

Struktur und Dynamik von komplexen Flüssigkeiten in beschränkten Geometrien

Dynamische Lichtstreuung und Doppelbrechung

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II

— Physik und Mechatronik —

der Universität des Saarlandes

von

Matthias Alfred Gerhard Wolff

Saarbrücken

2010

Tag des Kolloquiums: 19. Juli 2010

Dekan: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. C. Becher

Mitglieder des

Prüfungsausschusses:

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. U. Hartmann (Vorsitz)

Priv.-Doz. Dr. rer. nat. P. Huber (Gutachter)

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. R. Birringer (Gutachter)

Dr. rer. nat. S. Gier (Akademischer Mitarbeiter)

Eidesstattliche Versicherung**Saarbrücken, 12. April 2010**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Matthias Wolff

Poets say science takes away from the beauty of the stars - mere globs of gas atoms.
I, too, can see the stars on a desert night, and feel them. But do I see less or more?

Richard P. Feynman
(1918-1988)

Für alle Sterne, die mir den Weg gewiesen haben.

Übersicht

Im ersten Teil der Arbeit wird der Aufbau eines Experiments zur dynamischen Lichtstreuung an Flüssigkeitsoberflächen vorgestellt. Die gemessenen Autokorrelationsfunktionen geben Einblick in das Spektrum thermisch angeregter Kapillarwellen und ermöglichen die Bestimmung der Oberflächenspannung und der Viskosität von Flüssigkeiten.

Mit dieser Methode wird der Surface-Freezing-Phasenübergang von Tetrakosan untersucht. Dämpfung und Frequenz der Kapillarwellen weisen im Einklang mit vorangehenden Untersuchungen anderer Alkane [1–3] eine Diskontinuität am Phasenübergang auf.

Bei der medium viskosen Ionenflüssigkeit [BMIM]BF₄ können anhand des Übergangs von propagierenden zu überdämpften Kapillarwellen die Vorhersagen der linear-response-Theorie [4] und das Spektrum überprüft werden. Zudem wird die Bedeutung des homodyn Anteils in den Autokorrelationen diskutiert. Vergleichbare Messungen wurden 2006 an der European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble mit Photonenkorrelationspektroskopie von Röntgenstrahlung unter streifendem Einfall durchgeführt [5].

Im zweiten Teil der Arbeit werden kombinierte Sorptionsisothermen- und Doppelbrechungsmessungen präsentiert. Diese ermöglichen die Untersuchung der Orientierung adsorbierter optisch anisotroper Moleküle in porösem Silikatglas. Im Vergleich optisch anisotroper Moleküle mit isotropen Referenzmolekülen kann sowohl für Fluorbenzol als auch für Acetonitril eine schwache Ordnung der Moleküle in den ersten Monolagen nachgewiesen werden.

Abstract

In the first part of the thesis the construction and functionality of an experiment for dynamic light scattering are described. The obtained autocorrelation functions give access to the spectra of thermally excited capillary waves and allow the determination of the surface tension and the viscosity of liquids.

Using this technique the surface freezing phase transition of tetracosane is investigated. Like alkanes known from previous studies [1–3] the damping and frequency of the capillary waves show a discontinuity at the point of surface freezing.

With the moderately viscous ionic liquid [BMIM]BF₄ predictions of the linear-response theory [4] for the transition from propagating to overdamped modes and the spectra of the capillary waves can be verified. Additionally the importance of the homodyne contribution to the autocorrelation functions is discussed. Comparable measurements have been carried out in 2006 at the European Synchrotron Radiation facility in Grenoble using Grazing Incidence X-Ray Photon Correlation Spectroscopy [5].

In the second part of the thesis, combined sorption isotherm and birefringence measurements are presented that allow for the exploration of adsorbed anisotropic molecules in porous silica. Comparison of anisotropic with isotropic reference molecules reveals a weak orientational ordering within the first two monolayers both for fluorobenzene and acetonitrile.

Inhaltsverzeichnis

I. Lichtstreuung	13
1. Einführung	15
2. Methode	17
2.1. Oberflächenwellen	17
2.2. Lichtstreuung an Kapillarwellen	19
2.2.1. Bestimmung des Impulsübertrags q	20
2.2.2. Autokorrelation	20
2.2.3. Heterodyning	21
2.2.4. Interpretation der Messdaten	22
2.3. Surface-Freezing	22
3. Aufbau	25
3.1. Probenzelle	25
3.2. Strahlfalle	26
3.3. Schwingungsdämpfung	28
3.4. Detektor und Korrelatorkarte	29
3.5. Ansteuerung und Datensammlung	29
3.6. Strahlnachführung	30
4. Alkan - Tetrakosan ($C_{24}H_{50}$)	31
4.1. Motivation	31
4.2. Experimentführung	32
4.3. Messdaten	32
4.3.1. Autokorrelationsfunktionen	32
4.3.2. Analyse	33
4.4. Interpretation	37

5. Ionenflüssigkeit [BMIM]BF₄	39
5.1. Motivation	39
5.2. Experimentführung	40
5.3. Messdaten	40
5.3.1. Autokorrelationsfunktionen	40
5.3.2. Analyse	41
5.4. Interpretation	47
6. Zusammenfassung und Ausblick I	49
6.1. Zusammenfassung	49
6.2. Ausblick	50
II. Doppelbrechung	53
7. Motivation	55
8. Einführung	57
9. Aufbau	59
9.1. Probenzelle	60
9.2. Photoelastischer Modulator	61
10. Poröse Matrix	63
10.1. Präparation	63
10.2. Optische Eigenschaften	63
11. Adsorbate	65
12. Methode	69
12.1. Retardierung	69
12.2. Effektives Medium	70
13. Daten und Interpretation	73
13.1. Sorptionsisothermen	73
13.2. Doppelbrechung	74
13.2.1. Qualitative Analyse	74
13.2.2. Quantitative Analyse	75
13.3. Monte-Carlo-Simulationen	77

14. Zusammenfassung und Ausblick II	81
14.1. Zusammenfassung	81
14.2. Ausblick	81

Teil I.

Lichtstreuung

1. Einführung

Bei der Überlagerung kohärenten Lichts unterschiedlicher Phase entstehen Interferenzmuster. Eine Phasenverschiebung zwischen Teilstrahlen einer Lichtquelle kann in Reflexion von einer auf der Größenordnung der entsprechenden Wellenlänge rauen Oberfläche hervorgerufen werden. Dabei wirken die einzelnen Unebenheiten als Streuzentren.

Laser-Licht besitzt eine sehr hohe Kohärenzlänge – wird dieses auf eine raue reflektierende Oberfläche gerichtet, so zeigt sich in Reflexion ein charakteristisches Fleckenmuster (Speckle-Pattern). Ein Beispiel für ein solches Muster wird in Abbildung 1.1 gezeigt¹.

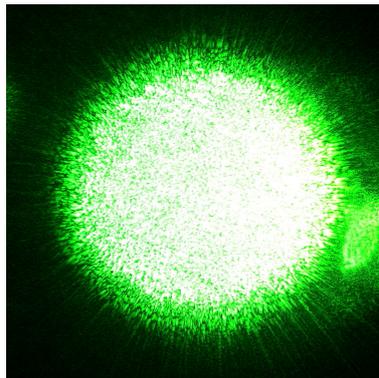


Abbildung 1.1.: *CCD-Aufnahme des Fleckenmusters eines an einer rauen Oberfläche reflektierten grünen Laserstrahls. Interferenzen sind deutlich zu erkennen.*

Die unterschiedliche Intensität in dieser CCD-Aufnahme eines an einer rauen Oberfläche reflektierten grünen Laserstrahls ist auf die Interferenz von Teilstrahlen zurückzuführen. Raue Oberflächen ohne regelmäßige Struktur rufen ein zufälliges, statisches Fleckenmuster hervor. Bei der sogenannten Speckle-Interferometrie werden diese Muster unter anderem zur Charakterisierung von Spannung und Deformation rauer fester Oberflächen untersucht.

Flüssigkeiten weisen eine thermisch induzierte Rauheit an der Oberfläche auf. Diese ist auf die Überlagerung von mikroskopischen Oberflächenwellen (Kapillarwellen) zurückzuführen.

¹Original: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Laser_speckle.jpg – veröffentlicht von Steve Jurvetson unter der Creative Commons Licence CC-BY-2.5, (Stand: 12. April 2010).

Die Rauheit ist dynamisch, daher ändert sich auch das Fleckenmuster mit der Zeit. Die Amplituden der Deformationen der glatten Oberfläche liegen in der Größenordnung einiger Å. Ein einfallender Laserstrahl produziert in Reflexion an der Flüssigkeitsoberfläche ein fluktuierendes Fleckenmuster, dessen zeitaufgelöste Untersuchung Aufschluss über die Eigenschaften der Oberfläche und der Flüssigkeit gibt. Diese Methode ist als *Dynamische Lichtstreuung* (DLS) bekannt und hervorragend zum störungsfreien Studium der Grenzflächendynamik von Flüssigkeiten geeignet.

Aus Frequenz ω und Dämpfung Γ der Kapillarwellen können die dynamische Viskosität η , die Oberflächenspannung σ sowie die Dichte ρ von Flüssigkeiten bestimmt werden.

2. Methode

2.1. Oberflächenwellen

Die Eigenschaften von Molekülen oder Atomen an der Oberfläche einer Flüssigkeit unterscheiden sich grundsätzlich von denen innerhalb des Volumens (Bulk), da sie nicht vollständig von gleichen Nachbarmolekülen umgeben sind. Als Konsequenz besitzen Moleküle in dieser ausgezeichneten Position Überschussenergie aus welcher eine höhere mittlere quadratische Verschiebung in vertikaler Richtung resultiert. Diese thermisch verursachte Rauheit ist eine Überlagerung von Oberflächenwellen, den sogenannten Kapillarwellen. Die Verschiebungen $\xi(\vec{r}, t)$ am Ort \vec{r} zum Zeitpunkt t gegenüber der glatten Oberfläche können durch entsprechende Fourier-Komponenten mit Wellenvektoren \vec{q} und Fourier-Amplituden $\tilde{\xi}(\vec{q}, t)$ ausgedrückt werden [6].

$$\xi(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{q}} \tilde{\xi}(\vec{q}, t) e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad (2.1)$$

Die Oberflächenspannung σ bildet die rücktreibende Kraft der Kapillarwellen, die Viskosität η der Flüssigkeit die Dämpfung. Sowohl Bulk- als auch Grenzflächenparameter bestimmen somit die Eigenschaften dieser Wellen. Die linear-response-Theorie ermöglicht eine theoretische Beschreibung der Oberflächenrauheit. Sie wird im Detail von J. Jäckle und K. Kawasaki in [7] diskutiert. Im Gegensatz zu vorangehenden Arbeiten etwa von Levich [8] und Lucassen-Reynders [9] wird in der linear-response-Theorie die thermische Besetzung der Oberflächenzustände berücksichtigt.

Oberflächenwellen auf einer freien flüssigen Oberfläche werden durch die linearisierte Navier-Stokes-Gleichung für inkompressible Flüssigkeiten beschrieben. Ihre Lösung erlaubt die Berechnung der dynamischen Oberflächen-Suszeptibilität $\chi(q, \omega)$ (mit Dichte ρ , Betrag des Wellenvektors q , Frequenz ω und der dynamischen Viskosität $\nu = \eta/\rho$).

$$\chi(q, \omega) = \frac{\rho/q}{gq + (\sigma/\rho)q^3 - (\omega + 2i\nu q^2)^2 - 4\nu^2 q^4 (1 - i\omega/(\nu q^2))^{1/2}} \quad (2.2)$$

Die kompakte Darstellung von $\chi(q, \omega)$ in Formel 2.3 lässt sich mit den Ersetzungen $\omega_s(q)$ und $\Gamma(q, \omega)$ realisieren.

$$\chi(q, \omega) = \frac{\rho/q}{\underbrace{\omega_s^2(q) - \omega^2 - i\omega\Gamma(q, \omega)}_{D(q, \omega)}} \quad (2.3)$$

$$\Gamma(q, \omega) = 4\nu q^2 + (i/\omega)(2\nu q^2)^2 \left(1 - \left(1 - \frac{i\omega}{\nu q^2}\right)^{1/2}\right) \quad (2.4)$$

$$\omega_s(q) = \left(gq + \frac{\sigma}{\rho}q^3\right)^{1/2} \quad (2.5)$$

$\omega_s(q)$ ist die Frequenz einer Oberflächenwelle auf der idealen inkompressiblen Flüssigkeit², $\Gamma(q, \omega)$ der Dämpfungsanteil. Der Nenner $D(q, \omega)$ bildet die Grundlage der Analyse in [8] und [9] – die Dispersionsgleichung $D(q, \omega) = 0$. Unterhalb von

$$q_g = \sqrt{g\rho/\sigma} \quad (2.6)$$

wird das Spektrum der Oberflächenwellen signifikant durch die Gravitation beeinflusst. Für die Kapillarwellen mit ihrer Wellenlänge von einigen μm kann der gravitative Anteil vollständig vernachlässigt werden.

Die zu erwartende mittlere quadratische Amplitude der Fourier-Komponenten kann aus der statischen Suszeptibilität $\chi(q, \omega = 0)$ berechnet werden [7, 10] (k_B ist die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur).

$$\left\langle |\tilde{\xi}(q)|^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{\rho g + \sigma q^2} \quad (2.7)$$

Für eine typischen Oberflächenspannung von $1 - 100 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ und eine Dichte von $\rho \approx 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ liegt die zu erwartende Oberflächenrauheit bei Raumtemperatur in der Größenordnung von $0,5 \text{ \AA}$.

Das Spektrum $S(q, \omega)$ wird in [4, 7] für verschiedene Grenzfälle aus der Suszeptibilität $\chi(q, \omega)$ berechnet.

²Bei dünnen Flüssigkeitsfilmen ist $\bar{\omega}_s = \omega_s \cdot \tanh(qh)$ – diese Abhängigkeit kann im Experiment vernachlässigt werden, da $\tan(qh) \approx 1$ bei einer Filmdicke $h \approx 100 \mu\text{m}$ und $q \approx 20000 \text{ m}^{-1}$.

$$S(q, \omega) = -2k_B T(q/\rho) \frac{\text{Im}(D(q, \omega))}{|D(q, \omega)|^2} \frac{1}{\omega} \quad (2.8)$$

$$S_L(q, \omega) = 2k_B T(q/\rho) \frac{2\Gamma_L(q)}{(\omega^2 - \omega_s^2(q))^2 + (2\omega\Gamma_L(q))^2} \quad (2.9)$$

$$S_H(q, \omega) = 2k_B T \frac{1}{\sigma q^2} \frac{\Gamma_H(q)}{\omega^2 + \Gamma_H^2(q)(1 + q_g^2/q^2)^2} \quad (2.10)$$

Im Fall niedrig viskoser Flüssigkeiten reduziert sich $S(q, \omega)$ auf $S_L(q, \omega)$ und weist zwei scharfe Brillouin-Peaks (Stokes und Anti-Stokes) bei $\omega = \omega_s(q) = \sqrt{gq + \sigma q^3/\rho}$ auf. Die Dämpfung³ beträgt $\Gamma_L(q) = 2\eta/\rho q^2$. Hoch viskose Flüssigkeiten erlauben keine propagierenden Moden auf der Oberfläche. Die Dämpfung nimmt die Form $\Gamma_H(q) = \sigma/(2\eta)q$ an und $S_H(q, \omega)$ lässt sich durch eine Lorentz-Funktion beschreiben.

Die Grenze zwischen propagierenden und überdämpften Oberflächenwellen wird nach [10] durch das in Formel 2.11 dargestellte Verhältnis von Oberflächenspannung zu Viskosität beschrieben.

$$y = \frac{\sigma\rho}{4\eta^2 q} \quad (2.11)$$

Für $y \leq 0,145$ werden die Lösungen für $\omega(q)$ aus $D(q, \omega) = 0$ vollständig imaginär und die Wellen sind überdämpft, während $y > 0,145$ propagierende Wellen erlaubt. Der Übergang wird oft als *kritische Dämpfung* bezeichnet⁴.

2.2. Lichtstreuung an Kapillarwellen

Die Streuung von Licht an Kapillarwellen wurde erstmals 1908 von Smoluchowski [11] beschrieben und wenig später von Mandelstam [12] bestätigt.

Thermisch angeregte Kapillarwellen rufen auf der Flüssigkeitsoberfläche eine mikroskopische Variation des Brechungsindex hervor, sodass einfallendes Licht zum Großteil reflektiert, ein kleiner Teil jedoch gestreut wird [10]. Die Amplitude und damit auch die Streuintensität hängen von den Eigenschaften der Flüssigkeit ab, da die Kapillarwellen von den Größen Oberflächenspannung und Viskosität bestimmt werden.

Die Oberflächenwellen respektive ihre Fourier-Komponenten verhalten sich analog zu os-

³Für die Dämpfung ist die Flanke des Peaks von Bedeutung, daher Half-Width-Half-Maximum (HWHM).

⁴Es handelt sich allerdings nicht um ein kritisches Phänomen wie es beispielsweise bei Phasenübergängen in der Festkörperphysik auftritt.

zillierenden optischen Gittern. Das Licht wird an diesen quasi-elastisch gestreut. Dabei verschiebt sich die Frequenz minimal durch den Doppler-Effekt [13].

2.2.1. Bestimmung des Impulsübertrags q

Von den Kapillarwellen erhalten die Photonen im Streuprozess einen Impulsübertrag q parallel zur Oberfläche. Dieser ist geometrisch mit den bekannten Parametern des Experiments verknüpft. Zu jeder Oberflächenwelle gibt es einen korrespondierenden Streuvektor $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$. So ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen dem Streuwinkel $\Psi + \delta$

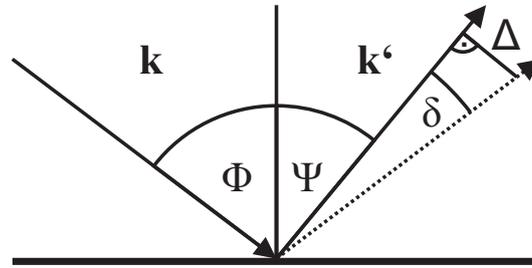


Abbildung 2.1.: *Streugeometrie des Lichtstreuexperiments – der einfallende Strahl \vec{k} wird reflektiert (gestrichelte Linie) und in \vec{k}' gestreut.*

und dem Einfallswinkel Φ (zum Lot gemessen) der Impulsübertrag q als Funktion von Detektorposition Δ und Abstand l sowie der Wellenlänge λ (Formel 2.13).

$$\Psi = \Phi - \delta = \Phi - \arctan\left(\frac{\Delta}{l}\right) \quad (2.12)$$

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (\sin(\Phi) - \sin(\Psi)) \quad (2.13)$$

2.2.2. Autokorrelation

Die Autokorrelationsfunktion $F(\tau)$ mit der Korrelationszeit τ beschreibt die Ähnlichkeit zwischen einem Signal $f(t)$ und seiner zeitlichen Verschiebung $f(t + \tau)$. Weist das Signal eine Periodizität auf, so wird dies in der Autokorrelationsfunktion abgebildet, selbst wenn das Signal stark verrauscht ist.

$$F(\tau) = \langle f(t)f(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \overline{f(t)} f(t + \tau) dt \quad (2.14)$$

Im Experiment wird die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $G^{(2)}(q, \tau)$ gemessen: Aus dem fortlaufenden Entstehen und Zerfallen der verschiedenen Moden auf der Oberfläche ergibt sich eine Fluktuation der Intensität $I(q, t)$ des Streulichts.

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle \quad (2.15)$$

Diese kann unter Verwendung der Siegert-Relation mit der dynamischen Amplituden-Autokorrelationsfunktion $\tilde{C}(q, \tau)$ ausgedrückt werden [14]. Über das Wiener-Khintchine-Theorem [15] ist $\tilde{C}(q, \tau)$ direkt mit der Fourier-Transformation des Spektrums $S(q, \omega)$ verknüpft.

$$\tilde{C}(q, \tau) = \frac{1}{2\pi} \int d\omega S(q, \omega) e^{-i\omega\tau} \quad (2.16)$$

Ausgehend von den in [4] diskutierten Grenzfällen für $S(q, \omega)$ lässt sich somit die Amplituden-Autokorrelationsfunktion $\tilde{C}(q, \tau)$ für hoch viskose und niedrig viskose Flüssigkeiten errechnen.

Für niedrig viskose Flüssigkeiten nimmt die Amplituden-Autokorrelationsfunktion die Gestalt eines exponentiell gedämpften Kosinus an.

$$\tilde{C}_L(q, \tau) \approx \frac{k_B T}{\sigma} \frac{1}{q^2 + q_g^2} \cos(\omega_s(q)\tau) e^{-\Gamma(q)\tau} \quad (2.17)$$

$$\omega_s(q) = \left(gq + \frac{\sigma}{\rho} q^3 \right)^{1/2} \quad (2.18)$$

$$\Gamma(q) = \frac{2\eta}{\rho} q^2 \quad (2.19)$$

Im Gegensatz dazu ergibt sich im Fall hoch viskoser Flüssigkeiten nur ein exponentieller Dämpfungsterm, in Einklang mit den nach Formel 2.11 zu erwartenden überdämpften Moden.

$$\tilde{C}_H(q, \tau) = \frac{k_B T}{\sigma} \frac{1}{q^2 + q_g^2} e^{-\Gamma(q)\tau(1+q_g^2/q^2)} \quad (2.20)$$

$$\Gamma(q) = \frac{\sigma}{2\eta} q \quad (2.21)$$

2.2.3. Heterodyning

Die Form des vom Detektor erfassten und mit der in Abschnitt 3.4 beschriebenen digitalen Autokorrelatorkarte korrelierten Signals wird in [14] explizit berechnet. Dabei wird insbesondere die Möglichkeit, ein weiteres Signal (beispielsweise statisch an Kompen-

ten im Strahlengang gestreutes Licht) als lokalen Oszillator in den Detektor einzukoppeln, eingeschlossen. Dieses Verfahren wird als Heterodyning bezeichnet.

In erster Näherung und unter Vernachlässigung aller Auflösungseffekte besitzt die gemessene normierte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(q, \tau)$ einen linearen Term in $\tilde{C}(q, \tau)$, der durch das Heterodyning verursacht wird und einen quadratischen (homodynen) Anteil, der allein auf den Streuprozess zurückzuführen ist.

$$g^{(2)}(q, \tau) = \frac{G^{(2)}(q, \tau)}{\bar{I}^2(q)} \propto \underbrace{A \cdot \tilde{C}(q, \tau)}_{\text{Heterodyne}} + \underbrace{B \cdot |\tilde{C}(q, \tau)|^2}_{\text{Homodyne}} \quad (2.22)$$

Je nach dem Verhältnis der Amplitude des lokalen Oszillators zu der des eigentlichen Streusignals dominiert nach [14] entweder einer der beiden Anteile, oder es entsteht eine Überlagerung. Im Experiment wurde ein dominantes heterodynes Signal beobachtet.

2.2.4. Interpretation der Messdaten

In Abbildung 2.2 ist exemplarisch die normierte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion einer Messung von $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ bei 332,0 K ($q = 22102 \text{ m}^{-1}$) gezeigt. Für die Anpassung der Daten wurde $\tilde{C}_L(q, \tau)$ in Formel 2.22 eingesetzt. Der homodyne Anteil stellt sich dabei als vernachlässigbar heraus ($B < 10^{-4} \cdot A$). Das Ergebnis der Anpassung ist zum Vergleich in Abbildung 2.2 eingezeichnet. Die Standardabweichung der Frequenz liegt unterhalb von 1 %, die der Dämpfung bei ≈ 3 %. Die Frequenz $\omega(q, T)$ und Dämpfung $\Gamma(q, T)$ lassen sich somit einfach aus den Messdaten extrahieren. Aus ihnen können mit Formel 2.18 und Formel 2.19 die Oberflächenspannung σ und die Viskosität η , sowie die Dichte ρ berechnet werden.

Kann weder der Grenzfall hoher noch der niedriger Viskosität angenommen werden, lassen sich die Messdaten durch die numerisch invers Fourier-Transformierte von $S(q, \omega)$ anpassen. Auch die Einführung von Korrekturfunktionen für ω und Γ ist möglich. In Abschnitt 5 wird diese Problematik am Beispiel einer medium viskosen Flüssigkeit im Detail diskutiert.

2.3. Surface-Freezing

Der als Surface-Freezing bezeichnete Phasenübergang erster Ordnung⁵ wurde 1992 zum ersten Mal diskutiert [1]. Die Ableitung der Oberflächenspannung $\sigma(T)$ von Alkanschmel-

⁵Definition nach Ehrenfest.

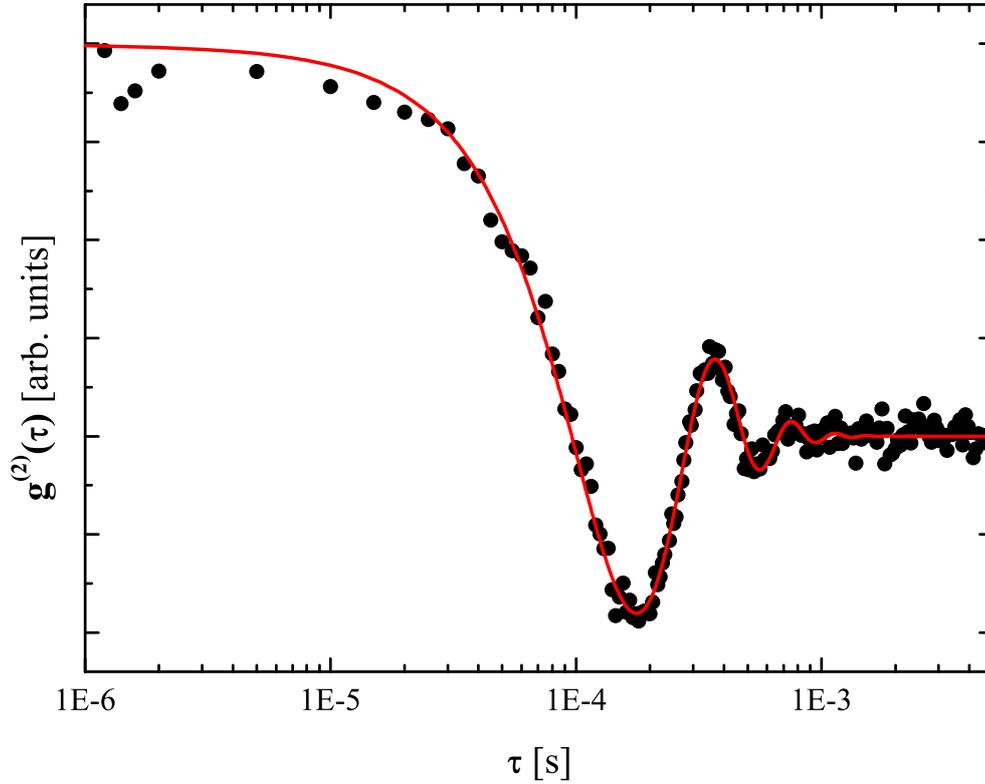


Abbildung 2.2.: Intensitäts-Autokorrelationsfunktion von Tetrakosan ($C_{24}H_{50}$) bei $332,0\text{ K}$ und $q = 22102\text{ m}^{-1}$: Autokorrelation (schwarze Kreise) mit angepasstem $\hat{C}(q, \tau)$ (rote Linie). Die Frequenz der Kapillarwelle beträgt $\omega = 16359 \pm 95\text{ s}^{-1}$ und ihre Dämpfung $\Gamma = 4328 \pm 118\text{ s}^{-1}$.

zen (C_nH_{2n+2} , in [1] $15 \leq n \leq 18$), gemessen mit einer Wilhelmy-Platte, ändert sich sprunghaft bei einer Temperatur T_{SF} leicht oberhalb der Bulk-Gefrieretemperatur T_F . Für freie Oberflächen einkomponentiger Flüssigkeiten ist dies gerade die Oberflächendichte der Überschussentropie:

$$S^\sigma = -\frac{d\sigma}{dT} \quad (2.23)$$

S^σ ist für einkomponentige Flüssigkeiten allgemein positiv, da die Moleküle an der Oberfläche mehr Freiheitsgrade besitzen als im Bulk [16]. Bei den Alkansmelzen durchläuft S^σ jeweils bei $T_{SF} > T_F$ eine diskontinuierliche Änderung. Dies weist auf eine deutliche Variation der Oberflächeneigenschaften hin, welche sich auf die molekularen Freiheitsgrade auswirkt. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen [2, 17] zeigen, dass auf der Oberfläche bei T_{SF} spontan eine kristalline Monolage des Alkans entsteht, in welcher die Moleküllängsachsen parallel zur Oberflächennormalen ausgerichtet sind.

Eine solche Monolage wirkt sich unmittelbar auf das Spektrum der Kapillarwellen auf der Oberfläche und deren Dämpfung aus, da zusätzlich Energie an der Monolage dissipiert. Die modifizierten Größen können numerisch aus der in [18] hergeleiteten Dispersionsgleichung berechnet werden, oder dem Grenzfall hoher Frequenz aus [19] entnommen werden. Wird das viskoelastische Verhalten auf die Oberfläche beschränkt, kann stattdessen auch eine einfache Substitution der Oberflächenspannung $\sigma \rightarrow \bar{\sigma}$ in der Dispersionsgleichung $D(q, \omega) = 0$ aus Formel 2.3 erfolgen [20].

$$\bar{\sigma} = \sigma + \bar{\gamma}_S + i\omega\bar{\eta}_t \quad (2.24)$$

$$\gamma = \bar{\gamma}_S + i\omega\bar{\eta}_t \quad (2.25)$$

γ ist der transversale Schermodul und ein Maß für den Widerstand der Oberfläche gegen Verformungen.

Aus $D(\omega) = 0$ folgen in erster Näherung die modifizierten hydrodynamischen Zusammenhänge:

$$\omega(q) = \left(\frac{\sigma q^3}{\rho} + \frac{\bar{\gamma}_S q^3}{\rho} \right)^{1/2} \quad (2.26)$$

$$\Gamma(q) = \frac{2\eta q^2}{\rho} + \frac{\bar{\eta}_t q^3}{2\rho} \quad (2.27)$$

Bei spontanem Entstehen einer kristallinen Monolage auf der Oberfläche verschieben sich also Frequenz und Dämpfung der Kapillarwellen sprunghaft zu größeren oder kleineren Werten, abhängig vom Vorzeichen von $\bar{\gamma}_S$ und $\bar{\eta}_t$.

3. Aufbau

Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus. Als Lichtquelle dient ein Helium-Neon-Laser (Thorlabs, HRP170) mit 17 mW Ausgangsleistung bei $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ und hoher Frequenzstabilität (Herstellerangabe: Rauschen $< 1\%$). Störungen im Intensitätsprofil des Lasers werden durch einen Gauß-Filter (GF) aus Linse und Lochblende ($\varnothing = 100 \mu\text{m}$) minimiert. Zwei weitere Linsen (L1,L2) dienen der Kollimation und der Aufweitung. Das Laserlicht wird über Spiegel umgelenkt und trifft unter definiertem Winkel Φ auf die Flüssigkeitsoberfläche in der Probenzelle. Das Streulicht wird zusammen mit dem reflektierten Strahlanteil über zwei weitere Spiegel auf den $\approx 3 \text{ m}$ entfernten Detektor (Single-Photon-Counting-Module, SPCM) gelenkt. Der reflektierte Strahl dient als Referenz für die Detektorposition, welche mit einem Schrittmotor (Auflösung $1000 \frac{\text{Schritte}}{\text{cm}}$) variiert werden kann. Schließlich wird das Signal des SPCM über die Korrelatorkarte verarbeitet und die Autokorrelationsfunktion auf dem Rechner gespeichert.

Für ein optimales Ergebnis müssen alle optischen Komponenten exakt ausgerichtet werden. Deshalb sind alle Linsen auf einer optischen Bank montiert, die Spiegel sind verkippt- und drehbar gelagert. Fehler in der Linsenausrichtung führen zu einem elliptischen Strahlprofil. Justiert wurden alle Komponenten durch Rückreflexe. Insbesondere die genaue Positionierung der Lochblende ist bedeutend, da kleinste Abweichungen konzentrische Ringe in der Detektorebene entstehen lassen und die Wirkung des Raumfilters zunichte machen.

3.1. Probenzelle

Für die Messungen ist eine hohe Temperaturstabilität erforderlich. Die verwendete Probenzelle (Abbildung 3.2) ist evakuierbar und modular aufgebaut. Im Inneren liegt eine auswechselbare Edelstahl-Schale auf einer Kupfer-Heizplatte mit integriertem PT-100 Temperatursensor. Der Effekt der durch Adhäsion an den Wänden hervorgerufenen Oberflächenkrümmung der Flüssigkeit ist im Zentrum der Schale bei einem Durchmesser von 10 cm vernachlässigbar. Heizplatte und Schale sind zur Isolation gegen das Gehäuse in einen dicken Teflonblock eingebettet. Eine dicke Glasplatte ($d = 7 \text{ mm}$) dient als Abdeckung, um Mehrfachreflexionen zu minimieren und sie durch deutlichen Strahlversatz

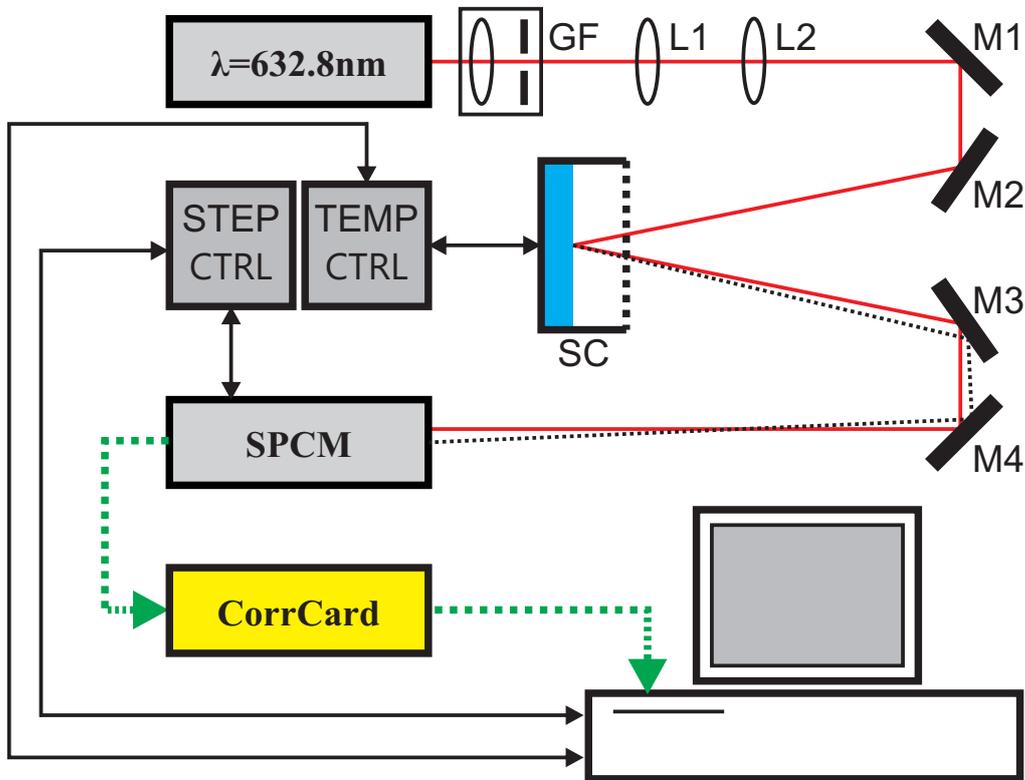


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Untersuchung der dynamischen Lichtstreuung. Die optischen Komponenten sind (dem Strahlengang folgend): HeNe-Laser, Gauß-Filter (GF), Linse (L1,L2), Spiegel M1-M4, Probenzelle (SC) und Detektor (SPCM). Zudem sind die Schrittmotorsteuerung, der Temperaturregler und die Korrelatorkarte funktional eingeordnet. Das vom primären Strahlengang (rot) abweichend verlaufende Streulicht ist exemplarisch angedeutet (schwarz-gestrichelt).

effektiv vom Hauptstrahl separieren zu können. Zur Verbesserung der Temperaturstabilität wird die Probenzelle zusätzlich mit Aluminiumfolie gedämmt.

3.2. Strahlfalle

Der im Experiment verwendete dünne Flüssigkeitsfilm dämpft die störenden Schwerewellen. Die partielle Absorption des Laserstrahls durch den Boden der Probenzelle bewirkt jedoch eine lokale Erwärmung in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche, wodurch deren Eigenschaften verändert werden und insbesondere Phasenübergänge verschoben oder aufgeweicht werden können. Außerdem wird eine schwache Konvektion im Flüssigkeitsfilm hervorgerufen, wodurch der reflektierte Strahl leicht im Winkel variiert, er „schwimmt“. Ein weiteres Problem stellt die hohe Intensität des am rauen Boden der Probenzelle in di-

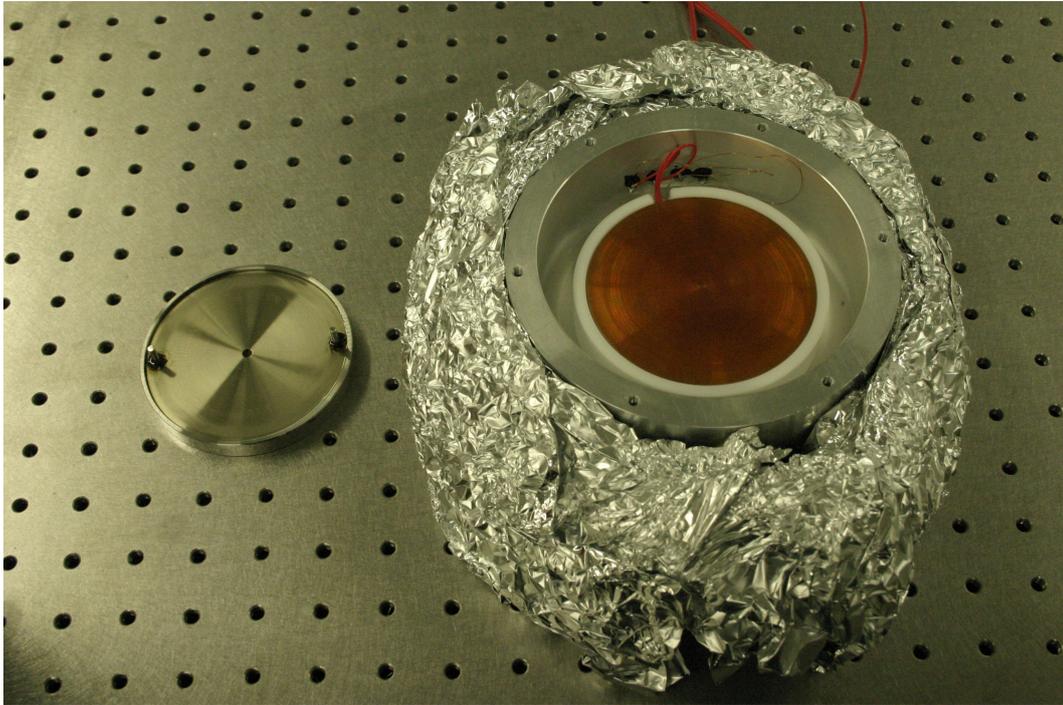


Abbildung 3.2.: *Edelstahl-Schale und Probenzelle ohne Abdeckung: Die Zelle ist mit Aluminiumfolie zusätzlich gedämmt, im oberen Bereich ist die mit Stycast geklebte Elektronikdurchführung für die Kupfer-Heizplatte und den PT-100 Temperatursensor zu erkennen. Die Heizplatte ist in einen Teflonblock eingebettet. Die Aluminiumfolie verdeckt den KF-Flansch zum optionalen Anschluss einer Membranpumpe.*

rekter Nähe zur untersuchten Oberfläche entstehenden statischen Streulichtes dar. Dieses dient wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, als lokaler Oszillator. In ersten Test-Messungen war die Intensität jedoch um Größenordnungen zu hoch und der Detektor in beständiger Sättigung.

Abhilfe schafft die daraufhin für die Probenzelle entwickelte Strahlfalle (Abbildung 3.3). Die runde Metallplatte passt in die Al-Schale der Probenzelle und besitzt in der Mitte ein konisches Loch. Die Bohrung ist etwas größer als der Abdruck des Laserstrahls in der Ebene und lässt diesen ungehindert den Boden der Schale erreichen. Dort wird der Strahl gestreut und das Licht wird von den Kegelseiten vielfach reflektiert. Die dabei übertragene Wärme wird über das Metall fern der Oberfläche abgeleitet und verteilt. Da aus dem Konus kaum Licht in Richtung des Detektors entkommt, konnte das Streulicht drastisch reduziert werden, sodass effektives Heterodyning möglich ist. Die unmittelbaren Auswirkungen der lokalen Erwärmung wurden bei Verwendung der Strahlfalle nicht mehr beobachtet. Das Loch ist klein genug, um weiterhin eine gute Dämpfung der Schwerewellen zu gewährleisten.

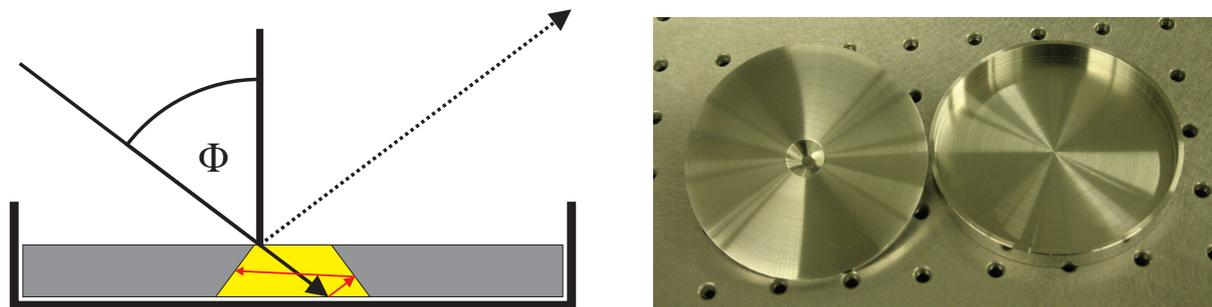


Abbildung 3.3.: Strahl Falle zur Vermeidung der durch lokale Erwärmung induzierten Konvektion in der flüssigen Probe, sowie zur Reduktion des am Boden der Probenzelle entstehenden Streulichts. Rechts: Foto der Strahl Falle und der Edelstahl-Schale.

3.3. Schwingungsdämpfung

Der Großteil aller Störungen wird durch die Autokorrelationsmethode herausgefiltert (vgl. Abschnitt 2.2.2). Eine exzellente Dämpfung externer Schwingungen ist jedoch für eine gute Statistik bei kurzen Messzeiten unabdingbar.

Der optische Tisch im dritten Obergeschoss des Gebäudes bestand in der Aufbauphase des Experiments aus einer auf acht Schaumpolystyrolklötzen gelagerten 300 kg schweren Kunststeinplatte. Aufgrund der Gebäudeschwingungen und der durch äußere Einwirkungen wie den Fahrstuhl induzierten Schwingungen war die Dämpfung des Tisches nicht ausreichend, um niedrig viskose Flüssigkeiten untersuchen zu können. Eine mit einer aktiven Schwingungsdämpfung durchgeführte Analyse wies ein breites Spektrum von Schwingungen des Tisches nach. Eine Verbesserung der Dämpfung konnte durch vier – zwischen Platte und Schaumpolystyrolklötze gebrachte – luftgefüllte Autoreifenschläuche erzielt werden, doch auch dies erwies sich bei Testmessungen als nicht ausreichend.

Die in Abschnitt 4 und Abschnitt 5 diskutierten Daten wurden vorwiegend nachts gemessen, um die durch den Publikumsverkehr verursachten Schwingungen zu minimieren. Basis des Aufbaus ist ein optischer Tisch (Newport RS-3000) auf Laminar-Flow Isolatoren (Newport I-2000). Ein besonders großer Vorteil ist der Standort des Tisches im Gebäudekeller auf einem entkoppelten Fundament. Die Schwingungsdämpfung ist für Experimente mit Lichtstreuung ausreichend: niederfrequente Schwingungen werden im Spektrum nur noch in Ausnahmefällen beobachtet.

3.4. Detektor und Korrelatorkarte

Das Single-Photon-Counting-Modul (Hamamatsu H7155) besitzt eine Dunkelzählrate von etwa 100 Counts/s, sowie eine Puls-Auflösung von 70 ns und eine Pulsbreite von 30 ns. Die Ausgabe erfolgt als TTL-Signal. Eine konstante störungsfreie Stromversorgung wird durch das extra im Institut angefertigte Netzteil ermöglicht.

Zum Schutz vor Streulicht und um das Signal von Störlichtquellen rein zu halten, ist der Detektor mit einem Bandpassfilter (Semrock BrightLine: bei 632 ± 11 nm ≈ 91 % Transmission) abgedeckt. In die Frontplatte des Gehäuses sind übereinander im Abstand von 2,5 cm zwei Löcher mit $\varnothing \approx 50$ μ m eingestanz. Hinter dem unteren befindet sich das SPCM, hinter dem oberen ist eine Photodiode eingelassen. Im Gegensatz zum SPCM verkraftet die Photodiode deutlich höhere Intensitäten und wird zum Beamtracking (Abschnitt 3.6) verwendet.

Die digitale Autokorrelatorkarte BI-9000AT der Firma Brookhaven Instruments Corporation besitzt maximal 522 unabhängige Kanäle, welche die Korrelation von TTL-Signalen über zehn Dekaden erlauben (25 ns bis 1310 s). Durch die Auflösungsgrenze des SPCMs bedingt, können Autokorrelationen bis zu $\tau = 0,5$ μ s gebildet werden. Hierdurch ist in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung der untersuchten Flüssigkeit auch der maximale Impulsübertrag (und damit der Streuwinkel) festgelegt, da für verwertbare Autokorrelationsdaten eine Mindestanzahl von Datenpunkten unterhalb der Kapillarwellenfrequenz vorliegen muss. Im Experiment sind somit nur Frequenzen unterhalb von $\omega \approx 50$ kHz zugänglich, sodass für Wasser bei $\sigma(20$ °C) = 72,5 mN/m für den Impulsübertrag gilt: $q_{max} \approx 30000$ m⁻¹. Zudem erhöht sich die Standardabweichung zu kleineren Korrelationszeiten τ , was insbesondere bei der Bestimmung der Dämpfung der Kapillarwellen von Bedeutung ist.

Die maximale Zählrate der Autokorrelatorkarte liegt bei 40 MCounts/s, ein optimales Ergebnis wurde im Experiment mit Zählraten von ≈ 500 kCounts/s erzielt.

3.5. Ansteuerung und Datensammlung

Für die Datensammlung über die Korrelatorkarte wird die vom Hersteller zur Verfügung gestellte Software *9KDLW* verwendet. Um die Datensammlung zu automatisieren wurde mit Hilfe der Skriptsprache *cm* eine flexible modulare Softwarebrücke zu LabVIEW[©] geschaffen. Das LabVIEW[©] Programm vereint die Datenaufnahme, die Temperaturregelung, die Ansteuerung der Korrelatorkarte und die Kontrolle des Schrittmotors und erlaubt prinzipiell eine vollständige Automatisierung des Messprozesses.

Jede Messschleife besteht aus dem Einstellen und Kontrollieren der Temperatur, dem Nachführen des Detektors und schließlich der Aufnahme und Speicherung einer oder mehrerer Autokorrelationsfunktion(en). Die Dauer einer solchen Schleife ist variabel, im Experiment betrug sie meist zwischen 5 und 30 min.

3.6. Strahlnachführung

Während der Messungen verdampft die Probe langsam, wodurch sich die Höhe des Flüssigkeitsfilms stetig ändert. Auf der Zeitskala einer Einzelmessung stellt das kein Problem dar. Die Temperaturstabilisierung der massiven Probenzelle bei einem Temperaturwechsel führt jedoch zu hohen Leerlaufzeiten zwischen zwei Messungen. In dieser Zeit wird über den großen Hebel im Strahlengang der an der Flüssigkeitsoberfläche reflektierte Strahl gegenüber seiner virtuellen Nullposition in der Größenordnung von 1 mm verschoben. Durch die exakte Ausrichtung aller Spiegel findet diese Verschiebung senkrecht zur Tischebene statt. In diesem Fall wird das Problem durch eine softwaregesteuerte Strahlnachführung gelöst. Vor jeder Messung wird das Strahlprofil unter Verwendung der Photodiode ausgemessen, das Zentrum des Intensitätsverlaufs bestimmt und der Detektor neu ausgerichtet. Jede Messung findet relativ zum reflektierten Strahl statt.

4. Alkan - Tetrakosan ($C_{24}H_{50}$)

4.1. Motivation

Nach der grundlegenden Beschreibung der Phänomenologie des Surface-Freezing-Phasenübergangs in [1] anhand von Messungen der Oberflächenspannung verschiedener Alkane C_nH_{2n+2} ($15 \leq n \leq 18$) mit einer Wilhelmy-Platte, wurde in der vertiefenden Untersuchung mit Lichtstreuung [20] auch die nach Formel 2.27 zu erwartende Änderung in der Dämpfung der Oberflächenwellen nachgewiesen. Wie die Frequenz $\omega(q)$ wird auch die Dämpfung $\Gamma(q)$ am Phasenübergang deutlich erniedrigt.

Die Verwendung von Röntgenstreuung [17] als Methode zur weiteren Charakterisierung des Phasenübergangs bestätigte die Vermutung einer sich spontan bei T_{SF} bildenden kristallinen Monolage auf der Oberfläche. In [2] wurden schließlich Alkane mit einer Kettenlänge von $16 \leq n \leq 50$ mit Röntgenstreuung untersucht und die vorangehenden Messungen bestätigt. Mit dieser Methode kann allerdings nur die Änderung der Oberflächenspannung verfolgt werden.

Messungen der Faraday-Instabilität des Alkans $C_{24}H_{50}$ [3] hingegen erlauben neben der Bestimmung der Oberflächenspannung auch die Untersuchung der Dämpfung. Durch periodische vertikale Anregung der Flüssigkeit bilden sich oberhalb einer kritischen Anregungsamplitude stehende makroskopische Oberflächenwellen, welche ein periodisches Muster aufweisen (Faraday-Instabilität). Bei den Messungen werden die für die Entstehung einer solchen Instabilität notwendige Anregungsamplitude, die -frequenz und die Periodizität des Musters untersucht. Im Gegensatz zu der in [20] beobachteten Erniedrigung der Dämpfung am Phasenübergang ($T < T_{SF}$) weisen die Daten der Faraday-Instabilitäts-Messung auf eine Erhöhung der Dämpfung hin, welche mit dem Kumar-Matar-Modell [21] beschrieben werden kann.

Tetrakosan ist mit den in [20] untersuchten Alkanen qualitativ vergleichbar und somit ist eine Überprüfung der Dämpfung naheliegend, um ausschließen zu können, dass sich die $C_{24}H_{50}$ Oberflächenwellen grundsätzlich anders verhalten, als die in [20] untersuchten

Alkane.

4.2. Experimentführung

$C_{24}H_{50}$ ist bei Raumtemperatur fest und liegt in Form von Flocken mit einem hohen Reinheitsgrad vor (Herstellerangabe Fluka: $> 99\%$). Die Schmelze ist klar und absorbiert im sichtbaren Bereich vernachlässigbar.

Untersucht wird das Spektrum der Kapillarwellen beim Übergang von der flüssiger Phase über den Surface-Freezing-Zustand ($T < T_{SF}$) bis in die festen Phase. Nach [2] wird der Phasenübergang zum Surface-Freezing bei $T_{SF} \approx 329$ K erwartet. Die kristalline feste Monolage ist dann über ≈ 3 K stabil, bevor der Bulk bei $T_F \approx 326$ K gefriert. Bei fester Detektorposition ($\Delta = 700$ Schritte, $q \approx 22000$ m $^{-1}$) wird die Temperatur der Probe ausgehend von 334 K schrittweise erniedrigt. Im thermischen Gleichgewicht werden bei jeder Temperatur mehrere Autokorrelationsfunktionen gemessen. Die Parameter $\omega(q, T)$ sowie $\Gamma(q, T)$ werden, wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, aus der Autokorrelationsfunktion extrahiert und der Mittelwert äquivalenter Messungen gebildet. Schließlich werden daraus nach Formel 2.18 und Formel 2.19 die Oberflächenspannung $\sigma(T)$ und die Viskosität $\eta(T)$ bestimmt.

4.3. Messdaten

4.3.1. Autokorrelationsfunktionen

Die Autokorrelationsfunktionen variieren oberhalb von $T = 328,0$ K nur geringfügig. In der Umgebung von $T = 327,4$ K kommt es spontan zu einer deutlichen Änderung von Dämpfung und Frequenz, welche bereits ohne weitere Analyse ausgemacht werden kann. Abbildung 4.1 zeigt eine Autokorrelationsfunktionen bei $T = 326,7$ K und eine bei $T = 328,0$ K. Die abrupte Änderung im Erscheinungsbild der Daten wird als Indikator für den Surface-Freezing-Übergang gewertet.

Tendenziell deutet sich an der mutmaßlichen Übergangstemperatur eine Änderung der Frequenz zu kleineren Werten sowie eine Verringerung der Dämpfung an. Bei $T = 324,5$ K steigt die Intensität am Detektor drastisch an und macht die Aufnahme weiterer Autokorrelationsfunktionen unmöglich. Der Grund dafür ist statisches Streulicht, welches bei der Verfestigung des Bulk entsteht. Der Bulk-Gefrierpunkt wird somit als $T_F = 324,5$ K angenommen. Dies stimmt gut mit Messung der statischen Oberflächenspannung mit der Wilhelmy-Platte überein [3] ($T_F = 325,0$ K).

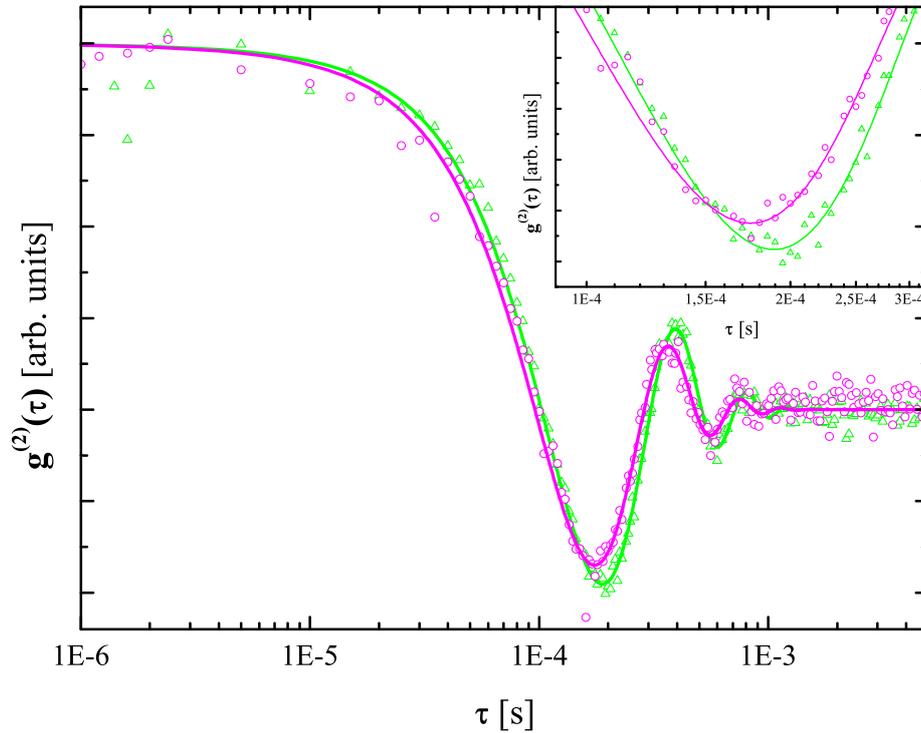


Abbildung 4.1.: Gezeigt sind zwei Korrelationsfunktionen $g^{(2)}(\tau)$ bei $T \approx T_{SF}$. Die Änderungen in Dämpfung und Frequenz zwischen $g^{(2)}(\tau)$ bei $T = 328,0 \text{ K}$ (magenta, offene Kreise) und $g^{(2)}(\tau)$ bei $T = 326,7 \text{ K}$ (grün, offene Dreiecke) sind deutlich zu erkennen. Das Inset zeigt die Verschiebung der Periodizität im Detail.

4.3.2. Analyse

Die Abbildungen 4.2 und 4.3 geben einen Überblick über die aus den Autokorrelationsfunktionen extrahierten Daten.

Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, weisen Oberflächenspannung und Viskosität eine Diskontinuität im Bereich von 327,3 K bis 327,5 K auf. Der Surface-Freezing-Übergang wird daher bei $T_{SF} \approx 327,4 \text{ K}$ vermutet. Sowohl die Oberflächenspannung, als auch die Viskosität weisen übereinstimmend mit den in Abbildung 4.4 dargestellten Referenzdaten aus unabhängigen Messungen oberhalb respektive unterhalb von T_{SF} ein lineares Verhalten auf. Um die Daten quantitativ interpretieren zu können, werden die Bereiche oberhalb und unterhalb von T_{SF} linear angepasst. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 den Referenzdaten gegenübergestellt.

Die Temperaturabhängigkeit der Größen $\sigma(T)$ und $\eta(T)$ weist am Phasenübergang jeweils eine Differenz von etwa einer Größenordnung auf. Aus der Temperaturabhängigkeit lassen sich die Änderungen $\Delta\sigma(T_{SF})$ und $\Delta\eta(T_{SF})$ berechnen. $\partial_T\sigma(T)$ liefert darüber hinaus

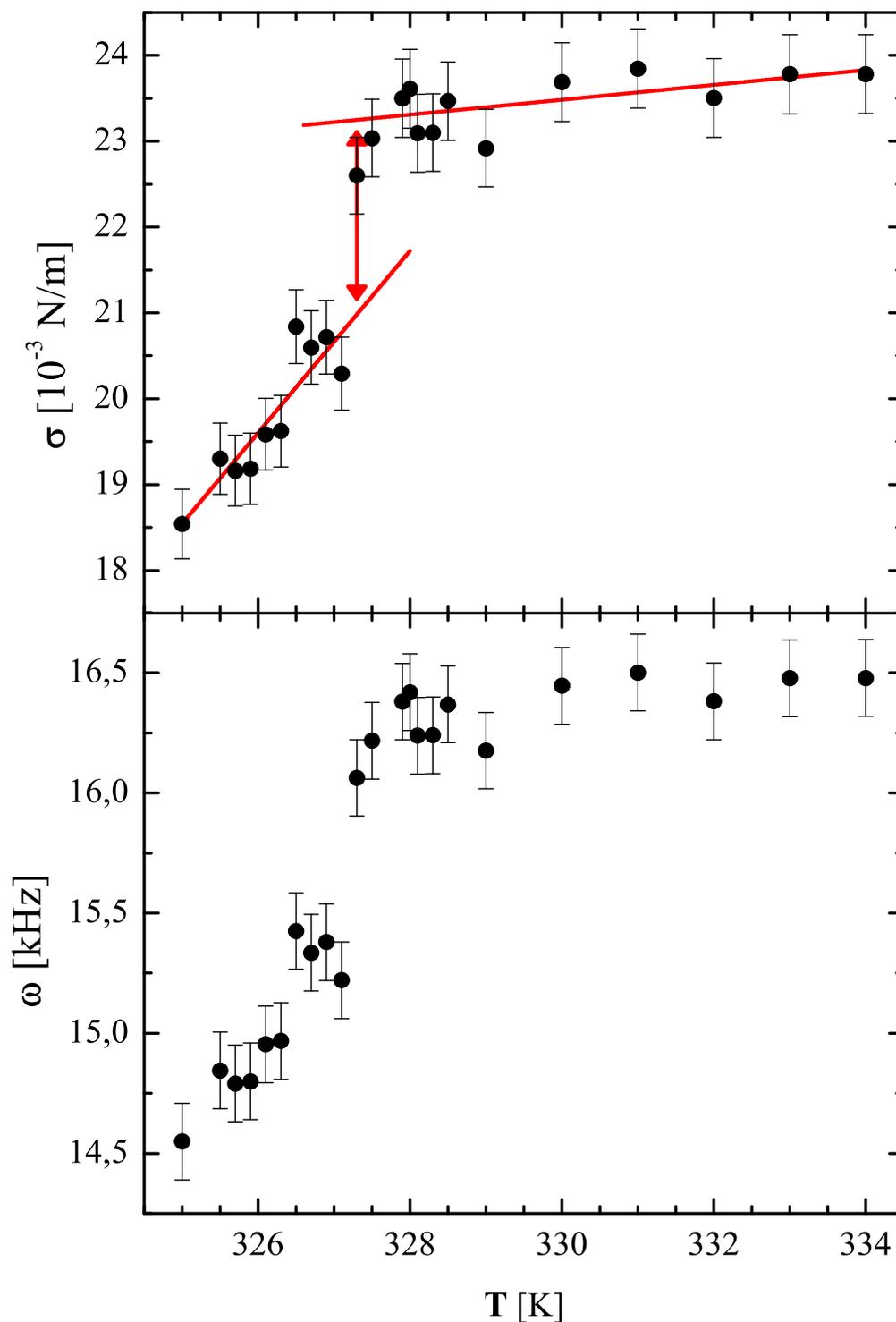


Abbildung 4.2.: Übersicht über die aus den gemessenen Autokorrelationsfunktionen bestimmte Frequenz $\omega(T)$ und die daraus berechnete Oberflächenspannung $\sigma(T)$. Der Surface-Freezing-Übergang ist im Verlauf der Oberflächenspannung mit einem roten Pfeil gekennzeichnet, außerdem sind die linearen Anpassungen der Abschnitte ober- und unterhalb von T_{SF} eingezeichnet. Die Fehlerbalken beziehen sich auf die mittlere Standardabweichung der Messwerte.

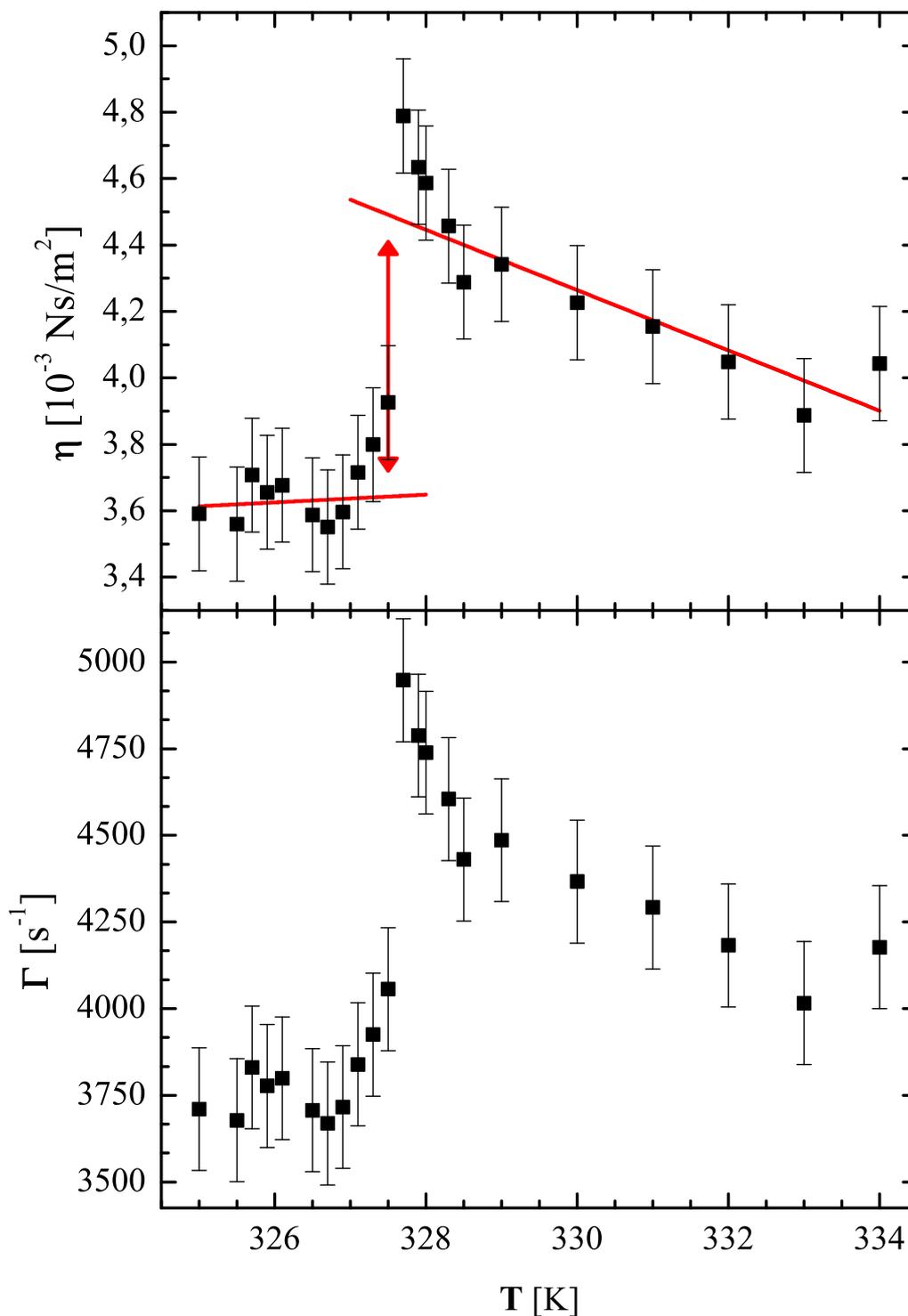


Abbildung 4.3.: Übersicht über die aus den gemessenen Autokorrelationsfunktionen bestimmte Dämpfung $\Gamma(T)$ und die daraus berechnete Viskosität $\eta(T)$. Der Surface-Freezing-Übergang ist im Verlauf der Viskosität mit einem roten Pfeil gekennzeichnet, außerdem sind die linearen Anpassungen der Abschnitte ober- und unterhalb von T_{SF} eingezeichnet. Die Fehlerbalken beziehen sich auf die mittlere Standardabweichung der Messwerte.

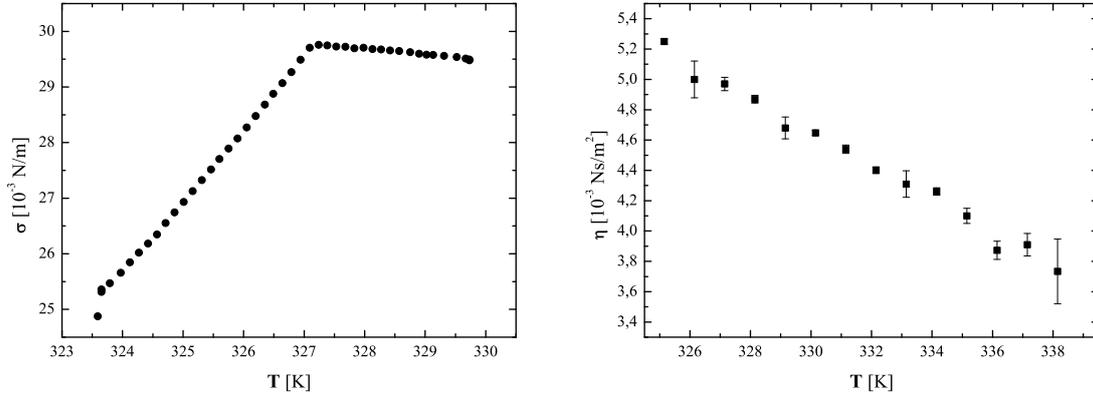


Abbildung 4.4.: Referenzdaten für Oberflächenspannung $\sigma(T)$ und Viskosität $\eta(T)$. Die Oberflächenspannung wurde in [3] mit einer Wilhelmy-Platte bestimmt, die Viskosität mit einem Kegel-Platte-Viskosimeter.

	$T > T_{SF}$	$T < T_{SF}$	
$\partial_T \sigma(T)_{exp}$	$0,087 \pm 0,038$	$1,060 \pm 0,186$	$\frac{10^{-3}N}{mK}$
$\partial_T \sigma(T)_{ref}$	$-0,106 \pm 0,002$	$1,279 \pm 0,004$	
$\partial_T \eta(T)_{exp}$	$-0,908 \pm 0,159$	$0,116 \pm 0,338$	$\frac{10^{-4}Ns}{m^2K}$
$\partial_T \eta(T)_{ref}$	$-1,141 \pm 0,029$		

Tabelle 4.1.: Aus der linearen Anpassung gewonnene Informationen über die Temperaturabhängigkeit von Oberflächenspannung und Viskosität oberhalb respektive unterhalb des Surface-Freezing-Übergangs bei $T_{SF} = 327,4$ K.

Informationen über die Oberflächendichte der Überschussentropie (vgl. Abschnitt 2.3).

Oberflächenspannung

Die Referenzdaten für die Oberflächenspannung weisen – wie die gemessenen Daten – eine Änderung bei $T \approx T_{SF}$ auf. Die Tatsache, dass statt einer Diskontinuität ein Knick beobachtet wird, ist in der Messmethode begründet: Mit der Wilhelmy-Platte wird die statische Oberflächenspannung gemessen, über die Analyse der Kapillarwellen jedoch die dynamische. Oberhalb von T_{SF} variiert $\omega(T)$ kaum und somit ist auch $\sigma(T)$ nahezu konstant. Referenz und Messdaten weichen jedoch voneinander ab. Die Referenz weist ein schwach negatives $\partial_T \sigma(T)$ auf, wohingegen sich aus den Lichtstreuendaten eine geringe, positive Temperaturabhängigkeit ergibt. Die Standardabweichung der Messdaten ist in diesem Bereich allerdings so groß, dass die Diskrepanz durch den Messfehler begründet werden muss. Im oberflächengefrorenen Zustand stimmt die Referenz gut mit dem durch Lichtstreuung bestimmten Verlauf überein. Beide weisen während des Abkühlens eine

deutliche Reduktion der Oberflächenspannung auf. Die Messdaten sind gegenüber der Referenz absolut um etwa $5 \frac{10^{-3}\text{N}}{\text{m}}$ verschoben, was sich auf eine Unsicherheit von etwa 5 % im Streuvektor zurückzuführen lässt. $\Delta\sigma(T_{SF})$ beträgt etwa $-2,16 \frac{10^{-3}\text{N}}{\text{m}}$ ($\approx 10,2\%$). In der Oberflächendichte der Überschussentropie ergibt sich am Surface-Freezing-Übergang im Vergleich von $\partial_T\sigma(T > T_{SF})$ zu $\partial_T\sigma(T < T_{SF})$ eine Änderung von $\Delta S^\sigma = 0,973 \frac{10^{-3}\text{N}}{\text{K}}$.

Viskosität

Anders als die aus der Lichtstreuung gewonnenen Daten beziehen sich die Referenzdaten auf die Bulk-Viskosität⁶. Aus diesem Grund kann das Surface-Freezing in der Viskosität in Abbildung 4.4 nicht beobachtet werden. Die Absolutwerte stimmen außerhalb des oberflächengefrorenen Zustandes bis auf $\approx 10\%$ überein. Auch die Temperaturabhängigkeit ist annähernd identisch. Dies ist aufgrund der in Abschnitt 3.4 erwähnten erhöhten Messungenauigkeit für kleine Korrelationszeiten τ und der damit verbundenen höheren Unsicherheit in der Bestimmung der Dämpfung überraschend. Die Abweichung kann somit wie bei der Oberflächenspannung mit der Unsicherheit in q begründet werden. Die Viskosität variiert um $\Delta\eta(T_{SF}) = -0,859 \frac{10^{-3}\text{Ns}}{\text{m}^2}$ ($\approx 19,1\%$). Bei tieferen Temperaturen ändert sich die Viskosität nur noch marginal.

4.4. Interpretation

Wie bei den in [20] diskutierten Alkanen verringern sich bei T_{SF} Frequenz und Dämpfung der Tetrakosan-Kapillarwellen sprunghaft. Die Größenordnung der Änderungen ist vergleichbar: $\Delta\sigma(T_{SF})$ beträgt beispielsweise für Heptadekan ($\text{C}_{17}\text{H}_{34}$) in [20] 14,8 % und $\Delta\eta(T_{SF}) \approx 19,6\%$. Ebenso stimmt der qualitative Verlauf von $\sigma(T)$ und $\eta(T)$ mit den hier präsentierten Ergebnissen überein. In Übereinstimmung mit [2] tritt das Surface-Freezing über etwa 3 K auf. Die Änderung in der Oberflächendichte der Überschussentropie $\Delta S^\sigma = 0,973 \frac{10^{-3}\text{N}}{\text{K}}$ ist geringfügig kleiner als der durch Röntgenstreuung bestimmte Wert ($1,39 \frac{10^{-3}\text{N}}{\text{K}}$).

Die beobachteten Änderungen in $\sigma(T)$ und $\eta(T)$ sind vollständig konform mit den in [20] beschriebenen und den nach [2] erwarteten. Ein Anstieg der Dämpfung beim Abkühlen wie in [3] kann somit nicht bestätigt werden. Dennoch gilt offensichtlich in den unterschiedlichen Experimenten dieselbe Dispersionsrelation $\omega(q, T)$ für die Oberflächenwellen. Die Oberflächenspannung $\sigma(T)$, $S^\sigma = \partial_T\sigma(T)$ und die relative Änderung der Oberflächendichte der Überschussentropie stimmen gut überein.

⁶Messungen von Mario Beiner (Univ. Halle-Wittenberg), Kegel-Platte-Viskosimeter.

Der Grund für die Abweichung im Verhalten der Dämpfung ist auf die fundamental verschiedenen hydrodynamischen Randbedingungen zurückzuführen [3]. Die mit Lichtstreuung untersuchten Oberflächenwellen auf $C_{24}H_{50}$ sind thermisch angeregt, ihre mittlere Amplitude wird durch Formel 2.7 beschrieben: sie liegt etwa bei $2 \cdot 10^{-4}$ Å. Im Faraday-Experiment hingegen werden durch Vibration makroskopische Verformungen der Oberfläche in der Größenordnung von 1 mm erzeugt. Die Länge der $C_{24}H_{50}$ Moleküle beträgt etwa 36 Å und ist somit groß im Vergleich zur mikroskopischen Oberflächendeformation der thermisch angeregten Wellen. Gegen die im Faraday-Experiment erzeugten Amplituden ist sie jedoch sehr klein. Um die relativ zur Moleküllänge großen Amplituden zu ermöglichen, ist im Gegensatz zur mikroskopischen Bewegung der Kapillarwellen ein ausgleichender Teilchenstrom notwendig.

Im Kumar-Matar-Modell [21], werden wie in Abschnitt 2.3 zwei Fälle unterschieden, die bedeckte und die freie Oberfläche. An der freien Oberfläche verschwindet die Scherspannung (free-slip-Regime), die Moleküle können sich nahezu ungehindert verschieben. Das Entstehen der kristallinen Monolage bei T_{SF} lässt die Scherspannung an der Grenzfläche zwischen Bedeckung und flüssiger Phase spontan auf einen endlichen Wert anwachsen (no-slip-Regime). In diesem Fall kommt es an der gefrorenen Monolage zu erhöhtem Energieverlust, woraus die stärkere Dämpfung der Oberflächenwellen bei $T \leq T_{SF}$ resultiert. Dieser Effekt ist für Kapillarwellen nicht von Bedeutung, da bei den geringfügigen Deformationen kein relevanter Teilchenstrom fließt.

In der Nähe von T_F sind zudem nicht mehr alle Konformationen der Alkane erlaubt [22]. Diese verlieren im Bereich von etwa 3 K oberhalb der Bulk-Gefriertemperatur ihre Flexibilität und strecken sich. In der bei T_{SF} entstehenden kristallinen Monolage ist ihre lange Achse senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet und die Moleküle sind vorzugsweise auf einem hexagonalen Gitter angeordnet [2]. Durch die Änderung ihrer inneren Struktur gewinnen die Moleküle in dieser Anordnung auf mikroskopischer Ebene entlang der Oberflächennormalen an Beweglichkeit, wodurch die Dämpfung, wie beobachtet, verringert wird.

5. Ionenflüssigkeit [BMIM]BF₄

5.1. Motivation

Viskose Flüssigkeiten weisen im Vergleich zu niedrig viskosen Flüssigkeiten ein komplexeres Spektrum auf. Die Näherungen für $S(q, \omega)$ (Formel 2.9) und die analytisch Fourier-transformierte Formel 2.17 verlieren hier ihre Gültigkeit. Es ist daher zu erwarten, dass die Autokorrelationsfunktionen eine abweichende Form im Vergleich zu den in Abschnitt 4 gemessenen aufweisen. Auch in der Temperaturabhängigkeit dürfen Unterschiede erwartet werden.

Die Wahl der Ionenflüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-Tetrafluorborat ([BMIM]BF₄) ist im Wesentlichen durch die vorangehenden Untersuchungen begründet:

An der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble wurden 2006 Messungen mit Photonenkorrelationsspektroskopie von Röntgenstrahlung unter streifendem Einfall (GIXPCS⁷) an [BMIM]BF₄ durchgeführt [5]. Dabei stand die Untersuchung des Kapillarwellenspektrums im Übergang von propagierenden zu überdämpften Moden im Mittelpunkt des Interesses. Für die Übergangstemperatur T_C ergab sich eine Abweichung von 10 K gegenüber der nach der von Levich [8] und Lucassen-Reynders [9] bestimmten Formel 2.11 zu erwartenden Temperatur T_C^{LL} .

Mit dynamischer Lichtstreuung können zu dieser Studie ergänzende Informationen über das Spektrum der Oberflächenwellen auf [BMIM]BF₄ gewonnen werden.

Ionenflüssigkeiten sind aufgrund ihrer vielseitigen Verwendbarkeit in den letzten Jahren intensiv untersucht worden. Sie bestehen aus einem großem organischem Kation und einem kleinem anorganischem Anion. Unter den über tausend seit 1914 synthetisierten Ionenflüssigkeiten ist insbesondere [BMIM]BF₄ wegen dessen günstigen chemischen Eigenschaften mit unterschiedlichen Methoden umfassend charakterisiert worden. Unabhängige Messungen geben Auskunft über die Dichte [23], die Oberflächenspannung [24] und die

⁷Grazing Incidence X-Ray Photon Correlation Spectroscopy.

Viskosität [25] von [BMIM]BF₄.

Diese Ionenflüssigkeit besitzt daher einen hervorragenden Modellcharakter für Untersuchungen der Oberflächenwellen viskoser Flüssigkeiten mit Übergang von propagierenden zu überdämpften Moden.

5.2. Experimentführung

1-Butyl-3-methylimidazolium-Tetrafluorborat ([BMIM]BF₄) ist bei Raumtemperatur flüssig (Schmelzpunkt $\approx -80^\circ\text{C}$). Die untersuchte Probe wird mit einem Reinheitsgrad von $> 97\%$ bereitgestellt (Angabe des Herstellers Fluka). [BMIM]BF₄ ist klar, absorbiert Licht im sichtbaren Bereich vernachlässigbar und weist im Vergleich zu C₂₄H₅₀ eine etwa 20-fach höhere Viskosität auf.

Wie bei C₂₄H₅₀ wird das Spektrum der Kapillarwellen unter Variation der Temperatur untersucht, wobei in Anlehnung an [5] bei $T_C \approx 313\text{ K}$ der Übergang von propagierenden zu überdämpften Kapillarwellen vermutet wird. Die Detektorposition ist fest bei $\Delta = 450$ Schritte ($q \approx 14200\text{ m}^{-1}$). Die Ionenflüssigkeit ist hydrophil, weshalb sie vor der Messung über einige Stunden stark aufgeheizt wird ($T \approx 420\text{ K}$). So können eventuell vorhandene Wasserrückstände minimiert werden. Die Temperatur der Probe wird im Experiment ausgehend von 365 K schrittweise erniedrigt. Im thermischen Gleichgewicht werden bei jeder Temperatur mehrere Autokorrelationsfunktionen gemessen.

5.3. Messdaten

5.3.1. Autokorrelationsfunktionen

Eine Übersicht der bei $q \approx 14200\text{ m}^{-1}$ gemessenen Autokorrelationsfunktionen ist in Abbildung 5.1 für unterschiedliche Temperaturen T dargestellt. Während bei hohen Temperaturen ($T = 365\text{ K}$) die Periodizität des Streusignals in $g^{(2)}(\tau)$ klar zu erkennen ist, nimmt die Dämpfung bei geringeren Temperaturen deutlich zu. Bei $T \approx 312\text{ K}$ sind die Kapillarwellen fast vollständig überdämpft. Ein exponentiell gedämpfter Kosinus beschreibt die Daten qualitativ sehr gut. Auffällig ist, dass die Frequenz der Kapillarwellen zu kleinen Temperaturen hin abnimmt. Dieses anomale Verhalten wurde bei C₂₄H₅₀ im oberflächengefrorenen Zustand beobachtet.

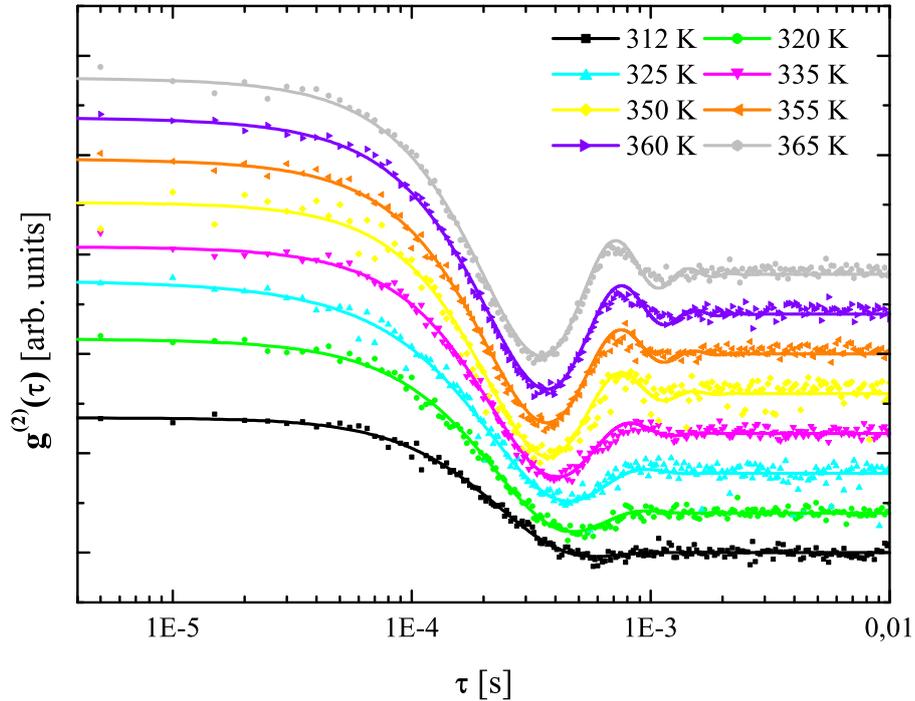


Abbildung 5.1.: Übersicht der gemessenen Autokorrelationsfunktionen (Symbole) bei $q = 14200 \text{ m}^{-1}$ und ihrer Anpassung (durchgezogene Linien). Im Abkühlen verschiebt sich das erste Minimum zu größeren Zeiten, was einer Abnahme der Kapillarwellen-Frequenz entspricht. Der Übergang von propagierenden zu überdämpften Kapillarwellen ist bei $T_C \rightarrow 312 \text{ K}$ klar zu erkennen.

5.3.2. Analyse

Bei der Analyse der Daten muss die höhere Viskosität der Ionenflüssigkeit berücksichtigt werden. Die Näherung des Spektrums für niedrig viskose Flüssigkeiten wie $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ (Formel 2.9) ist nicht mehr grundsätzlich erlaubt. Zur Überprüfung werden die Messdaten Fourier-transformiert: Insbesondere für niedrige Temperaturen und damit verbundene höhere Viskositäten weichen die aus der Anpassung mit exponentiell gedämpftem Kosinus (Abschnitt 2.2.4) extrahierten Informationen über Frequenz und Dämpfung der Kapillarwellen deutlich von der eigentlichen Peak-Frequenz ω_P und der Halbwertsbreite (HWHM) im Spektrum ab.

Die Grundlage für die korrekte Analyse bildet Formel 2.8. Die Fourier-transformierten Messdaten lassen sich allerdings nicht mit $S(q, \omega)$ anpassen⁸. Der Grund dafür ist ein nicht vernachlässigbarer homodyner Anteil (Abschnitt 2.2.2) in den Daten. Auf diesen wird im Folgenden (Abschnitt 5.3.2) im Detail eingegangen.

⁸Variation von σ , η , ρ .

Die Fourier-Rücktransformierte von $S(q, \omega)$ entspricht keiner analytische Funktion und kann daher nur eingeschränkt zur Anpassung der gemessenen Autokorrelationsfunktionen verwendet werden.

Homodyner/Heterodyner Anteil in $g^{(2)}(q, \tau)$

Unter Verwendung von unabhängig bestimmten Referenzdaten für Viskosität $\eta(T)$ [25], Oberflächenspannung $\sigma(T)$ [24] und Dichte $\rho(T)$ [23] kann das Spektrum $S(q, \omega)$ der Kapillarwellen für jede Temperatur berechnet werden. Eine numerische Fourier-Rücktransformation erlaubt – wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben – die Bestimmung von $\tilde{C}(q, \tau)$ und damit der Autokorrelationsfunktion $g_{theo}^{(2)}(\tau)$:

$$g_{theo}^{(2)}(\tau) = A \cdot \tilde{C}(q, \tau) + B \cdot |\tilde{C}(q, \tau)|^2 \quad (5.1)$$

Diese wird an die gemessenen Autokorrelationsfunktionen $g_{exp}^{(2)}(\tau)$ angepasst. Im Gegensatz zu den C₂₄H₅₀-Messungen ist der durch den quadratischen Term berücksichtigte homodyne Anteil im Spektrum mit bis zu 10 % vorhanden. Fourier-transformiert verursacht dieser im wesentlichen eine Vergrößerung der Halbwertsbreite, sowie eine geringfügige Änderung der Peak-Frequenz.

Die Amplituden A und B sind die einzigen Freiheitsgrade der Anpassung. Diese ist ausschließlich für Flüssigkeiten möglich, deren bestimmende Parameter $\eta(T)$, $\sigma(T)$ und $\rho(T)$ bereits bekannt sind. Physikalisch relevante Informationen – wie etwa Frequenz oder Dämpfung der Kapillarwellen – können so nicht gewonnen werden. Die Anpassung dient ausschließlich zur Bestimmung des homodynen Anteils in der Autokorrelationsfunktion. Durch die in Abbildung 5.2 gezeigte gute Übereinstimmung werden zudem die Gültigkeit der linear-response-Theorie sowie die Referenzdaten im Rahmen des Messfehlers bestätigt. Gleichzeitig wird aber deutlich, dass der in Abbildung 5.1 gezeigte exponentiell gedämpfte Kosinus die Messdaten qualitativ besser reproduziert als das Fourier-transformierte Spektrum. Dies ist aber aufgrund der beschränkten Anzahl an freien Parameter nicht überraschend.

Mit dem Ergebnis der Anpassung kann der störende homodyne Anteil aus der gemessenen Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ herausgerechnet werden.

$$\tilde{C}_{exp}(q, \tau) = \left(\frac{g^{(2)}(\tau)}{B} + \frac{A^2}{4B^2} \right)^{1/2} - \frac{A}{2B} \quad (5.2)$$

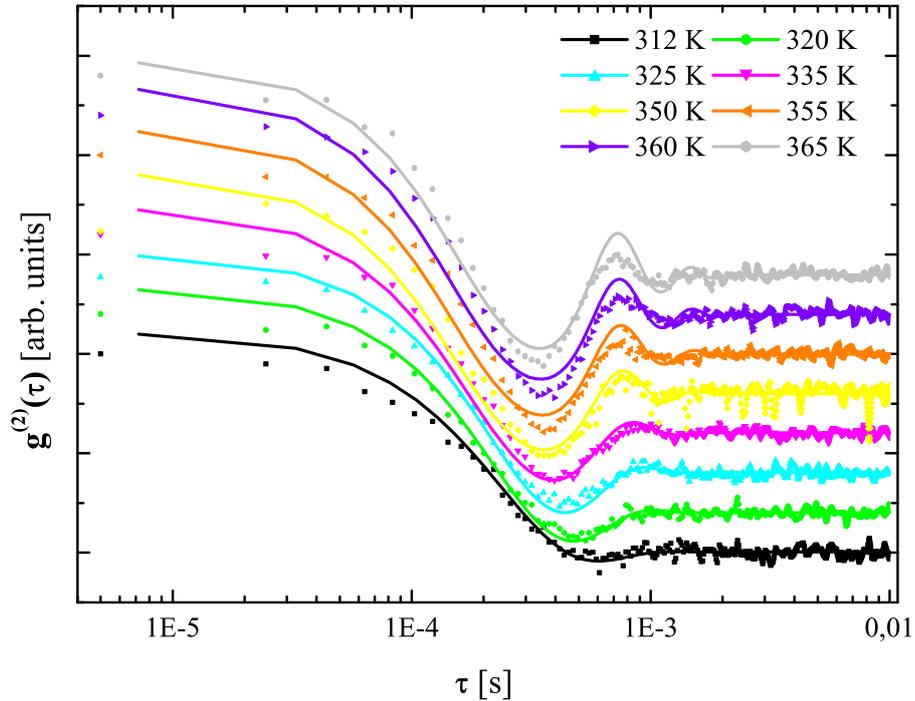


Abbildung 5.2.: Übersicht der gemessenen Autokorrelationsfunktionen (Symbole) bei $q = 14200 \text{ m}^{-1}$ und das nach Abschnitt 5.3.2 angepasste numerisch Fourier-transformierte Spektrum $S(q, \omega)$ (durchgezogene Linien). Die Messdaten sind für die Fourier-Transformation in Abbildung 5.3 bereits linear interpoliert.

Im Anschluss wird die Fourier-Transformierte von $\tilde{C}_{exp}(q, \tau)$ berechnet⁹. Die Fourier-transformierten korrigierten Messdaten sind in Abbildung 5.3 gezeigt und werden sehr gut von $S(q, \omega)$ beschrieben.

Korrekturfunktionen

Mit entsprechenden Korrekturfunktionen sind quantitative Aussagen aus den Messdaten heraus auch ohne Fourier-Transformation möglich.

Zunächst werden die $g_{theo}^{(2)}(\tau)$, die aus den Referenzdaten berechneten Autokorrelationsfunktionen, mit einem exponentiell gedämpften Kosinus angepasst. Die so gewonnene Frequenzinformation $\tilde{\omega}$ wird mit der Peak-Frequenz ω_P des Spektrums $S(q, \omega)$ verglichen.

⁹Zur numerischen Fourier-Transformation müssen die Daten interpoliert werden und es kommt im Bereich niedriger Frequenzen teilweise zur Artefaktbildung.

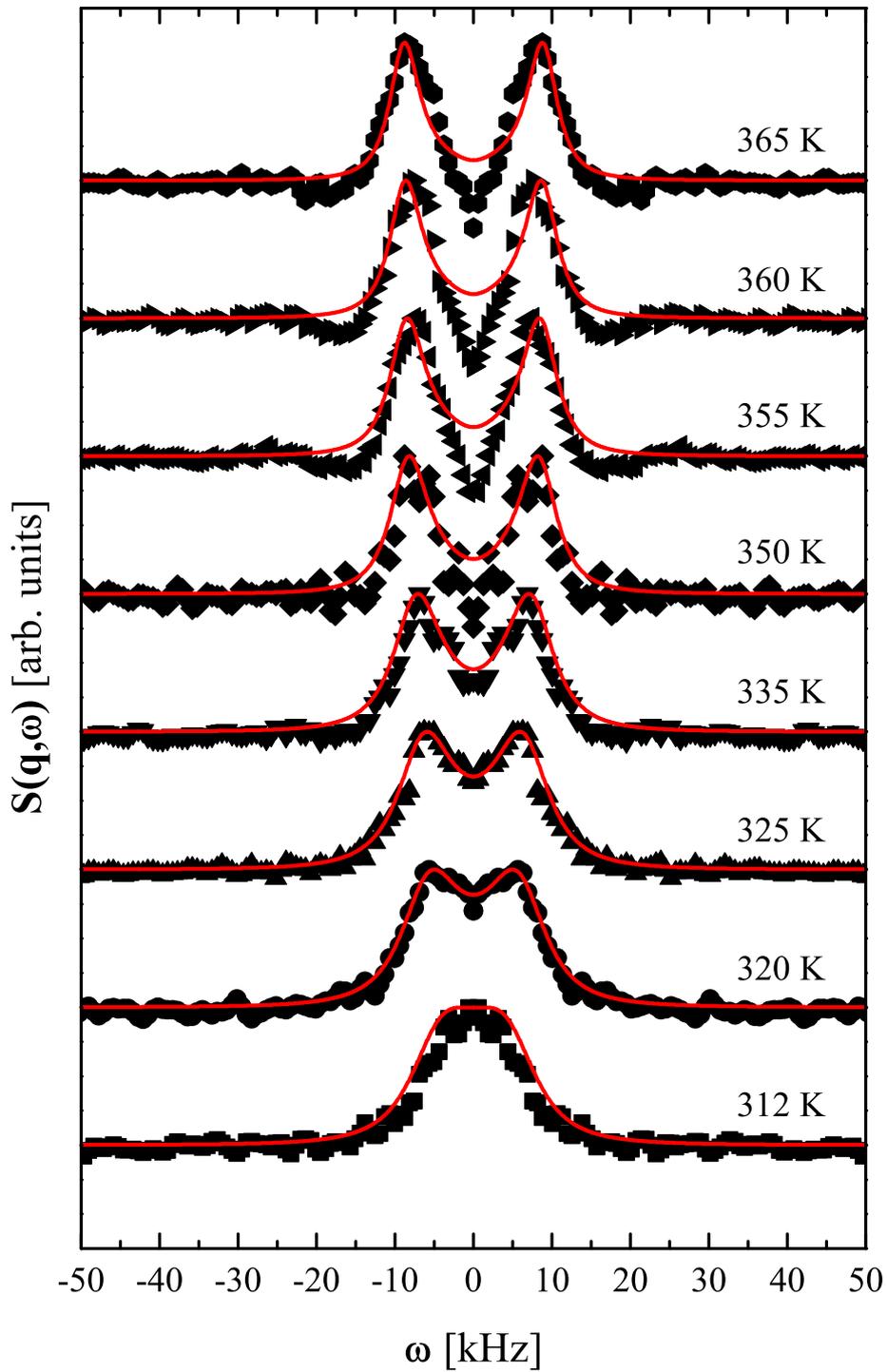


Abbildung 5.3.: Gezeigt sind die Fourier-transformierten vom homodynem Anteil bereinigten Daten $\tilde{C}_{exp}(q, \tau)$ (Symbole). Die aus unabhängigen Referenzdaten berechneten Spektren sind zum Vergleich eingezeichnet (rote Linien). Bei geringen Frequenzen ergibt sich eine durch die notwendige Interpolation der Rohdaten erklärbare Abweichung zwischen Daten und Theorie. Die Peak-Frequenz und die Halbwertsbreite stimmen gut überein.

Die Abweichung $\theta(T)$ dient als Korrekturfunktion für die $g_{exp}^{(2)}(\tau)$.

$$g_{exp}^{(2)}(\tau) \approx \alpha \cdot e^{-\tilde{\Gamma}\tau} \cos(\tilde{\omega}\tau) + \beta \cdot |e^{-\tilde{\Gamma}\tau} \cos(\tilde{\omega}\tau)|^2 \quad (5.3)$$

$$\tilde{\omega} = \theta(T) \cdot \omega_P \quad (5.4)$$

$$\tilde{\Gamma} = \phi(T) \cdot \Gamma \quad (5.5)$$

Abbildung 5.4 zeigt die Peak-Frequenzen von $S(q, \omega)$ als Referenz zusammen mit den aus $g_{exp}^{(2)}(\tau)$ bestimmten, sowie den korrigierten Frequenz-Daten und der Korrekturfunktion (Inset). Die Frequenz ω geht für $T \rightarrow T_C$ gegen 0. Durch Extrapolation der gemessenen Daten wird $T_C \approx 310,0$ K bestimmt.

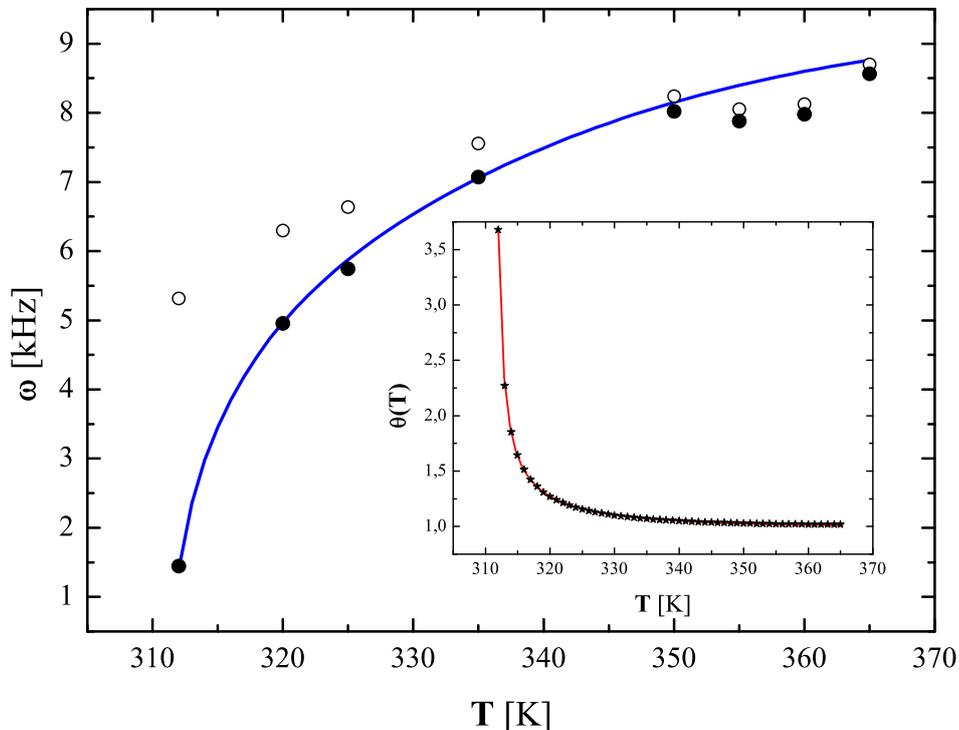


Abbildung 5.4.: Gezeigt ist der Verlauf der Frequenz $\omega(T)$ bei festem $q \approx 14200 \text{ m}^{-1}$ unter Variation der Temperatur T . Aus $S(q, \omega)$ lässt sich die theoretische Frequenz der Kapillarwellen bestimmen (blaue Linie). Die aus den Messdaten extrahierte Frequenz (offene Kreise) muss aufgrund der hohen Viskosität η der Ionenflüssigkeit mit $\theta(T)$ korrigiert werden (geschlossene Kreise). Die Standardabweichung der Messdaten von $\approx 5\%$ wurde zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Mit der Korrekturfunktion $\theta(T)$ kann ohne die numerische Fourier-Transformation die Peak-Frequenz der Kapillarwellen aus den Daten extrahiert werden: dazu wird $\theta(T)$ nach der Anpassung mit dem exponentiell gedämpften Kosinus wie in Abbildung 5.1 auf die extrahierte Frequenz $\tilde{\omega}$ angewandt.

Die Korrekturfunktion der Frequenz divergiert beim Übergang von propagierenden zu überdämpften Kapillarwellen ($T \rightarrow T_C$). Für Temperaturen deutlich oberhalb von T_C ist $\theta(T) \approx 1$. Dies ist zu erwarten, da die Abweichung nur für höhere Viskositäten und damit für niedrige Temperaturen vorhanden ist. Für niedrige Viskositäten gilt die Näherung $S_L(q, \omega)$. Einer Anpassung der Korrekturfunktion lässt sich $T_C \approx 310,1$ K in Übereinstimmung mit den Frequenzdaten entnehmen.

Auch die Dämpfung muss in der Umgebung von T_C korrigiert werden: Abbildung 5.5 zeigt die Daten und die Korrekturfunktion $\phi(T)$. Die Korrektur beschreibt die Abweichung der Halbwertsbreite im Spektrum von der aus der Anpassung mit exponentiell gedämpftem Kosinus berechneten Dämpfung $\Gamma(T)$. Im Gegensatz zu $\theta(T)$ ist $\phi(T)$ nicht analytisch, weist jedoch auch eine auffällige Singularität in ihrer Ableitung um T_C auf.

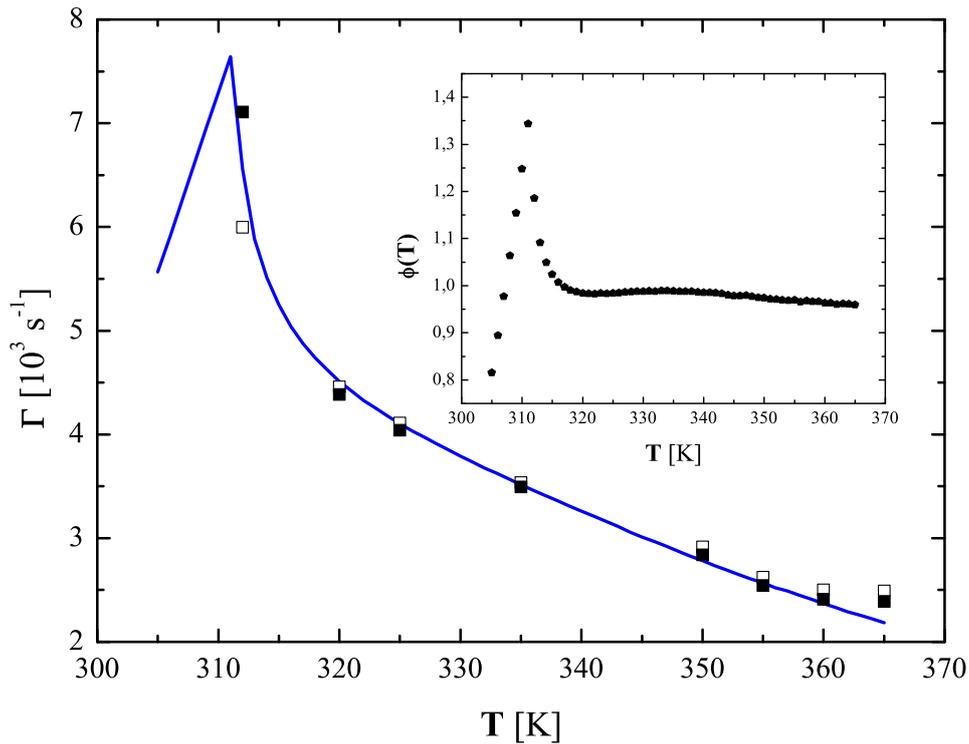


Abbildung 5.5.: Gezeigt ist der Verlauf der Dämpfung $\Gamma(T)$ bei festem $q \approx 14200 \text{ m}^{-1}$ unter Variation der Temperatur T . Aus der Halbwertsbreite (HWHM) von $S(q, \omega)$ lässt sich die theoretische Dämpfung der Kapillarwellen bestimmen (blaue Linie). Die aus den Messdaten extrahierte Dämpfung (offene Vierecke) muss aufgrund der hohen Viskosität η der Ionenflüssigkeit mit $\phi(T)$ korrigiert werden (geschlossene Vierecke). Die Standardabweichung der Messdaten von $\approx 8\%$ wurde zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Sowohl die gemessene (korrigierte) Dämpfung, als auch die Frequenz der Kapillarwellen

zeigen eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit den aus der linear-response-Theorie extrahierten Parametern.

5.4. Interpretation

Der Übergang von propagierenden zu überdämpften Kapillarwellen ist nach [10] (Formel 2.11) bei $T_C^{LL} = 296, 225$ K zu erwarten. Im Experiment zeigt sich analog zu [5] eine Verschiebung des Übergangs zu höheren Temperaturen um etwa 15 K.

In der Betrachtung von $S(q, \omega)$ in Abbildung 5.3 offenbart sich die Ursache für diese scheinbare Diskrepanz. Die deutliche Doppel-Peak-Struktur bei $365 - 320$ K verschwindet bei 312 K nahezu vollständig. Stattdessen bildet sich aus der Überlagerung der beiden einzelnen ein breiter, zentraler Peak.

$S(q, \omega)$ ist proportional zur thermischen Besetzung der erlaubten Moden auf der Oberfläche. Bei $T \gg 312$ K sind die propagierenden Moden deutlich höher besetzt, als die überdämpfte Mode $S(q, \omega = 0)$. Im beobachteten Übergang ($T = 312$ K) überlappen die Peaks um $\pm \omega_P$ jedoch so weit, dass ein Maximum im Zentrum $S(q, \omega = 0)$ entsteht. In diesem Fall sind die propagierenden Moden zwar hydrodynamisch weiterhin erlaubt (Formel 2.11 wird nicht verletzt), jedoch thermisch nicht mehrheitlich besetzt.

Die aus dieser Schlussfolgerung zu erwartende Übergangstemperatur liegt – wie im Experiment bestätigt – für $q \approx 14200 \text{ m}^{-1}$ bei $T_C \approx 311$ K.

Die Dämpfung ist über die Halbwertsbreite (HWHM) definiert. Diese wächst bis T_C und verringert sich, sobald die Peaks in $S(q, \omega)$ verschmelzen, kontinuierlich. So erklärt sich der nicht analytische Verlauf der Dämpfung und ihrer Korrekturfunktion $\phi(T)$.

Die Korrekturfunktion $\theta(T)$, welche $\omega_0(T)$ mit $\omega_P(T)$ verknüpft, besitzt hingegen eine explizite physikalische Bedeutung. In der Nähe von T_C lässt sich die Peak-Frequenz $\omega_P(T)$ aus $S(q, \omega)$ numerisch approximiert durch eine analytische Funktion beschreiben [26]:

$$\omega_P(T) \approx \frac{2}{3} \text{Re} \left\{ \left(\underbrace{\frac{\sigma(T)q^3}{\rho(T)}}_{\omega_0} - \frac{5}{4} \frac{\eta^2(T)q^4}{\rho^2(T)} \right)^{1/2} \right\} \quad (5.6)$$

Unter Vernachlässigung der schwachen Temperaturabhängigkeit von $\rho(T)$ und $\sigma(T)$ in der Umgebung von T_C ist $\omega_P(T)$ durch den exponentiellen Verlauf von $\eta(T)$ bestimmt. Die Entwicklung von $\eta(T)$ in $t = T - T_C$ ergibt $\eta(T \rightarrow T_C) \approx \eta(T_C) - \zeta(t) + \dots$ [5]. Aus

der Substitution in Formel 5.6 folgt

$$\omega_P(T) \approx \text{Re} \left\{ \left(\omega_P^2(T_C) + \frac{10}{9} \frac{\eta(T_C) q^4}{\rho} \zeta(t) \right)^{1/2} \right\} \quad (5.7)$$

Diesem Zusammenhang folgt das in Abbildung 5.4 erkennbare $t^{1/2}$ Verhalten der Peak-Frequenz, welches auch in den GIXPCS-Daten gemessen wurde.

Abschließend ist die Bedeutung der Auftrennung von homodynem und heterodynem Anteil für die korrekte Interpretation der Messdaten hervorzuheben.

Wie in Abschnitt 5.3.2 deutlich wird, ist die Unterscheidung dieser Anteile in der Statistik der Autokorrelationsfunktion nicht a priori möglich, besitzt allerdings konkrete Auswirkungen auf das Ergebnis der Analyse – ein nicht zu vernachlässigender homodyner Anteil vergrößert etwa die Halbwertsbreite in $S(q, \omega)$ und macht die Anpassung der Fourier-transformierten Messdaten unmöglich. Dagegen weisen die bereinigten heterodynen Messdaten eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit dem theoretischen Spektrum auf.

Die Analyse der [BMIM]BF₄-Daten unterstreicht somit die Richtigkeit der linear-response-Theorie und ihrer Vorhersagen. Zudem werden die in [5] präsentierten Ergebnisse bestätigt.

6. Zusammenfassung und Ausblick I

6.1. Zusammenfassung

Um das Spektrum von Kapillarwellen auf flüssigen Oberflächen untersuchen zu können, wurde ein Experiment zur dynamischen Lichtstreuung aufgebaut.

Untersucht wurden Kapillarwellen auf der Oberfläche des Alkans Tetrakosan ($C_{24}H_{50}$) und der Ionenflüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-Tetrafluorborat ($[BMIM]BF_4$) unter Variation der Temperatur. Aus den gemessenen Autokorrelationsfunktionen wurden Frequenz ω und Dämpfung Γ der Oberflächenwellen bestimmt. Die Ergebnisse bestätigen die prinzipielle Funktionsfähigkeit des Experiments.

Der Surface-Freezing-Phasenübergang stand im Mittelpunkt der Untersuchungen des niedrig viskosen $C_{24}H_{50}$. Die aus der Frequenz berechnete Oberflächenspannung $\sigma(T)$ und die daraus extrahierten Werte für die Oberflächendichte der Überschussentropie zeigen das aus unabhängigen Messungen bekannte Verhalten: eine sprunghafte Änderung am Phasenübergang [1–3]. Die gemessene Änderung der Dämpfung $\Gamma(T)$ bei T_{SF} bestätigt die gegensätzlichen Ergebnisse vorausgehender Untersuchungen von Heptadekan mit Lichtstreuung [1] und Tetrakosan mit Faraday-Instabilitätsmessungen [3].

Die Diskrepanz kann durch unterschiedliche hydrodynamische Regime für die makroskopischen Oberflächendeformationen im Faraday-Experiment und die mikroskopische Oberflächenrauheit der mit Lichtstreuung untersuchten Kapillarwellen begründet werden.

Die ergänzend zu den GIXPCS Messungen an der ESRF durchgeführte Charakterisierung des Übergangs von propagierenden zu überdämpften Kapillarwellen auf der Ionenflüssigkeit $[BMIM]BF_4$ bestätigt die in [5] veröffentlichte Analyse. Die Übergangstemperatur T_C ist gegenüber der Vorhersage aus Formel 2.11 [10] um etwa 15 K erhöht. Am Beispiel von $[BMIM]BF_4$ kann außerdem die Bedeutung des homodyn Anteils bei den Messungen deutlich gemacht werden. Die Ergebnisse zeigen die beinahe perfekte Übereinstimmung der gemessenen Daten mit der linear-response-Theorie und unterstreichen die Präzision

des Experiments.

6.2. Ausblick

Am Beispiel der Betrachtung von [BMIM]BF₄ wird deutlich, wie komplex die quantitative Analyse des Kapillarwellenspektrums bei spontan auftretendem homodynen Anteil ist.

In Grenzfällen niedriger oder hoher Viskosität ist die Fourier-Rücktransformierte $\tilde{C}(q, \tau)$ des Spektrums $S(q, \omega)$ in erster Näherung der linear-response-Theorie eine analytische Funktion (Abschnitt 2.2.2). In diesem Fall kann ein homodyner Anteil in den Daten leicht berücksichtigt werden. Die Parameter σ , η und ρ , welche die Eigenschaften der Oberflächenwellen bestimmen, sind direkt zugänglich.

Ist wie im Fall der [BMIM]BF₄-Messungen keine Näherung von $S(q, \omega)$ möglich, so kann der homodyne Anteil in $g^{(2)}(\tau)$ und damit das unverfälschte Spektrum nur dann bestimmt werden, wenn σ , η und ρ bereits bekannt sind. Auch die in Abschnitt 5.3.2 diskutierten Korrekturfunktionen setzen die Kenntnis dieser Parameter voraus.

Eine Auswertung der Autokorrelationsfunktionen unbekannter medium viskoser Flüssigkeiten ist nur unter Vernachlässigung des homodynen Anteils möglich.

Im verwendeten Aufbau wird das Heterodyning durch statisch an den Komponenten im Strahlengang erzeugtes Streulicht ermöglicht (Abschnitt 3.2, Abschnitt 2.2.3). Trotz sehr guter Schwingungsisolierung dürften daher ungünstige Vibrationen (und damit der kurzzeitige Wegfall des lokalen Oszillators) für das spontan auftretende Homodyning verantwortlich sein.

Stabileres Heterodyning ist gegebenenfalls durch ein optisches Gitter im Strahlengang vor der Probe möglich. Das Beugungsbild wird auf die Probe fokussiert, die Nebenmaxima stellen den lokalen Oszillator dar. Dieses Verfahren wird bereits in vielen Veröffentlichungen beschrieben [27, 28].

In zukünftigen Untersuchungen können mit dynamischer Lichtstreuung viele interessante Systeme charakterisiert werden. Dazu gehören beispielsweise Alkohole, die ebenfalls einen Surface-Freezing-Phasenübergang aufweisen und an der Oberfläche Bilagen formen [29]. Mehrkomponentensysteme eröffnen ein breites Forschungsfeld. So ändern sich die Oberflächeneigenschaften und damit das Kapillarwellenspektrum bei Entmischung von

zweikomponentigen Systemen. Auch Langmuir-Filme können möglicherweise mit Lichtstreuung charakterisiert werden. Hier bietet sich die Verwendung einer Probenzelle an, mit welcher der Oberflächendruck kontrolliert verändert werden kann.

Teil II.

Doppelbrechung

7. Motivation

In beschränkten Geometrien können sich die strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften von Flüssigkeiten deutlich von denen ihres makroskopischen Zustandes (Bulk) unterscheiden. Es gibt bereits einige Arbeiten, die das oberflächen- oder grenzflächeninduzierte Lagenwachstum verschiedener Systeme beschreiben [30–37].

Mit Doppelbrechungsmessungen können bei zeitgleicher Aufnahme von Sorptionsisothermen mögliche Anisotropien der ersten adsorbierten Lagen in porösem Silikatglas untersucht werden [38].

In [39] wurde die Ordnung der Flüssigkristalle 7CB und 8CB in porösem Silikatglas mit der im Bulk vorliegenden verglichen. Es wurde ein deutlicher Einfluss der Porengeometrie auf die Ordnung festgestellt. Im Bulk zeigen die Flüssigkristalle unter Variation der Temperatur das normale thermotropische Verhalten, einen diskontinuierlichen Übergang zwischen isotroper und nematischer Phase. In porösem Silikatglas hingegen weisen beide Flüssigkristalle einen kontinuierlichen Übergang von paranematischer zu nematischer Phase auf. Die paranematische Phase ist auf eine durch die Porenwände in die Flüssigkristalle induzierte Ordnung oberhalb der Übergangstemperatur zurückzuführen.

In [38] wurde mit der Doppelbrechungsmessungen eine mögliche Ordnung von in Poren adsorbiertem flüssigem Hexan untersucht. Dabei konnte jedoch keine Ordnung festgestellt werden, da nur geringfügige Abweichungen gegenüber dem zum Vergleich herangezogenen Modell des effektiven Mediums auszumachen waren.

Um selbst sehr kleine Ordnungseffekte untersuchen zu können, wird in dieser Arbeit im Gegensatz zu [38] auf eine experimentell vergleichende Methode gesetzt. Zu jedem untersuchten optisch anisotropen Molekül wird eine Referenzmessung an einem optisch gleichwertigen, jedoch isotropen Molekül durchgeführt. Die Ergebnisse können mit Hilfe eines Ordnungsparameters quantifiziert werden.

8. Einführung

Weist ein Medium eine Anisotropie in der Polarisierbarkeit auf, wird ein Lichtbündel beim Durchgang in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl aufgespalten, sofern die Einfallrichtung nicht mit der optischen Achse zusammenfällt. Dabei wird der außerordentliche gegenüber dem ordentlichen parallel versetzt. Aus den durch die zwei Brechungsindizes n_o und n_e beschriebenen unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten resultiert außerdem eine Phasenverschiebung. Dieses Phänomen wird als Doppelbrechung bezeichnet und ermöglicht die Bestimmung struktureller Eigenschaften mit optischen Methoden. Hierfür ist Kalkspat (Calcit) ein bekanntes Beispiel aus der Natur – ein Schriftzug unter Kalkspat erscheint einem Beobachter aufgrund der Parallelversetzung doppelt (Abbildung 8.1)¹⁰.



Abbildung 8.1.: *Demonstration der Doppelbrechung an Kalkspat (CaCO_3), einem rhomboedrischen Kristall – der Schriftzug erscheint doppelt.*

Im Experiment kann die Parallelversetzung der beiden Strahlen aufgrund der Abmessungen der Probe (Dicke $\approx 385 \mu\text{m}$) vollständig vernachlässigt werden. Gemessen wird die Retardierung R . Diese ist ein Maß für die Größe der Anisotropie der Polarisierbarkeit und unmittelbar mit der Doppelbrechung verknüpft. Über die Retardierung ist somit eine unmittelbare Überprüfung der Ordnung optisch anisotroper Moleküle möglich – liegt eine Ordnung vor, so wird in einer geeigneten Matrix ein makroskopischer Doppelbrechungseffekt hervorgerufen.

¹⁰Original: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Calcite.jpg> – veröffentlicht von Adrian Pingstone unter der Creative Commons Licence, Gemeinfrei (Stand: 12. April 2010).

Poröses Silizium ist aufgrund paralleler zylindrischer Poren für diese Untersuchungen hervorragend geeignet. Wird dieses oxidiert, so entsteht im sichtbaren Bereich transparentes poröses Silikatglas (vgl. Abschnitt 10), sodass ein Helium-Neon-Laser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) als Lichtquelle verwendet werden kann.

Um die während der Adsorption in den Poren entstehenden Ordnungseffekte gezielt untersuchen zu können, werden Doppelbrechungsmessungen mit der Aufnahme von Sorptionsisothermen kombiniert.

9. Aufbau

Der mechanische Teil des verwendeten Doppelbrechungsaufbaus besteht aus einem Gasverteilungssystem, welches an eine Turbomolekularpumpe angeschlossen ist, und aus der daran gekoppelten Probenzelle. Im optischen Teil dient ein Helium-Neon-Laser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) als Lichtquelle. Das emittierte linear polarisierte Licht trifft auf einen photoelastischen Modulator, wird hochfrequent moduliert und durchläuft danach die Probe. Das poröse Silikatglas ist gegen den Strahl um den Winkel $\theta = 33,7^\circ$ geneigt (vgl. Inset in Abbildung 9.1). Hinter der Probenzelle befindet sich ein Polarisator und am Ende des Strahlenganges dient eine Photodiode als Detektor. Die gemessene Intensität wird über zwei Lock-In-Verstärker ausgewertet, welche auf das Ω - und 2Ω -Signal einkoppeln, um den Einfluss unkontrollierter Intensitätsschwankungen zu minimieren (vgl. Abschnitt 12.1). Abbildung 9.1 gibt einen schematischen Überblick über die Komponenten.

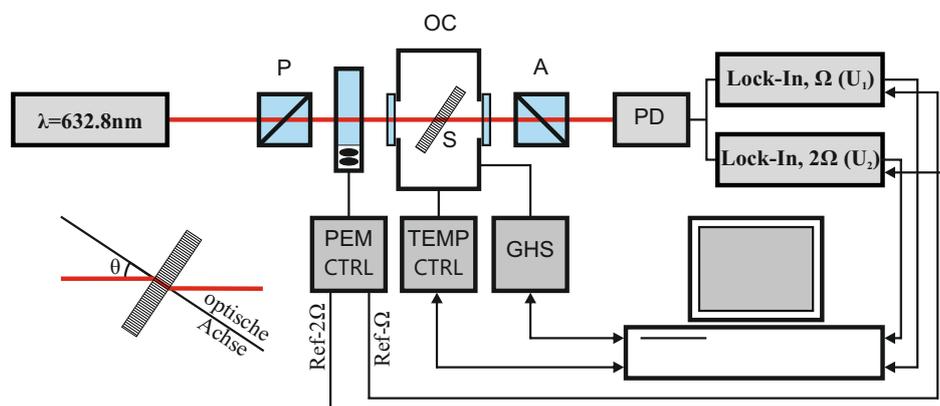


Abbildung 9.1.: Schematische Darstellung des Doppelbrechungsexperiments. Komponenten sind (entlang der optischen Achse) Helium-Neon-Laser, Polarisator (P), Photoelastischer Modulator (PEM), Probenzelle (OC) mit Probe (S), Analysator (A) und der Photodetektor (PD). Die Referenzsignale $\Omega, 2\Omega$ werden von den Lock-In-Verstärkern benutzt. Die Daten des Gasverteilungssystems (GHS), der Temperatursteuerung (TEMP) und der Lock-In-Verstärker werden aufgezeichnet. Das Inset zeigt die Verkippung der optischen Achse der Probe gegen den Strahlengang im Winkel θ .

9.1. Probenzelle

Die Probenzelle wurde nach den Erfahrungen aus vorhergehenden Experimenten [38, 39] neu konstruiert.

Die Fenster der in den Sorptionsmessungen verwendeten Probenzelle (Abbildung 9.2) bestehen aus amorphem Saphirglas und weisen im relevanten Temperaturbereich ($T \approx 280\text{ K}$) herum keine messbare Spannungsdoppelbrechung auf. Die Zelle selbst wurde aus

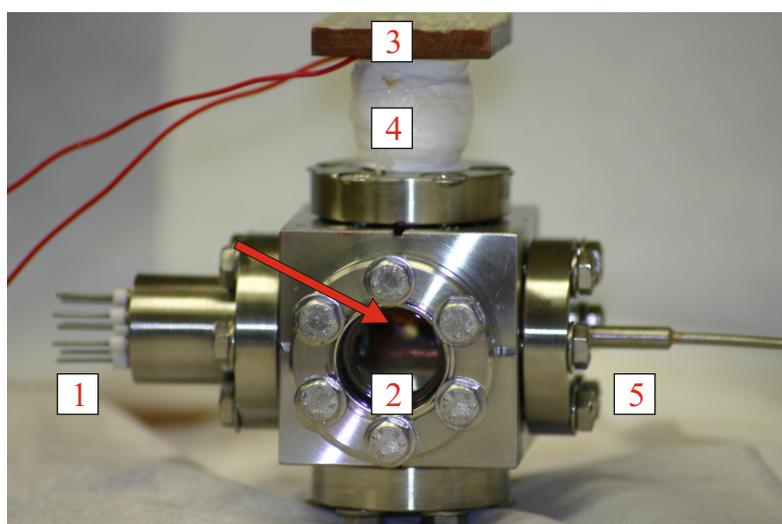


Abbildung 9.2.: Seitenansicht der für die Adsorptionsmessungen verwendeten Probenzelle. Sichtbare Komponenten sind: Elektronikdurchführung (1), Fenster (2), Kupferplatte für den passiven Kühler (3), mit Silikonband umwickeltes Heizband (4) und die Kapillare (5). Über dem Loch im Kupferfinger ist die Probe befestigt (Pfeil).

einem Edelstahlkubus mit drei durchgehenden Zylinderbohrungen konstruiert. Zwei gegenüberliegende Seitenbohrungen werden durch die Fenster abgeschlossen, über eine andere ist das Gasverteilungssystem angeflanscht und durch eine weitere wird die Elektronik geführt. Die obere Öffnung dient der Probenhalterkonstruktion, welche in Abbildung 9.3 gezeigt wird. Der durchgehende (hartgelötete) Kupferfinger gewährleistet trotz ausgelagerter Kühlung/Heizung eine hervorragende Temperaturankopplung. Zudem ergibt sich aus der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit von Kupferfinger und Edelstahl-Probenzelle ein schwacher Temperaturgradient zwischen Probe und Zelle. Dies ist von Bedeutung, da das Adsorbat somit primär in der Probe kondensiert. Ein PT-100 Temperatursensor ist rückseitig am Kupferfinger auf Höhe der Probe angebracht, die Probe selber wird mit dünnem Kupferdraht angepresst.

Durch den hohen Aufwand wird eine erstklassige thermische Stabilität erreicht. Überaus präzise Sorptionsisothermenmessungen werden durch die über den gesamten Messzyklus

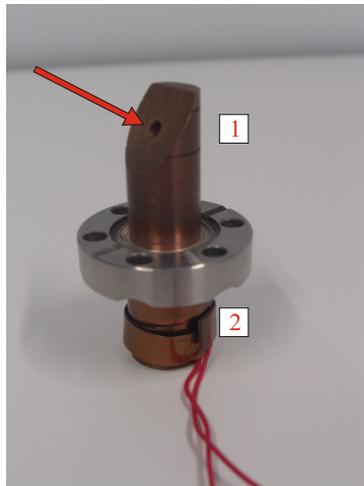


Abbildung 9.3.: *Kupferfinger und Probenhalter der Probenzelle: Die Probe wird mit Kupferdraht auf der Schräge (1) befestigt. Auf Höhe der Fenster der Probenzelle ist für den Laserstrahl ein Loch (Pfeil) mit 1,5 mm Durchmesser durch das Kupfer gebohrt. Unterhalb des Flansches ist das Heizband (2) zu erkennen.*

unterhalb der Messgenauigkeit liegende Leckrate ermöglicht.

9.2. Photoelastischer Modulator

Der photoelastische Modulator PEM-90 (Hind Instrument Inc.) verändert den Polarisationszustand des Helium-Neon Lasers mit einer Frequenz von 50 kHz und einer Retardierungsamplitude von $0,383 \lambda$. Das optische Element des Modulators fungiert dabei als dynamisches Wellenplättchen. Das Ergebnis der Modulation ist eine zeitlich periodische Doppelbrechung: einfallendes linear polarisiertes Licht oszilliert nach Durchgang durch den Modulator zwischen zirkularem, elliptischem und linearem Polarisationszustand.

10. Poröse Matrix

10.1. Präparation

Die Präparation des porösen Siliziums erfolgt in einem elektrochemischen Ätzprozess nach einem empirisch gewachsenen Standardrezept [40, 41]. Als Grundlage dienen mit Boratomen hoch p-dotierte $\langle 100 \rangle$ Siliziumwafer (Firma SiMat, spezifische Leitfähigkeit: $0,01\text{-}0,025 \frac{\text{Ohm}}{\text{cm}^2}$) mit einer Dicke von 0,5 mm. Alle wichtigen Parameter sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst.

Die charakteristischen Größen Porendurchmesser, Schichtdicke und Porosität hängen direkt von der Mischung der Ätzlösung, der Stromdichte und der Ätzzeit ab. Durch den anodischen Prozess entstehen in der Ätzzelle bei einer Stromdichte von $12 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ parallele, nicht verbundene Kanäle senkrecht zur Oberfläche des Wafers entlang der kristallographischen $\langle 100 \rangle$ Achse. Eine grundlegende Untersuchung des Porenwachstums kann in [42] und [43] gefunden werden.

Zum Abschluss des Ätzprozesses wird die Stromdichte um den Faktor 10 erhöht, sodass am Ende der Poren im Wafer eine Schicht mit 100 % Porosität entsteht, wodurch sich die poröse Schicht vollständig vom Wafer ablöst (elektropolieren).

10.2. Optische Eigenschaften

Das abgelöste Schicht porösen Siliziums wird in einem Ofen bei 700°C oxidiert. Die Endtemperatur wird über viele Stunden in einer Temperaturrampe mit mehreren Haltepunkten angefahren, der gesamte Prozess dauert wegen der vergleichsweise hohen Schichtdicke

Größe	Daten
mittlerer Porenradius	7 nm
Porosität	58%
Schichtdicke	385 μm

Tabelle 10.1.: *Eigenschaften des im Experiment verwendeten porösen Silikatglases.*

etwa drei Tage. Dabei entsteht poröses Silikatglas.

Die Orientierung der Poren ändert sich im Oxidationsprozess nicht, weshalb das poröse Silikatglas aufgrund der senkrechten Ausrichtung der Poren eine einachsige Formanisotropie aufweist [44]. Die optische Achse fällt mit der Porenlängsachse zusammen und die Stärke der Doppelbrechung ist direkt abhängig von der Porosität der Probe. Damit die Doppelbrechung beobachtet werden kann, muss die Probe gegen den Strahl verkippt werden (vgl. Inset in Abbildung 9.1). Die Theorie des effektiven Mediums in Abschnitt 12.2 erklärt den exakten Zusammenhang zwischen der resultierenden Doppelbrechung und den (teilweise) gefüllten Poren. Das poröse Silikatglas ist über den gesamten Bereich sichtbaren Lichts transparent, sodass im Experiment ein Helium-Neon-Laser eingesetzt werden kann.

11. Adsorbate

Die untersuchten Moleküle (Abbildung 11.1) wurden so ausgewählt, dass sie bestmöglich im mittleren Brechungsindex und mit dem Brechungsindex der porösen Matrix ($n_{SiO_2} = 1,457$) übereinstimmen. Zwei optisch isotrope Moleküle, Tetrachlormethan (TCM: CCl_4) sowie Neopentan (NP: C_5H_{12}), wurden für die Referenzmessungen eingesetzt. Die beiden anderen Moleküle Fluorbenzol (FB: C_6H_5F) und Acetonitril (AN: CH_3CN) besitzen eine optisch ausgezeichnete Richtung (Symmetrieachse) und sind bei definierter makroskopischer Ordnung doppelbrechend. Die Moleküle unterscheiden sich jedoch in ihrer Thermodynamik, wie in den Sorptionsisothermen klar erkennbar ist (Abschnitt 13.1).

Die relevanten Eigenschaften der Moleküle sind in Tabelle 11.1 zusammengefasst. Der mittlere Brechungsindex ist experimentell bestimmt¹¹, die molekularen Polarisierbarkeiten sind berechnet¹². Die Brechungsindizes n_o und n_e wurden mit der Lorenz-Lorentz-Gleichung (Formel 11.1, n : Brechungsindex, N : Moleküle/Einheitsvolumen, α : Polarisierbarkeit) näherungsweise bestimmt.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (11.1)$$

Die schwache Anisotropie in der A-B-Ebene von C_6H_5F zwischen $n_a = 1,584$ und $n_b = 1,601$ wurde ignoriert und n_o durch Mittelung bestimmt.

¹¹Tabelliert in: Handbook of Chemistry and Physics 61st Edition, CRC Press.

¹²N.I.S.T. CCCBD: B3LYP,B3LYPultrafine/6-31G*.

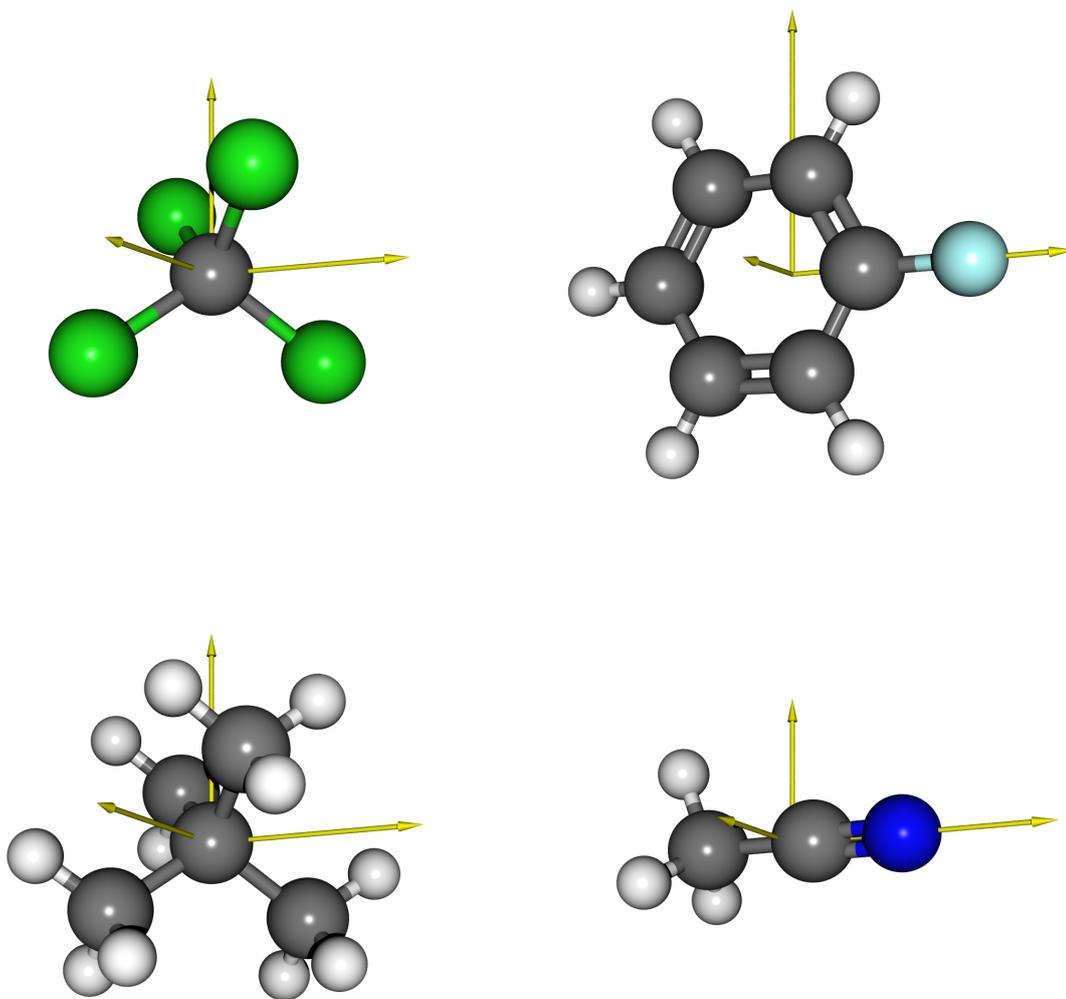


Abbildung 11.1.: *Dreidimensionale Darstellung der untersuchten Moleküle: CCl_4 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ sowie C_5H_{12} und CH_3CN (von oben links nach unten rechts). Zudem sind die Beiträge des diagonalisierten Polarisierbarkeitstensors im Koordinatensystem der Moleküle eingezeichnet (gelbe Pfeile).*

Allgemeines					Brechungsindizes		
Molekül	Polarisierbarkeit α	Dampfdruck p_0 (8°C)	\bar{n}	n_a, n_b, n_c	n_o, n_e		
CCl_4 – Tetrachlormethan – TCM	$\begin{pmatrix} 7,474 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 7,474 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 7,474 \end{pmatrix}$	0,0681 mbar	1,459	isotrop			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ – Fluorbenzol – FB	$\begin{pmatrix} 3,258 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 10,501 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 10,744 \end{pmatrix}$	0,0436 mbar	1,463	$n_a = 1,584$ $n_b = 1,601$ $n_c = 1,161$	$n_o = 1,593$ $n_e = 1,161$		
C_5H_{12} – Neopentan – NP	$\begin{pmatrix} 8,013 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 8,013 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 8,013 \end{pmatrix}$	0,9605 mbar	1,462	isotrop			
CH_3CN – Acetonitril – AN	$\begin{pmatrix} 2,581 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 2,581 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 5,048 \end{pmatrix}$	0,0518 mbar	1,463	$n_a = 1,322$ $n_b = 1,322$ $n_c = 1,710$	$n_o = 1,322$ $n_e = 1,710$		

Tabelle 11.1.: Experimentell bestimmte und berechnete Daten für die untersuchten Moleküle: CCl_4 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ sowie C_5H_{12} und CH_3CN

12. Methode

12.1. Retardierung

Die Retardierung R wird aus dem Verhältnis der im Experiment bestimmten Amplituden der ersten und der zweiten Harmonischen (U_{Ω} - und $U_{2\Omega}$ -Signal) berechnet (Formel 12.1).

$$R = \arctan \left(\frac{U_{\Omega} J_2(A_0)}{U_{2\Omega} J_1(A_0)} \right) \quad (12.1)$$

Dieser kompakte Ausdruck ist das Ergebnis sukzessiver Anwendung des Jones-Matrizen-Formalismus auf das optische System¹³ und wird in [45] ausführlich diskutiert. $J_1(A_0)$ und $J_2(A_0)$ sind die Besselfunktionen der PEM-Retardierungsamplitude A_0 . Bei einer PEM-Retardierungsamplitude von $A_0 = 0,383 \lambda$ wird $J_0(A_0) = 0$ und die mittlere Intensität (U_{DC} am Detektor) ist konstant – unabhängig von der Orientierung der Probe, des Polarisators und der Retardierung durch die Probe. Schwankungen der Intensität durch äußere Einflüsse können somit vollständig ignoriert werden. Es werden zwei Lock-In-Verstärker benötigt, um beide Amplituden simultan bestimmen zu können.

Im Experiment ist die optische Achse der Probe um $\theta = 33,7^\circ$ gegenüber dem Laserstrahl geneigt (vgl. Abbildung 9.1), sodass die Doppelbrechung durch Formel 12.2 mit der gemessenen Retardierung verknüpft wird (d : Probendicke, $\bar{n} = (2n_o + n_e)/3$).

$$R = \frac{2\pi d(\bar{n} - \Delta n/3)}{\lambda} \cdot \left\{ [1 - (\bar{n} + 2\Delta n/3)^{-2} \sin^2 \theta]^{1/2} - [1 - (\bar{n} - \Delta n/3)^{-2} \sin^2 \theta]^{1/2} \right\} \quad (12.2)$$

Zusammen mit den Sorptionsisothermenmessungen wird aus der gemessenen Retardierung die Doppelbrechung $\Delta n(f)$ des System aus poröser Matrix, Adsorbat und Vakuum bestimmt.

¹³Das optische System setzt sich zusammen aus den in Abschnitt 9 beschriebenen Komponenten (vgl. Abbildung 9.1): Polarisator, Modulator, Probe und Analysator.

12.2. Effektives Medium

Um die Doppelbrechung durch die poröse Matrix und das flüssige/gasförmige Adsorbat bei jedem Füllgrad evaluieren zu können, wird analog zu [46] das Modell des effektiven Mediums herangezogen.

Dabei wird angenommen, dass die poröse Matrix (mit einem Volumenanteil von $1 - P'$) zylindrische Einschlüsse (Volumenanteil P') enthält, welche die leeren, die teilweise oder die vollständig gefüllten Poren darstellen.

Ein solcher Zylinder mit dem Radius R_0 besteht aus einem mit dem Gas des Adsorbats gefüllten Kern (Radius r) und einem Zylindermantel der Dicke $R_0 - r$, welcher sich aus der flüssigen Phase des Adsorbats zusammensetzt. Der Füllgrad f ist mit diesen Größen geometrisch verknüpft: $f = 1 - r^2/R_0^2$.

Parallel zur Porenachse wird die Permittivität ε_{\parallel} durch einfache Addition der Permittivitäten von Gas- und flüssiger Phase des Adsorbats bestimmt (Formel 12.3). Senkrecht dazu wird eine symmetrische Bruggeman-Näherung für ε_{\perp} verwendet (Formel 12.4).

$$\varepsilon_{\parallel} = (1 - f)\varepsilon_v + f\varepsilon_{ads,\parallel} \quad (12.3)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{ads,\perp} \frac{\varepsilon_v + \varepsilon_{ads,\perp} + (1 - f)(\varepsilon_v - \varepsilon_{ads,\perp})}{\varepsilon_v + \varepsilon_{ads,\perp} - (1 - f)(\varepsilon_v - \varepsilon_{ads,\perp})} \quad (12.4)$$

$\varepsilon_{ads,\perp}$ und $\varepsilon_{ads,\parallel}$ sind die Komponenten der Permittivität des Adsorbats senkrecht und parallel zur Porenachse und $\varepsilon_v = n_v^2 = 1$ ist die Permittivität der Gasphase.

Alle Adsorbate sind im flüssigen Zustand im Bulk optisch isotrop. Eine hypothetische, durch die Porengeometrie induzierte bevorzugte Orientierung der beiden anisotropen Moleküle C_6H_5F und CH_3CN würde allerdings zu einer Symmetriebrechung mit $\varepsilon_{ads,\parallel} \neq \varepsilon_{ads,\perp}$ führen.

Die verallgemeinerte Bruggeman-Gleichung nach [47], Formel 12.5, wird wie in [46, 48] gelöst, um die effektive Permittivität ε_j^{eff} ($j \equiv \parallel$ oder \perp) des Ensembles zylindrischer Einschlüsse in der dielektrischen Matrix zu bestimmen. Multipolkomponenten der Bestandteile werden in dieser Gleichung nicht berücksichtigt.

$$P' \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_j^{eff}}{\varepsilon_j^{eff} + L_j(\varepsilon_j - \varepsilon_j^{eff})} = (P' - 1) \frac{3(\varepsilon_s - \varepsilon_j^{eff})}{2\varepsilon_j^{eff} + \varepsilon_s} \quad (12.5)$$

ε_j ist die Permittivität der Pore wie in Formel 12.3 und Formel 12.4 dargestellt. Für den

Depolarisierungsfaktor L_j gilt:

$$L_j = \begin{cases} 0, & j \equiv \parallel \\ \frac{1}{2}, & j \equiv \perp \end{cases} \quad (12.6)$$

Die resultierende Doppelbrechung wird nach Formel 12.7 bestimmt.

$$\Delta n = \sqrt{\varepsilon_{\parallel}^{eff}} - \sqrt{\varepsilon_{\perp}^{eff}} \quad (12.7)$$

13. Daten und Interpretation

13.1. Sorptionsisothermen

Die gemessenen Sorptionsisothermen weisen eine für die Kondensation in porösem Silikatglas typische Form auf [49–51] und sind in Abbildung 13.1 dargestellt.

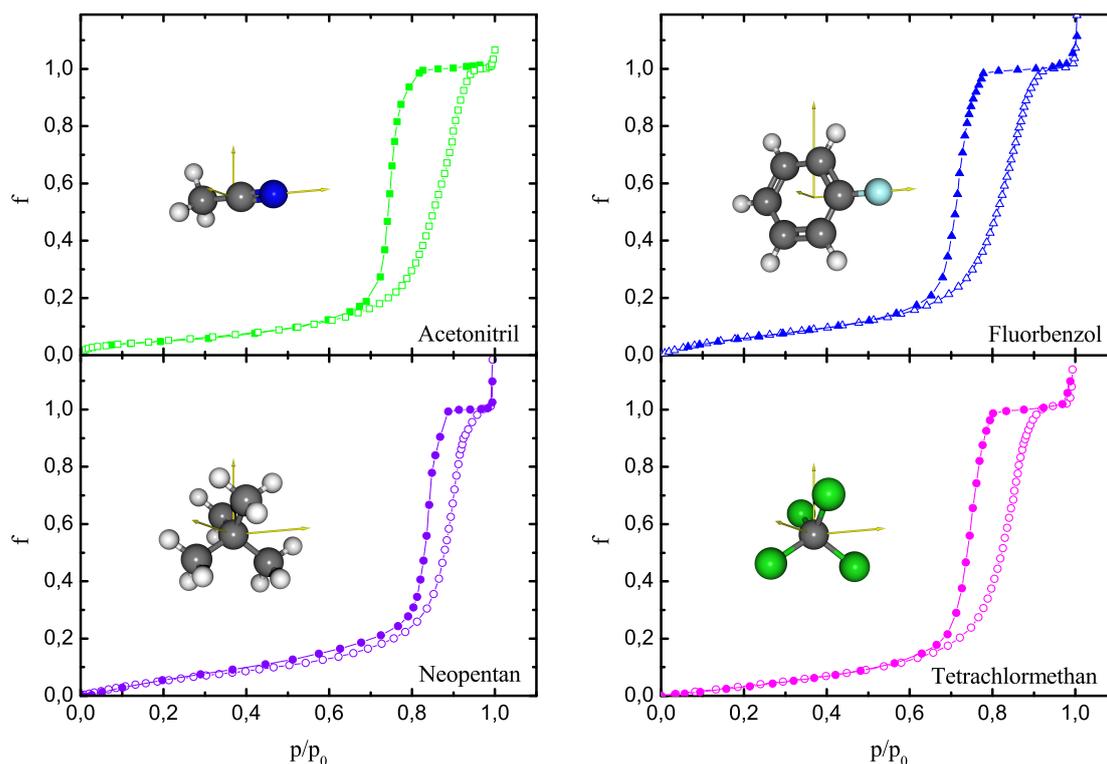


Abbildung 13.1.: Sorptionsisothermen der untersuchten Moleküle bei $T=281\text{ K}$ – zur besseren Orientierung sind Illustrationen der Moleküle eingefügt. Offene Symbole kennzeichnen die Adsorption, geschlossene die Desorption. Acetonitril (grüne Vierecke) und Fluorbenzol (blaue Dreiecke) sind jeweils oberhalb ihrer optischen Vergleichsmoleküle Neopentan (violette Kreise) und Tetrachlormethan (magentafarbene Kreise) gezeigt.

Der reversible Teil der Sorptionsisothermen ist auf die Filmbildung an der Porenwand zurückzuführen und der anschließende hysteretische Bereich kennzeichnet Kapillarkon-

densation und -verdampfung. Die anfangs geringfügigen Änderungen im Adsorptionsast lassen keine exakte Bestimmung des Beginns der Kapillarkondensation zu. Auffällig ist zudem, dass sowohl CCl_4 als auch C_5H_{12} eine viel geringere Hysterese aufweisen als die Partnermoleküle $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ und CH_3CN . Dieses unterschiedliche Adsorptionsverhalten der isotropen Referenzmoleküle gegenüber dem der anisotropen Moleküle ist im Wesentlichen auf das Dipolmoment der anisotropen Moleküle zurückzuführen, welches den Referenzmolekülen fehlt. Die theoretischen Modelle [50, 51] für zylindrische Poren sagen für diesen Bereich einen senkrechten Anstieg voraus, die Abweichungen haben ihren Ursprung in der endlichen Porengrößenverteilung ($\approx 15 - 20\%$). Die abschließende Änderung der Steigung df/dp kann mit den leicht konischen Öffnungen der Poren erklärt werden.

Das Ende der Kondensation in den Poren manifestiert sich im abschließenden Plateau. Kondensation an den Wänden der Probenzelle und die Bildung makroskopischer Tropfen auf der Oberfläche führen zum finalen Anstieg in der Sorptionsisotherme.

13.2. Doppelbrechung

Aus der Retardierung wird über Formel 12.2, wie in Abschnitt 12 dargestellt, die Doppelbrechung Δn bestimmt. Dies ist ausschließlich für die Adsorption möglich, da in Desorption starke Streuung insbesondere im Bereich der Kapillarevaporation die Messung der Doppelbrechung verhindert. Abbildung 13.2 gibt einen Überblick über die Daten.

13.2.1. Qualitative Analyse

Ohne Adsorbat zeigt das System die durch die Verkippung der Probe entstehende initiale Doppelbrechung, welche auf die Formanisotropie des porösen Silikatglases zurückzuführen ist. Bei hohen Füllgraden verschwindet die Doppelbrechung aufgrund der Übereinstimmung der Brechungsindizes zwischen Adsorbat und Substrat nahezu vollständig.

Der Verlauf der Doppelbrechung der beiden anisotropen Moleküle unterscheidet sich bei geringen Füllgraden deutlich von dem der optisch isotropen Adsorbate. Die Doppelbrechung durch die $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ -Moleküle ist gegenüber dem isotropen Referenzmolekül CCl_4 erniedrigt, wohingegen CH_3CN im Vergleich mit C_5H_{12} eine stärkere Doppelbrechung aufweist. Diese Differenz ist auf eine Ordnung in der Orientierung der Moleküle zurückzuführen.

Auf Basis der bekannten molekularen Polarisierbarkeiten kann dieses Verhalten qualitativ so interpretiert werden, dass die $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ -Moleküle offenbar bevorzugt eine Orientierung

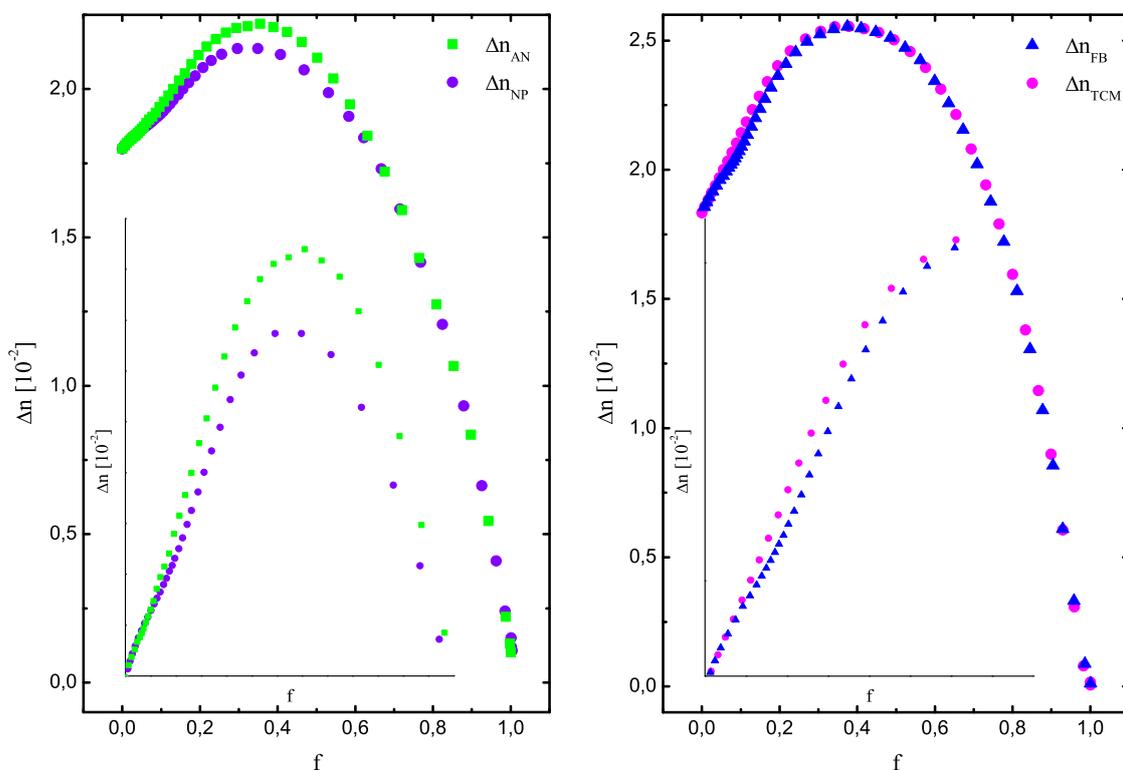


Abbildung 13.2.: Aus der Retardierung bestimmte Doppelbrechung des Systems aus untersuchten Molekülpaaren (AN-NP, FB-TCM) und poröser Matrix: Abweichungen der Doppelbrechung von isotropen zu anisotropen Molekülen sind im Detail hervorgehoben.

einnehmen, in welcher die Ringnormale parallel zur Porenlängsachse ausgerichtet ist. Gleiches gilt für die lange Achse des CH_3CN -Moleküls

13.2.2. Quantitative Analyse

Das Modell des effektiven Mediums erlaubt die Berechnung entsprechender Vergleichsdaten und somit auch eine quantitative Analyse. $\Delta n(f)$ wurde im vollständig isotropen ($\Delta n_{ads}^{iso}(f)$) und einem vollständig anisotropen ($\Delta n_{ads}^{aniso}(f)$) Fall wie in Abschnitt 12.2 beschrieben für jeden Füllgrad f berechnet.

Im isotropen Fall gilt $\varepsilon_{ads,\parallel} = \varepsilon_{ads,\perp} = n_{ads}^2$ und im anisotropen wird $\varepsilon_{ads,\perp} = n_{ads,o}^2$ sowie $\varepsilon_{ads,\parallel} = n_{ads,e}^2$ angenommen¹⁴. Die entsprechenden Brechungsindizes n_o und n_e sind in Tabelle 11.1 aufgelistet. Die Vergleichsdaten sind in Abbildung 13.3 zusammen mit den

¹⁴Es gilt $n^2 = \mu_r \cdot \epsilon_r$, für optisch transparente Stoffe ist jedoch $\mu_r \approx 1$.

Messdaten dargestellt. Zusätzlich werden die berechneten Daten Δn_{FB}^{iso} und Δn_{AC}^{iso} an die gemessenen Daten Δn_{TCM} und Δn_{FB} angepasst. Sie dienen als Referenz und sind als Δn^{ref} gekennzeichnet. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, denn die Messdaten weichen gegenüber dem Modell des effektiven Mediums aufgrund eines geringfügig unterschiedlichen mittleren Brechungsindex, der Porenrauheit und nicht vollkommener Porengeometrie ab.

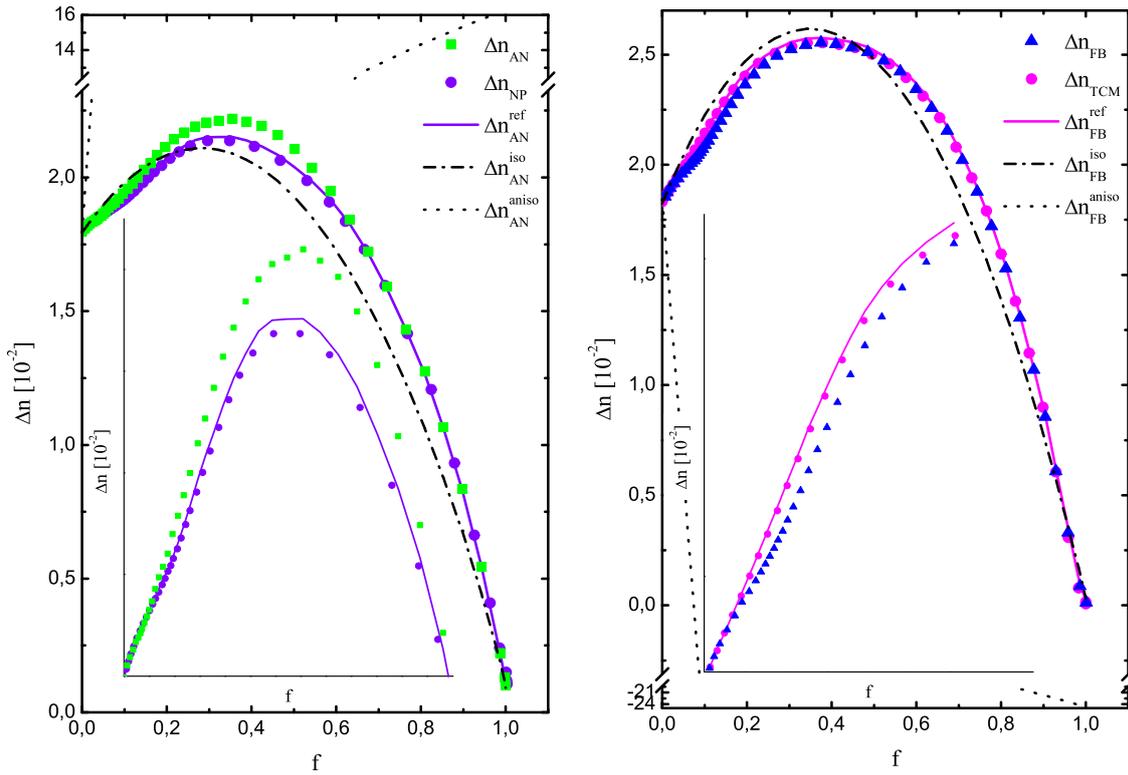


Abbildung 13.3.: Doppelbrechungsdaten mit der aus dem Modell des effektiven Mediums berechneten Referenz. Die Doppelbrechung im vollständig isotropen Fall Δn^{iso} (Strichpunkte) und die angepassten Daten Δn^{ref} (durchgezogene Linie) sind zusammen mit einem vollkommen anisotropen Fall Δn^{aniso} (Punkte) eingezeichnet. Die Abweichungen sind im Detail vergrößert dargestellt.

Die Differenzen zwischen dem berechneten Δn_{FB}^{iso} und Δn_{FB}^{aniso} sowie zwischen Δn_{AC}^{iso} und Δn_{AC}^{aniso} sind sehr viel größer als die gemessenen. Dass die theoretisch maximal mögliche Anisotropie nicht erreicht wird, kann verschiedene Ursachen haben: Entweder nimmt nur ein kleiner Anteil der Moleküle die vorgegebene maximale Ordnung ein, oder die Moleküle sind insgesamt abweichend von der idealisierten, maximal anisotropen Orientierung angeordnet.

Um die Daten in Hinblick auf die Orientierung der Moleküle interpretieren zu können,

wird angelehnt an [39, 52] der Ordnungsparameter Q eingeführt.

$$Q = S_2 = \langle P_2(\Phi) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cdot \cos^2(\Phi) - 1 \rangle \quad (13.1)$$

P_2 ist hierbei das zweite Legendrepolynom, Φ kennzeichnet den Winkel zwischen der mittleren molekularen Vorzugsrichtung (Direktor) und einer ausgezeichneten Molekülachse. Die von der Referenz abweichende Doppelbrechung Δ wird durch den Anteil der Moleküle verursacht, welcher eine ausgezeichnete Orientierung gegenüber dem isotropen Zustand bevorzugt. Daher wird angenommen, dass

$$Q \propto \Delta = |\Delta n - \Delta n^{ref}| \quad (13.2)$$

$\Delta(f)$ ist also ein Maß für die Ordnung im System. Aus dem Vergleich von $\Delta(f)$ mit den berechneten Referenzdaten für die maximal mögliche Ordnung des Systems ergibt sich der Ordnungsgrad $q(f)$.

$$q(f) = \frac{Q(f)}{Q^{max}(f)} = \frac{|\Delta n(f) - \Delta n^{ref}(f)|}{|\Delta n^{iso}(f) - \Delta n^{aniso}(f)|} \quad (13.3)$$

In Abbildung 13.4 sind die nach Formel 13.3 berechneten Daten für beide Molekülpaare gezeigt. $q(f)$ weist deutlich auf Abweichungen vom isotropen Bulk für kleine Füllgrade hin. Bei hohen Füllgraden nähert sich die Doppelbrechung der anisotropen Moleküle jeweils der des isotropen Referenzmoleküls an – die Ordnung verschwindet. Beide Adsorbate weisen ein Maximum der Ordnung bei einem Füllgrad von $f \approx 0,1$ auf, was jeweils etwa einer Monolage Bedeckung entspricht. Die beobachtete Ordnung entspricht rund 1,3% (CH_3CN) beziehungsweise 2,3% ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$) Molekülen in ihrer maximal anisotropen Ausrichtung. Auffällig ist, dass diese Ordnung bei CH_3CN bis zu einem Füllgrad von $f = 0,5$ besteht, wohingegen sie bei $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ schon bei $f = 0,3$ fast vollständig verschwunden ist. Möglicherweise ist dieses Verhalten in der unterschiedlich starken intermolekularen Wechselwirkung der Adsorbate begründet. Die Auflösung der Ordnung muss spätestens bei $f = 0,6$ erfolgen, da hier die Kapillarkondensation einsetzt und sich die Poren auf Basis der Randlagen mit flüssigem (und isotropem) Adsorbat füllen.

13.3. Monte-Carlo-Simulationen

Monte-Carlo-Simulationen an einem Modellsystem [53] weisen auf vergleichbare porenwandinduzierte Ordnungseffekte hin. Untersucht wurde die Adsorption von Benzol (C_6H_6) in einer zylindrischen Silikat-Nanopore ($\varnothing = 3,6 \text{ nm}$) bei Variation von Porenwandpoten-

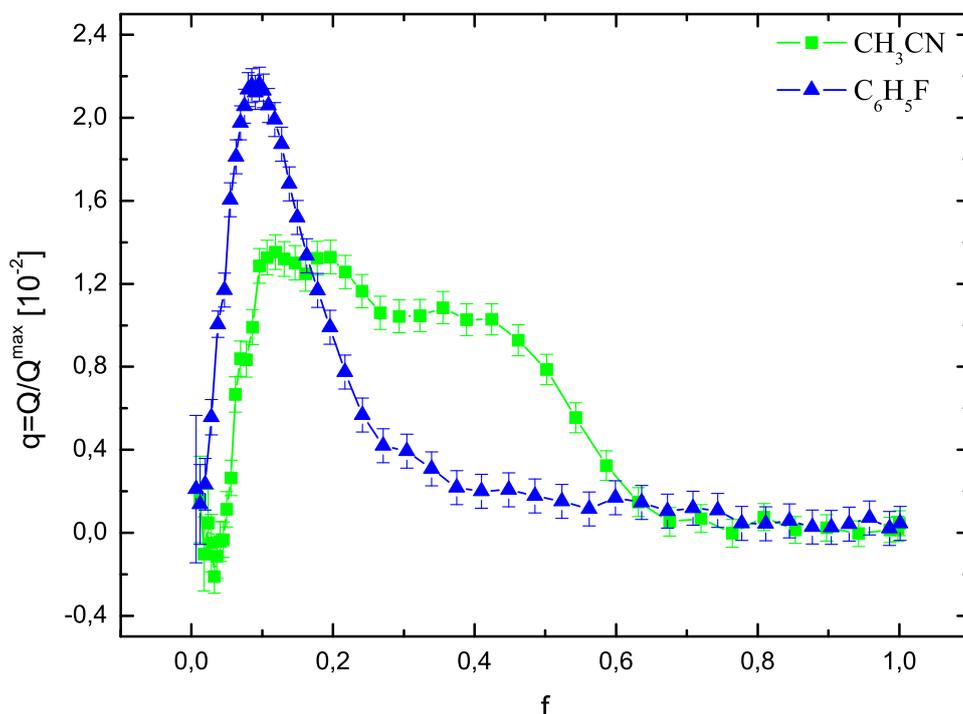


Abbildung 13.4.: Relative Ordnung q der Adsorbate nach Formel 13.3. Sowohl bei Acetonitril als auch bei Fluorbenzol ist bis zum Maximum bei der Vervollständigung der ersten Monolage ($f \approx 0,1$) ein stetiger Anstieg von $q(f)$ zu beobachten. Zu hohen Füllgraden verschwindet die Ordnung dann vollständig, die Moleküle der Adsorbate weisen oberhalb von $f \approx 0,6$ eine dem flüssigen Zustand entsprechende beliebige Orientierung auf.

tial und Temperatur. In den Simulationen kann der Ordnungsparameter S_2 aus Formel 13.1 in jedem Adsorptionsschritt exakt berechnet werden.

Es zeigt sich ein klares Lagenwachstum des Adsorbats, welches mit wachsendem Abstand von der Porenwand schnell abnimmt. In Übereinstimmung mit den in Abschnitt 13 dargestellten Ergebnissen der Doppelbrechungsmessungen am direkt mit C_6H_6 vergleichbaren Molekül C_6H_5F wurde eine Vorzugsausrichtung der Benzolmoleküle beobachtet. Die simulierten Daten für den Ordnungsparameter legen eine senkrechte Position des Molekülrings zur Porenwand nahe. Diese Aussage ist nicht direkt äquivalent zu der in Abschnitt 13.2.1, unterstützt sie aber bis auf einen Freiheitsgrad bezüglich Rotation.

Aufgrund der interessanten Übereinstimmungen wurden von Benoit Coasne¹⁵ 2009 ergänzende Simulationen durchgeführt und S_2 für die Ausrichtung relativ zur Porenlängsachse berechnet. Dabei konnte jedoch keine bevorzugte Orientierung der Moleküle festgestellt

¹⁵E-Mail Korrespondenz 2009, benoit.coasne@enscm.fr.

werden, was unter Umständen auf die leicht vom Experiment abweichenden Parameter zurückzuführen ist. Der simulierte Porenradius ist nur halb so groß wie in der untersuchten Probe und die Geometrie ist idealisiert, zudem wird die Porengrößenverteilung nicht berücksichtigt.

14. Zusammenfassung und Ausblick II

14.1. Zusammenfassung

Die durchgeführten Messungen der Doppelbrechung in Kombination mit der Aufnahme von Sorptionsisothermen haben eine Beobachtung der füllgradabhängigen mittleren molekularen Ordnung der Adsorbate in porösem Silikatglas ermöglicht.

Exemplarisch konnte sowohl bei Fluorbenzol als auch bei Acetonitril eine schwache, durch die Porenwand induzierte Ordnung bei kleinen Füllgraden nachgewiesen werden, die zu höheren Füllgraden vollständig verschwindet.

Um sekundäre Effekte wie etwa die Porenwandgeometrie als Ursache für die Anisotropie ausschließen zu können, wurden als Referenz für die Messungen der anisotropen Moleküle zusätzlich optisch isotrope Moleküle mit vergleichbarem mittleren Brechungsindex untersucht. Über das Modell des effektiven Mediums ist schließlich eine Aussage über die Ordnung der Moleküle relativ zur Porenlängsachse möglich. Zu dieser richtet sich die Ringnormale der Fluorbenzolkoleküle, wie auch die Symmetrieachse der Acetonitrilmoleküle, bevorzugt parallel aus.

Monte-Carlo-Simulationen [53] an einem äquivalenten Modellsystem weisen ebenfalls auf porenwandinduzierte Ordnungseffekte hin, können die gemessenen Daten im direkten Vergleich jedoch nicht bestätigen. Diese Diskrepanz ist vermutlich auf die leicht abweichenden Parameter von Experiment und Simulation zurückzuführen.

14.2. Ausblick

Die Verwendung eines Infrarot-Lasers würde die Beschränkung auf das im sichtbaren Bereich transparente poröse Silikatglas als Matrix für die Adsorption aufheben. So wäre in zukünftigen Untersuchungen auch die Verwendung von porösem Silizium denkbar. Eine Modifikation der Eigenschaften der Porenninnenwand porösen Siliziums ist leicht möglich. Dies geschieht etwa durch chemisches Oxidieren mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2)

[54] oder durch silanisieren¹⁶. Ordnungseffekte in Poren sind stark von den Wechselwirkungen des Adsorbats mit der Porenwand abhängig – dies bestätigen auch die Monte-Carlo-Simulationen in [53]. Im Experiment sollte dies ebenfalls zu beobachten sein. Eine weitere Ergänzung zu den diskutierten Ergebnissen stellen Messungen mit Variation des Porenradius dar. Zudem bieten sich längere Moleküle oder solche mit einer besonders starken intermolekularen Wechselwirkung zur Fortführung der Doppelbrechungsmessungen an, sofern ein geeignetes Referenzmolekül zur Verfügung steht.

¹⁶Das Silanisieren und die sich daraus ergebenden Auswirkungen auf die Porenwand wird in [55] ausführlich beschrieben.

Tabellenverzeichnis

4.1. Lichtstreuung – C ₂₄ H ₅₀ : Temperaturabhängigkeit $\sigma(T)$ und $\eta(T)$ von C ₂₄ H ₅₀	36
10.1. Doppelbrechung: Eigenschaften des porösen Silikatglases	63
11.1. Doppelbrechung: Daten der untersuchten Adsorbate	67

Abbildungsverzeichnis

1.1. Lichtstreuung: Fleckenmuster	15
2.1. Lichtstreuung: Streugeometrie	20
2.2. Lichtstreuung: Intensitäts-Autokorrelationsfunktion	23
3.1. Lichtstreuung: Aufbau	26
3.2. Lichtstreuung: Probenzelle	27
3.3. Lichtstreuung: Strahlfalle	28
4.1. Lichtstreuung – C ₂₄ H ₅₀ : $g^{(2)}(\tau)$ bei $T \approx T_{SF}$	33
4.2. Lichtstreuung – C ₂₄ H ₅₀ : Oberflächenspannung von C ₂₄ H ₅₀	34
4.3. Lichtstreuung – C ₂₄ H ₅₀ : Viskosität von C ₂₄ H ₅₀	35
4.4. Lichtstreuung – C ₂₄ H ₅₀ : Referenzdaten für $\sigma(T)$ und $\eta(T)$	36
5.1. Lichtstreuung – [BMIM]BF ₄ : Autokorrelationsfunktionen	41
5.2. Lichtstreuung – [BMIM]BF ₄ : Anpassung der Daten nach LRT	43
5.3. Lichtstreuung – [BMIM]BF ₄ : Spektrum $S(q, \omega)$	44
5.4. Lichtstreuung – [BMIM]BF ₄ : $\omega(T)$	45
5.5. Lichtstreuung – [BMIM]BF ₄ : $\Gamma(T)$	46
8.1. Doppelbrechung: Beispiel Calcit	57
9.1. Doppelbrechung: Schematische Darstellung des Aufbaus	59
9.2. Doppelbrechung: Probenzelle – Außenansicht	60
9.3. Doppelbrechung: Probenzelle – Kupferfinger	61
11.1. Doppelbrechung: Moleküle und Polarisierbarkeiten in 3D	66
13.1. Doppelbrechung: Sorptionsisothermen	73
13.2. Doppelbrechung: Doppelbrechungsdaten	75
13.3. Doppelbrechung: Referenzdaten	76
13.4. Doppelbrechung: Ordnung der Adsorbate	78

Literaturverzeichnis

- [1] J. C. EARNSHAW und C. J. HUGHES. Surface-induced phase transition in normal alkane fluids. *Physical Review A*, **46** (8) R4494–R4496 [1992].
- [2] B. M. OCKO, X. Z. WU, E. B. SIROTA, S. K. SINHA *et al.*. Surface freezing in chain molecules: Normal alkanes. *Physical Review E*, **55** (3) 3164–3182 [1997].
- [3] P. HUBER, V. P. SOPRUNYUK, J. P. EMBS, C. WAGNER *et al.*. Faraday Instability in a Surface-Frozen Liquid. *Physical Review Letters*, **94** (18) 184504 [2005].
- [4] J. JÄCKLE. The spectrum of surface waves on viscoelastic liquids of arbitrary depth. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **10** 7121 [1998].
- [5] E. SLOUTSKIN, P. HUBER, M. WOLFF, B. M. OCKO *et al.*. Dynamics and critical damping of capillary waves in an ionic liquid. *Physical Review E*, **77** (6) 060601 [2008].
- [6] A. AYYAD. *Wetting, Prewetting and Surface Freezing Transitions in Fluid Ga-Bi and Ga-Pb Alloys: A Surface Light Scattering Study*. Dissertation, Universität Karlsruhe [2002].
- [7] J. JÄCKLE und K. KAWASAKI. Intrinsic roughness of glass surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **7** 4351–4358 [1995].
- [8] V. G. LEVICH. *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice Hall, New York [1962].
- [9] E. H. LUCASSEN-REYNDERS und J. LUCASSEN. Properties of capillary waves. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2** (4) 347 – 395 [1970].
- [10] D. LANGEVIN. *Light scattering by liquid surfaces and complementary techniques*. Marcel Dekker, New York [1992].
- [11] M. v. SMOLUCHOWSKI. Molekular-kinetische Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande, sowie einiger verwandter Erscheinungen. *Annalen der Physik*, **330** (2) 205–226 [1908].

- [12] L. MANDELSTAM. Über die Rauigkeit freier Flüssigkeitsoberflächen. *Annalen der Physik*, 609–624 [1913].
- [13] H. Z. CUMMINS. *Photon correlation and light beating spectroscopy*. Plenum, New York [1974].
- [14] T. GHADERI. *X-ray Intensity Correlation Spectroscopy from Fluid Surfaces*. Dissertation, Universität Dortmund [2006].
- [15] A. KHINTCHINE. *Korrelationstheorie der stationären stochastischen Prozesse, Mathematische Annalen*, Bd. 109. David Hilbert, Berlin [1934].
- [16] J. S. ROWLINSON und B. WIDOM. *Molecular Theory of Capillarity*. Oxford [1982].
- [17] X. Z. WU, E. B. SIROTA, S. K. SINHA, B. M. OCKO *et al.*. Surface crystallization of liquid normal-alkanes. *Physical Review Letters*, **70** (7) 958–961 [1993].
- [18] L. KRAMER. Theory of Light Scattering from Fluctuations of Membranes and Monolayers. *The Journal of Chemical Physics*, **55** (5) 2097–2105 [1971].
- [19] C. F. TEJERO und M. BAUS. Viscoelastic surface waves and the surface structure of liquids. *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, **54** 1307–1324 [1985].
- [20] C. J. HUGHES und J. C. EARNSHAW. Light-scattering study of a surface-induced phase transition in alkane fluids. *Physical Review E*, **47** (5) 3485–3496 [1993].
- [21] S. KUMAR und O. K. MATAR. Erratum: “On the Faraday instability in a surfactant-covered liquid”. *Physics of Fluids*, **16** (8) 3239–3239 [2004].
- [22] A. J. COLUSSI, M. R. HOFFMANN und Y. TANG. Conformational Disorder Binds n-Alkanes into Surface Monolayers above the Normal Freezing Point. *Langmuir*, **16** (12) 5213–5217 [2000].
- [23] J. JACQUEMIN, P. HUSSON, A. A. H. PADUA und V. MAJER. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chemistry*, **8** 172 – 180 [2006].
- [24] E. SLOUTSKIN, B. M. OCKO, L. TAMAM, I. KUZMENKO *et al.*. Surface Layering in Ionic Liquids: An X-ray Reflectivity Study. *Journal of the American Chemical Society*, **127** (21) 7796–7804 [2005].

- [25] D. TOMIDA, A. KUMAGAI, K. QIAO und C. YOKOYAMA. Viscosity of [bmim][PF6] and [bmim][BF4] at High Pressure. *International Journal of Thermophysics*, **27** 39–47 [2006].
- [26] A. MADSEN, T. SEYDEL, M. SPRUNG, C. GUTT *et al.*. Capillary Waves at the Transition from Propagating to Overdamped Behavior. *Physical Review Letters*, **92** (9) 096104 [2004].
- [27] J. C. EARNSHAW. Surface light scattering: a methodological review. *Applied Optics*, **36** (30) 7583–7592 [1997].
- [28] P. CICUTA und I. HOPKINSON. Recent developments of surface light scattering as a tool for optical-rheology of polymer monolayers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **233** (1-3) 97–107 [2004].
- [29] O. GANG, X. Z. WU, B. M. OCKO, E. B. SIROTA *et al.*. Surface freezing in chain molecules. II. Neat and hydrated alcohols. *Phys. Rev. E*, **58** (5) 6086–6100 [1998].
- [30] O. M. MAGNUSSEN, B. M. OCKO, M. J. REGAN, K. PENANEN *et al.*. X-Ray Reflectivity Measurements of Surface Layering in Liquid Mercury. *Physical Review Letters*, **74** (22) 4444–4447 [1995].
- [31] M. J. REGAN, E. H. KAWAMOTO, S. LEE, P. S. PERSHAN *et al.*. Surface Layering in Liquid Gallium: An X-Ray Reflectivity Study. *Physical Review Letters*, **75** (13) 2498–2501 [1995].
- [32] H. TOSTMANN, E. DIMASI, P. S. PERSHAN, B. M. OCKO *et al.*. Surface structure of liquid metals and the effect of capillary waves: X-ray studies on liquid indium. *Physical Review B*, **59** (2) 783–791 [1999].
- [33] C. MERKL, T. PFOHL und H. RIEGLER. Influence of the Molecular Ordering on the Wetting of SiO₂ / Air Interfaces by Alkanes. *Physical Review Letters*, **79** (23) 4625–4628 [1997].
- [34] U. G. VOLKMANN, M. PINO, L. A. ALTAMIRANO, H. TAUB *et al.*. High-resolution ellipsometric study of an n-alkane film, dotriacontane, adsorbed on a SiO₂ surface. *The Journal of Chemical Physics*, **116** (5) 2107–2115 [2002].
- [35] S. BASU und S. K. SATIJA. In-situ X-ray Reflectivity Study of Alkane Films Grown from the Vapor Phase. *Langmuir*, **23** 8331–8335 [2007].

- [36] W. J. HUIJSMAN, J. F. PETERS, M. J. ZWANENBURG, S. A. DE VRIES *et al.*. Layering of a liquid metal in contact with a hard wall. *Nature*, **390** 379–381 [1997].
- [37] M. MEZGER, H. SCHRODER, H. REICHERT, S. SCHRAMM *et al.*. Molecular Layering of Fluorinated Ionic Liquids at a Charged Sapphire (0001) Surface. *Science*, **322** (5900) 424–428 [2008].
- [38] A. V. KITYK, K. KNORR und P. HUBER. Liquid n-hexane condensed in silica nanochannels: A combined optical birefringence and vapor sorption isotherm study. *Physical Review B*, **80** (3) 035421 [2009].
- [39] A. V. KITYK, M. WOLFF, K. KNORR, D. MORINEAU *et al.*. Continuous Paranematic-to-Nematic Ordering Transitions of Liquid Crystals in Tubular Silica Nanochannels. *Physical Review Letters*, **101** (18) 187801 [2008].
- [40] R. BERWANGER, A. HENSCHEL, K. KNORR, P. HUBER *et al.*. Phase transitions and molecular dynamics of n-hexadecanol confined in silicon nanochannels. *Physical Review B*, **79** (12) 125442 [2009].
- [41] A. HENSCHEL. *Röntgendiffraktionsstudien an komplexen Molekülen in mesoporösem Silizium*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes [2006].
- [42] V. LEHMANN, R. STENGL und A. LUIGART. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. *Materials Science and Engineering B*, **69-70** 11–22 [2000].
- [43] V. LEHMANN und U. GÖSELE. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, **58** (8) 856–858 [1991].
- [44] N. KÜNZNER, D. KOVALEV, J. DIENER, E. GROSS *et al.*. Giant birefringence in anisotropically nanostructured silicon. *Optics Letters*, **26** (16) 1265–1267 [2001].
- [45] J. SCHELLMAN und H. P. JENSEN. Optical spectroscopy of oriented molecules. *Chemical Reviews*, **87** (6) 1359–1399 [1987].
- [46] J. W. SCHULTZ und R. L. MOORE. Effective Medium Calculations of the Electromagnetic Behavior of Single Walled Carbon Nanotube Composites. *Materials Research Society: Symposium Proceedings*, **739** H7.42.1 [2003].
- [47] Y. ZHANG, N. W. FRANKLIN, R. J. CHEN und H. DAI. Metal coating on suspended carbon Nanotubes and its implication to metal-tube interaction. *Chemical Physics Letters*, **331** 35–41 [2000].

- [48] A. N. LAGARKOV und A. K. SARYCHEV. Electromagnetic properties of composites containing elongated conducting inclusions. *Physical Review B*, **53** (10) 6318–6336 [1996].
- [49] D. WALLACHER. *Porenkondensierte Materie in der Nähe des Fest-Flüssig-Dampf-Tripelpunktes - Thermodynamische Untersuchungen an Adsorbaten in nanoskaligen Poren*. Dissertation, Universität des Saarlandes [2005].
- [50] W. F. SAAM und M. W. COLE. Excitations and thermodynamics for liquid-helium films. *Physical Review B*, **11** (3) 1086–1105 [1975].
- [51] D. H. EVERETT und J. M. HAYNES. Model studies of capillary condensation. I. Cylindrical pore model with zero contact angle. *Journal of Colloid and Interface Science*, **38** 125–137 [1972].
- [52] W. MAIER und A. SAUPE. Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. *Zeitschrift für Naturforschung*, **14** 882–889 [1959].
- [53] B. COASNE, C. ALBA-SIMIONESCO, F. AUDONNET, G. DOSSEH *et al.*. Adsorption and Structure of Benzene on Silica Surfaces and in Nanopores. *Langmuir*, **25** 10648–10659 [2009].
- [54] P. KUMAR, T. HOFMANN, K. KNORR, P. HUBER *et al.*. Tuning the pore wall morphology of mesoporous silicon from branchy to smooth, tubular by chemical treatment. *Journal of Applied Physics*, **103** (2) 024303 [2008].
- [55] A. HENSCHEL. *Strukturelle und thermodynamische Studien an stäbchenförmigen Molekülen in mesoporösem Silizium*. Dissertation, Universität des Saarlandes [2009].

Danksagung

Herrn Priv.-Doz. Dr. Patrick Huber möchte ich für die gute Betreuung und die Möglichkeit danken, mich auf zwei spannenden Gebieten austoben zu können. Die anregenden Gespräche und Diskussionen haben viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Special thanks to Andriy Kityk for the the inspiring and helpful discussions we had.

Dank geht auch an Professor Knorr für die hilfreichen Gespräche zur Doppelbrechung.

Professor Becher möchte ich an dieser Stelle von ganzem Herzen für die Möglichkeit danken, einen gedämpften Tisch in seinem perfekt ausgestatteten Labor benutzen zu dürfen. Ohne Ihre Unterstützung wären die DLS-Messungen kaum möglich gewesen.

Elke Huschens und Evelyn Treib danke ich für ihre Geduld und Hilfestellung bei allen Anträgen und Verträgen.

Den Elektronikern Stefan Loew und Jürgen Hoppe danke ich für alle Kabel, Widerstände, Lämpchen, Netzteile und ihre erstklassige Arbeit.

Der Werkstatt unter Leitung von Michael Schmidt möchte ich für die Geduld, die vielen guten Ratschläge und Schrauben herzlich danken.

Ein besonderes Dankeschön gebührt Anke Henschel, die viel Zeit für das Korrekturlesen dieser Arbeit aufgewandt hat und mich stets aufgemuntert hat.

Mit allen meinen Freunden waren Studium, Diplom und Promotion an jedem Tag die aufregenste und freundlichste Zeit in meinem Leben. Für den Rückhalt und die schönen gemeinsamen Erlebnisse danke ich euch allen sehr.

Mein größter Dank jedoch gilt meiner großen Familie. Auf eure Unterstützung konnte ich jederzeit zählen.