

Photoionisation und Photoanregung von freien Siliziumdioxid-Nanopartikeln

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im

**Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin**

vorgelegt von

Ina Halfpap
aus Berlin

2018

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2012 bis April 2018 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Eckart Rühl am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Erstgutachter:	Prof. Dr. Eckart Rühl
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Helmut Baumgärtel

Tag der Disputation: 27.07.2018

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Photoionisation von freien Siliziumdioxid-Nanopartikeln unter Verwendung verschiedener Lichtquellen untersucht. Dabei wurde zur Probenpräparation ein kontinuierlicher Nanopartikelstrahl verwendet, der mittels einer aerodynamischen Linse ins Hochvakuum überführt wurde. Die Vorteile dieser Präparationsmethode liegen zum einen in der Vermeidung von Strahlenschäden durch ständiges Erneuern der Partikel im Wechselwirkungszentrum. Zum anderen können Wechselwirkungen mit der Umgebung ausgeschlossen werden, wie es für deponierte Partikel der Fall ist.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Winkelverteilung der Photoemission von freien SiO_2 -Nanopartikeln nach Ionisation mit weicher Röntgenstrahlung. Durch Variation der Photonenenergie und der Polarisierung der ionisierenden Strahlung konnte der Anisotropieparameter für die Si 2p-, die O 1s- und die Valenzemission für kinetische Energien von bis zu 250 eV bestimmt werden. Verglichen mit der Winkelverteilung der Photoemission der isolierten Silizium- und Sauerstoffatome konnte eine Reduzierung der Anisotropie für die untersuchten Nanopartikel beobachtet werden, die durch das Auftreten elastischer Streuprozesse an Nachbaratomen innerhalb des Partikels erklärbar ist.

Im zweiten Teil wurde die Photoionisation der freien SiO_2 -Nanopartikel durch intensive ultrakurze Laserpulse im infraroten Spektralbereich untersucht. Die Energie- und Winkelverteilungen der emittierten Photoelektronen wurden im Zusammenhang mit den Mechanismen der Erzeugung und Beschleunigung von Elektronen in Nanopartikeln diskutiert. Zusätzlich konnte die Dynamik des expandierenden Nanoplasmas mit Hilfe von Anregungs-Nachweis-Experimenten untersucht werden.

Der dritte Teil beschreibt Experimente, die am Freie-Elektronen-Laser FLASH durchgeführt wurden. Dabei wurde eine größen- und intensitätsabhängige Veränderung der Winkelverteilung der Ionenemission von SiO_2 -Nanopartikeln nach Ionisation mit intensiven ultrakurzen Röntgenpulsen beobachtet. Diese konnte durch die asymmetrische Absorption der Röntgenstrahlung und das bei der Ionisation entstehende Nanoplasma erklärt werden.

Abstract

Within the scope of this work, photoionization of free silicon dioxide nanoparticles irradiated by different light sources was studied. The sample was prepared in a continuous beam of nanoparticles that was transferred via an aerodynamic lens into high vacuum. The advantages of this preparation method are on the one hand the avoidance of radiation damage due to continuous exchange of the particles in the interaction region. On the other hand one can exclude interaction processes with a surrounding medium, as it is the case for deposited particles.

In the first part of this work, the angular distribution of the photoemission from free SiO₂ nanoparticles was studied after ionization by soft X-rays. By variation of the photon energy and the polarization of the ionizing radiation the anisotropy parameter of the Si 2p, the O 1s and the valence photoemission for kinetic energies up to 250 eV could be determined. Compared to the angular distribution of the photoemission from isolated silicon and oxygen atoms a reduced angular anisotropy was found for the nanoparticles under study. This was explained by elastic scattering of the outgoing photoelectrons from neighboring atoms inside the nanoparticle.

In the second part, photoionization of free SiO₂ nanoparticles by intense ultrashort laser pulses in the infrared regime was studied. The energy and angular distributions of the emitted photoelectrons were discussed in the context of generation and acceleration mechanisms of electrons in nanoparticles. Further, the dynamics of the expanding nanoplasma was studied by pump-probe experiments. In the third part, experiments are introduced which are conducted at the free-electron laser FLASH. A size and intensity dependent change in the angular distribution of the ion emission from SiO₂ nanoparticles after ionization by intense ultrashort X-ray pulses was found. This was explained by asymmetric X-ray absorption and the generated nanoplasma after ionization.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Photoelektrischer Effekt und direkte Photoionisation	5
2.1.1	Zerfallsmechanismen nach Innerschalen-Photoionisation	6
2.1.2	Winkelverteilung von Photoelektronen	7
2.2	Photoionisation durch intensive Laserpulse	8
2.2.1	Rückstreuung von Photoelektronen	10
2.2.2	Nanopartikel in intensiven Laserpulsen	13
2.3	Elastische Lichtstreuung sphärischer Partikel	15
3	Experimentelle Methoden	21
3.1	Lichtquellen	21
3.1.1	Femtosekundenlasersystem	22
3.1.2	Synchrotronstrahlung	23
3.1.3	Freie-Elektronen-Laser	24
3.2	Erzeugung eines freien Nanopartikelstrahls	25
3.2.1	Generierung des Aerosols	26
3.2.2	Aerodynamische Fokussierung	27
3.2.3	Differentielle Druckstufen und Vakuumapparatur	28
3.3	Magnetische-Flasche-Photoelektronenspektrometer	29
3.4	THEMIS 1000	31
3.5	CAMP-Aufbau	32
3.5.1	Velocity-Map-Imaging-Spektrometer	33
3.5.2	pnCCD-Detektor	35
3.6	Synthese von SiO ₂ -Nanopartikeln	36
4	Winkelverteilung der Photoelektronen von SiO₂-Nanopartikeln nach Ionisation mit weicher Röntgenstrahlung	39
4.1	Einführung	39
4.2	Experimentelle Ergebnisse	41
4.3	Zusammenfassung und Ausblick	52

5 Photoelektronen- und Photonenemission von SiO₂-Nanopartikeln nach Ionisation durch IR-Kurzpuls laserstrahlung	53
5.1 Einführung	53
5.2 Photoelektronenspektren	54
5.3 Dynamik der Photoelektronen- und Photonenemission	60
5.4 Winkelverteilung der Photoelektronenemission	65
5.5 Zusammenfassung und Ausblick	69
6 Photoionisation von SiO₂-Nanopartikeln durch intensive ultrakurze Röntgenpulse	71
6.1 Einführung	71
6.2 Experimentelle Ergebnisse	72
6.3 Zusammenfassung und Ausblick	87
7 Zusammenfassung	91
Literaturverzeichnis	95
Publikationen und Tagungsbeiträge	105
Danksagung	107

1 Einleitung

Nanomaterialien haben längst den Weg in unser alltägliches Leben gefunden. Ob in der Lebensmittelindustrie, der Kosmetik oder in elektronischen Geräten, zahlreiche täglich verwendete Produkte nutzen die Vorteile von Nanopartikeln [1]. Gängige Definitionen beschreiben Nanopartikel als Verbände von mehr als ein-tausend Atomen oder Molekülen in einer Größenordnung von 0.2 bis 100 nm [2]. Jedoch zeigt sich, dass die klar definierte Obergrenze von 100 nm keine physika-lische Bedeutung für die Eigenschaften der Nanopartikel hat. Vielmehr bestimmt die große Partikeloberfläche im Verhältnis zum Volumen die Eigenschaften der Nanopartikel. So zeigt sich z.B. für die Verwendung von Mikro- und Nanoparti-keln in der heterogenen Katalyse, dass obwohl die verwendeten Partikel grund-sätzlich die gleichen Eigenschaften besitzen, es einen großen Unterschied in der Effizienz der untersuchten Reaktionen in Abhängigkeit von der Partikelgröße gibt. Die größere spezifische Oberfläche der Nanopartikel und der damit größere Anteil an Oberflächenatomen führt so zu einem effizienteren Ablauf der Katalyse bei zusätzlich vermindertem Materialaufwand [1].

Auch in medizinischen Anwendungen werden Nanopartikel vielfach genutzt. So können fluoreszierende Halbleiter-Nanokristalle als biologische Marker in der bild-gebenden Diagnostik [3], maßgeschneiderte Nanopartikel als Wirkstoffträger in der Krebstherapie [4] oder Eisenoxid-Nanopartikel als Kontrastmittel in der Ma-gnetresonanztomografie verwendet werden [5].

Der drastische Anstieg in der Verwendung von Nanopartikeln führt aber auch zu einer Auseinandersetzung mit den Risiken für Mensch und Umwelt. So gibt es zahlreiche Studien auf dem Gebiet der Nanotoxikologie, die sich mit der Wech-selwirkung von Nanopartikeln und lebenden Organismen beschäftigen [6–9].

Aber auch in der Grundlagenforschung sind Nanopartikel von großem Interesse. Aufgrund ihrer Größe können Nanopartikel als Bindeglied zwischen Atomen bzw. Molekülen und Festkörpern verstanden werden. So zeigen zahlreiche physikalische und chemische Eigenschaften eine Abhängigkeit von der Größe der Nanopartikel [10, 11]. Schon 1908 gelang es Gustav Mie die unterschiedliche Färbung von kol-loidalen Goldlösungen durch die größenabhängige Lichtabsorption und -streuung der Goldnanopartikel zu erklären [12].

Die Wechselwirkung von Nanopartikeln mit elektromagnetischer Strahlung soll auch das Kernthema dieser Arbeit sein. Bei geeigneter Photonenenergie und Intensität der Strahlung ist es möglich, die Atome bzw. Moleküle innerhalb der Nanopartikel zu ionisieren. Durch die Detektion der dabei emittierten Ionen und Elektronen lassen sich Rückschlüsse auf die während und nach der Ionisation ablaufenden Prozesse ziehen. Dabei sind vor allem Transport- und Relaxationsprozesse der Elektronen von großem Interesse, da sie maßgeblich dafür verantwortlich sind, wie sich Nanopartikel durch elektromagnetische Strahlung verändern. So kann ein intensiver ultrakurzer Laserpuls zur Bildung eines Nanoplasmas und damit zur vollständigen Explosion des Partikels führen [13].

In dieser Arbeit werden Siliziumdioxid-Nanopartikel als Modellsystem verwendet. Mit Hilfe der Stöber-Synthese [14] lässt sich die Größe der SiO_2 -Nanopartikel variabel einstellen. So ist es möglich, größenabhängige Effekte zu untersuchen. Die Präparation der Nanopartikel erfolgt in einem aerodynamisch fokussierten Strahl im Hochvakuum [15]. Dieser erlaubt die Untersuchung der Nanopartikel unabhängig von einem umgebenden Medium oder Substrat. Zusätzlich können durch das kontinuierliche Zuführen frischer Nanopartikel strahlungsinduzierte Veränderungen, wie Strahlenschäden, Laserablation oder das elektrische Aufladen der Probe verhindert werden.

Die Arbeit lässt sich in drei Teile gliedern, in denen jeweils verschiedene Lichtquellen verwendet wurden, um die Nanopartikel zu ionisieren. Im ersten Teil wird die Winkelverteilung der Photoemission von SiO_2 -Nanopartikeln nach Ionisation durch weiche Röntgenstrahlung untersucht. Bereits an Edelgasclustern konnte gezeigt werden, dass die Winkelverteilung der Photoelektronen nicht nur von dem ionisierten Atom, sondern auch von der Umgebung des Ions abhängt [16–18]. So führen elastische Streuprozesse der emittierten Elektronen zu einer Senkung der Anisotropie. Durch Variation der Photonenenergie wird in dieser Arbeit die Winkelverteilung der Photoelektronen von SiO_2 -Nanopartikeln in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie untersucht und mit Hilfe von Streumodellen simuliert. Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Photoionisation der SiO_2 -Nanopartikel durch intensive ultrakurze Laserpulse im Infrarotbereich. Dabei soll der zugrundeliegende Photoionisationsprozess, der zur Photoemission führt, anhand der Photoelektronenspektren diskutiert werden. Schon frühere Studien zeigten, dass es bei der Wechselwirkung von SiO_2 -Nanopartikeln mit intensiven Laserfeldern zur

Emission sehr energetischer Elektronen kommt [19]. So konnten Grenzenergien bestimmt werden, die fünfmal so groß waren, wie die Grenzenergie aus vergleichbaren Photoionisationsstudien an Atomen. Erklärt wurde dies durch die zusätzliche Beschleunigung der Elektronen im dielektrisch verstärkten Nahfeld des Nanopartikels [19]. Zusätzlich werden Einfarben-Anregungs-Nachweis-Experimente vorgestellt, die die Dynamik der Photoelektronen- und Photonenemission untersuchen sollen. Solche Experimente wurden bereits an Natriumchlorid-Nanopartikeln durchgeführt und zeigten, dass es durch das intensive Laserfeld zur Ausbildung eines Nanoplasmas kommt, das innerhalb einiger Pikosekunden expandiert und resonant durch einen zweiten Laserpuls geheizt werden kann [13]. Abschließend wird, wie schon im ersten Teil, die Winkelverteilung der Photoemission in Abhängigkeit von der kinetischen Energie untersucht.

Im dritten Teil werden Experimente vorgestellt, die am Freie-Elektronen-Laser FLASH in Hamburg durchgeführt wurden. Hierbei erfolgt die Photoionisation der SiO₂-Nanopartikel durch intensive Femtosekunden-Röntgenpulse bei einer Photonenenergie von $h\nu = 250$ eV. Durch das simultane Aufzeichnen von Ionenspektren und Röntgenstreubildern ist es möglich, einzelne Partikel zu analysieren und nicht, wie in den ersten beiden Teilen der Arbeit, über eine große Anzahl von Partikeln zu mitteln. Zusätzlich kann aus der Intensität der Röntgenstreubilder auf die Intensität des Laserfeldes, mit dem das Partikel interagiert hat, geschlossen werden. So ist es möglich, intensitätsabhängige Effekte zu untersuchen. Solche Experimente wurden bisher hauptsächlich für Edelgas-Cluster publiziert [20–22]. Der Vorteil in der Untersuchung von Nanopartikeln, die mittels Methoden der Kolloidchemie synthetisiert wurden, ist die geringe Größenverteilung. So ist es nicht nötig, die Ionenspektren nach der Partikelgröße zu sortieren. Es ist lediglich notwendig, bei der Generierung des Partikelstrahls zufällig erzeugte Aggregate auszusortieren. Neben der aufwändigen Datenanalyse beschäftigt sich dieser Teil der Arbeit mit der Winkelverteilung der emittierten Ionen. Dazu werden Ionen-Impulsverteilungskarten von SiO₂-Nanopartikeln verschiedener Größe hinsichtlich ihrer Vorwärts-Rückwärts-Asymmetrie verglichen. So können Rückschlüsse auf die ablaufenden Ionisationsprozesse gezogen werden.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für die Wechselwirkung von Licht und Materie dargestellt, die für das Verständnis der durchgeführten Experimente notwendig sind. Dazu wird zunächst auf die Innerschalen-Photoionisation und die daraus resultierenden Prozesse eingegangen. Zusätzlich wird kurz die Theorie der Winkelverteilung der durch Ein-Photonen-Ionisation emittierten Elektronen beschrieben. Im Anschluss wird gezeigt, welche Ionisationsprozesse in intensiven Laserpulsen möglich sind und wie sich solche starken Laserfelder auf Nanopartikel auswirken. Im letzten Teil soll die Theorie der elastischen Lichtstreuung an sphärischen Partikeln dargestellt werden. Dazu werden kurz die Kernpunkte der Mie-Theorie erläutert.

2.1 Photoelektrischer Effekt und direkte Photoionisation

Bereits im 19. Jahrhundert entdeckten Hertz und Hallwachs, dass es beim Bestrahlen einer Metalloberfläche mit Licht zu einem Herauslösen von Elektronen, sogenannten Photoelektronen, kommt [23, 24]. Die theoretische Beschreibung dieses photoelektrischen Effekts erfolgte 1905 durch Einstein und wurde 1921 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt [25]. Dabei muss die Energie $h\nu$ des eingestrahlten Photons höher sein, als die Bindungsenergie E_{Bind} , die zum Herauslösen des Elektrons notwendig ist. Die überschüssige Energie wird in die kinetische Energie des Photoelektrons umgewandelt, die sich durch folgende Gleichung ergibt:

$$E_{kin} = h\nu - E_{Bind} . \quad (1)$$

Dies ist die Grundlage der Photoelektronenspektroskopie, bei der durch Messen der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und die elektronische Struktur der untersuchten Probe gezogen werden können, da bei bekannter Photonenenergie die Bindungsenergie berechnet werden kann.

Die in Kapitel 4 diskutierten Ergebnisse wurden durch die Methode der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (kurz: XPS) erhalten. Durch die Photoabsorption von Photonen im Röntgenbereich ist es möglich, Innerschalen-Elektronen anzuregen und zu ionisieren. Im Gegensatz dazu ist es bei der Methode der Ultravio-

lettphotoelektronenspektroskopie (kurz: UPS) nur möglich, Valenzelektronen zu ionisieren. Während UPS oftmals zur Bestimmung der Valenzbandstruktur von Festkörpern verwendet wird, lässt die Untersuchung der Innerschalen-Elektronen mittels XPS Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Probe zu, da ihre Bindungsenergien element- und orbitalspezifisch sind.

2.1.1 Zerfallsmechanismen nach Innerschalen-Photoionisation

Die Innerschalen-Photoionisation erzeugt ein hoch angeregtes Ion, da es durch die Emission des Photoelektrons zu einer Innerschalen-Vakanz kommt. Da dieser Zustand sehr instabil ist, relaxiert ein Elektron aus einem äußeren Orbital in das Rumpfloch. Der Unterschied in der Bindungsenergie der beiden Orbitale führt zu zwei konkurrierenden Prozessen, die in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt sind.

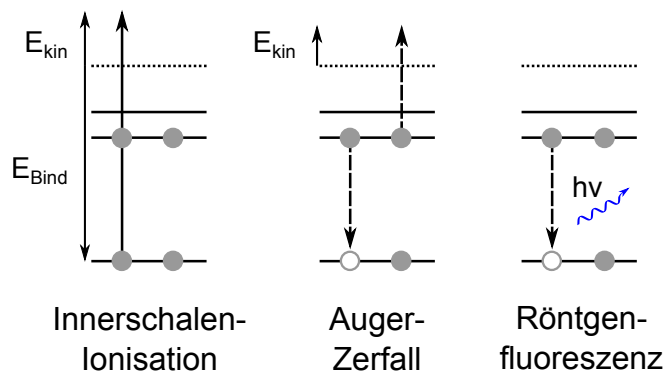


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Innerschalen-Ionisation und der beiden möglichen Relaxationsprozesse. In beiden Fällen relaxiert zunächst ein Elektron in das Rumpfloch. Im Fall des Auger-Zerfalls wird durch die freiwerdende Überschussenergie ein zusätzliches Elektron emittiert, wohingegen bei der Röntgenfluoreszenz die Energie in Form eines Photons emittiert wird.

Dabei wird zwischen einem strahlenden und einem nicht-strahlenden Prozess unterschieden. Als strahlender Prozess tritt die Fluoreszenz auf, bei der die Überschussenergie in Form eines Röntgenphotons abgestrahlt wird. Dabei relaxiert das Ion unter Erhaltung des Ladungszustands. Bei dem nicht-strahlenden Prozess, der als Auger-Zerfall bezeichnet wird, kommt es durch die Überschussenergie zur Emission eines weiteren Elektrons eines äußeren Orbitals, dem Auger-Elektron.

Somit erfolgt eine Änderung des Ladungszustands des relaxierten Ions. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons hängt nur von den in die Relaxation involvierten Orbitalen und nicht von der Photonenenergie der ionisierenden Strahlung ab. Beide Zerfallsmechanismen zeigen eine starke Abhängigkeit von der Kernladungszahl des jeweiligen Atoms. So ist für schwere Elemente die Röntgenfluoreszenz der dominierende Zerfallsprozess, wohingegen für leichte Elemente der Auger-Zerfall vorherrschend ist [26].

2.1.2 Winkelverteilung von Photoelektronen

Neben der kinetischen Energie der Photoelektronen kann auch ihre Winkelverteilung experimentell untersucht werden. Die Winkelverteilung der Elektronenemission ist im Allgemeinen nicht isotrop und ist abhängig von den jeweiligen Anfangs- und Endzuständen, die am Photoionisationsprozess beteiligt sind. Die Photoelektronenintensitäten, die für einen bestimmten Winkel θ aufgenommen werden, sind proportional zum differentiellen Wirkungsquerschnitt:

$$I(\theta) \sim \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) . \quad (2)$$

Dabei ist θ der Winkel zwischen der Emissionsrichtung des Elektrons und der Polarisationsrichtung der ionisierenden Strahlung. Unter Verwendung der Dipolnäherung lässt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt für zufällig orientierte Atome im Raumwinkel Ω für linear polarisierte Strahlung wie folgt beschreiben [27]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos\theta)] . \quad (3)$$

Hierbei beschreibt P_2 das Legendre-Polynom zweiten Grades, das sich auch schreiben lässt als:

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) . \quad (4)$$

σ ist der partielle Wirkungsquerschnitt und β der Anisotropieparameter. Beide Werte sind orbitalspezifisch und energieabhängig. Da der differentielle Wirkungsquerschnitt nur positive Werte annehmen kann, gilt für β : $-1 \leq \beta \leq 2$. Abbildung 2.2 zeigt die Winkelverteilungen für verschiedene Werte für β bei horizontaler Polarisation des Lichtes. Für $\beta = 0$ ist die Winkelverteilung isotrop. Positive β -Werte beschreiben eine erhöhte Emission parallel zur Polarisationsrichtung der

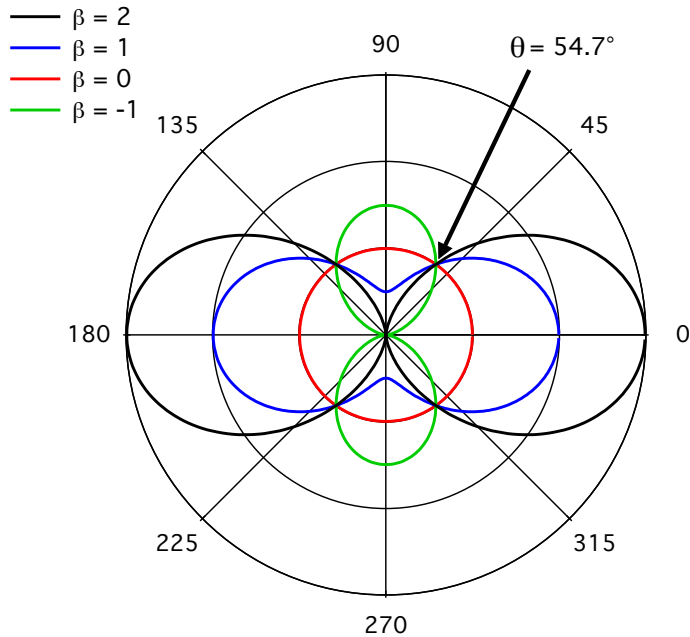


Abbildung 2.2: Winkelverteilungen für verschiedene β -Werte. Das Licht ist horizontal polarisiert.

Strahlung. Für negative β -Werte ist die Emission senkrecht zur Polarisationsrichtung erhöht.

Für den sogenannten magischen Winkel von $\theta = 54.7^\circ$ ist das Legendre-Polynom zweiten Grades gleich 0 und der differentielle Wirkungsquerschnitt entspricht dem partiellen Wirkungsquerschnitt, normiert auf den Raumwinkel 4π . Die Photonenemission wird für diesen Winkel unabhängig vom Anisotropieparameter.

2.2 Photoionisation durch intensive Laserpulse

Im Gegensatz zur Röntgenstrahlung reicht die Photonenenergie von infraroter Laserstrahlung nicht aus, um die Bindungsenergie der Elektronen in SiO_2 ($E_{\text{Bind}} = 9 \text{ eV}$ [28]) zu überwinden und diese direkt zu ionisieren. Die hohen Feldstärken der ultrakurzen Laserpulse führen aber dazu, dass eine Photoionisation trotzdem möglich ist. So kann zwischen drei möglichen Ionisationsprozessen in starken Laserfeldern unterschieden werden. Diese sind in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt, wobei die Stärke des elektrischen Feldes von Abbildung 2.3(a) zu Abbildung 2.3(c) ansteigt.

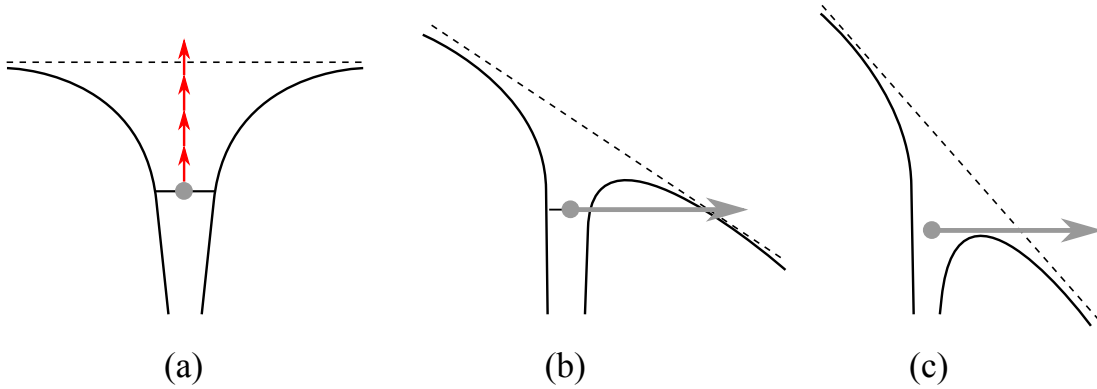


Abbildung 2.3: Ionisationsmechanismen für Atome in intensiven Laserfeldern: Multiphotonenionisation bei schwachem elektrischen Feld und dadurch unverzerrtem Coulomb-Potential **(a)**, Tunnelionisation bei stärkerem elektrischen Feld und dadurch verzerrtem Coulomb-Potential **(b)** und *over-the-barrier*-Ionisation bei sehr starkem elektrischen Feld und dadurch stark verzerrtem Coulomb-Potential **(c)**. Abbildung adaptiert nach Referenz [29].

Abbildung 2.3(a) zeigt den Mechanismus der Multiphotonenionisation. Dabei reicht die Energie eines Photons nicht aus, um die Bindungsenergie des Elektrons überwinden zu können. Werden aber so viele Photonen absorbiert, dass die Summe der Photonenenergien größer als die Bindungsenergie ist, so kann das Elektron emittiert werden. Steigt die Stärke des elektrischen Laserfeldes an, so kann es zu dem Prozess der Tunnelionisation, dargestellt in Abbildung 2.3(b), kommen. Dabei wird das Coulomb-Potential durch das Laserfeld soweit verzerrt, sodass es für das Elektron möglich ist, durch die Potentialbarriere zu tunnelt. Der dritte Ionisationsmechanismus beschreibt den Fall, dass das Coulomb-Potential durch das Laserfeld so stark verzerrt ist, dass die Potentialbarriere unterhalb des energetischen Zustands des Elektrons liegt. Das Elektron ist damit nicht mehr gebunden und man spricht von der *over-the-barrier*-Ionisation, dargestellt in Abbildung 2.3(c) [29].

Da der Übergang zwischen den einzelnen Ionisationsmechanismen fließend ist, wird der Keldysh-Parameter γ verwendet, um abschätzen zu können, welcher Mechanismus bei einer bestimmten Laserintensität dominiert [30]:

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}}. \quad (5)$$

Hierbei beschreibt I_p das Ionisationspotential und U_p ist das ponderomotive Potential des Elektrons gegeben als:

$$U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m_e \omega^2} . \quad (6)$$

U_p beschreibt also die mittlere kinetische Energie des freien Elektrons mit der elektrischen Ladung e und der Masse m_e , das durch ein oszillierendes elektrisches Laserfeld mit der Amplitude E_0 und der Kreisfrequenz ω zum Schwingen gebracht wird.

Für den Fall, dass $\gamma \gg 1$ ist, dominiert der Prozess der Multiphotonenionisation, während für $\gamma \leq 1$ die Tunnelionisation der vorherrschende Prozess ist. Für Laserintensitäten, bei denen $\gamma \ll 1$ ist, erfolgt die *over-the-barrier*-Ionisation. Allerdings sind, wie bereits erwähnt, die Übergänge zwischen den Ionisationsmechanismen fließend, sodass es auch Intensitätsbereiche gibt, in denen sowohl Multiphotonen- als auch Tunnelionisationsprozesse stattfinden können [31].

2.2.1 Rückstreuung von Photoelektronen

Nachdem ein Elektron das Atom durch Tunnelionisation verlassen hat, kann es zwar als freies Elektron betrachtet werden, ist aber weiterhin dem Einfluss des elektrischen Feldes $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ des Laserpulses ausgesetzt. Je nachdem zu welchem Zeitpunkt innerhalb des Laserpulses das Elektron durch die Potentialbarriere tunnelt, wird es entweder vom Ion wegbeschleunigt oder kann unter bestimmten Umständen zum Ion zurückkehren. Die Newtonsche Bewegung des Elektrons kann durch folgende Gleichung beschrieben werden [32]:

$$m_e \ddot{z} = -eE_0 \cos(\omega t) . \quad (7)$$

Daraus ergibt sich für die Position z_t des Elektrons zu einer bestimmten Zeit t [32]:

$$z_t = z_0 + \frac{eE_0}{m_e \omega^2} (\cos(\omega t) - \cos(\omega t_0)) + \left(\frac{eE_0}{m_e \omega} \sin(\omega t_0) + \dot{z}_0 \right) (t - t_0) . \quad (8)$$

Ob das Elektron zum Ion zurückkehren kann, hängt von der Phase des elektrischen Laserfeldes zum Zeitpunkt des Tunnelvorgangs ab, da die Richtung des

Laserfeldes auch die Richtung der Elektronenbewegung bestimmt [29]. Kommt es zu der Rückkehr des Elektrons, so können verschiedene Prozesse ablaufen. Zum einen kann das Elektron mit dem Ion rekombinieren und die überschüssige Energie in Form eines Photons emittieren. Die Erzeugung von höheren Harmonischen (engl.: high harmonic generation (HHG)) basiert auf diesem Prozess [33–35]. Zum anderen kann das Elektron bei der Rückkehr zum Ion aber auch elastisch oder inelastisch gestreut werden. Die möglichen Prozesse sind in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Für den Fall der inelastischen Streuung kommt es durch Stoßionisation zur Emission weiterer Elektronen, bekannt als nicht-sequentielle Mehrfachionisation [36]. Wird das Elektron elastisch gestreut, kann dies zu einer weiteren Beschleunigung führen. Diese Form der Ionisation wird auch *above-threshold*-Ionisation (ATI) genannt. Im Photoelektronenspektrum treten dabei neben den Signalen der direkten Photoelektronen auch Signale im ganzzahligen Abstand der fundamentalen Photonenenergie auf, da die Elektronen durch das Zurückkehren zum ionischen Rumpf weitere Photonen absorbieren können [29]. Da der Prozess der elastischen Streuung der Elektronen wichtig für das Verständnis der in Kapitel 5.2 diskutierten Ergebnisse ist, wird nun näher auf die theoretische Beschreibung dieses Prozesses eingegangen.

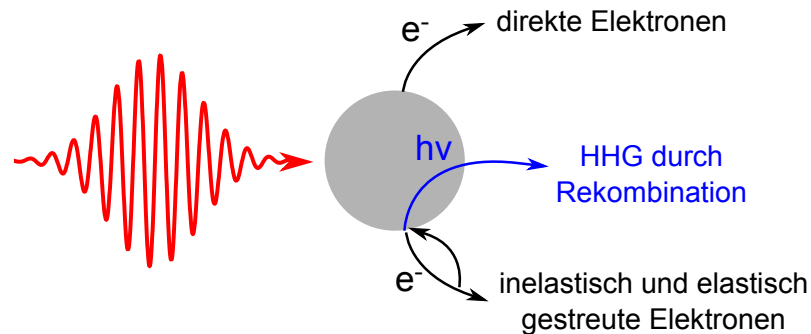


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der nach der Tunnelionisation möglichen Prozesse. Das Elektron kann entweder direkt emittieren, elastisch bzw. inelastisch gestreut werden oder rekombinieren und damit zur Erzeugung höherer Harmonischer (HHG) führen.

Für den Fall der Rückkehr zum Ion, ist der Ursprungsort des Elektrons z_0 zum Zeitpunkt t_0 gleich dem Ort, an den das Elektron zurückkehrt zur Zeit t_R . Nimmt

man eine Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons von 0 an, so muss folgende Gleichung für die erste Rückkehrzeit t_R des Elektrons erfüllt sein [32]:

$$\cos(\omega t_R) - \cos(\omega t_0) + \omega \sin(\omega t_0)(t_R - t_0) = 0 . \quad (9)$$

Tunnelt das Elektron bevor das Laserfeld sein Maximum erreicht hat, so kann es nicht zur Rückkehr zum Ion kommen. Erfolgt die Tunnelionisation aber nach dem Erreichen der maximalen Laserfeldstärke, so kann das Elektron sogar mehrfach zum Ion zurückkehren. Kommt es zur Kollision mit dem Ion und zur elastischen Streuung des Elektrons unter einem Winkel θ_R in Bezug auf die Richtung der Elektronenbewegung, so kann die Geschwindigkeit des Elektrons entlang der Polarisationsrichtung und senkrecht dazu durch folgende Gleichungen beschrieben werden [32]:

$$m_e \dot{z}_t = -\frac{eE_0}{\omega} [\sin(\omega t) - \sin(\omega t_R) + \cos(\theta_R)(\sin(\omega t_R) - \sin(\omega t_0))] , \quad (10)$$

$$m_e \dot{y}_t = -\frac{eE_0}{\omega} \sin(\theta_R)(\sin(\omega t_R) - \sin(\omega t_0)) . \quad (11)$$

Die mittlere kinetische Energie E_{kin} des Elektrons, die mit einem Detektor außerhalb des elektrischen Feldes gemessen wird, kann durch folgende Gleichung berechnet werden [32]:

$$E_{kin} = 2U_p [\sin^2(\omega t_0) + 2\sin(\omega t_R)(1 - \cos(\theta_R))(\sin(\omega t_R) - \sin(\omega t_0))] . \quad (12)$$

Beim Betrachten von Gleichung (12) wird deutlich, dass die kinetische Energie maximal wird für $\cos(\theta_R) = -1$ und damit für einen Streuwinkel von $\theta_R = 180^\circ$. Werden Elektronen unter diesem Winkel gestreut, so bezeichnet man sie als rückgestreute Elektronen. Kehrt das Elektron in dem Moment zurück, in dem die Amplitude des elektrischen Laserfeldes ihr Vorzeichen wechselt, und wird es unter einem Winkel von 180° gestreut, so kann es durch einen weiteren Halbzyklus des Laserfeldes zusätzlich beschleunigt werden. Die maximale kinetische Energie, die ein Elektron nach dem klassischen Modell erreichen kann, beträgt $E_{kin}^{max} = 10.007 U_p$ [37].

Busuladžić et al. haben unter Einbeziehung des Ionisationspotentials I_p folgende semi-klassische Variante für die Bestimmung der maximalen kinetischen Energie vorgeschlagen [38]:

$$E_{kin}^{max} = 10.007 U_p + 0.538 I_p . \quad (13)$$

2.2.2 Nanopartikel in intensiven Laserpulsen

Betrachtet man nicht mehr nur Atome oder Moleküle, sondern komplexere Systeme wie Cluster oder Nanopartikel, so wird das theoretische Verständnis der bei der Ionisation in starken Laserfeldern ablaufenden Prozesse deutlich komplizierter und herausfordernder. Da aber genau diese komplexen Systeme, die sich aus einer Vielzahl von Atomen zusammensetzen, in den letzten Jahren verstärkt untersucht wurden, war es notwendig, theoretische Methoden und Konzepte zu entwickeln, um das Verständnis der ablaufenden Ionisationsprozesse zu verbessern. Dabei wurden vor allem Gasphasen-Cluster als ideale Modellsysteme verwendet, da sie in ihrer Größe variabel sind [39–41].

Es lassen sich im Allgemeinen drei Phasen in der Wechselwirkung von Clustern und starken Laserfeldern beschreiben, wobei die jeweiligen Phasen hinsichtlich ihres Mechanismus und ihrer Dynamik abhängig sind von der Anregungsenergie und der Intensität der Laserstrahlung. Die erste Phase beschreibt die Interaktion zwischen Cluster und Laserstrahlung am Anfang des Laserpulses. Dabei wird die Ionisation und damit die Emission der Elektronen so betrachtet, als wären die beteiligten Atome isoliert. Diese Form der Ionisation wird daher auch als *äußere* Ionisation bezeichnet. Im zweiten Schritt kommt es zu dem Prozess der *inneren* Ionisation, da die bereits emittierten Elektronen zwar nicht mehr an die Atome gebunden sind, aber durch das ansteigende Coulombpotential im Cluster gefangen sind und dadurch durch inelastische Stöße zusätzliche Elektronen freisetzen können. Durch die große Anzahl an Elektronen, die sich in dem Cluster aufhalten, kommt es zur Entstehung eines Nanoplasmas. Nach dem Ende des Laserpulses kommt es im dritten Schritt zum Zerfall des Clusters, sowie zu Rekombinations- und Relaxationsprozessen [42].

Da das entstehende Nanoplasma für die Ergebnisse in Kapitel 5 und 6 eine große Rolle spielt, soll nun näher auf die Eigenschaften und die Dynamik des Nanoplasmas eingegangen werden. Dabei kommt es, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, im ersten Schritt zur wellenlängenabhängigen Photoionisation der Atome. Dabei ist

die kinetische Energie der emittierten Elektronen stark von der Photonenenergie der Laserstrahlung abhängig. So besitzen Elektronen, die durch Tunnelionisation oder Multiphotonenionisation emittiert werden, kaum kinetische Energie und es kommt zum sofortigen Einsetzen des Nanoplasmas. Bei höheren Photonenenergien ist auch die Innerschalen-Ionisation, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, möglich. Durch den dabei auftretenden Zerfall der Innerschalen-Vakanzen kann es zur Emission zusätzlicher Elektronen kommen. Je nach kinetischer Energie der Elektronen kann für diese hohen Photonenenergien die Nanoplasmaabildung verzögert einsetzen.

Das sich ausbildende Plasma ist durch eine hohe Partikeldichte im Bereich von Festkörpern ($\approx 10^{23}$ Partikel/m³ [42]) gekennzeichnet. Inelastische Stöße zwischen den geladenen Partikeln spielen eine große Rolle bei der Erhöhung der Partikeldichte, da es zu einer zusätzlichen Emission von Elektronen kommt. Nach dem Ende des Laserpulses erfolgt, wie bereits erwähnt, der Zerfall des Clusters. Dieser wird durch Stöße von Elektronen und Ionen, die zur Umverteilung der Energie innerhalb des Clusters führen, unterstützt. Dies führt zu einer Erhöhung der kinetischen Energie der Ionen. Es wird zwischen zwei Formen der Plasmaexpansion unterschieden. Ist der Anteil der *äußeren* Ionisation und damit die Nettoladung des Clusters hoch, so kommt es zur sogenannten Coulombexplosion. Dabei erfolgt die Expansion durch die auftretenden elektrostatischen Kräfte, die zu dem Auseinanderfliegen der Ionen führen. Reicht die kinetische Energie der Elektronen nicht aus, um den Cluster zu verlassen, so besitzt der Cluster eine geringe Nettoladung und es kommt zur hydrodynamischen Expansion. Diese wird durch die bei der Rekombination der Elektronen frei werdende Energie unterstützt, die in kinetische Energie und damit in eine radiale Bewegung der Ionen umgewandelt wird [43–46].

Die Ladungszustände und die Energieverteilung der detektierten Ionen können Auskunft über den dominierenden Expansionsprozess geben. Solche Expansionsprozesse wurden nicht nur für die bisher beschriebenen Cluster, sondern auch für Nanopartikel beobachtet. *Antonsson et al.* konnten mittels Anregungs-Nachweis-Experimenten an NaCl-Nanopartikeln die Auswirkungen des expandierenden Nanoplasmas auf die Photoemission untersuchen [13].

Problematisch bei der Untersuchung von Clustern und auch der oben beschriebenen NaCl-Nanopartikel ist die breite Größenverteilung der untersuchten Partikel.

Diese führt, genauso wie die Intensitätsverteilung innerhalb des Fokus der Laserstrahlung, zu einer Verbreiterung der Dynamik [47].

Daher ist es von großem Interesse, Partikel mit einer geringen Größenverteilung für solche Expansionsexperimente zu verwenden. So widmeten sich zahlreiche Studien in den letzten Jahren der Untersuchung von chemisch synthetisierten Nanopartikeln in intensiven Laserfeldern [19, 48, 49]. Durch die chemische Synthese lassen sich Größe, Form und Eigenschaften geeignet kontrollieren.

Für sphärische Nanopartikel kommt es zu einer lokalen Feldverstärkung des Laserfeldes in der Nähe der Oberfläche. In Metallen ist diese kollektive Anregung von freien Elektronen als Oberflächenplasmon bekannt [50]. Aber auch dielektrische Nanopartikel sind in der Lage solche Nahfeldverstärkungen zu erzeugen. Untersuchungen in *few-cycle*-Laserfeldern zeigten einen dramatischen Anstieg der kinetischen Energie der Elektronen für SiO₂-Nanopartikel im Vergleich zu Atomen, die demselben Laserfeld ausgesetzt waren [19]. Dies konnte durch die Beschleunigung der rückgestreuten Elektronen in dem dielektrisch verstärkten Nahfeld erklärt werden.

2.3 Elastische Lichtstreuung sphärischer Partikel

In den in Kapitel 6 gezeigten Ergebnissen werden die SiO₂-Nanopartikel mittels intensiver Röntgenlaserpulse untersucht. Dabei erfolgt eine Streuung der Röntgenphotonen an den Elektronen der Nanopartikel. Die Streuprozesse lassen sich in elastische (Energie der Photonen bleibt erhalten) und inelastische (Energie der Photonen wird verringert) Prozesse unterteilen. In den durchgeführten Experimenten wurden nur die elastisch gestreuten Photonen hinter dem Wechselwirkungszentrum detektiert, daher soll das folgende Kapitel das theoretische Konzept der elastischen Lichtstreuung beschreiben. Da es sich bei der untersuchten Probe um sphärische Nanopartikel handelt und das Vakuum, durch das sich die elektromagnetische Strahlung ausbreitet, homogen ist, kann die analytische Lösung von Gustav Mie, besser bekannt als Mie-Theorie bzw. Mie-Streuung, verwendet werden [12]. Dieser Abschnitt soll die Kernpunkte der Mie-Theorie kurz skizzieren, da diese für die in Kapitel 6 durchgeführten Simulationen von wichtiger Bedeutung sind. Die nun folgende Zusammenfassung folgt der Herleitung der Mie-Theorie durch Bohren und Huffman in Referenz [51].

Die Herleitung basiert auf den Maxwellgleichungen für das elektrische Feld \vec{E} und das magnetische Feld \vec{H} in einem homogenen Medium:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 , \quad (14)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 , \quad (15)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H} , \quad (16)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = -i\omega\epsilon\vec{E} . \quad (17)$$

Dabei ist ω die Kreisfrequenz, μ die magnetische Permeabilität und ϵ die Dielektrizitätskonstante. Das elektromagnetische Feld muss weiterhin folgende Wellengleichungen erfüllen:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 , \quad (18)$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 . \quad (19)$$

Mit der Wellenzahl k , für die gilt:

$$k^2 = \omega^2 \epsilon \mu . \quad (20)$$

Um das Problem der Streuung am sphärischen Partikel beschreiben zu können, müssen drei elektromagnetische Felder betrachtet werden. Dabei wird das eintreffende ungestörte elektromagnetische Feld mit den Feldvektoren \vec{E}_e und \vec{H}_e , das Feld im Inneren des Partikels mit \vec{E}_i und \vec{H}_i und das gestreute Feld außerhalb des Partikels mit \vec{E}_s und \vec{H}_s beschrieben. Als Randbedingung müssen die Tangentialkomponenten der Felder für alle Punkte auf der Oberfläche des Partikels stetig sein. Die Wellengleichungen können durch Einführen der skalaren Funktion Ψ zur skalaren Wellengleichung formuliert werden:

$$\vec{\nabla}^2 \Psi + k^2 \Psi = 0 . \quad (21)$$

Da es sich bei dem streuenden Objekt um eine Kugel handelt, bietet es sich an, Kugelkoordinaten zur Lösung des Problems zu verwenden. So wird die skalare Wellengleichung zu:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + k^2 \Psi = 0 . \quad (22)$$

Die Lösung der skalaren Wellengleichung erfolgt nach dem Separationsansatz:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) , \quad (23)$$

wobei folgende Differentialgleichungen für die drei separierten Anteile erhalten werden:

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0 , \quad (24)$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta = 0 , \quad (25)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)]R = 0 . \quad (26)$$

Dabei sind m und n Konstanten, die diese Nebenbedingungen erfüllen müssen. Die Lösungen der Differentialgleichungen sind bekannt und so lässt sich Φ als Linearkombination von trigonometrischen Funktionen, Θ als Legendre-Polynom und R durch sphärische Bessel-Funktionen beschreiben. Es wird darauf verzichtet, näher auf die weitere Herleitung der Zusammenhänge einzugehen, da diese bekannt sind. Sie kann in Referenz [51] im Detail nachgelesen werden.

Das gestreute elektrische Feld lässt sich, unterteilt in parallele und senkrechte Polarisation bezüglich der Polarisationssebene des eintreffenden Feldes, vereinfacht darstellen als [52]:

$$E_{s,\parallel}(\theta) = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n) \quad (27)$$

und

$$E_{s,\perp}(\theta) = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n) . \quad (28)$$

Dabei lassen sich π_n und τ_n , die durch die komplexen Streukoeffizienten a_n und b_n gewichtet werden, durch folgende Rekursionsformeln berechnen:

$$\pi_n = \frac{2n-1}{n-1} \cos\theta \cdot \pi_{n-1} - \frac{n}{n-1} \pi_{n-2} , \quad (29)$$

$$\tau_n = n \cos\theta \cdot \pi_n - (n-1) \pi_{n-1} . \quad (30)$$

Dabei werden als Startwerte $\pi_0 = 0$ und $\pi_1 = 1$ verwendet.

Die Streukoeffizienten a_n und b_n sind dann gegeben durch [51]:

$$a_n = \frac{\mu m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu_1 j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} , \quad (31)$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} . \quad (32)$$

Dabei sind j_n und $h_n^{(1)}$ sphärische Bessel-Funktionen mit den Argumenten x und mx . μ_1 beschreibt die magnetische Permeabilität der Partikel. Für die magnetische Permeabilität des Vakuums gilt $\mu = 1$. m ist der Brechungsindex des Partikelmaterials und x ist der Größenparameter, definiert als:

$$x = \frac{2\pi a}{\lambda} . \quad (33)$$

Hierbei entspricht a dem Radius der Partikel und λ der Wellenlänge der Strahlung. Da die Summen in Gleichung (27) und (28) gegen unendlich laufen, muss ein geeignetes Abbruchkriterium gefunden werden. Bohren und Huffman schlagen für die Anzahl an relevanten Termen folgende Grenze vor [51]:

$$n_{max} = x + 4\sqrt[3]{x} + 2 . \quad (34)$$

Durch Simulationsprogramme, wie MiePlot [53], ist es nun möglich, die Winkelverteilung des elastisch gestreuten Lichtes zu berechnen. In Abbildung 2.5 sind die von Mie konstruierten Strahlungsdiagramme für Goldkugeln bei einer Wellenlänge von 550 nm dargestellt.

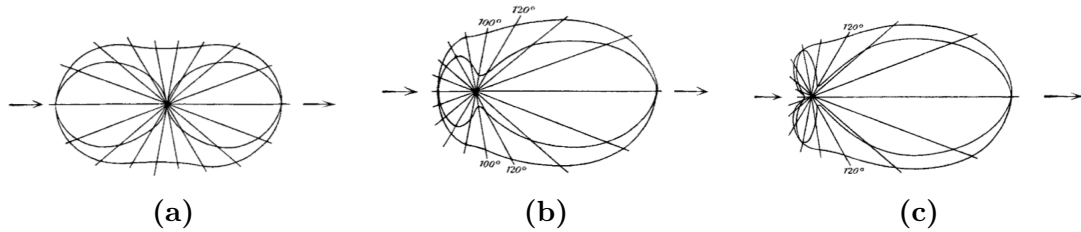


Abbildung 2.5: Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung von Goldkugeln bei $\lambda = 550$ nm. **(a):** Der Durchmesser der Goldkugel ist unendlich klein. **(b):** Der Durchmesser der Goldkugel beträgt 160 nm. **(c):** Der Durchmesser der Goldkugel beträgt 180 nm. Die Abbildung wurde Referenz [12] entnommen.

Dabei zeigen die äußeren Kurven den senkrecht polarisierten Anteil und die inneren Kurven den parallel polarisierten Anteil der gestreuten Strahlung. Es ist erkennbar, dass mit zunehmendem Partikeldurchmesser die gestreute Strahlung eine Vorwärtsorientierung erhält und es zur Bildung eines Minimums in der Winkelverteilung kommt. Die Position des Minimums verändert sich mit zunehmender Partikelgröße. Erhöht man den Größenparameter x weiter, z.B. durch Verringerung der Wellenlänge, so erhält man eine Vielzahl von Minima und Maxima, deren Abstände bei zunehmender Partikelgröße sinken. Durch Detektion der Streuintensität hinter dem Wechselwirkungszentrum erhält man ein typisches Streumuster. Dieses lässt sich hinsichtlich der Positionen von Minima und Maxima analysieren. So kann auf die Größe und die optischen Konstanten des Partikels geschlossen werden.

3 Experimentelle Methoden

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Photoionisation und Photoanregung von freien Nanopartikeln nach Anregung durch verschiedene Lichtquellen, wie Kurzpulslaser, Synchrotronstrahlung und Freie-Elektronen-Laser. Um Photoelektronen, Photonen und Ionen detektieren zu können, müssen die Experimente im Hochvakuum bis Ultrahochvakuum durchgeführt werden. Dazu wurde ein freier Nanopartikelstrahl verwendet, durch den es im Gegensatz zu Dispersionen bzw. deponierten Nanopartikeln möglich ist, die Nanopartikel ohne störende Wechselwirkungen mit einem umgebenden Medium zu untersuchen. Ein zweiter Vorteil dieser Methode der Probenpräparation ist, dass strahlungsinduzierte Veränderungen, wie Strahlenschäden, Laserablation oder das elektrische Aufladen der Probe, ausgeschlossen werden können, da durch das ständige Initiieren frischer Nanopartikel nur eine kurze Wechselwirkungszeit mit der Strahlungsquelle besteht. Durch das Wählen einer geeigneten Nanopartikelkonzentration in der Dispersion kann auch der Einfluss von Partikel-Partikel-Wechselwirkungen eliminiert werden, da jeweils nur ein Nanopartikel mit der Anregungsquelle wechselwirkt. Dieses Kapitel beschreibt, wie aus einer Nanopartikeldispersion ein Nanopartikelaerosol entsteht und wie dieses in die Vakuumapparatur eingebracht wird. Außerdem werden sowohl die in den Experimenten verwendeten Anregungslichtquellen als auch die Instrumente zur Detektion der aus den Nanopartikeln emittierten Photoelektronen, Photonen und Ionen beschrieben.

3.1 Lichtquellen

In allen Teilen dieser Arbeit wurde elektromagnetische Strahlung verwendet, um freie Nanopartikel zu untersuchen. In den folgenden Kapiteln soll auf die verwendeten Lichtquellen näher eingegangen werden, da sie sich in ihrer Zeitstruktur und Photonenenergie deutlich unterscheiden. Dabei erfolgt zunächst die Beschreibung des Femtosekundenlasersystems, das Strahlung im Infrarotbereich emittiert. Anschließend werden die Erzeugung der Synchrotronstrahlung und der Strahlung eines Freie-Elektronen-Lasers näher beschrieben.

3.1.1 Femtosekundenlasersystem

Für die Experimente, die in Kapitel 5 beschrieben werden, wurde Kurzpulsstrahlung eines Titan-Saphir-Oszillators (Vitesse 800, Coherent) verwendet, die mittels eines regenerativen Verstärkersystems (Hidra-25-130F, Coherent) verstärkt wird. Der Aufbau des Femtosekundenlasersystems ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

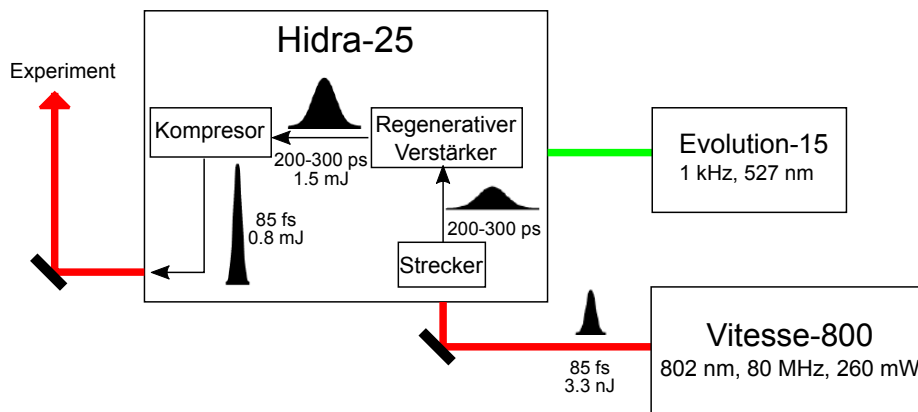


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des Lasersystems.

Die generierten Femtosekundenlaserpulse haben eine Pulsdauer von 85 fs und eine Pulsenergie von 0.8 mJ bei einer Repetitionsrate von 1 kHz. Sie sind horizontal linear polarisiert. Dabei erfolgt die Erzeugung der Femtosekundenlaserpulse im Titan-Saphir-Oszillator durch passive Modenkopplung, welche durch die Ausbildung einer Kerr-Linse im mit Titanionen dotierten Saphirkristall realisiert wird. Da die im Oszillator erzeugten Laserpulse lediglich eine Pulsenergie von 3.3 nJ besitzen, müssen diese nachfolgend verstärkt werden. Dies erfolgt im regenerativen Verstärkersystem nach dem Prinzip der *Chirped-pulse-amplification* [54]. Hierbei müssen die Laserpulse zunächst über zwei Gitter zeitlich gestreckt werden, da ansonsten durch die hohen Spitzenintensitäten der kurzen Pulse die Optiken im Verstärker beschädigt werden könnten. Die Verstärkung der nun 200 - 300 ps langen Laserpulse erfolgt im Resonator, in dem ein Titan-Saphir-Kristall durch die frequenzverdoppelte 527-nm-Laserstrahlung eines Nd:YLF-Lasers (Evolution 15, Coherent) gepumpt wird. Anschließend werden die verstärkten Laserpulse im Gitterkompressor wieder auf eine Pulsdauer von 85 fs komprimiert. Abbildung 3.2 zeigt ein Spektrum des Laserpulses. Die Zentralwellenlänge des Spektrums liegt bei $\lambda = 803.89 \pm 0.02$ nm.

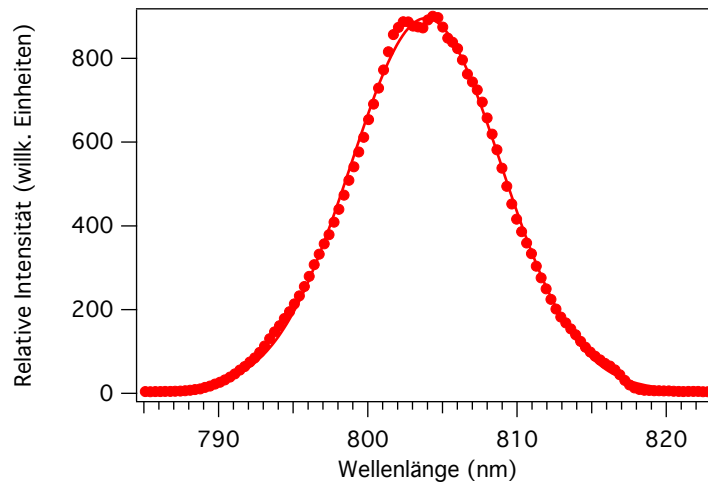


Abbildung 3.2: Spektrum des Laserpulses, das mit einem Gauß-Profil angepasst wurde. Das Maximum des Spektrums liegt bei $\lambda = 803.89 \pm 0.02$ nm. Die Bandbreite (FWHM) beträgt 11.82 ± 0.06 nm. Das Spektrum wurde mit einem Faserspektrometer (Ocean Optics, USB2000) aufgenommen.

3.1.2 Synchrotronstrahlung

Die Erzeugung von Synchrotronstrahlung erfolgt durch die Beschleunigung geladener Partikel. Dabei werden in den meisten Fällen Elektronen verwendet. Diese werden auf relativistische Geschwindigkeiten beschleunigt und in einen Elektronenspeicherring injiziert. Die in Kapitel 4 beschriebenen Experimente wurden am Berliner Elektronenspeicherring BESSY II (Helmholtz-Zentrum Berlin) durchgeführt. Dabei werden die Elektronen durch Magnete im Speicherring auf eine kreisförmige Bahn gezwungen. Die Erzeugung der Lichtpulse erfolgt entweder an Ablenkmagneten oder Wiggler bzw. Undulatoren. Sie werden von dort aus durch Strahlrohre zu den Experimenten gelenkt. In den Strahlrohren wird mit Hilfe optischer Elemente die Strahlung geleitet, monochromatisiert und in das entsprechende Experiment fokussiert. Durch den kreisförmigen Aufbau des Speicherrings ist es möglich, an zahlreichen Stellen im Ring tangential Lichtpulse in Strahlrohre zu emittieren. Somit können an zahlreichen Strahlrohren Experimente simultan durchgeführt werden. BESSY II ermöglicht, neben einer hohen Brillanz, eine breite Durchstimbarkeit der monochromatisierten Strahlung. Dabei reichen die möglichen Photonenergien vom langwelligen Terahertz-Bereich bis zur harten Röntgenstrahlung.

Die in Kapitel 4 gezeigten Experimente wurden am Undulatorstrahlrohr UE56/2-PGM [55] im Hybrid-Füll-Modus (engl.: hybrid filling mode) des Speicherrings durchgeführt. In diesem Betriebsmodus gibt es ein isoliertes Elektronenpaket, das ca. 95 ns von dem im Speicherring ebenfalls zirkulierenden Multibunchstrom (viele Elektronenpakete) separiert ist. Der Undulator ermöglichte es, zwischen horizontaler und vertikaler Polarisation der Röntgenstrahlung zu wählen. Photonenenergien zwischen 60 - 1300 eV waren verfügbar.

3.1.3 Freie-Elektronen-Laser

Nachdem die Idee eines Freie-Elektronen-Lasers (FEL) durch John Madey erstmals 1971 publiziert [56] und einige Jahre später auch umgesetzt wurde [57], dauerte es weitere 30 Jahre an Entwicklung bis der erste FEL nach dem Prinzip der selbstverstärkten spontanen Emission (engl.: self-amplified spontaneous emission (SASE)) in Betrieb ging [58]. Mittlerweile gibt es zahlreiche Anlagen dieser Art, die weltweit verteilt sind. Eine dieser modernen Anlagen ist FLASH (**F**reie-Elektronen-**L**aser in **H**amburg) am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg.

Das Grundprinzip eines Freie-Elektronen-Lasers basiert auf der Verwendung periodischer Magnetstrukturen, die als Undulatoren bezeichnet werden, in denen Elektronen auf eine periodische Bahn gezwungen werden und dadurch hochenergetische Strahlung selbstverstärkt emittieren. Abbildung 3.3 zeigt schematisch den Aufbau von FLASH. Als Elektronenquelle wird bei FLASH eine mit Cs₂Te beschichtete Molybdän-Photokathode verwendet, die durch Bestrahlung mit einem UV-Laser Elektronen emittiert. Die Beschleunigung der Elektronenpakete auf relativistische Geschwindigkeiten erfolgt stufenweise in einem supraleitenden Linearbeschleuniger. Dieser besteht aus Beschleunigungsmodulen und Kompressoren, die es möglich machen, die hohe kinetische Energie von 1.2 GeV zu erreichen. Anschließend wird der Elektronenstrahl in ein Undulatorsystem geleitet. Es gibt sechs Undulatoren bei FLASH, die jeweils 4.5 m lang sind. Jeder dieser Undulatoren besteht aus einer periodischen Anordnung vieler kleiner Magnete, deren Polarität alternierend ist. Dabei beträgt der Abstand zweier Magnete gleicher Polarität, bezeichnet als Undulatorperiode λ_u , 27 mm. Die auf die Elektronen wirkende Lorentzkraft führt dazu, dass es zu einer sinusförmigen Bewegung der Elektronen und damit zu einer Kreisbeschleunigung kommt, durch die spontan

Synchrotronstrahlung emittiert wird. Die Länge des Undulators sorgt dafür, dass die emittierte Synchrotronstrahlung wieder mit dem Elektronenpaket wechselwirken kann. Das führt zu einer Mikrostrukturierung der Elektronenpakete, die als *Microbunching* bezeichnet wird. Der Abstand dieser Microbunche ist dabei gleich der Wellenlänge der emittierten Strahlung. Dadurch kommt es zu einer kohärenten Emission aller Elektronen eines Elektronenpakets, die zu einer Verstärkung der emittierten Strahlung führt. Durch dieses SASE-Prinzip erhält die FEL-Strahlung ihre hohe Brillanz. Da SASE ein stochastischer Prozess ist, variieren die Eigenschaften der FEL-Strahlung von Puls zu Puls. Daher ist es wichtig die Standardparameter, wie Wellenlänge, Pulsenergie und Länge des Elektronenpulses, für jeden FEL-Puls zu messen. Aktuell generiert FLASH Laserpulse in einem Energiebereich von 24 - 295 eV mit einer Pulslänge von 30 - 300 fs und einer durchschnittlichen Pulsenergie von bis zu 500 μJ pro Microbunch [59].

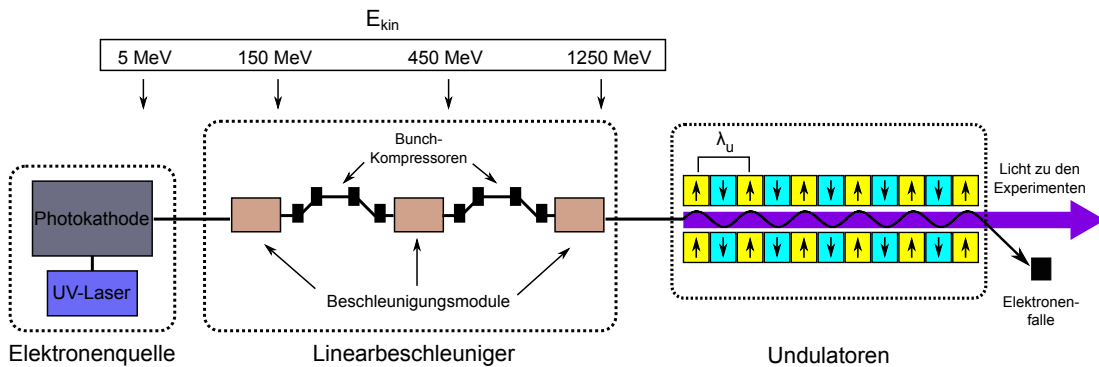


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des Freie-Elektronen-Lasers FLASH. Es sind die drei Hauptbestandteile des FEL sowie die ansteigende Energie der Elektronenpakete von der Elektronenquelle bis zum Ende des Linearbeschleunigers dargestellt. Abbildung adaptiert nach Referenz [59].

3.2 Erzeugung eines freien Nanopartikelstrahls

Im Folgenden wird die Erzeugung eines aerodynamisch fokussierten freien Nanopartikelstrahls beschrieben. Dabei wird zunächst auf die Generierung des Aerosols aus der Probenlösung bzw. -dispersion eingegangen. Anschließend wird die Funktionsweise der verwendeten aerodynamischen Linse erklärt und abschließend erfolgt die Beschreibung der differentiellen Druckstufe, mit deren Hilfe das Hochvakuum in der Messapparatur erzielt wird.

3.2.1 Generierung des Aerosols

Um ein Aerosol aus einer Lösung oder Dispersion zu generieren, wird ein Luftdruckzerstäuber verwendet. Dabei erzeugt ein komprimiertes Trägergas (z.B. aufgereinigte Druckluft, Argon oder Stickstoff) einen Überdruck auf der Oberfläche der in einem geschlossenen Reservoirgefäß befindlichen Lösung. Die Dispersion fließt dadurch ein Steigrohr entlang und wird anschließend in einer Düse versprüht (3076, TSI Inc.). Die entstandenen Aerosoltröpfchen werden durch das Trägergas in einem rechten Winkel aus dem Zerstäuber geleitet. Zu große Tröpfchen können aufgrund ihrer Masse den rechten Winkel nicht einhalten und prallen gegen die Wand, woraufhin sie in die Lösung im Reservoir zurückfließen [60]. Das Aerosol wird daraufhin in einem Diffusionstrockner (3062, TSI Inc.) getrocknet. Dieser besteht aus zwei konzentrischen Zylindern, wobei der äußere Zylinder mit Kieselgel gefüllt ist. Der innere Zylinder besteht aus einem Drahtgeflecht, das den Transport des Aerosols ohne direkten Kontakt zum Kieselgel ermöglichen soll. Anschließend gelangt das Aerosol in den Impaktor, in dem die Partikel auf eine Prellplatte gelenkt werden. Nicht aggregierte Nanopartikel können der rechtwinkligen Flugbahn der Druckluft folgen, während aggregierte Partikel auf der Prellplatte abgeschieden werden. Im Impaktor wurde eine Düse mit einem Durchmesser von $457\ \mu\text{m}$ verwendet. Der Prozess der Aerosolgenerierung ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt.

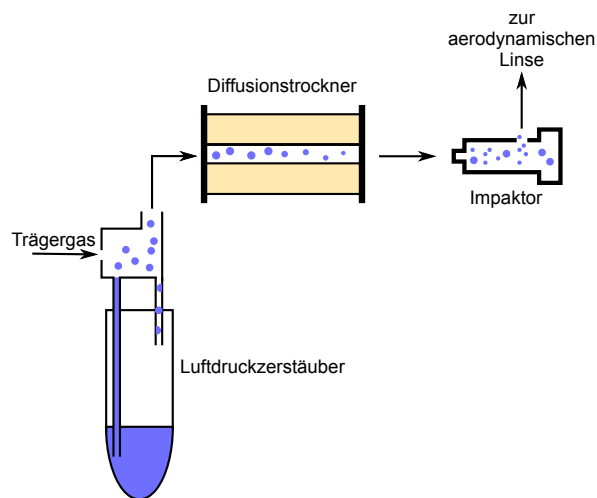


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Aerosolgenerierung.

Für alle Experimente in dieser Arbeit wurden Dispersionen von SiO₂-Nanopartikeln in Ethanol verwendet. Da diese, wenn sie über einen längeren Zeitraum gelagert werden, dazu neigen zu aggregieren [61], wurden sie vor der Verwendung in einem Ultraschallbad behandelt. Die Konzentration der Partikeldispersionen wurde so gewählt, dass pro Tropfen nur ein Partikel vorhanden ist, da es auch beim Versprühen zu einer Aggregatbildung kommen kann. Für SiO₂-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 100 nm entspricht das einer Massenkonzentration von 0.8 g/L. Es wurde ein Zerstäuberdruck von typischerweise 1 bar gewählt. Der Partikelfluss wird maßgeblich von der Flussrate des Trägergases bestimmt und liegt für den verwendeten Aufbau in der Größenordnung von $5 \cdot 10^6$ Partikel/cm³ [62].

3.2.2 Aerodynamische Fokussierung

Nach der Aerosolgenerierung werden die Partikel in dem Trägergas über eine aerodynamische Linse in die Vakuumkammer geleitet und zu einem schmalen Strahl fokussiert. Die aerodynamische Fokussierung basiert auf der klassischen Fluidodynamik [63, 64]. Dabei kommt es durch die Verwendung von geeigneten Düsen und Aperturen zu axialsymmetrischen Gaskontraktionen und -expansionen, die durch einen Druckunterschied innerhalb der aerodynamischen Linse angetrieben werden. Wenn das Trägergas eine Apertur durchläuft, so kommt es erst zur Kontraktion und nach Durchlaufen der Blende zur Expansion des Gases. Die festen Partikel werden nur der Kontraktion des Gases folgen können, da sie aufgrund ihrer größeren Trägheit im Vergleich zum Gas während der Expansion des Gases parallel zur Achse der aerodynamischen Linse weiterlaufen werden. Durch die Verwendung immer kleiner werdender Aperturen ist es möglich, einen schmalen Strahl mit einer hohen Partikeldichte zu erzeugen [65].

Die hier verwendete Linse besteht aus einem ca. 30 cm langen Rohr, in das eine kritische Blende, fünf Aperturen verschiedener Größe und eine beschleunigende Düse integriert sind. Die kritische Blende reguliert die Menge an Gas, die in die Linse eintreten kann und damit auch den Gasdruck am Anfang der Linse. Die Größen der einzelnen Blenden sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Der genaue Aufbau der Linse kann in der Dissertation von Harald Bresch nachgelesen werden [62].

Alle Experimente in dieser Arbeit wurden mit dieser aerodynamischen Linse durchgeführt. Obwohl sie nicht für alle verwendeten Partikelgrößen optimiert

Blende	Durchmesser
Kritische Blende	180 μm
1	5.30 mm
2	5.00 mm
3	4.70 mm
4	4.44 mm
5	4.24 mm
Beschleunigende Düse	3.94 mm

Tabelle 3.1: Durchmesser der verwendeten Blenden in der aerodynamischen Linse.

worden ist und sich damit die Partikelstrahldichten je nach Partikelgröße unterscheiden, konnte durch die geeignete Wahl der Anzahl der Messzyklen eine genügend hohe Statistik der Messdaten erzielt werden.

3.2.3 Differentielle Druckstufen und Vakuumapparatur

Um einen geeigneten Druck in der Vakuumkammer ($p \approx 10^{-7}$ mbar) zu erzielen, ist es notwendig, eine differentielle Druckstufe zu verwenden, die das überschüssige Gas entfernt. Die differentielle Druckstufe besteht aus drei Teilen, die in Abbildung 3.5 zu sehen sind. Der erste Teil besteht aus einer Wälzkolbenpumpe (Ruvac WAU501, Leybold), die mit einer Drehschieberpumpe (TrivacD65B, Leybold) in Reihe geschaltet ist. Die Kombination dieser beiden saugstarken Pumpen ist notwendig, um den Atmosphärendruck, der am Anfang der aerodynamischen Linse vorliegt, auf einen Druck von $p < 10^{-1}$ mbar zu reduzieren. Als zweite und dritte Druckstufe werden zwei Turbomolekularpumpen (TMU 260, Pfeiffer) verwendet, die den Druck dann sukzessive auf den gewünschten Enddruck reduzieren. Es ist sehr wichtig, den Druck in den Druckstufen ständig zu kontrollieren, da ein Druckabfall auf ein Verstopfen der kritischen Düse hinweisen könnte. Diese muss dann umgehend gereinigt werden, um einen stetigen Partikelstrom zu gewährleisten. Nach Verlassen der Druckstufe gelangt der Nanopartikelstrahl in die sphärische Hauptvakuumkammer. Im Zentrum dieser erfolgt die Wechselwirkung mit der senkrecht zum Nanopartikelstrahl ausgerichteten elektromagnetischen Strahlung. Die Hauptkammer wird durch eine Turbomolekularpumpe (TMU 400M, Pfeiffer) gepumpt. Zum Erreichen des Vorvakuums werden Scrollpumpen (XDS35i,

Edwards) verwendet, die einen Vordruck von $p \approx 10^{-2}$ mbar erreichen. Je nach gewünschter Detektionsmethode können verschiedene Detektoren an die Hauptkammer angeschlossen werden. Für die in Kapitel 4 und 5 beschriebenen Experimente wurden zwei verschiedene Spektrometer zur Detektion der Photoelektronen verwendet, die im Folgenden beschrieben werden.

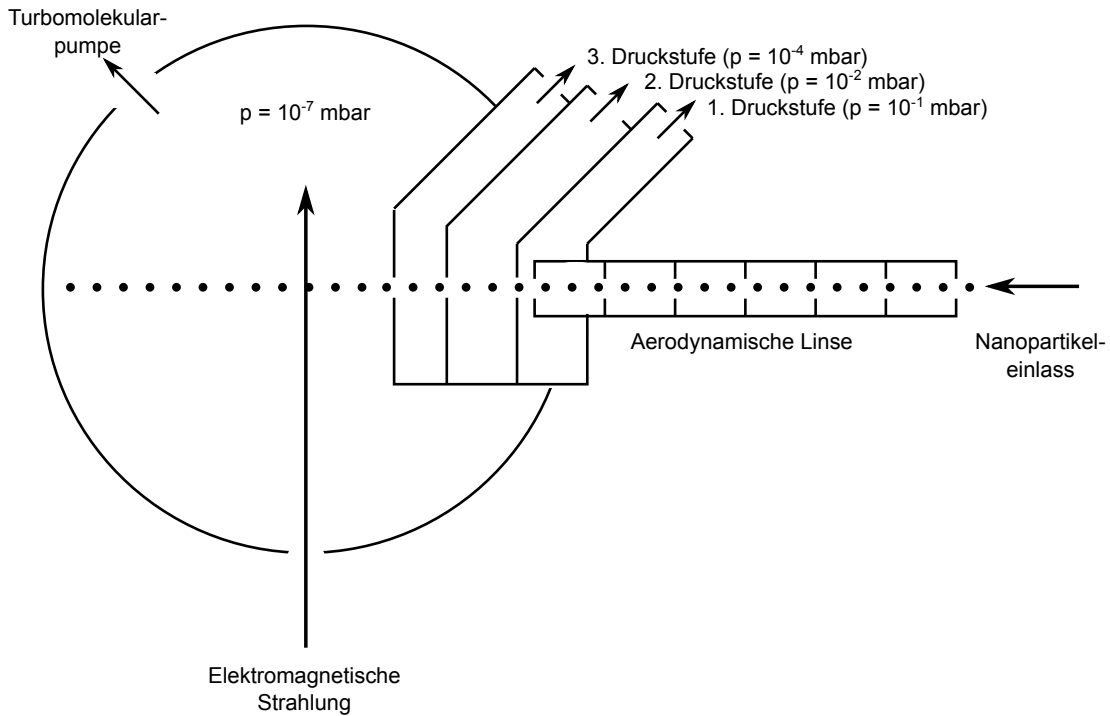


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der Vakuumkammer mit der differentiellen Druckstufe und der aerodynamischen Linse. Abbildung adaptiert nach [66].

3.3 Magnetische-Flasche-Photoelektronenspektrometer

Die in Kapitel 5 diskutierten Photoelektronenspektren wurden mit einem Flugzeitphotoelektronenspektrometer aufgenommen. Das Spektrometer wurde basierend auf dem Design von *Cheshnovsky et al.* gebaut [67]. Um eine besonders hohe Detektionseffizienz der Photoelektronen zu erzielen, ist das magnetische Feld innerhalb des Spektrometers in Form einer Flasche gestaltet. Diese Form wird durch die Installation eines Permanentmagneten in der Nähe des Wechselwirkungszentrums und einem mit einer Spule umwickelten Flugrohr erreicht. Die Länge des Flugrohrs beträgt 140 cm und der Permanentmagnet besteht aus einer

Samarium-Cobalt-Legierung. Durch die Spule fließt ein elektrischer Strom in der typischen Größenordnung von 2 A. Abbildung 3.6 zeigt den schematischen Aufbau des Spektrometers. Um die Elektronen beschleunigen oder abbremsen zu können, wurde ein elektrisch leitendes Netz oberhalb des Magneten angebracht, an das eine elektrische Spannung angelegt werden kann. Photoelektronen, die nun von der

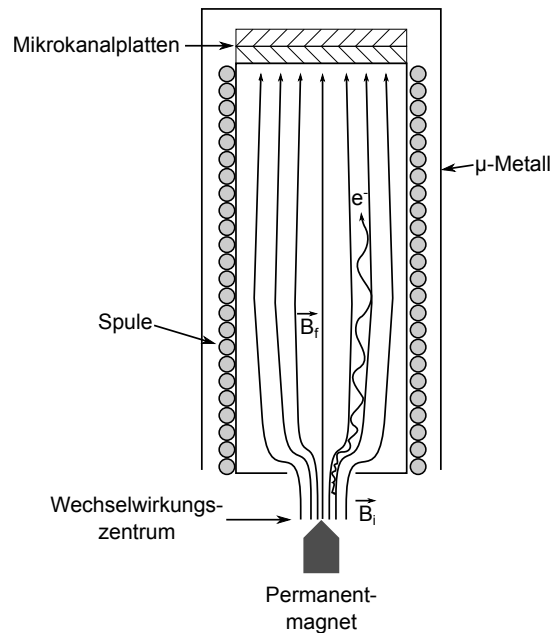


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des Magnetische-Flasche-Photoelektronenspektrometers. Neben den Bestandteilen sind auch die Magnetfeldlinien und beispielhaft die Trajektorie eines Elektrons dargestellt. Abbildung adaptiert nach [68].

untersuchten Probe emittiert werden, werden in dem inhomogenen Magnetfeld ($B_i \approx 0.1 \text{ T}$) nahe des Magneten durch die Lorentzkraft auf eine spiralförmige Trajektorie gezwungen. Da sich dem starken Magnetfeld des Permanentmagneten ein schwaches Magnetfeld der Spule ($B_f \approx 1 \text{ mT}$) anschließt, wird der Radius der spiralförmigen Trajektorien der Elektronen größer und die Elektronen bewegen sich entlang der Magnetfeldlinien zum Detektor. Durch eine μ -Metall-Abschirmung ist die Driftzone innerhalb des Flugrohrs frei von externen magnetischen Feldern. Zur Detektion der Photoelektronen wurde ein Chevron-Detektor (MCP D100-6, GPTA bzw. 3040FM, Galileo Electro-Optic Corp.) verwendet. Dieser detektiert die Elektronen sortiert nach ihrer Flugzeit nach dem Prinzip der Elektronenvervielfachung durch die Verwendung von Mikrokanalplatten. Um

aus der gemessenen Flugzeit die kinetische Energie der Elektronen bestimmen zu können, sollten zur Kalibrierung Photoelektronenspektren bekannter Proben, wie z.B. Xenon oder Argon, aufgenommen werden. Nach folgender Gleichung kann aus der Flugzeit t die kinetische Energie E_{kin} der Elektronen bestimmt werden:

$$E_{kin} = \frac{m_e}{2q} \left(\frac{d}{t - t_0} \right)^2 + U_0 . \quad (35)$$

Dabei beschreibt m_e die Elektronenmasse, q die elektrische Elementarladung, d den Abstand zwischen Wechselwirkungszentrum und Detektor, t_0 ein Zeitoffset und U_0 die an das Netz am Magneten angelegte Spannung. Gleichung (35) veranschaulicht, dass die Energieauflösung des Spektrometers stark von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt. Für hohe kinetische Energien ist die Auflösung geringer als für geringe kinetische Energien. Um die Energieauflösung zu verbessern, ist es unter Umständen vorteilhaft, die Elektronen durch Anlegen einer Spannung abzubremesen. So verschiebt man das Spektrum hin zu langen Flugzeiten und erhält so eine höhere Energieauflösung.

3.4 THEMIS 1000

Für die in Kapitel 4 beschriebenen Experimente wurde das kommerziell erhältliche Flugzeitphotoelektronenspektrometer THEMIS 1000 von der Firma SPECS GmbH verwendet. Die Detektion der Elektronen erfolgt im THEMIS-Spektrometer durch die Analyse der Flugzeiten und ihrer Auftreffposition auf dem verwendeten 2D-Delayline-Detektor. Aus diesen Daten lässt sich sowohl die kinetische Energie, als auch der Emissionswinkel der Elektronen ermitteln. Die Beschleunigung der Elektronen vom Wechselwirkungszentrum bis zum Detektor erfolgt durch ein elektrostatisches Linsensystem, welches sich durch ein Computerprogramm elektronisch steuern lässt. Zahlreiche Betriebsmodi der Linsen sind verfügbar. Für die hier durchgeführten Experimente wurde ausschließlich der *wide angle mode* verwendet. Dieser Modus bietet den größtmöglichen Öffnungswinkel für das Einsammeln der Elektronen von $\pm 13^\circ$. Der verwendete Delayline-Detektor besteht aus zwei Mikrokanalplatten und einem aus zwei Drähten aufgebautem Gitter. Trifft ein Elektron auf den Detektor, so kommt es zu einer Elektronenvervielfachung durch die Mikrokanalplatten und zu einem Auftreffen auf das Drahtgitter. Dar-

aufhin startet ein Stromimpuls, der zu den Enden der Drähte läuft. So entsteht ein Pulszug aus vier Messsignalen. Durch die paarweise Analyse der Laufzeiten der vier Messsignale kann auf die genaue Auftreffposition des Elektrons auf dem Detektor zurückgeschlossen werden.

Da, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, im Hybrid-Füll-Modus von BESSY II gemessen wurde, war es notwendig, Ablenkelektroden am Eingang des Spektrometers zu installieren. Diese bremsen langsame Elektronen, die durch den Multibunch erzeugt wurden, sodass diese den Detektor nicht erreichen konnten. So war es möglich, nur das Flugzeitelektronenspektrum, das durch das isolierte Elektronenpaket innerhalb eines Zeitfensters von 95 ns erzeugt wurde, aufzuzeichnen.

3.5 CAMP-Aufbau

Die in Kapitel 6 beschriebenen Experimente wurden in der CAMP-Kammer, die am Strahlrohr 1 am Freie-Elektronen-Laser in Hamburg (FLASH) permanent installiert ist, durchgeführt. Die CAMP-Kammer ermöglicht es, Kombinationen verschiedener Detektoren einzusetzen [69]. Für die von uns durchgeführten Experimente wurden zwei Velocity-Map-Imaging-Spektrometer (VMI) zur Detektion der emittierten Photoionen und -elektronen, sowie zwei bewegliche pnCCD-Detektoren zur Detektion der von den Nanopartikeln gestreuten Röntgenphotonen verwendet. Eine Fotografie des Aufbaus ist in Abbildung 3.7 zu sehen. Die Funktionsweise der VMI-Spektrometer und der pnCCD-Detektoren wird in den nächsten Kapiteln beschrieben.

Die Fokussierung der FEL-Strahlung auf einen Strahldurchmesser von einigen Mikrometern erfolgt durch zwei Nickel-beschichtete Kirkpatrick-Baez-Spiegel [70], die in einer der CAMP-Kammer vorgelagerten Vakuumkammer installiert sind. Die CAMP-Kammer kann in ihrer Position relativ zum FEL-Strahl durch Präzisionsschrittmotoren justiert werden. Dadurch ist es möglich, einen optimalen Überlapp zwischen FEL-Fokus und dem an die CAMP-Kammer installierten Nanopartikelstrahl zu gewährleisten. Das simultane Auslesen der Detektoren ermöglicht es, jedem Laserpuls ein Röntgenstreubild, ein Ionen-VMI- und ein Elektronen-VMI-Bild zuzuordnen. Dadurch ist ein Einzelschuss-Experiment realisierbar, indem die Photoionisation von Einzelpartikeln untersucht werden kann und nicht wie bei der Verwendung von optischen Lasern oder Synchrotronstrahlung über mehrere Partikel und Laserschüsse aufsummiert werden muss [20].

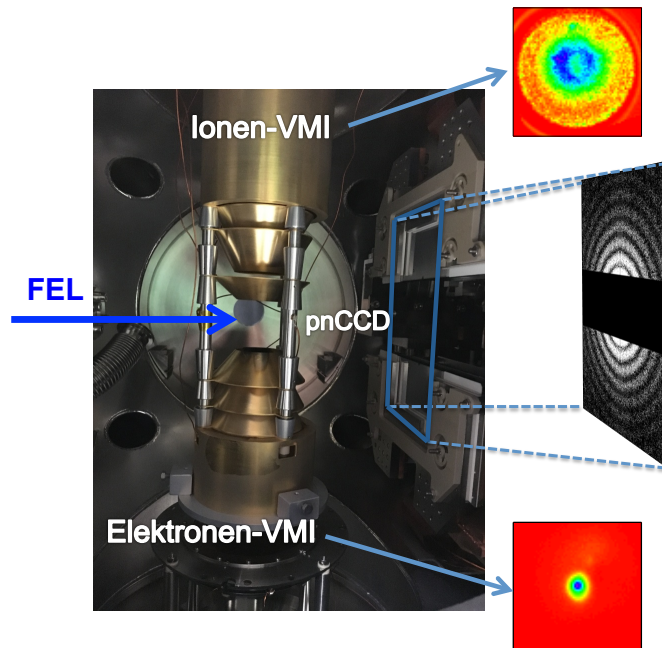


Abbildung 3.7: Fotografie der verwendeten Detektoren in der CAMP-Kammer. Die beiden Velocity-Map-Imaging-Spektrometer (VMI) detektieren Photoionen bzw. -elektronen, die durch die Wechselwirkung der Strahlung des Freielektronen-Lasers (FEL) mit den Nanopartikeln emittiert werden. Die zwei pnCCD-Detektoren zeichnen das Röntgenstreubild der Nanopartikel auf. Die Nanopartikel werden in das Zentrum zwischen den beiden VMI-Spektrometern senkrecht zur FEL-Ausbreitungsrichtung injiziert. Der Nanopartikelstrahl tritt von vorne in die Kammer ein.

3.5.1 Velocity-Map-Imaging-Spektrometer

Zur Detektion der emittierten Photoionen und -elektronen wurde ein Velocity-Map-Imaging-Spektrometer (VMI) verwendet, das auf dem durch Eppink und Parker 1997 entwickelten Funktionsprinzip basiert [71]. Im Gegensatz zu der in Kapitel 3.3 beschriebenen Methode der Messung der Photoelektronen in Abhängigkeit von ihrer Flugzeit, werden bei der VMI-Technik die Auftreffpunkte der geladenen Partikel auf einem ortssensitiven Detektor aufgezeichnet. Wie in Abbildung 3.7 zu erkennen, sind die beiden VMI-Spektrometer senkrecht zu der

durch den Nanopartikelstrahl und den FEL-Strahl definierten Ebene innerhalb der CAMP-Kammer installiert. Dabei wurde das obere VMI-Spektrometer zur Detektion der Ionen verwendet. Mit Hilfe des unteren Spektrometers wurden die emittierten Photoelektronen detektiert. Abbildung 3.8 zeigt den schematischen Aufbau des doppelseitigen VMI-Spektrometers. Details zu den verwendeten VMI-Spektrometern können in Referenz [72] nachgelesen werden.

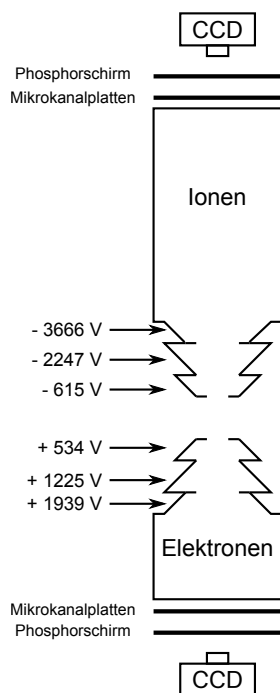


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau des verwendeten doppelseitigen VMI-Spektrometers. Der obere Teil wurde zur Detektion der Ionen und der untere Teil zur Detektion der Photoelektronen verwendet. Die an den sechs konischen Elektroden angelegten Spannungen sind ebenfalls dargestellt.

Durch das Anlegen elektrischer Spannungen an die Elektroden werden die geladenen Partikel nach der Ionisation auf eine Kreisbahn beschleunigt. Dabei verändert sich der Radius der Kreisbahn r in Abhängigkeit von der Zeit t nach folgendem Zusammenhang:

$$r(t) = \sqrt{\frac{2E_{kin}}{m}} \cdot t . \quad (36)$$

Hierbei entspricht m der Masse und E_{kin} der kinetischen Energie des geladenen Partikels. Nach Durchlaufen einer feldfreien Driftstrecke treffen die geladenen Partikel auf einen ortsempfindlichen Detektor. Dieser besteht aus zwei Mikro-

kanalplatten, die durch Elektronenvervielfachung das Signal verstärken und einem daran gekoppelten Phosphorschirm. Jedes auftreffende Partikel erzeugt einen Leuchtfleck auf dem Phosphorschirm, der mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet werden kann. Die Auftrefforte der detektierten Partikel hängen von ihrer kinetischen Energie und dem Winkel, unter dem sie die Probe verlassen haben, ab. Durch die spezielle Elektrodengeometrie ist es möglich, dass geladene Partikel mit demselben Geschwindigkeitsvektor unabhängig von ihrem Entstehungsort auf denselben Auftreffpunkt projiziert werden. Das aufgenommene Bild der CCD-Kamera entspricht damit einer zweidimensionalen Projektion der dreidimensionalen Verteilung der geladenen Partikel. Diese dreidimensionale Verteilung lässt sich anschließend mit Hilfe von Computerprogrammen rekonstruieren [73–75]. In den in Kapitel 6 gezeigten Ergebnissen werden allerdings vorrangig nur die Ionen-VMI-Spektren diskutiert, da durch das simultane Betreiben der beiden VMI-Spektrometer und die dadurch limitierte Auswahl an möglichen Spannungs-kombinationen die maximale detektierbare kinetische Energie der Photoelektronen bei 24 eV lag.

3.5.2 pnCCD-Detektor

Die CAMP-Kammer ist mit zwei pnCCD-Detektoren (Abk. für: pn-junction charged coupled device) ausgestattet. Die beiden Detektoren haben eine Gesamtfläche von $8 \times 8 \text{ cm}^2$, auf die 1024×1024 Pixel verteilt sind. Das entspricht einer Pixelgröße von $75 \times 75 \text{ }\mu\text{m}^2$. Wie in Abbildung 3.7 erkennbar, sind die beiden Detektoren mittig geteilt, sodass sich eine Teilfläche von 1024×512 Pixel ergibt. Die beiden Detektoren können unabhängig voneinander in der FEL-Strahlachse bewegt werden. Auch die Spaltgröße zwischen den beiden pnCCDs lässt sich variieren. Ein Loch mit einem Durchmesser von 2.2 mm im Zentrum der Detektoren lässt den direkten FEL-Strahl passieren und vermeidet so eine Zerstörung der strahlungssensitiven Bereiche. Die Detektoren können mit einer Frequenz von 200 Hz ausgelesen werden und sind sensitiv im Energiebereich von 0.05 - 25 keV. Zudem besitzen sie eine hohe Quantenausbeute (> 0.8 im Energiebereich von 0.3 - 12 keV).

Die strahlungssensitive Fläche der pnCCD-Detektoren besteht aus n-dotiertem Silizium. Das Funktionsprinzip eines pnCCD-Detektors basiert auf der Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares durch Einfall eines Röntgenphotons auf die

n-dotierte Silizium-Schicht. Dabei muss eine Energie von 3.7 eV bei einer Detektortemperatur von -50°C aufgebracht werden, um ein Elektronen-Loch-Paar in Silizium bilden zu können. Während der Bestrahlungszeit des Detektors wird jedes Elektronen-Loch-Paar im Potentialtopf eines Pixels gespeichert, bis die Signale nach und nach elektronisch ausgelesen werden. Die Detektoren werden während des Messbetriebs mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um Signalrauschen zu unterdrücken und eine Langzeitstabilität der Detektoreigenschaften zu gewährleisten. Weitere Details zur Entwicklung und Funktionsweise der verwendeten pnCCD-Detektoren können in Referenz [69] nachgelesen werden.

3.6 Synthese von SiO_2 -Nanopartikeln

Die in dieser Arbeit untersuchten SiO_2 -Nanopartikel wurden durch die Stöbersynthese hergestellt. Dabei entstehen durch eine Hydrolyse und anschließende Kondensationsreaktion von Tetraethylorthosilicat (kurz: TEOS) in einer basischen Lösung aus Ethanol und Ammoniak sphärische SiO_2 -Nanopartikel [14]. Abbildung 3.9 zeigt das Reaktionsschema der Synthese.

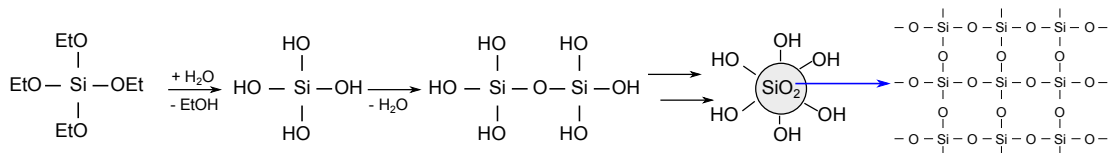


Abbildung 3.9: Reaktionsschema der Stöbersynthese.

Dabei bilden sich zunächst Oligomere, die aufgrund ihrer geringen Stabilität aggregieren und weiter zu Nanopartikeln geringer Polydispersität wachsen. *Bogush et al.* beschreiben den Mechanismus der Stöbersynthese ausführlich in Referenz [76]. Durch Variation der Reaktionsbedingungen, wie Ammoniakkonzentration, Temperatur und Wahl des Lösungsmittels, lässt sich die Größe der Nanopartikel kontrollieren [77].

Ein weiterer Prozess um monodisperse SiO_2 -Nanopartikel herzustellen, ist die *seeded-growth*-Methode. Dabei werden nur wenige Nanometer große SiO_2 -Nanopartikel nach der Stöbermethode synthetisiert. Auf diese werden anschließend weitere SiO_2 -Schichten durch Zugabe von TEOS, Ethanol und Ammoniak aufgewachsen, bis die gewünschte Partikelgröße erreicht ist [76, 78–80].

Abbildung 3.10 zeigt Elektronenmikroskopieaufnahmen der in Kapitel 6 untersuchten SiO_2 -Nanopartikel. Diese wurden durch die *seeded-growth*-Methode synthetisiert. Es ist erkennbar, dass die Nanopartikel eine geringe Größenverteilung und eine nahezu perfekte Kugelform aufweisen.

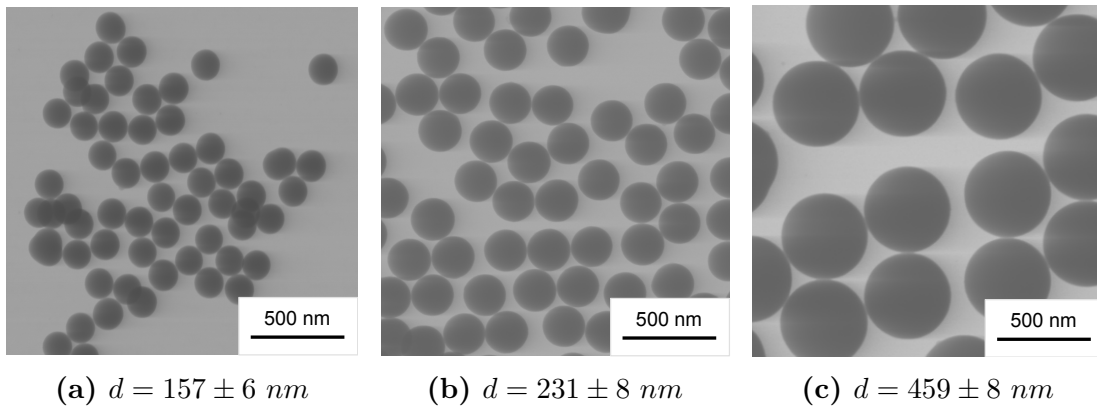


Abbildung 3.10: Elektronenmikroskopieaufnahmen von SiO_2 -Nanopartikeln unterschiedlicher Größe.

4 Winkelverteilung der Photoelektronen von SiO₂-Nanopartikeln nach Ionisation mit weicher Röntgenstrahlung

4.1 Einführung

Die zahlreichen in der Literatur veröffentlichten Arbeiten zur Untersuchung der Winkelverteilung von Photoelektronen zeigen, dass solche Experimente eine entscheidende Rolle für das Verständnis von Photoionisationsprozessen spielen, da es durch sie möglich ist, die Dynamik und die involvierten Spezies näher zu beobachten [81–84]. Ebenso können die beobachteten Winkelverteilungen als Nachweis für andere dynamische Prozesse neben der Photoionisation verwendet werden, da sie sehr sensibel auf räumliche Änderungen in molekularen Systemen sind [85, 86]. Winkelverteilungen von Photoelektronen werden für isolierte Atome in der Gasphase, wie z.B. Edelgase, mit dem Anisotropieparameter β beschrieben [87]. Eine ausführlichere Beschreibung des Anisotropieparameters ist in Kapitel 2.1.2 zu finden.

Geht man nun weiter zu größeren Untersuchungsobjekten wie Cluster, so wird die Winkelverteilung nicht mehr nur von einem isolierten Atom beeinflusst, sondern auch von der Umgebung des ionisierten Atoms. Dies führt dazu, dass im Vergleich zum isolierten Atom der Anisotropieparameter sinkt. Dies konnte speziell für Edelgascluster bereits mehrfach beobachtet werden [16–18]. *Rolles et al.* untersuchten am Beispiel von unterschiedlich großen Xenonclustern den Größeneffekt der Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen. Dabei konnten sie zeigen, dass mit der Zunahme der Clustergröße auch die Isotropie der Elektronenverteilung zunahm. Als Erklärungsansatz wurde die elastische Streuung der emittierten Elektronen an den Nachbaratomen im Cluster gewählt, da durch diese die Anisotropie der Elektronenverteilung reduziert wird. Ebenso konnte beobachtet werden, dass Elektronen, die aus dem Volumen des Clusters kommen, im Vergleich zu Oberflächenelektronen einen geringeren Anisotropieparameter besitzen. Dies stützt die Erklärung, dass die elastische Streuung der Elektronen einen starken Einfluss auf die Winkelverteilung hat, da die Anzahl der Nachbaratome und damit die Anzahl der möglichen Streupartner im Inneren des Clusters größer ist als an der Oberfläche [16].

In diesem Kapitel geht es um die Untersuchung der Winkelverteilung von Photoelektronen aus SiO₂-Nanopartikeln. Dabei wurden Nanopartikel mit einem Durchmesser von 122 ± 9 nm untersucht. Dies entspricht einer Anzahl von ca. 10^7 Atomen pro Nanopartikel. Im Vergleich dazu besaßen die genannten Xenoncluster eine durchschnittliche Größe von 10 - 8000 Atomen [16].

In der Vergangenheit wurde die Photoionisation von Nanopartikeln mittels VUV-Strahlung (Abk. für: Vakuum-Ultraviolette Strahlung) untersucht [88–90]. Dabei konnte eine größenabhängige Anisotropie entlang der Ausbreitungsrichtung der ionisierenden Strahlung beobachtet werden. Diese konnte durch die starke VUV-Absorption der Nanopartikel und die damit verstärkten elektrischen Felder in dem Teil des Nanopartikels, den die eintreffende Strahlung zuerst durchscheint, erklärt werden [88, 89]. *Goldmann et al.* untersuchten mittels Velocity-Map-Imaging-Spektroskopie langsame Valenzelektronen emittiert von Kaliumchlorid-Nanopartikeln, um aus deren Winkelverteilung die mittleren freien Weglängen der emittierten Photoelektronen zu bestimmen [90]. Vergleichbare Experimente zur Untersuchung der Winkelverteilung von Photoelektronen aus Nanopartikeln nach Ionisation mit weicher Röntgenstrahlung wurden bislang nicht veröffentlicht.

Eigenschaften des Elektronentransports in kondensierter Materie, wie die inelastische mittlere freie Weglänge, sind seit jeher von Interesse in der Grundlagenforschung [91, 92]. Aufgrund der von der kinetischen Energie abhängigen mittleren freien Weglängen der Elektronen in Festkörpern bietet die Röntgenspektroskopie die Möglichkeit zwischen Oberflächen- und Volumeneigenschaften von kondensierter Materie zu unterscheiden. Eine mit der inelastischen mittleren freien Weglänge vergleichbare Größe ist die Absorptionslänge der Elektronen. Diese kann bestimmt werden, indem man ein Substrat möglichst plan mit einer weiteren Schicht überlagert und für unterschiedliche Schichtdicken die Anzahl der emittierten Photoelektronen bestimmt [93]. Die inelastische mittlere freie Weglänge und die Absorptionslänge sind aber nur dann vergleichbar, wenn die elastische Streuung schwach ist [94, 95]. Daher ist es wichtig, eine Information über die Anzahl der elastischen Streuereignisse zu besitzen, um die inelastische mittlere freie Weglänge bestimmen zu können. Die Ergebnisse in diesem Kapitel werden zeigen, dass die Untersuchung von Winkelverteilungen mittels weicher Röntgenstrahlung dazu beitragen kann, die Anzahl von elastischen Streuereignissen während der Elektronenemission abzuschätzen. *Thürmer et al.* untersuchten die Winkelver-

teilungen der O 1s-Photoelektronen von flüssigem Wasser, präpariert in einem Flüssigkeits-Mikrojet und verglichen diese mit Messungen an gasförmigem Wasser. Auch hier konnte ein Verlust der Anisotropie beobachtet werden, der auf eine verstärkte elastische Streuung in der flüssigen Phase zurückzuführen ist. Mit Hilfe von Streumodellen konnten *Thürmer et al.* elastische und inelastische mittlere freie Weglängen bestimmen [96]. Diese Experimente zeigen, dass es möglich ist, mit Hilfe von Winkelverteilungen von Photoelektronen Rückschlüsse auf die Streuprozesse der Elektronen in kondensierter Materie zu ziehen.

4.2 Experimentelle Ergebnisse

Abbildung 4.1 zeigt typische Photoelektronenspektren der SiO₂-Nanopartikel aufgenommen nach Photoionisation durch weiche Röntgenstrahlung verschiedener Photonenenergien oberhalb der Si 2p-Kante. Für die gewählten Photonenenergien wurden jeweils Photoelektronenspektren aufgenommen, bei denen die Polarisationsrichtung der linear polarisierten Röntgenstrahlung sowohl senkrecht als auch parallel zur Spektrometerachse ausgerichtet wurde. Zusätzlich wurde für jedes aufgenommene Spektrum der Nanopartikel auch ein dazugehöriges Hintergrundspektrum gemessen, wobei lediglich das Lösungsmittel Ethanol mittels des Atomisators und des Trägergases (gereinigte Druckluft, Argon bzw. Stickstoff) versprüht wurde. Diese Hintergrundspektren wurden zur Analyse von den Nanopartikelspektren abgezogen, sodass sichergestellt werden konnte, dass nur die Photoelektronensignale durch die Ionisation der SiO₂-Nanopartikel in die Auswertung eingehen.

Die Spektren in Abbildung 4.1 zeigen die zu erwartenden scharfen Signale, die bei der Photoionisation oberhalb der Si 2p-Kante auftreten. Zusätzlich ist ein flacher Untergrund zu erkennen, der sich auf inelastisch gestreute Photoelektronen zurückführen lässt. Inelastische Streuprozesse treten typischerweise bei der Photoemission von kondensierter Materie, wie es bei SiO₂-Nanopartikeln der Fall ist, auf. Da die Si 2p-Bindungsenergie bei 108 eV relativ zum Vakuumniveau [97, 98] liegt und die verwendeten Photonenenergien so gewählt wurden, dass sie oberhalb dieser Kante liegen, ist das dominante Signal in den Photoelektronenspektren die Si 2p-Photolinie. Darüber hinaus sind weitere diskrete Photolinien erkennbar, die der Ionisation der Valenzelektronen und der Si LVV-Augerlinie [99] zuzuordnen sind. Für die Photoelektronenspektren, aufgenommen bei Photonenenergien von

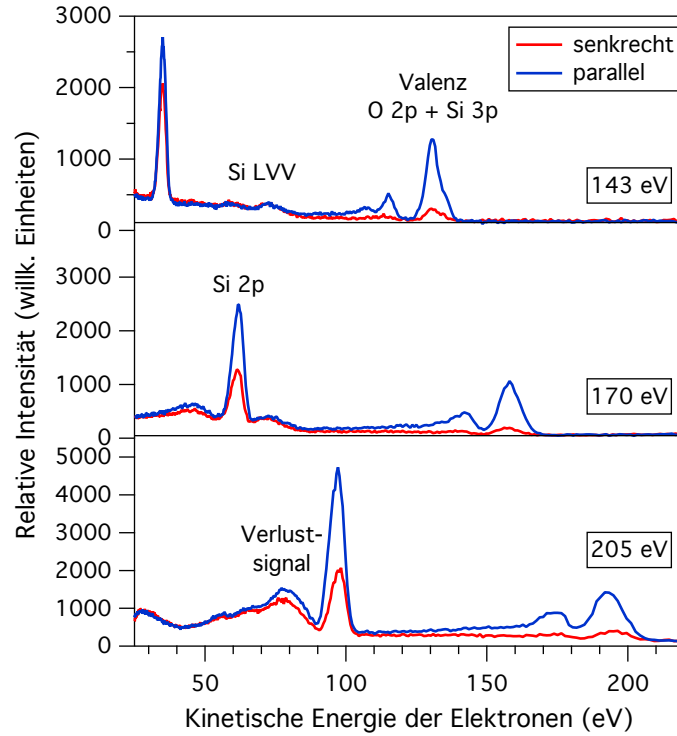


Abbildung 4.1: Photoelektronenspektren von SiO_2 -Nanopartikeln nach Photoionisation mit weicher Röntgenstrahlung bei drei verschiedenen Photonenenergien. Die Polarisierung der ionisierenden Strahlung wurde variiert zwischen senkrecht und parallel im Vergleich zur Spektrometerachse.

170 und 205 eV, ist ein weiteres Signal erkennbar, dessen kinetische Energie um circa 25 eV geringer als die kinetische Energie der dazugehörigen Si 2p-Photolinie ist. Dieses Signal wird im weiteren Verlauf als Verlustsignal bezeichnet, da es sich hierbei um Photoelektronen handelt, die nicht nur elastisch gestreut, sondern genau einmal inelastisch gestreut wurden und daher eine niedrigere kinetische Energie im Vergleich zu den Photoelektronen der Si 2p-Photolinie besitzen. Abbildung 4.1 zeigt auch, dass für die zwei verschiedenen Polarisationsrichtungen die Intensitäten der einzelnen Photosignale stark variiert. Dies spricht für eine Anisotropie in der Winkelverteilung der Photoelektronen, die nun näher quantifiziert werden soll.

Die Winkelverteilung der Photoelektronen von isolierten Atomen in der Gasphase kann nach der Dipolapproximation durch folgende Proportionalität beschrieben werden [87]:

$$I(\theta) \sim 1 + \frac{\beta}{2}[3(\cos\theta)^2 - 1]. \quad (37)$$

Dabei beschreibt I die Intensität, die unter dem Winkel θ bezüglich der Spektrometerachse emittiert wird und β den Anisotropieparameter (siehe Kap.2.1.2). Gleichung (37) gilt, wie oben beschrieben, für nicht ausgerichtete Moleküle und Cluster in der Gasphase [16–18]. Damit dies auch in diesem Experiment zutrifft, sollten die Nanopartikel zufällig orientiert sein. Dies ist der Fall, da die Nanopartikel in einem freien Strahl und nicht deponiert auf einer Oberfläche untersucht werden und es dadurch keine Ausrichtung in Bezug auf den Polarisationsvektor der ionisierenden Strahlung gibt. Der zur Quantifizierung der Winkelverteilung der Photoelektronen notwendige Anisotropieparameter β lässt sich, ableitend aus Gleichung (37), wie folgt beschreiben:

$$\beta = 2 \frac{I_0 - I_{90}}{I_0 + 2I_{90}} . \quad (38)$$

Dabei charakterisieren I_0 und I_{90} die Flächen unter den jeweiligen Signalen für die Fälle, dass der Polarisationsvektor der Röntgenstrahlung entweder parallel (0°) oder senkrecht (90°) zur Spektrometerachse ausgerichtet ist. Da der Öffnungswinkel a des Spektrometers einen Einfluss auf die Winkelverteilung hat, entspricht der nach Gleichung (38) berechnete β -Parameter nicht der tatsächlichen Winkelverteilung der Photoelektronen. Daher ist es notwendig einen Korrekturfaktor f_a zu bestimmen, der nach folgender Gleichung den gemessenen β -Parameter in den tatsächlichen β -Parameter umrechnet:

$$\beta = \beta_{\text{gemessen}} \cdot f_a . \quad (39)$$

In Abbildung 4.2(a) ist der simulierte β -Parameter für verschiedene Öffnungswinkel dargestellt. Dieser konnte mit Hilfe der Spektrometergeometrie numerisch simuliert werden. Dabei wurde die Intensität an Photoelektronen, die das Spektrometer unter einem bestimmten Öffnungswinkel detektiert, für verschiedene β -Parameter berechnet. Diese Simulationen wurden wie im Experiment für senkrecht bzw. parallel polarisierte Strahlung durchgeführt und danach nach Gleichung (38) der simulierte β -Parameter bestimmt. Aus dem Kehrwert des Anstieges dieser Kurve erhält man die Korrekturfaktoren f_a für die verschiedenen Öffnungswinkel, die in Abbildung 4.2(b) dargestellt sind. Für das hier durchgeführte Experiment ist der Öffnungswinkel des Spektrometers 26° , welches zu einem Korrekturfaktor f_a von 1.03798(3) führt. Um I_0 und I_{90} bestimmen zu kön-

nen, wurden die Signale mit Hilfe einer Gauß-Funktion angepasst. Dabei wurde die Anpassung so gewählt, dass nur das Signal oberhalb des durch inelastische Streuung verursachten Untergrunds in die Berechnung mit einbezogen wird.

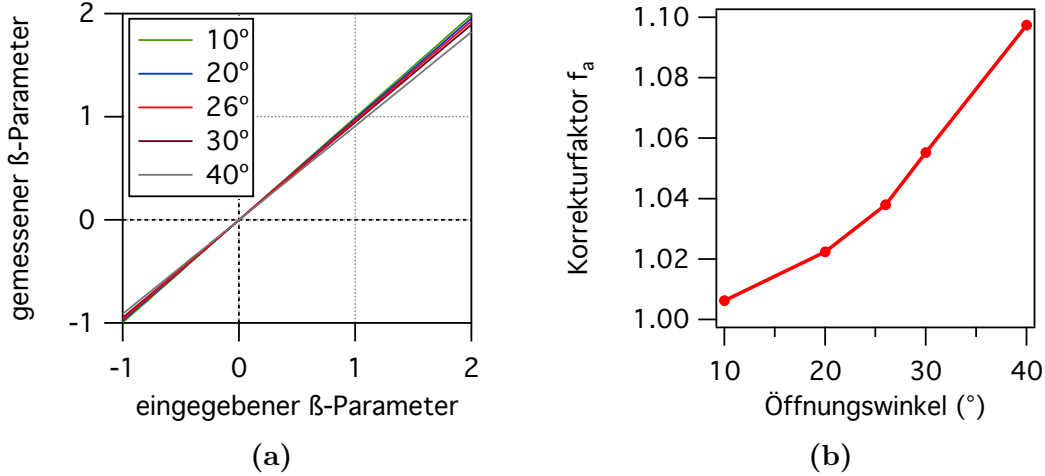


Abbildung 4.2: (a): Simulierter β -Parameter für verschiedene Öffnungswinkel des Spektrometers. (b): Aus Abbildung (a) bestimmte Korrekturfaktoren f_a für verschiedene Öffnungswinkel des Spektrometers.

Abbildung 4.3 zeigt den berechneten Anisotropieparameter der Si 2p-Photoemission für einige Photonenenergien oberhalb der Si 2p-Kante. Zum Vergleich ist der Anisotropieparameter für isolierte Si-Atome als schwarze durchgezogene Linie dargestellt. Dieser wurde aus Referenz [100] entnommen und nach dem Hartree-Fock-Slater-Modell berechnet. Es ist zu beobachten, dass beide Kurven eine ähnliche Energieabhängigkeit zeigen. Dabei ist für Photonenenergien unter 133 eV ein β von 0 zu beobachten, welches auf eine isotrope Winkelverteilung der Elektronen hindeutet. Mit zunehmender Photonenenergie steigt auch der β -Parameter an, was bedeutet, dass die Elektronen vorzugsweise entlang des Polarisationsvektors der ionisierenden Strahlung emittiert werden. Allerdings ist der Anisotropieparameter für die Photoemission der Nanopartikel deutlich kleiner als für isolierte Si-Atome. Da es sich hierbei um emittierte Rumpfelektronen handelt, sollte die Winkelverteilung zwischen isolierten Si-Atomen und Si-Atomen in Nanopartikeln vergleichbar sein. Der einzige Unterschied sollte in der zusätzlichen Streuung der emittierten Elektronen im Nanopartikel liegen. Für den in Abbildung 4.3 dargestellten Anisotropieparameter können inelastische Streuprozesse ausgeschlossen werden, da jeder inelastische Streuprozess zu einer Verringerung der kinetischen

Energie und nicht zu einem Beitrag des Signals der diskreten Si 2p-Photolinie führen würde. Somit kann die Verringerung des β -Parameters nur durch elastische Streueffekte erklärt werden.

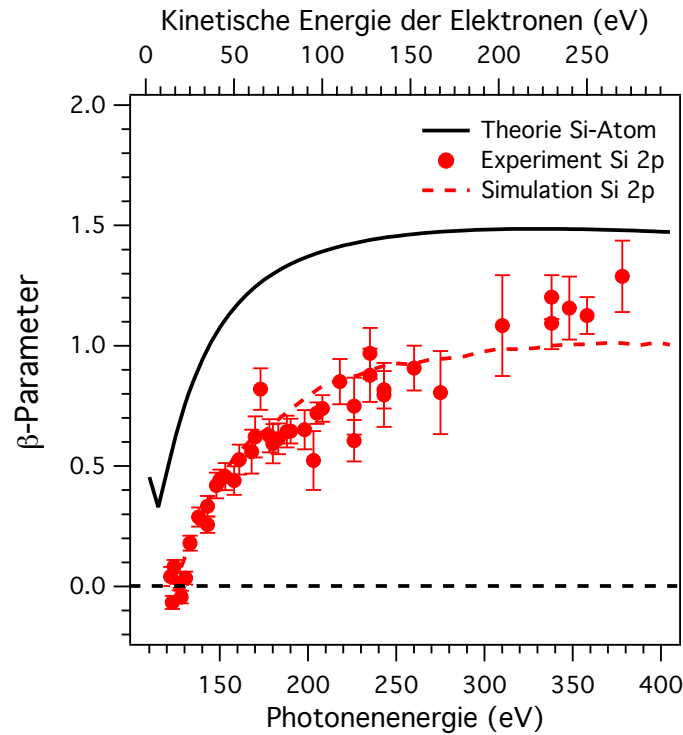


Abbildung 4.3: Darstellung des Anisotropieparameters β der Si 2p-Photoemission von SiO₂-Nanopartikeln (rote Kreise) in Abhängigkeit von der Photonenergie. Der theoretische β -Parameter für ein isoliertes Si-Atom wurde aus Referenz [100] entnommen (schwarz). Als rot gestrichelte Linie ist der simulierte Anisotropieparameter dargestellt.

In Abbildung 4.3 ist neben dem experimentell bestimmten Anisotropieparameter auch ein mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen modellierter Anisotropieparameter als rot gestrichelte Linie dargestellt. Die Monte-Carlo-Simulationen wurden mit dem Programm *Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis* (kurz: SESSA) durchgeführt [101]. Für die Simulationen wurde als Modellsystem ein sphärisches Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm verwendet. Solange die mittleren freien Weglängen der emittierten Elektronen kleiner als der Partikeldurchmesser sind, sollte die Winkelverteilung nicht von der Partikelgröße abhängen und damit ist es gerechtfertigt, als Vereinfachung eine Partikelgröße von

100 nm für die Simulation zu verwenden. Für die Simulation notwendige Streueigenschaften der Elektronen in SiO₂, wie z.B. die elastischen und inelastischen mittleren freien Weglängen und die differentiellen elastischen Streuquerschnitte, wurden aus der Literatur entnommen. Dabei wurden die Anisotropieparameter der Rumpfelektronen für verschiedene Photonenenergien aus Referenz [100] entnommen (siehe auch Abbildung 4.3, schwarze Linie). Die inelastischen mittleren freien Weglängen wurden der NIST-Datenbank [102] entnommen. Diese wurden für kinetische Energien oberhalb von 50 eV mittels der TPP-2M-Methode [92] berechnet, wobei eine Bandlücke für SiO₂ von 9 eV [28] und eine Dichte von 2.0 g/cm³ [103] verwendet wurde. Diese Dichte ist etwas geringer als die von makroskopischem SiO₂, das eine Dichte von 2.3 g/cm³ aufweist [104]. Die Dichte der Nanopartikel, die nach der Stöber-Methode synthetisiert wurden, ließ sich mit Hilfe von Elementaranalysen und NMR-Messungen (Kernspinresonanzspektroskopie) bestimmen [79]. Die inelastischen mittleren freien Weglängen für Elektronen mit kinetischen Energien kleiner als 50 eV wurden durch lineare Extrapolation der Daten aus Referenz [92] erhalten. Die atomaren differentiellen elastischen Streuquerschnitte für Silizium und Sauerstoff von SiO₂ mit einer Dichte von 2.0 g/cm³ entstammen der NIST-Datenbank [103] für den kinetischen Energiebereich oberhalb von 50 eV und für den Energiebereich unterhalb von 50 eV wurden die Streuquerschnitte Referenz [105] entnommen. Dabei wurden die differentiellen elastischen Streuquerschnitte aus dem gewichteten Mittelwert der atomaren Beiträge berechnet. Um die elastischen mittleren freien Weglängen λ_{el} zu berechnen, wurde zuerst der absolute elastische Streuquerschnitt σ_{el} durch Integration der differentiellen elastischen Streuquerschnitte über alle Streuwinkel bestimmt. Die elastischen mittleren freien Weglängen können dann nach folgender Formel berechnet werden:

$$\lambda_{el} = \frac{1}{\sigma_{el}N} . \quad (40)$$

Dabei ist N die atomare Dichte, die unter der Annahme, dass die Dichte von SiO₂ 2.0 g/cm³ beträgt [79], berechnet wurde.

In Abbildung 4.3 ist erkennbar, dass die experimentell bestimmten β -Parameter gut durch die Monte-Carlo-Simulationen reproduziert werden können und somit elastische Streuprozesse maßgeblich die Verringerung des Anisotropieparameters beeinflussen.

Zusätzlich wurde auch die Winkelverteilung der Valenzelektronen untersucht. Die experimentell bestimmten Anisotropieparameter sind in Abbildung 4.4 erkennbar. Um den β -Parameter zu bestimmen, wurde die Valenzemission bei einer Bindungsenergie im Bereich von 10 - 20 eV betrachtet, die sich aus Anteilen der O 2p- und der Si 3p-Bande zusammensetzt [99]. Auch hier konnten Anisotropieparame-

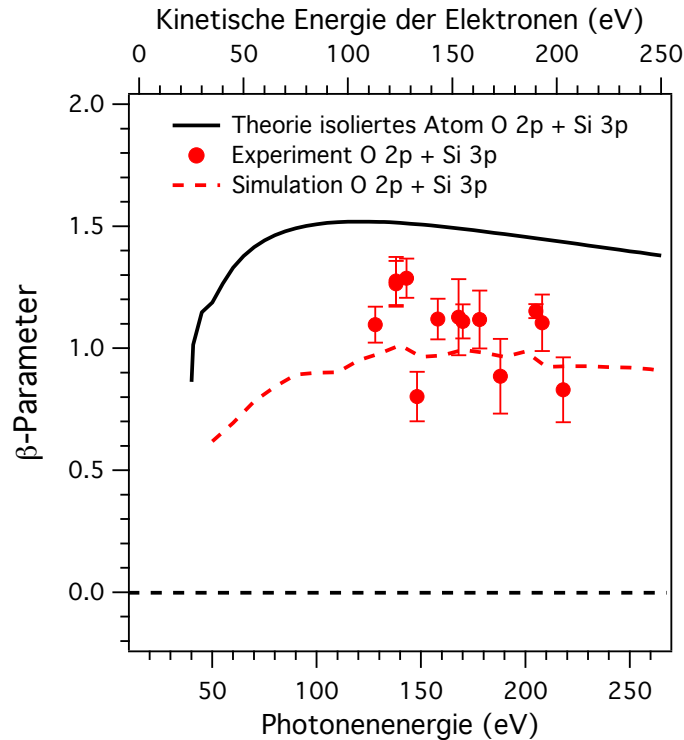


Abbildung 4.4: Darstellung des Anisotropieparameters β der O 2p- und Si 3p-Photoemission von SiO₂-Nanopartikeln (rote Kreise) in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Der theoretische β -Parameter für die Valenzemission der isolierten Atome wurde aus Referenz [100] entnommen (schwarz). Als rot gestrichelte Linie ist der simulierte Anisotropieparameter dargestellt.

ter größer als 0 gefunden werden, sodass von einer anisotropen Winkelverteilung entlang des Polarisationsvektors der Röntgenstrahlung ausgegangen werden kann. Zum Vergleich ist auch hier wieder die Winkelverteilung für die Photoemission aus den isolierten Atomen in schwarz dargestellt. Diese wurde aus dem gewichteten Mittel der O 2p- und Si 3p-Anteile berechnet. Dies ist allerdings nur eine vereinfachte Näherung, die verwendet wurde, da die zur exakten Berechnung notwendigen radialen Matrixelemente für die Valenzemission von SiO₂ nach bestem Wissen bisher noch nicht publiziert wurden. Ähnlich wie bei der Winkelverteilung

der Si 2p-Photoemission sind auch hier die experimentell ermittelten Werte für die SiO₂-Nanopartikel kleiner als die β -Parameter der isolierten Atome, was ebenfalls auf die zusätzliche elastische Streuung der emittierten Elektronen im Nanopartikel zurückzuführen ist. Die experimentellen Ergebnisse können auch hier mit den Ergebnissen der Monte-Carlo-Simulationen verglichen werden. Im Vergleich zu der Modellierung der Si 2p-Photoelektronen können hier die Ergebnisse nur qualitativ reproduziert werden, da, wie oben erwähnt, nur das gewichtete Mittel der O 2p- und Si 3p-Valenzelektronen als einfache Näherung verwendet wurde. Es wurden ebenfalls Photoelektronenspektren im Bereich von 558 - 650 eV aufgenommen, um an der O 1s-Kante Elektronen zu emittieren. Da die Bindungsenergie der O 1s-Elektronen in SiO₂ 537.1 ± 0.2 eV [66, 106] beträgt, liegt die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen im Bereich von 20 - 150 eV.

Abbildung 4.5 zeigt die experimentell bestimmten β -Parameter für die O 1s-Photoemission in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Der theoretische Anisotropieparameter für isolierte Sauerstoffatome ist mit $\beta = 2$ unabhängig von der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen. Die experimentell erhaltenen β -Parameter der O 1s-Photoemission in SiO₂ sind erkennbar kleiner und zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der kinetischen Energie. Auch hier ist diese Abhängigkeit wieder mit der elastischen Streuung der emittierten Elektronen im Nanopartikel zu erklären und der damit einhergehenden Reduzierung der Anisotropie der Winkelverteilung. Dies bekräftigen auch die Monte-Carlo-Simulationen, die die energieabhängige elastische Streuung der Elektronen mit einbeziehen und die experimentellen Ergebnisse gut reproduzieren.

Abbildung 4.6 zeigt die Winkelverteilung des Verlustsignals der Si 2p-Photoemission. Dieses bereits erwähnte Verlustsignal beschreibt Si 2p-Photoelektronen, die neben der elastischen Streuung auch einmal inelastisch gestreut wurden und somit eine niedrigere kinetische Energie besitzen als die Si 2p-Photolinie. Im Vergleich zum β -Parameter der nur elastisch gestreuten Si 2p-Photoelektronen (siehe rote Datenpunkte) ist der β -Parameter des Verlustsignals erniedrigt. Das deutet daraufhin, dass die Photoelektronen des Verlustsignals eine größere Anzahl an Streueignissen erfahren haben als die Elektronen, die nur elastisch gestreut wurden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die verringerte Anisotropie der Winkelverteilung der Elektronen im Nanopartikel im Vergleich zum isolierten Atom auf

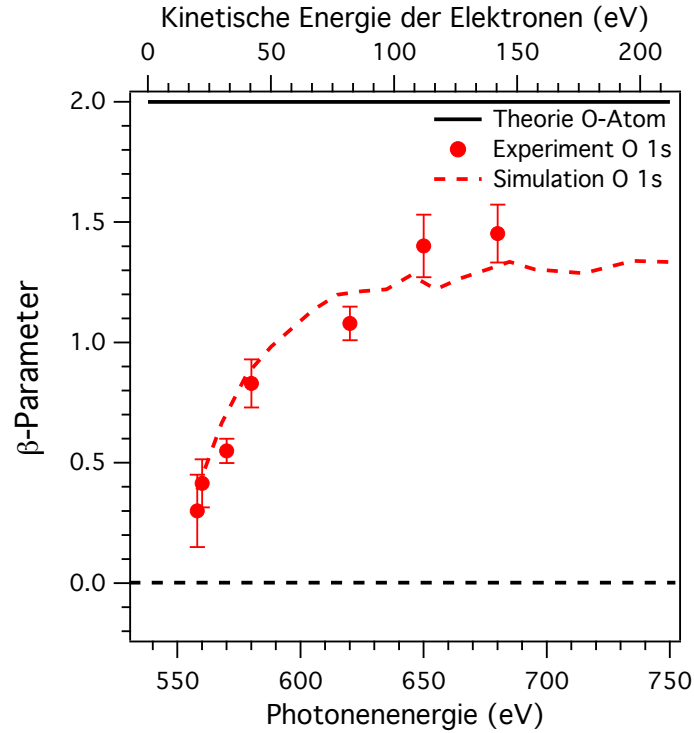


Abbildung 4.5: Darstellung des Anisotropieparameters β der O 1s-Photoemission von SiO_2 -Nanopartikeln in Abhängigkeit von der Photonenergie (rote Kreise). Die schwarze durchgezogene Linie zeigt den theoretischen β -Parameter für isolierte Atome, der unabhängig von der kinetischen Energie ist. Der simulierte Anisotropieparameter ist als rot gestrichelte Linie dargestellt.

elastische Streuprozesse zurückzuführen ist. Um diese näher zu betrachten ist die Anzahl der pro Elektron erfahrenen Streueignisse und der Ablenkwinkel entscheidend. Die mittlere Anzahl der elastischen Streueignisse \bar{n} lässt sich wie folgt bestimmen:

$$\bar{n} = \frac{s}{\lambda_{el}} . \quad (41)$$

Dabei ist s die Distanz, die das Elektron in der Probe zurückgelegt hat und λ_{el} ist die elastische mittlere freie Weglänge. Die mittlere Distanz, die sich das Elektron durch die Probe bewegt, bevor es diese verlässt, ist für Photoelektronen, die nicht inelastisch gestreut wurden, gleich der inelastischen mittleren freien Weglänge λ_{in} . Dies gilt für den Fall, dass die Probe deutlich dicker ist als die mittlere freie Weglänge. Für den Fall, dass die Größe des Nanopartikels ähnlich der mittleren freien Weglänge ist, ergibt sich eine deutlich kompliziertere Situation, da das Photoelektron das Nanopartikel auf verschiedenen Seiten verlassen kann.

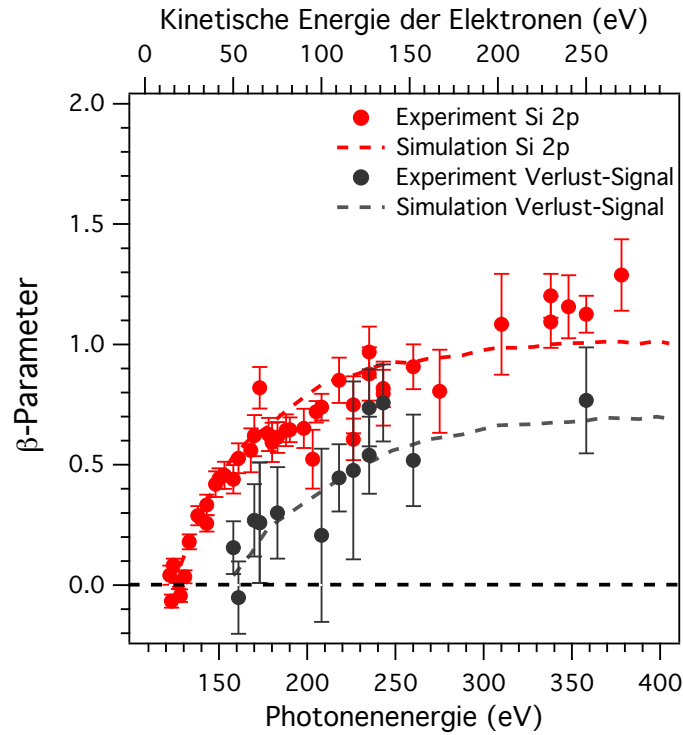


Abbildung 4.6: Vergleich des Anisotropieparameters β für die Si 2p-Photoemission und für das dazugehörige Verlustsignal, resultierend aus der einmaligen inelastischen Streuung der Si 2p-Photoelektronen.

Dies wäre der Fall für sehr kleine Nanopartikel bzw. für Photoelektronen mit sehr geringer kinetischer Energie, für die die inelastische mittlere freie Weglänge sehr groß wird. Allerdings treten beide Fälle in diesem Experiment nicht auf, daher kann die oben beschriebene einfache Annahme verwendet werden.

Da die Winkelverteilung der Photoelektronen nach einem elastischen Streueignis der Faltung der atomaren Winkelverteilung der Photoelektronen mit dem differentiellen elastischen Streuquerschnitt, der die Ablenkwinkel der gestreuten Photoelektronen beschreibt, entspricht, lässt sich aus der Reduzierung des β -Parameters die Anzahl der elastischen Streueignisse bestimmen. Dazu wurden mit Hilfe der SESSA-Software [101] für die unterschiedlichen kinetischen Energien der Photoelektronen die mittlere Anzahl der elastischen Streueignisse simuliert. Diese sind in Abbildung 4.7 als rote (Si 2p) und blaue (O 1s) Datenpunkte dargestellt. Für die Simulationen wurden die elastischen Streuquerschnitte aus der Literatur verwendet [100, 102].

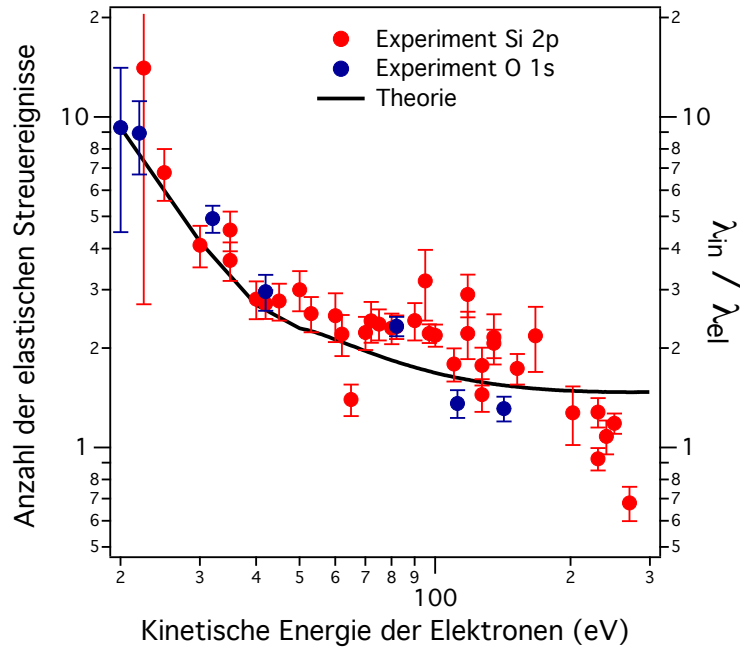


Abbildung 4.7: Mittlere Anzahl der elastischen Streuereignisse für die detektierten Si 2p- (rote Kreise) und O 1s-Photoelektronen (blaue Kreise). Die schwarze Linie beschreibt das Verhältnis aus inelastischer und elastischer mittlerer freier Weglänge ($\lambda_{in}/\lambda_{el}$). Details siehe Text.

Zum Vergleich ist in Abbildung 4.7 das Verhältnis aus inelastischer und elastischer mittlerer freier Weglänge als schwarze Linie dargestellt. Da die hier untersuchten Si 2p- und O 1s-Photoelektronen nur elastisch gestreut wurden, haben sie vor dem Verlassen des Partikels eine Distanz zurückgelegt, die im Mittel der inelastischen mittleren freien Weglänge entspricht. Aus diesem Grund entspricht das Verhältnis aus inelastischer und elastischer mittlerer freier Weglänge nach Gleichung (41) der Anzahl der elastischen Streuereignisse. Die inelastischen mittleren freien Weglängen, die der Literatur entnommen wurden, bewegen sich für den hier betrachteten kinetischen Energiebereich (20 - 300 eV) zwischen 2.1 nm ($E_{kin} = 20$ eV) und 1.3 nm ($E_{kin} = 300$ eV) mit einem Minimum bei $E_{kin} = 50$ eV [92, 102]. Die elastischen mittleren freien Weglängen steigen im Gegensatz zu den inelastischen mittleren freien Weglängen über den gesamten untersuchten kinetischen Energiebereich mit Werten zwischen 0.2 nm ($E_{kin} = 20$ eV) und 0.9 nm ($E_{kin} = 300$ eV) an [103, 105]. Wie in Abbildung 4.7 zu erkennen ist, nimmt die Anzahl der elastischen Streuereignisse über den untersuchten kinetischen Energiebereich stark

ab und stimmt damit mit der starken Reduzierung des β -Parameters für geringe kinetische Energien, wie sie in den Abbildungen 4.3 und 4.5 beobachtet werden kann, überein. Die in Abbildung 4.7 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, aus Winkelverteilungen von Photoelektronen Informationen über die relative Bedeutung der inelastischen und elastischen Streueignisse zu gewinnen. Allerdings ist es nicht möglich absolute Werte für die Streuparameter aus den experimentellen Daten zu erhalten.

4.3 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde die Winkelverteilung der Photoelektronen in SiO_2 -Nanopartikeln nach Photoionisation mittels weicher Röntgenstrahlung untersucht. Dabei wurden die energieabhängigen Anisotropieparameter für die Si 2p-, O1s- und die Valenzemission bestimmt. Im Vergleich zur Winkelverteilung der aus isolierten Silizium- und Sauerstoffatomen emittierten Elektronen konnte eine Reduzierung des β -Parameters beobachtet werden. Der Unterschied konnte auf die elastische Streuung der Photoelektronen an Nachbaratomen im Partikel zurückgeführt werden und mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen modelliert werden, indem elastische und inelastische Streuprozesse berücksichtigt wurden.

Obwohl keine absoluten Werte für die Streuparameter, wie inelastische und elastische mittlere freie Weglängen, erhalten wurden, wird deutlich, wie wichtig die Berücksichtigung von Streuprozessen beim Elektronentransport in Nanopartikeln für die Interpretation solcher winkelaufgelösten Photoelektronenspektren ist. Um die genannten Streuparameter quantitativ bestimmen zu können, wäre es möglich Kern-Schale-Nanopartikel zu untersuchen, in denen Materialien mit unterschiedlichen Streueigenschaften verwendet werden. Variiert man nun die Dicke der Schale bzw. des Kerns so lassen sich mittlere freie Weglängen aus vergleichbaren Experimente, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, ermitteln.

5 Photoelektronen- und Photonenemission von SiO₂-Nanopartikeln nach Ionisation durch IR-Kurzpulslaserstrahlung

5.1 Einführung

Zahlreiche Arbeiten beschäftigten sich in den vergangenen Jahren mit der Wechselwirkung von intensiven Laserfeldern und Partikeln im Größenbereich von einigen Nanometern. Dabei stand vor allem die Untersuchung von atomaren und molekularen Clustern im Vordergrund [39, 41]. Schon in früheren Experimenten konnte an Edelgasclustern die Bildung von hochgeladenen und energetischen Ionen [107, 108] beobachtet werden, die sich durch eine effiziente Absorption der intensiven Laserstrahlung erklären lässt. Diese führt zusätzlich zur Emission von schnellen Elektronen [109] und Röntgenphotonen [110]. Vergleichbare Prozesse konnten auch in Untersuchungen an Metallclustern beobachtet werden [111, 112]. In diesen Arbeiten wurde an Silberclustern mittels eines Anregungs-Nachweis-Experiments die Dynamik der Ionen- und Elektronenemission untersucht. Dabei konnte die Bildung und Ausdehnung eines heißen Nanoplasmas beobachtet werden. Zu einer bestimmten Verzögerungszeit der beiden Laserpulse kommt es zu einer maximalen Ionen- und Elektronenemission. Dies lässt sich durch eine resonante Kopplung zwischen Laserfeld und Nanoplasma erklären, die zu einer effizienteren Absorption der Laserstrahlung führt.

Vergleichbare Experimente wurden von *Antonsson et al.* an NaCl-Nanopartikeln durchgeführt [13]. Dabei konnte ebenfalls eine Abhängigkeit der Elektronenemission von der Verzögerungszeit der beiden Laserpulse beobachtet werden. Diese Dynamik konnte mit Hilfe von Modellrechnungen interpretiert werden. Dabei kommt es zu einer Metallisierung des Nanopartikels durch den Anregungspuls und einem resonanten Heizen des expandierenden Nanoplasmas durch den zeitverzögerten Nachweispuls.

Neben der Dynamik der Photoemission besteht auch ein verstärktes Interesse in der Untersuchung der Winkelverteilung der Photoelektronen. Diese hilft beim Verständnis des grundlegenden Ionisationsprozesses. Die plasmonische Feldverstärkung in Clustern führt in starken Laserfeldern zu einer anisotropen Emission von Elektronen. Dabei ist die Photoemission parallel zur Laserpolarisation be-

vorzugt gegenüber der Emission senkrecht zur Polarisations ebene des Laserfeldes. Dies haben Untersuchungen an Edelgas- und Metallclustern gezeigt und mit verschiedenen Modellen versucht zu erklären [109, 113–116].

In diesem Kapitel geht es um die Untersuchung der Starkfeld-Photoionisation von SiO₂-Nanopartikeln mittels eines IR-Kurzpuls lasers. Dabei werden zunächst Photoelektronenspektren nach Einzelpulsionisation hinsichtlich des Ionisationsprozesses diskutiert. Anschließend folgt die Untersuchung der Dynamik der Photoelektronen- und Photonenemission. Diese Untersuchungen knüpfen direkt an die Ergebnisse von *Antonsson et al.* an [13]. Abschließend werden winkel- und energieaufgelöste Photoelektronenspektren diskutiert. Auch hier können Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Prozesse der Ionisation und Beschleunigung der Elektronen gezogen werden.

5.2 Photoelektronenspektren

Abbildung 5.1 zeigt typische Flugzeitphotoelektronenspektren von SiO₂-Nanopartikeln ($d = 92 \pm 9$ nm) aufgenommen nach Photoionisation durch Femtosekundenlaserstrahlung ($\lambda = 804$ nm, $\tau = 85$ fs, $I = 1 - 7 \cdot 10^{13}$ W/cm²). Da die Konzentration der Nanopartikeldispersion so gewählt wurde, dass im Wechselwirkungszentrum im zeitlichen Mittel nur ein Nanopartikel vorliegt, ist es nicht möglich bei einer Laserrepetitionrate von 1 kHz mit jedem Laserpuls ein Nanopartikel zu ionisieren. Die Trefferrate ist abhängig von der Laserintensität und der verwendeten Nanopartikelgröße und beträgt im Durchschnitt ca. 10%. Um aussagekräftige Photoelektronenspektren aufnehmen zu können, wurde ein Datenaufnahmeprogramm erstellt, das Spektren von Laserschüssen ohne Nanopartikeltreffer aussortiert.

In Abbildung 5.1 ist oben die Photoelektronenausbeute als Funktion der Flugzeit gezeigt, wobei über 10000 Laserschüsse gemittelt wurde. In dem unteren Spektrum wurde bei gleicher Laserintensität ($I = 7 \cdot 10^{13}$ W/cm²) das Spektrensortierprogramm verwendet und über 1000 Treffer gemittelt. Die dargestellten Photoelektronenausbeuten pro Laserpuls unterscheiden sich um den Faktor 10 und auch die Signale bei kurzen Flugzeiten sind deutlich ausgeprägter. Das schmale Signal bei einer Flugzeit von $t = 0$ μ s entspricht der Lichtemission der Nanopartikel. Dabei besteht die Lichtemission sowohl aus kohärenten als auch aus inkohärenten Anteilen. Als kohärente Lichtemission wird die Erzeugung von

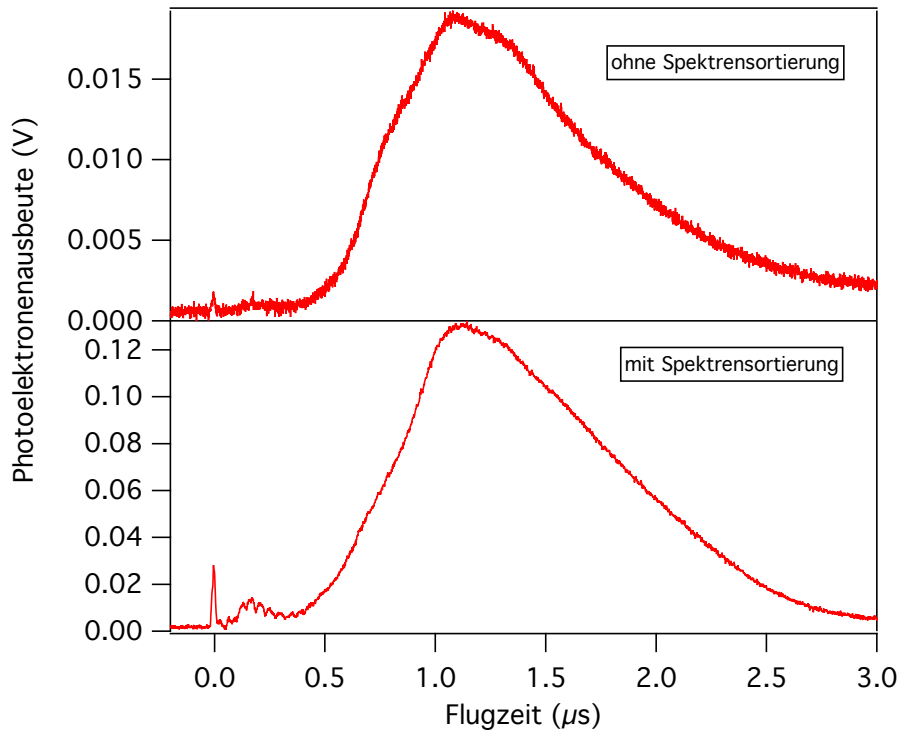


Abbildung 5.1: Flugzeitphotoelektronenspektren von SiO_2 -Nanopartikeln ($d = 92 \pm 9 \text{ nm}$) nach Photoionisation mit IR-Kurzpuls laserstrahlung ($\lambda = 804 \text{ nm}$, $\tau = 85 \text{ fs}$, $I = 7 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$) mit und ohne Spektrensartierung.

höheren Harmonischen erwartet. Diese entstehen durch die Rekombination eines im Laserfeld beschleunigten Elektrons mit dem ionischen Rumpf [117] (vgl. Kapitel 2.2.1). Zu den zu erwartenden inkohärenten Anteilen zählen Plasmastrahlung, Fluoreszenz und Bremsstrahlung. Eine spektrale Analyse der Photonenemission der Nanopartikel war im Rahmen der Experimente nicht möglich. Daher kann der relative Anteil der inkohärenten Beiträge nicht aufgeschlüsselt werden. Bekannt ist allerdings, dass die Empfindlichkeit der Mikrokanalplatten im Detektor für Strahlung erst oberhalb einer Photonenenergie von 8 eV ansteigt [118]. Nachfolgend wurde ein Aluminium-Filter (Lulex, 1512 Å Aluminium) zwischen Wechselwirkungszentrum und Eintrittsblende des magnetischen Flaschenspektrometers gebracht, der zur Folge hatte, dass kein Photonensignal im Spektrum mehr beobachtbar war. Aluminium besitzt eine hohe Transmission für Photonen im Energiebereich von 20 - 70 eV. Oberhalb von 70 eV sinkt die Transmission auf unter 10%. Die Transmission steigt dann erst oberhalb einer Energie von 200 eV

wieder an [119]. Dies bedeutet, dass die emittierten Photonen eine Energie im Bereich von 8 - 20 eV bzw. 70 - 200 eV besitzen müssen.

Um die kinetischen Energien der emittierten Photoelektronen bestimmen zu können, müssen die Flugzeitspektren in eine Energieskala konvertiert werden. Die Kalibrierung der Flugzeiten erfolgte über die *above-threshold*-Ionisation der Xenon 5p-Photoelektronen [38]. In Abbildung 5.2 sind energiekonvertierte Photoelektronenspektren für verschiedene Laserintensitäten dargestellt. Es wird deut-

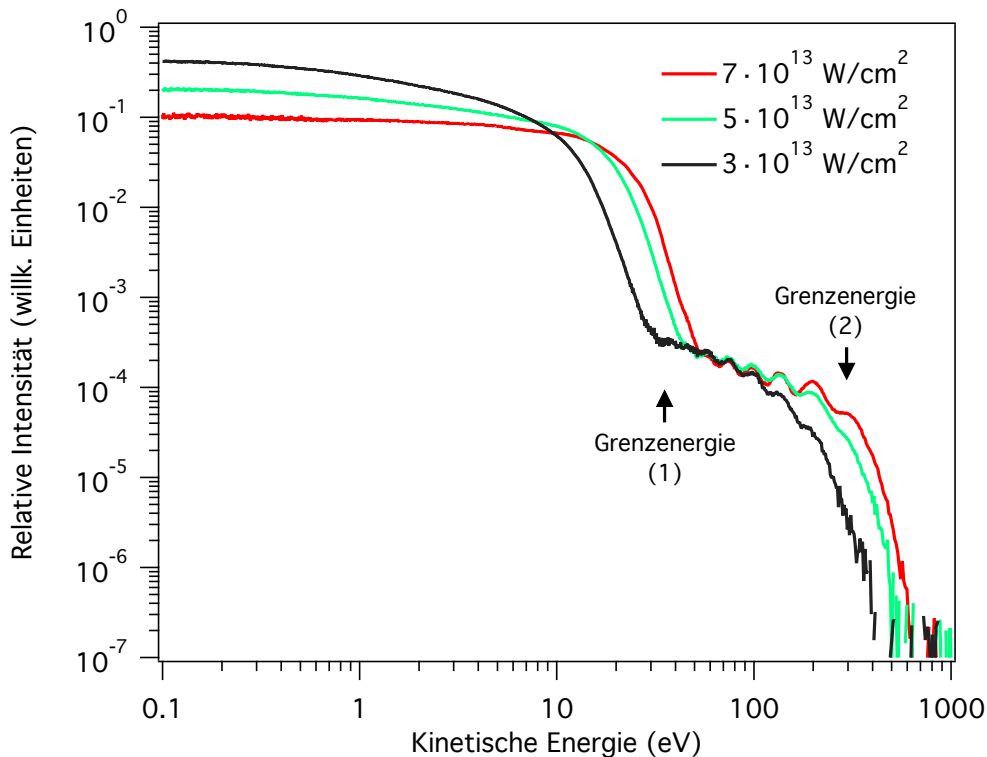


Abbildung 5.2: Energiekonvertierte Photoelektronenspektren von SiO_2 -Nanopartikeln ($d = 92 \pm 9$ nm) nach Photoionisation mit IR-Kurzpuls laserstrahlung für verschiedene Laserintensitäten.

lich, dass die Photoelektronenspektren, nicht wie im Fall von Xenon die typischen Signalformen der *above-threshold*-Ionisation zeigen. Die kinetische Energieverteilung ist vielmehr kontinuierlich. Weiterhin ist erkennbar, dass hauptsächlich Elektronen mit einer kinetischen Energie kleiner als 10 eV emittiert werden. Dieser Anteil setzt sich aus direkten Elektronen und sekundär gestreuten Elektronen zusammen. Die direkten Elektronen verlassen nach der Tunnelionisation ohne Kollision das Nanopartikel und können so direkt detektiert werden. Die Grenzenergie,

also die maximale kinetische Energie, der direkten Photoelektronen wird in der Literatur mit $4.74 U_p$ angegeben [19]. Dabei beschreibt U_p die ponderomotive Energie des Elektrons (vgl. Kapitel 2.2). Bei einer Laserintensität von $5 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ entspricht das einer kinetischen Energie von 14.3 eV. In den Photoelektronenspektren in Abbildung 5.2 ist für diese Energie kein klarer Abfall erkennbar. Da der Anteil der direkten Photoelektronen sehr gering sein sollte, ist dies nicht überraschend. Allerdings sind zwei Kurvenabfälle bei höheren kinetischen Energien klar abgrenzbar. Diese beiden Grenzenergien werden im Folgenden als Grenzenergie (1) und (2) bezeichnet. Da es in der doppelt-logarithmischen Auftragung in Abbildung 5.2 schwer ist, die Grenzenergien bestimmen zu können, wurden dafür die Flugzeitspektren verwendet.

Abbildung 5.3 zeigt die Bestimmung der beiden Grenzenergien durch lineare Anpassung. Es wurde die Methode der linearen Anpassung gewählt, da ein linearer Abfall der Intensitäten beobachtet wurde und die Bestimmung des jeweiligen Grenzwerts deutlich leichter als bei einer quadratischen Anpassung ist. Aus den so erhaltenen Flugzeiten konnten die kinetischen Energien mittels der Kalibrierkurve berechnet werden.

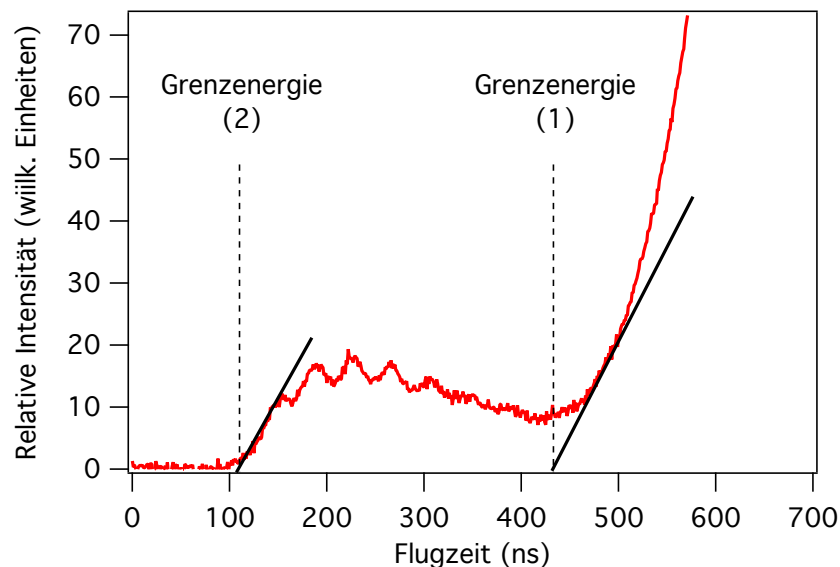


Abbildung 5.3: Bestimmung der Grenzenergien im Flugzeitspektrum.

In Abbildung 5.4 sind die so bestimmten Grenzenergien für verschiedene Laserintensitäten aufgetragen. Dabei wurden die Laserintensitäten nach Gleichung (6) in

das ponderomotive Potential umgerechnet. Dabei entspricht eine Laserintensität von $5 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ einem ponderomotiven Potential von 3 eV.

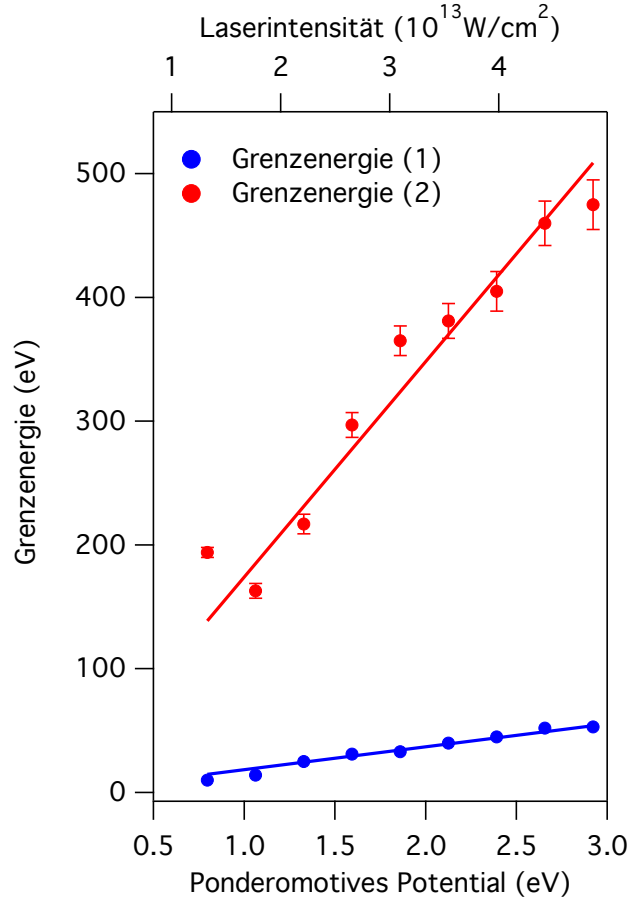


Abbildung 5.4: Abhängigkeit der Grenzeenergien von dem ponderomotiven Potential bzw. der Laserintensität. Die experimentellen Daten wurden linear angepasst. Für die größeren Grenzeenergien beträgt der Anstieg der linearen Anpassung $170 \pm 10 U_p$ (rote Linie). Für die kleineren Grenzeenergien liegt der Anstieg bei $19 \pm 1 U_p$ (blaue Linie).

Die Messdaten wurden linear angepasst, wobei der Durchgang der linearen Anpassung durch den Koordinatenursprung festgelegt wurde. Aus den Anstiegen der beiden linearen Anpassungen konnten die Grenzeenergien (1) und (2) bestimmt werden. Dabei beträgt die Grenzeenergie (1) $19 \pm 1 U_p$ und für die Grenzeenergie (2) konnte ein Wert von $170 \pm 10 U_p$ erhalten werden. In der Arbeit von *Zherebtsov et al.* [19] wurde die Elektronenemission von SiO_2 -Nanopartikeln in intensiven *few-cycle*-Laserfeldern untersucht. Dabei waren sowohl die Wellenlän-

ge ($\lambda = 720$ nm), als auch die Intensitäten der verwendeten Laserstrahlung ($I = 1 - 4.5 \cdot 10^{13}$ W/cm²) vergleichbar mit dem hier durchgeführten Experiment. Der Unterschied der beiden Experimente besteht in der verwendeten Pulsdauer, die in dem Experiment von *Zherebtsov et al.* 5 fs betrug. Die aufgenommenen kinetischen Energieverteilungen sind vergleichbar mit den hier gezeigten Spektren. Allerdings zeigte die Photoemission nach Ionisation mit den sehr kurzen Laserpulsen nur eine Grenzenergie bei $53.0 \pm 0.6 U_p$. Diese im Vergleich zur *above-threshold*-Ionisation von Xenon ($10 U_p$) sehr hohe Grenzenergie konnte durch einen neuartigen Beschleunigungsmechanismus erklärt werden. Dabei werden zunächst Elektronen durch Tunnelionisation aus Si-Atomen emittiert und im effektiven elektrischen Feld beschleunigt. Diese können dann zur Nanopartikeloberfläche zurückkehren an der sie daraufhin zurückgestreut werden. Die höheren kinetischen Energien der Photoelektronen konnten durch Modellrechnungen beschrieben werden. Dabei wurde gezeigt, dass hauptsächlich das effektive elektrische Feld nahe der Nanopartikeloberfläche verantwortlich ist für die hohe Beschleunigung der Elektronen. Wichtige Faktoren sind hierbei die Polarisierung der elektrischen Nanopartikel, die zu einer Feldverstärkung in der Nähe des Nanopartikels führt und das Coulombfeld, das sich aufgrund vorhandener freier Ladungsträger ausbildet [19].

Die in diesem Experiment bestimmte Grenzenergie (1) von $19 \pm 1 U_p$ liegt in derselben Größenordnung wie die klassische atomare Grenzenergie von $10 U_p$. Verwendet man die modifizierte Variante, die die Verstärkung des elektrischen Feldes an den Polen des Nanopartikels berücksichtigt, so erhält man als Grenzenergie $10 \alpha^2 U_p = 23.72 U_p$. Dabei wurde ein Verstärkungsfaktor von $\alpha = 1.54$ verwendet [19]. Die zweite Grenzenergie, die bei $170 \pm 10 U_p$ liegt, ist deutlich größer als die von *Zherebtsov et al.* bestimmte Grenzenergie. Die Abweichung lässt sich durch die längere Pulsdauer und die nicht definierte Phase des Laserfeldes der ionisierenden Strahlung erklären. Während das Nanopartikel in den *few-cycle*-Laserfeldern nur wenige Oszillationen des elektrischen Feldes erfährt, sind es bei einer Pulsdauer von 85 fs mehr als 30 Oszillationen. Für die langen Laserpulse ist es somit möglich, dass das Elektron mehrfach gestreut wird und somit eine höhere kinetische Energie erhält. Zusätzlich kommt es zu der Ausbildung eines Nanoplasmas, da, bei zwar vergleichbaren Laserintensitäten, aufgrund der längeren Pulsdauer ca. das 20-fache der Energie im Partikel deponiert wird. Frü-

here Studien an Silberclustern unter vergleichbaren Bedingungen haben gezeigt, dass es auch dort zur Ausbildung eines Nanoplasmas kommt und die emittierten Elektronen kinetische Energien von mehr als $100 U_p$ aufweisen können [116]. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es neben der Betrachtung der Streuprozesse der Elektronen an der Nanopartikeloberfläche auch wichtig ist, das Ausbilden des Nanoplasmas zu berücksichtigen, um die hohen Grenzenergien unter den hier verwendeten Bedingungen erklären zu können. Modellrechnungen waren im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, sollen aber zukünftig helfen, die genauen Prozesse der Elektronenbeschleunigung in durch Starkfeld-ionisierten Nanopartikeln zu verstehen.

5.3 Dynamik der Photoelektronen- und Photonenemission

Um die Dynamik der Photoelektronen- und Photonenemission von SiO_2 -Nanopartikeln zu untersuchen, wurde ein Ein-Farben Anregungs-Nachweis-Experiment verwendet. Die SiO_2 -Nanopartikel wurden dafür zunächst mit einem intensiven Anregungspuls ($I = 3 - 7 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$) ionisiert. Ein weniger intensiver Nachweispuls trifft zeitverzögert auf das Nanopartikel und ionisiert es zusätzlich. Abbildung 5.5(a) zeigt das zweidimensionale Photoelektronenspektrum für eine Anregungspulsintensität von $3 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$. In Abbildung 5.5(b) ist ein vergrößerter Ausschnitt dargestellt, der die Dynamik der Photonenemission zeigt. Aus diesem zweidimensionalen Spektrum wurden die dazugehörigen Photoelektronen- und Photonenausbeutekurven in Abbildung 5.6 erhalten, indem der gesamte kinetische Energiebereich der Elektronenemission bzw. der Bereich der Lichtemission integriert und als Abhängigkeit der Zeitverzögerung dargestellt wurde.

Abbildung 5.6(a) zeigt die so ermittelten Photoelektronenausbeutekurven für verschiedene Intensitäten des Anregungspulses. Dabei treffen bei einer Zeitverzögerung von 0 ps beide Laserpulse gleichzeitig auf das Nanopartikel. Für positive Verzögerungszeiten ionisiert zuerst der Anregungspuls mit der in der Abbildung angegebenen Intensität das Nanopartikel und nachfolgend trifft der Nachweispuls mit einer Intensität von $2 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ auf das Partikel. Es ist erkennbar, dass die Photoelektronenausbeutekurven Maxima bei Zeitverzögerungen im Bereich von 10 - 20 ps erreichen und sich für längere Verzögerungszeiten wieder dem Niveau annähern, das zum Zeitpunkt $t = 0$ ps erreicht wird.

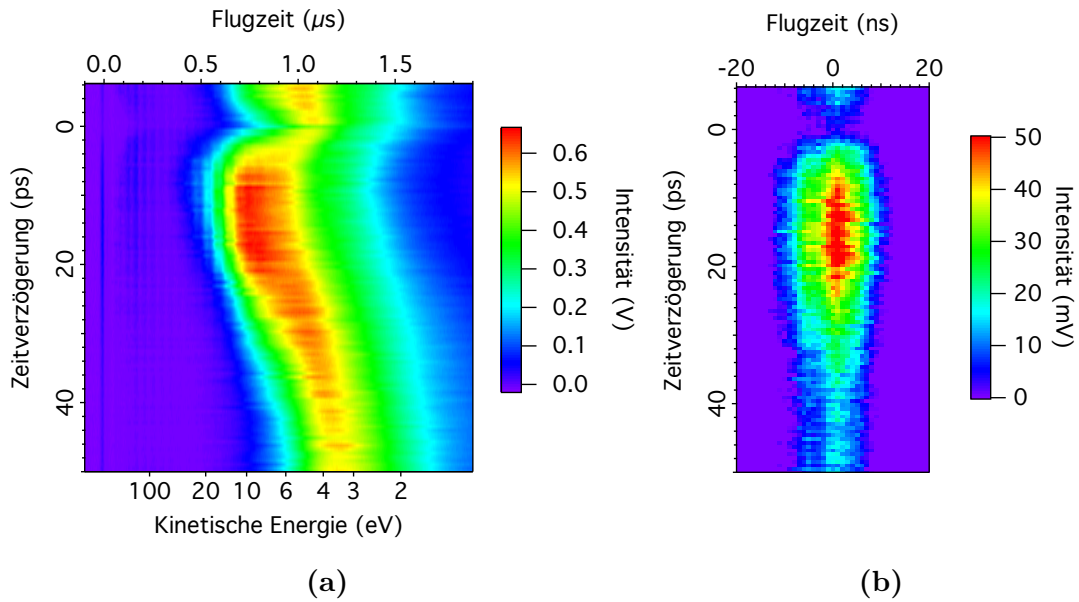


Abbildung 5.5: (a): Zweidimensionales Photoelektronenspektrum von SiO_2 -Nanopartikeln ($d = 92 \pm 9$ nm). Die Intensitäten des Anregungspulses und des Nachweispulses betragen $3 \cdot 10^{13}$ W/cm² bzw. $2 \cdot 10^{13}$ W/cm². (b): Vergrößerter Ausschnitt aus dem in (a) dargestellten Photoelektronenspektrum. Das Spektrum zeigt das Lichtsignal als Funktion der Zeitverzögerung.

Vor Kurzem wurden Ergebnisse aus unserer Arbeitsgruppe publiziert, in denen die Photoemission von Natriumchlorid-Nanopartikeln untersucht wurde [13]. Die Ergebnisse lassen sich direkt mit den hier erzielten Ergebnissen vergleichen, da sie unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommen wurden. Lediglich die Zusammensetzung der untersuchten Nanopartikel unterscheidet sich. Die Ursache für den beobachteten zeitlichen Anstieg in der Photoemission liegt in einer resonanten Plasmonenanregung des expandierenden Nanoplasmas durch den Nachweispuls. Dabei ionisiert der Anregungspuls durch Tunnelionisation das Nanopartikel und es kommt zur Ausbildung eines überkritischen Nanoplasmas. Die durch den Anregungspuls deponierte Energie wird nachfolgend durch Stoßionisation im Partikel verteilt. Das dadurch entstandene hoch ionisierte Nanoplasma bestrebt nun durch Coulombexplosion und hydrodynamische Expansion seine Ionendichte zu verringern. Durch die zeitliche Änderung der Ionendichte des Nanoplasmas ändern sich auch die transienten optischen Eigenschaften des Nanoplasmas. Mit Hilfe des zeitlich verzögerten Nachweispulses kann so die Expansionsdynamik untersucht werden, da es einen Zeitpunkt gibt, an dem es möglich ist, das Nano-

plasma resonant zu heizen. Der Prozess des resonanten Heizens wurde bereits an Edelgasclustern beobachtet [120]. Die verstärkte Absorption des Nachweispulses führt zu einer verstärkten Elektronenemission.

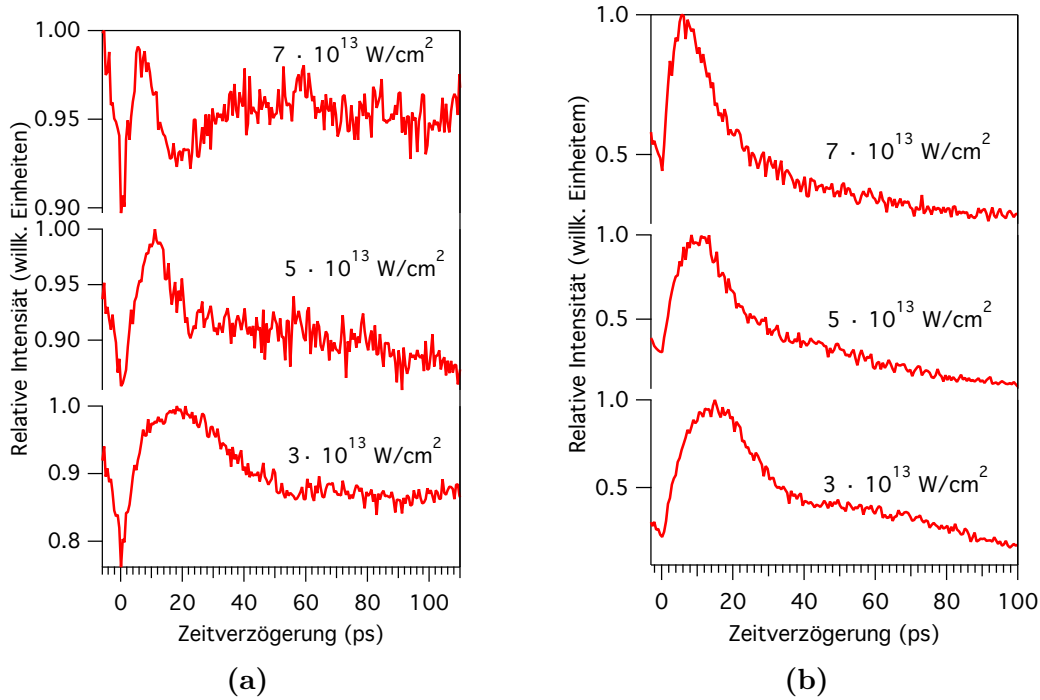


Abbildung 5.6: (a): Zeitabhängige Photoelektronenausbeutekurven von SiO_2 -Nanopartikeln ($d = 92 \pm 9 \text{ nm}$) bei verschiedenen Intensitäten des Anregungspulses. (b): Zeitabhängige Photonenausbeutekurven bei verschiedenen Intensitäten des Anregungspulses. Die Intensität des Nachweispulses beträgt $2 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

Geht man davon aus, dass man das System als ideale, homogene und perfekt leitende Kugel beschreiben kann, so gilt abgeleitet aus der Mie-Theorie für die Plasmonenfrequenz des Nanoplasmas [39]:

$$\omega_{Mie} = \sqrt{\frac{e^2 n_0}{3 \epsilon_0 m_e}}. \quad (42)$$

Dabei beschreibt n_0 die Dichte der ionischen Hintergrundladungen, ϵ_0 entspricht der elektrischen Feldkonstanten im Vakuum, e ist die elektrische Elementarladung und m_e ist die Masse des Elektrons. Kommt es nun zur Expansion des überkritischen Nanoplasmas, so sinkt die Ionendichte bis sie die kritische Ionendichte n_{crit}

erreicht hat, bei der eine resonante Kopplung des Laserfeldes mit dem Plasma möglich ist. Zu diesem Zeitpunkt gilt:

$$\omega_{Mie} = \omega_{Laser} . \quad (43)$$

Daraus folgt für die kritische Ionendichte n_{crit} :

$$n_{crit} = \frac{3 \epsilon_0 m_e \omega_{Laser}^2}{e^2} . \quad (44)$$

Es wird deutlich, dass allein die effektive Geschwindigkeit der Expansion für die optimale Verzögerungszeit des Nachweispulses verantwortlich ist. Betrachtet man Abbildung 5.6(a), so wird deutlich, dass die Geschwindigkeit der Expansion von der Intensität des Anregungspulses abhängt. So sinkt die optimale Zeitverzögerung bei zunehmender Energie des Anregungspulses. Das bedeutet, dass die Geschwindigkeit der Expansion ansteigt, wenn die Energie, die vom Nanopartikel absorbiert wird, zunimmt.

Der Unterschied im verwendeten Nanopartikelmaterial im Vergleich zur Arbeit von *Antonsson et al.* sollte auf die Dynamik der Photoemission keinen Einfluss haben. Da die Ionisationspotentiale von NaCl und SiO₂ sehr ähnlich sind, kommt es unter den gegebenen Bedingungen für beide Materialien zum Ausbilden und zur Expansion des Nanoplasmas und damit auch zum Auftreten des Prozesses des resonanten Heizens durch den Nachweispuls.

Betrachtet man die Breite der Maxima, so wird deutlich, dass diese mit zunehmender Laserintensität abnimmt. Die Breite der Maxima wird durch zwei Ursachen bestimmt. Dabei führt eine breite Größenverteilung der untersuchten Partikel zu einem breiteren Maximum in den zeitabhängigen Ausbeutekurven. Da für die hier untersuchten Nanopartikel die Größenverteilung lediglich 10% beträgt, sollte diese keinen großen Einfluss auf die Breite der Maxima haben. Eine weitere Ursache für die Breite der Maxima, liegt in dem Prozess der Coulombexplosion begründet. Da die Explosion des Nanopartikels von außen nach innen abläuft, gibt es je nach Fortschreiten der Explosion unterschiedliche Zeitpunkte, an denen die resonante Absorption des zweiten Laserpulses möglich ist. Dadurch kommt es zu einem zeitlichen Ausschmieren des Maximums. Da die Geschwindigkeit der Coulombexplosion mit zunehmender Laserintensität zunimmt, nimmt die Breite der Maxima für höhere Laserintensitäten ab.

Abbildung 5.6(b) zeigt die zeitabhängigen Ausbeutekurven der Photonenemission. Das zeitliche Verhalten der Photonenemission lässt sich gut mit der Elektronenemission vergleichen. Die Zunahme des Lichtsignals unter Resonanzbedingungen ist dabei deutlich größer als für die Elektronenemission. Da eine spektrale Analyse der Photonenemission, wie oben beschrieben, nicht möglich war, ist es schwer die Ursachen der Maximierung des Lichtsignals unter Resonanzbedingungen zu diskutieren. Allerdings sollte auch hier der Mechanismus der Expansion des überkritischen Nanoplasmas und die darauffolgende verstärkte Absorption des Nachweispulses als Erklärung dienen.

In der zweidimensionalen Darstellung in Abbildung 5.5(a) ist zusätzlich erkennbar, dass es für die optimale Verzögerungszeit nicht nur zu einer Maximierung der Photoemission, sondern auch zu einer Maximierung der kinetischen Energie der Photoelektronen kommt. Dies lässt sich ebenfalls durch die verstärkte Absorption des Nanoplasmas unter resonanten Bedingungen erklären. Eine solche Erhöhung der kinetischen Energie der Photoelektronen konnte bereits in Anregungs-Nachweisexperimenten an Silberclustern beobachtet werden [115]. Dort wurden die Ergebnisse durch Simulationen an Na_{147} -Clustern, die als Modellsystem dienen, unterstützt. Die maßgebliche Ursache für die Maximierung der kinetischen Energie der Photoemission unter resonanten Bedingungen liegt in einem Mechanismus, der als Oberflächenplasmonen-unterstützte Rückstreuung in Clustern (engl: surface-plasmon assisted rescattering in clusters, SPARC) bezeichnet wird. Dabei werden die Elektronen nach der Laseranregung nicht an der Clusteroberfläche gestreut, sondern sind in der Lage, den Cluster zu durchqueren und somit durch das plasmonenverstärkte Polarisationsfeld zusätzlich beschleunigt zu werden. Allerdings sind die von *Fennel et al.* untersuchten Silbercluster mit einem Durchmesser von 3.4 ± 0.8 nm deutlich kleiner als die hier untersuchten SiO_2 -Nanopartikel. Ein Durchqueren solch großer, dichter Nanopartikel ist in Einpuls-Experimenten nicht möglich, da die inelastische mittlere freie Weglänge für Elektronen mit kinetischen Energien kleiner als 500 eV in SiO_2 im Bereich von 1 - 2 nm liegt [92]. Für Zwei-Puls-Experimente besteht die Möglichkeit, dass bei der optimalen Verzögerungszeit die Ionendichte des Nanoplasmas so herabgesetzt ist, dass ein Durchdringen der hoch angeregten Photoelektronen möglich ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die hier gezeigten Ergebnisse zur Dynamik der Photoelektronen- und Photonenemission direkt an die Ergebnisse von

Antonsson et al. [13] zur Dynamik der Photoemission von NaCl-Nanopartikeln anknüpfen. Die optimalen Verzögerungszeiten befinden sich in einer ähnlichen Größenordnung und auch die Abhängigkeit von der Intensität des Anregungspulses ist vergleichbar.

5.4 Winkelverteilung der Photoelektronenemission

Um winkel- und energieaufgelöste Photoelektronenspektren aufnehmen zu können, ist es nicht möglich, das zuvor verwendete magnetische Flaschenspektrometer einzusetzen. Mit ihm ist es möglich, einen großen Raumwinkel an Elektronen einzusammeln. Da in diesem Kapitel aber gerade eine hohe Winkelauflösung des Spektrometers wichtig ist, um die Winkelverteilung der Photoemission bestimmen zu können, wurde das magnetische Flaschenspektrometer durch Entfernen des Magnets in ein feldfreies Flugzeitphotoelektronenspektrometer umgewandelt. Durch Verwenden einer $\lambda/2$ -Platte (Verzögerungsplatte) ist es möglich, die Polarisation der Laserstrahlung zu verändern. Abbildung 5.7 zeigt Flugzeitphotoelektronenspektren von SiO_2 -Nanopartikeln ($d = 92 \pm 9 \text{ nm}$) nach der Ionisation mit 800 nm Laserstrahlung bei einer Intensität von $4.5 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Die beiden dargestellten Flugzeitspektren unterscheiden sich in der Polarisation der ionisierenden Laserstrahlung. Das blaue Spektrum zeigt die Photoemission für den Fall, dass die Laserstrahlung senkrecht zur Spektrometerachse polarisiert ist. Für das rote Spektrum wurde die Laserpolarisation parallel zur Spektrometerachse gewählt. Es ist erkennbar, dass die Photoemission vor allem für hohe kinetische Energien für den Fall der parallel zur Spektrometerachse polarisierten Laserstrahlung vergrößert ist. Um die Winkelverteilung der Photoemission quantifizieren zu können, wird der Asymmetriefaktor γ eingeführt:

$$\gamma = \frac{I_0 - I_{90}}{I_0 + I_{90}}. \quad (45)$$

Der in Kapitel 4.2 verwendete Anisotropieparameter β wird hier nicht verwendet, da es sich hier um Multiphotonenionisationsprozesse handelt. Die Winkelverteilung der Photoelektronen ist deutlich komplexer und kann nicht durch die in Gleichung (37) dargestellte Kosinusverteilung beschrieben werden. Daher wird für die Quantifizierung der Winkelverteilung in diesem Fall der Quotient aus Differenz und Summe der Photoemissionen für die beiden Laserpolarisationen, parallel (I_0)

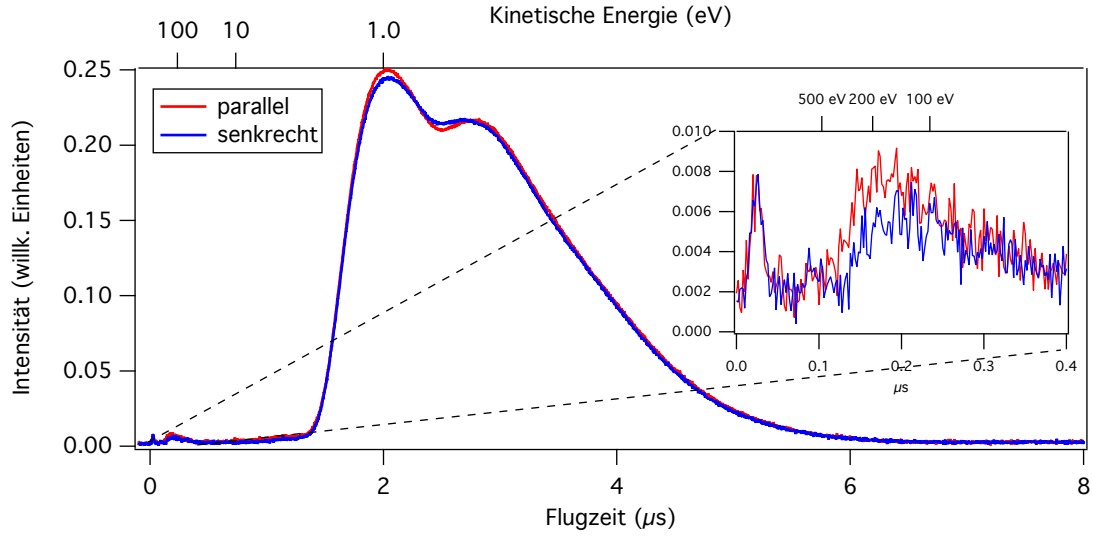


Abbildung 5.7: Flugzeitphotoelektronenspektren von SiO_2 -Nanopartikeln ($d = 92 \pm 9$ nm) nach Photoionisation mit parallel (rot) bzw. senkrecht (blau) zur Spektrometerachse polarisierter IR-Kurzpuls laserstrahlung ($I = 4.5 \cdot 10^{13}$ W/cm²). Der Ausschnitt zeigt einen vergrößerten Bereich der schnellen Photoelektronen und der Lichtemission.

und senkrecht (I_{90}), verwendet. Zur Bestimmung von I_0 und I_{90} wurde jeweils die Photoemission für parallele und senkrechte Laserpolarisation in Flugzeitintervallen von 20 ns integriert. Rechnet man dann die Flugzeitintervalle in kinetische Energien um, so erhält man die in Abbildung 5.8 dargestellte Kurve. Es ist erkennbar, dass der Asymmetriefaktor γ ausschließlich positive Werte annimmt. Das bedeutet, dass die Elektronen vorzugsweise entlang des Polarisationsvektors der ionisierenden Strahlung emittiert werden. Zusätzlich wird deutlich, dass γ eine starke Abhängigkeit von der kinetischen Energie zeigt. Für geringe kinetische Energien ($E < 1$ eV) ist $\gamma = 0$, was für eine isotrope Winkelverteilung der Elektronen spricht. Dies lässt sich durch die hohe Anzahl von inelastischen Streueignissen erklären, die diese Elektronen erfahren haben. Diese führen zu einem Verlust der Winkelinformation und damit zu einer isotropen Verteilung. Für größere kinetische Energien sind zwei ausgeprägte Bereiche erkennbar, in denen γ größer als 0 ist. Dabei gibt es einen kinetischen Energiebereich von 2 bis 40 eV mit einem maximalen Asymmetriefaktor von $\gamma = 0.4$ bei einer kinetischen Energie von 8 eV. Wie bereits in Kapitel 5.2 erwähnt, erhalten die Photoelektronen in diesem Energiebereich ihre kinetische Energie durch Streuung an der Nanopartikelober-

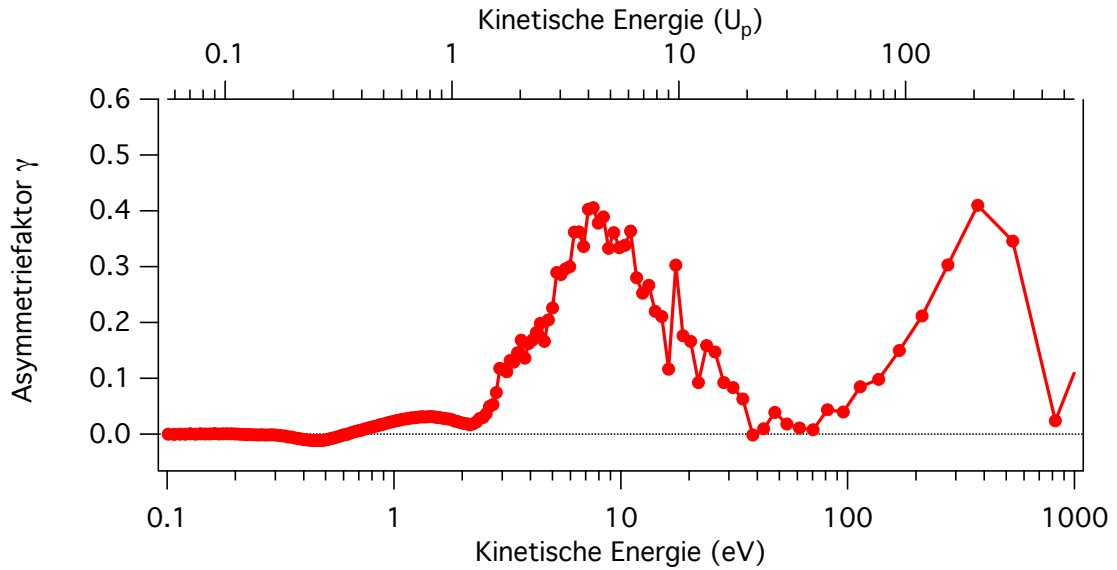


Abbildung 5.8: Abhängigkeit des Asymmetriefaktors γ von der kinetischen Energie für die Ionisation von SiO_2 -Nanopartikeln ($d = 92 \pm 9 \text{ nm}$) mit Laserstrahlung bei einer Intensität von $4.5 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

fläche. Da die Beschleunigung des Elektrons im effektiven elektrischen Feld und seine Rückkehr zur Nanopartikeloberfläche entlang der Polarisationsrichtung des Laserfeldes erfolgt, sollte die Photoemission parallel zum Polarisationsvektor des Laserfeldes erhöht sein [19]. Dies erklärt den in Abbildung 5.8 erkennbaren positiven Asymmetriefaktor für diesen Energiebereich. Der zweite ausgeprägte Bereich mit erhöhtem Asymmetriefaktor ist für kinetische Energien oberhalb von 100 eV zu finden. Aufgrund der geringen Punktdichte in diesem Bereich ist eine klare Abgrenzung im hohen kinetischen Energiebereich nicht möglich. Die in Kapitel 5.2 bestimmte Grenzenergie (2) von 480 eV sollte aber als obere Grenze dienen. Für diesen Bereich gibt es ebenfalls ein Maximum von $\gamma = 0.4$ bei einer kinetischen Energie von ca. 400 eV. Der bestimmte Asymmetriefaktor zeigt, dass die Photoemission in diesem Energiebereich ebenfalls parallel zur Laserpolarisation verstärkt ist. Somit sollte auch die Erzeugung dieser sehr energetischen Photoelektronen auf einem Mechanismus beruhen, der abhängig von der Polarisation des Nanopartikels ist. Für energetische Elektronen, die aus einem Nanoplasma emittieren, wird erwartet, dass sie eine isotrope Winkelverteilung zeigen. Da dies hier nicht der Fall ist, scheint der von *Zherebtsov et al.* vorgeschlagene Mechanismus

der Beschleunigung der Elektronen durch Streuung an der Nanopartikeloberfläche, auch für die energetischen Elektronen zuzutreffen [19].

Abbildung 5.9 zeigt einen Vergleich der kinetischen Energieabhängigkeit des Asymmetriefaktors für drei verschiedene Laserintensitäten. Es ist erkennbar, dass sich die drei Kurven in ihrem Verlauf stark ähneln. Allerdings steigt der Asymmetriefaktor für die geringste Laserintensität von $3.5 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ an. So ist ein Maximum von $\gamma = 0.6$ für die beiden ausgeprägten Energiebereiche zu erkennen. Eine Erklärung hierfür könnte die verstärkte Ausbildung eines Nanoplasmas bei höheren Laserintensitäten sein, die zu einer isotropen Winkelverteilung der Photoelektronen führt und damit zu einer Erniedrigung des Asymmetriefaktors. Somit ist der Anteil der Photoelektronen, die durch Streuung an der Nanopartikeloberfläche beschleunigt werden und damit eine asymmetrische Winkelverteilung zeigen, abhängig von der Laserintensität.

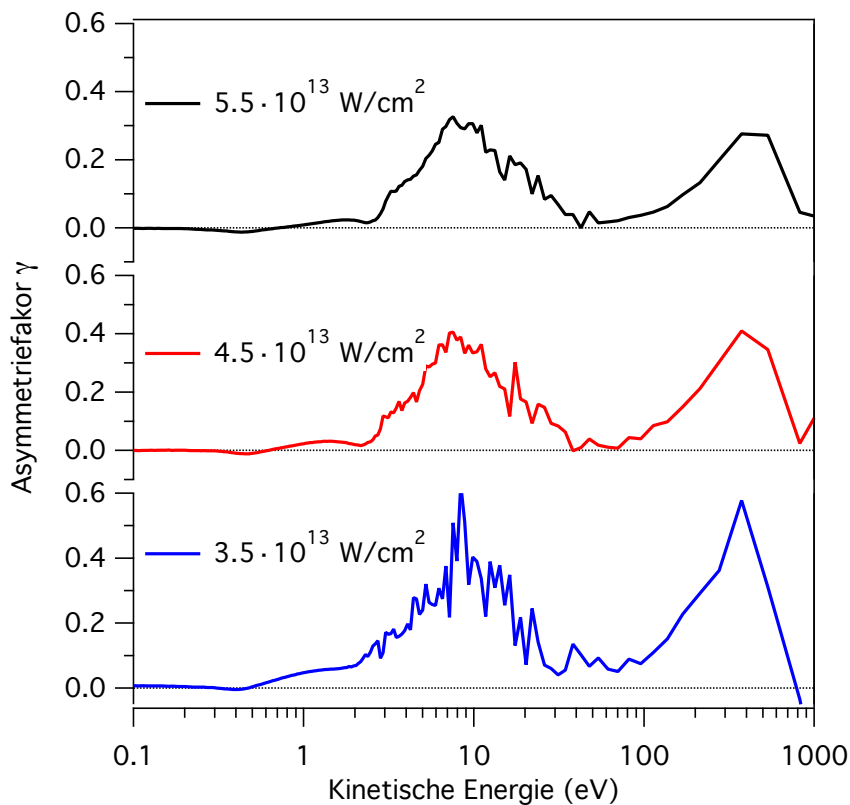


Abbildung 5.9: Vergleich der kinetischen Energieabhängigkeit des Asymmetriefaktors für verschiedene Laserintensitäten.

5.5 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde die Photoionisation von SiO₂-Nanopartikeln mittels IR-Kurzpulslaserstrahlung untersucht. Dabei wurden sowohl Einzelpuls- als auch Doppelpulsexperimente durchgeführt. Die aus den Photoelektronenspektren ermittelten Grenzenergien der schnellen Photoelektronen zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Laserintensität. Die Grenzenergie der schnellsten Elektronen ist mit $170 \pm 10 U_p$ deutlich höher als die bisher beobachtete Grenzenergie in intensiven *few-cycle*-Laserfeldern in der Arbeit von *Zherebtsov et al.* [19]. Dies erklärt sich aus der Verwendung längerer Laserpulse und dem Ausbilden eines Nanoplasmas. Um die Dynamik der Photoelektronen- und Photonenemission zu untersuchen wurden Anregungs-Nachweis-Experimente durchgeführt. Diese zeigten, dass es eine optimale Verzögerungszeit der beiden Laserpulse gibt, bei der die Emission der Elektronen und Photonen maximal ist. Der Grund hierfür ist eine resonante Plasmonenanregung des expandierenden Nanoplasmas. Diese konnte zuvor bereits von *Antonsson et al.* für NaCl-Nanopartikel beobachtet und simuliert werden [13]. Die hier erzielten Ergebnisse knüpfen direkt an diese Arbeit an. Abschließend wurde die Winkelverteilung der Photoemission der SiO₂-Nanopartikel untersucht. Dabei wurden Asymmetriefaktoren in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen bestimmt. Die schnellen Photoelektronen zeigten eine deutliche Asymmetrie in ihrer Winkelverteilung, wobei die Emission dabei bevorzugt parallel zur Laserpolarisation erfolgt. Für Elektronen mit kinetischen Energien kleiner als 1 eV ist eine isotrope Winkelverteilung beobachtet worden. Diese Ergebnisse wurden hinsichtlich des Erzeugungs- und Beschleunigungsmechanismus der Elektronen diskutiert.

6 Photoionisation von SiO₂-Nanopartikeln durch intensive ultrakurze Röntgenpulse

6.1 Einführung

Intensive Femtosekundenpulse im XUV- und weichen Röntgenbereich, emittiert von Freie-Elektronen-Lasern, eröffnen vielseitige Möglichkeiten ultraschnelle Photoionisationsprozesse und strukturelle Veränderungen unterschiedlichster Materialien, wie z.B. atomarer Cluster [20–22, 121–123] oder biologischer Proben [124, 125], zu untersuchen. Vor allem Edelgascluster waren aufgrund ihrer skalierbaren Größe und simplen Struktur ideale Modellsysteme. So untersuchten *Bostedt et al.* und *Iwayama et al.* die Photoionisation von Argonclustern in intensiven XUV-FEL-Pulsen [121, 122]. Dabei konnte beobachtet werden, dass es zunächst zu einer Emission direkter Photoelektronen kommt, deren Emission nachfolgend durch das sich entwickelnde Coulombfeld frustriert wird und es zur Bildung eines Nanoplasmas kommt. Allerdings konnten weder hohe Ladungszustände der Ionen noch Elektronenemission durch den Prozess des Plasmaheizens beobachtet werden.

FEL-Pulse im weichen Röntgenbereich machen es möglich, Einzelschuss-Beugungsbilder der untersuchten Probe aufzunehmen. Anhand dieser können Informationen über Größe und Morphologie der Probe gewonnen werden. Werden dann noch simultan Ionen- oder Elektronenspektren aufgenommen, so ist es möglich, einzelne Cluster bzw. Nanopartikel hinsichtlich ihrer Photoionisationseigenschaften zu analysieren. Es kommt somit nicht mehr zu einem Mittelwert über verschiedene Clustergrößen und Intensitätsbereiche. *Gorkhover et al.* haben erstmals solche Einzelschuss-Koinzidenzmessungen von Xe-Clustern an der *Linac Coherent Light Source* (kurz: LCLS) im harten Röntgenbereich durchgeführt [20]. Diese Untersuchungen und auch Experimente von *Rupp et al.* [22] an Xe-Clustern im weichen Röntgenbereich, durchgeführt am Freie-Elektronen-Laser in Hamburg (kurz: FLASH), haben gezeigt, dass es im Gegensatz zu den zuvor erwähnten Arbeiten im XUV-Bereich zur Ausbildung hoher Ladungszustände der Ionen und auch zum Prozess des Plasmaheizens kommt.

In diesem Kapitel sollen Ergebnisse zur Photoionisation von SiO₂-Nanopartikeln ($d = 150 - 460$ nm) durch intensive FEL-Röntgenpulse ($I = 5 \cdot 10^{14}$ W/cm², $h\nu =$

250 eV, $\tau < 50$ fs) vorgestellt werden. Dafür wurden sowohl Röntgenstreubilder als auch Impulsverteilungskarten der Ionen mit Hilfe eines VMI-Spektrometers aufgenommen. Anhand der Streubilder lassen sich den VMI-Bildern der Ionen FEL-Intensitäten zuordnen. Zusätzlich ist auch das nachträgliche Aussortieren gemessener Aggregate durch das Analysieren der Röntgenstreubilder möglich. Die Impulsverteilungskarten werden hinsichtlich ihrer Vorwärts-Rückwärts-Asymmetrie bezüglich der Ausbreitungsrichtung der Röntgenstrahlung für drei verschiedene Nanopartikelgrößen verglichen. Dabei wurde eine Abhängigkeit des Asymmetrieparameters von der FEL-Intensität beobachtet. Aus der Winkelverteilung der Ionenemission lassen sich Rückschlüsse auf die ablaufenden Photoionisationsprozesse ziehen.

6.2 Experimentelle Ergebnisse

Abbildung 6.1 zeigt drei typische Einzelschuss-Röntgenstreubilder, die nach Photoionisation durch intensive FEL-Röntgenstrahlung aufgenommen wurden. Die drei verwendeten Größen der SiO₂-Nanopartikel sind deutlich unterscheidbar. So nehmen die Abstände der Minima und Maxima bei zunehmender Partikelgröße, wie in Kapitel 2.3 zur Theorie der Streuung an sphärischen Partikeln beschrieben, ab. Die integrierten Streuintensitäten sind in Abbildung 6.2 gezeigt. Zusätzlich wurde für jede Nanopartikelgröße die Streuintensität, die nach der Mie-Theorie erwartet wird, mit Hilfe des Programmpakets MiePlot [53] simuliert. Der für die Simulation notwendige Brechungsindex von SiO₂ bei einer Photonenenergie von 250 eV wurde [119] entnommen. Die simulierten Streuintensitäten stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein, was für eine ausreichende Charakterisierung der Nanopartikelgröße mittels Elektronenmikroskopie spricht. Für die hier durchgeführten Experimente wurden die Röntgenstreubilder somit lediglich zum nachträglichen Aussortieren im Nanopartikelstrahl auch auftretender Aggregate bzw. zur relativen Bestimmung der FEL-Intensität verwendet.

Abbildung 6.3(a) zeigt eine typische Impulsverteilungskarte der Ionenemission nach der Photoionisation von SiO₂-Nanopartikeln ($d = 157 \pm 6$ nm). Dabei zeigt der innere Kreis die Ausmaße des Detektors, wohingegen der gelbliche unterbrochene Ring am Rand des Bildes durch reflektiertes Licht auf dem Fensterflansch hervorgerufen wird und damit nicht in der Analyse der Ionenemission berücksichtigt wird. Zusätzlich ist ein horizontaler und ein vertikaler Schnitt durch den

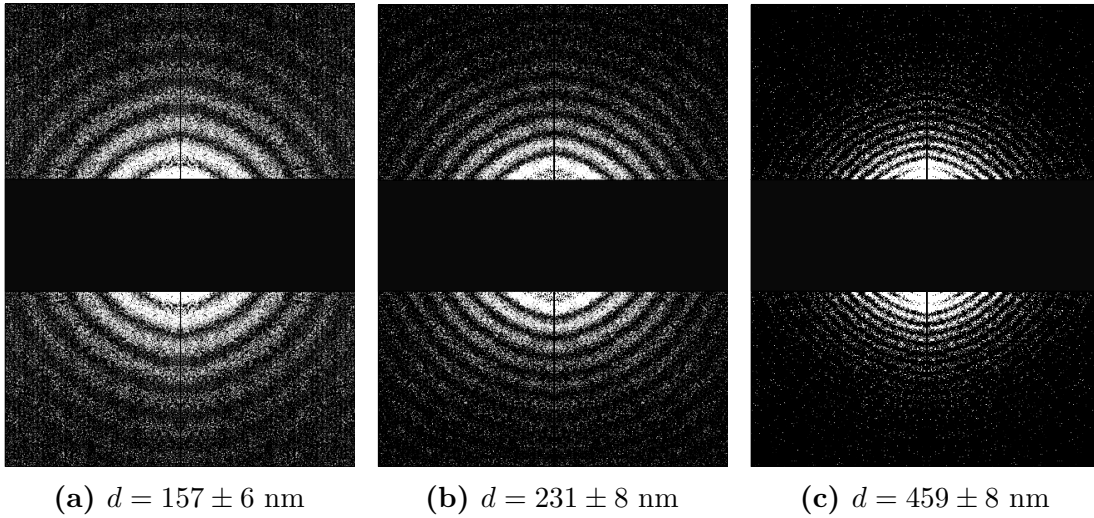
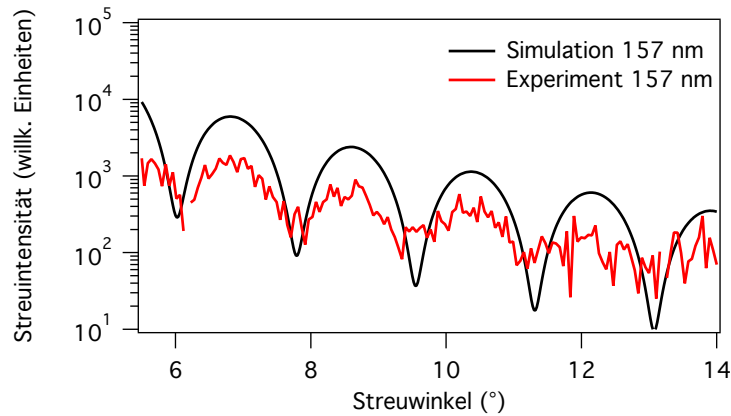


Abbildung 6.1: Einzelschuss-Röntgenstreubilder ($h\nu = 250$ eV) von SiO_2 -Nanopartikeln unterschiedlicher Größe.

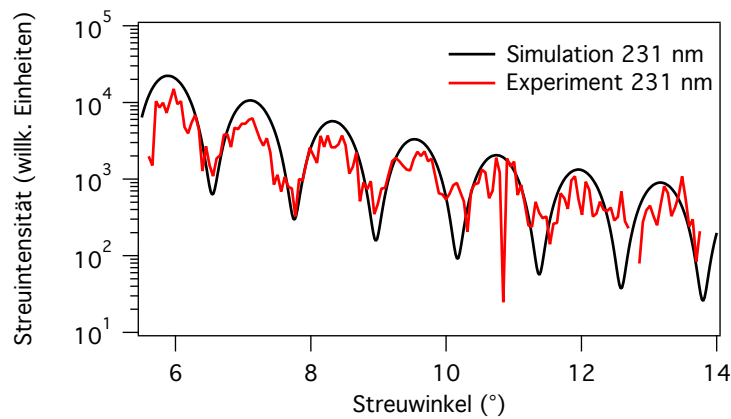
Mittelpunkt dieser Impulsverteilungskarte zu sehen. Der Bereich hoher Intensität bei einem Impuls von ca. $2 \cdot 10^{-21}$ Ns in y-Richtung, der in allen VMI-Bildern zu sehen ist, lässt sich auf eine Reflexion in der Vakuumkammer zurückführen und entspricht damit keiner detektierten Ionenemission. Abbildung 6.3(b) zeigt eine Impulsverteilungskarte des ionisierten Hintergrundgases, welche bei jedem hier gezeigten VMI-Bild bereits abgezogen wurde. Zur Kalibrierung des Impulses und damit auch der kinetischen Energie der Ionen wurden Simulationen mit dem Computerprogramm SIMION [126] für das verwendete VMI-Spektrometer durchgeführt.

Somit können die in Abbildung 6.4 dargestellten kinetischen Energieverteilungen der Photoionen erzeugt werden. Um Abbildung 6.4(a) zu erhalten, wurde der horizontale Schnitt aus Abbildung 6.4 in eine linke und eine rechte Hälfte unterteilt und verglichen. Die Energieverteilungen sind nur bis zu einer kinetischen Energie von 700 eV gezeigt, da dies die maximal detektierbare Energie für das vorhandene VMI-Spektrometer war. Es ist ein Maximum der kinetischen Energieverteilung im Bereich von 100 eV beobachtbar. Anschließend fällt die Signalintensität linear zum Rand des Detektors hin ab.

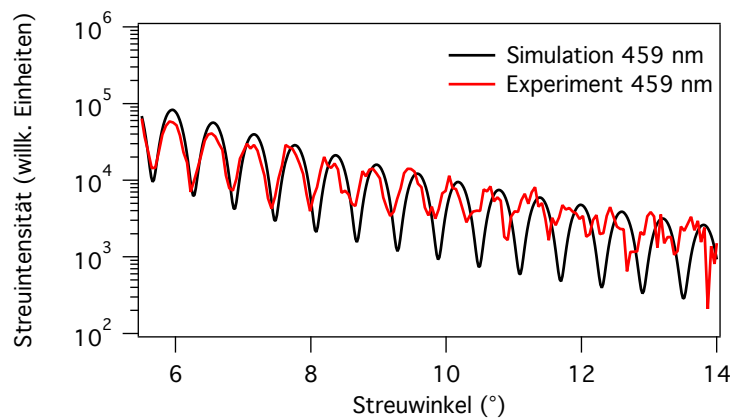
Solch hohe kinetische Ionenenergien wurden bereits in Arbeiten von *Rupp et al.* an Xe-Clustern beobachtet. In diesen wurde die Nanoplasmabildung und Explosionsdynamik der Xe-Cluster durch intensive FEL-Pulse im weichen Röntgenbereich



(a) $d = 157 \pm 6$ nm



(b) $d = 231 \pm 8$ nm



(c) $d = 459 \pm 8$ nm

Abbildung 6.2: Integrierte Streuintensität ($h\nu = 250$ eV) von SiO_2 -Nanopartikeln unterschiedlicher Größe. Dargestellt sind die experimentell ermittelten Streuintensitäten (rot) und die nach der Mie-Theorie simulierten Streuintensitäten (schwarz).

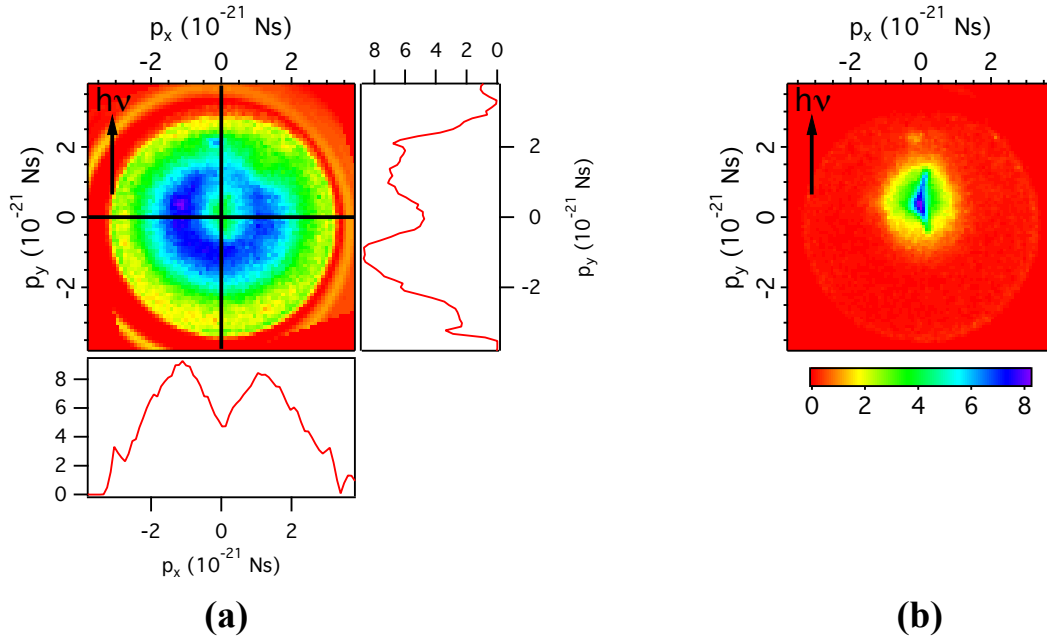


Abbildung 6.3: (a): Typisches Ionen-VMI nach der Photoionisation von SiO_2 -Nanopartikeln ($d = 157 \pm 6$ nm) durch intensive FEL-Röntgenpulse ($I = 4.5 \cdot 10^{13}$ W/cm 2 , $h\nu = 250$ eV). Zusätzlich sind horizontale und vertikale Schnitte durch den Mittelpunkt der Impulsverteilungskarte dargestellt. (b): Ionen-VMI des Hintergrundgases. Die Ausbreitungsrichtung der Röntgenstrahlung verläuft in beiden Abbildungen von unten nach oben.

($h\nu = 91$ eV) durch das Aufzeichnen von Ionenspektren untersucht. Das simultane Messen der Röntgenstreubilder ermöglichte eine größen- und intensitätsabhängige Analyse der Ladungszustände und kinetischen Energien der emittierten Ionen. Die hohen kinetischen Energien wurden durch inelastische Elektronen-Ionen-Rekombinationen, die zum Heizen des gebildeten Nanoplasmas führen, erklärt [22].

Die Energieverteilungen in Abbildung 6.4(a) zeigen große Übereinstimmungen, was für eine Symmetrie in der horizontalen Achse der Impulsverteilungskarte spricht. Da die Röntgenstrahlung in dieser Darstellung von unten nach oben verläuft, entspricht die horizontale Achse der Achse senkrecht zum Ausbreitungsvektor der Strahlung. In Abbildung 6.4(b) sind zum Vergleich die Energieverteilungen für die obere und untere Hälfte der Impulsverteilungskarte, also parallel zum Ausbreitungsvektor der Röntgenstrahlung, dargestellt. Hier ist ein deutlicher Unterschied erkennbar, der auf eine Asymmetrie der Ionenemission entlang

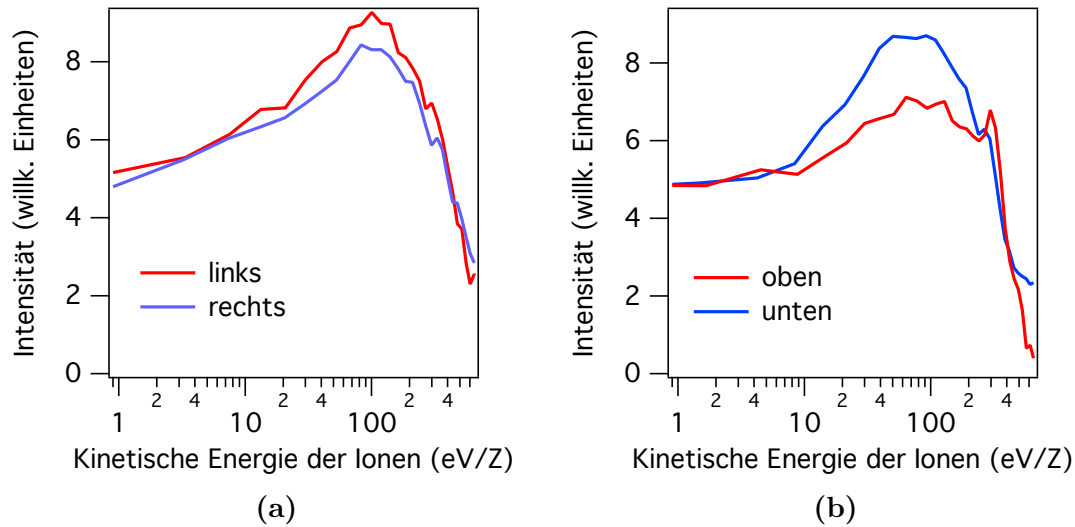


Abbildung 6.4: Kinetische Energieverteilung der Ionen nach der Photoionisation von SiO_2 -Nanopartikeln ($d = 157 \pm 6$ nm) durch intensive FEL-Röntgenpulse ($I = 4.5 \cdot 10^{13}$ W/cm 2 , $h\nu = 250$ eV). Dabei werden die linke und die rechte (a) bzw. die obere und die untere Hälfte (b) der in Abbildung 6.3 dargestellten Impulsverteilung verglichen.

des Ausbreitungsvektors der FEL-Strahlung hinweist. Um die beobachtete Asymmetrie quantifizieren zu können, ist es zunächst notwendig, die aufgenommenen Ionen-VMI-Bilder nach bestimmten Kriterien zu sortieren. Dafür ist es wichtig, Bilder von Einzelschüssen, in denen kein Partikel getroffen wurde und auch Bilder von Aggregaten effizient aussortieren zu können. Zusätzlich gibt es unterschiedlich intensive Ionen-VMI-Bilder. Dies zeigt, dass die Intensität der FEL-Pulse nicht konstant ist. Um aber intensitätsabhängige Effekte der Photoionisation der Nanopartikel untersuchen zu können, muss jedem VMI-Bild eine Pulsintensität zugeordnet werden. In Abbildung 6.5(a) ist für eine beliebige Auswahl an aufeinanderfolgenden FEL-Pulsen die integrierte Signalintensität der dazugehörigen Ionen-VMI-Bilder gezeigt. Es ist gut erkennbar, dass das Ionensignal deutliche Schwankungen zeigt. Vergleicht man diese mit der in Abbildung 6.5(b) dargestellten Pulsenergie, so erkennt man, dass die Schwankungen im Ionensignal nicht allein durch die schwankende FEL-Intensität zu erklären sind.

Noch deutlicher wird dies, wenn man die in Abbildung 6.6 dargestellte Abhängigkeit des VMI-Ionensignals von der Pulsenergie betrachtet. Für die intensiven Ionensignale ist keine Korrelation mit der jeweiligen Pulsenergie erkennbar. Ledig-

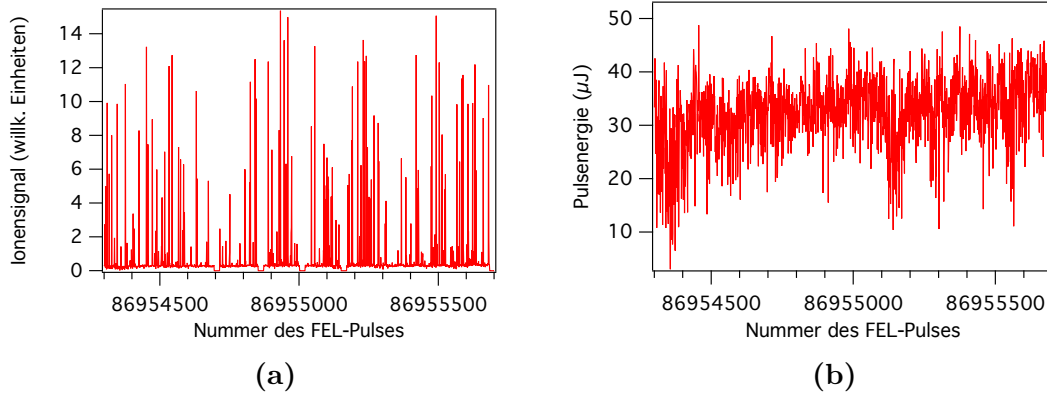


Abbildung 6.5: (a): VMI-Ionensignal für aufeinanderfolgende FEL-Pulse aufgenommen nach der Photoionisation von SiO_2 -Nanopartikeln ($d = 231 \pm 8 \text{ nm}$). (b): Pulsenergie derselben FEL-Pulse.

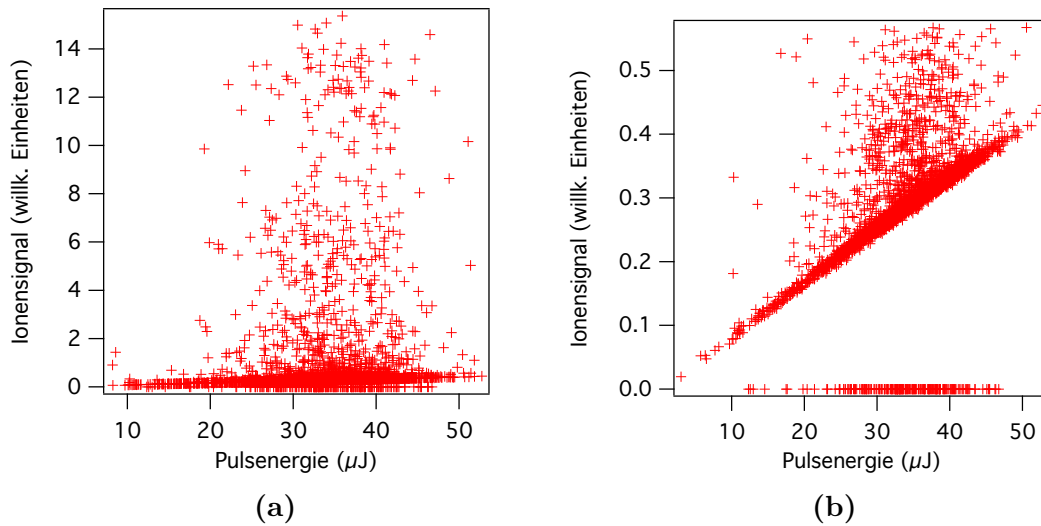


Abbildung 6.6: (a): Abhängigkeit des VMI-Ionensignals von der Pulsenergie der FEL-Pulse aufgenommen nach der Photoionisation von SiO_2 -Nanopartikeln ($d = 231 \pm 8 \text{ nm}$). (b): Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung (a).

lich für Ionensignale geringer Intensität ist eine lineare Abhängigkeit von der Pulsenergie zu beobachten. Vergleicht man zu den Datenpunkten in diesem Bereich die dazugehörigen Röntgenstreubilder, so sind keine Streumuster zu erkennen. Dies deutet daraufhin, dass diese Ionensignale von ionisiertem Hintergrundgas stammen. Da die Pulsenergie der FEL-Strahlung kein geeignetes Maß ist, um die Ionen-VMI-Bilder zu sortieren, sollte es eine andere Erklärung für die Schwankungen des Ionensignals in Abbildung 6.5(a) geben. Betrachtet man den Fokus

der FEL-Strahlung, der einen Durchmesser von einigen Mikrometern [69] besitzt und damit deutlich größer als die untersuchten Nanopartikel ist, so wird deutlich, dass die tatsächliche Intensität der Röntgenstrahlung, die das Partikel ionisiert, stark abhängig von der Position des Nanopartikels innerhalb des Fokus ist. Um ein Maß für die Strahlungsintensität, die das Nanopartikel tatsächlich ionisiert, zu erhalten, wurde die Intensität des Streulichtes, das mittels der pnCCD-Detektoren gemessen wurde, integriert. Abbildung 6.7 zeigt die Abhängigkeit des Ionensignals von dem eben beschriebenen Streusignal. Es ist eine deutliche Korrelation zu erkennen. So liegen sehr viele Datenpunkte auf einer Geraden, die sich für größere Streusignale einem Maximum im Ionensignal nähert. Dieses Maximum lässt sich durch die Sättigung des VMI-Detektors erklären.

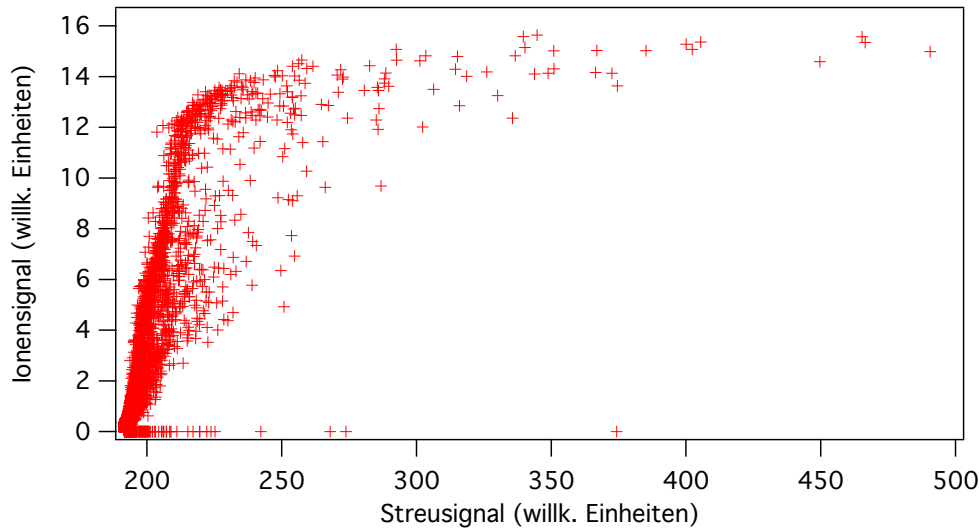


Abbildung 6.7: VMI-Ionensignal in Abhängigkeit vom Streusignal der FEL-Strahlung auf den pnCCD-Detektoren nach der Photoionisation von SiO_2 -Nanopartikeln ($d = 231 \pm 8$ nm).

Vergleicht man nun die zu den angegebenen Datenpunkten dazugehörigen Streubilder, die mit Hilfe der pnCCD-Detektoren aufgenommen wurden, so lassen sich verschiedene Bereiche in der dargestellten Abbildung unterscheiden. Wie in Abbildung 6.8 vergrößert gezeigt, lassen sich die Datenpunkte, die auf der Geraden liegen ausnahmslos als nicht aggregierte Partikel einordnen, wohingegen Messpunkte aggregierter Partikel außerhalb der Geraden zu finden sind. Die Messereignisse, in denen kein Nanopartikel und somit nur Hintergrundgas ionisiert wurde, sind für sehr geringe Ionen- und Streusignale zu finden. Es gibt einige Datenpunkte, für die

bei vorhandener Streuintensität, kein Ionensignal gemessen werden konnte. Für diese Datenpunkte wurde zwar ein Streubild, aber kein VMI-Bild aufgenommen, daher können diese Messereignisse nicht in die Auswertung mit eingehen.

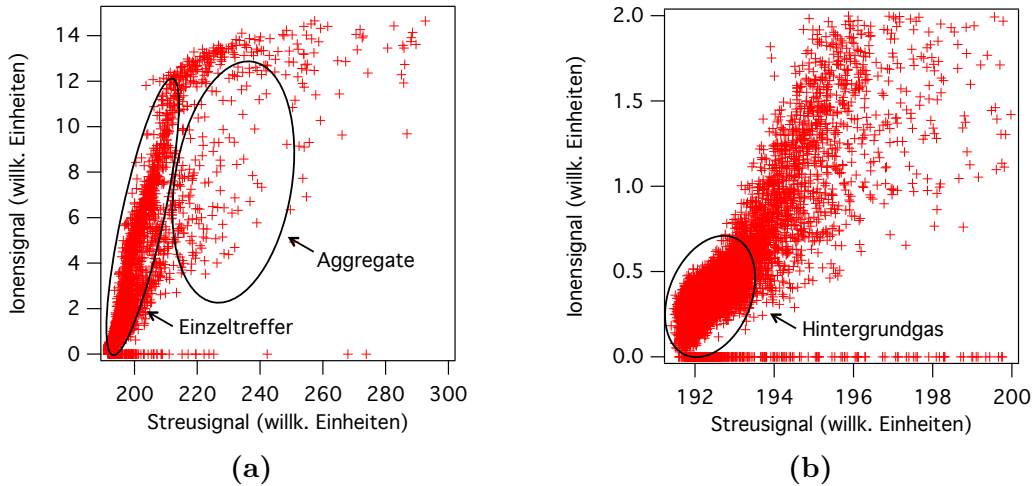


Abbildung 6.8: VMI-Ionensignal in Abhängigkeit vom Streusignal der FEL-Strahlung auf den pnCCD-Detektoren nach der Photoionisation von SiO₂-Nanopartikeln ($d = 231 \pm 8$ nm). **(a):** Es wurden Bereiche zugeordnet, in denen die Signale der Einzeltreffer und Aggregate zu finden sind. **(b):** Vergrößerter Ausschnitt, in dem das Ionensignal des Hintergrundgases zu sehen ist. Weitere Details siehe Text.

Vergleichbare Abbildungen zu Abbildung 6.7 wurden für die drei verwendeten Nanopartikelgrößen aus jeweils mehr als 50000 Datenpunkten erstellt. Dabei entspricht jeder Datenpunkt dem Ionensignal eines FEL-Pulses. Um nun die schon bereits beobachtete Asymmetrie in den Impulsverteilungskarten analysieren und quantifizieren zu können, wurden die Datenpunkte in Intensitätsbereiche aufgeteilt. Dazu wurden kleinere Streusignalebereiche festgelegt und die zu den Datenpunkten in diesem Bereiche gehörenden VMI-Bilder verglichen. Da die zusammengehörenden VMI-Bilder starke Ähnlichkeiten aufwiesen, wurden sie aufsummiert. Abbildungen 6.9-6.11 zeigen solche aufsummierten Impulsverteilungskarten für die drei verschiedenen Nanopartikelgrößen in Abhängigkeit von der FEL-Intensität. Zur Kalibrierung der FEL-Intensität wurde in Abbildung 6.7 der Datenpunkt gesucht, für den das Streusignal maximal ist, aber gleichzeitig das Streumuster kein aggregiertes Nanopartikel zeigt. Dieser *beste Treffer* besitzt in dem Beispiel aus Abbildung 6.7 ein Streusignal von 276000. Das bedeutet, dass

alle Datenpunkte mit größeren Streuintensitäten Messereignisse von aggregierten Partikeln widerspiegeln. Diese maximale Streuintensität des intensivsten Einzeltreffers wurde als I_{\max} festgelegt und entspricht damit der maximal möglichen FEL-Intensität von $5 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$, wobei sich das Nanopartikel direkt in der Mitte des Fokus befindet.

Vergleicht man die Impulsverteilungskarten in Abbildung 6.9 für verschiedene FEL-Intensitäten, so wird deutlich, dass der ringförmige Bereich maximaler Signalintensität sich mit zunehmender FEL-Intensität verbreitert. Daraus folgt eine Zunahme des Impulses bzw. der kinetischen Energie der jeweiligen Ionen. Dieser Effekt ist auch in den Abbildungen 6.10 und 6.11 für die größeren Nanopartikel deutlich erkennbar. Zusätzlich ist gerade für die beiden größeren Nanopartikelarten eine starke Asymmetrie entlang der vertikalen Achse erkennbar. Diese Asymmetrie ist besonders deutlich für die Impulsverteilungskarten der großen SiO_2 -Nanopartikel ($d = 459 \pm 8 \text{ nm}$) in Abbildung 6.11, da sie hier im gesamten dargestellten Intensitätsbereich beobachtbar ist. Da die Ausbreitung der FEL-Strahlung in den Abbildungen von unten nach oben erfolgt, ist im Vergleich zur anderen Seite eine deutliche Signalerhöhung auf der der ionisierenden Strahlung zugewandten Seite des Nanopartikels erkennbar.

Zur Quantifizierung der beobachteten Asymmetrie wird folgender Asymmetriefaktor α eingeführt:

$$\alpha = \frac{I_{\text{unten}} - I_{\text{oben}}}{I_{\text{unten}} + I_{\text{oben}}} . \quad (46)$$

Dabei wird zur Bestimmung von I_{unten} die Intensität des unteren Halbkreises des VMI-Detektors radial aufsummiert. I_{oben} wird analog aus der Intensität des oberen Halbkreises bestimmt. Hierbei beschreibt I_{unten} also die Ionenausbeute rückwärts, wohingegen I_{oben} der Ionenausbeute vorwärts bezüglich der Ausbreitungsrichtung der Strahlung entspricht.

Abbildung 6.12(a) zeigt den Asymmetriefaktor α für die drei verwendeten Nanopartikelgrößen in Abhängigkeit von der Streuintensität der FEL-Strahlung. Zur besseren Vergleichbarkeit der verschiedenen Nanopartikelgrößen wurde in Abbildung 6.12(b) als Abszisse die kalibrierte FEL-Intensität in Einheiten von I_{\max} verwendet. Auf den ersten Blick wird deutlich, dass der Asymmetriefaktor mit zunehmender FEL-Intensität sinkt und sich $\alpha = 0$ nähert, was einer symmetrischen Verteilung der Ionenemission entspricht. Dabei ist der Asymmetriefaktor für die großen SiO_2 -Nanopartikel ($d = 459 \pm 8 \text{ nm}$) größer als für die kleine-

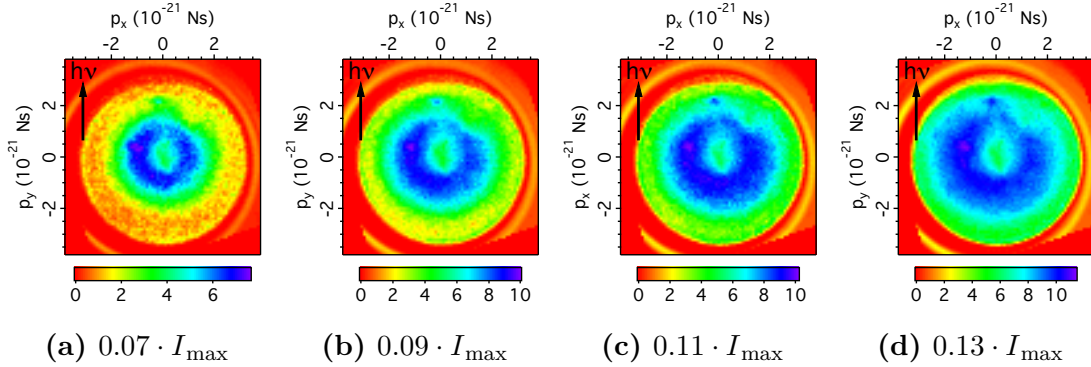


Abbildung 6.9: Ionen-Impulsverteilungskarten von SiO_2 -Nanopartikeln ($d = 157 \pm 6$ nm) für unterschiedliche FEL-Intensitäten. Die Ausbreitungsrichtung der Röntgenstrahlung verläuft von unten nach oben.

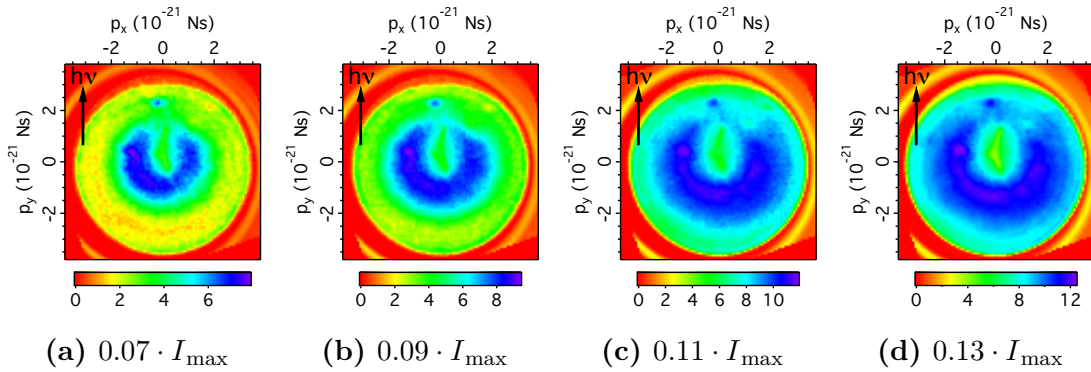


Abbildung 6.10: Ionen-Impulsverteilungskarten von SiO_2 -Nanopartikeln ($d = 231 \pm 8$ nm) für unterschiedliche FEL-Intensitäten. Die Ausbreitungsrichtung der Röntgenstrahlung verläuft von unten nach oben.

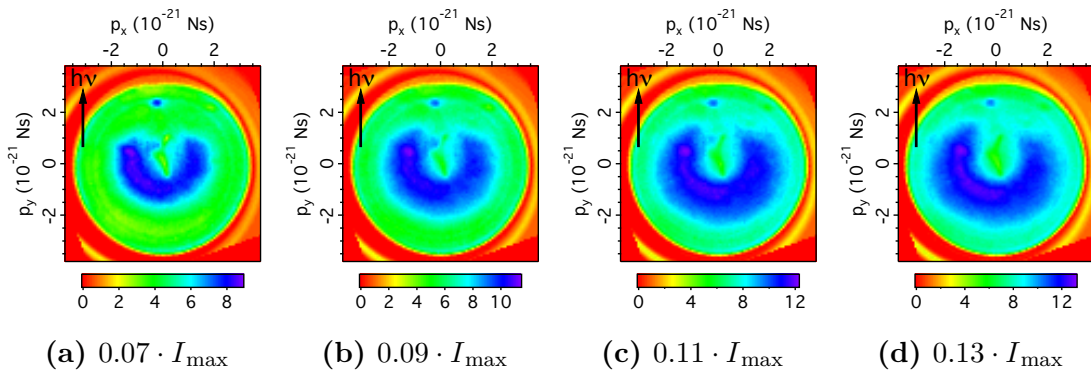


Abbildung 6.11: Ionen-Impulsverteilungskarten von SiO_2 -Nanopartikeln ($d = 459 \pm 8$ nm) für unterschiedliche FEL-Intensitäten. Die Ausbreitungsrichtung der Röntgenstrahlung verläuft von unten nach oben.

ren Partikel. Es wurden nur Daten bis zu einer FEL-Intensität von $0.5 \cdot I_{max}$ ausgewertet, da wie in Abbildung 6.13 erkennbar, der VMI-Detektor bei diesen Intensitäten nahe dem Sättigungsbereich ist. Die hohen kinetischen Energien der Ionen können mit dem vorhandenen Spektrometer nicht mehr detektiert werden. Dadurch sind keine verlässlichen Asymmetriefaktoren mehr bestimmbar.

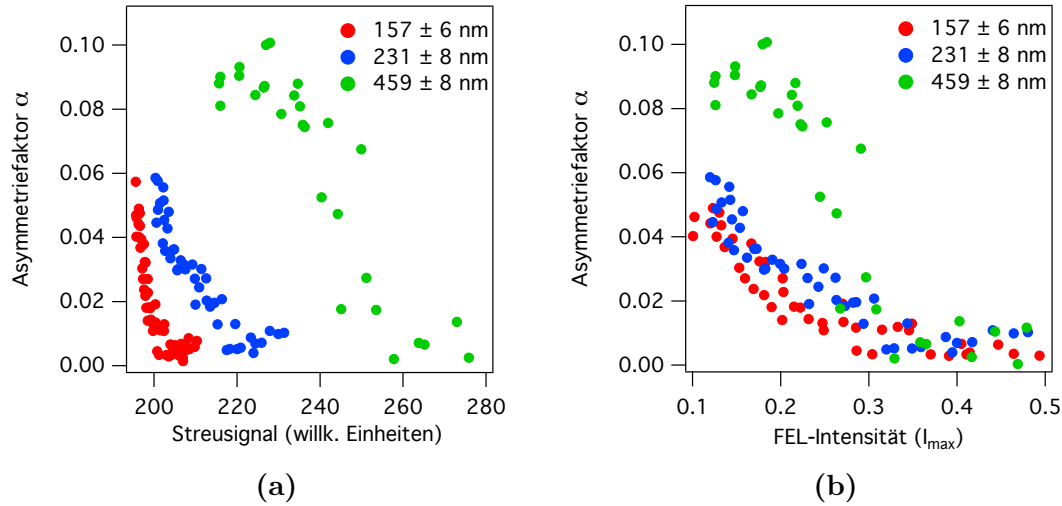


Abbildung 6.12: Asymmetriefaktor α in Abhängigkeit vom Streusignal der FEL-Strahlung auf den pnCCD-Detektoren (a) bzw. in Abhängigkeit von der FEL-Intensität (b).

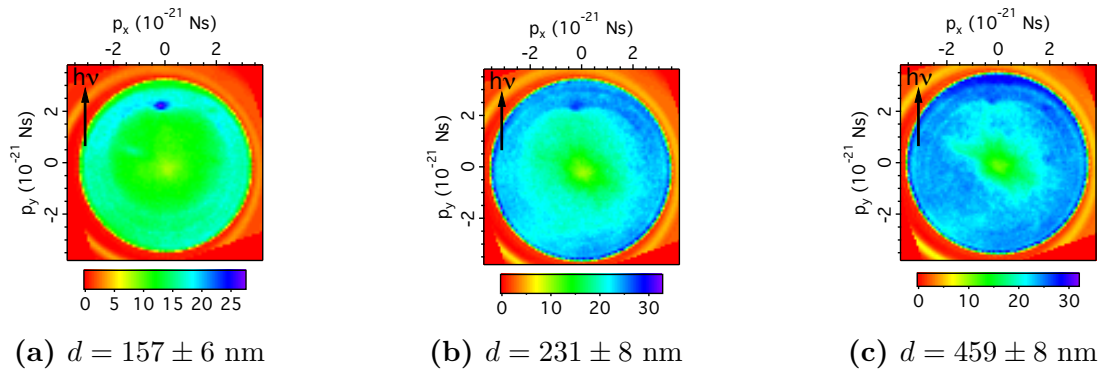


Abbildung 6.13: Ionen-Impulsverteilungskarten von SiO_2 -Nanopartikeln unterschiedlicher Größe für eine FEL-Intensität von $0.5 \cdot I_{max}$. Die Ausbreitungsrichtung der Röntgenstrahlung verläuft von unten nach oben.

Vorwärts-Rückwärts-Asymmetrien von Photoelektronen wurden bereits bei Photoionisationsexperimenten an NaCl-Nanopartikeln mittels Synchrotronstrahlung

($h\nu = 10$ eV, 10^{13} Photonen/s) beobachtet, wobei die Photonendichte um elf Größenordnungen kleiner war als in den hier durchgeführten FEL-Experimenten. Dabei wurde die Winkelverteilung der Elektronenemission für verschiedene Nanopartikelgrößen untersucht und eine deutliche Größenabhängigkeit der Asymmetrie festgestellt. Die geringe Eintrittstiefe der Photonen und die ebenfalls geringe Austrittstiefe der emittierten Elektronen konnten als Ursachen ermittelt werden [88]. Auch in den hier durchgeführten Experimenten wird die asymmetrische Absorption der FEL-Strahlung einen Einfluss auf die Elektronen- und damit auch auf die Ionenemission haben. Betrachten wir die Absorptionslänge von Photonen mit einer Energie von 250 eV in SiO_2 , so ist diese mit 200 nm in der Größenordnung der hier untersuchten Nanopartikel [119]. Abbildung 6.14 zeigt die simulierten Intensitätsverteilungen der FEL-Strahlung für die hier verwendeten Nanopartikelgrößen. Als Grundlage für die Simulationen dient das Lambert-Beersche Gesetz [127]:

$$I_d = I_0 \cdot e^{-d/l_{Abs}} . \quad (47)$$

Dabei entspricht I_0 der Ausgangsintensität des Lichtes, I_d ist die Intensität des Lichtes bei einer bestimmten Eindringtiefe d in das Material und l_{Abs} ist die Absorptionslänge, die in diesem Fall 200 nm beträgt. Um die Absorption durch das Lambert-Beersche Gesetz beschreiben zu können, muss es sich bei der Ionisation um einen Ein-Photonen-Prozess handeln. Eine maximale FEL-Intensität von $5 \cdot 10^{14}$ W/cm² entspricht einer Photonendichte von 10^{12} Photonen im Fokus des FEL-Strahls. Ein Nanopartikel mit einem Durchmesser von 150 nm wechselwirkt dann entsprechend mit 10^8 Photonen, was einer Photonendichte von einem Photon pro Atom entspricht. Da zunächst nur die Atome auf der dem FEL-Strahl zugewandten Seite des Nanopartikels ionisiert werden, ist die Photonendichte pro Atom etwas höher. Allerdings sollte es trotzdem hauptsächlich zu Ein-Photonen-Prozessen kommen. Ein weiterer Hinweis darauf, ist auch die lineare Abhängigkeit der Ionenemission von der FEL-Intensität, die in Abbildung 6.7 zu beobachten ist.

In Abbildung 6.14 ist erkennbar, dass mit zunehmender Größe der Nanopartikel die Asymmetrie in der Intensitätsverteilung zunimmt. Dies ist auch der Fall für die Ionen-Impulsverteilungskarten. Allerdings ist der Unterschied zwischen der unteren und der oberen Hemisphäre in den simulierten Intensitätsverteilungen

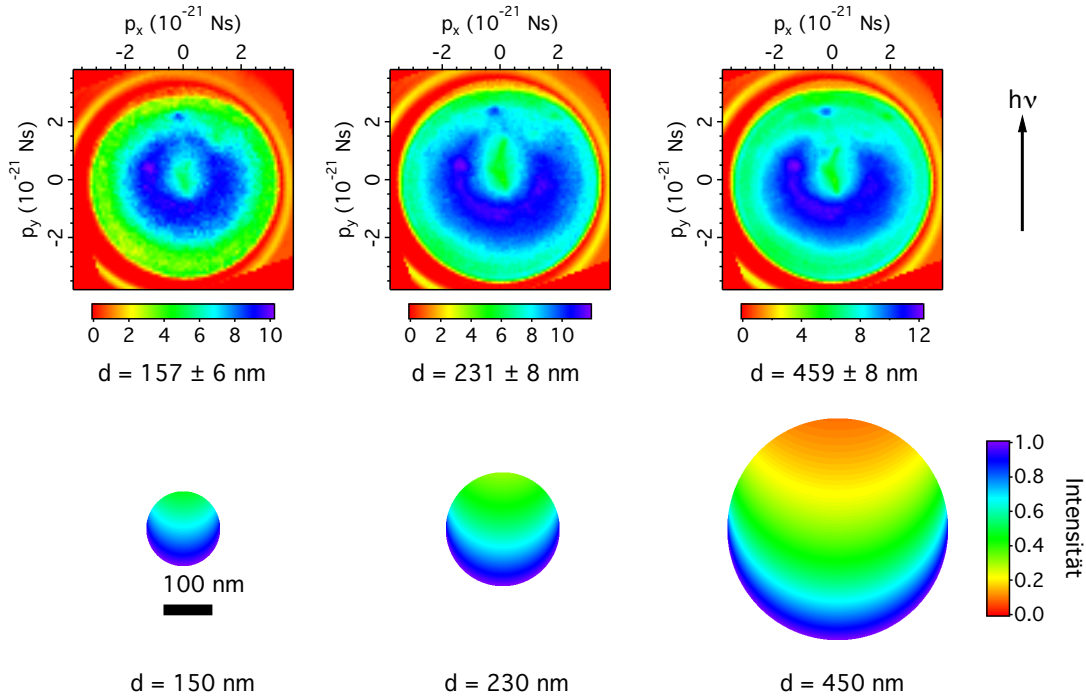


Abbildung 6.14: Vergleich der Ionen-Impulsverteilungskarten, aufgenommen bei einer FEL-Intensität von $0.11 \cdot I_{max}$, mit simulierten Strahlungsintensitätsverteilungen innerhalb der Nanopartikel. Die Simulationen wurden mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes durchgeführt, wobei eine Absorptionslänge von 200 nm verwendet wurde.

gen deutlich größer als in den experimentellen Daten. Auch der beobachtete Effekt, dass der Asymmetriefaktor mit zunehmender FEL-Intensität sinkt, ist nicht durch die Absorption des Nanopartikelmaterials zu erklären, da die Absorption der Strahlung für Siliziumdioxid im Grundzustand unabhängig vom Photonenfluss ist. Es muss also noch einen zweiten Prozess geben, der die Ionenemission beeinflusst. Die hier beobachtete Asymmetrie ist schwächer als die durch die Absorption der Strahlung zu erwartende Asymmetrie. Daher muss es sich dabei um einen Prozess handeln, der zu einer symmetrischeren Ionenemission führt. Da für die Experimente eine Photonenenergie von 250 eV gewählt wurde, wird erwartet, dass es hauptsächlich zur Ionisation der Si 2p-Elektronen kommt. Deren Photoionisationsquerschnitt ist mit 2 Mb zwei Größenordnungen größer als die Photoionisationsquerschnitte der Si 2s- und der Valenzelektronen bei der gewählten Photonenenergie [100]. Die O 1s-Elektronen spielen bei einer Photonenenergie von 250 eV keine Rolle, da sie durch Einphotonenionisation nicht erreichbar sind.

Durch die hohe Intensität der FEL-Strahlung erfolgt zunächst die Emission einer Vielzahl an Elektronen bis diese durch das ansteigende Coulombpotential innerhalb des Partikels frustriert wird [121]. Die emittierten Elektronen bleiben ab diesem Zeitpunkt in der Nähe des Partikels und es kommt zu Elektronenkollisionen und damit zu Elektronen-Ionen-Rekombinationen, die zu einem Transport der Energie von der heißen zur kalten Seite des Nanopartikels führen und die Nettoladung des Partikels verringern. Diese Dynamik erfolgt innerhalb weniger Femtosekunden und führt zu einem nahezu neutral geladenen Nanoplasma [43]. Abbildung 6.15(a) zeigt eine typische Impulsverteilungskarte der Elektronen.

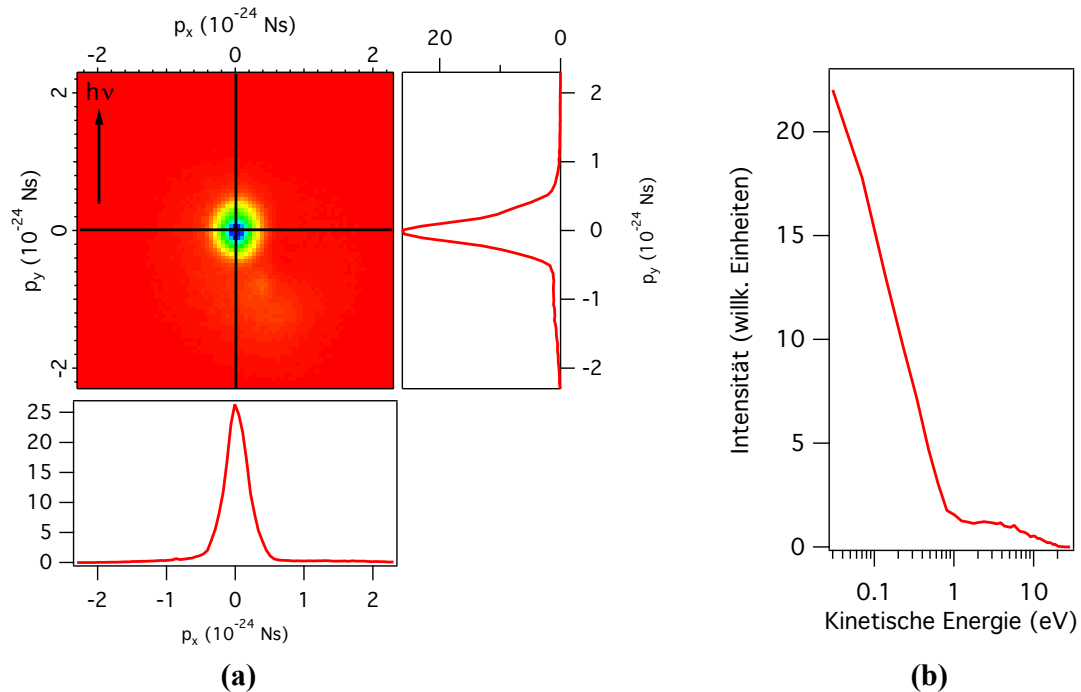


Abbildung 6.15: (a): Typisches Elektronen-VMI nach der Photoionisation von SiO_2 -Nanopartikeln ($d = 459 \pm 8$ nm) durch intensive FEL-Röntgenpulse ($h\nu = 250$ eV). Zusätzlich sind horizontale und vertikale Schnitte durch den Mittelpunkt der Impulsverteilungskarte dargestellt. Die Ausbreitungsrichtung der Röntgenstrahlung verläuft von unten nach oben. (b): Kinetische Energieverteilung der Elektronen.

Aufgrund der bestehenden Elektrodengeometrie der beiden VMI-Spektrometer (s. Kapitel 3.5.1) war es, wie in Abbildung 6.15(b) erkennbar, nur möglich, Elektronen mit kinetischen Energien kleiner als 25 eV zu detektieren. In diesem Energiebereich konnten isotrop verteilte Elektronen beobachtet werden, deren Energie-

verteilung ein Maximum nahe 0 eV besitzt. Diese Elektronen haben durch inelastische Stoßprozesse kinetische Energie verloren und werden dadurch als thermische Elektronen bezeichnet. Man erwartet auch Elektronen mit deutlich höheren kinetischen Energien, die direkt nach der Absorption der FEL-Strahlung und damit vor dem Einsetzen der Frustration durch das ansteigende Coulombpotential, emittiert werden. Für diese Elektronen sollte eine starke Vorwärts-Rückwärts-Asymmetrie beobachtet werden, da hier die asymmetrische Absorption der FEL-Strahlung eine große Rolle spielt. Leider war es nicht möglich, diese Elektronen mit dem hier verwendeten Spektrometer zu detektieren. Das Vorhandensein von thermischen Elektronen zeigt, dass das sich ausbildende Nanoplasma eine sehr geringe Nettoladung besitzt, wodurch erwartet wird, dass das Nanoplasma ein hydrodynamisches Expansionsverhalten zeigt [43]. Im Gegensatz zur Coulombexplosion, bei der es aufgrund der hohen Ladungsdichte im Partikel zur Expansion kommt, erfolgt die hydrodynamische Expansion durch Umwandlung der Energie der thermischen Elektronen in kinetische Energie der Ionen, die zu einer radialen Bewegung der Ionen führt. Das expandierende Nanoplasma führt somit zu einer symmetrischeren Verteilung der Ionenemission und damit zur Verringerung des Asymmetriefaktors.

In Untersuchungen von *Müller et al.* zur Ionisation von Xenonclustern bei einer Photonenenergie von 90 eV konnte gezeigt werden, dass die Ausbildung des Nanoplasmas von der FEL-Intensität abhängt. Dabei wurde mit Hilfe von Fluoreszenzausbeutemessungen festgestellt, dass erst ab einer bestimmten FEL-Intensität (ca. $1 \cdot 10^{13}$ W/cm²) die Bildung des Nanoplasmas einsetzt [21].

Somit lässt sich das Absinken des in Abbildung 6.12 dargestellten Asymmetriefaktors bei zunehmender FEL-Intensität durch das intensitätsabhängige Ausbilden des Nanoplasmas erklären. Dieser Effekt ist für die großen SiO₂-Nanopartikel ($d = 459 \pm 8$ nm) nicht so deutlich, da hier der Einfluss der asymmetrischen Absorption nach Lambert-Beer deutlich größer ist. Die Ausbildung des Nanoplasmas erfordert eine höhere Strahlungsintensität, da aufgrund des größeren Partikeldurchmessers der Transport der Energie durch das Nanopartikel deutlich erschwert ist.

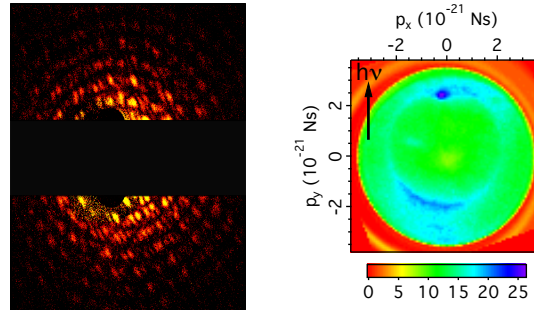
6.3 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde die Photoionisation von SiO₂-Nanopartikeln durch intensive ultrakurze FEL-Röntgenpulse untersucht. Dabei wurden sowohl Einzelschuss-Röntgenstreubilder als auch Ionen- und Elektronen-VMI-Bilder aufgenommen. Durch die Analyse der Streubilder war es möglich, die erhaltenen Datenpunkte nach der FEL-Intensität, mit der das Nanopartikel tatsächlich wechselgewirkt hat, zu sortieren. Zusätzlich konnten Messereignisse, in denen aggregierte Nanopartikel bzw. gar kein Partikel im Wechselwirkungszentrum vorlagen, aussortiert werden.

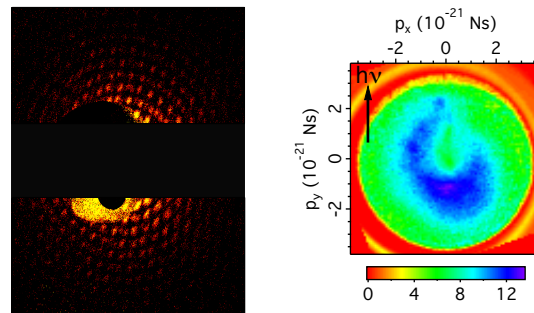
Für drei verschiedene Nanopartikelgrößen konnten Impulsverteilungskarten der Ionen für unterschiedliche FEL-Intensitäten erhalten werden. In diesen konnte beobachtet werden, dass es zu einer Vorwärts-Rückwärts-Asymmetrie der Ionenemission bezüglich der Ausbreitungsrichtung der ionisierenden Strahlung kommt. Die beobachtete Asymmetrie konnte durch Einführen eines Asymmetriefaktors quantifiziert und für die verschiedenen Messbedingungen verglichen werden. Dabei zeigten die großen SiO₂-Nanopartikel ($d = 459 \pm 8$ nm) eine deutlich stärkere Asymmetrie als die kleineren. Außerdem konnte ein Abnehmen der Asymmetrie bei zunehmender FEL-Intensität beobachtet werden. Diese Ergebnisse lassen sich nur teilweise durch die asymmetrische Absorption der Röntgenstrahlung nach Lambert-Beer erklären. Vor allem die Verringerung des Asymmetriefaktors bei steigender FEL-Intensität kann darauf nicht zurückgeführt werden. Das intensitätsabhängige Ausbilden eines Nanoplasmas durch inelastische Kollisionen der Elektronen führt bei hohen FEL-Intensitäten zu einer symmetrischeren Emission der Ionen und damit zum Absinken des Asymmetriefaktors. Da der Einfluss der asymmetrischen Absorption für die großen Nanopartikel deutlich größer ist, ist die Ionenemission asymmetrischer als für die kleinen Partikel.

Damit wurde erstmals die Winkelverteilung der Ionenemission von durch FEL-Strahlung ionisierten Nanopartikeln analysiert. Die beobachtete intensitätsabhängige Veränderung der Ionisationsprozesse sollte zukünftig durch Simulationen unterstützt werden. Dabei sollte vor allem der Einfluss des sich bildenden Nanoplasmas auf den intensitätsabhängigen Übergang von asymmetrischer zu symmetrischer Ionenemission untersucht werden.

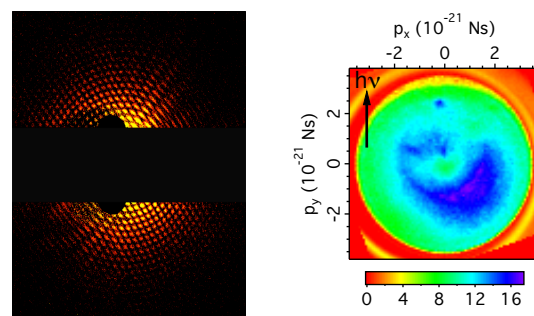
Weiterhin wäre eine Analyse der Ionenemission der aggregierten Nanopartikel interessant. Abbildung 6.16 zeigt Beispiele für Röntgenstreubilder und Ionen-Impulsverteilungskarten von aggregierten Nanopartikeln.



(a) $d_{Einzel} = 157 \pm 6$ nm



(b) $d_{Einzel} = 231 \pm 8$ nm



(c) $d_{Einzel} = 459 \pm 8$ nm

Abbildung 6.16: Einzelschuss-Röntgenstreubilder und Ionen-Impulsverteilungskarten ($h\nu = 250$ eV) von aggregierten SiO_2 -Nanopartikeln unterschiedlicher Größe. Die Durchmesser der Einzelpartikel vor der Aggregation d_{Einzel} ist jeweils angegeben.

Dabei ist in der Impulsverteilungskarte in Abbildung 6.16(c) neben der Vorwärts-Rückwärts-Asymmetrie auch eine Links-Rechts-Asymmetrie zu beobachten. Durch das Aggregieren zweier Nanopartikel mit einem Durchmesser von $d = 459 \pm 8$ nm kommt es zu einem Gesamtdurchmesser, der in einer ähnlichen Größenordnung wie der Durchmesser des FEL-Fokus ist. Dadurch ist es wahrscheinlich, dass nicht mehr das komplette Partikel im Fokus der FEL-Strahlung ionisiert wird. Die dadurch entstehenden Intensitätsunterschiede innerhalb des Partikels sollten in den Impulsverteilungskarten beobachtbar sein. Damit wäre die Ionisation von Aggregaten bzw. sehr großen Nanopartikeln eine gute Möglichkeit, um den Fokus des FEL-Strahls auszumessen. Zusätzlich entstehen durch das Aggregieren der Nanopartikel nicht-sphärische Partikel, deren Ionenemission von der räumlichen Ausrichtung im FEL-Feld abhängen sollte. Die Untersuchung dieser Effekte geht allerdings über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, da die Analyse der Röntgenstreubilder hinsichtlich der Anzahl der aggregierten Einzelpartikel und ihrer räumlichen Ausrichtung der Entwicklung neuer Analysemethoden bedarf und damit sehr zeitaufwändig ist.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Photoionisation freier SiO₂-Nanopartikel untersucht. Dabei wurde sowohl Synchrotronstrahlung, als auch Ultrakurzpulsstrahlung im Infrarot- und weichen Röntgenbereich genutzt, um die Nanopartikel anzuregen und zu ionisieren. Durch die Verwendung eines aerodynamisch fokussierten Partikelstrahls war es möglich, die Nanopartikel im Hochvakuum ohne störende Wechselwirkungen mit einem umgebenden Medium zu untersuchen. Zusätzlich konnten Strahlenschäden an den Nanopartikeln durch das kontinuierliche Zuführen frischer Partikel verhindert werden.

Bei der Untersuchung der Winkelverteilung der Photoelektronen von SiO₂-Nanopartikeln nach Ionisation mit weicher Röntgenstrahlung konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

- Es konnte der Anisotropieparameter β für die Si 2p-, die O 1s- und die Valenzemission bestimmt werden. Dabei wurde die Photonenenergie der Synchrotronstrahlung so variiert, dass Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von bis zu 250 eV emittiert werden.
- Für die untersuchten Photoemissionen stieg der energieabhängige Anisotropieparameter mit zunehmender kinetischer Energie an. Dabei konnten nur positive β -Werte erhalten werden, was einer erhöhten Emission entlang des Polarisationsvektors der ionisierenden Strahlung entspricht. Für geringe kinetische Energien der Si 2p-Photoelektronen war $\beta = 0$, welches einer isotropen Winkelverteilung entspricht.
- Der Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Winkelverteilungen der aus isolierten Silizium- und Sauerstoffatomen emittierten Elektronen zeigte eine Reduzierung des β -Parameters für die untersuchten Nanopartikel. Der Unterschied konnte durch Streuprozesse der Photoelektronen erklärt werden, die auftreten, wenn die Elektronen an Nachbaratomen im Partikel elastisch gestreut werden.
- Der Einfluss der Streuprozesse auf die Winkelverteilung konnte durch Monte-Carlo-Simulationen modelliert werden. Dabei konnten gute Übereinstimmungen zwischen Experiment und Modell beobachtet werden.

- Aus den experimentell bestimmten Winkelverteilungen war es möglich, die mittlere Anzahl der elastischen Streueignisse der detektierten Si 2p- und O 1s-Photoelektronen zu berechnen. Dabei sinkt diese mit zunehmender kinetischer Energie der Photoelektronen und entspricht dem Verhältnis aus inelastischer und elastischer mittlerer freier Weglänge.

Der zweite Teil der durchgeführten Experimente hatte die Untersuchung der Photoionisation von SiO₂-Nanopartikeln mittels IR-Kurzpulslaserstrahlung zum Ziel. Dabei wurden sowohl Einzelpuls- als auch Doppelpulsexperimente durchgeführt. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- Es wurden Photoelektronenspektren für verschiedene Laserintensitäten im Bereich von $I = 1 - 7 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ aufgenommen. Dabei konnte die Grenzenergie der schnellsten Photoelektronen bestimmt werden. Diese ist mit $170 \pm 10 U_p$ deutlich höher als die bisher beobachtete Grenzenergie in intensiven *few - cycle*-Laserfeldern. Dies lässt sich durch die Verwendung längerer Laserpulse ($\tau = 85 \text{ fs}$) und das Ausbilden eines Nanoplasmas erklären. Dabei erfolgt die starke Beschleunigung der Elektronen durch das mehrfache Streuen an der Nanopartikeloberfläche.
- Zusätzlich wurde die Dynamik der Photoelektronen- und Photonenemission durch die Verwendung von Anregungs-Nachweis-Experimenten untersucht. Es konnte beobachtet werden, dass es eine optimale Verzögerungszeit der beiden Laserpulse gibt, für die die Emission der Elektronen und Photonen maximal ist. Diese Verzögerungszeit ist abhängig von der Intensität des Anregungspulses. Dabei wird die optimale Zeitverzögerung kürzer für intensivere Anregungspulse. Der Grund für die beobachtete Dynamik liegt in einer resonanten Plasmonenanregung des expandierenden Nanoplasmas.
- Abschließend wurde die Winkelverteilung der durch Einzelpulse emittierten Photoelektronen für verschiedene Laserintensitäten untersucht. Dabei wurde durch die Verwendung eines Asymmetriefaktors die Winkelverteilung in Abhängigkeit von der kinetischen Energie beschrieben. Die schnellsten Photoelektronen zeigten eine deutliche Asymmetrie in ihrer Winkelverteilung mit einer erhöhten Emission entlang des Polarisationsvektors der Laserstrahlung. Dies lässt sich durch den Erzeugungsmechanismus der Elektronen erklären, da ihre Beschleunigung im effektiven elektrischen Feld des

Nanopartikels entlang der Laserpolarisation erfolgt. Für Elektronen mit kinetischen Energien kleiner als 1 eV ist die Winkelverteilung symmetrisch, da diese Elektronen eine große Anzahl inelastischer Streuereignisse erfahren haben und somit ihre Winkelinformation verloren haben.

Im abschließenden Kapitel wurde die Winkelverteilung der Ionenemission von SiO₂-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe durch intensive ultrakurze FEL-Röntgenpulse untersucht. Dabei konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

- Durch das Aufnehmen von Ionen-Impulsverteilungskarten für drei verschiedene Nanopartikelgrößen konnte eine Vorwärts-Rückwärts-Asymmetrie bezüglich der Ausbreitungsrichtung der FEL-Strahlung beobachtet werden. Dabei war die Ionenemission auf der der Strahlung zugewandten Seite des Nanopartikels erhöht.
- Durch Einführen eines Asymmetriefaktors war es möglich, die Asymmetrie der Ionenemission zu quantifizieren. Dabei wurde eine Größenabhängigkeit der Winkelverteilung beobachtet. So war die Ionenemission der großen SiO₂-Nanopartikel ($d = 459 \pm 8$ nm) deutlich stärker als für die kleineren untersuchten Partikel.
- Zusätzlich konnte eine Abhängigkeit der Asymmetrie von der FEL-Intensität beobachtet werden. Dabei sinkt der Asymmetriefaktor bei zunehmender Intensität, sodass die Winkelverteilung ab einer Intensität von $2 \cdot 10^{14}$ W/cm² nahezu symmetrisch ist.
- Die beobachteten Ergebnisse lassen sich nur teilweise durch die asymmetrische Absorption der Röntgenstrahlung, die durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben werden kann, erklären. Die Intensitätsabhängigkeit der Asymmetrie lässt sich durch das Ausbilden eines Nanoplasmas begründen. Dabei kommt es zu einer großen Anzahl inelastischer Elektronenkollisionen, die zu einer Energieverteilung innerhalb des Nanopartikels und damit zu einer symmetrischeren Emission der Ionen führt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, die Photoionisationseigenschaften einzelner Nanopartikel im Hochvakuum ohne störende Wechselwirkungen zu untersuchen und dass diese stark von der gewählten Photonenenergie und Intensität der ionisierenden Strahlung und der Nanopartikelgröße abhängen.

Literaturverzeichnis

- [1] Y. Xia, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12466.
- [2] W. G. Kreyling, M. Semmler-Behnke, Q. Chaudhry, *Nano Today* **2010**, *5*, 165.
- [3] M. Massey, M. Wu, E. M. Conroy, W. R. Algar, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2015**, *34*, 30.
- [4] T. Sun, Y. S. Zhang, B. Pang, D. C. Hyun, M. Yang, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12520.
- [5] G. Mandarano, J. Lodhia, P. Eu, N. J. Ferris, R. Davidson, S. F. Cowell, *Biomed. Imaging Interv. J.* **2010**, *6*, 1.
- [6] P. A. Stapleton, Q. A. Hathaway, C. E. Nichols, A. B. Abukabda, M. V. Pinti, D. L. Shepherd, C. R. McBride, J. Yi, V. C. Castranova, J. M. Hollander, T. R. Nurkiewicz, *Part. Fibre Toxicol.* **2018**, *15*, 1.
- [7] Y. Hao, J. Liu, Y. Feng, S. Yu, W. Zhang, L. Li, L. Min, H. Zhang, W. Shen, Y. Zhao, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2017**, *329*, 318.
- [8] T. Sager, M. Wolfarth, M. Keane, D. Porter, V. Castranova, A. Holian, *Nanotoxicology* **2016**, *10*, 151.
- [9] H. F. Krug, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12502.
- [10] M. Barisik, S. Atalay, A. Beskok, S. Qian, *J. Phys. Chem C* **2014**, *118*, 1836.
- [11] V. H. Grassian, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18303.
- [12] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, *330*, 377.
- [13] E. Antonsson, C. Peltz, J. Plenge, B. Langer, T. Fennel, E. Rühl, *J. Electron Spectrosc.* **2015**, *200*, 216.
- [14] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Coll. Int. Sci.* **1968**, *26*, 62.
- [15] H. Bresch, B. Wassermann, B. Langer, C. Graf, R. Flesch, U. Becker, B. Österreicher, T. Leisner, E. Rühl, *Faraday Discuss.* **2008**, *137*, 389.
- [16] D. Rolles, H. Zhang, Z. D. Pesic, R. C. Bilodeau, A. Wills, E. Kukk, B. S. Rude, G. D. Ackerman, J. D. Bozek, R. Diez Muino, F. J. Garcia de Abajo, N. Berrah, *Phys. Rev. A* **2007**, *75*, 031201(R).

- [17] G. Öhrwall, M. Tchapyguine, M. Gisselbrecht, M. Lundwall, R. Feifel, T. Rander, J. Schulz, R. R. T. Marinho, A. Lindgren, S. L. Sorensen, S. Svensson, O. Björneholm, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2003**, *36*, 3937.
- [18] H. Zhang, D. Rolles, Z. D. Pesic, J. D. Bozek, N. Berrah, *Phys. Rev. A* **2008**, *78*, 063201.
- [19] S. Zherebtsov, T. Fennel, J. Plenge, E. Antonsson, I. Znakovskaya, A. Wirth, O. Herrwerth, F. Süßmann, C. Peltz, I. Ahmad, S. A. Trushin, V. Pervak, S. Karsch, M. J. J. Vrakking, B. Langer, C. Graf, M. I. Stockman, F. Krausz, E. Rühl, M. F. Kling, *Nat. Phys.* **2011**, *7*, 656.
- [20] T. Gorkhover, M. Adolph, D. Rupp, S. Schorb, S. W. Epp, B. Erk, L. Foucar, R. Hartmann, N. Kimmel, K.-U. Kühnel, D. Rolles, B. Rudek, A. Rudenko, R. Andritschke, A. Aquila, J. D. Bozek, N. Coppola, T. Erke, F. Filsinger, H. Gorke, H. Graafsma, L. Gumprecht, G. Hauser, S. Herrmann, H. Hirsemann, A. Hömke, P. Holl, C. Kaiser, F. Krasniqi, J.-H. Meyer, M. Matysek, M. Messerschmidt, D. Miessner, B. Nilsson, D. Pietschner, G. Potdevin, C. Reich, G. Schaller, C. Schmidt, F. Schopper, C. D. Schröter, J. Schulz, H. Soltau, G. Weidenspointner, I. Schlichting, L. Strüder, J. Ullrich, T. Möller, C. Bostedt, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 245005.
- [21] M. Müller, L. Schroedter, T. Oelze, L. Nösel, A. Przystawik, A. Kickermann, M. Adolph, T. Gorkhover, L. Flückiger, M. Krikunova, M. Sauppe, Y. Ovcharenko, S. Schorb, C. Bostedt, D. Rupp, T. Laarmann, T. Möller, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2015**, *48*, 174002.
- [22] D. Rupp, L. Flückiger, M. Adolph, T. Gorkhover, M. Krikunova, J. P. Müller, M. Müller, T. Oelze, Y. Ovcharenko, B. Röben, M. Sauppe, S. Schorb, D. Wolter, R. Mitzner, M. Wöstmann, S. Roling, M. Harmand, R. Treusch, M. Arbeiter, T. Fennel, C. Bostedt, T. Möller, *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *117*, 153401.
- [23] H. Hertz, *Annalen der Physik* **1887**, *267*, 983.
- [24] W. Hallwachs, *Annalen der Physik* **1888**, *269*, 301.
- [25] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1905**, *322*, 132.
- [26] W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H.-U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price, P. Venugopala Rao, *Rev. Mod. Phys.* **1972**, *44*, 716.

-
- [27] J. Cooper, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 942.
- [28] T. H. DiStefano, D. E. Eastman, *Solid State Commun.* **1971**, *9*, 2259.
- [29] T. Pfeifer, C. Spielmann, G. Gerber, *Rep. Prog. Phys.* **2006**, *69*, 443.
- [30] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **1965**, *20*, 1307.
- [31] J. H. Posthumus, *Rep. Prog. Phys.* **2004**, *67*, 523.
- [32] Z. Chen, A.-T. Le, T. Morishita, C. D. Lin, *Phys. Rev. A* **2009**, *79*, 033409.
- [33] J. L. Krause, K. J. Schafer, K. C. Kulander, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 3535.
- [34] P. B. Corkum, *Phys. Rev Lett.* **1993**, *71*, 1994.
- [35] Z. Chang, A. Rundquist, H. Wang, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2967.
- [36] B. Feuerstein, R. Moshhammer, J. Ullrich, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2000**, *33*, L823.
- [37] G. G. Paulus, W. Becker, W. Nicklich, H. Walther, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1994**, *27*, L703.
- [38] M. Busuladžić, A. Gazibegović-Busuladžić, D. Milošević, *Laser Phys.* **2006**, *16*, 289.
- [39] T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbäumker, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh, E. Suraud, *Rev. Mod. Phys.* **2010**, *82*, 1793.
- [40] V. P. Krainov, M. B. Smirnov, *Phys. Rep.* **2002**, *370*, 237.
- [41] U. Saalmann, C. Siedschlag, J. M. Rost, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2006**, *39*, R39.
- [42] D. Rupp, *Ionization and plasma dynamics of single large xenon clusters in superintense XUV pulses*, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2013**.
- [43] M. Arbeiter, T. Fennel, *New J. Phys.* **2011**, *13*, 053022.
- [44] T. Ditmire, E. Springate, J. W. G. Tisch, Y. L. Shao, M. B. Mason, N. Hay, J. P. Marangos, M. H. R. Hutchinson, *Phys. Rev. A* **1998**, *57*, 369.
- [45] M. Lezius, S. Dobosz, D. Normand, M. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 261.

- [46] H. M. Milchberg, S. J. McNaught, E. Parra, *Phys. Rev. E* **2001**, *64*, 056402.
- [47] M. R. Islam, U. Saalman, J. M. Rost, *Phys. Rev. A* **2006**, *73*, 041201.
- [48] F. Süßmann, L. Seiffert, S. Zherebtsov, V. Mondes, J. Stierle, M. Arbeiter, J. Plenge, P. Rupp, C. Peltz, A. Kessel, S. A. Trushin, B. Ahn, D. Kim, C. Graf, E. Rühl, M. F. Kling, T. Fennel, *Nat. Comm.* **2015**, *6*, 7944.
- [49] P. Rupp, L. Seiffert, Q. Liu, F. Süßmann, B. Ahn, B. Förg, C. G. Schäfer, M. Gallei, V. Mondes, A. Kessel, S. Trushin, C. Graf, E. Rühl, J. Lee, M. S. Kim, D. E. Kim, T. Fennel, M. F. Kling, S. Zherebtsov, *J. Mod. Opt.* **2017**, *64*, 995.
- [50] A. Otto, *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.* **1968**, *216*, 398.
- [51] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley, New York, **1983**.
- [52] W. J. Wiscombe, *Appl. Optics* **1980**, *19*, 1505.
- [53] P. Laven, *Appl. Opt.* **2003**, *42*, 436.
- [54] J.-C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Academic Press, San Diego, **1995**, S. 412.
- [55] K. Sawhney, F. Senf, M. Scheer, F. Schäfers, J. Bahrdt, A. Gaupp, W. Gudat, *Nucl. Instrum. Meth. A* **1997**, *390*, 395.
- [56] J. M. J. Madey, *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 1906.
- [57] D. A. G. Deacon, L. R. Elias, J. M. J. Madey, G. J. Ramian, H. A. Schwettman, T. I. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *38*, 892.
- [58] J. R. Schneider, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2010**, *43*, 194001.
- [59] FLASH-Schematic layout of the facility. <https://flash.desy.de/>, Zugriff: April 2018.
- [60] K. R. May, *J. Aerosol Sci.* **1973**, *4*, 235.
- [61] R. P. Bagwe, L. R. Hilliard, W. Tan, *Langmuir* **2006**, *22*, 4357.
- [62] H. Bresch, *Photoionisation von freien Aerosolpartikeln mit Synchrotronstrahlung*, Dissertation, Freie Universität Berlin, **2007**.
- [63] X. Wang, F. E. Kruis, P. H. McMurry, *Aerosol Sci. Tech.* **2005**, *39*, 611.

- [64] X. Wang, A. Gidwani, S. L. Girshick, P. H. McMurry, *Aerosol Sci. Tech.* **2005**, *39*, 624.
- [65] X. Zhang, K. A. Smith, D. R. Worsnop, J. Jiminez, J. T. Jayne, C. E. Kolb, *Aerosol Sci. Technol.* **2002**, *36*, 617.
- [66] E. Antonsson, *Photoexcitation, Photoionization, and X-Ray Scattering of Free Nanoparticles Prepared in a Beam*, Dissertation, Freie Universität Berlin, **2011**.
- [67] O. Cheshnovsky, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft, R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* **1987**, *58*, 2131.
- [68] P. Kruit, F. H. Read, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1983**, *16*, 313.
- [69] L. Strüder, S. Epp, D. Rolles, R. Hartmann, P. Holl, G. Lutz, H. Soltau, R. Eckart, C. Reich, K. Heinzinger, C. Thamm, A. Rudenko, F. Krasniqi, K.-U. Kühnel, C. Bauer, C.-D. Schröter, R. Moshhammer, S. Techert, D. Miessner, M. Porro, O. Hälker, N. Meidinger, N. Kimmel, R. Andritschke, F. Schopper, G. Weidenspointner, A. Ziegler, D. Pietschner, S. Herrmann, U. Pietsch, A. Walenta, W. Leitenberger, C. Bostedt, T. Möller, D. Rupp, M. Adolph, H. Graafsma, H. Hirsemann, K. Gärtner, R. Richter, L. Foucar, R. L. Shoeman, I. Schlichting, J. Ullrich, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A* **2010**, *614*, 483.
- [70] P. Kirkpatrick, A. V. Baez, *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, *38*, 766.
- [71] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 3477.
- [72] K. Amini, R. Boll, A. Lauer, M. Burt, J. W. L. Lee, L. Christensen, F. Brauße, T. Mullins, E. Savelyev, U. Ablikim, N. Berrah, C. Bomme, S. Düsterer, B. Erk, H. Höppner, P. Johnsson, T. Kierspel, F. Krecinic, J. Küpper, M. Müller, E. Müller, H. Redlin, A. Rouzée, N. Schirmel, J. Thøgersen, S. Techert, S. Toleikis, R. Treusch, S. Trippel, A. Ulmer, J. Wiese, C. Vallance, A. Rudenko, H. Stapelfeldt, M. Brouard, D. Rolles, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 013933.
- [73] C. Bordas, F. Paulig, H. H., D. L. Huestis, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 2257.
- [74] M. J. J. Vrakking, *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 4084.

- [75] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, H. Reisler, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*, 2634.
- [76] G. H. Bogush, C. F. Zukoski IV, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 1.
- [77] K. S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige, K. Makino, *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, *289*, 125.
- [78] A. P. Philipse, *Colloid Polym. Sci.* **1988**, *266*, 1174.
- [79] A. v. Blaaderen, A. P. M. Kentgens, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *149*, 162.
- [80] G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. Zukoski IV, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *104*, 95.
- [81] J. Weinen, T. C. Koethe, C. F. Chang, S. Agrestini, D. Kasinathan, Y. F. Liao, H. Fujiwara, C. Schüßler-Langeheine, F. Strigari, T. Haupricht, G. Panaccione, F. Offi, G. Monaco, S. Huotari, K.-D. Tsuei, L. H. Tjeng, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2015**, *198*, 6.
- [82] S. Ouardi, G. H. Fecher, C. Felser, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2013**, *190*, 249.
- [83] K. L. Reid, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 397.
- [84] K. L. Reid, *Mol. Phys.* **2012**, *110*, 131.
- [85] M. Tsubouchi, B. J. Whitaker, L. Wang, H. Kohguchi, T. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **Mai 2001**, *86*, 4500.
- [86] J. A. Davies, R. E. Continetti, D. W. Chandler, C. C. Hayden, *Phys. Rev. Lett.* **Juni 2000**, *84*, 5983.
- [87] U. Becker, D. A. Shirley in, (Hrsg.: U. Becker, D. A. Shirley), Plenum Press, New York, **1996**, Kap. Partial Cross Sections and Angular Distributions, S. 137.
- [88] K. R. Wilson, S. Zou, J. Shu, E. Rühl, S. R. Leone, G. Schatz, M. Ahmed, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2014.
- [89] M. J. Berg, K. R. Wilson, C. M. Sorensen, A. Chakrabarti, M. Ahmed, *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **2012**, *113*, 259.
- [90] M. Goldmann, J. Miguel-Sanchez, A. H. C. West, B. L. Yoder, R. Signorell, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 224304.

-
- [91] C. J. Powell, A. Jablonski, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1999**, *28*, 19.
- [92] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **1991**, *17*, 927.
- [93] J. M. Hill, D. G. Royce, C. S. Fadley, L. F. Wagner, F. J. Grunthaner, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *44*, 225.
- [94] A. Jablonski, C. J. Powell, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1999**, *100*, 137.
- [95] N. Ottosson, M. Faubel, S. E. Bradforth, P. Jungwirth, B. Winter, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2010**, *177*, 60.
- [96] S. Thürmer, R. Seidel, M. Faubel, W. Eberhardt, J. C. Hemminger, S. E. Bradforth, B. Winter, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 173005.
- [97] A. Bianconi, *Surf. Sci.* **1979**, *89*, 41.
- [98] J. Meinen, S. Khasminskaya, M. Eritt, T. Leisner, E. Antonsson, B. Langer, E. Rühl, *Rev. Sci. Instrum.* **2010**, *81*, 085107.
- [99] D. E. Ramaker, J. S. Murday, N. H. Turner, G. Moore, M. G. Lagally, J. Houston, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 5375.
- [100] J. J. Yeh, I. Lindau, *Atom Data Nucl. Data* **1985**, *32*, 1.
- [101] W. S. M. Werner, W. Smekal, C. J. Powell, *NIST Database for the Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis, Version 1.3*, National Institute of Standards und Technology, Gaithersburg, MD, **2011**.
- [102] C. J. Powell, A. Jablonski, *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database - Version 1.2*, National Institute of Standards und Technology, Gaithersburg, MD, **2010**.
- [103] A. Jablonski, F. Salvat, C. J. Powell, *NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database*, National Insitute of Standards und Technology, Gaithersburg, MD, **2010**.
- [104] E. Filatova, V. Lukyanov, R. Barchewitz, J. M. Andre, M. Idir, P. Stemmler, *J. Phys.: Cond. Matter* **1999**, *11*, 3355.
- [105] A. C. Yates, *Comp. Phys. Comm.* **1971**, *2*, 175.
- [106] E. R. Mysak, D. E. Starr, K. R. Wilson, H. Bluhm, *Rev. Sci. Instrum.* **2010**, *81*, 016106.

- [107] E. Springate, N. Hay, J. W. G. Tisch, M. B. Mason, T. Ditmire, M. H. R. Hutchinson, J. P. Marangos, *Phys. Rev. A* **2000**, *61*, 063201.
- [108] T. Ditmire, J. W. G. Tisch, E. Springate, M. B. Mason, N. Hay, J. P. Marangos, M. H. R. Hutchinson, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 2732.
- [109] E. Springate, S. A. Aseyev, S. Zamith, M. J. J. Vrakking, *Phys. Rev. A* **2003**, *68*, 053201.
- [110] T. Ditmire, T. Donnelly, R. W. Falcone, M. D. Perry, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 3122.
- [111] T. Döppner, T. Fennel, T. Diederich, J. Tiggesbäumker, K.-H. Meiwes-Broer, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 013401.
- [112] T. Döppner, T. Fennel, P. Radcliffe, J. Tiggesbäumker, K.-H. Meiwes-Broer, *Phys. Rev. A* **2006**, *73*, 031202.
- [113] V. Kumarappan, M. Krishnamurthy, D. Mathur, *Phys. Rev. A* **2002**, *66*, 33203.
- [114] V. Kumarappan, M. Krishnamurthy, D. Mathur, *Phys. Rev. A* **2003**, *67*, 043204.
- [115] T. Fennel, T. Döppner, J. Passig, C. Schaal, J. Tiggesbäumker, K.-H. Meiwes-Broer, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 143401.
- [116] J. Passig, R. Irsig, N. X. Truong, T. Fennel, J. Tiggesbäumker, K. H. Meiwes-Broer, *New J. Phys.* **2012**, *14*, 085020.
- [117] M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L'Huillier, P. B. Corkum, *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 2117.
- [118] J. L. Wiza, *Nucl. Instrum. and Meth.* **1979**, *162*, 587.
- [119] B. L. Henke, E. Gullikson, J. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1993**, *54*, 181.
- [120] J. Zweiback, T. Ditmire, M. Perry, *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, R3166.
- [121] C. Bostedt, H. Thomas, M. Hoener, E. Eremina, T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, H. Wabnitz, M. Kuhlmann, E. Plönjes, K. Tiedtke, R. Treusch, J. Feldhaus, A. R. B. de Castro, T. Möller, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 133401.

- [122] H. Iwayama, K. Nagaya, M. Yao, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, G. Prümper, M. Okunishi, K. Shimada, K. Ueda, T. Harada, M. Toyoda, M. Yanagihara, M. Yamamoto, K. Motomura, N. Saito, A. Rudenko, J. Ullrich, L. Foucar, A. Czasch, R. Dörner, M. Nagasono, A. Higashiya, M. Yabashi, T. Ishikawa, H. Ohashi, H. Kimura, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2009**, *42*, 134019.
- [123] T. Gorkhover, S. Schorb, R. Coffee, M. Adolph, L. Foucar, D. Rupp, A. Aquila, J. D. Bozek, S. W. Epp, B. Erk, L. Gumprecht, L. Holmegaard, A. Hartmann, R. Hartmann, G. Hauser, P. Holl, A. Hömke, P. Johnsson, N. Kimmel, K.-U. Kühnel, M. Messerschmidt, C. Reich, A. Rouzée, B. Rudek, C. Schmidt, J. Schulz, H. Soltau, S. Stern, G. Weidenspointner, B. White, J. Küpper, L. Strüder, I. Schlichting, J. Ullrich, D. Rolles, A. Rudenko, T. Möller, C. Bostedt, *Nat. Photonics* **2016**, *10*, 93.
- [124] T. Ekeberg, M. Svenda, C. Abergel, F. R. N. C. Maia, V. Seltzer, J.-M. Claverie, M. Hantke, O. Jönsson, C. Nettelblad, G. van der Schot, M. Liang, D. P. DePonte, A. Barty, M. M. Seibert, B. Iwan, I. Andersson, N. D. Loh, A. V. Martin, H. Chapman, C. Bostedt, J. D. Bozek, K. R. Ferguson, J. Krzywinski, S. W. Epp, D. Rolles, A. Rudenko, R. Hartmann, N. Kimmel, J. Hajdu, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 098102.
- [125] M. M. Seibert, T. Ekeberg, F. R. N. C. Maia, M. Svenda, J. Andreasson, O. Jönsson, D. Odić, B. Iwan, A. Rucker, D. Westphal, M. Hantke, D. P. DePonte, A. Barty, J. Schulz, L. Gumprecht, N. Coppola, A. Aquila, M. Liang, T. A. White, A. Martin, C. Caleman, S. Stern, C. Abergel, V. Seltzer, J.-M. Claverie, C. Bostedt, J. D. Bozek, S. Boutet, A. A. Miahnahri, M. Messerschmidt, J. Krzywinski, G. Williams, K. O. Hodgson, M. J. Bogan, C. Y. Hampton, R. G. Sierra, D. Starodub, I. Andersson, S. Bajt, M. Barthelmess, J. C. H. Spence, P. Fromme, U. Weierstall, R. Kirian, M. Hunter, R. B. Doak, S. Marchesini, S. P. Hau-Riege, M. Frank, R. L. Shoeman, L. Lomb, S. W. Epp, R. Hartmann, D. Rolles, A. Rudenko, C. Schmidt, L. Foucar, N. Kimmel, P. Holl, B. Rudek, B. Erk, A. Hömke, C. Reich, D. Pietschner, G. Weidenspointner, L. Strüder, G. Hauser, H. Gorke, J. Ullrich, I. Schlichting, S. Herrmann, G. Schaller, F. Schopper, H. Soltau, K.-U. Kühnel, R. Andritschke, C.-D. Schröter, F. Krasniqi, M.

- Bott, S. Schorb, D. Rupp, M. Adolph, T. Gorkhover, H. Hirsemann, G. Potdevin, H. Graafsma, B. Nilsson, H. N. Chapman, J. Hajdu, *Nature* **2011**, *470*, 78.
- [126] D. A. Dahl, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *200*, 3.
- [127] H. Haken, C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, 5. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2006**, S. 299.

Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationen:

- E. Antonsson, B. Langer, I. Halfpap, J. Gottwald und E. Rühl: „Photoelectron angular distribution from free SiO₂ nanoparticles as a probe of elastic electron scattering”, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 244301.

Tagungsbeiträge, Vorträge:

- I. Halfpap, E. Antonsson, C. Raschpichler, V. Mondes, J. Plenge, B. Langer, E. Rühl: „Angular distribution of electron and photon emission from isolated SiO₂ nanoparticles excited by femtosecond laser pulses”, Bunsentagung, Bochum, **2015**.

Tagungsbeiträge, Poster:

- F. Süßmann, P. Rupp, B. Förg, S. Zherebtsov, M. Kling, L. Seiffert, C. Peltz, T. Fennel, I. Halfpap, V. Mondes, J. Plenge and E. Rühl: „Short-Wavelength Photon and Electron Emission in Free and Deposited Nanoparticles by Controlled Ultrafast Laserinduced Nanolocalized Fields”, SPP Meeting, Bad Dürkheim, **2014**.
- V. Mondes, J. Plenge, I. Halfpap, T. Fennel, M. Kling und E. Rühl: „Photon and Electron Emission from Free and Deposited Nanoparticles”, 3rd International Workshop on Ultrafast Nanooptics, Bad Dürkheim, **2013**.

Danksagung

Viele Menschen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ohne ihre Hilfe wäre das erfolgreiche Abschließen dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Eckart Rühl für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die anhaltende Unterstützung seit dem Beginn meiner Bachelorarbeit. Vielen Dank für die zahlreichen Diskussionen über die wissenschaftlichen Aspekte meiner Arbeit, aber auch für die lehrreichen Gespräche zur persönlichen und beruflichen Weiterentwicklung!

Herrn Prof. Dr. Helmut Baumgärtel danke ich für die Bereitschaft zur Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Herrn Dr. Egill Antonsson, Herrn Dr. Jürgen Plenge und Herrn Dr. Burkhard Langer möchte ich mich für die großartige Betreuung, die angenehme Arbeitsatmosphäre, die Hilfe im Labor wie auch bei Strahlzeiten und die Unterstützung bei der Analyse der experimentellen Daten bedanken.

Christopher Raschpichler, Valerie Mondes und Janis Berkemeyer möchte ich dafür danken, dass sie in dieser Zeit nicht nur Kollegen, sondern immer auch Freunde waren. Danke für die ständige Hilfsbereitschaft und den Spaß, den wir im Labor hatten!

Ein großes Dankeschön geht auch an Christian Goroncy, der mich nicht nur kurzfristig mit Nanopartikeln für Strahlzeiten versorgt, sondern durch seine gute Laune auch so manche Mittagspause bereichert hat.

Für die spannende und fruchtbare Zusammenarbeit während der FLASH-Strahlzeit möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Thomas Fennel, Prof. Dr. Daniel Rolles, Dr. Christian Peltz, Dr. Sergey Zherebtsov, Philipp Rupp, Dr. Cédric Bomme, Dr. Benjamin Erk, Dr. Dimitrios Rompotis und Dr. Jonathan Correa bedanken.

Danksagung

Kathrin Fisch, Abdul Fetyan, Öznur Delikaya, Clara von Randow, Samira Gulich und Jaqueline Gottwald bin ich dankbar für die angenehme Zusammenarbeit während ihrer Bachelorarbeiten und Forschungspraktika.

Allen Mitarbeitern der Feinmechanik-Werkstatt danke ich für die effiziente Hilfe beim Fertigstellen der benötigten Bauteile.

Ich möchte allen nicht namentlich erwähnten Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die nette Zusammenarbeit und die motivierenden Mensagespräche danken.

Dem Schwerpunktsprogramm 1391 Ultrafast Nanooptics danke ich für die finanzielle Unterstützung und den wissenschaftlichen Austausch.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, dass sie mich durch diesen aufregenden Lebensabschnitt begleitet haben und ich mir ihrer Unterstützung immer sicher sein konnte. Ein ganz besonderer Dank geht an meinen Freund Stefan, der mir mit seiner Geduld und Motivation in schwierigen Situationen immer zur Seite stand.