

Aus dem Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung

Adsorptionsschichten an fluiden Grenzflächen: Skalengesetze & Ionenverteilungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin Experimentalphysik

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam

von

Randolf Teppner,

geboren am 08.12.1973 in Hanau

Golm, Dezember 2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Theoretischer Hintergrund	6
2.1	Gequollene Polymerbürsten	6
2.1.1	Einzelnes Polymer in Lösung	6
2.1.2	Wechselwirkungen zwischen Polymeren	8
2.1.3	Endadsorbierte Polymere	8
2.2	Stern-Gouy-Chapman-Theorie	14
2.3	Nullellipsometrie	18
2.4	Reflexion an der Probe	22
2.4.1	Homogene isotrope Adsorbatschicht	22
2.4.2	Homogene, uniaxiale Adsorbatschicht zwischen isotropen Medien . . .	24
2.4.3	Komplexere Adsorbatstrukturen	25
3	Experimentelle Aufbauten	32
3.1	Ellipsometer	32
3.2	Öl/Wasser-Filmwaage	33
4	Auswertung der Meßwerte	37
4.1	Auswertung der ellipsometrischen Daten	37
4.2	Fits zur Bestimmung des Skalenverhaltens	39
5	Eignung der Ellipsometrie	41
5.1	Auflösung der Ellipsometrie	42
5.2	Einfluß des Segmentkonzentrationsprofils	44
6	Grenzen der Ellipsometrie	49
6.1	Ionisches Amphiphil an der Wasser/Luft-Grenzfläche	50
6.1.1	Messung	51
6.1.2	Interpretation	53
6.2	Amphiphiles Betain an der Wasser/Luft-Grenzfläche	60
6.3	Vergleich der beiden Amphiphile	62

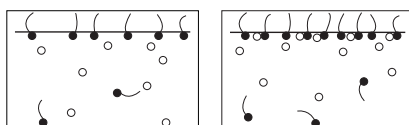
7 Messungen an gequollenen Polymer-Bürsten	63
7.1 Modellsystem: Polyisobuten in Heptan	64
7.2 Exemplarische Meßdaten	68
7.3 Lineare PIBs	72
7.4 Bola-PIBs	80
7.5 Vergleich von linearen und Bola-PIBs	85
7.6 Stern-PIBs	92
7.7 Ergebnisse der Messungen an Polyisobuten-Bürsten	97
8 Zusammenfassung	99
9 Ausblick	101
A Anhang	104
A.1 Repräsentative Messungen an PIBs	104
A.1.1 Einzelmessungen an linearen PIBs	104
A.1.2 Einzelmessungen an Bolas	110
A.1.3 Einzelmessungen an Stern-PIBs	115
A.2 Hydrophobierung von Glasteilen	119
A.3 Hydrophilierung von Glasteilen	119
Literaturverzeichnis	120

Kapitel 1

Einleitung

Grenzflächen zwischen verschiedenen Medien sind Bereiche, in denen sowohl in der Natur als auch in der Technik viele essentielle Vorgänge ablaufen. Die Atmung von Landtieren geschieht durch ihre Lungen, die aufgrund der Lungenbläschen eine inhärent große Oberfläche aufweisen. Diese Lungenbläschen können ihre Aufgabe nur deshalb erfüllen, weil eine Mischung verschiedener Amphiphile an deren Oberfläche für eine effektive Absenkung der Oberflächenspannung sorgt. In der Medizintechnik kommt der Grenzfläche zwischen Implantat und biologischem System eine große Bedeutung zu — die Wechselwirkungen, die dort stattfinden, entscheiden über die Verträglichkeit des eingebrachten Materials und mögliche Abstoßungsreaktionen. Metallkorrosion, ein Vorgang der von der Grenzfläche her einsetzt, stellt nicht nur technisch sondern auch volkswirtschaftlich ein großes Problem dar. Reibungsmindernde und bewuchshemmende Beschichtungen von Schiffsrümpfen helfen, jährlich riesige Mengen Treibstoff einzusparen. In der heterogenen Katalyse bilden sich durch Adsorption an einer Grenzfläche die reaktiven Spezies, die die gewünschte chemische Reaktion einleiten. Grenzflächen sind omnipräsent und gemäß ihrer Bedeutung sind die Grenzflächenphysik und -chemie stetig wachsende Zweige der Wissenschaft, die gegenseitig stark aufeinander angewiesen sind. Ziel dieser beiden ist es, die Selbstorganisation und daraus folgende Strukturen von adsorbierten Molekülen an Grenzflächen zu verstehen, um diese dann gezielt beeinflussen und nutzen zu können. Die vorliegende Arbeit möchte dazu beitragen.

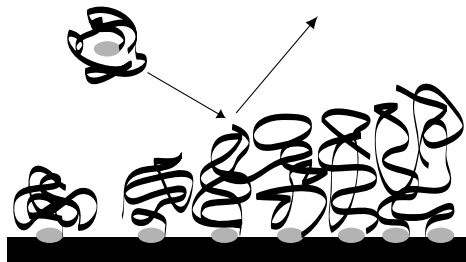
Sie fokussiert sich auf flüssig/flüssig-Grenzflächen, speziell die Wasser/Luft- und die Wasser/Öl-Grenzfläche. Amphiphile Moleküle adsorbieren an diesen Grenzflächen und modifizieren dadurch deren Eigenschaften. Ein wichtiger Aspekt ist dabei die Absenkung der Grenzflächenspannung. Die klassische Methode zur Untersuchung von Amphiphilen ist daher die Messung der Gleichgewichtsgrenzflächenspannung in Abhängigkeit von deren Volumenkonzentration. Die thermodynamische Analyse dieser Abhängigkeit liefert zwar wesentliche Kenngrößen der Adsorptionsschicht, aber keine direkten Strukturinformationen. In dieser Arbeit werden daher optische Methoden angewandt, um Informationen über den inneren Aufbau einer solchen Schicht zu erschließen. Unter anderem wird gezeigt, daß die Kombination von Ellipsometrie und dem nichtlinear-optischen Verfahren der Frequenzverdopplung Einblicke in die in der Grenzschicht vorliegende Ionenverteilung gestattet.



Besondere Eigenschaften weisen sogenannte Kolloide auf. Kolloide sind Teilchen, die aufgrund ihrer geringen Abmessungen im Vergleich zu ihrem Volumen über eine außergewöhnlich große Oberfläche verfügen. Das bedeutet, daß sich ein sehr hoher Anteil der diese Kolloide aufbauenden Moleküle direkt an der Oberfläche befindet. Diese prägen folglich die physikalischen Eigenschaften des Systems, die Volumeneigenschaften werden zurückgedrängt. Solche Systeme streben danach, ihre Grenzfläche zu minimieren. Um Kolloide zu stabilisieren, bedarf es langreichweitiger, repulsiver Wechselwirkungen.

Einerseits können elektrostatische Wechselwirkungen genutzt werden, andererseits gelingt dies durch Bedeckung der Kolloide mit endadsorbierten Polymeren in einem guten Lösungsmittel. Die Polymerketten sind in dieser Situation gequollen und normal zur Oberfläche des Kolloids gestreckt. Nähern sich zwei solche Teilchen an, so beginnen die Polymeradsorbate sich zu überlappen. Innerhalb dieser Überlappungszone herrscht eine erhöhte Monomerkonzentration, die einen osmotischen Druck bewirkt. Das daraufhin einfließende Lösungsmittel treibt dann die Teilchen wieder auseinander.

Neben dieser praktischen Relevanz haben endadsorbierte Polymere ein starkes Interesse der Theoretiker gefunden. Skalengesetze wurden hergeleitet, die charakteristische Größen des Adsorbats wie Ankerdichte, Kettenlänge und Dicke miteinander verknüpfen, und theoretische Vorhersagen für das Monomerkonzentrationsprofil innerhalb der Schicht getroffen. Auf diesem Gebiet ist die Theorie den Experimenten weit enteilt. Experimentell wurden solche Zusammenhänge bisher vorwiegend auf festen Trägern untersucht [1, 2, 3]. Die sich durch Adsorption einstellende Ankerdichte wird im wesentlichen durch die Kettenlänge der verwendeten Polymere bestimmt — ist eine gewisse Bedeckung erreicht, so können weitere sich der Grenzfläche nähernde Polymere nicht mehr gegen den osmotischen Druck zur Grenzfläche durchstoßen und sich dort verankern [4]. Der Experimentator hat folglich nur geringen Einfluß auf die Ankerdichte.



In dieser Arbeit werden im Gegensatz dazu entsprechende Untersuchungen an der flüssig/flüssig-Grenzfläche durchgeführt. In einer eigens für diesen Zweck konstruierten Filmwaage kann nach erfolgter Adsorption der Polymere deren Ankerdichte gezielt variiert werden. Neben den ellipsometrischen Größen, die Rückschlüsse auf die Dicke und die Ankerdichte des Adsorbats zulassen, wird zusätzlich die Grenzflächenspannung gemessen, was an festen Substraten in dieser Form nicht möglich ist. Da die Theorien auch Aussagen zu dieser Größe machen, steht also ein weiterer Meßwert zur Verfügung, der mit den Vorhersagen verglichen werden kann.

Kapitel 2

Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden sowohl die theoretischen Grundlagen für die zu untersuchenden Effekte als auch die Funktionsweise der Meßmethode selbst erläutert und soweit ausgeführt, daß die Schritte, die für die Auswertung der Rohdaten notwendig sind, nachvollzogen werden können. Zunächst soll auf die Beschreibung der betrachteten Systeme eingegangen werden, anschließend auf die Prinzipien der Messung der interessierenden Eigenschaften.

2.1 Gequollene Polymerbürsten

Als erstes werden einige Grundlagen bezüglich der theoretischen Beschreibung von Polymeren in Lösung dargestellt, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Lösungsmittelqualität gelegt wird. Im nächsten Schritt wird auf Polymere eingegangen, die mit einem Ende an einer ebenen Grenzfläche verankert sind.

2.1.1 Einzelnes Polymer in Lösung

Im einfachsten Fall können Polymere als eine Kette von Punkten (Monomeren), die einer zum nächsten immer denselben Abstand l aufweisen, dargestellt werden [5, 6, 7]. Werden die endliche Ausdehnung der Monomere und etwaige feste Bindungswinkel zwischen aufeinanderfolgenden Monomeren vernachlässigt, so kann ein lineares Polymer aus N Monomeren statistisch als ein Zufallspfad durch den Raum beschrieben werden, der sich über $N - 1$ Schritte der Länge l erstreckt. Da bei Polymeren $N \gg 1$ gilt, sollen im folgenden zur Vereinfachung immer N Schritte betrachtet werden.

Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung eines Polymers ist sein Gyrationradius r_g , der gleich dem *rms*-Abstand (*root-mean-square*-Abstand) der Monomere vom Massenzentrum des Polymerknäuels ist. Im Fall, daß die aufeinanderfolgenden Bindungswinkel vollkommen unkorreliert sind und die Punkte keine Ausdehnung haben, ergibt die statistische Berechnung folgenden Zusammenhang:

$$r_g \sim lN^{1/2} \tag{2.1}$$

Die Annahmen, die zu Gl. (2.1) führten, stellen eine starke Idealisierung dar. In aller Regel sind Polymere nicht völlig flexibel, sondern weisen eine Korrelation zwischen aufeinanderfolgenden Bindungswinkeln auf, die zu einer gewissen Steifigkeit der Kette führt. Doch auch

unter diesen Voraussetzungen verschwindet nach einer Anzahl von Schritten N_p die Korrelation zwischen der nächsten und der allerersten Bindung. Diese Situation kann folglich analog der oben beschriebenen behandelt werden, wobei allerdings die Bindungslänge l durch $N_p \cdot l$ und die Anzahl der Schritte N durch N/N_p ersetzt werden muß. Das bedeutet aber, daß bei langen Polymeren ($N \gg N_p$) die lokale Steifigkeit keine große Rolle spielt. Das qualitative Verhalten des Polymers ändert sich nicht und Gl. (2.1) müßte nur mit einem Vorfaktor versehen werden, der aber für die weiteren Betrachtungen nicht von Interesse ist. Abweichungen von dem in Gl. (2.1) beschriebenen Skalenverhalten sind also höchstens für sehr kurze Ketten ($N \approx N_p$) zu erwarten.

Die vorgenommene Idealisierung ist in einem anderen Punkt deutlich kritischer: In der Realität haben die Untereinheiten des Polymers ein endliches Volumen. Das läßt sich dahingehend übersetzen, daß an der Stelle, an der sich ein Monomer befindet, kein zweites sein kann, was zu einer Aufblähung des Polymerknäuels im Vergleich zur oben beschriebenen Situation führt. In einer statistischen Beschreibung muß in diesem Fall also verlangt werden, daß der Zufallspfad seinen eigenen Weg nicht kreuzt (*selbst-vermeidender Pfad*). Diese Bedingung sorgt für eine merkliche Verkomplizierung der statistischen Behandlung, die nun auf Numerik angewiesen ist. Computer-Simulationen [8] haben für diesen Fall folgende Proportionalität ergeben:

$$r_g \sim N^{0.59} \approx N^{3/5} \quad (2.2)$$

Selbst diese Beschreibung ist jedoch noch nicht vollständig. Neben dem Eigenvolumen der Monomere muß auch noch die Lösungsmittelqualität in die Betrachtungen mit einbezogen werden. In einem Lösungsmittel besteht gewöhnlich zwischen den Monomeren eine attraktive Wechselwirkung, z.B. durch Van-der-Waals-Kräfte. Wie stark diese Anziehung ist, hängt entscheidend von der Qualität des Lösungsmittels ab, die sich mit Hilfe des Huggins-Parameters χ beschreiben läßt, der einen Freie-Energie-Parameter darstellt. Für $\chi = 0$ existiert keinerlei Anziehung zwischen den Monomeren, das heißt, daß die Wechselwirkungen zwischen Monomeren untereinander, zwischen Monomeren und Lösungsmittelmolekülen und zwischen Lösungsmittelmolekülen untereinander gleich sind. In diesem Fall wird das Lösungsmittel als gut bezeichnet und die Ausdehnung des Knäuels wird allein von dem Eigenvolumen der Monomere beeinflusst, so daß für den Gyrationradius die Beziehung (2.2) resultiert.

Sollen beide Effekte in Betracht gezogen werden, so läßt sich dies mit dem Eigenvolumen-Parameter oder auch zweiten Virialkoeffizienten erreichen:

$$v \sim 1 - 2\chi \quad (2.3)$$

Für $\chi = 1/2$ ist $v = 0$ und die Einflüsse des Eigenvolumens der Monomere und die attraktiven Wechselwirkungen zwischen ihnen heben sich gegenseitig auf. Ein Lösungsmittel, in dem diese Situation eintritt, wird als θ -Lösungsmittel bezeichnet. Die Ausdehnung des Polymerknäuels ergibt sich für diesen Fall aus der Beziehung (2.1).

Für andere Werte von χ und damit v läßt sich der Gyrationradius eines Polymers durch eine lineare Erweiterung dieser Beziehung annähern [5]:

$$r_g \sim \alpha l N^{1/2} \quad \text{mit} \quad \alpha^5 - \alpha^3 \sim v N^{1/2} \quad (2.4)$$

Für sehr kurze Polymere im guten Lösungsmittel ist eine Besonderheit zu beachten: Falls die Kette eine gewisse Steifigkeit aufweist, so ist es für diese Ketten sehr unwahrscheinlich, daß

die verschiedenen Segmente sich nahe kommen, so daß der Einfluß des Eigenvolumens verschwindet. Diese kurzen Polymere verhalten sich dann also wie ideale Ketten oder Polymere im θ -Lösungsmittel.

Falls das Lösungsmittel schlecht ist, tritt eine Phasentrennung zwischen Polymer und Lösungsmittel auf. In einem solchen Fall, in dem das Polymer in dem Lösungsmittel nicht löslich ist, ist die Bezeichnung „Lösungsmittel“ natürlich irreführend. Dennoch sollen auch hier die typischen Dimensionen des Polymers betrachtet werden. Sie ergeben sich dadurch, daß die Monomere möglichst eng aneinanderrücken und dabei eine neue, reine Polymerphase bilden, in der das Volumen proportional zur Anzahl der betrachteten Monomere N und dem Volumen pro Monomer l^3 ist. Andererseits ist das Volumen auch proportional zu r_g^3 , so daß sich der folgende Zusammenhang ergibt:

$$r_g^3 \sim l^3 N \quad \implies \quad r_g \sim l N^{1/3} \quad (2.5)$$

2.1.2 Wechselwirkungen zwischen Polymeren

Wird die Polymerkonzentration in einem (nicht schlechten) Lösungsmittel derart erhöht, daß die Polymere sich gegenseitig überlappen, so ist das Volumen, das einem einzelnen Polymer zur Verfügung steht, geringer als das den oben angegebenen Werten von r_g entsprechende. Die Monomere liegen dann also enger beieinander, als sie es in einem entsprechenden einzelnen Polymer tun würden. Da es für die Monomere keinen Unterschied macht, zu welchem Polymer sie gehören, ist es sinnvoll, die Situation durch die mittlere Volumenkonzentration der Monomere φ_v zu beschreiben.

Flory [5] und Huggins [9] haben auf der Basis eines *mean-field*-Ansatzes Ausdrücke für die Differenz der freien Energien des gemischten Systems und der Summe der freien Energien der reinen Phasen abgeleitet. Für geringe Monomerkonzentrationen läßt sich diese Differenz der freien Energien ΔF nach φ_v entwickeln. Unter Vernachlässigung einer möglichen Translations-Entropie der Polymere ergibt diese Näherung pro Polymer den folgenden Beitrag:

$$\frac{\Delta F}{k_B T} \sim \text{const.} + v N \varphi_v + w N \varphi_v^2 + \dots, \quad (2.6)$$

wobei $v \sim 1 - 2\chi$ als zweiter und $w \ll 1$ als dritter Virialkoeffizient bezeichnet wird. Die freie Energie eines Polymers F_{int} , die allein von der Konformation des Polymers in Lösung abhängt, ergibt sich durch Vernachlässigung des konstanten ersten Terms, der praktisch nur eine Nullpunktverschiebung darstellt:

$$\frac{F_{int}}{k_B T} \sim v N \varphi_v + w N \varphi_v^2 + \dots \quad (2.7)$$

Diese Beziehung wird im nächsten Abschnitt für die Berechnung der Konfiguration von Polymeren innerhalb einer gequollenen Bürste benötigt.

2.1.3 Endadsorbierte Polymere

Mit einem Ende an einer Grenzfläche verankerte Polymere können abhängig von der Ankerdichte σ , die die Anzahl der Polymere pro Fläche angibt, in zwei deutlich verschiedenen Regimen existieren. Ist die Ankerdichte so gering, daß der Abstand zwischen den Ankerpunkten deutlich größer als $2r_g$ ist, so wechselwirken die einzelnen Polymere nicht untereinander.

Jedes läßt sich getrennt von den anderen als ein einzelnes Polymer in Lösung wie in Abschnitt 2.1.1 beschreiben, bis auf den kleinen Unterschied, daß den Monomeren nur der eine Halbraum diesseits der Grenzfläche zur Verfügung steht. Diese Störung wirkt sich aber faktisch kaum auf die Abmessungen des Polymers aus, so daß es immer noch typische Dimensionen von $2r_g$ hat, sowohl was die Höhe über der Grenzfläche als auch was die lateralen Abmessungen betrifft. Die Verankerung der Kette an der Grenzfläche führt nur zu einer geringfügigen Vergrößerung des Knäuels, während der End-zu-End-Abstand deutlich zunimmt. Dieses Regime wird als Pilzregime bezeichnet, da die einzelnen Polymerknäuele wie kleine Pilze an der Grenzfläche sitzen.

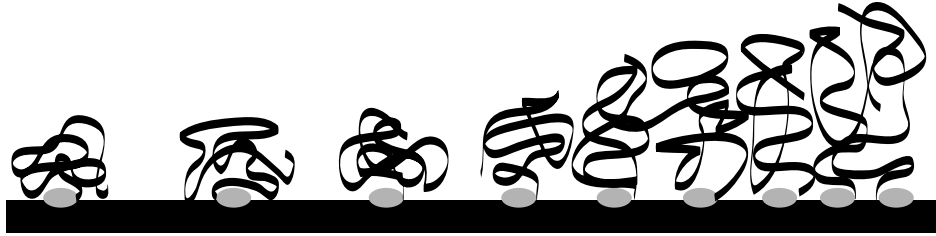


Abbildung 2.1: Pilz- und Bürstenregime von endverankerten Polymeren

Wird die Ankerdichte soweit erhöht, daß die Monomere verschiedener Polymere untereinander wechselwirken, so werden die lateralen Dimensionen eines jeden Polymers eingeschränkt und es beginnt, sich normal zur Grenzfläche zu strecken. Dieses Regime wird Bürstenregime genannt, da die senkrecht zur Grenzfläche gestreckten Polymere an die Zinken einer Bürste erinnern. Um die Eigenschaften dieser Bürsten näher zu untersuchen, muß die freie Energie dieses Systems, die sich aus den Entropieverlusten durch die Streckung F_{el} und den Wechselwirkungen der Monomere untereinander F_{int} zusammensetzt, betrachtet werden [10]:

Wird das Polymer als eine „entropische Feder“ betrachtet, die gleichmäßig auf eine Länge d gestreckt wird, so ergibt sich pro Polymer für den ersten Term der folgende Zusammenhang:

$$\frac{F_{el}}{k_B T} \sim \frac{d^2}{Nl^2}, \quad (2.8)$$

der proportional zum Quadrat des Verhältnisses der Dicke d zur Ausdehnung der idealen Kette $r_g \sim lN^{1/2}$ ist. Dieser Ansatz verliert seine Berechtigung, wenn die Kette so stark gestreckt ist, daß d in die Nähe der Länge der voll gestreckten Kette Nl kommt. Dieser Fall soll aber hier nicht betrachtet werden.

Konsistent mit der Annahme, daß die Kette über ihre volle Länge gleichmäßig gestreckt ist, wird weiterhin angenommen, daß die Monomerkonzentration φ_v überall in der Bürste dieselbe und auch lateral homogen ist. Damit nimmt die Monomerkonzentration innerhalb der Bürste den folgenden Wert an:

$$\varphi_v \sim \frac{Nl^3\sigma}{d} \quad (2.9)$$

Abhängig von φ_v ergeben sich die Energiekosten der Wechselwirkungen der Monomere untereinander pro Polymer aus Gl. (2.7) unter Vernachlässigung höherer Terme zu:

$$\frac{F_{int}}{k_B T} \sim vN\varphi_v + wN\varphi_v^2, \quad (2.10)$$

wobei $v \sim 1 - 2\chi$ der Eigenvolumen-Parameter oder auch zweite Virialkoeffizient und w der dritte Virialkoeffizient ist, für den $w \ll 1$ gilt. Dem letzten Term kommt daher nur dann eine Bedeutung zu, wenn $v \approx 0$ gilt, das Lösungsmittel also ein θ -Lösungsmittel ist.

Unter Vernachlässigung von anderen möglichen Beiträgen, z.B. durch elektrische Ladungen auf den Polymeren oder durch Entropiebeiträge aufgrund von lateraler Beweglichkeit der Verankerungspunkte, ergibt sich die gesamte freie Energie pro Kette zu:

$$\begin{aligned}\frac{F}{k_B T} &= \frac{F_{el}}{k_B T} + \frac{F_{int}}{k_B T} \\ &\sim \frac{d^2}{Nl^2} + vN\varphi_v + wN\varphi_v^2 \\ &= \frac{d^2}{Nl^2} + v \cdot \frac{N^2 l^3 \sigma}{d} + w \cdot \frac{N^3 l^6 \sigma^2}{d^2}\end{aligned}\quad (2.11)$$

Ohne weitere äußere Zwangsbedingungen stellt sich die Dicke der Bürste derart ein, daß die freie Energie F minimal wird. Damit muß gelten:

$$\frac{\partial F/k_B T}{\partial d} \sim \frac{d}{Nl^2} - v \cdot \frac{N^2 l^3 \sigma}{d^2} - w \cdot \frac{N^3 l^6 \sigma^2}{d^3} \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.12)$$

$$\implies d^4 - vN^3 l^5 \sigma d - wN^4 l^6 \sigma^2 = 0 \quad (2.13)$$

Für den Fall, daß ein θ -Lösungsmittel vorliegt, ist $v = 0$, so daß der mittlere Term der Gl. (2.13) wegfällt. Übrig bleibt

$$d^4 - wN^4 l^6 \sigma^2 = 0, \quad (2.14)$$

woraus direkt die Dicke der Polymerbürste in einem θ -Lösungsmittel folgt:

$$d_\theta \sim w^{1/4} N l^2 \sigma^{1/2} \quad (2.15)$$

Der Grenzflächendruck π , der sich durch die sich gegenseitig abstoßenden Polymere innerhalb der Bürste ergibt, läßt sich durch eine Ableitung der freien Energie nach der Fläche A bei Gleichgewichtsdicke der Bürste ermitteln:

$$\begin{aligned}\frac{\pi_\theta}{k_B T} &= -\frac{1}{k_B T} \frac{dF}{dA} \\ &\sim \sigma^2 \cdot \frac{1}{k_B T} \frac{dF}{d\sigma} \\ &\sim \sigma^2 \cdot \frac{d}{d\sigma} \left(\frac{d_\theta^2}{Nl^2} + w \cdot \frac{N^3 l^6 \sigma^2}{d_\theta^2} \right) \\ &= \sigma^2 \cdot \frac{d}{d\sigma} \left(\frac{w^{1/2} N^2 l^4 \sigma}{Nl^2} + w \cdot \frac{N^3 l^6 \sigma^2}{w^{1/2} N^2 l^4 \sigma} \right) \\ &= \sigma^2 \cdot \frac{d}{d\sigma} (2w^{1/2} N l^2 \sigma) \\ &\sim w^{1/2} N l^2 \sigma^2\end{aligned}\quad (2.16)$$

Als wichtige Erkenntnisse aus diesen Rechnungen bleiben die folgenden Ergebnisse für eine Polymerbürste in einem θ -Lösungsmittel festzuhalten:

$$d_\theta \sim N \sigma^{1/2} \quad \text{und} \quad \pi_\theta \sim N \sigma^2 \quad (2.17)$$

Falls sich die Polymerbürste in einem guten Lösungsmittel ($v \approx 1$) befindet, so kann in Gl. (2.13) der letzte Term vernachlässigt werden, da dann $w \ll v$ gilt. Damit reduziert sich diese auf:

$$d^4 - vN^3 l^5 \sigma d = 0, \quad (2.18)$$

woraus sich die Dicke der Bürste in einem guten Lösungsmittel ergibt:

$$d_g \sim N (vl^5\sigma)^{1/3} \quad (2.19)$$

Für den Druck muß eine zum θ -Lösungsmittel analoge Rechnung durchgeführt werden mit dem Unterschied, daß in diesem Fall der w -Term gegenüber dem v -Term vernachlässigt werden kann und die Dicke aus Gl. (2.19) eingesetzt werden muß:

$$\begin{aligned} \frac{\pi_g}{k_B T} &\sim \sigma^2 \cdot \frac{1}{k_B T} \frac{dF}{d\sigma} \\ &\sim \sigma^2 \cdot \frac{d}{d\sigma} \left(\frac{d_g^2}{Nl^2} + v \cdot \frac{N^2 l^3 \sigma}{d_g} \right) \\ &= \sigma^2 \cdot \frac{d}{d\sigma} \left(\frac{v^{2/3} N^2 l^{10/3} \sigma^{2/3}}{Nl^2} + v \cdot \frac{N^2 l^3 \sigma}{v^{1/3} N l^{5/3} \sigma^{1/3}} \right) \\ &= \sigma^2 \cdot \frac{d}{d\sigma} (2v^{2/3} N l^{4/3} \sigma^{2/3}) \\ &\sim v^{2/3} N l^{4/3} \sigma^{5/3} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Für eine Polymerbürste in einem guten Lösungsmittel bleiben also folgende Ergebnisse festzuhalten:

$$d_g \sim N \sigma^{1/3} \quad \text{und} \quad \pi_g \sim N \sigma^{5/3} \quad (2.21)$$

Für beide Lösungsmittelqualitäten gilt also $d \sim N$ und $\pi \sim N$. Auch zwischen den Exponenten der Ankerdichte innerhalb einer Lösungsmittelqualität fällt ein Zusammenhang auf:

$$d \sim \sigma^x \quad \Longleftrightarrow \quad \pi \sim \sigma^{1+2x} \quad (2.22)$$

Ein alternativer Ansatz von de Gennes [11] führt zwei Längenskalen in das Problem ein. Die Polymere im komprimierten Zustand werden in eine Kette von Blasen zerlegt, die jeweils nur eine Anzahl g der insgesamt N Monomere enthalten. Die Größe der Blasen richtet sich nach dem durch die Ankerdichte gegebenen Platz. Eine einzelne Blase hat also in etwa folgenden Radius:

$$r_b \sim \frac{1}{\sqrt{\sigma}} \quad (2.23)$$

Auf Skalen größer r_b wirken diese Blasen als harte Objekte, lassen sich also bei gegebener Ankerdichte nicht komprimieren, und füllen den gesamten Raum innerhalb der Bürste aus, während auf Längenskalen unterhalb r_b , also innerhalb jeder Blase, die enthaltenen g Monomere nur mit sich selbst wechselwirken, also nichts von den Monomeren in den angrenzenden Blasen spüren. In diesem Modell kann eine solche Blase folglich wie ein einzelnes, ungestörtes Polymerknäuel eines Polymers der Länge g behandelt werden:

$$r_b \sim g^x \quad \Longrightarrow \quad g \sim r_b^{1/x}, \quad (2.24)$$

mit $x = 3/5$ für ein gutes und $x = 1/2$ für ein θ -Lösungsmittel. Die Anzahl der Blasen, die von einem Polymer gebildet werden, ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen Gesamtlänge des Polymers und der Anzahl der Monomere pro Blase. Die Dicke der Bürste folgt dann

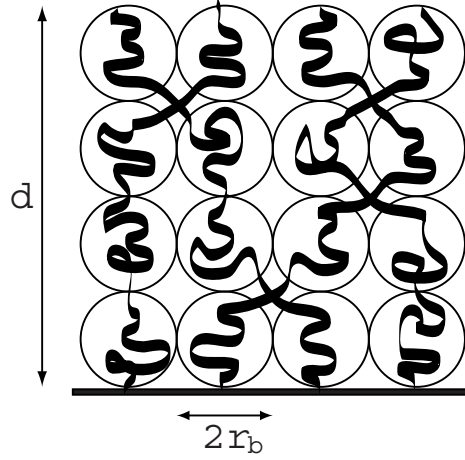


Abbildung 2.2: Darstellung der Blasen in einer Polymerbürste entsprechend de Gennes

direkt aus der Anzahl und der Größe der Blasen $d_b \sim r_b$:

$$\begin{aligned}
 d &= \frac{N}{g} \cdot d_b \\
 &\sim \frac{N}{r_b^{1/x}} \cdot r_b \\
 &= N r_b^{1-1/x} \\
 &\sim N (\sigma^{-1/2})^{1-1/x} \\
 &= N \sigma^{(1-x)/2x} \\
 &= \begin{cases} N \sigma^{1/3} & \text{für ein gutes Lösungsmittel } (x = 3/5) \\ N \sigma^{1/2} & \text{für ein } \theta\text{-Lösungsmittel } (x = 1/2) \end{cases}
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Für die Dicke wird also dasselbe Skalenverhalten vorhergesagt wie mit dem ersten Ansatz. Für die Berechnung des Drucks muß nun wieder die freie Energie berechnet werden. Mit dem Ansatz, daß ungefähr $k_B T$ zur Bildung einer Blase benötigt wird ($\rightarrow F_{int}$), und unter Anwendung desselben Ausdrucks für die Streckung (F_{el}) wie in der vorherigen Herleitung resultiert für den Druck:

$$\pi \sim \begin{cases} N \sigma^{11/6} & \text{für ein gutes Lösungsmittel} \\ N \sigma^2 & \text{für ein } \theta\text{-Lösungsmittel} \end{cases} \tag{2.26}$$

Das Ergebnis für das gute Lösungsmittel stimmt nicht genau mit dem der ersten Herleitung überein, kommt diesem aber sehr nahe ($11/6 \approx 5/3$). Für das θ -Lösungsmittel kommen beide Herleitungen zu derselben Vorhersage.

Die in diesen Herleitungen benutzte Annahme, daß alle Polymere über ihre Länge gleichmäßig gestreckt sind, bedeutet gleichzeitig, daß alle Kettenenden sich in einer Ebene mit Abstand d von der Grenzfläche befinden und daß die Monomerkonzentration über die volle Höhe konstant ist. Daß diese Annahme unrealistisch ist, kann mit einer einfachen Betrachtung gezeigt werden:

Von allen Ketten innerhalb einer solchen gequollenen Bürste soll im folgenden eine einzelne betrachtet werden. Die freie Energie dieses Polymers setzt sich entsprechend Gl. (2.11) aus

einem Term, der den Entropieverlust durch Streckung berücksichtigt, und einem, der eine hohe Monomerkonzentration bestraft, zusammen. Wenn dieses Polymer nun seine Streckung verringern würde, dann müßte es aufgrund der konstanten Monomerkonzentration über die Höhe dafür keine Strafe zahlen, während der Beitrag durch den Streckungsterm verringert würde. Das Polymer könnte also seine freie Energie durch eine Verringerung der Streckung absenken. Wenn nach und nach viele Polymere diesen Schritt tun, so steigt im Laufe dieses Vorgangs die Monomerkonzentration nahe der Grenzfläche an, so daß folgende Polymere bei einer Verringerung ihrer Streckung nun doch einen Beitrag bezüglich der Monomerwechselwirkungen zahlen müßten. Dieser Prozeß bricht also irgendwann ab, die noch bis d gestreckten Polymere können sich nicht mehr bis auf $2r_g$ zusammenziehen. Im Gleichgewicht ist diesen Betrachtungen folgend also eine monoton zur Grenzfläche hin ansteigende Monomerkonzentration zu erwarten, wobei Kettenenden überall in der Bürste zu finden sein sollten.

Zu denselben Ergebnissen kamen analytische *Self-consistent-field*-Rechnungen, die unabhängig voneinander von Zhulina et al. [12, 13] und Milner et al. [14, 15, 16] auf der Basis einer wegweisenden Arbeit von Semenov [17] durchgeführt wurden. In diesen wurde der Verlauf der Monomerkonzentration normal zur Grenzfläche nicht *a priori* festgelegt, sondern konnte sich aufgrund gegebener Gleichgewichtsbedingungen frei einstellen. Eine genaue Darstellung dieser Rechnungen würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, so daß hier nur deren Ergebnisse präsentiert werden sollen:

Die Monomerkonzentration nimmt für ein gutes Lösungsmittel einen parabolischen Verlauf mit dem Abstand zur Grenzfläche z an. Für ein θ -Lösungsmittel wird der Verlauf steiler und nur für wirklich schlechte Lösungsmittel tritt die Situation ein, die in den vorherigen Ableitungen vorausgesetzt wurde, eine über die Dicke der Bürste konstante Monomerkonzentration φ_v :

$$\varphi_v(z) = \begin{cases} \varphi_{v,g} \cdot \left(1 - \left(\frac{z}{d}\right)^2\right) & \text{für } z \in [0, d] \text{ im guten Lösungsmittel} \\ \varphi_{v,\theta} \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{z}{d}\right)^2} & \text{für } z \in [0, d] \text{ im } \theta\text{-Lösungsmittel} \\ \varphi_{v,s} & \text{für } z \in [0, d] \text{ im schlechten Lm.} \rightarrow \text{Phasentrennung} \end{cases} \quad (2.27)$$

Trotz dieser Unterschiede in der Profilform resultieren aus diesen Rechnungen Vorhersagen für Dicke und Druck der gequollenen Bürsten, die zu denen der ersten Herleitung identisch sind. Diese sind in Tab. 2.1 zusammengefaßt und stellen das essentielle Ergebnis dieses Abschnitts dar.

Lösungsmittelqualität	Dicke	Druck
θ	$d_\theta \sim N\sigma^{1/2}$	$\pi_\theta \sim N\sigma^2$
gut	$d_g \sim N\sigma^{1/3}$	$\pi_g \sim N\sigma^{5/3}$

Tabelle 2.1: Skalengesetze für gequollene Polymerbürsten

In dem Versuch, die Anzahl der gemachten Annahmen weiter zu reduzieren, sind weitere Methoden zur Behandlung dieses Problems angewandt worden, u.a.verfeinerte analytische [18, 19, 20] und numerische *Self-consistent-field*-Rechnungen [21, 22, 24, 23, 25, 26], *molecular dynamics*- [27, 28, 25] und *MonteCarlo*-Simulationen [29, 30, 31, 32]. Sie alle brachten keine grundlegend neuen Erkenntnisse bezüglich der Skalengesetze (bis auf $\pi \sim \sigma^{2.5}$ für ein gutes Lösungsmittel in [28]), führten aber zu Feinkorrekturen an den Monomerkonzentrationsprofilen. Dasselbe gilt für Rechnungen, die unter Berücksichtigung der Steifigkeit der

Polymere [33] und mit einem *single-chain-mean-field*-Ansatz [34, 35] durchgeführt wurden, wobei [34] zu dem Ergebnis kommt, daß der Druck kein Skalenverhalten aufweist. Die erhaltenen Profile haben im wesentlichen noch die in Gl. (2.27) gegebenen Formen, weisen aber an ihrem äußeren Ende jeweils einen kleinen exponentiellen Schwanz, der im Grunde nur einen weichen Übergang zur Volumenphase darstellt, und nahe der Grenzfläche eine Verarmungszone auf.

Es soll an dieser Stelle aber noch einmal betont werden, daß diese Feinkorrekturen am Profil zu keiner Änderung der in Tab. 2.1 angegebenen Skalengesetze führen. Im folgenden Abschnitt soll auf die Situation auf der anderen Seite der Grenzfläche für den Fall eingegangen werden, daß die Moleküle mittels einer ionischen Kopfgruppe dort verankert sind und auch die zweite Phase flüssig ist.

2.2 Stern-Gouy-Chapman-Theorie

Eine mit ionischen Amphiphilen belegte Grenzfläche besitzt eine effektive Ladungsdichte s , wenn die Gegenionen in einer der angrenzenden Phasen dissoziieren. Die Beschreibung einer solchen Grenzfläche geht auf Gouy [36] und Chapman [37] zurück, ist aber inzwischen auch in verschiedenen Standardwerken anschaulich zusammengefaßt [38, 39, 40]. Bei Betrachtung der Coulomb-Wechselwirkung ist die energetisch günstigste Verteilung der Gegenionen durch einen undissoziierten Zustand gegeben. Dagegen spricht die Wärmebewegung der Gegenionen, die in diesem Zustand unterdrückt wäre. Entropisch ist eine gleichmäßige Verteilung der Gegenionen über das zur Verfügung stehende Volumen bevorzugt. Sowohl Gegenionen als auch möglicherweise gelöste Koionen werden sich demzufolge in einem externen Potential in einer Art anordnen, die einen Kompromiß zwischen Energie- und Entropieoptimierung darstellt — in der Boltzmann-Verteilung. Diese stellt sich, beschränkt auf den Fall nur jeweils einer Ko- und Gegenionensorte, folgendermaßen dar:

$$c^- = c_o^- e^{-\frac{w^- e \Phi}{k_B T}} \quad c^+ = c_o^+ e^{-\frac{w^+ e \Phi}{k_B T}}, \quad (2.28)$$

wobei c_o^- und c_o^+ die Volumenkonzentrationen der jeweiligen Ionensorte weit entfernt von der Grenzfläche, w^- und w^+ die Wertigkeiten der Ionen, e die Elementarladung, Φ das elektrische Potential und $k_B T$ die thermische Energie darstellen. Die betrachtete Situation ist in Abb. 2.3 für monovalente Ionen an einer positiv geladenen Grenzfläche dargestellt.

Innerhalb der Volumenphase bildet sich demzufolge eine Ladungsverteilung aus, die durch die in Gl. (2.28) gegebenen Konzentrationen bestimmt ist:

$$\rho = e(w^- c^- + w^+ c^+) \quad (2.29)$$

Diese Ladungsverteilung beeinflusst ihrerseits wieder das elektrische Potential. Die Beziehung zwischen beiden ist durch die Poisson-Gleichung gegeben, aus der somit eine Differentialgleichung für das elektrische Potential Φ folgt:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi = \Delta \Phi &= -\frac{\rho}{\epsilon_o \epsilon_r} \\ &= -\frac{e}{\epsilon_o \epsilon_r} \left(w^- c_o^- e^{-\frac{w^- e \Phi}{k_B T}} + w^+ c_o^+ e^{-\frac{w^+ e \Phi}{k_B T}} \right) \end{aligned} \quad (2.30)$$

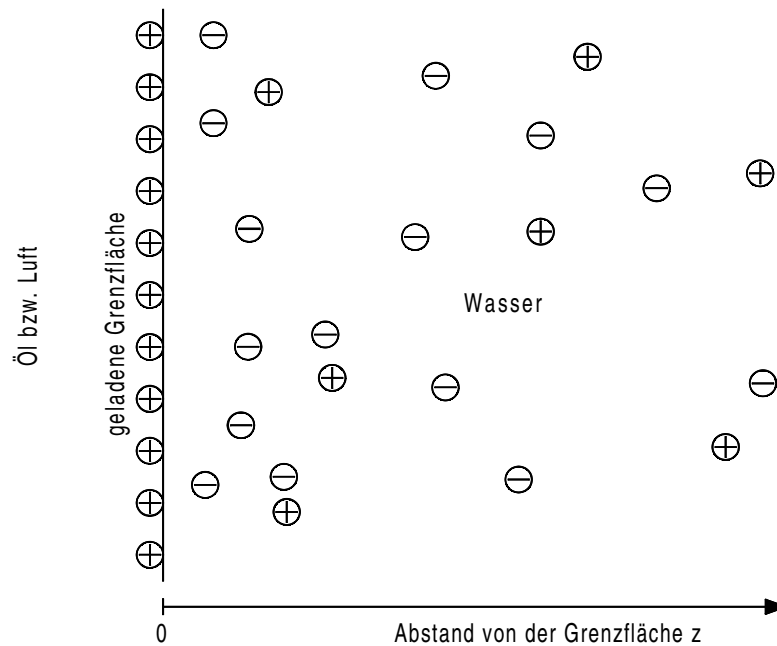


Abbildung 2.3: Skizze der Ionenverteilung in der Nähe einer geladenen Grenzfläche

Für eine symmetrische Elektrolytlösung ($-w^- = w^+ = w$ und $c_o^- = c_o^+ = c_o$) läßt sich Gl. (2.30) noch bedeutend vereinfachen:

$$\Delta\Phi = \frac{2c_o w e}{\epsilon_o \epsilon_r} \sinh \frac{w e \Phi}{k_B T} \quad (2.31)$$

Im Fall einer ebenen Grenzfläche ist Φ eine Funktion allein vom Abstand z senkrecht zur Grenzfläche. Es bietet sich an, die folgenden reduzierten Potentiale zu definieren

$$y = \frac{w e \Phi}{k_B T} \quad y_o = \frac{w e \Phi_o}{k_B T}, \quad (2.32)$$

da sich dadurch die Gleichungen noch weiter vereinfachen lassen und zu folgendem Ergebnis führen:

$$\frac{d^2 y}{dz^2} = \frac{2c_o w^2 e^2}{k_B T \epsilon_o \epsilon_r} \sinh y = \kappa^2 \sinh y \quad (2.33)$$

Integration von Gl. (2.33) mit den Randbedingungen $\lim_{z \rightarrow \infty} y(z) = 0$, $\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{dy(z)}{dz} = 0$ und $y(0) = y_o$ führt zur Gouy-Chapman-Lösung für das reduzierte Potential innerhalb der diffusen Ionenschicht:

$$e^{y/2} = \frac{e^{y_o/2} + 1 + (e^{y_o/2} - 1) e^{-\kappa z}}{e^{y_o/2} + 1 - (e^{y_o/2} - 1) e^{-\kappa z}} \quad (2.34)$$

Daraus ergibt sich für das elektrische Potential innerhalb der Volumenphase folgendes Ergebnis, das in Abb. 2.4 exemplarisch aufgetragen ist:

$$\Phi(z) = \frac{2k_B T}{we} \ln \frac{e^{y_o/2} + 1 + (e^{y_o/2} - 1) e^{-\kappa z}}{e^{y_o/2} + 1 - (e^{y_o/2} - 1) e^{-\kappa z}} \quad (2.35)$$

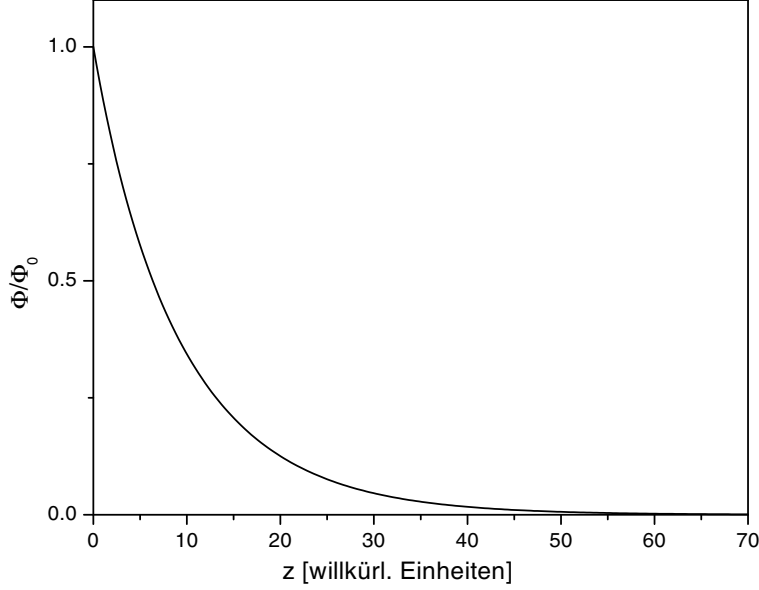


Abbildung 2.4: Verlauf des elektrischen Potentials nahe einer geladenen Grenzfläche in Anwesenheit von gelösten Ionen

Die Größe $1/\kappa$, die den Verlauf des Potentials in Abhängigkeit vom Abstand zur geladenen Grenzfläche beschreibt, wird als Debye-Länge [41] bezeichnet und ergibt sich aus Gl. (2.33) zu:

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{k_B T \epsilon_o \epsilon_r}{2c_o w^2 e^2}} \quad (2.36)$$

Für die Konzentration von Ko- und Gegenionen innerhalb der Schicht ergibt sich schließlich der folgende Zusammenhang, der in Abb. 2.5 veranschaulicht ist:

$$c^- = c_o \cdot e^{\frac{we\Phi}{k_B T}} = c_o \left(\frac{e^{y_o/2} + 1 + (e^{y_o/2} - 1) e^{-\kappa z}}{e^{y_o/2} + 1 - (e^{y_o/2} - 1) e^{-\kappa z}} \right)^2 \quad (2.37)$$

$$c^+ = c_o \cdot e^{-\frac{we\Phi}{k_B T}} = c_o \left(\frac{e^{y_o/2} + 1 + (e^{y_o/2} - 1) e^{-\kappa z}}{e^{y_o/2} + 1 - (e^{y_o/2} - 1) e^{-\kappa z}} \right)^{-2} \quad (2.38)$$

Φ_o und damit y_o müssen derart gewählt werden, daß der Gauß'sche Satz in der Grenzfläche erfüllt wird. Mit der Annahme, daß das elektrische Feld für $z < 0$ verschwindet, muß also gelten:

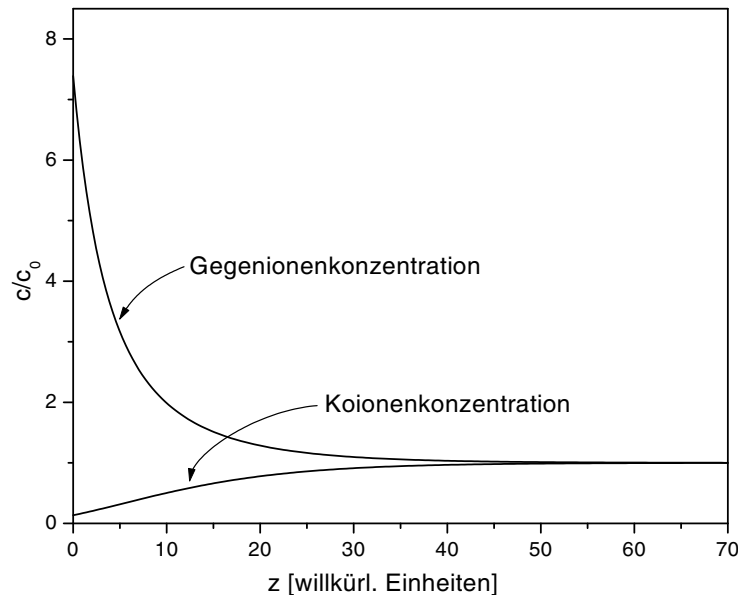


Abbildung 2.5: Verlauf von Gegen- und Koionenkonzentration in der Nähe einer geladenen Grenzfläche

$$\left. \frac{d\Phi(z)}{dz} \right|_{z=0} = -\frac{s}{\epsilon_o \epsilon_r} \quad (2.39)$$

Das Gouy-Chapman-Modell sagt für den Fall, daß Φ_o vom Betrag her groß ist, unrealistisch hohe Ionenkonzentrationen direkt an der Grenzfläche voraus. Ein Grund dafür ist die Annahme von Punktladungen und damit die völlige Vernachlässigung der realen Abmessungen der Ionen. Stern löste dieses Problem durch eine Unterteilung der Schicht in eine Lage von direkt an der Grenzfläche gebundenen Ionen [42], innerhalb deren Bereich sich das elektrische Potential linear mit dem Abstand von der Grenzfläche z ändert, und in eine diffuse Gouy-Schicht, für die die oben aufgestellten Beziehungen weiterhin gelten mit der Ausnahme, daß in diesem Fall das Φ_o entsprechend vermindert ist.

Da diese Theorie von einer homogen geladenen Grenzfläche ausgeht, muß sie als eine Idealisierung betrachtet werden, die für leitende Oberflächen der Realität sehr nahe kommt. Im Fall der an der Grenzfläche adsorbierten ionischen Amphiphile sind dagegen die Ladungen nicht verschmiert sondern diskret. Sie sind zwar innerhalb der Grenzfläche verschiebbar, so daß sich eine möglichst regelmäßige Anordnung einstellen wird, aber dennoch ist die Oberflächenladungsdichte s mikroskopisch betrachtet inhomogen. Das hat zur Folge, daß die Gegenionenkonzentration direkt an der Grenzfläche gegenüber dem Fall der verschmierten Ladung stark erhöht ist und dann schneller abfällt [43]. Daneben gibt es noch weitere Ansätze, die Beschränkungen der Stern-Gouy-Chapman-Theorie zu überwinden [44, 45, 46, 47, 48, 49, 50]. Trotz dieser Abweichung zwischen experimentellem System und theoretischen Annahmen soll in dieser Arbeit die oben dargelegte klassische Theorie für die Betrachtung von Ionenverteilungen an geladenen Grenzflächen zugrunde gelegt werden.

2.3 Nullellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine Methode, mit der sich die Änderung des Polarisationszustands von monochromatischem Licht während der Reflexion an einer Probe bestimmen läßt (auf Transmissionsmessungen soll hier nicht eingegangen werden). Die Reflexionseigenschaften sind mit der inneren Struktur der Probe verknüpft, auf die dann durch die gewonnenen Meßwerte zurückgeschlossen werden kann (siehe Kapitel 2.4). Ausgehend von der verbreiteten *PCSA*-Anordnung soll im folgenden das Prinzip der Nullellipsometrie erläutert werden:

- Laser mit $\lambda/4$ -Plättchen,
- P drehbarer Polarisator,
- C drehbarer Kompensator (*Compensator*),
- S reflektierende Probe (*Sample*),
- A drehbarer Analysator und
- Photodiode

sind dabei hintereinander im Strahlengang plaziert. Der Laser emittiert monochromatisches linear polarisiertes Licht, das durch das folgende $\lambda/4$ -Plättchen in zirkular polarisiertes Licht verwandelt wird. Die sich anschließende Kombination aus Polarisator und Kompensator gestattet die Einstellung eines beliebigen Polarisationszustands, wobei die Intensität des hindurchtretenden Lichts durch Verdrehung der Komponenten nur deshalb nicht beeinflußt wird, weil es davor zirkular polarisiert war. Polarisator und Kompensator werden so justiert, daß das Licht nach der Reflexion an der Probe linear polarisiert ist und durch entsprechende Verdrehung des Analysators ausgelöscht werden kann. Praktisch werden für eine Messung die Komponenten systematisch so lange verdreht bis das Signal am Detektor minimal wird. Aus der Minimumstellung der verdrehbaren Komponenten P , C und A lassen sich die ellipsometrischen Winkel und damit das Verhältnis der komplexen Reflexionskoeffizienten für die Eigenpolarisationen der Probe berechnen. Für isotrope und optisch einachsige Proben, bei denen die optische Achse mit der Grenzflächennormalen zusammenfällt, sind lineare \hat{p} - und \hat{s} -Polarisation die Eigenpolarisationen. Im weiteren Verlauf soll die Diskussion auf diesen Fall beschränkt werden. Weiterhin soll das Medium, in dem sich Polarisator, Kompensator und Analysator befinden, optisch isotrop sein:

Unter diesen Bedingungen kann ein sich frei ausbreitender, polarisierter und monochromatischer Lichtstrahl als ein zeitlich und örtlich harmonisches Wellenfeld beschrieben werden, wobei der elektrische Feldvektor $\vec{E}(\vec{r}, t)$ in einer Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts schwingt. Zur mathematischen Beschreibung wählt man in der Regel ein Koordinatensystem mit durch die experimentelle Anordnung ausgezeichneten Richtungen der Achsen: Die \hat{z} -Achse zeigt in Ausbreitungsrichtung des Lichts, während \hat{x} - und \hat{y} -Achse senkrecht sowohl aufeinander als auch auf der \hat{z} -Achse stehen. Innerhalb eines solchen Koordinatensystems verschwindet die \hat{z} -Komponente von \vec{E} und es genügt im folgenden, \hat{x} - und \hat{y} -Komponente zu betrachten. Jeder beliebige Polarisationszustand läßt sich als Überlagerung zweier linear polarisierter Wellen darstellen:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} |E_x| e^{i(\omega t - kz + \delta_x)} \\ |E_y| e^{i(\omega t - kz + \delta_y)} \end{pmatrix}, \quad (2.40)$$

wobei $|E|$ die Amplitude, $\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz, $k = 2\pi/\lambda$ den Wellenvektor in Ausbreitungsrichtung und δ die Phasenverschiebung darstellt. Da weder ω noch k nach Durchlaufen einer optischen Komponente verändert sind, genügt im weiteren die Betrachtung der Amplituden und der Phasenverschiebungen. Der die Polarisation beschreibende Feldstärkevektor nimmt damit die folgende Form an:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} |E_x| \cdot e^{i\delta_x} \\ |E_y| \cdot e^{i\delta_y} \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

Das Licht ist

- linear polarisiert, wenn $|\delta_x - \delta_y| = 0^\circ$ oder $|\delta_x - \delta_y| = 180^\circ$,
- zirkular polarisiert, wenn $|\delta_x - \delta_y| = 90^\circ$ und $|E_x| = |E_y|$, und
- ansonsten elliptisch polarisiert.

Durch optische Komponenten im Strahlengang wird der Polarisationszustand des Lichts verändert, wobei sich die Wirkung jeder einzelnen durch eine Matrix \mathbf{T} beschreiben läßt:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}^{\text{ausfallend}} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}^{\text{einfallend}} \quad (2.42)$$

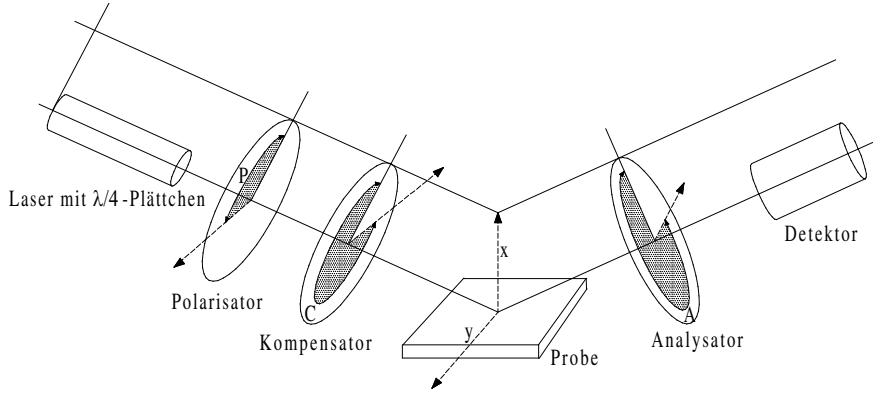
Mit jeder optischen Komponente im Meßaufbau ist ein ausgezeichnetes, rechtwinkliges Koordinatensystem verbunden, in dem die zugehörige Matrix Diagonalform annimmt. Diese Matrizen sind in Tab. 2.2 samt Bezugssystem aufgelistet.

Komponente	Koordinatensystem	Jones-Matrix
Polarisator	Transmissions-, Extinktionsrichtung	$\mathbf{T}^P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$
Kompensator	schnelle Achse, langsame Achse	$\mathbf{T}^C = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$
Probe	Eigenpolarisationsrichtungen \hat{p} und \hat{s}	$\mathbf{T}^S = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix}$
Analysator	Transmissions-, Extinktionsrichtung	$\mathbf{T}^A = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$

Tabelle 2.2: Jones-Matrizen der optischen Komponenten

Die Polarisator-, Kompensator- und Analysator-Koordinatensysteme sind je nach Stellung gegenüber dem zugrundeliegenden Probenkoordinatensystem (\hat{p} , \hat{s}) wie in Abb. 2.6 dargestellt, um die Winkel P, C und A verdreht. Die Umrechnung zwischen den verschiedenen Koordinatensystemen geschieht mit Hilfe der Drehmatrix $\mathbf{D}(\alpha)$, die eine Drehung um den Winkel α beschreibt:

$$\mathbf{D}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

Abbildung 2.6: Skizze zur Erläuterung der Winkel P , C und A

Auf den Polarisator trifft zirkular polarisiertes Licht, so daß unabhängig von seiner Stellung P die gleiche Feldstärke E_P durch diesen hindurchgelassen wird. Im Koordinatensystem des Polarisators stellt sich der Feldstärkevektor des Lichts direkt hinter dem Bauteil folgendermaßen dar:

$$\vec{E}_P = \begin{pmatrix} E_P \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

Für die weitere Rechnung muß die Verdrehung der Koordinatensysteme von Polarisator und Kompensator berücksichtigt werden. Der Drehwinkel beträgt $\alpha = -P + C$. Nach Durchlaufen des Kompensators muß eine Drehung um $\alpha = -C$ in das Probenkoordinatensystem vorgenommen werden. Nach der Reflexion an der Probe erfolgt noch eine Drehung um $\alpha = A$ und die Intensität des den Analysator durchtretenden Lichts ($I \sim |\vec{E}_A|^2$) wird gemessen:

$$\begin{aligned} \vec{E}_A &= \mathbf{T}^A \mathbf{D}(A) \mathbf{T}^S \mathbf{D}(-C) \mathbf{T}^C \mathbf{D}(-P + C) \vec{E}_P \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(A) & \sin(A) \\ -\sin(A) & \cos(A) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(-C) & \sin(-C) \\ -\sin(-C) & \cos(-C) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \cdot \\ &\quad \begin{pmatrix} \cos(C - P) & \sin(C - P) \\ -\sin(C - P) & \cos(C - P) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_P \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} u \\ 0 \end{pmatrix} E_P \end{aligned} \quad (2.45)$$

mit

$$u = r_p \cos A [\cos C \cos(C - P) - i \sin C \sin(C - P)] + r_s \sin A [\sin C \cos(C - P) + i \cos C \sin(C - P)] \quad (2.46)$$

Ist im Experiment eine Stellung (P, C, A) gefunden, bei der das Detektorsignal verschwindet, so muß u ebenfalls verschwinden:

$$u \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.47)$$

Bei durch die Probe vorgegebenen r_p und r_s müssen nur zwei der drei Parameter (P, C, A) variabel sein, um Gl. (2.47) erfüllen zu können. In der Regel wird daher die Stellung des

Kompensators während einer Messung festgehalten. Die Minimumsfindung geschieht dann allein durch Verdrehen von Polarisator und Analysator. Gl. (2.47) läßt sich nun nach dem gesuchten Verhältnis der beiden Reflexionskoeffizienten der Probe auflösen:

$$\frac{r_p}{r_s} = -\tan A \frac{\sin C \cos(C-P) + i \cos C \sin(C-P)}{\cos C \cos(C-P) - i \sin C \sin(C-P)} = -\tan A \frac{\tan C + i \tan(C-P)}{1 - i \tan C \tan(C-P)} \quad (2.48)$$

Es gibt zwei ausgezeichnete Stellungen des während der Messung fixierten Kompensators, die die Gl. (2.48) noch deutlich handlicher machen, $C = 45^\circ$ und $C = -45^\circ$:

$C = 45^\circ$	$C = -45^\circ$
$\begin{aligned} \frac{r_p}{r_s} &= -\tan A \frac{1+i \tan(45^\circ-P)}{1-i \tan(45^\circ-P)} \\ &= -\tan A \frac{\cos(45^\circ-P)+i \sin(45^\circ-P)}{\cos(45^\circ-P)-i \sin(45^\circ-P)} \\ &= -\tan A \cdot e^{i(90^\circ-2P)} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \end{aligned}$	$\begin{aligned} \frac{r_p}{r_s} &= -\tan A \frac{-1+i \tan(-45^\circ-P)}{1+i \tan(-45^\circ-P)} \\ &= \tan A \frac{\cos(45^\circ+P)+i \sin(45^\circ+P)}{\cos(45^\circ+P)-i \sin(45^\circ+P)} \\ &= \tan A \cdot e^{i(90^\circ+2P)} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \end{aligned} \quad (2.49)$

Δ und Ψ sind die sogenannten ellipsometrischen Winkel, die für die beiden oben gewählten Kompensatorstellungen in einem sehr einfachen Zusammenhang mit den Auslöschpositionen von Polarisator und Analysator (P, A) stehen. Aus Gl. (2.49) ist auch unmittelbar ersichtlich, daß es für eine gegebene Kompensatorstellung mehr als eine (P, A)-Kombination gibt, für die die Intensität am Detektor verschwindet. Ist mit (P, A) eine gefunden, so ist auch ($P+90^\circ, 180^\circ-A$) eine Auslöschposition, wie sich leicht durch Einsetzen in die jeweils letzte Zeile von Gl. (2.49) zeigen läßt. Die möglichen Kombinationen werden unter Vernachlässigung der trivialen Drehung von Polarisator und Analysator um 180° vier sogenannten Zonen zugeordnet, innerhalb derer die in Tab. 2.3 zusammengefaßten Beziehungen zwischen (P, A) und (Δ, Ψ) gelten. Durch Messung in mehreren Zonen ist es möglich, einige Quellen von Meßfehlern auszuschließen [51].

Zone			
1	$C = -45^\circ$	$P_1 = (\Delta - 90^\circ)/2$ $A_1 = \Psi$	$\Delta = 2P_1 + 90^\circ$ $\Psi = A_1$
2	$C = +45^\circ$	$P_2 = -(\Delta + 90^\circ)/2$ $A_2 = \Psi$	$\Delta = -2P_2 - 90^\circ$ $\Psi = A_2$
3	$C = -45^\circ$	$P_3 = (\Delta + 90^\circ)/2$ $A_3 = -\Psi$	$\Delta = 2P_3 - 90^\circ$ $\Psi = -A_3$
4	$C = +45^\circ$	$P_4 = -(\Delta - 90^\circ)/2$ $A_4 = -\Psi$	$\Delta = -2P_4 + 90^\circ$ $\Psi = -A_4$

Tabelle 2.3: Ideale Zonen-Beziehungen

2.4 Reflexion an der Probe

Eine ellipsometrische Messung liefert zwei Meßwerte, Δ und Ψ , die mit der Struktur der untersuchten Probe verknüpft sind. Da der Aufbau einer untersuchten Probe jedoch beliebig komplex sein kann, muß für die Auswertung immer ein Strukturmodell zugrundegelegt werden, das nur zwei freie Parameter hat, die dann über Δ und Ψ bestimmt werden können. Im folgenden soll die Berechnung von Reflexionseigenschaften beliebiger Adsorbatsstrukturen kurz dargestellt werden.

2.4.1 Homogene isotrope Adsorbatschicht

Der einfachste vorstellbare Fall eines Adsorbats ist eine homogene, isotrope Schicht, die sich durch Angabe ihrer Dicke d_1 und ihres Brechungsindex n_1 vollständig beschreiben läßt, zwischen zwei unendlich ausgedehnten Medien (z.B. Luft und Substrat) mit den Brechungsindizes n_0 und n_2 . Diese Situation ist in Abb. 2.7 samt typischem Strahlverlauf skizziert.

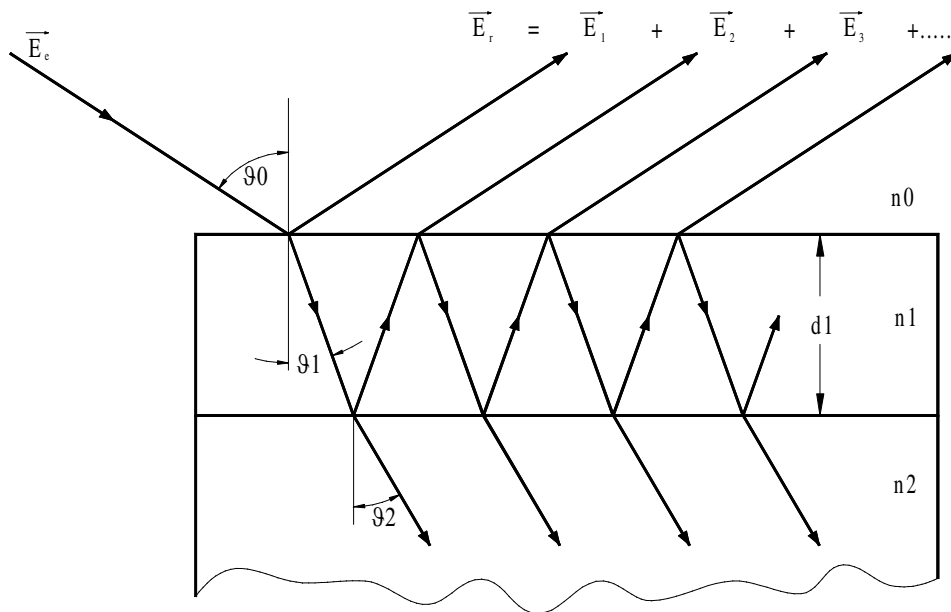


Abbildung 2.7: Reflexion an der Probe

Für ein isotropes System sind \hat{p} und \hat{s} Eigenpolarisationen, das heißt, daß durch Reflexion an einer solchen Probe der Polarisationszustand von \hat{p} - und \hat{s} -polarisiertem Licht nicht verändert wird. Daher bietet es sich an, das beliebig polarisierte einfallende Licht \vec{E}_e in seine \hat{p} - und seine \hat{s} -Komponente (E_p und E_s) zu zerlegen und für diese dann deren Reflexionseigenschaften an der Probe getrennt zu berechnen [52, 53].

Zunächst benötigt man dafür die Fresnelschen Reflexions- und Transmissionskoeffizienten der beiden Grenzflächen sowohl für \hat{p} - als auch für \hat{s} -polarisiertes Licht:

$$\begin{aligned}
r_{i,i+1,p} &= \frac{n_{i+1} \cos \varphi_i - n_i \cos \varphi_{i+1}}{n_{i+1} \cos \varphi_i + n_i \cos \varphi_{i+1}} = |r_{i,i+1,p}| \cdot e^{i\delta_{r,i,i+1,p}} \\
r_{i,i+1,s} &= \frac{n_i \cos \varphi_i - n_{i+1} \cos \varphi_{i+1}}{n_i \cos \varphi_i + n_{i+1} \cos \varphi_{i+1}} = |r_{i,i+1,s}| \cdot e^{i\delta_{r,i,i+1,s}} \\
t_{i,i+1,p} &= \frac{2n_i \cos \varphi_i}{n_{i+1} \cos \varphi_i + n_i \cos \varphi_{i+1}} = |t_{i,i+1,p}| \cdot e^{i\delta_{t,i,i+1,p}} \\
t_{i,i+1,s} &= \frac{2n_i \cos \varphi_i}{n_i \cos \varphi_i + n_{i+1} \cos \varphi_{i+1}} = |t_{i,i+1,s}| \cdot e^{i\delta_{t,i,i+1,s}},
\end{aligned} \tag{2.50}$$

wobei bei absorbierenden Medien n komplex anzusetzen ist. Die Winkel zwischen Grenzflächennormale und Ausbreitungsrichtung des Lichts in Schicht und Substrat sind mit dem Einfallswinkel über das Snelliussche Gesetz verbunden:

$$Re(n_0) \cdot \sin \varphi_0 = Re(n_1) \cdot \sin \varphi_1 = Re(n_2) \cdot \sin \varphi_2 \tag{2.51}$$

Da die anschließende Rechnung für beide Polarisierungen formal identisch ist, wird sie hier nur einmal exemplarisch mit x als Platzhalter für p oder s ausgeführt. Die Feldstärke des reflektierten Strahls ergibt sich aus der kohärenten Überlagerung der Feldstärken aller Teilstrahlen:

$$\begin{aligned}
E_{r,x} &= E_{1,x} + E_{2,x} + E_{3,x} + \dots \\
&= r_{0,1,x} E_{e,x} + t_{0,1,x} r_{1,2,x} t_{1,0,x} e^{-i2\beta} E_{e,x} + t_{0,1,x} r_{1,2,x} r_{1,0,x} r_{1,2,x} t_{1,0,x} e^{-i4\beta} E_{e,x} + \dots \\
&= E_{e,x} \left\{ r_{0,1,x} + t_{0,1,x} r_{1,2,x} t_{1,0,x} e^{-i2\beta} \cdot (1 + r_{1,0,x} r_{1,2,x} e^{-i2\beta} + r_{1,0,x}^2 r_{1,2,x}^2 e^{-i2 \cdot 2\beta} + \dots) \right\} \\
&= E_{e,x} \left\{ r_{0,1,x} + t_{0,1,x} r_{1,2,x} t_{1,0,x} e^{-i2\beta} \cdot \frac{1}{1 - r_{1,0,x} r_{1,2,x} e^{-i2\beta}} \right\} \\
&= E_{e,x} \left\{ r_{0,1,x} + \frac{t_{0,1,x} r_{1,2,x} t_{1,0,x} e^{-i2\beta}}{1 - r_{1,0,x} r_{1,2,x} e^{-i2\beta}} \right\},
\end{aligned} \tag{2.52}$$

wobei 2β für die Phasenverschiebung steht, die ein Strahl der Wellenlänge λ beim einmaligen Durchlaufen der Schicht gegenüber dem sofort reflektierten erfährt:

$$\beta = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} n_1 \cos \varphi_1 \tag{2.53}$$

oder unter Berücksichtigung von Gl. (2.51):

$$\beta = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0} \tag{2.54}$$

Für die Reflexionskoeffizienten der Probe ergibt sich also:

$$r_x = \frac{E_{r,x}}{E_{e,x}} = r_{0,1,x} + \frac{t_{0,1,x} r_{1,2,x} t_{1,0,x} e^{-i2\beta}}{1 - r_{1,0,x} r_{1,2,x} e^{-i2\beta}}, \tag{2.55}$$

was sich unter Beachtung der Identitäten $r_{0,1,x} = -r_{1,0,x}$ und $t_{0,1,x} t_{1,0,x} = 1 - r_{0,1,x}^2$, die sich aus Gl. (2.50) ableiten lassen, weiter vereinfacht:

$$r_x = |r_x| \cdot e^{i\delta_{r,x}} = \frac{r_{0,1,x} + r_{1,2,x}e^{-i2\beta}}{1 + r_{0,1,x}r_{1,2,x}e^{-i2\beta}} \quad (2.56)$$

Beide Reflexionskoeffizienten sind also auch bei Abwesenheit von Absorption in aller Regel komplex. Die Ellipsometrie liefert mit ihren Meßwerten Δ und Ψ das Verhältnis der Reflexionskoeffizienten von \hat{p} - und \hat{s} -polarisiertem Licht:

$$\tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \cdot e^{i(\delta_{r,p} - \delta_{r,s})} \quad (2.57)$$

2.4.2 Homogene, uniaxiale Adsorbatschicht zwischen isotropen Medien

Eine andere häufig anzutreffende Situation, die meist z.B. bei Langmuir-Blodgett-Schichten vorliegt, ist die einer uniaxialen Adsorbatschicht, deren optische Achse senkrecht auf ihren Grenzflächen zu den benachbarten isotropen Medien steht. Auch in diesem Fall sind \hat{p} - und \hat{s} -Polarisation wieder die Eigenpolarisationen des Systems. Folglich können die Berechnungen analog zu denen in Kapitel 2.4.1 durchgeführt werden, wobei allerdings zu beachten ist, daß für \hat{p} - und \hat{s} -Licht innerhalb des Films unterschiedliche Brechungsindizes gelten. Gl. (2.56) bleibt also formal korrekt, wenn berücksichtigt wird, daß die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten jetzt andere sind und β für \hat{p} und \hat{s} unterschiedliche Werte annimmt.

$$r_x = |r_x| \cdot e^{i\delta_{r,x}} = \frac{r_{0,1,x} + r_{1,2,x}e^{-i2\beta_x}}{1 + r_{0,1,x}r_{1,2,x}e^{-i2\beta_x}} \quad (2.58)$$

mit

$$\begin{aligned} r_{0,1,p} &= \frac{n_{1o}n_{1e} \cos \varphi_0 - n_0 \sqrt{n_{1e}^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0}}{n_{1o}n_{1e} \cos \varphi_0 + n_0 \sqrt{n_{1e}^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0}} \\ r_{1,2,p} &= \frac{-n_{1o}n_{1e} \cos \varphi_2 + n_2 \sqrt{n_{1e}^2 - n_2^2 \sin^2 \varphi_2}}{n_{1o}n_{1e} \cos \varphi_2 + n_2 \sqrt{n_{1e}^2 - n_2^2 \sin^2 \varphi_2}} \\ r_{0,1,s} &= \frac{n_0 \cos \varphi_0 - \sqrt{n_{1o}^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0}}{n_0 \cos \varphi_0 + \sqrt{n_{1o}^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0}} \\ r_{1,2,s} &= \frac{-n_2 \cos \varphi_2 + \sqrt{n_{1o}^2 - n_2^2 \sin^2 \varphi_2}}{n_2 \cos \varphi_2 + \sqrt{n_{1o}^2 - n_2^2 \sin^2 \varphi_2}}, \end{aligned} \quad (2.59)$$

wobei n_{1o} und n_{1e} die ordentlichen und außerordentlichen Brechungsindizes des uniaxialen Films, n_0 und n_2 die Brechungsindizes der isotropen, angrenzenden Medien und φ_0 und φ_2 die Winkel des durch Medium 0 einfallenden Strahls und des in Medium 2 gebrochenen Strahls, die über Gl. (2.51) verknüpft sind, darstellen. Für die Phasenverschiebungen $2\beta_p$ und $2\beta_s$, die \hat{p} - und \hat{s} -Licht beim einmaligen Durchlaufen der Schicht erfahren, ergeben sich in diesem Fall folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} \beta_p &= 2\pi \frac{d_1}{\lambda} \frac{n_{1o}}{n_{1e}} \sqrt{n_{1e}^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0} \\ \beta_s &= 2\pi \frac{d_1}{\lambda} \sqrt{n_{1o}^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0} \end{aligned} \quad (2.60)$$

Bei Annahme dieser Modellstruktur für die Probe und bekannten Brechungsindizes der angrenzenden Medien besitzt das System drei freie Parameter, n_{1o} , n_{1e} und d_1 . Da die Ellipsometrie nur die zwei Meßwerte Δ und Ψ liefert, ist das System unterbestimmt. Es müssen also zusätzliche Annahmen gemacht (z.B. durch Festlegen des Verhältnisses der beiden Brechungsindizes n_{1o}/n_{1e} auf einen sinnvollen Wert) oder unabhängige Messungen durchgeführt werden, um einen der freien Parameter des Systems, z.B. die Dicke der Schicht d_1 , zu bestimmen.

2.4.3 Komplexere Adsorbatstrukturen

Inhomogene Verteilungen im Adsorbat können nicht durch eine einzige Schicht mit über die Höhe konstantem Brechungsindex beschrieben werden. Um auch Strukturen mit sich normal zu den Grenzflächen kontinuierlich ändernden Brechungsindizes berechnen zu können, behilft man sich mit Näherungsmethoden, da nur für die wenigsten Brechungsindexverläufe geschlossene algebraische Lösungen existieren. In der Regel wird die zu berechnende Struktur in viele, sehr dünne Schichten zerlegt, innerhalb derer der Brechungsindex als konstant angenommen wird, wie in Abb. 2.8 angedeutet.

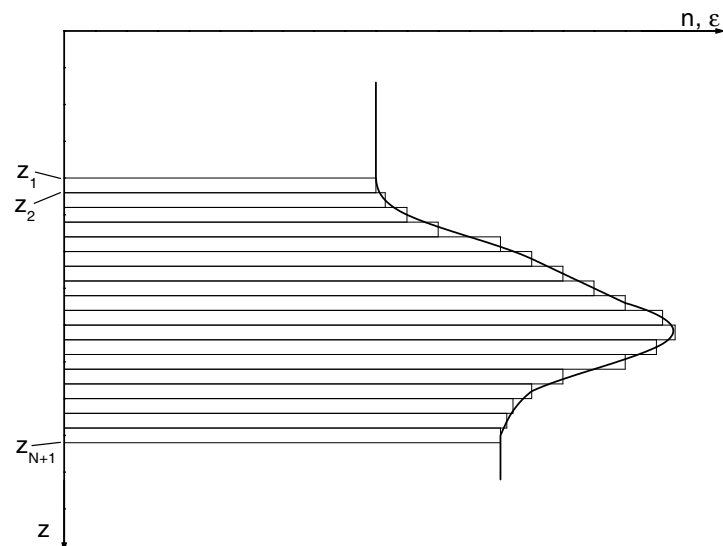


Abbildung 2.8: Zerlegung eines Brechungsindexprofils in ein Stufenprofil

Unter Zuhilfenahme der in den Kapiteln 2.4.1 und 2.4.2 erlangten Ergebnisse können nunmehr die Reflexionseigenschaften der so gewonnenen Stufenprofile berechnet werden. Die Übertragung auf mehrere Schichten geschieht dabei durch Einführung virtueller Grenzflächen, wie in Abb. 2.9 dargestellt.

Zunächst werden Schicht 3 und folgende Schichten vernachlässigt und die Dicke der Schicht 2 als unendlich angenommen. Damit liegt eine Situation vor, wie sie schon in den Kapiteln 2.4.1 und 2.4.2 behandelt wurde, nämlich die einer Schicht zwischen zwei unendlich ausgedehnten Medien. Für dieses System werden nun die Reflexions- und Transmissionseigenschaften für \hat{p} - und \hat{s} -polarisiertes Licht getrennt berechnet, die hier unter Auslassung der Subskripte p

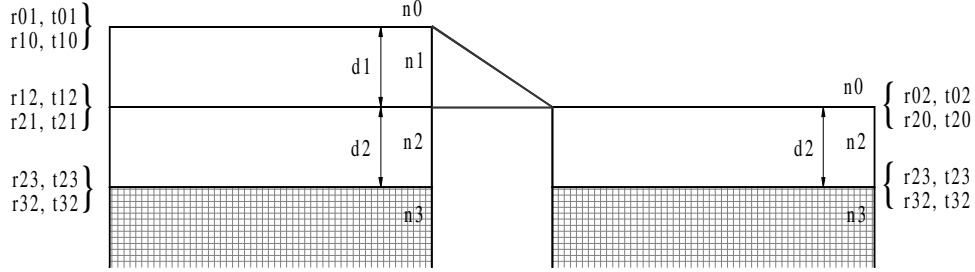


Abbildung 2.9: Prinzip der virtuellen Grenzfläche

und s mit r_{02} , $t_{02} = t_{20}$ und r_{20} bezeichnet werden sollen.

Als nächstes werden Schicht 3 unter Annahme einer unendlichen Dicke und die endliche Dicke der Schicht 2 wieder in das System mit einbezogen, während die Schicht 1 auf eine virtuelle Grenzfläche zusammengezogen wird. Es entsteht also eine Situation wie in Abb. 2.9 rechts dargestellt — eine Schicht zwischen zwei unendlichen Medien mit der Besonderheit, daß für die Grenzfläche zwischen Medium 0 und Schicht 2 nun die unter Einbeziehung der Schicht 1 berechneten Koeffizienten r_{02} , t_{02} , t_{20} und r_{20} verwendet werden. Daraus ergibt sich also:

$$\begin{aligned}
 r_{03} &= r_{02} + \frac{t_{02}t_{20}r_{23}e^{-i2\beta_2}}{1-r_{20}r_{23}e^{-i2\beta_2}} \\
 t_{03} &= \frac{t_{02}t_{23}e^{-i2\beta_2}}{1-r_{20}r_{23}e^{-i2\beta_2}} = t_{30} \\
 r_{30} &= r_{32} + \frac{t_{32}t_{23}r_{20}e^{-i2\beta_2}}{1-r_{23}r_{20}e^{-i2\beta_2}}
 \end{aligned} \tag{2.61}$$

Für weitere Schichten ist die Vorgehensweise analog. Die gesamte Rechnung muß sowohl für \hat{p} - als auch für \hat{s} -polarisiertes Licht durchgeführt werden, um am Ende $r_{0N,p}$ und $r_{0N,s}$ zu erhalten, aus denen dann die zu erwartenden ellipsometrischen Winkel gewonnen werden können:

$$\tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_{0N,p}}{r_{0N,s}} \tag{2.62}$$

Wenn die Unterteilung des Brechungsindexprofils fein und damit die Anzahl N der Schichten sehr groß wird, ist diese Methode mit erheblichem rechnerischem Aufwand verbunden, da für die Einbindung jeder dünnen Schicht auf alle vorherigen rekursiv Bezug genommen werden muß. Der Rechenaufwand läßt sich deutlich verringern, wenn zur Berechnung der Reflexions- und Transmissionseigenschaften ein anderer Weg eingeschlagen wird, für dessen Erläuterung aber bis auf die Maxwell-Gleichungen zurückgegriffen werden muß [54]. Unter den Annahmen, daß weder Magnetisierung, noch freie Ladungen, noch Strom auftreten und, daß lineare Polarisierbarkeit vorliegt, lassen sie sich in der folgenden vereinfachten Form darstellen:

$$\nabla \times \vec{B} = \frac{\epsilon}{c^2} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \tag{2.63}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.64)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.65)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (2.66)$$

wobei \vec{B} die magnetische Induktion, \vec{E} das elektrische Feld, $\epsilon = n^2$ die dielektrische Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum darstellt. Für die weiteren Betrachtungen wird ein Koordinatensystem zugrunde gelegt, dessen \hat{z} -Achse senkrecht auf den Grenzflächen steht und von Medium 0 in Richtung Medium N weist. Die Grenzflächen des Schichtensystems sind also Ebenen mit konstanten z_n . Das Licht soll sich in der \hat{x}, \hat{z} -Ebene ausbreiten oder mit anderen Worten: die \hat{x}, \hat{z} -Ebene ist die Einfallsebene des betrachteten Systems.

Für \vec{B} - und \vec{E} -Feld werden ebene Wellen angesetzt:

$$\vec{B} = \vec{B}_0 \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad \vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.67)$$

Dieser Ansatz genügt den Maxwell-Gleichungen, wenn der Wellenvektor \vec{k} in folgendem Zusammenhang mit der Kreisfrequenz ω steht:

$$\vec{k}^2 + \epsilon \frac{\omega^2}{c^2} = 0 \quad (2.68)$$

und außerdem \vec{B}_0 , \vec{E}_0 und \vec{k} jeweils aufeinander senkrecht stehen. Damit lassen sich Gl. (2.63) und Gl. (2.64) noch weiter vereinfachen:

$$\nabla \times \vec{B} = -i \frac{\epsilon \omega}{c^2} \vec{E} \quad \nabla \times \vec{E} = i \omega \vec{B} \quad (2.69)$$

Zunächst wird nun \hat{s} -polarisiertes Licht betrachtet, das sich in dem gewählten Koordinatensystem durch

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ E_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

darstellen läßt. Eingesetzt in Gl. (2.69) ergeben sich drei Gleichungen für E_y

$$-\frac{\partial E_y}{\partial z} = i \frac{\omega}{c} B_x \quad \frac{\partial E_y}{\partial x} = i \frac{\omega}{c} B_z \quad \frac{\partial B_x}{\partial z} - \frac{\partial B_z}{\partial x} = -i \frac{\omega}{c} E_y \quad (2.71)$$

Aus diesen lassen sich B_x und B_z eliminieren. Übrig bleibt eine separierbare Differentialgleichung für E_y :

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + \epsilon \frac{\omega^2}{c^2} E_y = 0 \quad (2.72)$$

Der Ansatz $E_y(x, z, t) = e^{i(k_x x - \omega t)} \cdot E(z)$ führt zu einer Differentialgleichung für $E(z)$:

$$\frac{d^2 E(z)}{dz^2} + q^2 E(z) = 0, \quad (2.73)$$

wobei q der z -Komponente des Wellenvektors entspricht:

$$q^2 = \epsilon \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 = k^2 - k_x^2 \quad \text{oder} \quad q = \sqrt{\epsilon} \frac{\omega}{c} \cdot \cos \varphi \quad (2.74)$$

und φ den Winkel zwischen Grenzflächennormale und Ausbreitungsrichtung der Welle beschreibt. Da $E(z)$ an einer Grenzfläche stetig ist, folgt aus Gl. (2.73), daß auch $dE(z)/dz$ stetig ist, falls $d\epsilon \neq \infty$.

Nun ist die Basis geschaffen, um genauer auf das Prinzip der alternativen Methode zur Berechnung der Reflexions- und Transmissionseigenschaften von in viele dünne Schichten zerlegten Brechungsindexverläufen einzugehen. Bei dieser Methode werden Matrizen benutzt, die das elektrische Feld und seine Ableitung von der einen Schicht zur nächsten miteinander verknüpfen. Die Berechnung eines Schichtsystems geschieht dann einfach durch Multiplikation der zugehörigen Matrizen, was gegenüber der zuvor beschriebenen Methode eine erhebliche Verringerung des Rechenaufwands bedeutet.

Zunächst wird dafür Gl. (2.73) in zwei gekoppelte Differentialgleichungen erster Ordnung zerlegt:

$$\frac{dE(z)}{dz} = D \quad \text{und} \quad \frac{dD(z)}{dz} = -q^2 E \quad (2.75)$$

Innerhalb einer Schicht, die sich von z_n bis z_{n+1} erstreckt, nimmt q den Wert q_n an. Sind durch E_n und D_n das elektrische Feld und seine Ableitung an der Stelle z_n gegeben, so hat Gl. (2.75) für $z_n \leq z \leq z_{n+1}$ die folgende Lösung:

$$E(z) = E_n \cos q_n(z - z_n) + \frac{D_n}{q_n} \sin q_n(z - z_n) \quad (2.76)$$

$$D(z) = D_n \cos q_n(z - z_n) - E_n q_n \sin q_n(z - z_n) \quad (2.77)$$

Aufgrund der Stetigkeit von E und D an den Grenzflächen folgt, daß

$$\begin{aligned} E_{n+1} &= E_n \cos \delta_n + \frac{D_n}{q_n} \sin \delta_n \\ D_{n+1} &= D_n \cos \delta_n - E_n q_n \sin \delta_n, \end{aligned} \quad (2.78)$$

wobei

$$\delta_n = q_n(z_{n+1} - z_n) \quad (2.79)$$

die Phasenverschiebung darstellt, die die Welle bei Durchlaufen der Schicht erfährt. Die Gl. (2.78) lassen sich auch in Matrixform darstellen:

$$\begin{pmatrix} E_{n+1} \\ D_{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta_n & \frac{\sin \delta_n}{q_n} \\ -q_n \sin \delta_n & \cos \delta_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_n \\ D_n \end{pmatrix} = \mathbf{M}_{ns} \cdot \begin{pmatrix} E_n \\ D_n \end{pmatrix} \quad (2.80)$$

Als nächstes soll noch kurz auf die Berechnung der Matrizen für \hat{p} -polarisiertes Licht eingegangen werden. Da der elektrische Feldstärkevektor von \hat{p} -polarisiertem Licht in dem gewählten Koordinatensystem sowohl eine nichtverschwindende \hat{x} - als auch eine \hat{z} -Komponente, die ungleich Null ist, aufweist, ist es rechenstechnisch günstiger statt \vec{E} die mit diesem linear gekoppelte magnetische Induktion \vec{B} zu betrachten, die nur eine nicht verschwindende Komponente aufweist:

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ B_y \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ e^{i(k_x x - \omega t)} B(z) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.81)$$

Für $B(z)$ kann analog der Vorgehensweise für \hat{s} -polarisiertes Licht folgende Differentialgleichung aus den Maxwell-Gleichungen abgeleitet werden:

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\epsilon} \frac{dB(z)}{dz} \right) + \frac{q^2}{\epsilon} B(z) = 0, \quad (2.82)$$

die wiederum in zwei Gleichungen erster Ordnung aufgespalten werden kann:

$$\frac{1}{\epsilon} \frac{dB(z)}{dz} = C \quad \text{und} \quad \frac{dC(z)}{dz} = -\frac{q^2}{\epsilon} B(z) \quad (2.83)$$

Die Lösungen innerhalb einer Schicht n ähneln denen für \hat{s} -polarisiertes Licht (Gl. (2.76) und Gl. (2.77)):

$$B(z) = B_n \cos q_n(z - z_n) + \frac{\epsilon_n}{q_n} C_n \sin q_n(z - z_n) \quad (2.84)$$

$$C(z) = C_n \cos q_n(z - z_n) - \frac{q_n}{\epsilon_n} B_n \sin q_n(z - z_n) \quad (2.85)$$

Die Stetigkeit von $B(z)$ und $C(z)$ an den Schichtgrenzen, die aus Gl. (2.63) und Gl. (2.82) für den Fall folgt, daß an der Schichtgrenze $d\epsilon \neq \infty$ ist, kann wieder genutzt werden, um die Schichten miteinander zu verknüpfen.

$$\begin{pmatrix} B_{n+1} \\ C_{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta_n & \frac{\epsilon_n \sin \delta_n}{q_n} \\ -\frac{q_n}{\epsilon_n} \sin \delta_n & \cos \delta_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_n \\ C_n \end{pmatrix} = \mathbf{M}_{np} \begin{pmatrix} B_n \\ C_n \end{pmatrix} \quad (2.86)$$

Damit ist eine alternative Möglichkeit gefunden, optische Eigenschaften vielschichtiger Systeme zu berechnen: Getrennt für \hat{p} - und \hat{s} -Licht werden nun die zu den N Schichten gehörigen Matrizen \mathbf{M}_n der Reihe nach miteinander multipliziert.

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \mathbf{M}_N \cdot \mathbf{M}_{N-1} \cdots \mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{M}_1 \quad (2.87)$$

Die auf diese Art erhaltenen Matrizen \mathbf{M}_s und \mathbf{M}_p verknüpfen die Felder vor und hinter dem gesamten Schichtsystem. Vor dem Schichtsystem (v) treten einfallende und reflektierte Welle auf, dahinter (h) ausschließlich die transmittierte:

$$\begin{aligned}
E_1 &= e^{iq_v z_1} + r_s e^{-iq_v z_1} \implies D_1 = iq_v (e^{iq_v z_1} - r_s e^{-iq_v z_1}) \\
E_{N+1} &= t_s e^{iq_h z_{N+1}} \implies D_{N+1} = iq_h t_s e^{iq_h z_{N+1}} \\
B_1 &= e^{iq_v z_1} - r_p e^{-iq_v z_1} \implies C_1 = iq_v (e^{iq_v z_1} + r_p e^{-iq_v z_1}) \\
B_{N+1} &= \sqrt{\frac{\epsilon_h}{\epsilon_v}} t_p e^{iq_h z_{N+1}} \implies C_{N+1} = iq_h \sqrt{\frac{\epsilon_h}{\epsilon_v}} t_p e^{iq_h z_{N+1}}
\end{aligned} \tag{2.88}$$

Damit ergeben sich die folgenden Zusammenhänge:

$$\begin{pmatrix} t_s e^{iq_h z_{N+1}} \\ iq_h t_s e^{iq_h z_{N+1}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11s} & m_{12s} \\ m_{21s} & m_{22s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{iq_v z_1} + r_s e^{-iq_v z_1} \\ iq_v (e^{iq_v z_1} - r_s e^{-iq_v z_1}) \end{pmatrix} \tag{2.89}$$

$$\begin{pmatrix} \sqrt{\frac{\epsilon_h}{\epsilon_v}} t_p e^{iq_h z_{N+1}} \\ iq_h \sqrt{\frac{\epsilon_h}{\epsilon_v}} t_p e^{iq_h z_{N+1}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11p} & m_{12p} \\ m_{21p} & m_{22p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{iq_v z_1} - r_p e^{-iq_v z_1} \\ iq_v (e^{iq_v z_1} + r_p e^{-iq_v z_1}) \end{pmatrix} \tag{2.90}$$

Diese beiden Gleichungen lassen sich nach r_s und r_p auflösen. Es ergeben sich zwei formal identische Ausdrücke für die gesuchten Größen:

$$r_s = e^{2iq_v z_1} \frac{q_v q_h m_{12s} + m_{21s} - iq_h m_{11s} + iq_v m_{22s}}{q_v q_h m_{12s} - m_{21s} + iq_h m_{11s} + iq_v m_{22s}} \tag{2.91}$$

$$-r_p = e^{2iq_v z_1} \frac{\frac{q_v q_h}{\epsilon_v \epsilon_h} m_{12p} + m_{21p} - i \frac{q_h}{\epsilon_h} m_{11p} + i \frac{q_v}{\epsilon_v} m_{22p}}{\frac{q_v q_h}{\epsilon_v \epsilon_h} m_{12p} - m_{21p} + i \frac{q_h}{\epsilon_h} m_{11p} + i \frac{q_v}{\epsilon_v} m_{22p}} \tag{2.92}$$

Der entscheidende Schritt zur Verminderung des Rechenaufwands besteht nun darin, die trigonometrischen Funktionen innerhalb der einzelnen Schichtmatrizen durch deren Taylor-Approximation bis zur zweiten Ordnung in der Phasenverschiebung δ_n zu ersetzen, was bei den bei hoher Schichtzahl auftretenden geringen Schichtdicken eine sehr gute Näherung darstellt. Aus

$$\mathbf{M}_n = \begin{pmatrix} \cos \delta_n & \frac{\sin \delta_n}{q_n} \\ -q_n \sin \delta_n & \cos \delta_n \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{pmatrix} \cos \delta_n & \frac{\epsilon_n}{q_n} \sin \delta_n \\ -\frac{q_n}{\epsilon_n} \sin \delta_n & \cos \delta_n \end{pmatrix} \tag{2.93}$$

für \hat{s} - und \hat{p} -polarisiertes Licht werden also

$$\mathbf{M}_n \approx \begin{pmatrix} 1 - \frac{\delta_n^2}{2} & \frac{\delta_n}{q_n} \\ -q_n \delta_n & 1 - \frac{\delta_n^2}{2} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{pmatrix} 1 - \frac{\delta_n^2}{2} & \frac{\epsilon_n \delta_n}{q_n} \\ -\frac{q_n \delta_n}{\epsilon_n} & 1 - \frac{\delta_n^2}{2} \end{pmatrix} \tag{2.94}$$

Mit nur geringfügig höherem Rechenaufwand läßt sich die Näherung noch deutlich verbessern, indem zur Approximation statt der Schichten mit konstantem Brechungsindex Schichten benutzt werden, innerhalb derer sich die Dielektrizitätskonstante ϵ linear ändert, wie in Abb. 2.10 dargestellt.

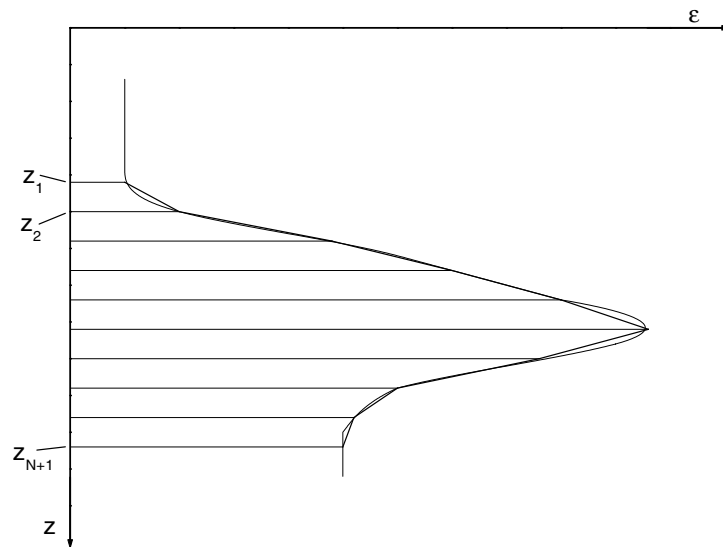


Abbildung 2.10: Annäherung des Profils durch ein System von Schichten, innerhalb derer sich die Dielektrizitätskonstante ϵ linear ändert

Die Komponenten der einzelnen Schichtmatrizen nehmen bei diesem Ansatz folgende genäherte Form an (ohne Ableitung):

$$\begin{aligned}
 m_{11s} &= 1 + (z_{n+1} - z_n)^2 \left(\frac{k_x^2}{2} - \frac{\omega^2}{c^2} \frac{2\epsilon_n + \epsilon_{n+1}}{6} \right) \\
 m_{12s} &= z_{n+1} - z_n \\
 m_{21s} &= (z_{n+1} - z_n) \left(k_x^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_n + \epsilon_{n+1}}{2} \right) \\
 m_{22s} &= 1 + (z_{n+1} - z_n)^2 \left(\frac{k_x^2}{2} - \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_n + 2\epsilon_{n+1}}{6} \right) \\
 m_{11p} &= 1 + (z_{n+1} - z_n)^2 \left(k_x^2 \frac{2\epsilon_n + \epsilon_{n+1}}{6\epsilon_n} - \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_n + 2\epsilon_{n+1}}{6} \right) \\
 m_{12p} &= (z_{n+1} - z_n) \frac{\epsilon_n + \epsilon_{n+1}}{2} \\
 m_{21p} &= (z_{n+1} - z_n) \left(\frac{k_x^2}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_n} + \frac{1}{\epsilon_{n+1}} \right) - \frac{\omega^2}{c^2} \right) \\
 m_{22p} &= 1 + (z_{n+1} - z_n)^2 \left(k_x^2 \frac{\epsilon_n + 2\epsilon_{n+1}}{6\epsilon_{n+1}} - \frac{\omega^2}{c^2} \frac{2\epsilon_n + \epsilon_{n+1}}{6} \right)
 \end{aligned} \tag{2.95}$$

Werden innerhalb einer Schicht ϵ_n und ϵ_{n+1} gleichgesetzt, was nichts weiter als die Rückkehr zu einer Annäherung durch ein Stufenprofil bedeutet, so gehen die durch Gl. (2.95) definierten Schichtmatrizen in die in Gl. (2.94) angegebene Form über.

Aus den Gleichungen für r_p und r_s , Gl. (2.92) und Gl. (2.91), lassen sich für ein beliebiges Schichtsystem mit Hilfe der Gl. (2.57) die ellipsometrischen Winkel Δ und Ψ bestimmen.

Kapitel 3

Experimentelle Aufbauten

Im folgenden werden die für diese Arbeit entworfenen und benutzten Aufbauten kurz dargestellt. Es sind im wesentlichen zwei Meßapparaturen verwendet worden, ein Ellipsometer und ein Langmuir-Trog, der speziell für optische Untersuchungen an der Wasser/Öl-Grenzfläche entworfen wurde.

3.1 Ellipsometer

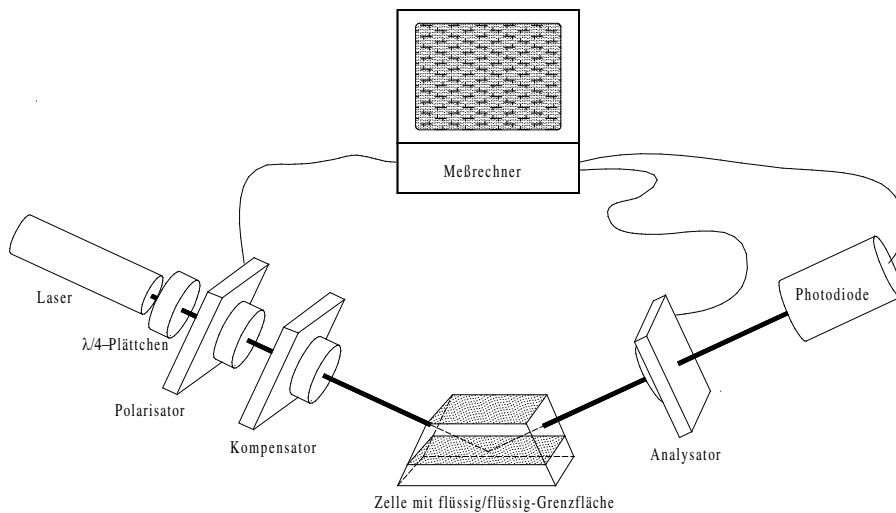


Abbildung 3.1: Skizze des prinzipiellen Aufbaus des Ellipsometers

Die Basis des für diese Messungen eingesetzten Ellipsometers bildet ein Zweikreisgoniometer, an dem radial zwei Arme befestigt sind. Diese nehmen die optischen Komponenten auf, die der jeweiligen Aufgabe angepaßt eingebaut werden können. Der modulare Aufbau [55] gestattet die Verwendung des Gerätes nicht nur für ellipsometrische Messungen, sondern auch für Plasmonenresonanz- und Wellenleitermoden-Messungen sowie Brewsterwinkel-Mikroskopie und abbildende Ellipsometrie. In dieser Arbeit wurde das Gerät jedoch nur als Ellipsometer in der *PCSA*-Anordnung genutzt (*Polarizer, Compensator, Sample, Analyzer*), die in

Abb. 3.1 dargestellt ist.

Dementsprechend sind die beiden Arme folgendermaßen bestückt:

- Laserarm:
- Helium-Neon-Laser mit einer Leistung von $2mW$, der kontinuierliches, linear polarisiertes Licht bei einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8nm$ emittiert (Uniphase, USA).
 - $\lambda/4$ -Plättchen (Halle, BRD), derart justiert, daß das den Laser verlassende linear polarisierte Licht in zirkular polarisiertes Licht verwandelt wird.
 - Glan-Thompson-Polarisator mit einem Auslöschungsverhältnis von 10^{-8} (Halle, BRD).
 - Weiteres $\lambda/4$ -Plättchen (Halle, BRD) als Kompensator.
- Detektorarm:
- Analysator, identisch dem oben beschriebenen Polarisator.
 - Photodiode mit regelbarer Verstärkung als Detektor.

Polarisator, Kompensator und Analysator sind um die optische Achse drehbar gelagert; die Einstellung des Kompensators erfolgt manuell, während sowohl Polarisator als auch Analysator auf Präzisionsdrehtischen mit einer Auflösung von 0.001° (PI, BRD) montiert sind, die über den Meßrechner angesteuert werden. Die Kombination von Polarisator und Kompensator erlaubt die Einstellung eines beliebigen Polarisationszustands des den Laserarm verlassenden Lichts, das daraufhin an der Probe reflektiert und dann nach Durchlaufen des Analysators detektiert wird. Da die hier verwendete Methode der Nullellipsometrie während der Messung mit der Verdrehung zweier der drei Komponenten auskommt (siehe Abschnitt 2.3), genügt die hier umgesetzte rechnergesteuerte Bewegung von Polarisator und Analysator, um die Messungen weitgehend zu automatisieren: Das Detektorsignal wird während einer gezielten Variation von Polarisator- und Analysator-Position ständig ausgelesen, um die Positionen zu finden, bei denen die den Detektor erreichende Lichtintensität minimal wird. Diese Positionen werden dann intern analog Tab. 2.3 in die ellipsometrischen Winkel Δ und Ψ umgerechnet. Das Steuerprogramm wurde so weit modifiziert, daß während der Messungen auch die Druck- und Flächendaten von der im folgenden beschriebenen Filmwaage sowie ein im Trog befindlicher Temperatursensor kontinuierlich ausgelesen wurden.

3.2 Öl/Wasser-Filmwaage

Diese Filmwaage wurde entwickelt, um eine an der Wasser/Öl-Grenzfläche adsorbierte Monolage eines Amphiphils während der Kompression optisch untersuchen zu können [56]. Im besonderen sollte mit dieser Konstruktion die Möglichkeit geschaffen werden, theoretische Vorhersagen über das Verhalten endadsorbierter Polymere in einem guten Lösungsmittel experimentell zu überprüfen. Das Hauptaugenmerk wurde in diesem Fall auf Polymerbürsten gerichtet, speziell auf die Abhängigkeit der Höhe der Bürsten und des Grenzflächendrucks von der Ankerdichte der Polymere und deren Kettenlänge. Der Ansatz, diese Untersuchungen an einer flüssig/flüssig-Grenzfläche durchzuführen, bietet gegenüber den traditionellen Experimenten an festen Substraten deutliche Vorteile:

- Nach der Adsorption der Polymere kann die Ankerdichte durch einfache Änderung der Größe der Grenzfläche kontinuierlich in weiten Grenzen variiert werden.
- Die flüssig/flüssig-Grenzfläche ist in ihrer Struktur wesentlich einfacher und vor allem auch lateral homogener als die meisten festen Oberflächen.
- Die Grenzflächenspannung kann mit einfachen Mitteln gemessen werden.

Abb. 3.2 zeigt einen Querschnitt der Filmwaage, anhand dessen im folgenden ihr Aufbau erläutert wird.

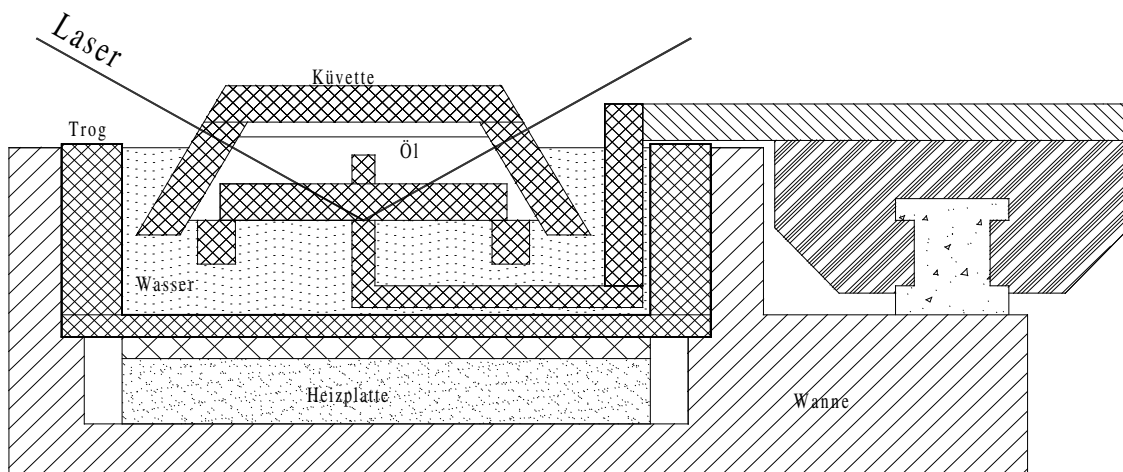


Abbildung 3.2: Querschnitt der Filmwaage

Das Grundgerüst wird durch eine aus Aluminium gefertigte Wanne gebildet. Diese nimmt einen Teflontrog auf, der von unten mittels einer an einen Thermostaten angeschlossenen Heizplatte temperiert wird. Innerhalb des Troges befinden sich folgende aus Quarzglas gefertigte Bauteile: ein Rahmen, der die zu untersuchende flüssig/flüssig-Grenzfläche seitlich begrenzt, eine Barriere, die durch einen außerhalb auf einem Schlitten befestigten Arm bewegt wird und auf dem Rahmen entlang läuft, und eine nur nach unten offene, trapezförmige Küvette (Hellma, BRD), die die Öl-Phase aufnimmt. Quarzglas wurde aus drei Gründen eingesetzt:

- Es verursacht keinerlei Verunreinigung des Troginhalts, z.B. durch Abgabe von Ionen.
- Es läßt sich effizient durch Einsatz auch aggressiver saurer und oxidierender Lösungen reinigen.
- Es kann mittels ausgereifter Silanisierungsprozeduren gezielt hydrophiliert oder hydrophobiert werden (→ Anhang A.2).

Der letzte Punkt war entscheidend, um die Dichtigkeit des Barriere-Rahmen-Systems für das Adsorbat an der flüssig/flüssig-Grenzfläche sicherstellen zu können. Die besten Resultate wurden erreicht, indem alle Oberflächen von Rahmen und Barriere mit Ausnahme der inneren Rahmenseiten und der Barrierenunterseite hydrophobiert wurden. Die Küvette

ist so ausgelegt, daß Licht mit einem Einfallswinkel von 59° bezüglich der flüssig/flüssig-Grenzfläche senkrecht auf die Eintrittsfenster trifft. Dieser Winkel wurde gewählt, um eine ausreichende Empfindlichkeit sowohl für Öl/Wasser- als auch Öldampf/Wasser-Messungen zu gewährleisten. Es wurden ebene Fenster eingesetzt, um Meßfehler durch die von gekrümmten Glasflächen verursachte Fokussierung zu vermeiden. Eine problematische Eigenschaft der Küvette muß berücksichtigt werden: Sie wurde zwar aus einem für polarisations-optische Untersuchungen geeigneten Glas angefertigt, dennoch kann aufgrund der Lagerung dieser langen Küvette an ihren Enden das Auftreten von Spannungsdoppelbrechung nicht ausgeschlossen werden. Testmessungen an Adsorptionsschichten an der Wasser/Luft-Grenzfläche zeigten, daß die mit der Küvette aufgenommenen ellipsometrischen Werte tatsächlich eine geringe, aber für alle untersuchten Schichtdicken konstante Verschiebung gegenüber den ohne Küvette aufgenommenen zeigten. Dies wurde bei der Auswertung der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen berücksichtigt.

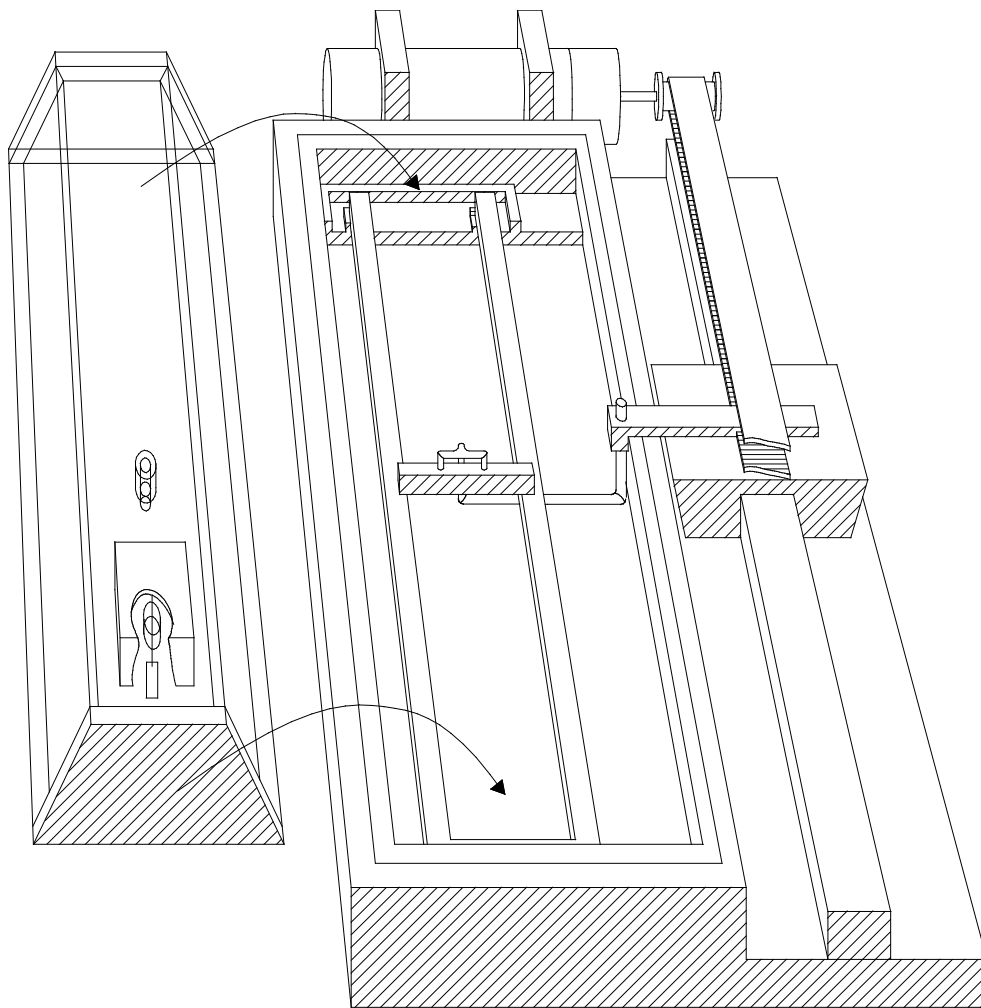


Abbildung 3.3: Skizze der Filmwaage

Wie in Abb. 3.3 zu erkennen, werden Rahmen und Küvette in Teflonhaltern an beiden Enden des Troges gelagert. Der außerhalb des Troges auf einer Schiene laufende Schlitten, der über den Quarzglasarm die Barriere bewegt, wird über einen Zahnriemen durch einen Gleich-

strommotor mit optischem Encoder (Faulhaber, BRD) angetrieben. Auf der Oberseite der Küvette ist eine Wilhelmy-Filmwaage (Riegler&Kirstein, BRD) montiert. Als Material für die Wilhelmy-Plättchen wurde Filterpapier eingesetzt, nachdem durch Testmessungen dessen Eignung für Untersuchungen an der Wasser/Öl-Grenzfläche festgestellt werden konnte:

An einer Wasser/Dodekan-Grenzfläche wurden nach und nach definierte Mengen von DPPC gespreitet. Nach jedem Spreiten wurden nacheinander eine Filterpapier-Messung mit dem Riegler&Kirstein-System, eine Messung mittels der Ringmethode nach de Nouy mit einer Waage der Firma Lauda (BRD) und anschließend eine erneute Filterpapiermessung durchgeführt. In Abb. 3.4 sind die ungeeichten Druckwerte aus den Filterpapiermessungen über den unter Einbeziehung eines Korrekturterms berechneten Druckwerten aus den Ringmessungen aufgetragen. Offensichtlich besteht zwischen den durch beide Methoden gemessenen Werten ein linearer Zusammenhang, so daß der Einsatz von Filterpapier an der Wasser/Öl-Grenzfläche prinzipiell möglich zu sein scheint, zumal das Riegler&Kirstein-System eine Justage von Nullpunkt und Steigung der Eichgeraden gestattet.

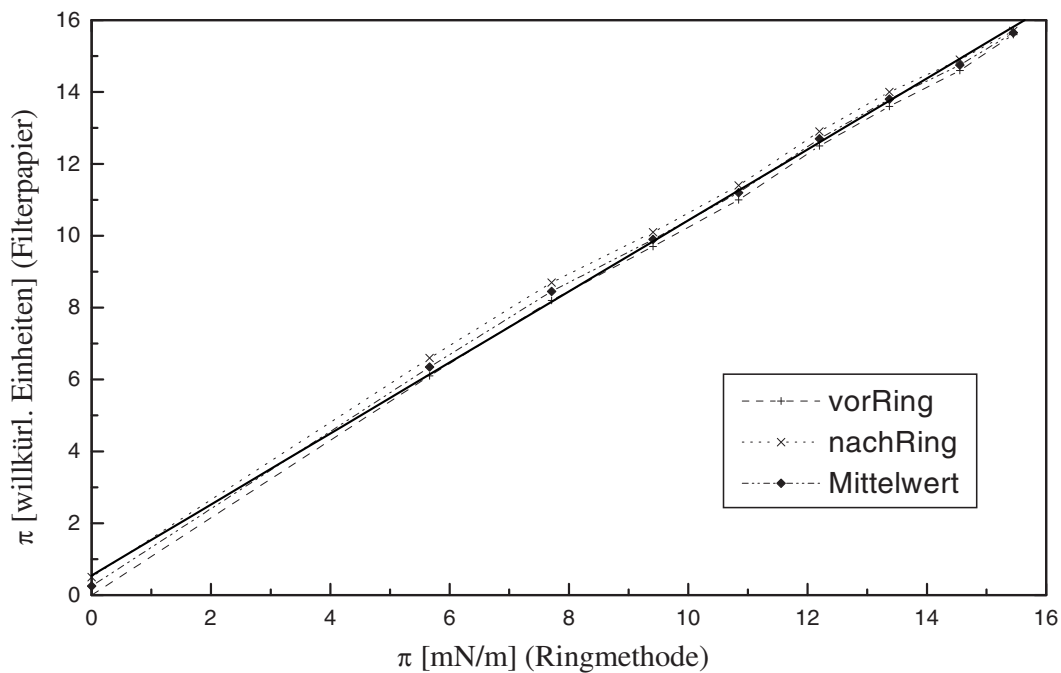


Abbildung 3.4: Vergleich von Druckmessungen an der Wasser/Dodekan-Grenzfläche mittels Filterpapier- und Ringmethode

Kapitel 4

Auswertung der Meßwerte

In diesem Kapitel sollen die Methoden vorgestellt werden, die zur Auswertung der Messungen benutzt wurden. Zunächst wird beschrieben, wie aus den gemessenen ellipsometrischen Winkeln die Schichtparameter gewonnen wurden. Im darauf folgenden Abschnitt werden die Besonderheiten dargelegt, die bei den Fits der durch die ellipsometrische Auswertung bestimmten Punkte (σ_x, d_x) oder (σ_x, π_x) zu berücksichtigen sind.

4.1 Auswertung der ellipsometrischen Daten

Grundsätzlich lassen sich die Rechenschritte, die von einer angenommenen Schichtstruktur zu den ellipsometrischen Winkeln Δ und Ψ führen, nicht invertieren. Dies ist nicht einmal für den einfachsten Fall einer Adsorbatstruktur — die einzelne homogene, isotrope Schicht zwischen zwei (halb-)unendlich ausgedehnten Medien mit nur zwei zu bestimmenden Parametern n und d — möglich. Für komplexere Schichtstrukturen übersteigt ohnehin die Anzahl der freien Parameter die der Meßwerte, so daß kein eindeutiger Zusammenhang hergestellt werden kann. Die Anzahl der unabhängigen Meßwerte läßt sich im allgemeinen weder durch Änderung des Einfallswinkels [57, 58], noch durch Änderung der benutzten Lichtwellenlänge [59] erhöhen. Die Nutzung verschiedener Wellenlängen scheitert an der unbekanntem Dispersion der Schicht; die Variation des Einfallswinkels liefert außer für den Fall anisotroper Proben stark korrelierte Meßwerte ohne zusätzlichen Informationsgehalt.

Die Auswertung ist also in aller Regel auf Modelle angewiesen, die den Rechnungen zugrunde gelegt werden können. Die Qualität der Resultate hängt natürlich entscheidend davon ab, wie gut das Modell der in der Realität vorliegenden Situation entspricht und wie genau ein solches in ein optisches Modell übersetzt wird. Die Modellstrukturen werden entweder theoretischen Vorhersagen entlehnt oder aus unabhängigen Messungen mit empfindlicheren Methoden entnommen. Für grobe Abschätzungen genügt häufig auch einfach die Annahme einer homogenen Schicht. In jedem Fall muß die Modellstruktur dann soweit angepaßt werden, daß sie nur noch zwei freie Parameter besitzt, die dann über die Meßwerte Δ und Ψ bestimmt werden können.

Da, wie oben erwähnt, diese Parameter nicht algebraisch berechnet werden können, ist man zur Auswertung auf Simulationen angewiesen. Es wird also der umgekehrte Schritt durchgeführt: aus angenommenen Parametern werden Δ und Ψ berechnet. Die Parameter werden

dann innerhalb eines sinnvollen Bereichs so lange variiert, bis die berechneten und gemessenen ellipsometrischen Winkel übereinstimmen. Praktisch werden die Simulationen abgebrochen, wenn die Abweichung zwischen Rechnung und Messung einen festgelegten endlichen Schwellwert unterschreitet, da die Rechengenauigkeit nur endlich ist und damit eine Abweichung von Null in der Regel nicht erreicht werden kann.

Die benutzte Methode soll hier kurz anhand des Beispiels der Parameter n und d erläutert werden: An allen Punkten eines Gitters im Parameterraum, das zunächst an einer beliebigen Stelle innerhalb dieses Raums realistischer Parameter positioniert ist, werden die Abstände zwischen Meß- und Simulationenwerten $((\Delta_{mess} - \Delta_{sim})^2/d\Delta^2 + (\Psi_{mess} - \Psi_{sim})^2/d\Psi^2)$ berechnet. Ist der Gitterpunkt des geringsten Abstands nahe dem Rand des Gitters, wird das komplette Gitter in die entsprechende Richtung verschoben, wie in Abb. 4.1a veranschaulicht. In der Abbildung symbolisiert der Pfeil denjenigen Gitterpunkt (d, n) , der den geringsten Abstand aufweist. Der Punkt befindet sich in der Nähe des Rands des Gitters, folglich wird das ganze Gitter für den nächsten Rechenschritt derart verschoben, daß das neue Gitter dieses alte Minimum in seinem Zentrum hat. Daraufhin wird für jeden Gitterpunkt dieses verschobenen Gitters wieder der Abstand berechnet.

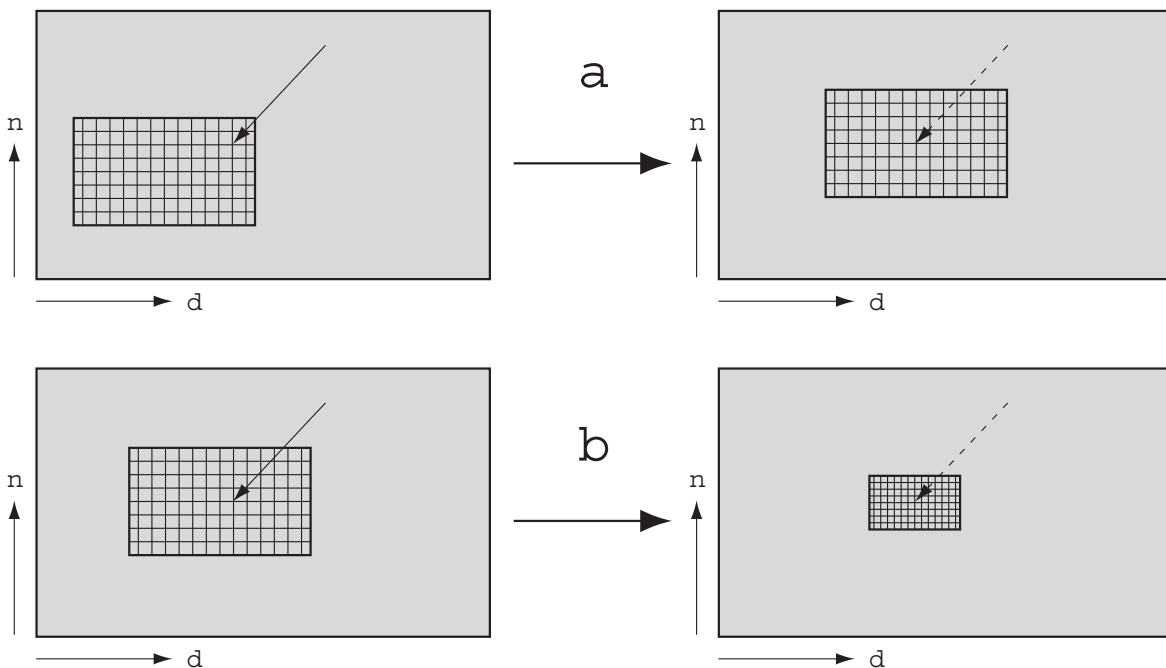


Abbildung 4.1: Mögliche Schritte des Gitters während der Auswertungsprozedur: a) Verschiebung des Suchgitters, b) Zusammenziehen des Suchgitters unter Beibehaltung der Anzahl der Gitterpunkte

Muß das Gitter mehrfach hintereinander in dieselbe Richtung verschoben werden, so wird ein größeres Gitter verwendet, so daß ein größerer Parameterbereich abgedeckt ist. Die Anzahl der Gitterpunkte wird während der kompletten Auswertung konstant gehalten. Eine Vergrößerung bedeutet also lediglich eine Aufweitung der Maschen des Gitters.

Wird der geringste Abstand in einem Rechenschritt nahe dem Zentrum des Gitters gefunden, wird im nächsten Schritt ein feineres Gitter mit Zentrum in diesem Punkt benutzt, wie in Abb. 4.1b dargestellt. Das Gitter wird also in diesem Fall um den Punkt (d, n) des Minimums

herum zusammengezogen.

Diese Schritte werden so oft wiederholt, bis das gefundene Abstandsminimum einen vorgegebenen Schwellwert unterschreitet. Diese Methode ist in ihrer Strategie relativ rechenintensiv, bietet aber gegenüber anderen Methoden, bei denen nur einzelne Punkte ausgewertet werden, den Vorteil einer erhöhten Wahrscheinlichkeit, das absolute Minimum im Parameterraum zu finden anstelle nur lokaler Minima.

Natürlich ist mit dieser Methode immer noch nicht sichergestellt, daß das absolute Minimum gefunden wird (es gibt keinen Algorithmus, der dies mit endlichem Rechenaufwand leistet). Da aber in dieser Arbeit hauptsächlich Serien von Messungen an sich zeitlich langsam stetig verändernden Proben mit bekanntem Ausgangszustand durchgeführt wurden, war die Gefahr, das absolute Abstandsminimum zu verlieren gering, weil mit relativ kleinen und feinen Gittern, die die berechneten Parameter des in der Serie zuvor gemessenen Meßwertpaares im Zentrum hatten, die neuen Simulationen gestartet wurden.

4.2 Fits zur Bestimmung des Skalenverhaltens

Im Laufe dieser Arbeit wurden Polymerbürsten an der flüssig/flüssig-Grenzfläche beobachtet, für deren Dicke d und Grenzflächendruck π bezüglich der Ankerdichte σ und der Länge N der Polymerketten theoretische Vorhersagen gemacht wurden. Diese Vorhersagen lassen Fits der Meßdaten mit der folgenden, für beide Werte formal identischen, Fitfunktion sinnvoll erscheinen:

$$d, \pi = a \cdot N^b \cdot \sigma^c, \quad (4.1)$$

mit a , b und c als den freien Parametern.

Die Polymerisationsgrade der vermessenen Polymere N wurden als absolut angenommen, während sowohl die d - und π - als auch die σ -Werte mit einer Unsicherheit behaftet sind. Die aus der Unsicherheit sowohl der Ordinate als auch der Abszisse folgende Problematik für die Fits soll im folgenden anhand von (σ, d) -Punkten dargestellt werden:

Die für diese Fits verwendete Methode stammt aus den *numerical recipes* [60] und ist dort unter dem Namen *amoeba* zu finden. Im Prinzip bewegt sich ein Polygon mit einer Anzahl von Ecken, die um eins größer ist als die Dimension des Parameterraums, durch diesen Raum hindurch. Es strebt in die Richtung desjenigen seiner Eckpunkte, der den bisher besten Fit erzeugt, und zieht sich abschließend auf einen Punkt zusammen, der zumindest ein lokales Optimum für den Fit darstellt.

Da schon auf den ersten Blick klar wurde, daß die zu fittenden Punkte keine Gauß-förmige Verteilung um die Fitkurve aufweisen würden, sondern breiter gestreut lagen, wurde ein robuster Fit durchgeführt, der Ausreißer weniger stark betont. Praktisch wurde dieser Schritt dadurch vollzogen, daß im Gegensatz zur sonst üblichen Minimierung der Summe des Abstandsquadrats aller Punkte von der Fitkurve die Summe der reinen Abstände minimiert wurde.

Wie oben schon angedeutet, ist die Definition des Abstands für Punkte mit Unsicherheiten entlang mehrerer Koordinaten deutlich komplizierter als im Fall nur einer unsicheren Koordinate. Für Punkte mit zwei fehlerbehafteten Koordinaten, z.B. (σ, d) , ergibt sich das in Abb. 4.2 dargestellte Bild.

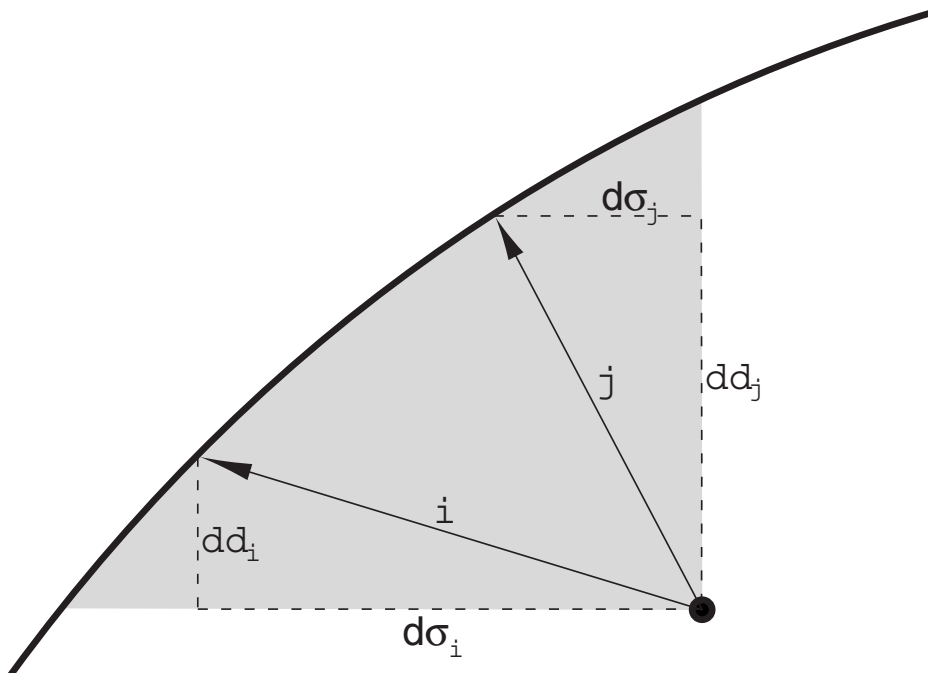


Abbildung 4.2: Abstandsbestimmung zwischen Punkt und Fitkurve

Für einen Fehler in σ von $\delta\sigma$ und einen Fehler in d von δd wurde der Abstand L zwischen Punkt und Fitkurve folgendermaßen definiert, wobei die Bedeutung von $d\sigma$ und dd aus Abb. 4.2 ersichtlich ist:

$$L = \sqrt{\left(\frac{d\sigma}{\delta\sigma}\right)^2 + \left(\frac{dd}{\delta d}\right)^2} \Bigg|_{min} \quad (4.2)$$

An dieser Stelle stellt sich die Frage, welcher der beiden exemplarischen Abstände i und j geringer ist. Innerhalb des grau unterlegten Bereichs muß also zunächst einmal derjenige Punkt auf der Fitkurve gefunden werden, der den geringsten, gemäß Gl. (4.2) definierten Abstand zum Meßpunkt aufweist. Für jeden Meßpunkt muß also dieser geringste Abstand bei gegebenen Fitparametern einzeln iterativ bestimmt werden, was eine bedeutende Erhöhung des Rechenaufwands zur Folge hat. Dieser so gewichtete Abstand geht dann in den Fit ein. Eine weitere Besonderheit, die allerdings die Fitprozedur nicht verkompliziert, stellt die Asymmetrie der Fehlerbalken dar, die bei ellipsometrischen Messungen in der Regel auftritt. Diese Asymmetrie hat zur Folge, daß die Gewichtung eines Punktes prinzipiell unterschiedlich ist, je nachdem, ob er in dem jeweiligen Schritt der Anpassung der Fitparameter links/oberhalb oder rechts/unterhalb der Fitkurve liegt.

Kapitel 5

Eignung der Ellipsometrie zur Überprüfung von Skalengesetzen

In diesem Kapitel werden einige Simulationen und vorbereitende Messungen präsentiert, mit deren Hilfe festgestellt werden soll, ob die Technik der Ellipsometrie unter Verwendung optischer Wellenlängen überhaupt in der Lage ist, die gewünschten Informationen zu liefern. Der erste Schritt zur Beantwortung dieser Frage besteht in der Untersuchung der Empfindlichkeit der Ellipsometrie bei der vorgesehenen Wahl der Polymere, Lösungsmittel, Wellenlänge und Einfallswinkel. Läßt sich die Adsorption der amphiphilen Polymere an der gewählten flüssig/flüssig-Grenzfläche überhaupt detektieren?

Ausgehend von einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8nm$ unter einem Einfallswinkel von 59° und den Brechungsindizes von Wasser ($n = 1.332$) und dem guten Lösungsmittel n-Heptan ($n = 1.381$) bei einer Temperatur von $20^\circ C$ wurde der zu erwartende Meßeffect für realistische Adsorbatsdicken und -brechungsindizes berechnet. Für diese erste, grobe Abschätzung wurde ein Stufenprofil des isotropen Brechungsindex angenommen — also eine homogene Schicht zwischen zwei Medien. Der Brechungsindex des reinen zu untersuchenden Polymers Polyisobuten beträgt bei den gewählten Bedingungen ungefähr $n = 1.52$. Da sich die Polymere in einem guten Lösungsmittel befinden, wird die Monomerkonzentration innerhalb der Schicht deutlich kleiner als 1 sein. Vielmehr wird der überwiegende Teil der Schicht durch Lösungsmittelmoleküle gebildet, während möglicherweise nur 10% des Volumens von Monomeren der Ketten eingenommen werden. Das bedeutet, daß der Brechungsindex der Schicht relativ nahe an dem des reinen Lösungsmittels liegt. Das Brechungsindexinkrement dn/dc von PIB in Heptan wurde von Osa et al. [61] zu $0.1435cm^3/g$ bei $\lambda = 436nm$ und $25^\circ C$ bestimmt. Dieser Wert wurde auch für die Rechnungen bei $\lambda = 632.8nm$ und einer Temperatur bis hinab zu $20^\circ C$ zugrunde gelegt. Die Länge eines gestreckten PIBs mit 1000 Monomereinheiten beträgt zirka $250nm$. Diese *all-trans*-Konfiguration des Polymers wird mit der verwendeten Meßanordnung nicht erreicht werden können. Wahrscheinlich sind eher nur Schichtdicken bis maximal $50nm$ zu erwarten. Ausgehend von diesen Annahmen wurden für einige (Brechungsindex, Dicke)-Kombinationen die resultierenden Δ - und Ψ -Werte berechnet. Als Schichtbrechungsindizes wurden $n_1 = 1.395$, $n_2 = 1.400$ und $n_3 = 1.405$ bei Dicken von $10nm$, $20nm$, $30nm$, $40nm$ und $50nm$ angenommen.

Wie in Abb. 5.1 zu erkennen, ist bei einer angenommenen Unsicherheit in der Messung von $d\Delta = 0.03^\circ$ und $d\Psi = 0.01^\circ$ die Methode empfindlich genug, selbst die Adsorbatschicht mit dem geringsten Brechungsindex zu detektieren. Sowohl die Änderungen in Δ als auch die

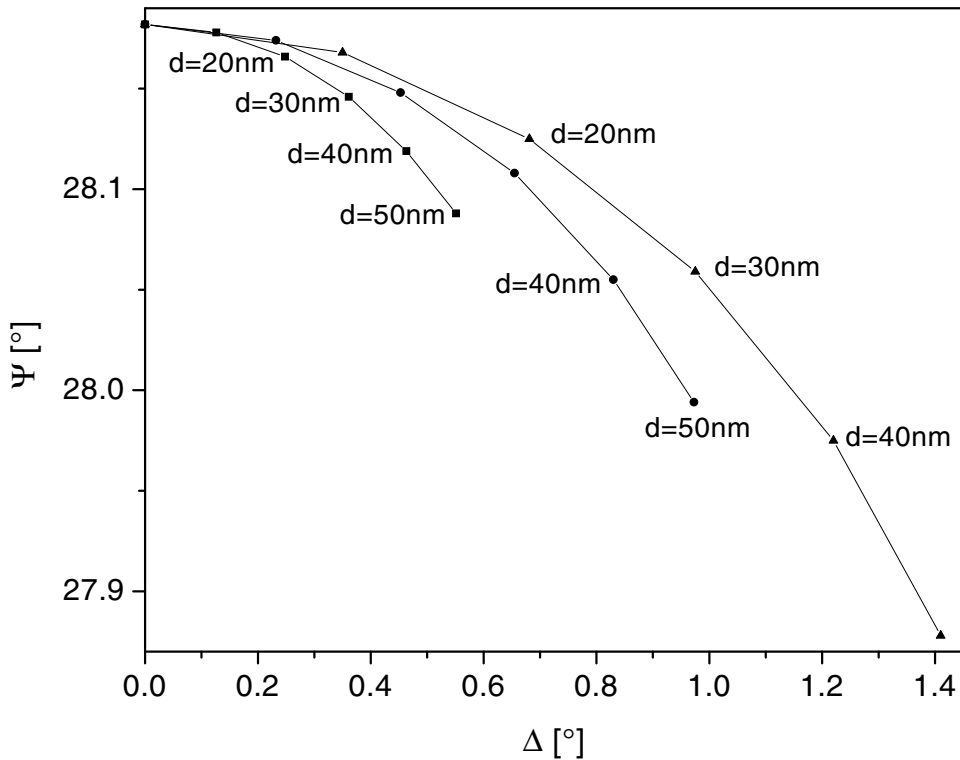


Abbildung 5.1: Simulation zu erwartender Meßwerte Δ und Ψ für Schichten bis 50nm Dicke bei Brechungsindizes der Schichten von $n = 1.395$ (■), $n = 1.400$ (●) und $n = 1.405$ (▲) an der Wasser/Heptan-Grenzfläche

in Ψ sind groß genug, um auch schon bei geringen Schichtdicken deutlich aufgelöst werden zu können. Es stellt sich jedoch die Frage, ob von den so gemessenen Werten eindeutig auf Dicke und Brechungsindex der Schicht zurückgeschlossen werden kann.

5.1 Auflösung der Ellipsometrie

Es ist bekannt, daß mit geringer werdenden, adsorbierten Mengen die Berechnung der Schichtdicke aus ellipsometrischen Daten zunehmend schwer fällt. Es ist zwar im Prinzip möglich, die Meßwerte nach n und d aufzulösen, jedoch behindern Meßfehler die praktische Umsetzung dieses Vorhabens. Jede Messung ist mit einem Fehler behaftet, z.B. sind — wie oben schon angenommen — folgende Fehler der gemessenen ellipsometrischen Winkel realistisch: $d\Delta = 0.03^\circ$ und $d\Psi = 0.01^\circ$. Wenn die adsorbierte Schicht gegenüber der reinen Grenzfläche nur geringe Änderungen der ellipsometrischen Winkel zur Folge hat, so ist der relative Fehler, der bei der Messung gemacht wird, groß. Das ist jedoch nicht der entscheidende Faktor in der Auswertungsproblematik. Wichtiger ist der Umstand, der aus Abb. 5.2 deutlich wird, in der für je zwei verschiedene (Δ, Ψ) -Kombinationen die zugehörigen Dicken und Brechungsindizes einer angenommenen homogenen Schicht an der Wasser/Heptan-Grenzfläche bei einem Einfallswinkel von $\phi = 59^\circ$ eingetragen sind. Neben den exakten Iso- Δ - und $-\Psi$ -Linien, deren Schnittpunkt im d/n -Raum die genaue Dicke und den präzisen Brechungsindex der zu-

gehörigen Schicht kennzeichnet, sind auch noch die entsprechenden zu $\Delta \pm 0.03^\circ$ und $\Psi \pm 0.01^\circ$ gehörenden Linien eingezeichnet.

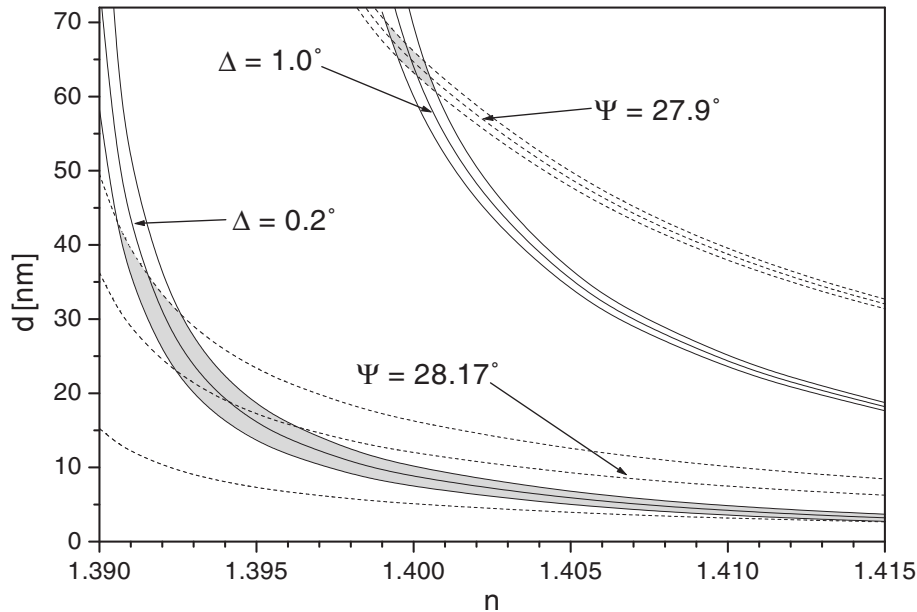


Abbildung 5.2: Linien konstanter ellipsometrischer Winkel im Parameterraum einer homogenen, isotropen Adsorbatschicht an der Wasser/Heptan-Grenzfläche

Werden diese Unsicherheiten in Betracht gezogen, so ergibt sich an Stelle eines Schnittpunkts ein ganzes Gebiet möglicher (n,d) -Kombinationen, die innerhalb der Fehlergrenzen dieselben ellipsometrischen Winkel aufweisen. Diese Gebiete sind in Abb. 5.2 grau unterlegt dargestellt. Offensichtlich ist die Schnittfläche der Iso- Δ - und $-\Psi$ -Linien im Fall der geringeren adsorbierten Menge wesentlich größer als im anderen Fall. Dies ist aber nicht nur darauf zurückzuführen, daß in diesem Bereich der Abstand zwischen den entsprechenden \pm -Linien größer ist, sondern hauptsächlich darauf, daß diese Iso- Δ - und $-\Psi$ -Linie sich unter einem deutlich flacheren Winkel schneiden als im Fall höherer adsorbierter Mengen. Sie verlaufen in einigen Bereichen sogar überlappend parallel, was eine Vergrößerung der Schnittfläche bewirkt.

Auf den ersten Blick sieht es so aus, als wären ellipsometrische Messungen bei derart geringen Belegungen sinnlos. Dicken von 5nm bis 43nm und Brechungsindizes von 1.391 bis über 1.415 können aus demselben Meßwertpaar hergeleitet werden! Daß eine solche Messung dennoch Informationen liefert, zeigt Abb. 5.3. Dort ist die Größe $d \cdot (n - n_o) = d \cdot dn$ über dem Brechungsindex der Schicht aufgetragen. n_o ist dabei der Brechungsindex des reinen Heptans. Es sind dieselben Daten, die in Abb. 5.2 unter $\Delta = 0.2^\circ$ und $\Psi = 28.17^\circ$ auftauchen und dort diese große Überschneidungsfläche verursachen. Es zeigt sich, daß trotz allem die Größe $d \cdot dn$ bis auf 30% genau bestimmt werden kann, wie durch den Pfeil angedeutet wird. Geht man davon aus, daß dn der Konzentration des Adsorbats innerhalb der Schicht proportional ist, was zumindest für nicht zu hohe Konzentrationen auf jeden Fall zutrifft, so wird klar, daß $d \cdot dn$ der Belegungsichte der Grenzfläche proportional ist.

Man erhält also die Information, wieviele Adsorbatmoleküle sich pro Einheitsfläche an der Grenzfläche befinden. Dabei bleibt allerdings unklar, über welche Höhe die Moleküle verteilt

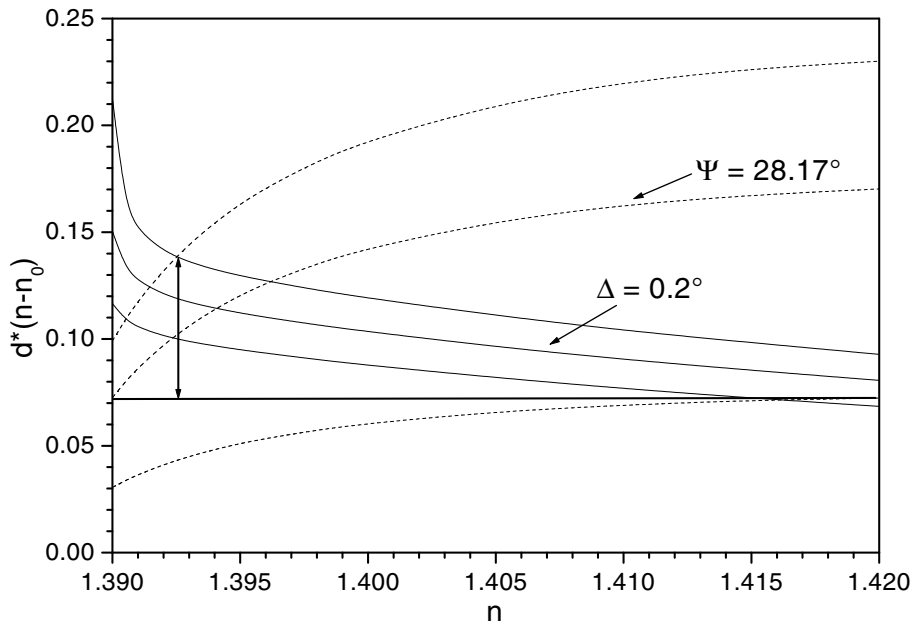


Abbildung 5.3: Belegungsdichte der adsorbierten Schicht über dem möglichen Brechungsindex

sind bzw. wie hoch die Konzentration innerhalb der Schicht nun wirklich ist. Effektiv fehlt also den bei geringen Belegungen gewonnenen Meßpunkten die Dickeninformation. Diese tritt erst bei höheren Belegungen zutage. Die Aussagekraft bezüglich der Dicke kann dabei einfach durch die Größe der Dickenfehlerbalken abgeschätzt werden, die sich z.B. aus Abb. 5.2 ergeben.

5.2 Einfluß des Segmentkonzentrationsprofils auf die ellipsometrischen Meßwerte

Da es für die Verteilung der Monomere innerhalb der Adsorbatschicht verschiedene Vorhersagen gibt, stellt sich nunmehr die Frage, ob verschiedene Konzentrationsprofile mit Hilfe der Ellipsometrie voneinander unterschieden werden können. Um diese Frage zu beantworten, wurden Simulationen durchgeführt, denen die verschiedenen theoretischen Segmentkonzentrationsprofile zugrunde gelegt wurden. Da für die innerhalb der Adsorbatschicht erwarteten Segmentkonzentrationen ein linearer Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Monomerkonzentration, $dn \sim c$, angenommen werden kann (\rightarrow Abschnitt 7.1), übersetzen sich die Konzentrationsprofile in analoge Brechungsindexprofile innerhalb der Schicht, die einen Einfluß auf die ellipsometrischen Messungen haben sollten.

Es wurden vier Brechungsindexprofile angenommen, die in Abb. 5.4 dargestellt sind und den Bereich der theoretisch vorhergesagten abdecken:

1. Stufenprofil von Alexander und de Gennes [10, 11]:

$$dn(z) = dn_0 \text{ für } z \in [0, d] \quad (5.1)$$

2. Parabolisches Profil von Zhulina und Milner [12, 14]:

$$dn(z) = dn_0 \cdot \left(1 - \left(\frac{z}{d}\right)^2\right) \text{ für } z \in [0, d] \quad (5.2)$$

3. Parabolisches Profil mit exponentiellem Schwanz:

$$dn(z) = \begin{cases} dn_0 \cdot \left(1 - \left(\frac{z}{d}\right)^2\right) & \text{für } z \in [0, 0.94d] \\ dn_0 \cdot 456529 \cdot e^{-32 \cdot \frac{z}{d}} & \text{für } z > 0.94d \end{cases} \quad (5.3)$$

4. Parabolisches Profil mit Verarmungszone und exponentiellem Schwanz:

$$dn(z) = \begin{cases} -\frac{dn_0 z}{0.04 d^2} (z - 0.4d) & \text{für } z \in [0, 0.2d] \\ -\frac{dn_0}{0.64 d^2} (z + 0.6d)(z - d) & \text{für } z \in [0.2d, 0.94d] \\ dn_0 \cdot 499279 e^{-32 \cdot \frac{z}{d}} & \text{für } z > 0.94d \end{cases} \quad (5.4)$$

Die Fläche unterhalb der Kurven entspricht bei der angenommenen Proportionalität zwischen Monomerkonzentration und Brechungsindex der adsorbierten Menge. Diese ist für Polymere einer einzigen Länge wiederum proportional ihrer Ankerdichte σ .

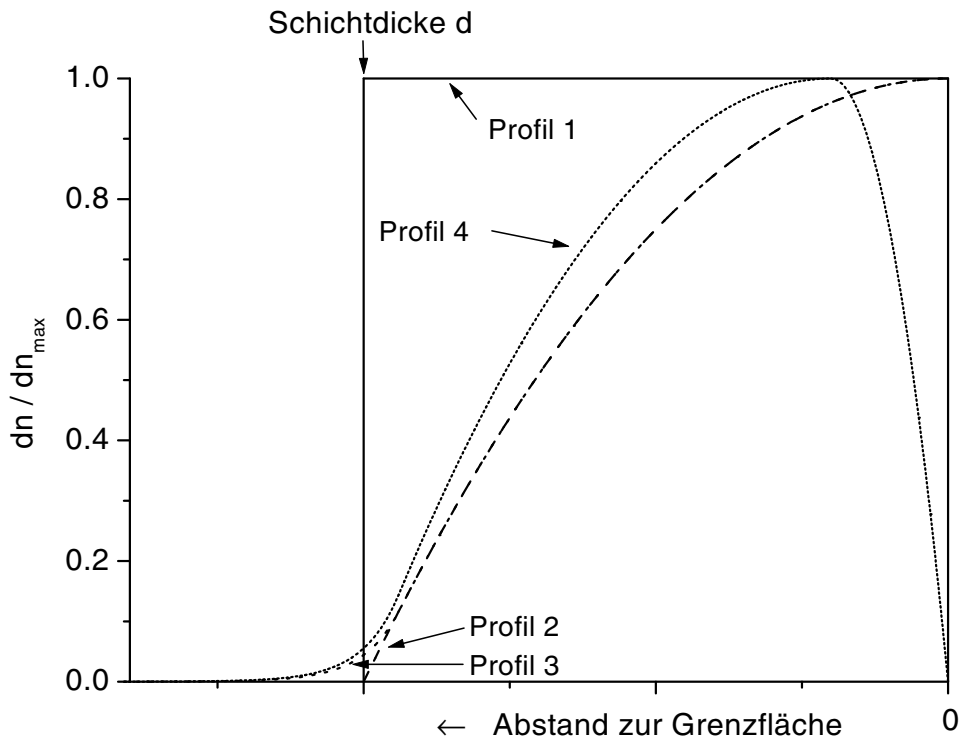


Abbildung 5.4: Skizze der vier untersuchten Brechungsindexprofile innerhalb der Polymerbürste.

Anschließend wurde für eine hypothetische Polymerbürste mit dem einfachen Parabelprofil 2 angenommen, daß sie folgende Abhängigkeit der Dicke von der Ankerdichte aufweist: $d \sim \sigma^{0.5}$. Für einige Punkte i auf der daraus resultierenden $d(\sigma)$ -Kurve wurden die zugehörigen (Δ_i, Ψ_i) -Wertepaare für einen Einfallswinkel von 59° und eine Wellenlänge von $\lambda = 632.8nm$

berechnet. Daraufhin wurden für Polymerbürsten mit den anderen Brechungsindexprofilen (σ, d) -Kombinationen gesucht, die dieselben Wertepaare ergeben würden:

$$\text{Profil 2: } (\sigma_{i,2}, d_{i,2} = \text{const.} \cdot \sigma_{i,2}^{0.5}) \implies (\Delta_i, \Psi_i) \begin{cases} \implies (\sigma_{i,1}, d_{i,1}), & \text{Profil 1} \\ \implies (\sigma_{i,3}, d_{i,3}), & \text{Profil 3} \\ \implies (\sigma_{i,4}, d_{i,4}), & \text{Profil 4} \end{cases}$$

Die entsprechenden (σ, d) -Kombinationen aller vier Profile sind in Abb. 5.5 dargestellt.

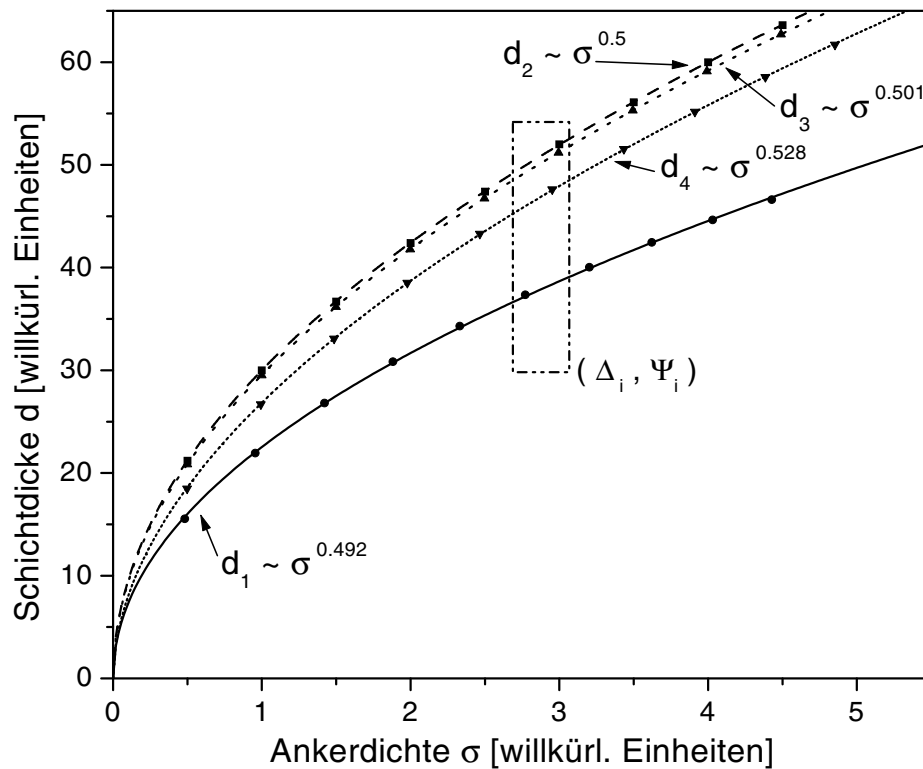


Abbildung 5.5: $d(\sigma)$ -Abhängigkeit der vier verschiedenen Profile aus Abb. 5.4 für einen gegebenen Satz von (Δ, Ψ) -Wertepaaren, die aufgrund einer angenommenen Proportionalität von d und $\sqrt{\sigma}$ für das Profil 2 gewonnen wurden. Die in dem Kästchen eingeschlossenen Punkte gehören alle zu demselben Winkelpaar (Δ_i, Ψ_i) .

Für die vier Profile unterscheiden sich sowohl die vier aus einem (Δ, Ψ) -Winkelpaar folgenden Ankerdichten σ als auch die Schichtdicken d . Dennoch lassen sich die resultierenden vier $d(\sigma)$ -Kurven alle mit einer Funktion $d_j = a_j \cdot \sigma_j^{c_j}$ fitten, wobei für die Exponenten $c_j \in [0.49, 0.53]$ gilt. Das bedeutet, daß für die ellipsometrischen Messungen mit dem Ziel der Überprüfung des Skalengesetzes das zugrunde gelegte Profil nur eine geringe Rolle spielt. Zwischen den Profilen kann mittels der Ellipsometrie nicht unterschieden werden. Folglich ist aber auch der Fehler für den Exponenten, der durch die Annahme des nicht der Realität entsprechenden Profils entstehen würde, kleiner als 10%. Daher ist die Ellipsometrie, obwohl keine Information über die innere Schichtstruktur gewonnen werden kann, dennoch dazu geeignet, das Skalerverhalten der Bürsten zu untersuchen. Die scheinbar großen Abweichungen in den absoluten Dicken der vier Profile in Abb. 5.5 lassen sich durch die relativ willkürliche

Wahl der Position d innerhalb der Profile selbst erklären. Dies wird deutlich, wenn man die rms -Dicken

$$d_{rms} = \sqrt{\frac{\int_0^\infty dn(z) \cdot z^2 dz}{\int_0^\infty dn(z) dz}} \quad (5.5)$$

der verschiedenen Profile anstatt deren absoluter Dicke d betrachtet. Dieser Vergleich ist in Abb. 5.6 dargestellt.

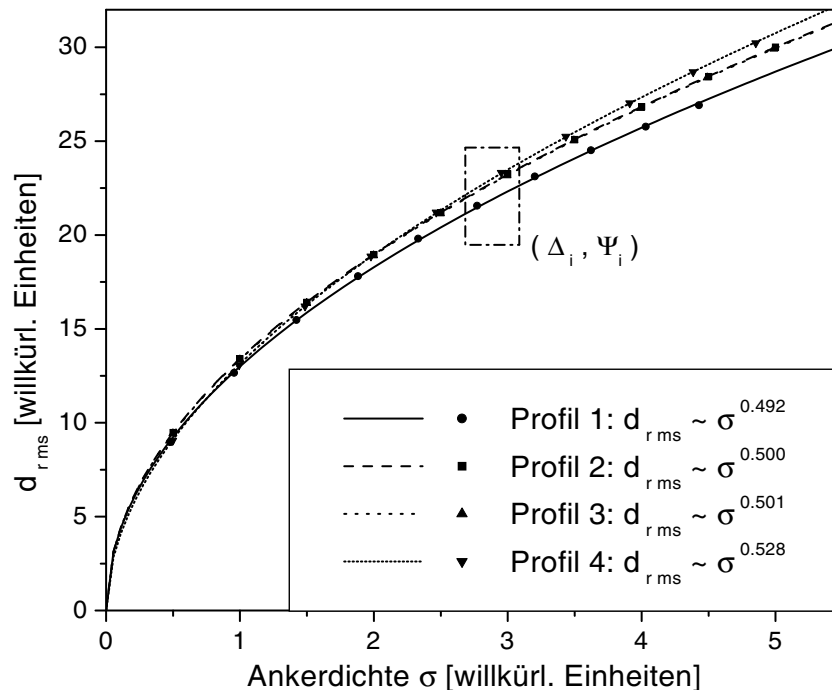


Abbildung 5.6: Dieselbe Darstellung wie in Abb. 5.5 mit dem Unterschied, daß in diesem Fall statt der in Abb. 5.4 definierten absoluten Dicken d die rms -Dicken d_{rms} gegenüber der Ankerdichte σ aufgetragen sind.

In diesem Fall weichen nicht nur die Exponenten, sondern auch die Dicken d_{rms} um weniger als 10% voneinander ab. Die Exponenten sind identisch zu denen für die absoluten Dicken d , da für die betrachteten Profile $d_{rms,j} \sim d_j$ gilt. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Ellipsometrie das Potential besitzt, das Skalverhalten der Dicken von Polyisobuten-Bürsten an der Wasser/Heptan-Grenzfläche in Abhängigkeit von der Ankerdichte und des Polymerisationsgrades zu überprüfen. Solange sich das Monomerkonzentrationsprofil der Bürste während der Kompression nicht entscheidend verändert, ist es im Rahmen der Meßgenauigkeit für die Bestimmung der Exponenten im Skalengesetz für die Dicke der Polymerbürste unerheblich, welches der vier Profile bei der Interpretation der Meßdaten zugrunde gelegt wird. Die Fehler im Exponenten von σ , die durch die Annahme eines falschen Profils gemacht werden, bleiben kleiner als 10%.

Ist die durch die Ellipsometrie bestimmte Ankerdichte auch geeignet, um das Skalverhalten des Oberflächendrucks π zu bestimmen? Oder anders gefragt: Wie hängen die unter Benutzung der vier Profile aus den gemessenen ellipsometrischen Daten gewonnenen Ankerdichten

voneinander ab? Ergibt sich unabhängig von der Wahl des Profils dasselbe Skalungsverhalten für den Oberflächendruck?

Um diese Fragen zu beantworten, wurden die aus denselben (Δ_i, Ψ_i) -Paaren folgenden Ankerdichten der vier Profile, die schon in Abb. 5.5 und Abb. 5.6 als Abszissen auftauchen, miteinander verglichen.

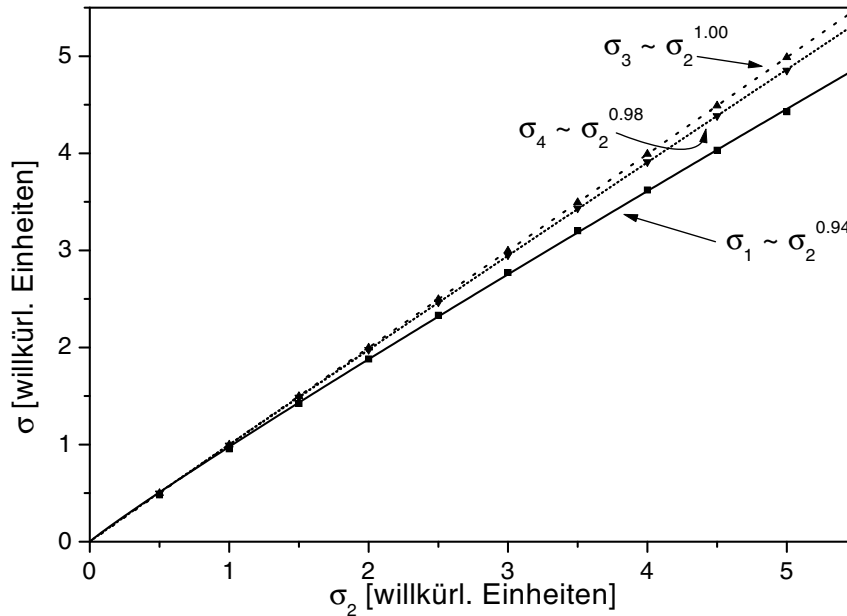


Abbildung 5.7: Vergleich der unter Verwendung der Profile 1 bis 4 aus denselben (Δ_i, Ψ_i) -Kombinationen gewonnenen Ankerdichten σ . Die für die Profile 1, 3 und 4 berechneten Ankerdichten sind über den für Profil 2 berechneten aufgetragen.

Offensichtlich sind die zu den vier Profilen gehörenden Ankerdichten nahezu proportional zueinander. Das bedeutet, daß unabhängig von der Wahl des Profils ein nahezu identischer Zusammenhang zwischen π und σ aus den Meßdaten abgeleitet werden kann. Wird Profil 4 zugrunde gelegt, so ist der Fehler, der in der Bestimmung des Exponenten von σ gemacht wird, kleiner als 6%, falls real eines der anderen drei Profile vorhanden ist.

Diese Analyse zeigt, daß die Ellipsometrie durchaus in der Lage sein sollte, die Abhängigkeiten der Dicke d und des Oberflächendrucks π von der Ankerdichte σ einer aus endadsorbierten Polymeren vom Polymerisationsgrad N bestehenden Polyisobuten-Bürste an der Wasser/Hep-tan-Grenzfläche zu untersuchen. Die relativen Unsicherheiten bei der Bestimmung der Exponenten von σ , die dadurch entstehen, daß das in der Realität anzutreffende Segmentkonzentrationsprofil nicht bekannt ist, sind in beiden Fällen kleiner als 10% und gehen damit, wie später gezeigt werden wird, in der Streuung der Meßdaten unter.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß mittels Ellipsometrie weder die absolute Ankerdichte noch die absolute Höhe einer Polymerbürste unbekanntem Segmentkonzentrationsprofils gemessen werden kann. Dennoch ist die Methode geeignet, Aufschlüsse über deren Skalungsverhalten zu geben, da innerhalb der Skalengesetze nur Proportionalitäten zwischen den verschiedenen Parametern einer Bürste von Interesse sind, während über absolute Werte überhaupt keine Aussagen getroffen werden.

Kapitel 6

Grenzen der Ellipsometrie

Wie in Abb. 5.1 zu erkennen, ändert sich Ψ bei der Adsorption von sehr geringen Mengen nur geringfügig, während Δ relativ empfindlich reagiert. Falls die adsorbierten Mengen derart gering sind, steht also effektiv nur noch eine Meßgröße zur Verfügung. Daraus folgt, daß auch nur noch maximal ein Schichtparameter aus einer Messung gewonnen werden kann. Die Frage, die in diesem Abschnitt beantwortet werden soll, ist, welche Informationen über die Adsorptionsschicht aus einem Meßwert Δ gezogen werden können.

Löst man Gl. (2.57) nach Δ auf, so erhält man zunächst eine relativ unübersichtliche Funktion von den Brechungsindizes der beiden angrenzenden Medien, dem Brechungsindexverlauf innerhalb der Schicht und der Dicke d der adsorbierten Schicht. Für geringe Schichtdicken läßt sich die derart erhaltene Funktion nach d/λ entwickeln, wobei man den folgenden Zusammenhang erhält [62, 54, 63, 64]:

$$\Delta \propto \int \frac{(\epsilon(z) - \epsilon_{Med1})(\epsilon(z) - \epsilon_{Med2})}{\epsilon(z)} dz \quad (6.1)$$

ϵ_{Med1} und ϵ_{Med2} sind die dielektrischen Konstanten der angrenzenden Medien, während $\epsilon(z)$ den Verlauf der dielektrischen Funktion innerhalb der Adsorbatschicht beschreibt. Noch immer ist nicht klar, was man sich unter diesem Zusammenhang anschaulich vorstellen kann. Für den Fall, daß die Dielektrizitätskonstante eines Mediums die aller anderen bei weitem übersteigt, was z.B. bei Messungen auf festen Substraten häufig zutrifft ($\epsilon_{Med2} \gg \epsilon(z) \approx \epsilon_{Med1}$ für $z \in [0, d]$), läßt sich (6.1) vereinfachen:

$$\Delta \propto \frac{\epsilon_{Med1} - \epsilon_{Med2}}{\epsilon_{Med1}} \int (\epsilon(z) - \epsilon_{Med1}) dz \quad (6.2)$$

Wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration $c(z)$ der Adsorbatmoleküle innerhalb der Schicht und $\epsilon(z)$ zugrunde gelegt:

$$\epsilon(z) = \epsilon_{Med1} + \frac{d\epsilon}{dc} \cdot c(z) \text{ für } z \in [0, d], \quad (6.3)$$

so folgt:

$$\Delta \propto \frac{\epsilon_{Med1} - \epsilon_{Med2}}{\epsilon_{Med1}} \cdot \frac{d\epsilon}{dc} \int c(z) dz = \frac{\epsilon_{Med1} - \epsilon_{Med2}}{\epsilon_{Med1}} \cdot \frac{d\epsilon}{dc} \cdot \Gamma \quad (6.4)$$

Das heißt, daß Δ proportional zur adsorbierten Menge Γ ist. Um zu dieser Aussage zu gelangen, ist jedoch die Bedingung $\epsilon_{Med2} \gg \epsilon(z) \approx \epsilon_{Med1}$ für $z \in [0, d]$ zwingend notwendig. Das Problem ist, daß diese für Adsorbatschichten an flüssigen Grenzflächen in der Regel nicht erfüllt ist. Der Ausdruck 6.1 läßt sich dann nicht weiter vereinfachen. Eine Proportionalität zwischen Δ und der adsorbierten Menge Γ läßt sich in diesem Fall nicht mathematisch ableiten. Ob sie dennoch existiert, wurde mit zwei Testmessungen an der Wasser/Luft-Grenzfläche exemplarisch überprüft, mit einem ionischen Amphiphil und einem amphiphilen Betain:

6.1 Ionisches Amphiphil an der Wasser/Luft-Grenzfläche

Als Amphiphil wurde das wasserlösliche, kationische 1-Dodecyl-4-dimethylaminopyridiniumbromid, kurz C12-Bromid, eingesetzt, dessen Strukturformel in Abb. 6.1 dargestellt ist. Durch die kationische Kopfgruppe mit der als Elektronendonator wirkenden Dimethylamino-Gruppe ($N(CH_3)_2$) ist dieses Molekül auch für Frequenzverdopplungsexperimente (SHG) gut geeignet.

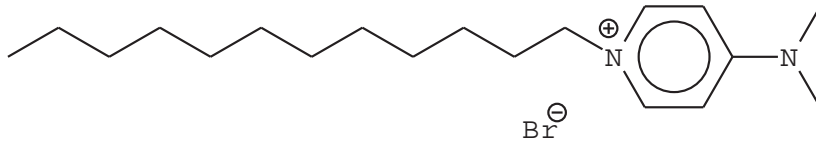


Abbildung 6.1: Strukturformel des benutzten kationischen, wasserlöslichen Amphiphils 1-Dodecyl-4-dimethylaminopyridiniumbromid, C12-Bromid.

Die SHG ist eine intrinsisch grenzflächensensitive Methode, weil frequenzverdoppeltes Licht nur von nicht zentrosymmetrischen Bereichen der Probe emittiert wird [65, 66]. Da die SHG-aktiven Amphiphile innerhalb der Lösung regellos ausgerichtet sind, tragen diese nicht zum SHG-Signal bei. Demgegenüber haben die an der Grenzfläche adsorbierten Amphiphile eine Nettoausrichtung der Alkylkette zur Luft hin und des Kopfes ins Wasser. Hier — und nur hier — ist folglich die Zentrosymmetrie gebrochen. Von der Grenzfläche kann SHG-Licht emittiert werden.

Diese Methode detektiert also nur die adsorbierten Moleküle und ist daher ein elegantes Mittel, die adsorbierte Menge zu bestimmen, wenn bekannt ist, wie stark ein einzelnes Molekül zum Signal beiträgt. Diese Messung wurde von Bae et al. [72] für verschieden stark konzentrierte Lösungen dieses Amphiphils unterhalb seiner kritischen Mizellkonzentration durchgeführt, so daß ein Referenzdatensatz für die eigenen ellipsometrischen Messungen an Adsorptionsschichten dieses Moleküls zur Verfügung stand.

Vor den Messungen wurde die Substanz einer intensiven Reinigungsprozedur unterworfen, um störende, grenzflächenaktive Verunreinigungen sicher zu entfernen: Es wurde eine wässrige Lösung des Amphiphils knapp unterhalb der *cmc* unter Verwendung von zweifach destilliertem Wasser hergestellt. Diese Lösung wurde daraufhin mit Hilfe eines vollautomatisierten Geräts [67] gereinigt. Die Reinigung geschieht durch vielfaches Durchlaufen der folgenden Schritte:

- Kompression der an der Oberfläche adsorbierten Schicht
- Absaugen der komprimierten Schicht mittels einer Kapillare
- Expansion der abgesaugten Oberfläche
- Warten, bis sich eine neue Adsorptionsschicht gebildet hat

Diese Routine wurde so lange durchlaufen, bis sich die Gleichgewichts-Oberflächenspannung γ_g von einem zum nächsten Zyklus nicht mehr änderte. Das Erreichen eines konstanten Werts bedeutet, daß alle grenzflächenaktiven Spurenverunreinigungen entfernt sind. Die für die Messungen verwendeten Lösungen wurden durch Verdünnen dieser Basislösung mit zweifach destilliertem Wasser hergestellt.

6.1.1 Messung

Die Messungen wurden bei Umgebungsbedingungen durchgeführt, die identisch denen von Bae [72] waren, um sicherzustellen, daß sich bei gegebenen Konzentrationen der Lösungen dieselben Adsorptionsschichten bildeten. Damit konnten die dort bestimmten adsorbierten Mengen auch für diese Messungen zugrunde gelegt werden. In Abb. 6.2 ist die Gleichgewichts-Oberflächenspannungsisotherme dieses Tensids an der Wasser/Luft-Grenzfläche dargestellt. Man erkennt eine mit der Tensidkonzentration abnehmende Oberflächenspannung bis zu einem Knick bei 4.31 mmol/l , der der *cmc* entspricht.

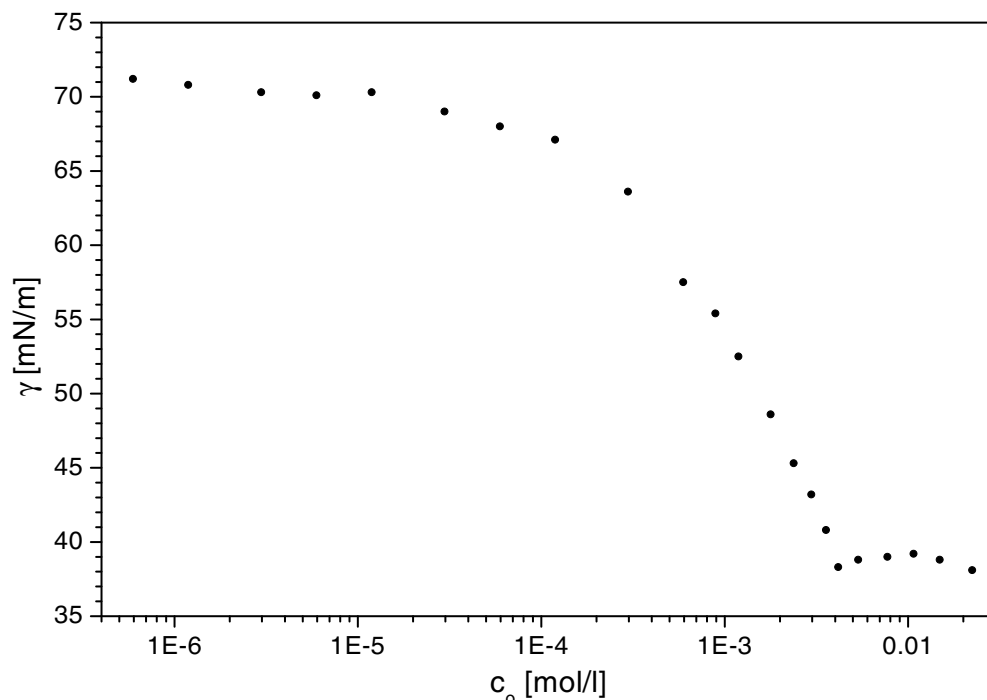


Abbildung 6.2: Gleichgewichts-Oberflächenspannung γ des C12-Bromids in Abhängigkeit von dessen Volumenkonzentration c_o .

Für die ellipsometrischen Messungen wurde der in Abschnitt 3.1 beschriebene Aufbau bei einem Einfallswinkel von $\phi = 56^\circ$ an der Amphiphillösung/Luft-Grenzfläche eingesetzt. Es

wurde eine Reihe von Konzentrationen unterhalb der *cmc* vermessen. Die Messungen wurden in temperierten Teflonschälchen durchgeführt, die 20 Minuten vor Start einer Messung am Meßplatz mit der Lösung befüllt wurden. Danach wurden diese Schälchen nicht mehr bewegt, um eine Störung der Adsorptionsschicht auszuschließen. Pro Messung wurden 100 Meßwerte innerhalb von 500 Sekunden aufgenommen, um sichergehen zu können, daß die Adsorptionsschicht ihren Gleichgewichtszustand erreicht hat.

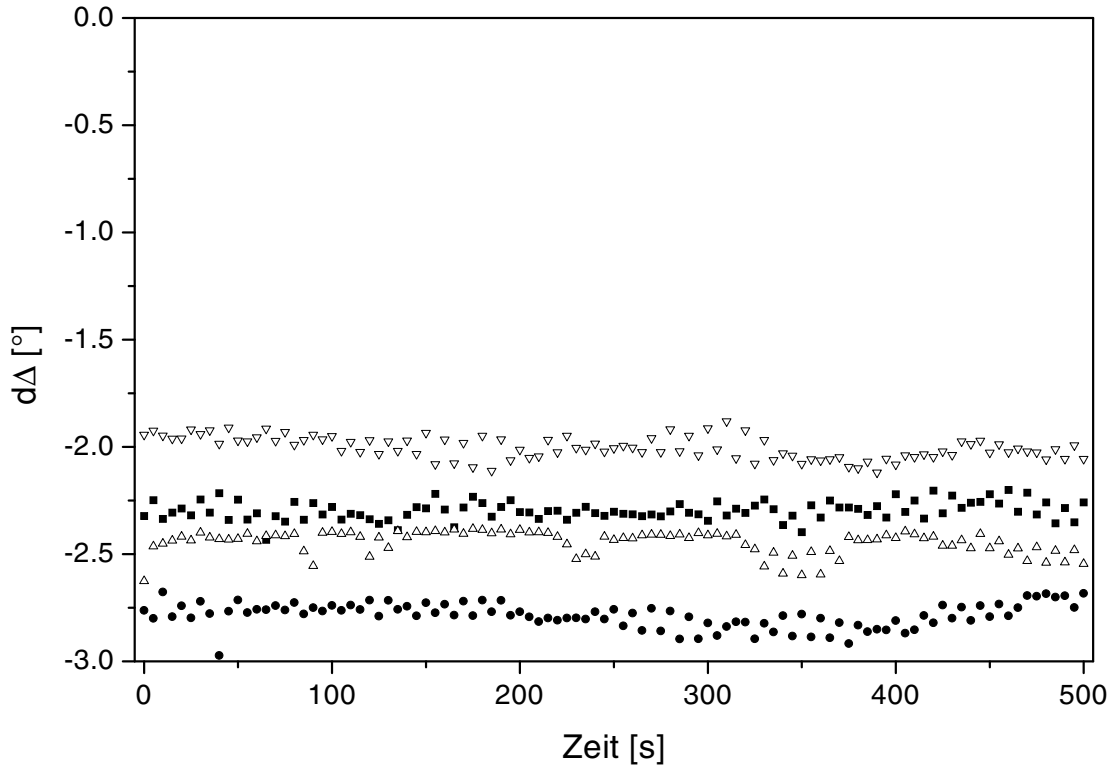


Abbildung 6.3: Zeitlicher Verlauf der Differenz der ellipsometrischen Winkel Δ von Adsorptionsschichten zu dem einer reinen Wasser/Luft-Grenzfläche. Die dargestellten Verläufe wurden bei Volumenkonzentrationen des Amphiphils von 0.82 mmol/l (■), 2.31 mmol/l (●), 3.06 mmol/l (△) und 3.56 mmol/l (▽) gemessen.

Wie in Abb. 6.3, in der die zeitliche Entwicklung von $d\Delta$ für einige Konzentrationen aufgetragen ist, zu erkennen, zeigen die innerhalb der jeweiligen Meßdauer aufgenommenen $d\Delta$ -Werte jeweils keinerlei Drift. Sie weisen allerdings eine Fehlerstreuung von zirka $\pm 0.1^\circ$ auf. Diese kann auf den Meßprozeß an der freien Wasser/Luft-Grenzfläche zurückgeführt werden. Das Fehlen jeglicher Drift zeigt, daß die Adsorptionsschichten zu diesem Zeitpunkt ihren Gleichgewichtszustand schon erreicht haben. Für jede vermessene Konzentration wurde daraufhin aus den leicht streuenden Werten ein Mittelwert berechnet. Diese gemittelten Änderungen von Δ gegenüber der reinen Wasser/Luft-Grenzfläche sind in Abb. 6.4 zusammen mit den aus [72] entnommenen Anzahldichten an der Grenzfläche σ über der Volumenkonzentration des Amphiphils dargestellt.

Zwei Dinge sind bemerkenswert: Einerseits die hohe Empfindlichkeit der Ellipsometrie bei den niedrigsten vermessenen Konzentrationen, andererseits das ausgeprägte Minimum von Δ , das bei einer Konzentration weit unterhalb der *cmc* auftritt. Offensichtlich besteht zwischen Δ

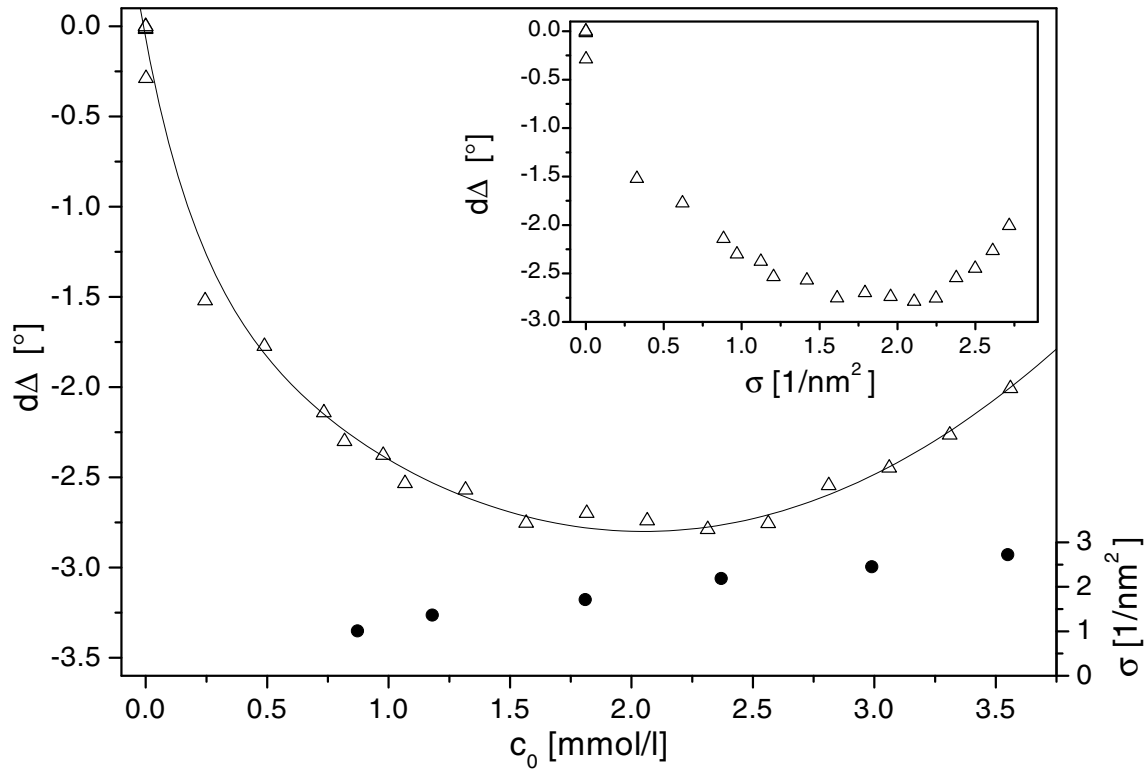


Abbildung 6.4: Änderung des ellipsometrischen Winkels Δ (Δ) und der mittels SHG gemessenen Oberflächenbelegung σ (\bullet) mit der Volumenkonzentration c_0 des C12-Bromids. Der eingefügte Graph zeigt die Änderung von Δ mit der Belegung σ

und der Volumenkonzentration c_0 ein komplexerer, nichtmonotoner Zusammenhang [68, 69]. Wie der eingefügte Graph in Abb. 6.4 zeigt, ist Δ auch nicht proportional der adsorbierten Menge, wovon bis jetzt immer ausgegangen wurde. Es stellt sich die Frage, wie dieser Verlauf der ellipsometrischen Meßwerte zu erklären ist.

6.1.2 Interpretation

In diesem Abschnitt wird versucht, eine Erklärung für den unerwarteten Verlauf der Δ -Kurve mit ihrem ausgeprägten Minimum zu finden. Für diesen Zweck werden Simulationen durchgeführt, denen verschiedene Szenarien, das heißt in diesem Fall Erklärungsansätze, zugrunde liegen.

Szenario 1: Auffüllen der Adsorptionsschicht

Die Adsorptionsschicht wird als homogene, optisch isotrope Schicht angenommen, die für alle Volumenkonzentrationen dieselbe Dicke d hat, deren Brechungsindex $n_{Schicht}$ sich aber in Abhängigkeit von der Belegung σ ändert. Bei dieser Modellvorstellung gibt es zwei unterschiedliche Oberflächenbelegungen, die zu $d\Delta = 0^\circ$ führen [70]: Wenn die Belegung $\sigma = 0/nm^2$, also keine Adsorptionsschicht vorhanden ist, ist in diesem Modell der Brechungs-

index der Schicht gleich dem der Luft $n_{Schicht} = n_{Luft} = 1$ und $d\Delta$ verschwindet. Daneben hat auch noch eine Oberflächenbelegung, bei der der Brechungsindex der Schicht gerade dem der Lösung entspricht $n_{Schicht} = n_{Lsg} \approx 1.332$, zur Folge, daß $d\Delta = 0^\circ$ ist. Folglich muß zwischen diesen beiden Belegungen ein Extremum in Δ existieren. Das Ergebnis der Simulation, die für die während der Messungen festgehaltenen Einstellungen und unter der Annahme durchgeführt wurde, daß die Schichtdicke der *all-trans*-Länge des Amphiphils entspricht, ist in Abb. 6.5 zu betrachten.

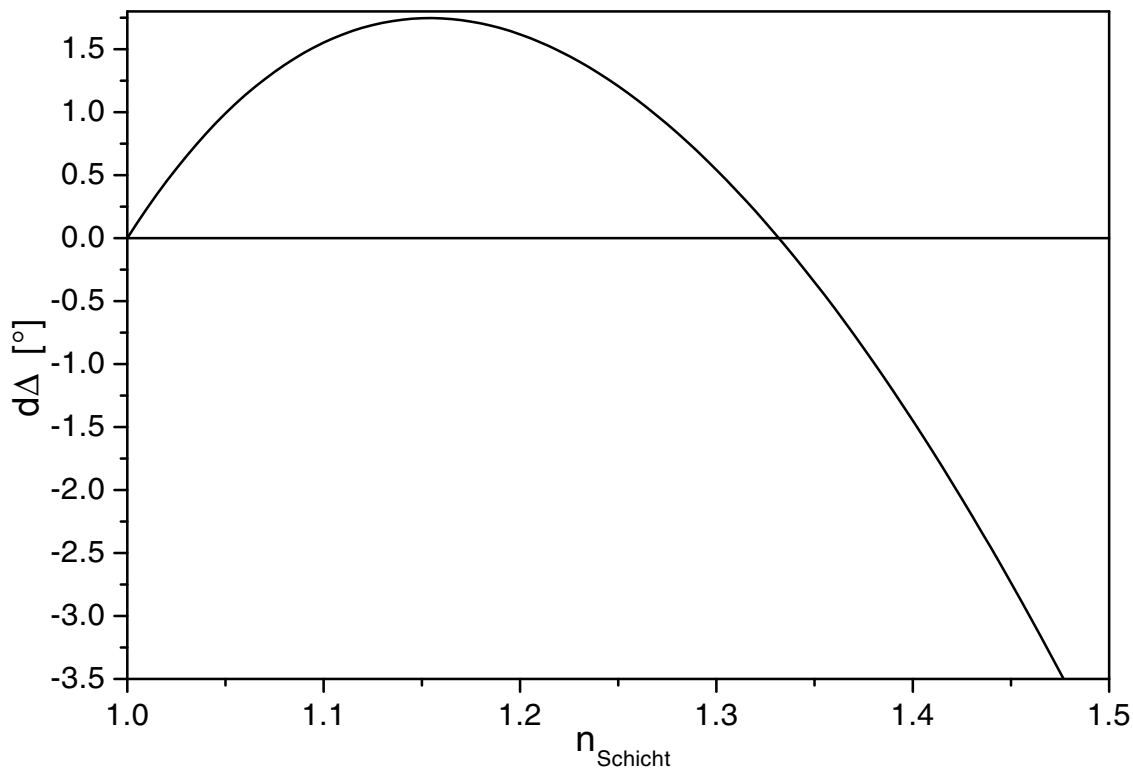


Abbildung 6.5: Auswirkungen der Änderung des Brechungsindex einer Schicht mit einer Dicke von $d = 2.1\text{nm}$ auf den ellipsometrischen Winkel $d\Delta$

Offensichtlich ist dieses Szenario nicht geeignet, die Messungen zu erklären. Der Extremwert der simulierten Kurve, $d\Delta_{max} \approx 1.75^\circ$, hat sogar das falsche Vorzeichen! Umgekehrt läßt sich daraus folgern, daß die gemessenen Werte einer Schicht mit einem Brechungsindex entsprechen, der größer ist als der der Lösung, und zwar für alle Volumenkonzentrationen. Folglich bildet für diese Amphiphile Wasser statt Luft die effektive Umgebung.

Szenario 2: Anisotrope Adsorptionsschicht

In diesem Abschnitt sollen die Auswirkungen einer möglichen optischen Anisotropie der Adsorbatschicht auf ellipsometrische Messungen untersucht werden. In diesem Zusammenhang ist besonders der Einfluß eines sich mit der adsorbierten Menge ändernden Neigungswinkels der Moleküle von Interesse. Für die Simulation wurden folgende übertriebene Annahmen gemacht, um eine obere Grenze für den Effekt der Anisotropie abschätzen zu können:

- Das Adsorbat ist eine uniaxiale Schicht, deren optische Achse senkrecht auf der Oberfläche steht. Die Moleküle sind in einer $C_{\infty v}$ -Symmetrie angeordnet. Diese Annahme liegt nahe, da für die Kopfgruppen durch polarisationsabhängige SHG-Messungen diese Anordnung experimentell gesichert ist.
- Die Dicke der Adsorbatschicht und der mittlere Neigungswinkel der Moleküle ändern sich mit der Anzahldichte σ der Moleküle an der Oberfläche. Innerhalb des untersuchten Anzahldichte-Bereichs ändert sich die Dicke von 1nm auf 1.9nm und ist dabei dem Cosinus des Neigungswinkels proportional, von dem angenommen wird, daß er von 70° auf 40° gemessen von der Oberflächennormalen abnimmt.
- Jedes Molekül, inklusive Kopfgruppe, ändert seinen Neigungswinkel. Die Moleküle sind vollständig gestreckt und alle perfekt orientiert, wodurch die maximal mögliche Änderung der Anisotropie erreicht wird.
- Der Brechungsindex der Schicht für ein entlang der Längsachse eines Moleküls schwingendes elektrisches Feld ist $n_{\text{Achse}} = 1.56$, was dem höchsten erreichbaren Wert für eine dichtgepackte Monolage entspricht. Der effektive Brechungsindex der Schicht für ein solches Feld \vec{E} hängt dabei von der Volumenkonzentration der Moleküle innerhalb der Schicht ab. Für einen senkrecht zur Molekülachse schwingenden Feldstärkevektor ist der Brechungsindex geringer, $n_{\text{senkrecht}} = 1.48$ für eine dichtgepackte, perfekt orientierte Schicht. Der effektive Brechungsindex hängt in gleicher Weise wieder von der Volumenkonzentration innerhalb der Schicht ab. Die beiden Werte für die Brechungsindizes wurden einer Arbeit von Paudler et al. [71] entnommen, in der diese unter Ausnutzung einer Kombination von Röntgenreflexions- und Ellipsometriemessungen für Monolagen der eine noch längere Alkyl-Kette aufweisenden Behensäure an der Wasser/Luft-Grenzfläche bestimmt wurden.

Die unter diesen Annahmen berechnete $d\Delta(\sigma)$ -Kurve ist in Abb. 6.6 dargestellt. Offensichtlich hat eine variable Anisotropie einen Einfluß auf $d\Delta$, kann aber dennoch das gemessene ausgeprägte Extremum nicht erklären. Des weiteren ist es unmöglich, den gemessenen Extremwert $d\Delta = -2.77^\circ$ mit vernünftigen Annahmen für die anisotrope Schicht zu erreichen, da eine solche Anisotropie für die ellipsometrischen Messungen eine noch dünnere Schicht vor spiegelt. Die einzige Möglichkeit, bei durch die Moleküle gegebener maximaler Schichtdicke den Wert $d\Delta = -2.77^\circ$ zu erreichen, besteht darin, die Anisotropie zu verringern. Allerdings verschwindet damit auch das Minimum in der $d\Delta(\sigma)$ -Kurve.

An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die zu Abb. 6.6 führenden Annahmen eine Übertreibung der vermutlich in der Realität anzutreffenden Situation darstellen und von daher auch die Auswirkungen der Anisotropie überschätzen. Von den SHG-Messungen [72] ist bekannt, daß sich die Neigungswinkel der Kopfgruppen im untersuchten Konzentrationsbereich überhaupt nicht ändern. Das bedeutet, daß höchstens die Alkylketten ihre Neigung ändern können. Damit wird die anisotrope Schicht noch dünner und der Effekt der Anisotropie nochmals geringer. Weiterhin sind in der Realität die Ketten mit Sicherheit weder alle voll gestreckt noch perfekt orientiert. Eine perfekte Ausrichtung der Ketten wird nicht einmal bei der höchsten vermessenen Anzahldichte, die einer Fläche von 0.37nm^2 pro adsorbiertem Molekül entspricht, erreicht [73]. Aus diesen Gründen muß Abb. 6.6 wirklich als eine übertriebene obere Abschätzung für den Effekt der Anisotropie angesehen werden. Da der Einfluß einer möglichen realen Anisotropie deutlich geringer ist, kann mit Sicherheit behauptet werden, daß Anisotropie keine Erklärung für die gemessene Kurve liefern kann!

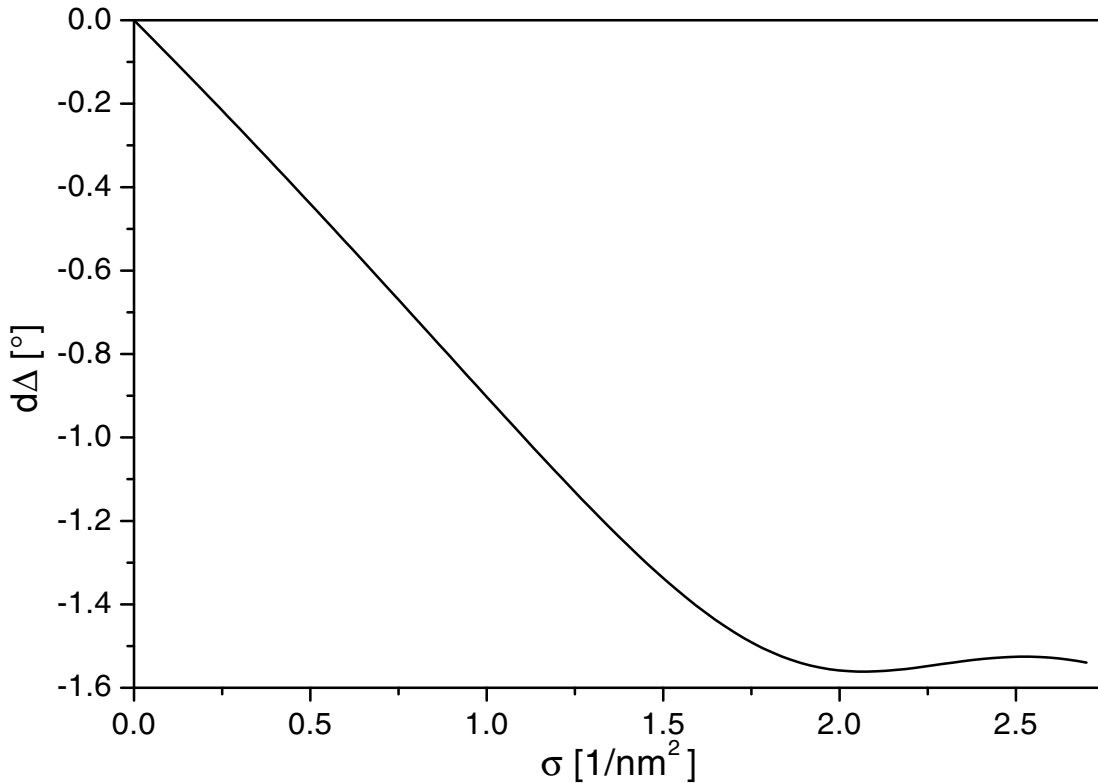


Abbildung 6.6: Einfluß einer sich mit der Anzahldicke σ der Moleküle an der Grenzfläche ändernden Anisotropie

Vielmehr können die Effekte der Anisotropie eher als eine Feinkorrektur der im wesentlichen durch die wachsende Anzahldicke σ bestimmten Änderung in Δ betrachtet werden. Die Behandlung mit einem mikroskopischen Modell [74] kam zu dem gleichen Ergebnis.

Szenario 3: Änderungen in der Gegenionenverteilung

Da innerhalb der Schicht keine Erklärung für die gemessene Kurve (Abb. 6.4) gefunden werden konnte, muß diese außerhalb der eigentlichen Schicht zu finden sein. In diesem Abschnitt werden die vorher unbeachteten Gegenionen mit in die Betrachtung einbezogen [75, 76, 77], und es wird überprüft, ob sie für die beobachteten Effekte verantwortlich gemacht werden können. Da die Ellipsometrie nicht nur die Oberfläche abtastet, sondern das reflektierte Licht in dem gesamten Übergangsbereich zwischen den beiden Volumenphasen, Luft und wässriger Lösung, erzeugt wird, könnte der Beitrag der Gegenionen durchaus von Bedeutung sein [78].

Wie bereits in Abschnitt 2.2 dargelegt, wird die durch die dissoziierten, adsorbierten kationischen Moleküle erzeugte Oberflächenladung durch Gegenionen kompensiert. Deren Konzentrationsverlauf normal zur Grenzfläche läßt sich mit Hilfe der Gouy-Chapman-Theorie bestimmen. Um die ellipsometrischen Eigenschaften einer solchen Probe berechnen zu können, muß diese Verteilung der Ionen in ein entsprechendes Brechungsindexprofil umgesetzt werden. Zu diesem Zweck wurde für einige Punkte mit Hilfe eines Abbe-Refraktometers der Brechungsindex der Lösung in Abhängigkeit von deren Amphiphilkonzentration bestimmt. Den durch die Gouy-Chapman-Theorie gegebenen verschiedenen Ionenkonzentrationen in un-

terschiedlichen Abständen zur Oberfläche konnten damit jeweils Brechungsindizes zugeordnet werden.

Wie die Simulationen zeigen, darf der Einfluß der Gegenionen nicht unterschätzt werden. Der maximale Brechungsindex in der diffusen Schicht ist zwar deutlich geringer als innerhalb der eigentlichen Adsorbatschicht, dafür erstreckt sich nach Gouy-Chapman der Bereich deutlich erhöhter Ionenkonzentration über eine typische Dimension in der Größenordnung von 10nm , während die Schicht unter 2nm dick ist. Für die Simulationen wurde eine homogene, optisch isotrope Schicht angenommen, deren Dicke und Brechungsindex sich in Abhängigkeit von der Anzahldichte an der Grenzfläche ändern. Die Schicht wird als innerhalb des Wassers liegend angenommen, so daß ihr Brechungsindex immer größer ist als der der Lösung. Bei durch die SHG-Messungen bekannter Anzahldichte der adsorbierten Moleküle wurde für die Gegenionenverteilung, die anhand der Gouy-Chapman-Theorie bestimmt und die dann in ein entsprechendes Brechungsindexprofil umgerechnet wurde, die Oberflächenladung als freier Parameter benutzt. Eine Verringerung der eigentlich durch die Anzahl der Adsorbatmoleküle vorgegebenen Oberflächenladung geschieht in diesem Modell dadurch, daß einzelne Gegenionen an einzelne Adsorbatkationen „binden“ und dadurch deren Ladung kompensieren. Dieses „Binden“ kann als eine Assoziation von Anion und Kation zu einem Ionenpaar verstanden werden, das in einem gemeinsamen Lösungsmittelkäfig eingeschlossen ist und nach außen nur noch als Dipol wirkt. Die gebundenen Gegenionen bilden in diesem Szenario die Stern-Schicht. Der freie Parameter in diesem Modell beschreibt folglich lediglich das Auffüllen der Stern-Schicht.

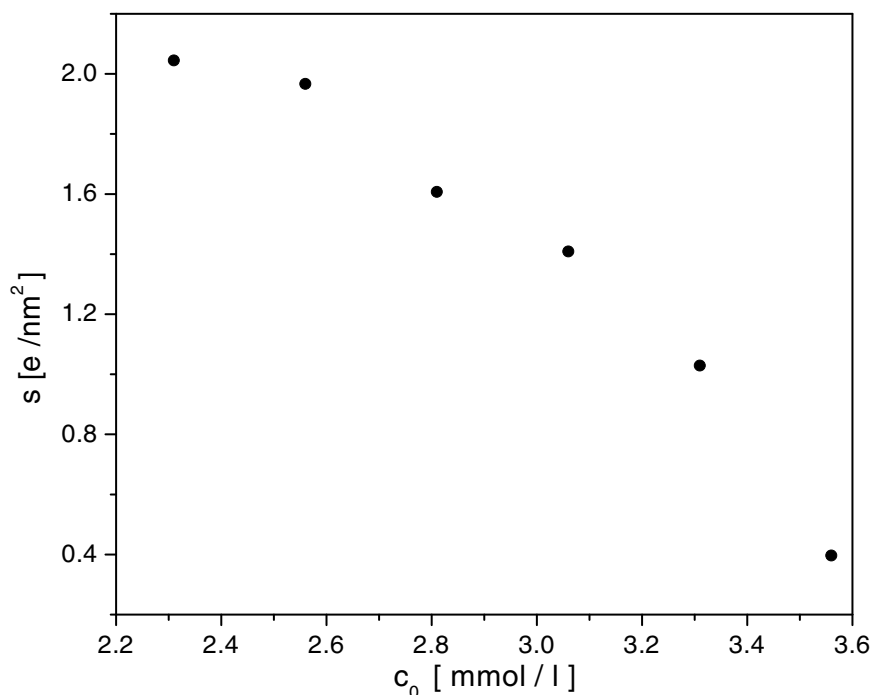


Abbildung 6.7: Ladungsdichte innerhalb der Adsorbatschicht in Abhängigkeit von der Volumenkonzentration des Amphiphils

In Abb. 6.7 ist das Ergebnis der beschriebenen Simulationen für die gemessenen $d\Delta$ -Werte jenseits des Minimums dargestellt. Unter realistischen Annahmen für die Änderung der Di-

elektrizitätskonstante der Lösung mit der Ionenkonzentration resultieren aus diesen Oberflächenladungsdichten s Ionenverteilungen, die die Meßwerte reproduzieren. Aus all diesen Ionenverteilungen folgt derselbe Wert des ellipsometrischen Winkels Ψ wie im Experiment. An dieser Stelle muß angefügt werden, daß die bestimmten Oberflächenladungsdichten s und auch deren Änderung sehr stark von den Annahmen für den Brechungsindex abhängen. Die Aussage der Abb. 6.7 ist rein qualitativ zu interpretieren: Für jede realistische Wahl der Parameter der Simulation sinkt die Oberflächenladungsdichte mit der Volumenkonzentration des Tensids. Gleichzeitig steigt dabei aber, wie in Abb. 6.4 dargestellt, die Anzahldichte der adsorbierten Amphiphile an. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zu Messungen, die an Langmuir-Filmen durchgeführt wurden [79]. Dort wurde mit steigender Anzahldichte der gespreiteten Moleküle stets auch ein steigendes Oberflächenpotential festgestellt. Der entscheidende Unterschied zu der hier durchgeführten Messung besteht allerdings darin, daß dort für alle Anzahldichten die Subphase identisch war, während hier die Subphasen zunehmend höher an Amphiphilen und Gegenionen konzentriert waren. Dieser Umstand scheint es zu ermöglichen, daß trotz steigender Anzahldichte die Oberflächenladung abnimmt.

Die in Abb. 6.7 dargestellte Änderung der Oberflächenladungsdichte mit der Volumenkonzentration an Amphiphil läßt sich mit Hilfe der aus den SHG-Messungen bekannten Anzahldichte an der Oberfläche in eine effektive Ladung pro adsorbiertem Amphiphil umrechnen. Diese ist in Abb. 6.8 dargestellt.

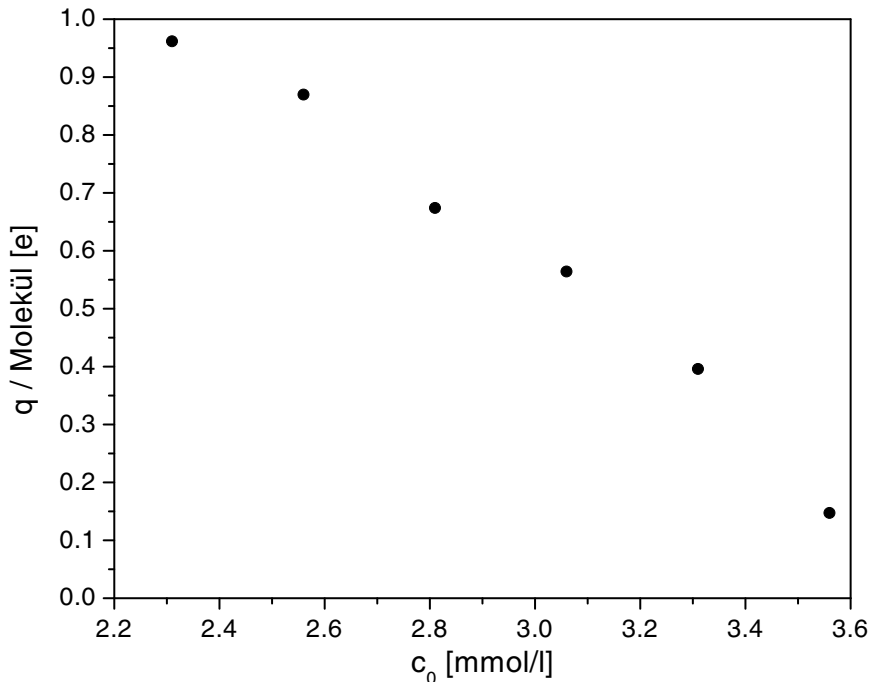


Abbildung 6.8: Effektive Ladung pro adsorbiertem Amphiphil

Wie zu erkennen ist, sinkt bei den hier angenommenen Simulationsparametern die effektive Ladung pro adsorbiertem kationischen Amphiphil stark von e auf nahezu $0.15e$. Das bedeutet, daß bei der höchsten gemessenen Konzentration zirka 85% der Ladungen durch Gegenionen kompensiert sind, während am Minimum der $d\Delta$ -Kurve nahezu alle Amphiphile noch ihre Ladung tragen. Im Laufe der Erhöhung der Volumenkonzentration findet also eine merkliche

Verschiebung der Gegenionen statt: Sie verlassen die diffuse Gouy-Schicht und lagern sich in die Stern-Schicht um — adsorbieren also an einem Amphiphil. Diese Umverteilung der Gegenionen ist in Abb. 6.9 nochmals schematisch dargestellt.

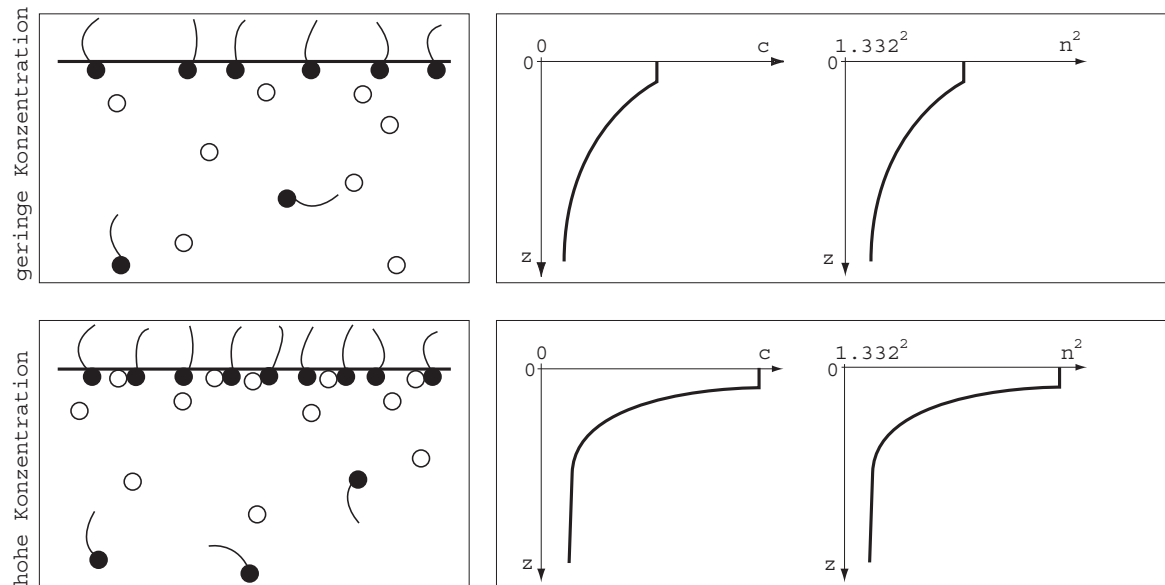


Abbildung 6.9: Umlagerung der Gegenionen mit Erhöhung der Volumenkonzentration

Durch die in die Stern-Schicht adsorbierenden Gegenionen wird die eigentlich stattfindende Ladungsdichteerhöhung durch die Erhöhung der Anzahldichte der Amphiphile in der Grenzfläche überkompensiert. Die effektive Flächenladungsdichte sinkt also bei Erhöhung der Volumenkonzentration. Durch diese Absenkung der Ladungsdichte und die auch auf die Volumenkonzentrationserhöhung zurückzuführende Verringerung der Debye-Länge nehmen sowohl die Ausdehnung als auch der Brechungsindex der Gouy-Schicht ab. Dagegen erhöht sich der Brechungsindex der eigentlichen Adsorbatschicht, wobei aber deren Dicke nicht zunimmt, da sich die adsorbierenden Gegenionen in die Zwischenräume zwischen den geladenen Köpfen der Amphiphile setzen.

Natürlich enthält das für diese Simulationen zugrunde gelegte Modell einige Parameter, die nicht genau bekannt sind und deshalb innerhalb realistischer Grenzen gewählt werden mußten. Die in Abb. 6.7 und Abb. 6.8 dargestellten Werte sind folglich nur als Anhaltspunkt und keinesfalls als absolute Werte zu sehen. Dagegen ergibt sich bei beliebiger Wahl der Parameter innerhalb realistischer Grenzen immer der gleiche Verlauf für Ladungsdichte und effektive Amphiphilladung. Sowohl die Ladungsdichte als auch die effektive Amphiphilladung müssen mit Erhöhung der Volumenkonzentration sinken, um die gemessene $d\Delta$ -Kurve erklären zu können. Dieses Szenario gestattet also die Reproduktion der gemessenen $d\Delta$ -Kurve in Abb. 6.4. Damit ist allerdings noch nicht bewiesen, daß dieser angenommene Effekt wirklich für den Verlauf der Meßkurve verantwortlich ist. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit, mit diesem Szenario die realen Verhältnisse zu beschreiben, sehr hoch, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

6.2 Amphiphiles Betain an der Wasser/Luft-Grenzfläche

Um eine Bestätigung für die Vermutung, daß die sich ändernde Gegenionenverteilung für den überraschenden Verlauf der $d\Delta(c_o)$ -Kurve des C12-Bromids verantwortlich ist, zu finden, wurden unter gleichen Bedingungen ellipsometrische Messungen an einem ähnlichen Molekül vorgenommen, an dem die einander entgegengesetzten Ladungen kovalent gebunden sind, dem 2-(4'dimethylaminopyridinio)-dodecanoat oder kurz C12-Betain. Die Strukturformel dieses Moleküls ist in Abb. 6.10 dargestellt.

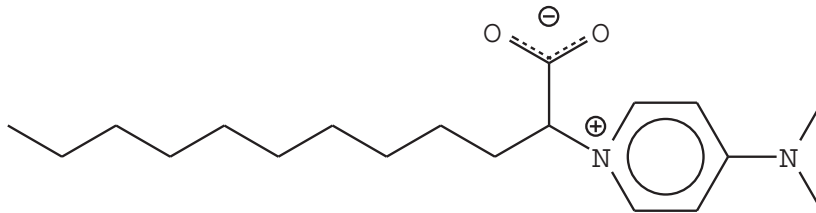


Abbildung 6.10: Strukturformel des amphiphilen, wasserlöslichen Betains 2-(4'dimethylaminopyridinio)-dodecanoat, C12-Betain.

Auch dieses Molekül ist wasserlöslich und bildet an der Wasser/Luft-Grenzfläche Adsorptionsschichten aus. Die Gleichgewichts-Oberflächenspannungs-Isotherme des C12-Betains, die nach intensiver Reinigung der Basislösung nach der in Abschnitt 6.1 beschriebenen Methode erhalten wurde, ist in Abb. 6.11 dargestellt. Man erkennt eine bis zu einer Tensidkonzentration von 2.39mmol/l , die der cmc entspricht, abnehmende Oberflächenspannung.

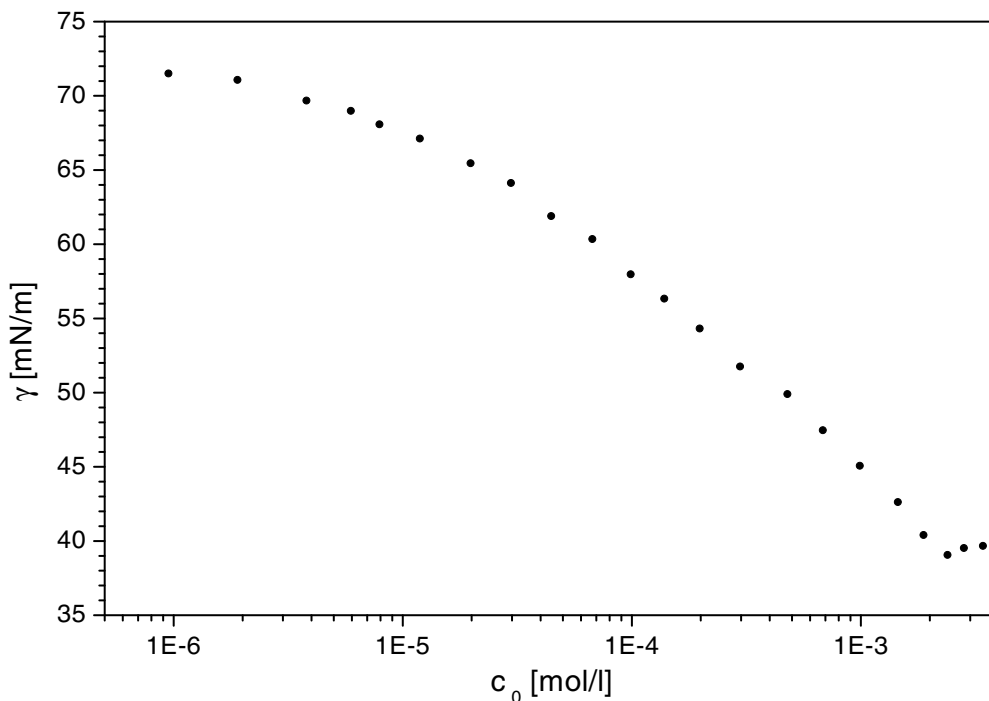


Abbildung 6.11: Gleichgewichts-Oberflächenspannung γ des C12-Betains in Abhängigkeit von dessen Volumenkonzentration c_o .

Das C12-Betain ist im Aufbau dem C12-Bromid sehr ähnlich — allerdings können positive und negative Ladung bei diesem Molekül nicht dissoziieren. Es bietet sich daher zur Überprüfung der im letzten Abschnitt dargelegten Erklärung an. Da beim C12-Betain keine Gegenionen vorhanden sind, können sie auch bei Veränderung der Volumenkonzentration des Amphiphils keine Umstrukturierung vornehmen. Da die Kopfgruppe des C12-Betains lediglich als Dipol wirkt, werden sich auch andere eventuell im Wasser gelöste Ionen nicht in einer Schicht erhöhter bzw. verringerter Konzentration in der Nähe der Grenzfläche anordnen. Es existiert also in diesem Fall keine Gouy-Schicht. Sind beim C12-Bromid die Gegenionen für den Verlauf der $d\Delta(c_o)$ -Kurve verantwortlich, so sollte dieser Effekt beim C12-Betain folglich nicht zu beobachten sein. Das Ergebnis der unter zu den C12-Bromid-Messungen analogen Bedingungen durchgeführten ellipsometrischen Messungen an Adsorptionsschichten des C12-Betains ist in Abb. 6.12 gezeigt.

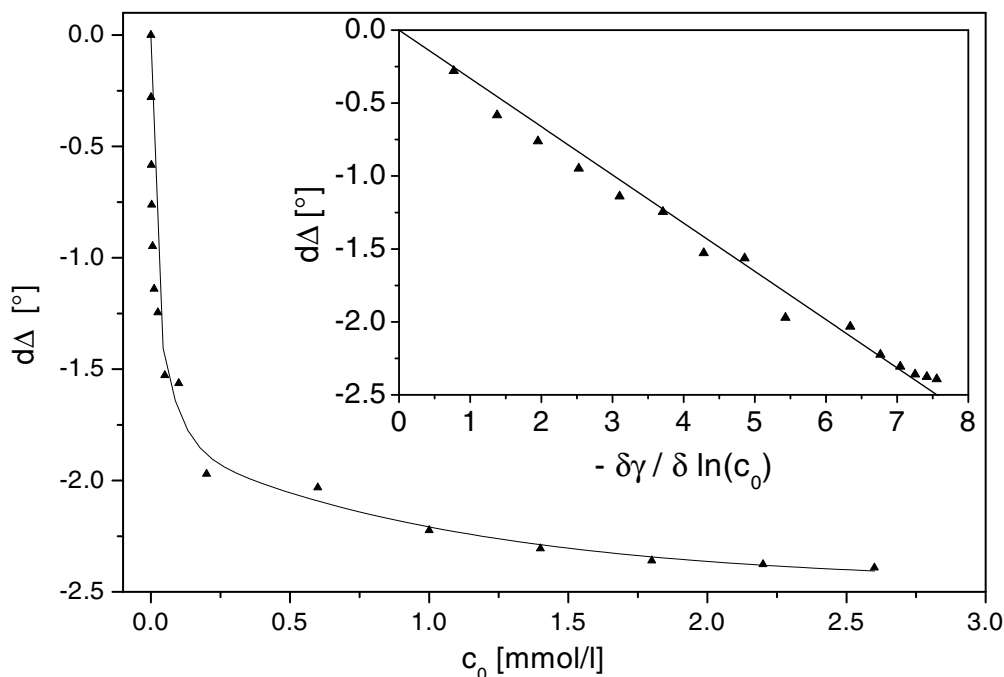


Abbildung 6.12: Ellipsometrischer Winkel $d\Delta$ von Adsorbatschichten des C12-Betains an der Wasser/Luft-Grenzfläche in Abhängigkeit von dessen Volumenkonzentration c_o . Der eingefügte Graph zeigt $d\Delta$ über der Ableitung der Oberflächenspannung γ nach dem Logarithmus der Volumenkonzentration c_o , die nach Gibbs der adsorbierten Menge proportional ist.

Wie deutlich zu erkennen ist, ändert sich der ellipsometrische Winkel $d\Delta$ monoton mit der Volumenkonzentration, wobei der Verlauf der Kurve mit Annäherung an die *cmc* immer flacher wird und ein fast konstantes Niveau erreicht. Es tritt also wie erwartet kein Minimum in dieser Kurve auf. Der eingefügte Graph in Abb. 6.12 vergleicht die gemessenen $d\Delta$ -Werte mit dem Grenzflächenüberschuß nach Gibbs, der proportional der Ableitung der Oberflächenspannung nach dem Logarithmus der Volumenkonzentration an der Stelle der jeweiligen Volumenkonzentration ist. Diese Ableitung wird dabei einfach durch einen Fit der in Abb. 6.11 dargestellten Meßpunkte gewonnen. Bei den vermessenen geringen Volumenkonzentrationen ist der Grenzflächenüberschuß nach Gibbs der Oberflächenanzahldichte praktisch identisch. Offensichtlich ist $d\Delta$ dem Grenzflächenüberschuß und damit der Anzahl-

dichte der adsorbierten C12-Betain-Moleküle proportional.

6.3 Vergleich der beiden Amphiphile

Die Messungen am ionischen Amphiphil zeigen einen nichtmonotonen Zusammenhang zwischen $d\Delta$ und der adsorbierten Menge, während beim amphiphilen Betain beide proportional zueinander sind. Die Proportionalität im Fall des Betains deutet darauf hin, daß der Einfluß einer möglichen Anisotropie der Alkylketten auf die Δ -Messungen zu vernachlässigen ist. Da beide Moleküle identische Alkylketten aufweisen, heißt das aber, daß die Anisotropie beim ionischen Amphiphil auch keine Rolle spielen kann. Die beiden Moleküle unterscheiden sich ausschließlich dadurch, daß beim C12-Betain im Gegensatz zum ionischen Amphiphil C12-Bromid beide Ladungen kovalent gebunden sind. Offensichtlich bewirkt dieser Unterschied einen qualitativ anderen Verlauf der zugehörigen $d\Delta(c_o)$ -Kurven. Dieser Umstand legt nahe, daß tatsächlich eine Umverteilung der Gegenionen für das unerwartete Verhalten der C12-Bromid-Kurve verantwortlich ist.

Der ellipsometrische Winkel Δ mißt folglich nicht die adsorbierte Menge an sich, sondern wird auch von Änderungen in der Nähe der Grenzfläche, die auf das Adsorbat zurückzuführen sind, stark beeinflusst. Bei der Interpretation ellipsometrischer Daten sollten diese möglichen Änderungen folglich immer mit einbezogen werden. Eine Berücksichtigung dieser Einflüsse in der Auswertung zugrundeliegenden Modell erhöht allerdings wieder die Anzahl der freien Parameter und macht das Problem im Grunde genommen unbestimmt, solange nicht geeignete Randbedingungen den Parameterraum einschränken.

Die Messungen haben gezeigt, daß insbesondere bei Adsorption von ionischen Amphiphilen die Gegenionen einen unerwartet hohen Einfluß auf die ellipsometrischen Messungen haben können und nicht vernachlässigt werden dürfen. Bei entsprechend dickeren Adsorbatschichten wird allerdings der relative Einfluß stark zurückgehen, der bei den hier betrachteten dünnen Monoschichten von Molekülen, deren größte Ausdehnung kleiner $2nm$ ist, so deutlich hervortrat. Der Einfluß der Gegenionen sollte zumindest immer abgeschätzt werden. Für die Betaine ist $d\Delta$ proportional der adsorbierten Menge.

Positiv formuliert lassen sich die Ergebnisse dieses Kapitels auch folgendermaßen zusammenfassen: Durch die Kombination der beiden Meßtechniken SHG und Ellipsometrie ist es gelungen, qualitative Änderungen in der Gegenionenverteilung eines ionischen Amphiphils zu beobachten. Diese Beobachtungen, die durch Oberflächenpotentialmessungen nicht zugänglich sind und ansonsten lediglich durch Neutronenreflexionsmessungen erhalten werden können [80], lassen im Prinzip qualitative Aussagen darüber zu, wie die Gegenionen zwischen Stern- und diffuser Schicht verteilt sind.

Kapitel 7

Messungen an gequollenen Polymer-Bürsten

Es mußte zunächst ein geeignetes Modellsystem gefunden werden, um die geplanten Messungen mit an der Wasser/Öl-Grenzfläche endverankerten Polymerbürsten durchführen zu können, für die es bisher erst ein Beispiel gibt, in dem nur das Monomerkonzentrationsprofil, aber nicht das Skalenverhalten bestimmt wurde [81]. Das Modellsystem hat eine Reihe von Voraussetzungen zu erfüllen:

Zuallererst muß es den in den Theorien gemachten Annahmen möglichst nahe kommen. Die verwendeten Polymere sollten eine sehr geringe Polydispersität aufweisen, so daß die mit ihnen durchgeführten Messungen einer einzigen Kettenlänge zugeordnet werden können. Es sind zwar theoretische Vorhersagen für polydisperse Systeme abgeleitet worden [82, 83], aber eine Interpretation einer solchen Messung wäre allein aufgrund der erhöhten Anzahl der freien Parameter schwierig. Sie sollten des weiteren unverzweigt sein, da die betrachteten Theorien von linearen Polymerketten ausgehen. Eine weitere Forderung an das Modellpolymer ist, daß die einzelnen Monomere keine richtungsabhängigen Kräfte aufeinander ausüben sollten; ein den Flüssigkristallen ähnliches Verhalten ist also nicht erwünscht, da es die Interpretation unnötig erschweren, wenn nicht gar unmöglich machen würde.

Das ausgewählte Polymer sollte in verschiedenen Kettenlängen vorhanden sein, damit eine Überprüfung der Aussagen bezüglich der Kettenlängenabhängigkeit der Dicke und des Drucks der Bürste möglich wird. Die Verankerung in der Grenzfläche sollte für alle Kettenlängen durch eine identische chemische Gruppe oder durch eine für alle Kettenlängen gleiche Anzahl von identischen Gruppen geschehen. Damit ist sichergestellt, daß für jede Kettenlänge dieselbe Adsorptionsenergie pro verankertem Polymer frei wird. Die letzte Forderung ist sehr anspruchsvoll, hat aber zur Folge, daß die betrachteten verschieden langen Polymere sich den Theorien entsprechend wirklich nur in der Kettenlänge unterscheiden, und erleichtert damit die Auswertung deutlich, die ansonsten Korrekturen aufgrund der unterschiedlichen Ankergruppen mit einbeziehen müßte. Dieses war z.B. bei Messungen von Granick [84], Kent [85, 87], Factor [86] und Bijsterbosch [88] nötig, die Blockcopolymere an der Öl/Luft-Grenzfläche untersuchten, deren Ankerblöcke stark unterschiedliche Längen aufwiesen.

Auch eigene Erfahrungen lassen die Wichtigkeit gerade dieses Punktes hervortreten: Das zunächst gewählte Modellsystem, eine Reihe von Polystyrol-Polyethylenoxid-Blockcopolymeren an der Wasser/Toluol-Grenzfläche, bereitete große Probleme. Die Polymere sollten

durch die PEO-Köpfe an der Grenzfläche verankert und deren Eigenschaften gelöst in Toluol vermessen werden. Neben unterschiedlich langen PS-Schwänzen wiesen die vermessenen Polymere aber auch noch unterschiedlich lange PEO-Köpfe zum Teil erheblicher Länge auf. Die Druckisothermen der Bürsten mit verhältnismäßig langen Köpfen zeigten deutliche Schultern, die nur durch eine unerwünschte Interaktion der PEO-Ketten erklärt werden konnte. Die Blöcke wiesen in diesen Fällen also nicht die erforderliche Asymmetrie auf und bei höheren Belegungen wurde nicht mehr nur die PS-Bürste, sondern auch die zusätzlich entstehende PEO-Bürste mit vermessen. Eine Trennung der von den jeweiligen Blöcken verursachten Effekte war anhand der Meßdaten nicht möglich. Nach vielen Messungen wurde also klar, daß dieses Modellsystem für die geplanten Untersuchungen ungeeignet war und, daß unbedingt auf identische Kopfgruppen möglichst geringer Ausdehnung Wert gelegt werden sollte.

Ist ein den oben aufgeführten Anforderungen entsprechender Polymertyp gefunden, der in verschiedenen Kettenlängen zur Verfügung steht, so muß als nächstes ein geeignetes Lösungsmittel ausgewählt werden. Das Lösungsmittel sollte sich nur sehr gering mit Wasser mischen, um eine definierte Grenzfläche zwischen beiden zu erhalten. Da Ellipsometrie, die im Prinzip Brechungsindexänderungen detektiert, in Reflexion als Meßmethode eingesetzt werden sollte, mußten an das Lösungsmittel auch Anforderungen bezüglich seines Brechungsindex gestellt werden. Der Brechungsindex darf nicht zu nahe an dem der Subphase, für die *a priori* nur Wasser in Frage kam, liegen, damit die reflektierte Intensität nicht zu gering wird. In diesem Fall wäre das Signal/Rausch-Verhältnis unnötig schlecht. Andererseits muß der Brechungsindex des Lösungsmittels aber auch deutlich von dem des reinen Polymers verschieden sein, damit auch geringe Konzentrationen schon sicher detektiert werden können. Als letztes muß es auch noch für das Polymer ein Lösungsmittel der gewünschten Qualität sein. Die Wahl des Lösungsmittels muß folglich mit Sorgfalt durchgeführt werden und möglicherweise können für ein schon gewähltes Polymer nicht alle diese Bedingungen hinreichend erfüllt werden — unter Umständen muß also erneut mit der Suche nach einem geeigneten Polymer begonnen werden.

7.1 Modellsystem: Polyisobuten in Heptan

Unter Berücksichtigung der oben angeführten Anforderungen fiel die Entscheidung schließlich auf Polyisobuten im Lösungsmittel n-Heptan. Diese Polymere waren in verschiedenen engverteilten Kettenlängen mit endständigen Sulfonat-Kopfgruppen im Institut synthetisiert worden [89], und mit Heptan wurde für sie ein gutes Lösungsmittel gefunden, das sich nur äußerst gering mit Wasser mischt und auch den sonstigen Anforderungen gut entspricht [90, 91].

Diese Polymere entsprechen in bezug auf ihre verankernden Gruppen nahezu perfekt den Anforderungen: Jede Kettenlänge trägt die gleiche Kopfgruppe, die zudem auch noch eine sehr geringe Ausdehnung aufweist. Die einzige nicht ideale Eigenschaft dieser Kopfgruppe besteht darin, daß sie eine elektrische Ladung trägt. Wenn die Gegenionen ($N^+(CH_3)_4$) dissoziieren, stoßen sich die Kopfgruppen folglich untereinander elektrostatisch ab. Diese Abstoßung könnte einen Einfluß besonders auf den Grenzflächendruck haben, da sie die Grenzflächenspannung effektiv absenkt. Bei Messungen mit diesen Polymeren an der Wasser/Luft-Grenzfläche [89], bei denen deutlich höhere Ankerdichten erreicht wurden, zeigte sich jedoch, daß der Einfluß der Kopfgruppen auf den Oberflächendruck [92] vernachlässigt werden kann. Vermutlich lassen sich die Beobachtungen, die in Kapitel 6 an den löslichen, ionischen Amphiphilen gemacht

wurden, direkt auf die Polymere übertragen: Wenn die Coulomb-Wechselwirkungsenergien zwischen den geladenen Köpfen zu hoch werden, binden nach und nach die Gegenionen wieder an die Kopfgruppen. Durch diese Anlagerung wird der Anstieg des Beitrags der Kopfgruppen offensichtlich so stark abgeschwächt, daß sich ihr Einfluß in den Druck-Isothermen nicht niederschlägt. Selbst eine grob übertriebene Abschätzung analog [79] unter der Annahme, daß alle Gegenionen dissoziiert sind, führt zu einem elektrostatischen Beitrag von $F_{el,max} = 1/2k_B T$ pro Kopfgruppe, der sich mit der Ankerdichte in dem betrachteten Bereich nicht ändert. Der Beitrag dieses Terms zum Oberflächendruck ist also proportional zur Ankerdichte, aber vermutlich gegenüber dem Beitrag zu vernachlässigen, der durch die Kettenwechselwirkungen entsteht. Dennoch wurden an einigen Druckdatensätzen Fits durchgeführt, die diesen Term berücksichtigten. In keinem Fall konnte eine merkliche Verbesserung der Anpassung erreicht werden. Insbesondere zeigte sich keinerlei Veränderung der anderen (interessierenden) Fitparameter.

Von diesen Ketten existieren verschiedene Typen, die sich durch die Anzahl ihrer Köpfe unterscheiden. Zum einen gibt es lineare Polymere, die an einem Ende eine Kopfgruppe tragen und die damit vom Aufbau her exakt den theoretischen Modellen entsprechen. Weiterhin standen für die Messungen Bolas zur Verfügung — lineare Polyisobutene, die an ihren beiden Enden jeweils eine Kopfgruppe tragen und in ihrer theoretischen Behandlung auf eine Mischung linearer Polymere zweier diskreter Längen zurückgeführt werden können [93, 94]. Daneben wurden für Bolas auch *MonteCarlo*-Simulationen durchgeführt [95]. Diese Bolas entsprechen also nicht mehr den einfachsten Modellen, konnten aber dennoch zum Vergleich mit den linearen herangezogen werden. Als dritter Typ lagen Polymere vor, die im weiteren als Sterne bezeichnet werden. Sie setzen sich aus drei gleich langen linearen Polymeren zusammen, die von einer zentralen Gruppe ausgehen und am Ende jeweils eine Kopfgruppe tragen. Auch dieser neue Polymertyp sollte auf seine Eigenschaften innerhalb einer gequollenen Bürste hin untersucht werden. Die drei Polymertypen sind in Abb. 7.1 schematisch dargestellt.

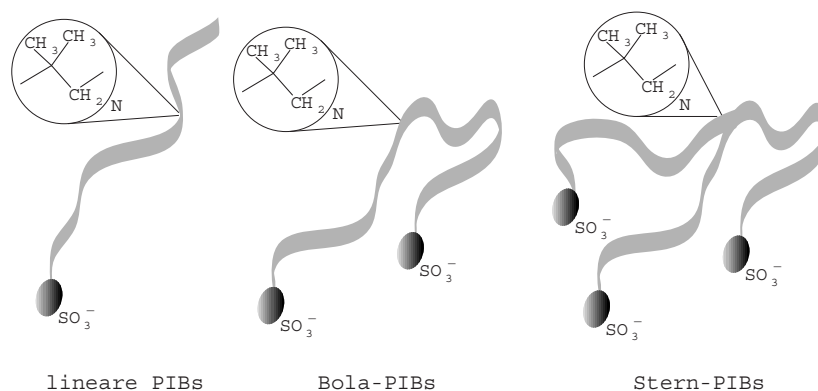


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der drei verwendeten Polyisobuten-Typen

Die Reinigung nach der Synthese der einzelnen Polymere wurde mittels der HPLC durchgeführt [96]. Anschließend wurden sie mit GPC und NMR-Messungen charakterisiert. Die Polymerisationsgrade der verschiedenen Polymere und ihre Polydispersitäten sind in den den jeweiligen Polymertypen gewidmeten Abschnitten in Tab. 7.1, Tab. 7.2 und Tab. 7.3 zusammengefaßt.

n-Heptan wird in der Literatur häufig als Beispiel für ein gutes Lösungsmittel für Polyisobuten

genannt [61, 97, 98, 99, 100, 101]. Angaben über die Abhängigkeit des Gyrationradius langer Polyisobutene in Heptan von der Kettenlänge N schwanken zwischen $r_g \sim N^{0.58}$ bei 23°C [97] und $r_g \sim N^{0.59}$ bei 25°C . Die letzte Beziehung ergibt sich durch einen Fit der in [98] veröffentlichten Daten, der in Abb. 7.2 dargestellt ist. Diese Exponenten sprechen eindeutig dafür, daß Heptan ein gutes Lösungsmittel für Polyisobuten ist (\rightarrow Gl. (2.2)).

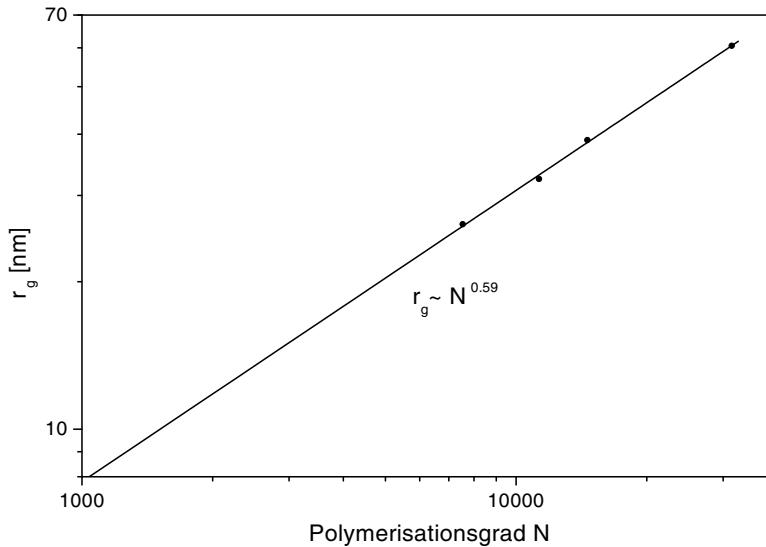


Abbildung 7.2: Abhängigkeit des Gyrationradius von PIB in Heptan bei 25°C

Andererseits ist aber auch bekannt, daß PIB sehr steif ist. Die zwei voluminösen CH_3 -Gruppen an jedem zweiten Kohlenstoff-Atom des Polymer-Rückgrats sorgen dafür, daß eine Verdrehung der Kette um ihre Bindungen sterisch stark behindert ist. Die energetisch günstigste Konformation der Kette, die die Kontakte zwischen diesen Seitengruppen minimiert, wurde in einer 8_5 -Helix gefunden [5]. Die Kette windet sich über eine Länge von acht Monomeren also fünfmal um ihre Längsachse. Diese Anordnung konnte auch experimentell mittels Röntgenkristallstrukturanalyse an orientierten, kristallinen Polyisobutenen nachgewiesen werden [102]. Wie in Abschnitt 2.1.1 erläutert, wirkt sich diese Steifigkeit jedoch nicht auf das Skalenverhalten langer Ketten aus. Sie spielt nur bei kürzeren Ketten eine Rolle, da diese sich dann in einem guten Lösungsmittel so verhalten, als befänden sie sich in einem θ -Lösungsmittel. Dieses Phänomen zeigt sich, wenn statt der sehr langen Ketten, die in Abb. 7.2 dargestellt sind, Daten von kürzeren Ketten herangezogen werden [99], die mit ihren Längen den Bereich der in dieser Arbeit vermessenen Polymere abdecken. Diese Punkte sind in Abb. 7.3 dargestellt.

Ein Fit durch diese Punkte ergibt $r_g \sim N^{0.55}$ und weicht damit deutlich von dem für lange Ketten gefundenen Verhalten ab. Das Lösungsmittel ist also schon fast ein θ -Lösungsmittel. In [101] findet sich ein weiterer Hinweis darauf, daß die Kombination PIB/Heptan kein ideales Beispiel für ein Polymer in einem guten Lösungsmittel ist: Der Huggins-Parameter bei 25°C von PIB in Heptan ist dort zu $\chi = 0.46$ angegeben. Zur Erinnerung sei noch einmal wiederholt, daß $\chi = 0$ ein gutes und $\chi = 0.5$ ein θ -Lösungsmittel beschreibt. Heptan ist zwar eines der besten Lösungsmittel für Polyisobuten, aber trotzdem kein wirklich gutes im Sinne der Definition nach Huggins [9] (eine weitere Verringerung von χ ist praktisch nur durch die Wahl eines Lösungsmittels, das Methyl-Seitengruppen aufweist, zu erreichen). Um das Verhalten solcher Polymere zu beschreiben, wurde eine Theorie speziell für helikale Ketten entwickelt,

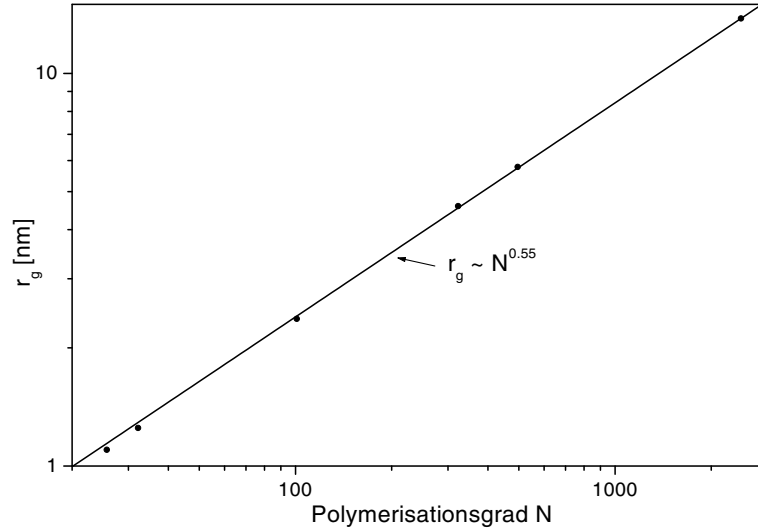


Abbildung 7.3: Abhängigkeit des Gyrationradius von kurzen PIBs in Heptan bei 25°C

die allerdings nicht mehr mit einem Parameter χ auskommt [103].

Für die Messungen ist es weiterhin wichtig, daß ein Brechungsindexkontrast zwischen Adsorbatschicht und den angrenzenden Phasen besteht. Daß dieser für die geplanten Messungen ausreichend ist, wurde schon in Kapitel 5 gezeigt. Die Brechungsindizes der reinen Phasen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8\text{nm}$ betragen bei 20°C:

$$n_{\text{Wasser}} = 1.332$$

$$n_{\text{Heptan}} = 1.381$$

$$n_{\text{PIB}} = 1.52$$

Es bleibt nur noch zu klären, wie der Brechungsindex mit der Konzentration des Polyisobutens in Heptan zusammenhängt. In Kapitel 6 wurde die übliche Annahme gemacht, daß die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = n^2$ linear mit der Konzentration c wächst:

$$\epsilon = \epsilon_o + \frac{d\epsilon}{dc} \cdot c \quad (7.1)$$

Bei Messungen an dem verwandten System PIB in Pentan zeigte sich jedoch, daß bis zu Volumenkonzentrationen von 50% ein Ansatz, der eine lineare Beziehung zwischen n und c herstellt, eine bessere Anpassung an die Meßergebnisse ermöglicht. Die in [89] schon veröffentlichten Daten sind in Abb. 7.4 über der Konzentration aufgetragen.

Ein Fit mit dem Ansatz

$$n = n_{\text{Heptan}} + \frac{dn}{dc} \cdot c \quad (7.2)$$

verbindet die Meßpunkte fast perfekt. Aufgrund dieser Erkenntnis wird auch für PIB in Heptan, wie schon in Kapitel 5, im weiteren von einer Proportionalität zwischen Brechungsindexänderung gegenüber dem reinen Lösungsmittel und der Polymerkonzentration innerhalb

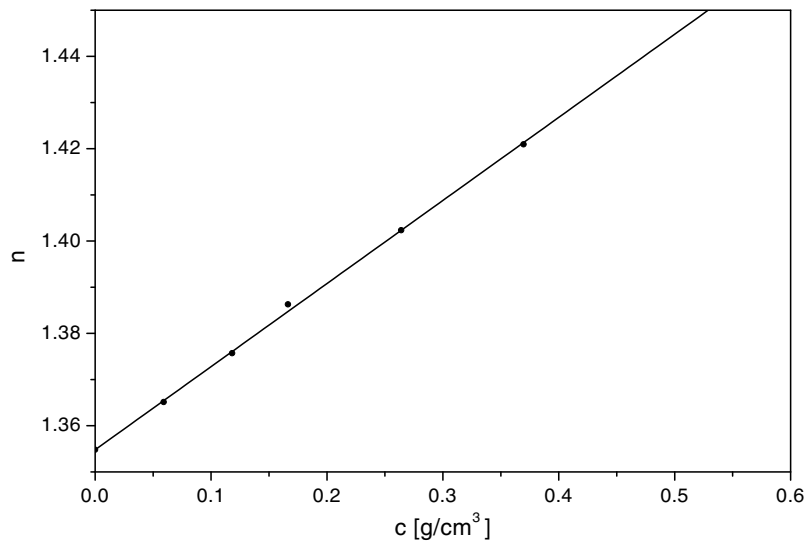


Abbildung 7.4: Brechungsindex von PIB in Pentan bei 20°C

der Polymerbürste ausgegangen. Der Wert für dn/dc wurde aus der Literatur entnommen [61]:

$$\frac{dn}{dc} = 0.1435 \text{ cm}^3/\text{g} \quad (\text{PIB in Heptan}) \quad (7.3)$$

Ein weiterer Punkt, auf den hier kurz eingegangen werden muß, ist die Mizellbildung durch die Polymere an der Wasser/Heptan-Grenzfläche. Wird der Polymerfilm über seinen Gleichgewichtsdruck hinaus komprimiert, so stellen die Desorption einzelner [104, 105] oder mehrerer Polymere in Form von Mizellen [106, 107] von der Grenzfläche mögliche Reaktionen des Systems dar. Ist ein einzelnes Polymer desorbiert oder eine Mizelle erst einmal gebildet, so hält sie nichts mehr in der Nähe der Grenzfläche — sie diffundieren in die Volumenphase. Aus diesem Grund ist, bis auf die Absenkung der Ankerdichte, durch die Desorption keine störende Beeinflussung der Messung zu erwarten. Die Teilchen entfernen sich selbständig von der zu untersuchenden Grenzfläche. Auch die Deformation der flüssig/flüssig-Grenzfläche durch die adsorbierten Polymere [108] stellt für die ellipsometrischen Messungen nicht mehr als eine nicht detektierbare, äußerst geringe Störung des Monomerkonzentrationsprofils dar.

7.2 Exemplarische Meßdaten

In diesem Abschnitt wird ein typischer Datensatz, der während einer einzelnen Messung aufgenommen wurde, beispielhaft präsentiert. Die hier gezeigten Daten stammen von einer Messung an einer Adsorptionsschicht von linearen Polyisobuten-Ketten einer Länge von 364 Monomereinheiten mit einer einzelnen Sulfonatkopfgruppe am Ende jeder Kette (L364).

Vor jeder Messung wird der Trog mit Hilfe des Thermostaten auf 21°C temperiert. Das Wilhelmy-System wird an der reinen Wasser/Luft-Grenzfläche, die sich genau in der Höhe der während der Messung vorhandenen Wasser/Heptan-Grenzfläche befindet, geeicht: $\pi = 0 \text{ mN/m}$ mit in das Wasser hängendem Plättchen, $\pi = 72.5 \text{ mN/m}$ mit frei in der Luft hängendem feuchten Plättchen. Daraufhin wird das Heptan in die Küvette gefüllt. Die

Lage der Grenzfläche wird mit Hilfe des Laserstrahls, der nach der Reflexion eine Lochblende passieren muß, kontrolliert und durch Zugabe einer entsprechenden Menge Wassers gesteuert. Die reine Wasser/Heptan-Grenzfläche hat einen Oberflächendruck von $\pi_o \approx 22\text{mN/m}$.

In jeder Messung werden fortlaufend folgende Daten aufgezeichnet:

- Zeit,
- ellipsometrischer Winkel Δ ,
- ellipsometrischer Winkel Ψ ,
- Fläche des Trogs,
- Oberflächendruck π und
- Temperatur.

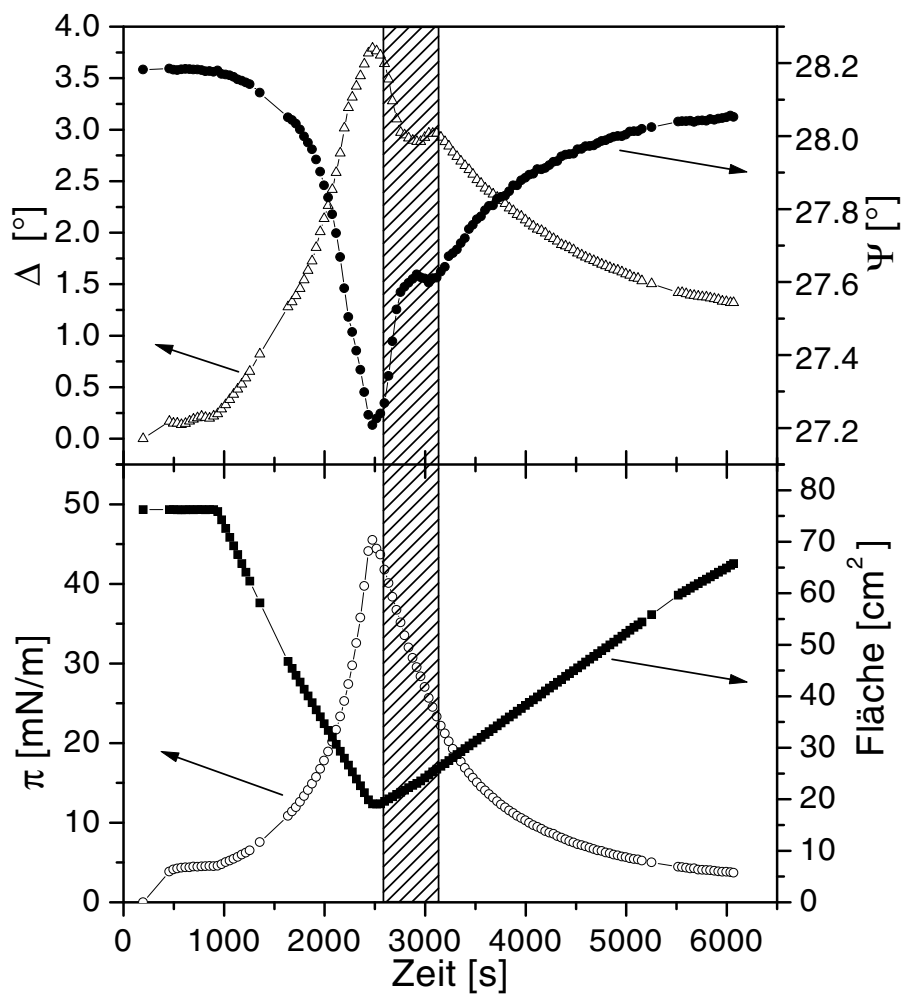


Abbildung 7.5: Kompletter Datensatz einer Messung an L364

Die Messung beginnt bei maximaler Trogfläche an der reinen Wasser/Heptan-Grenzfläche, an der für einige Minuten gemessen wird, bevor das amphiphile Polymer zugegeben wird.

Bleibt während der Aufnahme dieser Punkte die Temperatur konstant, und zeigt sich auch bezüglich der ellipsometrischen Winkel und des Drucks keinerlei Drift, so kann davon ausgegangen werden, daß keine Verunreinigungen an der Grenzfläche sind und sich das System im Gleichgewicht befindet. Aus den in dieser Zeit aufgenommenen Daten werden Mittelwerte berechnet, die in der späteren Auswertung als Referenzwerte dienen. Der oben schon erwähnte Oberflächendruck von $\pi \approx 22 \text{ mN/m}$ wird dann als $\pi = 0 \text{ mN/m}$ definiert. Abweichungen von Δ_o und Ψ_o von den theoretisch erwarteten Werten aufgrund der Spannungsdoppelbrechung der Küvette werden in der Auswertung rechnerisch kompensiert. Die derart korrigierten Daten sind bis auf die Temperatur, die während der ganzen Messung bei 21°C lag, nach Mittelung über jeweils fünf Meßpunkte in Abb. 7.5 dargestellt, wobei der jeweils allererste Punkt den Referenzpunkt darstellt, der aus der Mittelung von wesentlich mehr Punkten hervorgegangen ist.

Während der abgebildeten Messung wurde mit der Filmwaage ein Kompressions/Expansions-Zyklus durchlaufen. Die Meßdatenerfassung wurde bei weiterlaufender Barriere zweimal kurz unterbrochen (bei $t = 1400\text{s}$ und bei $t = 5300\text{s}$), um die Justage zu überprüfen. Diese Maßnahme wurde nicht bei jeder Messung vorgenommen, aber routinemäßig von Zeit zu Zeit durchgeführt.

Das Polymer wurde zum Zeitpunkt $t = 400\text{s}$ durch Einspritzen einer Heptanlösung in die Heptan-Phase zugegeben. Die eingespritzte Polymermenge richtete sich nach der Kettenlänge (doppelt so lange Kette \rightarrow doppelte Menge), war aber selbst für die längsten Polymere geringer als 0.5mg . Es kann folglich davon ausgegangen werden, daß innerhalb der 130ml -Heptanphase eine verdünnte (*dilute*) Lösung vorlag. Die Veränderungen in π und Δ aufgrund der Adsorption des Polymers an der Wasser/Heptan-Grenzfläche sind deutlich zu erkennen, während Ψ zunächst fast unverändert bleibt. Nach zirka 950s wurde die Kompression mit einer Geschwindigkeit von $0.037\text{cm}^2/\text{s}$ gestartet. π und Δ steigen simultan an, Ψ sinkt wie erwartet ab. Nach 2500s beträgt die Trogfläche nur noch 20cm^2 . Die Barriere befindet sich jetzt unweit der Stelle, an der der Laserstrahl reflektiert wird. Eine weitere Annäherung würde eine Auslenkung des Strahls durch den sich vor der Barriere befindenden Meniskus zur Folge haben. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle die Richtung der Barriere umgekehrt und die Expansion mit einer Geschwindigkeit von $0.013\text{cm}^2/\text{s}$ begonnen. Für Kompression und Expansion wurden aus folgenden Gründen unterschiedliche Geschwindigkeiten gewählt:

- Die Ankerdichten, die während der Kompression erreicht werden, sind weit größer als die Gleichgewichts-Ankerdichte, die sich durch reine Adsorption einstellen würde. Folglich desorbieren während der Kompression Polymere von der Grenzfläche. Durch Erhöhung der Kompressionsgeschwindigkeit können die Verluste geringer gehalten und damit höhere Ankerdichten erreicht werden.
- Da die Aufnahme eines jeden Meßpunkts eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, kann die Anzahl der Meßpunkte im hochkomprimierten Zustand nur durch eine Verringerung der Expansionsgeschwindigkeit erhöht werden. In dieser Situation wird die Ankerdichte sowohl durch die Expansion als auch durch die fortdauernde Desorption von Polymeren verringert. Im Extremfall könnte sogar ganz auf eine Expansion verzichtet und dem System Zeit gegeben werden, die Gleichgewichts-Ankerdichte allein durch Desorption zu erreichen.

Durch die andauernde Desorption im Fall hoher Ankerdichten sollte die Druck-Flächen-Isotherme eine beachtliche Hysterese aufweisen, die auch in Abb. 7.6 deutlich sichtbar ist.

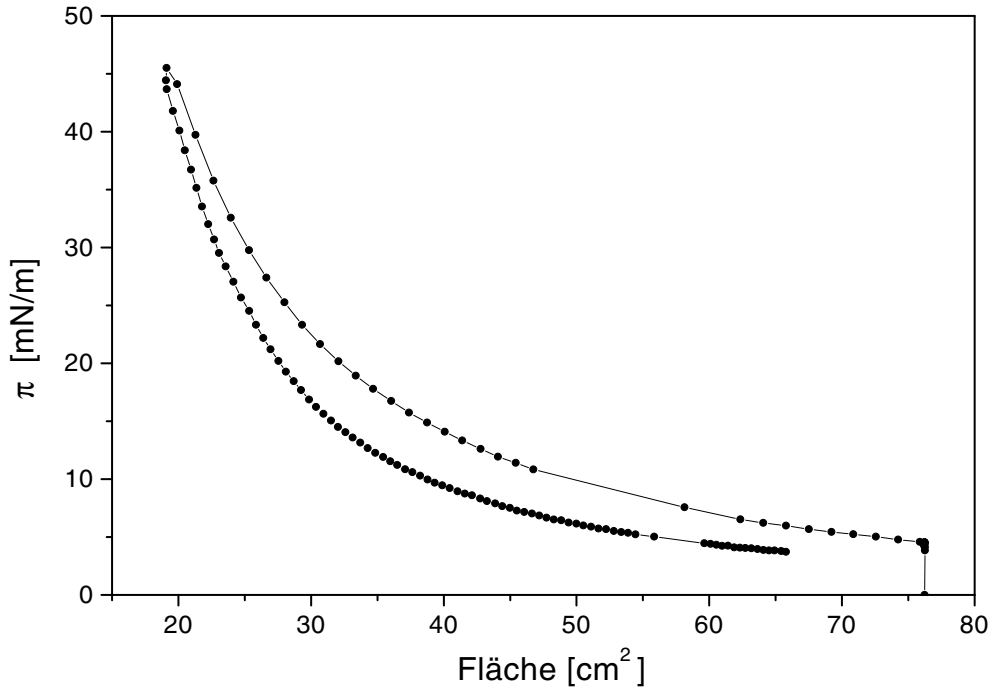


Abbildung 7.6: Druck-Flächen-Isotherme der in Abb. 7.5 dargestellten Messung

Weiterhin zu erkennen ist die höhere Meßpunktanzahl während der Expansion aufgrund der verringerten Barrieren-Geschwindigkeit im Vergleich zur Kompression. Eine weitere bemerkenswerte Besonderheit liegt darin, daß durch die ständige Desorption im Bereich hoher Drücke während der Expansion Oberflächendrücke erreicht werden, die unter dem Gleichgewichts-Oberflächendruck liegen. Das bedeutet, daß auch die Ankerdichte unter die Gleichgewichts-Ankerdichte absinkt. In dieser Situation setzt dann die Adsorption wieder ein, was allerdings aus Abb. 7.6 nicht deutlich wird, da in diesem Fall die Adsorption die Effekte der Expansion nicht kompensieren kann. Bei noch geringeren Expansionsgeschwindigkeiten konnte allerdings regelmäßig ein leichtes Wiederansteigen des Drucks nach dem Durchlaufen eines Minimums in der Expansionsisotherme beobachtet werden.

In Abb. 7.5 zeigen beide ellipsometrischen Winkel, Δ und Ψ , im Verlauf der Expansion einen Einbruch, während π zur gleichen Zeit monoton sinkt. Diese auf den ersten Blick überraschende Beobachtung läßt sich damit erklären, daß optische und mechanische Meßmethode unterschiedliche laterale Auflösungen besitzen. Der Meßfleck des Lasers hat eine Größe von zirka 1mm^2 , wohingegen das Wilhelmy-Plättchen die Eigenschaften des Films in einer Fläche von zirka 1cm^2 erfaßt. Der unterschiedliche Verlauf von optischen und mechanischen Meßwerten deutet auf Inhomogenitäten im Film hin, die so klein sind, daß sie von der Ellipsometrie registriert werden, während die Druckmessung über sie hinweg mittelt. Der Film scheint also derart steif zu sein, daß während der Expansion kleine Risse entstehen. Befindet sich ein solcher Riß am optischen Meßfleck, so brechen die ellipsometrischen Winkel wie in Abb. 7.5 dargestellt ein.

Solche lateralen Inhomogenitäten werden von keiner der angeführten Skalentheorien in Betracht gezogen. Für die Auswertung der Abhängigkeit des Drucks von der durch optische Messungen bestimmten Ankerdichte müssen solche Bereiche der Meßkurve natürlich ausge-

klammert werden. Fraglich ist, wie groß der unberücksichtigte Teil der Daten sein muß. — In dieser Arbeit wurden die Schnitte an den Stellen durchgeführt, an denen eine abrupte Änderung der Steigung der über der Zeit aufgetragenen ellipsometrischen Winkel zu beobachten war. In Abb. 7.5 ist der für die π -Auswertung ausgeschnittene Bereich straffiert dargestellt. Allerdings bleibt bei diesem Vorgehen immer eine Unsicherheit, die zu einer größeren Streuung der $\pi(\sigma)$ -Kurven führt.

Für die $d(\sigma)$ -Kurven stellen diese Einbrüche in den ellipsometrischen Winkeln interessanterweise kein Problem dar. Da sowohl d als auch σ aus den ellipsometrischen Daten berechnet werden, kommt es für deren Bestimmung ausschließlich darauf an, wie sich Δ und Ψ in bezug zueinander ändern. Wird Ψ über Δ aufgetragen, wie in Abb. 7.7 getan, lassen sich keine durch den Einbruch verursachten Abweichungen von der Kompressionskurve erkennen.

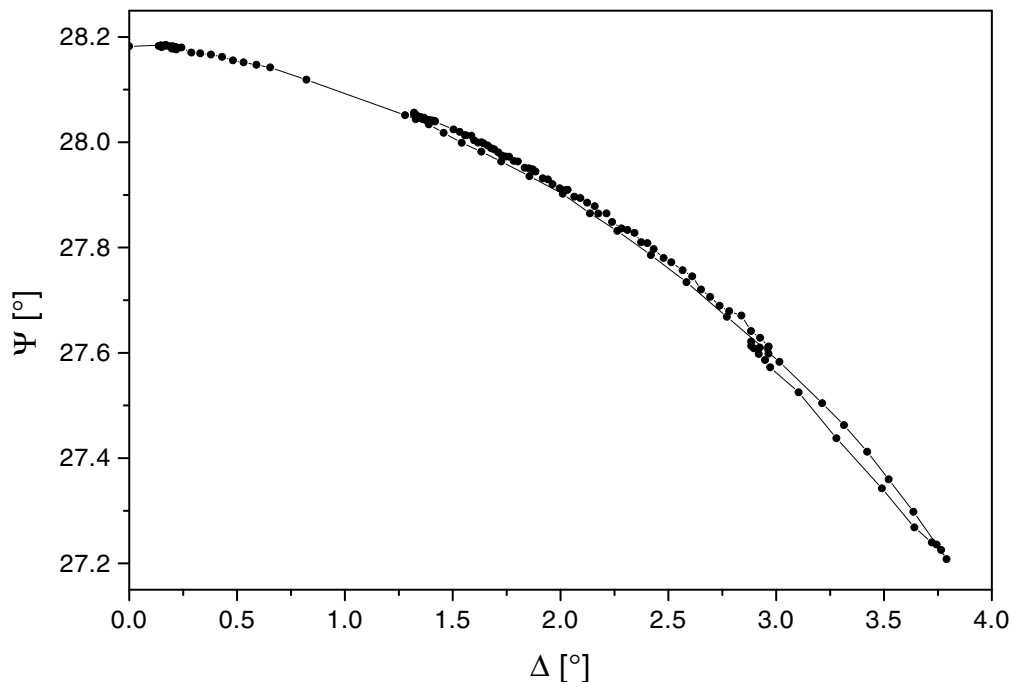


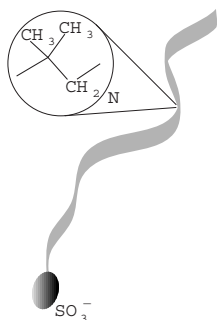
Abbildung 7.7: Auftragung von Ψ über Δ aus der in Abb. 7.5 dargestellten Messung

Der Einbruch ist im Grunde gar nicht zu erkennen. Im Bereich des Risses ist demnach einfach ein dünnerer Film, der aber offensichtlich den gleichen Skalengesetzen gehorcht, da in der Form dieser Kurve die Informationen über die Abhängigkeit der Dicke von der Ankerdichte stecken und die zu dem Einbruch gehörenden Punkte nicht von den anderen abweichen. Das bedeutet aber auch, daß die Zeit, die die Bürste benötigt, um nach Störungen lokal ins Gleichgewicht zu kommen, so kurz ist, daß die ellipsometrischen Messungen nur den Gleichgewichtszustand sehen.

7.3 Lineare PIBs

Im folgenden werden Ergebnisse von Messungen präsentiert, die an Bürsten der linearen Polyisobutene mit einem hydrophilen Kopf an einem Ende der Kette an der Wasser/Heptan-

Grenzfläche durchgeführt wurden. Repräsentative Resultate für jede einzeln untersuchte Kettenlänge finden sich im Anhang. Hier sollen gleich die Meßpunkte aus allen Messungen zusammengenommen werden, um auch Aussagen über die N -Abhängigkeit von d und π zu ermöglichen. Für die Messungen standen Polymere sechs verschiedener Kettenlängen zur Verfügung, die samt ihrer Polydispersitäten in Tab. 7.1 aufgeführt sind.



Name	M_w [g/mol]	Polymerisationsgrad N	M_w/M_n
L056	3140	56	1.14
L111	6220	111	1.24
L364	20390	364	1.09
L626	35060	626	1.09
L656	36740	656	1.13
L720	40330	720	1.32

Tabelle 7.1: Lineare Polyisobutene

Zum Aufbau des gemeinsamen Datensatzes für alle untersuchten Kettenlängen wurden zunächst einzeln für jede Kettenlänge alle durchgeführten Messungen jeweils in einem Datensatz vereinigt, an dem dann eine Datenreduktion durchgeführt wurde, so daß pro Kettenlänge nur noch genau 60 Meßpunkte übrigblieben. Diese 60-Meßpunkt-Datensätze der verschiedenen Kettenlängen wurden anschließend zu einem Datensatz vereinigt.

Die Datenreduktion wurde durchgeführt, damit innerhalb dieses Gesamt-Datensatzes jede Kettenlänge mit derselben Punktzahl vertreten ist, so daß jede formal dieselbe Gewichtung während der folgenden Fitprozedur hat. Effektiv hängt die Gewichtung natürlich immer noch von der Größe der Fehlerbalken des jeweiligen Meßpunkts ab, so daß Punkte mit geringeren adsorbierten Mengen, aus denen größere Fehlerbalken besonders bezüglich der Dicke folgen, eine geringere Rolle spielen. Das gilt für die Punkte sowohl innerhalb einer Kettenlänge, wie bei den im Anhang beschriebenen Einzelmessungen angedeutet, als auch zwischen den verschiedenen Kettenlängen, da z.B. die mit L056 erreichten adsorbierten Mengen im Mittel der Meßpunkte deutlich geringer sind als die mit L720 erreichten. Für die an diesem Datensatz durchgeführten Fits wurde, wie schon in Abschnitt 4.2 erläutert, auch die Asymmetrie der Fehlerbalken berücksichtigt. Die Gewichtung eines Punktes ist also in der Regel unterschiedlich je nach dem, ob er rechts/unterhalb oder links/oberhalb der Fitkurve liegt. Den Skalengesetzen entsprechend wurden für Dicke und Druck die folgenden beiden formal identischen Fitfunktionen verwendet:

$$d = a_d \cdot N^{b_d} \cdot \sigma^{c_d} \quad \text{und} \quad \pi = a_\pi \cdot N^{b_\pi} \cdot \sigma^{c_\pi}, \quad (7.4)$$

Die Fitparameter a , b und c wurden jeweils unabhängig für d und π bestimmt, d.h., daß selbst innerhalb eines Datensatzes **nicht** $b_d = b_\pi$ oder $c_\pi = 1 + 2 \cdot c_d$ erzwungen wurde, um auch mögliche qualitative Unterschiede im Skalenverhalten der beiden feststellen zu können. a_d und a_π werden im weiteren Verlauf als reine Proportionalitätskonstanten behandelt und folglich nicht weiter beachtet.

Der Fit des wie oben beschrieben aus allen Messungen aller Kettenlängen zusammengestellten Datensatzes ergab für die Dicke:

$$d \sim N^{0.8} \sigma^{0.6} \quad (7.5)$$

Die diesem Fit entsprechend aufgetragenen Punkte des Datensatzes sind in Abb. 7.8 doppelt-logarithmisch dargestellt.

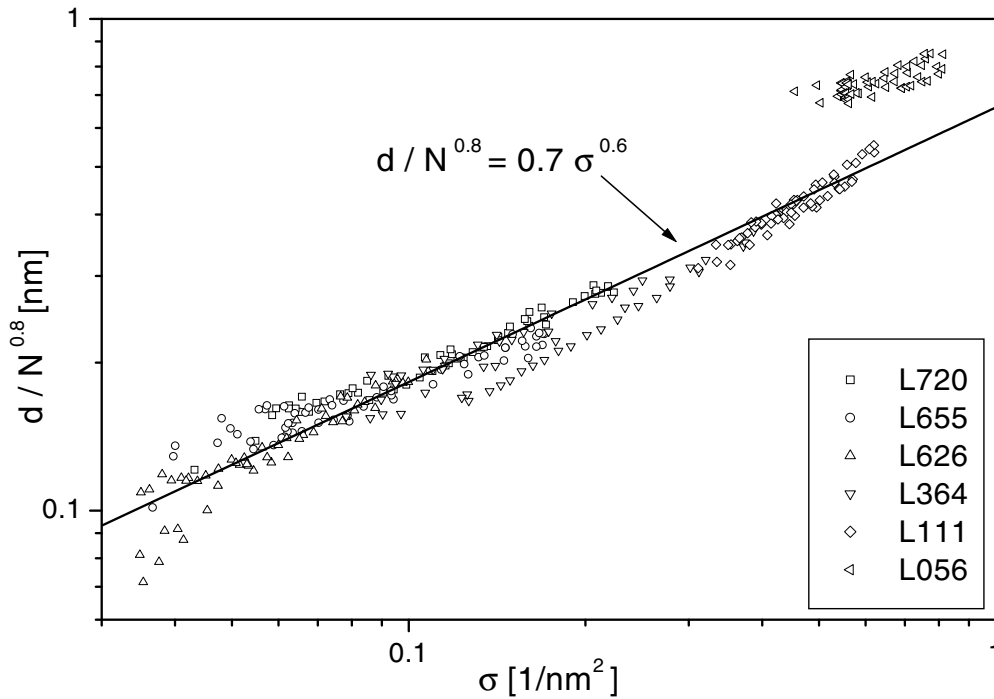


Abbildung 7.8: Dicken von Bürsten linearer PIBs verschiedener Kettenlänge über der Ankerdichte. Die Dicken sind entsprechend dem besten Fit (7.5) mit $N^{0.8}$ skaliert aufgetragen

Wie zu erkennen, weichen die Punkte der kürzesten Kette (L056) deutlich von dem Verlauf der restlichen Punkte und dem durch die durchgezogene Linie dargestellten besten Fit nach oben ab. Die mit den Polymeren L056 gemessenen Dicken sind also in Anbetracht ihrer Kettenlänge im Vergleich mit den anderen zu hoch. Für dieses Verhalten gibt es zwei mögliche Ursachen: Entweder fängt bei dieser geringen Kettenlänge der Polymere deren Steifigkeit an, eine merkliche Rolle zu spielen, oder diese erhöhten Dickenwerte sind Ausdruck der Probleme der Ellipsometrie, diese Daten noch eindeutig aufzulösen. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die großen Fehlerbalken in der Dickenbestimmung in Abb. A.1 hingewiesen. Möglicherweise ist auch eine Kombination beider Effekte für diese Beobachtung verantwortlich, jedenfalls kann keiner der beiden sicher ausgeschlossen werden. Der einzige Ausweg neben einer Dickenbestimmung mit einer Methode, die eine höhere Empfindlichkeit besitzt, besteht darin, die Punkte dieser kürzesten Kette in einem nächsten Schritt im Fit nicht zu berücksichtigen, also nur die Punkte von L111 bis L720 weiter zu benutzen.

Die Abhängigkeit der Dicke von der Kettenlänge ($d \sim N^{0.8}$), die in diesem Fit bestimmt wurde, weicht leicht von der erwarteten Proportionalität $d \sim N^1$ ab. Falls die benutzten Ketten wirklich zu kurz sein sollten, sich aber sonst wie von den Theorien vorhergesagt verhalten, dann müßte eine schrittweise Vernachlässigung der kürzesten Ketten eine Annäherung der Fitparameter an die theoretischen Vorhersagen bewirken.

Zunächst soll hier jedoch auf den Fit der Druckwerte des kompletten Datensatzes eingegangen werden. Die Anpassung unter Berücksichtigung der Asymmetrie der σ -Fehlerbalken — die der π -Werte sind als symmetrisch angenommen — ergab:

$$\pi \sim N^{0.8} \sigma^{1.7} \quad (7.6)$$

Der Exponent der Kettenlänge stimmt mit dem der Dickenmessungen überein, während der Exponent der Ankerdichte einen aufgrund der Fits an den einzelnen Messungen unerwarteten Wert annimmt. Die im Anhang vorgestellten Druckkurven der jeweiligen Polymere ließen sich bis auf eine Ausnahme am besten mit einem Exponenten nahe 2 fitten. Allerdings gibt es auch im Druckdatensatz, wie in Abb. 7.9 deutlich wird, einen Ausreißer, der möglicherweise dafür verantwortlich gemacht werden kann.

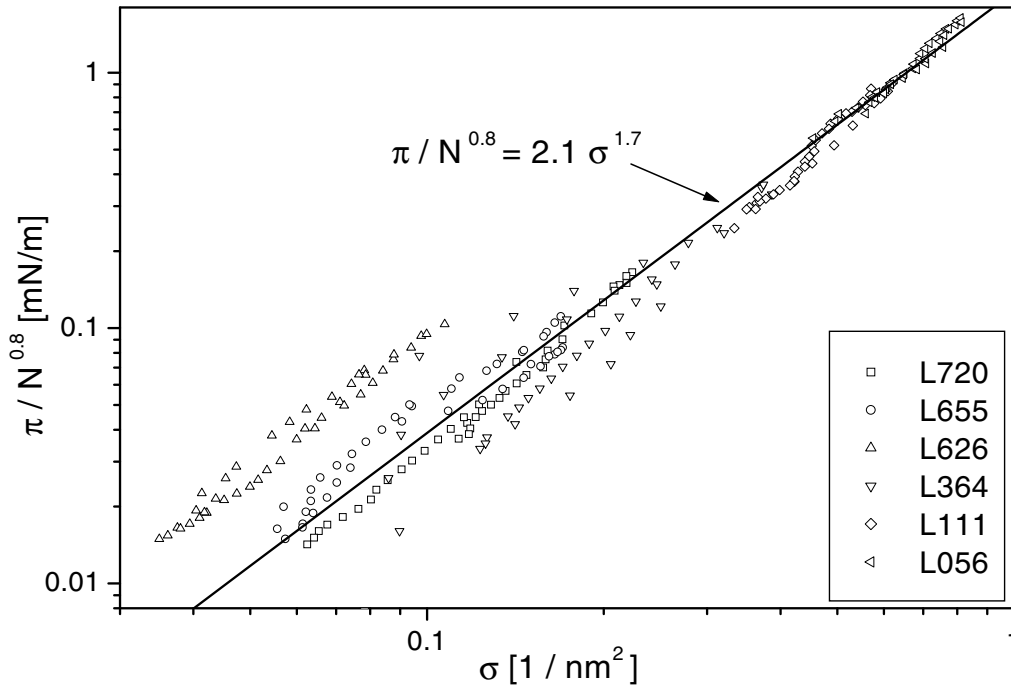


Abbildung 7.9: Oberflächendruck von Bürsten linearer PIBs verschiedener Kettenlänge über der Ankerdichte, skaliert entsprechend dem besten Fit (7.6)

Diesmal sind es nicht die mit dem kürzesten Polymer, L056, aufgenommenen Punkte, die vom allgemeinen Verlauf abweichen, sondern die des Polymers L626. Eine Erklärung dieses Phänomens fällt schwer angesichts der sich harmonisch in die anderen Messungen einfügenden L626-Dickenpunkte. Die offensichtlich nicht von denen der anderen Polymere abweichende Steigung dieser Punkte in Abb. 7.9 deutet auf einen systematischen Meßfehler durch Fehleichungen des Wilhelmy-Systems hin. Trotz dieser Übereinstimmung in der Steigung ist es nicht auszuschließen, daß die L626-Punkte die Fitparameter merklich verzerren. Aus diesem Grunde wurde der Druckfit nochmals, diesmal unter Ausschluß der Punkte dieses Polymers, durchgeführt:

$$\pi \sim N^{0.9} \sigma^{1.9} \quad (7.7)$$

Diese Exponenten kommen den Erwartungen schon deutlich näher. Der Exponent von N erreicht fast den theoretischen Wert von 1, während die σ -Abhängigkeit nicht weit von den aus den Einzelmessungen folgenden abweicht. Der Druckdatensatz, ohne L626, ist diesem Fit entsprechend in Abb. 7.10 doppeltlogarithmisch samt Fitkurve dargestellt.

Es fällt auf, daß die kurzen Ketten (L056 und L111) fast mit dem Fit zusammenfallen, wobei natürlich nicht vergessen werden darf, daß Abb. 7.10 eine doppeltlogarithmische Auftragung

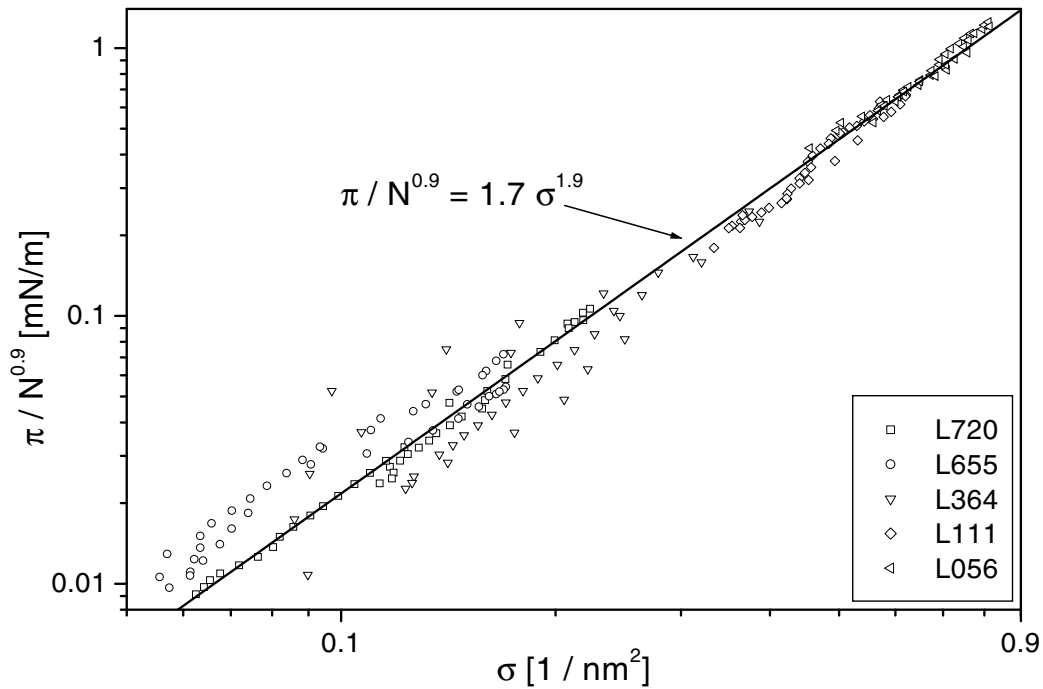


Abbildung 7.10: Oberflächendruck von Bürsten der linearen PIBs unter Auslassung von L626 über der Ankerdichte, skaliert entsprechend dem besten Fit (7.7)

ist. Dennoch ist im Vergleich mit dem Dickenfit (Abb. 7.8) ein Unterschied nicht wegzudiskutieren. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß die starken Abweichungen bei der Dicke hauptsächlich auf die Probleme der Ellipsometrie zurückzuführen sind, bei geringen adsorbierten Mengen die Dicke zuverlässig zu messen. Da, wie bei den einzelnen Messungen im Anhang zu sehen, demgegenüber die σ -Fehlerbalken fast vernachlässigbar klein sind, treten diese Probleme bei der Druckauswertung nicht auf, bei der aus der Ellipsometrie nur die Ankerdichten benötigt und die Druckwerte separat gemessen wurden.

Dennoch soll hier die für die Dicke möglicherweise nötige schrittweise Vernachlässigung der kürzesten Polymere auch für den Druckdatensatz durchgeführt werden, um auch für diesen feststellen zu können, ob der Fit nicht doch durch leicht abweichende Eigenschaften der kürzeren Ketten manipuliert ist. Tritt für π keine Änderung der Exponenten auf, so kann daraus geschlossen werden, daß das abweichende Verhalten von L056 in der Dickenbestimmung vollständig auf die Unsicherheiten der Meßmethode zurückzuführen ist.

Der um die mit dem L056-Polymer gemessenen Punkte reduzierte Dicken datensatz zeigte folgende Abhängigkeit:

$$d \sim N^{0.8} \sigma^{0.6} \quad (7.8)$$

Dieses Ergebnis ist identisch mit dem bereits für den kompletten Datensatz erlangten. Der Fit ergab nur geringfügige Änderungen in der zweiten Nachkommastelle des Kettenlängen-Exponenten, während der Ankerdichten-Exponent identisch ist. Gerundet bleibt alles bis auf den Proportionalitätsfaktor beim Alten, wie in Abb. 7.11 zu sehen ist.

Offensichtlich sind die Fehlerbalken der L056-Dickenpunkte so groß, daß durch die daraus folgende geringe Gewichtung diese Punkte den Fit kaum beeinflussen, obwohl sie deutlich

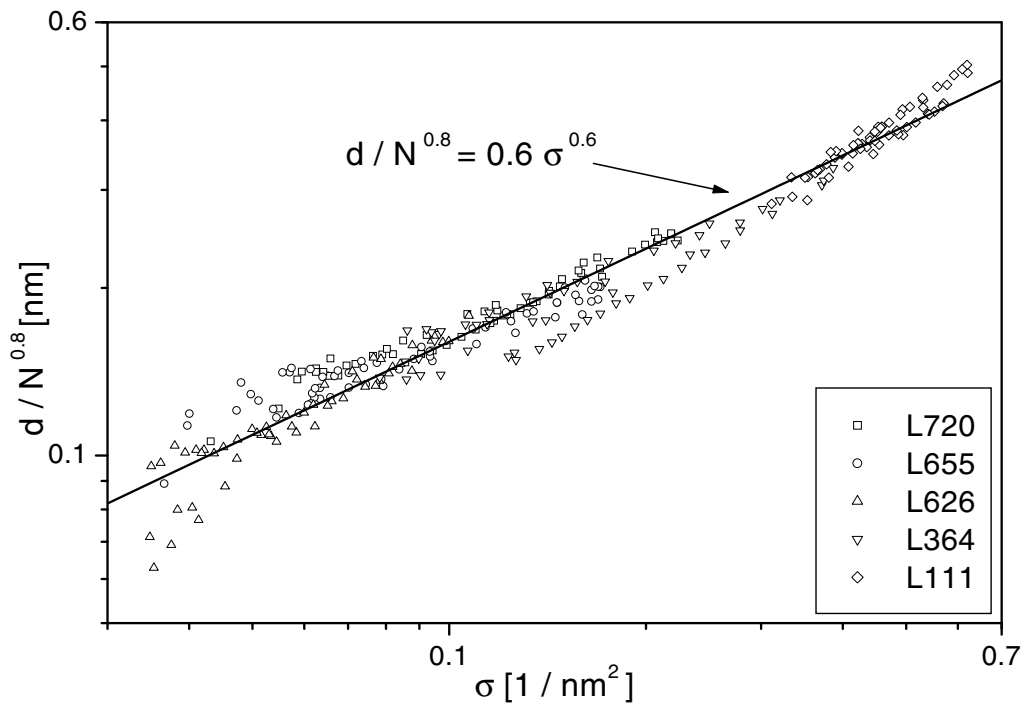


Abbildung 7.11: Dicken von Bürsten der linearen PIBs mit $N \geq 111$ über der Ankerdichte

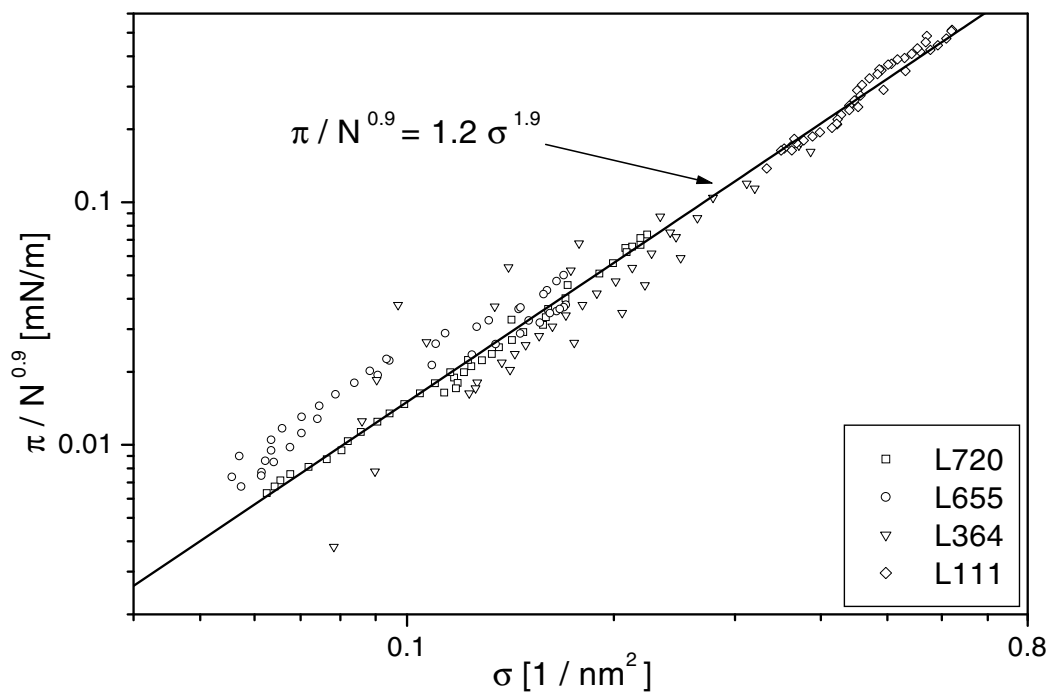


Abbildung 7.12: Oberflächendruck von Bürsten der linearen PIBs ohne L056 und L626 über der Ankerdichte

neben der Fitkurve liegen. Daß ihr Einfluß trotz des großen Abstands so gering bleibt, liegt zum Teil sicher auch an der verwendeten Fitprozedur, in der anstatt der üblichen Summe der Abstandsquadrate die Summe der Abstände minimiert wurde.

Der Fit des Druckdatensatzes, aus dem neben den vorher schon ausgelassenen L626-Punkten nun auch die L056-Punkte ausgeschnitten wurden, ergibt:

$$\pi \sim N^{0.9} \sigma^{1.9} \quad (7.9)$$

Auch für den Druck wird also das Ergebnis reproduziert, das schon unter Einbeziehung der kürzesten Kette gewonnen wurde. Die mit $N^{0.9}$ skalierten Druck-Meßpunkte sind samt Fitkurve in Abb. 7.12 dargestellt.

Um sicher zu gehen, daß diese Beobachtung kein Zufall ist, wurden sowohl Dicken- als auch Druckdatensatz zusätzlich um die mit L111 gemessenen Punkte reduziert. Die Fits dieser weiter verkleinerten Datensätze resultieren in:

$$d \sim N^{0.9} \sigma^{0.6} \quad \text{und} \quad \pi \sim N^{1.2} \sigma^{2.0} \quad (7.10)$$

Der Dickenfit nähert sich in seiner Ankerdichtenabhängigkeit also dem theoretischen Wert an, während dieser Exponent beim Druckfit sogar über das Ziel hinausschießt. Der Exponent der Ankerdichte bleibt beim Dickenfit gegenüber den größeren Datensätzen unverändert, im Druckfit zeigt er eine nur marginale Veränderung. Die beiden Datensätze sind mit ihren Fitkurven in den Abb. 7.13 und 7.14 entsprechend skaliert in doppeltlogarithmischen Darstellungen zu finden.

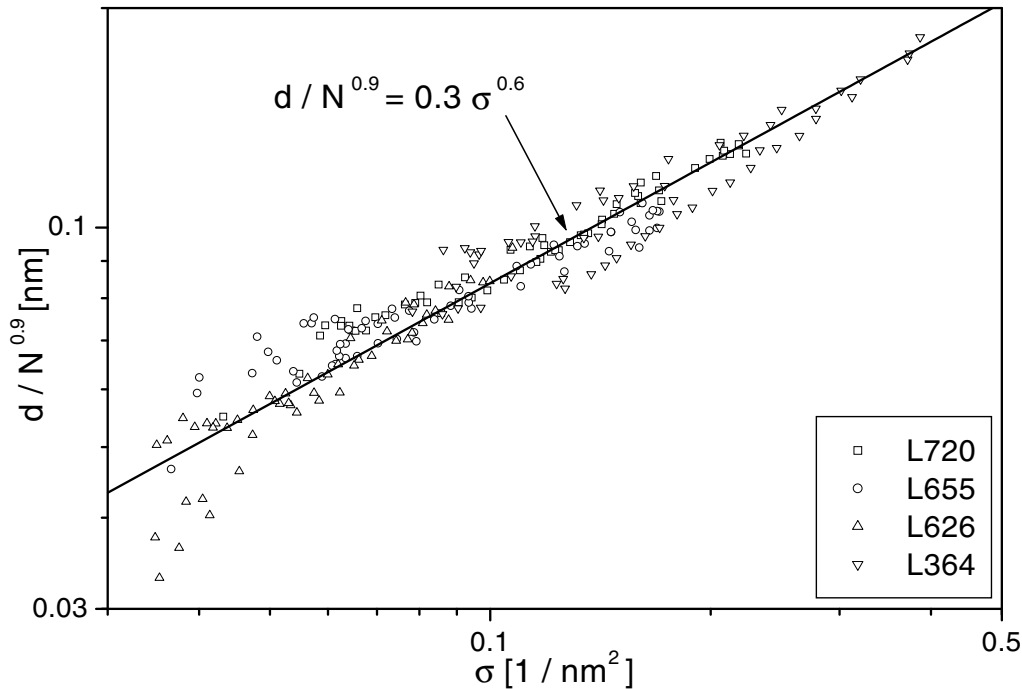


Abbildung 7.13: Dicken von Bürsten der linearen PIBs mit $N \geq 364$ über deren Ankerdichte

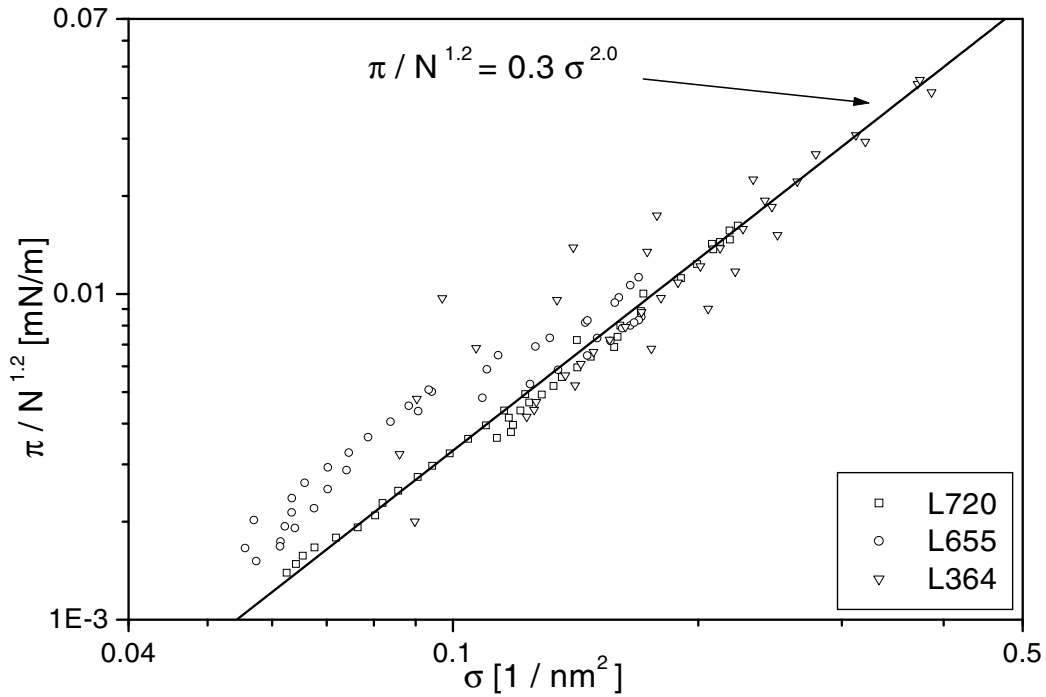


Abbildung 7.14: Oberflächendruck der längsten linearen PIBs ohne L626 über der Ankerdichte

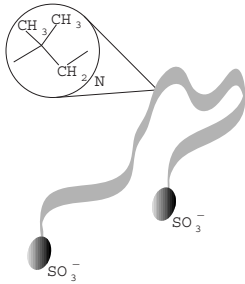
Wie schon bei den exemplarischen Einzelmessungen (\rightarrow Anhang) zu erkennen ist, skaliert die Dicke also mit $\sigma^{0.6}$. Ein Exponent von 0.5 wird für Polymerbürsten in einem θ -Lösungsmittel vorhergesagt. Obwohl Heptan immer als Beispiel für ein gutes Lösungsmittel für Polyisobuten genannt wird, verhalten sich die Bürsten wie in einem θ - oder schlechteren Lösungsmittel. Auch $\pi \sim \sigma^2$ entspricht den theoretischen Vorhersagen für eine Bürste in einem θ -Lösungsmittel. Insofern sind die beiden Exponenten konsistent, wenn auch unerwartet.

Sowohl Dicke als auch Druck sollten in Polymerbürsten linear mit dem Polymerisationsgrad N skalieren. Für die Dickenfits ergibt sich unter sequentieller Vernachlässigung der kürzesten Polymere eine Annäherung an diese Vorhersage — für den Druck konnte dieses Verhalten nicht festgestellt werden. Auf die Probleme mit L626 bei den Druckmessungen wurde in diesem Abschnitt hingewiesen. Schon bei der beispielhaften Einzelmessung an diesem Polymer (siehe Anhang) zeigt sich, daß nur äußerst geringe Maximaldrücke von $\pi_{max} \approx 20 \text{ mN/m}$ erreicht wurden. Ähnliches gilt für die Druckmessungen an L655, allerdings produzieren die zugehörigen Punkte im Druckvergleich keine derartigen Ausreißer. Der Exponent von N im letzten Fit kann sicherlich der großen Streuung des reduzierten Datensatzes zugeschrieben und sollte nicht überbewertet werden. Die bei den umfassenderen Datensätzen festgestellte Abhängigkeit ($\pi \sim N^{0.9}$) stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der Theorie überein.

Die in dieser Untersuchung benutzten Ketten scheinen ausreichend lang zu sein, um den Einfluß der Steifigkeit der Polymere nicht entscheidend zutage treten zu lassen. Abweichungen bei den Dicken der kürzesten Kette (geringen adsorbierten Mengen) sind folglich darauf zurückzuführen, daß diese Messungen an die Grenzen der Auflösung der Meßmethode stoßen. Die L111-Dickenpunkte fügen sich schon harmonisch in den Verlauf der Punkte der längeren Polymere ein.

7.4 Bola-PIBs

In diesem Abschnitt werden einige beispielhafte Ergebnisse von Messungen beschrieben, die an Bola-Polyisobutenen, also PIBs mit zwei hydrophilen Sulfonat-Kopfgruppen, jede an einem Ende der Kette, an der Wasser/Heptan-Grenzfläche durchgeführt wurden. Diese Bolas standen in fünf verschiedenen, wohl definierten Kettenlängen zur Verfügung, wie aus Tab. 7.2 hervorgeht, in der neben den Molmassen auch die Polydispersitäten der Polymere verzeichnet sind:



Name	M_w [g/mol]	Polymerisationsgrad N	M_w/M_n
B086	4820	86	1.23
B171	9580	171	1.19
B340	19040	340	1.17
B580	32480	580	1.08
B789	44190	789	1.07

Tabelle 7.2: *Bola-Polyisobutene*

Für die Auswertung wurde derselbe Verlauf des Monomerkonzentrationsprofils innerhalb der Bürste normal zur Grenzfläche zugrunde gelegt wie bei den linearen Polymeren mit nur einem Kopf. Diese Annahme ist insofern kritisch, als eine Änderung des Monomerkonzentrationsprofils mit steigender Ankerdichte bei Bolas leicht vorstellbar ist: Zu Beginn sind alle adsorbierten Polymere mit beiden Köpfen verankert, mit zunehmender Ankerdichte lösen sich einzelne Köpfe von der Grenzfläche und der Anteil der mit nur einem Kopf gebundenen Bolas innerhalb der Bürste steigt kontinuierlich an. Im Verlauf dieser Umordnung würde zwischenzeitlich eine Monomerkonzentration vorzufinden sein, die sich aus der Summe zweier unterschiedlich hoher Parabeln ergibt (die mit beiden Köpfen gebundenen haben effektiv die halbe Länge). Da jedoch die Ellipsometrie, wie in Abschnitt 5.2 gezeigt, bezüglich des Skalenverhaltens nicht besonders empfindlich auf Profiländerungen reagiert, läßt sich diese Annahme rechtfertigen. Konsequenterweise sollten die berechneten Dicken in diesem Fall nicht mehr als absolute Dicken der Bürsten, sondern als zu den *rms*-Dicken proportionale Dickenwerte betrachtet werden. Typische Ergebnisse von Einzelmessungen sind im Anhang dargestellt.

Wie schon bei den linearen PIBs beschrieben, wurde sichergestellt, daß in dem gemeinsamen Datensatz für alle Bolas gleich viele Meßpunkte von jeder vermessenen Kettenlänge vertreten sind, um eine Über- oder Untergewichtung einzelner Kettenlängen zu vermeiden. Die Meßpunkte des gemeinsamen Datensatzes wurden wiederum nach der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Methode mit den folgenden Funktionen gefittet:

$$d = a_d \cdot N^{b_d} \cdot \sigma^{c_d} \quad \text{und} \quad \pi = a_\pi \cdot N^{b_\pi} \cdot \sigma^{c_\pi}, \quad (7.11)$$

wobei die a_s , b_s und c_s die zu bestimmenden Parameter sind. Bezüglich der Skalengesetze sind natürlich insbesondere die b_s und c_s von Interesse.

Für die Dicke ergab sich der beste Fit zu:

$$d \sim N^{0.9} \sigma^{0.6}, \quad (7.12)$$

was in bezug auf den Polymerisationsgrad den theoretischen Vorhersagen ($d \sim N^1$) sehr nahe kommt. Der Exponent von σ ist, wie auch schon bei den einzelnen Kettenlängen festge-

stellt wurde, zu hoch dafür, daß Heptan eigentlich ein gutes Lösungsmittel für Polyisobuten sein sollte. Der hier erhaltene Exponent deutet wiederum auf ein θ - oder schlechteres Lösungsmittel hin. In Abb. 7.15 sind die Meßpunkte samt Fitkurve doppeltlogarithmisch dargestellt.

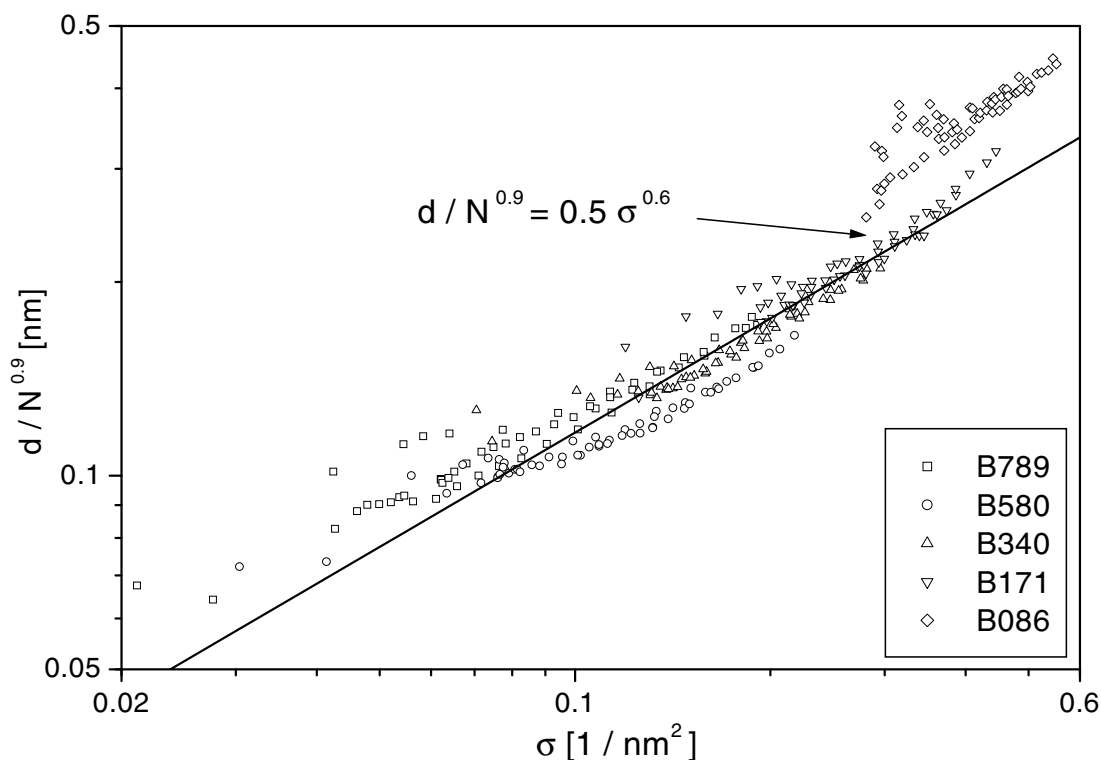


Abbildung 7.15: Doppeltlogarithmische Auftragung aller Bolla-Bürstendicken über der Ankerdichte entsprechend dem besten Fit (7.12)

Auffällig ist erneut die verhältnismäßig große Abweichung der kürzesten Kette von der Fitkurve. Die B086-Punkte zeigen eine deutlich größere Dicke und fallen damit ein wenig aus dem restlichen Datensatz heraus. Es ist also wieder derselbe Effekt zu beobachten wie bei den linearen Polymeren. Interessant ist die Frage, ob im Gegensatz zum Dickenverhalten, wie schon bei L056, das Druckverhalten von B086 nicht von dem der anderen Bollen abweicht.

Der Fit des Druckdatensatzes ergibt folgenden Zusammenhang:

$$\pi \sim N^{1.0} \sigma^{2.1}, \quad (7.13)$$

der innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Dickenfit konsistent ist: Die N -Abhängigkeit entspricht der Theorie und die σ -Abhängigkeit zeigt wiederum ein θ - oder schlechteres Lösungsmittel an. Die Fitkurve ist samt der Meßpunkte in Abb. 7.16 aufgetragen.

Die Meßpunkte zeigen in dieser doppeltlogarithmischen Auftragung eine sehr enge Verteilung um die Fitkurve. Die B086-Punkte sind diesmal keine Ausreißer, sondern fügen sich harmonisch in den Verlauf der anderen Punkte ein. Sie ähneln in ihrem Verhalten damit den L056-Punkten, die im Vergleich mit den anderen linearen PIBs auch im Dickenfit Ausreißer darstellten, während sie im Druckfit keinerlei Auffälligkeiten zeigten.

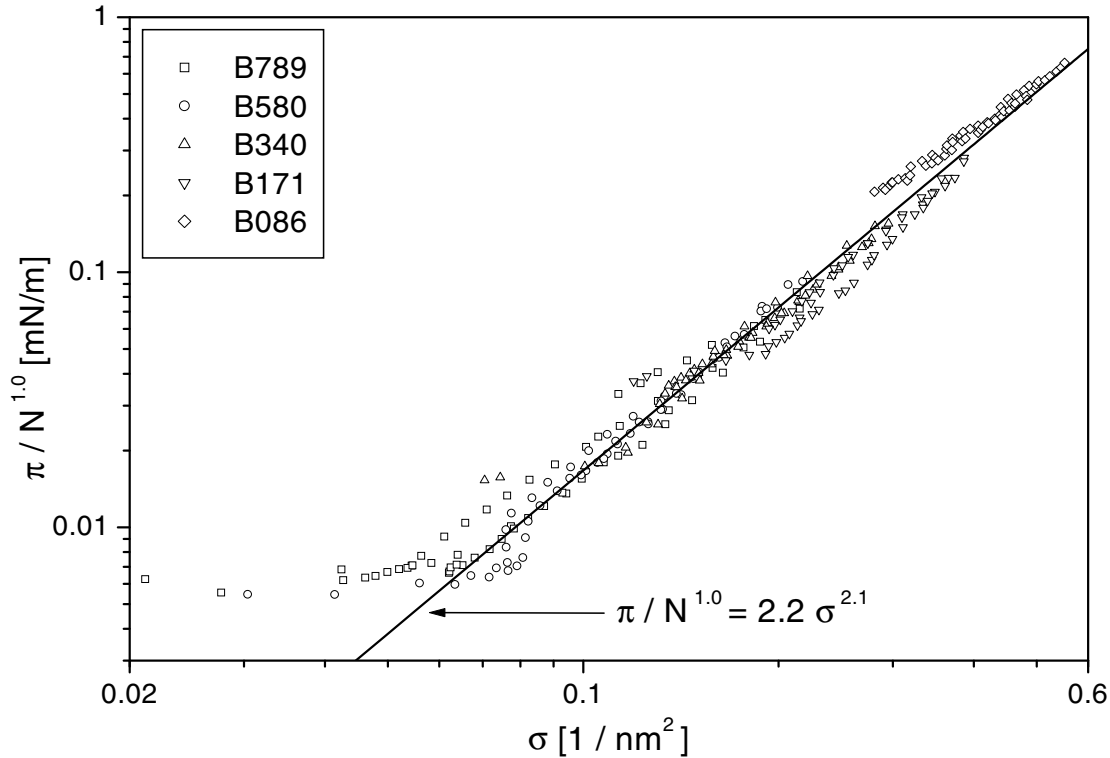


Abbildung 7.16: Doppeltlogarithmische Auftragung aller Bola-Grenzflächendrucke über der Ankerdichte entsprechend dem besten Fit (7.13)

Wenn die Möglichkeit in Betracht gezogen wird, daß die Bolas auch in der Bürste stets mit beiden Köpfen in der Grenzfläche verankert bleiben, so stellt sich erneut die Frage, ob bei dem B086 nicht doch die Kettensteifigkeit eine Rolle spielen kann, da das Polymer in diesem Fall effektiv nur noch die halbe Länge hat. Um diese Frage zu klären, wurden wie schon bei den linearen PIBs dieselben Fits unter Vernachlässigung der mit dem kürzesten Polymer gemessenen Punkte nochmals durchgeführt. Sie resultieren in fast identischen Ergebnissen:

$$d \sim N^{0.9} \sigma^{0.6} \quad \text{und} \quad \pi \sim N^{1.0} \sigma^{2.0} \quad (7.14)$$

Wiederum haben offensichtlich die großen Dicken-Fehlerbalken der B086-Punkte eine derart geringe Gewichtung dieser Punkte im Vergleich zu den längeren zur Folge, daß die Fitprozedur zu fast dem selben Ergebnis kommt, wenn die augenscheinlich abweichenden B086-Punkte nicht berücksichtigt werden. Die entsprechenden Fitkurven sind samt Meßpunkten in den Abb. 7.17 und 7.18 dargestellt.

Auch eine weitere Reduzierung des Datensatzes um die mit der nächst kürzesten Kette (B171) aufgenommenen Punkte bringt keine wesentliche Veränderung bis auf die, daß nun auch in dem Dickenfit genau die von der Theorie vorhergesagte Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad N reproduziert wird:

$$d \sim N^{1.0} \sigma^{0.6} \quad \text{und} \quad \pi \sim N^{1.0} \sigma^{2.0} \quad (7.15)$$

Es deutet also alles darauf hin, daß sich die untersuchten unterschiedlich langen Bola-Polymeren, bis auf die Dickenabweichung der kürzesten, nicht verschieden verhalten. Sie folgen im

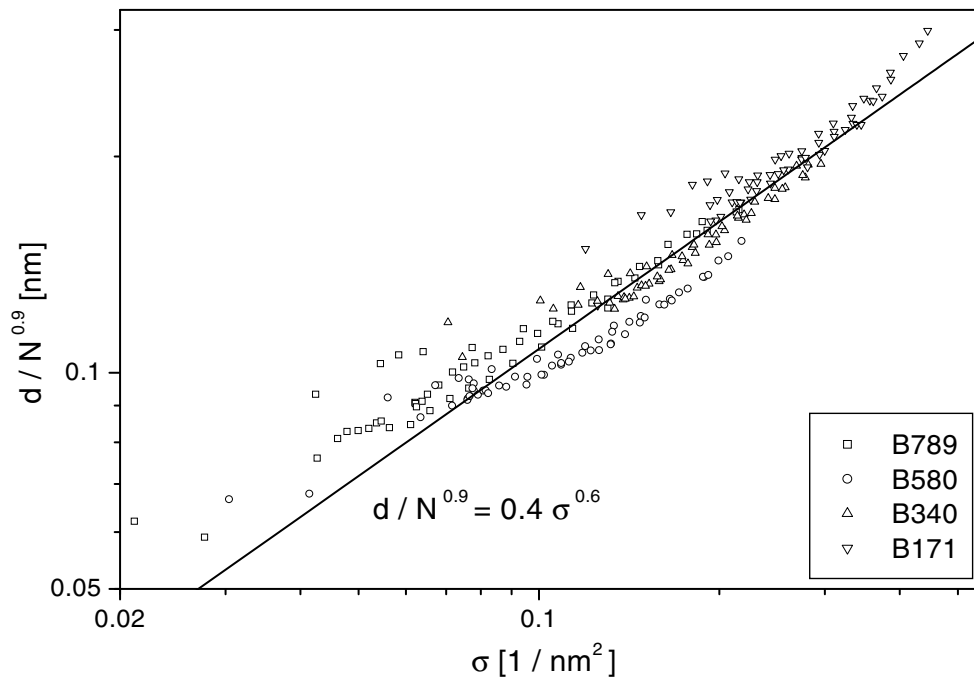


Abbildung 7.17: Doppeltlogarithmische Auftragung aller Bola-Bürstendicken über der Ankerdichte entsprechend dem besten Fit für alle Bolas ab B171

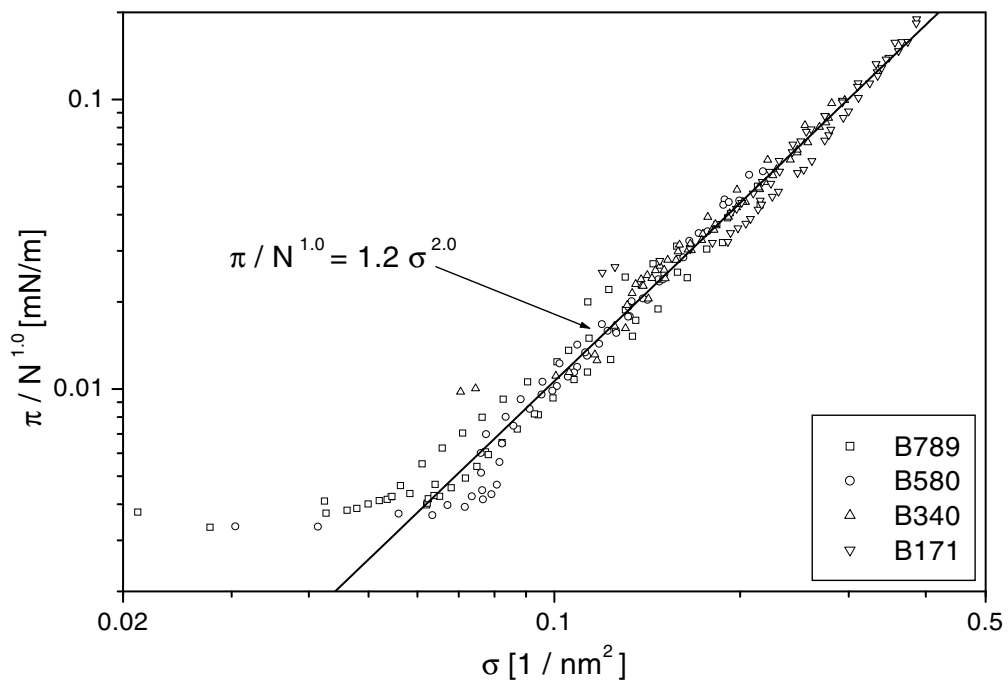


Abbildung 7.18: Doppeltlogarithmische Auftragung aller Bola-Grenzflächendrücke über der Ankerdichte entsprechend dem besten Fit für alle Bolas ab B171

Rahmen der Fehlergenauigkeit identischen Skalengesetzen, die aber keine Polymerbürste in einem guten Lösungsmittel beschreiben. Statt dessen deuten die Exponenten, wie schon bei den linearen PIBs, auf ein θ -Lösungsmittel hin.

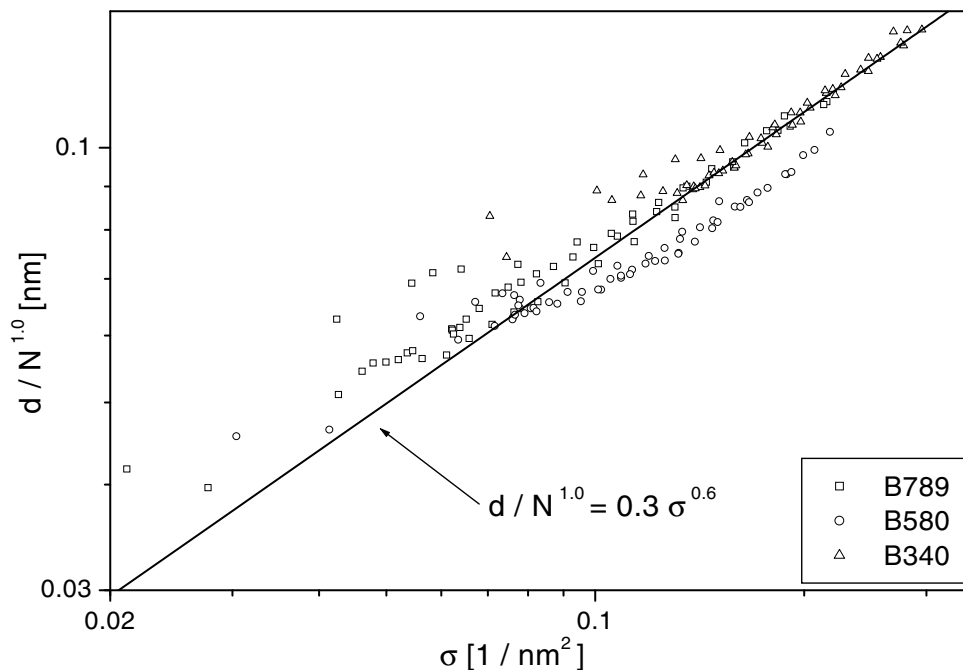


Abbildung 7.19: Doppeltlogarithmische Auftragung aller Bola-Bürstendicken über der Ankerdichte entsprechend dem besten Fit für alle Bolas ab B340

Bei den Messungen an den Bola-PIBs traten keinerlei Einbrüche der ellipsometrischen Winkel auf. Dies steht im krassen Gegensatz zu den Messungen an den linearen PIBs, bei denen nahezu jede Messung einen oder gar mehrere dieser Einbrüche zeigte. Die mit den Bolas gebildeten Filme sind offenbar deutlich homogener als die der linearen PIBs. Es gibt zwei Ansätze, dieses qualitativ unterschiedliche Verhalten zu erklären:

Einerseits könnte es sein, daß die Bolas bis zu hohen Ankerdichten mit beiden Köpfen verankert und die Ketten stark verschlungen sind. Durch die Fixierung beider Kettenenden an der Grenzfläche wäre es deutlich schwieriger, diese Verschlingungen aufzulösen, als bei den linearen Polymeren, womit der Bildung von Rissen entgegengewirkt wäre. Andererseits könnte das Gegenteil der Fall sein, nämlich eine Stabilisierung des Films durch die sich abstoßenden freien Ladungen im Innern des Films, die bei Verankerung der Bolas mit nur einem Kopf auftreten könnten.

Demgegenüber zeigt ein Vergleich mit den Ergebnissen der an den Datensätzen der linearen PIBs durchgeführten Fits, daß die jeweiligen Exponenten geringfügig bis gar nicht voneinander abweichen. Diese Beobachtung legt nahe, die Datensätze der linearen und der Bola-PIBs zusammenzufassen um festzustellen, ob die Punkte der verschiedenartigen Polymere wirklich dasselbe Skalerverhalten zeigen. Dieser Vergleich wird im nächsten Abschnitt vorgenommen.

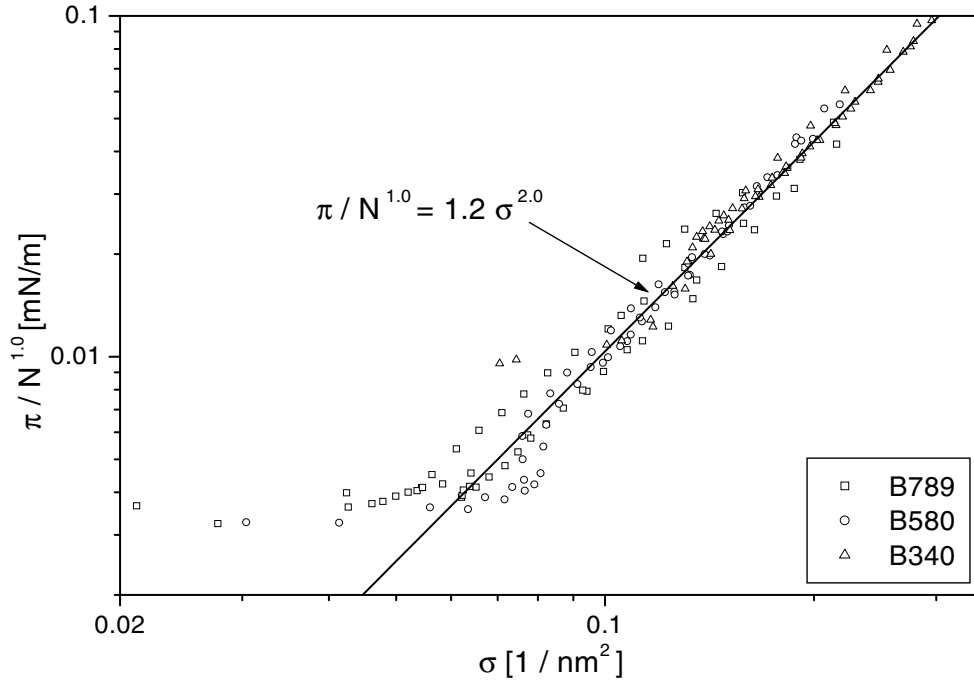


Abbildung 7.20: Doppeltlogarithmische Auftragung aller Bola-Grenzflächendrücke über der Ankerdichte entsprechend dem besten Fit für alle Bolas ab B340

7.5 Vergleich von linearen und Bola-PIBs

Stellt man die im Anhang aufgeführten Einzelmessungen der linearen und der Bola-Polyisobutene vergleichbaren Polymerisationsgrades gegenüber, so wird deutlich, daß bei gegebenen relativen Ankerdichten $\sigma^* = \sigma \pi r_g^2$ nahezu identische Bürstendicken erreicht werden. Vergleicht man z.B. die Dicken von L720 und B789 bei einer relativen Ankerdichte von 30, so ergeben sich in beiden Fällen Werte von $d \approx 60\text{nm}$, wobei die Dicke von B789 geringfügig größer ist.

Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß die Bola-Polymere sich analog den linearen Polymeren verhalten und im Bürstenregime mit nur einem Kopf an der Grenzfläche verankert sind, während sich der andere irgendwo in der Bürste befindet. Wenn der Anteil der doppelt gebundenen Bolas vernachlässigbar gering ist, dann sollte das Monomerkonzentrationsprofil innerhalb der Bola-Bürsten mit dem innerhalb der linearen Bürsten vergleichbar sein. Damit werden auch die berechneten Dicken vergleichbar und die dargestellte Übereinstimmung der Dicken wäre konsistent erklärt.

Um diese an einzelnen Punkten gemachte Beobachtung zu überprüfen, wurden die Dicken- und die Druckdatensätze der beiden Polymersorten vereinigt. An diesen gemeinsamen Datensätzen (wobei im Druckdatensatz von vornherein die Punkte von L626 fehlten) wurden dann wieder die schon in den letzten Abschnitten beschriebenen Fits durchgeführt. Für die Dicke ergab sich der folgende, in Abb. 7.21 dargestellte Zusammenhang:

$$d \sim N^{0.9} \sigma^{0.6} \quad (7.16)$$

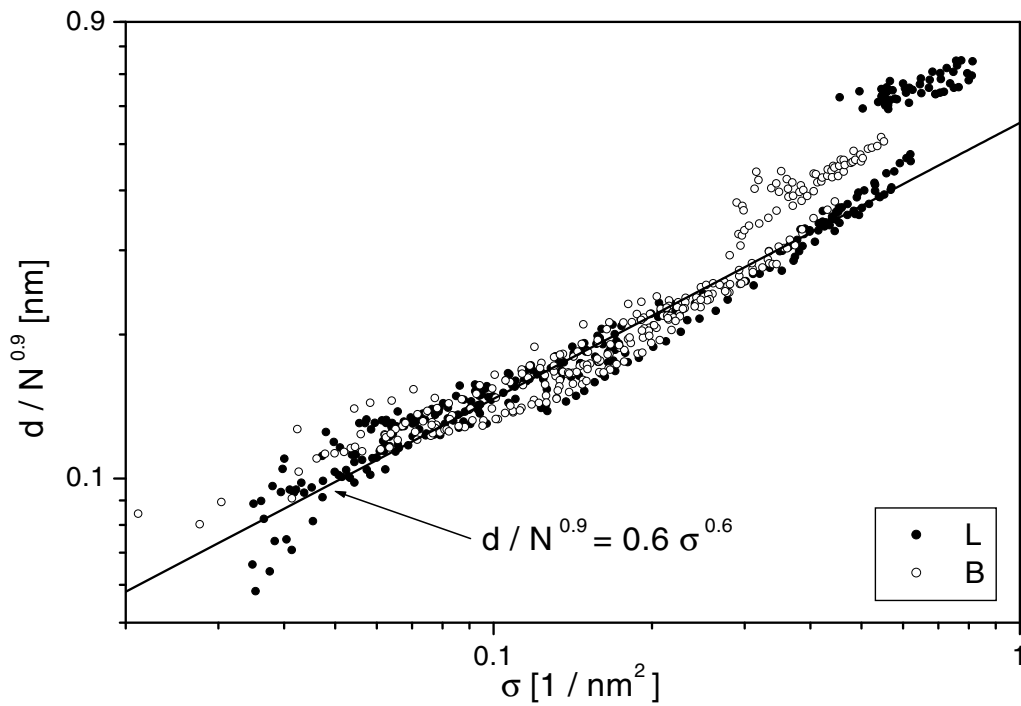


Abbildung 7.21: Bürstendicken aller vermessenen linearen und Bola-PIBs mit $N \geq 56$ über deren Ankerdichte samt bestem Fit

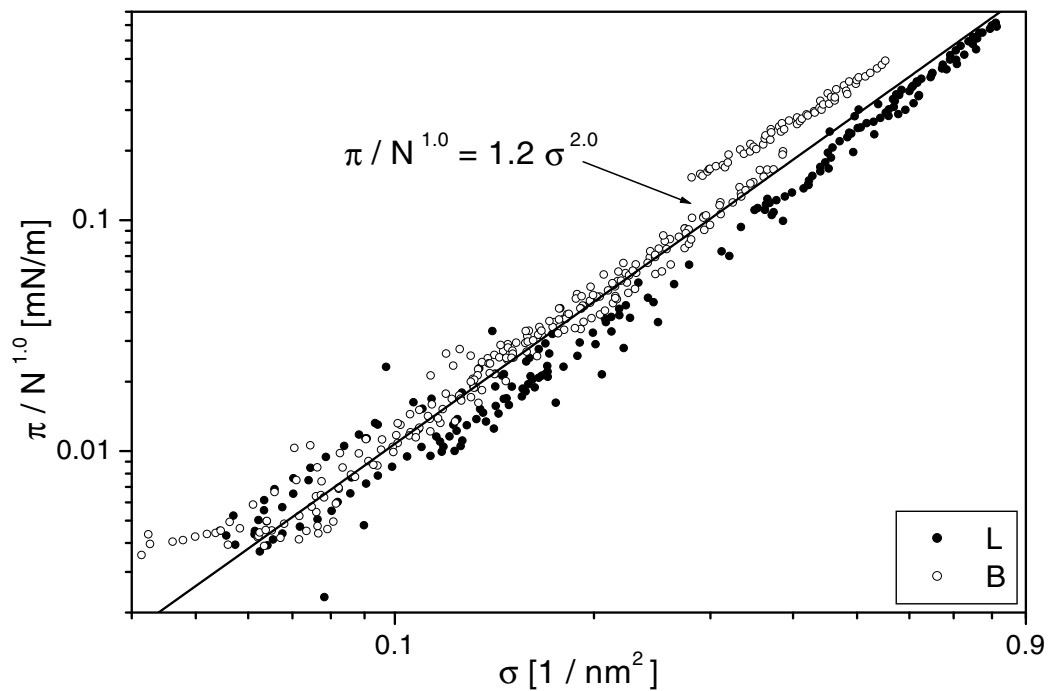


Abbildung 7.22: Mit der Kettenlänge skalierte Druckwerte aller vermessenen linearen und Bola-PIBs mit $N \geq 56$ (bis auf L626) über deren Ankerdichte samt bestem Fit

Bis auf die schon bei den getrennten Vergleichen abweichenden Punkte von L056 und B086 liegen die L- und B-Punkte perfekt übereinander. Wären sie in Abb. 7.21 nicht durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet, könnte man sie nicht unterscheiden. Die Streuung um die Fitkurve ist also durch das Zusammenfassen der Dickendatensätze nicht vergrößert worden. Die Exponenten des Fits reproduzieren die Ergebnisse, die schon beim Vergleich der linearen PIBs und der Bolas untereinander gewonnen wurden.

Für den gemeinsamen Druckdatensatz ergibt der beste Fit:

$$\pi \sim N^{1.0} \sigma^{2.0} \quad (7.17)$$

Die entsprechend mit $N^{1.0}$ skalierten Druckpunkte sind in Abb. 7.22 zusammen mit der Fitkurve doppeltlogarithmisch über σ aufgetragen.

Wieder liefert der Fit das schon bekannte Ergebnis: eine lineare Abhängigkeit des Drucks von der Kettenlänge und eine quadratische von der Ankerdichte. Bei näherer Betrachtung der Abb. 7.22 zeigt sich jedoch eine Besonderheit: Obwohl die Druckdaten der linearen PIBs und der Bolas recht gut zusammenpassen, sind die Boladrücke im Mittel geringfügig höher als die entsprechenden Drücke der linearen PIBs. Unter der für diese Vergleiche gemachten Voraussetzung, daß die Bolas mit nur einem Kopf verankert sind, liefert die zusätzliche Abstößung der innerhalb der Bürste befindlichen, ungebundenen, geladenen Köpfe eine plausible Erklärung für diese Beobachtung.

Wie schon bei den Vergleichen innerhalb der beiden Polymertypen soll erneut überprüft werden, inwiefern sich die Fitergebnisse unter Vernachlässigung der kürzesten Ketten verändern. In diesem Fall werden pro Schritt immer gleich zwei Kettenlängen fallengelassen, im ersten also die Punkte von L056 und von B086, so daß nur noch die Polymere mit $N \geq 111$ Berücksichtigung finden.

Der Dickenfit für diesen gemeinsamen, einfach reduzierten Datensatz ergibt:

$$d \sim N^{0.9} \sigma^{0.6} \quad (7.18)$$

Die Unterschiede im Vergleich zum Fit des kompletten Datensatzes treten bei den Exponenten erst in der zweiten Nachkommastelle auf, so daß die einzige offensichtliche Änderung, wie in Abb. 7.23 dargestellt, im Proportionalitätsfaktor stattfindet.

Auch in dieser letztendlich nur vergrößerten Auftragung der Dickenpunkte, in der die typischen Ausreißer L056 und B086 fehlen, zeigt sich eine perfekte Übereinstimmung der mit den beiden Polymertypen gemessenen Dickenwerte.

Wird der einfach reduzierte, gemeinsame Druckdatensatz der Fitprozedur unterworfen, so gelangt man zu folgendem Ergebnis:

$$\pi \sim N^{1.1} \sigma^{2.1} \quad (7.19)$$

Es tritt in diesem Fall also eine leichte Veränderung im Vergleich zum vollständigen Datensatz auf. Beide Exponenten ändern sich jedoch nur geringfügig. Betrachtet man die entsprechend der neuen Abhängigkeit des Drucks von der Kettenlänge skalierten Daten, die in Abb. 7.24 dargestellt sind, so zeigt sich — wie auch nicht anders zu erwarten —, daß immer noch die Boladrücke gegenüber den Drücken der linearen Polymere leicht erhöht sind. Eine Ausnahme von dieser Regel bilden nur die Punkte des Polymers L655, die zwar in Abb. 7.24 nicht gesondert gekennzeichnet, aber leicht zu identifizieren sind, da sie die einzigen L-Punkte

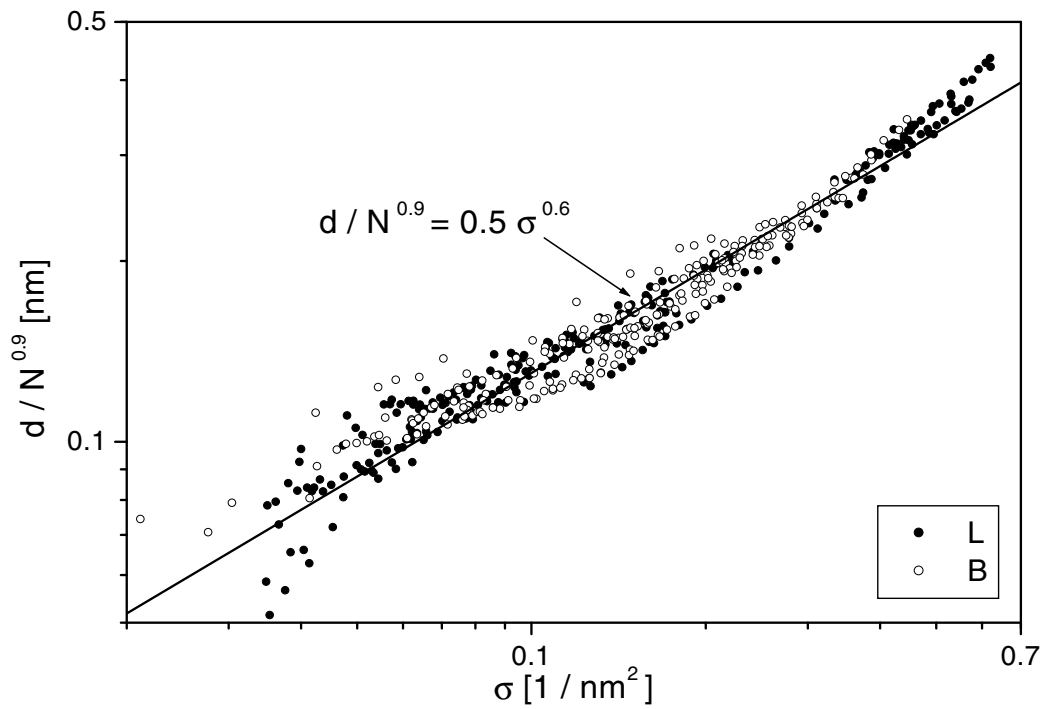


Abbildung 7.23: Bürstendicken aller vermessenen linearen und Bola-PIBs mit $N \geq 111$ über deren Ankerdichte samt bestem Fit

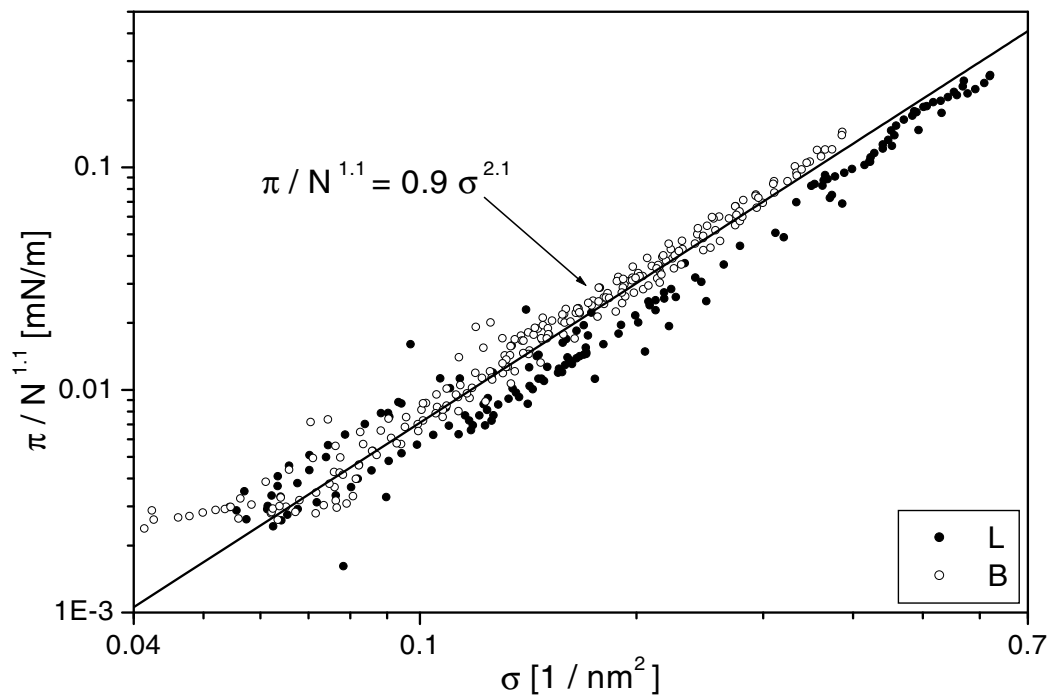


Abbildung 7.24: Druckwerte aller vermessenen linearen und Bola-PIBs mit $N \geq 111$ (bis auf L626) über deren Ankerdichte samt bestem Fit

oberhalb der Fitkurve sind. Für dieses abweichende Verhalten wurde noch keine plausible Erklärung gefunden, wobei aber nochmals darauf hingewiesen werden soll, daß dieses Polymer auch bei der im Anhang vorgestellten Einzelmessung dadurch auffällt, daß mit ihm keine Drücke von $\pi \geq 23mN/m$ erreicht werden konnten. Dennoch soll diese Beobachtung hier nicht überbewertet werden. Der Trend, daß beide Polymertypen denselben Skalengesetzen folgen, wobei die Bolas zu leicht erhöhten Druckwerten verschoben sind, bleibt deutlich zu erkennen.

Der zweite Schritt der Datenreduktion, in diesem Fall um die mit den Polymeren L111 und B171 aufgenommenen Punkte, führte zu den folgenden Abhängigkeiten der Dicke und des Drucks von Kettenlänge und Ankerdichte:

$$d \sim N^{1.0} \sigma^{0.6} \quad \text{und} \quad \pi \sim N^{0.9} \sigma^{2.0} \quad (7.20)$$

Die unter Berücksichtigung dieser N -Abhängigkeiten skalierten Punkte können samt der Fitkurven in den Abb. 7.25 und 7.26 betrachtet werden.

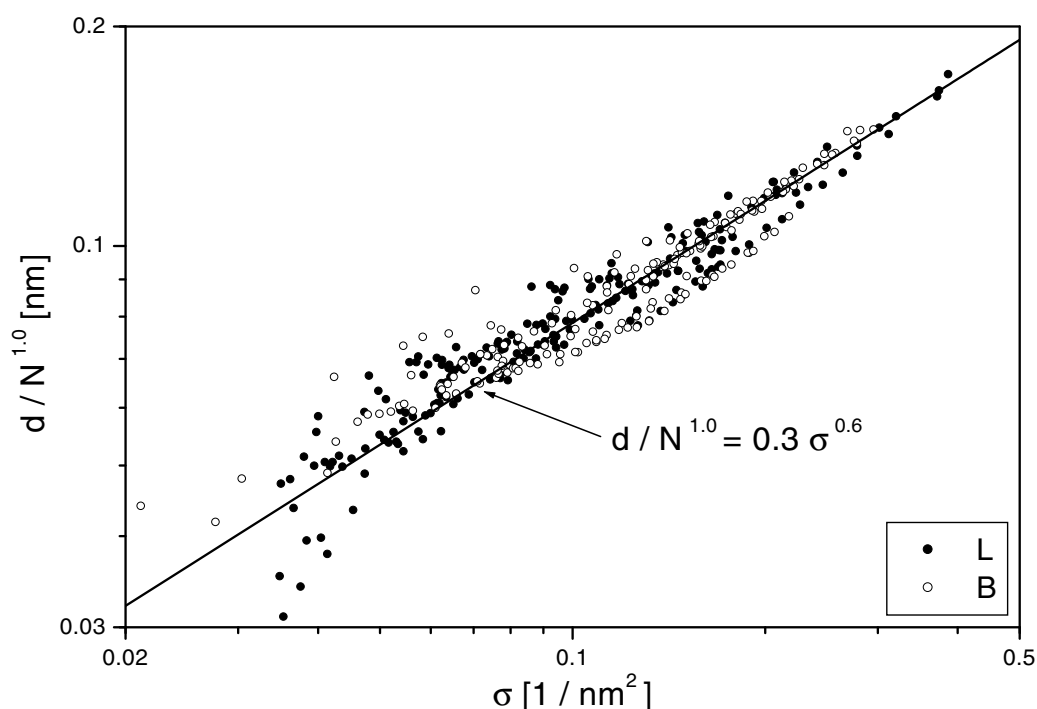


Abbildung 7.25: Bürstendicken aller vermessenen linearen und Bola-PIBs mit $N \geq 340$ über deren Ankerdichte samt bestem Fit

Aus den Ausführungen dieses Abschnitts lassen sich einige Schlüsse ziehen. Sie bestätigen zum einen vorher gemachte Beobachtungen, stellen zum anderen aber komplett neue Erkenntnisse dar:

Die Bürsten der linearen und der Bola-PIBs zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit ein identisches Skalenverhalten sowohl bezüglich des Drucks als auch bezüglich der Dicke. Die Bola-Polymere zeigen gegenüber den linearen leicht erhöhte Drücke. Die jeweils kürzesten Ketten zeigen dasselbe Skalenverhalten wie die längeren. Die Abweichungen in der absoluten Dicke dieser kürzesten Ketten sind auf Auflösungsprobleme der Ellipsometrie zurückzuführen, was

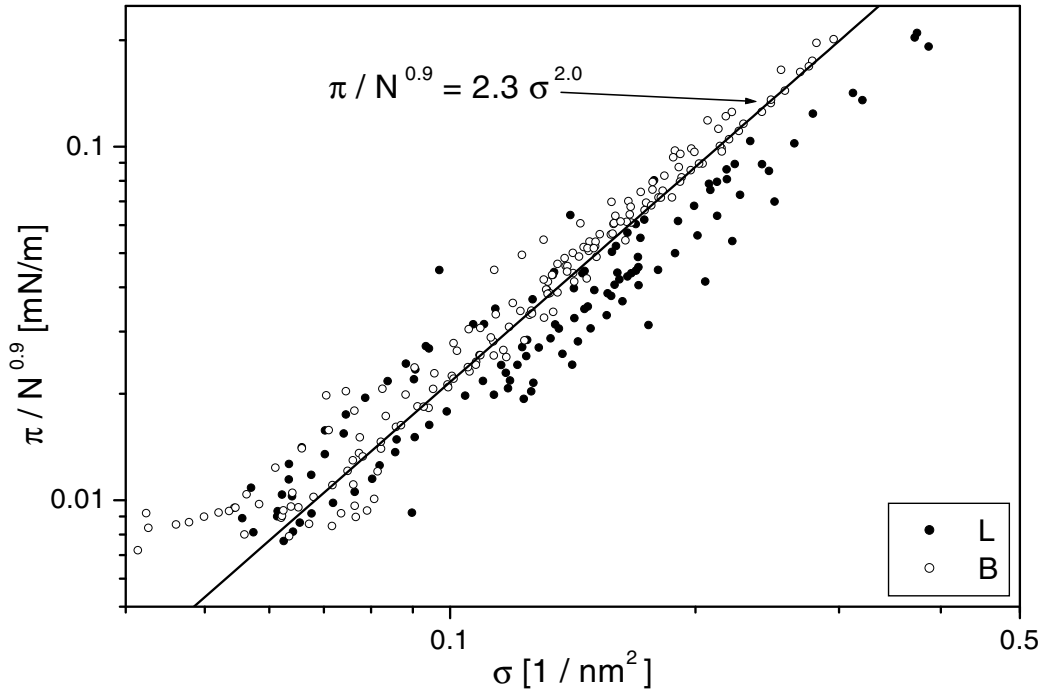


Abbildung 7.26: Fit der Druckwerte aller vermessenen linearen und Bola-PIBs mit $N \geq 340$ (bis auf L626)

aus dem vollkommen harmonischen Einpassen ihrer Druckpunkte in den Verlauf der Punkte der längeren Ketten geschlossen werden kann. Die Bolas sind bei diesen Messungen im Bürstenregime überwiegend mit nur einem Kopf in der Grenzfläche verankert.

Als Beweis der letzten Aussage soll hier noch einmal ein Vergleich der Datensätze der beiden Polymertypen unter der Annahme, daß die Bolas mit beiden Köpfen verankert sind, gemacht werden um zu zeigen, daß dieser Ansatz zu Widersprüchen führt:

Wenn ein Bola mit beiden Köpfen verankert ist, dann sollte es sich im Rahmen der Skalentheorien am besten dadurch beschreiben lassen, daß dieses Bola-Polymer durch zwei lineare Polymere halber Länge ersetzt wird, die an ihren kopflosen Enden verknüpft sind. Diese Verknüpfung an den Enden könnte in den Theorien als eine zusätzliche, attraktive Wechselwirkung zwischen den Polymeren halber Länge behandelt werden. Sollte sie einen Effekt auf die Meßwerte haben, dann würde sich dieser am ehesten in einer Druckerniedrigung zeigen. Vermutlich ist diese Wechselwirkung aber in der Realität zu vernachlässigen. Ein Bola-Polymer wird also im folgenden durch zwei genau halb so lange, mit nur einem Ende an der Grenzfläche verankerte Polymere ohne die zusätzliche Anziehung beschrieben werden.

Für den Vergleich der L- und der B-Polymere bedeutet das, daß die B-Datensätze vor dem Zusammenführen mit den L-Datensätzen folgendermaßen manipuliert werden müssen: N wird halbiert und σ wird verdoppelt. Als Beispiel soll im folgenden die Dicke der Polymere mit $N \geq 111$ näher untersucht werden (B171 ist jetzt zwar effektiv durch zwei Polymere mit $N = 86$ ersetzt, wird aber immer noch mit betrachtet). Der Fit der linearen zusammen mit den derart veränderten Bola-Daten ergibt:

$$d \sim N^{0.8} \sigma^{0.6}, \quad (7.21)$$

weicht also erst einmal nicht wesentlich von dem in Gl. (7.18) für die Einbeziehung der vollen Bolalänge angegebenen ab. Betrachtet man jedoch die entsprechend skalierten Punkte in Abb. 7.27, so wird insbesondere im Vergleich mit Abb. 7.23 deutlich, daß dieser Fit für halbe Längen eine deutlich schlechtere Anpassung an die Meßpunkte darstellt. Die Punkte streuen viel weiter um die eingezeichnete Fitkurve.

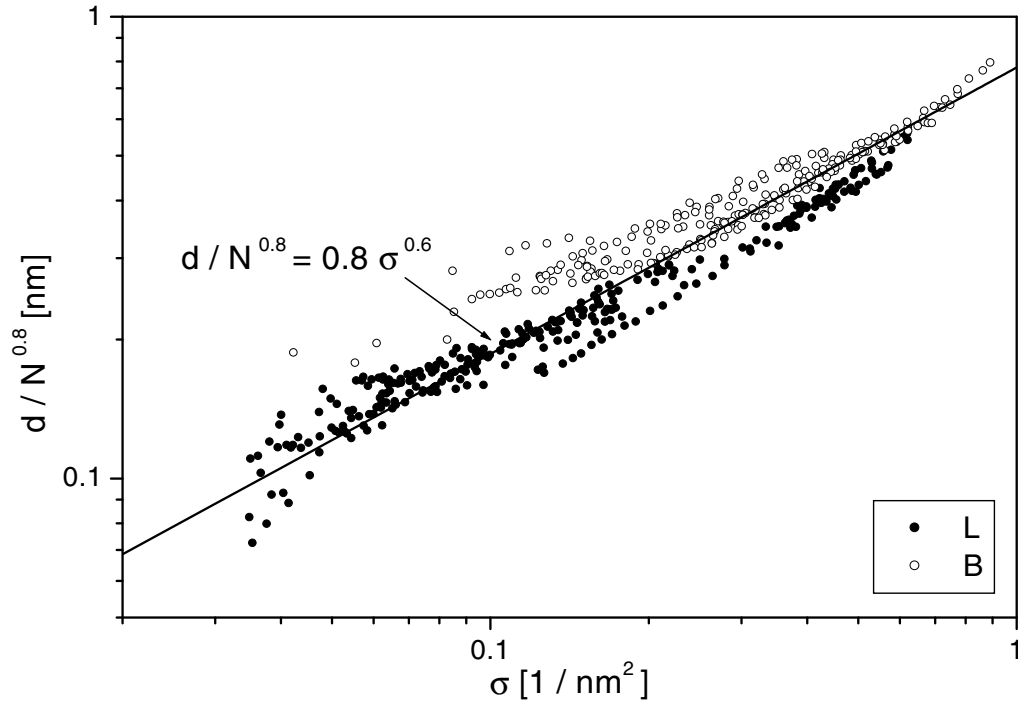


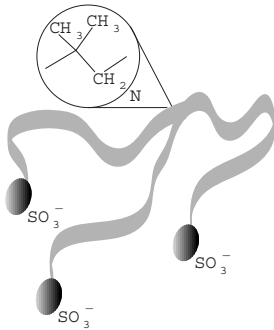
Abbildung 7.27: Bürstendicken der linearen und der Bola-PIBs mit $N \geq 111$ über deren Ankerdichte samt bestem Fit unter der Annahme, daß die Bolas mit beiden Köpfen in der Grenzfläche verankert sind.

Diese Darstellung kann jedoch nur als Indiz dafür gewertet werden, daß die Bolas in der Bürste nur noch mit einem Kopf in der Grenzfläche verankert sind. Ein Beweis für diese angenommene Struktur kann jedoch mit Hilfe der Brechungsindizes in der Bürste bei gegebener Ankerdichte gebracht werden: Wären die Bolas mit beiden Köpfen verankert, dann müßte innerhalb der Bürste bei gegebener, unmanipulierter Ankerdichte und derselben Höhe wie von vergleichbar langen linearen Polymeren die Monomerkonzentration innerhalb der Bürste deutlich höher sein. Das läßt sich damit begründen, daß die kürzeren Ketten stärker gestreckt sein müßten als die doppelt so langen, um die gleiche Dicke zu erreichen. Eine stärkere Streckung kann aber nur eine Folge einer erhöhten Monomerkonzentration sein. Diese müßte sich deutlich im aus den ellipsometrischen Daten berechneten maximalen Brechungsindex innerhalb der Bürste niederschlagen. Ein Vergleich der Daten zeigt aber, daß sich ähnlich lange Ketten bei gleicher Ankerdichte darin nicht unterscheiden, z.B. ergibt sich für L720 bei $\sigma = 0.2 \text{ nm}^{-2}$ ein maximaler Brechungsindex innerhalb der Bürste von $n_{max} = 1.427$ und für B789 bei $\sigma = 0.2 \text{ nm}^{-2}$ wird $n_{max} = 1.428$ gefunden. Diese Angaben sind gerundet. Ein Unterschied besteht faktisch erst in der vierten Nachkommastelle und läßt sich allein dadurch erklären, daß $789 > 720$ ist. — Der überwiegende Anteil von ihnen ist also mit nur einem Kopf verankert.

7.6 Stern-PIBs

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse von Messungen vorgestellt, die an Adsorptionsschichten von Stern-Polyisobutenen durchgeführt wurden. Diese Polymere sind ähnlich den vorher beschriebenen linearen und Bola-PIBs aufgebaut. Allerdings tragen sie noch eine weitere Sulfonat-Kopfgruppe mehr als die Bolas. Diese drei Kopfgruppen sind über Polyisobutenketten, die alle drei identische Längen aufweisen, mit einer zentralen Gruppe verbunden. Im Rahmen der Theorien für das Skalenverhalten von Polymerbürsten im Lösungsmittel würde man ein solches Polymer spontan durch drei lineare Polymere mit nur einer Kopfgruppe, die an ihren Schwanzenden miteinander verbunden sind, beschreiben wollen. Daß dies möglicherweise nicht so einfach möglich ist, wurde schon bei der Auswertung der Messungen an den Bolas deutlich. Dennoch soll auch hier zunächst versucht werden, sie in den Rahmen der Theorien zu zwingen, die eigentlich für lineare Polymere entwickelt wurden. Für die Auswertung wurde wiederum dasselbe Monomerkonzentrationsprofil zugrunde gelegt wie bei den linearen PIBs und den Bolas.

Von den Stern-Polymeren standen für die Messungen vier engverteilte Polymere mit unterschiedlichen Kettenlängen zur Verfügung. Eine genauere Beschreibung dieser S-PIBs findet sich in Tab. 7.3. Der dort angegebene Polymerisationsgrad bezieht sich auf die gesamte Anzahl der Monomere pro Polymer. Jeder der drei Arme dieser Polymere weist folglich nur ein Drittel der durch den Polymerisationsgrad gegebenen Länge auf.



Name	M_w [g/mol]	Polymerisationsgrad N	M_w/M_n
S072	4030	72	1.21
S232	12990	232	1.15
S386	21620	386	1.07
S713	39930	713	1.06

Tabelle 7.3: Stern-Polyisobutene

Im folgenden sollen alle an den Stern-Polyisobutenen durchgeführten Messungen wieder in einer gemeinsamen Auswertung zusammengefaßt werden. Wie auch schon bei den linearen PIBs und den Bolas wird erneut versucht werden, durch Reskalierung der Dicke und des Drucks mit der Kettenlänge, die verschiedenen Meßkurven zu einer einheitlichen zusammenzufassen. Zu diesem Zweck wurden alle Datenpunkte in einer Datei zusammengeführt. Einige Punkte wurden aussortiert, um sicher zu stellen, daß in der gemeinsamen Datei alle Kettenlängen mit derselben Anzahl an Punkten vertreten sind. Die Vorgehensweise ist folglich analog der schon für die linearen und für die Bola-PIBs beschriebenen. Diese Datei, in der zu jedem Punkt neben der Dicke, dem Druck, der Ankerdichte und dem Polymerisationsgrad auch noch die entsprechenden Fehlerbalken verzeichnet sind, wurde also wiederum mit den folgenden Funktionen wie in Abschnitt 4.2 beschrieben gefittet:

$$d = a_d \cdot N^{b_d} \cdot \sigma^{c_d} \quad \text{und} \quad \pi = a_\pi \cdot N^{b_\pi} \cdot \sigma^{c_\pi}, \quad (7.22)$$

mit den a_s , b_s und c_s als freien Parametern.

Für die Dicke ergibt der beste Fit über alle Stern-Kettenlängen:

$$d \sim N^{1.0} \sigma^{0.8} \quad (7.23)$$

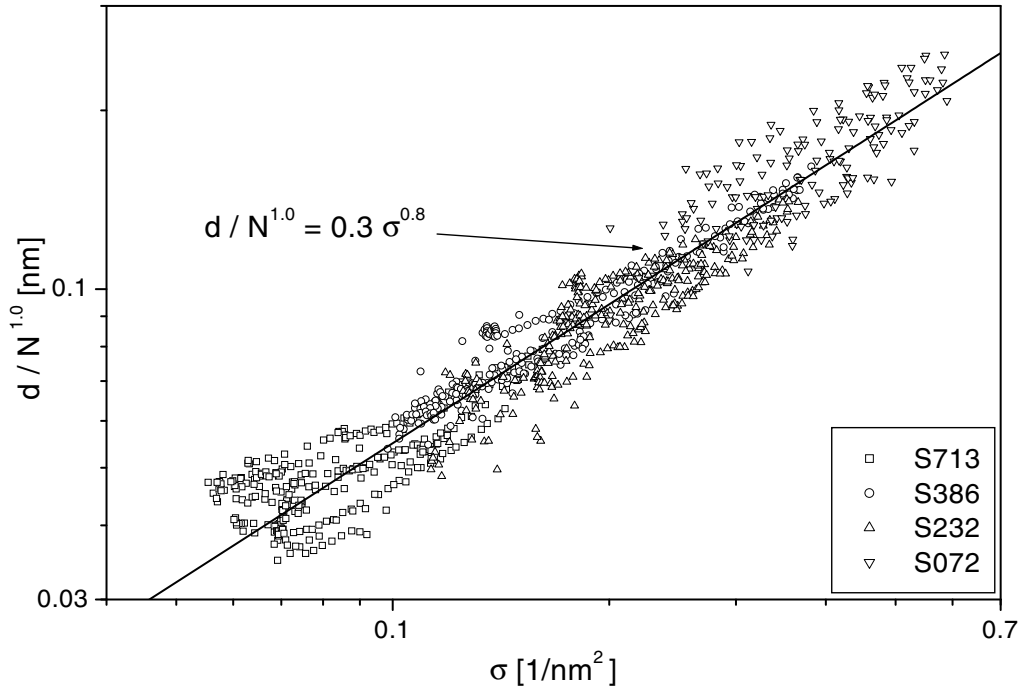


Abbildung 7.28: Mit der Kettenlänge skalierte Dicken aller vermessenen Stern-Polymerbürsten über der Ankerdichte in doppeltlogarithmischer Auftragung

Die entsprechend skalierten Punkte sind in Abb. 7.28 eingezeichnet. Neben diesen Punkten ist zusätzlich noch die dem besten Fit entsprechende Linie eingetragen. Erstaunlicherweise bilden die Punkte, die aus Messungen an dem kürzesten Polymer (S072) stammen, keine Ausreißer. Statt dessen fügen sich diese Punkte gut in den Verlauf der anderen ein. Allerdings wird auch deutlich, daß die Punkte eine große Streuung um die Fitkurve herum aufweisen. Der Grund für diese große Streuung ist wegen der hohen Punktzahl in der Abbildung nur schwer zu erkennen, wird aber bei genauerer Betrachtung des Fitergebnisses deutlich:

Der Exponent der Kettenlänge entspricht exakt den Erwartungen, so diese denn von linearen Polymeren auch auf diesen Polymertyp übertragen werden. Das Problem liegt im Exponenten der Ankerdichte, der einen Wert von 0.8 angenommen hat. Dieser Wert steht im krassen Widerspruch zu dem innerhalb der Einzelmessungen erhaltenen, der für alle Kettenlängen im Bereich von 0.6 liegt (siehe Anhang). Die Fitkurve verläuft also in dieser doppeltlogarithmischen Darstellung nicht parallel zu den Punkten von Einzelmessungen. Dieser Umstand wird nur deshalb in der Abbildung nicht deutlich, weil die hohe Anzahl der dargestellten Punkte deren Zuordnung erschwert. Letztendlich kann diese Beobachtung dahingehend interpretiert werden, daß diese Polymere dem vorgeschlagenen, einfachen Skalenverhalten nicht folgen. Sie passen einfach nicht zur Fitfunktion. Ist in diesem Fall vielleicht wirklich die kürzeste Kette für die Verzerrung der Fitparameter verantwortlich?

Um diese Frage zu beantworten, wurden aus dem gemeinsamen Datensatz alle S072-Punkte entfernt. Die übriggebliebenen Punkte der längeren Ketten wurden daraufhin wieder derselben Fitprozedur unterworfen, die zu folgendem Ergebnis führte:

$$d \sim N^{1.0} \sigma^{0.8} \quad (7.24)$$

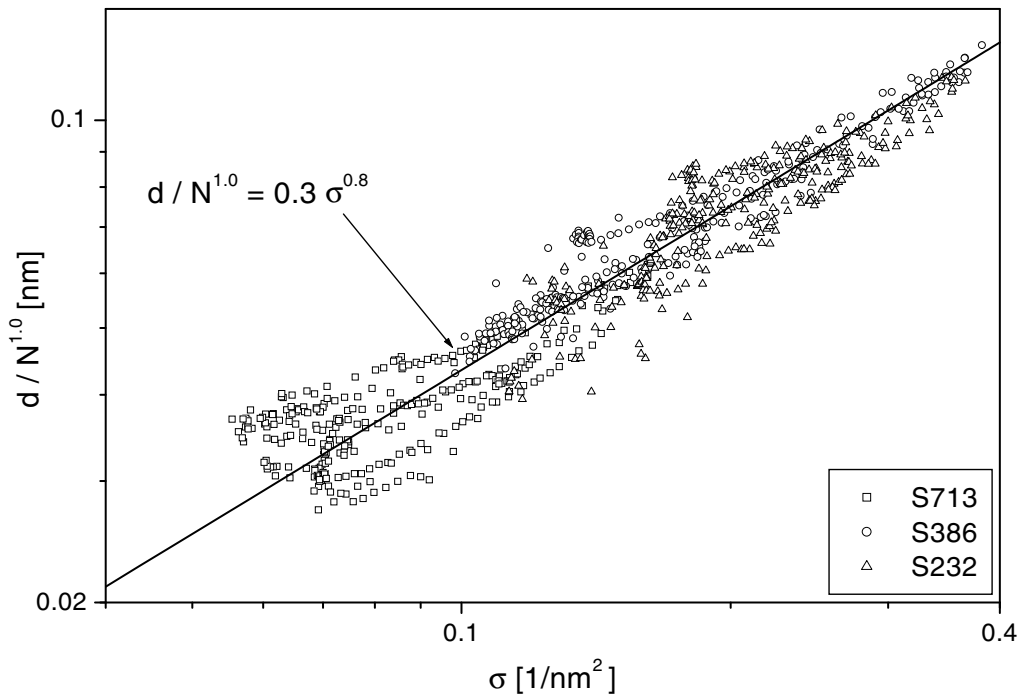


Abbildung 7.29: Mit der Kettenlänge skalierte Dicken aller vermessenen Stern-Polymerbürsten mit $N \geq 232$ über der Ankerdichte in doppeltlogarithmischer Auftragung

Die Vernachlässigung der S072-Punkte hat keinen Einfluß auf das Fitergebnis. S072 ist nicht für die Abweichung des Ankerdichten-Exponenten des gemeinsamen Datensatzes von denen der Einzeldatensätze verantwortlich. Die Dickenwerte lassen sich nicht in das Korsett der Theorie für lineare Polymere zwingen. Ihr Verhalten weicht damit bezüglich der Dicke deutlich von dem der linearen PIBs und der Bolas ab, das sich mit dem entsprechenden Ansatz gut fitten ließ. An den Einzelmessungen der Stern-PIBs zeigte sich, daß die Dicken im Rahmen der Meßgenauigkeit dieselbe Abhängigkeit von der Ankerdichte aufweisen wie die Linearen und die Bolas. Der entscheidende Unterschied muß folglich in der Kettenlängenabhängigkeit bestehen. Es gibt für diese Sterne also keinen einfachen Zusammenhang vom Typ $d \sim N^x$. Offensichtlich folgt die Dicke komplizierteren Regeln: Sie hängt nichtmonoton von der Kettenlänge ab.

Dennoch soll das Druckverhalten dieses gemeinsamen Datensatzes genauer beleuchtet werden. Die Druckdaten des kompletten S-Datensatzes wurden wiederum mit demselben Ansatz gefittet. Die geringste Abweichung ergab sich für eine Kurve der Form:

$$\pi \sim N^{1.6} \sigma^{2.4}, \quad (7.25)$$

die samt der reskalierten Datenpunkte in Abb. 7.30 dargestellt ist.

Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, daß auch für den Druck ein entsprechend einfaches Skalenverhalten der S-PIBs nicht existiert. Die Auftragung, die entsprechend dem besten Fit ausgeführt wurde, zeigt, daß sich die Punkte der verschiedenen Kettenlängen keineswegs entlang einer Leitkurve harmonisch ineinander übergehend aufreihen. Statt dessen sind auch in dieser „Bester-Fit“-Auftragung die zu einer Länge gehörenden Gruppen von Punkten in deutlich voneinander getrennten Blöcken angeordnet. Diese einzelnen Blöcke sind gut zu

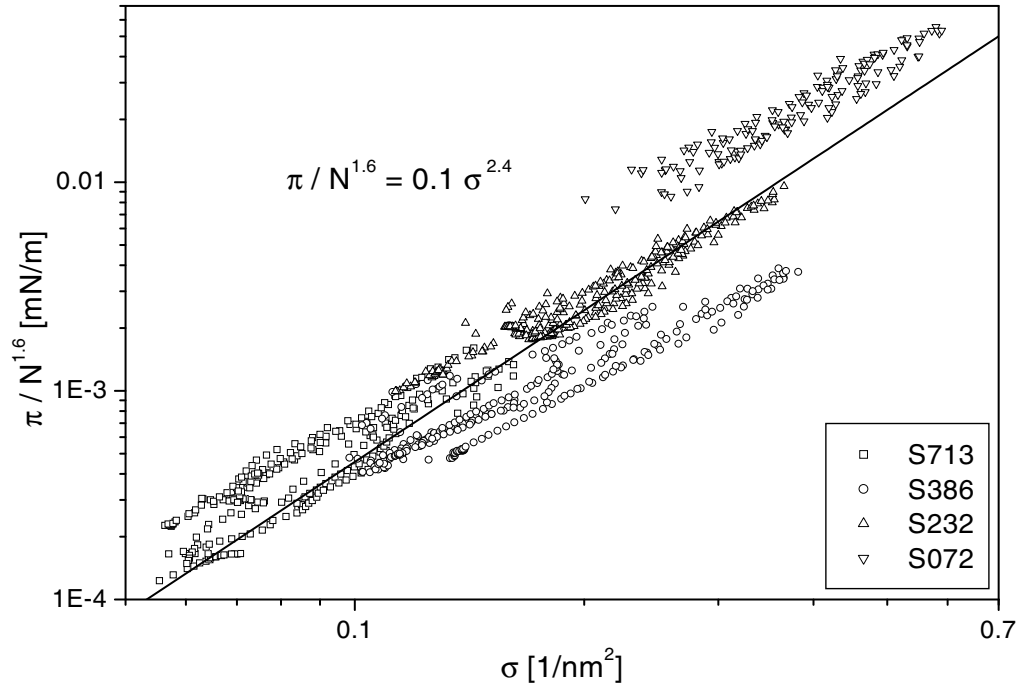


Abbildung 7.30: Entsprechend dem besten Fit (Gl. (7.25)) skalierte Drücke aller vermessenen Stern-Polymerbürsten über der Ankerdichte

erkennen, obwohl bei diesen Polymeren schon innerhalb einer Kettenlänge erhebliche Abweichungen zwischen in verschiedenen Messungen gewonnenen Punkten auftreten.

An der Verteilung der Punkte der verschiedenen Kettenlängen um die Fitkurve herum wird deutlich, daß auch eine Vernachlässigung der Punkte der kürzesten Kette (S072) in diesem Fall keine Besserung bewirken kann, da nahezu alle S386-Punkte unterhalb der Fitkurve liegen, während sowohl die der längeren als auch die der kürzeren oberhalb bzw. auf der Fitkurve positioniert sind. Diese Punkte können folglich durch keine angenommene, zu N monotone Skalierung auf eine Leitkurve gebracht werden. Des weiteren fällt der im Fit gewonnene Exponent der Kettenlänge auf, der deutlich von dem erwarteten Wert von 1 abweicht.

Wird das Bild besser, wenn dieser Exponent auf den Wert 1 festgesetzt, also eine Abhängigkeit $\pi \stackrel{!}{\sim} N^{1.0}$ vorausgesetzt wird? — Die entsprechend skalierten Punkte finden sich in Abb. 7.31.

Der unter diesen Bedingungen ausgeführte Fit ergab eine Abhängigkeit des Drucks von der Ankerdichte, die erstaunlicherweise wieder sehr nahe bei den mit den linearen und Bola-PIBs bestimmten liegt:

$$\pi \sim \sigma^{2.2} \quad (7.26)$$

Dieser Fit ergibt jedoch einen mittleren Abstand der Punkte von der Fitkurve (siehe Abschnitt 4.2), der um 20% größer ist als der des besten Fits ohne diese Einschränkung, der durch Gl. (7.25) gegeben ist. Die Qualität des Fits könnte deutlich dadurch verbessert werden, daß die mit S386 gemessenen Punkte aus der Wertung genommen werden, genau wie es bei den linearen Polymeren mit den Punkten des Polymers L626 geschehen ist. Im Gegensatz zu diesem nur in bezug auf seine Druckwerte auffallenden Polymer fügen sich auch die S386-

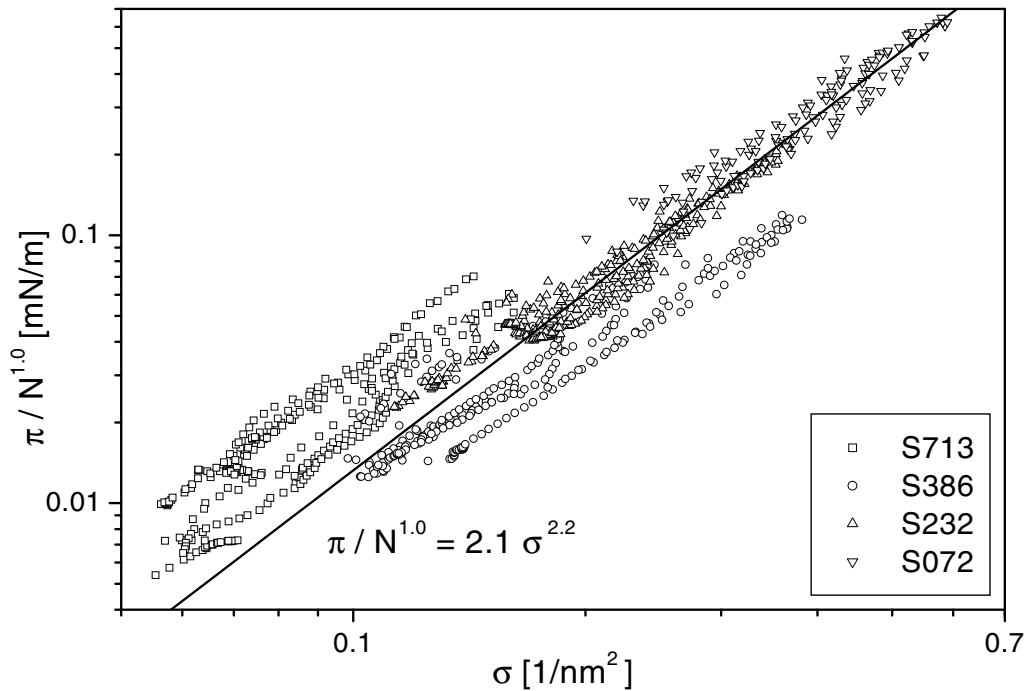


Abbildung 7.31: Unter der Voraussetzung $\pi \sim N$ gefittete Drücke aller vermessenen Stern-Polymerbürsten über der Ankerdichte

Dickenpunkte nicht harmonisch ein, was aber mit gleichem Recht den anderen Polymeren zugeschrieben werden kann. Es sei daran erinnert, daß der Dickenfit über alle Kettenlängen eine Abhängigkeit von der Ankerdichte ergab, die deutlich von der in den Einzelmessungen bestimmten abweicht.

Damit stellt sich die Frage, ob es sinnvoll ist, durch beliebiges Ausblenden einer Kettenlänge einen guten Druckfit zu erzwingen, obwohl schon der Dickenvergleich gezeigt hat, daß diese Polymere sich anders verhalten als die Linearen und die Bolas. Im Fall der linearen PIBs standen zudem mehr Kettenlängen zur Verfügung, deren Druckpunkte durch entsprechende Skalierung alle entlang der Fitkurve ausgerichtet werden konnten und die damit die L626-Punkte eindeutig als Ausreißer identifizierten. Demgegenüber konnten nur vier verschieden lange Sterne verglichen werden, von denen je nach Auftragung unterschiedliche als Ausreißer erscheinen: In Abb. 7.30 könnten die Punkte des Polymers S072 oder von S386 als Ausreißer erscheinen. Nimmt man beide weg, bleiben nur noch zwei Kettenlängen übrig und ein Fit erscheint nicht mehr sinnvoll. In Abb. 7.31 müßte die Entscheidung zwischen S386 und S713 fallen. Im Grunde ist in diesem Fall also die Vernachlässigung einer bestimmten Kettenlänge ein beliebiger Akt, der nicht zu rechtfertigen ist.

Es muß daher akzeptiert werden, daß sich die Stern-Polymere, obwohl es in den im Anhang aufgeführten Einzelmessungen zunächst danach aussieht, nicht in die Skalengesetze für lineare Polymere zwingen lassen. Für die einzelnen Kettenlängen steigen zwar sowohl die Bürstendicken als auch die Drücke monoton mit der Ankerdichte derart an, daß sie sich mit den Ansätzen $d \sim \sigma^{c_d}$ und $\pi \sim \sigma^{c_\pi}$ gut fitten lassen, aber die Kettenlängenabhängigkeit scheint für beide Werte nicht durch ein einfaches Skalengesetz zu beschreiben zu sein. Besonders bei den Druckwerten wird deutlich, daß sie nicht monoton von der Kettenlänge

abhängen.

Von diesen Stern-Polymeren ist bekannt, daß sie in der Lage sind, in der Luft stabile, freitragende Filme zu bilden [89]. Den Sternen ist es also möglich, Bindungen untereinander aufzubauen. Übertragen auf die an der Wasser/Heptan-Grenzfläche untersuchten Filme stellt diese Eigenschaft der Polymere die Grundannahme, daß ein monomolekularer Film entsteht, in Frage. Wenn allerdings wirklich an einigen Stellen des schon komprimierten Films weitere Moleküle ungeordnet andocken würden, dann müßte die Beschreibung durch die Theorie vollständig zusammenbrechen. Statt dessen lassen sich aber sowohl Dicken- als auch Druckpunkte vergleichsweise gut mit den altbekannten Ansätzen $d \sim \sigma^{c_d}$ und $\pi \sim \sigma^{c_\pi}$ beschreiben. Da Heptan ein entschieden besseres Lösungsmittel für Polyisobuten ist als Luft, gelingt in dieser Umgebung die Vernetzung der Moleküle vermutlich weniger gut, so daß die Annahme einer monomolekularen Schicht an der Wasser/Heptan-Grenzfläche wohl auch für die Sterne gerechtfertigt bleibt. Etwaige Umordnungen innerhalb des Films während der Kompression, wie z.B. das sequentielle Ablösen einzelner der drei Köpfe, sorgen allerdings offensichtlich dafür, daß diese Bürsten ein komplexeres Verhalten aufweisen als vergleichbare aus linearen oder Bola-PIBs.

7.7 Ergebnisse der Messungen an Polyisobuten-Bürsten

Diese Messungen an Polyisobuten-Bürsten an der Wasser/Heptan-Grenzfläche stellen die erste systematische Überprüfung von Skalengesetzen für gequollene Polymerbürsten dar, die sich sowohl in ihrem Kettenlängenbereich als auch in ihrer Ankerdichte über mehr als eine Größenordnung erstreckt. Die gewählte Vorgehensweise ermöglichte eine von der Kettenlänge unabhängige Einstellung und Variation der Ankerdichte. Neben der Bürstendicke konnte zusätzlich noch der Grenzflächendruck in Abhängigkeit von der Ankerdichte und der Kettenlänge bestimmt werden. Innerhalb dieses Rahmens wurden drei verschiedene Polymertypen untersucht: lineare PIBs, Bola-PIBs und Stern-PIBs.

Alle diese Polymere zeigten innerhalb der einzelnen Messungen ein vergleichbares Verhalten. Die Bürstendicken wachsen proportional $\sigma^{0.6}$. Für die Drücke zeigte sich für die Linearen und die Bolas ein Zusammenhang von $\pi \sim \sigma^{2.0}$, während sie für die Sterne mit $\pi \sim \sigma^{2.2}$ skalierten. Sowohl die Dicken- als auch die Druckabhängigkeiten deuten an, daß Heptan für Polyisobuten kein gutes sondern eher ein θ -Lösungsmittel darstellt, obwohl es als eines der besten Lösungsmittel für Polyisobuten gilt. Nur unter der Annahme, daß Heptan für Polyisobuten ein θ -Lösungsmittel darstellt, entsprechen die Messungen an linearen und Bola-PIBs, den theoretischen Vorhersagen, dann aber nahezu perfekt. Für diese Beobachtung gibt es mehrere mögliche Erklärungen:

- Obwohl die Abhängigkeit des Gyrationradius von Polyisobuten in Heptan für lange Ketten auf ein sehr gutes Lösungsmittel hindeutet, liegt der Huggins-Parameter mit $\chi = 0.46$ sehr nahe an dem eines θ -Lösungsmittels. Da $\chi < 0.5$ ist, sollte aber auch der Dicken-Exponent von σ kleiner 0.5 sein. Statt dessen ist er aber größer 0.5.
- Wird das Verhalten im Blasenbild von de Gennes betrachtet, so wird klar, daß die Dimensionen dieser Blasen innerhalb der Bürste sehr gering werden. Da sich in diesem Bild die g Monomere, die sich innerhalb einer solchen Blase befinden, so verhalten, als würden sie lediglich zu einem Polymer der Länge g gehören, werden damit auch

die zu betrachtenden Polymere kurz. Nun ist aber von steifen Polymeren wie Polyisobuten unterhalb eines gewissen Polymerisationsgrades bekannt, daß sie sich in guten Lösungsmitteln so wie in einem θ -Lösungsmittel verhalten, da dann die Eigenvolumina der Monomere irrelevant werden.

- Als letzte Begründung kann die Tatsache herangezogen werden, daß in diesem System der χ -Parameter mit der Monomerkonzentration ansteigt. Der oben angegebene Wert von $\chi = 0.46$ ist ein Grenzwert für unendlich verdünnte Lösungen. Da innerhalb der Bürste relativ hohe Monomerkonzentrationen erreicht werden, kann dort $\chi > 0.5$ werden. Die Lösungsmittelqualität variiert dabei mit dem Monomerkonzentrationsverlauf innerhalb der Bürste und ist deshalb über die Höhe der Bürste nicht konstant. Theoretisch können also innerhalb der Bürste gleichzeitig Bereiche, die sich in einem guten, und Bereiche, die sich in einem schlechten Lösungsmittel befinden, existieren, obwohl das Lösungsmittel in jedem Abstand zur Grenzfläche dasselbe ist. Damit wäre eine segmentweise Phasenseparation vom Lösungsmittel zu erwarten.

In den Messungen konnte gezeigt werden, daß sich die Bolas analog den linearen PIBs verhalten. Sie sind in der Bürste zu einem überwiegenden Teil mit nur einem Kopf in der Grenzfläche verankert. Dies steht im Widerspruch zu den Messungen von Barentin an PEO-Bürsten in Wasser [109], konnte aber nicht nur aus einem Vergleich des Skalenverhaltens geschlossen, sondern auch über den Vergleich der Monomerkonzentrationen innerhalb der Bürste bewiesen werden. Es wurde folgendes Beispiel für den mit der Monomerkonzentration korrelierten, maximalen Brechungsindex gegeben:

$$n_{max,L720}(\sigma = 0.2nm^{-2}) = 1.427 \quad \text{und} \quad n_{max,B789}(\sigma = 0.2nm^{-2}) = 1.428 \quad (7.27)$$

Bis auf den Druck-Exponent von σ , der mit 2.2 geringfügig höher ausfiel, zeigten die Stern-PIBs zwar in den Einzelmessungen ein den Linearen und Bolas ähnliches Verhalten, wiesen aber kein analoges Verhalten bezüglich der Kettenlänge auf. Offensichtlich verhalten sich diese Sterne in der Bürste letztendlich doch deutlich verschieden von den L- und den B-PIBs. Wird als Beispiel das Stern-Polymer S713 betrachtet, so zeigt sich, daß dieses in den Messungen schon bei $\sigma = 0.1$ innerhalb der Bürste einen maximalen Brechungsindex von $n_{max} = 1.428$ aufwies. Daraus folgt, daß diese Bürsten gegenüber denen der linearen und denen der Bola-PIBs strukturelle Unterschiede aufweisen und damit auch mit den zu Beginn dieser Arbeit dargestellten Theorien nicht behandelt werden können.

Kapitel 8

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden niedermolekulare Amphiphile an der Wasser/Luft- und endverankerte Polymere an der Wasser/Öl-Grenzfläche untersucht. Als Meßmethoden dienten die Grenzflächenspannungsmessung und die Ellipsometrie. Dabei wurde das Potential der Ellipsometrie detailliert ausgelotet.

Die Rechnungen und Messungen an den kurzkettigen Amphiphilen zeigten, daß es mittels der Ellipsometrie im Fall nichtionischer Tenside möglich ist, direkt den Grenzflächenüberschuß nach Gibbs zu bestimmen. Die Ellipsometrie bietet damit auf dem Gebiet der Rheologie erhebliche Vorteile gegenüber Grenzflächenspannungsmessungen, da für rheologische Untersuchungen die fehleranfällige zweite Ableitung der Grenzflächenspannung nach der Volumenkonzentration des Tensids durch die erste Ableitung des Grenzflächenüberschusses ersetzt werden kann. Für das ionische Tensid konnte gezeigt werden, daß mit Hilfe der Ellipsometrie (in Kombination mit der nichtlinearen Technik der Frequenzverdopplung) das Auffüllen der Stern-Schicht mit Erhöhung der Amphiphil-Volumenkonzentration rein optisch zu beobachten ist. Eine mögliche Anisotropie der niedermolekularen, hydrophoben Ketten stellt gegenüber dem Einfluß der Ionenverteilung nur eine Feinkorrektur des ellipsometrischen Signals dar.

An der Wasser/Öl-Grenzfläche wurden Bürsten von endverankerten Polymeren untersucht. Diese Grenzfläche bot für die Überprüfung von Skalengesetzen für gequollene Polymerbürsten mehrere Vorteile: Sie stellte eine einfache, wohl definierte und homogene Grenzfläche ohne Korngrenzen oder ähnliche Störungen dar und gestattete zudem Grenzflächenspannungsmessungen und eine gesteuerte Variation der Ankerdichte der Polymere innerhalb der Bürste. Um diese Vorteile für ellipsometrische Untersuchungen nutzen zu können, wurde eine Filmwaage speziell für diese Messungen entworfen und gebaut.

Diese Messungen an gequollenen Polyisobuten-Bürsten an der Wasser/Heptan-Grenzfläche stellen die erste systematische Untersuchung von Bürsten aus nur durch ihre Kopfgruppen verankerten, sonst aber nicht adsorbierenden Polymeren dar. Es konnte gezeigt werden, daß die Ellipsometrie in Kombination mit Grenzflächenspannungsmessungen geeignet ist, die theoretischen Vorhersagen über Dicke und Druck der Bürste in Abhängigkeit von Ankerdichte und Kettenlänge der Polymere ($d, \pi \sim N\sigma^x$) zu überprüfen. Die Ellipsometrie in der benutzten Form gestattet zwar nicht, Informationen über das Monomerkonzentrationsprofil innerhalb der Bürste zu erhalten, die aus den gemessenen ellipsometrischen Daten abgeleiteten Aussagen über das Skalenverhalten werden jedoch nur vernachlässigbar von der angenommenen Profilform beeinflusst.

In dieser Arbeit wurden sowohl die Kettenlängen als auch die Ankerdichten betreffend Bereiche abgedeckt, die sich über mehr als eine Größenordnung erstrecken. Dabei wurden drei verschiedene Polymertypen verwendet: lineare Polymere mit einer endständigen Kopfgruppe, Bolas, also lineare Polymere mit einer Kopfgruppe an jedem Ende, und Sterne, dreiarmlige Polymere, die an ihren Enden jeweils eine Kopfgruppe tragen. Die Kopfgruppen sind bei allen untersuchten Polymeren identisch.

Für die linearen Polyisobutene mit einer endständigen Kopfgruppe konnte sowohl bezüglich der Dicke als auch bezüglich des Drucks der Bürsten ein den theoretischen Vorhersagen für eine Bürste in einem θ -Lösungsmittel entsprechendes Verhalten nachgewiesen werden. Die hohe Monomerkonzentration innerhalb der Bürste ist dabei für diese effektive Verschlechterung der Lösungsmittelqualität des guten Lösungsmittels Heptan verantwortlich.

Für die Bolas konnte ein identisches Verhalten nachgewiesen werden. Im Bürstenregime sind sie abweichend von [109] überwiegend mit nur einer Kopfgruppe an der Grenzfläche verankert — nehmen also praktisch die Konfiguration der Linearen an. Die folglich innerhalb der Bürste befindlichen zweiten Kopfgruppen bewirken eine geringfügige Erhöhung des Drucks gegenüber dem bei den Linearen gemessenen.

Die Sterne zeigten in den Einzelmessungen, ohne daß dies zu erwarten war, ein ähnliches Verhalten, ließen sich dann aber unter Einbeziehung der verschiedenen Kettenlängen nicht entsprechend den Theorie für lineare Polymere behandeln. Die Einzelmessungen deuten wieder auf eine Bürste im θ -Lösungsmittel hin, wobei der Druckexponent von σ gegenüber den linearen leicht nach oben abweicht. Sie zeigen eine nichtmonotone Abhängigkeit der Dicke und des Drucks von der Kettenlänge.

Kapitel 9

Ausblick

Diese Arbeit präsentiert gesicherte Ergebnisse, die während der Dauer meines Promotionsstipendiums erzielt wurden. Eine Reihe von Ideen kam jedoch wegen Zeitmangels nicht über das Vorversuchsstadium hinaus. Da für deren Umsetzung wesentliche Vorarbeiten geleistet wurden, möchte ich diese als Ausblick skizzieren.

Diese Polymerbürsten könnten zusätzlich unter Scherung untersucht werden, da hier ein System, zur Verfügung steht, das den Annahmen der Theorien sehr nahe kommt. Für diesen Zweck wurde im Laufe dieser Arbeit der in Abb. 9.1 dargestellte Aufbau entwickelt, der sich jedoch noch in der Validierungsphase befindet.

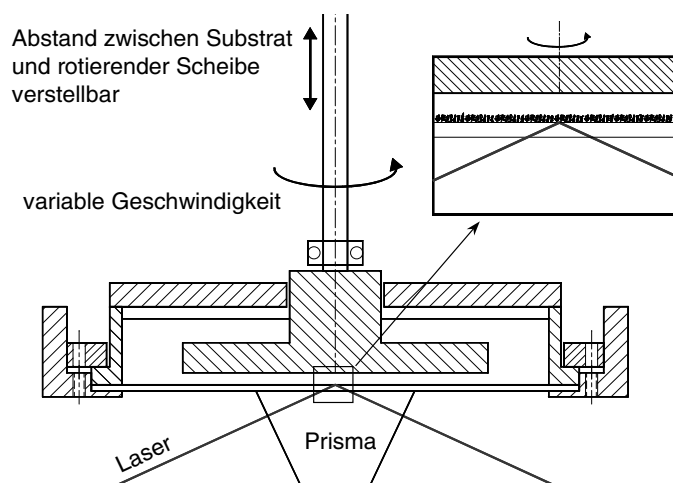


Abbildung 9.1: Aufbau zur Messung vom Einfluß von Scherkräften auf Polymerbürsten. Die Messung findet natürlich nicht in der Drehachse statt, sondern die Lasereinfallebene befindet sich entsprechend vor oder hinter der Zeichnungsebene. Die Scherkräfte, die auf die Bürste wirken, wachsen proportional zum Abstand zur Drehachse

Informationen über die Monomerkonzentrationsprofile könnten durch eine spezielle Variante der Oberflächenplasmonen- oder Wellenleitermoden-Messungen gewonnen werden, was eine deutliche Verringerung des Meßaufwands im Vergleich zu Röntgen- oder Neutronenmessungen bedeuten würde. Für die Durchführung solcher Messungen wurde im Rahmen dieser Arbeit der in Abb. 9.2 dargestellte Aufbau entwickelt. Um zu verhindern, daß die Polymere

auf der Goldschicht des Prismas adsorbieren, wurde diese durch eine dichte Monolage aus Dodekanthiolen hydrophobiert — die Polyisobuten-Bürste bildet sich also wirklich nur an der Wasser/Heptan-Grenzfläche. Mit Hilfe des Piezo-Elements kann der Abstand zwischen dieser Grenzfläche und dem Prisma variiert werden. Damit kann die Bürste schrittweise in das evaneszente Feld der Plasmonen eingetaucht werden. Mit Hilfe der Wellenleitermoden kann nicht nur der Abstand zwischen Grenzfläche und Prisma genau bestimmt, sondern auch eine etwaige optische Anisotropie innerhalb der Bürste nachgewiesen werden. Die bisherigen Versuche scheiterten an Benetzungsproblemen.

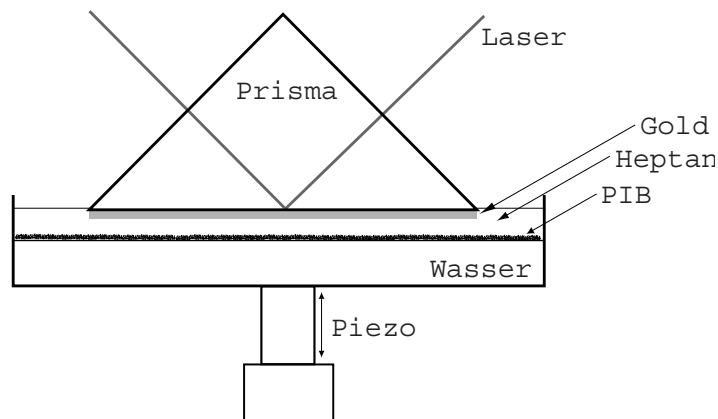


Abbildung 9.2: Plasmonen- oder Wellenleitermodenmessung an einer Polymerbürste, deren Abstand zum Prisma über ein Piezo-Element einstellbar ist

Bezüglich der kurzkettenigen Amphiphile an der Wasser/Luft-Grenzfläche ließen sich durch Austausch des Bromids durch härtere oder weichere Gegenionen zusätzliche Informationen gewinnen. Vermutlich würde bei diesen Systemen die massive Umordnung bei anderen Volumenkonzentrationen und Oberflächenbelegungen zu beobachten sein.

Eine weitere Frage, die im Zusammenhang mit den Untersuchungen an der Wasser/Luft-Grenzfläche auftauchte, ist die der Orientierung der hydrophoben Ketten. Aus den üblichen SHG-Messungen können nur mittlere Neigungswinkel der Ketten bestimmt werden, nicht jedoch deren Verteilung. Werden adsorbierende Moleküle verwendet, deren SHG-Aktivität durch Licht geschaltet werden kann, wie z.B. Moleküle, die Azo-Gruppen aufweisen, so besteht, wie innerhalb dieser Arbeit durchgeführte Simulationen zeigen, eine Möglichkeit, Informationen auch über diese Verteilung zu erhalten. Geschieht die Schaltung durch einen polarisierten, kurzen Laserpuls, so hängt die Schaltwahrscheinlichkeit vom Skalarprodukt zwischen \vec{E} und dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ des Schaltvorgangs ab. Durch Verdrehung dieser linearen Polarisation werden also immer andere der möglicherweise unterschiedlich ausgerichteten, hydrophoben Ketten am effektivsten geschaltet. Die Schalteffektivität kann dann über einen zweiten Laserpuls, der dem ersten in kurzem Abstand folgt und der das SHG-Signal pumpt, abgefragt werden. Die aus den Simulationen folgende Ableitung des SHG-Signals nach dem Polarisationswinkel des Schalt-Pulses ist in Abb. 9.3 für vier verschiedene Verteilungen, die alle einen mittleren Neigungswinkel von 38° aufweisen, dargestellt:

Die Spitze in der Kurve der δ -Peak-Verteilung ist auf die endliche Anzahl der simulierten Polarisationswinkel zurückzuführen. Für die verschiedenen Verteilungen nehmen diese Kurven deutlich unterschiedliche Verläufe. Aus einer Meßkurve müßten also Informationen über die Neigungs-Verteilung der geschalteten Ketten zu gewinnen sein.

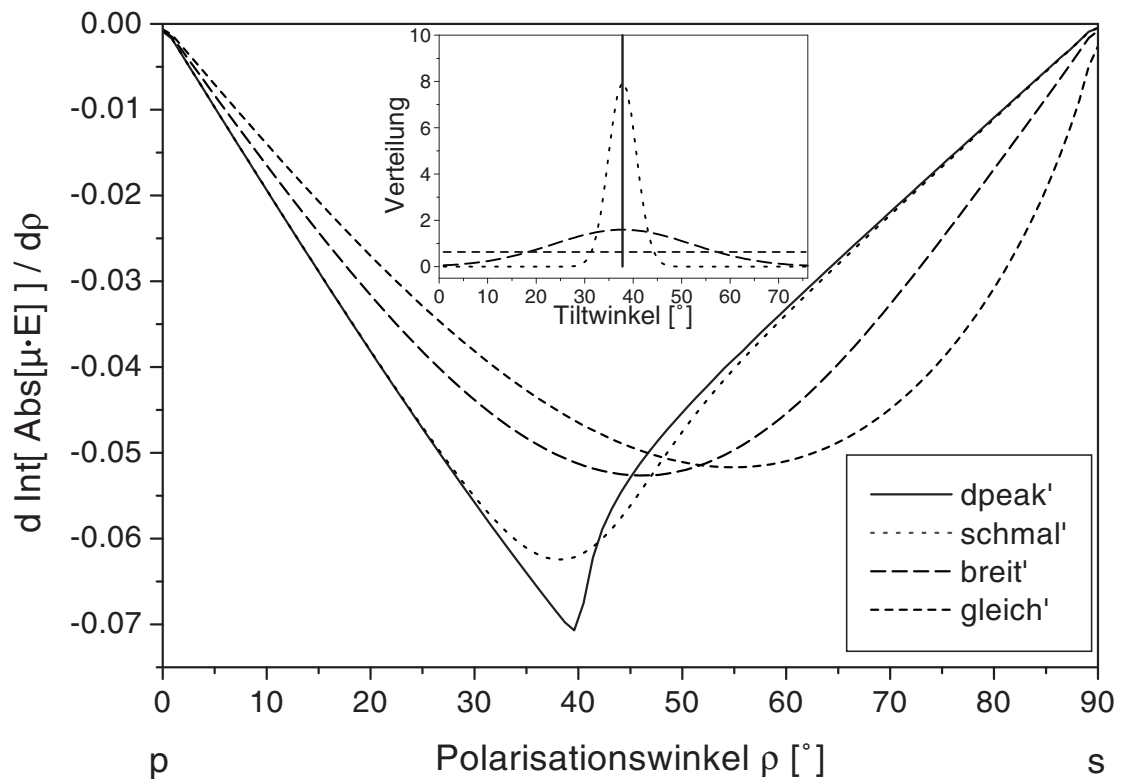


Abbildung 9.3: Ableitung des SHG-Signals nach dem Polarisationswinkel des Schalt-Pulses

Eine andere interessante Frage ist die der Dynamik der Ketten, über die durch eine leichte Modifikation des oben beschriebenen Prinzips Aufschluß gewonnen werden könnte. Schon rein anschaulich ist klar, daß aus Messungen bei verschiedenen zeitlichen Abständen zwischen Schalt-Puls und Pump-Puls Informationen über Relaxationsgeschwindigkeiten der adsorbierten Amphiphile erhalten werden können.

A

Anhang

A.1 Repräsentative Messungen an PIBs

In diesem Kapitel sollen von allen vermessenen Polymertypen und -längen typische Einzelmessungen vorgestellt werden. Sie sind für sich allein genommen bezüglich des Skalenverhaltens weniger aussagekräftig als die in Kapitel 7 diskutierten Fits und Abbildungen. Dennoch sind sie nicht obsolet, wenn Interesse an den absoluten, gemessenen Dicken und Drücken der einzelnen Bürsten besteht. Die in den folgenden Abbildungen exemplarisch eingetragenen Fehlerbalken erleichtern zudem, die Gewichtung der einzelnen Meßpunkte in Kapitel 7 nachzuvollziehen.

A.1.1 Einzelmessungen an linearen PIBs

In diesem Abschnitt werden die Polymere mit nur einem Kopf betrachtet, die schon in Tab. 7.1 aufgeführt waren.

L056

Die Auswertung einer Messung an L056 (Polymerisationsgrad $N = 56$) ist in Abb. A.1 dargestellt.

Die Daten wurden während einer Kompression und einer Expansion aufgenommen. In dieser speziellen Messung traten in den ellipsometrischen Winkeln keine Einbrüche auf (\rightarrow Abschnitt 7.2), so daß der komplette Datensatz für die Auswertung herangezogen werden konnte. In Abb. A.1 sind sowohl die Dicke der Bürste d als auch der Druck π über der Ankerdichte σ in Anzahl der Moleküle pro nm^2 aufgetragen. Zum Vergleich ist am oberen Rand zusätzlich die relative Ankerdichte σ^* aufgetragen, die angibt, wieviele Ketten auf der projizierten Fläche eines Gauß-Knäuels in Lösung an der Grenzfläche verankert sind ($\sigma^* = \sigma \cdot \pi r_g^2$). Um sichergehen zu können, daß tatsächlich ein Bürstenregime vorliegt, wurden Meßpunkte, die eine relative Ankerdichte $\sigma^* < 4$ aufweisen, aus dem Datensatz und damit auch für die folgenden Fits entfernt.

Auffällig sind die große Streuung der Dicken-Punkte, die auf die geringe adsorbierte Menge im gesamten untersuchten Ankerdichtenbereich zurückzuführen ist, und die viel zu große absolute

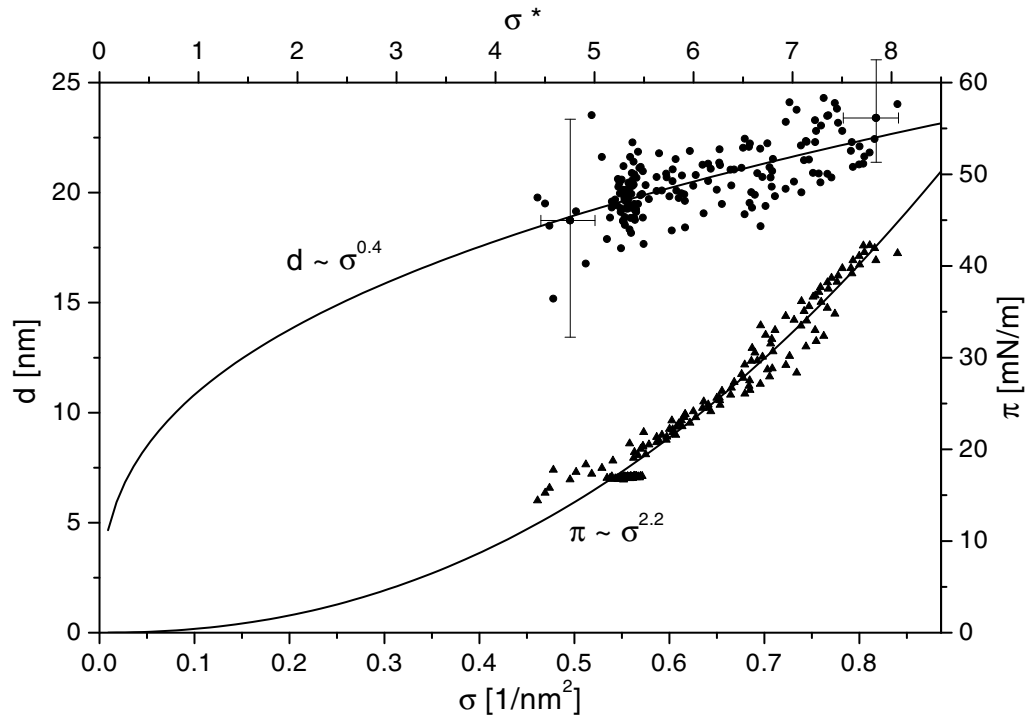


Abbildung A.1: Dicke der Bürste d (•) und Druck π (▲) von L056 in Abhängigkeit von der Ankerdichte σ

Dicke, die für dieses kurze Polymer unrealistisch ist. Die Ellipsometrie erreicht bei dieser kürzesten aller untersuchten Ketten die Grenzen ihres Dicken-Auflösungsvermögens. Für zwei Punkte sind exemplarisch Fehlerbalken eingetragen, die aus der Annahme eines Fehlers in Δ von $\pm 0.03^\circ$ und in Ψ von $\pm 0.01^\circ$ resultieren. Diese Annahmen stützen sich auf die während der Messung zu beobachtende Streuung der Δ - und Ψ -Kurven. Da für die Auswertung über einige Meßpunkte gemittelt wurde, ist diese Annahme als obere Abschätzung anzusehen. Offensichtlich sind die Fehlerbalken asymmetrisch bezüglich des jeweiligen Meßpunkts.

Der Fehler in σ ist in dieser Auftragung gegenüber dem Fehler in d zu vernachlässigen und bleibt auch über den gesamten vermessenen Bereich nahezu konstant. Demgegenüber verringert sich der Fehler in d bei Erhöhung der Ankerdichte und damit der adsorbierten Menge erheblich. Das läßt erwarten, daß die Dickenkurven der folgenden Messungen an längeren Polymeren mit den daraus folgenden höheren adsorbierten Mengen eine merklich geringere Streuung aufweisen. Ein Fit der Dickendaten, gewichtet mit den Flächen der durch die jeweiligen Fehlerbalken aufgespannten Rechtecke, ergab für diese Messung an L056 folgendes aufgrund der starken Streuung allerdings unsichere Ergebnis:

$$d \sim \sigma^{0.4}, \quad (\text{A.1})$$

eine Abhängigkeit, die nicht weit von der für Bürsten in einem athermischen Lösungsmittel ($d \sim \sigma^{1/3}$) vorhergesagten abweicht.

Der verhältnismäßig geringe Fehler in σ bedeutet, daß adsorbierte Mengen mit der Ellipsometrie immer noch relativ genau bestimmt werden können, wenn zu den Dicken der adsorbierten Filme schon keine Aussagen mehr möglich sind. Dieser Umstand führt dazu, daß die π -Kurve im Vergleich eine außerordentlich geringe Streuung aufweist. Für die Gewichtung der Punkte

im Fit wurden dieselben Unsicherheiten in σ benutzt und für die Druckmessung ein Fehler von $\pm 0.5 \text{ mN/m}$ angenommen. Für den Druck ergab sich der folgende Zusammenhang, der in Abb. A.1 durch eine durchgezogene Linie durch die Druck-Punkte veranschaulicht ist:

$$\pi \sim \sigma^{2.2} \quad (\text{A.2})$$

Der Wert des Exponenten weicht stark von dem aufgrund der Dickenmessungen erwarteten von $5/3$ ab. Die beiden Abhängigkeiten sind folglich nicht konsistent. Aufgrund der großen Streuung ist es naheliegend, das Dickenergebnis in Frage zu stellen. Daß dieser Schritt angemessen ist, zeigt ein Vergleich mit den anderen Messungen an linearen Polymeren.

L111

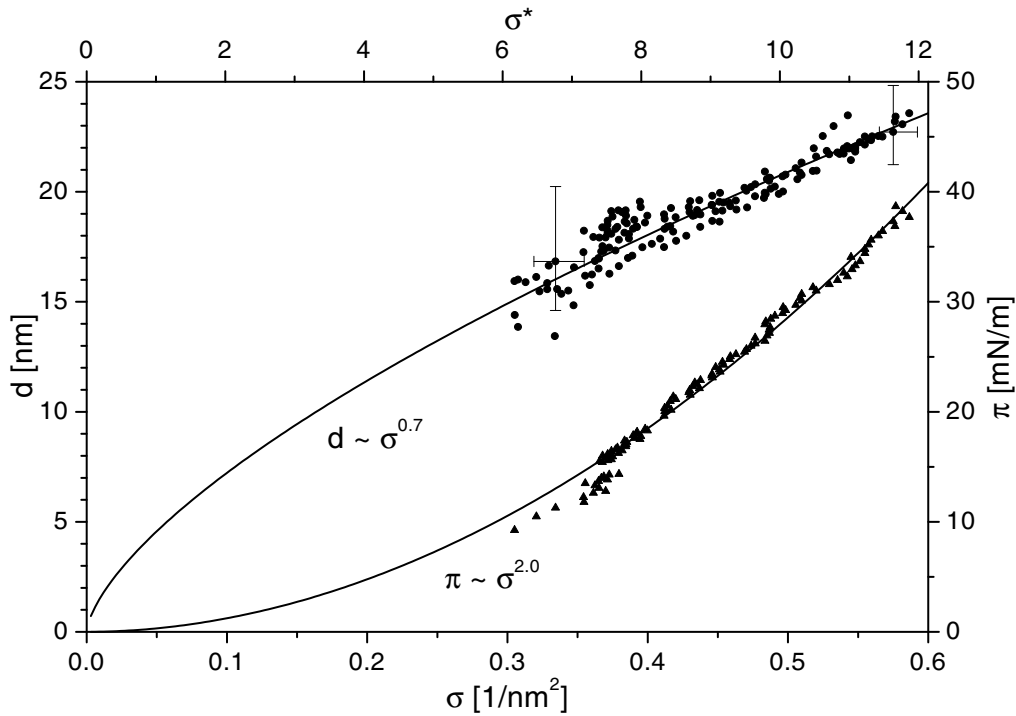


Abbildung A.2: Dicke der Bürste $d(\sigma)$ (•) und Druck $\pi(\sigma)$ (▲) von L111

In der in diesem Abschnitt dargestellten Messung mußten einige Punkte aus dem ursprünglichen Datensatz entfernt werden, da es bei der Kompression zwei kleinere Einbrüche in Δ und Ψ gab. Der Film im Bürstenregime wies zu diesen Zeitpunkten Inhomogenitäten auf, die sich auch durch Ausreißer in einer $\Psi(\Delta)$ -Auftragung manifestierten. Diese wenigen Punkte wurden folglich sowohl für die Dicken- als auch für die Druckauswertung aus dem Datensatz genommen. Das Ergebnis ist in Abb. A.2 zu sehen.

Die Dickenpunkte, von denen zwei wiederum exemplarisch mit Fehlerbalken, die aus $\delta\Delta = \pm 0.03^\circ$ und $\delta\Psi = \pm 0.01^\circ$ resultieren, versehen sind, zeigen bei dieser Messung eine deutlich geringere Streuung als bei der Messung an L056. Auch die berechnete Abhängigkeit

$$d \sim \sigma^{0.7} \quad (\text{A.3})$$

weicht stark von der für L056 bestimmten ab. Der Exponent ist fast doppelt so groß, allerdings wurde auf die großen Unsicherheiten bei der Bestimmung des Dickenexponenten von L056 im letzten Abschnitt schon hingewiesen. Bezüglich des Grenzflächendrucks wurde in dieser Messung der folgende Zusammenhang gefunden:

$$\pi \sim \sigma^{2.0}, \quad (\text{A.4})$$

der den Vorhersagen für mit einem Ende verankerte Polymerbürsten in einem θ -Lösungsmittel entspricht.

L364

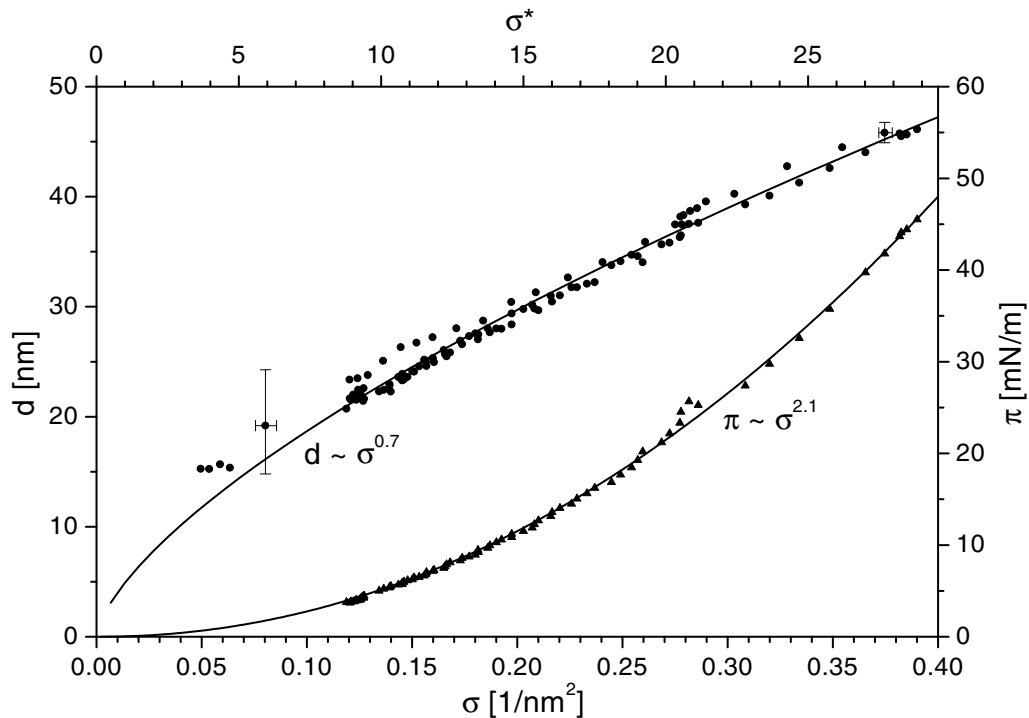


Abbildung A.3: Dicke der Bürste $d(\sigma)$ (●) und Druck $\pi(\sigma)$ (▲) von L364

In Abb. A.3 ist das Ergebnis der Auswertung derjenigen Messung dargestellt, deren Rohdaten schon in Abschnitt 7.2 präsentiert worden sind. Die wurden während einer Kompression und einer darauf folgenden Expansion der Troglfläche aufgenommen, wobei während der Expansion ein starker Einbruch der ellipsometrischen Winkel bei gleichzeitigem monotonen Verlauf der Druckmeßwerte zu beobachten war. Dieser Bereich mußte für die Druckauswertung ausgeschnitten, konnte aber für die Dickenauswertung beibehalten werden, da keine Ausreißer in der $\Psi(\Delta)$ -Auftragung auftraten. Folglich sind in Abb. A.3 weniger π - als d -Punkte zu finden.

Mit diesem Polymer wurde im Vergleich zu den beiden kürzeren eine erstaunlich hohe relative Ankerdichte von $\sigma^* > 28$ erreicht, was bedeutet, daß in diesem Zustand auf der Querschnittsfläche eines einzelnen Polymer-Knäuels in Lösung 28 Ketten verankert sind. Diese hohe adsorbierte Menge sorgt dafür, daß in diesem Bereich die relativen Fehler in der ellipsometrischen Dickenbestimmung klein werden. Unter Einbeziehung einer durch die reziproke

durch die Fehlerbalken aufgespannte Fläche gegebene Gewichtung wurden folgende zur L111-Messung identische Abhängigkeiten ermittelt:

$$d \sim \sigma^{0.7} \quad \text{und} \quad \pi \sim \sigma^{2.1} \quad (\text{A.5})$$

L626

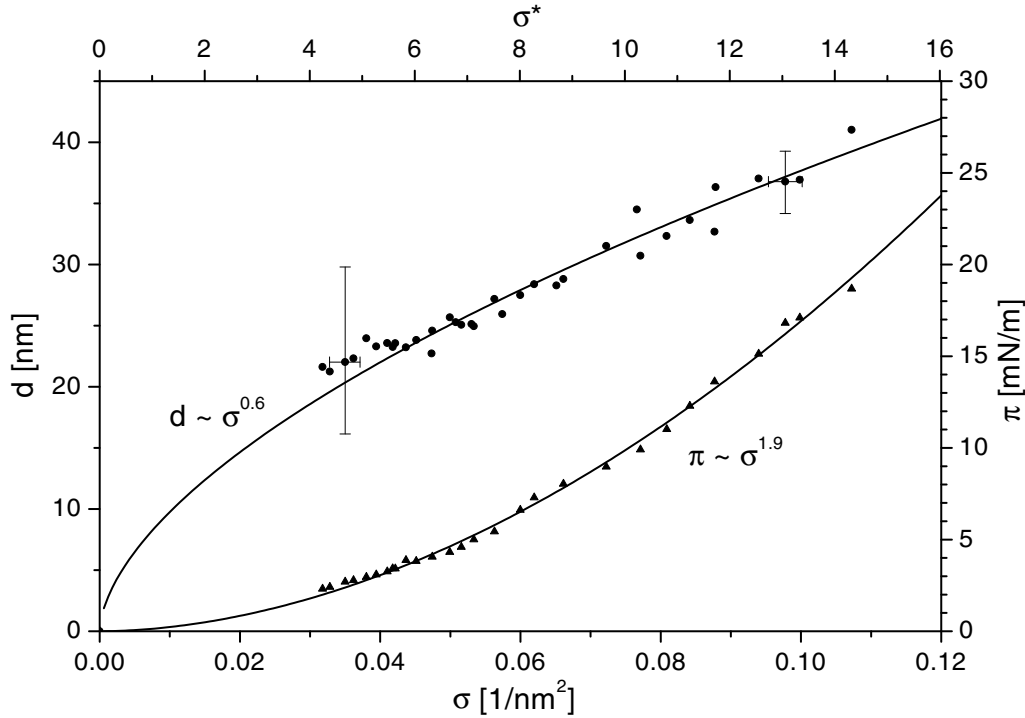


Abbildung A.4: Dichte der Bürste $d(\sigma)$ (●) und Druck $\pi(\sigma)$ (▲) von L626

Die Messungen an L626 bereiteten einige Probleme: Die für diese Kettenlänge nach den Erfahrungen mit den kürzeren Ketten zu erwarteten Änderungen in Δ und Ψ konnten nie erreicht werden. Dieser Umstand spiegelt sich auch in der in Abb. A.4 dargestellten Auswertung einer typischen Messung wider: Die relative Ankerdichte, die während dieser Messung durch die Kompression erreicht wurde, geht nicht über einen Wert von $\sigma^* = 14$ hinaus. Dieser Maximalwert ist nur halb so groß wie der mit L364 erreichte. Damit bleibt auch die größte erreichte adsorbierte Menge relativ klein, so daß der absolute Dickenfehler auch im höher komprimierten Bereich groß bleibt. Damit ist auch die Gewichtung der mit L626 gemessenen Punkte beim Vergleich der linearen PIBs relativ gering. Anders sieht es bei der Druckauswertung aus, da die σ -Fehlerbalken nicht entsprechend groß sind. In Abb. A.4 fällt auf, daß mit der Ankerdichte auch die maximal erreichten Drücke relativ klein bleiben ($\pi_{max} < 20 \text{ mN/m}$).

Des weiteren wies schon der Rohdatensatz eine erhebliche Anzahl von Ausreißern auf, die vor der Auswertung entfernt wurden. Daraus resultiert die verglichen mit anderen Messungen geringe Anzahl von in Abb. A.4 dargestellten Punkten, die während einer Kompression und einer Expansion aufgenommen wurden. Für die π -Auswertung mußten aufgrund von kleineren Einbrüchen in den ellipsometrischen Winkeln auch noch einige Expansions-Punkte weggelassen werden. Mit diesen Restdaten wurden Proportionalitäten ermittelt, die kaum

von den für L111 und L364 bestimmten abweichen:

$$d \sim \sigma^{0.6} \quad \text{und} \quad \pi \sim \sigma^{1.9} \quad (\text{A.6})$$

L655

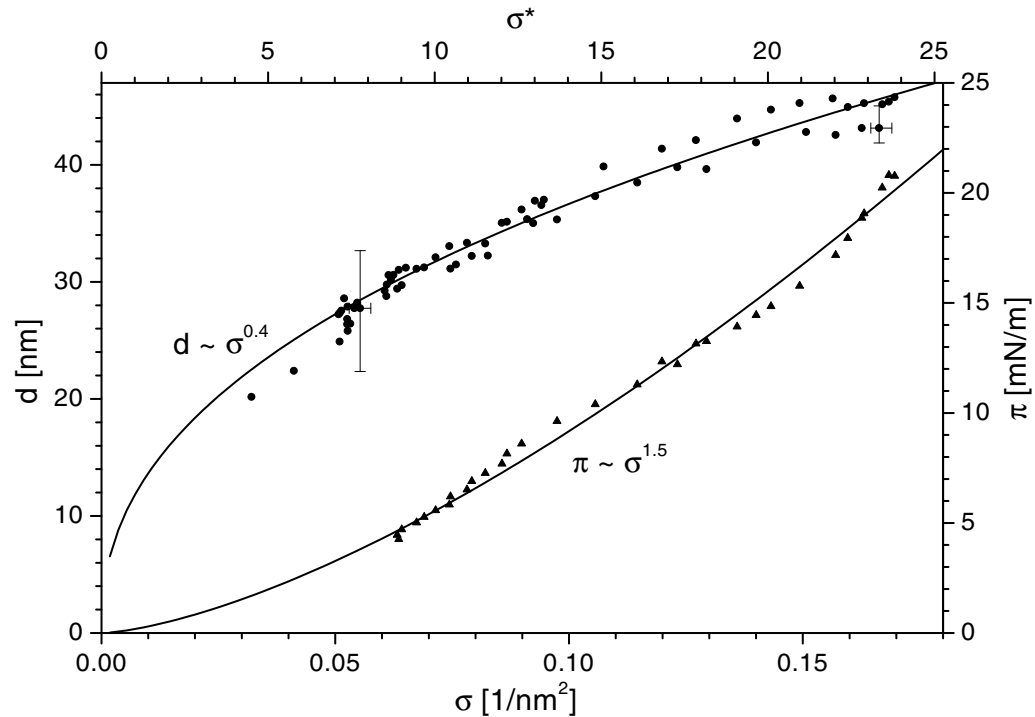


Abbildung A.5: Dicke der Bürste $d(\sigma)$ (●) und Druck $\pi(\sigma)$ (▲) von L655

Auch dieses in Abb. A.5 dargestellte Ergebnis ist durch Auswertung eines Datensatzes, der während einer Kompression und einer Expansion aufgezeichnet wurde, gewonnen worden. Für die Druckauswertung mußte wiederum auf einige Punkte verzichtet werden, die während eines kleinen Einbruchs der ellipsometrischen Winkel während der Expansion aufgenommen wurden. Es wurde eine relative Ankerdichte von $\sigma^* = 24$ erreicht. Die mit den durch die Fehlerbalken aufgespannten Flächen gewichteten Fits der Dicken- und Druckabhängigkeit von der Ankerdichte σ ergeben für diese Messung:

$$d \sim \sigma^{0.4} \quad \text{und} \quad \pi \sim \sigma^{1.5} \quad (\text{A.7})$$

Auch mit diesem Polymer wurden wieder nur sehr geringe Drücke erreicht, obwohl die gemessene, maximale relative Ankerdichte nicht auffallend gering war. Der Druckexponent weicht zudem stark von den in den anderen Messungen bestimmten ab. Weiterhin ist der Dickenexponent auffällig klein. Allerdings soll darauf hingewiesen werden, daß dieses Ergebnis kein typisches für dieses Polymer ist. In vielen weiteren Messungen wurden Abhängigkeiten bis $d \sim \sigma^{0.6}$ und $\pi \sim \sigma^{1.9}$ gefunden. Die in Abb. A.5 dargestellte Messung stellt demnach einen Ausreißer dar, von denen es im Verlauf der Untersuchungen auch bei anderen Kettenlängen einzelne gab.

L720

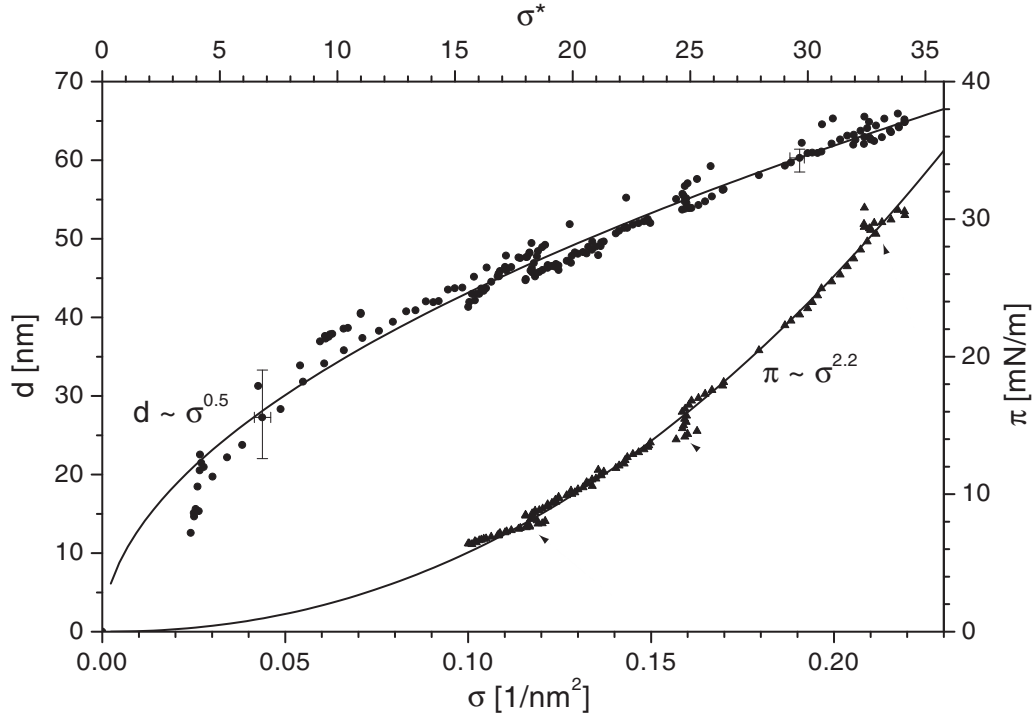


Abbildung A.6: Dicke der Bürste $d(\sigma)$ (●) und Druck $\pi(\sigma)$ (▲) von L720

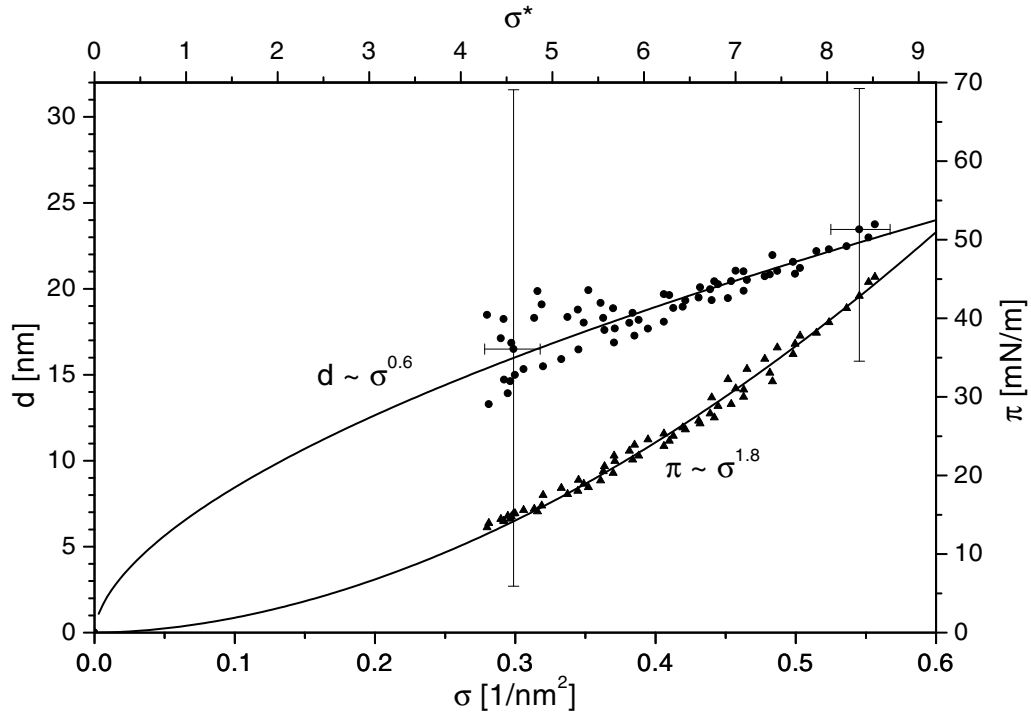
Die in Abb. A.6 abgebildeten Punkte stammen aus einer Messung an einer Bürste aus L720. Die Daten wurden im Verlauf einer Kompression und einer halben Expansion aufgenommen. Die gemessenen ellipsometrischen Winkel zeigten während eines großen Teils der Kompression einen Einbruch, so daß die komplette Kompression für die Druckauswertung vernachlässigt wurde. Auch während der Expansion gab es drei kleinere Dips, die aber wie in Abb. A.6 an den durch kleine Pfeile markierten Stellen zu erkennen, für die Druckauftragung keine echten Ausreißer produzieren. Mit diesem Polymer konnten in allen Messungen hohe relative Ankerdichten von $\sigma^* \geq 30$ erreicht werden. Die damit einhergehenden hohen adsorbierten Mengen führen wiederum zu geringen Fehlern in der ellipsometrischen Dickenbestimmung, so daß diesen Punkten auch im Vergleich der linearen PIBs eine hohe Gewichtung zuteil wird. Ein Fit dieser einzelnen Messung an L720 ergibt für Dicke und Oberflächendruck:

$$d \sim \sigma^{0.5} \quad \text{und} \quad \pi \sim \sigma^{2.2} \quad (\text{A.8})$$

A.1.2 Einzelmessungen an Bolas

In diesem Abschnitt werden exemplarische Messungen an Bürsten von Bola-Polyisobutenen vorgestellt. Ein deutlicher Unterschied im Vergleich zu den Messungen an den linearen Polymeren besteht darin, daß Einbrüche in den ellipsometrischen Winkeln nur vereinzelt vorkamen, während diese bei den Linearen eher die Regel waren. Da diese Polymere zwei Köpfe tragen, muß hier nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Ankerdichte σ in dieser Arbeit nicht die Anzahl der verankerten Köpfe pro Fläche, sondern die Anzahl der verankerten Polymere pro Fläche beschreibt.

B086

Abbildung A.7: Dicke der Bürste $d(\sigma)$ (●) und Druck $\pi(\sigma)$ (▲) von B086

Mit dem kürzesten der zur Verfügung stehenden Bolas konnten aufgrund der geringen Kettenlänge, wie auch schon beim L056, keine hohen adsorbierten Mengen erreicht werden. Die in Abb. A.7 eingezeichneten Fehlerbalken verdeutlichen die aus diesen geringen Mengen resultierenden großen Unsicherheiten in der Dickenbestimmung. Trotz dieser großen Fehlerbalken weisen die Dickenpunkte eine erstaunlich geringe Streuung auf, sind aber wie schon bei L056 für die Kettenlänge zu hoch. Die dieser Abbildung zugrunde liegenden Meßpunkte wurden während einer Kompression und einer Expansion aufgenommen. Es traten keinerlei Einbrüche in Δ und Ψ auf, so daß auch für die Druckauswertung der komplette Datensatz herangezogen werden konnte. Die beiden eingezeichneten durchgezogenen Linien entsprechen den besten Fits, die unter Berücksichtigung der Fehlerbalken der jeweiligen Punkte gewonnen wurden:

$$d \sim \sigma^{0.6} \quad \text{und} \quad \pi \sim \sigma^{1.8} \quad (\text{A.9})$$

Diese Exponenten deuten nicht auf ein qualitativ anderes Verhalten im Vergleich zu den linearen Polyisobutenen hin. Dieser Aspekt ist in Abschnitt 7.5 genauer untersucht worden.

B171

Bei diesen doppelt so langen Bola-Polymeren werden schon deutlich höhere adsorbierte Mengen erreicht, was sich in merklich kleineren Fehlerbalken niederschlägt. Weder die Dicken- noch die Druckpunkte in Abb. A.8, die beide aus Meßdaten aus einem kompletten Kompressions-/Expansions-Zyklus abgeleitet wurden, zeigen eine größere Streuung. Die erreichten Dicken sind trotz der doppelten Kettenlänge, wie leicht zu erkennen, nicht wesentlich größer

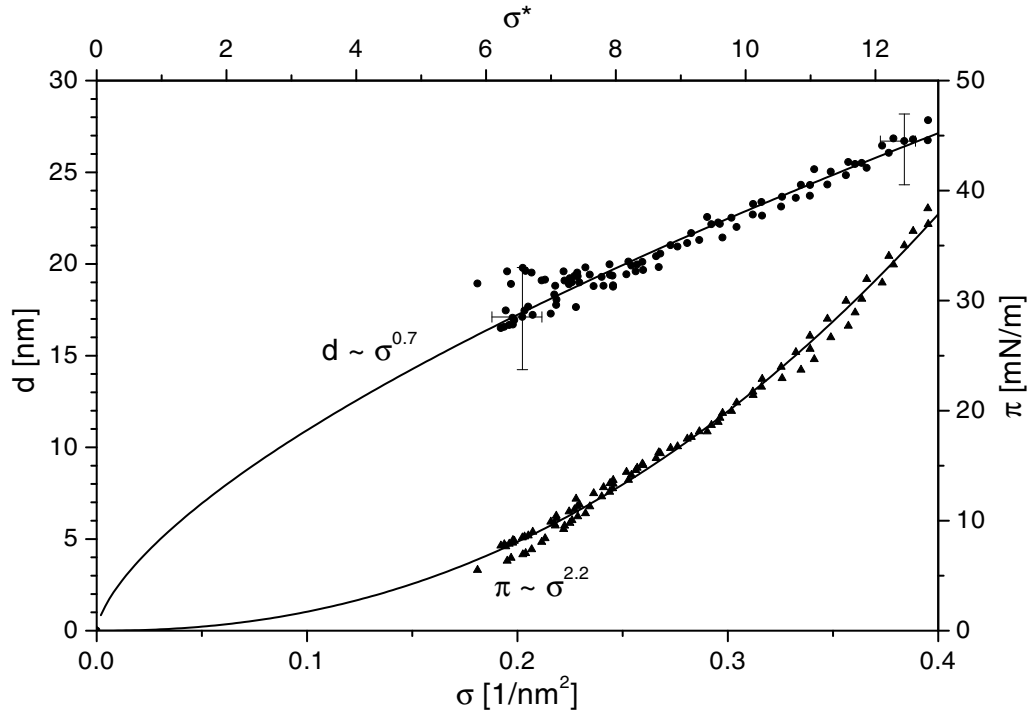


Abbildung A.8: Dicke der Bürste $d(\sigma)$ (•) und Druck $\pi(\sigma)$ (▲) von B171

als die — allerdings mit großer Unsicherheit — mit B086 gemessenen. Die Fits ergeben für die Dicke eine ähnliche Abhängigkeit von der Ankerdichte wie für die in Abb. A.7 dargestellte Messung an B086, während sich im Vergleich der Druck bei B171 deutlich stärker mit der Ankerdichte ändert:

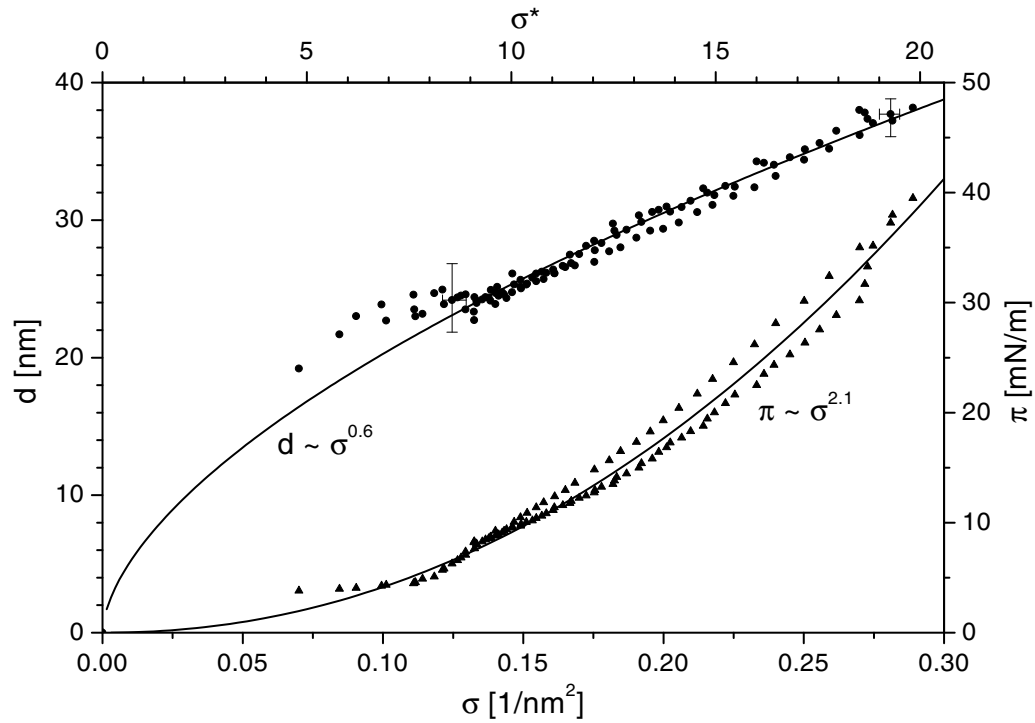
$$d \sim \sigma^{0.7} \quad \text{und} \quad \pi \sim \sigma^{2.2} \quad (\text{A.10})$$

Diese Werte sind im Rahmen der Fehlergenauigkeit konsistent und entsprechen einer Lösungsmittelqualität eines schlechten Lösungsmittels, das allerdings nicht weit von einem θ -Lösungsmittel entfernt ist. Die in Abb. A.8 dargestellte Messung ist als eine idealtypische anzusehen, die eine problemlose Auswertung gestattete.

B340

Bei erneuter Verdopplung der Kettenlänge werden, wie in Abb. A.9 zu sehen, deutlich höhere Bürstendicken gemessen. Es wurde in dieser exemplarischen Messung, die wieder Kompression und Expansion umfaßte, eine relative Ankerdichte von $\sigma^* = 20$ erreicht. Die Dickenpunkte zeigen eine enge Verteilung, während die Druckwerte der Expansion eine große systematische Abweichung zu geringeren Drücken hin zeigten, für die bisher noch keine Erklärung gefunden wurde. Die Messung zeigte keine offensichtlichen Einbrüche in den ellipsometrischen Winkeln, so daß dieses Verhalten um so rätselhafter ist. Allerdings sind diese Abweichungen nicht so stark, daß sie die Exponenten in den Fits wesentlich beeinflussen würden. Für die Druckabhängigkeit ergibt sich unter Berücksichtigung sowohl der Kompression als auch der Expansion

$$\pi \sim \sigma^{2.1}, \quad (\text{A.11})$$

Abbildung A.9: Dicke der Bürste $d(\sigma)$ (●) und Druck $\pi(\sigma)$ (▲) von B340

während unter Vernachlässigung der Expansionspunkte folgende Proportionalität erhalten wird:

$$\pi \sim \sigma^{2.0} \quad (\text{A.12})$$

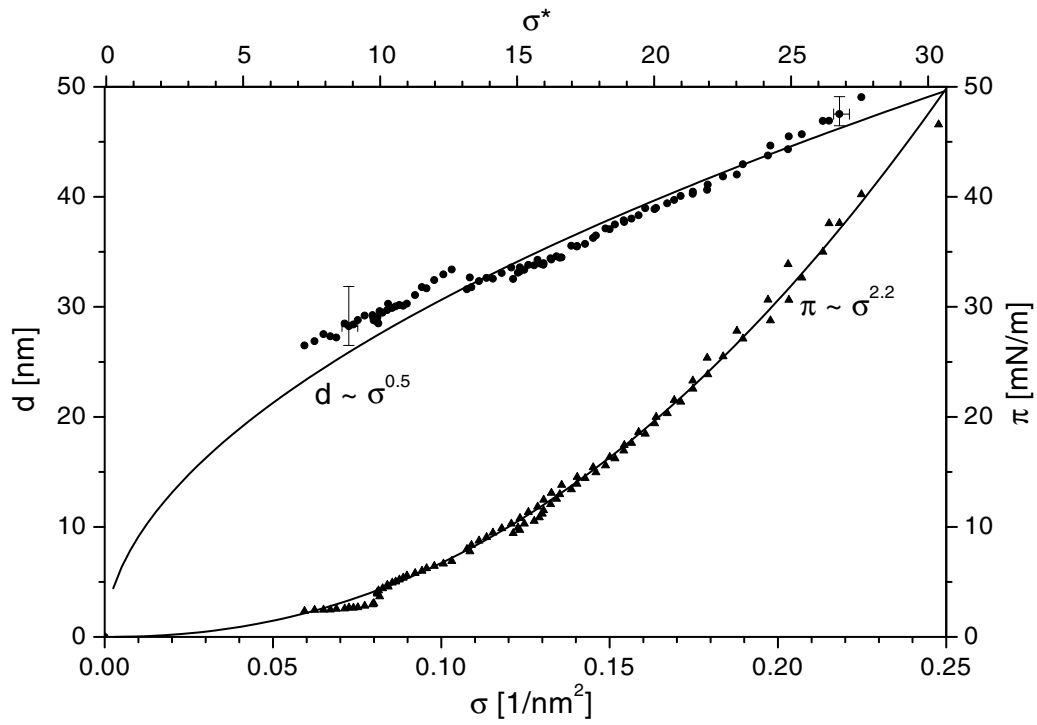
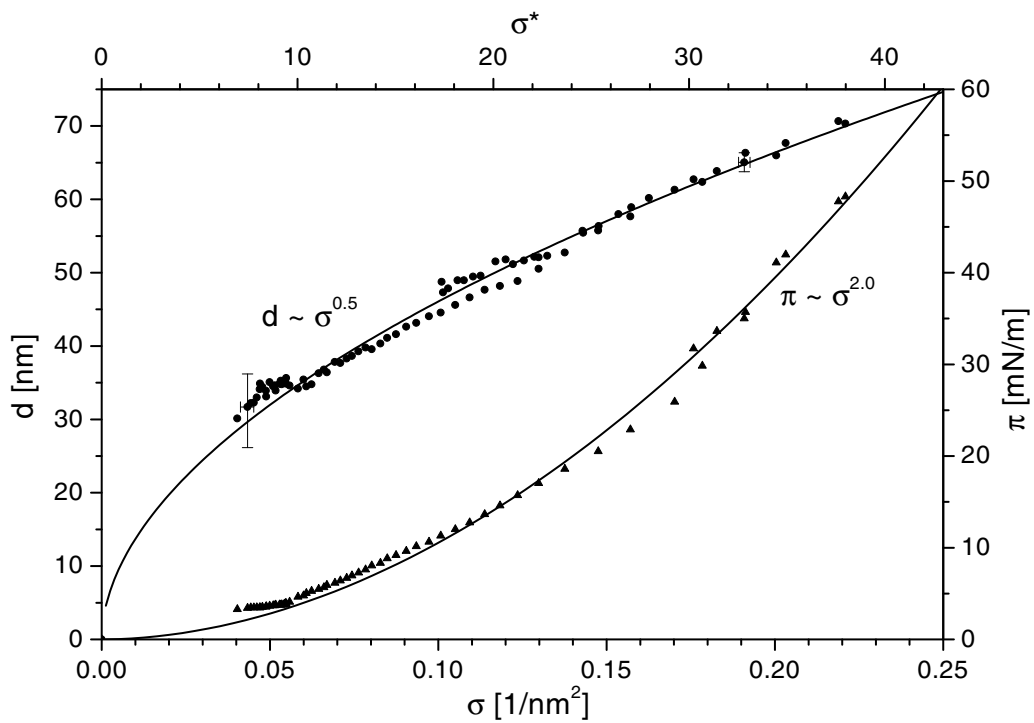
Für die Dicke ist es wiederum gleichgültig, ob nur die Punkte aus der Kompression oder die aus dem gesamten Zyklus für den Fit herangezogen werden. Die beste Anpassung wird jeweils mit demselben Exponenten erreicht:

$$d \sim \sigma^{0.6} \quad (\text{A.13})$$

B580

Die in Abb. A.10 eingetragenen Punkte wurden durch die Auswertung einer Messung an einer Bürste aus B580 gewonnen, die sich über eine Expansion und nur eine halbe Kompression erstreckte. Es traten keine Einbrüche der ellipsometrischen Winkel auf, somit konnte der komplette Datensatz sowohl hinsichtlich der Dicke als auch hinsichtlich des Grenzflächendrucks ausgewertet werden. Für beide Auswertungen ist die Streuung der Punkte gering, wobei dennoch die Fitkurven außerhalb der Fehlerbalken einiger Punkte liegen, die aufgrund der hohen adsorbierten Mengen ($\sigma_{max}^* > 17$ bei $N = 580$) unter der Annahme von $\delta\Delta = \pm 0.03^\circ$ und $\delta\Psi = \pm 0.01^\circ$ relativ klein werden. Unter Einbeziehung der durch die Fehlerbalken gegebenen Gewichtung resultieren die Fits in

$$d \sim \sigma^{0.5} \quad \text{und} \quad \pi \sim \sigma^{2.2}. \quad (\text{A.14})$$

Abbildung A.10: Dicke der Bürste $d(\sigma)$ (●) und Druck $\pi(\sigma)$ (▲) von B580Abbildung A.11: Dicke der Bürste $d(\sigma)$ (●) und Druck $\pi(\sigma)$ (▲) von B789

B789

Diese Messung mit dem längsten zur Verfügung stehenden Bola-Polymer erstreckte sich über eine Kompression und eine halbe Expansion. Während der gesamten Messung waren keine Einbrüche in Δ oder Ψ zu beobachten, dennoch mußten einige Ausreißer während der Expansion für die Druckauswertung unberücksichtigt bleiben. Die Auswertung des derart modifizierten Datensatzes resultiert in den in Abb. A.11 dargestellten Punkten, die die folgenden Abhängigkeiten aufweisen:

$$d \sim \sigma^{0.5} \quad \text{und} \quad \pi \sim \sigma^{2.0} \quad (\text{A.15})$$

A.1.3 Einzelmessungen an Stern-PIBs

Im folgenden werden typische Einzelmessungen an Bürsten der vier verschiedenen langen Stern-Polymere präsentiert. Wie schon bei den Bola-Messungen, traten auch bei den Messungen an den Sternen nahezu keine Einbrüche auf. Es muß erneut darauf hingewiesen werden, daß σ nicht die Zahl der verankerten Köpfe, sondern die Anzahl der Polymere pro Fläche beschreibt.

S072

Die Auswertung einer einzelnen Messung an einer Bürste von S072-Polymeren an der Wasser/-Heptan-Grenzfläche ist in Abb. A.12 dargestellt.

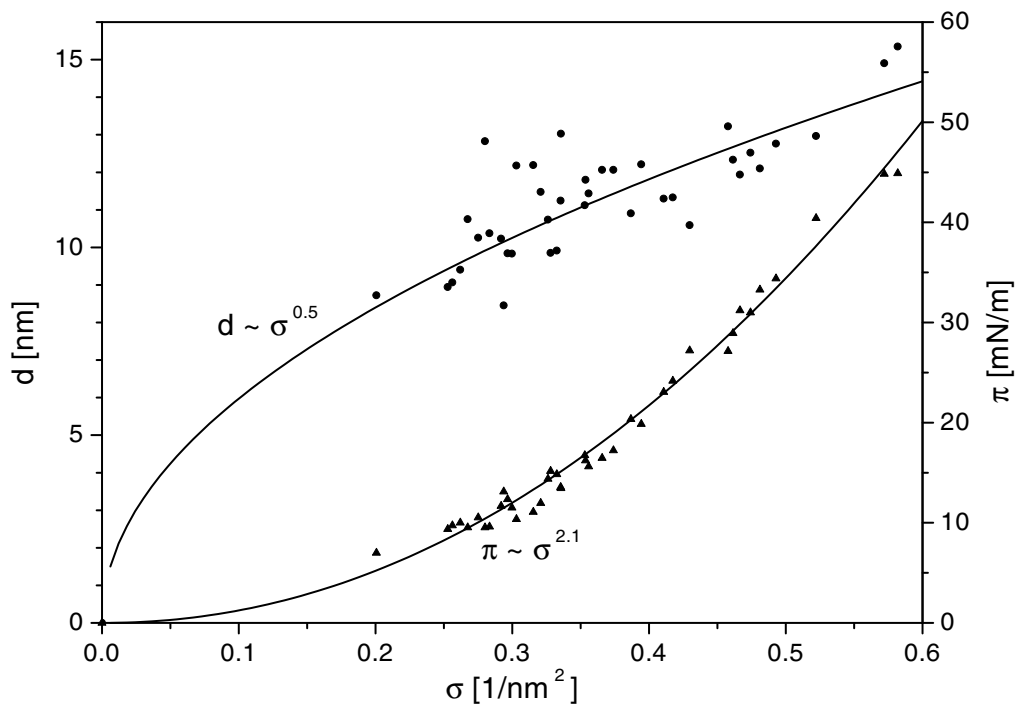


Abbildung A.12: Dicke der Bürste $d(\sigma)$ (\bullet) und Druck $\pi(\sigma)$ (\blacktriangle) von S072

Während der Messungen traten keinerlei Einbrüche der ellipsometrischen Winkel auf, so daß auch für die Druckauswertung der volle Datensatz, der im Laufe eines kompletten Kompressions/Expansions-Zyklus gewonnen wurde, genutzt werden konnte. Wie bei den anderen

kürzesten Ketten fällt auch hier wieder die große Streuung der Dickenwerte auf, während die Druckwerte vergleichsweise eng verteilt sind.

Wiederum sind die berechneten Dicken für die Kettenlänge viel zu hoch, insbesondere, wenn angenommen wird, daß von jedem in der Bürste befindlichen Molekül alle drei Köpfe an der Grenzfläche verankert sind. Die maximalen Dicken sind sogar höher als die maximale Ausdehnung des gestreckten Polymers! Dies kann wieder mit der Annahme des speziellen Monomerkonzentrationsprofils erklärt werden. Wäre ein Stufenprofil zugrunde gelegt worden, so wären die berechneten Dicken um zirka 25% geringer (siehe Abb. 5.5) und damit auch kleiner als die Ausdehnung eines vollständig gestreckten Polymers. Vermutlich liegt in diesem Fall also nicht mehr das angenommene Segmentkonzentrationsprofil vor, sondern eher ein Stufenprofil. Die Fits ergeben unabhängig von der Wahl des Profils die folgenden Proportionalitäten:

$$d \sim \sigma^{0.5} \quad \text{und} \quad \pi \sim \sigma^{2.1} \quad (\text{A.16})$$

Diese Exponenten deuten zunächst einmal auf ein qualitativ ähnliches Verhalten der Bürsten dieses Polymers mit denen der linearen und der Bola-PIBs hin, obwohl dies eigentlich nicht zu erwarten war. Dabei darf allerdings nicht vergessen werden, wie unsicher diese Aussage besonders bezüglich der Dicke ist.

S232

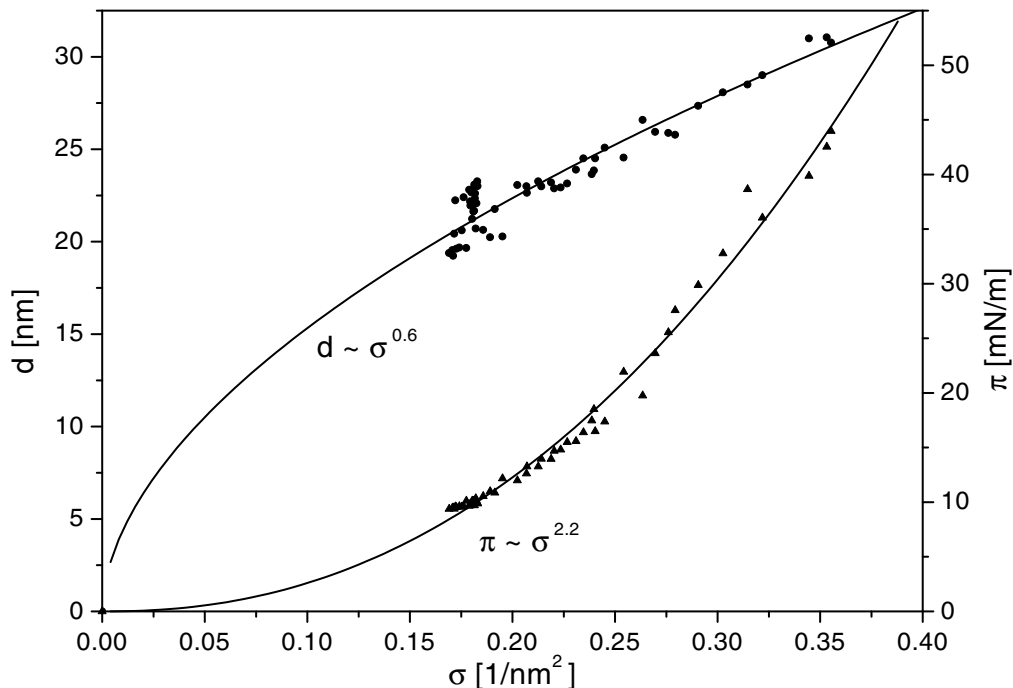


Abbildung A.13: Dicke der Bürste $d(\sigma)$ (\bullet) und Druck $\pi(\sigma)$ (\blacktriangle) von S232

Abb. A.13 zeigt die Auswertung einer exemplarischen Messung an S232, die sich über eine Kompression und eine Expansion erstreckt. Es gab erneut keinerlei Einbrüche in Δ und Ψ , so daß der volle Datensatz bis auf einige einzelne Ausreißer, die entfernt wurden, für

die Auswertung genutzt werden konnte. Die maximalen berechneten Dicken kommen der *all-trans*-Länge dieses Stern-Polymers von $L = 39\text{nm}$ sehr nahe, so daß erneut die Frage aufgeworfen werden kann, ob nicht doch eher ein Stufenprofil vorliegt. Um die Beantwortung dieser Frage, die auf Basis der Meßdaten nicht möglich ist, zu umgehen, soll hier wie auch im weiteren davon ausgegangen werden, daß lediglich eine der *rms*-Dicke proportionale Größe berechnet wird, die allerdings nicht der absoluten Dicke der Schicht entsprechen muß.

Unabhängig von der Interpretation des Dickenwertes zeigen sowohl der Dicken- als auch der Druckfit die schon von den anderen beiden Polymertypen gewohnten Exponenten:

$$d \sim \sigma^{0.6} \quad \text{und} \quad \pi \sim \sigma^{2.2} \quad (\text{A.17})$$

S386

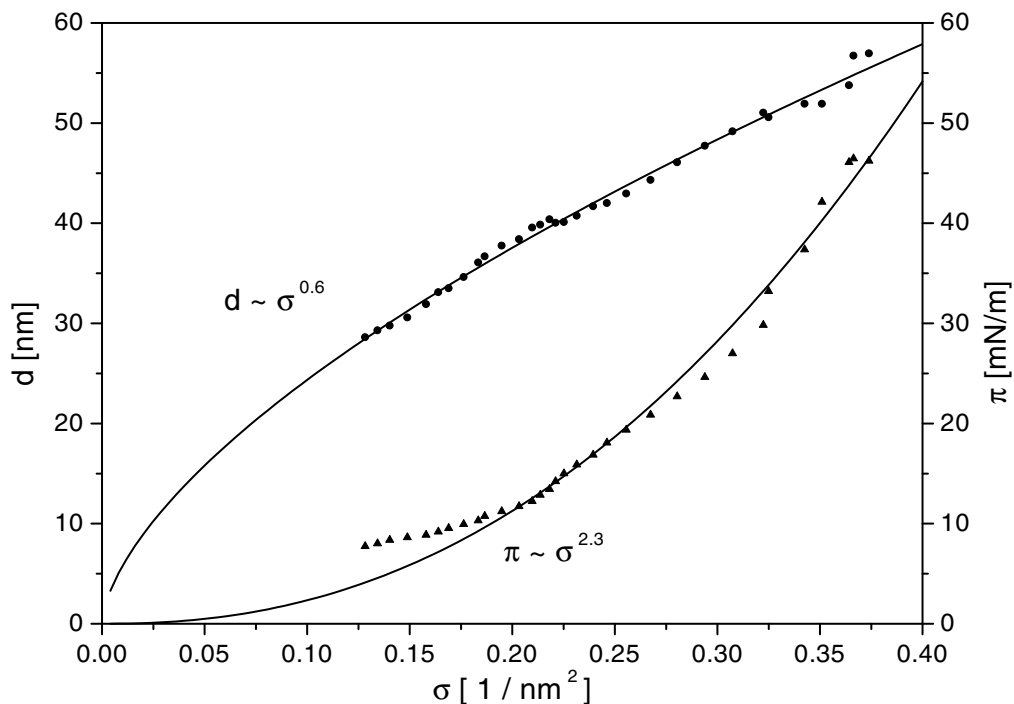


Abbildung A.14: Dicke der Bürste $d(\sigma)$ (\bullet) und Druck $\pi(\sigma)$ (\blacktriangle) von S386

Die Abb. A.14, in der die Auswertung einer einzelnen Kompression dargestellt ist, zeigt, daß auch für diese Kettenlänge die bekannte Abhängigkeit der Dicke von der Ankerdichte gilt:

$$d \sim \sigma^{0.6} \quad (\text{A.18})$$

Der Fit für die Abhängigkeit des Drucks von der Ankerdichte ergibt:

$$\pi \sim \sigma^{2.3} \quad (\text{A.19})$$

An den Druckpunkten in Abb. A.14 fällt auf, daß sie im Bereich geringer Ankerdichten einen deutlich von der Fitkurve verschiedenen Verlauf zeigen. Der Fit ist für diese Punkte nicht wirklich gut. Da diese Abweichungen jedoch nicht charakteristisch für die Messungen an diesem Polymer sind, können sie als Zufallsprodukt der Streuung interpretiert werden.

S713

Schließlich sollen hier noch die Ergebnisse, die aus einer typischen Messung an einer Bürste aus S713-Polymeren an der Grenzfläche zwischen Heptan und Wasser gewonnen wurden, präsentiert werden. Die Dicken- und Druckwerte der Bürste sind in Abb. A.15 wiederum über der Ankerdichte der die Bürste aufbauenden Polymere aufgetragen.

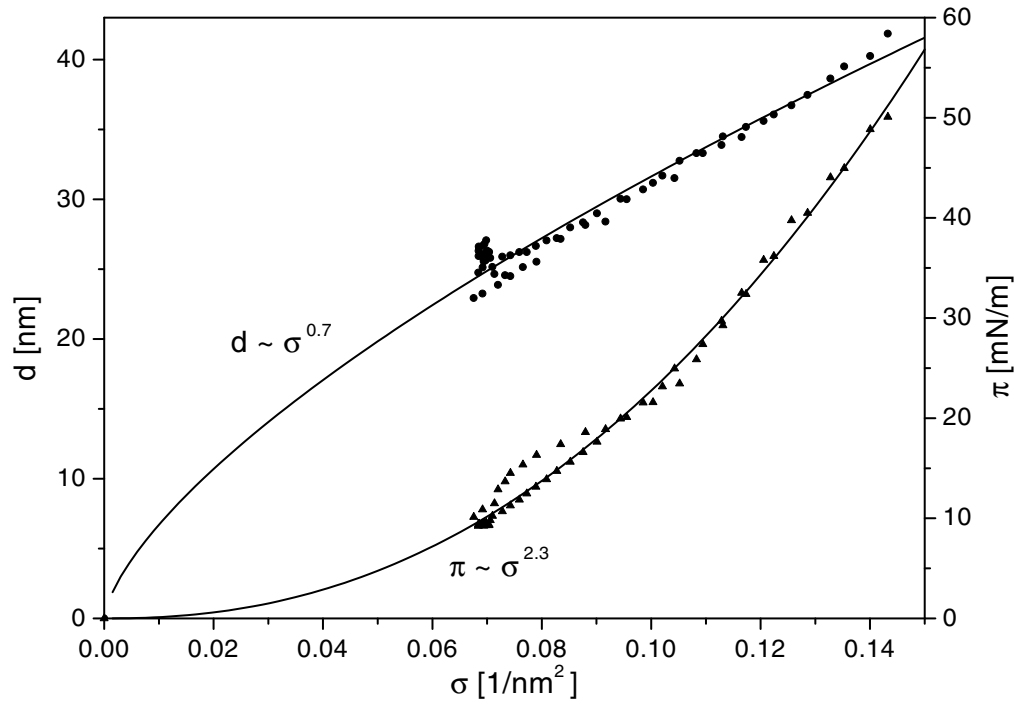


Abbildung A.15: Dicke der Bürste $d(\sigma)$ (●) und Druck $\pi(\sigma)$ (▲) von S713

Die Fits durch die eingezeichneten Punkte, die aus einer Messung, die sich über einen kompletten Kompressions/Expansions-Zyklus erstreckte, stammen, ergaben folgende Zusammenhänge:

$$d \sim \sigma^{0.7} \quad \text{und} \quad \pi \sim \sigma^{2.3} \quad (\text{A.20})$$

Den Einzelmessungen kann also zunächst nicht angesehen werden, daß diese Stern-Polymere in einem Vergleich nicht auf je eine gemeinsame Leitkurve für d und π gebracht werden können.

A.2 Hydrophobierung von Glasteilen

Die Hydrophobierung geschieht durch Fluorierung der Oberflächen in einem speziell angepaßten Glascontainer, um Lösungsmittel zu sparen. Er hat ein Fassungsvermögen von $\sim 150\text{ml}$.

Reinigung

Zunächst werden die Glasteile einer 5%igen Wasserstoffperoxid-Lösung ausgesetzt, der Kaliumhydroxid zugegeben wird. Gegebenenfalls muß die Lösung erwärmt werden bis die Reaktion in Gang kommt. Nachdem die Reaktion abgeschlossen ist, werden die Glasteile mit Wasser gespült. Danach werden sie für einige Tage in einer Lösung von Kalium-Peroxodisulfat in konzentrierter Schwefelsäure gelagert. Zum Abschluß der Reinigung werden die Glasteile mit Wasser gespült. Sie sollten jetzt vom Wasser perfekt benetzt werden.

Trocknen

Anschließend werden die im Container befindlichen Glasteile zum Trocknen einem Vakuum ausgesetzt. Zwischendurch wird ein wenig wasserfreies Tetrahydrofuran in den Glascontainer gegeben, der danach sofort wieder abgepumpt wird.

Das Methylcyclohexan, in dem später die Hydrophobierung durchgeführt wird, wird durch Zugabe geringer Mengen von Perfluordecyltrichlorosilan, das gelöstes Wasser bindet, getrocknet.

Hydrophobieren

Das getrocknete Methylcyclohexan wird unter Stickstoff in den Reaktionscontainer gefüllt, in dem sich die Glasteile befinden. Weiteres Perfluordecyltrichlorosilan wird dazugegeben. Nachdem die Glasteile dieser Lösung für einige Tage ausgesetzt worden sind, ist deren Oberfläche hydrophobiert. Die Glasteile müssen abschließend nur noch mit Cyclohexan gespült werden, um überschüssiges, nicht gebundenes Perfluordecyltrichlorosilan zu entfernen.

A.3 Hydrophilierung von Glasteilen

Die Hydrophilierung geschieht durch mechanisches Entfernen (Abschleifen) der hydrophoben Beschichtung und anschließende Reinigung.

Literaturverzeichnis

- [1] J.B. Field, C. Toprakcioglu, R.C. Ball, H.B. Stanley, L. Dai, W. Barford, J. Penfold, G. Smith und W. Hamilton, *Macromolecules* **25**, 434 (1992)
- [2] J.B. Field, C. Toprakcioglu, L. Dai, G. Hadziioannou, G. Smith und W. Hamilton, *J. Phys. II* **2**, 2221 (1992)
- [3] A. Karim, S.K. Satija, J.F. Douglas, J.F. Ankner und L.J. Fetters, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3407 (1994)
- [4] A. Kopf, J. Baschnagel, J. Wittmer und K. Binder, *Macromolecules* **29**, 1433 (1996)
- [5] P.J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules* (Hanser Verlag, München, 1989)
- [6] P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, 1993)
- [7] G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove und B. Vincent, *Polymers at Interfaces* (Chapman&Hall, London, 1993)
- [8] D.S McKenzie, *Phys. Rep.* **27C**, 2 (1976)
- [9] M. Huggins, *J. Phys. Chem.* **46**, 151 (1942)
- [10] S. Alexander, *J. Phys.* **38**, 983 (1977)
- [11] P.G. de Gennes, *Macromolecules* **13**, 1069 (1980)
- [12] E.B. Zhulina, O.V. Borisov, V.A. Pryamitsyn, *J. Colloid Interface Sci.* **137**, 495 (1990)
- [13] E.B. Zhulina, O.V. Borisov, V.A. Pryamitsyn und T.M. Birshtein, *Macromolecules* **24**, 140 (1991)
- [14] S.T. Milner, T.A. Witten und M.E. Cates, *Europhys. Lett.* **5**, 413 (1988)
- [15] S.T. Milner, T.A. Witten und M.E. Cates, *Macromolecules* **21**, 2610 (1988)
- [16] S.T. Milner, *Science* **251**, 905 (1991)
- [17] A.N. Semenov, *Sov. Phys. JETP* **61**, 733 (1985)
- [18] V.M. Amoskov und V.A. Pryamitsyn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 889 (1994)

- [19] H. Orland und M. Schick, *Macromolecules* **29**, 713 (1996)
- [20] R.R. Netz und M. Schick, *Europhys. Lett.* **38**, 37 (1997)
- [21] T. Cosgrove, T. Heath, B. van Lent, F. Leermakers und J. Scheutjens, *Macromolecules* **20**, 1692 (1987)
- [22] J.I. Martin und Z.G. Wang, *J. Phys. Chem.* **99**, 2833 (1995)
- [23] R.R. Netz und M. Schick, *Macromolecules* **31**, 5105 (1998)
- [24] E.P.K. Currie, F.A.M. Leermakers, M.A. Cohen Stuart und G.J. Fleer, *Macromolecules* **32**, 487 (1999)
- [25] C. Seidel und R.R. Netz, *Macromolecules* **33**, 634 (2000)
- [26] A.A. Mercurieva, F.A. Leermakers, T.M. Birshstein, G.J. Fleer und E.B. Zhulina, *Macromolecules* **33**, 1072 (2000)
- [27] M. Murat und G.S. Grest *Macromolecules* **22**, 4054 (1989)
- [28] G.S. Grest, *Macromolecules* **27**, 418 (1994)
- [29] P.Y. Lai und E.B. Zhulina, *J. Phys. II* **2**, 547 (1992)
- [30] P.Y. Lai und K. Binder, *J. Chem. Phys.* **97**, 586 (1992)
- [31] M. Laradji, H. Guo und M.J. Zuckermann, *Phys. Rev. E* **49**, 3199 (1994)
- [32] J.S. Shaffer, *Phys. Rev. E* **50**, R683 (1994)
- [33] D.V. Kuznetsov und Z.Y. Chen, *J. Chem. Phys.* **109**, 7017 (1998)
- [34] M.A. Carignano und I. Szleifer, *J. Chem. Phys.* **100**, 3210 (1994)
- [35] M.A. Carignano und I. Szleifer, *Macromolecules* **28**, 3197 (1995)
- [36] G. Gouy, *J. Phys.* **9**, 457 (1910)
- [37] D.L. Chapman, *Phil. Mag.* **25**, 475 (1913)
- [38] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces* (Wiley & Sons, New York, 1993).
- [39] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science* (Academic Press, London, 1993)
- [40] D.F. Evans und H. Wennerström, *The Colloidal Domain* (VCH Publishers, New York, 1994)
- [41] P.W. Debye und E. Hückel, *Z. Phys.* **24**, 185 (1923)
- [42] O. Stern, *Z. Elektrochem.* **30**, 508 (1924)
- [43] A. Moreira und R.R. Netz, *Europhys. Lett.* eingereicht
- [44] V.A. Parsegian und E.A. Evans, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1**, 53 (1996)
- [45] R.R. Netz, *Phys. Rev. E* **60**, 3174 (1999)

- [46] R.R. Netz, *Europhys. Lett.* **45**, 726 (1999)
- [47] R. Kjellander und J. Ulander, *J. Phys. IV* **10**, 431 (2000)
- [48] S. Marčelja, *Langmuir* **16**, 6081 (2000)
- [49] S. Woelki und H.H. Kohler, *Chem. Phys.* **261**, 411 (2000)
- [50] S. Woelki und H.H. Kohler, *Chem. Phys.* **261**, 421 (2000)
- [51] F.L. McCrackin, E. Passaglia, R.R. Stromberg und H.L. Steinberg, *J. of Research of the National Bureau of Standards* **67A**, 363 (1963)
- [52] W. Nolting, *Grundkurs: Theoretische Physik Elektrodynamik* (Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1996)
- [53] R.M.A. Azzam und N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland, Amsterdam, 1999)
- [54] J. Lekner, *Theory of Reflection* (Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1987)
- [55] M. Harke, R. Teppner, O. Schulz, H. Motschmann und H. Orendi, *Rev. Sci. Instr.* **68**, 3130 (1997)
- [56] R. Teppner, M. Harke und H. Motschmann, *Rev. Sci. Instr.* **68**, 4177 (1997)
- [57] G.T. Ayoub und N.M. Bashara, *J. Opt. Soc. Am.* **68**, 978 (1978)
- [58] M.J. Dignam, M. Moskowitz und R.W. Stobie, *Trans Faraday Soc.* **67**, 3306 (1971)
- [59] R. Reiter, H. Motschmann, H. Orendi, A. Nemetz und W. Knoll, *Langmuir* **8**, 1784 (1992)
- [60] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling und B.P. Flannery, *Numerical recipes in C* (Cambridge University Press, New York, 1994)
- [61] M. Osa, F. Abe, T. Yoshizaki, Y. Einaga und H. Yamakawa, *Macromolecules* **29**, 2302 (1996)
- [62] P. Drude, *Annalen Phys. Chem.* **36**, 532+865 (1889)
- [63] J.G. Petrov, T. Pfohl und H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B* **103**, 3417 (1999)
- [64] J. Hutchison, D. Klenerman, S. Manning-Benson und C. Bain, *Langmuir* **15**, 7530 (1999)
- [65] Y.R. Shen, *Ann. Rev Phys. Chem.* **40**, 327 (1989)
- [66] R.M. Corn und D.A. Higgins, *Chem Rev.* **94**, 107 (1994)
- [67] K. Lunkenheimer, H.J. Pergande und H. Krüger, *Rev. Sci. Instr.* **58**, 2313 (1987)
- [68] R. Teppner, S. Bae, K. Haage und H. Motschmann, *Langmuir* **15**, 7002 (1999)
- [69] H. Motschmann, R. Teppner, S. Bae, K. Haage und D. Wantke, *Colloid Polym. Sci.* **278**, 425 (2000)

- [70] T. Pfohl, H. Möhwald und H. Riegler, *Langmuir* **14**, 5285 (1998)
- [71] M.Paudler, J. Ruths und H. Riegler, *Langmuir* **8**, 184 (1992)
- [72] S. Bae, K. Haage, K. Wantke und H. Motschmann,
J. Phys. Chem. B **103**, 1045 (1999)
- [73] H. Dominguez und M.L. Berkowitz, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5302 (2000)
- [74] M.J. Dignam und J. Fedyk, *J. Phys.* **38**, C5-57 (1977)
- [75] J.F. Tocanne und J. Teissie, *Biochim. Biophys. Acta* **1031**, 111 (1990)
- [76] J.M. Bloch und W. Yun, *Phys. Rev. A* **41**, 844 (1990)
- [77] P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, G. Broze und A. Mehreteab, *Langmuir* **15**, 2351 (1999)
- [78] D. Beaglehole, B. Webster und S. Werner, *J. Colloid Interface Sci.* **202**, 541 (1998)
- [79] C.A. Helm, L. Laxhuber, M.Lösche und H. Möhwald,
Colloid & Polymer Sci. **264**, 46 (1986)
- [80] T.J. Su, J.R. Lu, R.K. Thomas und J. Penfold, *J. Phys. Chem. B* **101**, 937 (1997)
- [81] T. Cosgrove, J.S. Phipps und R.M. Richardson, *Colloids & Surfaces* **62**, 199 (1992)
- [82] S.T. Milner, T.A. Witten und M.E. Cates, *Macromolecules* **22**, 853 (1989)
- [83] T.M. Birshstein, Y.V. Liatskaya und E.B. Zhulina, *Polymer* **31**, 2185 (1990)
- [84] S. Granick und J. Herz, *Macromolecules* **18**, 460 (1985)
- [85] M.S. Kent, L.T. Lee, B. Farnoux und F. Rondelez, *Macromolecules* **25**, 6240 (1992)
- [86] B.J. Factor, L.T. Lee, M.S. Kent und F. Rondelez, *Phys. Rev. E* **48**, 2354 (1993)
- [87] M.S. Kent, L.T. Lee, B.J. Factor, F. Rondelez und G.S. Smith,
J. Chem. Phys. **103**, 2320 (1995)
- [88] H.D. Bijsterbosch, V.A. de Haan, A.W. de Graaf, M. Mellema, F.A.M. Leermakers,
M.A. Cohen Stuart und A.A. van Well, *Langmuir* **11**, 4467 (1995)
- [89] F. Mallwitz, *Dissertation* (Potsdam, 1999)
- [90] J. Brandrup und E.H. Immergut, *Polymer Handbook* (Wiley & Sons, New York, 1989)
- [91] J.E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook* (AIP Press, New York, 1996)
- [92] W.A. Goedel, H. Wu, M.C. Friedenber, G.G. Fuller, M. Foster und C.W. Frank,
Langmuir **10**, 4209 (1994)
- [93] A.M. Skvortsov, I.V. Pavlushkov, A.A. Gorbunov und E.B. Zhulina,
J. Chem. Phys. **105**, 2119 (1996)
- [94] C. Barentin und J.F. Joanny, *Langmuir* **15**, 1802 (1999)
- [95] R.L. Jones und R.J. Spontak, *J. Chem. Phys.* **101**, 5179 (1994)

- [96] G. Czichocki, R. Heger, W.A. Goedel und H. Much, *J. Chromatogr. A* **791**, 350 (1997)
- [97] L.J. Fetters, N. Hadjichristidis, J.S. Lindner, J.W. Mays und W.W. Wilson, *Macromolecules* **24**, 3127 (1991)
- [98] F. Abe, Y. Einaga und H. Yamakawa, *Macromolecules* **26**, 1891 (1993)
- [99] M. Yamada, M. Osa, T. Yoshizaki und H. Yamakawa, *Macromolecules* **30**, 7166 (1997)
- [100] R.C. Hayward und W.W. Graessley, *Macromolecules* **32**, 3502 (1999)
- [101] W. W. Graessley, R.C. Hayward und G.S. Grest, *Macromolecules* **32**, 3510 (1999)
- [102] P. DeSantis, E. Giglio, A.M. Liquori und A. Ripamonti, *J. Polymer Sci. A* **1**, 1383 (1963)
- [103] H. Yamakawa, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions* (Springer, New York, 1997)
- [104] J. Wittmer, A. Johner, J.F. Joanny und K. Binder, *J. Chem. Phys.* **101**, 4379 (1994)
- [105] R. Blumenfeld, *Macromolecules* **33**, 1082 (2000)
- [106] A.P. Gast, *Langmuir* **12**, 4060 (1996)
- [107] A. Milchev und K. Binder, *Langmuir* **15**, 3232 (1999)
- [108] M. Breidenich, R.R. Netz und R. Lipowski, *Europhys. Lett.* **49**, 431 (2000)
- [109] C. Barentin, P. Muller und J.F. Joanny, *Macromolecules* **31**, 2198 (1998)

Veröffentlichungen

- M. Harke, R. Teppner, O. Schulz, H. Motschmann und H. Orendi, "Description of a single modular optical setup for ellipsometry, surface plasmons, waveguide modes, and their corresponding imaging techniques including Brewster angle microscopy", *Rev. Sci. Instr.* **68**, 3130 (1997)
- R. Teppner, M. Harke und H. Motschmann, "Design of a film balance for optical investigations at the oil-water interface", *Rev. Sci. Instr.* **68**, 4177 (1997)
- R. Teppner und H. Motschmann, "Changing the anchor density of a swollen polymer brush at the interface of two immiscible liquids", *Macromolecules* **31**, 7467 (1998)
- R. Teppner, S. Bae, K. Haage und H. Motschmann, "On the Analysis of Ellipsometric Measurements of Adsorption Layers at Fluid Interfaces", *Langmuir* **15**, 7002 (1999)
- H. Motschmann, R. Teppner, S. Bae, K. Haage und D. Wantke, "What do linear and nonlinear optical techniques have to offer for the investigation of adsorption layers of soluble surfactants?", *Colloid Polym. Sci.* **278**, 425 (2000)
- R. Teppner, K. Haage, D. Wantke und H. Motschmann, "On the internal structure of an adsorption layer of an ionic soluble surfactant – The build-up of a Stern layer monitored by optical means", *J. Phys. Chem. B* **104**, 11489 (2000)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Randolph Teppner
Geburtsdatum: 08.12.1973
Geburtsort: Hanau

Schulbildung

1980 - 1981 Wilhelm-Busch-Schule, Maintal (Hessen)
1981 - 1983 Alfred-Delp-Schule, Geseke (Westfalen)
1983 - 1986 Städtisches Gymnasium Antonianum, Geseke
1986 - 1992 Werner-von-Siemens-Oberschule, Berlin
1992 Allgemeine Hochschulreife

Studium

1992 -1997 Studium der Physik an der TU Berlin
10/94 Vordiplom Physik an der TU Berlin
11/96 - 11/97 Diplomarbeit am Optischen Institut der TU Berlin und am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Thema: *Ellipsometrische Überprüfung von Skalengesetzen endadsorbierter Polymere*
seit 12/97 Promotion am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung

Danksagung

Die Erstellung der vorliegenden Arbeit wurde mir erst durch die Max-Planck-Gesellschaft (MPG) ermöglicht, die seit nunmehr schon über 50 Jahren als Nachfolgerin der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften existiert. Aufgrund dieser von der MPG gewährten Möglichkeit habe ich nicht nur die Chance erhalten, einen kleinen Beitrag zum Verständnis von Grenzflächenphänomenen zu liefern, sondern mich auch als Physiker wesentlich fortzubilden. Hierfür bin ich der MPG und all denen, die zu ihrem Erhalt beitragen, zu Dank verpflichtet.

Ferner möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Kolloid- und Grenzflächenforschung für ihre stete Hilfsbereitschaft und für die gute Arbeitsatmosphäre bedanken, die ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Betreuer Dr. Hubert Motschmann und Prof. Dr. Helmuth Möhwald danke ich für die Unterstützung, die sie mir in all den Jahren gewährten: Sie haben mir große Freiräume gelassen, standen aber immer umgehend mit Rat und Tat zur Verfügung, wenn ich ihrer Hilfe bedurfte (auch, wenn es schnell gehen mußte!).

Dr. Werner Goedel und Frank Mallwitz habe ich für die Bereitstellung der Polymere zu danken und für viele Tips, die das Leben eines Physikers so nahe an der Chemie erleichtern.

In diesem Zusammenhang darf auch Dr. Roland Wagner nicht unerwähnt bleiben, der für fast alle meine chemischen Probleme (besonders bezüglich der Hydrophobierung) eine Lösung hatte und auch sonst häufig erschöpfend Auskunft geben konnte.

Andre Moreira, Dr. Roland Netz und Prof. Dr. Martien Cohen Stuart danke ich für entscheidende Tips bezüglich der Interpretation der Daten.

Bei Andreas Kretzschmar, Wolfgang Katz und Gerhard Möller möchte ich mich für die vielen Dinge bedanken, mit denen sie aus meinen Ideen Realität machten. Michael Born danke ich für die prompte Unterstützung, wenn der Rechner 'mal wieder Urlaub nehmen wollte.

Bei Christa Stolle und Ingeborg Bartsch möchte ich mich für die Bereitstellung der kurzketigen Amphiphile, deren Reinigung und die Messung der entsprechenden Grenzflächenspannungsisothermen bedanken. Beide standen mir auch immer hilfreich zur Seite, wenn ich 'mal wieder vergessen hatte, mich rechtzeitig um Laborutensilien zu kümmern.

In diesem Zusammenhang müssen auch Pit, Henning und Markus erwähnt werden, die zudem nach Rolands Fortgang häufig dessen Stelle einnahmen.

Mit Gunter, Christian, Euridice und Tina gab es in wechselnden Besetzungen im Büro immer viel zu lachen, wenn es auch manchmal etwas schwierig war, Christian danach wieder zum Schweigen zu bringen. Ich danke ihnen für die vielen Aufmunterungen, wenn 'mal wieder überhaupt nichts funktionierte.

Der Mittagsgruppe (Inga, Corinna, Henning, Pit, Markus, Björn und Peter) danke ich für die vielen schwachsinnigen Diskussionen, die den Kopf zwischendurch immer wieder frei machten und mir dadurch ermöglichten, die sich stellenden Probleme bei der Arbeit wieder objektiver und mit Abstand zu betrachten.

Den Fußballern habe ich für die vielen schönen Stunden an der frischen Luft und im Schlamm zu danken. Nächstes Jahr muß der Pokal zurückgeholt werden! Wir wollen hoffen, daß

die Teilnehmerzahl nicht aus irgendwelchen unerfindlichen Gründen mit Beginn des Winters zurückgeht!

Meinen beiden externen Gutachtern, Prof. Dr. Christiane Helm und Dr. Werner Goedel, muß ich für die spontane Bereitschaft zur Begutachtung dieser Arbeit danken. Hätten sie sich nicht umgehend hierzu bereit erklärt, wäre die Abgabe der Arbeit deutlich verzögert worden.

Zudem hätte ich die Wette mit Corinna verloren, der ich für diesen zusätzlichen Antrieb ebenfalls zu danken habe.

Meiner Freundin Corinna und meinen Eltern danke ich für häufige Aufmunterungen und dafür, daß während der gesamten Zeit die Probleme in der Arbeit eigentlich die einzigen waren, die ich allein zu lösen hatte.