

ERNST-MORITZ-ARNDT UNIVERSITÄT GREIFSWALD
INSTITUT FÜR PHYSIK

Thermodynamische und Röntgenografische Charakterisierung von Polyelektrolytschichten

DIPLOMARBEIT

zur

Erlangung des akademischen Grades des Diplomphysikers

vorgelegt: Thomas Ortmann
geboren am 06.07.1973 in Lübz

unter Betreuung von: Prof. Dr. Christiane A. Helm

Greifswald, 09.Februar 2010

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
1.1	Allgemeine Motivation	1
1.2	Motivation für diese Arbeit.....	2
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Thermodynamik	4
2.2	Grundlagen Röntgenstrahlung	6
2.3	Diffraction an geordneten lateralen Strukturen	14
2.4	Polyelektrolyte	21
3	Experimentelle Methoden	25
3.1	Material	25
3.2	Geräte	26
3.3	Diffractionsmessungen an flüssigen Oberflächen an der BW1 (Hasylab/Desy).....	28
3.4	Methoden.....	30
4	Auswertung	33
4.1	Thermodynamische Charakterisierung	33
4.2	Diffractionsmessung	46
5	Ausblick	55
	Literaturverzeichnis	56

1 Motivation

1.1 Allgemeine Motivation

Der Begriff Polymer stammt aus dem Altgriechischen und bedeutet „Teil“. In der Chemie und Physik steht der Begriff für kettenförmige Moleküle. Diese bestehen aus sich wiederholende chemisch identische Einheiten (Monomere).

Diese Polymere können durch ihren Aufbau auch elektrische Ladung tragen. Dann werden sie auch als Polyelektrolyte oder Polyionen bezeichnet.

Polymere kommen in allen Bereichen vor. Zu den natürlichen Polymeren gehören z.B. DNA, Proteine, RNA und Kohlenhydrate. Im industriellen Bereich ist das Einsatzgebiet der Polymere fast unerschöpflich. Man findet sie u.a. in Kunststoffen, Akkumulatoren, Brennstoffzellen und Sensoren.

Polymere finden ihre Anwendung bei den verschiedensten Verfahren. Um z.B. kleinste kolloidale Partikel aus Flüssigkeiten zu trennen (fest-flüssig Trennung), können sie als Flockungsmittel verwendet werden. Diese Fähigkeit verwendet man z.B. bei der Abwasserreinigung oder industriellen Prozessen (Papierherstellung).

Weil sie die Viskosität und ihre Eigenschaften, werden sie aber auch in Lösungen und Suspensionen verwendet. Dadurch können sie als Verdicker in der Lebensmittelherstellung, aber auch zur Herstellung von Farben für Drucktechniken eingesetzt werden.

Ein prominentes Beispiel für Polymere ist der Einsatz bei Windeln oder auch bei der Wundversorgung. Dabei werden chemisch schwach vernetzte Polymere verwendet, die ein Vielfaches ihres Eigengewichts in Form von Flüssigkeiten (Wasser) aufnehmen können. Diese Eigenschaften behalten sie auch bei starker mechanischer Beanspruchung. Chemisch stark vernetzte Polyelektrolyte verwendet man dagegen als Ionentauscher bei der Wasserenthärtung.

Ein weiterer Grund für die weite Verbreitung ist das Verhalten von Polymeren an Grenzflächen. Dabei können sie die Eigenschaften der Lösungen und Materialien soweit ändern, dass neue Verbindungen entstehen, die wiederum andere Eigenschaften besitzen. Dazu gehören die Metallveredlung und der Korrosionsschutz. [Sugama(1988)]
Aber auch in der Kosmetikindustrie werden gerade diese Eigenschaften verwendet. In Haarfestigern und -spülungen werden Polymere verarbeitet.

Weil Haare ein negatives Potential besitzen, kann durch Zugabe von geladenen Polyelektrolyten die Oberfläche geglättet werden. Dieser Effekt sorgt für eine niedrigere Reibung, geringere elektrostatische Aufladung und somit für eine bessere Kämmbarkeit der Haare. [Göthlich(2005)]

In der Medizin ist die Erforschung der natürlichen Polymere weiter voran gegangen. In der Gendiagnostik z.B. ist die Kopplung von Nukleinsäure an die Oberfläche [Bensimon(1994), Joos(1997), Gershon(2005)] wie auch Studien über komplexe Teile der DNS für einen möglichen Gentransfer wichtig. [Chrystal(1995), Dass(2002)]

Die Forschung an Polyelektrolyten hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Dieses resultiert aus der ständigen Verbreitung und dem immer größer werdenden Anwendungsbereich der Polyelektrolyte. Dabei ist die Kenntnis über den Aufbau der teilweise recht komplexen Polyelektrolyten, bei weitem nicht so gut erforscht wie bei den neutralen Polymeren. Grund hierfür sind die verschiedenen Wechselwirkungen die sich gegenseitig überlappen und beeinflussen können.

1.2 Motivation für diese Arbeit

Die Motivation für diese Arbeit stammt aus der Dissertation von Jens-Uwe Günther (2008). Ein Teilbereich dieser Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung der PSS-Ketten bei verschiedenen Konzentrationen und Salzkonzentrationen in den Subphasen. Die Ergebnisse zeigten die Notwendigkeit, diese Charakterisierung fortzuführen und zu vertiefen. Um die vorhandenen Ergebnisse mit den Daten dieser Arbeit zu vergleichen, wird die Betrachtung in zwei verschiedenen Längenskalen notwendig. In der makroskopischen Ebene soll vor allem der Einfluss des PSS in der Subphase auf eine Lipid Monoschicht geklärt werden. Dieses geschieht durch Variierung der Parameter (L_K -Konturlänge, Temperatur). Die Berechnung der Umwandlungsenthalpie kann einen Einblick über die vorhandenen Rotationsenergien der Ketten liefern und somit zur Bestimmung der Struktur des Adsorbierten PSS beitragen.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der mikroskopischen Ebene. Hierbei sollen der Aufbau und die Adsorptionseigenschaften des PSS, an die Lipide, Aufschluss über das untersuchte Verhalten geben.

Die Eigenschaften werden vor allem durch die verschiedenen Wechselwirkungen bestimmt, die in verschiedenen Längenskalen miteinander Wettstreiten. Dazu gehören die Van-der-Waals Kräfte als kurzreichweitige Kräfte, sowie elektrostatische Abstoßung der Monomere einer einzelnen Kette.

Diese sorgt für eine Verstreckung der PSS-Kette und für die Abstoßung der einzelnen PSS-Ketten untereinander.

Durch die Kenntnis der vorhandenen Strukturen können schließlich Aussagen über die vorhandenen und der wirkenden Kräfte gemacht werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Thermodynamik

2.1.1 Allgemein

Wenn man die Wechselwirkung mit der Umgebung als Austausch von Wärme oder mechanischer Arbeit versteht, kann man das untersuchte System als ein thermodynamisches System betrachten.

Um jedes System charakterisieren und beschreiben zu können, benutzt man physikalische Größen (T, p, V , usw.).

Die Zustände eines solchen Systems (Gesamtheit eines Systems) werden durch äußere Bedingungen festgelegt. Kenntnisse über chemische Zusammensetzung, Temperatur, Druck und Volumen reichen aus, um das System vollständig festzulegen. Diese Größen bezeichnet man auch als Zustandsgrößen. Diese werden über die allgemeine Zustandsgleichung miteinander verknüpft.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.1.1)$$

Aus der Bedingung des Systems, dass Wechselwirkung mit der Umgebung in Form von Arbeit oder Wärme verstanden wird, ergibt sich der 1. Hauptsatz der Thermodynamik.

$$dU = dQ + dW \quad (2.1.2)$$

(wobei immer eine infinitesimale Änderung betrachtet wird $dW = -p \cdot dV$, $dQ = T \cdot dS$ die Stoffmenge wird konstant gehalten)

Durch die Legendre-Transformation können aus der Inneren Energie die restlichen Thermodynamischen Potentiale abgeleitet werden.

$$\begin{array}{ll} H = U + pV & dH = TdS + dpV \\ F = U - TS & dF = -dTS - pdV \\ G = U + pV - TS & dG = -dTS + dpV \end{array} \quad (2.1.3)$$

Die Stoffmenge wird hierbei immer als konstant angesehen. Eine weitere wichtige Größe ist das chemische Potential μ . Sie gibt die Eigenschaften eines Stoffes an, wie stark er mit anderen Stoffen reagiert, wie stark er in eine andere Zustandsform übergeht und in welcher Stärke er sich im Raum umverteilen kann.

Bei einer chemischen Reaktion liegen meistens mehrere Stoffe vor. Wenn von der j -Komponente v_j -Mole vorhanden sind, ist die gesamte freie Enthalpie

$$G = \sum_j v_j \cdot \mu_j \quad (2.1.4)$$

wenn μ_j das Gibbsche Potential für 1 mol der Komponente j ist.

2.1.2 Clausius-Clayperon Gleichung

Entlang der Phasengrenzfläche muss das chemische Potential zweier Phasen gleich sein.

$$\mu_a(p, T) = \mu_b(p, T) \quad (2.1.5)$$

Damit ist die Änderung der chemischen Potentiale gleich.

$$d\mu_a = d\mu_b \quad (2.1.6)$$

Aus der Gibbs-Duhem Relation $\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + Vdp$ folgt für die chemischen Potentiale

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp, \quad (2.1.7)$$

wobei S_m die Molare Entropie und V_m das molare Volumen ist.

Wenn man (2.1.7) in (2.1.6) einsetzt

$$-S_{a,m} dT + V_{a,m} dp = -S_{b,m} dT + V_{b,m} dp \quad (2.1.8)$$

und dp und dT ausklammert und umstellt, folgt daraus

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S_a - S_b)}{(V_a - V_b)}. \quad (2.1.9)$$

Da es sich um einen reversiblen Prozess handelt, kann die molare Enthalpieänderung ΔH durch die umgesetzte Wärmemenge Q_{rev} berechnet werden.

$$\Delta S = S_a - S_b = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad (2.1.10)$$

Aus (2.1.10) und (2.1.9) folgt die Clausius-Clapeyron Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot (V_a - V_b)}. \quad (2.1.11)$$

In der Herleitung wird der allgemeine dreidimensionale Fall betrachtet. Da die Untersuchungen auf der Filmwaage gemacht werden, gibt es nur eine Änderung in der Fläche. Die Ausbreitung in der Höhe wird vernachlässigt.

Außerdem wird die Allgemeine Fläche durch die Fläche pro Molekül [$\text{\AA}/\text{Molekül}$] ersetzt

$$A[\text{\AA}] = \frac{A_{\text{FW}}[\text{cm}^2]}{0.06022 \cdot c[\text{mMol}] \cdot V[\mu\text{L}]} \quad (2.1.12)$$

Die Clausius-Clapeyron Gleichung für zweidimensionale Systeme wird damit zu

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot (A_a - A_b)} \cdot N_A \quad (2.1.13)$$

2.2 Grundlagen Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung sind elektromagnetische Wellen die eine Wellenlänge von 1pm bis 10nm haben können. Mit diesen sehr geringen Wellenlängen eignen sich Röntgenstrahlen hervorragend, um die molekularen Strukturen von Polyelektrolyten aufzuklären.

Dabei wird zu Grunde gelegt, dass im Gegensatz zur gewöhnlichen Optik der Brechungsindex von jedem Material bei Röntgenstrahlung kleiner Eins wird, wenn man aus der Gasphase kommt. Wenn der Einfallswinkel dann kleiner als der kritischen Winkel ist, kommt es an der Grenzfläche zu einer Totalreflexion. In die Probe dringt dann nur eine evaneszente Welle. Dieses exponentiell abnehmende Feld hat eine minimale Eindringtiefe von ca. 80Å. Das sorgt dafür, dass eine hohe Oberflächensensitivität erreicht wird.

2.2.1 Wechselwirkung von Röntgenstrahlen und Materie

Die Wechselwirkung und das Verhalten zwischen Röntgenstrahlen und Materie beschreiben die folgenden Maxwellgleichungen

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_r \mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (2.2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.2.2)$$

Und wenn das elektrische Feld $\mathbf{E}$ und magnetische Feld $\mathbf{H}$ dieselbe Zeitabhängigkeit $e^{i\omega t}$ aufweisen, erhält man für das elektrische Feld die stationäre Wellengleichung

$$(\Delta + \mu_r \epsilon_r \mu_0 \epsilon_0 \omega^2) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.2.3)$$

Mit $\mu_0 \epsilon_0 \omega^2 = \omega / c_0^2 = k_0^2$ (Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 , Vakuumwellenzahl k_0) und für nichtmagnetische Stoffe ($\mu_r = 1$) ergibt sich aus Gleichung (2.2.3)

$$(\Delta + n^2 k_0^2) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.2.4)$$

Aus Gleichung (2.2.4) folgt die Interpretation des Brechungsindex $n^2 = \epsilon_r$. Da die Frequenz der Röntgenstrahlung größer ist als die Anregungsfrequenz der zu untersuchenden Moleküle, können die Elektronen als freie Oszillatoren betrachtet werden. Mit Hilfe des Drude-Lorentz-Modells ergibt sich der folgende Brechungsindex:

$$n = 1 - \delta \quad (2.2.5)$$

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \rho. \quad (2.2.6)$$

Wobei $r_e = e^2 / (4\pi \epsilon_0 m_0 c^2)$ der klassische Thomson-Elektronenradius ($r_e = 2,82 \cdot 10^{-15} \text{m}$) und ρ die Elektronen pro Einheitsvolumen ist.

Für organische Stoffe und Wasser ist ρ positiv und liegt im Bereich von 10^{-6} . Damit wird der Brechungsindex n für Röntgenstrahlung kleiner eins.

Für dicke Filme muss diese Näherung erweitert werden. Die Berücksichtigung der Absorption führt zu einer komplexen Dielektrizitätsfunktion ϵ_r . Der komplexe Brechungsindex [Als-Nielsen(2001)] wird damit zu:

$$n = 1 - \delta + i\beta. \quad (2.2.7)$$

Dabei ist

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_k N_k f'_k \quad (2.2.8)$$

und

$$\beta = \frac{\mu \lambda}{4\pi} = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_k N_k f''_k. \quad (2.2.9)$$

(Absorptionskoeffizient μ , Anzahldichte N_k , Realteil (Dispersion) f'_k und Imaginärteil (Absorption) f''_k des atomaren Streufaktors)

2.2.2 Röntgenstreuung an Grenzflächen

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen. Damit können die Effekte der Brechung und Reflexion an Grenzflächen mit den Maxwellgleichungen erklärt werden. Dazu gehören die optischen Eigenschaften von glatten Grenzflächen und welche Randbedingungen dazu erfüllt sein müssen.

Das Snelliussche Brechungsgesetz und Reflexionsgesetz ergibt sich direkt daraus.

Durch die vektorielle Natur der elektromagnetischen Felder lassen sich dann auch die Intensitäten und deren gestreuten Wellen herleiten.

Im weiteren Vorgehen lässt sich dann der Effekt an einer zweiten Grenzfläche beschreiben, welches dann in ein Schichtsystem abgeleitet werden kann.

L.G.Parratts [Parratt(1954)] beschrieb dieses rekursive Verfahren während seiner Arbeiten in den 50er Jahren. Das Prinzip beruht darauf, dass eine Probe sehr dünner Schichten auf einer unendlichen Substratschicht liegt. Dabei ist dann der Brechungsindex n in allen Schichten konstant und die Gleichung (2.2.4) kann für jede Schicht für ebene Wellen exakt gelöst werden.

2.2.2.1 Randbedingungen

Um die Vorgänge beschreiben zu können, wird die Grenze zweier Medien als ideal glatt angenommen. Die Grenzfläche liegt dann in der xy -Ebene. Die Brechungsindizes sind n_1 und n_2 .

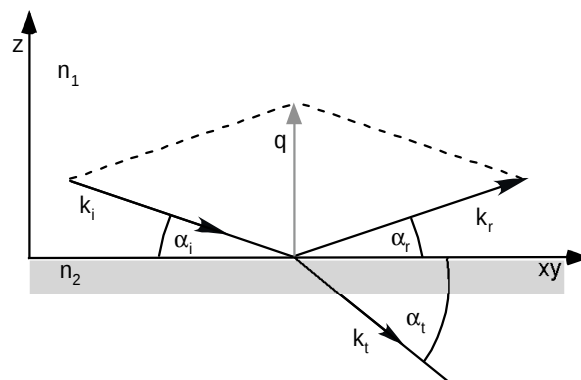


Abbildung 2.1 Der einfallende Strahl ($\mathbf{k}_i$) wird teilweise reflektiert ($\mathbf{k}_r$) und teilweise gebrochen ($\mathbf{k}_t$). Der daraus resultierende Wellenzahlvektor $\mathbf{q}$ ist die Differenz aus dem reflektierten und dem einfallenden Strahl $\mathbf{q}=\mathbf{k}_r-\mathbf{k}_i$.

Der einfallenden Strahl wird mit $\mathbf{k}_i=k_i\mathbf{e}_i=n_1k_0\mathbf{e}_i$ (Einheitsvektor in Einfallsrichtung $\mathbf{e}_i$, Wellenzahl k_0), der reflektierte Strahl mit $\mathbf{k}_r=k_r\mathbf{e}_r$ und der gebrochene Strahl mit $\mathbf{k}_t=k_t\mathbf{e}_t$

beschrieben. Mit der Umstellung $k_r = n_1 k_0$ und $k_t = n_2 k_0$ können die Wellenvektoren als horizontale und vertikale Komponente geschrieben werden

$$\begin{aligned} k_{i,xy} &= n_1 k_0 \cos \alpha_i, & k_{r,xy} &= n_1 k_0 \cos \alpha_r, & k_{t,xy} &= n_2 k_0 \cos \alpha_t \\ k_{i,z} &= n_1 k_0 \sin \alpha_i, & k_{r,z} &= n_1 k_0 \sin \alpha_r, & k_{t,z} &= n_1 k_0 \sin \alpha_t \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

Für das **E**- und **B**-Feld gilt:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_i &= \mathbf{p}_i E_{0i} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{B}_i &= \frac{1}{k_0 c_0} (\mathbf{k}_i \times \mathbf{E}_i) \\ \mathbf{E}_r &= \mathbf{p}_r E_{0r} e^{i\mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{B}_r &= \frac{1}{k_0 c_0} (\mathbf{k}_r \times \mathbf{E}_r) \\ \mathbf{E}_t &= \mathbf{p}_t E_{0t} e^{i\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{B}_t &= \frac{1}{k_0 c_0} (\mathbf{k}_t \times \mathbf{E}_t) \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

Die zugehörigen Polarisationsvektoren der elektrischen Felder wären $\mathbf{p}_i$, $\mathbf{p}_r$ und $\mathbf{p}_t$.

Außerdem müssen die vertikalen Komponenten **B** und **D** und die horizontalen

Komponenten **E** und **B** an der Grenzfläche ($z = 0$) stetig ineinander übergehen.

Mit der Einführung der Dielektrizitätskonstanten ϵ_1 und ϵ_2 und der Suszeptibilität μ_1 und μ_2 sowie der Flächennormalen $\mathbf{n}$, führt dieses zu den Randbedingungen.

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \times (\mathbf{E}_t - (\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_r)) &= 0 \\ \mathbf{n} \cdot (\epsilon_2 \mathbf{E}_t - \epsilon_1 (\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_r)) &= 0 \\ \mathbf{n} \times \left(\frac{1}{\mu_2} (\mathbf{k}_t \times \mathbf{E}_t) - \frac{1}{\mu_1} (\mathbf{k}_i \times \mathbf{E}_i + \mathbf{k}_r \times \mathbf{E}_r) \right) &= 0 \\ \mathbf{n} \cdot (\mathbf{k}_t \times \mathbf{E}_t - (\mathbf{k}_i \times \mathbf{E}_i + \mathbf{k}_r \times \mathbf{E}_r)) &= 0 \end{aligned} \quad (2.2.12)$$

2.2.2.2 Snelliussches Brechungsindex

Diese Randbedingungen sind nur erfüllt, wenn die Horizontalkomponenten $\mathbf{k}_{i,xy}$, $\mathbf{k}_{r,xy}$, $\mathbf{k}_{t,xy}$ für alle $\mathbf{r}_{xy} = (x, y, 0)$ gleichphasig wären.

$$\mathbf{k}_{i,xy} \cdot \mathbf{r}_{xy} = \mathbf{k}_{r,xy} \cdot \mathbf{r}_{xy} = \mathbf{k}_{t,xy} \cdot \mathbf{r}_{xy} \quad (2.2.13)$$

Damit liegen $\mathbf{k}_i$, $\mathbf{k}_t$ und $\mathbf{k}_r$ auf einer Ebene, die senkrecht zur Einfallsebene liegt. Daraus folgt, dass die Beträge der Horizontalkomponenten identisch sind.

$$\begin{aligned} k_{i,xy} &= k_{r,xy} = k_{t,xy} \\ n_1 k_0 \cos \alpha_i &= n_1 k_0 \cos \alpha_r = n_2 k_0 \cos \alpha_t \end{aligned} \quad (2.2.14)$$

Aus dieser Beziehung kann man direkt das Reflexionsgesetz herleiten.

$$\alpha_i = \alpha_r, \quad k_i = k_r \quad (2.2.15)$$

Für den gebrochenen Strahl im Medium folgt das Snelliussche Brechungsgesetz.

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\cos \alpha_i}{\cos \alpha_t} = \frac{k_t}{k_i} \quad (2.2.16)$$

Für die Luft wird der Brechungsindex $n_1=1$ angenommen. Für die Röntgenstrahlung $n_2=1-\delta$ ist somit der Brechungsindex für alle untersuchten Stoffe kleiner Eins.

Für alle einfallenden Strahlen unterhalb des kritischen Winkels $\cos \alpha_c = n$ ergibt sich dann eine Totalreflexion.

Da δ mit $\approx 10^{-6}$ sehr klein ist, kann der kritische Winkel durch die Entwicklung des Kosinus ermittelt werden. Der Winkel wird somit zu:

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta} \quad (2.2.17)$$

und für den Winkel des gebrochenen Strahls

$$\alpha_t = \sqrt{\alpha_i^2 - \alpha_c^2} \approx \alpha_i - \alpha_c^2 / 2\alpha_i \quad (\text{für } \alpha_i \gg \alpha_c) \quad (2.2.18)$$

Der Winkel α_t des gebrochenen Strahls ist bei Winkeln unterhalb des kritischen Winkels α_c rein imaginär zu betrachten. Dieses führt zur exponentiellen Dämpfung des elektrischen Feldes und der Ausbreitung einer „evaneszenten“ Welle senkrecht zur Grenzfläche.

Die Eindringtiefe dieser Welle (bei $1/e$) beträgt

$$\Lambda = \frac{1}{2n_1 k_0 \sqrt{\alpha_c^2 - \alpha_i^2}} \quad (2.2.19)$$

Wenn man eine PSS-Lösung annimmt, kommt man so auf eine Eindringtiefe von etwa $150 \text{ \AA}$ ($\alpha=0.85\alpha_c$, $\lambda \approx 1.5 \text{ \AA}$). So sind alle Messungen mit diesen Voraussetzungen sehr oberflächensensitiv.

2.2.2.3 Fresnelreflektivität

Die Berechnung der Transformation- und Reflektionskoeffizienten (r, t) an einer Grenzfläche erfolgt durch die Kontinuitätsgleichung für die parallelen Komponenten des elektrischen und magnetischen Feldes. Für senkrecht einfallendes polarisiertes Licht gilt:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} + r\mathbf{E} &= t\mathbf{E} \\ \mathbf{H} \sin(\alpha_i) - r \mathbf{H} \sin(\alpha_i) &= t \mathbf{H} \sin(\alpha_i) \end{aligned} \quad (2.2.20)$$

Für den Fresnelkoeffizient für die Amplitude der reflektierten Welle ergibt sich daraus

$$r = \frac{k_{i,z} - k_{t,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} \quad (2.2.21)$$

und für die Amplitude der gebrochenen transmittierten Welle wird es zu

$$t = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}}. \quad (2.2.22)$$

Für einen kleinen Einfallswinkel unterscheiden sich die Fresnelkoeffizienten für senkrecht- und parallel polarisiertem Licht nicht. Grund ist der Brechungsindex von Röntgenstrahlung, der bei fast eins liegt.

Für die Fresnelreflektivität für glatte Oberflächen wird es zu:

$$R_F = |r|^2 \approx \left| \frac{\alpha_i - \alpha_t}{\alpha_i + \alpha_t} \right|^2 \xrightarrow{\alpha_i \gg \alpha_c} \left(\frac{\alpha_c}{2\alpha_i} \right)^4 \quad (2.2.23)$$

$$T_F = |t|^2 \approx \left| \frac{2\alpha_i}{\alpha_i + \alpha_t} \right|^2 \xrightarrow{\alpha_i \gg \alpha_c} 1. \quad (2.2.24)$$

Die Näherung gilt für Einfallswinkel, die deutlich über dem kritischen Winkel liegen.

Unterhalb des kritischen Winkels wird α_t imaginär und R_F damit zu eins. Für

Einfallswinkel gleich kritischer Winkel ($\alpha_i = \alpha_c$) ist $T_F \approx 4$.

Damit erhöht sich die Intensität der evaneszenten Welle gegenüber der einfallenden Welle um das Vierfache.

2.2.3 Parratt Formalismus

Mit dem Formalismus kann eine genauere Analyse von Mehrschichtsystemen durchgeführt werden. Dabei werden homogene Schichten auf einem unendlich dicken Substrat als Modell angenommen. Weiterhin ist der Brechungsindex n in jeder dieser Schichten konstant. Die Wellengleichung (2.2.4) kann in jeder Schicht durch eine ebene Welle exakt gelöst werden.

Dabei muss die xy -Ebene parallel zu den Flächennormalen der einzelnen Schicht liegen. Die Zählung beginnt mit der nullten Schicht, die in diesem Fall die Luft darstellt. Die N -te Schicht liegt dementsprechend direkt auf dem Substrat.

Jede Schicht j hat dabei eine Länge von l_j und der Brechungsindex für alle Schichten ist dann $n_j = 1 - \delta_j$. Für die Luft ist der Brechungsindex n_0 und für das Substrat n_{N+1} .

Für die Grenzflächenposition ergibt sich z_j . Wobei sich für die Luftgrenzfläche die Position z_0 und für die Substratgrenzfläche z_N ergibt.

Die Fresnelkoeffizienten für Reflexion und Transmission

$$r_{j,j+1} = \frac{\alpha_i - \alpha_t}{\alpha_i + \alpha_t} \quad t_{j,j+1} = \frac{2\alpha_i}{\alpha_i + \alpha_t} \quad (2.2.25)$$

beschreiben den Übergang zwischen den einzelnen Schichten und deren Koeffizienten,

$$r_{j+1,j} = -r_{j,j+1} \quad t_{j+1,j} = 2 - t_{j,j+1} \quad (2.2.26)$$

den Vorgang in umgekehrter Richtung.

Die Welle, die in die Schicht $j+1$ eindringt, zurück zur Schicht j reflektiert und unter einem Winkel α_i zur Horizontalen einstrahlt, wird phasenversetzt.

$$\varphi_j = \frac{4\pi n_j l_j \sin \alpha_j}{\lambda} = 2l_j k_{z,j} = l_j q_{z,j} \quad (2.2.27)$$

$$(k_{z,j} = n_j k_0 \sin \alpha_j, \quad q_{z,j} = 2k_{z,j})$$

2.2.3.1 Reflexion an einer dünnen Schicht

Zunächst sieht man sich die Brechung an einer dünnen Schicht mit dem Brechungsindex n_1 mit einer Dicke l_1 , an einem dicken unendlichen Substrat mit dem Brechungsindex n_2 an.

Die Reflektivität ergibt sich dann durch das phasenrichtige Aufsummieren der Amplituden deren Teilstrahlen zum Detektor gerichtet sind.

$$\begin{aligned} r' &= r_{0,1} + t_{0,1} r_{1,2} t_{1,0} e^{i\varphi_1} \\ &\quad + t_{0,1} r_{1,2} t_{1,0} (r_{1,0} r_{1,2}) e^{2i\varphi_1} \\ &\quad + t_{0,1} r_{1,2} t_{1,0} (r_{1,0} r_{1,2})^2 e^{3i\varphi_1} \\ &\quad + \dots \\ &= r_{0,1} + t_{0,1} r_{1,2} t_{1,0} e^{i\varphi_1} \sum_{m=0}^{\infty} (r_{1,0} r_{1,2} e^{i\varphi_1})^m \end{aligned} \quad (2.2.28)$$

Nach der Ausführung der Summation erhält man den Reflexionskoeffizienten für eine dünne Schicht.

$$r' = \frac{r_{0,1} + r_{1,2} e^{i\varphi_1}}{1 + r_{0,1} r_{1,2} e^{i\varphi_1}}. \quad (2.2.29)$$

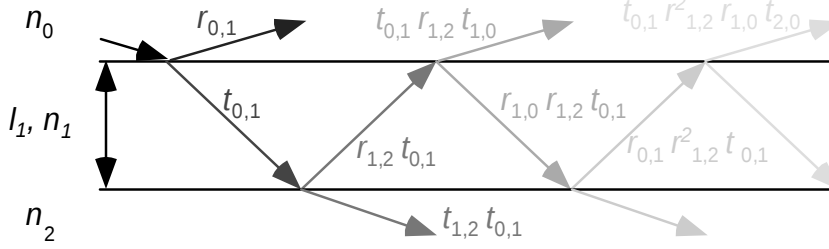


Abbildung 2.2 Mehrfachreflexion zwischen dünnen Schichten

2.2.3.2 Multischichtsysteme

Die Gleichung (2.2.29) kann jetzt dazu benutzt werden, um rekursiv die Reflektivität eines Schichtsystems zu bestimmen. Mit den Fresnelkoeffizienten (Gleichung (2.2.21) und (2.2.22)) können dann die Reflexionskoeffizienten an jeder Grenzfläche bestimmt werden.

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}}. \quad (2.2.30)$$

Aus dem Substrat selbst tritt kein Strahl aus. Deshalb kann man den Wert für $r_{N,N+1}$ in die Gleichung (2.2.29) einsetzen und somit den Reflexionskoeffizienten zwischen den Schichten N und $N-1$ bestimmen.

$$r'_{N-1,N} = \frac{r_{N-1,N} + r_{N,N+1} e^{i l_N q_{z,N}}}{1 + r_{N-1,N} r_{N,N+1} e^{i l_N q_{z,N}}} \quad (2.2.31)$$

Diese Berechnungen kann man jetzt mit allen Schichten, die darüber liegen, solange durchführen ($j < N$), bis man an die Luft-Film-Grenzfläche angelangt ist.

Daraus ergibt sich dann schließlich

$$r'_{j-1,j} = \frac{r_{j-1,j} + r'_{j,j+1} e^{i l_j q_{z,j}}}{1 + r_{j-1,j} r'_{j,j+1} e^{i l_j q_{z,j}}}. \quad (2.2.32)$$

Nach dem alle Schichten berechnet wurden, kann schließlich die Gesamtreflektivität berechnet werden.

$$R = |r'_{0,1}|^2 \quad (2.2.33)$$

2.3 Diffraction an geordneten lateralen Strukturen

Wie bereits oben angeführt, ist die Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlen und Materie sehr gering ($\delta \approx 10^{-6}$). Sobald der Einfallswinkel eine ausreichende Größe erreicht hat um Mehrfachreflexionen vernachlässigen zu können, kann in diesem Fall die Bornsche Näherung verwendet werden

Bei der Bornschen Näherung berechnet man also den Streuquerschnitt für ein Streupotential

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{16\pi^2} \left| \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.3.1)$$

und die ebenen Wellen $\Psi_i = \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})$ und $\Psi_f = \exp(i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r})$, also Lösungen der freien Wellengleichung

$$\left(\Delta - n^2 \frac{\omega^2}{c^2} \right) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.3.2)$$

wobei $n=1$ ist.

Das Streupotential kann durch

$$V(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) \frac{\omega^2}{c^2} = n(\mathbf{r}) k_0^2 = \left(1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} \rho(\mathbf{r}) \right) k_0^2 \quad (2.3.3)$$

beschrieben werden. ($n(\mathbf{r}) \neq 1$)

Für das Betragsquadrat $\langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle$ des Matrixelementes erhält man

$$\left| \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle \right|^2 = 4\pi^2 r_e^2 \left| \int d^3 r e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} \right|^2 = 4\pi^2 r_e^2 \left| \int d^3 r \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right|^2 \quad (2.3.4)$$

mit $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$.

Bei der Fouriertransformation ist das Betragsquadrat nach dem Faltungstheorem die Autokorrelationsfunktion der Elektronendichte.

$$\int d^3 r e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \int d^3 r' e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} \rho(\mathbf{r}') = \int d^3 R e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \int d^3 r \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.3.5)$$

Dabei ist $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$.

Man kann den lateralen Mittelwert als ρ_{av} der Elektronendichte definieren.

$$\rho_{av}(z) = \frac{1}{S} \iint_S d^2 r \rho(\mathbf{r}_{xy}, z) \quad (2.3.6)$$

Der $\mathbf{r}_{xy}$ Vektor liegt dabei in der Probenebene. Die lokale Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ kann dabei als die Summe aus dem Mittelwert $\rho_{av}(z)$ und der lokalen Abweichung $\rho_{diff}(\mathbf{r})$ vom Mittelwert dargestellt werden.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{av}(z) + \rho_{diff}(\mathbf{r}) \quad (2.3.7)$$

Die Autokorrelationsfunktion kann dargestellt werden als

$$\int d^3 r \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \int d^3 r [\rho_{av}(z) \rho_{av}(z + Z) + \rho_{diff}(\mathbf{r}) \rho_{diff}(\mathbf{r} + \mathbf{R})]. \quad (2.3.8)$$

Der erste Term (2.3.8) führt zur spekularen Reflexion. Der zweite Term wird durch den inhomogenen Anteil der Elektronendichte bestimmt. Dieser führt zu nichtspekularer Röntgenstreuung.

2.3.1 Streuung am eindimensionalen Kristall

Bei der Bornschen Näherung wird das Streupotential $U(\mathbf{r})$ durch den Impulstransfer $\mathbf{q}$ und der gestreuten Intensität $I(\mathbf{q})$ vom Betragsquadrat der Fouriertransformierten bestimmt.

Bei Röntgenstrahlung wird $U(\mathbf{r})$ bestimmt durch die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$.

Bei ausgedehnten Strukturen, wobei die Einheitszelle wiederholt am Ort $\mathbf{R}_m$ auftritt, kann durch die phasenrichtige Summation der Integrale über das Volumen der Einheitszelle V_E die Integranden zerlegt werden in

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &\propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 r \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right|^2 \\ &= \left| \sum_{\mathbf{R}_m} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_m} \int_{V_E} d^3 r \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right|^2 = |S(\mathbf{q})|^2 |F(\mathbf{q})|^2 \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

Der Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$ (Gittersumme) gibt die räumliche Anordnung der Streuzentren innerhalb des Kristalls wieder und der Formfaktor der Einheitszelle $F(\mathbf{q})$ ist die Fouriertransformierte der Ladungsdichte innerhalb der Einheitszelle.

Intensitäten können also nur gemessen werden, wenn die Struktur- und der Formfaktor jeweils von Null verschieden sind. Außerdem kann durch die oben genannte Zerlegung die periodische Ordnung getrennt von der Form des Strukturfaktors betrachtet werden.

In einem Kristall können entlang der Kristallachsen M Einheitszellen durch die Translationsvektoren $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, und $\mathbf{a}_3$ definiert werden.

Damit kann der Strukturfaktor geschrieben werden als

$$S(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}_m} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m} = \sum_{m_1=0}^{M_1-1} \sum_{m_2=0}^{M_2-1} \sum_{m_3=0}^{M_3-1} e^{i\mathbf{q} \cdot (m_1 \cdot \mathbf{a}_1 + m_2 \cdot \mathbf{a}_2 + m_3 \cdot \mathbf{a}_3)} \quad (2.3.10)$$

Mit Hilfe der geometrischen Reihe können die Summen umgeschrieben werden und das Betragsquadrat einer solchen Summe kann geschrieben werden als

$$\left| \sum_{m=0}^{M-1} e^{imx} \right|^2 = \left| \frac{1 - e^{iMx}}{1 - e^{ix}} \right|^2 = \frac{\sin^2(Mx/2)}{\sin^2(x/2)}. \quad (2.3.11)$$

Zur Vereinfachung kann vorausgesetzt werden, dass sich der Strukturfaktor nur in der Nähe von reziproken Gitterpunkten wesentlich von Null unterscheidet. So kann der Beitrag der Intensität des Strukturfaktors als Summe von Gaußförmigen Peaks aller Gitterpunkte aufgefasst werden.

2.3.2 Strukturfaktor zweidimensionaler Kristalle

Um den Strukturfaktor an zweidimensionalen Kristallen beschreiben zu können, muss die Periodizität in eine Richtung verschwinden. In der folgenden Betrachtung ist es die $\mathbf{a}_3$ -Richtung.

Die Richtungen $\mathbf{a}_1$ und $\mathbf{a}_2$ legen wir in die xy -Ebene eines gedachten Koordinatensystems. Damit ist der Strukturfaktor nur noch von $\mathbf{q}_{xy}$, der Projektion des Wellenvektors $\mathbf{q}$ auf die xy -Ebene abhängig.

$$S(\mathbf{q}_{xy}) = \sum_{m_1=0}^{M_1-1} \sum_{m_2=0}^{M_2-1} e^{i\mathbf{q}_{xy} \cdot (m_1 \cdot \mathbf{a}_1 + m_2 \cdot \mathbf{a}_2)} \quad (2.3.12)$$

Das reziproke Gitter wird durch die Translationsvektoren aufgespannt, wobei die Zelle der Fläche A_E entspricht.

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{2\pi}{A_E} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{e}_z = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{e}_z}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{e}_z)} \quad (2.3.13)$$

$$\mathbf{a}_2^* = \frac{2\pi}{A_E} \mathbf{e}_z \times \mathbf{a}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{e}_z \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{e}_z \times \mathbf{a}_1)} \quad (2.3.14)$$

Die dazugehörigen Reflexe treten dann auf, wenn

$$\mathbf{q}_{xy} = \mathbf{q}_{xy}^{hk} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* = \mathbf{G}_{hk} \quad (2.3.15)$$

und damit die Braggbedingung erfüllt ist und so das reziproke Gitter den Ortsvektoren $\mathbf{G}_{hk}$ angehört.

Die Millerschen Indizes (hk) geben dann die zugehörigen Gitternetzebenen d_{hk} an durch

$$d_{hk} = \frac{2\pi}{|\mathbf{q}_{xy}^{hk}|}. \quad (2.3.16)$$

Der Strukturfaktor gibt also nur die Intensität in der Gitterebene $\mathbf{q}_{xy}$ wieder.

Der $\mathbf{q}_z$ -Bereich ist dadurch nicht eingeschränkt. So ist die Braggbedingung für alle Punkte einer Geraden (Braggrod) senkrecht zur Gitterebene erfüllt.

Schwankungen in der Intensität können also nur aus dem Formfaktor der Einheitszelle entstehen.

2.3.3 Peakbreiten und -formen

Die oben genannten Reflexe hängen von der Ausdehnung der periodischen Ordnung ab. Dabei kann die Ausdehnung durch die Anzahl der Elementarzellen und dem Zerfall der Ordnung beschränkt sein.

Um der Ausdehnung ein Maß zu geben, definiert man die Korrelationslänge ξ . Diese gibt an, wie weit die periodische Struktur in einem Bereich erhalten bleibt.

Dabei besitzen Monoschichten auf einer Subphase keinen einzelnen, großen lateralen geordneten Bereich, sondern haben statistisch über beobachtete Proben verteilt Domänen mit unterschiedlichen Größen und Orientierungen.

Der Strukturfaktor ist damit das Resultat der Mittelung über sämtliche Orientierungen bezüglich der Einfallsebene. Durch die Mittelung gehen sämtliche Winkelinformationen verloren und der Strukturfaktor ist nur noch vom Betrag $|\mathbf{q}_{xy}| = q_{xy}$ des Wellenvektortransfers abhängig.

Wenn die Größenverteilung der Kristallite gaußförmig ist, kann man im Folgenden ξ_G als mittlere Kristallitgröße verstehen.

Für den Intensitätsverlauf an einem reziproken Gitterpunkt q_{xy}^{hk}

$$I(q_{xy}) \propto |S(q_{xy})|^2 \propto \frac{1}{q_{xy}} \exp\left(-\frac{(q_{xy} - q_{xy}^{hk})^2 \cdot \xi_G}{16 \cdot \ln 2}\right) \quad (2.3.17)$$

gibt es wieder ein gaußförmiges Profil.[Warren(1969)]

Die Korrelationslänge ist mit der Scherrer- Formel verknüpft und die Halbwertsbreite des Peaksprofil ($\Delta_{HW}(q_{xy})$) wird damit zu

$$\xi_G = \frac{2\pi \cdot 0.88}{\Delta_{HW}(q_{xy}^{hk})}. \quad (2.3.18)$$

Eine andere Form kommt bei ein- oder zweidimensionalen Systemen vor. Da wird durch thermische Fluktuation die Ordnung gestört und es tritt eine exponentiell abnehmende Positionskorrelation [Leadbetter(1987)] auf. Damit wird das Intensitätsprofil ein Lorentz Profil.[Helm(1988)]

$$I(q_{xy}) \propto |S(q_{xy})|^2 \propto \frac{1}{q_{xy}(1 + \xi_L^2 (q_{xy} - q_{xy}^{hk})^2)} \quad (2.3.19)$$

Die Korrelationslänge wird damit zu

$$\xi_L = \frac{2}{\Delta_{HW}(q_{xy}^{hk})}. \quad (2.3.20)$$

2.3.4 Formfaktor der Einheitszelle

Die Streuintensität ist nach Gleichung (2.3.9) in zwei Faktoren aufgespalten. Der Formfaktor $F(\mathbf{q})$ kann dabei als Fouriertransformation der Elektronendichte über das Volumen über die Einheitszelle $V_E = A_E \times L_E$ dargestellt werden.

$$|F(\mathbf{q})|^2 = \left| \int_{V_E} d^3 r \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right|^2. \quad (2.3.21)$$

Die Elektronendichte besitzt dabei einen lateral homogenen Anteil ρ_{av} und eine lokale Abweichung $\rho_{diff}(x,y,z)$ mit

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{av}(z) + \rho_{diff}(x, y, z) \quad (2.3.22)$$

wobei

$$\iint dx dy \rho_{diff}(x, y, z) = 0 \quad (2.3.23)$$

ist und es nach den oben genannten Bedingungen zu spekulär reflektierter Intensität führt. Die entsprechenden Informationen kommen damit allein aus der nichtspekulär reflektierten Intensität.

Wenn man die Integration ausführt, kann man den z-abhängigen Fourierkoeffizienten von ρ_{diff} an der Stelle $q_{xy} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ darstellen.

$$\tilde{\rho}_{q_{xy}}(z) = \iint_{A_E} dx dy \rho_{diff}(x, y, z) e^{-i(q_x x + q_y y)} \quad (2.3.24)$$

Daraus kann man nun den Formfaktor berechnen

$$\left| F_{q_{xy}}^{hk}(q_z) \right|^2 = \left| \int_{L_E} dz \tilde{\rho}_{q_{xy}}^{hk}(z) e^{-iq_z z} \right|^2 \quad (2.3.25)$$

Dabei kann man die Länge der Einheitszelle L_E als vertikale Ausdehnung der Streuzentren ansehen.

2.3.5 Planare Geometrie

Planare Geometrie bedeutet hier, dass der einfallende und der reflektierte Strahl in einer Ebene senkrecht zur Oberfläche liegen. Die Fläche enthält die x-Achse. Die y-Achse wird wie auch die y-Komponente des Wellenvektors ($\mathbf{q}_y$) zu Null.

Für kleine Winkel ($\alpha_i, \alpha_r \ll \pi$) folgt für die anderen Komponenten

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \alpha_r - \cos \alpha_i) \approx \frac{k_0}{2} (\alpha_i^2 - \alpha_r^2) \quad (2.3.26)$$

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \alpha_i + \sin \alpha_r) \approx k_0 (\alpha_i + \alpha_r) \quad (2.3.27)$$

wobei $k_0 = 2\pi/\lambda$ ist.

Hier ist der Zusammenhang zwischen den Koordinaten (q_x, q_z) des reziproken Raumes und den Winkeln (α_i, α_r) des experimentellen Raumes zu erkennen.

Durch diesen Zusammenhang kann durch die richtige Wahl der Winkel verschiedene Bereiche des reziproken Raumes erfasst werden. Man unterscheidet dabei vier verschiedene Arten von Scans.

Beim Offset- oder radialen Scan wird der Ausfallswinkel um einen festen Betrag (konstanten Offset) größer ausgelenkt als der Einfallswinkel ($\alpha_r = \alpha_i + \Delta\alpha$).

Der Ein- und Ausfallswinkel ist gleich ($\alpha = \alpha_r = \alpha_i$). Diese Variante wird als spekulärer Scan bezeichnet.

Dabei ist der Wellenvektortransfer $\mathbf{q} = q_z \mathbf{e}_z$ mit

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \alpha \quad (2.3.28)$$

rein vertikal und besitzt keine Anteile an der Ebene.

Wenn man die Summe der Ein- und Ausfallswinkel konstant hält, dann nennt man diese Messung Rocking- Scan. Es werden nur die Streukomponenten in der Ebene geändert.

Als letztes gibt es noch den 2ϑ -Scan. Hier wird der Einfallswinkel konstant gehalten und nur der Ausfallswinkel wird variiert.

2.3.6 Diffraktion bei streifenden Einfall (GID)

Bei dieser Methode unterscheidet man zwischen der Einfalls- und Ausfallebene. Der Einfallswinkel α_i wird konstant gehalten und befindet sich etwas unter dem kritischen Winkel. Durch den Messaufbau kommt es zur Ausbreitung einer evaneszenten Welle und wird durch die Oberflächen Nahen Elektronen gestreut. Die gestreuten Intensitäten werden als Funktion der Ausfallswinkel und dem Winkel 2ϑ der Horizontale aufgenommen. (Abbildung 2.3)

Dabei kann der Streuvektor in die Komponenten

$$q_{xy} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\cos^2 \alpha_i + \cos^2 \alpha_r - 2 \cos \alpha_i \cos \alpha_r \cos 2\vartheta} \approx 2k_0 \sin \vartheta \quad (2.3.29)$$

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \alpha_i + \sin \alpha_r) \approx k_0 (\alpha_i + \alpha_r) \quad (2.3.30)$$

zerlegt werden.

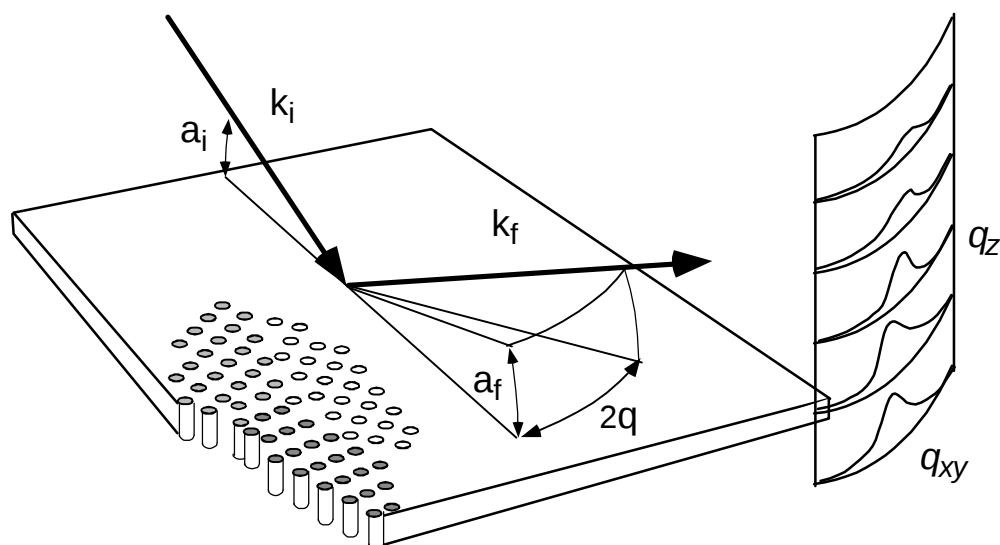


Abbildung 2.3

Streugeometrie der Diffraktion bei streifenden Einfall

2.4 Polyelektrolyte

2.4.1 Einleitung

Polyelektrolyte bestehen aus sich wiederholende chemisch identische Einheiten (Monomere). Die Polymere haben an Seiten- oder Hauptketten ionische- oder ionisierbare Gruppen.

Durch diese Gruppen sind Polyelektrolyte wasserlöslich, trotz einer hydrophoben Hauptkette.

Damit dissoziieren sie in wässriger Lösung zu Polyionen und Gegenionen.

Durch diese Eigenschaften, kann man Polyelektrolyte verschieden charakterisieren und einteilen.

Dazu gehören zum Beispiel, künstliche oder natürliche Polymere, starke oder schwache Polyelektrolyte.

Die in Lösungen beobachteten charakteristischen Eigenschaften der Polyelektrolyte entstehen durch die chemische Struktur der Polymerketten, der Verteilung ionischen Gruppen entlang der Haupt- und Seitenketten und deren Wechselwirkung untereinander und mit den Gegenionen.

Eine weitere charakteristische Eigenschaft von Polymeren und Polyelektrolyten ist das leichte adsorbieren an die Oberfläche von Lösungen was ihnen dann neue Eigenschaften verleiht, das es für die Anwendung im medizinisch-biologischen Bereich interessant macht, da Proteine und DNA zu den natürlich Polyelektrolyten gehört.

Die Adsorption erfolgt dabei über Bindungsstellen, die über die ganze Kette verteilt ist.

2.4.2 Polyelektrolyte in Lösung

Ausgehend von der Konzentration c_p der Polyelektrolytlösung kann man diese in drei Bereiche unterteilen, wobei jeder Bereich sich durch makroskopische Fließeigenschaften unterscheidet.

Zur Orientierung dient dabei die Überlappungskonzentration c^* , die dann erreicht wird, wenn der mittlere Abstand und die Ausdehnung der Makromoleküle gleich ist.

Die Verdünnte Lösung ist der erste Bereich. Da ist die Polymerkonzentration c_p viel kleiner als die Überlappungskonzentration c^* . Die Ketten liegen im statistischen Mittel so weit auseinander, sodass die intermolekularen Wechselwirkungen gegenüber der intramolekularen vernachlässigt werden kann.

Ein weiterer Bereich sind die halbverdünnte Lösungen.

Hier ist die Polymerkonzentration c_p größer als die Überlappungskonzentration c^* , wobei der Volumenanteil des Polymers klein ist gegenüber des Lösungsmittel. Hier ist als eine charakteristische Größe die Korrelationslänge d_{kor} vorhanden. Die Abstoßung der intramolekularen elektrischen Wechselwirkung ist unterhalb der Korrelationslänge d_{kor} dominant. Die Wechselwirkung zwischen den Makromolekülen bei größerer Entfernung ($>d_{\text{kor}}$) gewinnt an Bedeutung.

Der letzte Bereich sind die Lösungen und Schmelzen. Die Konzentration c_p der Polyelektrolyte ist hier sehr viel größer als die Überlappungskonzentration c^* ($c_p \gg c^*$). Der Volumenbruch der Polymere ist ≈ 1 . Die abstoßenden Wechselwirkungen der Makromoleküle heben sich gegeneinander auf und die Ketten erfahren im Mittel keine Kraft mehr.

Da sich die Eigenschaften von Lösungen mit geladenen Makromolekülen, besonders bei geringer Konzentration sich wesentlich unterscheiden von den ungeladenen Polymeren, ist der Einfluss der auftretenden elektrostatischen Wechselwirkung von Bedeutung bei der Eigenschaft der Polyelektrolytlösungen.

[Staudinger,Trommsdorff(1933)][Staudinger,v.Becker(1937)]

Ein Grund für viele Eigenschaften (Viskosität) der Lösungen ist durch die Konformation der Makromoleküle bestimmt.

Im Gegensatz zu neutralen Polymeren in Lösungen, sind bei den Polyelektrolyten in Lösungen Gegenionen vorhanden die sich in der Umgebung aufhalten und einen diffusen polarisierbaren Hintergrund bilden.

Die entstehende Verteilung der Gegenionen und die Kettenkonformation hängen dabei nicht in linear Weise von einander ab.

Um die Wirkung elektrostatische Kräfte zu beschreiben, ist es notwendig weitere Größen einzuführen.

Die Bjerrumlänge λ_B beschreibt den Abstand zweier Elementarladungen bei dem die Coloumbenergie gleich der thermischen Energie $k_B T$ ist.

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot k_B T} \quad (2.4.1)$$

Die Reichweite des elektrischen Potenzials oder auch die Abschirmlänge ist die Debyelänge λ_D .

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k_B T}{2 \cdot e^2 \cdot I_S}} \quad (2.4.2)$$

(ϵ_0 elektrische Feldkonstante, ϵ_r dielektrische Leitfähigkeit, k_B Boltzmann-Konstante, I_S Ionenkonzentration in Lösungen $I_S = \frac{1}{2} \sum_j z_j^2 n_j$)

Die Korrelationslänge d_{kor} beschreibt die Langreichweitige Korrelation zwischen den geladenen Makromolekülen in den halbverdünnten Lösungen.

Da die zusätzlich eingeführten Längen abhängig von den Umgebungsbedingungen sind, können sie um mehrere Größenordnungen variieren und auch zum Teil gegenseitig überlappen.

2.4.3 Adsorption

Die Anreicherung eines gelösten Stoffes an eine Grenzfläche wird also Adsorption bezeichnet. Dabei spielt der Gleichgewichtsprozess, von elektrostatischer und entropischer Kraft, zwischen der entgegengesetzt geladenen Grenzfläche und den geladenen Polyelektrolyten eine wichtige Rolle.

Aber auch verschiedene Wechselwirkung, Grenzfläche und Kettensegmenten, Polymersegmenten und Lösungsmittelmoleküle sowie die Polymersegmente untereinander haben einen Einfluss auf die Adsorption.

Bei einem Kontakt einer geladenen Grenzfläche mit einer entgegengesetzt geladenen Polyelektrolytkette, kommt es durch die Adsorption zum Verlust der translatorischen Entropie. Dies wird ausgeglichen durch die frei werdenden Gegenionen. Durch weitere Adsorption nimmt die Oberflächenladung ab. Schließlich stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein durch den Ladungsaustausch.

[Joanny(1999),Borukhov(1999)]

Bei der Adsorption kann sich bei einer hoher Wechselwirkungsenergie und einer ausreichend hohen Kettensteifigkeit das PSS flach an die Entgegengesetzte Oberfläche legen.

Dabei können die Polyelektrolyte durch sterische, elektrostatische sowie repulsive Kräfte für die Stabilisierung und Ausbildung solcher lamellarer Phasen führen, indem sie sich parallel aneinander ausrichten.[Netz(1999)]

Für einige Polyelektrolyte (DNA) ist dieses Verhalten schon experimentell bestätigt. Durch die hohe intrinsische Persistenzlänge (Doppelhelixstruktur) kann die sterische Kraft als stabilisierend für die lamellare Phase angenommen werden.

[Clausen-Schaumann(1999),Symietz(2004)]

Für Polyelektrolyte mit kleinerer Persistenzlänge (PSS) kann die Ausbildung einer lamellaren Phase auch beobachtet werden.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Material

Das hier untersuchte Material **Di**octa**dec**yl**dimethylam**moonium **B**romid (DODAB) ist ein zweikettiges amphiphiles Ammoniumsalz. (Abbildung 3.1) Diese Strukturen sind weitestgehend untersucht. [Kanitake(1992), Ahuja(1994)] Damit stehen Ergebnisse zu Verfügung, die eine Vergleichbarkeit ermöglichen. Bei Kontakt mit Wasser dissoziiert das Molekül zu einer positiven Restgruppe (Alkylketten mit jeweils 18 CH₂ –Ketten) mit dem zentralen Na⁺-Ion und dem Br⁻-Gegenion.

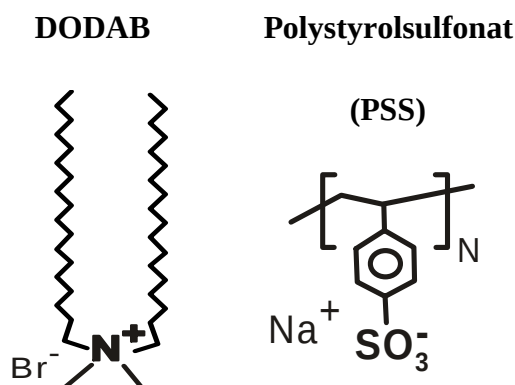


Abbildung 3.1 Strukturformel von DODAB und Poystyrolsulfonat

Des Weiteren wird Polystyrolsulfonat (PSS) verwendet, dass von Polymer Standards Service aus Mainz bezogen wird.[PSS] Es ist ein negativ geladenes lineares Polyelektrolyt welches an jedem zweiten Kohlenstoffatom der Hauptkette einen Benzolring mit einer SO₃⁻-Gruppe und Na⁺ als Gegenion besitzt. Die Monomerlänge beträgt bei diesem Polymer 2.56 Å. [Donath(1997)]

Die Sulfitgruppe besitzt eine hohe Elektronendichte, welches gegenüber den wässrigen Lösungsmitteln zu einem guten Kontrast bei den Röntgenstrahlexperimenten führt.

Da die PSS- Konzentration im Folgenden variiert wird, kann die Konzentration im Bezug auf die Monomere angegeben werden. Damit können die Ergebnisse der verschiedenen Kettenlängen besser verglichen werden.

Die hier benutzten Subphasen haben alle, wenn nicht anders angegeben, eine Konzentration von $c_p = 10^{-5} \text{ monomol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Molekulargewicht M_w [kDa]	Monomerzahl N	Konturlänge L_K [Å]
4.4	22	55
6.5	31	81
8.6	42	107
16.8	78	199
77	375	960
168	816	2088
1330	6456	16527

Tabelle 3.1 Angabe der verwendeten PSS-Ketten mit den dazugehörigen Molekulargewichten M_w [kDa], Monomerzahlen N und der Konrurlänge L_K . Das Molekulargewicht M_w wird zur Einwaage für die spätere Stammlösung benötigt.

3.2 Geräte

3.2.1 Filmwaage

Im allgemeinen Fall besteht die Filmwaage besteht aus einem Teflontrog, der beheizt wird. Sie besitzt eine bewegliche Barriere und ein Wilhelmy-Druckmesssystem zur Messung der Oberflächenspannung.

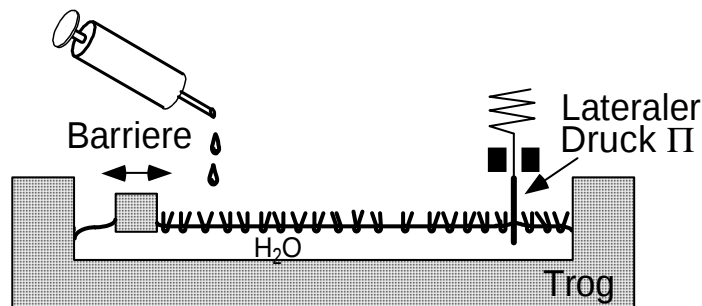


Abbildung 3.2 Schematischer Aufbau einer Filmwaage. Hier ist die Filmwaage mit einer Barriere dargestellt, wie sie am Hasylab (DESY) verwendet wird. Zur Aufnahme der Isothermen wird eine Filmwaage mit zwei beweglichen Barrieren verwendet. Eingezeichnet ist auch das Wilhelmy- Druckmesssystem.

Mit der Barriere kann jetzt die Fläche pro Molekül verändert werden. Da der Film auf der Subphase die Oberflächenspannung γ_0 von Wasser herabsetzt, bezeichnet man die Differenz zwischen den Oberflächenspannungen als Lateraldruck π .

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (3.2.1)$$

Das Wilhelmy-Druckmesssystem besteht aus einem hydrophilen Blättchen (Filterpapiestreifen) welches zum Teil in den Subphasen hängt und von der Flüssigkeit vollständig benetzt wird. Das Blättchen ist an einer Feder aufgehängt. Die Kraft, die auf das Blättchen ausgeübt wird, kann durch die Auslenkung der Feder gemessen werden. Damit setzt sich die Kraft, die auf das Blättchen ausgeübt wird, aus der Gravitation, der Oberflächenspannung und dem Auftrieb zusammen.

$$F(\gamma) = m \cdot g + \gamma \cdot 2 \cdot (a + b) \cdot \cos \alpha - \rho \cdot g \cdot h \cdot a \cdot b \quad (3.2.2)$$

Durch die vollständige Benetzung des Blättchens wird der Kontaktwinkel, zwischen der Subphase und dem Blättchen, zu $\alpha = 0^\circ$. Durch die Wahl eines sehr dünnen Filterstreifens ($a \ll b$) kann man a gegenüber b vernachlässigen und man erhält einen sehr kleinen, vernachlässigbaren Auftrieb.

Die Gleichung (3.2.2) vereinfacht sich damit zu:

$$F(\gamma) = m \cdot g + 2 \cdot \gamma \cdot b. \quad (3.2.3)$$

Damit hängt die Kraft nur noch von der Oberflächenspannung ab. Mit der Auslenkung des Blättchens kann die Kraft F in die Änderung des Lateraldrucks π umgerechnet werden.

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = \frac{F_0}{2b} - \frac{F}{2b} \quad (3.2.4)$$

In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Arten der Filmwaage verwendet.

Für die Aufnahme der Isothermen wird eine Filmwaage mit zwei beweglichen Barrieren verwendet. Das Fassungsvermögen beträgt 50 cm^3 , die Maximalfläche beträgt etwa 92 cm^2 und die Minimalfläche 11 cm^2 . Dies entspricht einer Kompression von $\approx 1:10$. Die Steuereinheit ist von der Firma R&K. Die Temperaturregelung erfolgt durch ein Thermostat (Haake DC30) und einem PT 100 in der Filmwaage.

Für die Diffraktions- und Reflektionsmessungen wird eine Filmwaage mit einer beweglichen Barriere verwendet. Das Volumen liegt bei etwa $\approx 500 \text{ cm}^3$. Das Kompressionsverhältnis beträgt bei der Filmwaage am Hasylab (DESY) 1:3 und beim MXR 1:7.

3.3 *Diffractionsmessungen an flüssigen Oberflächen an der BW1* **(Hasylab/Desy)**

Um Informationen über die nichtspekulare Strahlung zu erhalten, müssen Diffraktionsmessungen durchgeführt werden. Diese haben im Allgemeinen eine sehr niedrige Intensität. Um relevante Ergebnisse zu erhalten, ist es notwendig, die Intensität gegenüber den normalen Röntgenröhren um den Faktor 10^4 zu erhöhen.

Die erforderliche Röntgenstrahlung kann am Hamburger Synchrotron Labor (Hasylab) des Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) bereitgestellt werden.

Am Speicherring DORIS (Doppelring Speicher) an der BW1 können die nötigen Diffraktionsmessungen durchgeführt werden.

DORIS hat einen Umfang von 289 m, in dem sich in einem Hochvakuum Positronen mit einer Energie von 4.45 GeV und einer Stromstärke von ca. 120 mA bewegen. Durch die Bewegung der Positronen kommt es zur Entstehung von magnetischen Feldern. Diese sorgen dafür, dass auf den gekrümmten Abschnitten der Teilchenbahnen eine intensive Synchrotronstrahlung entsteht. Die Synchrotronstrahlung besitzt ein Spektrum, dass sich vom Infrarot- bis hin zum Röntgenbereich erstreckt.

An der BW1 wird mit Hilfe eines Undulators die Intensität soweit erhöht, bis die oben geforderte Intensität erreicht ist.

Die erzeugte Strahlung wird zum Diffraktometer geführt. Dort wird mit einem Beryllium- Monochromatorkristall aus dem kontinuierlichen Spektrum der Synchrotronstrahlung ein monochromatisches Röntgenlicht mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1.30 \text{ \AA}$ erzeugt. Dieser Strahl wird in die Probenkammer geführt, in der sich eine Filmwaage befindet. Um eine mögliche Wechselwirkung auszuschließen, wird die Probenkammer mit Helium gefüllt. Um Strahlungsschäden zu verhindern, wird die Probe während der Messung verschoben.

Die gestreute Strahlung wird durch einen hochempfindlichen Detektor (PSD) aufgenommen und gezählt. Der Detektor hat in der Vertikalen ca. 250 Messpunkte und kann in der Ebene verschoben werden.

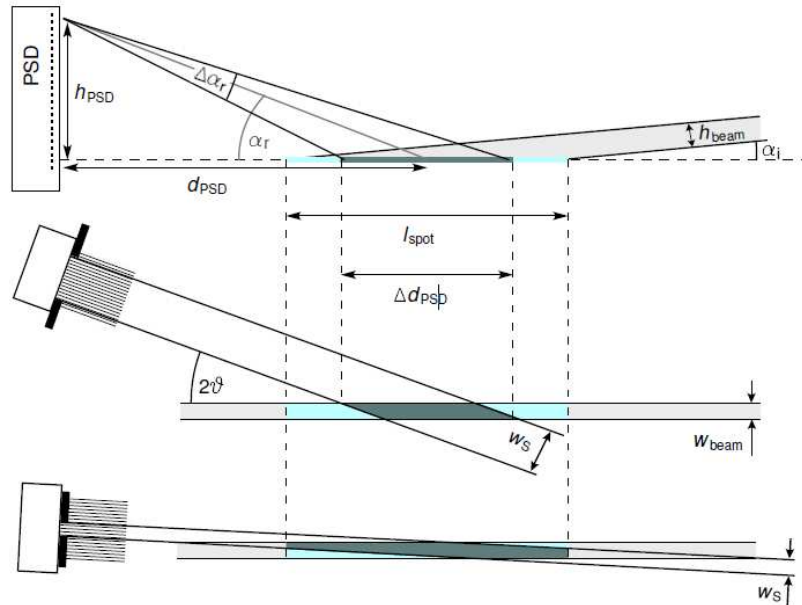


Abbildung 3.3 Streugeometrie für die Diffractionsmessungen bei streifendem Einfall. (von oben nach unten: Seitenansicht, Draufsicht bei großen Winkel, Draufsicht bei kleinen Winkel (2ϑ)) Der einfallende Strahl beleuchtet die zu untersuchende Probe. Die horizontale Ausdehnung Δd_{PSD} (grau unterlegt), ist der Teil, der vom PSD detektiert werden kann. Das begrenzt die erreichbare vertikale Winkelauflösung $\Delta\alpha_r$.

Diese Verschiebung ist nötig, um den Intensitätsbereich im 2ϑ Winkelbereich zu detektieren. Über die Anordnung des Detektors kann der mittlere Ausfallswinkel α_r bestimmt werden. Die Auflösung wird über die Höhe des Detektors h_{PSD} und der Entfernung zur Probe ($d_{\text{PSD}} = 550\text{mm}$) bestimmt. Die damit erreichbare vertikale Winkelauflösung wird zu

$$\begin{aligned}\Delta\alpha_r &\approx \frac{h_{\text{PSD}}}{d_{\text{PSD}} - \frac{1}{2}\Delta d_{\text{PSD}}} - \frac{h_{\text{PSD}}}{d_{\text{PSD}} + \frac{1}{2}\Delta d_{\text{PSD}}} \\ &= \frac{h_{\text{PSD}}}{d_{\text{PSD}}} \frac{\Delta d_{\text{PSD}}}{d_{\text{PSD}}} \approx \alpha_r \frac{\Delta d_{\text{PSD}}}{d_{\text{PSD}}}\end{aligned}\quad (3.3.1)$$

und hängt damit von der lateralen Ausdehnung Δd_{PSD} (Footprint) ab.

Da bei den PSS-Ketten ein Abstand von mehr als $20\text{\AA}$ erwartet wird, ist es nötig bei kleinen Streuwinkeln zu messen. ($2\vartheta < 4^\circ$) Dabei wird der Sollerkollimator w_s auf 2mm reduziert. Die Ausdehnung Δd_{PSD} in lateraler Richtung ist dabei größer als die Länge l_{spot} der ausgeleuchteten Fläche (Abbildung 3.3 unten). Diese Größe schränkt die Auflösung Δq_z bei kleinen Winkel ein.

3.4 Methoden

3.4.1 Herstellung einer Lösung

3.4.1.1 DODAB

Zur Herstellung einer Monoschicht ist es notwendig, dass DODAB, welches in pulverförmiger Konsistenz vorliegt, in eine Lösung zu bringen. Dabei wird es in einer Chloroform- Methanol- Mischung im Verhältnis von 3:1 gelöst. Mit der Kenntnis der Einwaage, der Molmasse von DODAB ($630\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und dem Volumen dieser Lösung kann die Konzentration c_{DODAB} bestimmt werden.

3.4.1.2 PSS

Damit man bei der Variation des PSS besser vergleichen zu können, wird die PSS-Konzentration bezüglich der Molmasse eines Monomers angegeben ($M_M = 206\text{ Da}$). Als Lösungsmittel wird Reinstwasser verwendet (Millipore (Milli-Q)). Bei allen Messungen hat die Suphase eine Konzentration von $c_p = 10^{-5}\text{ monomol}\cdot\text{l}^{-1}$. Dadurch kann, mit der im Labor benutzten Feinwaage (ACCULAB (Atilon), Göttingen), die erforderliche Konzentration nicht eingewogen werden. Um die geforderte Konzentration c_p erreichen zu können, wird eine Stammlösung hergestellt, die eine Konzentration von $c_p = 10^{-3}\text{ monomol}\cdot\text{l}^{-1}$ aufweist und mit der Feinwaage hergestellt werden kann. Danach wird die geforderte Konzentration durch eine Verdünnung der Stammlösung erreicht.

3.4.2 Präparation der Filmwaage

3.4.2.1 Spriten

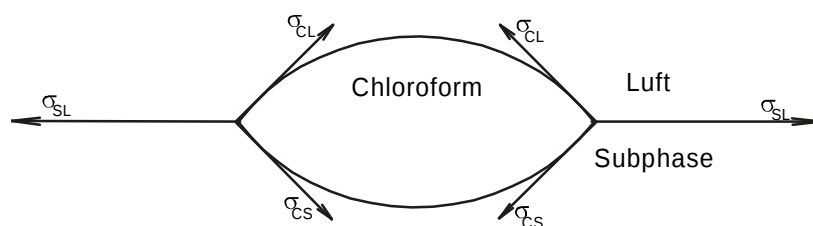


Abbildung 3.4 Darstellung eines benetzenden Tropfens auf einer Flüssigkeitsoberfläche. σ_{SL} σ_{CL} σ_{CS} stellen die Oberflächenspannung der jeweiligen Grenzfläche da.

Die in 3.4.1.1 hergestellte Lösung kann auf die Subphase gespritzt werden. Dabei wird ein wohl definiertes Volumen vorsichtig auf die Subphase gegeben. Da die Oberflächenspannung an der Wasser- Luft Grenze σ_{SL} größer ist als die Summe der Oberflächenspannung von Chloroform- Luft σ_{CL} und der Chloroform-Wasser

Grenzfläche σ_{CS} , werden die Randwinkel der Tropfen zu Null und der Chloroformtropfen breitet sich auf der Suphase komplett aus. Dadurch kann das Chloroform verdampfen. Somit bleibt eine definierte Oberflächenkonzentration zurück und bildet dabei eine Monomerschicht.

3.4.2.2 Temperaturmessung an einer Filmwaage

Die ersten Messungen erfolgten als Serienmessungen. Dabei wurde bei jedem Messdurchgang die Temperatur um 2° erhöht. Das sollte einen gewissen Spritefehler (Menge an gespritzten Lipid) vermindern und den Materialverbrauch senken. Die Auswertung zeigte dabei eine starke Verschmierung der Isothermen mit der Zeit. Der Übergangsbereich war nicht mehr deutlich zu erkennen und damit eine eindeutige Aussage nicht möglich.

Um diesen Effekt zu vermeiden, wurden die nachfolgenden Messungen als Einzelmessungen durchgeführt. Für jede neue Temperaturmessung wurden eine neue Subphase sowie eine neue Monoschicht hergestellt. Der oben aufgeführte Spritefehler wurde bei der Auswertung berücksichtigt. Die Isothermen zeigten nach dieser Änderung einen deutlichen Verlauf (Abbildung 3.5 rechts), die eine vernünftige Auswertung zuließ.

3.4.3 Isothermen

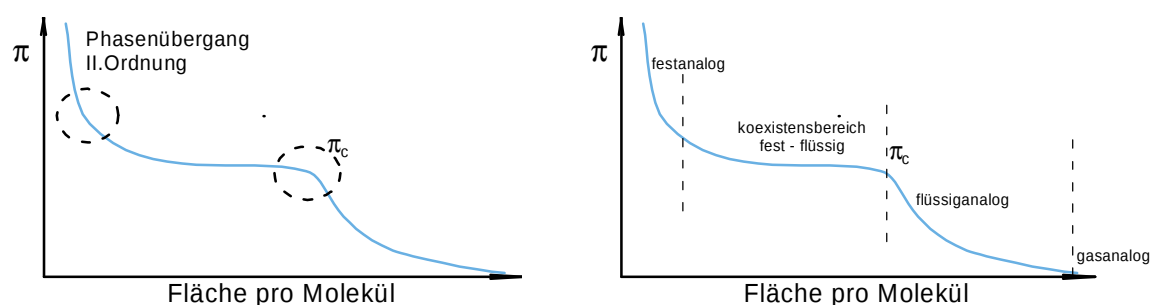


Abbildung 3.5 Links: Schematische Darstellung einer Isotherme, mit einer Filmwaage aufgenommen. Ein markantes Merkmal ist dabei der Übergang der 1. Ordnung, der in der Auswertung als Phasenübergangsdruck π_c bezeichnet wird. Der Koexistenzbereich sowie der mögliche Übergang 2. Ordnung sind weitere Merkmale einer Isotherme. Rechts: Einteilung der Phasen bei einer Isotherme. Die Einteilung erfolgt analog zur Isotherme eines Gases.

Die Struktur und das Aussehen der Isotherme hängen maßgeblich von den äußeren Parametern (Temperatur, Fläche pro Molekül) ab. Das bei konstanter Temperatur aufgenommene Druck- Flächen Diagramm (Isotherme), kann entsprechend eines pV- Diagramms eines Gases interpretiert werden. [Möhwald(1990)]

3.4.4 Auswertung der Isothermen

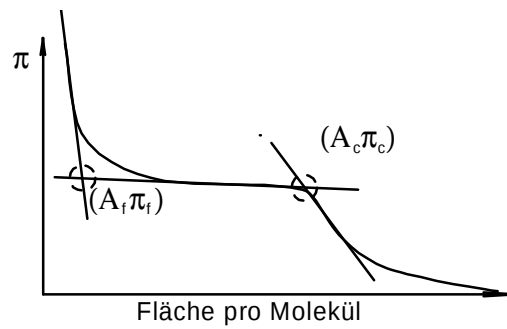


Abbildung 3.6 Schematische Vorgehensweise bei der Auswertung der Isothermen. Die Tangenten werden an den geraden Steigungsabschnitten der Isotherme angelegt. Die Tangente, die an den Koexistenzbereich angelegt ist, bildet die Schnittpunkte mit den anderen Linien. Die Schnittpunkte stellen den Anfang und das Ende des Koexistenzbereichs graphisch da.

Um aus den Isothermen reproduzierbare Daten zu erhalten, ist es nötig eine Hilfskonstruktion in den Datensatz einzufügen. In Abbildung 3.6 ist ein schematischer Aufbau dieser Konstruktion zu sehen. Dabei wird an den Anstiegen und im Koexistenzbereich jeweils eine Tangente angelegt. Die Schnittpunkte der Tangenten legen die Punkte zur späteren Berechnung (A_f , A_c , π_c , π_f) fest.

4 Auswertung

Erste Experimente [Günther(2008)] legen eine ausgeprägte Abhängigkeit der Isotherme vom Polymerisationsgrad des adsorbierten PSS nahe. Insbesondere der Lipid- Phasenübergang von flüssig nach fest ist verschoben. Diese Abhängigkeit soll vertieft untersucht werden. Des Weiteren werden die Lipide und PSS- Ketten mit Röntgendiffraktion auf molekularer Längenskala charakterisiert.

4.1 Thermodynamische Charakterisierung

4.1.1 Variierung der Konturlänge des PSS in der Subphase

Hier wird die Abhängigkeit des Drucks π von der Fläche pro Molekül näher untersucht. Die Konturlänge des PSS in der Subphase wird dabei variiert. Die äußeren Parameter, Temperatur sowie die Konzentration der PSS Monomere werden konstant gehalten.

Die Abbildung 4.1 zeigt die Kompressionsisothermen einer DODAB Monoschicht bei verschiedenen PSS- Kettenlängen L_K ($c_p=10^{-5}$ monomol $\cdot$ l $^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$).

Die Isothermen (Abbildung 4.1) beginnen bei einer Fläche zwischen 100 und 110 Å² pro Molekül mit dem Druckanstieg. Dabei ist bei den kürzeren PSS- Kettenlängen ein deutlich steilerer Anstieg zu erkennen und der Beginn des Übergangsdruckes π_c ist zu einer kleineren Fläche verschoben.

Dann knickt die Isotherme am Phasenübergangsdruck π_c ab und der flache Bereich kennzeichnet dann den Übergangsbereich zwischen der flüssigen und der festen Phase des Lipids. Des Weiteren ist eine Abnahme des Phasenübergangsdruckes π_c mit zunehmender Kettenlänge zu erkennen (Abbildung 4.2).

Der Übergangsbereich ist bei den mittleren und langen Kettenlängen L_K deutlich ausgeprägter. Bei ca. 60 Å² Fläche pro Molekül ist der Übergang zur festen Phase abgeschlossen und der Druck π steigt stark an.

Ab einer PSS- Kettenlänge $L_K > 960\text{Å}$ ist ein einheitliches Plateau zu beobachten und auch der Verlauf der Isothermen ist ab diesen Bereich identisch.

Die Minimalfläche der Lipide hat in der festen Phase eine Fläche von $\approx 50\text{Å}^2$ pro Molekül. Diese Minimalfläche ist bei allen PSS- Kettenlängen zu beobachten. Eine weitere Druckerhöhung führt zu einem Aufbrechen der Monoschicht und damit zur Zerstörung des Films. Die Abnahme des Phasenübergangsdruckes π_c in Abhängigkeit der PSS- Kettenlänge ist in Abbildung 4.1 graphisch dargestellt.

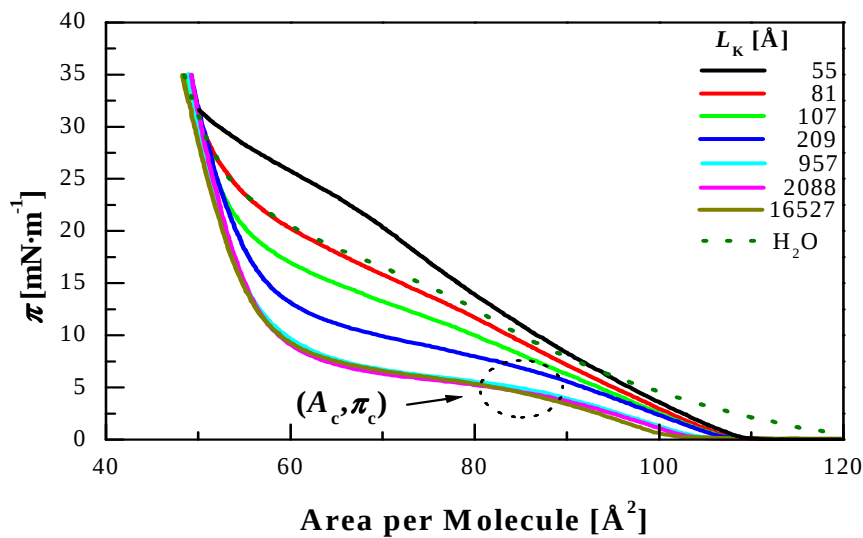


Abbildung 4.1 Kompressionsisotherme von DODAB auf Subphasen mit verschiedenen PSS-Kettenlängen. Die Konzentration ($c_p=10^{-5}$ monomol·l $^{-1}$) und die Temperatur ($T=20^\circ\text{C}$) werden konstant gehalten. Aufgetragen ist hier der laterale Druck π [mN·m $^{-1}$] gegenüber der Fläche pro DODAB Molekül [Å 2]. Zum Vergleich ist die Isotherme von DODAB auf reinem Wasser eingetragen.

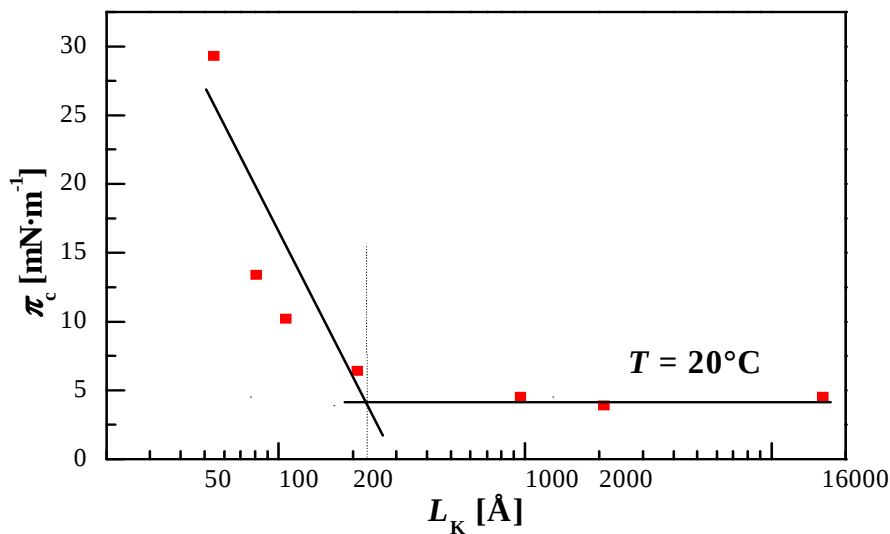


Abbildung 4.2 Dargestellt wird der Übergangsdruck π_c bestimmt durch die Isothermen in Abbildung 4.1 gegenüber der Konturlänge L_K . Um den gesamten Wertebereich darstellen zu können, ist dabei zu beachten, dass die x-Achse (Konturenlänge L_K) logarithmisch dargestellt ist. Bis zu einer Länge $L_K = 220$ Å ist eine deutlicher Abnahme des Phasenübergangsdrucks π_c zu beobachten. Danach geht der Druck in eine Sättigung über und die Konturlänge L_K hat keinen Einfluss mehr auf den Phasenübergangsdruck π_c . Die Konzentration des PSS ($c_p=10^{-5}$ monomol·l $^{-1}$) und die Temperatur ($T=20^\circ\text{C}$) werden konstant gehalten.

4.1.2 Variation der Temperatur bei gleicher PSS- Kettenlänge L_K

4.1.2.1 Darstellung und Berechnung der Phasenübergangsdruck π_c

Ausgehend von Abbildung 4.1 und Untersuchungen von Phospholipid-Monoschichten [Müller(1995)] ist ein Anstieg des Druckes π mit der Erhöhung der Temperatur zu erwarten. Dabei ist bei den kürzeren PSS- Kettenlängen die Änderung des Übergangsdrucks π_c bei deutlich tieferen Temperaturen zu untersuchen als bei den langen PSS- Ketten. Denn bei 20°C beobachtet man bei kurzen PSS- Ketten bereits einen Übergangsdruck von $\pi_c=13\text{-}14\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, während bei den langen PSS- Ketten ein Übergangsdruck von $\pi_c=4\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ herrscht. (Abbildung 4.1) Die Abbildung 4.3 zeigt jetzt die Kompressionsisotherme von DODAB auf einer Subphase mit PSS und einer Kettenlänge von $L_K=81\text{Å}$ und einer Konzentration von $c_p=10^{-5}\text{ monomol}\cdot\text{l}^{-1}$. Der Beginn des Druckanstiegs erfolgt bei etwa 110Å^2 pro Molekül und hat für alle Temperaturen den gleichen Anstieg. Bei 14°C erfolgt der Übergang zum Koexistenzbereich bei $\pi_c=5.5\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ und einer Fläche $A_c\approx 90\text{ Å}^2$ pro Molekül. Bei 20°C liegt der Anfang des Übergangsbereiches bei $\pi_c=13.4\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ und einer Fläche $A_c\approx 80\text{ Å}^2$ pro Molekül. Durch lineare Regression der Datenpunkte bestimmt man die Steigung ($d\pi_c/dT=1.27\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) (Abbildung 4.4). Die minimal erreichbare Fläche liegt hier auch bei $A_m\approx 48\text{-}50\text{ Å}^2$ pro Molekül.

In Abbildung 4.5 sind die Kompressionsisothermen von DODAB auf einer PSS- Subphase ($L_K = 16\text{ }527\text{Å}$) bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen.

Der Druckanstieg π beginnt bei 100Å^2 pro Molekül und verläuft deutlich flacher als bei kurzen PSS-Kettenlängen (vergleiche Abbildung 4.3), dass ist bei allen betrachteten Temperaturen unverändert. Bei 16°C ist der Phasenübergangsdruck π_c bei $2\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ und einer Fläche von $A_c\approx 88\text{Å}^2$ pro Molekül. Mit steigender Temperatur ist eine Verschiebung des Übergangsdrucks π_c zu höheren Werten, sowie eine Verkleinerung der dazugehörigen Flächen A_c zu beobachten. Bei 24°C ist der Phasenübergangsdruck schließlich bei $\pi_c=7.2\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ und einer Fläche von $A_c\approx 88\text{Å}^2$ pro Molekül. Durch eine lineare Regression der Datenpunkte (Abbildung 4.6) kann auch hier die Steigung bestimmt werden ($d\pi_c/dT=0.8\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Die schwarzen Datenpunkte (Abbildung 4.6) zeigen noch mal den Vergleich zwischen den kurzen und langen PSS- Kettenlängen.

Die in Abbildung 4.3 und Abbildung 4.5 dargestellten Isothermen zeigen exemplarisch die Grenzen dar, in welchen die Polymerlängen variiert werden.

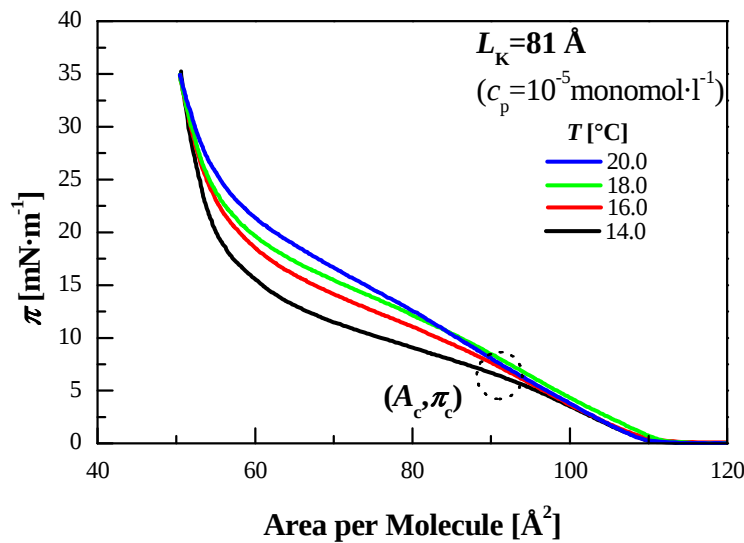


Abbildung 4.3 Kompressionsisothermen von DODAB auf PSS mit einer Kettenlänge $L_K = 81 \text{ \AA}$. Die Anfangstemperatur ist 14°C und wird bei jeder Messung um 2 Kelvin erhöht. Nach jeder Messung werden die Subphase und die Monomerschicht ausgewechselt. Bei Temperaturen über 20°C ist keine Ausbildung eines Plateaus zu beobachten. Der Phasenübergangsdruck π_c nimmt mit Erhöhung der Temperatur zu. Die dazugehörige Fläche pro Molekül A_c geht dabei zu kleineren Werten. Die Konzentration von PSS ($c_p = 10^{-5} \text{ monomol}\cdot\text{l}^{-1}$) wird konstant gehalten.

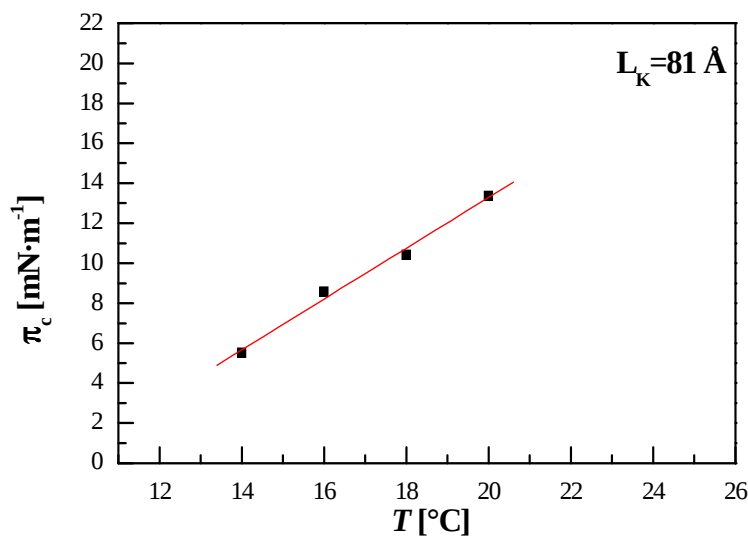


Abbildung 4.4 Dargestellt ist der Phasenübergangsdruck π_c aufgetragen gegen die Temperatur. Die Lipidmonoschicht ist DODAB auf eine Subphase mit PSS und einer Kettenlänge von $81 \text{ \AA}$ ($c_p = 10^{-5} \text{ monomol/l}$) (s. Abbildung 4.3). Deutlich zu erkennen ist der Anstieg des Drucks π_c mit steigender Temperatur ($d\pi/dT = 1.27 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

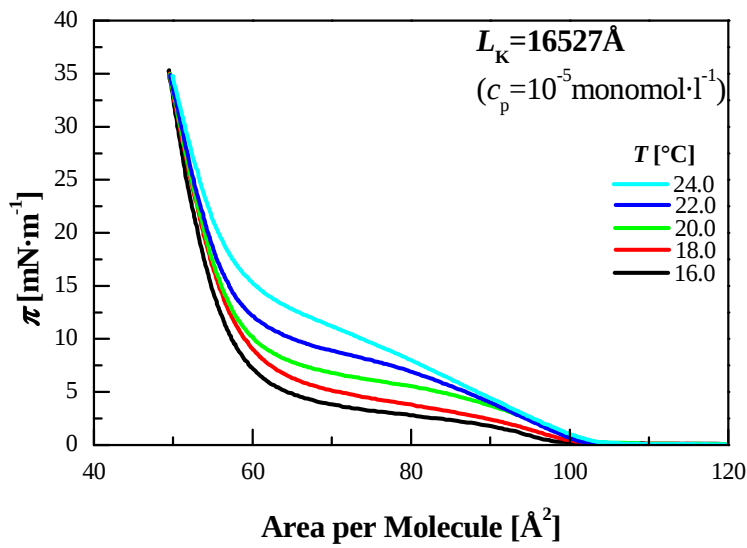


Abbildung 4.5 Kompressionsisothermen von DODAB auf PSS mit einer Kettenlänge $L_K = 16\,527\text{ Å}$. Die Anfangstemperatur ist 16°C und wird bei jeder Messung um 2 Kelvin erhöht. Bei Temperaturen über 24°C war keine Ausbildung eines Plateaus zu beobachten. Der Phasenübergangsdruck π_c nimmt mit Erhöhung der Temperatur zu. Die dazugehörige Fläche pro Molekül geht dabei zu kleineren Werten über. Die Konzentration von PSS ($c_p = 10^{-5}\text{ monomol/l}$) wird konstant gehalten.

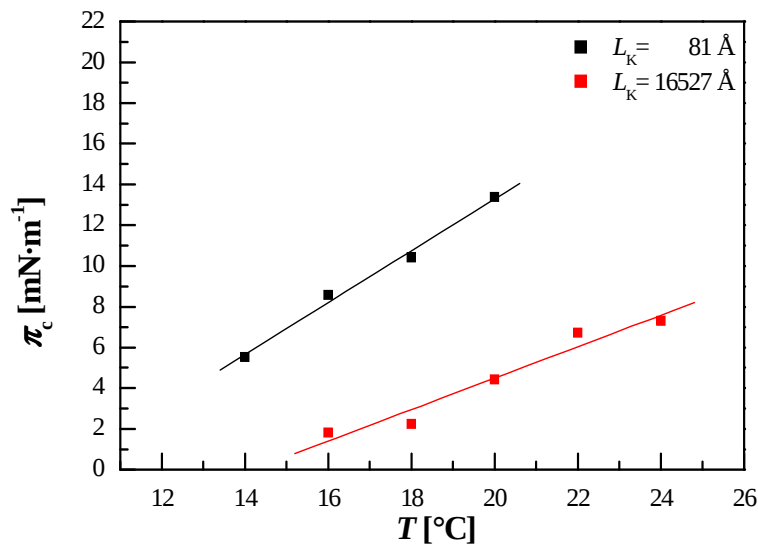


Abbildung 4.6 Hier ist der Phasenübergangsdruck π_c aufgetragen gegen die Temperatur. Die Lipidmonoschicht ist DODAB auf einer Subphase mit PSS und einer Kettenlänge von $16\,527\text{ Å}$ ($c_p = 10^{-5}\text{ monomol/l}$). Deutlich zu erkennen ist der Anstieg des Drucks π_c mit steigender Temperatur ($d\pi/dT = 0.78\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Zum Vergleich sind hier die Punkte aus Abbildung 4.4 schwarz eingetragen ($d\pi/dT = 1.27\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Die Steigung bei langen PSS-Ketten in der Subphase verläuft deutlich flacher und es werden auch nicht die Übergangsdrücke π_c der kurzen PSS-Ketten erreicht.

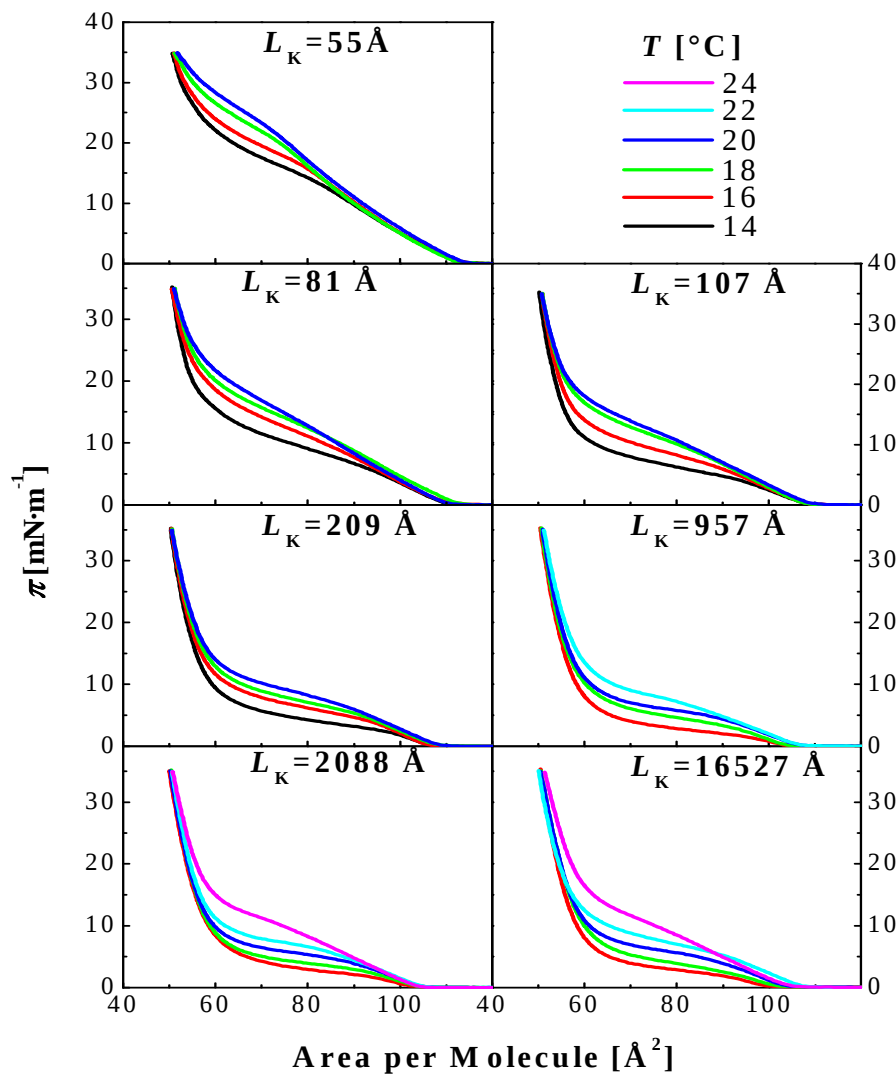


Abbildung 4.7 Dargestellt sind die Kompressionsisothermen von DODAB auf einer Subphase mit PSS und verschiedenen Kettenlängen von $L_K=55$ -16527 Å bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Farben entsprechen immer der gleichen Temperatur.

Die Abbildung 4.7 zeigt noch einmal die gewonnenen Daten aus der Untersuchung mit DODAB als Lipidmonoschicht und einer Subphase mit PSS ($c_p=10^{-5}$ monomol·l⁻¹) mit verschiedenen Kettenlängen L_K . Von oben nach unten, wird die Kettenlänge länger. Bei jeder PSS-Kettenlänge ist die Änderung des Phasenübergangsdrucks π_c mit steigender Temperatur deutlich zu erkennen. Des Weiteren kann man einen Abfall des Übergangsdrucks π_c mit steigender Kettenlänge mit bloßem Auge erkennen.

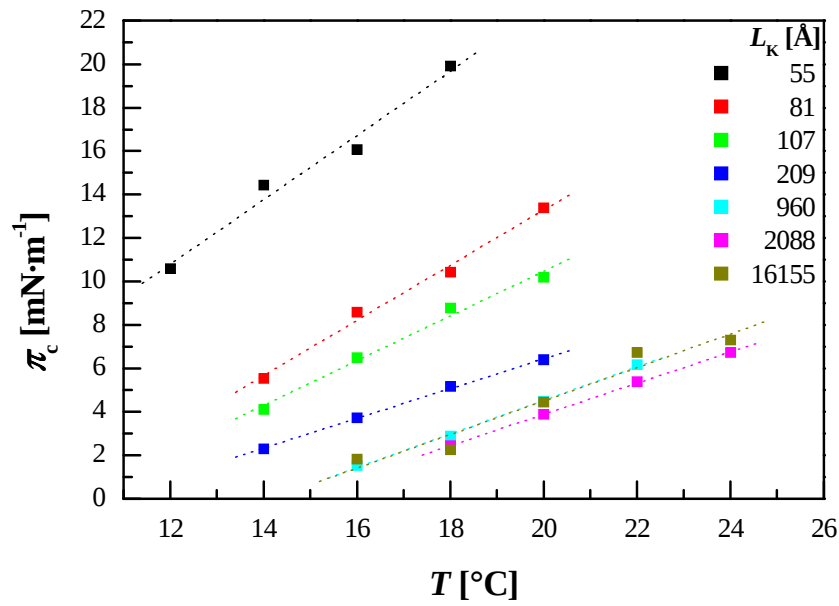


Abbildung 4.8 Dargestellt ist der Übergangsdruck für die verschiedenen PSS-Kettenlängen aufgetragen gegen die Temperatur. Ab einer PSS-Kettenlänge von $L_K > 220 \text{ \AA}$ ist eine Sättigung erreicht, die Temperaturabhängigkeit von Übergangsdruck π_c für alle PSS identisch ($L_K = 16527 \text{ \AA}$). Bei kurzen PSS-Kettenlängen ist der Einfluss der Länge und die Temperaturänderung auf den Phasenübergangsdruck π_c deutlich zu erkennen.

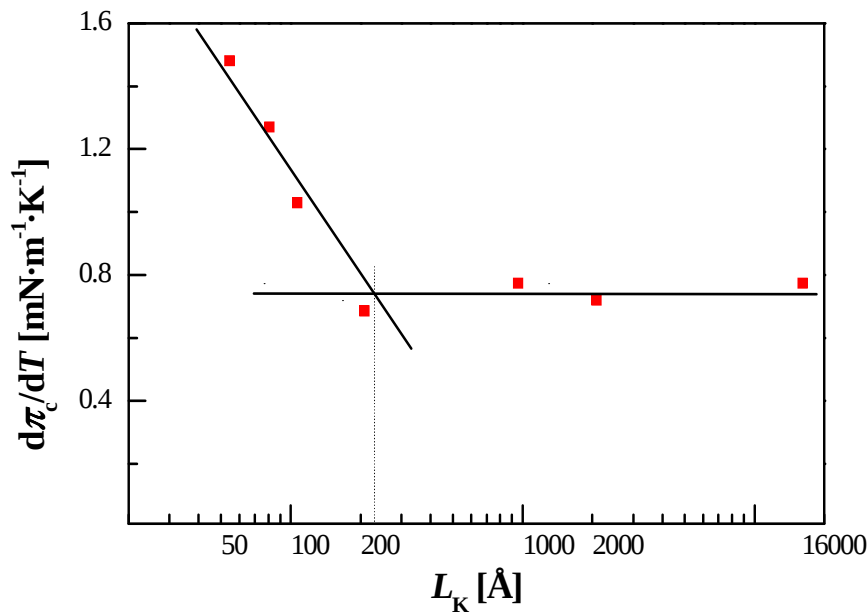


Abbildung 4.9 Hier ist die Steigung aus Abbildung 4.8 aufgetragen gegen die Konturlänge L_K . Die Steigung $d\pi_c/dT$ nimmt mit steigender Kettenlänge ab ($d\pi_c/dT \approx 1.27 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) und geht bei einer Konturlänge von $L_K \approx 220 \text{ \AA}$ gegen einen konstanten Wert $d\pi_c/dT \approx 0.78 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

In Abbildung 4.8 ist für alle untersuchten PSS-Moleküle der Phasenübergangsdruck π_c für die verschiedenen Temperaturen dargestellt. Einen wesentlichen Einfluss auf den Phasenübergangsdruck π_c hat die Temperatur. Bei allen untersuchten PSS-Kettenlängen steigt der Druck π_c mit steigender Temperatur. Der Einfluss der PSS-Kettenlänge nimmt zwar mit zunehmender PSS-Kettenlänge ab, ist aber deutlich zu erkennen. Die höchsten Übergangsdrücke π_c werden bei den kürzesten PSS-Längen beobachtet. Für Kettenlängen $L_K > 220-250 \text{ \AA}$ wird ein Grenzwert gefunden (Abbildung 4.9).

4.1.2.2 Darstellung und Berechnung der Flächenänderung ΔA

Mit den Isothermen kann ein weiterer Parameter bestimmt werden, der mit dem Phasenübergangsdruck π_c verknüpft ist. Der Parameter ist die Änderung der Fläche ΔA im Koexistenzbereich.

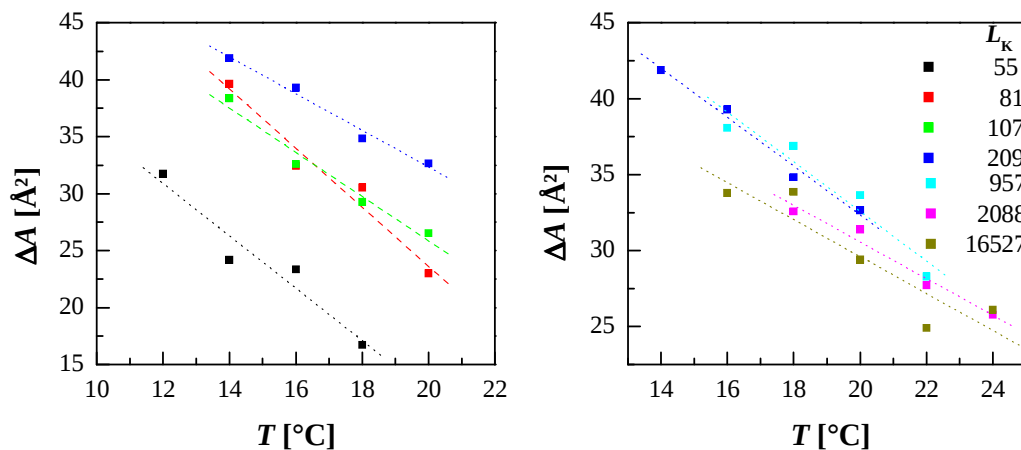


Abbildung 4.10 Aufgetragen ist die Flächenänderung ΔA beim Lipidphasenübergang flüssig-feste Phase gegenüber der Temperatur der Subphase. Eingetragen sind die verschiedenen Kettenlängen L_K . Die Flächenänderung ΔA bei der Kettenlänge $L_K = 55 \text{ \AA}$ ist im Vergleich zu den anderen Kettenlängen deutlich kleiner ($30 \text{ \AA}^2$ bis $15 \text{ \AA}^2$). Die längeren PSS-Kettenlängen haben eine Flächenänderung ΔA von $42 \text{ \AA}^2$ bis $22 \text{ \AA}^2$. Die linke Abbildung zeigt die Flächenänderung ΔA bei einer Subphase mit kurzen und mittleren PSS-Kettenlängen. Die rechte Abbildung zeigt die Flächenänderung ΔA bei einer Subphase mit langen PSS-Kettenlängen.

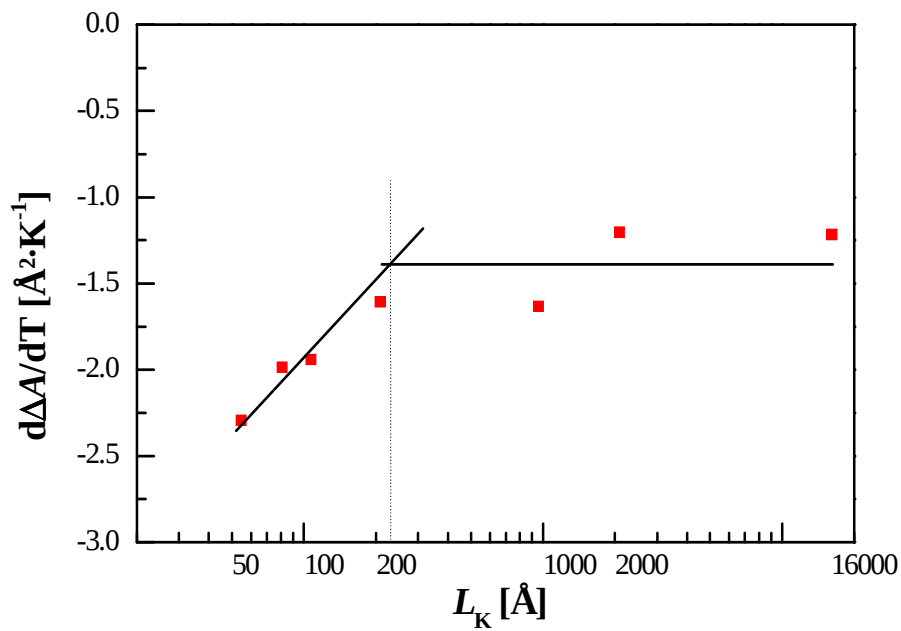


Abbildung 4.11 Darstellung der Steigung $d\Delta A/dT$ gegen die Konturlänge L_K . Die Steigung ist der Abbildung 4.10 entnommen. Die gepunktete Linie zeigt den Bereich an, ab dem sich die Steigung $d\Delta A/dT$ nicht mehr ändert und gegen einen konstanten Wert geht. Dieser Grenzwert beginnt bei $L_K \approx 220-250 \text{ Å}$.

Die Flächenänderung ΔA (Abbildung 4.10) zeigt bis zur kürzesten Konturlänge L_K einen ähnlichen Verlauf. Mit zunehmender Temperatur fällt die Änderung von 42 Å^2 auf 22 Å^2 , wobei die Steigung $d\Delta A/dT$ (Abbildung 4.11) von $\approx -2 \text{ Å}^2 \cdot \text{K}^{-1}$ ($L_K = 81 \text{ Å}$) bis $-1.3 \text{ Å}^2 \cdot \text{K}^{-1}$ ($L_K = 16155 \text{ Å}$) reicht. Auch hier geht die Steigung $d\Delta A/dT$ bei $L_K \approx 200-250 \text{ Å}$ in einen konstanten Wert über. Damit nimmt auch hier der Einfluss der PSS- Kettenlänge mit steigender Länge ab und hat bei den mittleren und langen Konturlängen keine Auswirkung auf die Steigung.

4.1.2.3 Darstellung und Berechnung der Umwandlungsenthalpie ΔH

Die temperaturabhängige Umwandlungsenthalpie ΔH für den Lipidphasenübergang von der flüssigen Phase wird als Funktion der Kettenlänge des absorbierten PSS bei einer konstanten Monomerkonzentration ($c_p = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) nach der Clausius-Clayperon-Gleichung (2.1.13) beschrieben. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Für alle PSS-Kettenlängen ist mit der Erhöhung der Temperatur eine Abnahme der Umwandlungsenthalpie ΔH zu beobachten. Außerdem ist ab einer Länge $L_K \approx 960 \text{ \AA}$ zu beobachten, dass die Umwandlungsenthalpie ΔH unabhängig von der PSS-Kettenlänge ist und somit auch, dass sich die Steigung $d\Delta H/dT$ nicht mehr ändert. Die Umwandlungsenthalpie ΔH der kurzen PSS-Kettenlängen befinden sich in einem Bereich von 90 bis $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, während sie für lange PSS-Ketten erst bei $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ anfängt und bis auf $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ fällt (Abbildung 4.12).

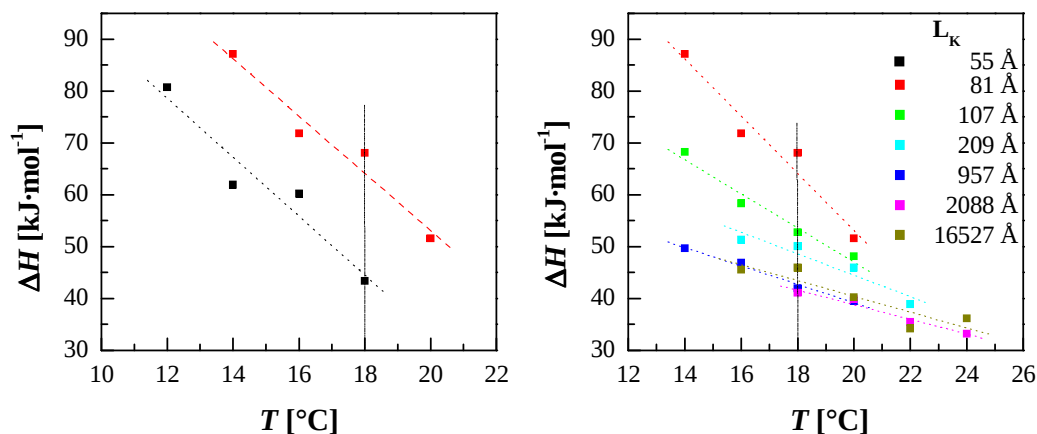


Abbildung 4.12 Umwandlungsenthalpie ΔH aufgetragen gegen die Temperatur. Die Umwandlungsenthalpie ΔH ist ab einer Kettenlänge von $L_K = 960 \text{ \AA}$ unabhängig von der PSS-Kettenlänge. Die kurzen PSS-Ketten zeigen eine höhere Umwandlungsenthalpie ΔH und eine höhere Temperaturabhängigkeit. Die linke Abbildung zeigt den Vergleich der beiden kurzen PSS-Kettenlängen miteinander. Die rechte Abbildung zeigt die Änderung der Umwandlungsenthalpie bei den mittleren und langen PSS-Kettenlängen.

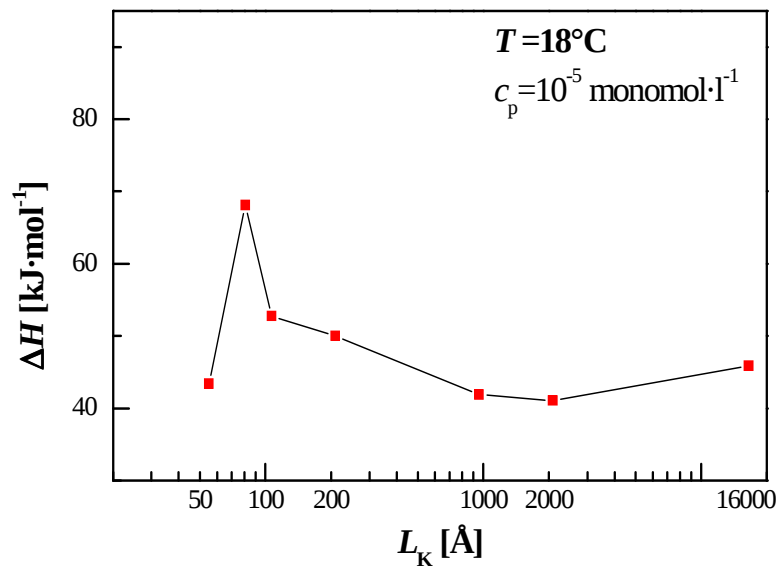


Abbildung 4.13 Aufgetragen ist die Umwandlungsenthalpie ΔH gegen die Konturlänge L_K . Schnitt an der gestrichelten Linie in Abbildung 4.12. Während sich die Umwandlungsenthalpie ΔH bei den langen PSS- Kettenlänge kaum ändert, ist mit der Verringerung der Konturlänge L_K bei $L_K=81\text{\AA}$ ein Maximum zu erkennen. Danach fällt der Phasenübergangsdruck ΔH für die kürzeste untersuchte PSS-Kette ($L_K=55\text{\AA}$) wieder ab.

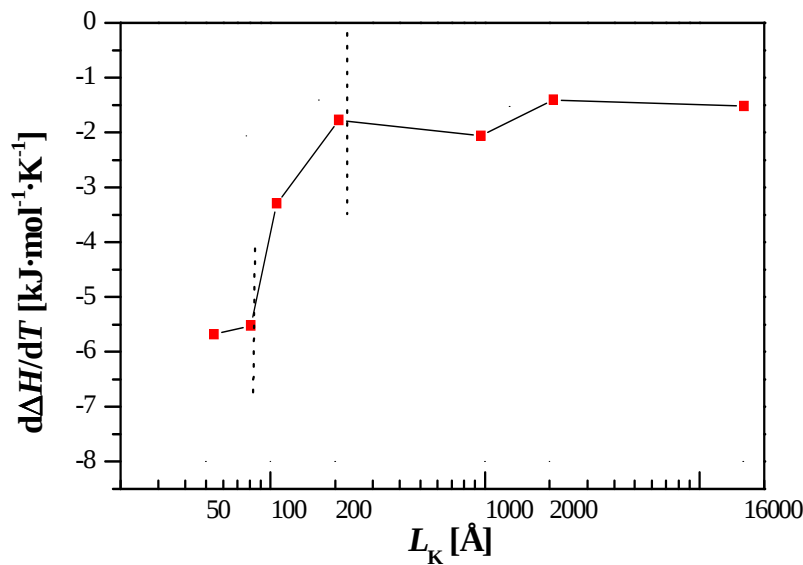


Abbildung 4.14 Hier ist die Steigung $d\Delta H/dT$ bestimmt (aus Abbildung 4.12) und gegen die Konturlänge L_K aufgetragen. Man kann die Abbildung in drei Bereiche einteilen. Der erste Bereich ist den sehr kurzen PSS- Ketten zugeordnet ($55\text{\AA}$, $81\text{\AA}$). Da ist die Steigung $d\Delta H/dT$ mit $\approx 5.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ groß, aber nicht von der Konturlänge L_K abhängig. Im mittleren Bereich ist eine starke Abhängigkeit zu erkennen. Im dritten Bereich ist die Steigung $d\Delta H/dT$ sehr schwach und wie im ersten Teil unabhängig von der Konturlänge L_K .

Die Steigung $d\Delta H/dT$ kann nach Abbildung 4.14 in drei unterschiedliche Bereiche verteilt werden. Der erste Bereich geht von 55 bis 81Å und ist dadurch gekennzeichnet, dass die Steigung bis L_K von 81Å konstant bleibt und damit nicht von der PSS-Kettenlänge abhängig ist. Im zweiten Bereich bis $L_K \approx 220-250\text{Å}$ ist eine Änderung der Steigung zu erkennen. Im letzten Bereich wird die Steigung wieder konstant und der Einfluss der PSS-Kettenlänge ist vernachlässigbar.

4.1.3 Zusammenfassung der bisherigen Ergebnissen zur Variation der PSS-Konturlängen L_K und der Temperatur

Die aufgezeichneten Isothermen zeigen den Lipidphasenübergang der DODAB-Monoschichten von der flüssigen zur festen Phase mit PSS in der Subphase bei konstanter Monomerkonzentration. Dieser Übergang ist einmal abhängig von der Temperatur und auch von der Konturlänge L_K des absorbierten PSS bei konstanter Monomerkonzentration. Der Phasenübergangsdruck π_c ist bei vorgegebener Temperatur konstant für Konturlängen, die $L_K \approx 220-250\text{Å}$ überschreiten. Je kürzer die Konturlänge L_K , umso größer der Phasenübergangsdruck π_c . Analog ist für $L_K > 250\text{Å}$ die Umwandlungsenthalpie ΔH des Lipidphasenüberganges von der flüssigen zur festen Phase bei gegebenen Temperatur konstant. Bei Verringerung der Konturlänge L_K , erfolgt ein Anstieg der Umwandlungsenthalpie ΔH bis es ein unerwartetes Maximum bei $L_K = 81\text{Å}$ gibt. ΔH fällt danach bis zur kleinsten untersuchten Konturlänge ($L_K = 55\text{Å}$) ab. Verschiedene Parameter wurden detailliert untersucht.

Wie von Lipid- Monoschichten bekannt, findet man:

- Übergangsdruck π_c nimmt mit steigender Temperatur zu.
- Die Flächenänderung beim Phasenübergang fest-flüssig wird mit steigender Temperatur kleiner.
- Die Umwandlungsenthalpie ΔH nimmt mit steigender Temperatur ab (bei konstanter PSS-Kettenlänge). [Müller(1995)]

Bei konstanter Temperatur beobachtet man eine Abhängigkeit von der PSS- Konturlänge L_K :

- Bei großen Konturlängen ist der Übergangsdruck π_c kleiner als bei reinem DODAB und unabhängig von der Konturlänge L_K . Falls $L_K < 220\text{-}250\text{\AA}$, steigt der Übergangsdruck π_c mit fallender Konturlänge L_K . Für Konturlängen $L_K < 81\text{\AA}$ ist der Übergangsdruck π_c sogar größer als bei reinem DODAB.
- Bei den kurzen PSS-Ketten ($L_K=55\text{-}81\text{\AA}$) ist die Änderung der Fläche ΔA deutlich kleiner als bei den mittleren und langen PSS Ketten.

Auch die abgeleiteten thermodynamischen Größen zeigen eine Abhängigkeit von der PSS-Kettenlänge:

- Die Steigung $d\pi_c/dT$ ist bei verschiedenen PSS-Kettenlängen unterschiedlich und wie der Übergangsdruck π_c von der Konturlänge L_K abhängig. Diese Abhängigkeit ist bei den kurzen PSS-Ketten am stärksten und geht ab $L_K \approx 220\text{-}250\text{\AA}$ in eine Sättigung über.
- Die Steigung $d\Delta A/dT$ bei der Flächenänderung ΔA ist von der Konturlänge L_K abhängig. Der Einfluss nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab und geht hier ab einer Konturlänge von $L_K \approx 220\text{-}250\text{\AA}$ in einen konstanten Wert über.
- Auch die Steigung $d\Delta H/dT$ ist von der Konturlänge L_K abhängig. Der Einfluss der Konturlänge L_K nimmt mit zunehmender PSS Kettenlänge ab und ist ab $L_K \approx 220\text{-}250\text{\AA}$ unabhängig davon. Ähnliche Systeme [Müller(1995)] zeigen hier eine Unabhängigkeit von der Moleküllänge.

Neu ist die Abhängigkeit der Steigungen $d\pi_c/dT$, $d\Delta A/dT$ und $d\Delta H/dT$ von den PSS-Konturlängen. Bei den kurzen PSS-Ketten ist der Einfluss am stärksten. Der Einfluss nimmt ab und geht bei allen ab einer Konturlänge $L_K \approx 220\text{-}250\text{\AA}$ gegen einen konstanten Wert, der sich von der Monoschicht ohne PSS unterscheidet.

Die Konturlängen des adsorbierten PSS beeinflussen den Lipidphasenübergang in komplexer Weise, deshalb wird im nächsten Kapitel die Struktur untersucht.

4.2 Diffraktionsmessung

Die Messergebnisse der Isothermen machen eine Untersuchung auf mikroskopischer Ebene erforderlich. Diese soll den Einfluss der PSS- Kettenlänge auf die Umwandlungsenthalpie ΔH erklären. Die Bestimmung der Korrelationslänge d_{kor} und der Abstand der Ketten d_{ss} kann dabei einen Zusammenhang zwischen der Konturlänge L_K und den Ergebnissen der Umwandlungsenthalpie ΔH liefern. Um einen Überblick zu erhalten, wird aus den drei eingeteilten Bereichen jeweils eine PSS- Kettenlänge betrachtet.

4.2.1 Diffraktionsmessungen unter Variierung der PSS- Kettenlänge in der Subphase

4.2.1.1 PSS mit einer Kettenlänge von $81\text{\AA}$

Die Abbildung 4.15 zeigt die Diffraktionsmessung einer kurzen PSS-Kette ($L_K=81\text{\AA}$) adsorbiert an DODAB. Zu erkennen ist das Fehlen von Diffraktionspeaks in der flüssigen Phase des Lipids (Abbildung 4.15 a,b). Erst im Hochdruckbereich kommt es zu einer Ordnung. Bei einem $Q_{xy}=0.258\text{\AA}^{-1}$ ($d_{\text{ss}}=24.3\text{\AA}$) ist ein leichter Peak erkennbar (Abbildung 4.15 c).

In vertikaler Richtung hat der Peak zwei Maximas, einen bei $Q_z=0$ und einen bei $Q_z\approx 0.3\text{\AA}^{-1}$. Bei stärkerer Kompression ist eine Verschiebung zu größeren Q_{xy} -Werten ($Q_{xy}=0.265\text{\AA}^{-1}$, $d_{\text{ss}}=23.7\text{\AA}$) ersichtlich. Die Intensität steigt ebenfalls.

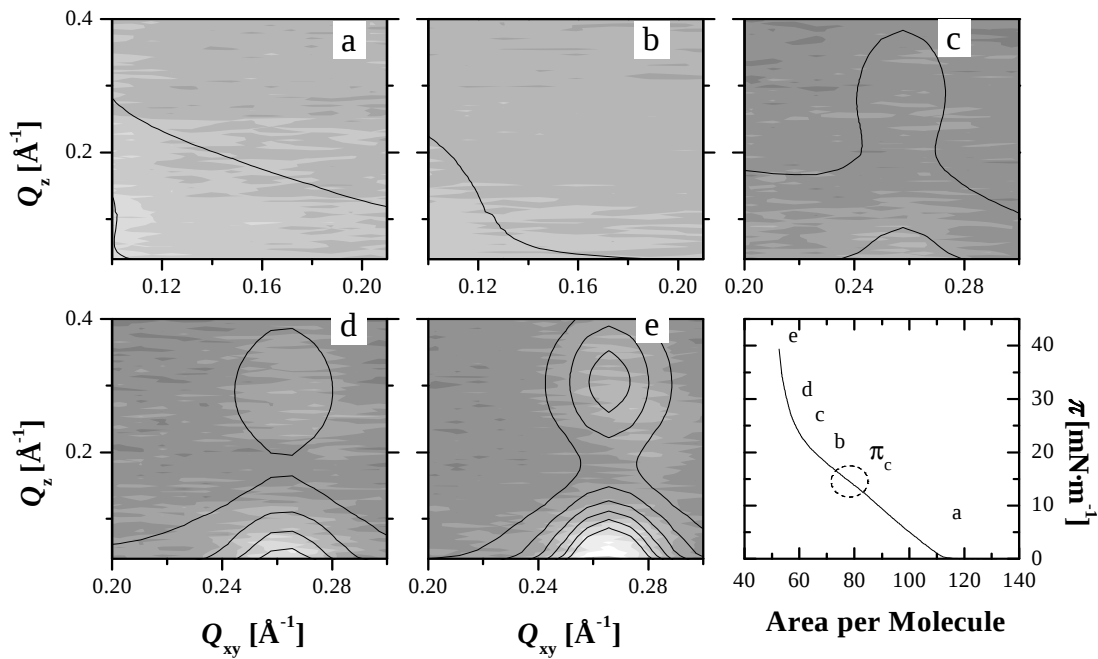


Abbildung 4.15 Röntgendiffraktionsmessungen an DODAB adsorbierten PSS-Ketten mit einer Kettenlänge $L_K=81\text{\AA}$. Zu erkennen ist das Fehlen der Diffraktionspeak in der flüssigen Phase des Lipids und im Koexistenzbereich. Erst bei Zunahme der Kompression kommt es zur Ausbildung eines Diffraktionspeaks im Bereich der festen Phase des Lipids. Die Intensität des Diffraktionspeaks nimmt mit weiterer Kompression zu und es kommt zu einer Verschiebung zu größeren Q_{xy} -Werte. Die Übersichtsisotherme gibt die molekularen Flächen an, bei denen die Diffraktionsmessungen stattfinden.

4.2.1.2 PSS mit einer Kettenlänge von $209\text{\AA}$

Abbildung 4.16 zeigt die Diffraktionspeaks von einer mittellangen PSS-Kette.

Zu erkennen sind Diffraktionspeaks vom PSS adsorbiert an das Lipid in der flüssigen Phase. Bei Verkleinerung der molekularen Fläche A_{Mol} des DODAB kommt es zur Verschiebung der Peaks (Abbildung 4.16 a,b) von $Q_{xy}\approx 0.15\text{\AA}^{-1}$ zu $Q_{xy}\approx 0.16\text{\AA}^{-1}$, welches einem Kettenabstand von $d_{\text{PSS}}\approx 41.88\text{\AA}$ bzw. $d_{\text{PSS}}\approx 39.26\text{\AA}$ entspricht. In vertikaler Richtung gibt es in der flüssigen Phase des Lipids nur einen Peak bei $Q_z=0$. Der Koexistenzbereich, flüssig-feste Phase, ist in der Abbildung 4.16 c dargestellt. Zu erkennen sind zwei Peaks, die aus den beiden verschiedenen Phasen resultieren. Eine weitere Kompression führt in die feste Phase. Nach dem Koexistenzbereich ist der Peak aus der flüssigen Phase nicht mehr existent und nur noch der Peak aus der festen Phase vorhanden. Dieser liegt bei deutlich höheren Q_{xy} -Werten ($Q_{xy}\approx 0.25\text{\AA}^{-1}$, $d_{\text{PSS}}\approx 25.13\text{\AA}$). Bei der kleinsten molekularen Fläche A_{mol} des Lipids liegt der Q_{xy} -Wert bei $Q_{xy}\approx 0.25\text{\AA}^{-1}$ bzw. $d_{\text{PSS}}\approx 24.17\text{\AA}$. In vertikaler Richtung ist in der festen Phase des Lipids ein Peak bei $Q_z=0$ und bei $Q_z=0.3\text{\AA}^{-1}$. Insgesamt ist der Peak in Q_{xy} Richtung schmaler als bei der kurzen PSS-Kettenlänge.

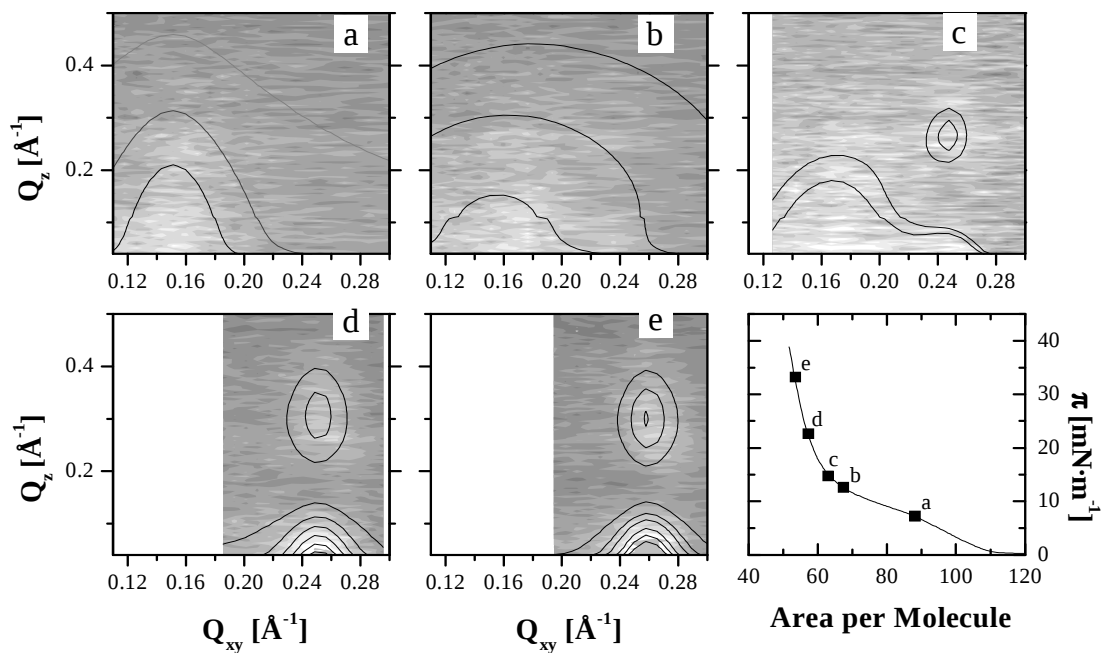


Abbildung 4.16 Röntgendiffraktionsmessungen an DODAB adsorbierten PSS-Ketten mit einer Kettenlänge $L_K = 209 \text{\AA}$. Die Diffraktionspeaks in der flüssigen Phase des Lipids sind hierbei gut zu erkennen. Diese sind leicht verschmiert und sehr kontrastreich. Es gibt nur einen Peak bei $Q_z = 0$. Im Koexistenzbereich können beide Peaks, der flüssigen und der festen Phase des Lipids detektiert werden. Bei weiterer Kompression macht der PSS-Peak einen Sprung zu größeren Q_{xy} -Werten. Zu erkennen sind die zwei Peaks in vertikaler Richtung bei $Q_z = 0$ und bei $Q_z = 0.3 \text{\AA}^{-1}$.

4.2.1.3 PSS mit einer Kettenlänge von 957 Å (77 kDa)

Ausgehend von den Daten der mittleren PSS- Ketten ist ein ähnlicher Verlauf für die langen PSS- Ketten zu erwarten. In Abbildung 4.17 sind die Diffraktionsmessungen von DODAB mit adsorbierten PSS mit einer Kettenlänge von $L_K = 957 \text{\AA}$ dargestellt. Die Verschiebung der Peaks ist in der flüssigen wie auch in der festen Phase des Lipids festzustellen. In der flüssigen Phase des Lipids folgt eine Verschiebung von $Q_{xy} \approx 0.125 \text{\AA}^{-1}$ zu $Q_{xy} \approx 0.158 \text{\AA}^{-1}$ (Abbildung 4.17 a,b).

In der festen Phase ist die Verschiebung von $Q_{xy} \approx 0.238 \text{\AA}^{-1}$ nach $\approx 0.258 \text{\AA}^{-1}$ zu erkennen. Im Koexistenzbereich flüssige-feste Phase des Lipids (Abbildung 4.17 c) können beide charakteristischen Peaks gleichzeitig detektiert werden.

In vertikaler Richtung ist in der flüssigen Phase des Lipids nur ein Peak bei $Q_z = 0$ erkennbar. Es ist hier die gleiche typische Peakform zu erkennen, wie bei den mittleren PSS-Ketten. Der Peak ist jetzt aber deutlich schmaler in Q_{xy} ausgebildet. In der festen Phase des Lipids gibt es wieder zwei Peaks, einer bei $Q_z = 0$ und einer bei $0.3 \text{\AA}^{-1}$.

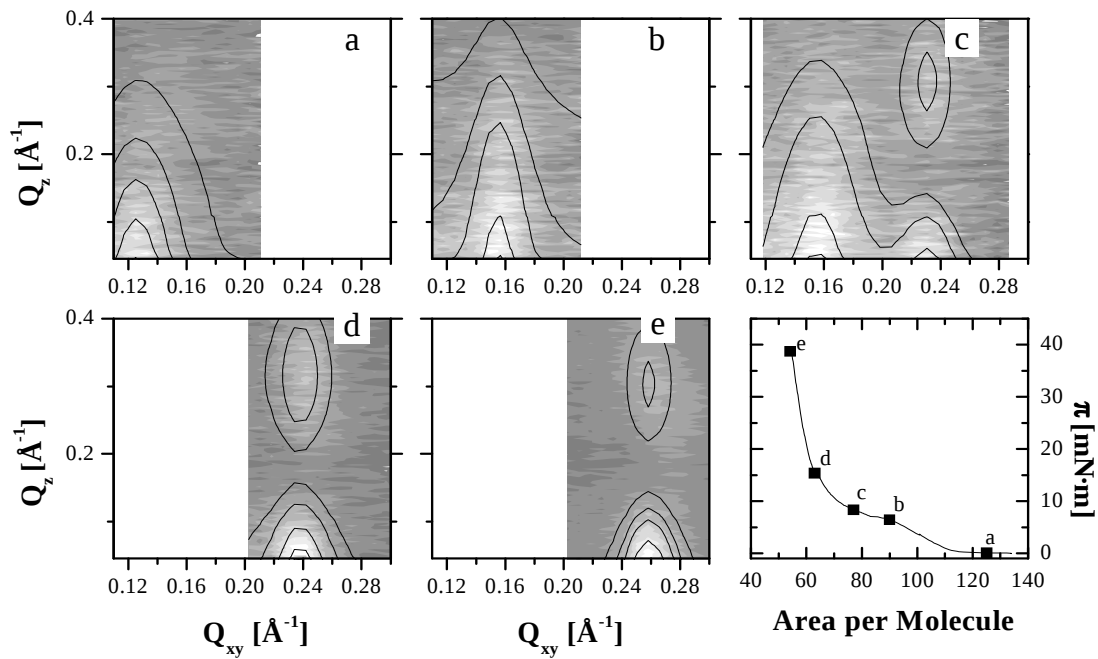


Abbildung 4.17 Röntgendiffraktionsmessungen an DODAB adsorbierten PSS mit einer Kettenlänge $L_K = 957 \text{ \AA}$. Die Diffraktionspeaks in der flüssigen Phase des Lipids sind klar definiert und deutlich zu erkennen. Die Peaks gehen zu größeren Q_{xy} -Werten und im Koexistenzbereich des Lipids können beide Peaks (flüssige und feste Phase) aufgezeichnet werden. In der festen Phase des Lipids macht der Peak einen Sprung auf einen größeren Q_{xy} -Wert und verschiebt sich dann bei weiterer Kompression zu noch größeren Q_{xy} -Werten.

4.2.2 Zusammenfassung und Auswertung der Diffraktionsmessungen

Mit den Diffraktionsmessungen kann der Kettenabstand d_{PSS} aus der Peakposition sowie die Korrelationslänge $d_{\text{kor}}r$ aus der Peakbreite in Q_{xy} bestimmt werden (Gleichung 2.3.20).

Abbildung 4.18 zeigt den Kettenabstand d_{PSS} bei den verschiedenen molekularen Flächen des Lipids. Der Übergang von der flüssigen zur festen Phase des Lipids ist durch eine sprunghafte Verkleinerung des PSS-Kettenabstands d_{PSS} um den Faktor zwei gekennzeichnet.

In der flüssigen Phase ist eine Vergrößerung des Kettenabstands d_{PSS} mit zunehmender PSS-Kettenlänge zu erkennen. Bei einer Verkleinerung der Fläche nimmt der Abstand zwischen den PSS-Ketten ziemlich gleichmäßig ab.

Durch das Fehlen von Diffraktionspeaks in der flüssigen Phase bei den kurzen PSS-Ketten, ist auch kein Kettenabstand d_{PSS} für die PSS-Ketten vorhanden.

In der festen Phase des Lipids ergibt sich ein ähnliches Bild. Jetzt sind auch für die kurzen PSS-Ketten Abstände zu messen. Die langen PSS-Ketten haben einen deutlich breiteren Kettenabstand d_{PSS} als die kurzen PSS-Ketten bei derselben molekularen Fläche.

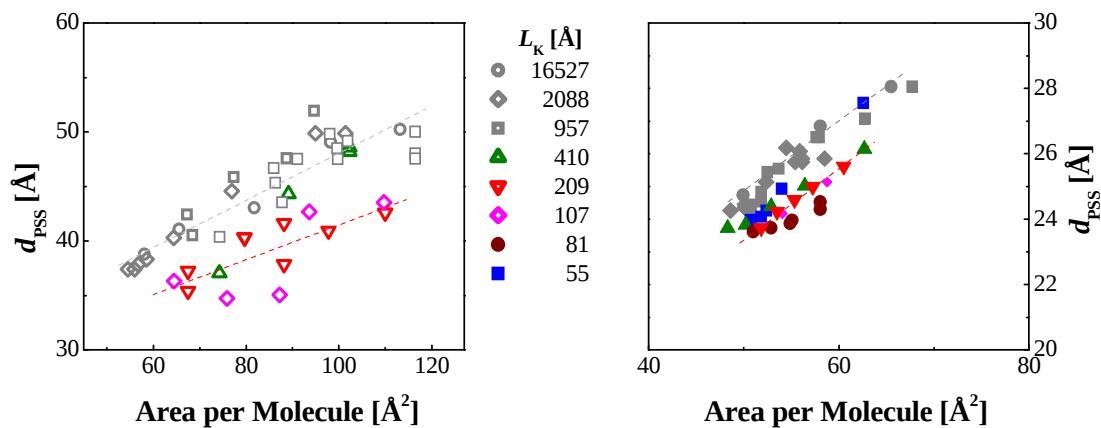


Abbildung 4.18 Dargestellt ist der Kettenabstand des d_{PSS} gegenüber der Fläche pro Molekül. Links: PSS-Kettenabstand d_{PSS} in der flüssigen Phase des Lipids. Ein Merkmal ist das Fehlen der Kettenabstände d_{PSS} von PSS-Ketten mit einer Konturlänge L_K von 55Å und 81Å. Die Abnahme erfolgt gleichmäßig mit zunehmender Kompression der Lipidfläche. Die PSS-Ketten mit L_K von 107Å und 209Å haben einen deutlich geringeren PSS-Kettenabstand d_{PSS} . Rechts: PSS-Kettenabstand d_{PSS} in der festen Phase des Lipids. Verringerung des Kettenabstandes d_{PSS} um den Faktor zwei zur flüssigen Phase. Mit zunehmender Kompression erhöht sich die Abnahme des Kettenabstandes d_{PSS} zunehmend. Die rotgestrichelten Linien zeigen die Steigung der kurzen PSS-Ketten (107-209Å in der flüssigen Phase des Lipids / 55-209Å in der festen Phase des Lipids). Die graue Linie zeigt die Steigung für die langen PSS-Kettenlängen (16500Å)

Aus anderen Messungen [Günther(2008)] ist bekannt, dass die Korrelationslänge für die verschiedenen PSS- Kettenlängen während einer Kompression konstant bleibt. Daraus ergibt sich für die Korrelationslänge d_{korr} folgendes Bild (Abbildung 4.19).

In der festen Phase des Lipids ändert sich die Korrelationslänge d_{korr} von den kurzen zu den langen PSS-Ketten nur geringfügig. Die Korrelationslänge d_{korr} bewegt sich dabei in einem Bereich von 50Å und 70Å. Für die flüssige Phase des Lipid ändert sich das Verhalten für die Korrelationslänge d_{korr} deutlich. Für die kürzesten untersuchten PSS-Ketten fehlt die Korrelationslänge d_{korr} vollständig. Ab einer Konturlänge L_K von 107Å ist eine Korrelationslänge d_{korr} von 20Å nachweisbar. Die Korrelationslänge steigt dabei bis zu 50Å für eine Konturlänge L_K von 16500Å an.

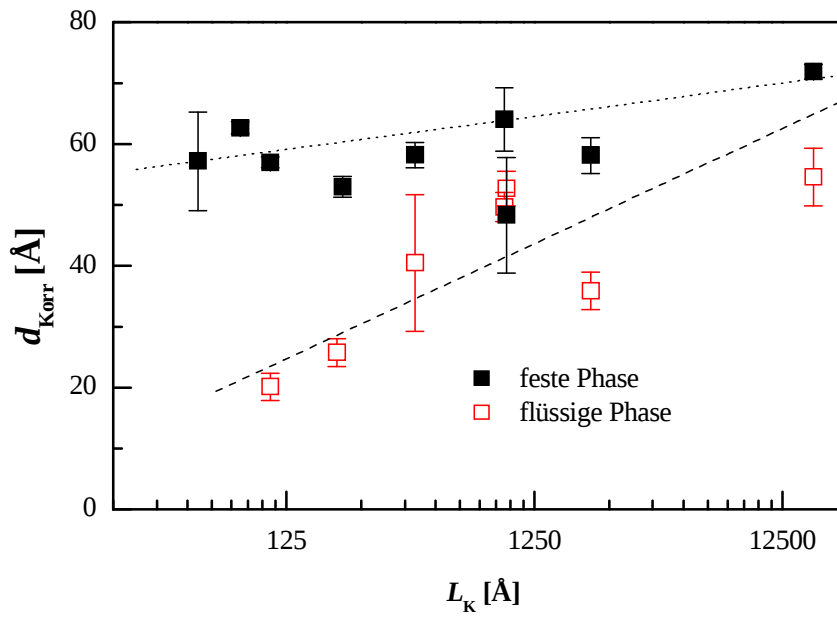


Abbildung 4.19 Darstellung der Korrelationslänge d_{korr} gegenüber der Konturlänge L_K . Die schwarzen Symbole zeigen die Korrelationslänge in der festen Phase des Lipids für die verschiedenen Konturlängen L_K . Die gepunktete Linie zeigt den leichten Anstieg für die Korrelationslängen d_{korr} . Die roten Symbole zeigen die Korrelationslängen d_{korr} für die flüssige Phase des Lipids. Die kurzen PSS-Ketten zeigen keine Diffraktionspeaks in der flüssigen Phase des Lipids. Zu sehen ist die deutliche Abhängigkeit der Korrelationslängen d_{korr} von der Konturlänge L_K (gestrichelte Linie). Die gestrichelten Linien wurden durch einfache lineare Regression errechnet.

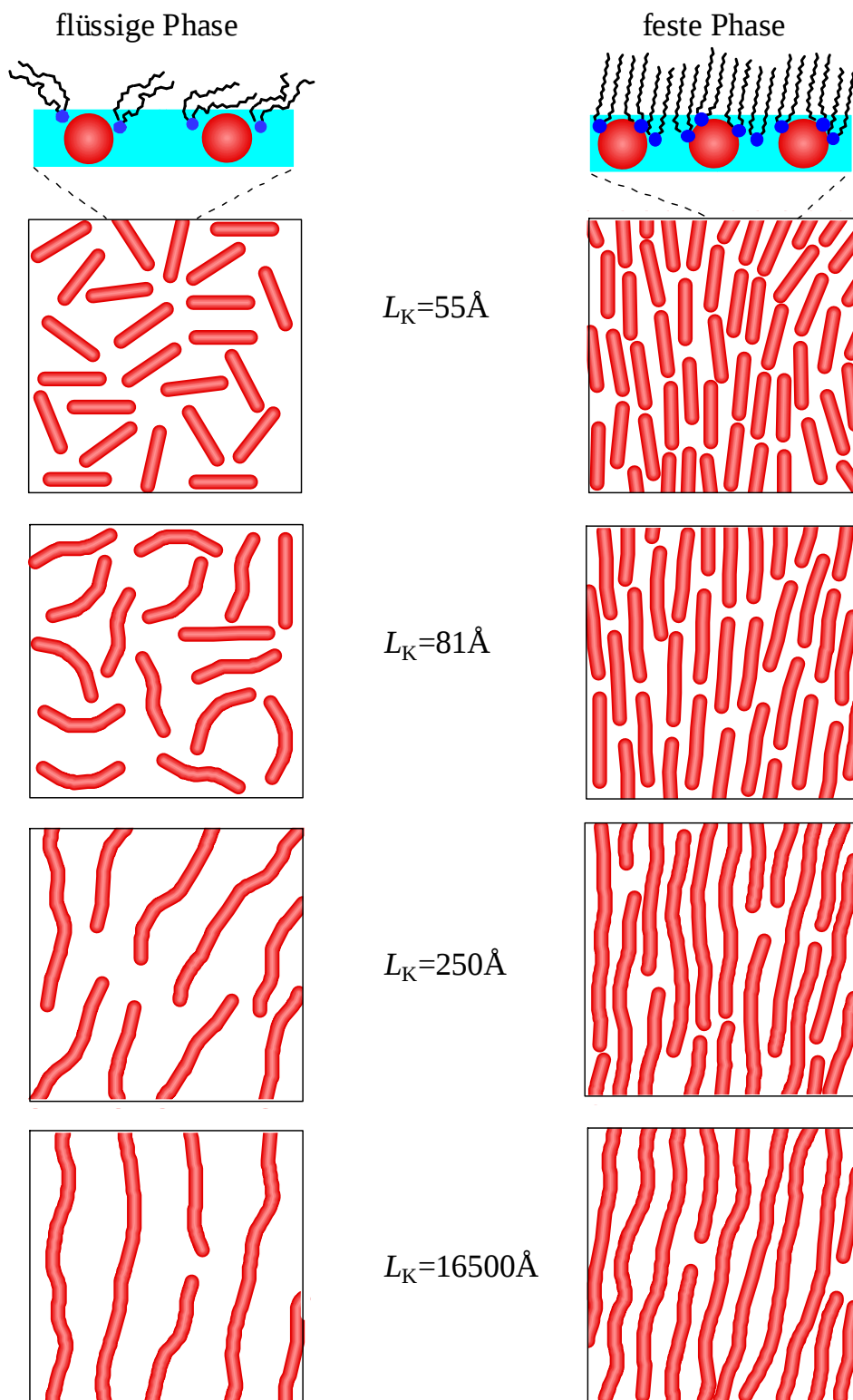


Abbildung 4.20 Schematischer Darstellung der Anordnung der PSS-Ketten adsorbiert an die flüssige (links) und feste Phase (rechts) des Lipids. Oben: Seitenansicht des DODAB-PSS Systems. Unten: Ansicht von oben für die verschiedenen Kettenlängen.

Zusammenfassung

Die Adsorption der negativ geladenen Polyelektrolyte PSS (Polystyrolsulfonat) an Monoschichten des positiven Lipids DODAB (Dioctadecyldimethylammonium Bromid) an der Wasser-Luft-Grenzfläche werden untersucht. Es wird PSS verschiedener Kettenlängen L_K von 55-16500 Å mit einer Monomerkonzentration von $c_p = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ aus der Subphase adsorbiert. Gemessen wird der laterale Druck als Funktion der molekularen Fläche (Isotherme) bei Temperaturen von 12° bis 24°C, die den bekannten Phasenübergang des Lipids von der flüssigen in die kondensierte Phase zeigen.

Zur Aufklärung der molekularen Struktur werden Diffraktionsmessungen unter streifendem Einfall am Hamburger Synchrotron Labor (Hasylab) des Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) durchgeführt.

Durch die Anbindung der PSS-Ketten nimmt der Übergangsdruck für die kurzen PSS-Ketten Werte von $30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ an ($T = 20^\circ\text{C}$). Mit Zunahme der PSS-Kettenlänge nimmt der Druck ab und fällt für PSS-Ketten ($L_K > 220 \text{ Å}$) von $7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ auf $5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. ($T = 20^\circ\text{C}$)

Der Phasenübergangsdruck ändert sich von $d\pi_c/dT \approx 1.3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ für kurze PSS-Ketten zu $d\pi_c/dT \approx 0.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ für die langen PSS-Ketten.

Die daraus mit der Clausius-Clayperon Gleichung berechnete Umwandlungsenthalpie ΔH , zeigt dabei eine starke nicht monotone Abhängigkeit von der Kettenlänge L_K .

Bei kurzer Konturlänge von $L_K < 200 \text{ Å}$ steigt die Umwandlungsenthalpie ΔH mit zunehmender Kettenlänge L_K an um nach einem unerwarteten Maximum bei einer PSS-Kettenlänge von $L_K = 81 \text{ Å}$ auf einen niedrigeren Wert abzufallen. Für PSS-Ketten mit $L_K > 200 \text{ Å}$ ist die Umwandlungsenthalpie ΔH unabhängig von L_K .

Wenn sich das Lipid in der flüssigen Phase befindet, zeigt die Röntgendiffraktion eine zweidimensionale lamellare Ordnung für PSS-Ketten ab $L_K = 200 \text{ Å}$.

Beim Lipidphasenübergang von der flüssigen zur festen Phase bleibt diese Ordnung des PSS bestehen. Zusätzlich kann auch bei den kürzesten PSS-Ketten eine lamellare Ordnung nachgewiesen werden.

Beim Übergang von der flüssigen Phase in die feste Phase nehmen die Lipidflächen und der Abstand der PSS-Ketten (ca. 50 Å in der flüssigen Phase, ca. 25 Å in der festen Phase) sprunghaft ab.

Im Koexistenzbereich zwischen der flüssigen und festen Phase sind gleichzeitig zwei Diffraktionspeaks messbar. Die größeren Kettenabstände d_{PSS} können den PSS-Ketten zugeordnet werden, die an das DODAB adsorbieren, welches sich in der flüssigen Phase befindet. Die adsorbierten PSS-Ketten mit dem kleineren Kettenabstand d_{PSS} werden dem

DODAB in der festen Phase zugeordnet.

Die Struktur des kondensierten Lipids ist bei den verschiedenen PSS-Kettenlängen unverändert. Damit kann man die nicht-monotone Änderung der Umwandlungsenthalpie ΔH auf die Anordnung und die Konformation der PSS-Ketten zurückführen.

Die kleinst untersuchten PSS-Ketten (55Å) können als kleine Stäbe betrachtet werden, da aufgrund der elektrostatischen Versteifung keine innere Verformung möglich ist.

Der PSS-Kettenabstand d_{PSS} ist in der flüssigen Phase größer als die Konturlänge L_K des kurzen PSS und damit ist keine Anordnung zur zwei-dimensionalen lamellaren Phase möglich. Die fehlende Ordnung des kurzen PSS in der flüssigen Phase des Lipids verursacht zusätzlich einen Übergang von der ungeordneten Phase zur geordneten Phase des PSS beim Lipidphasenübergang flüssig-fest.

Die längste PSS-Kette die in der flüssigen Phase des Lipids noch ungeordnet vorliegt hat eine Konturlänge von $L_K=81\text{Å}$. Dieses System zeigt auch das Maximum der Umwandlungsenthalpie ΔH . Ein Beitrag für das Maximum ist die zusätzliche Rotationsenergie die um die Ketten auszurichten, notwendig ist. Ein weiterer Beitrag ist der innere Freiheitsgrad der PSS-Ketten. Um diese zu strecken wird ein weiterer Teil der Umwandlungsenthalpie ΔH benötigt. Für quantitative Aussagen bräuchte man theoretische Rechnungen.

Vermutlich braucht man für längere Ketten mehr Energie zur Drehung in die parallele Anordnung in die zwei-dimensionale lamellare Phase.

Die mittleren und langen PSS-Ketten liegen in der flüssigen Phase des Lipids schon geordnet vor. Da die Ketten länger als der Kettenabstand sind, wird ihre Anordnung von der Lage der Nachbarketten bestimmt. Bei Verringerung der molekularen Lipidfläche kommt es durch die Verringerung des Kettenabstandes zu einer weitreichenden Ordnung die eine niedrigere Änderung der Enthalpie verursacht.

5 Ausblick

Die Kernaussage zeigt, dass der Phasenübergangsdruck vom DODAB Lipid von der Ausbildung der zwei-dimensionalen lamellaren Ordnung in der flüssigen Phase des Lipids und der Länge der PSS-Ketten abhängt. Das Ausbilden der zwei-dimensionalen Phase ist eine Eigenschaft der Polyelektrolyten und die Verschiebung des Phasenübergangsdruckes sollte daher auch bei anderen positiv geladenen Lipiden auftreten.

In der flüssigen Phase des Lipids ist für die kürzesten PSS-Ketten kein Nachweis von Belegungsdichten mit Röntgendiffraktion möglich. Um hier mögliche Belegungsdichten zu überprüfen, könnte mit Röntreflexion das DODAB-PSS System untersucht werden.

Eine weitere Fragestellung ist das Verhalten der zwei-dimensionalen Phase bei Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkung. Die Erhöhung der PSS-Konzentration führt zu einem Verschwinden der zwei-dimensionalen Ordnung.[Günther(2008)] Eine andere Möglichkeit die elektrostatische Wechselwirkung abzuschirmen, ist die Zugabe von Gegenionen. Was dies für Auswirkungen auf den Phasenübergang des Lipids hat, muss noch geklärt werden.

Literaturverzeichnis

- [Sugama(1988)] T.Sugama; L.E.Kukacka; N.Carciello; J.B. Warren: Aspects of the Adhesion and Corrosion Resistance of Polyelectrolyte- Chemisorbed Zinc Phosphate Conversion Coatings.
In: *Journal of Materials Science* **23** (1988), Nr.1, S.100-110
- [Göthlich(2005)] A.Göthlich; S.Koltzenburg; G.Schornick: Funktionale Polymere im Alltag. In: *Chemie in unserer Zeit* **39** (2005), Nr.4, S. 262-273
- [Bensimon(1994)] A.Besnimon; A.Simon; A.Chiffaudel; V.Croquette; F.Heslot; D.Bensimon: Alignment and sensitive detection of DNA by a moving interface. In: *Science* **265** (1994), Nr.5181, S. 2096-2098
- [Joos(1997)] B.Joos; H.Kuster; R.Cone: Covalent Attachment of Hybridizable Oligonucleotides to Glass Supports. In: *Analytical Biochemistry* **274** (1997), S. 96-101
- [Gershon(2005)] D.Gershon: DNA microarrays: More than gene expression. In: *Nature* **437** (2005), S. 1195-1198
- [Crystal(1995)] R.Crystal: Transfer of Genes to Humans: Early Lessons and Obstacles to Success. In *Science* **270** (1995), Nr. 5235, S.404-410
- [Dass(2002)] C.R.Dass: Immunostimulatory activity of cationic- lipid- nucleic- acid complexes against cancer. In: *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology* **128** (2002), Nr. 4, S.177-181
- [Als-Nielsen(2001)] Als-Nielsen, J.; McMorrow, D.: *Elements of Modern X-ray Physics*. John Wiley & Sons, Ltd, 2001
- [Parratt(1954)] Parratt, L.G.: Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. In: *Physical Review* **95** (1954), Nr. 2, S. 359-369
- [Warren(1969)] Warren, B.E.: *X-ray Diffraction*. Dover Publications, Inc., 1969
- [Helm(1988)] Helm, C.A., TU München, Diss., 1988
- [Staudinger,Trommsdorff(1933)] Staudinger, H.; Trommsdorff, E.: Über hochpolymere Verbindungen: Über das Molekulargewicht von Polyacrylsäure und Polyacrylsäureester. In: *Annalen der Chemie* **502** (1933), Nr. 1, S. 201-223

- [Staudinger,v.Becker(1937)] Staudinger, H.; v. Becker, H.: Über hochpolymer Verbindungen: Untersuchungen an hochmolekularen Polyammonium-Verbindungen. In: *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Abteilung B* **70** (1937), Nr. 5, S.879-888
- [Joanny(1999)] Joanny, J.F.: Polyelectrolyte Adsorption and Charge Inversion. In: *European Physical Journal B* **9** (1999), Nr. 1, S. 117-122
- [Borukhov(1999)] Borukhov, I.; Andelman, D.; Orland, H.: Effect of Polyelectrolyte Adsorption on Intercolloidal Forces. In: *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999), Nr.24, S. 5042-5057
- [Netz(1999)] Netz, R.R.; Joanny, J.F.: Adsorption of Semiflexible Polyelectrolytes on Charged Planar Surfaces: Charge Compensation, Charge Reversal, and Multilayer Formation. In: *Macromolecules* **32** (1999), Nr.26, S. 9013-9025
- [Clausen-Schaumann(1999)] Clausen-Schaumann, H.; Gaub, H.E.: DNA Adsorption to Laterally Structured Charged Lipid Membranes. In: *Langmuir* **15** (1999), Nr. 23, S. 8246-8251
- [Symietz(2004)] Symietz, C.; Schneider, M.; Brezesinski, G.; Möhwald, H.: DNA Alignment at Cationic Lipid Monolayers at the Air/Water Interface. In: *Macromolecules* **37** (2004), Nr. 10, S. 3865-3873
- [Kunitake(1992)] Kunitake, T.: Synthetische Doppelschichtmembranen: Molekül-Design, Selbstorganisation und Anwendungen. In: *Angewandte Chemie* **104** (1992), S. 692-710
- [Ahuja(1994)] Ahuja, R.C.; Caruso, P.-L.; Möbius, D.: Counterion Specific Interactions in Dioctadecyldimethylammonium Bromide Monolayers at the Monolayer/Subphase Interface. In: *Thin Solid Films* **242** (1994), S.195-200
- [PSS] Polymer Standards Service, Mainz, Germany, <http://www.polymer.de>
- [Donath(1997)] Donath, E.; Walther, D.; Shilov, V.N.; Knippel, E.; Budde, A.; Lowack, K.; Helm, C.A.; Möhwald, H.: Nonlinear Hairy Layer Theory of Electrophoretic Fingerprinting Applied to Consecutive Layer by Layer Polyelectrolyte Adsorption onto Charged Polystyrene Latex Particles. In: *Langmuir* **13** (1997), Nr. 20, S. 5294-5305
- [Günther(2008)] Günther, J.-U.: Universität Greifswald, Dissertation 2008
- [Müller(1995)] Müller, C.: Universität Mainz, Dissertation 1995

- [Möhwald(1990)] Möhwald, H.: Phospholipid and Phospholipid-Protein Monolayers at the Air/Water Interface. In: *Annual Reviews Phys. Chem.***41** (1990), S. 441-76
- [Albrecht(1977)] Albrecht, O.: Polymorphism of Phospholipid Monolayers. In: *Le Journal de Physique* (1977), S.301

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei meiner Betreuerin Prof. Dr. Christiane A. Helm bedanken. Durch Ihre ständige Bereitschaft zu anregenden Diskussionen und der guten Betreuung, ist diese Diplomarbeit erst möglich geworden.

Dr. Heiko Ahrens möchte ich für die Einführung in die praktische Wissenschaft und für sein offenes Ohr für meine Probleme danken.

Mein Dank gilt auch den Mitgliedern der Arbeitsgruppe, die mich herzlich aufgenommen haben und mich stets mit ihrer Hilfsbereitschaft unterstützten.

Peter Nestler für seine Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit. Ohne seine Hilfe wäre vieles nicht möglich gewesen.

Einen Dank geht an meine Familie, die immer an mich geglaubt und mir den Rücken freigehalten hat.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen verwendet habe. Die Stellen, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, habe ich in jedem Fall Angaben der Quelle, auch der Sekundärliteratur, als Entlehnung kenntlich gemacht.

Greifswald, 09.Februar 2010