftretender Ordnung kommt es bei Erfüllung der Bragg-Bedingung (Gl. 2.13) zu positiver Interferenz, so dass Reflexe beobachtet werden können. Diese werden, ähnlich wie bei einem herkömmlichen Pulverdiffraktogramm, mit den beiden Miller-Indizes *h* und *k* bezeichnet und ausgewertet:

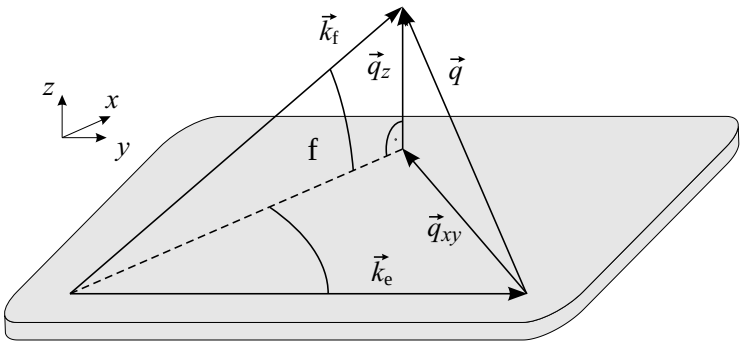

Abbildung 2.12: Geometrie der Diffraktion mit Hilfe der evaneszenten Welle (mit dem Wellenvektor $\vec{k}_e$) unter streifendem Einfall. Der Streuvektor $\vec{q}$ kann in die Anteile $\vec{q}_{xy}$ und $\vec{q}_z$ zerlegt werden.

Wie in Abb. 2.12 dargestellt, kann aus dem Winkel $2\theta_{hk}$ mit dem übertragenen Impuls $q_{xy} = (4\pi/\lambda)\sin\theta_{hk}$ ein sich wiederholender Netzlinienabstand

$$d_{hk} = \frac{2\pi}{q_{xy}^{hk}} \tag{2.18}$$

bestimmt werden. Im Gegensatz zu einem dreidimensionalen Kristall existiert hierbei keine Einschränkung hinsichtlich der z-Komponente von $\vec{q}$, womit die Bragg-Reflexe idealer Oberflächen zu unendlich langen sogenannten Bragg-Stäben senkrecht zur Oberfläche degenerieren. Reale Oberflächenschichten haben natürlich eine Mindestschichtdicke, die durch die Moleküldimensionen vorgegeben wird, so dass die Ausdehnung der Bragg-Stäbe in z-Richtung begrenzt ist. In der Tat haben Bragg-Reflexe von realen Systemen bei GIXD-Experimenten die Form einer Gaußschen Glockenkurve und die Halbwertsbreite in q_z-Richtung ($\mathrm{fwhm_z}$) ist umgekehrt proportional zur Ausdehnung der zur positiven Interferenz beitragenden Teilchen in z-Richtung, d. h. der Schichtdicke D_z:

$$D_z = \frac{2\pi}{\mathrm{fwhm_z}} \tag{2.19}$$

Betrachtet man, wie in dieser Arbeit, kettenförmige Moleküle mit uneingeschränkter Drehbarkeit um ihre Längsachse, so können diese als Zylinder approximiert werden. Im Fall von senkrecht stehenden, dicht gepackten (hexagonal angeordneten) Molekülen hat der Bragg-Stab die maximale Intensität in der Probenebene, d. h. bei $q_z = 0$. Alle Bragg-Reflexe erster Ordnung gehören zum gleichen Gitterabstand und liegen damit bei einem q_{xy}-Wert, der durch die Gitterkonstante der hexagonalen Einheitszelle definiert ist (siehe Abb. 2.13 links). Sind dagegen die langen Molekülachsen gegenüber der Oberflächennormalen gekippt, so wird die Einheitszelle verzerrt und die Entartung der Reflexe aufgehoben (siehe Abb. 2.13 rechts). Die Lage der Maxima der Bragg-Stäbe verschiebt sich dann, je nach Neigungswinkel (Tiltwinkel, ϕ) und Neigungsrichtung (Azimutwinkel, ψ_{hk}) auch außerhalb der Probenebene ($q_z > 0$) gemäß

$$\tan\phi\cos\psi_{hk} = \frac{q_z^{hk}}{q_{xy}^{hk}}\,. \tag{2.20}$$

Dabei ist ϕ der Winkel zwischen der Moleküllängsachse und der Oberflächennormalen und ψ_{hk} bezeichnet den Winkel zwischen der Projektion der Moleküllängsachse auf die xy-Ebene (Oberfläche der Probe) und dem Streuvektor q_{xy}^{hk}, an dem positive Interferenz an den Gitternetzlinien mit den Millerschen Indizes h und k auftritt.

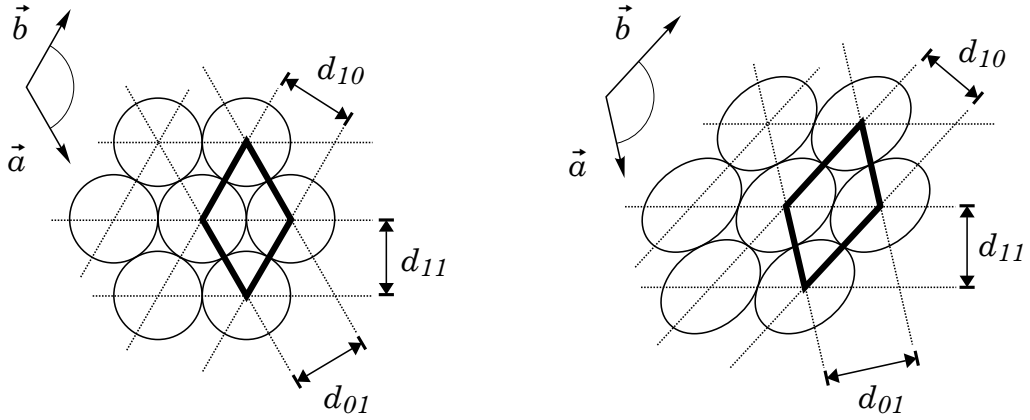

Abbildung 2.13: Beugungsbedingungen an einer Monoschicht von kettenförmigen Molekülen, die als Zylinder approximiert werden.
Links: Die Moleküle sind mit ihrer Längsachse parallel zur Oberflächennormalen (senkrecht zur Oberfläche) ausgerichtet und bilden eine hexagonale Struktur mit $|\vec{a}| = |\vec{b}|$ und $\gamma = 120°$. Alle auftretenden Abstände d_{hk} (mit Millerschen Indizes erster Ordnung) sind äquivalent.
Rechts: Sind die Moleküllängsachsen bezüglich der Oberflächennormalen geneigt, verzerrt sich das Gitter: $|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$ und $\gamma \neq 120°$ und es treten verschiedene Gitterabstände d_{hk} auf.

Aufbau und Durchführung der Messungen

Bei allen GIXD-Messungen traf der Primärstrahl mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1{,}3037$ Å unter einem Winkel von 75% des kritischen Winkels der Totalreflexion auf die Probenoberfläche. Wie in Abbildung 2.14 dargestellt, wird im Unterschied zu Reflektivitätsmessungen bei GIXD-Experimenten die Streuintensität außerhalb der Einfallsebene ($2\theta > 0°$ und damit $q_{xy} > 0$ Å^{-1}) gemessen. Hierzu wurde der ortsempfindliche Detektor senkrecht ausgerichtet, so dass eine gleichzeitige Erfassung der z-Komponente des Streuvektors erfolgen konnte. Zur Begrenzung der sich aus einer relativ großen bestrahlten Fläche ergebenden 2θ-Winkelverschmierung wurde eine so genannte Soller-Blende (JJ-Xray, Roskilde, Dänemark) eingesetzt, die aus vielen dünnen, senkrecht angebrachten, absorbierenden Folien besteht. Das Verhältnis vom Abstand zwischen den Folien und Länge der Soller-Blende bestimmt dabei die Auflösung. In Abbildung 2.15 ist eine Messung der Intensität des direkten Röntgenstrahls in Abhängigkeit vom Winkel 2θ dargestellt. Als Schätzwert der horizontalen Auflösung ($\Delta 2\theta$) kann die Halbwertsbreite angenommen werden. Sie betrug an beiden Messplätzen (D4.1 und BW1 am HASYLAB) ca. 0,15°.

Es hat sich herausgestellt, dass es bei GIXD-Messungen unerlässlich ist, den Innenraum der Messzelle mit lösungsmittelgesättigtem Helium zu spülen, um störende Ein-

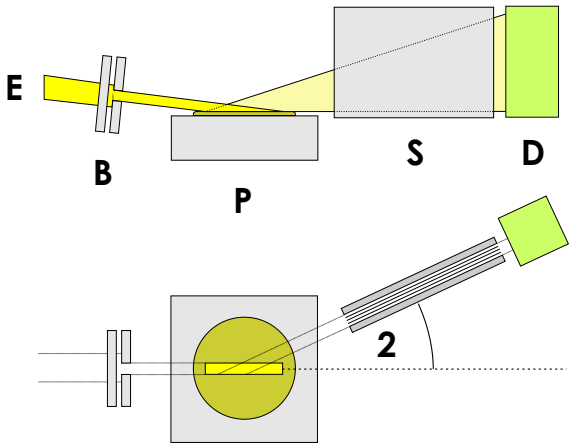

Abbildung 2.14: Schematische Illustration der Besonderheiten in der experimentellen Anordnung bei GIXD-Messungen; oben: Seitenansicht, unten: Aufsicht.
E: einfallender Röntgenstrahl; **B**: primärseitige Blenden; **P**: Probenzelle und Probe; **S**: Soller-Blende; **D**: (ortsempfindlicher) Detektor.

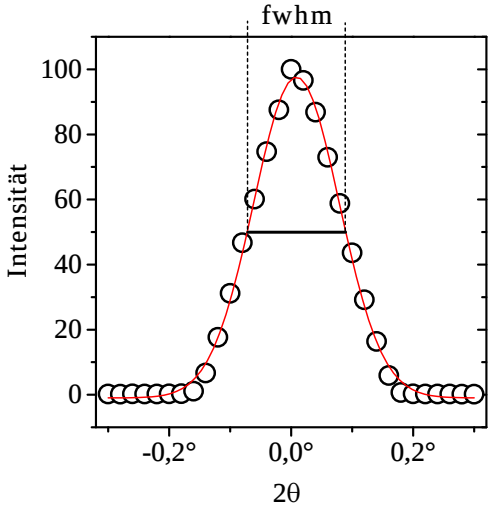

Abbildung 2.15: Die Intensität des direkten Röntgenstrahls in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel 2θ zur Abschätzung der horizontalen Auflösung der eingesetzten Soller-Blende am Messplatz D4.1 im HASYLAB. Die Auflösung wird dabei als Halbwertsbreite (fwhm: full width at half maximum) angenommen.

flüsse der Streuung der Röntgenstrahlung an Luftmolekülen zu unterbinden und so das Signal/Rausch-Verhältnis zu erhöhen und die Messzeit abzusenken.

Oberflächenspannungsmessungen

Nahezu alle Messungen der Oberflächenspannung wurden mit Hilfe der Methode des hängenden Tropfens (Pendant-drop-Methode) durchgeführt[11]. Bei dieser Messtechnik handelt es sich um ein optisches Konturanalyseverfahren von hängenden Tropfen zur Bestimmung der Oberflächenspannung. Die verwendete Apparatur [48] bestand aus einer thermostatisierbaren Quarzglasküvette, in der der Tropfen an einem dünnen Glasstab aufgehängt wurde, einer rückseitigen (diffusen) Beleuchtung und einer CCD-Kamera, die Abbildungen des Tropfens zur Bildverarbeitung (Konturerkennung) an einen Rechner weitergibt.

Die Berechnung der Oberflächenspannung aus der Tropfenkontur erfolgte nach der selected-plane-Methode [49]. Ein Flüssigkeitstropfen ist aufgrund der Oberflächenspannung immer bestrebt, seine Oberfläche zu minimieren und eine Kugelgestalt anzuneh-

[11] Einige ausgewählte Werte der Oberflächenspannung wurden, um systematische Fehler auszuschließen, auch an einer Wilhelmy-Waage durchgeführt.

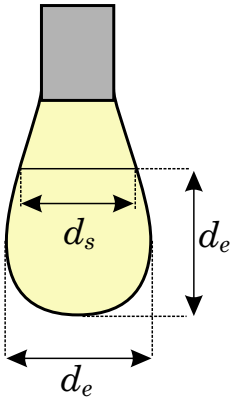

Abbildung 2.16: Kontur eines hängenden Tropfens mit den zur Bestimmung der Oberflächenspannung notwendigen Größen. d_e ist die maximale Breite des Tropfens und d_e die Breite des Tropfens in der Höhe d_e.

men, womit seine Kontur einem Kreis gleicht. Im Schwerefeld der Erde verzerrt sich die Tropfenkontur umso stärker, je kleiner die Oberflächenspannung ist. Aus dem Verhältnis der beiden Durchmesser d_s und d_e, die in Abbildung 2.16 gekennzeichnet sind, lässt sich mit Hilfe der empirisch ermittelten Funktion $F(d_s/d_e)$ und der Dichte der Lösung ρ die Oberflächenspannung nach:

$$\gamma = F(d_s/d_e)\, d_e^2\, g\, \rho \tag{2.21}$$

berechnen [50]. Für die Erdbeschleunigung g wurde dabei ein Wert von 9,81 m/s^2 angenommen.

Bei allen Messungen wurde nach dem Aufhängen des Tropfens und vor Aufnahme einer Messreihe mindestens 30 Minuten bis zum thermischen Gleichgewicht gewartet. Der Messwert selbst wurde als Mittelwert aus ca. 100 bis 300 Einzelbildern (Einzelmesswerten der Oberflächenspannung) erhalten und sein statistischer Fehler liegt bei ca. 0,05 mN/m. Damit besteht bei dieser Messmethode eine relativ große Diskrepanz zwischen systematischen und statistischen Messfehlern: Aufgrund der über ein feines Gitter erfolgenden Kalibrierung des abbildenden Systems für verschiedene Abstände zwischen Tropfen und Optik und der damit konstruktionsbedingt leicht variierenden Beleuchtung kann hier nach Vergleich der erhaltenen Werte der Oberflächenspannung für verschiedene Flüssigkeiten mit Literaturdaten ein Gesamtmessfehler von 0,5 mN/m angenommen werden. Es ist also damit zwar der Absolutwert der Oberflächenspannung mit einer Unsicherheit von etwa 0,55 mN/m behaftet, die relativen Abweichungen innerhalb einer Messreihe (einer γ(T)-Kurve), die bei einer Einstellung des Gerätes erfolgt, betragen jedoch nur etwa 0,05 mN/m.

Brewsterwinkelmikroskopie

Bei dieser Messmethode (BAM[12]) wird polarisiertes Licht unter einem bestimmten Winkel auf die Probenoberfläche gestrahlt und das Abbild in Reflexionsgeometrie beobachtet. Die Intensität des reflektierten Lichts hängt auch hierbei mit dem Brechungsindexprofil senkrecht zur Oberfläche zusammen und aufgrund des relativ großen Unterschieds der Brechungsindizes von Alkanen (1,42-1,43 bei H_{12} bzw. H_{16} und 1,48 bei Bicyclohexyl) und Perfluoralkanen ($\approx$1,25) war hier ein guter Kontrast zu erwarten.

Messprinzip

Bei Auftreffen von Licht auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 unter einem Winkel α (gemessen zur Oberflächennormalen) wird dieses teilweise unter gleichem Ausfallswinkel reflektiert und teilweise unter einem Winkel α_t in das zweite Medium nach dem Snelliusschen Gesetz

$$n_1 \sin\alpha = n_2 \sin\alpha_t \tag{2.22}$$

hineingebrochen. Die Reflektivität R lässt sich für ideale Grenzflächen, zerlegt in die beiden linearen Polarisationszustände des Lichts, als das Quadrat der Fresnelschen Reflexionskoeffizienten r_p und r_s

$$R_p = |r_p|^2 = \left|\frac{\tan(\alpha-\alpha_t)}{\tan(\alpha+\alpha_t)}\right|^2 \quad \text{und} \tag{2.23}$$

$$R_s = |r_s|^2 = \left|\frac{-\sin(\alpha-\alpha_t)}{\sin(\alpha+\alpha_t)}\right|^2 \tag{2.24}$$

angeben. Dabei beschreibt r_p den parallel zur Einfallsebene polarisierten Anteil und r_s den senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Anteil des Lichts und die Messgrößen der Reflektivität (R_p und R_s) sind als das Verhältnis von reflektierter zur eingestrahlter Intensität im jeweiligen Polarisationszustand definiert.

Im Fall einer idealen Grenzfläche mit einem stufenförmigen Brechungsindexprofil tritt für p-polarisiertes Licht eine Singularität ein, wenn $\alpha+\alpha_t = 90^\circ$ ist. Bei diesem Einfallswinkel $\alpha = \alpha_B$ verschwindet r_p und damit auch R_p. Über Gleichung 2.22 ist dieser als Brewsterwinkel bezeichnete Einfallswinkel

$$\alpha_B = \arctan\frac{n_2}{n_1}. \tag{2.25}$$

[12] engl.: Brewster angle microscopy

mit den Brechungsindizes der beiden Medien verknüpft.

Betrachtet man reale Grenzflächen mit einem sich kontinuierlich von n_1 nach n_2 ändernden Brechungsindex, so tritt an die Stelle dieser Singularität am Brewsterwinkel ein ausgeprägtes Minimum der reflektierten Intensität R_p. Wird zusätzlich, wie bei den hier untersuchten Lösungen, an der Lösung/Luft-Grenzfläche eine Komponente, deren Brechungsindex von dem der Lösung abweicht, adsorbiert, so ändert sich das Brechungsindexprofil und damit auch die Intensität am eingestellten Brewsterwinkel der Subphase. Dieser Zusammenhang bewirkt den visuellen Helligkeitskontrast bei der Beobachtung von Grenzflächen mit Hilfe eines Brewsterwinkelmikroskops [40, 51, 52]. Die laterale Anisotropie der betrachteten Oberfläche stellt einen zusätzlichen Kontrastfaktor dar, denn im Fall von Monoschichten aus geneigten kettenförmigen Molekülen wird sowohl die Intensität als auch die Polarisation des reflektierten Lichts beeinflusst, so dass es zur Ausbildung von Texturen mit verschiedenen Helligkeitsbereichen bei gegebener Analysatorstellung kommt. Beobachtet man keine Texturen dieser Art, bedeutet dies nicht unbedingt eine lateral isotrope Ausrichtung der Moleküle innerhalb der Monoschicht, denn wenn die Domänengröße der anisotropen Regionen kleiner ist als die optische Auflösung des Instruments, können ihre Grenzen nicht sichtbar gemacht werden und die Oberfläche erscheint homogen beleuchtet.

Aufbau und Durchführung der Messungen

Die Abbildung der Lösungsoberflächen wurde mit Hilfe eines kommerziellen Ellipsometers (Optrel, Berlin) durchgeführt, dessen schematischer Aufbau Abbildung 2.17 entnommen werden kann. Das vom Neodym-YAG-Laser stammende, durch einen Polarisator parallel zur Einfallsebene polarisierte Licht, wurde unter dem Brewsterwinkel des jeweiligen Lösungsmittels auf die Oberfläche der thermostatisierbaren Lösung eingestrahlt. Nachdem es den Analysator (in p-polarisierender Stellung) passiert hat, wurde das reflektierte Licht von einer CCD-Kamera mit einer Abbildungsoptik als Bild registriert und in digitaler Form (1134×486 Pixel in 256 Graustufen) in einen Rechner eingespeist

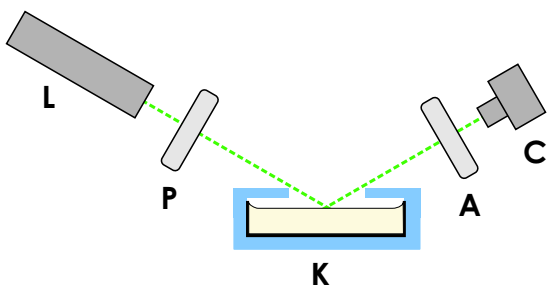

Abbildung 2.17: Schematischer Aufbau des Brewsterwinkelmikroskops.
L: Lichtquelle (Laser); **P**: p-Polarisator; **K**: thermostatisierbare Küvette mit Probe; **A**: p-Analysator; **C**: CCD-Kamera mit Optik.

und gespeichert. Der sichtbare und gut beleuchtete Ausschnitt hat eine Größe von etwa $500 \times 500\ \mu m^2$ bei einer lateralen Auflösung von ca. 5 μm.

Bedingt durch den auf α_B eingestellten Beobachtungswinkel und die nicht quadratische Form des CCD-Chips der Kamera ($8{,}67 \times 6{,}59\ mm^2$) war eine geometrische Korrektur (Entzerrung) der Bilder notwendig. Die erhaltenen Aufnahmen wurden außerdem mit Bildbearbeitungssoftware zur Erreichung einer Kontrastverbesserung behandelt.

3 Strukturuntersuchungen an Volumenphasen

Dieser Teil der Arbeit umfasst Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen der festen Volumenphasen von reinen Perfluoralkylalkane und ihren Alkanlösungen unterhalb der Gelbildungstemperatur. Zu Beginn dieser Arbeit existieren bereits einige wenige Veröffentlichungen [53, 54, 33, 36, 55, 56, 32], die zur Strukturaufklärung der Reinsubstanzen oberhalb von T_{d_2} (Hochtemperaturphase) und unterhalb von T_{d_2} (Tieftemperaturphase) beigetragen haben. Jedoch sind die in diesen Arbeiten abgeleiteten Strukturmodelle, insbesondere die der Tieftemperaturphase, nicht mit den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Messdaten in Einklang zu bringen. Der entscheidende Grund hierfür liegt in der Qualität der bisher veröffentlichten, von einer Kratky-Kamera stammenden, Diffraktionsdaten. Zum einen tritt bei dieser Messmethode eine Winkelverschmierung aufgrund der Primärstrahlbreite von mehreren Millimetern bis hin zu einigen Zentimetern auf und zum anderen eine Wellenlängenverschmierung, da die Wellenlängenselektion nur mit Hilfe eines Nickelfilters erfolgt. Dieses absorbiert lediglich Photonen, deren Wellenlänge unterhalb von 1,488 Å liegt und entfernt damit die K_{β_1}-Linie (λ=1,392 Å) sowie energiereichere Bremsstrahlung aus dem Emissionsspektrum der Kupferanodenröhre.

Die in Abschnitt 2.1 bereits erwähnte chemische und geometrische Inkompatibilität zwischen den beiden Molekülteilen, die in einem Perfluoralkylalkan-Molekül kovalent verknüpft sind, sollte auch einen Einfluss auf die Festkörperstrukturen haben. Aufgrund dieser Überlegungen ist eine molekulare Anordnung zu erwarten, in der die Anzahl der Kontaktstellen zwischen Alkyl- und Perfluoralkylketten minimiert ist. In einer Doppelschichtstruktur, wie in Abbildung 2.3 unten dargestellt, ist der Kontakt zwischen diesen beiden Segmenten auf die kovalenten $CH_2 - CF_2$-Bindungen begrenzt. Weiterhin bietet diese Anordnung die Möglichkeit, den unterschiedlichen Platzbedarf der beiden Segmente durch das Interdigitieren der Alkylketten auszugleichen.

Für die Interpretation der Diffraktionsdaten ist es nützlich, die molekularen Dimensionen der untersuchten Substanzen aus den Bindungslängen und -winkeln der entsprechenden Polymere (Polytetrafluorethylen und Polyethylen) abzuschätzen [57]:
Der Abstand zwischen zwei benachbarten CF_2-Einheiten beträgt parallel zur Molekülläng sachse 1,29 Å und der zwischen benachbarten CH_2-Einheiten 1,27 Å. Setzt man nun für den CH_2-CF_2-Abstand den mittleren Wert von 1,28 Å und für den Beitrag der terminalen CF_3- und CH_3-Gruppen inklusive der Kovalenzradien von Fluor bzw. Wasserstoff 1,84 Å bzw. 1,25 Å ein, ergibt sich die Länge l_{calc} eines gestreckten F_mH_n-Moleküls annähernd zu:

$$l_{\mathrm{calc}}/\text{Å} = 1{,}84 + (m-1)\,1{,}29 + 1{,}28 + (n-1)\,1{,}27 + 1{,}25\,. \tag{3.1}$$

Aus Röntgendiffraktionsmessungen an längerkettigen *n*-Alkanen und Polytetrafluorethylen kennt man ebenfalls die Querschnittsfläche von perfluorierten Alkylketten [10] und Alkylketten [16] mit 27,4 Å^2 bzw. 18,5 Å^2 . Daraus kann für den Fall einer hexagonal dichten Packung von CF_2- bzw. CH_2-„Zylindern“ ein Schwerpunktsabstand d von 4,87 Å bzw. 4,00 Å berechnet werden.

3.1 Die Strukturen der Hochtemperaturphase

In Abbildung 3.1 sind die Diffraktionsintensitäten der Perfluoralkylalkane $F_{12}H_6$, $F_{12}H_8$ und $F_{12}H_{10}$ in Abhängigkeit vom Streuvektor q dargestellt. Die Spektren bestehen bei jeder der drei Substanzen aus jeweils einem Reflex im Kleinwinkelbereich (linker Teil von Abb. 3.1) und einem Reflex im Bereich größerer Winkel (rechter Teil von Abb. 3.1). Die Positionen der Reflexe, ermittelt durch eine Anpassung einer Gauß-Funktion an die Messdaten, können nach Gleichung 2.13 direkt in periodisch auftretende Abstände umgerechnet werden.

In Tabelle 3.1 sind die experimentell ermittelten Reflexpositionen (q_{hkl}) und die entsprechenden Bragg-Abstände (d_{hkl}) sowie die nach Formel 3.1 berechneten Moleküllängen zusammengefasst. Aus der Halbwertsbreite der an die Reflexe angepassten Gauß-Funktionen (fwhm) lässt sich bei Annahme einer exponentiell abklingenden Positionskorrelation der Netzebenen nach der Scherrer-Beziehung [37] die Korrelationslänge ξ und die Anzahl der kohärent zur Streuung beitragenden Netzebenen N abschätzen:

$$\xi = \frac{0{,}9\,\lambda}{\text{fwhm}\,\cos(\theta)} \quad \text{und} \quad N = \frac{\xi}{d_{hkl}}\,. \tag{3.2}$$

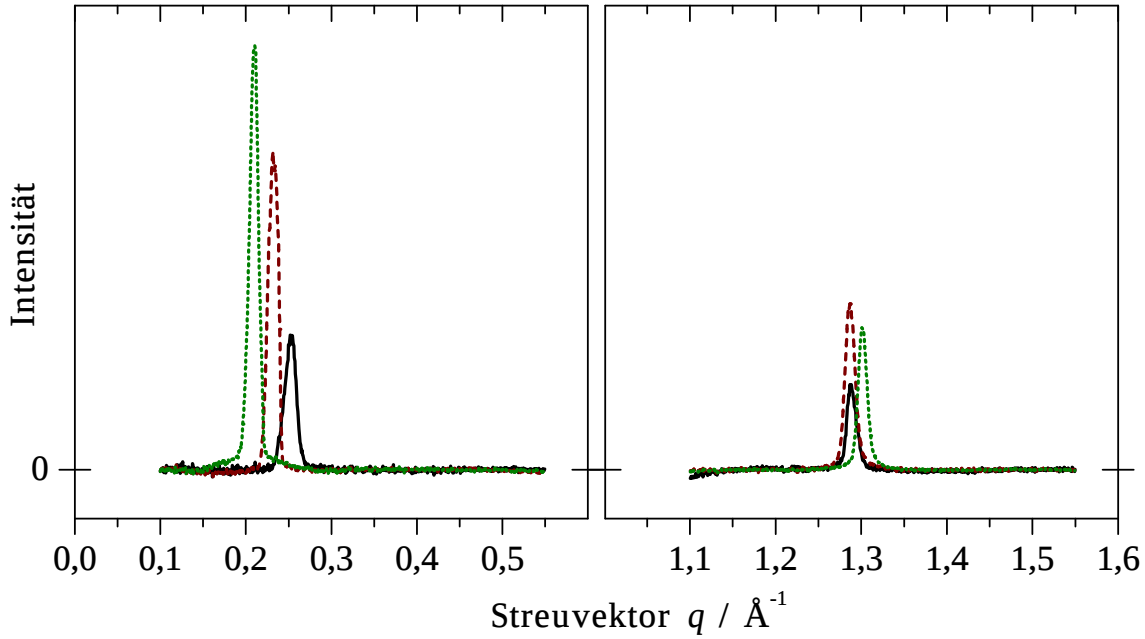

Abbildung 3.1: Diffraktionsspektren von $F_{12}H_n$ mit n = 6 (durchgezogene Linie), n = 8 (strichlierte Linie) und n = 10 (gepunktete Linie) als Intensität in Abhängigkeit vom Streuvektor q.

Hierbei sind θ und fwhm im Bogenmaß anzugeben und es ist zu beachten, dass aus der Halbwertsbreite nur dann Aussagen über Positionskorrelationen gewonnen werden können, wenn diese deutlich größer ist als die Geräteauflösung (siehe Abschnitt 2.4).

Die resultierenden Bragg-Abstände der Kleinwinkelreflexe nehmen mit steigender Kettenlänge zu und gleichen nahezu den berechneten Moleküllängen, während die Weitwinkelreflexe von der verwendeten Substanz nahezu unabhängig sind und der korrespondierende Netzebenenabstand einer dichten hexagonalen Packung von perfluorierten Ketten entspricht. Damit lassen die jeweils zwei auftretenden Bragg-Abstände pro Substanz nur eine mögliche Interpretation der Diffraktionsdaten zu: In allen drei Fällen liegt eine lamellare Struktur vor, wobei der Abstand zwischen den Schichten (Lamellen) genau einer Moleküllänge entspricht (Kleinwinkelreflex). Innerhalb einer Schicht findet sich eine hexagonale Packung von Perfluoralkylalkan-Molekülen (Weitwinkelreflex), deren Längsachsen parallel zur Schichtnormalen ausgerichtet sind. Das Vorhandensein eines Neigungswinkels innerhalb der Lamellen wäre mit einer hexagonalen Symmetrie – und damit dem Auftreten von nur einem Weitwinkelreflex – nicht vereinbar.

Auch eine tetragonale Symmetrie der Einheitszelle (quadratische Grundfläche) würde prinzipiell einem solchen Diffraktionsmuster entsprechen. Der daraus resultierende Flächenbedarf innerhalb einer Lamelle von 23,7 $Å^2$ pro Molekül liegt aber deutlich unterhalb des als dichteste Packung angesehenen Wertes von 27,4 $Å^2$ für Polytetrafluorethylen.

Tabelle 3.1: Berechnete Moleküllängen (l_{calc}), Positionen der Reflexe (q_{hkl}), die entsprechenden Bragg-Abstände (d_{hkl}), die Halbwertsbreiten der Reflexe (fwhm), die Positionskorrelationslängen (ξ) und die Anzahl der kohärent zur Diffraktion beitragenden Netzebenen (N) der untersuchten Substanzen in ihrer Hochtemperaturphase.

n in $F_{12}H_n$	l_{calc} in Å	q_{hkl} in $Å^{-1}$	d_{hkl} in Å	fwhm in $Å^{-1}$	ξ in Å	N
Reflexe bei kleinen Streuvektoren						
6	24,91	0,252	24,92	0,0138	412	17
8	27,45	0,232	27,08	0,0113	487	18
10	29,99	0,210	29,99	0,0104	544	18
Reflexe bei großen Streuvektoren						
6		1,289	4,88	0,0114	516	106
8		1,287	4,88	0,0118	488	100
10		1,302	4,83	0,0104	543	112

Sowohl die Korrelationslängen von nur ca. 500 Å als auch die Abwesenheit von Reflexen höherer Ordnung spricht für eine relativ schlechte Ordnung, d. h. einen quasikristallinen Charakter der Substanzen, ähnlich dem in smektischen Phasen von Flüssigkristallen.

Aus den Diffraktionsdaten der untersuchten $F_{12}H_n$-Substanzen kann damit ein Modell für die in der Hochtemperaturphase vorliegende Struktur abgeleitet werden, das den Rotator-Phasen der *n*-Alkane entspricht.

3.2 Die Strukturen der Tieftemperaturphase

Die erhaltenen Röntgendiffraktionsmuster unterhalb[1] der Phasenumwandlungstemperatur T_{d_2} weisen gegenüber den Daten der Hochtemperaturphase einen deutlich höheren Komplexitätsgrad auf. Die Spektren der untersuchten Substanzen $F_{12}H_n$ (mit geraden n zwischen 6 und 20) sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Anzahl der Reflexe liegt (mit Ausnahme der Daten von $F_{12}H_6$, die unten gesondert behandelt werden) sowohl im Klein- als auch im Weitwinkelbereich bei fünf bis zehn. Da viele der Kleinwinkelreflexe keine hohen Intensitäten aufweisen, sind sie erst in einer logarithmischen Darstellung wie in Abbildung 3.3 erkennbar.

Da eine Analyse der Weitwinkeldaten innerhalb dieser Arbeit nicht möglich war, beschränken sich nahezu alle weiteren quantitativen Betrachtungen auf die Reflexe bei

[1] Alle Untersuchungen zur Charakterisierung der Tieftemperaturphase wurden bei 25 °C durchgeführt.

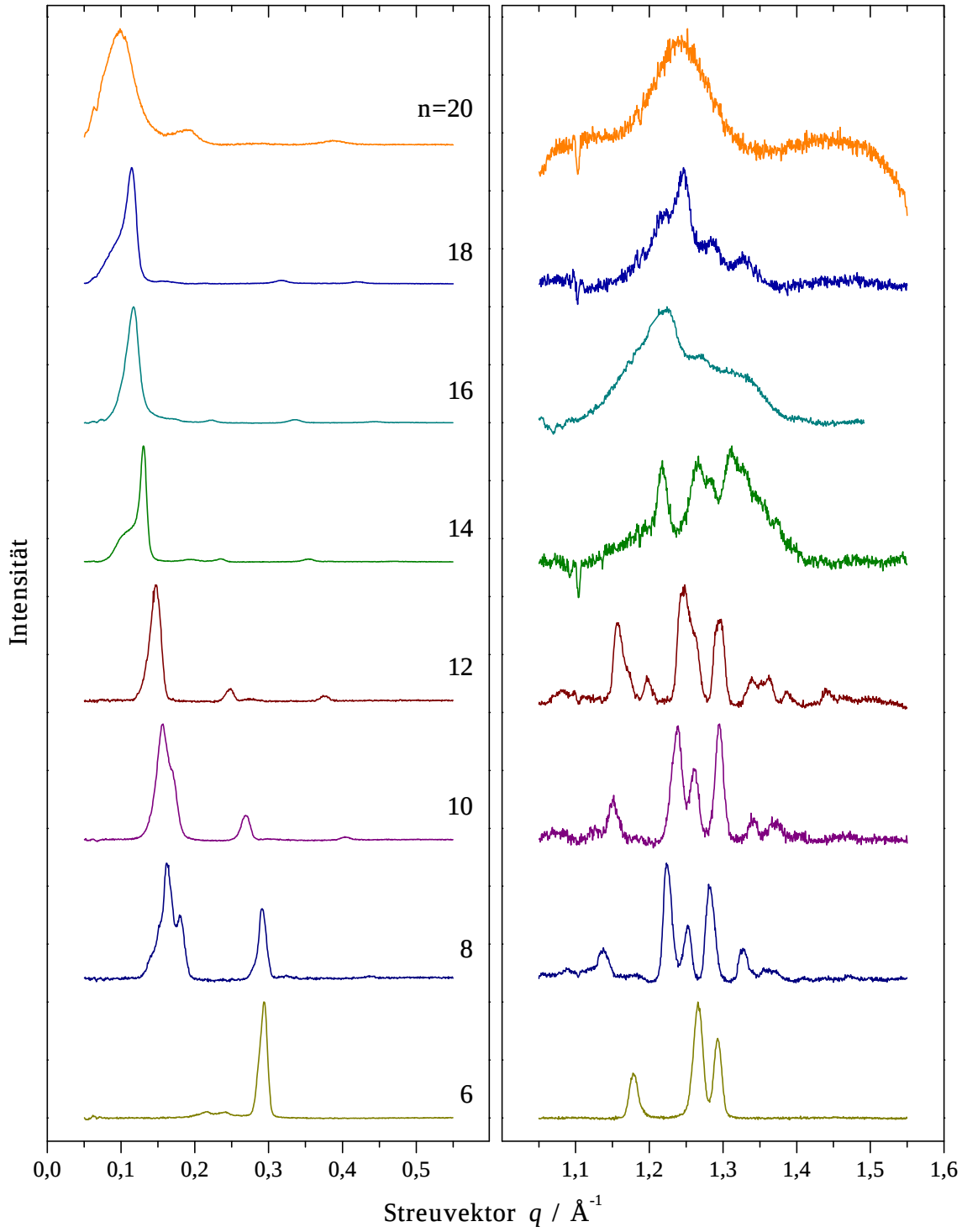

Abbildung 3.2: Die Diffraktionsspektren der Substanzen $F_{12}H_n$ mit geraden n von 6 bis 20 (von unten nach oben) in ihrer Tieftemperaturphase. Zum Zweck der Übersichtlichkeit wurden die Daten auf der Intensitätsachse verschoben.

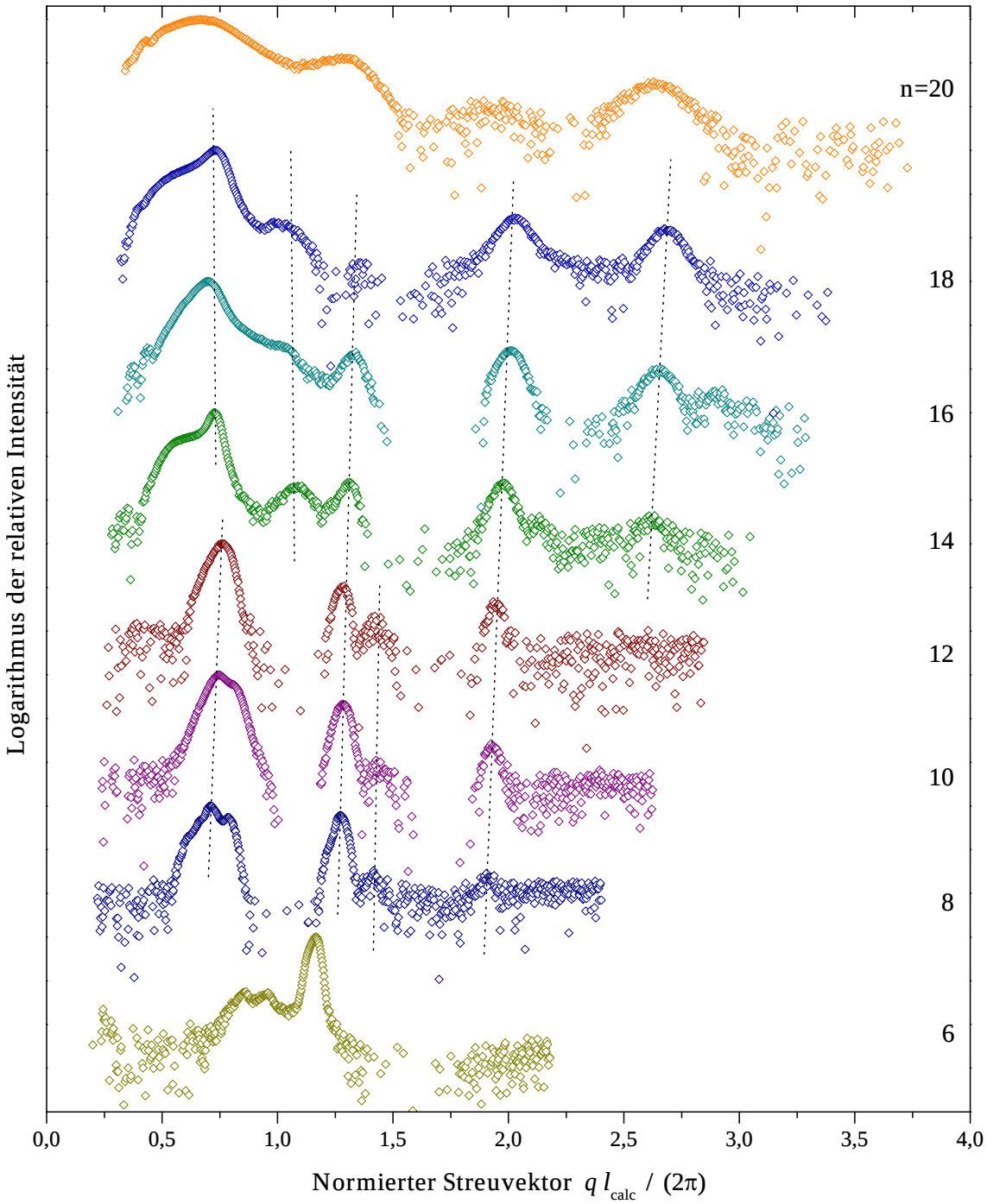

Abbildung 3.3: Die Diffraktionsspektren des Kleinwinkelbereichs der Substanzen $F_{12}H_n$ mit geraden n von 6 bis 20 (von unten nach oben) in ihrer Tieftemperaturphase in einer logarithmischen Darstellung der Intensität. Die Abszisse ist mit der berechneten Molekülläge l_{calc} skaliert. Zum Zweck der Übersichtlichkeit wurden die Daten auf der Intensitätsachse verschoben und zur Verdeutlichung der Systematik der Reflexpositionen wurden die gepunkteten Linien eingezeichnet.

kleinen Winkeln. Qualitativ lässt sich aufgrund der großen Zahl der auftretenden Bragg-Abstände um 5 Å aber die Aussage treffen, dass sich die Moleküle mit $n > 6$ offensichtlich nicht in einer Rotatorphase mit hexagonaler Symmetrie befinden.

Zum besseren Vergleich der Kleinwinkeldaten sind diese in Abbildung 3.3 noch einmal dargestellt. Im Unterschied zu Abbildung 3.2 sind die Intensitäten hier logarithmisch aufgetragen und die Streuvektorachse wurde mit der nach Formel 3.1 berechneten Länge der Moleküle l_{calc} skaliert. Damit entspricht die Position eines Reflexes auf dieser Abszisse dem Kehrwert des entsprechenden Bragg-Abstandes, ausgedrückt in Einheiten der Moleküllänge der jeweiligen Substanz.

Es fällt auf, dass sich die Muster der mit l_{calc} skalierten Reflexpositionen des kürzesten ($F_{12}H_6$) und längsten Vertreters ($F_{12}H_{20}$) der untersuchten homologen Reihe von den der anderen Substanzen unterscheiden. Bei den übrigen sechs Substanzen ($F_{12}H_8$ bis $F_{12}H_{18}$) findet sich eine gewisse Systematik der Positionen, die in Abbildung 3.3 durch gepunktete Linien angedeutet ist. Bei genauerer Betrachtung sieht man, dass einige Reflexe bei allen dieser sechs Perfluoralkylalkane auftauchen, andere wiederum nur im Fall der drei längerkettigen Vertreter oder nur der drei kürzerkettigen Substanzen dieser Gruppe. Im Bereich großer Streuvektoren (s. Abb. 3.2 rechts) ist diese Systematik ebenfalls deutlich erkennbar: Die Diffraktionsmuster von $F_{12}H_8$, $F_{12}H_{10}$ und $F_{12}H_{12}$ ähneln einander, unterscheiden sich aber mit ihren fünf bis sechs aufgelösten Reflexen von denen der längerkettigen Substanzen.

Die Zunahme der Reflexbreiten mit steigender Kettenlänge ist ein Anzeichen für die Abnahme der kristallinen Ordnung (Positions-Korrelationslänge) mit zunehmendem n. Im Fall von $F_{12}H_{20}$ sind die Weitwinkelreflexe sogar zu einem breiten Halo verschmolzen.

Anhand dieser rein qualitativen Analyse der Daten, können die untersuchten $F_{12}H_n$-Substanzen in die zwei Kategorien mit $n = 8$ bis 12 und $n = 14$ bis 18 klassifiziert werden. Die Struktur der beiden übrigen ($F_{12}H_6$ und $F_{12}H_{20}$) scheint sich dagegen von allen anderen zu unterscheiden.

Die Struktur von $F_{12}H_6$

Abbildung 3.4 zeigt die Diffraktionsdaten von $F_{12}H_6$. Darin findet sich bei kleinen Streuvektoren ein Reflex hoher Intensität bei q=0,298 Å sowie zwei weitere, schwache Reflexe bei nahezu exakt dem zwei- bzw. dreifachen q-Wert und bei großen Streuvektoren existieren drei intensive Reflexe.

Ein solches Muster lässt auf eine geneigte lamellare Struktur schließen. Auch der entsprechende Bragg-Abstand des Kleinwinkelreflexes erster Ordnung spricht für dieses

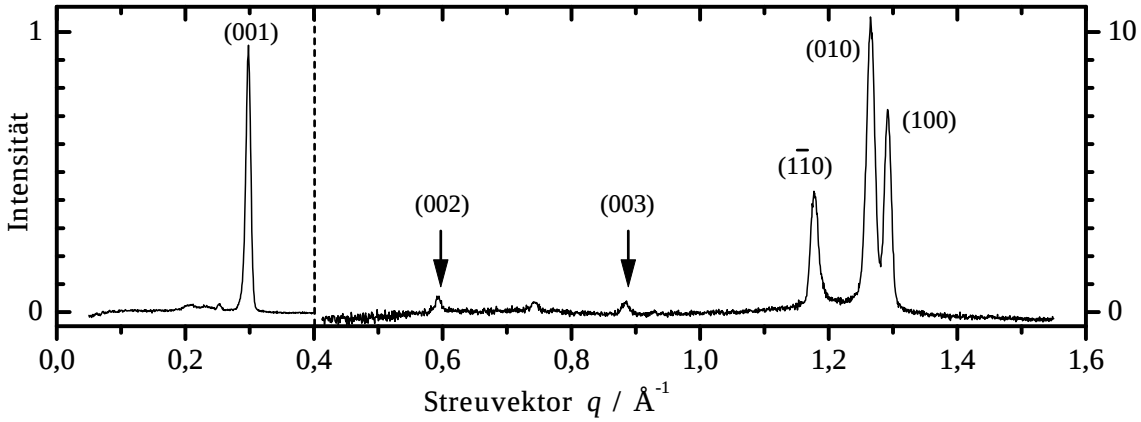

Abbildung 3.4: Diffraktionsdaten von $F_{12}H_6$ in der Tieftemperaturphase. Oberhalb von q=0,4 Å wurden die Intensitäten mit zehn multipliziert.

Modell, denn er liegt mit 21,08 Å bei 85 % des Wertes, den man für ein gestrecktes $F_{12}H_6$-Molekül erwarten würde. Die Neigung der Moleküle kann dabei nicht in einer Symmetrierichtung (in Richtung des nächsten oder übernächsten Nachbarmoleküls) erfolgen, da drei separierte Reflexe im Bereich großer Winkel auftreten. Wie in den Hochtemperaturphasen scheint damit auch in diesem Fall eine lamellare Rotator-Phase vorzuliegen. Es kann eine Einheitszelle mit zwei kurzen Kanten im Bereich des Moleküldurchmessers (a und b) und einer langen Kante im Bereich der Moleküllänge (c) gefunden werden, die das Diffraktionsmuster vollständig beschreibt. Die Parameter dieser verzerrt hexagonalen (triklinen) Einheitszelle und die von einer Substanz mit dieser Einheitszelle zu erwartenden Reflexe (q_{calc}) im Vergleich mit den gefundenen Positionen (q) finden sich in Tabelle 3.2.

Tabelle 3.2: Vorgeschlagene Parameter einer verzerrt hexagonalen (triklinen) Einheitszelle (a, b, c, α, β und γ), die aus einer solchen Struktur resultierenden Reflexpositionen q_{calc} und die experimentellen Reflexpositionen q mit den entsprechenden Millerschen Indizes.

a / Å	b / Å	c / Å	α / °	β / °	γ / °
6,17	6,17	23,57	100,2	105,4	120,0
Kleinwinkelbereich			Weitwinkelbereich		
(hkl)	q_{calc} / Å^{-1}	q / Å^{-1}	(hkl)	q_{calc} / Å^{-1}	q / Å^{-1}
(001)	0,298	0,298	(010)	1,266	1,265
(002)	0,596	0,596	(1$\bar{0}$0)	1,293	1,292
(003)	0,894	0,894	(1$\bar{1}$0)	1,178	1,178

Die Struktur von $F_{12}H_8$, $F_{12}H_{10}$ und $F_{12}H_{12}$

In den Kleinwinkel-Diffraktionsmustern dieser drei Substanzen sind fünf Reflexe zu finden, wobei nur ein Paar die Bragg-Bedingung der Beugung in einer höheren Ordnung erfüllt. Da im Fall einer lamellaren Struktur im Bereich großer Bragg-Abstände nur eine Periodizität in der Größenordnung der Moleküllängsachsen (und den entsprechenden Netzebenenabständen höherer Ordnungen) vorliegt, ist eine einfache (nicht geneigte oder geneigte), lamellare Ordnung der Moleküle bei diesen Substanzen in der Tieftemperaturphase auszuschließen.

Vielmehr muss man hier ein Über-Gitter (*super lattice*) annehmen, dessen Einheitszelle zwei lange Kanten und eine kurze Kante besitzt. Diese Annahme wird auch durch die Elektronendiffraktionsmessungen von Dorset an Perfluoralkylalkanen gestützt [58], sie steht aber im Widerspruch zu den in der Einleitung zitierten Strukturvorschlägen von Rabolt *et al.* und Russell *et al.* [53, 54, 36, 55].

Die relativ große Anzahl von Reflexen lässt eine niedrige Symmetrie der Einheitszelle vermuten. Es ist im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, die Diffraktionsspektren anhand eines dreidimensionalen Strukturmodells vollständig zu beschreiben. Es konnte aber zumindest eine zweidimensionale, schiefwinklige Einheitszelle gefunden werden, die die Positionen der fünf Kleinwinkelreflexe in einem solchen Über-Gittermodell erklärt. Im Fall einer solchen zweidimensionalen Einheitszelle mit den Beträgen der Gittervektoren a und b sowie dem von ihnen eingeschlossenen Winkel γ ergeben sich mit den entsprechenden Millerschen Indizes h und k die Bragg-Reflexe an folgenden Positionen q_{hk}:

$$q_{hk} = \frac{2\pi}{sin\,\gamma}\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hk}{ab}\cos\gamma}. \tag{3.3}$$

Die experimentell gefundenen Reflexpositionen, die Parameter der Einheitszellen und die daraus berechneten Positionen sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Während der Winkel zwischen den Gittervektoren nahezu konstant bleibt, nimmt die Größe der Einheitszelle (beide Gittervektoren) mit zunehmender Kettenlänge zu.

Wie von Russell *et al.* festgestellt wurde, hat b etwa die Länge von zwei Alkylsegmenten und einem Perfluorsegment des jeweiligen Moleküls. Daraus wurde geschlossen, dass Doppelschichtstrukturen vorliegen, in denen sich die Lamellen auf der Länge der Alkylsegmente durchdringen. Eine solche Struktur würde aber, wie auch einfach geschichtete, nur einen Bragg-Reflex sowie dessen höhere Ordnungen, wie im Fall von $F_{12}H_6$ und bei der Hochtemperaturphase beobachtet, zur Folge haben. Das beobachtete Muster in der Tieftemperaturphase ist mit einem solchen Modell damit nicht vereinbar.

Tabelle 3.3: Parameter der zweidimensionalen Einheitszellen a, b und γ, Millersche Indizes (hk), daraus resultierende Bragg-Reflexpositionen q_{calc} sowie die gefundenen Reflexpositionen q in der Tieftemperaturphase der Substanzen $F_{12}H_n$

Substanz	a / Å	b / Å	γ / °	(hk)	q_{calc} /Å^{-1}	q / Å^{-1}
$F_{12}H_8$	69,2	38,3	145,2	(10)	0,162	0,162
				(01)	0,292	0,292
				($\bar{1}$1)	0,436	0,436
				(11)	0,183	0,183
				(20)	0,324	0,324
$F_{12}H_{10}$	75,5	42,3	146,6	(10)	0,151	0,156
				(01)	0,270	0,270
				($\bar{1}$1)	0,405	0,405
				(11)	0,166	0,169
				(20)	0,302	0,304
$F_{12}H_{12}$	82,3	45,9	146,4	(10)	0,138	0,139
				(01)	0,247	0,248
				($\bar{1}$1)	0,370	0,374
				(11)	0,153	0,152
				(20)	0,276	0,275

Das hier vorgeschlagene zweidimensionale Modell (siehe Abb. 3.5) basiert auf den beschriebenen zweidimensionalen Einheitszellen und sieht zwar ebenfalls eine Schichtstruktur vor, jedoch sind die Lamellen darin nicht eben, sondern wellenförmig angeordnet. Derartige undulierende Doppelschichten wurden bereits bei kurzkettigen Blockcopolymeren [59] und lyotropen Phasen von Lecithin [60] gefunden.

Eine relative longitudinale Verschiebung der einzelnen PFAA-Moleküle innerhalb der Schichten, von der in diesem Modell ausgegangen wird, könnte von der helikalen Struktur der Perfluoralkylketten herrühren. Nebeneinander liegende Helizes ordnen sich dabei so an, dass sich eine optimale Raumausfüllung ergibt, indem die „Ausbuchtungen“ und „Vertiefungen“ von links- und rechtshändigen Helizes ineinandergreifen. Diese räumliche Wechselwirkung scheint auch zur Strukturbildung bei perfluorierten Alkanen beizutragen [19].

Die zahlreichen relativ scharfen Reflexe im Weitwinkelbereich, deren korrespondierende Bragg-Abstände zwischen 4,5 Å und 5,5 Å liegen, suggerieren, dass die Moleküle nun keine freie Drehbarkeit bezüglich ihrer Längsachse haben und damit keine Rotator-Phase mehr vorliegt. Vielmehr müssten in einem vollständigen Modell die genauen Atom-

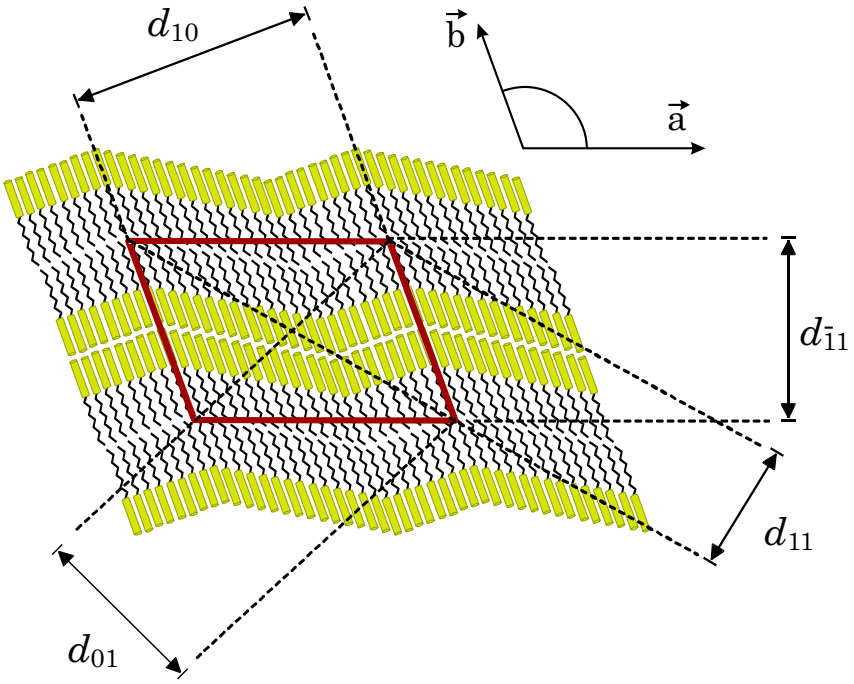

Abbildung 3.5: Vorgeschlagenes Modell der Struktur von Perfluoralkylalkanen in der Tieftemperaturphase. Das Parallelogramm repräsentiert die zweidimensionale schiefwinklige Einheitszelle und die strichlierten Linien kennzeichnen die Indizierung und Lage der Netzebenen, deren Abstände in Tabelle 3.3 aufgeführt sind.

positionen berücksichtigt werden, die nicht allein aus den vorliegenden Pulverdiffraktionsdaten ermittelt werden können.

Strukturen der übrigen Perfluoralkane

Im Unterschied zu den im vorhergehenden Abschnitt behandelten kürzerkettigen Substanzen sind in den Kleinwinkelspektren von $F_{12}H_n$ mit n = 14, 16 und 18 insgesamt mindestens sieben Reflexe zu finden. Auch hier finden sich nur wenige korrespondierende Reflexe höherer Ordnungen. In der linearen Darstellung (Abb.3.2) ist ein ausgeprägtes Maximum in der Streuintensität zwischen $q \approx 0{,}07$ Å^{-1} und $q \approx 0{,}15$ Å^{-1} zu erkennen. Bei einer genaueren Analyse dieses Bereiches in der Intensitätskurve stellt sich aber heraus, dass dieses Maximum aus drei sich überlagernden Reflexen besteht. Dies ist in Abbildung 3.6 stellvertretend für den Fall von $F_{12}H_{14}$ dargestellt

Da eine relativ große Anzahl von Reflexen vorliegt, sich aber keine Streumaxima höherer Ordnung in den Daten identifizieren lassen, ist eine Indizierung gemäß einer Einheitszelle im Rahmen eines Strukturmodells nicht durchführbar. Die kristalline Ordnung

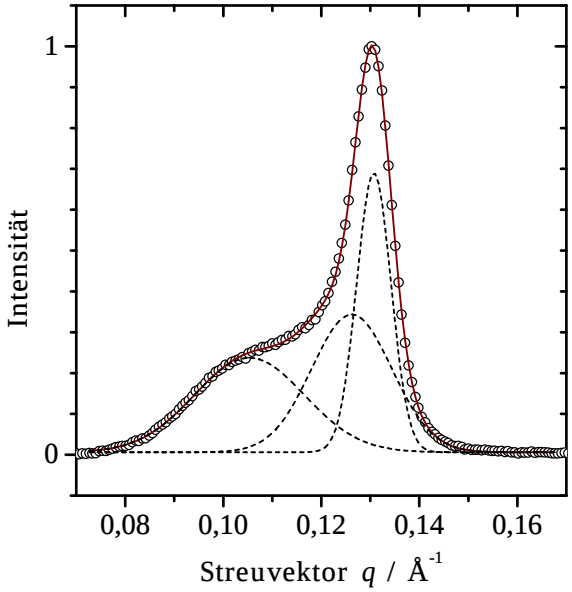

Abbildung 3.6: Ein Ausschnitt der Diffraktionsdaten von $F_{12}H_{14}$ in der Tieftemperaturphase um das höchste Intensitätsmaximum im Kleinwinkelbereich. Die Messdaten (○) können durch die Summe (durchgezogene Linie) von drei Gauß-Funktionen (strichlierte Linien) mit nahezu identischer Fläche angepasst werden. Daraus wird die große Anzahl der gefundenen Kleinwinkelreflexe bei diesen Substanzen deutlich.

der Perfluoralkylalkane ist hier offensichtlich nur schwach ausgeprägt. Zudem liefern Pulverdiffraktionsdaten zwar einen „Fingerabdruck“ einer Substanz, eine eindeutige Zuordnung zu einer Struktur ist aber nicht immer möglich. Da die generellen Streubilder aller hier untersuchten Substanzen einander insofern ähneln, dass zwei Regionen von Reflexen vorliegen, kann in allen Fällen eine Schichtstruktur vermutet werden. Die Lamellen können hier aber nicht, wie bisher angenommen, eben angeordnet sein.

3.3 Die Strukturen der Gele

Die beim Abkühlen von Perfluoralkylalkanlösungen in unterschiedlichen unpolaren Lösungsmitteln beobachtete Bildung einer Gelphase ist ein vollständig reversibler Vorgang. Die Gele sind hochviskos und weisen meist einen hohen Grad an Trübigkeit auf. Bei der Betrachtung im Polarisationsmikroskop erscheinen sie doppelbrechend [33] und bei hoher Vergrößerung sind faserige Strukturen erkennbar.

Bisher wurden nur wenige Arbeiten unter dem Aspekt der Strukturaufklärung dieser Gele veröffentlicht: Ku *et al.* und Lo Nostro *et al.* haben Röntgenkleinwinkelmessungen an gelierten Lösungen von F_8H_{16} in Mischungen aus Perfluoroktan und *iso*-Oktan durchgeführt[28,32]. In diesen Studien wurden die beiden Modelle (Zylinder bzw. Bänder; siehe Abschnitt 2.2 und Abbildung 2.4) zur Analyse der erhaltenen Messdaten verwendet. Die relativ komplexen mathematischen Formulierungen der Streufunktionen dieser Modelle setzen sich aus Beiträgen der flüssigen Phase und der zylinder- oder bandförmigen F_8H_{16}-Kristallite zusammen, wobei die flüssige Phase ihrerseits als eine mizellare

Lösung angenommen wurde. Die Anpassung der Modelle an die Daten zeigt, dass die Übereinstimmung zwischen Modell und Theorie im Fall des Bändermodells größer als für das Zylindermodell ist. Hierbei muss kritisch angemerkt werden, dass die Messdaten lediglich einen sehr begrenzten Streuvektorbereich abdecken und ihr Verlauf nur ein Maximum (Bragg-Reflex) auf einem abfallenden Untergrund aufweist. Demnach ist die Interpretation im Rahmen eines derart komplizierten Modells, das bis zu acht Parameter enthält, sicher nicht eindeutig.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Streukurven der Gele bestehen (aufgrund des größeren Streuvektormessbereichs) aus mehreren Bragg-Reflexen, ebenfalls mit einem darunterliegenden exponentiellen Abfall der Intensität. In Abbildung 3.7 sind die Messdaten einer $F_{12}H_8$-Lösung in Dodekan oberhalb und unterhalb der Gelbildungstemperatur in einer halblogarithmischen Auftragung dargestellt. Aus dem Verlauf der Messdaten der gelierten Lösung ist zu entnehmen, dass der Streubeitrag der isotropen Lösung den exponentiellen Abfall des Untergrundes ausmacht. Für die Analyse der Struktur der Kristallite wurde dieser Untergrund im Folgenden von den Rohdaten subtrahiert.

In Abbildung 3.8 sind die so aufgearbeiteten Messdaten der Röntgenkleinwinkeldiffraktion von gelierten Lösungen mit einer Konzentration von fünf Gewichtsprozent der Substanzen $F_{12}H_8$, $F_{12}H_{10}$ bzw. $F_{12}H_{12}$ in Dodekan dargestellt. Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden Daten der jeweiligen Reinsubstanzen in ihrer jeweiligen Tieftemperaturphase (unterhalb von T_{d2}) als durchgezogene Linien eingezeichnet.

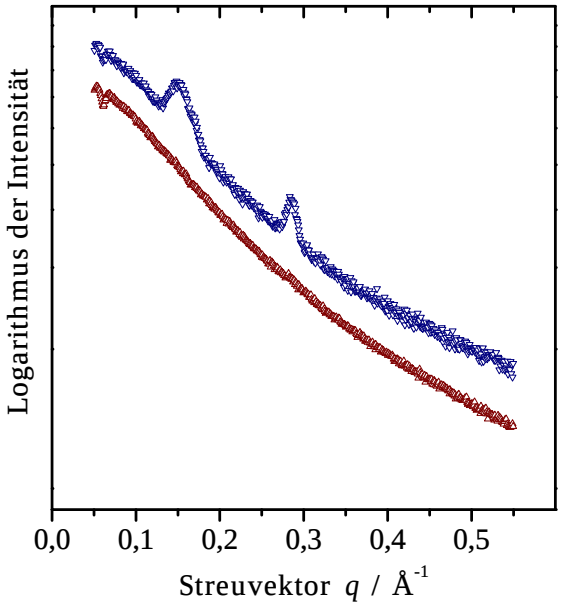

Abbildung 3.7: Daten der Röntgenkleinwinkeldiffraktionsmessung einer Lösung von fünf Gewichtsprozent $F_{12}H_8$ in Dodekan oberhalb (△) und unterhalb (▽) der Gelbildungstemperatur: Logarithmische Auftragung der detektierten Intensität (Rohdaten) in Abhängigkeit vom Streuvektor

Es fällt die ausgeprägte Ähnlichkeit zwischen den Verläufen der gelierten Lösungen und der Reinstoffe auf. Sowohl die Reflexpositionen als auch die Reflexbreiten der Daten von gelierten Lösungen stimmen in allen drei Fällen mit denen der entsprechenden Reinsubstanzen in ihrer Tieftemperaturphase überein. Folglich müssen die molekularen Strukturen der Perfluoralkylalkane in den Gelen mit den Strukturen der reinen Substanzen identisch sein. Das wiederum bedeutet, dass diese Gele zweiphasig sein müssen, wobei eine Phase aus Kristalliten des reinen Perfluoralkylalkans besteht und die andere eine gesättigte Lösung ist. Wie durch lichtmikroskopische Beobachtungen belegt, verkeilen sich die nadelförmigen Kristallite zu Netzwerken und können so nicht präzipitieren [22].

Ganz ähnliche, wenn auch noch einfachere Systeme, die ebenfalls das Phänomen der Gelbildung zeigen, wurden erst kürzlich gefunden [61]: langkettige *n*-Alkane (Kettenlängen von mehr als 24 Kohlenstoffatomen) vermögen neben verschiedenen anderen organischen Lösungsmitteln (z. B. Toluol, Dichlormethan und Ethanol) sogar ihre Homologen, d. h. kürzerkettige flüssige *n*-Alkane zu gelieren. Auch hier wird vermutet, dass die Gele aus lösungsmittelumschlossenen Kristalliten des gelierenden Reagenzes bestehen.

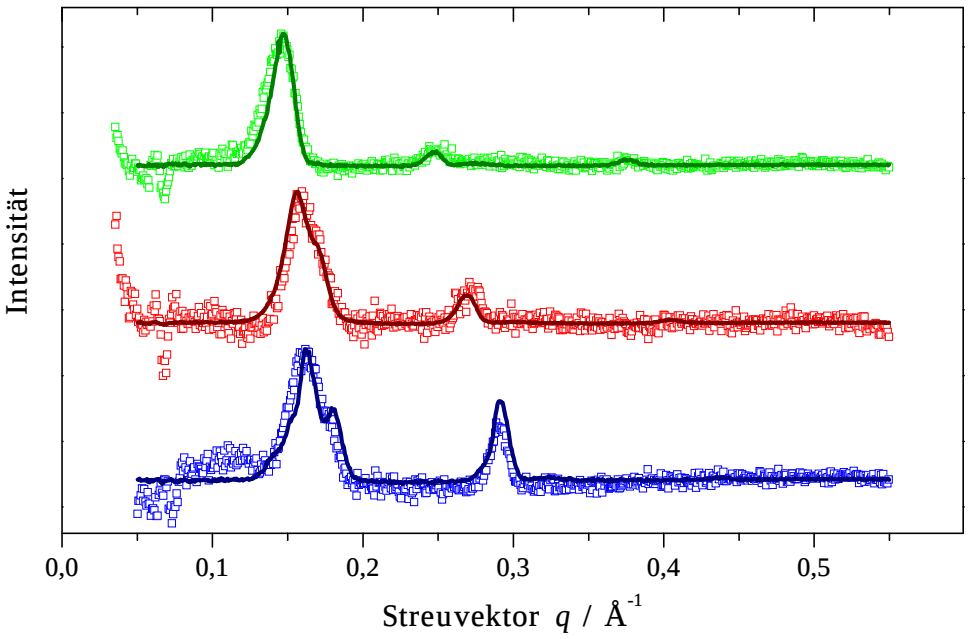

Abbildung 3.8: Diffraktionsmuster der Gelphasen (□) von $F_{12}H_8$ (unten), $F_{12}H_{10}$ (mitte) und $F_{12}H_{12}$ (oben) und die der entsprechenden Reinsubstanzen in der Tieftemperaturphase (Linien). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Daten auf der Intensitätsachse versetzt.

3.4 Zusammenfassung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Röntgendiffraktionsmessungen liefern relevante Details zur Strukturaufklärung der reinen festen Perfluoralkylalkane in der Hochtemperaturphase (oberhalb von T_{d2}) und in der Tieftemperaturphase (unterhalb von T_{d2}) und zur strukturellen Natur der Gelphasen.

Die Hochtemperaturphase besteht aus Monoschichtlamellen, in denen die Molekülängsachsen parallel zur Schichtnormalen ausgerichtet sind. Die freie Drehbarkeit der Moleküle um die Längsachse führt dabei zu einer hexagonalen Packung innerhalb der Lamellen mit einem Platzbedarf, der durch die Größe der Perfluoralkylsegmente bestimmt wird. Die gefundenen Korrelationslängen von einigen Hundert Ångström lassen auf eine nur begrenzt kristalline Ordnung schließen.

Kühlt man $F_{12}H_6$ unter T_{d2} ab, bleibt die Rotationssymmetrie der Moleküle zwar erhalten, aber die Neigung der Moleküle innerhalb der Lamellen führt zu einer Verzerrung der hexagonalen Einheitszelle. Bei längerkettigen Substanzen ist der Phasenübergang bei T_{d2} dagegen offensichtlich mit einer umfangreicheren Umordnung der Moleküle verbunden. Bei den Substanzen $F_{12}H_n$ mit n = 8, 10 und 12 werden die bisher vorgeschlagenen Modelle durch diese Arbeit widerlegt. Aus der Analyse der Kleinwinkeldaten wird ein Modell *undulierender* Doppelschichten vorgeschlagen.

In beiden Festkörperphasen tritt damit, aufgrund der homöotropen Orientierung der Molekülängsachsen, eine räumliche Trennung zwischen Alkyl- und Perfluoralkylsegmenten auf, wobei in der Doppelschichtstruktur der Tieftemperaturphasen der Kontakt zwischen diesen Molekülteilen ausschließlich intramolekular ist.

Die so genannten Gelphasen der Perfluoralkylalkane konnten als von der gesättigten Lösung umschlossene Netzwerke von feinen Nadelkristallen der entsprechenden Substanz identifiziert werden.

4 Oberflächensensitive Untersuchungen an Lösungen

Wie in der Einleitung bereits ausgeführt, ist aufgrund des amphiphilen Aufbaus von Perfluoralkylalkanmolekülen in geeigneten Lösungsmitteln ein oberflächenaktives Verhalten dieser Substanzen zu erwarten. Den bisher veröffentlichten Studien kann man entnehmen, dass es zur Adsorption von Perfluoralkylalkanen an der freien Oberfläche der Lösungen kommt, wenn es sich beim Lösungsmittel um ein Alkan handelt, nicht aber im Falle von Perfluoralkanen [29, 25, 26]. Das Ausmaß der Adsorption an der Alkan/Luft-Grenzfläche nimmt mit zunehmender Kettenlänge beider Segmente des Gelösten und der Kettenlänge des als Lösungsmittel verwendeten Alkans zu. Messungen des Oberflächendrucks [26] bzw. der Oberflächenspannung geben Hinweise auf das Auftreten von monomolekularen Gibbs-Filmen [30] und Oberflächenphasenumwandlungen solcher Lösungen.

In Abbildung 4.1 sind die von Hayami und Findenegg [30] erhaltenen Daten der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für verschieden konzentrierte Lösungen von $F_{12}H_{16}$ in Hexadekan dargestellt. Man erkennt bei hohen Temperaturen das für reine Flüssigkeiten übliche Verhalten von abnehmender Oberflächenspannung mit zunehmender Temperatur[1]: $\partial\gamma/\partial T < 0$. Es gibt allerdings einige Flüssigkeiten, bei denen einige Zehntel bis einige Grad über der Erstarrungstemperatur eine Anomalie auftritt. Das Vorzeichen von $\partial\gamma/\partial T$ ändert sich hier sprunghaft, so dass in $\gamma(T)$-Kurven Diskontinuitäten in der Steigung in Form von Knicken auftreten. Da nach Gleichung 2.2 eine positive Steigung in der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung einer reinen Flüssigkeit einer negativen Oberflächenexzessentropie entspricht, wurde dieses Phänomen als Oberflächenkristallisation interpretiert. Im Fall von längerkettigen *n*-Alkanen

[1] Die Oberflächenspannung sinkt mit steigender Temperatur, da bei der damit verbundenen Annäherung an den kritischen Punkt die Dichtedifferenz zwischen Flüssigkeit und darüberliegender Dampfphase kleiner wird und bei Erreichen des kritischen Punktes verschwindet.

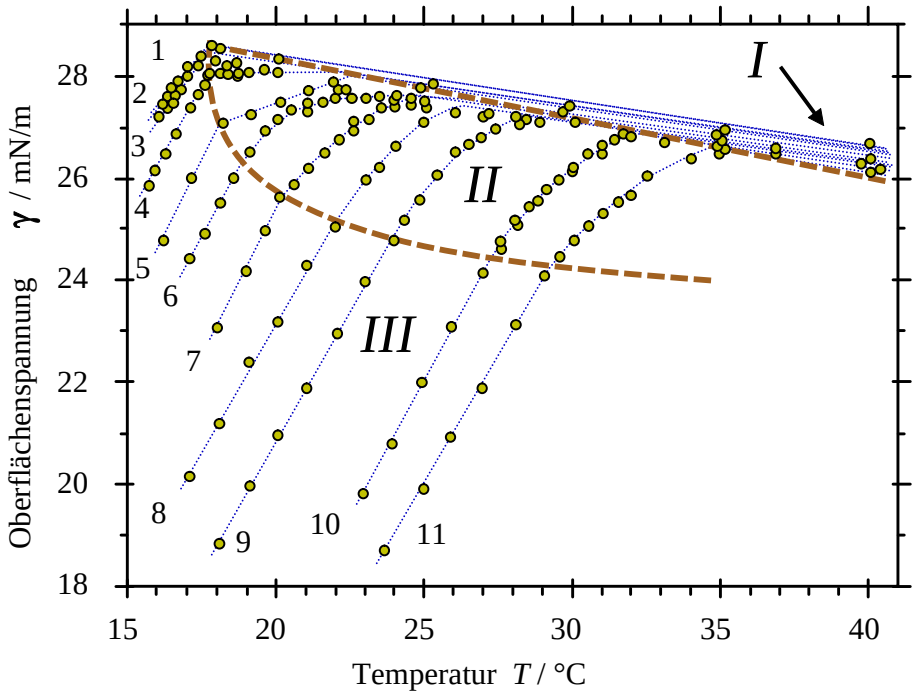

Abbildung 4.1: Die Oberflächenspannung γ von $F_{12}H_{16}$ in Hexadekan als Funktion der Temperatur T für verschiedene Molalitäten von $F_{12}H_{16}$ (entnommen aus [30]). Die gepunkteten Linien dienen der Zuordnung der Daten zu Messreihen gleicher Konzentration und die strichlierten Linien markieren Koexistenzlinien der Oberflächenphasen *I*, *II* und *III*.
1: 0 mmol/kg; 2: 0,559 mmol/kg; 3: 1,166 mmol/kg; 4: 1,395 mmol/kg; 5: 1,586 mmol/kg; 6: 1,774 mmol/kg; 7: 2,184 mmol/kg; 8: 2,503 mmol/kg; 9: 3,065 mmol/kg; 10: 4,300 mmol/kg; 11: 4,960 mmol/kg.

($n \geqslant 16$) [62, 63, 64] und 1-Alkoholen [65, 66] konnte diese Annahme durch Röntgenmethoden, wie sie auch innerhalb dieser Arbeit angewendet wurden, bestätigt werden.

Auch in Abbildung 4.1 sind Knicke in den $\gamma(T)$-Daten zu erkennen und nach einer Analyse der Daten gemäß Gleichung 2.10 wurden hier zwei Oberflächenphasenumwandlungen an den entsprechenden Temperaturen angenommen, bei denen eine Unstetigkeit in $\partial\gamma/\partial T$ auftritt. Diese Ergebnisse lassen sich wie folgt interpretieren: Das in Abb. 4.1 mit *I* bezeichnete Gebiet mit negativer Steigung ($\partial\gamma/\partial T < 0$) markiert den Existenzbereich einer gas-analogen Oberflächenphase, die man sich als einzelne, frei bewegliche und an der Oberfläche adsorbierte $F_{12}H_{16}$-Moleküle in einer flüssigen H_{16}-Matrix vorstellt. Die geringe Oberflächenkonzentration von $F_{12}H_{16}$-Molekülen in dieser Phase erklärt die nur geringfügige Änderung der Oberflächenspannung mit zunehmender Konzentration. Im Übergangsbereich mit einer kleinen positiven Steigung von γ (Phase *II*) liegt eine flüssig-analoge expandierte Monoschicht des Gelösten vor und im Gebiet *III* schließlich wird

eine fest-analoge Schicht von dicht gepackten $F_{12}H_{16}$-Molekülen vermutet. Da die Werte der Oberflächenspannung bei kleinen Konzentrationen (0,00 bis 1,166 mmol/kg, Kurven 1 bis 3 in Abb. 4.1) im Rahmen der Messgenauigkeit deckungsgleich sind, kann angenommen werden, dass bei niedrigen Temperaturen in diesem System die beiden Prozesse der Oberflächenkristallisation des reinen Lösungsmittels (Hexadekan, H_{16}) und der Bildung eines Gibbs-Films von $F_{12}H_{16}$ konkurrieren.

Da insbesondere das Phasengebiet *II* nicht bei allen Konzentrationen eindeutig durch Unstetigkeiten in $\partial\gamma/\partial T$ begrenzt ist, sollten in dieser Arbeit zum einen die Existenz der Oberflächenphasenumwandlungen und die Grenzen der Phasengebiete verifiziert werden; anschließend sollte die Struktur der Lösung/Luft-Grenzfläche im Zustand der verschiedenen Oberflächenphasen auf molekularer Längenskala geklärt werden.

4.1 Untersuchte Systeme

Es wurden zunächst Oberflächenspannungsmessungen an dem bereits von Hayami und Findenegg untersuchten System ($F_{12}H_{16}/H_{16}$) vorgenommen, um die dort gefundenen Ergebnisse zu prüfen. Da die Oberflächenphasenumwandlungen dieses Systems sehr nahe am Schmelzpunkt von H_{16} liegen und es so zu der oben erwähnten Konkurrenz zweier Phänomene kommt, wurde für weitere Messungen Dodekan (H_{12}) als Lösungsmittel ausgewählt, dessen Schmelzpunkt bei -9,6 °C liegt und das selbst keine Oberflächenkristallisation zeigt. Es wurden F_mH_n/H_{12}-Lösungen mit verschiedenen Längen der beiden Segmente *m* und *n* untersucht, wobei *m* 12 oder 14 betrug und *n* bei einer geraden Anzahl zwischen 12 und 18 lag.

Um den Einfluss der molekularen Gestalt des Lösungsmittels auf die Gibbs-Filmbildung zu untersuchen, wurden auch einige Messungen an den Systemen $F_{12}H_{16}$/Bicyclohexyl und $F_{12}H_{18}$/Bicyclohexyl durchgeführt. Dieses Lösungsmittel wurde ausgewählt, weil die Gestalt seiner Moleküle stark von der der linearen *n*-Alkane abweicht.

Da bei Röntgenreflektivitätsmessungen an flüssigen Oberflächen besonders hohe Anforderungen an die Probenumgebung gestellt werden, sollte zunächst sichergestellt werden, dass der apparative Aufbau dafür geeignet ist, monomolekulare Schichten quantitativ zu charakterisieren. Hierzu wurde reines flüssiges Eikosan (H_{20}) mit Hilfe der Röntgen-Reflektivität oberhalb und unterhalb der Oberflächenkristallisationstemperatur untersucht.

4.2 Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen

Das System $F_{12}H_{16}/H_{16}$

In Abbildung 4.2 sind die von Hayami und Findenegg erhaltenen Messwerte der Oberflächenspannung γ (offene Symbole) und die in dieser Arbeit gemessenen Werte (ausgefüllte Symbole) für reines Hexadekan und zwei Lösungen von $F_{12}H_{16}$ in Hexadekan (1,586 mmol/kg und 2,184 mmol/kg) gegenübergestellt.

Für das reine Lösungsmittel ist der qualitative Verlauf der Oberflächenspannung mit der Temperatur nahezu identisch. Beide Messkurven zeigen bei ca. 17,6 °C den für ein Auftreten der Oberflächenkristallisation charakteristischen Knick in den $\gamma(T)$-Kurven und beide Äste der Messreihen weisen jeweils dieselbe Steigung auf. Die Absolutwerte der Oberflächenspannung bei einer gegebenen Temperatur unterscheiden sich um etwa

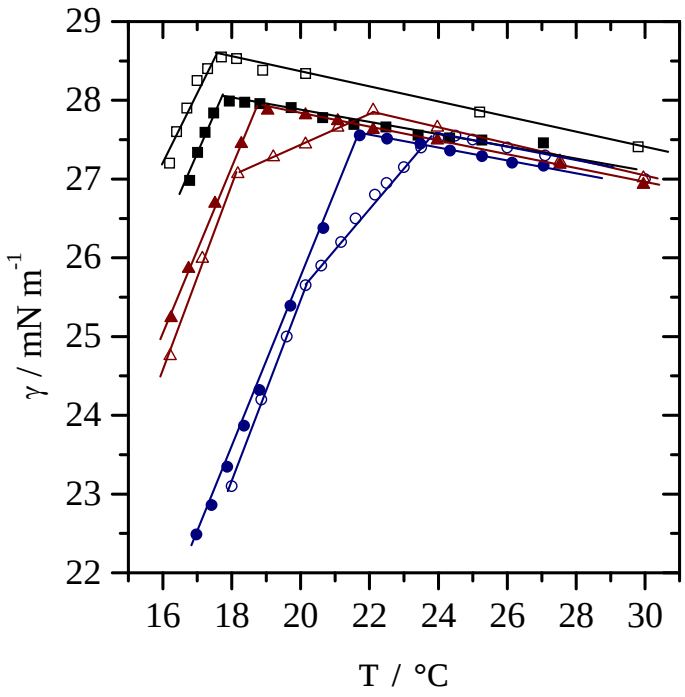

Abbildung 4.2: Oberflächenspannung γ von $F_{12}H_{16}$ in Hexadekan als Funktion der Temperatur T: Vergleichende Gegenüberstellung der Ergebnisse von Hayami und Findenegg [30] (offene Symbole, siehe auch Abb. 4.1) und der in dieser Arbeit erhaltenen Werte (ausgefüllte Symbole) γ für reines H_{16} (□ und ■) und zwei verschieden konzentrierte Lösungen von $F_{12}H_{16}$ in H_{16} (1,586 mmol/kg: △ und ▲; 2,184 mmol/kg: ○ und ●) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Linien sollen den Verlauf der Messwerte verdeutlichen.

0,5 mN/m. Diese Diskrepanz entspricht etwa der Größenordnung des systematischen Fehlers der Absolutwerte bei einer Messreihe. Die Ergebnisse für reines Hexadekan stimmen somit innerhalb der Messgenauigkeit überein.

Vergleicht man dagegen die Messdatenverläufe von Lösungen gleicher Konzentration, sieht man für beide Konzentrationen einen qualitativen Unterschied zwischen den Werten von Hayami und den Ergebnissen dieser Arbeit. Im Bereich hoher Temperaturen (Gebiet *I* in Abb. 4.1) und niedriger Temperaturen (Gebiet *III*) stimmen die Messdaten gut überein. Ein Übergangsbereich (Gebiet *II*) konnte dagegen auch bei wiederholt angesetzten Proben und Messreihen nicht reproduziert werden, obwohl dieselbe Perfluoralkylalkan-Charge verwendet wurde.

Da die eigenen Oberflächenspannungsmessungen auf die Existenz von nur zwei Oberflächenphasen hindeuten und damit keine eindeutige Interpretation zulassen, wurde zum Vergleich noch ein weiteres System ausgewählt: $F_{12}H_{18}$ in Dodekan. Weiterhin sei hier auch auf die in Abschnitt 4.3 zum Teil schwer interpretierbaren Ergebnisse der parallel durchgeführten Röntgenreflektivitätsmessungen der Lösungen von $F_{12}H_{16}$ in H_{16} hingewiesen.

Das System $F_{12}H_{18}/H_{12}$

Es wurde die Oberflächenspannung von neun Lösungen von $F_{12}H_{18}$ in H_{12} und von reinem H_{12} in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Prinzipiell ist der Verlauf der $\gamma(T)$-Daten dieser Flüssigkeiten ähnlich dem des oben beschriebenen Systems $F_{12}H_{16}/H_{16}$. Oberhalb einer Grenzkonzentration von $F_{12}H_{18}$ (in diesem Fall 0,6 mmol/kg) findet man zwei lineare Bereiche, die sich bei Temperaturen T_f treffen, so dass charakteristische Knicke im Temperaturverlauf der Oberflächenspannung auftreten. Oberhalb von T_f fällt γ mit steigender Temperatur leicht ab, darunter dagegen ist die Steigung $\partial\gamma/\partial T$ deutlich positiv und in beiden Bereichen sind die Steigungen für Lösungen verschiedener Konzentration jeweils nahezu identisch. Die Temperatur T_f selbst verschiebt sich mit zunehmender Konzentration zu höheren Werten. Das reine Lösungsmittel zeigt im gesamten Messbereich die höchsten Werte der Oberflächenspannung bei einer gegebenen Temperatur und es ist auch bei hohen Temperaturen (oberhalb von T_f) ein Trend der Erniedrigung von γ mit zunehmender Konzentration erkennbar.

Bei einigen Messkurven ist ein Abflachen der Steigung bei niedrigen Temperaturen und Oberflächenspannungswerten (18,5 mN/m bis 20,5 mN/m) zu beobachten. Diese Beobachtung wird darauf zurückgeführt, dass bei diesen Temperaturen das $F_{12}H_{18}$ seine

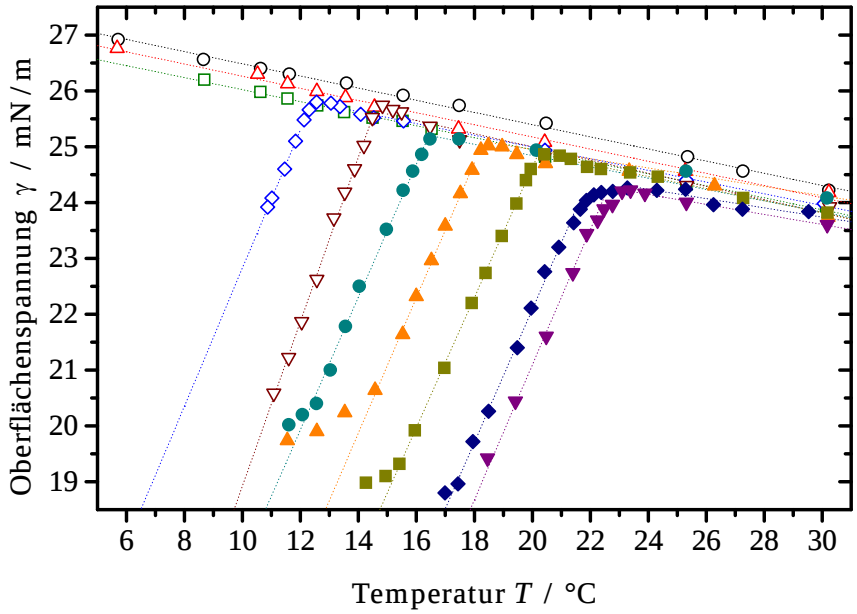

Abbildung 4.3: Messwerte der Oberflächenspannung γ in Abhängigkeit von der Temperatur T des Systems $F_{12}H_{18}/H_{12}$ bei unterschiedlicher Konzentration des Gelösten. Die gepunkteten Linien sind lineare Anpassungen an die beiden Äste der Messdaten (Symbole) mit positiver und negativer Steigung von $\partial\gamma/\partial T$.
○: 0,00 mmol/kg; △: 0,30 mmol/kg; □: 0,60 mmol/kg; ◇: 0,90 mmol/kg; ▽: 1,16 mmol/kg; ●: 1,43 mmol/kg; ▲: 1,77 mmol/kg; ■: 2,19 mmol/kg; ◆: 2,70 mmol/kg; ▼: 3,00 mmol/kg.

Löslichkeitsgrenze in der Volumenphase erreicht und es zur Bildung des Gels kommt. Auch bei den anderen Proben ist aus diesem Grund nicht zu erwarten, dass sich der lineare Bereich bis zum Gefrierpunkt des Lösungsmittels fortsetzt.

Aus der linearen Anpassung der Daten in Abbildung 4.3 lassen sich Oberflächenspannungswerte bei einer gegebenen Temperatur ablesen und gegen die Konzentration auftragen. Die so erhaltenen Oberflächenspannungs-Isothermen sind in Abbildung 4.4 dargestellt, wobei die ausgefüllten Symbole Daten innerhalb des tatsächlichen Messbereichs repräsentieren und die offenen Symbole aus den extrapolierten linearen Anpassungen erhalten wurden. Die Konzentrationsachse wurde dabei gemäß Gleichung 2.8 logarithmisch skaliert. Auch hier können die Daten einer Kurve in zwei Bereiche unterteilt werden: Bei niedrigen Konzentrationen ist eine schwach negative Steigung $\left(\partial\gamma/\partial\ln\tilde{m}\right)_T$ vorhanden und bei höheren Konzentrationen findet sich bei den Daten bei 22 °C und darüber in dieser Darstellung ein stärkerer linearer Abfall von γ mit zunehmender Konzentration. Da die negative Steigung nach Gl. 2.8 direkt proportional zur Oberflächenkonzentration $\Gamma^{(1)}$ von $F_{12}H_{18}$ ist, scheint es zwei Bedeckungszustände der Oberfläche zu geben. Bei niedrigen Konzentrationen der Lösung bzw. hohen Temperaturen hat die Oberflächenkonzentrati-

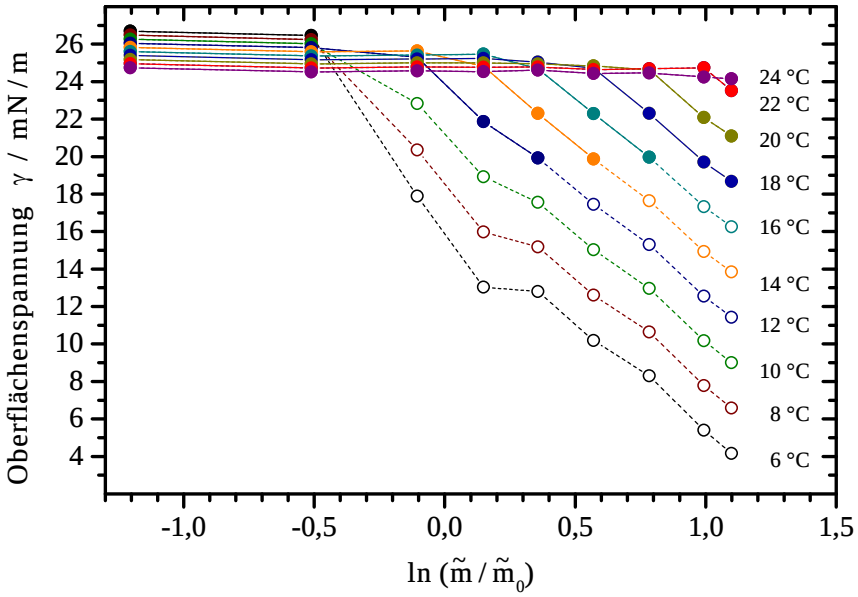

Abbildung 4.4: Aus den linearen Anpassungen berechnete Oberflächenspannungsisothermen (Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration bei konstanter Temperatur) bei verschiedenen Temperaturen T zwischen 6 °C und 24 °C. Die ausgefüllten und mit durchgezogenen Linien verbundenen Symbole (●) repräsentieren den tatsächlichen Messbereich und die offenen durch strichlierte Linien verbundenen Symbole (○) stellen extrapolierte Daten dar. Die Abszisse (Konzentrationsachse) wurde logarithmisch skaliert, so dass der lineare Zusammenhang zwischen der adsorbierten Stoffmenge und dem Logarithmus der Konzentration nach Gleichung 2.8 deutlich wird.

on von $F_{12}H_{18}$ sehr kleine positive Werte. Erhöht man die Konzentration der Lösung bis zum Beginn dieses starken Abfalls (oder erniedrigt die Temperatur unter T_f), ändert sich $\Gamma^{(1)}$ sprunghaft auf einen deutlich größeren Wert und bleibt dann innerhalb der Messgenauigkeit konstant. Da aus der Analyse der Steigungen in den beiden Bereichen kein Trend mit der Temperatur auszumachen ist, wurde für die beiden Zustände der Oberfläche aus allen Messungen je ein Mittelwert des relativen Grenzflächenüberschusses $\Gamma^{(1)}$ gebildet: für den Zustand niedriger Oberflächenbedeckung (bei hohen Temperaturen bzw. bei niedrigen Konzentrationen) ein Wert $\Gamma^{(1)} = (0{,}11 \pm 0{,}07)$ μmol/m^2, für den Zustand hoher Bedeckung (bei niedrigen Temperaturen bzw. bei hohen Konzentrationen) ein Wert $\Gamma^{(1)} = (4{,}87 \pm 0{,}26)$ μmol/m^2, wobei die Fehlerangabe durch die Standardabweichung vom Mittelwert definiert ist. Man erkennt hier, dass der Fehler des berechneten Grenzflächenüberschusses bei geringer Bedeckung in der Größenordnung des Wertes selbst liegt, so dass hier $F_{12}H_{18}$ an der Oberfläche nur schwach oder gar nicht adsorbiert wird. Die Werte des relativen Grenzflächenüberschusses lassen sich nach Gleichung 2.9 in die pro $F_{12}H_{18}$-Molekül zur Verfügung stehende Fläche umrechnen und man erhält für a die Wer-

te 1500 ± 1100 Å^2/Molekül und 34 ± 2 Å^2/Molekül, wobei der erste Wert wieder sehr stark fehlerbehaftet ist.

Mit Hilfe der erhaltenen Werte der Grenzflächenüberschusskonzentrationen lässt sich in dem betrachteten System nach Gleichung 2.10 die weitere thermodynamische Größe der Grenzflächenüberschussentropie s^σ berechnen, wobei auch hier nur je ein Mittelwert für den Bereich der schwachen und der starken Adsorption angegeben werden kann: Im ersten Fall ist $\Gamma^{(1)}$ sehr klein und folglich ist auch der Beitrag $-\Gamma^{(1)} R \ln x$ zu s^σ nur sehr gering. Es ergibt sich damit insgesamt ein positiver Mittelwert der Grenzflächenüberschussentropie von $s^\sigma(T > T_\mathrm{f}) = (0{,}11 \pm 0{,}012)$ mJ K^{-1}m^{-2}. Dieser Wert entspricht genau dem für das reine Lösungsmittel erhaltenen Wert $s^\sigma = -\partial\gamma/\partial T$. Im Fall der starken Adsorption dagegen ist $s^\sigma(T < T_\mathrm{f}) = (-0{,}910 \pm 0{,}10)$ mJ K^{-1}m^{-2}, sie hat somit ein negatives Vorzeichen und ist vom Betrag her fast eine Größenordnung größer als der Wert für den verdünnten Bereich. Eine anschauliche Erklärung für diesen Befund ist also die Annahme einer gegenüber der Volumenphase der Lösung höher geordneten Oberflächenschicht im Temperaturbereich unterhalb von T_f.

Die auftretenden Diskontinuitäten in der Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften der Oberfläche der Lösungen verschiedener Konzentration lassen vermuten, dass es bei der jeweiligen Temperatur T_f zu einer Oberflächenphasenumwandlung erster Ordnung kommt. Oberhalb von T_f liegt in dieser Modellvorstellung eine zweidimensionale gas-analoge Phase von $F_{12}H_{18}$ in H_{12} vor, darunter eine kondensierte Oberflächenphase von (nahezu) reinem $F_{12}H_{18}$. Die Perfluoralkylalkanmoleküle kommen sich dabei mit einem Platzbedarf von 34 Å^2/Molekül fast so nahe, wie dies bei Monoschichten von 1,1,2,2-Tetrahydroperfluordodekanol an der Gasphase/Wasser-Grenzfläche gefunden wurde (29,3 Å^2/Molekül [67]) und die Grenzflächenüberschussentropie $s^\sigma(T < T_\mathrm{f})$ entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit ebenfalls dem für dieses System bestimmten Wert von -1 mJ K^{-1}m^{-2} [68, 69]. Man kann folglich bei dieser Phasenumwandlung davon ausgehen, dass eine monomolekulare Schicht des gelösten Perfluoralkylalkans an der Oberfläche der Lösung kristallisiert. Der Nachweis einer solchen kristallinen Monoschicht ist aber mit Oberflächenspannungsmessungen allein nicht zu erbringen, so dass zu diesem Zweck die im Folgenden beschriebenen Studien durchgeführt wurden.

4.3 Ergebnisse der Röntgenreflektivitätsuntersuchungen

Wie oben ausgeführt wurde, ist zu erwarten, dass die sprunghafte Änderung der thermodynamischen Daten bei der Temperatur T_f eine Folge von strukturellen Umordnungen der Lösungsoberflächen ist, wenn es sich dabei um einen Phasenübergang handelt. Röntgenreflektivitätsuntersuchungen an flüssigen Oberflächen stellen aufgrund des relativ niedrigen Kontrastes und der erschwerten Handhabbarkeit relativ hohe Anforderungen an die Probenumgebung. Um festzustellen, inwiefern mit dem für die Röntgenuntersuchungen gewählten Aufbau – insbesondere mit der Probenzelle – aussagekräftige Messergebnisse erhalten werden können, wurde zunächst reines Eikosan untersucht, bei dem eine solche Oberflächenphasenumwandlung bekannt ist [62].

Testmessungen an reinem Eikosan

An der freien Oberfläche von Eikosan kristallisiert bei einer Temperatur ca. 3 K oberhalb des Gefrierpunktes der Volumenphase eine monomolekulare Schicht des Alkans. Dies äußert sich, wie auch bei den hier untersuchten Systemen, in einem Knick in der $\gamma(T)$-Kurve. Da in dieser kristallinen Monoschicht die Dichte um etwa 20% höher ist als in der flüssigen Volumenphase, resultiert daraus auch ein entsprechender Kontrast der Streulängendichte, so dass der Nachweis der Existenz dieser Schicht mit Hilfe der Röntgenreflektivität gelang [63].

Wie in Abbildung 4.5 links gezeigt, konnten die Daten von Wu *et al.* in guter Übereinstimmung reproduziert werden. Die untere Messdatenreihe wurde 6,1 K oberhalb des Gefrierpunktes der Volumenphase ($T = 35{,}6\,^{\circ}\mathrm{C}$) erhalten und zeigt nahezu den für ideale Grenzflächen erwarteten Verlauf. Lediglich bei größeren Streuvektoren q liegen die experimentellen Werte unterhalb der Fresnel-Reflektivität. Diese mit steigendem q zunehmende Abweichung vom idealen Verlauf hat ihre Ursache in der Rauigkeit der Oberfläche der Flüssigkeit. So können die experimentellen Daten mit Hilfe des Modells einer rauen Oberfläche sehr gut beschrieben werden (durchgezogene Linie in Abb. 4.5 links). In diesem Modell (s. Abb. 4.5 rechts) wird der Übergang zwischen der Volumenphase und der darüberliegenden Gasphase durch die Gaußsche Fehlerfunktion $\mathrm{erf}(z)$ (siehe Gl. A.8) beschrieben. Anpassungsparameter sind dabei die Elektronendichte des Volumenphase ρ_∞ und die Halbwertsbreite der Gauß-Funktion σ.

Eine zweite Reflektivitätsmessung wurde bei T =38,3 °C, d. h. 2,7 K oberhalb der Volumenphasenumwandlung (0,3 K unterhalb der Oberflächenkristallisationstemperatur) durchgeführt. Diese Messwerte sind in Abb. 4.5 links in der oberen Datenreihe dargestellt. In diesem Fall wird der Verlauf durch die ausgebildete kristalline monomolekulare Oberflächenschicht höherer Elektronendichte moduliert. Die Periode der Modulation hängt dabei von der Dicke der Schicht erhöhter Elektronendichte ab und ihre Amplitude vom Elektronendichteunterschied zur Volumenphase. In diesem Fall konnten die Reflektivitätsdaten durch Anpassung des Modells einer Schicht zwischen Gas- und Volumenphase ausgezeichnet beschrieben werden („Einbox-Modell“, s. Abb. 4.5 rechts). Die anzupassenden Parameter waren in diesem Fall die Elektronendichten der Volumenphase (ρ_∞) und der Oberflächenschicht (ρ_1), die Dicke der Oberflächenschicht (d) und die Rauig-

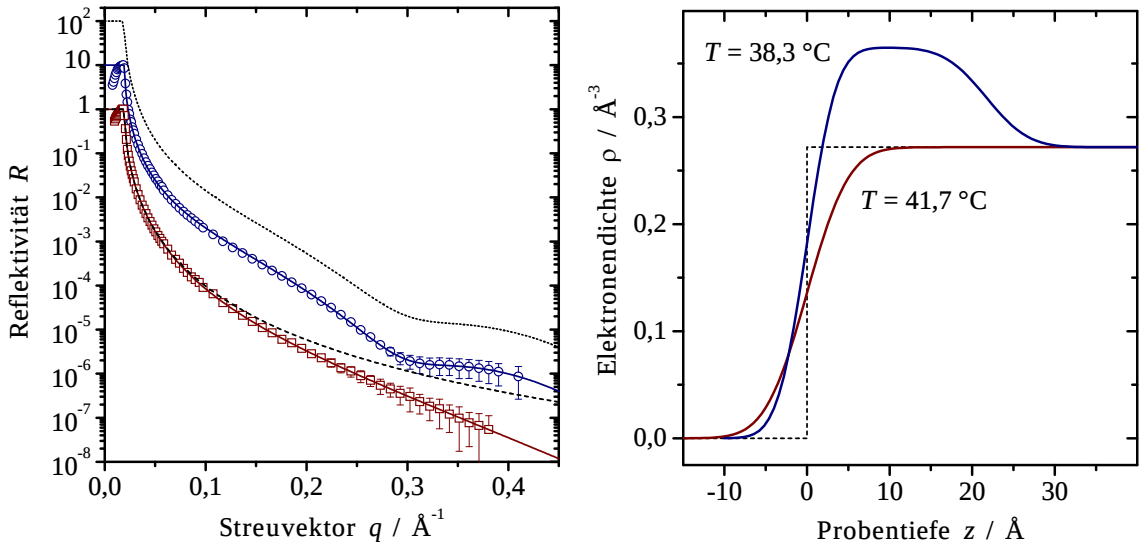

Abbildung 4.5: Röntgenreflektivitätsdaten und Elektronendichteprofile von reinem Eikosan.
Links: Verlauf der Röntgenreflektivität R der flüssigen Oberfläche von reinem Eikosan bei Temperaturen oberhalb der Oberflächenkristallisation (41,7 °C; □) und darunter (38,3 °C; ○) in Abhängigkeit vom Streuvektor q. Die durchgehenden Linien stellen Anpassungen der Reflektivität mit den Parametern aus Tabelle 4.1 dar. Die strichlierte Linie repräsentiert den berechneten Reflektivitätsverlauf einer idealen Oberfläche (Fresnel-Reflektivität) und die gepunktete Linie zeigt zum Vergleich den Verlauf der Reflektivität nach den von Wu *et al.* bestimmten Modellparametern ([63]; s. Tab. 4.1). Die Reflektivitätsdaten bei der niedrigeren Temperatur und die des Modells von Wu *et al.* wurden der Übersichtlichkeit wegen um eine bzw. zwei Dekaden auf der Ordinate verschoben.
Rechts: Aus den hier erhaltenen Parametern (s. Tab. 4.1) berechnete Elektronendichteprofile senkrecht zur Oberfläche, $\rho(z)$, bei den beiden Temperaturen ober- und unterhalb der Oberflächenkristallisationstemperatur (durchgezogene Linien) und das Elektronendichteprofil einer idealen Oberfläche von flüssigem Eikosan (strichliert).

Tabelle 4.1: Die angepassten Parameter der verwendeten Modellfunktionen zur Beschreibung der freien Oberfläche von Eikosan. Die entsprechenden Elektronendichteprofile finden sich in Abbildung 4.5

oberhalb der Oberflächenkristallisationstemperatur					
	ρ_∞ / Å^{-3}	σ/ Å^{-3}			
	0,272	3,8			
	0,268	4,1			(aus [63])
unterhalb der Oberflächenkristallisationstemperatur					
ρ_1 / Å^{-3}	ρ_∞ / Å^{-3}	σ_1 / Å	σ_2 / Å	d / Å	
0,365	0,273	4,0	2,8	21,7	
0,321	0,268	3,9	1,0	21,9	(aus [63])

keiten zwischen Gasphase und Oberflächenschicht (σ_1) und zwischen Volumenphase und Oberflächenschicht (σ_2). Die angepassten Parameter beider Modelle sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst und den von Wu *et al.* ermittelten [63] gegenübergestellt.

Die Abweichungen gegenüber den von Wu *et al.* veröffentlichten Daten beschränken sich praktisch auf die Elektronendichte der Oberflächenschicht bei der niedrigen Temperatur. Der von uns erhaltene Wert der Dichte ist gegenüber dem Literaturwert etwa 14% höher. Die Dicke der Oberflächenschicht ist zwar mit 21,7 Å etwas kleiner als die berechnete Länge eines Eikosanmoleküls in der *all-trans*-Konfiguration (24 Å), aber diese Diskrepanz ist durch die Einfachheit des verwendeten Modells zu erklären. In späteren Arbeiten zur Oberflächenkristallisation von *n*-Alkanen wurde von Ocko *et al.* ein verfeinertes Modell verwendet, in dem der terminale CH_3-Gruppe eine weitere dünne Schicht niedrigerer Elektronendichte zwischen Oberflächenschicht und Volumenphase zugeordnet wird [64].

Prinzipiell ist damit gezeigt, dass Oberflächenkristallisations- bzw. Adsorptionseffekte mit dem hier benutzten experimentellen Aufbau detektierbar sind. Darüberhinaus ist für die durchzuführenden Messungen an Perfluoralkylalkanlösungen aufgrund des relativ großen Elektronendichteunterschieds zwischen perfluorierten Segmenten und Alkylketten ein verstärkter Kontrast zu erwarten.

Ziel der im Folgenden beschriebenen Messungen an Perfluoralkylalkanlösungen war es, Informationen über die Struktur der Oberflächen der Lösungen bei Temperaturen oberhalb und unterhalb der spontanen Änderung der Oberfächenbedeckung ($T = T_f$) zu erhalten. Diese Untersuchungen sollten Aufschluss darüber geben, ob es sich bei Abkühlen unter T_f um den Prozess der Gibbs-Filmbildung handelt. Zusätzlich sollte nochmals das

von Hayami und Findenegg beobachtete Auftreten einer weiteren Oberflächenänderung im System $F_{12}H_{16}/H_{12}$ überprüft werden.

Das System $F_{12}H_{16}/H_{16}$

Für die Reflektivitätsmessungen wurde eine Konzentration ausgesucht, bei welcher in der Arbeit von Hayami und Findenegg zwei deutliche Knicke in den $\gamma(T)$-Verläufen gefunden wurden, die aber ihrerseits möglichst weit von dem Gefrierpunkt der Volumenphase entfernt sind. In Abbildung 4.6 sind die Reflektivitäten R in Abhängigkeit vom Streuvektor q einer 2,184 millimolalen Lösung von $F_{12}H_{16}$ in H_{16} bei 25 °C (oberhalb von T_f) und bei vier Temperaturen unterhalb von T_f dargestellt.

Der Verlauf der Messdaten bei 25,1 °C zeigt einen monotonen Abfall ohne jegliche sichtbaren Modulationen, wie man es für eine „gewöhnliche“ Oberfläche einer reinen Flüssigkeit erwartet. Tatsächlich ist im entsprechenden Elektronendichteprofil, nahe der Oberfläche ($z = 0$), ein schwach ausgeprägter Anstieg von ρ mit einem bis tief in die Probe hinein ($z > 0$) reichenden Abfall auf den Volumenwert der Elektronendichte zu erkennen. Dieser Wert bei großen z entspricht mit 0,27 $Å^{-3}$ dem Literaturwert von reinem Hexadekan. Die Reflektivitätsdaten bei allen anderen Temperaturen weisen eine Modulation auf, sie ähneln sich aber sowohl in der Periode als auch in der Amplitude dieser Modulation. Es ist nicht möglich, die Daten mit Hilfe eines Modells mit nur einer adsorbierten Schicht höherer Elektronendichte (Einbox-Modell) zufrieden stellend anzupassen. Die aus der Anpassung mit einem Zweibox-Modell erhaltenen Elektronendichteprofile im Fall der vier niedrigeren Temperaturen bestehen aus einer dünnen Schicht (5,0 – 5,5 Å) relativ hoher Elektronendichte an der Oberfläche der Probe und einer sich daran anschließenden dickeren Schicht (33,3 – 36,0 Å), deren Elektronendichte zwischen dem Volumenwert und dem der dünnen Schicht liegt. Insgesamt steigt die Elektronendichte beider Schichten mit abnehmender Temperatur an. Unter der Annahme einer dicht gepackten Schicht von senkrecht stehenden $F_{12}H_{16}$-Molekülen an der Oberfläche sollte die Elektronendichte über die Länge des F_{12}-Segments (16,7 Å) einen Wert nahe jenem von Polytetrafluorethylen liegt. Dieser Wert (0,67 $Å^{-3}$) wird aber auch bei der niedrigsten Temperatur nicht erreicht.

Dieses Ergebnis steht bedingt in Übereinstimmung mit den Oberflächenspannungsmessungen von Hayami und Findenegg, nicht aber mit den in vorliegender Arbeit erhaltenen Ergebnissen des $\gamma(T)$-Verlaufs an diesem System (vgl. Abb. 4.2). Aus den Reflektivitätsmessungen geht zum einen hervor, dass die adsorbierte Stoffmenge mit abnehmender Temperatur kontinuierlich zunimmt. Zum anderen ist die Elektronendichte an der Oberflä-

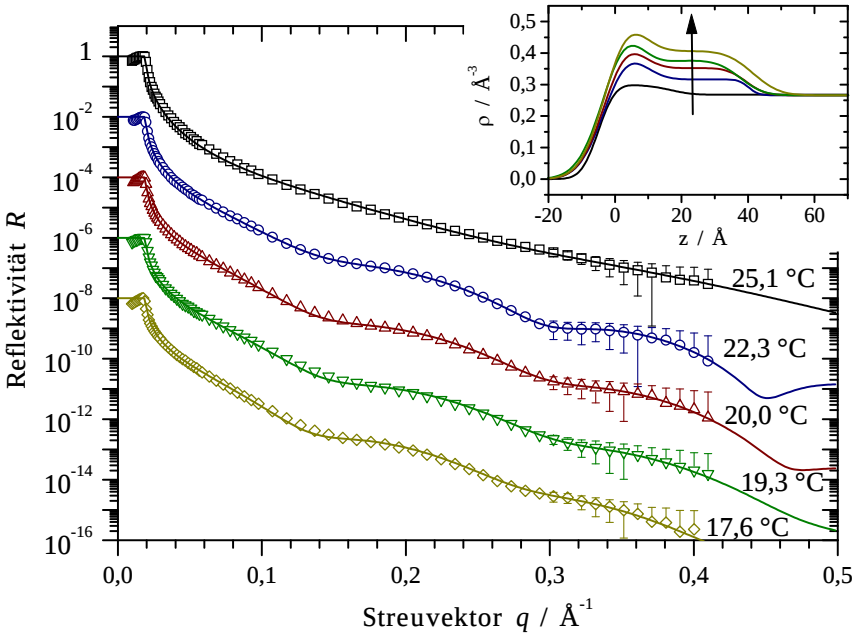

Abbildung 4.6: Reflektivität R in Abhängigkeit vom Streuvektor q einer 2,184 millimolalen Lösung von $F_{12}H_{16}$ in H_{16} oberhalb von T_f und bei vier verschiedenen Temperaturen darunter. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen von Zweibox-Modellen an die Daten. Die aus den Anpassungen resultierenden Elektronendichteprofile $\rho(z)$ sind rechts oben dargestellt, wobei der Pfeil in Richtung sinkender Temperatur zeigt.

che mit maximal 0,45 $Å^{-3}$ deutlich niedriger, als man für eine geschlossene Schicht von perfluorierten Alkylketten erwarten würde. Die kontinuierliche Zunahme der Konzentration von $F_{12}H_{16}$-Molekülen an der Oberfläche mit abnehmender Temperatur ist mit den Messungen von Hayami *et al.* in Einklang zu bringen, wenn man die Oberflächenspannungsdaten $\gamma(T)$ nicht in drei Bereiche mit jeweils konstanter Steigung unterteilt, sondern in Gebiet *II* einen allmählichen Übergang von $(\partial\gamma/\partial T)_p$ annimmt (siehe Abb. 4.1) .

Um die Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung von der Temperatur indirekt zu untersuchen, wurden an derselben Lösung Reflektivitätsmessungen bei einem konstanten Streuvektor von $q = 0{,}2$ $Å^{-1}$ durchgeführt. Dieser q-Wert wurde ausgewählt, da an diesem Punkt der aufgenommenen Reflektivitätskurven eine große Änderung der Reflektivität beim Abkühlen unter T_f auftritt.

In Abbildung 4.7 ist das Ergebnis eines solchen Temperaturscans mit einer Kühl- bzw. Heizrate von 1 K/h zu finden. In dieser Darstellung wurde die relative Reflektivität R_{rel} (normiert auf die Reflektivität bei 25 °C, d. h. oberhalb der Temperatur T_f, bei der die Unstetigkeit der Oberflächenspannung $\gamma(T)$ auftritt) bei $q = 0{,}2$ $Å^{-1}$ in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe aufgetragen. Oberhalb von T_f ist R_{rel} konstant und steigt ab T_f mit sinkender Temperatur kontinuierlich an auf einen Wert von 1,5. Dieser flache

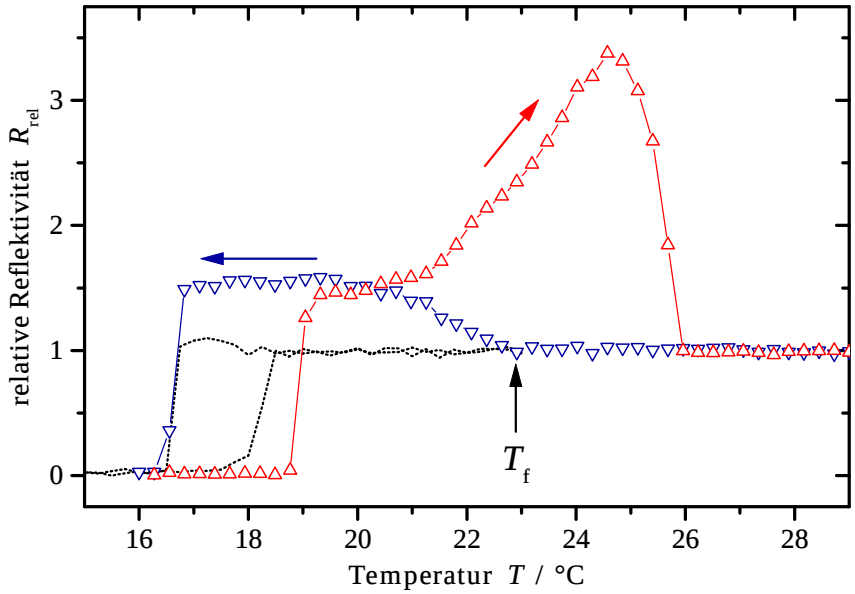

Abbildung 4.7: Die relative Reflektivität R_{rel} einer 2,184 millimolalen Lösung von $F_{12}H_{16}$ in H_{16} (▽: Abkühlen; △: Aufheizen) und von reinem H_{16} (gepunktete Linie) in Abhängigkeit von der Temperatur T bei einem konstanten Streuvektor $q = 0{,}2$ Å^{-1}.

Anstieg von R_{rel} bei Abkühlung deutet wieder auf eine allmähliche Zunahme der Oberflächenkonzentration von $F_{12}H_{16}$ hin. Bei weiterer Abkühlung bleibt R_{rel} konstant bei 1,5, bis schließlich die Volumenphase unterhalb von 17 °C gefriert und die Reflektivität aufgrund der makroskopischen Rauigkeit des Festkörpers verschwindet. Bei Aufheizen wird die Probe aufgrund der Hysterese zwischen Gefrier- und Schmelzpunkt der Volumenphase erst bei ca. 19 °C wieder flüssig und R_{rel} erreicht zunächst wieder den Wert 1,5. Bei weiterer Erwärmung steigt R_{rel} jedoch bis 24,5 °C weiter an bis zu einem Wert von 3,5 und fällt dann bis 26 °C wieder ab auf den Ausgangswert von eins. Diese Art von irreversiblem Verhalten wurde bei den Oberflächenspannungsmessungen nicht beobachtet.

Aufgrund dieser Tatsachen kann eindeutig eine Erhöhung der Elektronendichte an der Oberfläche unterhalb von T_f festgestellt werden, aber auch die Ergebnisse der Röntgenreflektivität deuten nur auf eine unvollständige Bedeckung durch $F_{12}H_{16}$ hin. Es ist wahrscheinlich, dass sich in diesem System ein (fest-analoges) kondensiertes Gemisch aus Perfluoralkylalkan und Lösungsmittel an der Oberfläche befindet, dessen Zusammensetzung sich mit abnehmender Temperatur zu Gunsten von $F_{12}H_{16}$ verändert.

Diese Vermutung kann anhand der erhaltenen Elektronendichteprofile, wie in Abbildung 4.8 gezeigt, quantitativ abgeschätzt werden: Unter der Annahme, dass die Moleküle des Lösungsmittels und die Alkylreste von $F_{12}H_{16}$ an der Oberfläche etwa dieselbe Dichte

haben wie die flüssige Volumenphase des Lösungsmittels, tragen zur Erhöhung der Elektronendichte nur die perfluorierten Alkylsegmente bei. Damit sollte die Differenz der Flächen unter den Elektronendichteprofilen $\rho(z)$ von einer perfekt geordneten Monoschicht von F_{12}-Segmenten und vom Profil des reinen Lösungsmittels

$$C_{\text{ideal}} = (\rho_F - \rho_H)\, l_F = (0{,}67 - 0{,}27)\text{Å}^{-3}\, 16{,}7\,\text{Å} = 6{,}7\,\text{Å}^{-2} \tag{4.1}$$

entsprechen. Hierbei sind ρ_F und ρ_H die Elektronendichten von Polytetrafluorethylen und vom flüssigen H_{16} und l_F bezeichnet die Länge der perfluorierten Hexadecylkette in $F_{12}H_{16}$. Dieser Wert kann mit der Differenz der Integrale C der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Elektronendichteprofile $\rho(z)$ und des Elektronendichteprofils von reinem Lösungsmittel $\rho_L(z)$ verglichen werden:

$$C = \int_{z_1}^{z_2} \rho(z)\, dz - \int_{z_1}^{z_2} \rho_L(z)\, dz\,. \tag{4.2}$$

Das Profil von reinem Hexadekan wurde durch Anpassung einer rauen Oberfläche ($\sigma = 4{,}0$ Å) an Reflektivitätsdaten erhalten. Die Integrationsgrenzen z_1 und z_2 wurden so gewählt, dass $\rho(z_1) = 0$ Å^{-3} ist und damit in der Gasphase liegt und $\rho(z_2) = \rho_H$ ist und dem Volumenwert entspricht. Weiterhin muss der Übergang zwischen Gasphase und der ersten Schicht bei dem gleichen z-Wert erfolgen. Bei den hier bestimmten Elektronendichteprofilen wurde zwischen $z_1 = -30$ Å und $z_2 = 100$ Å integriert. Die berechneten Differenzen der Flächen C und die Verhältnisse C/C_{ideal} sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

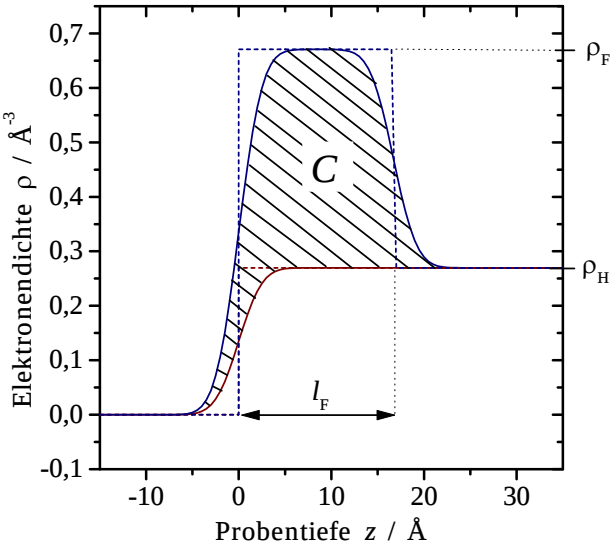

Abbildung 4.8: Darstellung der Bestimmungsmethode des Parameters C (Gln. 4.1 und 4.2), dessen Wert zur Abschätzung der Bedeckung der Oberfläche durch Perfluoralkylalkanmoleküle in Alkanlösungen dient.

T / °C	C / Å^{-2}	C/C_{ideal}
25,1	0,9	0,13
22,3	2,6	0,39
20,0	4,0	0,60
19,3	4,9	0,73
17,6	6,7	1,00

Tabelle 4.2: Die nach Gleichung 4.2 ermittelten Flächen C zwischen dem Elektronendichteprofil einer Hexadekanoberfläche und den aus der Analyse erhaltenen Elektronendichteprofilen der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen. Das Verhältnis C/C_{ideal} kann als Molenbruch der sich in der Oberflächenschicht befindenden $F_{12}H_{16}$-Moleküle interpretiert werden, wenn man annimmt, dass diese nicht dichter gepackt sein können als in Polytetrafluorethylen.

Mit abnehmender Temperatur steigt die durch Integration bestimmte Fläche C bis zu dem für eine voll bedeckte Oberfläche erwarteten Wert C_{ideal} an. Weiterhin kann das Verhältnis C/C_{ideal} als Molenbruch von $F_{12}H_{16}$ an der Oberfläche interpretiert werden. Bereits oberhalb von T_f liegt dieser Wert bei 0,13 und signalisiert im Rahmen dieses Modells eine nicht zu vernachlässigende Adsorption. Bei der niedrigsten Temperatur ist $C/C_{\text{ideal}} = 1$, d. h. an der Oberfläche befinden sich bei dieser Temperatur etwa so viele $F_{12}H_{16}$-Moleküle, wie man im Fall einer idealen Monoschicht erwarten würde. Da der Elektronendichtewert einer solchen Monoschicht im Verlauf von $\rho(z)$ nicht erreicht wird, die Breite des Bereichs erhöhter Elektronendichte aber deutlich größer ist als die Länge des fluorierten Molekülteils, muss angenommen werden, dass die Ketten zwar lateral dicht gepackt sind, aber relativ große Verschiebungen in Richtung der Längsachse vorhanden sein müssen. Die kontinuierliche Zunahme von C/C_{ideal} zeigt, dass mit sinkender Temperatur das Lösungsmittel aus der Oberflächenschicht vom Perfluoralkylalkan verdrängt wird.

Eine Ungenauigkeit dieser Abschätzung ist die oben gemachte Annahme über die Elektronendichte der Kohlenwasserstoffsegmente und -moleküle. Da dicht gepackte Alkylketten eine um 18% höhere Elektronendichte haben [64] als flüssige, sind die C/C_{ideal}-Werte auch nur im Rahmen dieser Genauigkeit zu betrachten.

Die Systeme $F_{12}H_n/H_{12}$

Aus den oben genannten Gründen der Konkurrenz der Oberflächenkristallisation von Hexadekan und der Adsorption von $F_{12}H_{16}$ sowie des irreversiblen Temperaturverhaltens sollten sich die weiteren Untersuchungen auf Dodekan als Lösungsmittel konzentrieren, dessen Gefrierpunkt bei -9,6 °C und damit deutlich tiefer liegt als der von Hexadekan. Zusätzlich sollte geprüft werden, ob Perfluoralkylalkane anderer Kettenlängen ähnliches Verhalten zeigen wie $F_{12}H_{16}$. Da die Methode der Temperaturscans der Reflektivität bei

konstantem Streuvektor sich gut eignet, um die Änderungen an der Oberfläche zu verfolgen und die Temperatur T_f zu bestimmen, wurden die fünf Substanzen $F_{12}H_n$ mit $n = 12, 14, 16$ und 18 ausgewählt und ihre Lösungen in H_{12} in einer Konzentration von 3 mmol/kg untersucht. Die Ergebnisse der Temperaturscans sind in Abbildung 4.9 dargestellt, wobei auch hier die auf hohe Temperaturen bezogene relative Reflektivität R_{rel} in Abhängigkeit von der Temperatur T aufgetragen wurde. Die Temperatur wurde dabei in einem Zyklus zuerst mit einer Rate von 1 K/h erniedrigt und anschließend mit gleicher Heizrate wieder auf den Ausgangswert erhöht.

Während im Fall von $F_{12}H_{12}/H_{12}$ die Reflektivität im gesamten betrachteten Temperaturbereich konstant ist, tritt bei den drei anderen Lösungen jeweils eine Stufe im Verlauf von $R_{rel}(T)$ auf. Die Temperatur, bei der eine solche sprunghafte Änderung der Reflektivität auftritt, entspricht in allen Fällen der Temperatur T_f, bei der Unstetigkeiten in den $\partial\gamma/\partial T$-Daten zu finden sind. Oberhalb und unterhalb von T_f verändern sich die Reflektivitäten nur geringfügig. Bei einer gegebenen Konzentration des Gelösten sinkt dabei T_f mit abnehmender Länge der Alkylkette ab, so dass ein solches Verhalten auch im Fall von $F_{12}H_{12}/H_{12}$ bei Temperaturen unter 10 °C zu vermuten ist. Die Werte für Abkühlungs- bzw. Aufheizperioden liegen nahezu deckungsgleich und weisen im Verlauf der Stufen eine sehr schwach ausgeprägte Hysterese auf.

Bei diesen Systemen scheint es demnach zwei definierte Zustände der Oberfläche zu geben, wie durch die oben beschriebenen Oberflächenspannungsmessungen indirekt

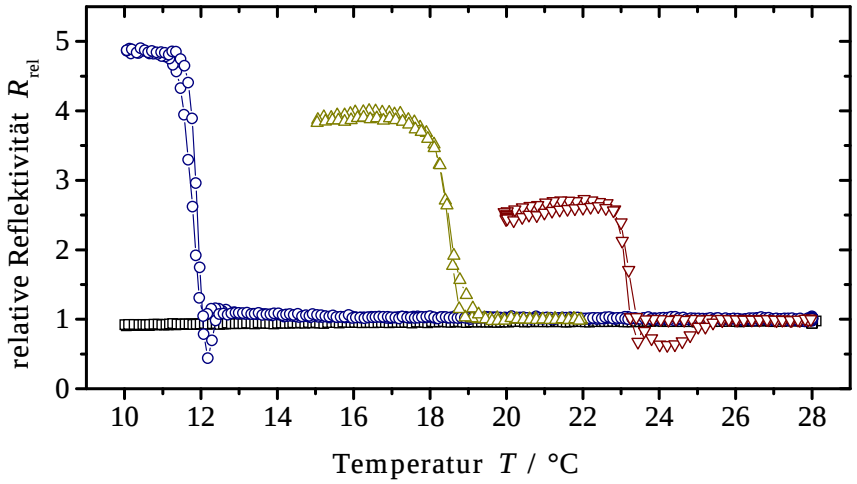

Abbildung 4.9: Relative Reflektivität R_{rel} in Abhängigkeit von der Temperatur T von 3 millimolalen Lösungen von $F_{12}H_n$ in H_{12} bei einem Streuvektor von $q = 0{,}1$ Å^{-1}.
(□: $F_{12}H_{12}/H_{12}$; ○: $F_{12}H_{14}/H_{12}$; △: $F_{12}H_{16}/H_{12}$; ▽: $F_{12}H_{18}/H_{12}$)

bereits gezeigt wurde. Mit Hilfe der im Folgenden beschriebenen Experimente sollten die Oberflächen der Lösungen in diesen beiden Zuständen charakterisiert werden.

Es wurden zwei Reflektivitätskurven der Lösung von $F_{12}H_{12}$ in H_{12} gemessen und wie aufgrund von Abbildung 4.9 zu erwarten war, ist sowohl bei 28 °C als auch bei 10 °C der Verlauf der $R(q)$-Daten im Rahmen der Genauigkeit identisch mit dem von reinem H_{12}. Beide lassen sich sehr gut mit dem Modell einer rauen Grenzfläche zwischen Dodekan ($\rho = 0{,}26$ Å^{-3}) und Luft ($\rho = 0$ Å^{-3}) beschreiben, wobei die resultierende Oberflächenrauigkeit bei der höheren Temperatur mit $\sigma = 5{,}2$ Å erwartungsgemäß größer als der Wert bei der niedrigen Temperatur ($\sigma = 4{,}4$ Å) ist.

Die Reflektivitätsdaten der Lösungen der längerkettigen $F_{12}H_n$-Homologen bei Temperaturen 3 K oberhalb und 3 K unterhalb von T_f sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Um die Unterschiede zu betonen, wurden die Reflektivitätsdaten auf die Reflektivitäten einer idealen Dodekanoberfläche (Fresnel-Reflektivität) mit einem stufenförmigen Elektronendichteprofil normiert[2]. Die Messdatenverläufe der einzelnen Lösungen jeweils oberhalb bzw. unterhalb von T_f ähneln einander. Während bei hohen Temperaturen die R/R_F-Daten von einem Wert von etwa eins zu großen Streuvektoren hin fast monoton absinken, steigen bei niedrigen Temperaturen die R/R_F-Werte mit q zunächst deutlich an und durchlaufen zwei Maxima mit zu großen Streuvektoren abnehmender Amplitude. Es ist also eine gedämpfte Oszillation erkennbar, wie sie für eine Oberflächenschicht höherer Elektronendichte erwartet wird, wobei die starke Dämpfung auf einen deutlichen Rauigkeitsbeitrag hinweist.

Wie in Abbildung 4.11 am Beispiel des Systems $F_{12}H_{18}/H_{12}$ dargestellt, zeigt sich bei Temperaturen unterhalb von T_f im Rahmen der Messgenauigkeit keine Temperaturabhängigkeit im gesamten Verlauf der Reflektivitätsdaten. In dieser Abbildung finden sich neben den $R/R_f(q)$-Daten bei drei verschiedenen Temperaturen auch der Verlauf der Anpassungsfunktion, die mit dem in Abbildung 4.10 gezeigten Elektronendichteprofil korrespondiert. Die durchgezogenen Linien, die den Verlauf der Daten gut wiederspiegeln, wurden aus einer modellunabhängigen Anpassung erhalten, bei der der Übergangsbereich zwischen Gasphase und Flüssigkeitsvolumen in eine bestimmte Anzahl von Schichten geteilt wird. Im Laufe der Anpassung wird dann zum einen die Elektronendichte der einzelnen Schichten variiert, bis die Abweichung zwischen den experimentellen und den aus dem Modell berechneten Reflektivitätsdaten minimal wird. Andererseits wird nach der Minimierung die Anzahl der Schichten erhöht, bis die daraus resultierende berechnete

[2] Aufgrund der sehr kleinen Konzentrationen der gelösten Perfluoralkylalkane unterscheidet sich die Elektronendichte der Lösungen von der des reinen Lösungsmittels nur marginal. So entspricht eine 3 millimolale Lösung von $F_{12}H_{18}$ in H_{12} etwa einem Molenbruch von ca. 0,0005.

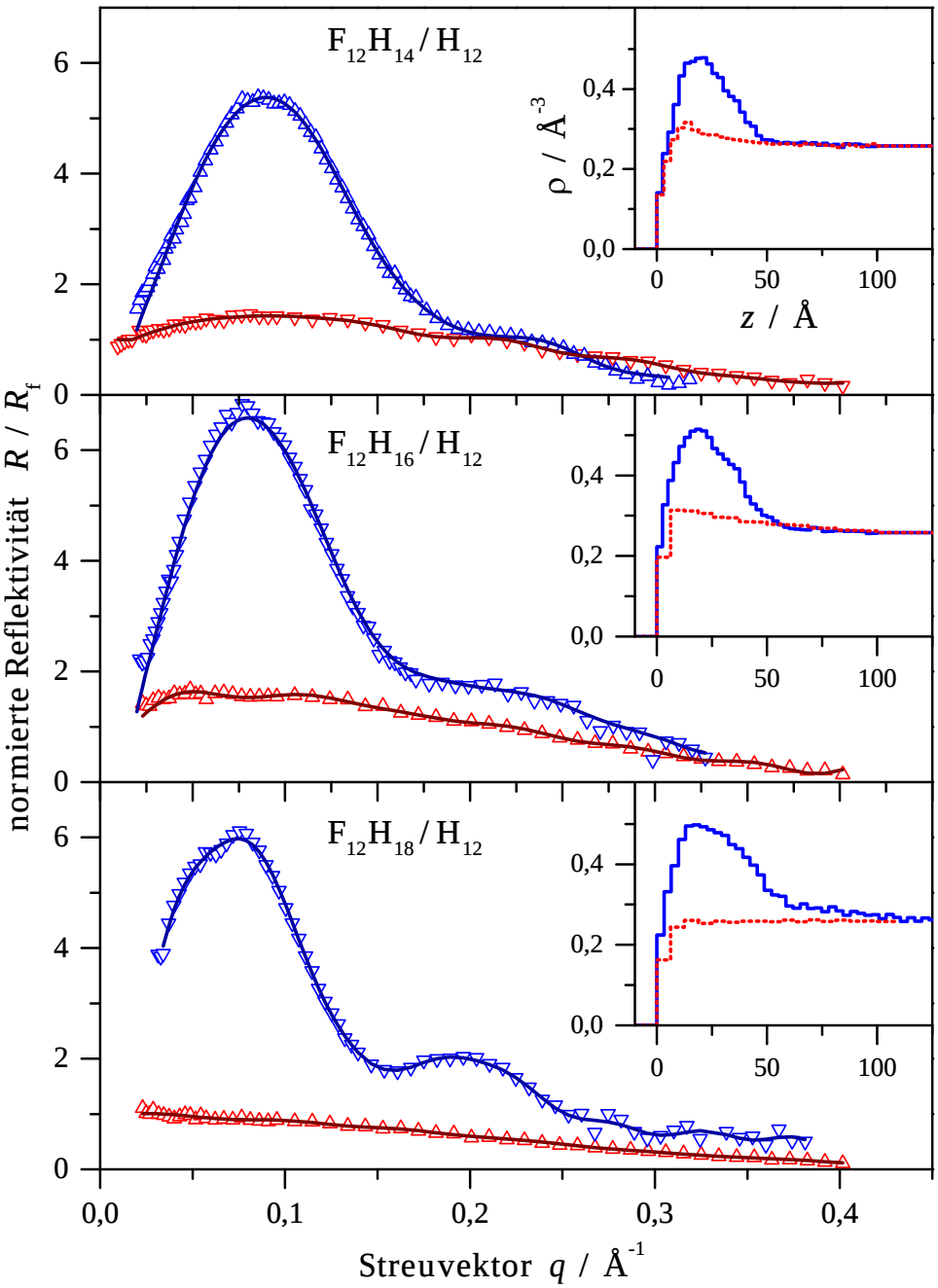

Abbildung 4.10: Reflektivitätsdaten der freien Oberflächen von 3 millimolalen Lösungen von $F_{12}H_{14}$ (oben), $F_{12}H_{16}$ (mitte) und $F_{12}H_{18}$ in H_{12} 3 K oberhalb (△) und 3 K unterhalb (▽) von T_f. Die Messwerte wurden auf die Fresnel-Reflektivität einer reinen und idealen H_{12}-Oberfläche normiert. Auf der rechten Seite finden sich jeweils die aus Anpassungen eines modellunabhängigen Auswertungsverfahrens stammenden Elektronendichteprofile (hohe Temperatur: gepunktete Linie; niedrige Temperatur: durchgezogene Linie). Die den Verlauf der R/R_f-Daten beschreibenden durchgezogenen Linien sind aus diesen Anpassungen berechnete Werte.

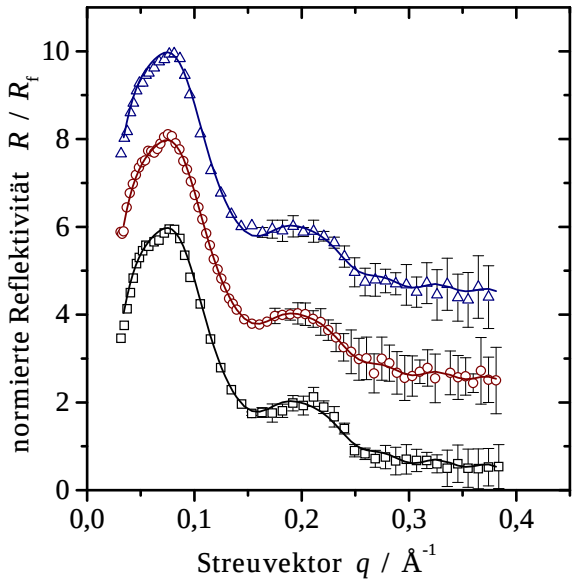

Abbildung 4.11: Reflektivitätsdaten der freien Oberfläche von einer 3 millimolalen Lösung von $F_{12}H_{18}$ in H_{12} bei drei verschiedenen Temperaturen unterhalb von T_f=23 °C: 22 °C (□), 20 °C (○) und 19 °C (△). Die Messwerte wurden auf die Fresnel-Reflektivität einer reinen und idealen H_{12}-Oberfläche normiert und übersichtlichkeitshalber auf der Ordinate um zwei (○) bzw. vier (△) Einheiten nach oben verschoben. Die durchgezogenen Linien sind Werte der Anpassung aus Abb. 4.10, die für die Daten bei 20 °C vorgenommen wurde.

Reflektivitätskurve die Messdaten im Rahmen der Messgenauigkeit beschreibt. Einzelheiten zu diesem Auswerteverfahren finden sich in Anhang A. Bei den in Abbildung 4.10 gezeigten Daten wurden bei hoher Temperatur Profile mit insgesamt 32 unabhängigen Schichten verwendet und bei niedriger Temperatur lag die Schichtanzahl bei 40. Die fehlende Rauigkeit zwischen den Einzelschichten macht sich zwar im stufenförmigen Elektronendichteverlauf bemerkbar, jedoch sind diese Stufen so klein, dass sich insgesamt ein relativ „glattes“ Profil $\rho(z)$ ergibt. So ergab die Analyse der Daten mit Zweibox-Modellen Profile, die der Einhüllenden der stufenförmigen Elektronendichteprofile der modellunabhängigen Analyse entsprechen. Die gute Übereinstimmung zwischen diesen Ergebnissen ist, trotz der prinzipiellen Mehrdeutigkeit von Reflektivitätsdaten, ein Hinweis darauf, dass das reale Elektronendichteprofil tatsächlich etwa dem aus den Anpassungen erhaltenen Verlauf entspricht.

Wie in Abbildung 4.10 zu erkennen ist, zeigen die Elektronendichteprofile bei hoher Temperatur (oberhalb von T_f) einen graduellen aber steilen Übergang vom Wert der Gasphase ($\rho = 0$ Å^{-3}) auf den Wert von 0,26 Å^{-3} von reinem Dodekan mit einer Rauigkeit von einigen Ångström. Im Fall der beiden kurzkettigeren Perfluoralkylalkan ist dabei ein sehr schwach ausgeprägtes und bis tief in die Volumenphase der Probe hinein reichendes Maximum erkennbar, das auf eine geringfügige Anreicherung des Gelösten an der Oberfläche hindeutet. Unterhalb von T_f dagegen ist ein deutliches Maximum der Elektronendichte an der Oberfläche erkennbar. Die Breite des Bereichs erhöhter Elektronendichte nimmt mit zunehmender Kettenlänge leicht zu, der Maximalwert dagegen ist mit etwa 0,50 Å^{-3} hiervon unabhängig.

Substanz	C / Å^{-2}	C/C_{ideal}
$F_{12}H_{14}$	6,2	0,91
$F_{12}H_{16}$	7,1	1,04
$F_{12}H_{18}$	7,7	1,13

Tabelle 4.3: Nach Gleichung 4.2 berechnete Flächen C zwischen dem Elektronendichteprofil einer rauen Dodekanoberfläche und den bestimmten Elektronendichteprofilen der Lösungen 3 K unterhalb von T_f. Das Verhältnis C/C_{ideal} kann als Molenbruch der sich in der Oberflächenschicht befindenden $F_{12}H_n$-Moleküle interpretiert werden.

Auch hier wird der für eine Bedeckung der Oberfläche mit einer kristallinen Monoschicht von perfluorierten Alkylketten erwartete Wert von 0,67 Å^{-3} nicht erreicht, so dass auch in diesem Fall entweder die Ordnung in der Perfluoralkylalkan-Oberflächenschicht relativ schlecht ist, oder das Lösungsmittel in dieser Schicht löslich ist und in diese eingebaut wird. Wie bei den Messungen des Systems $F_{12}H_{16}/H_{16}$ wurde auch hier eine Flächen-Analyse der Profile nach Gleichung 4.2 durchgeführt, um den Bedeckungsgrad der Oberfläche durch das gelöste Perfluoralkylalkan abzuschätzen. Aufgrund der etwas niedrigeren Elektronendichte von flüssigem Dodekan liegt hier der Parameter C_{ideal} einer dicht gepackten Schicht von F_{16}-Segmenten bei 6,8 Å^{-2}.

Die in Tabelle 4.3 aufgeführten Ergebnisse liegen im Rahmen der Genauigkeit dieses Modells, bei dem nur die perfluorierten Segmente betrachtet werden, bei einem C/C_{ideal}-Wert von eins und entsprechen damit der vollständigen Bedeckung der Oberfläche. Auch in diesem Fall sind die Profile aber über einen breiten z-Bereich verschmiert, weshalb eine relativ schlechte longitudinale Ordnung der Moleküle vorliegen muss.

Die C/C_{ideal}-Werte nehmen mit steigender Kettenlänge der Alkylsegmente des Gelösten zu und es werden größere Werte als eins erreicht. Dieses Ergebnis deutet entweder auf eine tatsächliche Zunahme der Bedeckung der Oberfläche durch Perfluoralkylalkanmoleküle oder auf eine Schwäche des Modells, bei dem die Alkylreste auch dann unberücksichtigt blieben, wenn sie eine andere Dichte hätten als das flüssige Alkan.

Die Systeme $F_{12}H_n$/Bicyclohexyl

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Struktur der Adsorbatschicht von Perfluoralkylalkanen zu studieren, wurde statt des kettenförmigen Dodekans auch Bicyclohexyl (BCH) verwendet. Auch der Gefrierpunkt dieser Flüssigkeit liegt mit 3 °C deutlich tiefer als der von Hexadekan. Bereits bei der Bestimmung der Übergangstemperaturen T_f durch Beobachtung der Reflektivität bei konstantem Streuvektor hat sich herausgestellt, dass die Löslichkeit von Perfluoralkylalkanen in Bicyclohexyl kleiner ist als in n-Alkanen. Die

Konzentration musste um den Faktor drei auf 1 mmol/kg herabgesetzt werden, damit T_f wie bei den oben beschriebenen Messungen etwa bei Raumtemperatur liegt.

In Abbildung 4.12 links sind die Daten der relativen Reflektivität der 1 millimolalen Lösungen von $F_{12}H_{16}$ $F_{12}H_{18}$ in Bicyclohexyl und bei einem Streuvektor von 0,1 $Å^{-1}$ in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Wie bei den Messungen in Dodekan finden sich auch hier jeweils zwei Bereiche konstanter Reflektivität, zwischen denen ein stufenartiger Übergang besteht. Die charakteristische Temperatur T_f nimmt auch hier mit zunehmender Kettenlänge des Alkylsegments von ca. 20 °C bei $F_{12}H_{16}$/BCH auf ca. 24 °C bei $F_{12}H_{18}$/BCH zu. Die Reflektivität ist bei beiden Lösungen bei $q = 0{,}1$ $Å^{-1}$ unterhalb von T_f fast um den Faktor fünf höher als oberhalb von T_f. Zwischen dem Abkühlvorgang und dem erneuten Aufheizen besteht in der Temperatur, an der sich die Stufe befindet, in beiden Fällen eine Hysterese von etwa 0,7 K.

Auf der rechten Seite von Abbildung 4.12 befinden sich die Reflektivitätsdaten in Abhängigkeit vom Streuvektor, die bei Temperaturen 3 K oberhalb bzw. 3 K unterhalb von T_f gemessen wurden. Auch hier wurden die Daten auf die Fresnel-Reflektivität des reinen

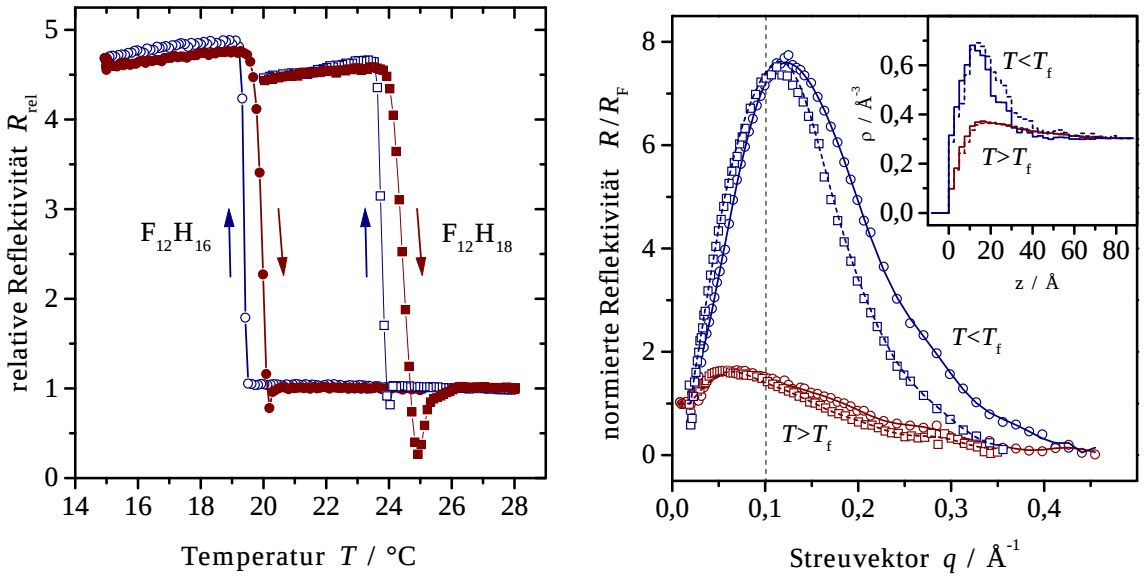

Abbildung 4.12: Links: Die relative Reflektivität der freien Oberfläche von 1 millimolalen Lösungen von $F_{12}H_{16}$ (●; ○) und $F_{12}H_{16}$ in Bicyclohexyl (■; □) bei einem konstanten Streuvektor von 0,1 $Å^{-1}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. **Rechts**: Auf die Fresnel-Reflektivität von Bicyclohexyl normierte Reflektivitätskurven der Lösungen (○: $F_{12}H_{16}$;□: $F_{12}H_{18}$) bei 3 K oberhalb und unterhalb der Temperatur T_f, bei der links die Stufe auftritt, d. h. in den beiden Temperaturbereichen konstanter Reflektivität. Die durchgezogenen Linien sind berechnete R/R_f-Werte, die von einer Oberfläche mit den rechts oben dargestellten Elektronendichteprofilen stammen. Die Profile von $F_{12}H_{16}$/BCH sind mit durchgezogenen Linien dargestellt und die von $F_{12}H_{18}$/BCH strichliert.

Lösungsmittels normiert. Die Verläufe sind für beide untersuchten Systeme sehr ähnlich. Wie bei den oben beschriebenen Dodekanlösungen weicht die Reflektivität bei der höheren Temperatur nur wenig von der einer idealen Lösungsmitteloberfläche ab. Entsprechend zeigen die aus der modellunabhängigen Analyse mit 32 Schichten erhaltene Elektronendichteprofile (rechts oben im gleichen Diagramm) einen unscharfen Übergang zwischen Gasphase ($\rho = 0$ Å^{-3}) und der Volumenphase der Lösung ($\rho = 0{,}30$ Å^{-3}). Auch hier ist an der Oberfläche in beiden Fällen ein etwa 40-60 Å breiter Bereich leicht erhöhter Elektronendichte zu finden, was auf das Vorhandensein von geringfügiger Adsorption des Perfluoralkylalkans bereits oberhalb der Temperatur T_f hindeutet. Unterhalb von T_f ist in den Verläufen der R/R_f-Daten jeweils ein deutliches Maximum zu finden, wobei sich dieses im Fall von $F_{12}H_{16}$/BCH zu größeren Streuvektoren hin erstreckt. Die aus der Anpassung resultierenden 32-Schichten-Modelle sind durch eine stark erhöhte Elektronendichte in einem ca. 20-25 Å breiten Bereich an der Oberfläche der Lösung gekennzeichnet. Diese Breite liegt in der Größenordnung der Länge eines F_{12}-Segments und die Elektronendichte in diesem Bereich von $\rho = 0{,}6 - 0{,}7$ Å^{-3} entspricht dem für dicht gepackte Perfluoralkylketten erwarteten Wert. Die Abschätzung der Oberflächenbedeckung der Lösung durch das Perfluoralkylalkan mit Hilfe der Flächenberechnung unter der $\rho(z)$-Kurve (Gl. 4.2) liefert im Fall von $F_{12}H_{16}$ einen Wert von $C/C_{\text{ideal}} = 1{,}01$ und bei $F_{12}H_{18}$ erhält man $C/C_{\text{ideal}} = 1{,}09$.

Zusammen mit den Elektronendichteprofilen zeigen diese Bedeckungswerte, dass in den Systemen $F_{12}H_n$/BCH die Oberfläche der Lösungen unterhalb von T_f mit einer auch longitudinal gut geordneten Monoschicht des gelösten Perfluoralkylalkans belegt ist, während oberhalb davon nur schwache Adsorption auftritt. Die sprunghafte Änderung der Oberflächenbedeckung zwischen den beiden Zuständen und die beobachtete Hysterese der Temperatur T_f sind Indizien für eine Oberflächenphasenumwandlung erster Ordnung.

4.4 Ergebnisse der Röntgenbeugungsmessungen unter streifendem Einfall (GIXD)

Zur Bestimmung der lateralen Struktur in den kondensierten Oberflächenphasen wurden GIXD-Messungen an Perfluoralkylalkanlösungen in Dodekan und Bicyclohexyl durchgeführt. Nach Auswertung der Oberflächenspannungs- und Reflektivitätsmessungen wurde eine hexagonale dichte Packung der F_mH_n-Substanzen vermutet. Da sich diese Vermutung für alle untersuchten Lösungen bestätigt hat, werden alle Ergebnisse in diesem Abschnitt nacheinander behandelt.

In Abbildung 4.13 sind die zwischen 0,0 $Å^{-1}$ und 0,1 $Å^{-1}$ integrierten Messwerte der GIXD-Intensität einer 3 millimolalen Lösung von $F_{12}H_{16}$ in H_{12} oberhalb und unterhalb von T_f in Abhängigkeit von q_{xy} aufgetragen. Bei 25 °C, d. h. oberhalb der Oberflächenphasenumwandlungstemperatur, sinkt die Intensität zu großen Streuvektoren ab. Dieser monotone Abfall wird von einem schwachen und breiten Reflex überlagert, dessen Maximum bei $q_z = 1{,}365$ $Å^{-1}$ liegt. Die Anwesenheit dieses Intensitätshalos ist typisch für *n*-Alkane und wird durch die kurzreichende Ordnung der flüssigen Volumenphase hervorgerufen [63]. Bei 15 °C dagegen tritt ein scharfer Bragg-Reflex mit einem Maximum bei 1,262 $Å^{-1}$ auf. Dieser Streuvektor entspricht einem Gitternetzlinienabstand von $d_{hk} = 4{,}98$ Å und liegt damit nur wenig über dem bei kristallinem Polytetrafluorethylen gefundenen Abstand zwischen zwei CF_2-Ketten von 4,87 Å. Da nur ein Reflex zu beobachten ist, kann eine hexagonale Ordnung der Perfluoralkylalkanmoleküle in der Oberfläche angenommen werden. Die einer zweidimensionalen hexagonalen Einheitszelle zugrunde liegende Geometrie definiert in diesem Fall einen Platzbedarf von $A = 2\,d_{hk}^2/\sqrt{3}$ =28,6 $Å^2$ pro Molekül. Vergleichend dazu liegt der für oberflächenkristallisierte *n*-Alkane gefundene Wert bei 19,9 $Å^2$/Molekül [63]. Die Halbwertsbreite des Reflexes ist etwa um den Faktor sechs größer als die Auflösung der Apparatur und ist damit ein Maß für die laterale Positionskorrelation der Moleküle an der Oberfläche. Nach Gleichung 3.2 ergibt sich eine Korrelationslänge von 86 Å, was etwa dem 17fachen Gitternetzlinienabstand entspricht. Vergleichend hierzu liegt die Ordnung der Flüssigkeit, berechnet aus der Halbwertsbreite des schwachen Halos, bei nur etwa dem fünffachen Netzebenenabstand.

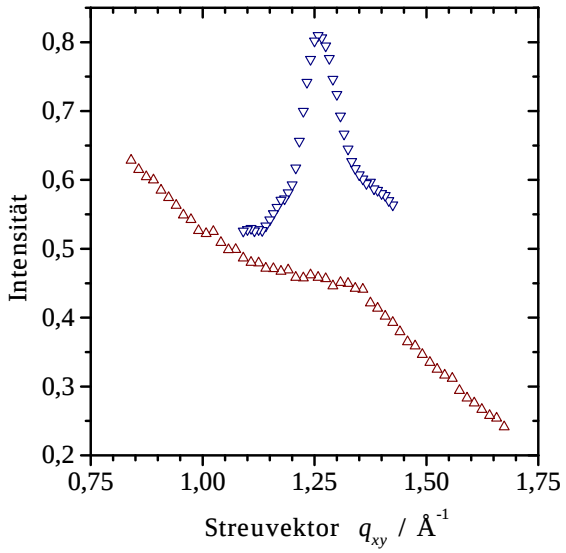

Abbildung 4.13: Verlauf der über einen q_z-Bereich von 0 bis 0,1 $Å^{-1}$ integrierten GIXD-Intensitäten einer 3 millimolalen Lösung von $F_{12}H_{16}$ in H_{12} oberhalb (25 °C: △) und unterhalb (15 °C: ▽) der Oberflächenumwandlungstemperatur T_f.

Tabelle 4.4: Aus q_z-integrierten GIXD-Messungen bestimmte Parameter der lateralen molekularen Ordnung der Oberflächen von Perfluoralkylalkanlösungen unterhalb ihrer Oberflächenumwandlungstemperaturen T_f. Aus der Reflexposition q_{xy} wurde mit Hilfe der Bragg-Bedingung (Gl. 2.13) der Gitternetzlinienabstand d_{hk} bestimmt, woraus wiederum die Fläche pro Molekül A bei Annahme einer hexagonalen Packung resultiert. Die Positionskorrelationslänge ξ und die Zahl der zur kohärenten Streuung beitragenden Netzlinien N wurde aus der Halbwertsbreite der Reflexe (fwhm) nach Gl. 3.2 berechnet.

System	T / °C	q_{xy} / Å^{-1}	d_{hk} / Å	A / Å^2	fwhm / Å^{-1}	ξ / Å	N
$F_{12}H_{14}/H_{12}$	11	1,264	4,97	28,5	0,074	77	16
$F_{12}H_{16}/H_{12}$	15	1,262	4,98	28,6	0,066	86	17
$F_{12}H_{18}/H_{12}$	21	1,266	4,96	28,4	0,059	97	19
$F_{14}H_{14}/H_{12}$	20	1,254	5,01	29,0	0,058	98	20
$F_{14}H_{16}/H_{12}$	24	1,249	5,03	29,2	0,047	121	24
$F_{12}H_{18}$/BCH	20	1,266	4,96	28,5	0,060	95	19

Die q_z-integrierten GIXD-Messungen an allen anderen untersuchten Systemen unterhalb der entsprechenden Oberflächenphasenumwandlungstemperatur T_f ergaben prinzipiell sehr ähnliche Ergebnisse. Die aus diesen Daten erhaltenen Parameter der lateralen Ordnung sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt. In allen Systemen des Typs $F_{12}H_n/H_{12}$ lag eine Konzentration von 3 mmol/kg vor und bei allen übrigen betrug sie 1 mmol/kg.

Es sind verschiedene Trends im Hinblick auf die Packungsgeometrie (Netzebenenabstand d_{hk} bzw. Fläche pro Molekül A) und den Ordnungsgrad (Korrelationslänge ξ bzw. der Zahl der zur kohärenten Streuung beitragenden Netzebenen N) erkennbar. Bei den Systemen $F_{12}H_n/H_{12}$ mit $n = 14$, 16 und 18 ist d_{hk} mit $(4{,}97 \pm 0{,}01)$ Å konstant. Die Länge der Alkylkette n hat auf die Packungsdichte demnach keinen messbaren Einfluss. Dieses Verhalten zeigt, dass die Gitterkonstante durch das voluminösere perfluorierte Segment vorgegeben wird. Diese Folgerung findet zwar ihre Bestätigung in den um etwa 1% erhöhten d_{hk}-Werten der beiden untersuchten Systeme $F_{14}H_n/H_{12}$ mit $n = 14$ und 16. Da aber die Bestimmung der Reflexposition auflösungsbedingt mit einem Fehler von $\Delta q_{xy} = 0{,}01$ Å^{-1} behaftet ist (entspricht einem relativen Fehler von ebenfalls 1%), kann dieser kleinen Differenz nur bedingt eine Signifikanz beigemessen werden. Betrachtet man dagegen den lateralen Ordnungsgrad, so scheint dieser mit den Kettenlängen beider Segmente verknüpft zu sein. Sowohl mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome im perfluorierten Block als auch im Alkylteil nehmen die Größen ξ und N zu. Dabei hat das perfluorierte Segment eine stärkere Auswirkung, wenn man z. B. ausgehend von $F_{12}H_{14}/H_{12}$ die Zahlenwerte dieser Parameter mit den um zwei Kohlenstoffatome län-

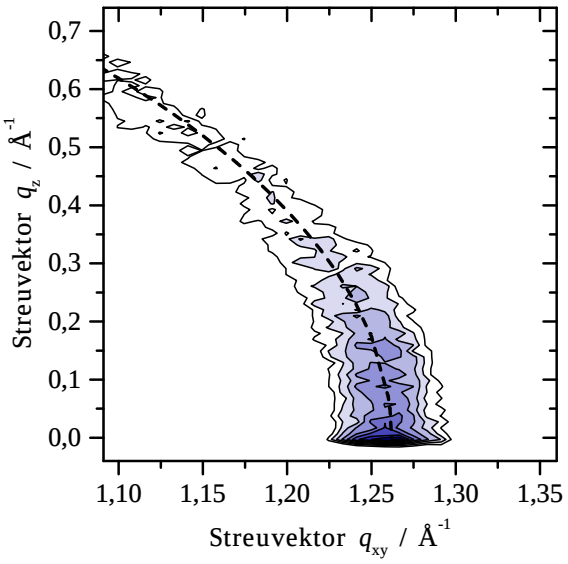

Abbildung 4.14: Konturdiagramm der untergrundkorrigierten GIXD-Intensität einer 3 millimolalen Lösung von $F_{12}H_{16}$ in H_{12} unterhalb von $T_f$in Abhängigkeit der beiden Anteile des Streuvektors q_{xy} und q_z. Die Intensität nimmt dabei mit zunehmender Farbdichte zu und die strichlierte Linie verläuft entlang eines Kreises mit dem Radius 1,262 Å^{-1} um den Koordinatenursprung.

geren Homologen $F_{12}H_{16}/H_{12}$ und $F_{14}H_{14}/H_{12}$ vergleicht. Bei dem ersten Paar erhöht sich ξ um etwa 12% und im zweiten um 27% . Dieser Unterschied ist sogar noch größer, wenn von $F_{12}H_{16}/H_{12}$ ausgegangen wird und mit $F_{12}H_{18}/H_{12}$ und $F_{14}H_{16}/H_{12}$ verglichen wird. Wie die Parameter des Systems $F_{12}H_{18}$/BCH zeigen, hat das Lösungsmittel weder einen Einfluss auf die laterale Packungsdichte noch auf den lateralen Ordnungsgrad. Alle Zahlenwerte stimmen mit den für $F_{12}H_{18}$ in H_{12} gefundenen Parametern sehr gut überein.

Parallel neben der Aufzeichnung der q_z-integrierten Intensität wurde bei jedem eingestellten q_{xy} ein Spektrum des vom senkrecht stehenden ortsempfindlichen Detektor überstrichenen q_z-Bereichs gespeichert. Damit kann die Intensität in Abhängigkeit von beiden Anteilen des Streuvektors dreidimensional dargestellt werden. Als Beispiel sind in Abbildung 4.14 die Daten des Systems $F_{12}H_{16}/H_{12}$ oberhalb und unterhalb von T_f dargestellt.

Oberhalb von T_f ist im gesamten untersuchten Streuvektorbereich nur wenig Intensität zu beobachten, während bei Temperaturen unter T_f ein gebogenes Band hoher Intensität zu finden ist. Als Streuuntergrund wurden in Abbildung 4.14 die oberhalb von T_f erhaltenen Daten von den unterhalb von T_f gemessenen subtrahiert und bei genauerer Analyse ist festzustellen, dass dieses Intensitätsband auf einem nahezu kreisförmigen Bogen um den Koordinatenursprung ($q_{xy} = q_z = 0$) verläuft, dessen Radius $\sqrt{q_{xy}^2 + q_z^2} = 1{,}262$ Å^{-1} beträgt. Ein solches Diffraktionsmuster lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass die Moleküle an der Oberfläche nicht oder nicht vollständig senkrecht stehen. Vielmehr kommt es aufgrund der unterschiedlichen Packungsparameter von Alkylketten und perfluorierten Alkylketten zu einer Verteilung von Neigungs- bzw. Azimutwinkeln der Alkylketten, was die Ursache für die beobachtete Verteilung der Reflexe entlang eines Bogens ist. Wei-

demann *et al.* haben in ihren Arbeiten [70, 71] bereits Beispiele für derartiges Verhalten gezeigt und auf der Basis von geometrischen Überlegungen den Zusammenhang

$$q_z^2 + q_{xy}^2 = \frac{4\pi^2}{d_0^2} \tag{4.3}$$

zwischen den beiden Komponenten des Streuvektors q_{xy} und q_z aufgestellt, an denen positive Interferenz auftritt. Es handelt sich um die Ursprungsform der Kreisgleichung mit dem Radius $2\pi/d_0$. Wie in Abbildung 4.15 dargestellt, ist der Parameter d_0 der Netzlinienabstand in der Ebene senkrecht zu den Molekülläng sachsen (**S** in Abb. 4.15) und damit unabhängig von Neigungs- und Azimutwinkel oder anders betrachtet, ist es der laterale Netzlinienabstand einer ungeneigten Monoschicht von hexagonal angeordneten zylinderförmigen Molekülen. Die Erhaltung der hexagonalen Anordnung der geneigten Alkylketten ist eine Voraussetzung, unter der Gl. 4.3 abgeleitet wurde. Mit Gl. 2.20 kann für alle Kombinationen von ϕ und ψ_{hk} (bei gegebenem d_0) die Verteilung der Intensität auf dem Kreisbogen berechnet werden. Dabei zeigt sich zwar, dass sowohl bei Variation von ϕ als auch von ψ_{hk} positive Interferenz entlang der durch Gl. 4.3 definierten Kurve auftritt. Die zu erwartende Verteilung der Intensität entlang dieses Kreisbogens hängt jedoch davon ab, welche der beiden Parameter variieren. Der Azimutwinkel kann prinzipiell Werte zwischen 0° und 90° annehmen, entsprechend den beiden Grenzfällen einer Neigung in Richtung der nächsten (NN) oder übernächsten Nachbarmoleküle (NNN). Unabhängig von dem Wert von ϕ liegen im Fall der NN-Neigung die $1\bar{1}$- und 02-Reflexe immer bei $q_z = 0$ und bei einer Verteilung von ϕ resultiert daraus ein starkes Intensitätsmaximum am Probenhorizont. Liegt dagegen NNN-Neigung vor, ergibt sich bei Variation des Neigungswinkels ebenfalls deutlich erhöhte Intensität bei kleinen q_z-Werten, da die 01- und 02-Reflexe bei dem halben q_z-Wert der übrigen (degenerierten) Reflexe liegen. Da die beobachteten Daten solche Maxima nicht aufweisen, liegt hier vermutlich keiner dieser Grenzfälle vor. Dagegen liegen bei einer konstanten Neigung der Moleküle in keiner durch die hexagonale Symmetrie ausgezeichneten Richtung alle Reflexe außerhalb der Probenebene, d. h. bei $q_z > 0$ und verteilen ihre Intensität entsprechend der Verteilung des Neigungswinkels ϕ. Eine ähnliche Situation findet sich auch bei einem konstanten ϕ und variierendem ψ, aber auch wenn beide Winkel unabhängig voneinander einer Verteilung unterliegen. Es ist anzunehmen, dass im Fall der Gibbsfilme von Perfluoralkylalkanen, die fluorierten Segmente in einer hexagonalen Anordnung senkrecht stehen und damit erhöhte Intensität um $q_z = 0$ bewirken und die Alkylketten geneigt sind und die Neigungsrichtung (ψ) einer Verteilung unterliegt.

Die Frage, warum die Alkylketten nicht senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet sind, lässt sich plausibel mit der Packungsinkompatibilität der beiden Molekülsegmente von Perfluoralkylalkanen erklären. Da der Platzbedarf von oberflächenkristallisierten Alkanmolekülen mit $A_H = 19{,}9$ Å^2 bei etwa 70% des entsprechenden Wertes für perfluorierte Ketten liegt, müssen diese geneigt sein, um eine optimale Raumerfüllung (dichte Packung) zu gewährleisten. Idealisiert, d. h. bei Annahme von zylinderförmigen Molekülen, würde ein Neigungswinkel von $\phi = \arccos \frac{A_H}{A_F} \approx 46^\circ$ zwischen den beiden Molekülblöcken diese Diskrepanz des Platzbedarfs kompensieren. Diese grobe Vorstellung von der zylinderförmigen Gestalt der Moleküle ist aber in diesem Fall nicht mehr haltbar, da diese dann über keine symmetrische Rotationsachse mehr verfügen. Weiterhin ist der recht große Neigungswinkel sicher nicht über eine einzige C-C-Bindung realisierbar, zumal eines der Kohlenstoffatome fluoriert ist und es somit zu einer sterischen Hinderung kommt. Aus diesen Gründen wird eine zunehmende Neigung der Alkylketten mit der Entfernung vom perfluorierten Segment und eine damit verbundene Azimutwinkelvariation angenommen.

Zusammenfassend ergaben die GIXD-Experimente, dass es bei den untersuchten Lösungen unterhalb einer charakteristischen Temperatur T_f zu einer Oberflächenphasenumwandlung kommt, die mit der Ausbildung einer fest-analogen Monoschicht von Perfluoralkylalkanmolekülen einhergeht. Die laterale Ordnung der perfluorierten Segmente ist dabei hexagonal und aus dem Platzbedarf von 28,4 Å^2 bis 29 Å^2 pro Molekül kann man schließen, dass diese senkrecht stehen. Die Verteilung weiterer Streuintensität über einen kreisförmigen Bogen in der q_{xy}/q_z-Ebene lässt sich als Überlagerung von Bragg-Reflexen

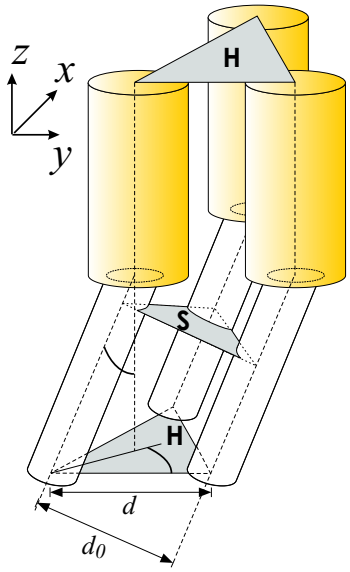

Abbildung 4.15: Schematische Darstellung der Anordnung von Perfluoralkylalkanmolekülen innerhalb des fest-analogen Gibbs-Films.
Während die perfluorierten Segmente senkrecht zu der horizontalen Probenoberfläche (Ebene **H**) ausgerichtet sind, haben die Alkylketten einen Neigungswinkel ϕ und eine Neigungsrichtung, die durch den Winkel ψ charakterisiert ist. Ebene **S** liegt senkrecht zu den Molekülläng sachsen.

der Alkylketten mit verschiedenen Azimut- und/oder Neigungswinkeln deuten. Durch die Neigung der Alkylketten passen diese ihren Platzbedarf an den der größeren perfluorierten Ketten an.

4.5 Ergebnisse der Brewsterwinkelmikroskopie (BAM)

Der Einsatz dieser Messmethode liefert zwar keine weiteren Details zur Struktur der Lösungsoberflächen, aber mit ihrer Hilfe ist es gelungen, die Bildung der Gibbs-Filme an der Oberfläche von Perfluoralkylalkanlösungen visuell zu verfolgen. Darüberhinaus konnte die fest-analoge Struktur dieser Monoschichten in Temperatursprung-Experimenten demonstriert werden.

Zunächst wurden, wie bei den Röntgenreflektivitätsstudien unter einem konstantem Beobachtungswinkel, Temperaturscans durchgeführt. Dabei wurde die Temperatur mit einem Grad pro Stunde bis unterhalb von T_f gesenkt und anschließend wieder mit gleicher Rate über T_f hinaus erhöht. Abbildung 4.16 zeigt die erhaltenen Daten einer solchen Messung am Beispiel des Systems einer 3 millimolalen Lösung von $F_{12}H_{16}$ in Dodekan. Die Oberflächenumwandlungstemperatur dieser Lösung liegt nach den Röntgenreflektivitätsmessungen bei 18,5 °C. In dem in der Mitte dargestellten Diagramm ist die Intensität des reflektierten p-polarisierten Lichts in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Jeder Messpunkt wurde als Mittelwert der Helligkeit aller Bildpunkte ermittelt und auf die Helligkeit bei 22 °C normiert. Die Reflektivität R_p steigt bei Absenken der Temperatur auf etwa 17 °C nur leicht an und wird dann bei weiterer Abkühlung fast sprunghaft (innerhalb von 0,5 K) deutlich größer. Bei weiterer Temperaturerniedrigung auf 15 °C schwankt R_p leicht um einen Wert, der etwa doppelt so hoch ist wie die Ausgangsreflektivität. Bei der darauf folgenden Erwärmung bleibt R_p bis etwa 17,5 °C zunächst konstant, sinkt dann bis 19,5 °C und folgt anschließend dem Verlauf der Werte zu Beginn der Messung.

Im Vergleich zu den Röntgenreflektivitätsdaten bei einem konstantem Streuvektor (s. Abb. 4.9, Mitte) fällt zum einen auf, dass die Hysterese der Oberflächenphasenumwandlung (Temperaturunterschied zwischen der Bildung des Gibbs-Films und seiner Auflösung) mit etwa 2 K hier deutlich größer und zum anderen die Änderung der Reflektivität am Oberflächenphasenübergang weniger steil ist. Dieses Verhalten hängt wahrscheinlich mit den Unzulänglichkeiten des hier verwendeten experimentellen Aufbaus, insbesondere der Probenzelle, zusammen. Während bei den Reflektivitätsmessungen etwa 3-5 ml Probe auf einer Fläche von ca. 25 cm^2 mit dem thermostatisierenden und abgedeckten Metall-

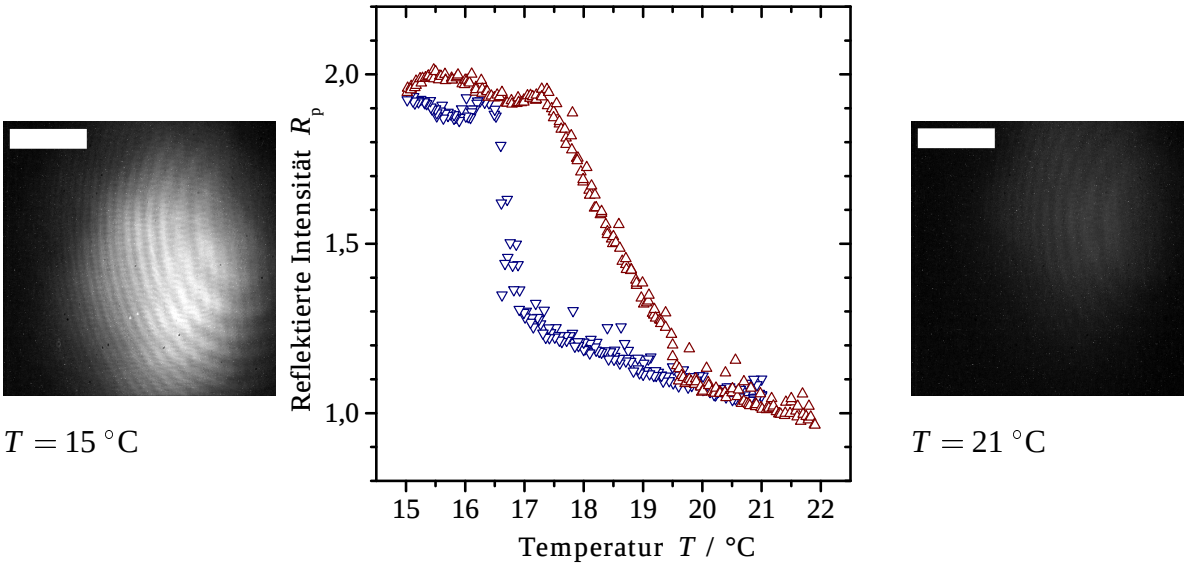

Abbildung 4.16: *mitte:* Die Intensität des p-polarisierten Anteils des reflektierten Lichts von einer 3 millimolalen Lösung von $F_{12}H_{16}$ in Dodekan in Abhängigkeit von der Temperatur (▽: Abkühlen; △: Aufheizen). *rechts und links:* Bilder der durch p-polarisiertes Licht beleuchteten Oberfläche am Brewsterwinkel oberhalb und unterhalb von T_f. Die Länge des weißen Balkens symbolisiert jeweils eine Strecke von 200 μm.

teller in direktem Kontakt befand (≈ 0,2 mm Flüssigkeitshöhe), wurden die Lösungen bei den brewsterwinkelmikroskopischen Untersuchungen in einer im Lichtweg geöffneten Quarzglasküvette mit einem Flüssigkeitsvolumen von ca. 25-30 ml durchgeführt (≈ 30 mm Flüssigkeitshöhe). Diese Küvette befand sich dabei in einem thermostatisierten Kupferblock, so dass der Wärmefluss über die relativ schlecht leitenden Glaswände erfolgte. Aus diesen Gründen traten bei den BAM-Experimenten innerhalb der Flüssigkeit wahrscheinlich recht große waagerechte und senkrechte Temperaturgradienten auf, so dass zum einen die Temperatur der Oberfläche nicht immer dem im Kupferblock gemessenen Wert entsprach und zum anderen die Temperatur nicht über die gesamte Probenoberfläche konstant war.

Die beiden Bilder der Oberfläche, die oberhalb und unterhalb der Phasenumwandlung erhalten wurden (rechts und links in Abb. 4.9), unterscheiden sich erwartungsgemäß in ihrer Helligkeit. Bei 21 °C wird nahezu kein p-polarisiertes Licht reflektiert und das Bild erscheint nahezu schwarz, da die Brewster-Bedingung erfüllt ist. Bei 15 °C dagegen ist deutlich ein Bereich hoher Helligkeit zu erkennen. Dieser runde Bereich entspricht dem Abbild des Laserstrahls auf der Oberfläche der Lösung und zeigt damit die vorhandene Reflexion von p-polarisiertem Licht. Hieraus kann wiederum geschlossen werden, dass sich das Brechungsindexprofil bei der Oberflächenphasenumwandlung ändert. Die

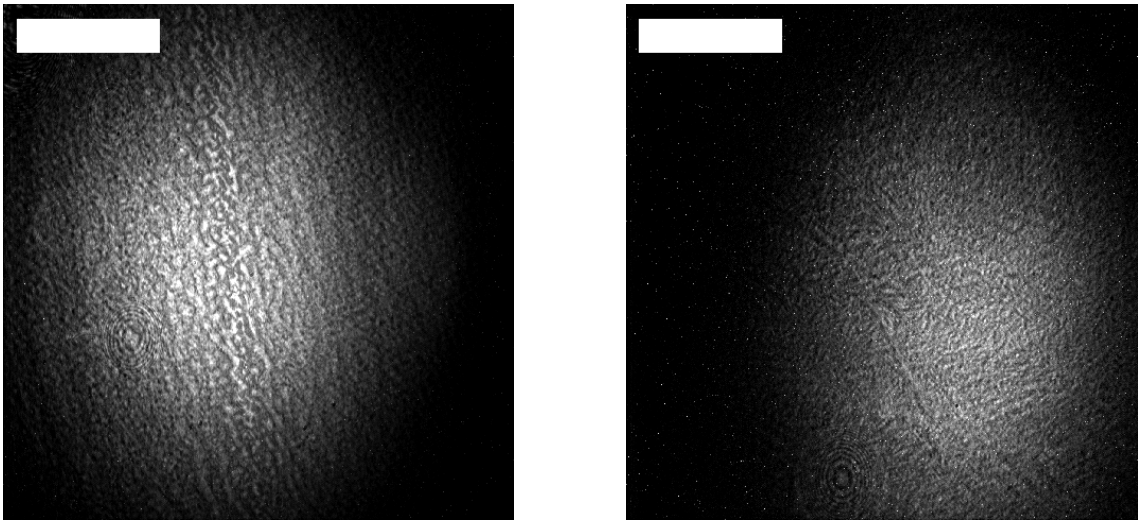

Abbildung 4.17: Brewsterwinkelmikroskopaufnahmen der Oberflächen von 1 millimolalen Lösungen von $F_{12}H_{16}$ (links) und $F_{12}H_{18}$ (rechts) in Bicyclohexyl 3 K unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur T_f. Die Länge des weißen Balkens symbolisiert jeweils eine Strecke von 200 μm.

beleuchtete Region ist absolut strukturlos[3], was entweder auf die laterale Isotropie der Oberfläche oder anisotrope Domänen sehr kleiner Größe (< 5 μm) zurückzuführen ist.

Bilder von Perfluoralkylalkanlösungen in Bicyclohexyl unterhalb von T_f unterscheiden sich in diesem Aspekt von denen in den beiden *n*-Alkanen H_{12} und H_{16}. Wie in Abbildung 4.17 zu sehen ist, sind die Oberflächen durch das Auftreten von kleinen helleren und dunkleren Bereichen unregelmäßig strukturiert. Da die Daten der GIXD-Experimente auf eine kurzreichende Neigungskorrelation der Alkylketten der oberflächenkristallisierten Monoschicht des Perfluoralkylalkans in allen untersuchten Lösungen hindeuten, ist es möglich, dass diese hier in Form von verschieden hellen Domänen erkennbar ist. Der zu erwartende Brechungsindexunterschied zwischen Alkylketten in der Oberflächenschicht und der Subphase ist hier größer als bei Proben mit Dodekan oder Hexadekan als Lösungsmittel, weshalb keine Texturen bei diesen Lösungen beobachtet werden konnten.

Die fest-analoge Struktur der ausgebildeten Monoschichten konnte durch Störungen des Systems sichtbar gemacht werden. Hierzu wurde die Temperatur der Lösungen innerhalb des thermischen Existenzbereichs der Monoschicht (unterhalb von T_f) „sprunghaft“[4] geändert und die Oberfläche der Probe während der Einstellung des thermischen Gleichgewichts beobachtet.

[3] Die in hellen Bildbereichen zu findenden dunklen ringförmigen Bänder sind Artefakte des nicht perfekt justierten abbildenden Systems des Mikroskops.

[4] Hierbei bezieht sich „sprunghaft“ auf die eingestellte Solltemperatur der Probe, die aber erst nach wenigen Minuten erreicht werden konnte.

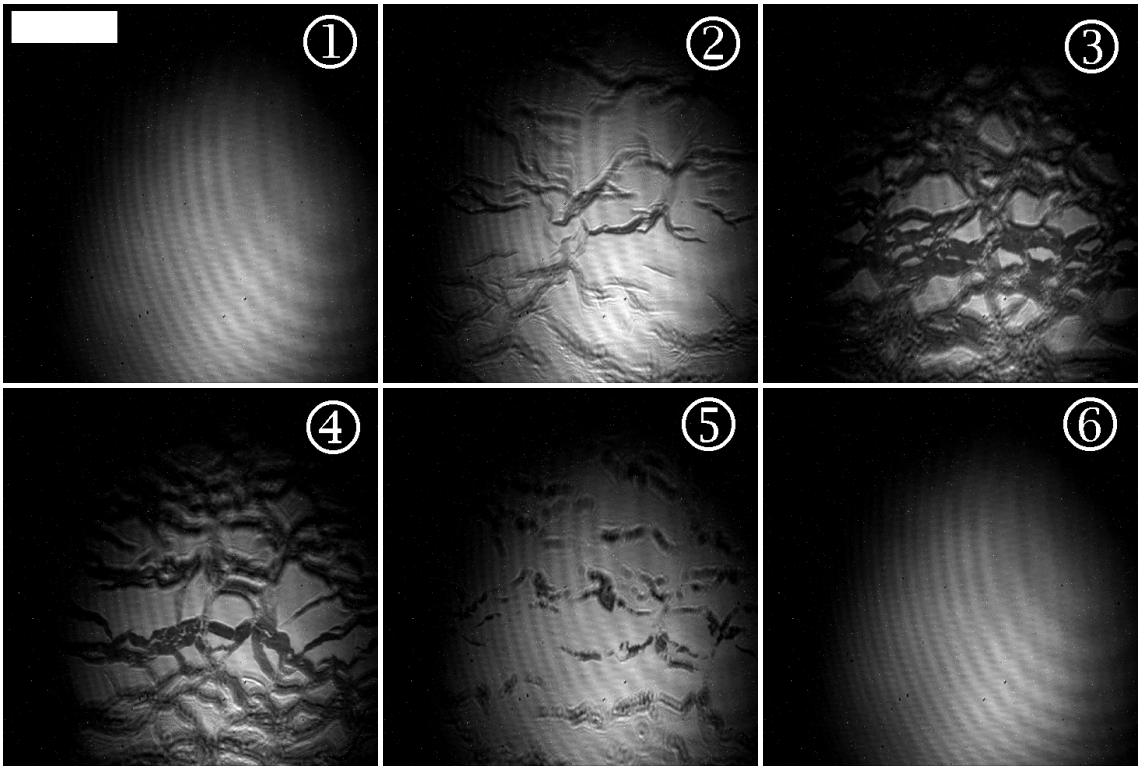

Abbildung 4.18: BAM-Bilder der Oberfläche einer 3 millimolalen Lösung von $F_{12}H_{16}$ in Dodekan nach diskontinuierlicher Änderung der Solltemperatur von 15 °C auf 18 °C. Die Bilder wurden in einem zeitlichen Abstand von etwa einer Minute aufgenommen. Die Länge des weißen Balkens in Bild Nr. 1 symbolisiert eine Strecke von 200 μm.

In Abbildung 4.18 sind einzelne BAM-Bilder eines solchen Experiments gezeigt. Hier wurde die Temperatur einer 3 millimolalen Lösung von $F_{12}H_{16}$ in Dodekan von 15 °C auf 18 °C erhöht und Aufnahmen der Oberfläche in einem zeitlichen Abstand von einer Minute aufgenommen. In Abb. 4.18 zeigt Bild 1 eine homogen reflektierende Fläche bei 15 °C, wie sie oben beschrieben wurde. Auf dem folgenden Bild 2 sind zunächst sehr schmale dunkle Bereiche zu sehen, deren Aussehen an Risse in einer dünnen Kunststofffolie erinnert. Diese Risse weiten sich im weiteren Verlauf so weit aus, dass das eine Minute später erhaltene Bild 3 weiße inselförmige Gebilde in einer schwarzen Matrix zeigt, die dünnen Eisschollen auf der Wasseroberfläche ähneln. In Bild 4 und 5 schließlich ist der umgekehrte Prozess zu sehen: die dunklen Zwischenräume werden kleiner, schließen sich auf diese Weise wieder und Bild 6 entspricht sowohl in Helligkeit als auch in Homogenität der abgebildeten Oberfläche dem Ausgangszustand.

Die Beobachtungen lassen sich erklären, wenn man makroskopische Konvektionsströme in der Volumenphase der Probe annimmt, deren Ursache in dem Auftreten großer Temperaturgradienten bei einer abrupten Änderung der Temperatur der Probe liegt. Durch

die Strömungen kommt es dann zu einer mechanischen Beanspruchung des oberflächenkristallisierten Films, die in diesem Fall so groß ist, dass dieser Film reißt und dadurch kurzzeitig in den Zwischenräumen die Subphase zu sehen ist. Erst einige Minuten später, wenn sich die Probe dem thermischen Gleichgewicht nähert und die treibende Kraft der Konvektion damit verschwindet, kann die Oberfläche wieder vollständig mit einer kristallinen Schicht bedeckt werden. Die wohldefinierten Grenzen zwischen hellen und dunklen Regionen auf diesen Bildern legen die Interpretation von festen Gibbs-Filmdomänen auf einer flüssigen Subphase nahe.

Aus der Zeit, in der die Oberfläche wieder mit dem Perfluoralkylalkan bedeckt ist, lassen sich keine kinetischen Informationen über die Gibbs-Filmbildung gewinnen, da die hier beobachteten Effekte an das Vorhandensein der Konvektionsströmungen gekoppelt sind.

4.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen an verdünnten Lösungen von Perfluoralkylalkanen in Alkanen geben Hinweise auf das Auftreten eines Oberflächenphasenübergangs erster Ordnung. Es konnte sowohl die Reversibilität der sprunghaften Änderung verschiedener Oberflächeneigenschaften als auch das Auftreten einer Hysterese beobachtet werden. Die Vermutung, dass es sich hierbei um einen Phasenübergang zwischen einer gas-analogen und einer fest-analogen Oberflächenphase handelt, konnte mit Hilfe der oberflächensensitiven Untersuchungsmethoden bestätigt werden. Die Struktur der fest-analogen Phase konnte auf molekularer Ebene geklärt werden. In der gas-analogen Phase, d. h. bei hohen Temperaturen bzw. niedrigen Konzentrationen, ist die Konzentration der gelösten Moleküle an der Oberfläche gleich oder nur unwesentlich höher als in der Volumenphase. In der fest-analogen Phase dagegen besteht die Oberfläche aus einer relativ dicht gepackten Schicht von „quasi-hexagonal“ angeordneten Perfluoralkylalkanmolekülen. Wie die Röntgenuntersuchungen zeigen, kann man sich diese allerdings nicht als eine perfekt senkrecht stehende und hexagonal geordnete monomolekulare Schicht vorstellen:

- Es existiert Unordnung in Richtung der langen Molekülachse (Position entlang der z-Richtung), die der Oberflächenschicht eine relativ hohe Rauigkeit verleiht.
- Die laterale Korrelationslänge innerhalb der Monoschicht ist mit nur etwa 20 Moleküldurchmessern im Vergleich zu der üblicherweise bei Langmuir-Filmen gefundenen Werten etwa um den Faktor fünf kleiner.

- Eine Verteilung von Neigungs- und/oder Azimutwinkeln der Alkylsegmente unterhalb der perfluorierten Ketten stellt einen weiteren Faktor der Unordnung dar.

Aber auch die niedrigsten erreichten Werte der Oberflächenspannung von etwa 18 mN/m zeigen, dass die Oberfläche der Lösung nicht aus dichtgepackten CF_3-Gruppen besteht. So haben Kontaktwinkelmessungen an festen Monoschichten von *n*-Perfluoreikosan auf Glassubstraten, bei denen man eine nahezu ideale Ordnung nachgewiesen hat, eine Oberflächenspannung von nur 6,7 mN/m ergeben [72].

Es konnten zwei Auswirkungen der Kettenlänge auf die Gibbs-Filmbildung und dessen Struktur beobachtet werden:

- Die Oberflächenphasenumwandlung tritt im Fall der längerkettigen Homologen bei niedrigeren Konzentrationen bzw. bei höheren Temperaturen auf.
- Die laterale Ordnung innerhalb der Monoschichten nimmt mit zunehmender Kettenlänge zu, wobei der Einfluss der Länge des Perfluorsegments größer als jener der Alkylkette ist.

Die Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln haben zwar keinen Unterschied in der Struktur der Gibbs-Filme ergeben, jedoch tritt die Oberflächenkristallisation bei etwa gleicher Temperatur in Bicyclohexyl bei niedrigeren Volumenkonzentrationen auf als in Dodekan, was vermutlich mit der geringen Löslichkeit in BCH korreliert ist.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die zwei Themenkomplexe des Festkörperverhaltens von reinen Perfluoralkylalkanen (F_mH_n) und ihrer Oberflächenaktivität in Alkanen mit Hilfe von verschiedenen experimentellen Methoden behandelt, wobei strukturelle Aspekte jeweils im Vordergrund standen. Da alle untersuchten Substanzen nahezu unpolar sind, beruhen die beobachteten Ordnungsphänomene ausschließlich auf Dispersionswechselwirkungen, die ihrerseits eine große Rolle in vielen natürlichen Systemen spielen (z. B. biologische Membranen), aber auch technologisch von Bedeutung sind (z. B. Adhäsion und Benetzung).

Die Reihe der untersuchten Substanzen umfasst die Homologen $F_{12}H_n$ mit geraden n von 6 bis 20 sowie die beiden Vertreter mit einem längeren fluorierten Block $F_{14}H_{14}$ und $F_{14}H_{16}$. Für die Durchführung der Experimente an Lösungen wurden die drei Lösungsmittel Dodekan, Hexadekan und Bicyclohexyl ausgewählt.

Zur Untersuchung der Reinstoffe und der Gelphasen wurde die strukturensitive Technik der Röntgenpulverdiffraktion eingesetzt. Thermodynamische Daten der Lösungsoberflächen konnten aus Oberflächenspannungsmessungen mittels Pendant-drop-Methode gewonnen und die Oberflächenstruktur auf molekularer Längenskala mit Hilfe der komplementären Verfahren der Röntgenreflektivität und Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (GIXD) geklärt werden. Dabei hat sich herausgestellt, dass sich Perfluoralkylalkane in Alkanen amphiphil verhalten und es unter geeigneten Bedingungen zur Ausbildung von geordneten monomolekularen Schichten, den so genannten Gibbs-Filmen, kommt.

Zur Auswertung der Röntgenreflektivitätsdaten wurde ein Computerprogramm geschrieben, das durch Verwendung einer Kombination der beiden Algorithmen der Groove-tracking-Methode (GTM) und der Methode des simulierten Temperns (SA) eine modellunabhängige Analyse erlaubt und so eine objektive Interpretation der Messwerte ermöglicht (siehe Anhang A).

Struktur der Reinstoffe und Gelphasen

Die Struktur der reinen festen Perfluoralkylalkane wurde untersucht, da sich aus den bisher veröffentlichten Untersuchungen nur ein unvollständiges und sehr grobes Bild darüber ergab. Die vorliegenden Messungen haben dieses Bild zwar im wesentlichen bestätigt, erlauben jedoch darüber hinaus die Ableitung viel detaillierterer Strukturmodelle.

Zusätzlich zu den bisher nur wenigen veröffentlichten Arbeiten auf dem Gebiet der Strukturaufklärung von Perfluoralkylalkanen im festen Zustand konnten im Rahmen dieser Arbeit weitere wichtige Details zum Verständnis des Phasenverhaltens auf molekularer Ebene beigesteuert werden. Die hier durchgeführten Strukturuntersuchungen konzentrierten sich auf die Hochtemperaturphase zwischen Schmelzpunkt T_m und der fest/fest-Phasenübergangstemperaturen T_{d2} sowie auf die Tieftemperaturphase unterhalb von T_{d2}.

Die in der Hochtemperaturmodifikation vorliegenden Struktur konnte eindeutig als eine lamellare Phase identifiziert werden, wobei der Abstand zwischen den ebenen Lamellen genau der Länge des entsprechenden Moleküls in der gestreckten *all-trans*-Konformation entspricht. Die Symmetrie innerhalb der Schichten ist hexagonal mit einem lateralen Netzlinienabstand von 4,83 bis 4,88 Å. Dieser Wert entspricht mit 26,9 $Å^2$ bis 27,5 $Å^2$ einem molekularen Platzbedarf, wie er auch in kristallinem Polytetrafluorethylen gefunden wurde. Aufgrund der erhaltenen Diffraktionsmuster konnte eine Neigung der Moleküle innerhalb der Lamellen, wie sie in einigen Arbeiten bisher angenommen wurde, ausgeschlossen werden. Die anhand der Bragg-Reflexbreiten ermittelten Positionskorrelationslängen von etwa 500 Å sowie die Abwesenheit von höher indizierten Bragg-Reflexen spricht dabei nur für eine quasi-kristalline Ordnung, ähnlich der von Flüssigkristallen.

In der Tieftemperaturphase sind die strukturellen Verhältnisse offenbar komplizierter und die molekulare Anordnung ist, je nach Kettenlänge, unterschiedlich. Im Fall von $F_{12}H_6$ konnte eine dreidimensionale Einheitszelle bestimmt werden. Auch hier liegt eine lamellare Ordnung mit verzerrt hexagonaler Packung innerhalb der Schichten vor, wobei die Neigungsrichtung nicht mit einer Symmetrieachse zusammenfällt. Die Substanzen $F_{12}H_8$, $F_{12}H_{10}$ und $F_{12}H_{12}$ dagegen bilden Doppelschichtstrukturen. Diese können aber, entgegen den Ergebnissen früherer Studien, nicht flach sein: die relativ hohe Anzahl von gefundenen Reflexen im Klein- und Weitwinkelbereich mit nur wenigen korrespondierenden Reflexen höherer Ordnung, kann nicht im Sinne einer einfachen lamellaren Struktur erklärt werden. In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, alle bei diesen Substanzen auftretenden Kleinwinkelreflexe im Rahmen eines Modells von undulierenden Doppelschichten zu indizieren, daraus eine zweidimensionale Einheitszelle zu konstruieren und einen Vorschlag für die molekulare Anordnung innerhalb dieser relativ großen Einheits-

zelle abzuleiten. Es hat sich gezeigt, dass dieser Strukturvorschlag anhand der vorliegenden Pulverdiffraktionsdaten nicht eindeutig in die dritte Dimension erweitert werden kann. Hierzu ist es wahrscheinlich notwendig, entweder bei einer noch höheren Auflösung zu arbeiten oder Röntgendiffraktionsmessungen an Einkristallen vorzunehmen. Die Daten der übrigen untersuchten Perfluoralkylalkane in der Tieftemperaturphase zeigen, dass auch bei diesen Substanzen keine einfache Schichtstruktur vorliegen kann. Die kristalline Ordnung ist dabei offensichtlich so schlecht, dass im Kleinwinkelbereich viele Bragg-Reflexe einander überlagern und im Weitwinkelbereich teilweise nur ein breiter Halo detektiert wurde. Auch hier sind Messungen an Einkristallen, sofern sich diese züchten lassen, erforderlich, um die genaue Struktur ermitteln zu können.

Es wurde auch die in der Literatur geäußerte Vermutung geprüft, dass die Strukturen der Gelphasen von Perfluoralkylalkanen in verschiedenen Lösungsmitteln nur wenige gemeinsame Strukturmerkmale mit den Reinstoffmodifikationen besitzen. Diese Annahme konnte durch Analyse der Röntgendiffraktionsdaten widerlegt werden. Es wurde demonstriert, dass die Gele zweiphasige Systeme sind, in denen neben einer gesättigten Lösung kleine Perfluoralkylalkankristalle mit extrem anisotroper Gestalt, aber gleicher Struktur wie in der Tieftemperaturmodifikation des Reinstoffes vorliegen.

Oberflächenaktivität in Alkanlösungen

Es war seit einiger Zeit bekannt, dass sich Perfluoralkylalkane in Alkanlösungen amphiphil verhalten und so z. B. an der freien Oberfläche adsorbiert werden. Es war allerdings bisher nur wenig über die Struktur dieser adsorbierten Schichten berichtet worden, obwohl bereits vermutet wurde, dass relativ dicht gepackte Monoschichten (Gibbs-Filme) ausgebildet werden können. Ein solches Verhalten war nicht unbedingt zu erwarten, denn in diesen Systemen fehlt, im Gegensatz zu wässrigen Lösungen von Amphiphilen, der hydrophobe Effekt, dessen entropischer Beitrag zur Freien Energie dort eine essenzielle Bedeutung für derartige Organisationsprozesse hat. Während das Phasenverhalten und die Struktur von auf Wasser gespreiteten unlöslichen Monoschichten (Langmuir-Filmen) bereits umfassend untersucht wurde, findet sich die Bildung von löslichen Monoschichten nur in wenigen, meist wässrigen Systemen.

In dieser Arbeit konnte in Perfluoralkylalkan/Alkan-Systemen eindeutig ein Oberflächenphasenübergang erster Ordnung identifiziert werden, bei dem es zur Ausbildung einer fest-analogen Monoschicht an der Oberfläche der Lösungen kommt. Am Beispiel des Systems $F_{12}H_{18}/H_{12}$ wurde dieser Phasenübergang mit Hilfe von Oberflächenspannungsmessungen und den daraus gewonnenen Exzessgrößen thermodynamisch charakte-

risiert. Mit zunehmender Konzentration des Gelösten findet der Oberflächenphasenübergang bei höheren Temperaturen statt. Die fest-analoge Struktur der Monoschichten konnte an diesem und verschiedenen anderen Systemen mit Hilfe der Röntgenreflektivität und der Röntgenbeugung unter streifendem Einfall eindeutig nachgewiesen werden. Aus der Analyse von Reflektivitätsdaten erhaltene Brechungsindexprofile zeigen eine Schicht deutlich erhöhter Elektronendichte an der Oberfläche der Lösungen, deren Dicke mit der Länge des fluorierten Segments des eingesetzten Perfluoralkylalkans korrespondiert. Die normal zur Oberfläche gefundenen relativ großen Rauigkeiten suggerieren aber – zumindest in *n*-Alkanen als Lösungsmittel – das Auftreten von Verschiebungen der Moleküle gegeneinander entlang der langen Molekülachsen. In Bicyclohexyllösungen wurden die in dieser Hinsicht am besten geordneten Gibbs-Filme erhalten. Die laterale Ordnung der adsorbierten Perfluoralkylalkanmoleküle besitzt mit einem Platzbedarf von 28,4 $Å^2$ bis 29,2 $Å^2$ pro Molekül annähernd die Packungsdichte der Feststoffe und hängt nicht vom verwendeten Lösungsmittel ab. Mit zunehmender Kettenlänge des perfluorierten Molekülteils vergrößert sich der Platzbedarf kaum messbar und ein Einfluss der Länge der Alkylkette konnte nicht festgestellt werden. Wie die Beugungsmuster der Diffraktionsmessungen unter streifendem Einfall zeigen, sind die Alkylsegmente der adsorbierten Perfluoralkylalkanmoleküle gegen die Oberflächennormale geneigt, wobei keine Vorzugsrichtung der Neigung auftritt, sondern eine Gleichverteilung des Azimutwinkels. Diese Neigung hat ihre Ursache in dem gegenüber perfluorierten Ketten deutlich niedrigeren lateralen Platzbedarf der Kohlenwasserstoffsegmente, die dadurch ihre Packungsinkompatibilität kompensieren.

Mit Hilfe der Brewsterwinkelmikroskopie konnten die Gibbs-Filme von Perfluoralkylalkanen aufgrund des großen Brechungsindexunterschieds zwischen fluorierten und nichtfluorierten Alkanen auf verschiedenen Lösungsoberflächen direkt sichtbar gemacht werden. Insbesondere die durchgeführten Temperatursprung-Messungen, bei denen ein gezieltes Aufreißen der Gibbs-Filme ausgelöst wurde, demonstrieren den fest-analogen Charakter dieser Monoschichten.

Diese Arbeit beleuchtet einige wichtige Aspekte des Verhaltens von Perfluoralkylalkanen in reiner Form und in Lösung, jedoch soll sie auch Anstöße für weitere experimentelle und theoretische Studien geben. Hierzu zählt die Vervollständigung der Strukturinformationen, insbesondere in der Tieftemperaturphase und auch in den bei noch tieferen Temperaturen gefundenen Modifikationen. Ferner wurden bei Schmelzen von Perfluoralkylalkanen Hinweise auf das Auftreten von oberflächeninduzierter Kristallisation gefun-

den [73] und die auftretenden Oberflächenphasen sollten thermodynamisch und strukturell charakterisiert werden.

Im Hinblick auf technische Anwendungen ist zu untersuchen, ob sich die Gibbs-Filme auf feste Träger übertragen lassen und ob Mono- oder Multischichten durch Adsorption aus Lösungen gewonnen werden können. Auch über das Aggregationsverhalten von Perfluoralkylalkanen in verschiedenen Lösungsmitteln ist bisher nur wenig bekannt und es liegen zum Teil widersprüchliche Ergebnisse vor.

Darüberhinaus bieten Perfluoralkylalkan/Alkan-Systeme aufgrund der nur wenigen unterschiedlichen Wechselwirkungen ein breites Betätigungsfeld für theoretische Studien von Selbstorganisationsprozessen. Schließlich können Untersuchungen an modifizierten Perfluoralkylalkanen, wie z. B. verzweigten oder dreiblöckigen $F_lH_mF_n$-Substanzen durchgeführt werden.

Anhang

A Analyse von Reflektivitätsdaten

Wie in Kapitel 2 bereits dargestellt, ist die Messgröße in Form einer Reflektivitätskurve $R(q)$ mit dem Elektronendichtegradienten senkrecht zur betrachteten Grenz- oder Oberfläche ($\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}z$) über eine Fourier-Transformation verknüpft (vgl. Gl. 2.17). Bei dieser Konvention liegt die Grenzfläche in der *xy*-Ebene und *z* zeigt in die Richtung der Grenzflächennormalen. Die inverse Natur dieser Beziehung macht eine eindeutige Aussage zum genauen Verlauf von $\mathrm{d}\rho(z)/\mathrm{d}z$ bzw. $\rho(z)$, ähnlich wie in der Auswertung der Daten aus Röntgenstrukturexperimenten, unmöglich.

Es wurden verschiedene Verfahren zur Bestimmung von Brechungsindexprofilen aus Reflektivitätsdaten vorgeschlagen, bei denen die zwei Kategorien der *subjektiven* (modellabhängigen) und der *objektiven* (modellunabhängigen) Analysemethoden unterschieden werden können. Erstere gehen von einem Anfangsprofil $\rho(z)$ aus, in das bereits vorliegende Informationen zur Struktur der Grenzfläche einfließen. Bei letzteren dagegen werden keine Einschränkungen bzw. spezifischen Vorgaben bezüglich des Brechungsindexprofils gemacht. Sowohl für die modellabhängige als auch für die modellunabhängige Analyse existieren wiederum verschiedene Ansätze (eine umfassende Übersicht findet sich in [74]) und im Weiteren werden die Prinzipien der zwei innerhalb dieser Arbeit verwendeten Verfahren dargestellt.

Bei beiden Verfahren erfolgt die Beschreibung des kontinuierlichen Brechungsindexprofils zwischen Medium 1 (hier: Gasphase) und Medium 2 (hier: Volumenphase der Lösung) in N Abschnitten in *z*-Richtung, d. h. N einzelnen, homogenen Schichten mit

konstantem Brechungsindex ($n_n = 1 - \delta_n - i\beta_n$), zwischen denen sich jeweils eine ideal glatte Grenzfläche befindet. Wie von Parratt gezeigt, kann in einem solchen System die Reflektivität über die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten $r_{n-1,n}$ rekursiv berechnet werden [47]. Da in diesem Formalismus sowohl Brechung als auch Absorption berücksichtigt werden, ist dieses Verfahren exakt. Die Reflexionskoeffizienten zwischen zwei Schichten $n-1$ und n sind durch

$$r_{n-1,n} = a_{n-1}^4 \left(\frac{r_{n,n+1} + F_{n-1,n}}{r_{n,n+1} F_{n-1,n} + 1} \right) \tag{A.1}$$

gegeben, wobei die Nummerierung mit $n = 0$ in Medium 1 beginnt und $n = N + 1$ in Medium 2 endet. Dabei sind die Terme $F_{n-1,n}$ in Gl. A.1 gegeben durch

$$F_{n-1,n} = \frac{f_{n-1} - f_n}{f_{n-1} + f_n} \tag{A.2}$$

mit

$$f_n = \sqrt{\alpha^2 - 2\delta_n - 2i\beta_n} \tag{A.3}$$

und der Faktor

$$a_n = \exp\left(-i \frac{\pi}{2} f_n d_n \right) \tag{A.4}$$

berücksichtigt die Absorption und Brechung in der Schicht n, die eine Dicke $d_n = z_{n+1} - z_n$ besitzt, wobei z_{n+1} und z_n die Position der Grenzflächen zu benachbarten Schichten im Brechungsindexprofil beschreiben. Da Medium 2 als makroskopisch dick angesehen wird, erfolgt keine Reflexion aus der Subphase und die Rekursionsrechnung kann hier (d. h. bei $r_{N,N+1}$) begonnen werden, so dass schließlich die Reflektivität als $R = r_{0,1}^2$ erhalten wird.

Da bei den hier untersuchten Oberflächen von Flüssigkeiten β etwa drei Größenordnungen kleiner ist als der Realteil von n, ist der Beitrag der Absorption praktisch vernachlässigbar und die Begriffe Brechungsindex und Elektronendichte erhalten damit einen synonymen Charakter, womit sich die Berechnung nach der Rekursionsformel vereinfacht. Ferner ist in allen untersuchten Systemen Medium 1 die Gasphase und es kann mit guter Näherung eine Elektronendichte von $\rho_0 = 0$ und damit ein Brechungsindex von $n_0 = 1$ angenommen werden.

Beide hier verwendeten Verfahren beruhen auf einem Minimierungsproblem, bei dem es gilt ein Elektronendichteprofil zu „finden“, dessen nach Gl. A.2 berechnete Reflektivität (R_{cal}), die gemessenen Daten (R_{exp}) möglichst gut beschreibt. Die zu minimierende

Funktion, ein Maß für die Güte der Anpassung, ist dabei die Summe der Fehlerquadrate über alle M Messpunkte, gewichtet mit ihren absoluten Fehlern σ:

$$\chi^2 = \frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M}\left(\frac{R_{i,\mathrm{exp}} - R_{i,\mathrm{calc}}}{\sigma_i}\right)^2 . \tag{A.5}$$

Die Minimierung ist abgeschlossen, wenn χ^2 kleiner als eins wird, denn dann liegen die berechneten Reflektivitätswerte im Mittel innerhalb der Fehler der Messwerte. Trotzdem führt eine weitere Anpassung oft zur visuell besseren Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Daten, so dass die Rechnung üblicherweise erst bei Erreichen eines Konvergenzkriteriums (Größe der Änderung von χ^2 zwischen zwei Iterationsschritten) abgebrochen wird.

Modellunabhängige Analyse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Computerprogramm geschrieben, das die modellunabhängige Auswertung von Reflektivitätsdaten in einer Kombination von zwei Methoden erlaubt. Der Algorithmus stützt sich zum einen auf das von Zhou *et al.* entwickelte Verfahren, die so genannte „groove tracking“ Methode (GTM) [45] und zum anderen wurde die Minimierungsmethode des „simulierten Temperns“ (simulated annealing, SA) integriert [75].

Bei der GTM erfolgt die Unterteilung des interessierenden Teils der Grenzfläche, d. h. des Bereichs zwischen Medium 1 und 2, in N Schichten gleicher Dicke d mit voneinander unabhängigen Elektronendichten. Zwei Informationen fließen in die Rechnung ein: die Gesamtdicke des Elektronendichteprofils Nd und die Elektronendichte der Subphase ρ_{N+1}. Nd muss dabei entweder „intelligent geraten“ werden oder es wird über mehrere Durchläufe des Verfahrens optimiert. Der Wert ρ_{N+1} kann bei bekannter Zusammensetzung der Subphase berechnet werden oder muss in einer separaten Messung ermittelt werden. Der Algorithmus beginnt mit einer kleinen Anzahl von Schichten $N < 4$, deren Elektronendichten ein willkürlicher Wert zugeordnet wird, denn das als Endergebnis erhaltene $\rho(z)$ sollte hiervon nicht abhängen. Üblicherweise wählt man für alle N Schichten ρ_{N+1} oder ρ_0 als Startwert, womit die Objektivität des Verfahrens gewährleistet wird, denn in beiden Fällen entspricht die Reflektivität der Fresnel-Reflektivität einer idealen Grenzfläche zwischen Medium 1 und 2 und beinhaltet damit keinerlei Zusatzinformationen zum Verlauf von $\rho(z)$. Die Minimierung von Gleichung A.5 erfolgt innerhalb dieser Methode iterativ über die Variation der ρ_i und die sich von einem Iterationsschritt zum

folgenden verdoppelnde Schichtanzahl N. Innerhalb einer Iteration wird zufällig eine der N Schichten ausgewählt und ihr ρ ebenfalls um einen zufälligen Betrag verändert. Die Änderung wird akzeptiert, wenn das neu berechnete χ^2_{neu} kleiner oder zumindest gleich dem zuvor berechneten χ^2_{alt} ist. Ist χ^2_{neu} größer, so wird das neue Profil trotzdem mit der Wahrscheinlichkeit

$$P = \exp\left(-\frac{\chi^2_{\text{neu}} - \chi^2_{\text{alt}}}{T}\right) \tag{A.6}$$

akzeptiert, wobei T ein Parameter ist, dessen Wert während einer Anpassung systematisch kleiner wird. Aufgrund der Analogie zur Thermodynamik (Boltzmann-Verteilung) resultiert der oben erwähnte Name des simulierten Temperns.

Der Algorithmus startet mit einer relativ „hohen Temperatur“ T, bei der durch die große Wahrscheinlichkeit P viele Profile (Sätze von ρ_i) akzeptiert werden, die eine Verschlechterung in Bezug auf die vorangegangenen Profile darstellen. Wird eine gewisse Anzahl von neuen Profilen ohne Verbesserung durchlaufen, führt das Verfahren eine Verringerung der Temperatur durch und die Optimierung wird mit dem neuen Parameter T fortgesetzt. Tritt bei einer neuen Temperatur keine Verbesserung der Lösung mehr ein, ist die Optimierung bei diesem Iterationsschritt (dieser Anzahl von Schichten N) beendet. Anschließend wird die Anzahl der Schichten N verdoppelt, alle Schichtdicken halbiert und innerhalb einer erneuten SA-Iteration Minimiert, wodurch χ^2 zunächst weiter sinken sollte. Die Akzeptanz von Sätzen von ρ_i, die keine Verbesserung der Anpassung bewirken, hat gegenüber konventionellen Anpassungsroutinen den großen Vorteil, dass lokale Minima von χ^2 im $N+1$-dimensionalen Parameterraum wieder verlassen werden können. Wie nah der erhaltene Satz von ρ_i an dem absoluten Minimum von χ^2 ist, wird durch die Geschwindigkeit des Abkühlens und die Verweildauer bei einer Temperatur festgelegt. Diese Parameter sind durch Probieren zu variieren. So hat es sich in vielen Fällen als günstig herausgestellt, zunächst eine konstante Wahrscheinlichkeit von $P = 0{,}01$ bis $0{,}05$ zu verwenden und T dann mit abnehmendem χ^2 zu skalieren. Zum Start des Algorithmus werden an einigen zufällig ausgewählten Profilen ρ_i die Änderungen in χ^2 bestimmt und daraus eine Anfangstemperatur festgelegt, die signifikant größer ist als diese Änderung.

N wird während einer Anpassung wiederholt verdoppelt, bis die Schichtdicke d einen bestimmten Wert von meist wenigen Å erreicht, denn aufgrund des beschränkten Streuvektorbereichs und der inversen Beziehung zwischen Reflektivität und räumlichem Brechungsindexprofil beinhalten Röntgenreflektivitätsdaten nur Informationen von räumlichen Details, die eine bestimmte Größe nicht unterschreiten. Bei sehr vielen Schichten mit kleinen Dicken d erhält man typischerweise Profile, deren starke Oszillationen physikalisch nicht sinnvoll sind und kaum zur Änderung der Reflektivität im untersuchten

Streuvektorbereich beitragen. Trotzdem ist es oft notwendig, mit vielen dünnen Schichten zu rechnen, da bei dieser Methode nur auf diese Weise die auftretenden Rauigkeiten (ein glatter Verlauf von $\rho(z)$) nachgebildet werden können. In diesem Fall wurden die stufenförmigen Profile nach einer bestimmten Anzahl von Rechenschritten durch Gewichtung mit dem Brechungsindex der Nachbarschichten geglättet.

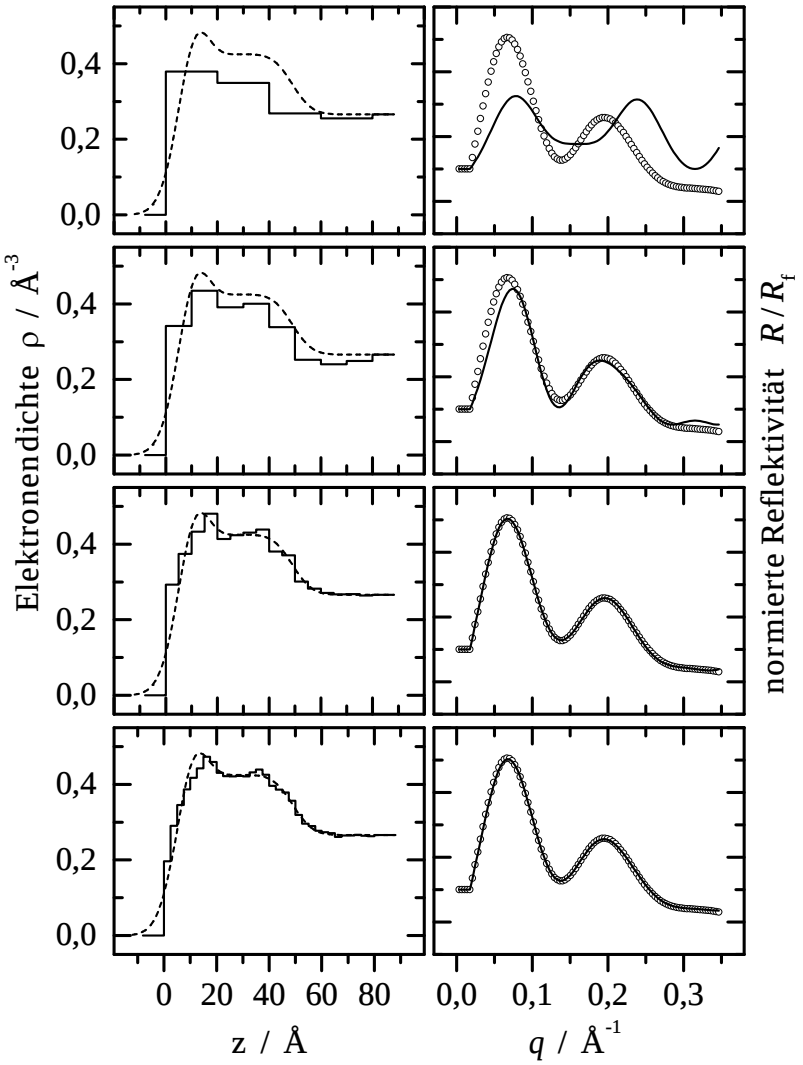

Abbildung A.1: Illustration des in dieser Arbeit verwendeten Algorithmus der modellunabhängigen Analyse mit zunehmender Anzahl von Schichten N. In den vier Graphen auf der linken Seite sind die Brechungsindexprofile $\rho(z)$ dargestellt und rechts finden sich die entsprechenden berechneten Reflektivitätsdaten R/Rf. Es wurde versucht, simulierte Reflektivitätsdaten (rechts durch Kreise dargestellt) eines kontinuierlichen Brechungsindexprofils (links durch strichlierte Linien dargestellt) anzupassen. Die Optimierung wurde bei $N = 4$ begonnen und bei $N = 32$ beendet, wobei von oben nach unten jeweils eine Verdoppelung von N stattfand.

Abbildung A.1 zeigt den Verlauf der Anpassung nach dem Algorithmus der modellunabhängigen GTM/SA-Analyse. Es wurde die Reflektivität einer Oberfläche mit einem bestimmten Brechungsindexprofil (strichlierte Linien, links in Abb. A.1) berechnet (Kreise, rechts in Abb. A.1) und anschließend versucht dieses Profil durch Anpassung zu rekonstruieren. Es ist erkennbar, wie die Güte der Anpassung mit zunehmender Anzahl von Schichten N steigt und sich das entsprechende stufenförmige Profil gleichzeitig an das vorgegebene Modell annähert. Man sieht auch, dass der letzte Schritt ($N = 16 \rightarrow 32$) praktisch keine Auswirkungen auf die berechneten R/R_f-Werte hat, das Profil aber glatter wird und damit dem realen Verlauf besser gerecht wird.

Modellabhängige Analyse

Eine andere Möglichkeit, glatte Profile zu erhalten, bietet die in diesem Abschnitt beschriebene modellabhängige Analyse. Bei dieser Methode wird das Brechungsindexprofil mit Hilfe von zur Verfügung stehenden Informationen über den Aufbau der Grenzschicht in möglichst wenige Schichten unterschiedlicher Dicke und Elektronendichte unterteilt und die Berechnung der Reflektivität erfolgt ebenfalls nach dem Formalismus von Parratt. Glatte Übergänge zwischen den einzelnen „Boxen“ können hierbei durch den von Névot und Croce vorgeschlagenen Ansatz erreicht werden[76, 77]. Bei diesem Modell erfolgt die Änderung der Elektronendichte $\rho(z)$ aufgrund der kontinuierlichen Dichte- oder Zusammensetzungsänderung senkrecht zur Oberfläche in Form einer Gaußschen Fehlerfunktion $\mathrm{erf}(z)$

$$\rho(z) = \rho_{n-1} + (\rho_n - \rho_{n-1})\mathrm{erf}(z)\,, \tag{A.7}$$

wobei

$$\mathrm{erf}(z) = \frac{1}{\sigma_n\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z} \exp\left(\frac{-z^2}{2\sigma_n^2}\right) \mathrm{d}z \tag{A.8}$$

und σ_n die Wurzel der mittleren quadratischen Rauigkeit (root mean square roughness bzw. *rms*-roughness) zwischen den beiden Boxen n und $n-1$ ist. Damit resultieren die entsprechend modifizierten Reflexionskoeffizienten

$$r^*_{n-1,n} = r_{n-1,n} \cdot \exp\left(-16\pi^2 k_{n-1} k_n \sigma^2\right) \tag{A.9}$$

mit den beiden z-Komponenten der Beträge der Wellenvektoren k_i in den benachbarten Schichten, d. h. den Einfallswinkeln α.

Zur Rekonstruktion des Elektronendichteprofils aus einer Reflektivitätsmessung im Rahmen eines N-Box-Modells gilt es also bei bekannter Elektronendichte der Volumenphase (ρ_{N+1}) demnach die $3N$ Parameter der Schichten (d_i,ρ_i und σ_i) sowie die Rauigkeit zwischen Subphase und erster Schicht zu bestimmen.

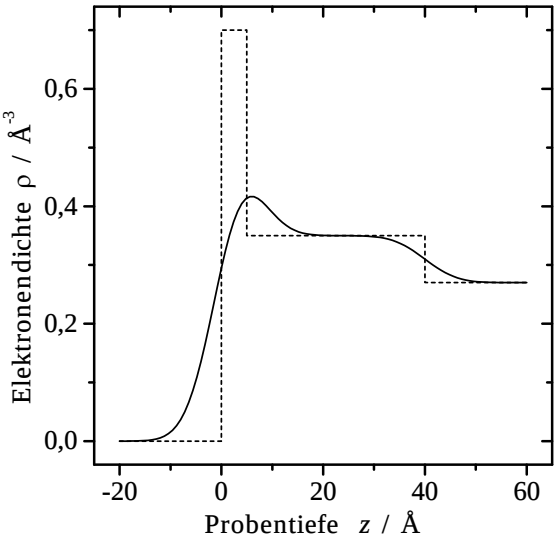

Abbildung A.2: Der Verlauf der Elektronendichte $\rho(z)$ im Rahmen des Zweibox-Modells ohne (strichlierte Linie) und mit rms-Rauigkeit (durchgezogene Linie) mit den Parametern:

Schicht	d / Å	ρ / Å^{-3}	σ / Å
Luft	–	0,00	–
1	5	0,70	5
2	35	0,35	5
Volumen	–	0,27	5

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten modellabhängigen Analysen wurden mit Hilfe des von Chr. Braun entwickelten Computerprogramms *Parratt32* durchgeführt, in dem ebenfalls eine Optimierung von χ^2 durch Variation der Boxmodell-Parameter durchgeführt wird. Da der Minimierungsalgorithmus auf der Newton-Raphson-Methode beruht, die in das nächstgelegene lokale Minimum von χ^2 konvergiert, ist eine sinnvolle Auswahl der Startwerte für alle Parameter besonders wichtig. Da außerdem die Zahl der Parameter mit zunehmender Anzahl der Schichten mit dem Faktor drei steigt, kommt diese Methode nur für Systeme, die durch maximal drei bis vier Schichten zu charakterisieren sind, in Frage.

Bei der Interpretation der Ergebnisse im Rahmen des Modells von Névot und Croce ist ferner stets darauf zu achten, dass die Aussagekraft der ρ_i eingeschränkt ist, wenn der Wert der Rauigkeit in der Größenordnung der Dicke der benachbarten Schichten oder sogar darüber liegt. Dies wird in Abbildung A.2 anhand eines Zweibox-Modells mit und ohne rms-Rauigkeit deutlich. Im Fall der, verglichen mit der Rauigkeit, relativ breiten Schicht 2 wird die tatsächliche Elektronendichte ρ_2 des idealen Modells erreicht und es erfolgt eine „Verschmierung“ der Stufe zu Schicht 1 in der durch σ_2 vorgegebenen Breite. Die Elektronendichte von Schicht 1 dagegen liegt über ihre gesamte Dicke unterhalb von ρ_1. Die Ursache hierfür liegt in der relativ großen Rauigkeit σ_1, die den gleichen Wert besitzt wie die Dicke d_1. Die Verschmierung erfolgt damit über einen z-Bereich, der größer

ist als d_1. Bei der Interpretation der Resultate der Anpassung mit dem Boxmodell sind also nicht die Zahlenwerte der Parameter entscheidend, sondern der sich daraus tatsächlich ergebende Verlauf von $\rho(z)$.

B Verzeichnis der verwendeten Symbole

Symbol	Bedeutung
a	Platzbedarf (Fläche pro Molekül)
a,b,c u. α,β,γ	Einheitszellenparameter
α	Einfallswinkel
α_B	Brewsterwinkel
α_c	kritischer Winkel der Totalreflexion
α_t	Winkel des transmittierten (gebrochenen) Lichtstrahls
β	Imaginärteil des Brechungsindexes von Röntgenstrahlen (Absorption)
d	Schichtdicke
d_{hkl} und d_{hk}	Netzebenenabstand und Netzlinienabstand
δ	Realteil des Brechungsindexes von Röntgenstrahlen (Dispersion)
fwhm	Halbwertsbreite (full width at half maximum)
ϕ	Neigungswinkel (Tilt)
G	Gibbs-Energie
γ	Grenzflächenspannung
h,k,l	Millersche Indizes
$\Gamma^{(1)}$	relative Grenzflächenüberschusskonzentration
H	Enthalpie
$\vec{k}$	Wellenvektor
k	Wellenvektorbetrag
l_{calc}	berechnete Länge eines gestreckten Moleküls
λ	Wellenlänge

Symbol	**Bedeutung** (Fortsetzung)
$\tilde{m}$	Molalität
μ	chemisches Potenzial
μ°	chemisches Standardpotenzial
n	Brechungsindex
N	Anzahl der kohärent zur Diffraktion beitragenden Zentren; Schichtanzahl
N_{A}	Avogadrokonstante
p	Druck
P	Wahrscheinlichkeit im Algorithmus des simulierten Temperns (SA)
$\vec{q}$	Streuvektor
q	Streuvektorbetrag
q_{c}	kritischer Betrag der z-Komponente des Streuvektors der Totalreflexion
r_0	Thomsonsche Streulänge eines Elektrons (klassischer Elektronenradius
R	allgemeine Gaskonstante
r_{p}	Reflexionskoeffizient parallel zur Einfallsebene polarisierten Lichts
r_{s}	Reflexionskoeffizient senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Lichts
$R(q)$	Reflektivität
$R_{\mathrm{F}}(q)$	Fresnelreflektivität
ρ	Elektronendichte; Massendichte
S	Entropie
s^{σ}	Grenzflächenüberschuss der Entropie
σ	rms-Rauigkeiteit
$T_{\mathrm{d1}}, T_{\mathrm{d2}}$	fest/fest-Phasenumwandlungstemperaturen
T_{f}	Oberflächenphasenumwandlungstemperatur
T_{m}	Schmelztemperatur
θ	Streuwinkel
x	Molenbruch
x,y,z	Raumkoordinaten
χ^2	Summe der Fehlerquadrate
ψ	Neigungsrichtung (Azimutwinkel)
ξ	Korrelationslänge

Literaturverzeichnis

[1] J. G. Riess und M. P. Krafft, *Biomaterials*, **19**, 1529 (1998).

[2] M. Winter, *WebElements, The Periodic Table on the World Wide Web* (2000), http://www.webelements.com/.

[3] S. R. Allayarov, D. A. Gordon und I. P. Kim, *J. Fluorine Chem.*, **96**, 61 (1999).

[4] J. B. Gilmour, J. O. Zwicker, J. Katz und R. L. Scott, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3259 (1967).

[5] G. Marchionni, G. Ajroldi, M. C. Righetti und G. Pezzin, *Macromolecules*, **26**, 1751 (1993).

[6] R. G. Bedford und R. D. Dunlap, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 282 (1958).

[7] R. L. Scott, *J. Phys. Chem.*, **62**, 136 (1958).

[8] R. D. Dunlap, R. G. Bedford, J. C. Woodbrey und S. D. Furrow, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2927 (1959).

[9] T. Handa und P. Mukerjee, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3916 (1981).

[10] C. W. Bunn und E. R. Howell, *Nature*, **174**, 549 (1954).

[11] A. Müller, *Proc. R. Soc. A*, **127**, 417 (1930).

[12] A. Müller, *Proc. R. Soc. A*, **138**, 514 (1932).

[13] G. Strobl, B. Ewen, E. W. Fischer und W. Piesczek, *J. Chem. Phys.*, **61**, 5257 (1974).

[14] J. Doucet, I. Denicolò und A. F. Craievich, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1523 (1981).

[15] J. Doucet, I. Denicolò und A. F. Craievich, *J. Chem. Phys.*, **75**, 5125 (1981).

[16] I. Denicolò, J. Doucet und A. F. Craievich, *J. Chem. Phys.*, **78**, 1465 (1983).

[17] G. R. Strobl, H. Schwickert und T. Trzebiatowski, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 274 (1983).

[18] H. Schwickert, G. Strobl und M. Kimmig, *J. Chem. Phys.*, **95**, 2800 (1991).

[19] G. Strobl, H. Elben, R. Jaeger, M. Kimmig, R. Steiner, H. Schwickert und C. Ritter, *J. Chem. Phys.*, **95**, 2807 (1991).

[20] T. Albrecht, R. Jaeger, W. Petry, R. Steiner, G. Strobl und B. Stühn, *J. Chem. Phys.*, **95**, 2817 (1991).

[21] J. Höpken, *Fluorocarbon-Hydrocarbon Molecules, Structural Components for Self-Organizing Materials*, Dissertation, Universiteit Twente (1991).

[22] E. Lermann, *Strukturbildung Von Semifluorierten Alkanen und Seitenkettenfluorierten Polymeren*, Dissertation, Universität Ulm (1997).

[23] M. P. Turberg und J. E. Brady, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7797 (1988).

[24] P. Lo Nostro und S.-H. Chen, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6535 (1993).

[25] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher und R. L. Thomas, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 232 (1996).

[26] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, S. N. Kotsev und R. L. Thompson, *Langmuir*, **13**, 6669 (1997).

[27] G. L. Gaines, Jr., *Langmuir*, **7**, 3054 (1991).

[28] P. Lo Nostro, C. Y. Ku, S.-H. Chen und J.-S. Lin, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10858 (1995).

[29] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, W. F. C. Sager und R. L. Thomson, *Langmuir*, **11**, 977 (1995).

[30] Y. Hayami und G. H. Findenegg, *Langmuir*, **13**, 4865 (1997).

[31] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, zweite Auflage (John Wiley & Sons, 1980).

[32] C.-Y. Ku, P. Lo Nostro und S.-H. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 908 (1997).

[33] R. J. Twieg, T. P. Russell, R. Siemens und J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **18**, 1361 (1985).

[34] K. Motomura, *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 348 (1978).

[35] J. W. Gibbs, *Collected Works*, Band 1 (Dover, New York, 1961).

[36] C. Viney, T. P. Rusell, L. E. Depero und R. J. Twieg, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **168**, 63 (1989).

[37] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction* (Dover Publications, Inc., New York, 1990).

[38] J. Als-Nielsen, D. Jacquemain, K. Kjaer, F. Leveiller, M. Lahav und L. Leiserowitz, *Physics Reports*, **246**, 251 (1994).

[39] M. J. Schwuger, *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Kapitel 1, (S. 1–44) (Georg Thieme, Stuttgart, 1996).

[40] S. Hénon und J. Meunier, *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 936 (1991).

[41] C. Braun, *Grenzflächenstruktur und Grenzflächeneffekte von Phasenübergängen in lyotropen Systemen*, Dissertation, Technische Universität Berlin (1998).

[42] T. C. Huang, H. Toraya, T. N. Blanton und Y. Wu, *J. Appl. Cryst.*, **26**, 180 (1993).

[43] J. S. Pedersen, *J. Appl. Cryst.*, **25**, 129 (1992).

[44] J. S. Pedersen und I. W. Hamley, *J. Appl. Cryst.*, **27**, 36 (1994).

[45] X.-L. Zhou und S.-H. Chen, *Phys. Rev. E*, **47**, 3174 (1993).

[46] K. Kunz, J. Reiter, A. Götzelmann und M. Stamm, *Macromolecules*, **26**, 4316 (1993).

[47] L. G. Parratt, *Phys. Rev.*, **95**, 359 (1954).

[48] C. Braun, *Bestimmung der Grenzflächenspannung aus der Gestalt hängender oder sitzender Tropfen - Überprüfung eines Mess- und Auswerteverfahrens*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin (1992).

[49] J. Andreas, E. Hauser und W. Tucker, *J. Phys. Chem.*, **42**, 1001 (1938).

[50] M. D. Misak, *J. Colloid Interface Sci.*, **27**, 141 (1968).

[51] D. Hönig und D. Möbius, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4590 (1991).

[52] S. Uredat, *Brewsterwinkelmikroskopie an Öl/Wasser-Grenzflächen*, Dissertation, Technische Universität Berlin (1998).

[53] J. F. Rabolt, T. P. Russel und R. J. Twieg, *Macromolecules*, **17**, 2786 (1984).

[54] T. P. Russell, J. F. Rabolt, R. J. Twieg und R. L. Siemens, *Macromolecules*, **19**, 1135 (1986).

[55] C. Viney, R. J. Twieg, T. P. Russell und L. E. Depero, *Liquid Crystals*, **5**, 1783 (1989).

[56] C. Viney, R. J. Twieg und T. P. Russell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **182B**, 291 (1990).

[57] T. M. Birshtein und O. B. Ptitsyn, *Conformations of Macromolecules* (John Wiley & Sons, New York, 1966).

[58] D. L. Dorset, *Macromolecules*, **23**, 894 (1990).

[59] J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober und S. S. Hwang, *Macromolecules*, **28**, 1688 (1995).

[60] W.-J. Sun, S. Tristram-Nagle, R. M. Suter und J. F. Nagle, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **93**, 7008 (1996).

[61] J. D. Abdallah und R. G. Weiss, *Langmuir*, **16**, 352 (2000).

[62] J. C. Earnshaw und C. J. Hughes, *Phys. Rev. A*, **46**, R4494 (1992).

[63] X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, B. M. Ocko und M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 958 (1993).

[64] B. M. Ocko, X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, O. Gang und M. Deutsch, *Phys. Rev. E*, **55**, 3164 (1997).

[65] O. Gang, B. M. Ocko, X. Z. Wu, E. B. Sirota und M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1264 (1998).

[66] O. Gang, X. Z. Wu, B. M. Ocko, E. B. Sirota und M. Deutsch, *Phys. Rev. E*, **58**, 6086 (1998).

[67] Z. Zhang, D. M. Mitrinovic, S. M. Williams, Z. Huang und M. L. Schlossman, *J. Chem. Phys.*, **110**, 7421 (1999).

[68] Y. Hayami, A. Uemura, N. Ikeda, M. Aratono und K. Motomura, *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, 142 (1995).

[69] T. Takiue, A. Yanata, N. Ikeda, Y. Hayami, K. Motomura und M. Aratono, *J. Phys. Chem.*, **100**, 20122 (1996).

[70] G. Weidemann, G. Brezesinski, D. Vollhardt und H. Möhwald, *Langmuir*, **14** (6485-6492).

[71] G. Weidemann, G. Brezesinski, D. Vollhardt, C. De Wolf und H. Möhwald, *Langmuir*, **15** (2901-2910).

[72] T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita und Y. Ueda, *Langmuir*, **15**, 4321 (1999).

[73] O. Gang, J. Ellmann, M. Möller, H. Kraack, E. B. Sirota, B. M. Ocko und M. Deutsch, *Europhys. Lett.*, **49**, 761 (2000).

[74] M. R. Lovell und R. M. Richardson, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, **4**, 197 (1999).

[75] S. Kirkpatrick, C. O. Gelatt und M. P. Vecchi, *Science*, **220**, 671 (1983).

[76] P. Croce und L. Névot, *Revue Phys. Appl.*, **11**, 113 (1976).

[77] L. Névot und P. Croce, *Revue Phys. Appl.*, **15**, 761 (1980).

Wissenschaftliche Publikationen

„Phase Behavior and Scattering Experiments on Oligo(ethylene oxide)-*n*-Perfluorooctyl Ether/Water System“,
P. Marczuk, P. Lang und H.-N. Huang,
J. Phys. Chem., **100**, 13822 (1996).

„Gels of Semifluorinated Alkanes: Structural Investigations by Small Angle X-ray Scattering“,
P. Marczuk und P. Lang,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 102, 1644 (1998).

„Structural X-ray Study on Semifluorinated Alkanes: SFA Revisited“,
P. Marczuk und P. Lang,
Macromolecules, 31, 9013 (1998).

„Bulk structure and surface activity of semifluorinated alkanes“,
P. Marczuk, P. Lang und M. Möller,
Colloids and Surfaces A, 163, 103-113 (2000).

Danksagung

Da zum Gelingen der vorliegenden wissenschaftlichen Arbeit viele andere neben mir beigetragen haben, fühle ich mich zu Dank verpflichtet.

Allen voran möchte ich Herrn Prof. Dr. G. H. Findenegg für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe am Iwan-N.-Stranski-Institut der Technischen Universität Berlin und die ausgesprochen interessante Themenstellung der Dissertation danken. Zusammen mit Herrn Dr. Peter Lang, der einen großen Anteil der Betreuung übernommen hat, standen mir stets zwei Diskussionspartner mit fachlichem Wissen und experimenteller Erfahrung zur Verfügung.

Herrn Prof. Helmuth Möhwald danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Bei der Anfertigung der Arbeit konnte ich stets auf die tatkräftige und kompetente Unterstützung der Mitarbeiter der Werkstatt und des Elektroniklabors zurückgreifen. Mein Dank gilt hier vor allem den Herren Paeplow, Dr. Resewitz und Schimmelpfennig, ohne die das Auf- und Umbauen der „Hardware“ sicher nicht möglich gewesen wäre.

Die in der gesamten Arbeitsgruppe herrschende angenehm herzliche Atmosphäre, aus der im Übrigen einige Freundschaften entsprungen sind, machte die Zeiten der Begeisterung und Euphorie unvergesslich und half mir, Momente der experimentellen Frustration zu überwinden.

Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. M. Möller an der Universität Ulm, insbesondere Dr. Eva Lermann, habe ich die reichliche Auswahl an verschiedenen homologen Substanzen der Perfluoralkylalkane zu verdanken, die im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen.

Herrn S. K. Mehta danke ich für die sorgfältige Durchführung von einigen Messreihen an hängenden Tropfen, die ihrem Namen nicht immer alle Ehre machen.

Die sehr interessanten, aber aufgrund des 24stündigen Messbetriebs physisch und psychisch belastenden experimentellen Messungen am HASYLAB in Hamburg, konnten nur mit der Unterstützung einiger aufopferungsvollen Kollegen erfolgreich durchgeführt werden. Allen denen, die die eine oder andere Nacht am Messplatz D4 oder BW1 mit Perfluoralkylalkanlösungen auf dem Probenteller verbracht haben, möchte ich ebenfalls ausdrücklich danken.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Piotr Waldemar Marczuk
Geburtsdatum:	23. August 1970 in Bütow
Familienstand:	ledig
Staatsangeh.:	deutsch

Schulbildung

09/76–12/80	Grundschule Bütow / Polen
12/80	Aussiedlung in die Bundesrepublik Deutschland
01/81–06/83	Moabiter Grundschule in Berlin
08/83–06/90	Menzel-Gymnasium in Berlin
06/90	Abitur

Studium

09/90–03/96	Studium der Chemie an der Technischen Universität Berlin
10/92	Diplom-Vorprüfung
03/96	Diplom-Hauptprüfung
09/95–03/96	Diplomarbeit mit dem Thema: „Vergleichende Untersuchungen zur Adsorption von Alkylglucosiden aus wäßrigen Lösungen“

Berufstätigkeit

07/94–03/96	studentische Hilfskraft an der Technischen Universität Berlin
seit 04/96	wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Berlin, Tätigkeit in Forschung und Lehre sowie Anfertigung der Dissertation