

Freie Universität Berlin



Lokale elektronische und strukturelle Eigenschaften freier 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

René Lewinski

aus Wertheim

Berlin, September 2010

Die Arbeit entstand im Zeitraum von März 2005 bis September 2010 an der Julius Maximilians Universität Würzburg am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, sowie an der Freien Universität Berlin am Institut für Chemie und Biochemie unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. Rühl.

- 1. Gutachter: Prof. Dr. E. Rühl
- 2. Gutachter: Prof. Dr. E. Illenberger

Disputation am 11. November 2010

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	4
2.1	NANOPARTIKEL	4
2.1.1	SILICANANOPARTIKEL	5
2.1.2	GOLDNANOPARTIKEL	7
2.1.3	GOLDSCHALE-SILICAKERNPARTIKEL	10
2.2	NACHWEIS VON EINZELNEN NANOPARTIKELN IN DER GASPHASE	12
2.2.1	GRUNDLAGEN DER PARTIKELFALLE	13
2.3	GRUNDLAGEN DER VERWENDETEN DETEKTIONSMETHODEN	15
2.3.1	ELASTISCHE LICHTSTREUUNG	15
2.3.2	RÖNTGENABSORPTION	18
2.3.3	DIREKTE PHOTOEMISSION	19
2.3.4	AUGER-PROZESS	20
2.3.5	SEKUNDÄRELEKTRONENEMISSION	21
2.4	THEORIE ZU COLULOMBEXPLOSION VON FLÜSSIGKEITSTRÖPFCHEN	23
3	EXPERIMENTELLE METHODEN	26
3.1	PHYSIKALISCHE MESSMETHODEN	26
3.1.1	MESSPLÄTZE FÜR WEICHE RÖNTGENSTRAHLUNG	26
3.2	PROBENPRÄPARATION	32
3.2.1	EXPERIMENTELLER AUFBAU DER PARTIKELFALLE	32
3.2.2	NANOPARTIKEL STRAHLEXPERIMENT	35
3.3	NACHWEISVERFAHREN UND AUSWERTUNG	39
3.3.1	MESSUNG DES STREULICHTS GESPEICHERTER NANOPARTIKEL	39
3.3.2	MESSUNG DER TOTALEN ELEKTRONENAUSBEUTE FREIER NANOPARTIKEL	41
3.3.3	DATENAUFBEREITUNG	44
3.4	DARSTELLUNG DER VERWENDETEN NANOPARTIKEL	45
3.4.1	SILICANANOPARTIKEL	45
3.4.2	SILICAKERN – GOLDSCHALE PARTIKEL	45
3.4.3	GOLDNANOPARTIKEL	46
3.4.4	FUNKTIONALISIERUNG VON GOLDNANOPATIKELN MIT KLEINEN MONO- ODER BIVALENTEN MOLEKÜLEN	47
3.4.5	ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER NANOPARTIKEL	47
3.4.6	VERWENDETE CHEMIKALIEN UND GERÄTE	50

4	EXPERIMENTE AN ELEKTRODYNAMISCH LEVITIERTEN NANOPARTIKEL	52
4.1	AUFLADUNG STRUKTURIERTER NANOPARTIKELN MIT WEICHER RÖNTGENSTRAHLUNG	52
4.2	COULOMB-EXPLOSION VON SILOXAN COBLOCKPOLYMERTRÖPFCHEN	63
5	EXPERIMENTE AN AERODYNAMISCH FOKUSIERTEN NANOPARTIKELN	71
5.1	FREIE AMINOSÄURE NANOPARTIKEL	74
5.2	UNTERSUCHUNGEN ZUR INNERSCHALENANREGUNG AN CYSTEIN-NANOPARTIKELN BEI UNTERSCHIEDLICHEN pH WERTEN	82
5.2.1	SIMULATION DER EXPERIMENTELLEN BEOBACHTUNGEN	87
5.3	OBERFLÄCHENMODIFIKATION VON NANOPARTIKELN	95
5.3.1	RÖNTGENSABSORPTION VON METHIONINFUNKTIONALISIERTEN SILICANANANOPARTIKELN	96
5.3.2	RÖNTGENABSORPTION VON MULTIVALENT FUNKTIONALISIERTEN GOLDNANOPARTIKELN	106
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	111
7	LITERATUR	117

Danksagung

Für die Unterstützung meiner Promotion möchte ich allen danken, die mich unterstützt haben. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen!

Vor allem Herrn Prof. Dr. E. Rühl gilt mein Dank für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, das Thema für diese Arbeit, die Betreuung und Unterstützung über die Zeit der Promotion hinweg.

Auch Frau Dr. habil. C. Graf und Dr. B. Langer gilt mein besonderer Dank für die intensive Betreuung meiner Arbeit. Vor allem die vielen Stunden der Diskussion der Ergebnisse haben diese Arbeit ermöglicht und bereiteten mir manchmal ein wenig Kopfzerbrechen aber auch viel Vergnügen. Insbesondere Frau Dr. habil. C. Graf danke ich für die beständige Unterstützung bei der synthetischen Arbeiten, Messzeiten bei BESSY II und Auswertung der Daten. Herr Dr. B. Langer danke ich vor allem für die vielen Stunden der Diskussion der Messdaten bei BESSY II und im Büro. Auch gilt ihm mein Dank für die große Geduld bei Fragen zu Vakuum und Messtechnik.

Herr Dr. B. Wassermann und Herrn Prof. Dr. A. Soldatov und seiner Arbeitsgruppe danke ich für ihre Hilfe und Unterstützung bei den theoretischen Betrachtungen der experimentellen Ergebnisse.

Egill Antonsson danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Weiterentwicklung der aerodynamischen Linse sowie die vielen netten Stunden bei BESSY II und an der FU-Berlin. Herrn Biller danke ich für die vielen schönen Diskussionen im Büro und vor allem für die Unterstützung bei technischen Fragen. Ohne ihr Organisationstalent hätte so einiges viel länger gedauert.

Den mechanischen und elektronischen Werkstätten im Fachbereich der organischen und physikalischen Chemie der FU-Berlin danke ich für die schnelle und präzise Umsetzung meiner Ideen zur Erweiterungen und Optimierung des experimentellen Aufbaus.

Auch danke ich allen Mitarbeitern bei BESSY II, die mich während den Messzeiten unterstützt haben. Stellvertretend seien genannt Kai Godehusen und Olaf Schwarzkopf.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Rühl sowie allen Praktikanten danke ich für die herzliche Aufnahmen, die Unterstützung und die vielen netten Stunden bei und neben der Arbeit.

Auch danke ich der FU-Berlin und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Unterstützung dieses Forschungsprojektes.

Abschließend möchte ich mich für die Unterstützung, die vielen Aufmunterungen und das in mich gesetzte Vertrauen bei meiner Freundin, meiner Familie und meine Freunden ganz herzlich bedanken.

Kurze Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden einzelne, freie Nanopartikel sowie Nanotröpfchen mit weicher Röntgenstrahlung unter Zuhilfenahme der Röntgenabsorptions-Spektroskopie (NEXAFS) im Hochvakuum untersucht. Zur Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften der Nanopartikel wurden zwei komplementäre experimentelle Ansätze genutzt. So wurden zum einen einzelne Nanopartikel in einer elektrodynamischen Falle und zum anderen freie, in einem Strahl durch eine aerodynamische Linse fokussierte Nanopartikel untersucht.

In der Partikelfalle konnte das Aufladeverhalten einzelner Kern-Schale-Partikel, die einen Silicakern und eine Goldschale enthielten, mittels weicher Röntgenstrahlung untersucht werden. Als Vergleich dienten reine Silicananopartikel. Es zeigen sich charakteristische Unterschiede, die belegen, dass die Aufladungsmechanismen vom Material abhängen. Ebenso wurden einzelne Polysiloxantröpfchen gespeichert und langsam mit Synchrotronstrahlung aufgeladen. Dabei wurden die Emission von elektrischen Ladungen, d.h. Elektronen und Ionen durch Coulomb-Explosion der hochgeladenen Partikel beobachtet. Die Mie-Streuung diente dabei zur zuverlässigen Bestimmung der Größe der gespeicherten Nanopartikel.

Freie Nanopartikel wurden in einem Partikelstrahlexperiment mit weicher Röntgenstrahlung untersucht. Dafür wurden jeweils wässrige Lösungen genutzt, die Moleküle von biologischer Bedeutung enthielten. Sie wurden durch Versprühen in die Aerosolphase überführt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und schließlich die Proben im Partikelstrahl unter Anregung mit Synchrotronstrahlung studiert. Darüber hinaus wurden oberflächenfunktionalisierte Silica- und Goldnanopartikel untersucht, deren Oberfläche durch chemische Ligandenaustauschreaktionen modifiziert wurde. Zunächst wurden Nanopartikel aus dem Disulfid Liponsäure, dem Dithiol Dihydroliponsäure, den Monothiolen 11-Mercaptoundecansäure und Cystein sowie dem Thioether Methionin hergestellt und im Bereich der O 1s- bzw. S 2p-Absorptionskanten elementselektiv untersucht. Die NEXAFS-Spektren zeigen keine Anzeichen von Strahlenschäden, wie es teils bei deponierten Proben in der Literatur beschrieben wurde. Somit wurde gezeigt, dass sich empfindliche Substanzen mit diesem experimentellen Aufbau ohne Strahlenschäden charakterisieren lassen. Der Einfluß des pH-Wertes auf die elektronische Struktur von Cysteinanpartikeln wurde an der O 1s- und S 2p-Kante untersucht. Mit Hilfe dieser Ergebnisse wurde die Struktur des Cysteins in den Partikeln bei den unterschiedlichen pH-Werten unter Nutzung von Modellrechnungen im

Vergleich zu den experimentellen Resultaten bestimmt. Hierbei stellte sich heraus, dass während der Partikelerzeugung bei einem hohen pH-Wert Cystein teilweise zum Disulfid Cystin oxidiert wird. Darüber hinaus wurde die elektronische Struktur von Silicananopartikeln, die mit Methionin funktionalisiert waren, sowie mono- und divalent thiofunktionalisierten Goldnanopartikeln an der S 2p-Kante untersucht. Die Tatsache, dass Submonolagen von Liganden auf Nanopartikeln im Nanopartikelstrahl charakterisiert werden können, belegt die hohe Empfindlichkeit dieses experimentellen Ansatzes. Es ließen sich zudem signifikante Verschiebungen der NEXAFS-Strukturen beobachten. Dies belegt, dass die elektronische Struktur im Bereich des Schwefels durch die Bindung an Silicaoberfläche verändert wird. Die Untersuchung von mit mono- und divalenten thiolhaltigen Liganden an Goldnanopartikeln ergab eine Verschiebung der Übergänge zu höheren Photonenenergien. Der Vergleich der NEXAFS-Spektren der an Goldnanopartikel gebundenen Liponsäure und der 11-Mercaptoundecansäure mit den Spektren der freien Liganden Liponsäure (Disulfid), Dihydroliponsäure (reduzierte Form der Liponsäure, Dithiol) zeigt, dass die Schwefel-Schwefel-Bindung des Disulfids bricht, wenn dieses an Goldnanopartikel bindet.

Short Abstract

The electronic structure and fragmentation of single, isolated nanoparticles and droplets were investigated in high vacuum using soft X-rays. Near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra were recorded in order to study the electronic structure of free nanoscopic systems. Two complimentary experimental approaches were used to characterize free particles. This is on the one hand, single particles localized in an electrodynamic trap and on the other hand, a beam of free, aerodynamically focused nanoparticles.

Distinct differences in charging properties of core-shell nanoparticles containing a silica core and a gold shell are investigated in the soft X-ray regime. The results were compared to studies on neat silica nanoparticles. Moreover, liquid nanodroplets containing polysiloxane were also trapped and slowly charged using synchrotron radiation in the soft X-ray regime. Massive charging leads to Coulomb explosion, which leads to the emission of electrons and ions. Furthermore, Mie scattering is used to determine the size of the trapped liquid nanoparticle.

Free nanoparticles were investigated in a particle beam experiment using soft X-rays. This required solutions of pure, small biomolecules to be sprayed into an aerosol phase. The droplets were subsequently dried and introduced via an aerodynamic lens into the high vacuum system for experiments using soft X-rays. Further, aerosols of surface functionalized silica- and gold nanoparticles were produced using the same technique. Total electron yields (TEY) from free nanoparticles were recorded after element-specific excitation. Specifically, nanoparticles containing aminoacids were studied as a function of pH, yielding characteristic changes of NEXAFS-spectra. These were assigned using model calculations, where it turned out that at high pH values cysteine was partly oxidized to the disulfide cystine during particle preparation. Further, functionalized nanoparticles were studied in comparison with nanoparticles containing the free ligands. Studies on the disulfide lipoic acid, the dithiol dihydrolipoic acid, the monothiols 11-mercaptoundecanoic acid, and cysteine, as well as the thioether methionine are reported in the O 1s- and S 2p-regimes. This permits element-selective excitation and studies on the local electronic structure of ligands bound to nanoparticles. The resulting NEXAFS spectra indicate that there is no evidence for radiation damage, as expected for samples studied in a nanoparticle beam. This is unlike deposited samples, which easily undergo radiation damage. Thus, radiation-sensitive samples can be successfully investigated using the nanoparticle beam approach.

Furthermore, silica- and gold- nanoparticles were functionalized by mono- and divalent thiols. These systems were studied by NEXAFS-spectroscopy at the S 2p-edge. There is clear evidence that submonolayers of ligands can be successfully detected, indicating that the sensitivity of the nanoparticle beam is sufficiently high. Characteristic changes in near-edge spectra also indicate that the electronic structure near the sulfur site is changed upon binding to nanoparticles. Studies on mono- and divalent thiols und disulfides bound to gold nanoparticles showed a characteristic blueshift of the near-edge features in the S 2p regime. A comparison of the NEXAFS spectra of lipoic acid and 11-mercaptoundecanoic acid bound to gold particles with that of the free ligands lipoic acid (disulfide) and dihydrolipoic acid (reduced form of lipoic acid, a dithiol) showed that the sulfur – sulfur bond is broken during the reaction with the gold nanoparticle.

1 Einleitung

Als Nanopartikel (griechisch: nanos – Zwerg, mathematisch: $1 \cdot 10^{-9}$) werden Kristallite oder amorphe Materialien im Größenbereich von 1 nm bis 1000 nm bezeichnet.^[1] Die atomaren oder molekularen Bausteine besitzen häufig dieselbe Struktur wie die makroskopischen Festkörper. Es kann aber auch größenspezifische Strukturen geben.^[1, 2] Die optischen und elektronischen Eigenschaften dieser nanoskopischen Systeme können auch stark von der Größe abhängen und unterscheiden sich daher teils auch vom makroskopischen Festkörper. Diese Eigenschaften sind auf das besonders große Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis bzw. „Quantum Size“ Effekte zurückzuführen.^[3] So verschiebt sich z.B. im Fall von CdSe-Quantenpunkte das Emissionsmaximum der Fluoreszenz stark in Abhängigkeit von der Partikelgröße vom blauen über den grünen in den roten Spektralbereich, wie in Abb. 1.1 gezeigt, wobei das Absorptionsmaximum dieser Partikel annähernd konstant bleibt.^[2, 3]

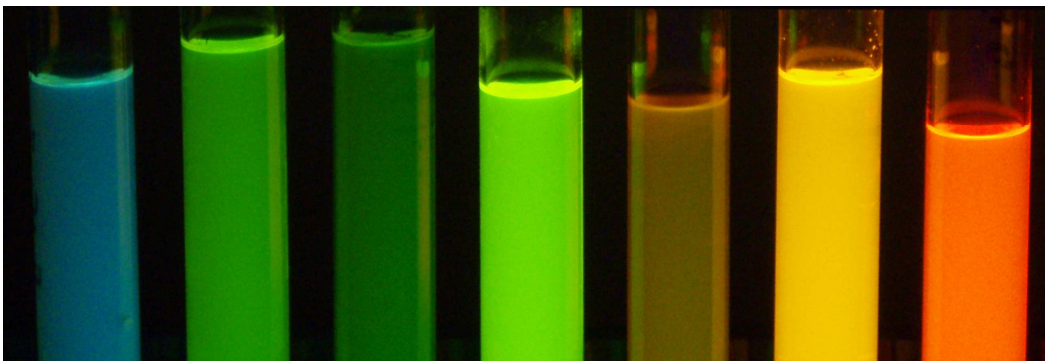


Abb. 1.1 Durch die Anregung mit UV-Licht fluoreszierende CdSe/ZnS-Quantenpunkte. Die Größe der Partikel zeigt sich in der Farbe der Fluoreszenz, wobei die kleinen Partikel blau erscheinen und die großen rötliches Licht emittieren.

Allgemein ist die Nanotechnologie eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts und ihr wird sowohl in wissenschaftlicher als auch wirtschaftlicher Hinsicht ein großes Potential zugeschrieben.^[1, 2, 4-9] Die mit Hilfe dieser Techniken hergestellten Strukturen und Partikel zeichnen sich durch einstellbare und teils einzigartige optische und elektronische Eigenschaften aus.^[10] Dies hat bereits zu zahlreichen Anwendungen dieser Systeme in der Katalyse,^[11] Oberflächenveredelung,^[12, 13] der Biomedizin^[14-18] sowie auch im Bereich der Photovoltaik geführt.^[19-22] Zur Optimierung von nanopartikulären Systemen für diese Einsatzzwecke ist die genaue Kenntnis ihrer lokalen elektronischen und strukturellen Eigenschaften unerlässlich, welche aber zurzeit noch unzureichend verstanden sind.^[23-32]

Die Untersuchung dieser Eigenschaften ist durch klassische Methoden, wie z.B. UV-Vis Spektroskopie oder Ramanspektroskopie^[33, 34], nicht vollständig möglich. Deshalb sollen in dieser Arbeit Nanopartikel mittels Röntgenabsorption im Bereich der Innerschalenabsorptionskanten (NEXAFS-Spektroskopie) element- und ortsspezifisch auf ihre elektronische Struktur hin untersucht werden. Aufgrund des großen Oberfläche-zu-Volumenverhältnisses werden die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Nanopartikel stark durch ihre Oberfläche bestimmt und somit potentiell durch Substrate beeinflusst, auf denen sie deponiert werden. Solche Einflüsse und auch Partikel-Partikel-Wechselwirkungen sollen in dieser Arbeit vermieden werden, so dass ausschließlich die intrinsischen Eigenschaften der Nanopartikel studiert werden. Dies wird zum einen mittels eines elektrodynamischen Fallenaufbaus realisiert, wobei einzelne Nanopartikel gespeichert und charakterisiert werden. Hierbei kommt weiche Röntgenstrahlung zur orts- und elementspezifischen Untersuchung der Nanopartikel zum Einsatz. Es handelt sich dabei um ionisierende Strahlung, so dass es bei langen Speicherzeiten der Partikel zu Strahlenschäden kommen kann.^[35] Dies gilt insbesondere für kleine Partikel und empfindliche organische Liganden, die häufig zur Stabilisierung von Nanopartikeln verwendet werden. Es wird im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren aufgezeigt, das Strahlenschäden empfindlicher Proben durch Röntgenstrahlung wirkungsvoll vermeiden kann. Hierbei handelt es sich um ein Partikelstrahlexperiment, bei dem einzelne, größenselektierte Nanopartikel durch ein aerodynamisches Linsensystem in einem Strahl kontinuierlich in das Wechselwirkungszentrum mit der Röntgenstrahlung gebracht werden. Hierdurch werden nicht nur Strahlenschäden ausgeschlossen, sondern auch die Wechselwirkung mit einem Substrat wird vollständig unterbunden. Dieser experimentelle Aufbau wurde im Zuge dieser Arbeit weiter ausgebaut und für die untersuchten Partikelsysteme optimiert.

Für die experimentellen Arbeiten mit weicher Röntgenstrahlung am Berliner Elektronenspeicherring BESSY II sollten unterschiedliche Partikelsysteme synthetisiert und untersucht werden. Dies waren zum einen Kern-Schale Partikel, wie z.B. Goldschalen-Silicakernpartikel, die in einer elektrodynamischen Falle gespeichert und charakterisiert werden. Hierbei soll die Elektronenemission von reinen Silicananopartikeln mit den goldbeschichteten Partikeln verglichen werden. Ebenso soll die Wechselwirkung zwischen einer nanopartikulären Oberfläche und Biomolekülen untersucht werden. Als Modell hierfür dienen auf Goldnanopartikeln gebundene Aminosäuren. Zum Verständnis der Bindungsverhältnisse in diesen Systemen sollen Nanopartikel aus reinen Aminosäuren sowie

nur an der Oberfläche mit Aminosäuren oder kleinen Biomolekülen funktionalisierte Nanopartikel mit Methoden der Innerschalenanregung studiert werden. Diese Systeme sind besonders empfindlich gegenüber ionisierender Strahlung, was für Aminosäuren bereits gezeigt wurde. Deshalb soll für diese Messungen ein Partikelstrahlexperiment verwendet werden. Zunächst soll eine Untersuchung der elektronischen Struktur von reinen Aminosäuren erfolgen, die ebenfalls als nanopartikuläre Aggregate mit dem Partikelstrahlexperiment in die Gasphase transferiert werden. Die Aufklärung der Unterschiede in der lokalen, elektronischen Struktur mono- und multivalent an Goldnanopartikel gebundener Thiole ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Arbeit und soll mit demselben experimentellen Aufbau erfolgen.

2 Grundlagen

2.1 Nanopartikel

Ein historisches Beispiel für Nanopartikel stellen Goldnanopartikel dar, die schon von den Römern verwendet wurden und seit dem 16. Jahrhundert als Goldpurpur bezeichnet wird.^[36] Damals war noch nicht verstanden, warum durch Gold das Glas rot eingefärbt wird. Heute ist bekannt, dass diese Färbung durch Oberflächenplasmonen auf den Nanopartikeln entsteht.^[7, 17, 37, 38] In Abb. 2.1 sind Beispiele für diese Art der Glasfärbung gezeigt.



Abb. 2.1 Goldrubingläser aus der Mitte des 19. Jahrhunderts und um ca. 1730 Mit freundlicher Genehmigung des Glasmuseums Wertheim aus der diesjährigen Ausstellung „Rote Gläser“^[39]

Das Phänomen ist ein frühes Beispiel für die Anwendung von Nanopartikeln. Sie sind das Bindeglied zwischen Clustern und Festkörpern und befinden sich somit im physikalisch und chemisch Übergangsbereich zwischen atomaren Eigenschaften und Festkörpern.^[1, 6] Gegenstand aktueller Forschung sind ihre besonderen elektronischen, strukturellen und chemischen Eigenschaften, wobei diese Eigenschaften meist in Lösung oder auf Oberflächen untersucht werden.^[40] Durch die geringe Größe der Partikel ist der Anteil an Atomen an der Oberflächen im Vergleich zu Atomen im Volumen sehr hoch (Vgl. Tabelle 2.1). Dadurch sind

die Oberflächenatome koordinativ nicht abgesättigt und somit einem asymmetrischen Potential ausgesetzt.^[6]

Tabelle 2.1 Vergleich der Anzahl an Oberflächenatomen in Partikeln unterschiedlicher Größe^[6]

Partikeldurchmesser [nm]	Totale Anzahl an Atomen	Anteil an Oberflächenatomen [%]
20	250000	10
10	30000	20
5	4000	40
2	250	80
1	30	99

Dies hat zur Folge, dass sich die Struktur und Größeneffekte der Nanopartikel gegenseitig beeinflussen, wenn sie eng gepackt vorliegen. Die Untersuchung der hierdurch auftretenden Eigenschaften dieser Partikel steht momentan im Mittelpunkt zahlreicher Forschungsarbeiten,^[7, 41] wobei Informationen über die geometrische und elektronische Struktur unter anderem durch die Spektroskopie mit weicher und harter Röntgenstrahlung erhalten werden können.^[42]

Nachfolgend werden die in dieser Arbeit verwendeten Partikelklassen (Silicananopartikel, Goldschale-Silicakernpartikel und Goldnanopartikel) beschrieben.

2.1.1 Silicananopartikel

Silicananopartikel (SiO_2) weisen meist eine sphärische Form auf und können im Größenbereich zwischen wenigen Nanometern bis Mikrometern hergestellt werden.^[6] Da Siliciumdioxid ungiftig und in lebenden Organismen weitgehend inert ist, sind Partikel aus diesem Material schon in Bereichen des täglichen Lebens oder auch der Medizin im Einsatz.^[43] Hierfür ist die hohe Stabilität der Partikel über einen weiten pH Bereich (pH 1-9) verantwortlich. Auch die Oberfläche der Silicapartikel weist eine für den wissenschaftlichen und praktischen Einsatz besondere Eigenschaft auf: Durch die Hydroxylgruppen an der Oberfläche sind die Partikel stark hydrophil und können leicht durch Methoden der Silanchemie modifiziert werden.^[12, 44] Diese Eigenheiten der Silicapartikel sowie die einstellbare Porosität ermöglichen auch ihren Einsatz in Farben und Lacken^[45] sowie als feste

Phase in der Chemotherapie.^[46] Die oberflächenfunktionalisierten Partikel finden in der Biologie Einsatz als Marker^[47, 48] oder sind in der Medizin in Form von Hohlkugeln als Träger für Medikamente anwendbar.^[49]

Die Wahl des Synthesewegs dieser Partikel ist von der gewünschten Größe und dem Einsatzzweck abhängig. Sollen großtechnische Mengen an Silicananopartikeln hergestellt werden, geschieht dies durch Aerosolsynthesen, wobei die Rohstoffe in einem Gasstrom durch einen Ofen geleitet werden und hier zu Partikeln reagieren.^[50] Diese Partikel werden anschließend abgeschieden und als Pulver für die weitere Verwendung bereitgestellt. Für die Herstellung von Silicananopartikeln in Lösung wurde bereits 1941 ein Syntheseweg von Radczewski et al. entwickelt, in der Silica-Sole mit einem Durchmesser von bis zu 200 nm durch die Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid mit anschließender Neutralisation der Lösung hergestellt werden können.^[51, 52] Weitere Methoden zur Herstellung von Silica-Solen waren zwar bekannt, hatten aber keine ausreichende Reaktionskontrolle und Reproduzierbarkeit und führten somit oft zu polydispersen Partikeln.^[53] Erst Stöber et al. gelang es 1968, die Partikelgröße gezielt einzustellen, die durch das Verhältnis von Tetraethoxysilan, Wasser und Ammoniak bestimmt wird.^[54] Durch eine hohe Ammoniakkonzentration kommt es zur Bildung größerer Partikel. Ammoniak hat auch einen Einfluss auf die Morphologie der Nanopartikel. So entstehen bei Abwesenheit von Ammoniak und in Gegenwart von Wasser, welches für die Kondensation der *in situ* hergestellten Kieselsäure verantwortlich ist, ausschließlich ungleichförmige Partikel, die sofort ausflocken. Durch das Syntheseverfahren nach Stöber et al. erhält man Partikel im Bereich von 50 nm bis ca. 2 µm mit einer Polydispersität von 5 bis 30%, wobei die größten Partikel bei einer Wasserkonzentration von 5 mol/l und einer gesättigten Ammoniaklösung entstehen. Um diese breite Größenverteilung zu verringern, kann die so genannte „Seeded-Growth“ Methode eingesetzt werden.^[55] Hierbei werden zuerst Partikel von wenigen Nanometern Größe hergestellt, auf welche später weitere Silicaschalen hinzugefügt werden können. Dadurch kann die Polydispersität auf bis zu 1% abgesenkt werden.^[56-58] Diese Partikel können durch organische Liganden funktionalisiert werden. So wurde durch van Blaaderen et al. eine Synthese zur Funktionalisierung der Silicapartikel mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APS) entwickelt.^[59] Dadurch ergeben sich vielfältige Möglichkeiten für weitere Funktionalisierungen. Zum Beispiel lassen sich andere Nanopartikel auf Silicapartikel aufbringen, wodurch Partikelsysteme als Marker für unterschiedliche diagnostische Anwendungen erhalten werden können.^[10, 60, 61]

2.1.2 Goldnanopartikel

Die Untersuchung von Goldpartikeln in Lösung wurde schon Anfang des 19. Jahrhunderts begonnen. Berzelius fand bereits im Jahr 1831 den Zusammenhang von reduziertem Goldsalz und der Purpurfärbung von Wasser.^[62, 63] Allerdings fand erst Faraday im Jahr 1857 heraus, dass winzige Metallpartikel in den Lösungen enthalten waren, woraus sich die Färbung der Lösung erklären.^[64] Auch zeigte er bei seinen Versuchen mit kolloidalen Goldlösungen, dass diese über Jahre hinweg stabil in Lösung bleiben. Dies wird eindrucksvoll durch seine noch heute stabile Goldkolloidlösung gezeigt (siehe Abb. 2.2)

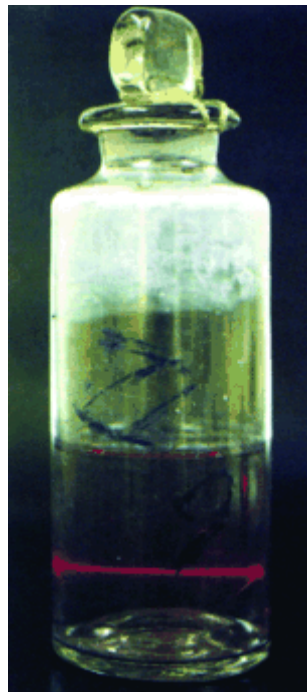


Abb. 2.2 Faradays Goldkolloidlösung aus dem Jahr 1857^[64, 65]

Da diese kleinen Metallnanopartikel thermodynamisch instabil sind, müssen sie durch chemische oder physikalische Methoden, wie z.B. sterische oder elektrostatische Stabilisierung geschützt werden. Hierdurch wird eine wirkungsvolle kinetische Stabilisierung erreicht.^[11]

Inzwischen ist die Synthese von Goldnanopartikeln auf verschiedenen Routen möglich, wobei für die jeweilige Anwendung eine passende Methode gewählt werden muss. Turkevich et al. z.B. entwickelten eine Synthese zur Darstellung von Partikeln im Größenbereich von etwa 12 nm bis 150 nm.^[66] Hierbei wird Tetrachloro(III)aurat durch Citrat reduziert und die entstandenen Nanopartikel durch das in Lösung überschüssig vorhandene Citrat stabilisiert.

Das Verhältnis von Goldsalz zu Reduktionsmittel bestimmt hierbei die Größe der erhaltenen Partikel.^[67, 68] Durch die Verwendung einer hohen Citrat-Konzentration werden besonders kleine Partikel erhalten.^[69, 70] Neben dieser klassischen Route gibt es zahlreiche weitere Möglichkeiten, Goldnanopartikel herzustellen.^[71-76] So lassen sich durch Thiole stabilisierte Partikel durch die Reduktion von Gold-(III)-Komplexen mit Natriumborhydrid in einer Phasentransferreaktion in Gegenwart des stabilisierenden Thiolliganden herstellen.^[69, 77]

Citratstabilisierte Goldnanopartikel sind annähernd unbegrenzt haltbar. Jedoch erfordert die Überführung in andere Lösemittel häufig einen Austausch der stabilisierenden Liganden oder eine Ummantelung mit einer Schale aus einem anderen Material wie z.B. Polymeren oder Silica.^[61] Diese Überführung kann beispielsweise von Wasser nach Ethanol durch die von Graf et al. beschriebene Methode über die Ummantelung mit einem organischen Polymer, wie z.B. Polyvinylpyrrolidon (PVP) erfolgen.^[61] Diese leicht durchführbare Synthese hat jedoch den Nachteil, dass die PVP-beschichteten Partikel möglichst schnell weiter umgesetzt werden müssen, da die PVP-Hülle sich mit der Zeit wieder ablöst. Eine weitere Methode für den Ligandenaustausch besteht in der Verwendung einer Phasentransferreaktion, wie von Gittings et al.^[78] oder Saunders et al.^[72] beschrieben. Hierbei werden die Goldnanopartikel in einem organischen Lösemittel hergestellt und anschließend durch einen Ligandenaustausch in die wässrige Phase überführt.

Schon zu Zeiten der Römer verhalf die charakteristische Rotfärbung bei Transmission von Licht eines sonst grünen Glases zu großer Aufmerksamkeit. Diese optische Eigenschaft dass gelöste bzw. in Matrices eingeschlossene Goldnanopartikel eine unterschiedliche Färbung haben ist von der Größe der Goldnanopartikel abhängig. So haben dispergierte Nanopartikel mit einem Durchmesser von ca. 3,5 nm eine braune Färbung, welche sich mit zunehmender Größe über rot nach violett ändert.^[40] Dies ist auf das oberhalb einer Partikelgröße von 3,5 nm entstehende freie Elektronengas im Leitungsband zurückzuführen.^[7, 17, 67] Bei Anregung mit elektromagnetischer Strahlung, d.h. Licht, werden im elektrischen Feld die Valenzelektronen angeregt, wodurch ein Dipol induziert wird, wie es schematisch in Abb. 2.3 gezeigt ist. Durch diesen Dipol und die resultierende rücktreibende Kraft bilden sich auf dem Partikel stehende Wellen, die so genannten Oberflächenplasmonen, von charakteristischer Wellenlänge aus.^[7, 79]

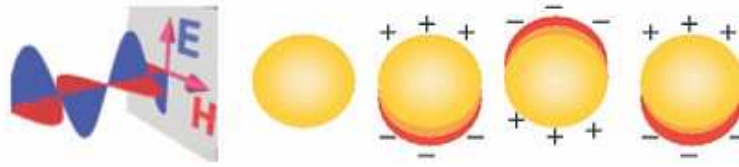


Abb. 2.3 Schematische Darstellung der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Metallnanopartikeln. Der induzierte Dipol oszilliert mit dem elektrischen Feld des einfallenden Lichts in Phase.^[7]

Die Lage der Plasmonenresonanz dieser Partikel im Bereich des sichtbaren Lichts ist auf die leichte Anregung der Valenzelektronen des Goldes durch die Elektronenkonfiguration ($Xe\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ s^1$) zurückzuführen. Dieses Phänomen lässt sich auch bei Elementen mit ähnlicher Elektronenkonfiguration, wie z.B. Silber oder Kupfer und bei den Alkalimetallen, beobachten.^[7, 17] Die Größe und Form der gebildeten Partikel kann, bedingt durch die Oberflächenplasmonen der Goldnanopartikel, durch Messung eines Extinktionsspektrums der Dispersion bestimmt werden.^[80]

Die genannten größenabhängigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Goldnanopartikel lassen sich auch für die medizinische Forschung einsetzen. So finden oberflächenmodifizierte Nanopartikel als Marker für optische, elektrische und elektrochemische Detektionsmethoden Verwendung.^[8, 15] Weiter können Goldnanopartikel in den gleichen Bereichen wie die in Kap. 2.1.3 beschriebenen Goldschale-Silicakernnanopartikel eingesetzt werden.

Um Nanopartikel stabil in polaren Lösemitteln, wie z.B. Wasser, gelöst zu halten, müssen diese entweder durch eine hohe Oberflächenladung aufweisen oder durch geladene oder sterisch anspruchsvolle Liganden ummantelt sein. Die Liganden können auch das chemische Verhalten der Partikel mit beeinflussen, da die außen liegenden Endgruppen z.B. mit weiteren funktionellen Gruppen ausgestattet sein können. Um diese Stabilisatoren auf die Partikel aufzubringen gibt es unterschiedliche Methoden. Zum einen können die Partikel durch ein Polymer, wie z.B. Polyvinylpyrrolidon (PVP), ummantelt werden. Hierdurch wird eine Beschichtung mit z.B. Silica ermöglicht. Eine andere Methode ist die Substitution einfacher Liganden wie Citrat, welches über die Carboxylgruppe an das Gold bindet, mit stärker bindenden Liganden, wie z.B. Thiole oder schwefelhaltige, organische Verbindungen.

2.1.3 Goldschale-Silicakernpartikel

Kleine metallische Nanopartikel, wie z.B. die in Kap 2.1.2 erwähnten Goldnanopartikel, sind für ihre optischen Eigenschaften bekannt.^[81-83] Die Oberflächenplasmonen führen zu einer hohen Verstärkung des lokalen elektrischen Feldes nahe der Metalloberfläche.^[37] Diese Eigenschaft ist für Einsatzzwecke im Bereich der oberflächenverstärkten Raman-Streuung (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) von Bedeutung, da hier Verstärkungsfaktoren von bis zu 10^{15} pro Aggregat möglich sind.^[84] Hierfür müssen allerdings die Absorptionsbanden der Goldnanopartikel auf die zu untersuchende Substanz abgestimmt werden. Die große Einschränkung für diese Partikel ist, dass die Absorptionsbande, die der Oberflächenplasmonenresonanz entspricht, sich nur begrenzt verschieben lässt. So haben Partikel mit einem Durchmesser von ca. 5 nm ein Absorptionsmaximum bei 520 nm, welches nur um 80 nm verschoben wird, wenn der Partikeldurchmesser auf 80 nm anwächst. Auch ist die Synthese von monodispersen Goldnanopartikeln mit Durchmessern >150 nm relativ schwer zu bewerkstelligen.^[75, 85, 86]

Um die Absorptionsbande in einem größeren Bereich einstellen zu können, kann eine Metallschale um kolloidale, dielektrische Partikel aufgebracht werden. Die Oberflächenplasmonenresonanz hängt bei diesen Partikeln neben dem Durchmesser auch vom Kern-zu-Schale-Verhältnis ab und ist somit über einen weiten Bereich einstellbar. Hierdurch ist es theoretisch möglich, Partikel herzustellen, die vom ultravioletten bis in den infraroten Bereich absorbieren.^[87] Halas et al. zeigten in einigen Veröffentlichungen, dass Goldschalen um Silicananopartikel, die in Kap. 2.1.1 hergestellt wurden, aufgebracht werden können und wie sich die Eigenschaften von einzelnen Partikeln untersuchen lassen.^[33, 34] Diese Silicananopartikel sind aufgrund ihrer geringen Polydispersität von unter 3% gut für die genaue Einstellung des Kern-Schale-Verhältnisses und somit eines variablen Absorptionsmaximums geeignet. Abb. 2.4 zeigt ein Beispiel für die optischen Eigenschaften dieses Partikelsystems. Hier wird das Extinktionsspektrum und die Opaleszenz von Goldschale-Silicakernpartikeln gezeigt.^[60] Die Kristallisation solcher Systeme kann nur dann beobachtet werden, wenn die Polydispersität der Partikel kleiner als 8% ist, da sonst zu viele Fehler im Kristallgitter entstehen.

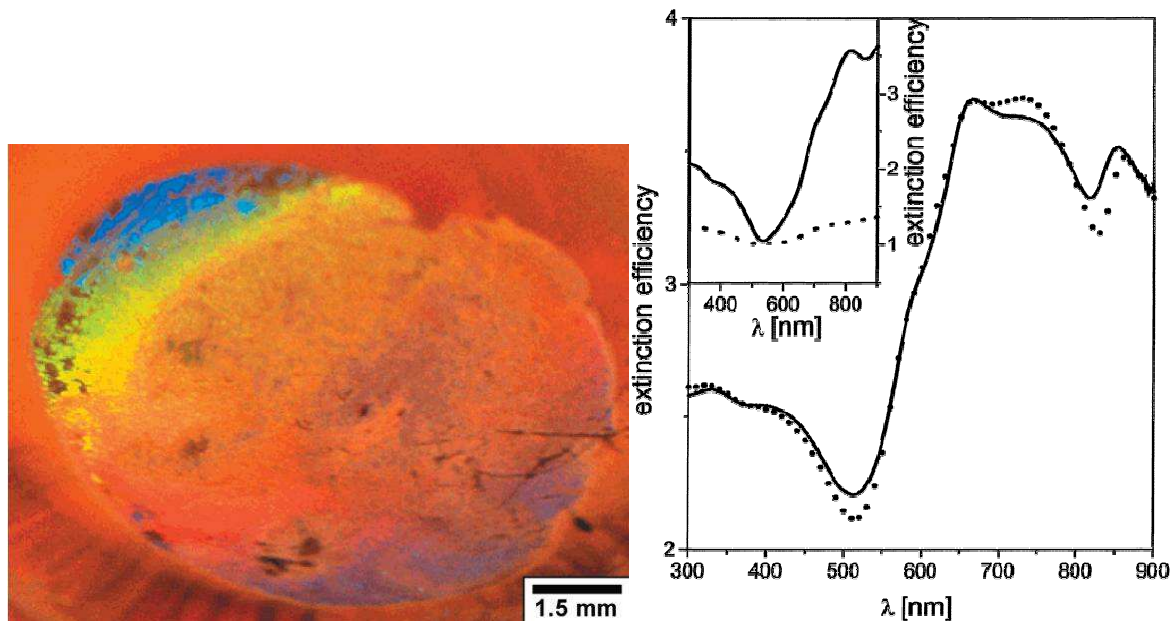


Abb. 2.4 Kristallisierte Goldschale-Silicakernpartikel mit einem Durchmesser der Silicakerne von 410 nm und einer Goldschalendicke von 31 nm, die aus Wasser sedimentiert wurden. Das Extinktionsspektrum dieser Partikel zeigt im Vergleich zu Partikeln mit unvollständiger Goldschale eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen. Die gepunkteten Linien entsprechen berechneten Spektren, wobei die Größe der Partikel aus TEM-Messungen stammt.^[60]

Metallschalepartikel finden unter anderem in der Biologie oder Medizin als Marker z.B. als Sonde in der Elektronenmikroskopie^[88] oder mit einem Fluoreszenzfarbstoff dotiert in der Fluoreszenzmikroskopie Anwendung.^[13, 14, 89] Hierfür können sie auch, wie die in Kap. 2.1.2 vorgestellten Goldnanopartikel oberflächenmodifiziert werden und somit selektiv an unterschiedlichen Substraten binden. Eine mögliche Verwendung dieser Partikel ist der Einsatz zur Behandlung von Krebs.^[18] Dabei müssen die Goldschalen-Silicakernpartikel zunächst in die Blutbahn injiziert werden. Dort betten sie sich aufgrund der Oberflächenmodifikation in den Tumor ein und werden anschließend mit einem IR-Laser angeregt. Durch diese Strahlung werden Oberflächenplasmonen erzeugt, die Region um die Partikel selektiv so weit erwärmt, dass das maligne Gewebe abgetötet wird.^[38] Eine weitere Eigenschaft dieser Goldschale-Silicakernpartikel ist die Fluoreszenzverstärkung eingebetteter Farbstoffe sowie die Verlängerung der Lebensdauer dieser Farbstoffe.^[90, 91] Hierdurch können die Proben über einen Zeitraum von mehreren Stunden bis hin zu Tagen untersucht werden. Dieser Zeitraum hängt vom jeweils verwendeten Farbstoff ab.

2.2 Nachweis von einzelnen Nanopartikeln in der Gasphase

Für die Untersuchung strukturierter Nanopartikel gibt es unterschiedliche Methoden wie z.B. die Elektronenmikroskopie. Hierbei sind Informationen über die Form und Größe, bei hochauflösenden Elektronenmikroskopen zusätzlich über die Kristallstruktur der Partikel erhältlich.^[92] Wenn das Interesse auf der Detektion von Oberflächenmodifikationen der Partikel liegt, dann können Veränderungen durch Ligandenaustauschreaktionen durch die Messung des Oberflächenpotentials der Partikel erhalten werden.^[93] Mit diesen beiden Methoden ist es aber nicht möglich, die Wechselwirkung zwischen Ligand und Nanopartikel zu untersuchen. Um dies zu erreichen, ist die Bestimmung der elektronischen Struktur der an der Oberfläche bindenden Atome notwendig. Hierfür können bei thioolfunktionalisierten Goldnanopartikeln Absorptionsspektren im FIR-Bereich aufgenommen werden.^[31, 94] Bei dieser Untersuchungsmethode, bei der nur die Schwingungen mit geringer Kraftkonstante detektiert werden, besteht allerdings der Nachteil, dass die Spektren meist nur breite, schwache Signale aufweisen. Das erschwert quantitative Aussagen z.B. zur Wechselwirkung multivalenter Verbindungen mit Goldnanopartikeln. Um detaillierte Aussagen über die lokale elektronische Struktur um die bindenden Atome zu erhalten, kann die Röntgenabsorption durch die Messung der Elektronenemission als Funktion der Photonenenergie herangezogen werden. Dazu werden elementspezifisch und hoch lokalisiert nur Innerschalenelektronen emittiert. Durch diese Methode kann die Bindungsstruktur des Liganden an die Partikel empfindlich untersucht werden. Die Problematik bei dieser empfindlichen Untersuchungsart ist, dass der Einfluss einer Oberfläche auf die elektronische Struktur die Photoemissionsspektren beeinflussen kann, da die Eigenschaften der Nanopartikel auf den großen Anteil von Atomen an der Partikeloberfläche zurückzuführen sind.^[95] Um dies zu vermeiden, muss die Wechselwirkung der untersuchten Substanzen mit einem Substrat vermieden werden, was durch die Levitation einzelner Partikel in einer elektrodynamischen Falle (siehe Kap. 3.2.1) oder in einem Nanopartikelstrahl (siehe Kap. 3.2.2) geschehen kann. Die Levitation von Nanopartikeln hat den Vorteil, dass ein einzelnes Partikel über einen langen Zeitraum studiert werden kann und somit nur ein sehr kleiner Materialeinsatz notwendig ist.^[96, 97] Bei der Nutzung Nanopartikelstrahls besteht der Vorteil, dass empfindliche Substanzen ohne das Auftreten von Schäden durch die verwendete, ionisierende Strahlung charakterisiert werden können. Allerdings wird im Vergleich zur Levitation eine deutlich höhere Substanzmenge für die Untersuchungen benötigt.

2.2.1 Grundlagen der Partikelfalle

Die Untersuchung der Eigenschaften von Nanopartikeln ohne Substratkontakt ist mittels verschiedener Speichertechniken möglich. Ein Überblick dieser wird in Ref. 98-102 gegeben. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde eine dreidimensionale elektrodynamische Quadrupolfalle eingesetzt. Zur Detektion der gespeicherten Partikel wurde ein hochempfindlicher Streulichtnachweis sichtbarer Laserstrahlung verwendet. Hiermit können die Ladung und die Masse der Partikel zerstörungsfrei bestimmt werden. Die raumfeste Speicherung von Partikeln ist nur möglich, wenn sie eine rücktreibende, lineare Kraft $F = -cr$ erfahren, die mit dem Abstand r linear mit der Kraftkonstante c ansteigt. Geladene, sich bewegende Partikel erfahren diese Kraft in einem elektrischen Multipolfeld. Potentiale, die einem Kastenpotential nahe kommen, werden durch elektrische Felder mit höherem Multipolanteil realisiert. In diesem Feld können sich die Partikel frei bewegen, werden aber an den Rändern adiabatisch reflektiert. Der Fall des Quadrupolfelds wird im Folgenden näher erläutert:

Das Potential des elektrischen Quadrupolfelds ist in kartesischen Koordinaten x, y, z durch

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{2r_0^2} (\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2) \quad 2.1$$

gegeben, wobei r_0 der kürzeste Abstand vom Fallenmittelpunkt zur Ringelektrode und Φ_0 ein zeitabhängiges elektrisches Potential darstellt, welches sich aus einem Gleichspannungsanteil U_0 und einem Wechselspannungsanteil V_0 sowie der Kreisfrequenz Ω zusammensetzt. Ein Partikel wird in diesem Feld stabil gespeichert, wenn das Potential an diesem Punkt ein lokales Minimum aufweist. Dies ist gegeben, wenn die Laplace-Gleichung $\Delta\Phi(r_0) = 0$ erfüllt ist. Für die Konstanten der Raumkoordinaten ergibt sich somit die Beziehung $\alpha + \beta + \gamma = 0$, wobei hierdurch die Elektrodengeometrie festgelegt ist. Die zylindersymmetrische Geometrie bezüglich der z -Achse wird erhalten, wenn $\alpha = \beta = 1$ gesetzt wird und somit $\gamma = -2$ wird. Diese Bedingungen werden durch eine hyperbolisch profilierte Elektrodenoberfläche erfüllt. Wenn die Polarkoordinaten $x^2 + y^2 = r^2$ und $r_0^2 = 2z_0^2$ verwendet werden, ergibt sich

$$r^2 - 2z^2 = \pm r_0^2 \quad 2.2$$

Abb. 2.5 zeigt das Quadrupolfeld an der Elektrodenanordnung, welches durch

$$\Phi = \frac{(U_0 - V_0 \cos(\Omega t))(2z^2 - r^2)}{2z_0^2} \quad 2.3$$

gegeben ist.

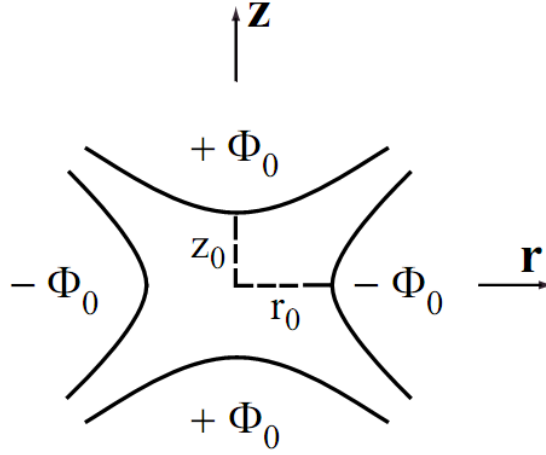


Abb. 2.5 Schematische Abbildung der Elektrodenstruktur eines Quadrupolspeichers, bestehend aus oberer und unterer Deckelektrode sowie der Ringelectrode. Die Elektroden bestehen aus hyperbolisch geformten Oberflächen. Das zweiphasig angelegte elektrische Potential $\Phi_0 = (U_0 - V_0 \cos(\Omega t))$ ist hier dargestellt.

Zum Fangen der Partikel, Charakterisierung und Überwachung der stabilen Speicherung wird ein offener Aufbau der Falle benötigt. Um die notwendigen Speicherbedingungen zu erreichen, ist ein vergleichsweise einfacher Aufbau nutzbar.^[100, 103] Die verwendete Speichergeometrie wird in Kap. 3.2.1 vorgestellt. Für diese Geometrie des Aufbaus ergibt sich aus numerischen Simulationen ein Quadrupolparameter $z_0 = 5,5 \text{ mm}$. Auch wird für die stabile Speicherung der Partikel keine Kompensation des Schwerfeldes der Erde benötigt und somit wird $U_0 = 0 \text{ V}$ eingestellt.

$$V_{\text{eff}} = \frac{1}{2} M (\varpi_z^2 z^2 + \varpi_r^2 r^2) \quad 2.4$$

Die Bewegung geladener Teilchen unter adiabatischen Bedingungen lässt sich in guter Näherung als Oszillation in einem effektiven harmonischen Potential beschreiben. Das Ladungs-zu-Masseverhältnis Q/M des gespeicherten Partikels ist über die Beziehungen der Eigenfrequenzen ϖ_r (radiale Richtung) und ϖ_z (polare Richtung) durch

$$\varpi_z = \sqrt{2} (Q/M) V_0 / (z_0^2 \Omega) \quad 2.5$$

und

$$\varpi_z = 2\varpi_r \quad 2.6$$

verbunden. Da die Größen Ω , V_0 und z_0 bekannt sind, wird durch die Messung von ϖ_r und ϖ_z der Zugang zur spezifischen Ladung des Partikels erhalten.

$$Q/M = \sqrt{2}\varpi_r z_0^2 \Omega / V_0 \quad 2.7$$

und

$$Q/M = \frac{\sqrt{2}}{2} \varpi_z z_0^2 \Omega / V_0 \quad 2.8$$

Diese Betrachtungen gelten unter der Voraussetzung der Adiabazität, welche gegeben ist, wenn die die Mikrobewegung des Partikels, die der anregenden Kreisfrequenz ϖ folgt, im Vergleich zur Amplitude der Schwingungen mit den Eigenfrequenzen ϖ_r und ϖ_z klein ist. Deshalb wurden in den Experimenten möglichst kleinen Bewegungsamplituden realisiert. In Ref. 96, 104 ist eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Methode zu finden.

2.3 Grundlagen der verwendeten Detektionsmethoden

2.3.1 Elastische Lichtstreuung

Für den Größennachweis von freien und gespeicherten Partikeln eignet sich die Methode der elastischen Lichtstreuung (Miestreuung).^[105] Hierbei wird üblicherweise das polarisierte Licht eines Lasers an einem Partikel gestreut und die Intensität winkelabhängig detektiert. Die Streumuster können seit den Pionierarbeiten von Mie auf Grundlage der klassischen Elektrodynamik interpretiert werden.^[105] Eine Übersicht über die Methoden der Streuung von elektromagnetischer Strahlung an kleinen Partikeln wird in Ref. 106 gegeben. Die winkelabhängigen Streulichtintensitäten können berechnet werden, sofern die Größe r und der komplexe Brechungsindex $m = n - i\tilde{n}$ des Partikels, die Intensität I_0 , Wellenlänge λ und Polarisation der verwendeten Strahlung sowie der Detektionsbereich relativ zur Ausbreitungsrichtung bzw. dem Wellenvektor k (bzw. die Wellenzahl k als Betrag des Wellenvektors) bekannt sind. Die Streugeometrie ist schematisch in Abb. 2.6 gezeigt.

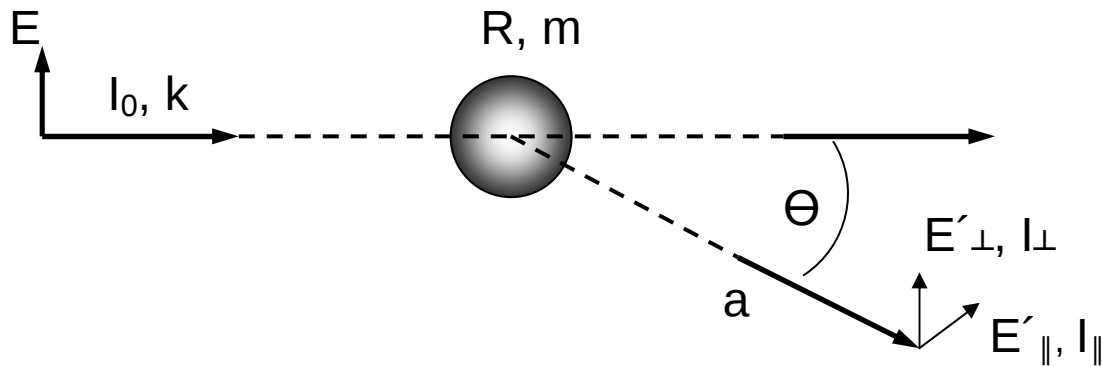


Abb. 2.6 Wichtige physikalische und geometrische Größen der Lichtstreuung. Das eingestrahlte polarisierte Licht mit der Intensität I_0 , der Wellenlänge λ und dem Wellenvektor k trifft auf ein sphärisches Partikel mit dem Radius r und dem Brechungsindex m . Die gestreute Strahlung mit der Intensität I kann unter dem Winkel Θ mit dem Abstand a detektiert werden.^[107]

Die Intensität I des gestreuten Lichts im Abstand a kann mit

$$I = \frac{I_0}{k^2 a^2} F(\Theta) \quad 2.9$$

berechnet werden, wobei die Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$ gleich dem Betrag des Wellenvektors k und $F(\Theta)$ eine dimensionslose Funktion sind. Hier wird angenommen, dass das gestreute Licht in der Polarisationssebene des eingestrahnten Lichts liegt. Ist dies nicht der Fall, müsste der Azimutwinkel senkrecht zur Streuebene berücksichtigt werden.

Für die Größenbestimmung und Detektion der Partikel in der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten elektrodynamischen Partikelfalle werden die gespeicherten Tröpfchen mit senkrecht polarisiertem Laserlicht eines Nd:YAG-Lasers mit einer Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ bestrahlt. Da das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Siloxan Block/Graft Copolymer bei dieser Wellenlänge eine zu vernachlässigende Absorption aufweist, gilt für den Brechungsindex m , dass dieser in etwa dem Realteil n entspricht. Hierdurch ergibt sich für Gl. 2.9 der Ausdruck

$$I = \frac{I_{\perp}}{k^2 a^2} I_0. \quad 2.10$$

Um die winkelabhängige Streuung an den gespeicherten Partikeln darzustellen, wurde Abb. 2.7 mit dem Programm Mieplot für Silicapartikel mit einem Radius von 170 nm und einer Wellenlänge des eingestrahnten Laserlichts von 532 nm berechnet.^[108] Als Brechungsindex wurde ein Wert von 1,46 verwendet.^[109]

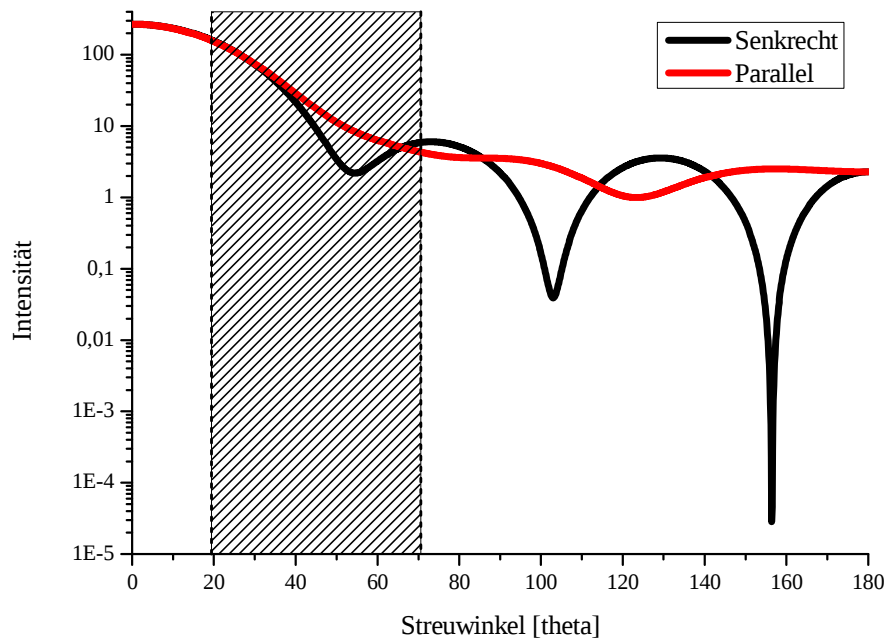


Abb. 2.7 Streuintensität an einem Silicapartikel mit einem Radius von 170 nm und einer eingestrahnten Laserwellenlänge von 532 nm. Die Streuintensitäten für senkrechte (schwarze Linie) und parallele (rote Linie) Polarisation wurden mit dem Programm Mieplot berechnet.^[108] Der schraffierte Bereich zeigt den Detektionsbereich des Streulichtnachweises.

Der schraffierte Bereich zeigt den Detektionsbereich des Streulichtnachweises durch eine Avalanche Photodiode (APD) im genutzten Experiment. Dieser Winkel ergibt sich aus der Geometrie der genutzten elektrodynamischen Falle, da die abbildende Plankonvexlinse mit einer Brennweite von 25 mm und einem optisch nutzbaren Durchmesser von 21 mm einen Abstand von 24 mm zum Zentrum der Falle aufweist. Mit einem Einstrahlwinkel des Lasers von 45° ergibt sich daraus ein Detektionswinkelbereich für den Streulichtnachweis, der von 19,4° bis 70,6° reicht.

2.3.2 Röntgenabsorption

Die Methode der Nahkantenröntgenabsorptionsfeinstruktur (*Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure*, NEXAFS)-Spektroskopie befasst sich mit dem Absorptionsverhalten von Materie im Bereich von Innerschalenabsorption. Dies ist eine elementspezifische Methode zur Charakterisierung der lokalen, elektronischen Struktur im Bereich von ca. -10 – 40 eV um die Absorptionskante des zu untersuchenden Elements. In diesem Bereich treten resonante Strukturen auf, welche auf Übergänge von Innerschalenelektronen in angeregte Zustände, wie z.B. unbesetzte Atom- oder Molekülorbitale zurückzuführen sind. Abb. 2.8 zeigt die unterschiedlichen Möglichkeiten der Anregungsprozesse durch Photonen variabler Energie.

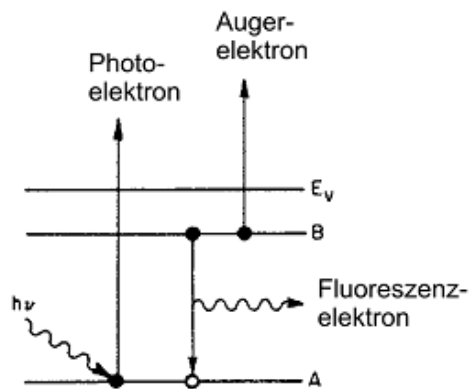


Abb. 2.8 Schematische Darstellung der Anregung von Innerschalenelektronen.^[110]

Diese resonanten Prozesse können durch unterschiedliche Messgrößen detektiert werden. Zum einen kann die Absorption direkt bestimmt werden, wobei die Probe eine geeignete Dicke aufweisen muss. Viel einfacher ist die Detektion von emittierten Elektronen, Ionen oder der Fluoreszenz. Diese Messgrößen können näherungsweise zur Bestimmung der Röntgenabsorption genutzt werden. Hier kann es aber zu Veränderungen im Vergleich zum Absorptionsquerschnitt kommen, da pro absorbiertem Photon nicht stets nur ein Elektron, Ion oder Fluoreszenzphoton gebildet wird. Die Effizienz dieser Prozesse hängt von der Energie der Strahlung ab und verändert sich im Bereich der Absorptionskanten.^[111-116]

Die Methode der NEXAFS Spektroskopie kann eine oberflächensensitive Methode sein, sofern die emittierte Strahlung bzw. Elektronen nur aus wenigen Nanometern Tiefe aus dem untersuchten Objekt herausgelöst werden können. Dies gelingt z.B. durch Messung der direkten Photoemission (siehe Kap.2.3.3) oder von Auger-Elektronen (siehe Kap. 2.3.4).^[110]

Die langsamen, inelastisch gestreuten Elektronen liefern dagegen Informationen zu Volumeneigenschaften der Probe.^[110]

Das Grundprinzip dieser Detektionsverfahren beruht darauf, dass ein einfallendes Photon gebundene Innerschalenelektronen anregt und auf ein höheres energetisches Niveau bzw. vollständig aus dem angeregten Atom bzw. Molekül emittiert. Das gebildete Rumpfloch wird durch Relaxationsprozesse auf der Femtosekundenzeitskala gefüllt.^[110] Die anschließend möglichen Prozesse wie Auger- oder Sekundärelektronen-Emission werden im Folgenden beschrieben (siehe Kap. 2.3.4 bzw. Kap. 2.3.5). Ein weiterer, möglicher Prozess, auf dem im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen wird, ist die Emission von Röntgenfluoreszenz. Hierbei relaxiert das angeregte Elektron unter der Aussendung eines Röntgenquants in den Grundzustand oder angeregte Zustände. Die direkte Photoemission, bei welcher das angeregte Elektron direkt aus dem untersuchten Atom bzw. Molekül emittiert wird, ist ebenfalls im Folgenden ausführlich erläutert (siehe Kap. 2.3.3). Ein weiterer Prozess, auf den im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird, ist die Relaxation des Elektrons zusammen mit der Emission von langwelliger Fluoreszenzstrahlung.^[110] Welcher der genannten Prozesse überwiegt, hängt in erster Linie von der Ordnungszahl des angeregten Atoms und der eingestrahlten Photonenenergie ab.^[110] Hierbei gilt für die K-Schale, dass bei niedrigeren Ordnungszahlen der Auger-Prozess, bei höheren Ordnungszahlen die Emission von Röntgen-Fluoreszenz überwiegt. Bei Elementen mit einer Ordnungszahl < 90 überwiegt bei Relaxation in die L-Schale der Auger-Prozess. Die Summe beider Prozesse ist dabei immer gleich Eins.^[110]

2.3.3 Direkte Photoemission

Durch die direkte Photoemission wird pro absorbiertem Photon ein Elektron herausgeschlagen. Dabei ändert sich der Ladungszustand Q des betrachteten Systems um eine elektrische Elementarladung ($\Delta Q = -1$).^[117] Dieser Prozess ist hauptsächlich bei oberflächengebundenen Atomen im weichen Röntgenbereich unterhalb der Absorptionskanten zu beobachten, bei denen die Streuung von Elektronen durch andere Atome einen sehr geringen Anteil hat. Der untersuchte Partikelgrößenbereich von 20 nm bis 300 nm hat ein Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis im Bereich von 1-2% (vgl. Tabelle 2.1, Kap. 2.1). Dies ist im Vergleich zu Quantenpunkten gering, aber im Vergleich zu Festkörpern ist die Oberfläche groß und der Einfluss der oberflächengebundenen Atome auf die

Eigenschaften der nanoskopischen Systeme wird damit hoch.^[6] Die Streueigenschaften sowie die mittlere freie Weglänge der emittierten Elektronen hängen von deren kinetischer Energie ab.^[118] Diese kinetische Energie E_{kin} wird zum einen von der eingestrahnten Photonenenergie $h\nu$ und zum anderen von der Bindungsenergie der Elektronen E_{bin} in der Form des vereinfachten Zusammenhangs

$$E_{kin} = h\nu - E_{bin} \quad 2.11$$

bestimmt, wobei jeder Energieübertrag auf das Nanopartikel vernachlässigt wird. Elektronen mit einer geringen kinetischen Energie werden nicht aus den Partikeln emittiert, wenn das Oberflächenpotential der geladenen Partikel so hoch ist, dass die Elektronen dieses Feld nicht verlassen können und somit keine Photoemission möglich ist. Sofern nun die kinetische Energie der herausgeschlagenen Elektronen ausreichend genug wird, hat dieser Emissionskanal den größten Anteil an der Aufladung der Nanopartikel.^[110]

Die direkte Doppel- und Mehrfachionisation ist aufgrund des geringen Wirkungsquerschnitts im Falle von Atomen und Clustern unbedeutend.^[113-115] Dies trifft auch auf Nanopartikel und Festkörper zu. Der Wirkungsquerschnitt der direkten Doppelionisation steigt langsam oberhalb der Schwellenenergie an, erreicht mit steigender Photonenenergie ein Maximum und fällt oberhalb dieses Maximums exponentiell ab. Aufgrund des geringen Querschnitts wird dieser Prozess nicht weiter diskutiert.^[119-122]

2.3.4 Auger-Prozess

Unter dem Auger-Prozess ist die strahlungslose Rekombination eines Elektrons mit einem Loch in der Elektronenhülle eines Atoms zu verstehen. Hierbei wird, wie in Abb. 2.9 schematisch dargestellt, ein durch Elektronenemission erzeugtes Innerschalenloch durch ein Valenzelektron aufgefüllt. Die Energiedifferenz zwischen dem Innerschalenloch und dem relaxierenden Elektron wird an ein zweites Elektron übertragen, welches ins Vakuum emittiert wird. Die kinetische Energie des emittierten Auger-Elektrons ändert sich bei einer Änderung der Anregungsenergie nicht.^[110, 123] Das liegt daran, dass die kinetische Energie nur von der Differenz der involvierten Orbitale bzw. elektronischen Schalen abhängt.

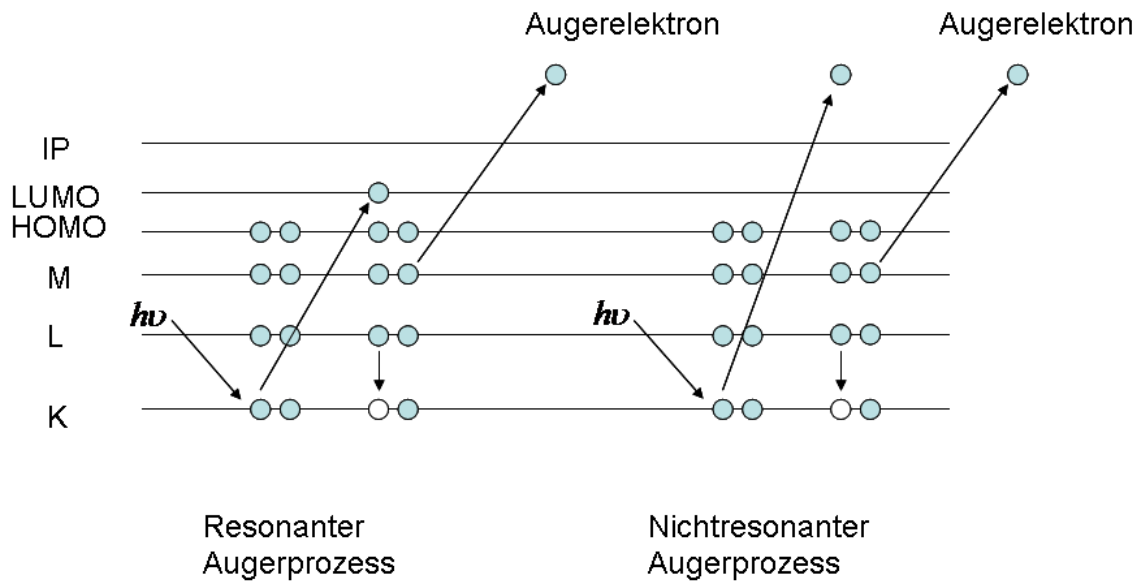


Abb. 2.9 Schematische Darstellung von KLM-Auger-Prozessen im resonanten und nichtresonanten Fall

Die Unterscheidung zwischen resonanten und nicht-resonanten Auger-Prozess erfolgt durch die Anregungsenergie. Im resonanten Fall ist die eingestrahlte Photonenenergie genau so hoch, dass das Innerschalenelektron in ein unbesetztes Orbital angeregt werden kann. Nach dem Auger-Prozess bleibt ein einfach geladenes Atom oder Molekül zurück. Beim nicht-resonanten Auger-Prozess hat das absorbierte Photon mindestens die Ionisationsenergie des Innerschalenelektrons IP. Daher wird dieses Innerschalenelektron direkt ins Vakuum emittiert. Durch den nachfolgenden Auger-Prozess wird ein zweifach geladenes Ion erzeugt. Ebenso sind doppelte bzw. mehrfache Auger-Prozesse bekannt, die zur Bildung von dreifach bzw. mehrfach geladenen Ionen führen.

2.3.5 Sekundärelektronenemission

Elektronen aus dem Sekundärelektronen-Emissionskanal spielen aufgrund der hohen Transparenz der Materialien bei Einstrahlung von Röntgenstrahlung eine dominante Rolle. Hierbei werden die Photonen tief im Volumen der Materie absorbiert. Die typische Eindringtiefe von weichen Röntgenphotonen sind ca. 100 nm.^[110] Dabei führen die Relaxationsprozesse neben der direkten Photoemission zur Emission von Elektronen, welche bevorzugt in tieferen Materialschichten der Partikel erzeugt werden.^[124] Diese Elektronen werden z.B. in Clustern oder Nanopartikeln auf ihrem Weg an die Partikeloberfläche an Nachbaratomen inelastisch gestreut, da die mittlere freie Weglänge im Partikel bei Photonenenergien im Bereich von 50 – 600 eV unterhalb von nur wenigen Nanometern liegt (s. Abb. 2.6).^[110] Hierdurch verlieren die Elektronen einen Großteil ihrer kinetischen Energie.

Ein Teil der im Innern von Partikel emittierten Elektronen gelangen durch diese Streuung nicht an die Oberfläche oder sie sind so langsam, dass sie durch das Oberflächenpotential der geladenen Partikel wieder eingefangen werden. Hierdurch ergibt sich eine materialabhängige Ausdringtiefe der Elektronen, wie in Abb. 2.10 schematisch gezeigt, von ca. 5 – 15 nm. Das lässt auch die Unterscheidung des Emissionsursprungs durch die Analyse der kinetischen Energie zu.^[110]

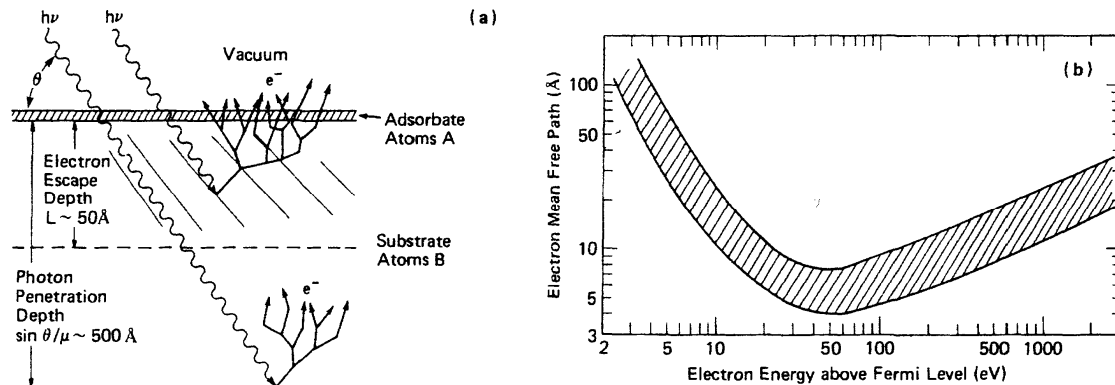


Abb. 2.10 (a) Photoabsorption und Elektronenemission in einer Probe, bestehend aus einem Substrat (Atome B) und oberflächenabsorbierten Atomen (Atome A). Nur die Elektronen bis zu einer Elektronenausdringtiefe L von ca. 5 nm werden ins Vakuum emittiert. (b) Mittlere freie Weglänge in Festkörpern als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen über dem Fermi-Niveau. Der schraffierte Bereich zeigt die typische Verteilung für unterschiedliche Materialien^[110]

Langsame Elektronen, die detektiert werden, stammen vor allem aus dem Inneren von Clustern oder Nanopartikeln, schnelle Elektronen stammen primär aus der Oberflächen-Photoemission, wobei aus geometrischen Gründen nur 50% der Elektronen ohne Streuung aus dem Partikel emittiert werden können. Dies ist damit begründet, dass in Partikeln die oberflächengebundenen Atome zu ca. 50% unbedeckt sind.

2.4 Theorie zu Colulombexplosion von Flüssigkeitströpfchen

Lord Rayleigh sagte schon 1884 voraus, dass sich ein hochgeladener Flüssigkeitstropfen aufgrund der Abstoßung der Oberflächenladung zerteilen würde.^[125] Unter der Annahme, dass die Oberflächenspannung dieses Tropfens und die elektrische Abstoßung der Oberflächenladung ohne den Einfluss durch weitere Kräfte ein labiles Gleichgewicht besitzen, schloss er darauf, dass sich bei Erhöhung der Ladung die Form des Tropfens verändert. Beim Erreichen einer bestimmten Oberflächenladung werden sowohl Masse als auch Ladung aus dem Tropfchen emittiert, um das Gleichgewicht von Oberflächenspannung und –ladung wieder einzustellen. Den Grenzwert, oberhalb dessen der Abwurf von Masse und Ladung stattfindet, wird als Rayleighlimit bezeichnet.^[125-127] Die Beobachtung des Prozesses der Masse- und Ladungsemission ist ein nicht triviales Problem, da die Tröpfchen zum einen frei im Raum levitiert sein müssen und der Prozess zum anderen sehr schnell abläuft. Duft et al. gelang es 2003, die von Rayleigh vorhergesagte Formveränderung und Emission von geladenen Tröpfchen quantitativ zu untersuchen.^[128] Hierfür levitierten sie Ethylenglycol-Mikrotropfen in einer elektrodynamischen Falle, bestimmten die Ausgangsgröße und –ladung dieser Tropfen und ließen sie langsam verdampfen. Hierdurch erhöht sich die Oberflächenladung, da nur neutrales Ethylenglycol verdampft und die Ladung auf der Oberfläche zurückbleibt.

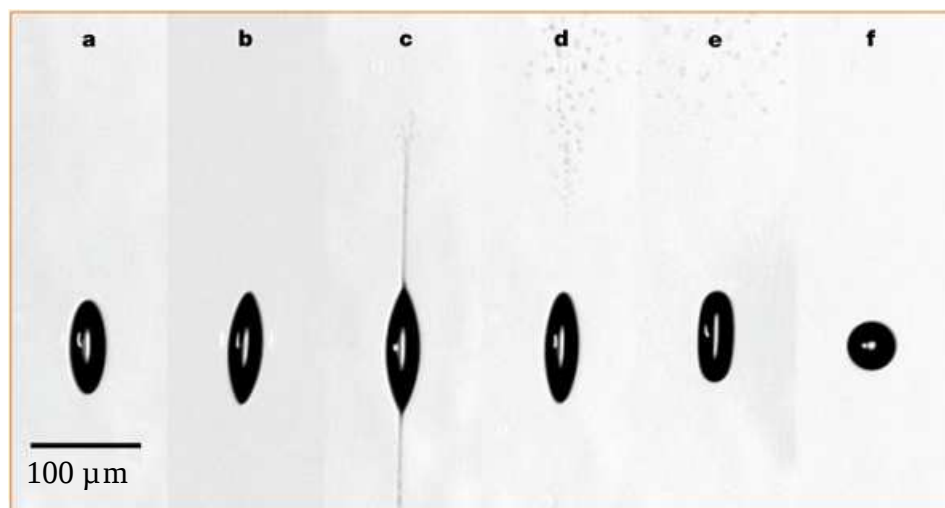


Abb. 2.11 Hochgeschwindigkeitsaufnahmen eines Ethylenglycoltropfens während des Ladungs- und Masseabwurfprozesses. Die Aufnahmen wurden mit vordefinierten Zeitabständen von (a) 140 μs , (b) 150 μs , (c) 155 μs , (d) 160 μs , (e) 180 μs und (f) 210 μs nach der ersten Formänderung des Tropfens aufgenommen. Es ist gut zu erkennen, dass sich eine Spitze ausbildet, aus welcher ein Flüssigkeitsstrahl ausgestoßen wird, der sich aufgrund seiner hohen Ladung weiter in feine Tröpfchen zerlegt (Rayleigh-Jets). Nach dem Masse und Ladungsabwurf relaxiert der Primärtropfen wieder zurück in eine Kugelform.^[128]

Sobald die Oberflächenladung so weit gestiegen ist, dass sich die Form des Tropfens, wie in Abb. 2.11 zu erkennen ist, verändert, wird eine Hochgeschwindigkeitskamera ausgelöst, welche in vordefinierten Abständen durch ein Mikroskop hochaufgelöste Aufnahmen des Partikels und des Masse- und Ladungsabwurfprozesses macht. Duft et al. definierten diesen Punkt als Zerteilungspunkt und bestimmten mit

$$X = \frac{Q^2}{64\pi^2\epsilon_0\sigma d_0^3} \quad 2.12$$

die Spaltbarkeitsparameter X . Dieser wird aus den experimentell erhaltenen Parametern Ladung Q und Durchmesser d des Tropfens sowie den Konstanten Oberflächenspannung σ und Permittivität des Vakuums ϵ_0 berechnet. Steigt die Oberflächenladung so weit an, dass die Zerteilungswahrscheinlichkeit $X = 1$ wird und es zu einem Emissionsprozess kommt, kann aus den Resultaten von Duft et al.^[128] sowie Fong et al.^[126] die kritische Größe des Partikels berechnet werden. Dies ist dadurch begründet, dass sich die Kräfte der Oberflächenspannung und der Coulombabstoßung gerade aufheben und es zu einem Gleichgewicht kommt. Für dieses Gleichgewicht gibt es zwei Fälle. Beim Ersten bleibt der Tropfen in einer perfekten Kugelform und die auftretenden Quadrupolkräfte können keine Verformung hervorrufen. Kommt es an diesem Punkt aber zu einer leichten Abweichung von der Kugelform, so bewirken diese Kräfte eine Deformation wie sie in Abb. 2.11 gezeigt ist und es kommt zur Emission von Masse und Ladung aus dem Tropfen.

Im Rahmen dieser Arbeit sind Tropfen generiert und in einer elektrodynamischen Falle gespeichert worden. Diese wurden langsam durch weiche Röntgenstrahlung aufgeladen. Dabei erhöhte sich die Oberflächenladung, aber der Radius änderte sich durch die hohe molare Masse und dem hohen Siedepunkt der untersuchten Probe nicht. Die Oberflächenspannung σ hält den Tropfen so lange zusammen, bis die Kräfte der Coulombabstoßung der Ladungen diese übersteigt und es zum Abwurfprozess von Masse und Ladung kommt.

Die Oberflächenspannung und somit die Oberflächenladung zum Zeitpunkt des Abwurfs kann allerdings durch den Einfluss der Temperatur des Tropfens variieren. Diese Abhängigkeit wurde von Loránd Eötvös untersucht.^[129] Er stellte hierbei fest, dass die Oberflächenspannung von der Temperatur fast linear abhängig ist. Durch diese Erkenntnisse lässt sich nach

$$\sigma = k' \left(\frac{N_A}{V} \right)^{2/3} (T_c - 6K - T) \quad 2.13$$

die Oberflächenspannung bei einer Temperatur T berechnen, sofern die Dichte, Molmasse und die kritische Temperatur T_c bekannt sind. Nach Lennard-Jones und Corner ist die Konstante k' in ungefähr gleich der Boltzmannkonstante k_B .^[130]

Eine Anwendung dieser von Rayleigh entwickelten Theorie wird als Basis für die Elektrosprayionisation von biologischen Makromolekülen verwendet, für welche J. Fenn und K. Tanaka 2002 den Nobelpreis in Chemie erhielten.^[131] Durch ihre Entwicklung ist es möglich, empfindliche Moleküle sanft zu ionisieren und mittels Massenspektrometrie zu charakterisieren. Eine weitere Nutzung dieser Theorie reicht von Anwendungen als industriellen Sprühprozessen^[127], über die Erzeugung von Nanopartikeln aus Salzlösungen,^[132] bis hin zur Untersuchung der Physik von Gewitterwolken.^[133]

3 Experimentelle Methoden

3.1 Physikalische Messmethoden

3.1.1 Messplätze für weiche Röntgenstrahlung

Die Erzeugung intensiver Strahlung im Bereich von weicher Röntgenstrahlung bis hin in den infraroten Bereich ist mittels gezielter Ablenkung von hochenergetischen Elektronen oder Positronen in Form von Synchrotronstrahlung möglich.^[134] In Rahmen dieser Arbeit wurde der Berliner Elektronenspeicherring BESSY II als Strahlungsquellen für weiche Röntgenstrahlung genutzt, dessen Funktionsweise hier kurz beschrieben wird.

Die Erzeugung von Strahlung am Berliner Elektronenspeicherring BESSY II erfolgt über einen vierstufige Aufbau, welcher in Abb. 3.1 schematisch gezeigt ist. Eine Glühkathode emittiert Elektronen, die nachfolgend auf eine Energie von ca. 100 keV beschleunigt werden. In der zweiten Stufe, dem Microtron, werden diese Elektronen weiter beschleunigt. Hier werden die Elektronen auf eine Spiralbahn gezwungen. Bei einer Energie von ca. 50 MeV werden sie dann in eine weitere Beschleunigungsstrecke, dem Synchrotron, geleitet und dort durch stetig steigende magnetische Wechselfelder weiter auf ihre endgültige Energie von 1,7 GeV beschleunigt.^[134, 135]

Mit dieser Energie werden die Elektronen als Pakete, so genannte Bunche, in den Speicherring injiziert. Während des Normalbetriebes sind bis zu 360 solcher Bunche im Ring gespeichert. Dies entspricht einer Frequenz von 500 MHz. Ein Bunch erzeugt einen Strahlungsblitz von ca. 20 ps Länge. Weitere Betriebsmodi sind Low- α und Single Bunch. Im Low- α Modus ist die gleiche Anzahl an Elektronenpaketen im Ring gespeichert, allerdings ist die Anzahl der Elektronen pro Bunch reduziert, was aufgrund der Repulsion der Elektronen im Bunch zu einer Verlängerung der Speicherdauer der Elektronen im Speicherring führt. Im Single Bunch Modus ist ein einzelnes Elektronenpaket im Ring gespeichert, allerdings ist Anzahl der Elektronen in diesem Bunch erhöht. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit für zeitabhängige Untersuchungen, da die Elektronen alle 800 ns (Frequenz: 1,25 MHz) einen Strahlungsblitz erzeugen. Durch die Erhöhung der Anzahl von Elektronen in einem solchen Paket verringert sich allerdings die Lebensdauer der Elektronen im Speicherung, da die

Abstoßung der Elektronen untereinander diesen Bunch auseinander treiben und damit auch die Strahlungsemission pro Puls verlängern.

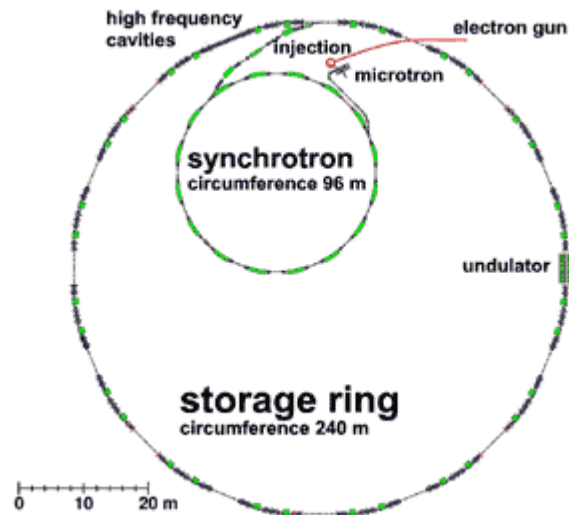


Abb. 3.1 Schematischer Aufbau des Speicherrings BESSY II^[136]

Die Strahlintensität und –energie der einzelnen Messstationen wird durch Ablenkmagneten, Wiggler bzw. Undulatoren bestimmt. Diese bestehen aus starken Magneten, welche die Elektronen ablenken bzw. bei Wiggler und Undulatoren auf eine sinusförmige Bahn zwingen. Durch diese wiederholten Ablenkungen wird die Lichtintensität und Kohärenz stark erhöht.^[137] Durch das Maß der Ablenkung wird die Photonenenergie bestimmt. Die gebildete weiße Strahlung wird in Strahlrohre gebracht. Auf einem Vorspiegel wird die Strahlung reflektiert und auf den Eintrittsspalt eines Röntgen-Monochromators abgebildet. Hinter diesem Spalt wird, wie es in Abb. 3.2 schematisch zu sehen ist, die gewünschte Photonenenergie mittels eines Reflexionsgitters eingestellt und die monochromatische Strahlung wird auf den Austrittsspalt fokussiert. Ein Refokussierspiegel bildet die Strahlung in die Probenkammer ab, wo die Experimente durchgeführt werden.^[136, 138]

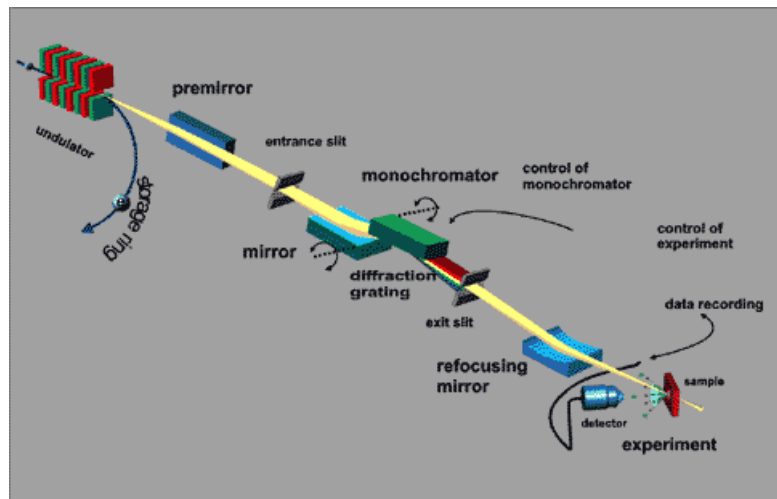


Abb. 3.2 Typischer Aufbau eines Strahlrohrs am Speicherring BESSY II ^[136, 138]

Das Grundprinzip der Strahlungserzeugung im Speicherring ist die Ablenkung bzw. Beschleunigung geladener Teilchen, wobei die Beschleunigungsrichtung zum Mittelpunkt des Speicherrings gerichtet ist. Die Richtung der Emission der Strahlung ist zur vierten Potenz von der Energie des Ladungsträgers abhängig. Die Strahlungswinkel sind in Abhängigkeit der Geschwindigkeit der geladenen Teilchen in Abb. 3.3 gezeigt, wobei der Faktor β ein Maß für die Geschwindigkeit relativ zur Lichtgeschwindigkeit ist. Wie in Abb. 3.3 zu sehen ist, müssen die abgelenkten Ladungsträger im Speicherring eine Geschwindigkeit nahe der Lichtgeschwindigkeit besitzen, da hierdurch relativistische Effekte zustande kommen. Damit wird die Ausbreitung der Strahlung in einen Winkelbereich sehr nahe der ursprünglichen Ausbreitungsrichtung der Ladungsträger begrenzt (Schweinwerfer-Effekt).

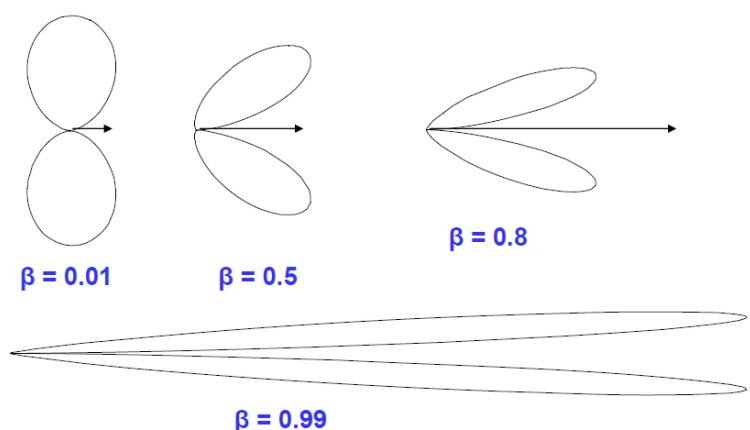


Abb. 3.3 Abstrahlwinkel pro Raumwinkel in Abhängigkeit der Geschwindigkeit β der Ladungsträger. Die Vorwärtsfokussierung der Strahlung kommt durch relativistische Elektronenenergien zustande.

Besonders intensive Strahlung entsteht durch die wiederholte Ablenkung der Elektronen in Wiggler und Undulatoren. Der Unterschied zwischen diesen magnetischen Strukturen ist, wie in Abb. 3.4 veranschaulicht, dass die Anzahl und Amplitude der Ablenkungen des Elektronenstrahls unterschiedlich sind.

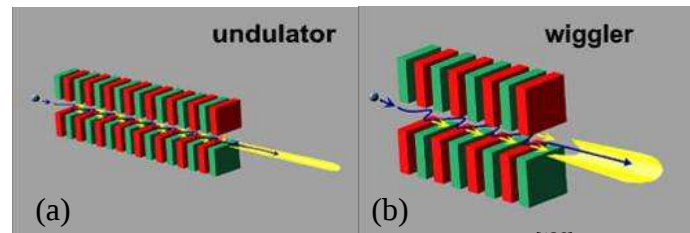


Abb. 3.4 Schematischer Aufbau eines (a) Undulators und (b) Wiggers^[136]

Bei Undulatoren ist die Amplitude der Elektronen geringer, dies hat niedrigere Photonenenergien zur Folge. Die Anzahl der Ablenkungen der Elektronen ist so gewählt, dass die Interferenz der Strahlungskeulen zu einem scharfen Strahlungsspektrum (Harmonische) hoher Intensität und Brillanz führt.^[137] Die Intensität zeigt im Fall eines Undulators eine quadratische Abhängigkeit von der Anzahl der Ablenkungen (N) $\sim N^2$. Diese Abhängigkeit ist auf die Interferenz der Harmonischen aller Strahlungskeulen zurückzuführen.^[139] In Abb. 3.5 sind die unterschiedlichen Emissionscharakteristika von Ablenkmagneten, Wiggeln und Undulatoren schematisch dargestellt.

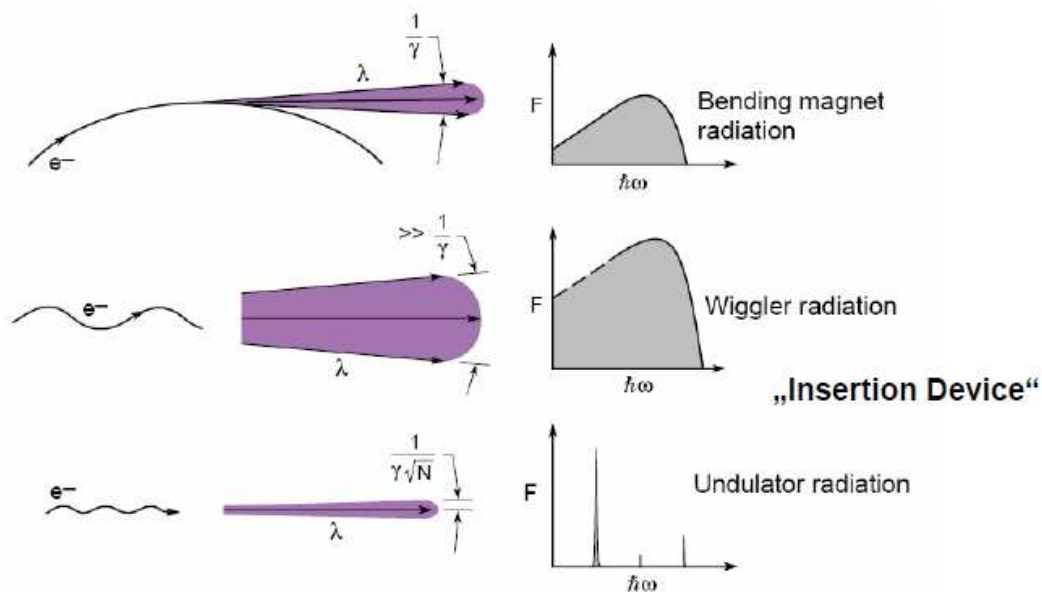


Abb. 3.5 Emissions- und Energiecharakteristik von Ablenkmagneten, Wiggeln und Undulatoren^[137]

Das Magnetfeld der einzelnen Ablenkmagneten ist in Wiggeln höher als in Undulatoren. Hierdurch erfahren die Elektronen eine größere Auslenkung und emittieren somit Strahlung höherer Photonenenergie. Die größere Auslenkung hat aber zur Folge, dass die Strahlung aufgrund des hohen Abstrahlwinkels zur Achse des Wiggers eine geringere Interferenz der Strahlungskeule und somit ein breites Strahlungsspektrum mit schwächerer Lichtintensität aufweist.

Durch die geringe Interferenz der Strahlungskeulen bei einem Wiggler hängt die Intensität nur linear von der Anzahl der magnetischen Ablenkeinheiten ab.

3.1.1.1 BESSY II Strahlrohr UE49/2 PGM1

Die horizontal polarisierte Strahlung des Undulator-Strahlrohrs UE49/2 PGM1 kann durch drei unterschiedliche Plangitter im Energiebereich von 85 eV bis 1600 eV dispergiert werden. Die maximale Photonenausbeute wird mit einem 600 Linien/mm-Gitter erreicht, wobei die Auflösung im Vergleich zu den beiden 1200 Linien/mm Gittern geringer ist. Wie in Abb. 3.6 zu erkennen ist, kann durch die Verwendung des 1200 Linien/mm Gitters im Bereich der Schwefel L-Kanten ($163,4 \text{ eV}$)^[124] ein vergleichbarer Photonenfluss bei einer höheren Auflösung erreicht werden. Deshalb wurde für die Spektren in dieser Arbeit an diesem Messplatz nur dieses Gitter verwendet.^[138]

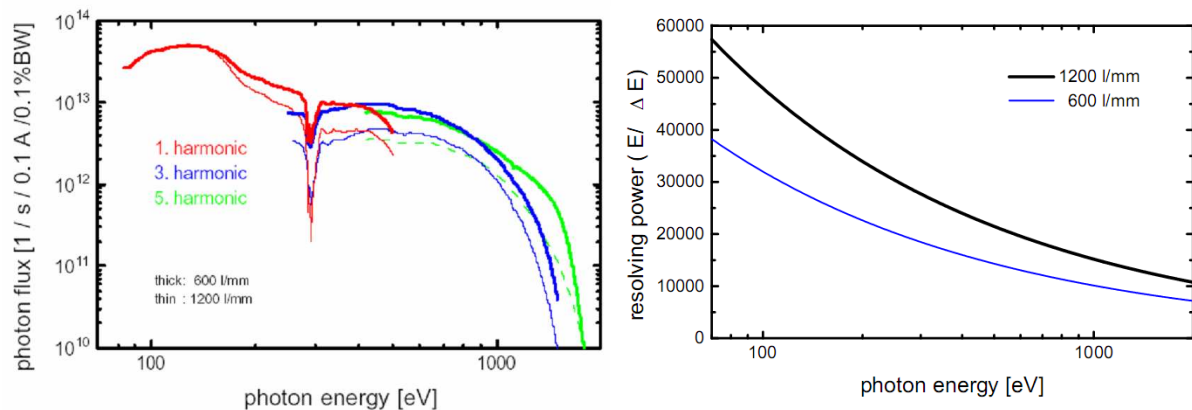


Abb. 3.6 Photonenfluss und Auflösung über den gesamten Energiebereich der unterschiedlichen Beugungsgitter am Strahlrohr UE49/2 PGM1^[138]

Der horizontale Refokussierspiegel dieses Strahlrohres ergibt im Fokus eine Breite der Synchrotronstrahlung von ca. $70 \mu\text{m}$, die vertikale Ausdehnung wird durch die Breite des Austrittspaltes begrenzt und liegt bei minimal $20 \mu\text{m}$.^[140]

3.1.1.2 BESSY II Strahlrohr UE52 SGM

Das mit drei sphärischen Gittern ausgestattete Undulator-Strahlrohr UE52 SGM hat im Gegensatz zum Strahlrohr UE49/2 PGM1 für 90 – 1500 eV optimierte Gitter (siehe 3.1.1.1). Zusätzlich besteht die Möglichkeit, zwischen horizontaler, vertikaler und zirkularer Polarisation der erzeugten Strahlung zu wählen. Die Polarisation der Strahlung hängt von der

Richtung der Ablenkung der Elektronen im Undulator ab und liegt in der Ebene der Ablenkung in der Undulatorstruktur.

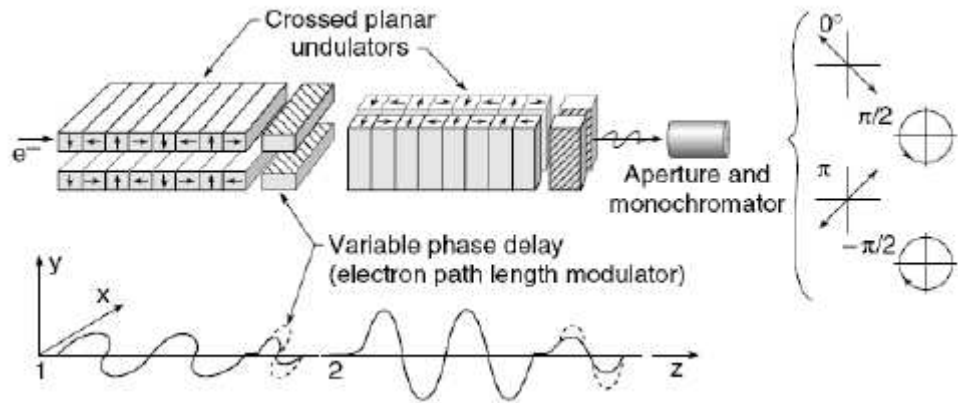


Abb. 3.7 Schematischer Aufbau eines gekreuzten Undulators zur Erzeugung von horizontal, vertikal oder zirkular polarisierter Strahlung.^[137]

Im Falle des genutzten Messplatzes sind zwei Undulatoren hintereinander eingesetzt, wodurch es möglich ist, rechts- und linkszirkular polarisierte Strahlung im Wechsel zu nutzen. Außerdem kann durch diesen Aufbau die Intensität der Strahlung verdoppelt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur mit horizontal polarisierter Strahlung gearbeitet, da diese durch die Charakteristik des Strahlrohraufbaus schon bei niedrigeren Energien nutzbar ist. Die unterschiedlichen Bereiche der Photonenenergie für die einsetzbaren Gitter sind in Tabelle 3.1 gezeigt.

Tabelle 3.1 Erreichbare Photonenenergie der unterschiedlichen Gitter des Undulator-Strahlrohres UE52 SGM

Gitter [Linien/mm]	Photonenenergiebereich [eV]
900	90 – 350
1200	300 – 650
1500	500 - 1500

Dieses Strahlrohr ist mit zwei Refokussierspiegeln ausgestattet. Um den Austrittsspalt auf den Experimentfokus abzubilden, kommt ein sphärischer Spiegel zum Einsatz, ein horizontal elliptischer Spiegel ermöglicht die horizontale Fokussierung. Die horizontale Ausdehnung des Fokuses beträgt an diesem Messplatz ca. 37 μm , die vertikale Fokussierung wird durch den Austrittsspalt auf mindestens 14 μm begrenzt.^[141]

3.2 Probenpräparation

Für die Aufnahme von NEXAFS-Spektren nanoskopischer Proben mit weicher Röntgenstrahlung gibt es unterschiedliche Methoden der Probenpräparation von kondensierter Materie. Für die meisten Messungen wird die zu untersuchende Substanz auf unterschiedliche Trägermaterialien wie z.B. Gold, Siliciumeinkristalle, Kupfer oder Silber aufgebracht und mit einem Manipulator in den Wechselwirkungsbereich eingebracht.^[110] Diese Methode hat den Vorteil der einfachen Probenpräparation. Eine weitere Methode zur Charakterisierung nanoskopischer Proben in Dispersionen besteht in der Nutzung einer Kapillare, die die flüssigen Proben aufnimmt. All diese Methoden haben die Wechselwirkung mit einem Substrat bzw. einem Dispersionsmittel gemein. Sollen nun die Eigenschaften der untersuchten Substanzen ohne den Einfluss eines Substrates, einer Flüssigkeit oder einer umgebenden Gasphase untersucht werden, so müssen diese berührungsfrei mit der genutzten Strahlung wechselwirken. Hierfür gibt es unterschiedliche Ansätze, wie zum Beispiel die Levitation durch Schall^[98], Licht^[99] oder elektrodynamischer bzw. magnetischer Felder.^[100-102] Durch diese Methoden ist es möglich, die Eigenschaften eines einzelnen Partikels berührungsfrei im Ultrahochvakuum zu untersuchen. Die Problematik dieser Methoden besteht darin, dass empfindlichen Proben sich durch die lange Verweilzeit in der Falle durch die Einwirkung der Röntgenstrahlung verändern, da Strahlenschäden auftreten können.^[35, 142] Dies lässt sich durch Nutzung eines Nanopartikelstrahls vermeiden, da hierdurch ständig frische Probe ins Wechselwirkungsvolumen gebracht wird.^[143-145] Im Rahmen dieser Arbeit sind sowohl Messungen in elektrodynamischen Fallen und mit einem Nanopartikelstrahlexperiment durchgeführt worden. Diese Methoden werden im Folgenden beschrieben.

3.2.1 Experimenteller Aufbau der Partikelfalle

In Abb. 3.8 ist der schematische Aufbau des gesamten Experiments gezeigt. Hierbei erzeugen die Elektronenpakete im Speicherring von BESSY II Strahlungspulse, die spektral durch Röntgen-Monochromatoren dispergiert werden (siehe Kap. 3.1.1). Die Röntgen-Strahlung trifft anschließend auf das in der Quadrupolfalle gespeicherte Nanopartikel. Durch die Photonen werden aus dem Partikel Elektronen emittiert, wodurch die Ladung des Partikels erhöht wird. Es wird angenommen, dass die positiven Ladungen vor allem auf der Oberfläche des Partikels zu finden sind, da die Ausdringtiefe der Elektronen auf den oerflächennahen

Bereich beschränkt ist (siehe Kap. 2.3.5).^[126] Die Veränderung der Partikelladung bewirkt im elektrodynamischen Feld der Falle eine Veränderung der Bewegungsfrequenz des Partikels, welche durch den optischen Nachweis detektiert wird.

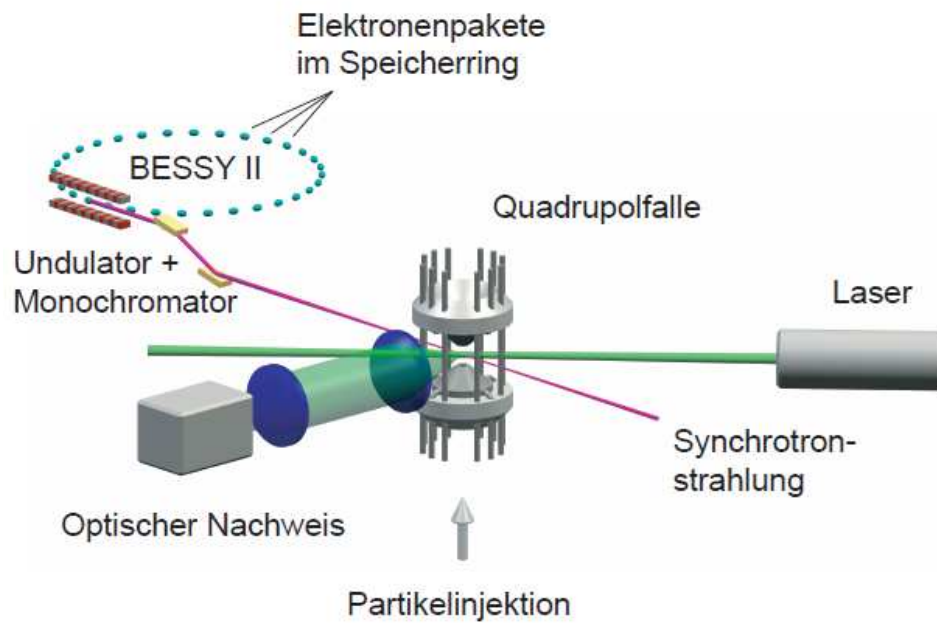


Abb. 3.8 Schematischer Aufbau des Partikelfallenexperimentes.^[107]

Die verwendete Quadrupolfalle ist in Abb. 3.9 als Schnittbild gezeigt. Die Speicherung erfolgt zwischen den zwei Deckelektroden und einer ringförmigen Anordnung von acht Edelstahlstangen, die die zentrale Ringelektrode einer klassischen Paulfalle ersetzen.^[146]

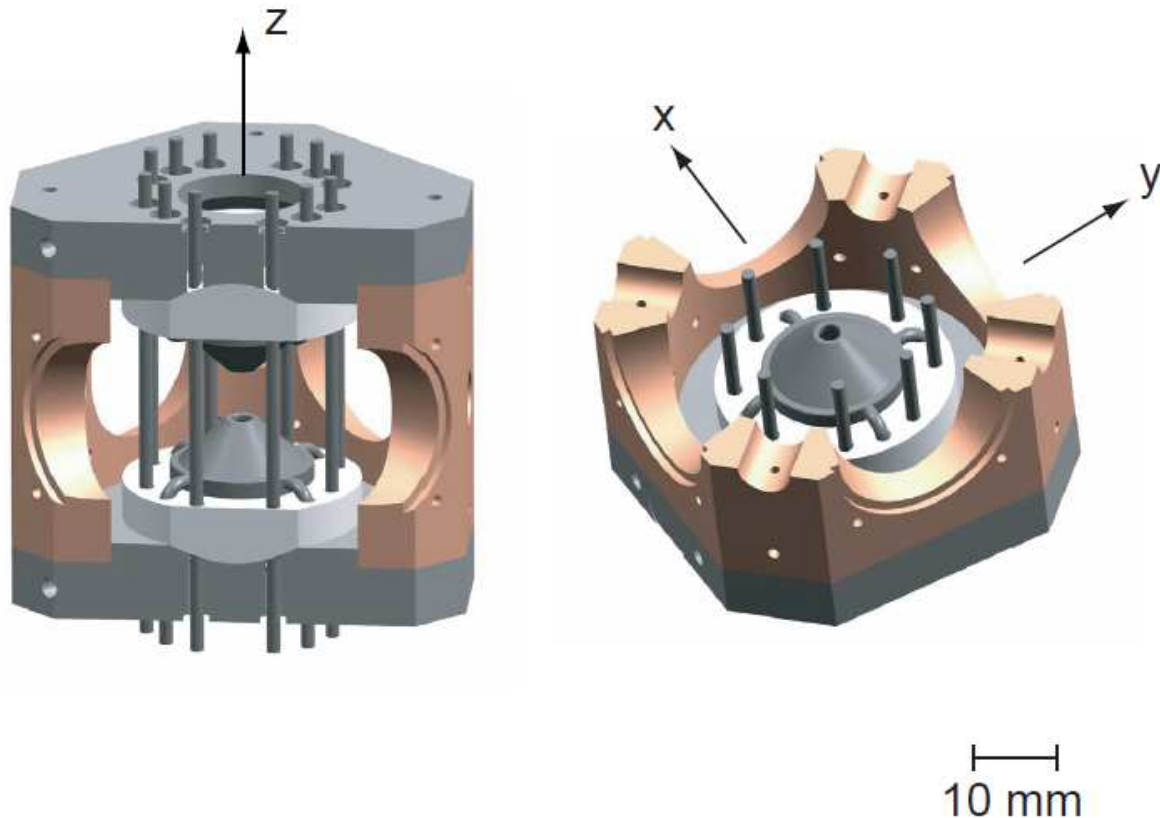


Abb. 3.9 Schnittdarstellung des Quadrupolfallenaufbaus. Die Ringelektrode wurde in diesem Aufbau durch eine ringförmige Anordnung von Stangen ersetzt, um das gespeicherte Partikel beobachten zu können.^[107]

In den konischen Deckelektroden sitzen zentrisch Bohrungen für die Injektion der Partikel. Der Abstand zwischen diesen Kupferelektroden beträgt 6,6 mm. Um diese Elektroden sitzen rotationssymmetrisch um die z-Achse acht Edelstahlstangen mit einem Abstand von 12,5 mm vom Fallenzentrum. Alle Elektroden sind elektrisch voneinander isoliert, wobei jeweils zwei benachbarte Stangen extern miteinander verbunden sind. Dies lässt eine Manipulation der Partikellage in der Falle durch das Anlegen einer Gleichspannung zu. Um die Synchrotronstrahlung sowie die Laserstrahlung für den Streulichtnachweis einzukoppeln, sind in den Kupferkörper der Partikelfalle in der x-y-Ebenen Bohrungen, wie in Abb. 3.9 zu erkennen, gesetzt worden. Das Streulicht wird ebenfalls in dieser Ebene durch eine Bohrung mit eingesetzter Linse ausgekoppelt und mit einer CCD-Kamera bzw. *Avalanche*-Photodiode (APD) optisch detektiert. Durch die untere Bohrung auf der z-Achse werden die zu speichernden Partikel injiziert. Dies geschieht durch einen Minilautsprecher dessen Kunststoffgehäuse gleichzeitig als Vorratsspeicher dient. Durch kurzzeitiges Anlegen einer Wechselspannung wird die Membran zur Schwingung angeregt, so dass die Partikel aufgewirbelt werden. Sie sind teilweise elektrisch geladen und können daher in der Falle gespeichert werden. Die Einfangeffizienz wird durch die Erhöhung des Kammerdrucks auf ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mbar erhöht, da die Partikel hierdurch zusätzlich abgebremst werden. An die

miteinander verbundenen Deckelektroden wird eine Wechselspannung $2V_0 \cos(\Omega t)$ angelegt. Die Werte für diese Spannung reichen je nach Ladungszustand der Partikel von 150 V bis 1500 V und der nutzbare Frequenzbereich $\Omega / 2\pi$ beträgt 600 Hz bis 9 kHz.

Eine ausführlichere Beschreibung dieses Aufbaus sowie dessen Charakterisierung ist in Ref. 104 einsehbar.

3.2.2 Nanopartikel Strahlexperiment

Ein weiterer Ansatz zur Untersuchung von Nanopartikeln ohne Kontakt mit einem Substrat besteht in der Nutzung eines freien Partikelstrahls. Der Vorteil dieser Methode gegenüber der elektrodynamischen Falle ist, dass kleinere Partikel ohne Strahlenschädigung durch die verwendete weiche Röntgenstrahlung charakterisiert werden können, da in diesem Experiment kontinuierlich frische Partikel nachgeführt werden und so die Expositionszeit im Röntgenstrahl nur ca. 300 μs beträgt.^[35, 142] Die verwendeten Partikel werden entweder *in situ* aus einer Lösung hergestellt oder schon vorher über nasschemische Methoden synthetisiert. Dabei wird diese Lösung mittels eines Druckluftzerstäubers in die Gasphase überführt und anschließend zur Trocknung durch einen Diffusionstrockner geleitet. Das hierbei entstandene Aerosol wird entweder sofort weiter mittels eines aerodynamischen Linsensystems fokussiert und ins Hochvakuum überführt, wo die Partikel von der monochromatischen Röntgenstrahlung ionisiert werden. Alternativ kann zur Größenselektion der Nanopartikel ein Differenzieller Mobilitäts-Analysator (DMA) genutzt werden. Diese aerodynamische Linse muss für die verwendeten Partikelgrößen und Materialdichten optimiert werden. Der schematische Aufbau des Nanopartikelstrahls ist in Abb. 3.10 gezeigt und wird im folgenden Abschnitt eingehend erläutert.

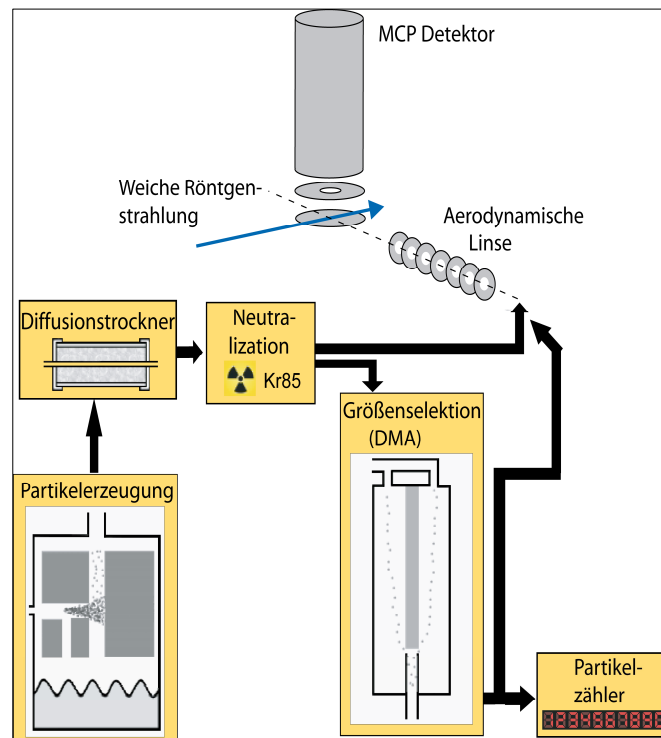


Abb. 3.10 Schematischer Aufbau des Partikelstrahl-Experiments zur kontaktfreien und strahlenschädensfreien Charakterisierung von isolierten Nanopartikeln.^[147]

Durch die Röntgenstrahlung werden auch in diesem Fall Elektronen aus den inneren Schalen der Atome spezifisch angeregt und emittiert und mit geeigneten Detektoren nachgewiesen (siehe Kap. 3.3.2).

3.2.2.1 Herstellung von Aerosolen einzelner Nanopartikel

Die Herstellung von Aerosolen einzelner, freier Nanopartikel aus einer Lösung heraus erfolgt durch das einfache Versprühen einer Kolloidlösung bzw. aus den zu untersuchenden wässrigen oder alkoholischen Lösungen. Dies führt zu feuchten Aerosolen mit unterschiedlicher Partikelanzahl und Größenverteilung. Für diesen Zweck wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Luftdruckzerstäuber der Firma TSI eingesetzt, dessen Aufbau in Abb. 3.11 schematisch gezeigt ist.^[148] Das Prinzip besteht hierbei in der Zerstäubung der Partikellösung mittels einer Venturi Düse. Die großen Tröpfchen des erzeugten polydispersen Aerosols werden anschließend durch einen Impaktor von den kleinen Tröpfchen abgetrennt und zur Lösung zurückgeführt.

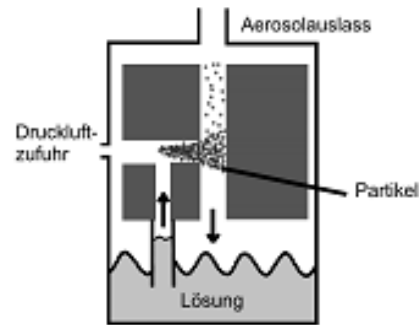


Abb. 3.11 Prinzipieller Aufbau der Aerosolgeneration^[148]

Die kleinen Aerosolpartikel werden anschließend durch einen mit Silcagel gefüllten Diffusionstrockner geleitet um das Lösemittel zu entfernen.^[149] Hierdurch entsteht ein Aerosol aus einzelnen freien, trockenen Nanopartikeln, die durch einen weiteren Impaktor zur Entfernung von Aggregaten geleitet werden. Nach dieser Prozedur können diese Partikel für die weitere Charakterisierung, wie z.B. Größenanalyse mittels eines differentiellen Mobilitätsanalysators (Differential Mobility Analyser, DMA)^[150] und Kondensationskeimzählers (Condensation Particle Counter, CPC)^[151] oder für Experimente am freien Nanopartikelstrahl unter Nutzung eines aerodynamischen Linsensystems, verwendet werden.

3.2.2.2 Aerodynamische Linse

Für die Überführung der Partikel im vorher generierten Aerosol von Normaldruck ins Hochvakuum wird eine aerodynamische Linse verwendet. Durch die Anordnung unterschiedlich großer Blenden in einem Rohr wird der Gasstrom mit den Partikeln soweit fokussiert, dass die Partikel in einem Strahl von ca. 500 μm Durchmesser im Wechselwirkungsvolumen mit der Synchrotronstrahlung eingeengt werden. Der Aufbau und das Funktionsprinzip der Aerodynamischen Linse sind in Ref. 147 ausführlich erläutert und werden hier nur kurz beschrieben.

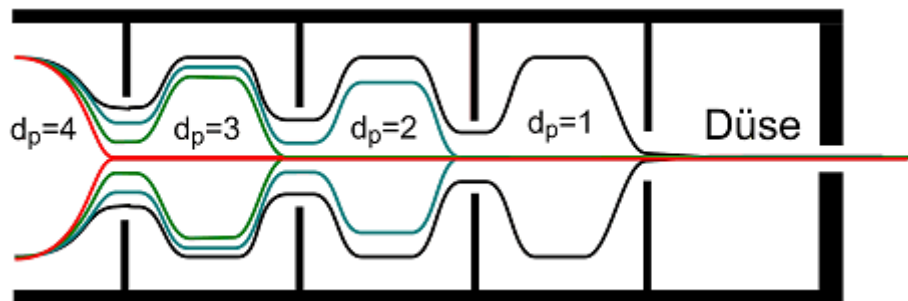


Abb. 3.12 Schematische Darstellung einer aerodynamischen Linse mit der schematischen Darstellung der Partikelbewegung. Die Partikelgröße d_p ist in relativen Einheiten gezeigt.^[147]

Wie in Abb. 3.12 gezeigt, folgen die polydispersen Nanopartikel mit einem relativen Durchmesser d_p den Strömungslinien des Trägergases. Dabei werden zuerst die großen Partikel ($d_p = 4$) fokussiert, da diese durch ihre Trägheit nicht dem Gasstrom folgen können. Anschließend werden bei jeder Blende die nächst kleineren Partikeln fokussiert. Am Ende der Linse sind alle Partikel, die die aerodynamische Linse transmittiert auf einem dünnen Strahl fokussiert, welcher sich im Hochvakuum geradlinig weiterbewegt. Die Divergenz des Partikelstrahls lässt sich zum einen auf die Brownsche Molekularbewegung und zum anderen auf die nicht vollständig auf die Mittelachse fokussierten Partikel zurückführen.

3.3 Nachweisverfahren und Auswertung

3.3.1 Messung des Streulichts gespeicherter Nanopartikel

Der Nachweis von gespeicherten Nanopartikel in einer elektrodynamischen Falle erfolgt durch die Messung des Streulichtsignals sichtbarer Laserstrahlung ($\lambda=532\text{ nm}$) in Abhängigkeit von der Speicherzeit. Es wird eine Modulation der gestreuten Laserstrahlung beobachtet, die mit der Eigenfrequenz der Teilchenbewegung des gespeicherten Nanopartikels bei gegebener Masse und Ladungszustand korreliert. Diese Bewegung ist eine Überlagerung der Partikelschwingungen in den drei Raumrichtungen, wobei das Teilchen durch das gaußförmige Intensitätsprofil

$$I(r) = \frac{2P_0}{\pi\omega_0^2} e^{-\frac{2r^2}{\omega_0^2}} \quad (3.1)$$

des Lasers konstant beleuchtet wird. Die Oszillation des Nanopartikels ist in Abb. 3.13 schematisch gezeigt. Der Parameter P_0 ist die Leistung des Lasers und ω_0 die radiale Ausdehnung des Strahlprofils. Die maximale Intensität des Streulichts (I_0) bei $r = 0$ lässt sich durch den Ausdruck

$$I(0) = \frac{2P_0}{\pi\omega_0^2} \quad (3.2)$$

berechnen.

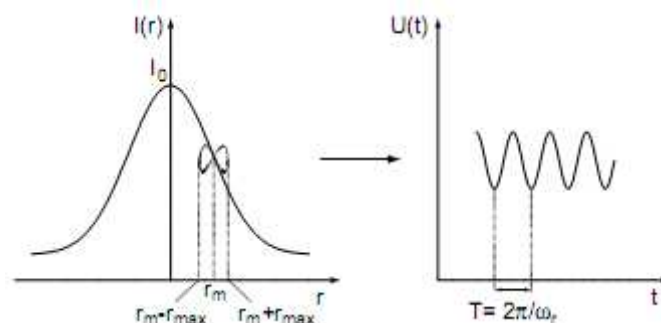


Abb. 3.13 Modulation des Streulichtsignals in schematische Darstellung. Die periodische Oszillation des Nanopartikels am Rand des Gaußschen Laserprofils erzeugt eine Modulation des gestreuten Lichts mit der Eigenfrequenz des Partikels. Das Streulichtsignal wird durch den Detektor als Spannung ausgegeben.^[107]

Zur Bestimmung der Eigenfrequenz des gespeicherten Nanopartikels muss die Modulation des Streulichts in Abhängigkeit der Zeit bestimmt werden. Hierfür muss die Beleuchtung des Teilchens inhomogen sein. Um dies zu gewährleisten, wird der Laser leicht aus dem

Schwingungsschwerpunkt der Teilchenbahn versetzt. Nun befindet sich das oszillierende Partikel an der Flanke des Laserprofils und moduliert das gestreute Licht sehr effizient. Die eindimensionale Bewegung des Nanopartikels in einer Raumrichtung kann als harmonischer Oszillator beschrieben werden. Diese Oszillation lässt sich durch

$$r(t) = r_m + r_{\max} \cdot \cos(\omega t) \quad (3.3)$$

beschreiben. Dies zeigt die Zeitabhängigkeit der gestreuten Lichtintensität, die durch den APD-Detektor in ein elektrisches Signal umgewandelt wird. Dieses Signal wird in Form einer Spannung mit den Eigenfrequenzen $\omega_{r,x}$, $\omega_{r,y}$ und $\omega_{r,z}$ moduliert, wobei die Frequenzen in x- und y-Richtung identisch sind. Die Eigenfrequenzen können durch eine Fourier-Transformation des Spannungssignals bestimmt werden. Die genaue Beschreibung dieser Prozedur ist in Ref. 107 beschrieben.

3.3.2 Messung der totalen Elektronenausbeute freier Nanopartikel

Die Charakterisierung der Partikelsysteme mittels Elektronenspektroskopie benötigt geeignete Detektorensysteme, welche die emittierten Elektronen effizient einsammeln und auf einen Elektronenvervielfacher (*Multi channel plate*, MCP) abbilden. Hierfür wurde ein adaptierter Aufbau nach Rosca-Pruna et. al verwendet.^[152] Die Möglichkeit der optischen Detektion der emittierten Elektronen auf einen Fluoreszenzschirm wurde für die Optimierung der verwendeten Detektorparameter verwendet. Der Aufbau des Detektors ist in Abb. 3.14 gezeigt und wird im Folgenden kurz beschrieben. Um Einflüsse durch äußere Störfelder zu unterdrücken, ist der gesamte Detektor mit μ -Metall ummantelt. Dies stellte sicher, dass die Flugbahnen der zu untersuchenden Elektronen weder Magnetfelder von Druckmessstellen oder Turbomolekularpumpen noch durch elektromagnetischen Felder von anderen Bauteilen oder Störsendern beeinflusst werden.

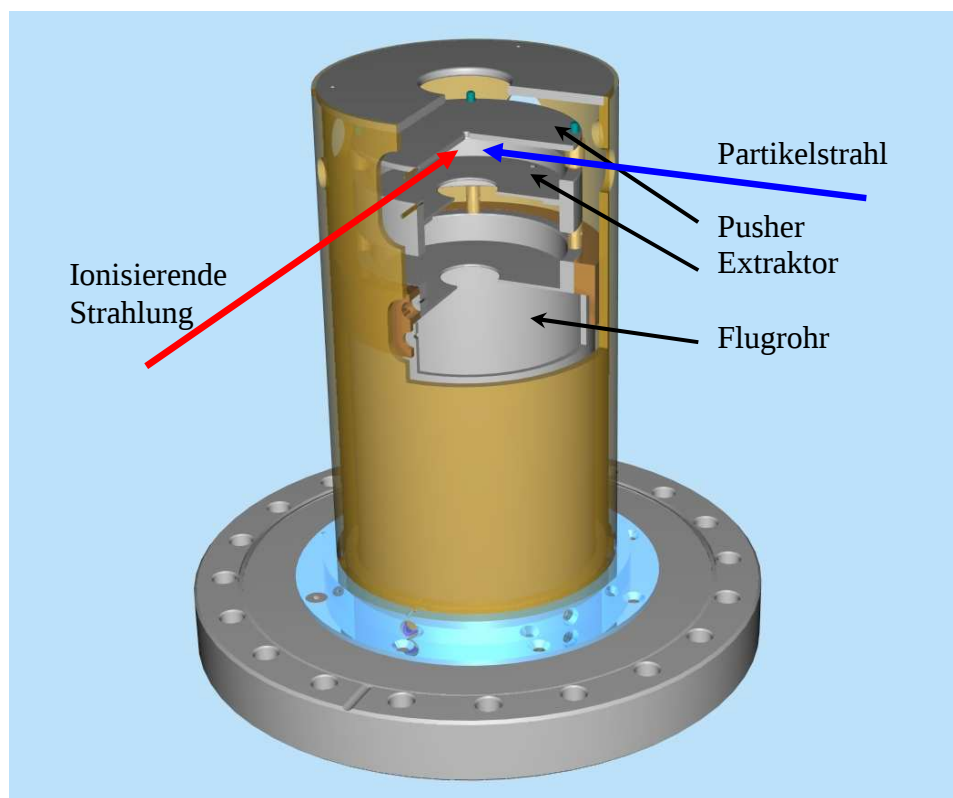
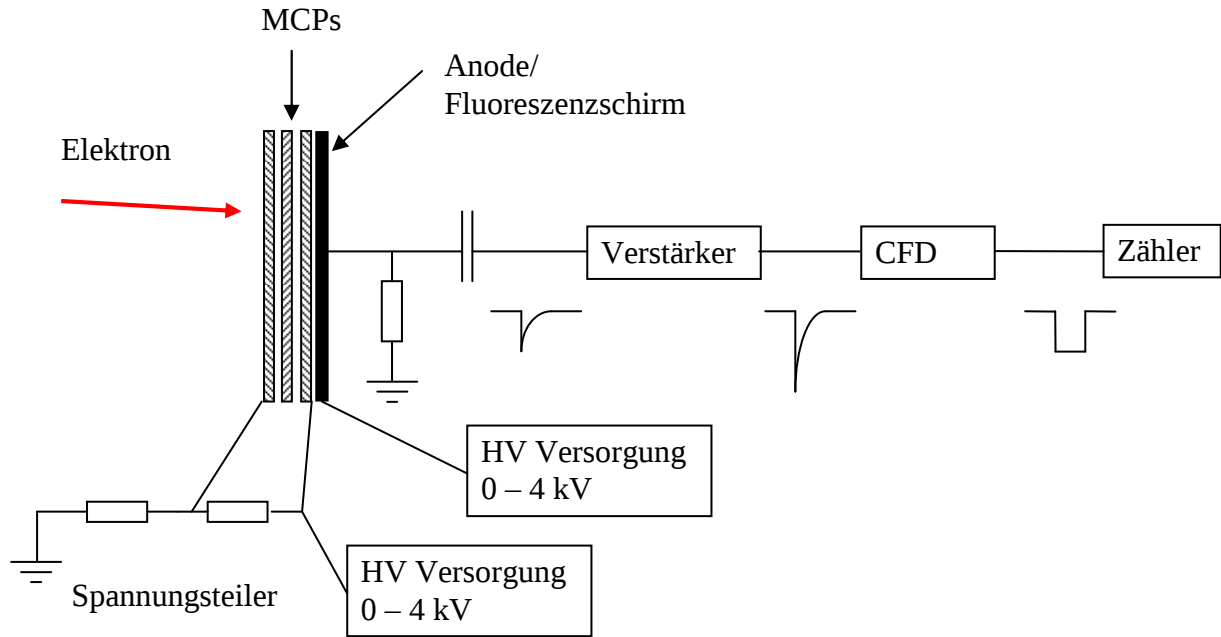


Abb. 3.14 Aufbau des Flugrohrs eines Detektors zur Messung von Elektronen. Die Detektion erfolgt am Ende der feldfreien Flugstrecke durch Multichannelplates (MCP), die in dieser Ansicht verdeckt sind.

Die im Wechselwirkungsbereich zwischen der ionisierenden Strahlung, in diesem Fall weicher Röntgenstrahlung, und den zu untersuchenden Nanopartikelproben und Eichsubstanzen, z.B. Edelgase oder, emittierten Elektronen werden durch ein elektrisches Abzugsfeld in die feldfreie Flugstrecke des Spektrometers abgelenkt. Dieses Abzugsfeld wird

zwischen zwei parallelen Elektroden erzeugt, welche im Abstand von 17 mm zueinander am oberen Ende der Flugstrecke angebracht sind, wobei das Wechselwirkungszentrum 5 mm von der oberen Elektrode (Pusher) entfernt liegt. In der Abzugselektrode ist zentrisch eine Blende eingesetzt, die die Elektronen in die Flugstrecke fokussiert. Die Fokussierung der Elektronen hängt nur vom Verhältnis der angelegten Spannungen an den Beschleunigungsplatten ab, nicht aber von der Absolutspannung. In der feldfreien Flugstrecke mit einer Länge von 155 mm fliegen die Elektronen in Richtung des MCP-Detektors, welcher am Ende dieser Flugstrecke eingebaut ist und werden von der an der Vorderseite angelegten Spannung anzogen. Dieser Detektor besteht aus einem Stapel von drei MCP, die einem Durchmesser von 25 mm aufweisen. Die aktive Fläche der MCP besteht aus Mikrokanälen mit einem Durchmesser von 10 μm und einem Winkel zur Oberfläche von 8° . Die Platten sind im Detektor jeweils um 180° versetzt eingebaut, wie in Schema 3.1 gezeigt. Hierdurch wird sichergestellt, dass zum einen kein Elektron ungehindert durch den Stapel der MCP hindurch fliegen kann und zum anderen, die auf das erste MCP treffenden Elektronen eine lawinenförmige Verstärkung des Elektronenstroms durch das zweite und dritte MCP liefern. Damit steht ein messbares elektrische Signal zur Verfügung. Darüber hinaus wird das Elektronensignal auf einen rückseitig angebrachten Fluoreszenzschirm gebracht, welcher auch gleichzeitig als Anode fungiert, so dass auch die Fluoreszenzstrahlung detektiert werden kann. Der elektrische Impuls wird durch einen Auskoppelkondensator von der angelegten Hochspannung getrennt und anschließend verstärkt. Dieses Signal wird weiter in einen *Constant Fraction Discriminator* (CFD) geleitet, durch welchen Störsignale, wie das Rauschen der Verstärker, entfernt werden und das resultierende Signal in einen NIM-Puls umgewandelt wird. Dieser Puls wird abschließend in einem konstanten Zeitintervall gezählt und aufgezeichnet.



Schema 3.1 Schematische Aufbau des Elektronendetektors mit einschließlich der Nachweiselektronik.

Die Parameter der angelegten Spannungen für das Abzugsfeld und die Beschleunigungsspannungen an den MCP sowie am Fluoreszenzschirm sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2 An den einzelnen Bauelementen Spannungsbereiche zur Detektion von Elektronen

	Spannung [V]
Pusher	-50 - -1000
Extraktor	-50 - -500
MCP Vorderseite	+ 800 – +1500
MCP Rückseite	+2500 – +4000
Anode / Fluoreszenzschirm	+3000 – +5000

3.3.3 Datenaufbereitung

Partikelfalle

Experimente zur Röntgenabsorption (NEXAFS-Spektren) aus den Messungen mit der elektrodynamischen Partikelfalle wurden durch die Messung der Eigenfrequenz der gespeicherten, hochgeladenen Einzelpartikel in Abhängigkeit der Photonenenergie erhalten. Durch die Änderung der Eigenfrequenz als Funktion der Photonenenergie können Rückschlüsse auf die Röntgenabsorption der Nanopartikel gezogen werden. Dies erfolgt durch die Differenzierung der erhaltenen Aufladungskurven, wie exemplarisch in Abb. 3.15 gezeigt. Die Auftragung des Ladestroms in Abhängigkeit von der Photonenenergie zeigt deutlich die NEXAFS Struktur des untersuchten Silicananopartikels.^[153-156]

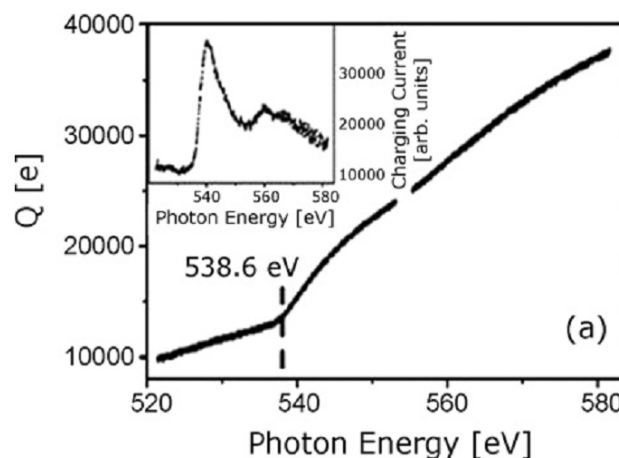


Abb. 3.15 Aufladung eines einzelnen Silicapartikels an der Sauerstoff 1s-Kante. Durch die Bildung der ersten Ableitung wird die Änderung des Aufladestroms in Abhängigkeit der Photonenenergie des Silicananopartikels gezeigt. Dies entspricht den NEXAFS-Strukturen des untersuchten Partikelsystems.^[153-157]

Nanopartikelstrahl

Zu jedem der gezeigten NEXAFS-Spektren im Fall der Partikelstrahlexperimente wurden mindestens fünf Einzelspektren aufgenommen, welche durch den Fluss der weichen Röntgenstrahlung dividiert und anschließend aufsummiert wurden. Für die Quantifizierung des Photonenflusses wurde der Spiegelstrom am Refokussierspiegel gemessen. Von diesen Spektren wurde zunächst ein linearer Hintergrund oder, falls es möglich war, die gemessenen Hintergrundspektren des Lösemittel-Gas-Gemisches subtrahiert. Sofern von diesem Vorgehen abgewichen wurde, ist dies explizit bei den jeweiligen Spektren vermerkt.

3.4 Darstellung der verwendeten Nanopartikel

Für die Untersuchung freier Nanopartikel mit wohl definiertem Aufbau und Eigenschaften wurden nasschemische Methoden der Kolloidchemie verwendet.^[54, 60, 66, 68, 70] Die Vorteile darin ist, dass die eingesetzten Partikelsysteme für die verwendete Methode in Größe und Beschaffenheit optimiert werden konnten.

3.4.1 Silicananopartikel

Die Synthese reiner Silicananopartikel erfolgte durch eine modifizierte Stöber-Synthese.^[54, 56-58] Hierbei werden zuerst kleine Partikel durch spontane Nukleation erzeugt. Für diesen ersten Schritt wird aus 28%-iger Ammoniaklösung und Ethanol eine 0,74 molare ethanolischen Ammoniaklösung hergestellt. Zu einer Mischung werden bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren (600 U/min) Tetraethoxysilan (TES) zugegeben. Der Ammoniak dient hier als Katalysator für die Hydrolysereaktion des TES. Nach ca. 12 h Reaktionszeit bilden sich kleine Silicapartikel. Diese Partikeldispersion wird anschließend durch mehrfache Zentrifugation und redispergieren in Ethanol gereinigt. Um die Partikelgröße weiter zu vergrößern, wird ein Teil dieser Lösung mit einem Ethanol-Ammoniakgemisch (Ammoniakgehalt 0,74 mol/l) auf eine Konzentration von 10 g/l verdünnt und weiter mit TES umgesetzt. Es sollte beachtet werden, dass die Partikel maximal auf das doppelte Volumen anwachsen dürfen, da sonst die Gefahr besteht, dass sich Aggregate oder eine zweite Generation an Partikeln bildet. Diese Prozedur des Aufreinigens und Weiterwachsens wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Partikelgröße erreicht ist.

3.4.2 Silicakern – Goldschale Partikel

Um die in Kap. 3.4.1 hergestellten Silicapartikel mit einer Goldschale zu versehen, werden diese Partikel in einem ersten Schritt mit einem 2,5 fachen Überschuss an Aminopropyltrimethoxysilan (APS) funktionalisiert, wobei ein Molekül APS eine Fläche von $0,6 \text{ nm}^2$ einnimmt. Die ammoniakalkalische Silicadispersion wird unter Luft- und Wasserausschluss mit APS über Nacht gerührt und anschließend für eine Stunde refluxiert.^[59] Dabei reagiert die Trimethoxysilangruppe mit den oberflächengebundenen Siloxangruppen der Silicapartikel. Nach Aufreinigung der Lösung wird eine frisch hergestellte Goldclusterlösung zu den funktionalisierten Silicapartikeln gegeben.^[158] Diese Cluster, mit

einem Durchmesser von ca. 1,5 nm, werden aus Tetrachloro(III)aurat und Tetrakis(hydroxyphosphonium)oxid (THPC) in einer wässrigen Natronlauge-Lösung unter starkem Rühren bei Raumtemperatur hergestellt.^[159, 160] Um die Ostwaldreifung der Partikel zu vermeiden, sollte diese braune Lösung innerhalb kurzer Zeit umgesetzt werden.^[11, 161] Hierfür wird eine Goldclustern-Lösung langsam zu der Silicapartikel-Lösung hinzugegeben, bis eine zweieinhalbfache Oberflächenbedeckung der SiO₂-Partikel gewährleistet ist. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und die überschüssigen Goldcluster durch Zentrifugation vollständig entfernt. Anschließend wird zu der Partikel-Lösung eine Goldschalenwachstums-Lösung hinzugegeben, die aus einer 25 mM Tetrachloro(III)aurat-Lösung besteht, welche mindestens einen Tag zuvor mit Dikaliumcarbonat in Wasser umgesetzt wurde. Um die Schale nun aufzuwachsen, werden die Silicapartikel mit den Goldclustern vorgelegt, die Au(OH)₃-Lösung zugegeben und eine frisch hergestellte Hydroxylamin-Lösung als Reduktionsmittel unter starkem Rühren hinzugegeben. Die erhaltenen Goldschalen-Silicakernpartikel werden anschließend durch Sedimentation aufgereinigt.

3.4.3 Goldnanopartikel

Die Synthese von Goldnanopartikeln im Größenbereich von wenigen Nanometern bis zu 100 nm ist mit einer Reaktion von Tetrachloro(III)aurat mit Natriumcitrat in Wasser möglich. Dafür wird eine Goldstammlösung mit einer Konzentration von 25 mM Tetrachloro(III)aurat mit Wasser verdünnt und zum Kochen gebracht. Sobald die Lösung siedet, wird schnell eine wässrige Natriumcitrat-Lösung hinzugegeben und für wenige Minuten weitergekocht, bis sich die Lösung rötlich einfärbt. Die Größe der Goldnanopartikel wird über das Verhältnis von Goldsalz zu Natriumcitrat und der Reaktionsdauer gesteuert. Die entstandenen citratstabilisierten Goldnanopartikel sind in wässriger Lösung stabil.^[66, 68, 70]

3.4.4 Funktionalisierung von Goldnanopartikeln mit kleinen mono- oder bivalenten Molekülen

Für den Austausch des Liganden Citrats der in Kap. 3.4.3 hergestellten Goldnanopartikel gegen einen neuen Liganden wird diese Dispersion mit einer basischen Lösung des neuen Liganden wie 11-Mercaptoundecansäure, Methionin, Dihydroliponsäure oder Liponsäure für 12 h bei ca. 600 U/min gerührt. Zur Entfernung des Citrates und dem überschüssigen Liganden wird die Reaktionslösung durch Zentrifugation gereinigt. Sofern die Liganden stark genug an die Goldpartikel anbinden, kann die Lösung weiter durch Dialyse mit Wasser aufgereinigt werden. Hierfür wurde ein Dialyseschlauch mit der Goldpartikellösung gefüllt und für ca. 3 h in Miliporewasser gelegt. Nach dieser Zeit wird das Wasser gegen frisches getauscht und der Vorgang drei mal wiederholt.

3.4.5 Elektronenmikroskopische Charakterisierung der Nanopartikel

Mittels Elektronenmikroskopie können Strukturen von Kolloiden und Nanopartikeln untersucht werden. Der prinzipielle Vorteil der Elektronen gegenüber Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich für die Bildgebung ist, dass durch die Elektronen ein höheres Auflösungsvermögen erreicht werden kann. Es ermöglicht das Erkennen feinerer Details der Partikel und sie können damit unterscheidbar gemacht werden.

In einem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) wird eine Probe von hochbeschleunigten Elektronen durchdrungen und durch elektrische und/oder magnetische Felder, einer sogenannten Elektronenoptik, ein Bild erzeugt und vergrößert. In Abb. 3.16 ist der Aufbau eines TEM mit den einzelnen Bauteilen schematisch gezeigt.

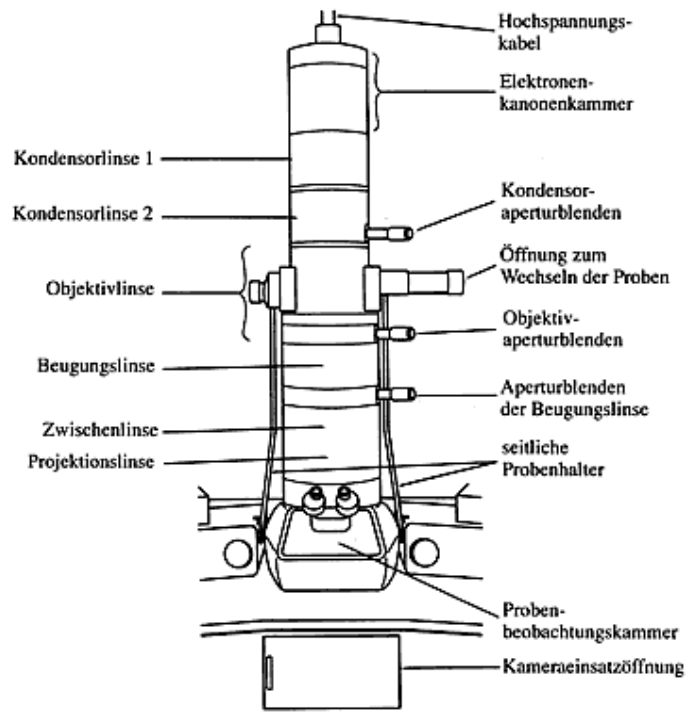


Abb. 3.16 Schematischer Aufbau eines Elektronenmikroskops ^[92]

Das Auflösungsvermögen des TEM ist der Wellenlänge λ der zur Abbildung verwendeten Elektronen proportional.^[162] Da die Wellenlänge eines Elektrons bei einer für TEM typischen Beschleunigungsspannung von 15 – 400 kV etwa 0,005 nm beträgt, sollte das Auflösungsvermögen nach dem Abbeschen Abbildungsgesetz etwa 100000 mal größer sein, als unter der Nutzung von Licht im sichtbaren Bereich (Wellenlänge um ca. 10^5 mal größer als die der Elektronen) und somit bei ca. maximal 0,1 nm liegen.^[92, 163] Diese Auflösung wird nur bei hochauflösenden TEMs erreicht, bei normalen TEMs wird diese in der Praxis nicht erreicht, weil die Fokussierung des Elektronenstrahls und die Abbildungsgenauigkeit der Elektronenoptik bei dem verwendeten Elektronenmikroskop nicht diese hohe Präzision haben.

Die Proben werden auf feine, beschichtete Kupfernetzchen aufgetragen, wobei die Beschichtung der Netze je nach Anwendung variieren kann. Typischerweise werden die so genannten Kupfergrids entweder mit einem dünnen Polymerfilm von einer Stärke < 300 nm oder einem dünnen Kohlenstofffilm beschichtet. Auf diesem Träger wird die Probe in den Vakuumbereich des TEM eingebracht und die hochbeschleunigten Elektronen gebeugt, wobei das Abbild der Nanopartikel auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht werden kann. Es besteht die Wahl zwischen dem Beugungs- und Abbildungsmodus. Diese Modi werden durch unterschiedliche Einstellungen an der Zwischenlinse erzeugt, wobei durch die stark

vergrößerte Abbildung der Brennebene das Beugungsbild und durch die Abbildung der Zwischenebene das zweidimensionale Schattenbild der Probe erzeugt wird. Für die Auswertung können die Abbildungen der Schattenbilder durch eine Photoplatte oder bei moderneren Geräten durch eine CCD Kamera aufgenommen werden. Diese Methode ermöglicht es nicht die Partikeloberfläche zu untersuchen.

3.4.6 Verwendete Chemikalien und Geräte

Für die Synthese wurde, soweit nicht anders beschrieben, Wasser mit einem spezifischen Widerstand von $>18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ verwendet, welches mit einer Wasseraufbereitungsanlage der Firma Milipore durch Ionentauscherharze hergestellt wurde.

Alle in Tabelle 3.3 aufgelisteten Chemikalien wurden mit der höchsten verfügbaren Reinheit gekauft, unter Schutzgas aufbewahrt und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Tabelle 3.3 Eingesetzte Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
3-Aminopropyltrimethoxysilan (APS)	$>97\%$	Sigma Aldrich
Ammoniaklösung 28-30%	p.a.	Merck
Tetrachloro(III)aurat, HAuCl_4	p.a.	Acros
L-Cystein	$>99\%$	Fluka
Dihydroliponsäure (DHLA)	$>98\%$	Sigma Aldrich
Dimethylsiloxan (60% Propylenoxid-40% Ethylenoxid) DBP 732	w. g.	Gelest USA
Ethanol	$>99,8\%$	Riedel de Haën
Liponsäure (LA)	$>99\%$	Sigma Aldrich
Methionin	p.a.	Sigma Aldrich
Natriumcitrat	p.a.	Chemiekalienausgabe
Natriumhydroxid	p.a.	Chemiekalienausgabe
Salpetersäure	p.a.	Chemiekalienausgabe
Salzsäure	38%	Chemiekalienausgabe
Tetraethoxysilan	$>98,8\%$	Fluka
Tetrakis(hydroxy-phosphonium)oxid	80% in H_2O	Aldrich

w. g. wie geliefert

Alle eingesetzten Glasgeräte wurden mit Flusssäure angeätzt und anschließend mit Königswasser (bestehend aus 38%-iger Salzsäure und 65%-iger Salpetersäure im Verhältnis 3:1) gespült. Die anschließende Neutralisation erfolgte durch mehrmaliges Spülen mit Wasser. Dies geschah, um eine möglichst glatte und saubere Oberfläche der Geräte zu gewährleisten und z.B. Reste vorheriger Synthesen (z.B. Siloxane, Goldnanopartikel), die als Nukleationskeime dienen könnten, zu entfernen.

Die synthetisierten Nanopartikel wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop EM 902 A der Firma Zeiss größen- und formcharakterisiert. Die Proben wurden auf mit einem dünnen Kohlenstofffilm beschichteten Kupfernetzchen (Netzmaschenweite 400) der Firma Quantifoil deponiert und mit auf 80 kV beschleunigten Elektronen durchstrahlt. Die vergrößerten Projektionen der Partikel ließen sich damit auf Negativen der Firma Kodak ablichten. Zur Auswertung der Partikelgrößenverteilungen wurden die Negative mit einer Auflösung von 600 dpi eingescannt und mit dem Computerprogramm Simple PCI der Firma C-Images ausgewertet. Für die Größenkalibrierung dieser Aufnahmen wurde ein Liniennetz mit 432 Linien pro Millimeter als Referenz genutzt.

4 Experimente an elektrodynamisch levitierten Nanopartikel

4.1 Aufladung strukturierter Nanopartikeln mit weicher Röntgenstrahlung

Silicapartikel mit einem Radius von 168 ± 6 nm wurden mittels der Stöbersynthese hergestellt.^[54] Wie in Abb. 4.1(a) ersichtlich, sind fast perfekt sphärische Partikel entstanden, von denen ein Teil mit einer 40 nm starken Goldschale ummantelt wurde.^[60] Abb. 4.1(b) zeigt die erhaltenen Goldschalepartikel mit einer rauen Oberfläche. Diese ist auf den sogenannten „*Seeded-Growth*“-Syntheseansatz zurückzuführen, bei welchem zuerst kleine Goldcluster auf die Silicaoberfläche gebunden werden und in einem anschließenden Syntheseschritt durch die Reduktion eines Goldsalzes zu einer geschlossenen Goldschale verbunden wurden.^[60] Diese Partikel wurden nach Trocknung aus einer wässrigen Lösung mittels eines kleinen Lautsprechers, welcher als Reservoir sowie auch als Injektor im Ultrahochvakuum diente, in die Falle geschleudert. Hier wurden die Partikel nach Anlegen einer geeigneten Gleich- und Wechselspannung mit einem entsprechenden Ladung-zu-Masse-Verhältnis im elektrischen Feld der Falle gefangen. Auf diese Weise lassen sich die Partikel bis zu einigen Tagen speichern. Die typischen Speicherparameter sind in Kap. 3.2.1 aufgeführt und hängen von den jeweiligen Partikelgrößen und Ladungen ab.

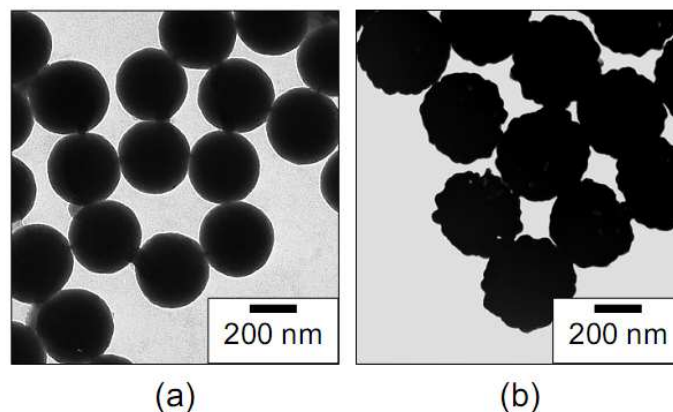


Abb. 4.1 TEM Aufnahmen von (a) reinen Silicapartikeln ($r = 158$ nm) und (b) goldbeschichteten Silicapartikeln, eine 40 nm Au Schale ist auf den reinen Silicapartikeln aufgewachsen.

Die Partikel wurden nach dem Speichern mit Synchrotronstrahlung im weichen Röntgenbereich an der Sauerstoff 1s Kante sowie mit einer konstanten Photonenenergie im weichen Röntgenbereich zwischen 80 und 500 eV untersucht. Die Änderung der Bewegungsfrequenz der Partikel im elektrischen Feld der Falle ist abhängig vom

Ladungszustand und korreliert daher mit der Absorption der ionisierenden Photonen. Durch diese Wechselwirkung zwischen Photonen und Partikeln werden Elektronen aus oberflächennahen Schichten herausgeschlagen. Dabei wird bei einem geringen Photonenfluss und konstanter Photonenenergie als Funktion der Zeit ein stufenweiser Anstieg der Partikelladung detektiert. Jeder einzelne Schritt ist daher einem Vielfachen der elektrischen Elementarladung zuzuordnen. In Abb. 4.2 ist die Änderung der Partikelladung bei einer Photonenenergie von 84 eV an (a) reinen Silicapartikeln und (b) Silicapartikeln mit einer 40 nm starken Goldschale gezeigt.

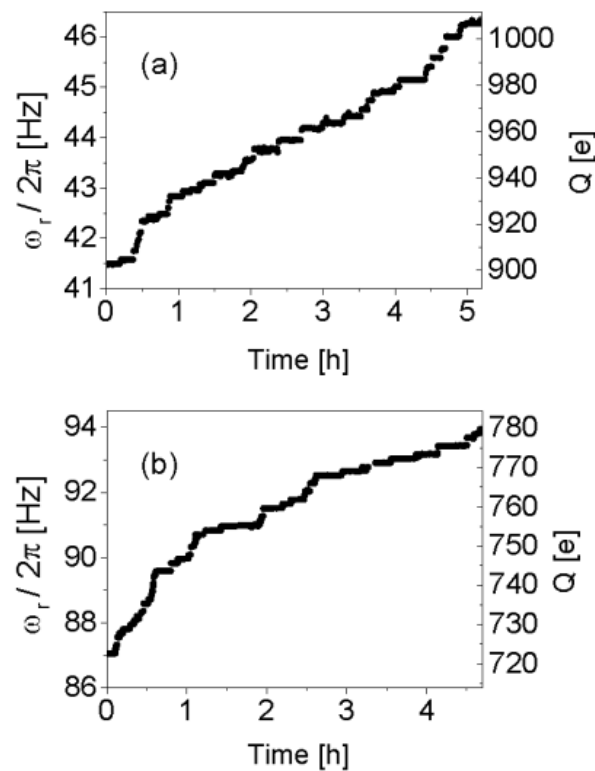


Abb. 4.2 Ladungszustand als Funktion der Zeit von levitierten Silicapartikeln (Radius: 158 nm) (a) ohne und (b) mit einer 40 nm Goldschale. Die Partikel waren weicher Röntgenstrahlung mit einer Photonenenergie von 84 eV ausgesetzt. Die Partikelladung wurde aus der Partikelfrequenz $\omega_r / 2\pi$ bestimmt.^[157]

Die Verteilung der Anzahl an emittierten Elektronen pro absorbiertem Photon ist in Abb. 4.3 für unterschiedliche Anregungsenergien gezeigt. Dies entspricht der Verteilung der Stufenhöhen in Abb. 4.2. Hier ist deutlich zu erkennen, dass bei unbeschichteten Partikeln im Vergleich zu goldummantelten Partikeln ein höherer Anteil an Ein-Elektronen-Emissionsprozessen vorhanden ist. Dies entspricht der Einfach-Ionisation. Darüber hinaus treten auch Prozesse auf, die der Emission von zwei bzw. mehreren Elektronen entsprechen.

Die Breite der Verteilung der Elektronenemission pro absorbiertem Photon ist im Fall der unbeschichteten Partikel bei 84 eV schmaler als für die beschichteten Partikel.

Die möglichen Prozesse der Elektronenemission für diese Partikelsysteme sind direkte Ein-Elektronen-Photoemissionsprozesse, direkte Doppel- und Mehrfachionisation, Auger-Prozesse und Sekundärelektronenemissionsprozesse. Die Beiträge der einzelnen Prozesse werden im Folgenden diskutiert:

Die direkte Photoemission ($\Delta Q = 1$) von Atomen im Bereich der Oberfläche der Silica- sowie goldummantelten Partikel liefert den Hauptanteil der in diesem Prozess emittierten Elektronen, da diese nur ohne das Auftreten von Streuprozessen detektierbar sind. Im untersuchten Größenbereich stellen die oberflächennahen Atome einen geringen Anteil dar, da das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Partikel ca. 1-2% beträgt. Die Streueigenschaften und mittlere freie Wegstrecke für Elektronen hängen von der kinetischen Energie der Elektronen ab (siehe Kap. 2.3.5).^[110] Im Fall hochgeladener Partikel können nur diejenigen Elektronen ins Vakuum emittiert werden und zur Aufladung beitragen, die eine ausreichend hohe kinetische Energie aufweisen. Dies sind im Bereich der Innerschalenionisation vor allem Auger-Elektronen oder Elektronen aus Valenzniveaus. Auger-Elektronen tragen aber zu $\Delta Q = 2$ Prozess bei. Deshalb wird, wie in Ref. 164 gezeigt, erwartet, dass für Silica-Nanopartikel der $\Delta Q = 1$ Kanal einen beträchtlichen Anteil an der direkten Photoionisation enthält. Dies ist in Abb. 4.3 (a) und (b) durch die schraffierten Bereiche angedeutet. Der andere Anteil ist durch die Emission von Sekundärelektronen zu erklären. Dies wird im folgenden erläutert und wurde auch schon in Ref. 164 ausführlich diskutiert. Bei Goldschalenpartikeln zeigt sich ein anderes Bild: Es wird bei niedrigen Anregungsenergien (84 eV) die Emission von langsamen Elektronen erwartet, da diese Energie nahe der Au 4f Bindungsenergie liegt.^[165] Andererseits könnte die Ionisation aus Valenzniveaus zum $\Delta Q = 1$ Signal beitragen, was offenbar nicht effizient abläuft. Wird die Anregungsenergie auf 500 eV gebracht, liegt sie zwischen den Au 4d und Au 4p Bindungsenergien.^[165] Dadurch sollte sich der Anteil am $\Delta Q = 1$ Kanal deutlich verstärken, sofern als Ionisationsmechanismus die direkte Ionisation dominiert, wie dies auch für Silicapartikeln beobachtet wurde. In Abb. 4.3(b) ist erkennbar, dass dies nicht der Fall ist. Dieser Punkt wird im Folgenden diskutiert.

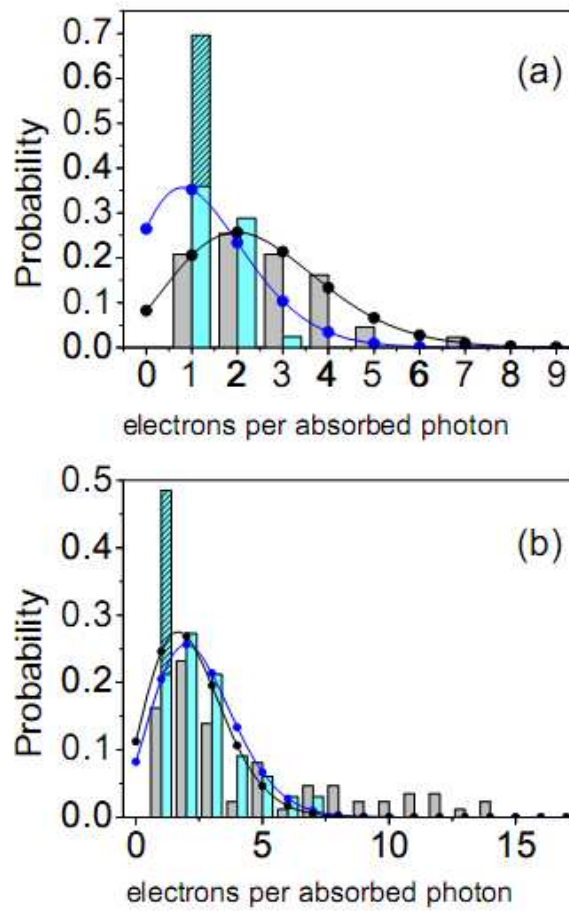


Abb. 4.3 Wahrscheinlichkeit für die Elektronenemission pro absorbierten Photon, wie aus Aufladungsexperimenten levitierter Einzelpartikel als Funktion der Zeit erhalten (siehe Abb. 4.2): (a) 84 eV Photonenenergie und (b) 500 eV Photonenenergie. Die Resultate von reinen Silicapartikeln (158 nm Radius) sind durch die blauen Säulen dargestellt. Die grauen Säulen zeigen die Ergebnisse für die goldbeschichteten Partikel. Die durchgezogenen blauen bzw. schwarzen Linien entsprechen einer Poisson-Verteilung, welche als Modell für die Sekundärelektronenemission von reinen Silicapartikeln (blaue Linie) bzw. goldbeschichteten Silicapartikeln (schwarze Linie) dient.^[157]

Für die direkte Doppel- und Mehrfachionisation, entsprechend der gleichzeitigen Emission von zwei oder mehr Elektronen, ist der geringe Querschnitt im Fall von Atomen und Clustern bekannt.^[113-115] Im Fall der kondensierten Materie ist dies noch nicht vollständig charakterisiert worden.^[119-121] Dies kann aber auf Grundlage des vorliegenden Ansatzes untersucht werden.

Ein weiterer, möglicher Prozess der Mehrfachionisation ist der Auger-Zerfall. Hierbei wird ein nach Röntgenabsorption gebildetes Rumpfloch durch ein Elektron aus einer äußeren Schalen aufgefüllt (siehe Kap. 2.3.4). Im Fall von Silicananopartikeln wird hierfür mindestens eine Photonenenergie oberhalb der Si 2p-Kante, also $E > 100$ eV benötigt. Dabei kann der LMM-Augerprozess auftreten. Im Bereich der O 1s-Kante wurde der Aufladungsprozess durch den Sauerstoff KLL-Augerprozess bereits in Ref. 164 untersucht. Allerdings sind die

Beträge dieses Prozesses in Silicapartikeln geringer als die direkte Ionisation. Das lässt sich durch Streuprozesse der Elektronen im Volumen der Partikel erklären, so dass nur oberflächennahe Atome zur Aufladung durch Auger-Relaxation beitragen können. Die gestreuten Elektronen tragen zur Sekundärelektroneausbeute bei, sofern sie ins Vakuum emittiert werden. Die goldbeschichteten Partikel liefern daher nur einen Beitrag zur Auger-Relaxation, der von der äußeren Goldschicht stammt. Hier sind mehrere Auger-Kanäle möglich, welche allerdings mit strahlenden Abregungskanälen, die zur Röntgenfluoreszenz führen, konkurrieren.^[110]

Der Prozess mit dem größten Anteil an emittierten Elektronen ist die sekundäre Elektronenemission. Hierbei dringen die Photonen bis in tiefe Schichten der Nanopartikel ein, wo diese absorbiert werden und die Energie deponiert wird. Anschließende Relaxation der Rumpflöcher führt zur Emission von Elektronen, welche dann an benachbarten Atomen inelastisch gestreut werden. Auch aus Sekundärelektronenausbeuten lassen sich genaue Informationen über die Absorptionseigenschaften des Materials und der Größe der Nanopartikel erhalten.^[124] Es erscheint, dass bei 84 eV die meisten Photonen, die die reinen Silicapartikel treffen absorbiert werden, da die Transmission bei dieser Energie nur wenige Prozent beträgt.^[124] Bei 500 eV Photonenenergie steigt die Transmission an, so dass ca. 75% der Photonen transmittiert werden.^[124] Wird nun eine dünne Goldschale (ca. 40 nm) auf das Silicapartikel aufgebracht, so werden bei 84 eV ca. 90% der Photonen in dieser Schicht absorbiert (Annahme: ~10% Transmission bei einer flachen Goldschicht aus Ref. 124). Bei einer Erhöhung der Photonenenergie auf 500 eV bewirkt eine Steigerung der Transmission auf ca. 40%. Dies sagt aus, dass bei 84 eV die meisten Photonen durch die Goldschale absorbiert werden, wohingegen ein größerer Anteil an 500 eV Photonen bis in den Silicakern durchdringen kann. Dieser signifikante Unterschied im Absorptionsverhalten des Goldes erklärt teilweise, warum durch den Kanal der sekundären Elektronenemission fast keine Intensität im $\Delta Q=1$ Übergang bei 84 eV vorhanden ist, da kaum Photonen bis in den Silicakern vordringen können.

Die quantitative Untersuchung der Photoemission von Sekundärelektronen aus gespeicherten Nanopartikeln wird aus der statistischen Analyse der Aufladungskurven, siehe Abb. 4.2 (a) und (b), erhalten. Die Verteilung der emittierten Sekundärelektronen pro Ladungsereignis werden geeignet durch eine Poisson-Verteilung angepasst.^[164, 166] Für die reinen Silicananopartikel wurde die blaue Kurve in Abb. 4.3 angepasst, wobei nur Ereignisse mit

$\Delta Q > 1$ genutzt wurden, da der $\Delta Q = 1$ Prozess einen signifikanten Anteil an direkter Photoionisation beinhaltet. Die Verteilung von goldbeschichteten Partikeln ist stark verbreitert, wie durch die schwarze Linie in Abb. 4.3(a) gezeigt. Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse, entsprechend $\Delta Q \leq 5$ mit der Poisson-Verteilung zeigt, dass hier bei den Goldschalepartikeln eine viel bessere Übereinstimmung der experimentellen Resultate mit einer Poisson-Verteilung vorliegt, als für die reinen Silicapartikel. Dies zeigt, dass die Aufladung von goldbeschichteten Nanopartikeln durch weiche Röntgenstrahlung bevorzugt durch die Emission von Sekundärelektronen erfolgt, was einen deutlichen Unterschied zu reinen Silicananopartikeln darstellt (siehe Abb. 4.3). Dies wird als Beweis für die unterschiedlichen Aufladungsprozesse gewertet, die sich signifikant in Abhängigkeit vom Aufbau der untersuchten Partikel unterscheiden.

Des Weiteren reicht die Verteilung der Anzahl an emittierten Elektronen pro absorbiertem Photon bei 84 eV im Fall der Goldschalepartikel auf bis zu 7 Elektronen, im Gegensatz zu 3 Elektronen pro absorbiertem Photon im Fall der reinen Silicapartikel. Bei einer Photonenenergie von 500 eV ist die Verteilung der Aufladungsereignisse pro absorbiertem Photon bei beiden Partikelarten deutlich breiter als die bei 84 eV. Die Verteilung bei reinen Silicapartikeln reicht bis zu $\Delta Q \leq 7$. Bei Goldschalenpartikeln wurden einzelne Aufladungsereignisse von bis zu 25 Elektronen pro absorbiertem Photon beobachtet, was bei reinen Silicapartikeln nicht der Fall war. Abb. 4.3(b) zeigt diesen Zusammenhang für die unterschiedliche Aufladung der beiden Partikelsysteme, wobei der $\Delta Q < 15$ Bereich bezüglich der Sekundärelektronen-Emission untersucht wurde. Es gibt nämlich auch Aufladungsprozesse, die sich nicht mit einer Poisson-Verteilung anpassen lassen und im Bereich $\Delta Q > 10$ liegen (vgl. Abb. 4.3(b)). Diese Resultate zeigen einen signifikanten Unterschied im Aufladungsverhalten zwischen beiden Nanopartikelsystemen. Der Ursprung dieser Mehrfachionisation in Goldschalenpartikeln wird der Metallschale zugeordnet, was auf die delokalisierte, elektronische Struktur des Metalls zurückzuführen ist. Auch die raue Goldoberfläche, die in Abb. 4.1(b) gezeigt ist, trägt wahrscheinlich einen signifikanten Anteil zu diesem Aufladeverhalten der Nanopartikel bei. Dies kann zumindest teils durch die Verteilung der lokalen elektrischen Feldstärke an der rauen Oberfläche der Partikel zugeschrieben werden. Die Beobachtungen stehen auch in Übereinstimmung mit Resultaten an makroskopischen Oberflächen, bei denen eine bis zum Faktor 10^6 stärkere Photoemission für raue Goldoberflächen im Vergleich zu glatten Goldoberflächen beobachtet wurde.^[29]

Darüber hinaus spielt die elektronische Struktur der Materialien im Oberflächenbereich eine zentrale Rolle bezüglich der Aufladung durch weiche Röntgenstrahlung.

Die Breiten der Poisson-Verteilungen beider Proben sind bei 500 eV annähernd identisch (siehe Abb. 4.3(b)). Dies bedeutet, dass beide Materialien bei 500 eV die gleichen Eigenschaften bezüglich der Emission von Sekundärelektronen haben. Diese Resultate der Photonenenergieabhängigkeit der Poisson-Verteilung werden auch durch deren Durchschnittswerte δ wiedergegeben. Diese Werte entsprechend der durchschnittlichen Anzahl an emittierten Elektronen pro absorbiertem Photon. Im Fall der reinen Silicapartikel steigt der Wert von $\delta = 1,1 \pm 0,3$ bei 84 eV auf $\delta = 2,5 \pm 0,2$ bei 500 eV. Die Anzahl an durchschnittlich emittierten Elektronen pro absorbiertem Photon bei metallbeschichteten Silicananopartikeln ist bei 84 eV signifikant höher. Hier wurde bei dieser Photonenenergie wie auch bei 500 eV ein Wert für δ von $2,5 \pm 0,2$ ermittelt. Diese Betrachtung der δ Werte für Silicapartikel und Goldschale-Silicakernpartikeln zeigt, dass bei einer Photonenenergie von 500 eV nur bei Silicapartikeln weitere Kanäle zur Elektronenemission möglich werden, wohingegen bei den metallbeschichteten Partikeln bei der Erhöhung der Photonenenergie keine neuen Emissionskanäle möglich werden. Besonders die Zunahmen des Betrages von δ wurde im Fall der reinen Silicapartikel durch die Änderungen im Ionisationsmechanismus begründet, der vorzugsweise von der Einfachionisation bei niedrigen Photonenenergien zur Mehrfachionisation über Auger Prozesse bei steigenden Photonenenergien im Si 2p-Kontinuum wechselt. Dies ändert ebenfalls die Emission von Sekundärelektronen, wie in Ref. 164 beschrieben. Veränderungen treten aber für Goldschalenpartikel auf, da hier kaum eine Änderung von δ als Funktion der Photonenenergie beobachtet wird. Dies ist mit dem Fehlen einer definierten Absorptionskante unter 500 eV zu begründen, die neue Relaxationskanäle öffnen würde.^[124] Es gibt nur die Au 4d-Ionisation bei 335,1 bzw. 353,2 eV^[165], welche möglicherweise weitere Relaxationskanäle dieser Innerschalenlöcher durch Sekundärelektronen ermöglichen. Dies trägt zur Verteilung von Elektronen mit einer hohen kinetischen Energie bei, welche durch die Anregung des Valenzbandes erzeugt werden und anschließend inelastischen Verlustprozessen ausgesetzt sind.

Interessanterweise sind die Werte für δ , welche der mittleren Emission von Elektronen pro absorbiertem Photon entspricht, ähnlich zur Ionisationsausbeute von Atomen, die der Anzahl an emittierten Elektronen pro absorbiertem Photon entspricht.^[167] Diese Übereinstimmung ist für Nanopartikel unerwartet, bei denen die Ladungs- beziehungsweise Ionisationsprozesse

durch Sekundärelektronen dominiert werden. Offenbar sind die Relaxationswege weitgehend unabhängig vom Material und dessen Eigenschaften, so dass die mittlere Anzahl der Ladungen nach Ionisation im Fall von Silica vor allem von der Photonenenergie abhängt.

Die Poissonverteilungen sind in ihrer Form nicht symmetrisch. Hierdurch muss zwischen dem Mittelwert δ und dem Maximum der Verteilung δ_m unterschieden werden. Wie aus älteren Arbeiten bekannt, ist das Maximum der Sekundärelektronenemission δ_m für SiO₂ im Festkörper viel größer ($2,1 \leq \delta_m \leq 4,0$ bei einer maximalen Stoßenergie von $E_m = 400$ eV) als die vergleichbaren Werte für Gold ($\delta_m = 1,4$ bei $E_m = 800$ eV).^[168] Daraus folgt, dass bei 84 eV oder 500 eV der Wert δ von Silica als Festkörper ebenfalls viel größer sein sollte als für Gold. Jedoch wird, wie weiter oben schon beschrieben wurde, für eine Photonenenergie von 84 eV ein viel höherer Wert δ für Goldschalenpartikel erhalten.

Außerdem kann durch die Poissonverteilung eine Abschätzungen für Ereignisse ohne Elektronenemission nach Photoabsorption ionisierender Strahlung gegeben werden. Diese Prozesse sind mit dem vorliegenden Experiment nicht direkt erhältlich, da hier nur die Änderung des Ladungszustands detektierbar ist. Abb. 4.3 zeigt deutlich, dass ein beträchtlicher Anteil an Ereignissen mit $\delta = 0$ vorhanden sein sollte. Diese Ereignisse werden aus der Anpassung der Poissonverteilung an die Emission von Sekundärelektronen erhalten. Ein konstanter Ladungszustand nach Photoabsorption durch ionisierende Strahlung ist im Allgemeinen durch die Abbremsung der Sekundärelektronen durch inelastische Stoßprozesse zu erklären, da hierdurch die kinetische Energie der Elektronen zu gering ist, um ins Vakuum emittiert zu werden. Der Anteil dieser langsamen Elektronen, die nicht zur Aufladung beitragen, steigt mit der Ladung der Nanopartikel. Daher ist ein weiterer Beitrag zum $\Delta Q=0$ -Kanal durch das Oberflächenpotential der Partikel gegeben.^[164] Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden nur bei niedrigen Ladungszuständen der gefangenen Partikel durchgeführt. Dabei kann angenommen werden, dass die Ladungen gleichmäßig im Oberflächenbereich verteilt sind und somit durch das Oberflächenpotential nur Elektronen mit niedriger kinetischer Energie zurückgehalten werden können. Zusätzlich kann es auch sein, dass die Oberflächenladung nicht gleichmäßig über die Oberfläche des gefangenen Partikels verteilt ist, so dass die lokale Feldstärke signifikant höher ist, als die Umgebung und somit Elektronen mit einer etwas höheren kinetischen Energie das Partikel nicht verlassen können. Dies ist vor allem im Fall der rauen Oberflächen der Goldschalenpartikel zu erwarten.

Es wurden auch die Eigenschaften der hochgeladenen Partikel an der O 1s-Absorptionskante untersucht. Hierfür wurden die Partikel bis in einen Gleichgewichtszustand geladen, an dem keine weitere Aufladung mehr möglich ist. Dies entspricht im Fall der untersuchten Partikel im weichen Röntgenbereich ca. 80000 Ladungen/Partikel.^[157] Dieser Wert liegt bei ca. 10% des Rayleigh-Limits und wird durch effiziente Entladungsprozesse begrenzt, die u.a. durch das Restgas selbst im Hochvakuum zustande kommen. Dies bewirkt, dass auch Elektronen mit einer hohen kinetischen Energie, wie zum Beispiel Auger-Elektronen, nicht aus dem Partikel emittiert werden können.^[157] Diese Experimente wurden allerdings bei deutlich höheren Photonenflüssen durchgeführt, als die bisher diskutierten Ergebnisse.

Die folgend diskutierten Experimente sollen zeigen, ob O 1s NEXAFS-Spektren durch Aufladungsexperimente an Nanopartikeln erhalten werden und ob diese auch bei goldbeschichteten Silicapartikel möglich ist. Dies soll Aufschluss darüber gewähren, ob mittels Aufladungsexperimenten auch die innere Struktur von Kern-Schale-Nanopartikeln untersuchbar ist. Als Beispiel wurden ebenso die o.g. Partikelsysteme genutzt. Da Gold im Bereich der O 1s-Anregung keine Absorptionskanten besitzt, können Beiträge zur O 1s-Kante nur durch den Silicakern oder durch Verunreinigungen auf der Oberfläche, wie zum Beispiel Wasser oder sauerstoffhaltige Verbindungen, hervorgerufen werden. Für dieses Experiment an Goldschalepartikeln wurde zu Beginn der Experimente ein niedriger Ladungszustand der Partikel gewählt und die Ladung der Partikel als Funktion der Photonenenergie bei konstantem Energievorschub aufgezeichnet. Es entstehen Aufladungskurven, deren ersten Ableitung als Funktion der Photonenenergie ein NEXAFS Spektrum ergibt.^[153-156] Basierend auf der obigen Diskussion kann es sein, dass Störungen im Aufladeverhalten der Nanopartikel auftreten, die meist durch Elektronen, welche nicht das elektrische Feld des Partikels ins Vakuum verlassen können, hervorgerufen werden.^[164]

Wie in Abb. 4.4 für beide Partikelsystem zu erkennen ist, gibt es keine stufenweise Aufladung mehr. Dies ist bei hohem Photonenfluss auf die zahlreich emittierten Elektronen zurückzuführen. Im Fall der reinen Silicananopartikel ändert sich die Steigung des Ladungszustandes an der O 1s-Kante stark (siehe Abb. 4.4 (a)). Die erste Ableitung dieser Kurve entspricht dem Aufladungsstrom, wie es in Kap. 3.3.3 schon beschrieben wurde. Das Ergebnis ist in Abb. 4.4 (a) gezeigt. Es zeigt die typischen NEXAFS-Strukturen des SiO₂, wie sie auch aus der Literatur bekannt sind.^[153, 155, 156, 164]

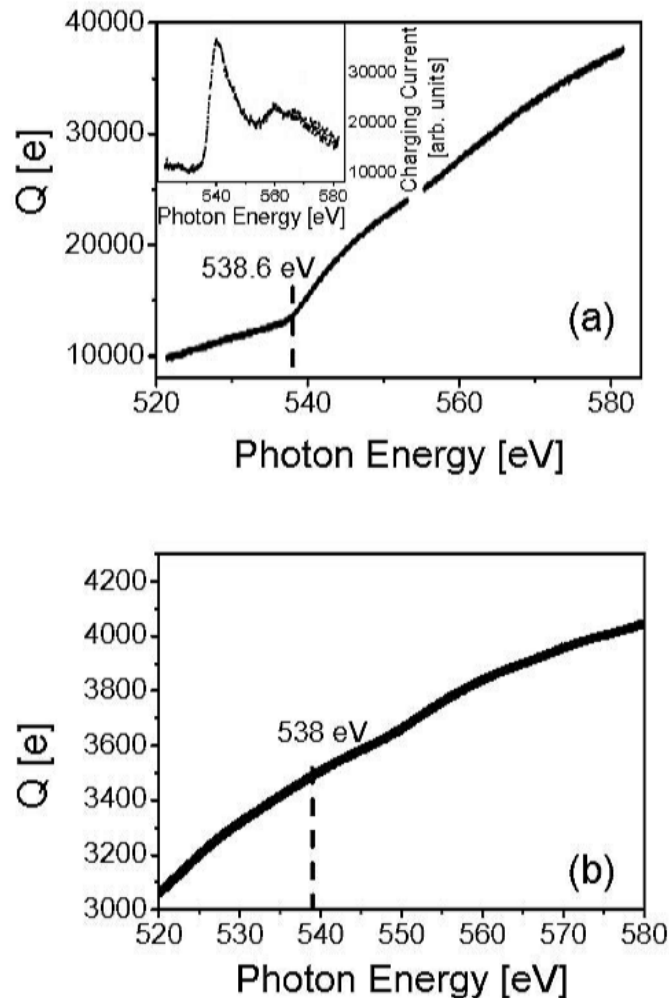


Abb. 4.4 Aufladungskurven an der O 1s Kante von (a) unbeschichteten und (b) goldbeschichteten Silicapartikeln. Der Einschub in (a) zeigt die erste Ableitung der Aufladungskurve, welche dem Ladungsstrom bzw. dem NEXAFS-Spektrum des Silica entspricht.

Die goldbeschichteten Partikel zeigen keine Änderung in der Steigung der Ladungskurve an der O 1s-Kante und damit gibt es keinen Hinweis für NEXAFS-Strukturen in diesem Energiebereich (siehe Abb. 4.4 (b)). Bei 547 eV gibt es eine schwache Änderung in der Steigung, diese lässt sich aber mit keiner NEXAFS-Struktur der in den Partikeln enthaltenen Elemente korrelieren. Dies unterstützt die Folgerung, die bereits aus den Aufladungsexperimenten bei konstanter Photonenenergie gezogen wurde, dass die Elektronen hauptsächlich aus der Goldschale emittiert werden. Dies zeigt ebenfalls, dass die Eigenschaften dünner Goldschalen von Kern-Schale-Partikeln mit der empfindlichen Aufladungs-Methode an levitierten Einzelpartikeln im Ultrahochvakuum untersucht werden können. Auch zeigt dieser Ansatz, dass die Goldschalepartikel eine völlig geschlossene Goldschale besitzen, so dass der Silicakern keinen Anteil am Ladungsprozess des Partikels besitzt um die Elektronen zu emittieren.^[164] Diese Untersuchungen wurden nur an niedrigen Ladungszuständen der gefangenen Partikel durchgeführt, deren Ladung wahrscheinlich auf

der Oberflächenschicht gleichmäßig verteilt ist und somit nur Elektronen mit niedriger kinetischer Energie im Partikel zurückgehalten werden. Zusätzlich ist es im Fall rauer Oberflächen möglich, dass die Oberflächenladung nicht gleichmäßig verteilt ist, so dass die lokale Feldstärke signifikant höher ist, als die Umgebung und somit Elektronen mit einer etwas höheren kinetischen Energie die Umgebung des Partikels nicht verlassen können.

4.2 Coulomb-Explosion von Siloxan Coblockpolymertröpfchen

Eine elektrodynamische Falle ermöglicht nicht nur die Speicherung fester Partikel, sondern auch die von Flüssigkeitströpfchen. Der besondere Aspekt besteht darin, diese Tröpfchen als Reaktoren zu nutzen, um darin in Flüssigkeiten gelöste oder suspendierte Substanzen einschließlich chemischer Reaktionen zu untersuchen. Daher ist die Charakterisierung der röntgenangeregten optischen Fluoreszenz (X-ray Excited Optical Luminescence, XEOL) von Quantendots, die in Mikroströpfchen enthalten sind, möglich.^[169] Das Tröpfchen dient damit als Küvette, in der die zu untersuchende Substanz enthalten ist. Das Fallenexperiment wurde in diesem Teil der Arbeit im Hochvakuum betrieben. Daher ist es keinesfalls möglich, wässrige Tröpfchen zu untersuchen, da der Dampfdruck des Wassers bei diesen Bedingungen zu einer spontanen Verdampfung führt.^[170] Für die im Folgenden beschriebenen Prototyp-Experimente wurde daher ein flüssiges Polymer genutzt, das einen ausreichend geringen Dampfdruck aufweist und die Durchführbarkeit derartiger Experimente durch Anregung mit durchstimmbarer, weicher Röntgenstrahlung aufzeigt. Die chemische Struktur der repetitiven Einheit des als Dispersionsmedium genutzten Siloxan-Block/Graft Copolymers DPB-732 ist in Abb. 4.5 gezeigt. Die Probe wird mittels einer Piezodüse bei Normaldruck in Form von einzelnen, geladenen Tröpfchen aus einem Wasser-Siloxan-Block/Graft Copolymer-Gemisch mit einem mittleren Durchmesser von 80 µm in die Falle eingesprüht. Der Wasseranteil ist zur Einstellung der Viskosität der Flüssigkeit notwendig, da die Piezodüse zum Versprühen in Mikroströpfchen nur mit niederviskosen Flüssigkeiten arbeiten kann. Sobald ein Tröpfchen in der Falle gefangen ist, wird die Vakuumkammer geschlossen und langsam evakuiert, wobei der Wasseranteil vollständig verdampft und ein Siloxan-Block/Graft-Copolymertröpfchen mit einem Durchmesser von ca. 10 µm in der Falle verbleibt.

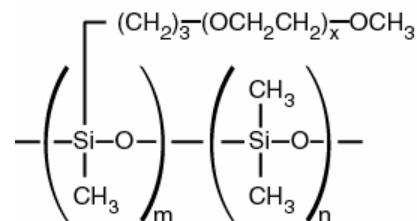


Abb. 4.5 Chemische Struktur des Siloxan-Block/Graft-Copolymers DPB-732

Von besonderem Interesse ist auch hier, wie im vorhergehenden Kapitel zur Charakterisierung von Silicakern-Goldschalepartikeln beschrieben, die Untersuchung der

Aufladung der flüssigen Tröpfchen. Diese Aufladung führt zur Deformation der Partikel, sobald eine Oberflächenladung nahe der Stabilitätsgrenze, die auch als Rayleigh-Limit bekannt ist (siehe Kap. 2.4), erreicht ist.^[128, 132] An diesem Punkt hat die Oberflächenspannung die gleiche Größe wie die Coulombabstoßungskräfte der Oberflächenladung. Es kommt dadurch zur Ausbildung von Quadrupol-Schwingungen des Tröpfchens, was zur Emission von hochgeladenen, kleinen Tröpfchen, den sogenannten Ralyeigh-Jets führt.^[128, 132]

Zur Messung der Oberflächenspannung von hochgeladenen, levitierten Flüssigkeitströpfchen wurden Siloxan Block/Graft Copolymertröpfchen in die elektrodynamische Falle injiziert und mittels Mie-Streuung deren Größe bestimmt. Durch die Messung der Intensitätsänderung des gestreuten Laserlichts mit einer Avalanche Photodiode (APD) kann die Eigenfrequenz des Tröpfchens in der Falle durch Fourier-Transformation bestimmt werden. Hieraus kann das Ladungs-zu-Masse-Verhältnis (Q/M) berechnet werden (siehe Kap. 2.2.1).^[104] Sobald die Speicherbedingungen stabil eingestellt sind, wird das gespeicherte Tröpfchen mittels weicher Röntgenstrahlung mit einer definierten Photonenenergie aufgeladen. Bei konstant gehaltenen Fallenparametern ändert sich die Eigenfrequenz des Partikels in Abhängigkeit der Ladung. Durch diese Frequenz ϖ_r und den aus Kap. 2.2.1 bekannten Fallenparametern V_0 , z_0 und Ω ist es mit Gl. (4.1) möglich, das Ladungs-zu-Masse-Verhältnis (Q/M) zu bestimmen.

$$\varpi_r = \frac{1}{2} \sqrt{2} \left(\frac{Q}{M} \right) \frac{V_0}{z_0^2 \Omega} \quad (4.1)$$

Im Gegensatz zu festen Nanopartikeln, bei denen eine monoton zunehmende Aufladung beobachtet wird, kommt es bei der Aufladung eines Tröpfchens zu periodisch auftretenden rapiden Änderungen der Partikelfrequenz und somit des Ladungs-zu-Masse-Verhältnisses, wie es in Abb. 4.6 gezeigt ist. Hier sind die Punkte des Masse- und Ladungsabwurfes gut an den Maxima der Partikelfrequenz zu erkennen und das Tröpfchen hat hier das höchste Ladungs-zu-Masse-Verhältnis erreicht. Zur Verringerung der Coulombabstoßungskräfte wirft es vor allem elektrische Ladung und in geringerem Umfang auch Masse ab. Zwischen den Abwürfen ist das Aufladeverhalten der Tröpfchen identisch zu den im vorherigen Kapitel untersuchten Silica- bzw. Silicakern-Goldschalepartikeln.

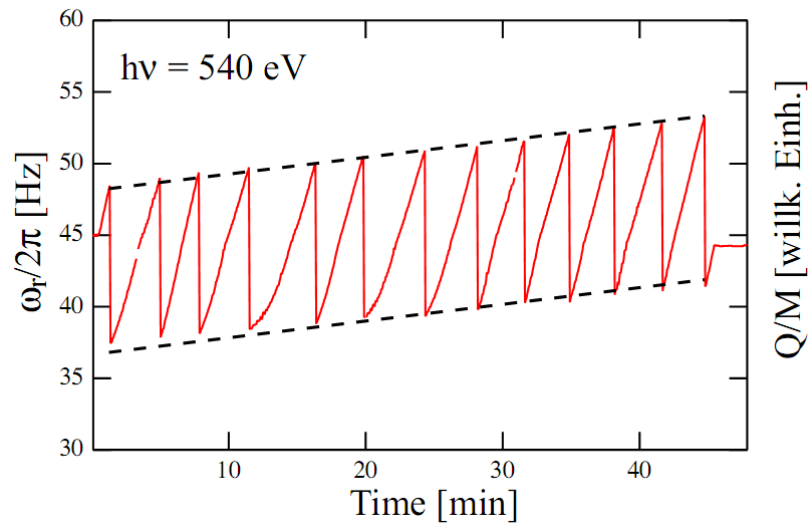


Abb. 4.6 Änderung der Partikelfrequenz in Abhängigkeit der Zeit eines levitierten Siloxan Block/Graft Copolymertröpfchens während des Aufladeprozesses bei einer konstanten Photonenenergie von 540 eV.

Die Verhältnisse zum Zeitpunkt des Stabilisierungsprozesses durch Coulomb-Explosion unter Emission von Masse und Ladung sowie direkt nach den Abwurfprozessen sind in Abb. 4.7 bei einer konstanten Photonenenergie von 540 eV gezeigt. Es werden zur Verdeutlichung nur die maximalen und minimalen Ladungs-zu-Masse-Verhältnisse des jeweiligen Abwurfes dargestellt.

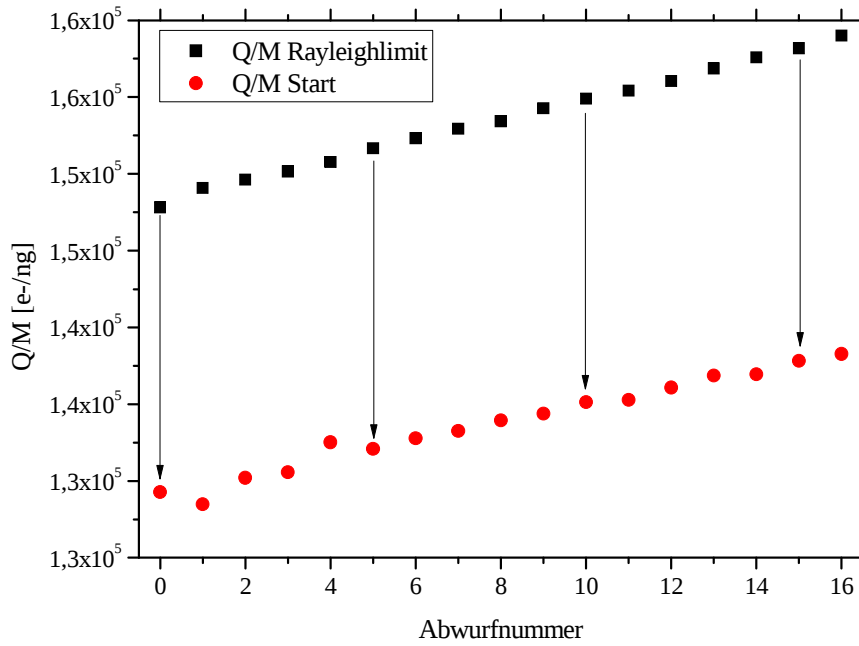


Abb. 4.7 Ladung-zu-Masse-Verhältnis eines Siloxan Block/Graft Copolymertröpfchens. In schwarzer Farbe sind die Verhältnisse zu den Zeitpunkten des Ladungs- und Masseabwurfs, in roter Farbe sind die Verhältnisse der resultierenden Partikel gezeigt. Die experimentellen Parameter der Falle sowie die Photonenenergie (540 eV) sind konstant gehalten worden. Die Pfeile verdeutlichen für exemplarische Ereignisse, welche Ladungs-zu-Masseverhältnisse vor und nach dem Masseabwurf ermittelt worden sind.

Mit der Kenntnis von Q/M , des Tröpfchendurchmessers d_0 und der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 ist es anschließend möglich, die Oberflächenladung des Tröpfchens Q zum Zeitpunkt des ersten Masseabwurfs durch Coulomb-Explosion unter Nutzung des Rayleigh-Limits zu bestimmen und mit Gl. (4.2) die Oberflächenspannung σ zu errechnen.

$$\sigma = \frac{Q^2}{8\pi^2 \epsilon_0 d^3} \quad (4.2)$$

Da zum Zeitpunkt des ersten Masse- und Ladungsabwurfes die Parameter absolute Ladung und der Durchmesser des Tröpfchens bekannt sind, lässt sich die Oberflächenspannung σ für das Rayleigh-Limit für dieses Siloxan/Graft Copolymer berechnen. Der Wert hierfür beträgt $3,22 \cdot 10^{-2} \text{ mNm}^{-1}$ und wird für die Partikelgrößenberechnung an den Punkten der nachfolgenden Masseabwürfe als konstant gesetzt, da die maximale Oberflächenspannung als konstant angenommen werden kann.^[171] Damit können die zugehörigen Partikeldurchmesser d berechnet werden und anschließend als Startdurchmesser der nachfolgenden Aufladungskaskade gesetzt werden, so dass damit die Massen- und Ladungsdifferenz des

nachfolgenden Abwurfs bestimmt werden kann. Die hierdurch ermittelten Durchmesser der Partikel sind in Abb. 4.8 gezeigt und in Tabelle 4.1 aufgelistet.

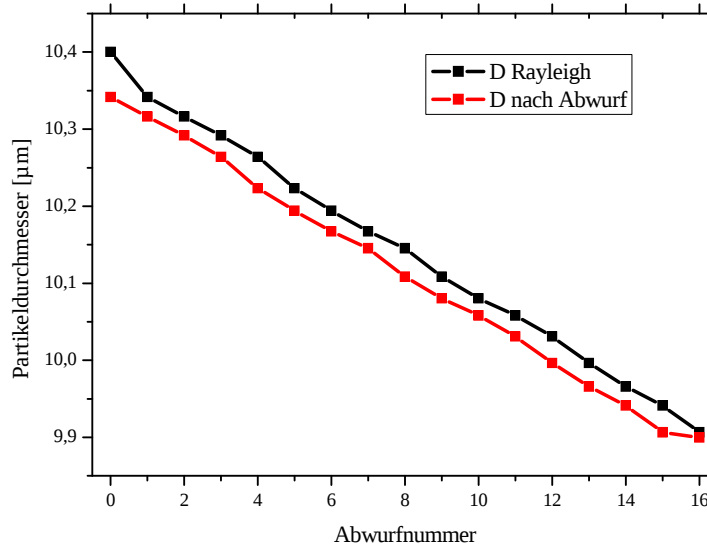


Abb. 4.8 Resultierende Durchmesser eines Siloxan-Block/Graft-Copolymertröpfchens vor (schwarze Kurve) und nach (rote Kurve) des Ladungs- und Masseabwurfs bei einer konstanten Photonenenergie von 540 eV.

Die absoluten Massen- und Ladungsdifferenzen der einzelnen Abwürfe sind ebenfalls in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1 Auflistung der berechneten Tröpfchendurchmesser und Massen- sowie Ladungsdifferenzen der einzelnen Coulombexplosionen. Die Durchmesser zum Zeitpunkt der Coulombexplosion werden auch als Startwerte für den Aufladeprozess verwendet.

Abwurf	D Rayleigh [μm]	D Start [μm]	Δ Masse [ng]	Δ Ladung [e ⁻]
1	10,4	10,34	0,01011	12440
2	10,34	10,31	0,00431	12722
3	10,31	10,29	0,00414	11930
4	10,29	10,26	0,00475	12025
5	10,26	10,22	0,00684	11453
6	10,22	10,19	0,00485	11821
7	10,19	10,16	0,00447	11649
8	10,16	10,14	0,00364	11528
9	10,14	10,10	0,00603	11671
10	10,10	10,08	0,00457	11579
11	10,08	10,05	0,00362	11304
12	10,05	10,03	0,0044	11537
13	10,03	9,99	0,00555	11525
14	9,99	9,96	0,00485	11332
15	9,96	9,94	0,00393	11446
16	9,94	9,91	0,00547	11434
17	9,91	9,9	0,00104	10901

Aus den ermittelten Durchmessern wurden anschließend die Tröpfchenmassen und die absoluten Oberflächenladungen Q bestimmt. Mit diesen Parametern wurde der Spaltbarkeitsparameter X (siehe Kap. 2.4) berechnet und in Abb. 4.9 aufgetragen.^[128] Dieser ist ein Maß für die Stabilität des Tröpfchens gegenüber der Coulomb-Explosion. Der Spaltbarkeitsparameter des untersuchten Siloxan-Block/Graft-Copolymer beträgt $0,746 \pm 0,02$. Da dieser Wert kleiner eins ist zeigt er, dass das Tröpfchen sich durch den Ladungs- und Masseabwurf wieder stabilisiert hat. Der nahezu konstante Wert von X nach den einzelnen Abwürfen ist ein Beweis dafür, dass die prozentuale Ladungs- und Masseemission aus dem Tröpfchen konstant ist. Bisherige Untersuchungen der Coulombexplosion von Ethylenglycol aus den Ref. 126, 128 zeigen, dass auch dort eine konstante Ladungs- und Masseemission stattfand.

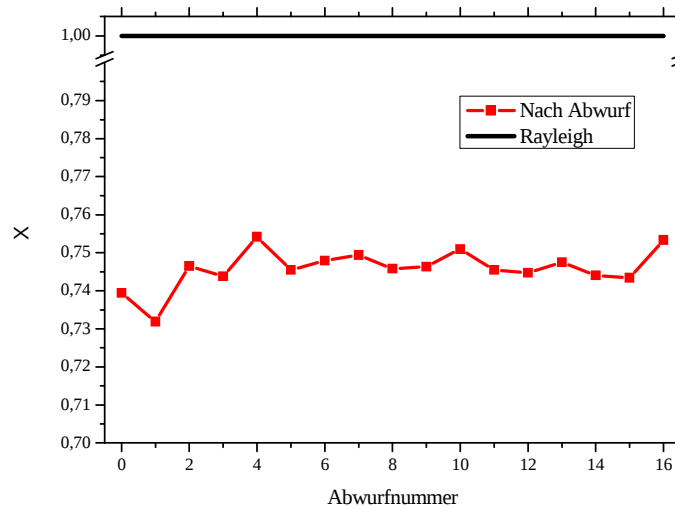


Abb. 4.9 Spaltbarkeitsparameter X eines Siloxan Block/Graft Copolymertröpfchens vor und nach Ladungs- und Masseabwurf bei einer konstanten Photonenenergie von 540 eV. Der Parameter wurde für das Rayleigh-Limit als konstant $X = 1$ gesetzt.

Der große Unterschied zwischen der experimentell ermittelten Oberflächenspannung und der Literaturangabe ($\sigma_{\text{Literatur}} = 22 \text{ mNm}^{-1}$,^[172] $\sigma_{\text{Experiment}} = 3,217 \cdot 10^{-2} \text{ mNm}^{-1}$) kann durch die Erwärmung des Tropfens durch die weiche Röntgenstrahlung und den eingesetzten Laser zur Beobachtung des Tröpfchens erklärt werden. Für die hier verwendeten Parameter der Photonenenergie ($h\nu = 540 \text{ eV}$) und die Strahlungsintensität von $1 \cdot 10^9 \text{ Photonen}/\mu\text{m}^2 \text{ s}$ für die weiche Röntgenstrahlung sowie einer Laserleistung von 40 mW ($\lambda = 532 \text{ nm}$) und einer Absorption von 1% im Tröpfchen lässt sich mit dem Stefan-Boltzmann-Gesetz (Gleichung (4.3)) die Temperatur des Tröpfchens berechnen.

$$T = \sqrt[4]{\frac{15h^3 c^2 P}{2\pi^5 k_B^4 A}} \quad (4.3)$$

Mit der Planck-Konstante h , der Lichtgeschwindigkeit c , der eingestrahlt Leistung P , der Boltzmann-Konstante k_B und der Kugeloberfläche A ergibt sich, dass sich das Tröpfchen auf eine Temperatur von ca. 408 ± 3 K erwärmt hat (siehe Berechnung im Anhang).

Das Verhältnis aus den Massen der Partikel vor bzw. nach dem Abwurf ergibt, dass bei jedem Abwurfvorgang der gleiche Massenanteil aus dem Tröpfchen emittiert wird. Weiterhin wurde bestimmt, dass jeweils $13,6 \pm 0,2\%$ der Ladung des Partikels mit der emittierten Masse ($<1\%$) aus dem Tröpfchen entfernt werden. Die Mittelwerte der Verhältnisse der emittierten Ladung und Masse sowie des Durchmessers sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die Veränderung des Durchmessers, der Masse sowie der Ladung des Tröpfchens bei den einzelnen Abwurfprozesse ist in Abb. 4.10 dargestellt.

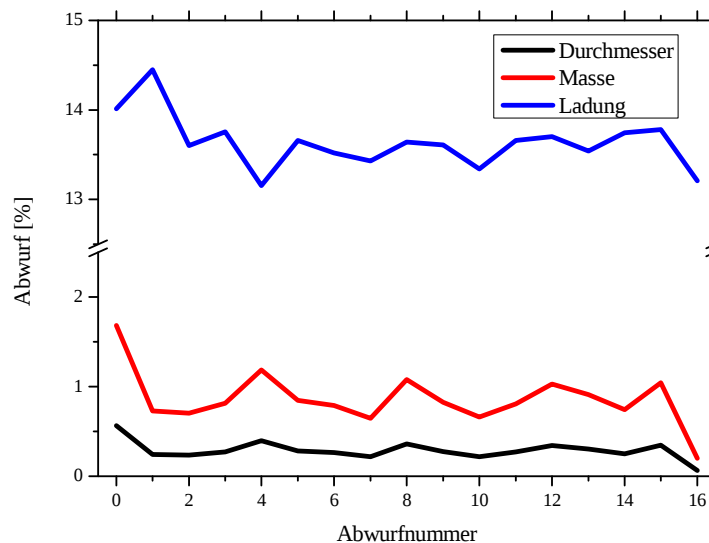


Abb. 4.10 Veränderung der Ladung (blau), der Masse (rot) und des Durchmessers (schwarz) des Siloxan-Block/Graft-Copolymertröpfchens bei Coulomb-Explosionen bei einer Photonenenergie von 540 eV.

Tabelle 4.2 Mittelwerte und Standardabweichungen der relativen Veränderung des Partikeldurchmessers, der Masse und der Ladung von Siloxan-Block/Graft-Copolymertröpfchen nach dem Ladungs- und Masseabwurf durch Coulomb-Explosion, wobei die Fallenparameter und die Photonenenergie ($E = 540$ eV) konstant gehalten wurden.

Parameter	Mittelwert der Veränderung	Standardabweichung
Durchmesser	0,3%	$\pm 0,1$
Masse	0,9%	$\pm 0,3$
Ladung	13,6%	$\pm 0,3$

Ein Vergleich der experimentellen Ergebnissen mit den Resultaten von Duft et al.^[128], die für die Untersuchung dieses Prozesses Ethylenglycol verwendeten, ergibt, dass unter den hier verwendeten Bedingungen von dem verwendeten Siloxan-Block/Graft-Copolymer weniger Ladung aber mehr Masse emittiert wurde. Der Vergleich der Daten ist in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.3 Vergleich der emittierten Ladung und Masse aus dem Siloxan-Block/Graft-Copolymertröpfchen aus DPB-732 und Ethylenglycol nach Duft et al.^[128] und Fong et al.^[126]

Emittierte	DPB-732	Ethylenglycol ^[128]	Ethylenglycol ^[126]
Ladung	13,6% ±0,2	33%	35%
Masse	0,9% ±0,3	0,3%	Nicht angegeben

Die beobachteten Unterschiede können zum einen den Grund haben, dass ein anderes Material und zum anderen Röntgenstrahlung zur Aufladung der Tröpfchen verwendet wird. Allerdings können auch andere Parameter Einfluss nehmen: So finden die Experimente bei Duft et al.^[128] sowie Fong et al.^[126] bei Raumtemperatur und Normaldruck statt. Auch hat die von Duft et al. und Fong et al. verwendete Substanz Ethylenglycol eine kleinere molare Masse ($M_{\text{Ethylenglycol}} = 62,07 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{DPB-732}} = 20000 \text{ g mol}^{-1}$), geringere Viskosität (1800 cp für DPB-732^[172], 13,8 cp für Ethylenglycol^[170]) und höhere Oberflächenspannung (Ethylenglycol 47,7 mNm^[170]). Daher lässt sich nur abschätzen, weshalb die Oberflächenspannung des Siloxan Block/Graft Copolymertröpfchens so weit von der bei Raumtemperatur abweicht ($\sigma_{\text{Literatur}} = 22 \text{ mNm}^{-1}$ ^[172], $\sigma_{\text{Experiment}} = 3,217 \cdot 10^{-2} \text{ mNm}^{-1}$). Die Temperatur des Tröpfchens kann sich durch die Bestrahlung mit dem Laser sowie durch die für die Aufladung verwendete weiche Röntgenstrahlung deutlich gegenüber Raumtemperatur erwärmen.^[97] Da aber keine quantiativen Daten zur Absorption des Laserlichts ($\lambda=532 \text{ nm}$) vorhanden sind, kann die im Tröpfchen absorbierte Leistung nur grob abgeschätzt werden. Für die genaue Bestimmung der kritischen Oberflächenspannung bei Raumtemperatur sowie die Bestimmung der kritischen Temperatur T_c zur Berechnung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Temperatur nach Eötvös müsste die Falle und somit das Tröpfchen temperiert werden. Dies war aber mit dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Aufbau nicht möglich.

Das Experiment hat aufgezeigt, dass es möglich ist, die kritische Oberflächenspannung von Nanotröpfchen durch die Messung der Oberflächenladung zu bestimmen. Außerdem zeigt es, wie auch die Erkenntnisse aus der Literatur für ein anderes Material, dass während der Coulombexplosion immer der gleiche Masse- und Ladungsanteil emittiert wird.

5 Experimente an aerodynamisch fokussierten Nanopartikeln

Zur Untersuchung der Nanopartikel ohne Wechselwirkungen mit einem Substrat gibt es alternativ zur Nutzung von gespeicherten Einzelpartikeln in einer elektrodynamischen Falle den Ansatz des Nanopartikelstrahls, der in diesem Kapitel diskutiert wird.

Wenn die Partikel anorganische und stabile Systeme enthalten, stellen Fallenexperimente einen geeigneten Weg der Untersuchungen dar. Allerdings können Strahlenschäden bei empfindlichen, organischen Systemen die Partikel verändern. In Abb. 5.1 sind als typisches Beispiel für Strahlenschäden Veränderungen der Photonenabsorption von empfindlichen Moleküle, wie z.B. Aminosäuren, gezeigt.^[35, 142]

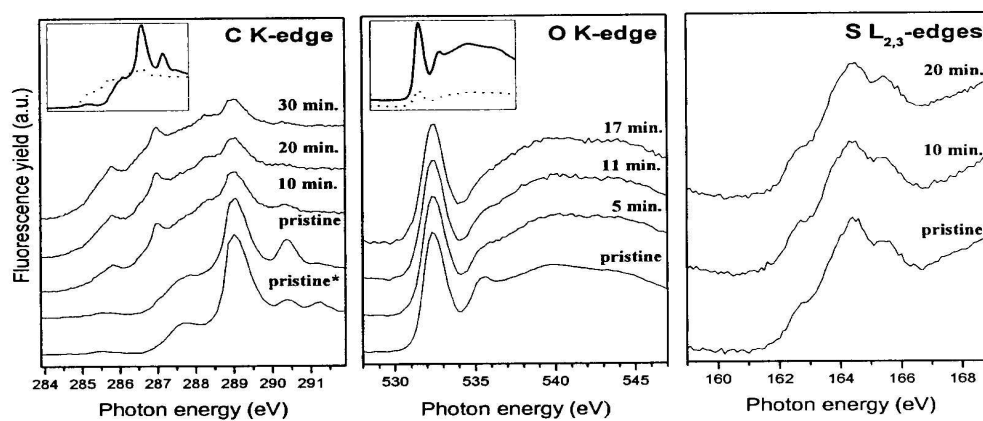


Abb. 5.1 Strahlenschäden bei NEXAFS-Messungen an oberflächendeponiertem Cystein^[35, 142]

Die in Abb. 4.11 dargestellten Resultate beruhen auf deponiertem Cystein und zeigen, dass die Substanzen bei Bestrahlung durch die ionisierende Strahlung über photoinduzierte Prozesse zerfallen. So zeigt das C 1s-Spektrum eine Abnahme des dominanten Maximums bei 289 eV welches dem $C\ 1s \rightarrow \Pi^*$ ($C=O$) Übergang zuzuordnen ist (vgl. Abb. 4.11(a)). Nach ca. 10 min bildet sich ein weiteres Maximum bei ca. 290,4 eV aus, welches dem photolytisch gebildeten CO_2 zugeordnet werden kann.^[35] Auch zeigen sich über die Bestrahlungszeit hinweg eindeutige Zeichen für die Ausbildung von Doppelbindungen. Im C 1s Spektrum bilden sich nach ca. 10 min weitere, scharfe Signale bei ca. 285,8 eV und 287,0 eV aus. Diese sind im Bereich der $C\ 1s \rightarrow \Pi^*$ (C-C) bzw. (C-N) Übergänge und zeigen, dass es durch die Bestrahlung mit weicher Röntgenstrahlung es zu einer Ablösung von Wasserstoff aus dem Cystein kommt. An der O 1s-Kante zeigen sich keine Änderungen in der Lage des Maximums, jedoch nimmt über die Zeit die Intensität dieser Resonanz ab (vgl. Abb. 4.11(b)).

Dies lässt auf eine Verringerung des Sauerstoffanteils in der Probe schließen, da CO₂ durch die ionisierende Strahlung abgespalten wird. Im S 2p-Spektrum sind nur geringe Änderungen aufgrund von Strahlenschäden zu beobachten (vgl. Abb. 4.11(c)). Das beruht darauf, dass sich entweder die chemische Umgebung des Schwefels der Thiolgruppe kaum verändert oder nur eine geringere Strahlenschädigung bei der geringen Photonenenergie an Cystein ergibt.

Verwendet man das in Kap. 3.2.2 beschriebene Partikelstrahlexperiment zur Untersuchung empfindlicher nanopartikuärer Proben, so ergibt sich folgende Abschätzung bezüglich der Strahlenbelastung pro Nanopartikel. Unter der Annahmen, dass durch den Undulator des Strahlrohres, in diesem Fall des UE 49/2-PGM1 bei BESSY II, ca. $1 \cdot 10^{11}$ bis $1 \cdot 10^{13}$ Photonen/s/0,1 A/0,1% dE erzeugt werden und diese auf eine Fläche mit einem Durchmesser von ca. 100 μm fokussiert werden, ergibt sich eine Photonendichte von $1,2 \cdot 10^9$ Photonen/($\mu\text{m}^2 \text{ s}$).^[138, 141] Ein weiterer Parameter zur Abschätzung der Anzahl von Photonen, die maximal auf ein Partikel treffen, ist der Durchmesser der Partikel. Dieser liegt im Bereich von ca. 25 – 250 nm. Wenn nun eine Geschwindigkeit der Partikel im Vakuum von ca. 300 m/s angesetzt wird, wie es in Ref. 147 angegeben ist, so beträgt die Verweildauer der Partikel in der Röntgenstrahlung ca. 300 ns. Mit diesen Parametern und einem maximalen Durchmesser der Partikel von 250 nm ergibt sich, dass jedes Partikel von maximal acht Photonen getroffen werden kann. Um sicherzustellen, dass ein Partikel nur von einem Photon getroffen wird, muss der Austrittsspalt des Strahlrohres verkleinert werden. Hierdurch wird sowohl die Photonenzahl als auch die spektrale Bandbreite der weichen Röntgenstrahlung verringert.

Eine weitere grundsätzliche Abschätzung zum Ansatz des Nanopartikelstrahls liegt in der Bestimmung der mittleren Anzahl von Partikeln im Wechselwirkungszentrum mit der weichen Röntgenstrahlung. Hierfür wurde die Anzahl an Partikeln im Aerosol aus einer Lösung von 2 g/l der untersuchten Substanz in Wasser vor der aerodynamischen Linse mittels eines Kondensationskeimzählers (Condensation Partikel Counter, CPC) bestimmt. Im Mittel sind $3 \cdot 10^7$ Partikel/Sekunde vor der kritischen Blende des Linsensystems gezählt worden. Da die Linse für diese Partikel in diesem Größenbereich eine Transmission von ca. 90% hat, werden ca. $2,7 \cdot 10^7$ Partikel/Sekunde durch die aerodynamische Linse ins Hochvakuum überführt und auf einen Strahldurchmesser von ca. 500 μm fokussiert. Mit der Annahme, dass alle Partikel gleichmäßig im Strahl verteilt sind und durch die Lichtquelle eine Rechteckfläche als Interaktionsareal erzeugt wird, welches ca. 18% der Gesamtfläche des

Partikelstrahlstrahls beträgt, ergibt sich, dass ca. $4,9 \cdot 10^6$ Partikel innerhalb von einer Sekunde von Photonen getroffen werden. Es ist zu beachten, dass im Mittel bei diesen Partikelkonzentrationen immer zwei Partikel im Wechselwirkungsbereich sind. Diese Anzahl kann aber bei vorgefertigten Partikeln durch die Konzentration in Lösung so eingestellt werden, so dass sich im Mittel nur ein einziges Partikel im Wechselwirkungsbereich mit der weichen Röntgenstrahlung befindet. Auch kann mit dieser Abschätzung der Abstand zwischen den Partikeln abgeschätzt werden. Bei einer Gleichverteilung dieser Anzahl an Partikeln im Partikelstrahl beträgt der Abstand im Mittel ca. $3,5 \mu\text{m}$. Dieser Abstand stellt sicher, dass die emittierten Elektronen mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht mit benachbarten Nanopartikeln wechselwirken können, so dass sekundäre Stoßprozesse weitgehend ausgeschlossen werden.

Die genannten Abschätzungen beruhen auf maximal möglichen Annahmen. In der Realität ist die Anzahl an Photonen, die mit den Partikeln wechselwirken aber geringer, da zum einen der Austrittsspalt zur Vermeidung von zu vielen herausgeschlagenen Elektronen so weit verkleinert wurde, dass der Detektor nicht an die Sättigungsgrenze stieß und zum anderen die Absorptionsquerschnitte der einzelnen untersuchten Elemente stark von der verwendeten Photonenenergie abhängen. Die Anzahl der detektierten Partikel ist in dieser Näherung sehr nah an der Realität, da die genaue Anzahl an Partikeln sowohl durch die Variabilität der Konzentration und Größe der verwendeten Partikel und somit die Transmission der aerodynamischen Linse sehr genau einstellbar ist und dadurch kaum kleiner wird.

Anhand der genannten Annahmen und Abschätzungen kann angenommen werden, dass empfindliche Substanzen frei von Strahlenschäden charakterisiert werden können. Die Dichte der Partikel im Strahl ist hoch, so dass im Mittel mindestens ein Partikel im Wechselwirkungsbereich mit der weichen Röntgenstrahlung zu finden ist. Abb. 5.2 zeigt einzelne, im Rahmen der Arbeit mit dem Partikelstrahlexperiment erhaltenen Rohspektren von Cystein im Bereich der S 2p- und O 1s-Anregung, welche über längere Zeiträume hinweg keine spektralen Veränderungen aufzeigen.

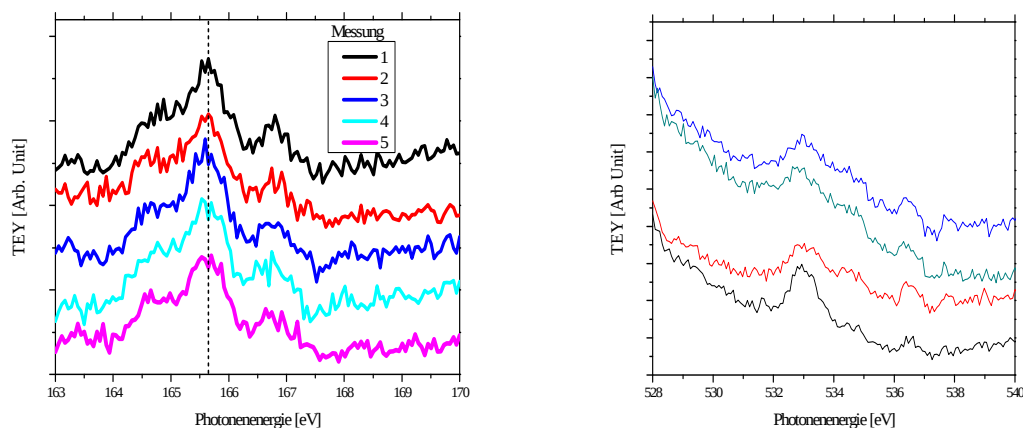


Abb. 5.2 Einzelne Rohspektren von Cystein bei pH 5 an der S 2p und O 1s Kante, die mit dem Partikelstrahlexperiment aufgenommen wurden. Es sind keine spektralen Veränderungen der Spektren durch Strahlenschäden erkennbar.

Aufgrund dieser ersten Ergebnisse und der obigen Abschätzungen wurde für diesen Teil der Arbeit ein Partikelstrahlexperiment verwendet um Strahlenschäden auszuschließen, da sich stets eine frische Probe im Wechselwirkungsbereich mit der weichen Röntgenstrahlung befindet.

5.1 Freie Aminosäure Nanopartikel

Die Unterscheidung der zwei fast identischen Aminosäuren Cystein und Methionin mittels NEXAFS-Spektroskopie zeigt die hohe Selektivität dieser Methode.^[110, 142, 173-176] Als Test für die Empfindlichkeit des experimentellen Aufbaus und als Vergleich für Veränderung der NEXAFS-Spektren durch die Oberflächenbindung dieser Substanzen sind reine schwefelhaltige Aminosäuren verwandt worden, welche sich nur geringfügig durch die Form und Lage der NEXAFS-Strukturen unterscheiden. Aus Untersuchungen an der Schwefel 1s-Kante ist bekannt, dass das Ersetzen des Thiolwasserstoffes in Cystein durch eine Methylgruppe zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximum um ca. 0,2 eV zu höherer Energie führt.^[174] Abb. 5.3 zeigt eine Übersicht unterschiedlicher Schwefelverbindungen an der Schwefel 1s-Kante, wobei die Elektronegativität der umgebenden Atome um den Schwefel von oben nach unten sinkt.^[170] Es ist erkennbar, dass durch die Verringerung der Elektronegativität die Übergänge an der 1s-Kante stark zu niedrigeren Photonenergien verschieben.

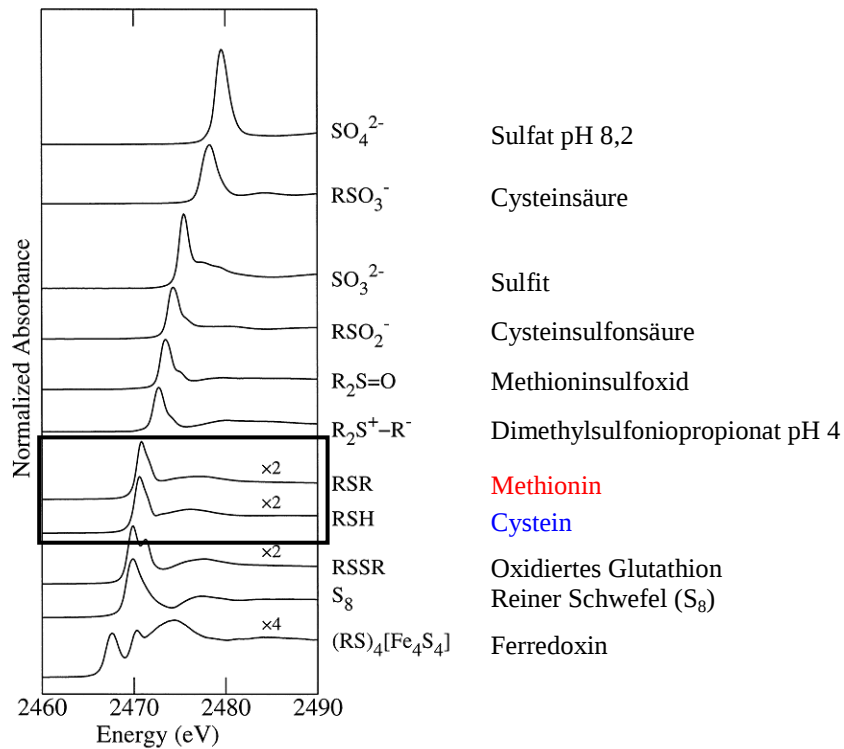


Abb. 5.3 Übersicht der spektralen Verschiebung von verschiedenen auf Oberflächen deponierten Schwefelverbindungen an der S 1s-Kante. ^[174]

In Abb. 5.4 sind die NEXAFS-Spektren verschiedener Schwefelverbindungen an der Schwefel 2p-Kante gezeigt. Der Vergleich der spektralen Verschiebungen in diesen Spektren an der Schwefel 1s-Kante und 2p-Kante zeigt für die steigende Elektronegativität der umgebenden Atome um das untersuchte Schwefelatom durchwegs eine Verschiebung der dominierenden NEXAFS-Strukturen zu höheren Photonenenergien.

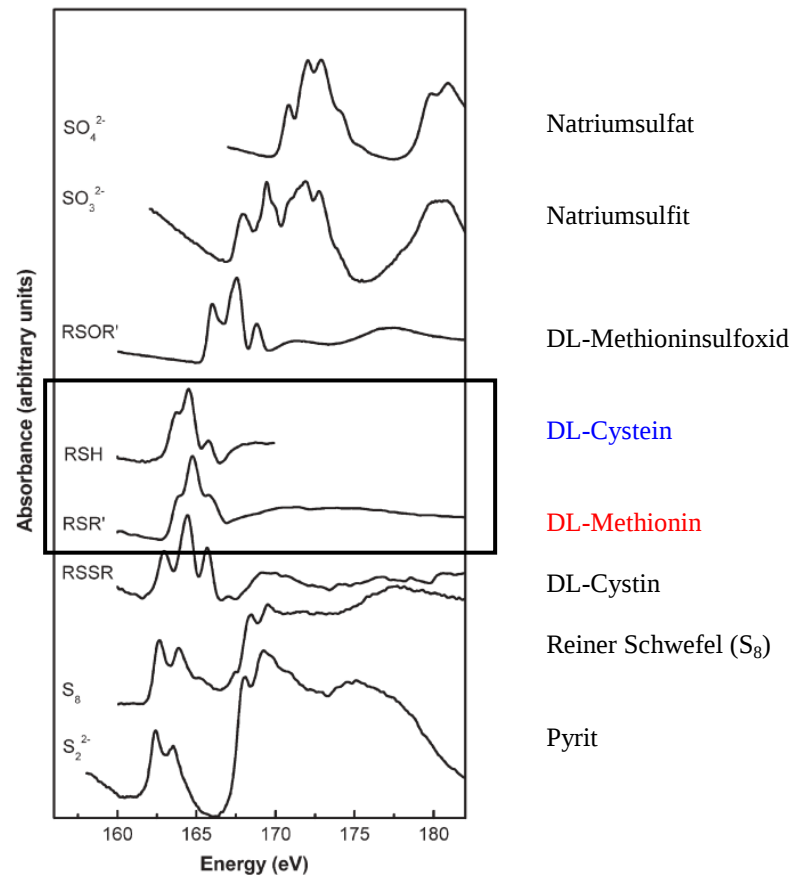


Abb. 5.4 Übersicht der spektralen Verschiebung von unterschiedlichen auf Oberflächen deponierten Schwefelverbindungen an der S 2p-Kante.^[173]

Da die relativen Verschiebungen der NEXAFS-Strukturen der verschiedenen Systeme von den Valenzorbitalen bzw. den unbesetzten Molekülorbitalen abhängt, können auch die NEXAFS-Spektren an der Schwefel 1s-Kante für einen Vergleich mit den in dieser Arbeit erhaltenen Spektren herangezogen werden, sofern die Auswahlregeln für die Übergänge beachtet werden.

Abb. 5.5(a) zeigt die im Rahmen dieser Arbeit im Nanopartikelstrahl erhaltenen NEXAFS-Spektren von Cystein und Methionin an der S 2p-Kante. Dafür wurde jeweils eine wässrige Lösung mit einer Konzentration von 2 g/l aus Cystein bzw. Methionin mit einem Atomizer versprüht und das erhaltene Aerosol anschließend durch einen Diffusionstrockner geleitet, welcher das enthaltene Wasser entzieht. Hierbei entsteht ein Aerosol aus Nanopartikeln der reinen Substanzen mit einer Größenverteilung von ca. 50 nm bis 500 nm. Dieses Aerosol aus trockenen Nanopartikeln wird anschließend mit dem aerodynamischen Linsensystem ins Hochvakuum überführt, um dort mit weicher Röntgenstrahlung charakterisiert zu werden.

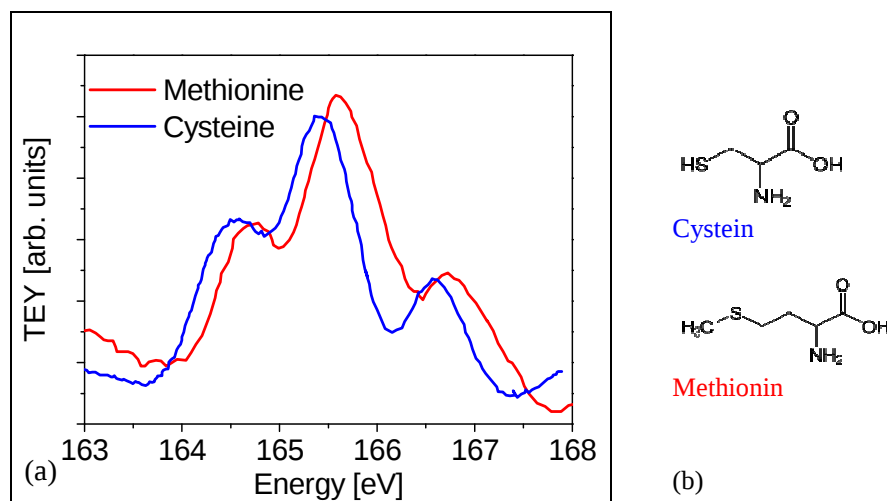


Abb. 5.5(a) Vergleich von NEXAFS Spektren freier Nanopartikel aus Methionin und Cystein an der S 2p-Kante. Die Partikel wurden mit einer aerodynamischen Linse im Nanopartikelstrahl ins Hochvakuum überführt; (b) Strukturformeln der untersuchten Substanzen.

Für Cystein ergibt sich, wie in Abb. 5.5 (a) zu erkennen ist, ein für ein Thiol typisches NEXAFS-Spektrum an der Schwefel 2p-Kante mit den drei charakteristischen Banden bei 164,4 eV, 165,4 eV und 166,5 eV. Diese Maxima sind den folgenden Übergängen zuzuordnen:^[177]

Das Maximum bei 164,4 eV ist durch den σ^* (C-S) S 2p_{3/2}-Übergang zu erklären. Bei 165,4 eV ist eine Überlagerung der zwei Übergänge σ^* (C-S) S 2p_{1/2} und π^* (CH₂) S 2p_{3/2}, wobei die σ^* (C-S) S 2p_{1/2}- sowie π^* (CH₂) S 2p_{1/2}-Übergänge durch die Spin-Bahnaufspaltung von 1,2 eV gut lokalisierbar sind. So liegt der σ^* (C-S) S 2p_{1/2}-Übergang bei 165,6 eV und der π^* (CH₂) S 2p_{1/2}-Übergang bei 165,3 eV, da der Spin-Bahn-aufgespaltene Teil dieses Übergangs bei 166,5 eV liegt.

Die NEXAFS-Übergänge im Spektrum des Methionins sind mit den identischen Argumenten folgendermaßen erklären: Das Maximum bei 164,6 eV ist dem σ^* (C-S) S 2p_{3/2}-Übergang zuzuordnen. Das Maximum bei 165,5 eV ist, wie beim Cystein eine Mischung der σ^* (C-S) S 2p_{1/2}- und π^* (CH₂) S 2p_{3/2}-Übergänge. Die Bande bei 166,6 eV ist dem Spin-Bahn aufgespaltenen Teil des π^* (CH₂) S 2p_{1/2}-Übergangs zuzuordnen.

Ein Vergleich dieser NEXAFS-Spektren des Cysteins und Methionins an der Schwefel 2p-Kante zeigt die spektralen Übergänge, wie auch in der Literatur für die oberflächendeponierten Proben zu finden sind.^[173] Es wird eine geringe Verschiebung der Strukturen um 0,2 eV für den σ^* (C-S) S 2p_{3/2}-Übergang ($E = 164,4$ eV) in Abb. 4.15(a) beobachtet, wenn die NEXAFS-Spektren des Cysteins und Methionins verglichen werden. Dabei sind alle Übergänge durch die Spin-Bahn-Aufspaltung im statistischen Verhältnis von

2:1 mit 1,2 eV aufgespalten. Der Einfluss der Methylgruppe am untersuchten Schwefelatom des Methionins erklärt die chemische Verschiebung im Vergleich zum Cystein, da hierdurch die unbesetzten Molekülorbitale des Schwefels im Vergleich zum Cystein energetisch angehoben werden. Auch der π^* (CH₂) S 2p_{1/2}-Übergang des Methionins zeigt im Vergleich zum Cystein eine Verschiebung von 0,15 eV zu höheren Photonenenergien (E = 166,6 eV). Durch den Einfluss des zweiten Kohlenstoffatoms am Schwefel verschieben sich die σ^* (C-S)- und π^* (CH₂)-Molekülorbitale um 0,2 eV zu höheren Energien, wobei auch der energetische Abstand dieser unbesetzten Orbitale sinkt.

Dies zeigt, dass mit diesem Messaufbau kleine, empfindliche Moleküle in Nanopartikeln charakterisiert werden können, wobei während der Messung weder eine Wechselwirkung mit einer Oberfläche noch Strahlenschäden durch die verwendete Röntgenstrahlung auftreten.

Weiter wurden mit der selben Vorgehensweise das Monothiol 11-Mercaptoundecansäure (11-MUDA), das Dithiol Dihydroliponsäure (DHHLA) und das Disulfid Liponsäure (LA) untersucht. Das Thiol 11-MUDA ist ein primäres Thiol, DHHLA enthält zusätzlich zu der primären auch eine sekundäre Thiolgruppe. LA als Disulfid besitzt eine Schwefel-Schwefelbindung. Die chemischen Strukturen dieser Verbindungen sind in Abb. 5.6 gezeigt.

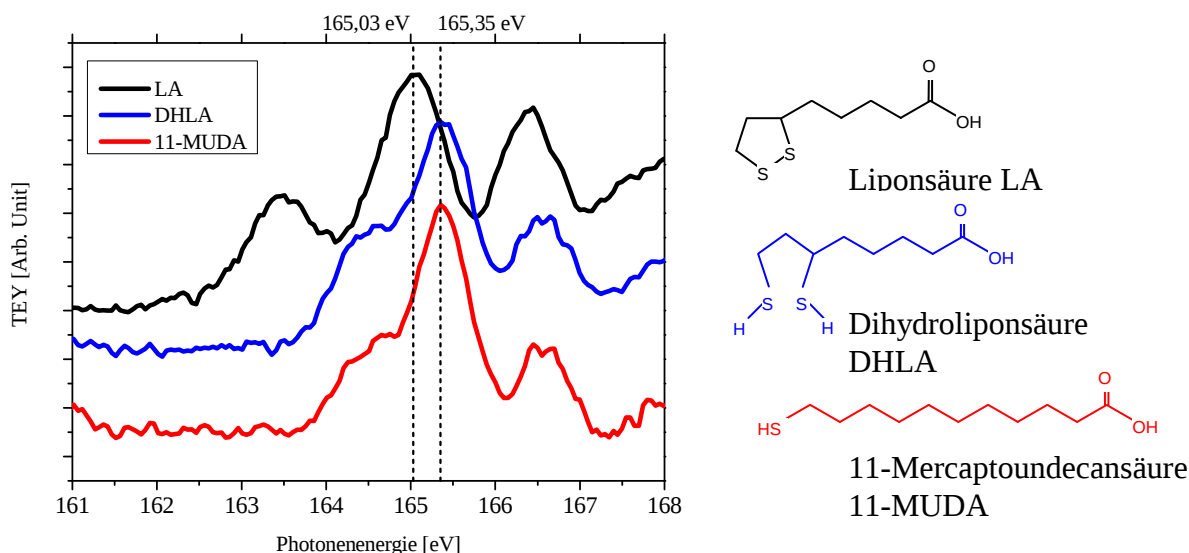


Abb. 5.6 Vergleich der NEXAFS-Spektren freier Nanopartikel aus reinen mono- und divalenten schwefelhaltigen Verbindungen an der S 2p-Kante. Die NEXAFS-Spektren wurden mit einem aerodynamischen Linsensystem im Nanopartikelstrahl ins Hochvakuum überführt. Die vertikalen Linien zeigen die spektrale Verschiebung zwischen dem Disulfid und den Thiolverbindungen des S 2p_{3/2} → π^* (CH₂)-Übergangs.

Diese spektralen Unterschiede sind bei den unterschiedlichen Substanzen zum einen durch die spektralen Verschiebungen und zum anderen durch die unterschiedlichen Strukturen gut zu erkennen.

Der Vergleich der Thiole 11-MUDA und DHLA zeigt (siehe Abb. 5.7), dass das NEXAFS-Spektrum des Dithiols DHLA im Vergleich zum Monothiol 11-MUDA leicht verbreitert ist und Schultern bei 165,7 eV ($S\ 2p_{1/2} \rightarrow \pi^*(CH_2)$) sowie die Spin-Bahn aufgespaltene Komponente des Übergangs bei 166,9 eV ($S\ 2p_{3/2} \rightarrow \pi^*(CH_2)$) aufweist. Dies ist auf die unterschiedlichen chemischen Umgebungen der beiden Thiolgruppe des Dithiols zurückzuführen. Hierdurch zeigt sich, dass ein primäres und ein sekundäres Thiol eine leichte Verschiebung der Übergänge an der Schwefel 2p-Kante aufweisen. Diese Verschiebung des $S\ 2p_{3/2} \rightarrow \pi^*(CH_2)$ - bzw. des Spin-Bahn aufgespalteten Teil des $S\ 2p_{1/2} \rightarrow \pi^*(CH_2)$ -Übergangs zeigt den Einfluss der CH_2 Gruppe des primären Thiols im Vergleich zur CH Gruppe des sekundären Thiols.

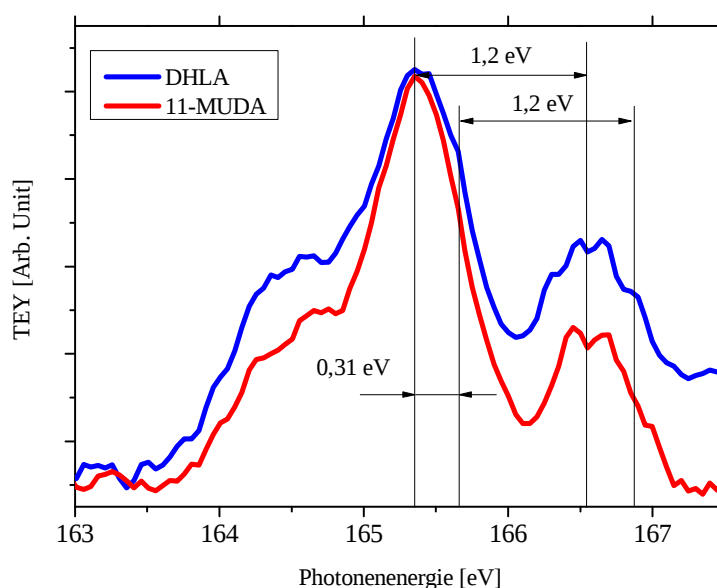


Abb. 5.7 Vergleich der NEXAFS-Spektren des Monothiols 11-Mercaptoundecansäure (11-MUDA) und des Dithiols Dihydroliponsäure (DHLA) an der Schwefel 2p-Kante.

Für das bessere Verständnis der NEXAFS-Spektren sind Entfaltungen der einzelnen Übergänge an der Schwefel 2p-Kante für 11-MUDA bzw. LA erstellt worden. Hierfür wurde vor der Anpassung mit Gaußfunktionen für die einzelnen Spin-Bahn-Komponenten ein linearer Untergrund abgezogen. Zur Anpassung des Kantensprungs diente eine angepasste Arctangensfunktion. Zur Anpassung der Übergänge wurde die Spin-Bahn-Aufspaltung zu

1,2 eV als konstant angenommen, ebenso wie die Halbwertsbreite (FWHM) der NEXAFS-Strukturen für die einzelnen Übergänge. Außerdem wurde das Verhältnis der beiden Spin-Bahn-Komponenten gemäß dem statistischen Gewicht als 2:1 angenommen.

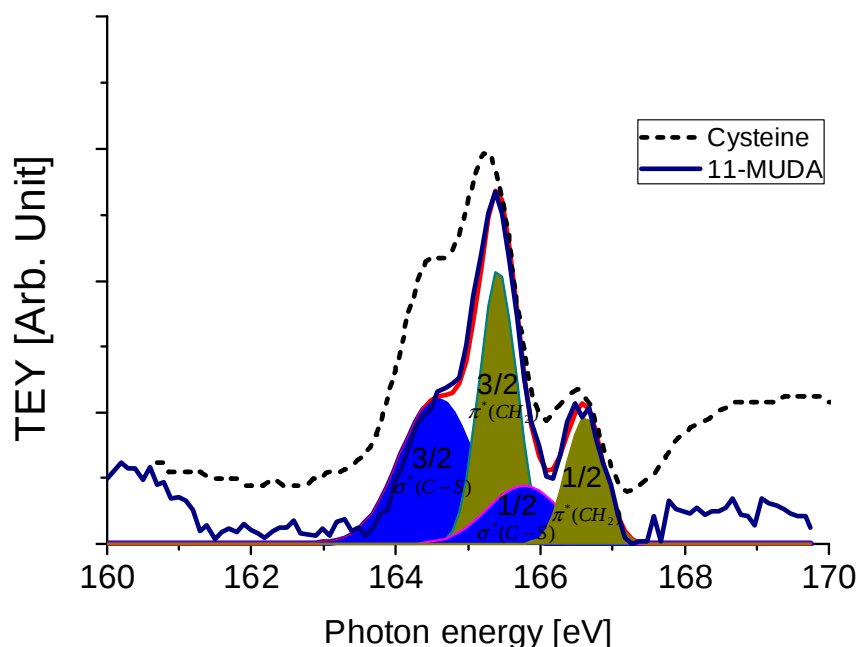


Abb. 5.8 Entfaltung der einzelnen Übergänge von 11-Mercaptoundecansäure an der S 2p-Kante im Vergleich zu Cystein aus Ref. 173

Tabelle 5.1 Zuordnung der einzelnen Übergänge in Cystein an der S 2p-Kante

Signal Nr.	Energie	Übergang
1	164,5 eV	S 2p _{3/2} → σ* (C-S)
2	165,6 eV	S 2p _{3/2} → π* (CH ₂)
3	165,7 eV	S 2p _{1/2} → σ* (C-S)
4	166,8 eV	S 2p _{1/2} → π* (CH ₂)

Abb. 5.8 zeigt die Entfaltung des NEXAFS-Spektrums von 11-MUDA mit der Zuordnung der einzelnen Übergänge gemäß der Zuordnung von Hitchcock et al.^[178] Es ist erkennbar, dass der S 2p → σ* (C-S)-Übergang bei einer Photonenenergie von 164,5 eV (S 2p_{3/2}) und 165,7 eV (S 2p_{1/2}) sowie der S 2p → π* (CH₂)-Übergang bei 165,6 eV (S 2p_{3/2}) und 166,8 eV (S 2p_{1/2}) liegt.

Mit denselben Annahmen wie für die Entfaltung des S 2p-Spektrums von 11-MUDA wurde das S 2p-Spektrum des Disulfids Liponsäure spektral entfaltet. Das gemessene Spektrum und die Entfaltung sind in Abb. 5.9 gezeigt. Die Maxima für den S 2p → σ* (C-S)-Übergang sind bei 163,4 eV (S 2p_{3/2}) und 164,6 eV (S 2p_{1/2}) sowie für den S 2p → π* (CH₂)-Übergang bei 165,2 eV (S 2p_{3/2}) und 166,4 eV (S 2p_{1/2}). Die Maxima bei einer Photonenenergie von 166,4

eV und 167,6 eV sind auf die $S\ 2p_{3/2} \rightarrow \sigma^*$ (S-S) und $S\ 2p_{1/2} \rightarrow \sigma^*$ (S-S) Übergänge zurückzuführen.

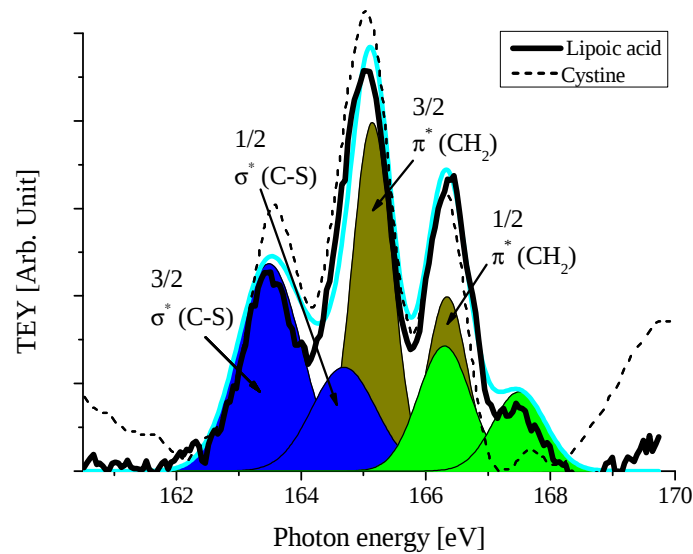


Abb. 5.9 Entfaltung der einzelnen Übergänge von Liponsäure an der S 2p-Kante im Vergleich zu Cystin aus Ref. 173

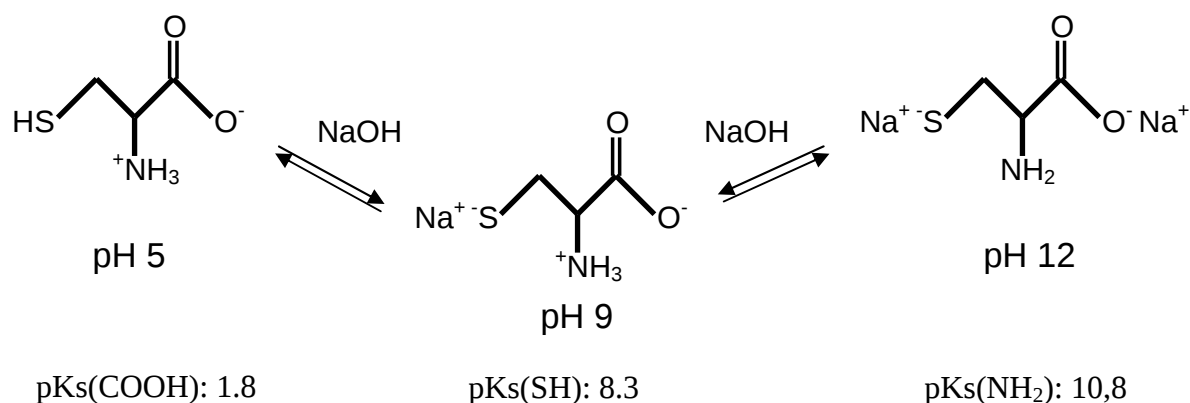
Tabelle 5.2 Zuordnungen der einzelnen Übergänge von Liponsäure an der S 2p-Kante ^[177]

Signal Nr.	Energie	Übergang
1	163,4 eV	$S\ 2p_{3/2} \rightarrow \sigma^* (C-S)$
2	164,6 eV	$S\ 2p_{1/2} \rightarrow \sigma^* (C-S)$
3	165,2 eV	$S\ 2p_{3/2} \rightarrow \pi^* (CH_2)$
4	166,4 eV	$S\ 2p_{1/2} \rightarrow \pi^* (CH_2)$
5	166,4 eV	$S\ 2p_{3/2} \rightarrow \sigma^* (S-S)$
6	167,6 eV	$S\ 2p_{1/2} \rightarrow \sigma^* (S-S)$

Die S 2p-Spektren sowie die Entfaltungen zeigen, dass die Nanopartikel aus reinen Thiolen bzw. Disulfiden keine Unterschiede zu Vergleichsspektren aus Messungen von oberflächedeponierten Substanzen aus Ref. 142 zeigen, wobei bei keiner der verwendeten Substanzen auch nach langer Messzeit mittels des Partikelstrahlexperimentes Strahlenschäden in Form von spektralen Veränderungen zu beobachten waren.

5.2 Untersuchungen zur Innerschalenanregung an Cystein-Nanopartikeln bei unterschiedlichen pH Werten

Cystein ist die kleinste Aminosäure, die eine Thiolgruppe enthält. Um die Bindungsverhältnisse der einzelnen funktionellen Gruppen zu untersuchen, wurde die lokale elektronische Struktur an den unterschiedlichen Absorptionskanten bei verschiedenen pH-Werten charakterisiert. Im Schema 5.1 sind die unterschiedlichen chemischen Strukturen von Cystein in der Nähe der jeweiligen pK_s Werte der funktionellen Gruppe gezeigt.^[179] Werden 2 g Cystein in einem Liter Wasser gelöst, so hat diese Lösung einen pH Wert von 5. Um die Thiolgruppe zu deprotonieren, wurde der pH-Wert der Lösung mit Natronlauge erhöht. Am zweiten Äquivalenzpunkt mit einem pK_s -Wert von 8,3 sind 50% aller Thiolgruppen deprotoniert.^[180] Die vollständige Deprotonierung aller funktionellen Gruppen ist bei einem pH-Wert von 12 erreicht.



Schema 5.1 Chemische Struktur von Cystein bei unterschiedlichen pH-Werten ^[180]

Diese Lösungen wurden mittels eines Druckluftzerstäubers in die Gasphase überführt. Das gebildete Aerosol wurde anschließend durch einen Diffusionstrockner geleitet, um überschüssiges Wasser zu entfernen, wobei die Cysteinmoleküle aus den einzelnen Tröpfchen zu Partikeln mit einer Größenverteilung von 30 nm bis 400 nm eintrocknen. Diese Partikel wurden weiter durch die aerodynamische Linse im Nanopartikelstrahl kontinuierlich ins Hochvakuum überführt und mit Synchrotronstrahlung unterschiedlicher Photonenenergie im weichen Röntgenbereich charakterisiert. Die herausgeschlagenen Elektronen wurden mittels der Gesamt-Elektronenausbeute (*Total electron yield*, TEY) untersucht. Durch die energieabhängige Auftragung dieser Daten werden Informationen über die elektronische Struktur im Bereich der angeregten Elemente erhalten. Diese Art der Spektroskopie ist im

Kap. 2.3.2 als Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Spektroskopie im Bereich der Absorptionskanten (Near Edge Absorption X-Rays Fine Structure, NEXAFS) beschrieben.

Sauerstoff 1s Kante

Um nun Informationen über die lokale elektronische Struktur des in Cysteinpartikeln enthaltenen Sauerstoffs zu erhalten, wurde weiche Röntgenstrahlung im Bereich der Sauerstoff 1s-Absorptionskante eingestrahlt und die emittierten Elektronen detektiert. Abb. 5.10 zeigt die erhaltenen Spektren der Cystein-Nanopartikel im Bereich der O 1s-Kante bei pH 5 (blaues Spektrum) und pH 12 (schwarzes Spektrum). Es ist gut erkennbar, dass das Maximum des O 1s $\rightarrow \pi^*$ -Übergangs von Cystein ($E = 533,2$ eV) bei pH 12 im Vergleich zu pH 5 um 0,4 eV zu höheren Photonenenergien verschoben ist. Die Verschiebung des O 1s $\rightarrow \pi^*$ -Übergangs um 0,4 eV lässt sich durch den Einfluss des koordinierten Natriumkations aus der verwendeten Natronlauge erklären. Weiterhin ist die Bande bei 532,8 eV von Cystein bei pH 5 im Vergleich zu Cystein bei pH 12 breiter. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass in Salzen weitere, sich überlagernde elektronische Übergänge vorhanden sein können.^[110] Ein weiterer Unterschied zwischen den Spektren bei pH 5 und pH 12 ist das breite Signal zwischen 535 eV und 542 eV. Dieses Maximum ist auf das Vorhandensein von freier Natronlauge und Wasser in den Partikeln zurückzuführen.^[181, 182] Die freie Lauge ist für die Einstellung des hohen pH Wertes notwendig. Für die Abschätzung, wieviel Natronlauge in die Partikel eingebaut wurde, kann eine einfache Rechnung herangezogen werden. Dazu wird von der eingesetzten molaren Menge NaOH die Anzahl der neutralisierbaren Protonen subtrahiert. Die überschüssige Menge an NaOH erhöht nun den pH Wert bis auf pH 12. Bei einer eingesetzten Konzentration von Cystein in Wasser von 2 g/l (0,0165 mol/l) entspricht dies einem molaren Verhältnis von Cystein zu Natronlauge von 1:0,6. Dies entspricht 121,16 g Cystein auf 24 g NaOH. Durch diese Abschätzung ist ersichtlich, dass der Anteil an Sauerstoffatomen der Natronlauge viel geringer ist, als der von Cystein. Dies bedeutet, dass der Betrag des Natriumhydroxids zu den Spektren einen Anteil von weniger als 40% aufweist und somit Cystein den dominanten Anteil zum NEXAFS-Spektrum im Bereich der O 1s-Anregung liefert.

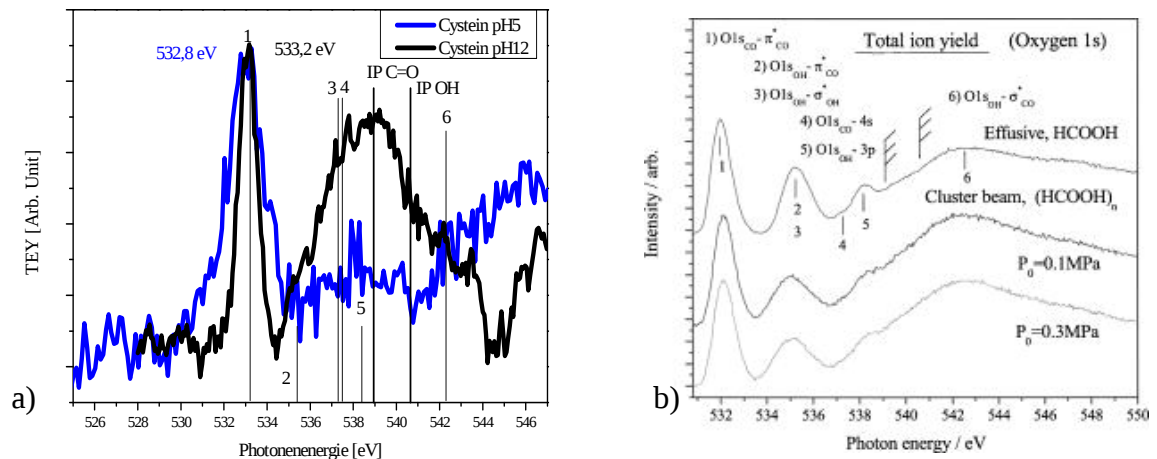


Abb. 5.10 NEXAFS Spektren von Cystein bei unterschiedlichen pH Werten an der O 1s-Kante aus dem Partikelstrahllexperiment (a) im Vergleich zu Spektren verschiedener Carbonsäuren aus Ref. 177 (b). Die einzelnen Übergänge sind in Tabelle 5.3 Zuordnung der einzelnen Übergänge und Ionisationsgrenzen IP in Cystein bei pH 5 an der O 1s Kante^[183] aufgeführt.

Tabelle 5.3 Zuordnung der einzelnen Übergänge und Ionisationsgrenzen IP in Cystein bei pH 5 an der O 1s Kante^[183]

Signal Nr.	Energie	Übergang	Bemerkungen
1	532,8 eV	O 1s → π^* (C=O)	
2	535,4 eV	O 1s → σ^* (C-OH)	Nicht vorhanden
3	537,32 eV	O 1s → 4s (C=O)	Rydberg
4	537,5 eV	O 1s → 4s + ν_3	C=O Streck
5	538,4 eV	O 1s → 3p(OH)	Nicht vorhanden
	538,95 eV	IP (C=O)	Nicht in NEXAFS-Spektren sichtbar
	540,65 eV	IP (OH)	Nicht in NEXAFS-Spektren sichtbar
6	542,3 eV	O 1s → σ^* (C-O)	

Die Zuordnung der einzelnen Maxima der NEXAFS-Spektren ist in Tabelle 5.3 aufgelistet. Signal 1 ist dem Übergang aus dem O 1s Orbital in das delokalisiertem π^* System der deprotonierten Carbonsäure zuzuordnen, da weder bei pH 5 noch pH 12 diese protoniert ist. Somit ergibt sich auch, dass der Übergang O 1s → σ^* (C-OH) (Signal 2) und O 1s → σ^* (C-OH) sowie die Ionisationsgrenze IP (OH) nicht beobachtet werden können. Der Rydbergzustand O 1s → 4s (C=O) der Carboxylgruppe sowie der Übergang O 1s → 4s + ν_3 (C=O Streck) sind nur im freien Molekülen zu beobachten und werden ebenfalls nicht in Nanopartikeln gefunden. Die O 1s-Ionisationsgrenze IP (C=O) liegt bei 538,95 eV.^[183]

Schwefel 2p Kante

Die Messungen von reinen Cystein-Nanopartikeln bei pH 5 an der S 2p-Kante ergibt ein typisches Spektrum für ein Thiol. Die Übergänge von S $2p_{1/2}$ und S $2p_{3/2}$ in das unbesetzte σ^* (S-H)- bzw. π^* (CH₂)- Orbital zeigen die erwartete Feinstrukturaufspaltung von 1,2 eV. Wird nun der pH-Wert der Lösung erhöht, so bildet sich ein neues Maximum bei 163,7 eV aus. Dieses Signal ist mit einer Überlagerung der beiden Übergänge von $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2} \rightarrow \sigma^*$ (S-H) bzw. $\rightarrow \pi^*$ (CH₂) des Schwefels zu erklären. In Ref. 176 erfolgte bereits die Zuordnung der Übergänge, wobei diese an der S 1s-Kante charakterisiert wurden. Wie in Abb. 5.11 erkennbar ist, ergibt sich bei pH 8 eine Mischung der Spektren von Cystein bei pH 5 und pH 12. Diese Mischung erklärt sich aus dem pK_s Wert der Thiolgruppe des Cysteins, der bei 8,3 liegt.

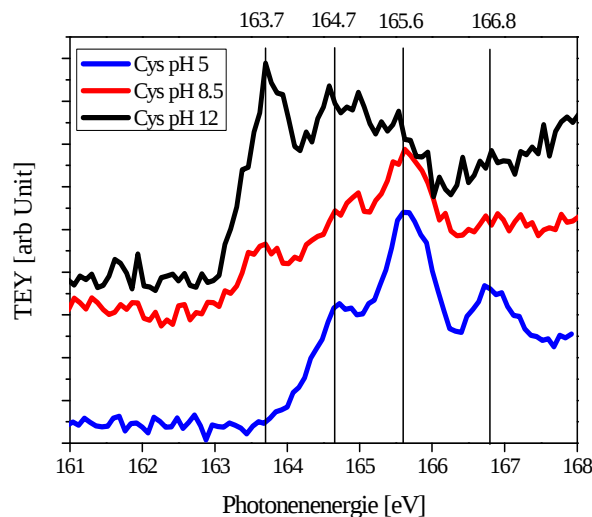


Abb. 5.11 NEXAFS Spektren des Cysteins in freien Nanopartikeln bei unterschiedlichen pH Werten an der S 2p-Kante.

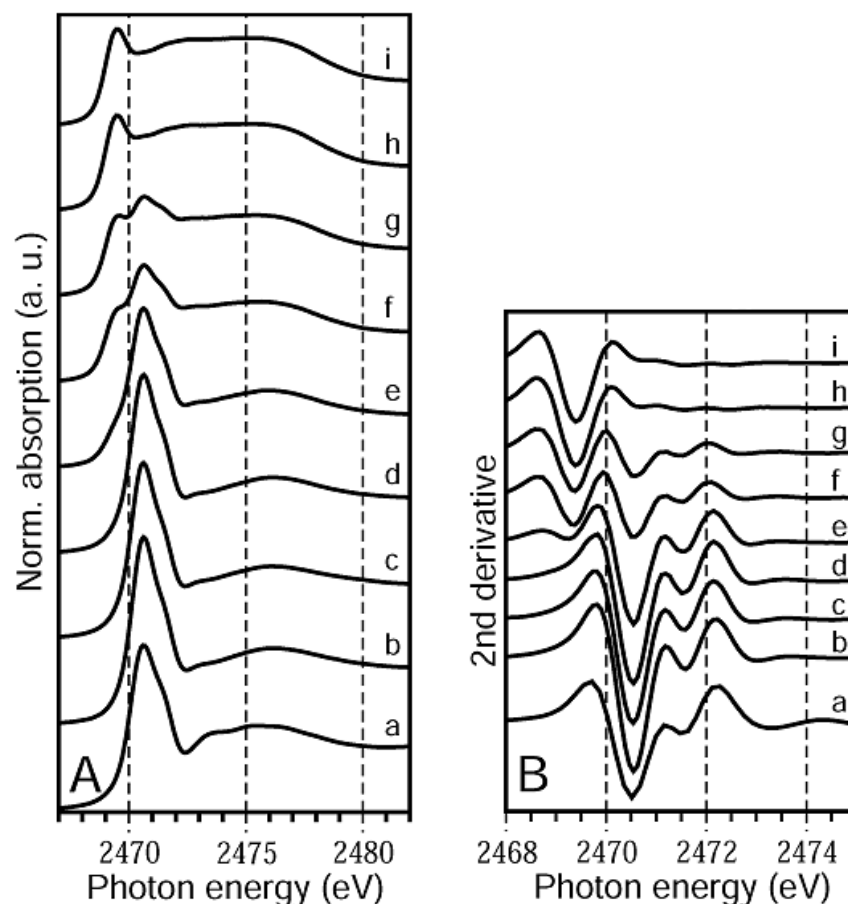


Abb. 5.12 A: NEXAFS-Spektren von Cystein (deponierte Proben) bei unterschiedlichen pH Werten an der S 1s-Kante, Spektrum (a) entspricht reinem Cystein und aus 50 mmol/l Lösung bei pH= 0 (b), 4,9 (c), 6,9 (d), 8,1 (e), 9,4 (f), 10,2 (g), 11,3 (h) und 13 (i) hergestellten Filmen; B: erste Ableitung der Spektren zur Verdeutlichung der einzelnen spektralen Charakteristika^[176]

Abb. 5.12 zeigt NEXAFS Spektren deponierter Proben an der Schwefel 1s-Kante bei unterschiedlichen pH Werten aus Ref. 176. Hier ist die Verschiebung des Maximums bei der Erhöhung des pH-Wertes von pH = 0 auf pH = 13 gut erkennbar. Vor allem die Ausbildung einer Schulter ab pH = 9,4 zeigt, dass ab diesem pH Wert die Deprotonierung der Thiolgruppe einsetzt. Ab einem pH-Wert von pH = 11,3 sind alle Thiolgruppen vollständig deprotoniert und liegt nur noch als Thiolation vor. Der Vergleich zwischen den in dieser Arbeit gemessenen NEXAFS-Spektren an der Schwefel 2p-Kante und den Spektren aus der Literatur zeigt, dass sich jeweils die Maxima mit steigendem pH Wert zu niedrigeren Photonenenergien verschieben. Dies ist auf die Veränderung der elektronischen Zustände der Übergänge zurückzuführen und entspricht einer Stabilisierung der Endzustände. Bei einem pH Wert von 5 hat das LUMO einen σ^* (S-H) Charakter, der folgende Übergang bei höherer Energie ist dem antibindenden Molekülorbital σ^* (C-S) zuzuordnen. Wird der pH-Wert erhöht, so sinkt die LUMO Energie der deprotonierten Thiolgruppe. Die Übergänge an der S 2p-Kante sind daher bei einem pH Wert von 8,5 den Spin-Bahn aufgespalteten S 2p $\rightarrow \sigma^*$ (S-H)- und den S 2p $\rightarrow \sigma^*$ (C-S)-Übergängen zuzuordnen. Wird der pH Wert auf 12 eingestellt, so kommen

noch weitere Einflüsse aus der Salzbildung hinzu, die die Ladung der Thiolgruppe stabilisieren und damit zu einer Rotverschiebung der Absorptionsbanden führen.

5.2.1 Simulation der experimentellen Beobachtungen

Die Simulation der experimentellen Röntgenspektren von Cystein und cysteinhaltigen Verbindungen erfolgte mit der Hilfe des Computer Software Packets CPMD (Car-Parinello Molecular Dynamics) ^[184] unter Anwendung des Moduls „Core Spectra“. Die Ergebnisse werden anschließend an die mittels des Partikelstrahls gewonnenen experimentellen Ergebnisse wie in den dazugehörigen Abschnitten erläutert durch die Optimierung der geometrischen Struktur des Cysteins bzw. der deprotonierten Spezies angepasst.

Das Modell beruht auf der Anwendung der Dichtefunktionaltheorie. Die spektrale Intensität, d.h. die Oszillatorstärke, ist bestimmt durch das Übergangsmoment zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand. Die Zustände sind durch die Energiedifferenz $\hbar\omega_f$ getrennt. Um diese Berechnung zu vereinfachen, wird das Übergangspotentialverfahren (*Transition-Potential approach*) angewendet. Bei diesem Verfahren werden der Anfangs- und Endzustand aus der gleichen Wellenfunktion gebildet. Dabei wird angenommen, dass das betrachtete Elektron im Gleichgewicht zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand jeweils zur Hälfte im Rumpforbital und im Zielorbital sitzt. Dies entspricht der Entfernung einer Hälfte des Elektrons aus dem Grundrump fzustand und wird als ein sehr guter Gleichgewichtszustand zwischen den Ausgangs- und Endzustand angesehen. Als Resultat entsteht eine vereinfachte Formel (Gl. (4.4)) für das Übergangsmoment, das das Rumpforbital ϕ_i mit dem unbesetzten Orbital ϕ_f des Röntgenspektrums verbindet

$$I = \left(\frac{2}{3}\right) \omega_f \left| \left\langle \phi_{1s} \left| \underline{\mu} \right| \phi_f \right\rangle \right|^2 \quad (4.4)$$

Diese Methode schließt Relaxationseffekte zweiter Ordnung ein und reproduziert die experimentellen Resultate, z.B. an der O 1s-Kante und erreicht eine Genauigkeit von 0,5 eV.

Nun wird die Optimierung der Wellenfunktion unter Berücksichtigung der Halbbesetzung des Rumpforbitals ϕ_{1s} und der Präsenz von mehreren unbesetzten Orbitalen durchgeführt. Das halbe Loch am Sauerstoff wird durch die Konfiguration $1s^{1.5}2s^22p^4$ dargestellt. Im ersten Programmschritt wird die Optimierung der besetzten Orbitalen durchgeführt (typische *ODIIS*

Methode, Optimized Direct Inversion in the Iterative Subspace for optimization of the wavefunction).^[185] Diese Orbitale wiederum generieren das benötigte Kohn-Sham Potential, welches seinerseits mittels Lanczos-Diagonalisierung (dem zweite Programmschritt) zur Bildung der unbesetzten Orbitalen benutzt wird. In der letzten Programmstufe werden die Übergangsmomente berechnet und der Referenzpunkt für das Spektrum festgelegt. Als geeignete Kalibrierung wird die mittels *ab initio*-Rechnungen gewonnene Energiedifferenz zwischen den 1s- und 2s-Orbitalen von Wasserclustern mit 50 Molekülen genutzt, die 508,48 eV beträgt.^[186]

5.2.1.1 Simulationsrechnungen im Bereich der Sauerstoff 1s-Kante

Für die Simulationsrechnungen an der Sauerstoff 1s-Kante ist in dieser Arbeit die gradientenkorrigierte Version des BLYP Austausch-Korrelation-Funktional verwendet worden. Das Troullier-Martin-Pseudopotential für den neutralen Sauerstoff besaß einen Abschneideradius von 1,05 Atomeinheiten für die $l=0$ und $l=1$ Zustände, während für den rumpfangeregten Sauerstoff dieser Wert auf 1.05 reduziert wurde. Die berechneten Spektren werden mit Gauß-Funktionen verbreitet, deren Breite unterhalb der Energie 537,5 eV auf einen konstanten Wert 0,5 eV gesetzt wird. Oberhalb dieser Grenze steigt die Verbreiterung linear mit der Energie. Mit dieser Verbreiterung der berechneten spektralen Übergänge erreicht man eine geeignete Simulation der experimentellen NEXAFS-Spektren.

Als Programmtest wurde zuerst das simulierte NEXAFS-Spektrum des freien Wassermoleküls berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 5.13(a) im Vergleich zu den experimentellen Resultaten (Abb. 5.13(b)) gezeigt.^[187] Das Signal bei 534 eV entspricht dem Übergang des O 1s-Elektrons in das LUMO des freien Wassers, welches eine a_1 Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} besitzt.

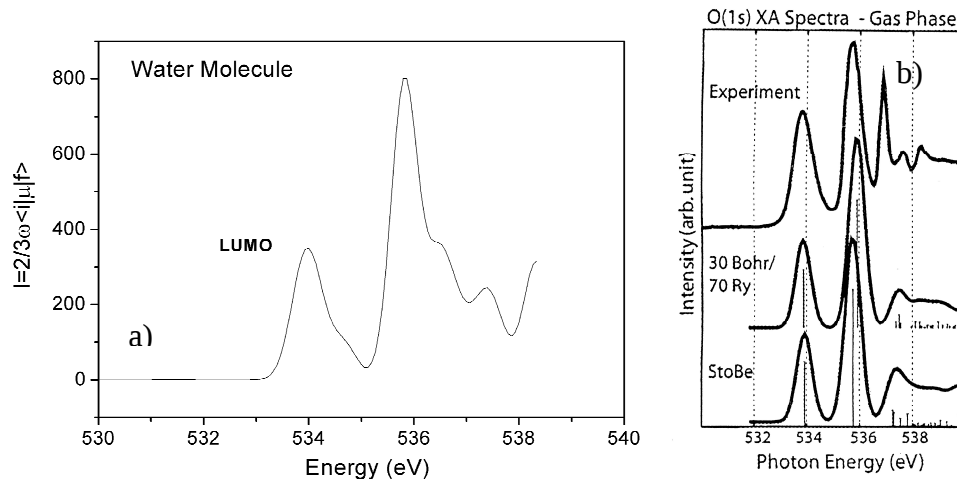


Abb. 5.13 a) CPMD-Testrechnung für ein isoliertes Wassermolekül, b) experimentelle Ergebnisse und jeweilige Rechnungen aus Ref. 187. Die Zuordnungen der O 1s-Übergänge bei den verschiedenen Photonenenergie sind: bei 534 eV nach LUMO mit der Symmetrie 4 a1, 536 eV LUMO +1 mit 2 b2 und bei 537,3 eV LUMO +2 mit der Symmetrie 5 a1.

Als nächste Kalibrierungsstufe wurde das NEXAFS-Spektrum von reinem Cystein an der Sauerstoff 1s-Kante berechnet, dabei ist die optimierte Geometrie (siehe Abb. 5.14(a)) dieser Aminosäure aus Ref. 188 verwendet worden. Die einzelnen Beiträge der Carboxylsauerstoffatome 1 und 2 (siehe Abb. 5.14(a)) sind in Abb. 5.14(b) gezeigt und weisen darauf hin, dass die geometrischen und elektronischen Unterschiede sehr gering sind, da die Maxima fast bei derselben Energie liegen. Das in Abb. 5.14(c) dargestellte Resultat weist auf eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment im Partikelstrahl hin. Dies untermauert die weitere Modellierung der Cysteinspektren im Bereich verschiedener pH-Werte. Hier, wie auch weiterhin, ist das resultierende Spektrum als gemittelte Summe der Spektren von jedem einzelnen Sauerstoff -Atom in der L-Cystein Struktur ermittelt worden.

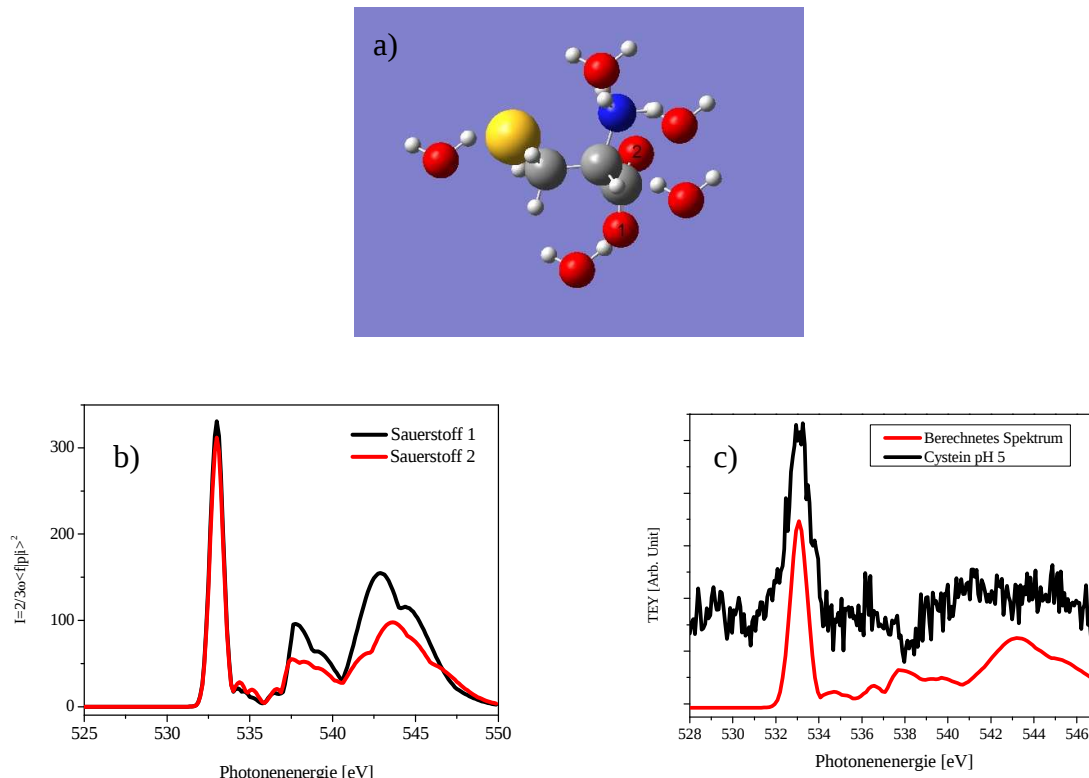


Abb. 5.14 a) Optimierte Geometrie von L-Cystein,^[188]; b) Beitrag der Sauerstoffatome der Carboxylgruppe des L-Cysteins zur O 1s-Absorption; c) Vergleich der berechneten und experimentellen NEXAFS-Spektren von Cystein (pH 5) an der O 1s-Kante.

Als nächster Schritt wurde die in Abb. 5.14(a) dargestellte Na^+ -Cystein²⁺ Struktur bei pH 12 berechnet und an die experimentellen Ergebnisse des Partikelstrahls angepasst. Dabei wurden zahlreichen Strukturen mit und ohne eingebauten Na^+ -Ionen wie auch die verschiedenen Konzentrationen der Mischungen mit Lauge (NaOH) in die möglichen Strukturen einbezogen. Außerdem wurde die Möglichkeit der Oxidation des Cysteins zu Cystin berücksichtigt und dessen Struktur berechnet (vgl. Abb. 5.14(b)). Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten wurde für die Mischung Cystein + Na^+ + NaOH + H_2O erreicht. Die entsprechende Simulation ist in der Abb. 5.15(c) abgebildet. Die Position des Na^+ ist durch Geometrieoptimierung mit 0,01 Å Genauigkeit bestimmt worden. Offenbar spielt das Na^+ aber keine gravierende Rolle für die Form der Spektren. Daher werden die entscheidenden Hinweise zur Bildung der Na^+ - S^- Bindung aus der Simulation der Messungen an der Schwefel 2p Kante geliefert.

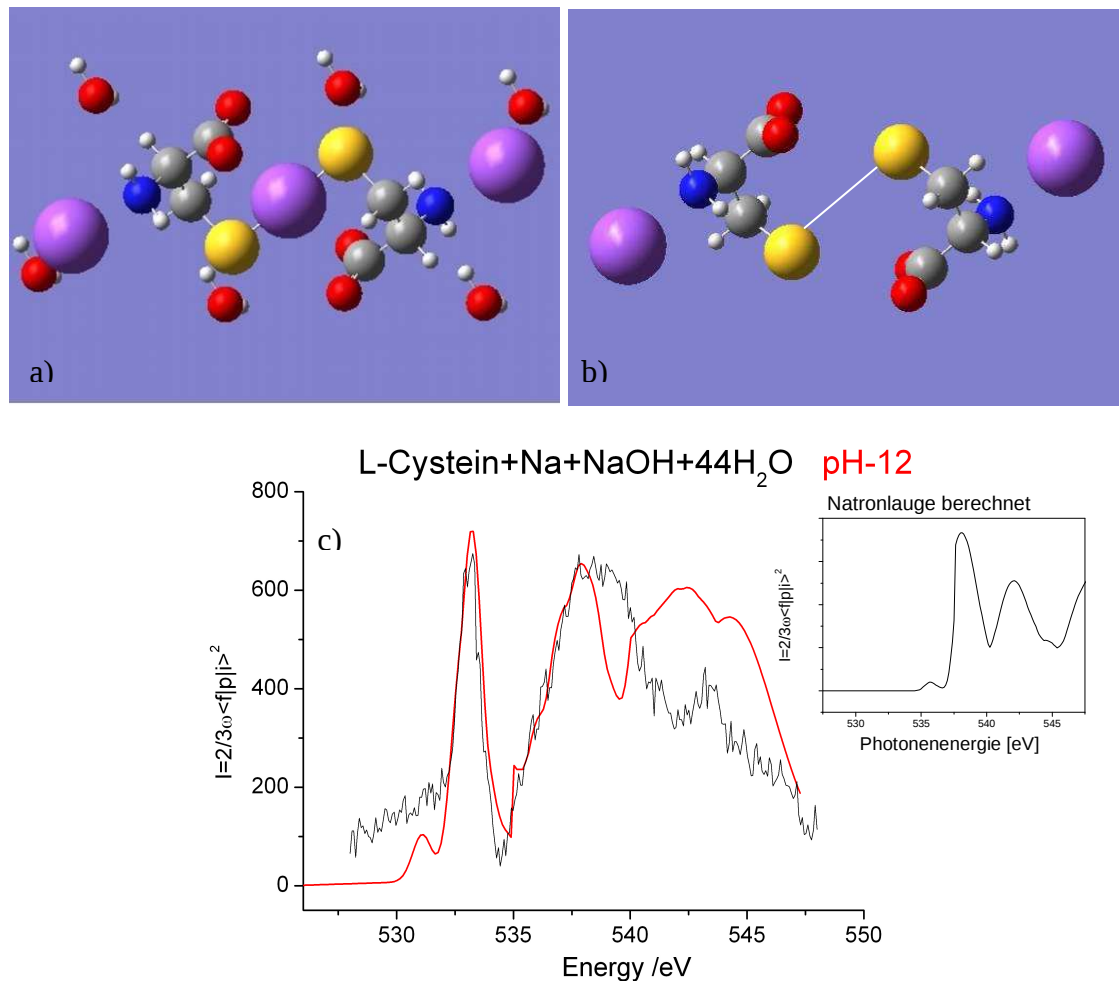


Abb. 5.15 a) Berechnete Struktur der Schwefel-Natrium-Schwefel-Brücke in Cystein und b) berechnete Struktur von Cystin. c) Vergleich des simulierten O 1s-Spektrums des L-Cystein-Na⁺-NaOH-H₂O Aggregats (pH 12) mit dem experimentellen Spektrum. Der Einschub zeigt das berechnete Spektrum von Natronlauge.

Zum Vergleich ist im Einschub von Abb. 5.15(c) die berechnete Spektralkomponente von NaOH dargestellt.

Durch diese Berechnungen kann die Struktur von Cystein in Nanopartikeln bei unterschiedlichen pH-Werten bestimmt werden. Weiter ist hierdurch auch der Einfluss der Natronlauge, die zur Einstellung des pH-Werts eingesetzt wurde, auf die Form der NEXAFS-Spektren bestimmbar. Die erhaltenen Strukturen für Cystein bei unterschiedlichen pH-Werten wurden weiter für die Berechnung der NEXAFS-Spektren an der S 2p-Kante genutzt und weiter verfeinert. Auch kann durch diese Berechnungen der Einfluss des Natriumions auf die Carbonsäuregruppe bestimmt werden. So ist die Verschiebung von 0,4 eV zu höherer Photonenenergie des O 1s → π* (C=O) Übergangs nur auf diesen Einfluss zurückzuführen, da die Carboxylgruppe des Cysteins sowohl bei pH 5 als auch bei pH 12 deprotoniert vorliegt.

5.2.1.2 Simulationsrechnungen im Bereich der Schwefel 2p-Kante

Genauso wie in dem Fall der Simulation im Bereich der Sauerstoff 1s-Kante wird für die Schwefel 2p-Kante das NEXAFS Spektrum für das reine L-Cystein modelliert. Dabei wurde auch dieselbe Geometrie des Moleküls verwendet (vgl. Abb. 5.14(a)). Die Resultate der Simulation im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen im Nanopartikelstrahl sind in Abb. 5.16(a) gezeigt. Dabei wurde die Form des berechneten Spektrums mit einer Arcustangensfunktion korrigiert um eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten durch die Korrektur der Absorptionsquerschnitte in den Partikeln zu erzielen. Durch diese Korrektur wird die Absorption im Nachkantenbereich stärker verringert als vor der Absorptionskante. Zwecks Verbesserung der Übereinstimmung mit den Experiment ist auch die Optimierung der Exponent der Slater Typ-Orbitalbasissätze (STO) für das Rumpfniveau in der dritten Programmstufe „Core Spectra“ (s. Kap. 5.2.1) unternommen worden. Dieser STO Basissatz (STO-3G) besteht aus 3 einfachen gausschen Orbitalen, die zu einem einzelnen Slater-Typ-Orbital gefittet werden. Weiterhin ist in Abb. 4(b) das experimentelle NEXAFS-Spektrum des kristallinen L-Cystein-Festkörpers gezeigt (vgl. Ref. 173).

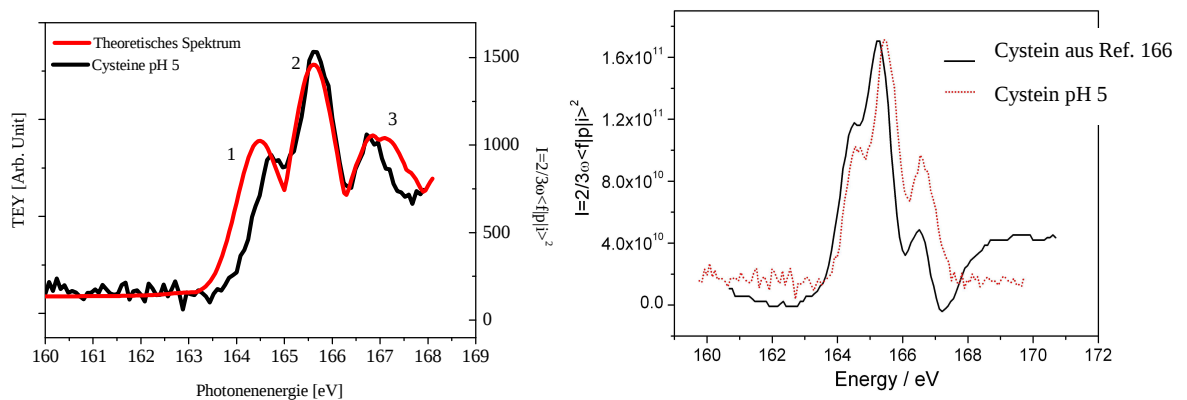


Abb. 5.16 a) Fit der theoretischen L-Cystein Struktur (pH Wert =5) an die experimentellen Spektren an der S-2p - Kante im Nanopartikelstrahl und b) der Vergleich mit der gemessenen Spektren mit einem NEXAFS-Spektrum aus Ref.173

Die charakteristische NEXAFS-Struktur im Bereich der S- 2p-Kante kann nach Hitchcock et al. ^[178] folgendermaßen interpretiert werden (siehe Abb. 5.16(a)): Signal 1 entspricht dem Übergang $S\ 2p_{3/2} \rightarrow 1\pi^*$. Signal 2 ist eine Kombination der $S\ 2p_{1/2} \rightarrow 1\pi^*$ und $S\ 2p_{3/2} \rightarrow \sigma^*(C-S)$ -Übergänge und Signal 3 ist der Nachweis des $S\ 2p_{3/2} \rightarrow 2\pi^*$ - und $S\ 2p_{1/2} \rightarrow 2\sigma^*(C-S)$ -Übergangs. Die Intensitätsunterschiede zwischen den experimentell im Nanopartikelstrahl

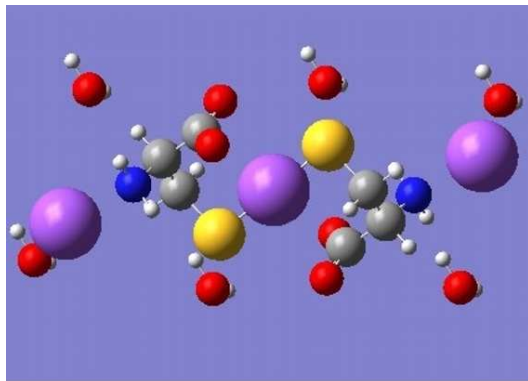
aufgenommenen Spektren und früheren Resultaten von Jalilehvand ^[173], Abb. 5.16(b), lassen sich durch die unterschiedlichen Kristallstruktur der Proben qualitativ erklären.

Um das NEXAFS-Spektrum des Natriumsalzes des L-Cysteins zu untersuchen, wurden drei mögliche Produktstrukturen untersucht, die der Situation bei pH 12 entsprechen können. Zuerst wurde das experimentelle Spektrum im Hinblick auf eine entstandene Struktur mit einer Sauerstoff $\text{O}-\text{Na}^+-\text{O}$ Brücke zwischen zwei Cystein-Molekülen getestet, wobei die Na^+ Ionen an den Carboxylgruppen des Cysteins platziert worden sind. Die andere, alternative Teststruktur kann eine Na^+ Brücke, $\text{S}-\text{Na}^+-\text{S}$, beinhalten, wobei das Kation zwischen den Schwefelatomen der benachbarten Cystein-Moleküle liegt, siehe Abb. 5.17(c) und (d). Es zeigt sich jedoch, dass keine der oben genannten Strukturen ausreichend gut die experimentellen Spektren erklärt. Eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten konnte nur durch Verwendung einer Kombination aus $\text{Cystin}^{2-}-\text{Na}^+$, 30% $(\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O})$ und Na^+ Cystein^{2-} Spektren, unter Beteiligung einer Disulfid-Brücke erzielt werden. Abb. 5.17(a) zeigt diese berechnete Struktur der $\text{S}^- -\text{Na}^+ - \text{S}^-$ Brücke des Cysteins und Abb. 5.17 (b) zeigt, dass aus der Mischung aller berechneten Einzelspektren sich eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt.

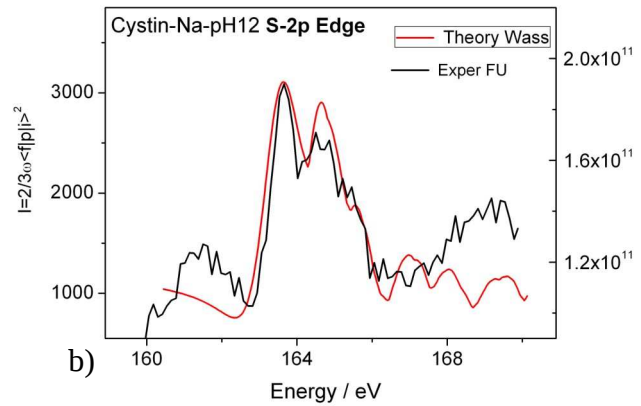
Das Konzept des Na^+ Einbaus wurde durch zusätzliche *ab initio* Rechnungen mit der Hilfe des Gaussian03 Programmpakets ^[189] auf dem parallelen Hochleistungsrechner 8x IBM p575 (Abacus4, Zedat FU,Berlin) untermauert. Die Rechnungen wurden mit dem 6-31G(+)_{gd} Basissatz und unter Nutzung des rb3lyp Korrelationsniveaus für L-Cystein und $\text{Cystin}-\text{Na}^+-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt.

Man stellt dabei fest, dass im Vergleich zu reinem Cystein die NEXAFS-Strukturen bei pH 12, $\text{Cystin}-\text{Na}^+-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$, um etwa 2 eV rotverschoben ist. Dies stimmt sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Weiterhin folgt aus diesen *ab initio* Rechnungen eine Zuordnung der breiten Bande im Bereich zwischen 160 eV und 163 eV (s. Abb. 5.17 (b)). Diese Bande ist etwa 3 eV von der Cystin-Struktur entfernt und kann nicht mit diesem Molekül erklärt werden. Die Rechnungen zeigen aber, dass der Einbau von Na^+ genau zur Absorption in diesem Energiebereich führt, der in L-Cystein keine Resonanzen aufweist. Aus Abb. 5.17(b) kann man sehen, wie gut diese gaußverbreiterte Struktur mit den experimentellen Resultaten übereinstimmt. Die Breite dieser Bande lässt sich möglicherweise

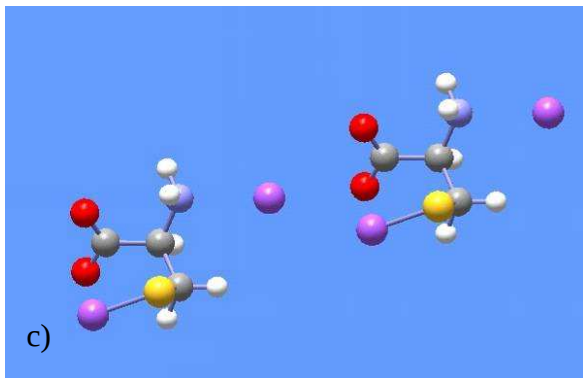
durch kurzlebige Endzustände erklären ^[190, 191], besonders wenn man Na^+ auf irregulären Positionen einbezieht.



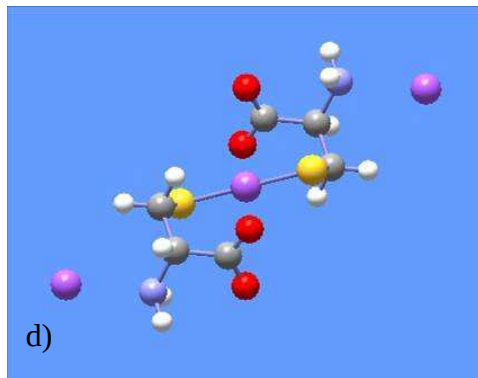
a)



b)



c)



d)

Abb. 5.17 a) Optimierte Geometrie der Cystein⁻-Na⁺-NaOH-H₂O Struktur (pH 12), b) Vergleich der hieraus modellierten Spektren an der S 2p-Kante mit den experimentellen Resultaten im Nanopartikelstrahl. Die Abbildungen c) und d) zeigen mögliche, alternative Strukturen dieses Komplexes, die die Spektren aber nicht erklären können.

5.3 Oberflächenmodifikation von Nanopartikeln

Ein Ansatz zur Untersuchung von Nanopartikeln ohne Kontakt mit einem Substrat ist die Nutzung eines freien Partikelstrahls. Hierbei werden die Partikel mittels eines aerodynamischen Linsensystems fokussiert und ins Hochvakuum überführt. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass die Untersuchung ohne Strahlenschädigung durch die verwendete Strahlung erfolgt, die bei der Charakterisierung von auf Oberflächen deponierten Proben sehr schnell auftreten.^[35, 142]

Die unterschiedlichen dargestellten Proben aus beschichteten Silica- bzw. Goldnanopartikeln zeigen bei der Größenanalyse durch TEM vor und nach der Umfunktionalisierung wie zu erwarten keine Unterschiede, denn der Element-Kontrast der aus C, H, O und S bestehenden organischen Liganden ist so gering, dass man die Liganden nicht abbilden kann. Eine Änderung der Partikelgrößen der nahezu inerten Goldnanopartikel ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht zu erwarten. Es wurde auch keine signifikante Aggregation der Partikel beobachtet, d. h. die Partikel sind auch nach dem Ligandenaustausch stabil gegen Aggregation. Deshalb wird hier jeweils nur ein TEM Bild für die unterschiedlichen Materialien gezeigt. Abb. 5.18 zeigt citratstabilisierte Goldnanopartikel nach der Synthese mit einem Durchmesser von 47 ± 10 nm.

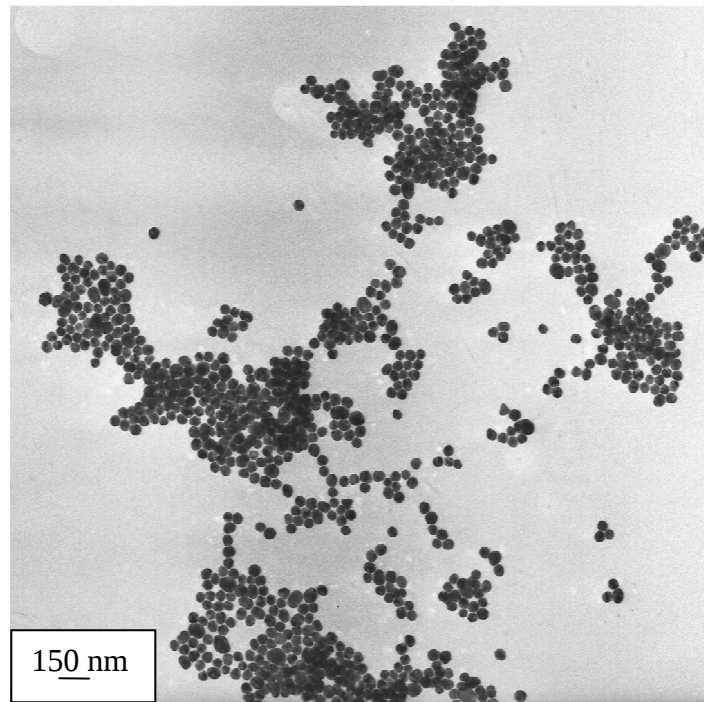


Abb. 5.18 TEM Aufnahme der Goldnanopartikeln mit Citrat-Funktionalisierung mit einem Durchmesser von 47 ± 10 nm. Diese Partikel wurden anschließend mit den verschiedenen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Liganden umfunktionalisiert.

Diese Partikel wurden anschließend mit der in Kapitel 3.4.4 vorgestellten Synthese mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten thiol- bzw. disulfidhaltigen Liganden (Methionin, 11-Mercaptoundecansäure, Dihydroliponsäure und Liponsäure) umfunktionalisiert und mittels NEXAFS Spektroskopie auf die Bindungseigenschaften hin untersucht.

5.3.1 Röntgensorption von methioninfunktionalisierten Silicananopartikeln

5.3.1.1 Experimentelle Daten von Methionin auf Silicananopartikeln

Die Funktionalisierung von Nanopartikeln mit kleinen bioaktiven Molekülen ergibt Systeme, welche unter anderem als Marker für biologische und medizinische Untersuchungen eingesetzt werden können. Die Bindungsstruktur dieser Biomoleküle ist allerdings bisher nur wenig untersucht worden. Die Charakterisierung der geringen Ligandenmenge auf den Partikeln ist eine große Herausforderung an den verwendeten Messaufbau, da die Targetdichte gering ist. Zum einen muss daher die Partikelquelle über einen langen Zeitraum konstant arbeiten, wie auch die aerodynamische Linse, die nicht während der Experimente verstopfen darf. Daher wurden Silicananopartikel, die mit Methionin funktionalisiert waren

untersucht. Hier kann im Bereich der S 2p-Anregung das TEY-Signal ausschließlich aus der Ligandenhülle stammen (s. Abb. 5.19).

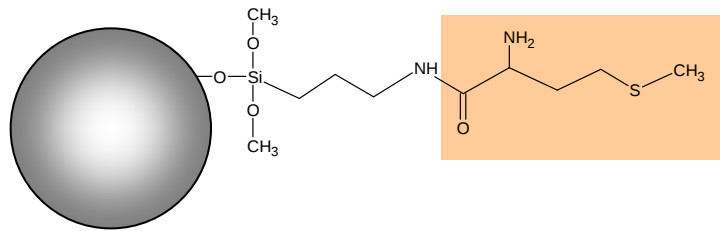


Abb. 5.19 Schematische Darstellung der Bindung von Methionin an Silicananopartikel

Die erhaltenen Spektren zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen an Silicananopartikeln gebundenen Methionin (schwarzes Spektrum in Abb. 5.20) und reinen Methioninnanopartikeln, die aus einer wässrigen Methioninlösung erzeugt wurden (rotes Spektrum in Abb. 5.20)

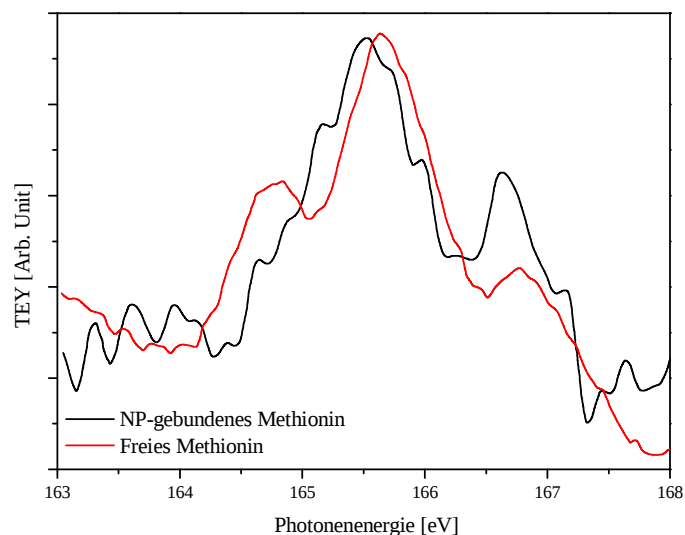


Abb. 5.20 NEXAFS-Spektren von freiem Methioninnanopartikeln (rot) und an Silicananopartikel gebundenem Methionin (schwarz) an der S 2p-Kante

Für die Erklärung, woher diese Verschiebung zwischen den Spektren kommt, müssen Rechnungen durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

5.3.1.2 Theoretische Betrachtungen von Methionin auf Silicananopartikel

Für die Rechnungen für Methionin und Methionin auf Silicananopartikel an der Schwefel 2p-Kante sind mit der „Full-Potential Scheme“ Methode (FDMNES_2008 code) durchgeführt worden.^[192] Diese nutzt die endliche Unterschiedsmethode (Finite Difference Methode, FDM) zusammen mit dem *Real Space Cluster*-Ansatz, wobei der Festkörper durch eine endliche Anzahl an Molekülen wiedergegeben wird, um die Schrödinger-Gleichung zu lösen. Hierdurch ergibt sich der Vorteil einer vollständig modellfreien Potentialform, wodurch eine *Muffin-Tin*-Limitierung vermieden wird. Durch diesen Ansatz ist man nun in der Lage, experimentelle NEXAFS-Spektren für Moleküle^[193] und Nanocluster^[194] mit einer guten Übereinstimmung zu berechnen, was bei der Nutzung der klassischen Mehrfachstreuungsmehtode, welche die Muffin-Tin-Näherung nutzt, nicht möglich war.^[195-197] In einem zweiten Schritt wird das Spektrum mit der Breite des Innerschalenlochs und der experimentellen Auflösung (ca. 0,4 eV) gefaltet.

Um die NEXAFS-Spektren von Methionin und auf Silicananopartikel gebundenem Methionin zu berechnen, werden die optimierten Geometrien durch den Elektronendichtefunktional Theorieansatz (DFT), welcher im ADF2008 Code implementiert ist, berechnet.^[198] Die elektronische Konfiguration von Methionin ist durch einen nicht vereinfachten doppel Z und dreifach Z-polarisierten Basissatz von slaterartigen Orbitalen beschrieben. Für die Rechnungen wurde die lokale Dichte-Näherung (*local density approximation*, LDA) innerhalb des von Vosko, Wilk und Nussair beschriebenen lokalen Austauschkorrelationspotentials und der verallgemeinerten Gradientennäherung (Generalized Gradient Approximation, GGA) mit dem BLYP-Austauschkorrelationspotential genutzt.^[199, 200]

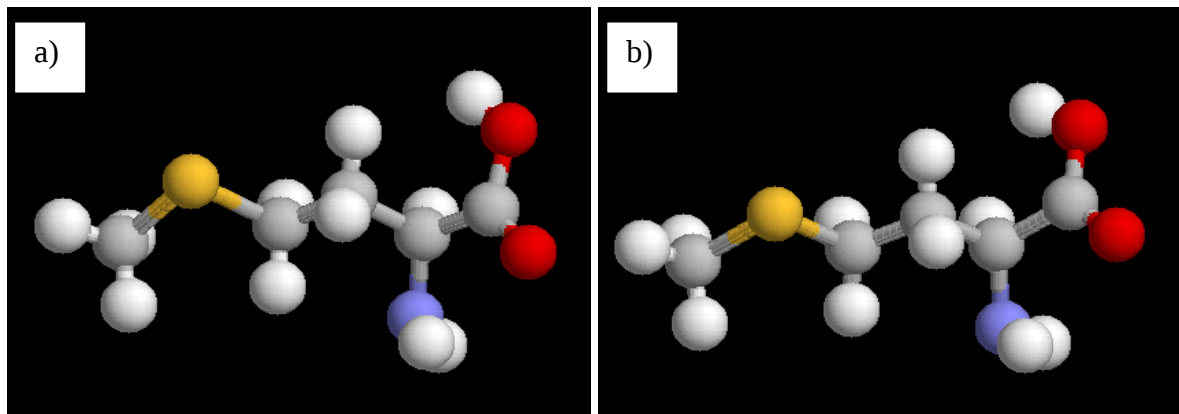


Abb. 5.21 Durch DFT-Rechnungen optimierte chemische Struktur von Methionin, a) wurde mit der lokalen Dichtenäherung (LDA) und b) mit der verallgemeinerten Gradientennäherung (GGA) berechnet. Beide Methoden liefern eine fast identische Struktur.

In Abb. 5.21 ist die mit der oben beschriebenen DFT-Methode berechneten Strukturen von Methionin gezeigt. Um Methionin an Silicananopartikel zu binden muss durch eine Kopplungsreaktion von Aminopropyltrimethoxysilan (APS) und Methionin, das in Abb. 5.22 dargestellt Addukt hergestellt werden. Dieses Addukt wurde anschließend mittels einer an die Stöbersynthese angelehnten Reaktion auf die Oberfläche von Silicananopartikeln gebunden. Die chemische Struktur wurde durch DFT-Rechnungen optimiert.

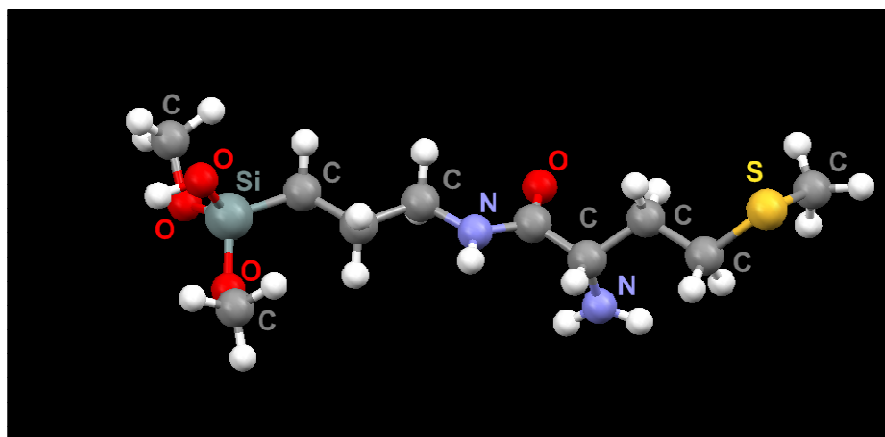


Abb. 5.22 Durch DFT-Rechnungen optimierte Struktur des verwendeten Methionin-APS Addukts zur Bindung an die Silicananopartikel, die im ersten Schritt für die Berechnung des Spektrums von auf Silicananopartikeln gebundenem Methionin verwendet wurde.

Diese Nanopartikel aus reinem Methionin bzw. Methionin auf Silicananopartikel sind, wie im Abschnitt zuvor beschrieben mit einer aerodynamischen Linse ins Hochvakuum überführt worden und dort mittels weicher Röntgenstrahlung an der Schwefel 2p-Kante charakterisiert worden. Die jeweils erhaltenen NEXAFS-Spektren sind in Abb. 5.23 nochmals gezeigt.

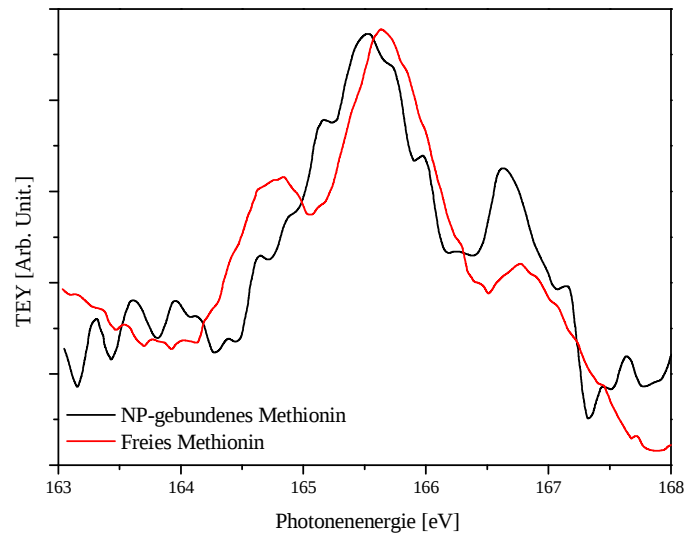


Abb. 5.23 NEXAFS-Spektren von freiem Methionin Nanopartikeln und an Silicananopartikeln gebundenem Methionin an der Schwefel 2p-Kante. Die Nanopartikel wurden mit dem aerodynamischen Linsenaufbau ind Hochvakuum überführt und dort mittels weicher Röntgenstrahlung charakterisiert.

Für das genaue Verständnis, welcher Übergang welchen Beitrag zum Spektrum der reinen Methioninnanopartikel liefert, wurde mit der durch die DFT-Rechnungen erhaltenen Struktur (siehe Abb. 5.21) das Spektrum simuliert und in Abb. 5.24 gezeigt.

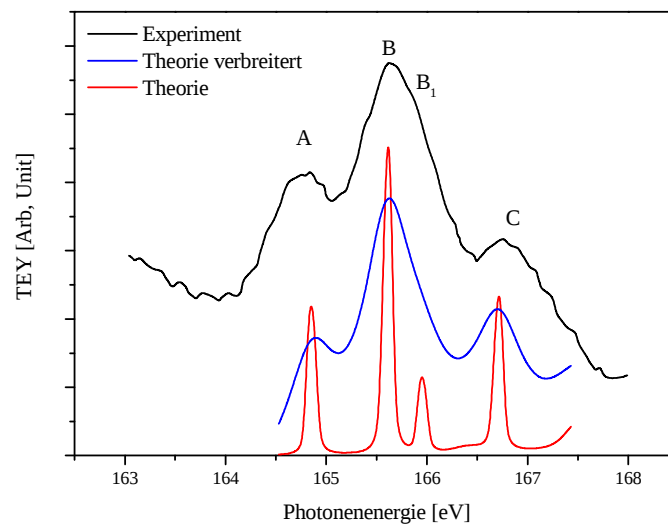


Abb. 5.24 NEXAFS-Spektren von freiem Methionin Nanopartikeln an der Schwefel 2p-Kante. Das experimentelle Spektrum wurde mit dem aerodynamischen Linsenaufbau aufgenommen. Die theoretischen Spektren zeigen die einzelnen Spin-Bahn-aufgespaltenen Übergängen [σ^* (C-S) S 2p_{3/2} A, σ^* (C-S) S 2p_{1/2} B₁) und π^* (CH₂) S 2p_{3/2} B, π^* (CH₂) S 2p_{1/2} C)].

Die Spin-Bahn aufgespalteten Übergänge bei 164,83 eV (A) bzw. 165,93 eV (B₁) sind dem S 2p $\rightarrow \sigma^*$ (C-S) zuzuordnen. Die S 2p $\rightarrow \pi^*$ (CH₂) Übergänge (B, C) sind bei 165,63 eV bzw. 166,73 eV zu finden.

Um das Spektrum für die auf Silicananopartikeln gebundene Aminosäure Methionin zu berechnen wurde als erster Ansatz die Struktur des Methionin-APS-Addukts berechnet. Die erhaltene Struktur ist in Abb. 5.25 gezeigt.

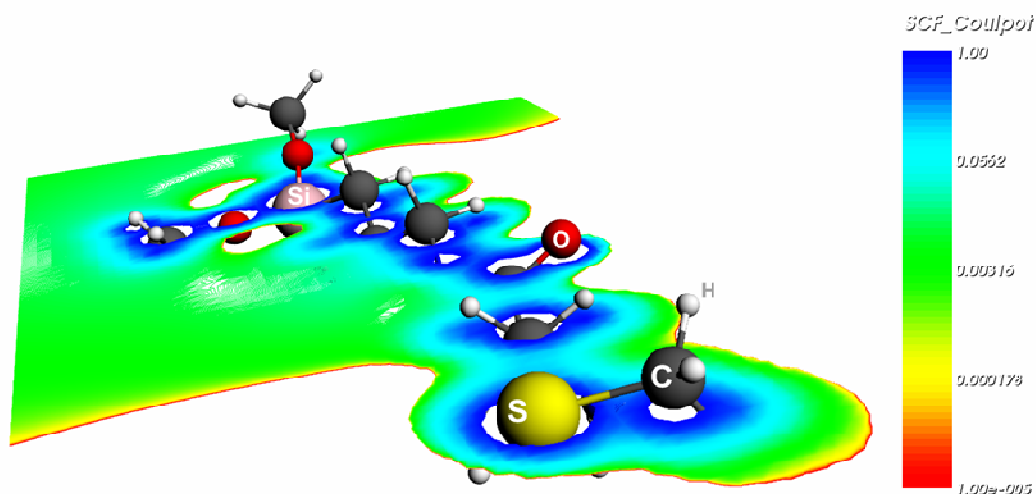


Abb. 5.25 DFT-optimierte Geometrie des Methionin-APS-Addukts mit seinem Molekulpotential. Die Bindungsstärke und somit die Elektronendichte ist farbig dargestellt. Die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen ist in blau dargestellt und fällt mit steigendem Abstand zu den Atomen ab.

Diese Struktur wurde als Startgeometrie zur Berechnungen der NEXAFS-Spektren von silicananopartikelgebundenem Methionin genutzt. Das berechnete Spektrum ist in Abb. 5.26 gezeigt. Der Vergleich zwischen dem berechneten und experimentellen Spektrum zeigt, dass die experimentell beobachtete Verschiebung der Übergänge grundsätzlich durch die Modellrechnungen erfasst werden kann, aber es gibt signifikante Unterschiede in der Größe der Verschiebung.

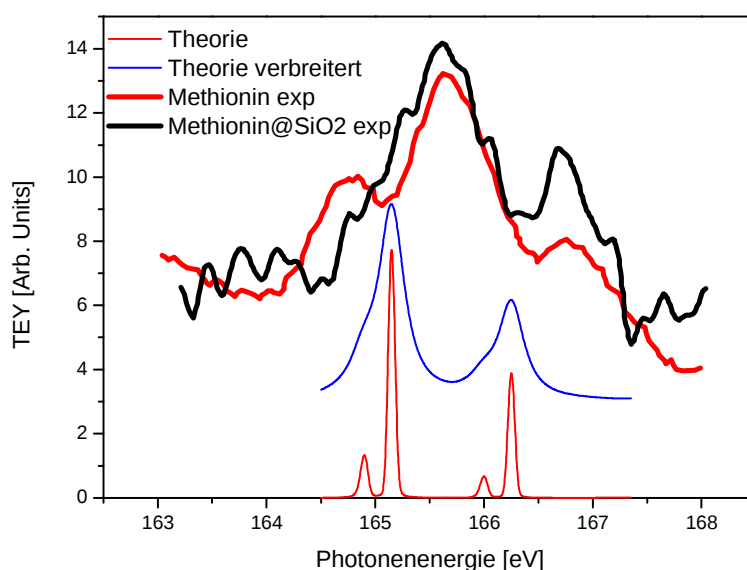


Abb. 5.26 Berechnetes NEXAFS-Spektrum des Methionin-APS-Addukts an der Schwefel 2p-Kante. Die verwendete Struktur in Abb. 5.25 wurde als Startgeometrie für die Optimierung der experimentell erhaltenen NEXAFS-Spektren von silicananopartikelgebundenem Methionin (Methionin@SiO₂) genutzt.

Zur verbesserten Berechnungen des Einflusses der Silicananopartikel auf die Schwefelgruppe des Methionins wurde ein Cluster berechnet, der aus 23 SiO_2 -Einheiten besteht und mit dem Methionin-APS-Addukt gekoppelt wird. Die aus DFT-Rechnungen erhaltene Struktur dieses Clusters ist in Abb. 5.28 gezeigt und wurde für die Berechnung des in Abb. 5.27 gezeigten NEXAFS-Spektrum verwendet. Dieser Ausschnitt aus dem Silicananopartikel entspricht im Fall des Real Space Cluster-Ansatzes den Eigenschaften des gesamten Partikels.

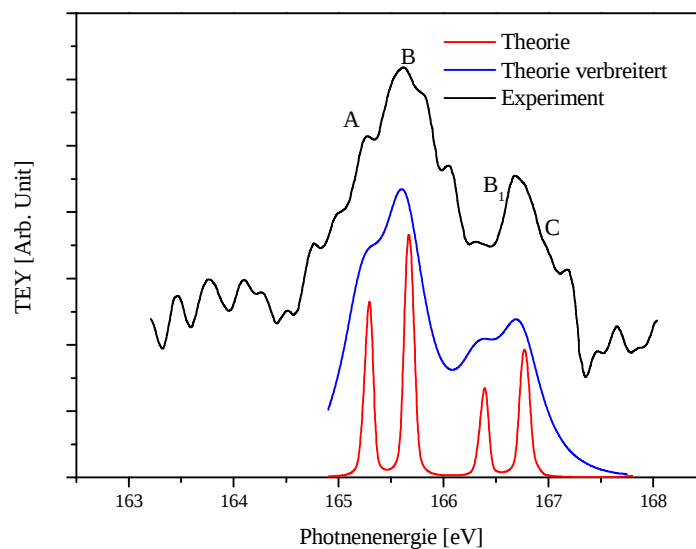


Abb. 5.27 Vergleich des experimentellen NEXAFS-Spektrums an der Schwefel 2p-Kante des Methionins, das an Silicananopartikeln gebunden ist, mit dem entsprechend berechnetem Spektrum. Die elektronischen Übergänge zeigen eine deutliche Verschiebung gegenüber dem kristallinen Methionin (vgl. Abb. 5.24, weitere Details: s. Text).

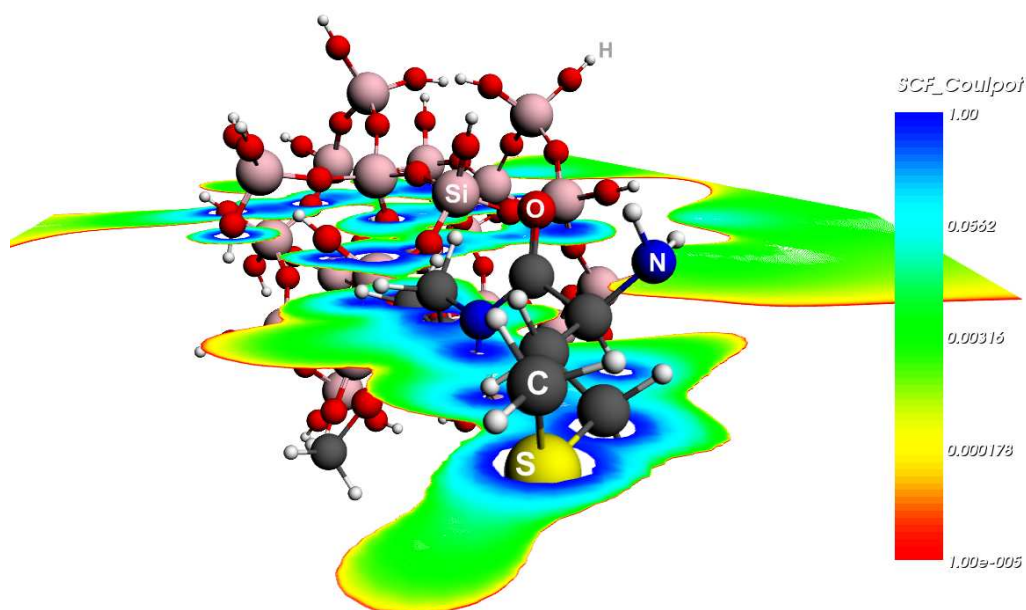


Abb. 5.28 DFT-optimierte Geometrie von Methionin, das an Silicananopartikeln gebunden ist, mit seinem Molekülpotential (weitere Details: s. Text).

Aus dem Vergleich der Verschiebungen des $S\ 2p \rightarrow \sigma^*$ (C-S) Übergangs von kristallinem Methionin, das in Nanopartikeln gebunden ist, mit den methioninfunktionalisierter Silicananopartikel (Methionin@SiO₂) resultiert, wie aus Tabelle 5.4 ersichtlich ist, eine deutlich größere Verschiebung als beim $S\ 2p \rightarrow \pi^*$ (CH₂)-Übergang.

Dies zeigt, dass vor allem σ -Bindungen besonders empfindlich auf Veränderungen der Bindungsverhältnisse reagieren, wenn Methionin nicht im Festkörper, sondern an Nanopartikeln gebunden ist. Allerdings wird experimententell eine Rotverschiebung der Übergänge beobachtet (s. Abb. 5.23) während aus dem Modell eine Blauverschiebung folgt.

Tabelle 5.4 Vergleich der Verschiebungen der einzelnen Übergänge an der Schwefel 2p-Kante von reinem Methionin-Nanopartikeln der kristallinen Reinsubstanz (Methionin pur) und auf Silicananopartikel gebundenem Methionin (Methionin @SiO₂).

Übergang	Methionin pur	Methionin @SiO ₂	Verschiebung
$S\ 2p_{3/2} \rightarrow \sigma^*$ (C-S)	164,83 eV	165,30 eV	0,47 eV
$S\ 2p_{1/2} \rightarrow \sigma^*$ (C-S)	165,93 eV	166,40 eV	0,47 eV
$S\ 2p_{3/2} \rightarrow \pi^*$ (CH ₂)	165,63 eV	165,65 eV	0,02 eV
$S\ 2p_{1/2} \rightarrow \pi^*$ (CH ₂)	166,73 eV	166,75 eV	0,02 eV

Wie aus Abb. 5.28 durch das Molekülpotential ersichtlich, ist der Einfluss auf die kovalenten Bindungen um den Schwefel im Vergleich zum Methionin-APS Addukt (siehe Abb. 5.25) nicht groß. Der Hauptunterschied zwischen beiden Strukturen liegt in der Elektronendichte und somit im Molekülpotential im Bereich der freien Elektronenpaare des Schwefels.

Eine weitere, mögliche Erklärung für die experimentellen Beobachtungen ist, dass die Aminogruppe des Methionins mit den verbliebenen Hydroxylgruppen auf der Oberfläche der Silicananopartikel reagieren kann, wie in Abb. 5.29 schematisch gezeigt. Durch diese mögliche Reaktion verringert sich die Distanz zwischen der Partikeloberfläche und der Thioethergruppe von acht Atomen auf vier Atome.^[201] Hierdurch wird der Einfluss des Silicananopartikels auf die Thioethergruppe weiter vergrößert, bzw. durch diese Reaktion wird die Wechselwirkung zwischen Ligand und Nanopartikel verstärkt. Dies hat zur Folge, dass die Wechselwirkung zwischen dem Nanopartikel und der untersuchten Thiolgruppe stärker wird als wenn sich der Ligand durch den Trocknungsprozess der Aerosolerzeugung flach auf die Nanopartikeloberfläche legt.

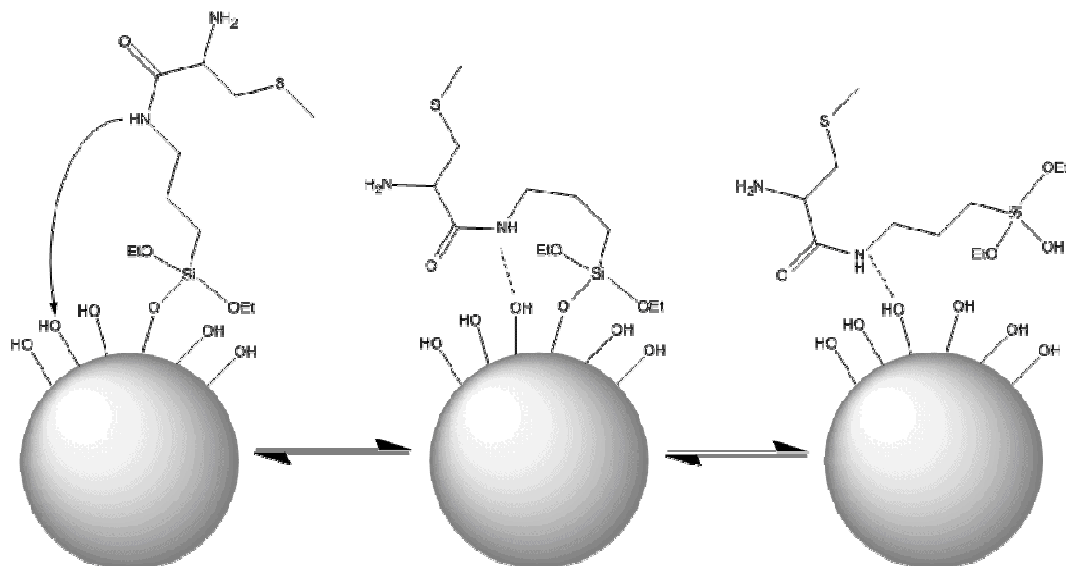


Abb. 5.29 Mögliche Reaktion der Aminogruppe des Methionin-APS-Addukts mit einer Hydroxylgruppe auf der Silicananopartikeloberfläche in Anlehnung an Ref. 201. Hierdurch verringert sich der Abstand zwischen dem Nanopartikel und der Thioethergruppe des Methionins.

5.3.2 Röntgenabsorption von multivalent funktionalisierten Goldnanopartikeln

Die Untersuchung multivalenter Verbindungen auf Goldoberflächen soll Aufschluss über deren Bindungseigenschaften im Vergleich zu den entsprechenden monovalenten Liganden liefern, woraus Rückschlüsse auf die bindungsverstärkenden Eigenschaften der multivalenten Wechselwirkung gezogen werden sollen. Der Vorteil der Anregung mit weicher Röntgenstrahlung besteht darin, dass element- und ortsselektiv angeregt werden kann. Dies gelingt nicht mit spektroskopischen Methoden im optischen Spektralbereich, da die elektronischen Übergänge im UV/Vis-Bereich meist über das molekulare System delokalisiert sind.

Für die experimentellen Untersuchungen mussten zuerst die reinen Liganden (siehe Kap. 5.1) charakterisiert werden, um diese nachfolgend mit den partikelgebundenen Liganden zu vergleichen. Hier dienten Goldnanopartikel als geeignete Modellsysteme.

In Abb. 5.30 ist der Vergleich zwischen einem ungebundenen und auf Goldnanopartikeln gebundenen monovalenten Thiol im Bereich der S 2p-Kante gezeigt. Die intensive Resonanz bei 165,58 eV ist bei Bindung an Gold-Nanopartikel um ca. 0,15 eV blauverschoben. Dies ist auf den Einfluss der Thiol-Goldbindung zurückzuführen.

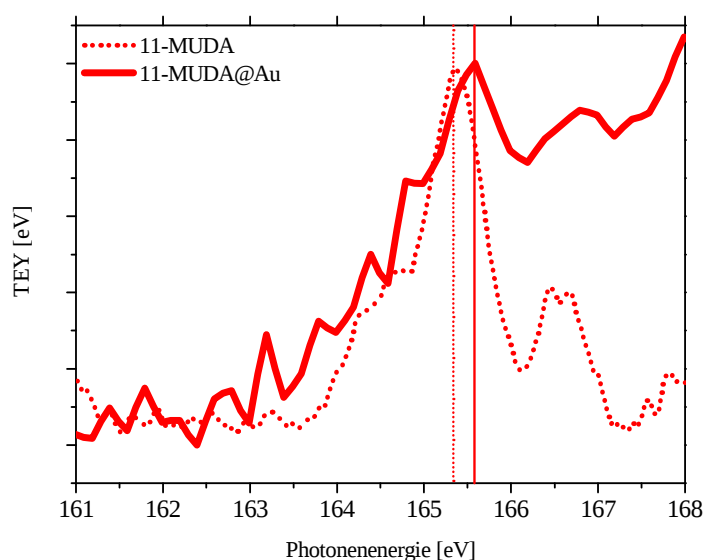
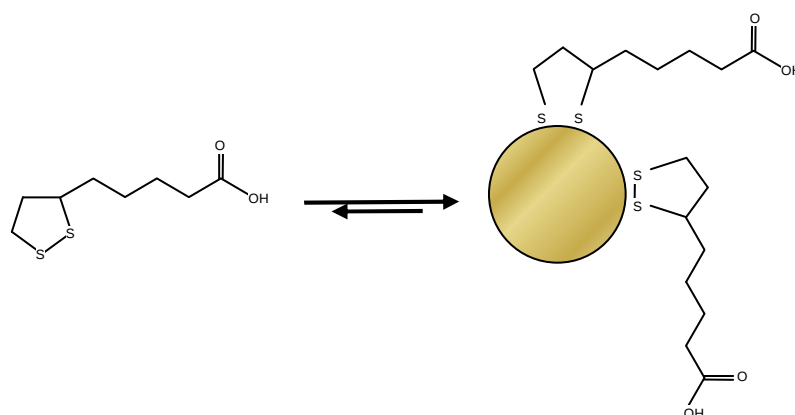


Abb. 5.30 Vergleich der NEXAFS-Spektren von 11-Mercaptoundecansäure-Nanopartikel (gepunktete Linie) und auf Goldnanopartikel gebundener (durchgezogene Linie) 11-Mercaptoundecansäure.

Eine Verschiebung der NEXAFS-Resonanzen ist auch an der S 1s-Kante zu beobachten.^[25, 26, 202] Ebenso wurden chemische Verschiebungen bei XPS Messungen beobachtet, wenn Thiole and Gold gebunden sind.^[31]

Werden zur Stabilisierung der Goldnanopartikel bivalente Liganden, wie z.B. Liponsäure (LA) oder deren reduzierte Form (Dihydroliponsäure, DHLA) verwendet, so ergeben sich verschiedene Möglichkeiten der Bindung des Thiols an die Goldoberfläche. Diese Möglichkeiten sind in Schema 5.2 gezeigt. Neben der nicht aufgezeigten Möglichkeit der monovalenten Bindung eines Schwefelatoms an die Goldoberfläche besteht die Möglichkeit für die Liponsäure (LA), dass diese über die Elektronenpaare des Schwefels bei geschlossener Schwefel-Schwefel-Bindung an die Goldoberfläche bindet. Eine weitere Möglichkeit der Bindung besteht darin, dass die Disulfidbindung geöffnet wird und die Liponsäure als Dithiolat an die Goldnanopartikel gebunden wird.



Schema 5.2 Schematische Darstellung der möglichen Bindungsstrukturen von Liponsäure (LA) auf Goldnanopartikel.

Um die Frage zu klären, welche Art dieser Bindungsmöglichkeiten tatsächlich auftritt, wurden NEXAFS-Spektren dieser Systeme untersucht und mit den Spektren der freien LA und DHLA verglichen (s. Abb. 5.31).

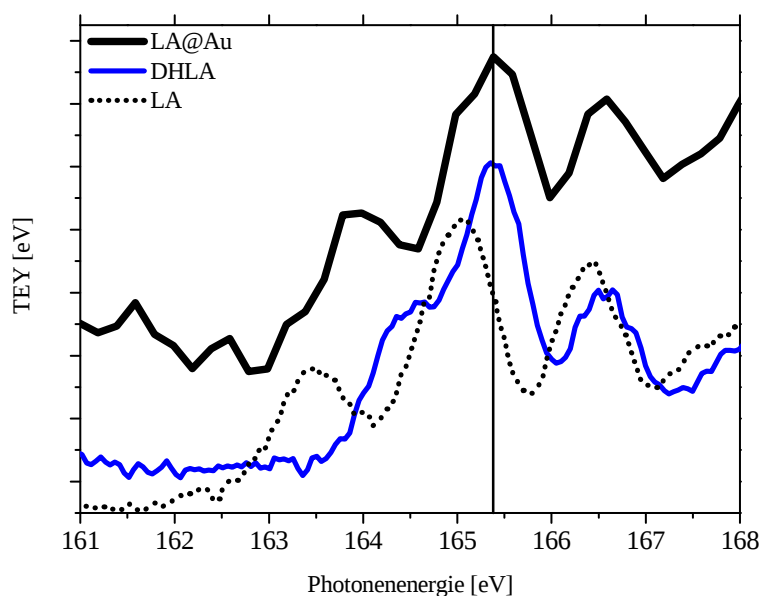


Abb. 5.31 TEY-Spektren von Liponsäure (schwarze durchgezogene Linie), die an Goldnanopartikel gebunden sind, im Bereich der S 2p-Absorptionskante. Zum Vergleich sind die NEXAFS-Spektren der freien Dihydroliponsäure (blaue Linie) und der freien Liponsäure (schwarze gepunktete Linie) abgebildet.

Wie schon in Kap. 5.1 diskutiert, ist der Unterschied zwischen dem Dithiol DHHLA und dem Disulfid LA klar in den Spektren erkennbar. Dies zeigt sich durch die Verschiebung der $S\ 2p_{3/2} \rightarrow \sigma^*(C-S)$ Resonanz, die der Resonanz bei niedrigster Energie im S 2p-Bereich entspricht. Hierdurch wird auch die Unterscheidbarkeit der Bindungsart der LA an Goldnanopartikeln erkennbar. Wird nun das NEXAFS-Spektrum der goldgebundenen LA mit dem der freien Liganden verglichen, so ist zu erkennen, dass das Maximum, das sich aus dem Überlapp der $S\ 2p_{1/2} \rightarrow \sigma^*(C-S)$ bzw. der $S\ 2p_{3/2} \rightarrow \pi^*(CH_2)$ -Resonanz ergibt, zu höheren Photonenenergien verschoben ist. Dabei ist diese Verschiebung im Vergleich zu den monovalenten Liganden, die auf Goldoberflächen bzw. Goldnanopartikeln gebunden sind, größer. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass sich die elektronische Umgebung um die selektiv angeregten Schwefelatome und somit die Bindung zwischen den Schwefelatomen durch die Bindung zum Gold verändert hat. Einen weiteren Hinweis für die Bindungsänderung ist der Vergleich zwischen freier DHHLA und goldnanopartikelgebundener LA. Hier ist erkennbar, dass das Maximum aus dem Überlapp der $S\ 2p_{1/2} \rightarrow \sigma^*(C-S)$ -Resonanz bzw. der $S\ 2p_{3/2} \rightarrow \pi^*(CH_2)$ -Resonanz des gebundenen Liganden mit dem der freien DHHLA übereinstimmt. Dabei ist für das Spektrum der goldgebundenen LA zu beachten, dass sich aufgrund der Gleichgewichtsreaktion des Ligandenaustausches immer freier Ligand in der Lösung und somit an den Partikeln befindet. Dies wurde auch von Roux et al. für deponierte Goldnanopartikel als Indiz gefunden, da in dieser Ref. Liponsäure sowohl als Reduktionsmittel als auch als stabilisierender Ligand verwendet wurde.^[202] Aus diesen

Hinweisen lässt sich nun schließen, dass die Disulfidbindung beim Aufbringen der LA auf Goldnanopartikel gespalten wird und der Ligand als Dithiolat an Gold bindet.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden Nanopartikel bzw. Nanotröpfchen mit weicher Röntgenstrahlung untersucht. Dies geschah mit zwei komplementären experimentellen Ansätzen. Zum einen wurden Einzelpartikel in einer elektrodynamischen Partikelfalle studiert, zum anderen kam ein Nanopartikelstrahl, der zur Fokussierung der Partikel eine aerodynamische Linse nutzt zum Einsatz. Mit beiden Methoden liessen sich Nanopartikel im Hochvakuum bzw. Ultrahochvakuum ohne Kontakt zu einem Substrat untersuchen.

Im Fall des Partikelfallenaufbaus konnten einzelne Silicapartikel bzw. Goldschalen-Silicakernnanopartikel über lange Zeiträume, die einige Stunden bis Tage betrug, gespeichert und charakterisiert werden. Auch ist mit diesem Aufbau die Untersuchung einzelner Flüssigkeitströpfchen möglich. Die wichtigsten Ergebnisse unter Nutzung des Fallenaufbaus waren:

1. Die Untersuchung des Aufladeverhaltens von Silicananopartikel und Goldschalen-Silicakernnanopartikeln zeigte, dass diese Partikelsysteme einen unterschiedlichen Auflademechanismus haben. So emittieren Goldschalen-Silicakernnanopartikel deutlich mehr Elektronen pro absorbiertem Photon bei einer Photonenenergie von 84 eV als reine Silicananopartikel. Dieser Unterschied besteht auch, wenn die Partikel mit einer Photonenenergie von 530 eV ionisiert bzw. aufgeladen werden. Durch die Analyse der Anzahl an emittierten Elektronen durch einzelne Photonen wird deutlich, dass bei 84 eV bei den reinen Silicananopartikeln sowohl Sekundärelektronenemission wie auch Mehrfachionisation durch Auger-Prozesse oder direkte Mehrfachionisation stattfindet. Im Fall der Goldschalen-Silicakernnanopartikel trägt die Sekundärelektronenemission besonders effizient zur Aufladung bei, wobei die Verteilung der Sekundärelektronen breiter als im Fall der reinen Silicapartikel ist. Bei der Erhöhung der Photonenenergie auf 530 eV verbreitert sich für beide Partikelsysteme die Verteilung der Sekundärelektronen weiter, entsprechend einer Poissonverteilung. Dies spricht dafür, dass bei dieser Photonenenergie bei beiden Partikelsystemen ähnliche Ionisationsprozesse ablaufen. Allerdings werden nur für Goldschalen-Partikel Aufladungsprozesse bis zu 25 Elektronen pro absorbiertem Photon beobachtet, die mit der Rauigkeit der Oberfläche und der damit verbundenen Feldionisation erklärt werden können.

Die Analyse der durch diese Messungen erhaltenen NEXAFS-Spektren von reinen Silicananopartikeln im Vergleich zu denen von Goldschalen-Silicakernnanopartikeln zeigt, dass bei den unbeschichteten Partikeln O 1s – NEXAFS-Strukturen zu beobachten sind, wohingegen bei den beschichteten Partikeln keine Resonanz in diesem Energiebereich auftritt. Dies zeigt, dass die emittierten Elektronen, wie auch schon aus den Aufladeversuchen bei konstanter Photonenenergie zu beobachten war, aus der Goldschale stammen. Auch wird hierdurch verdeutlicht, dass die Goldschale vollständig geschlossen ist und der Silicakern keinen Anteil zum Aufladungsprozess beiträgt.

2. Die Untersuchung gespeicherter, flüssiger Polysiloxantröpfchen mit weicher Röntgenstrahlung im Hochvakuum zeigt bei hohen Ladungszuständen eine spontane Masse- und Ladungsemission. Dieser Prozess wird auch als Coulomb-Explosion bezeichnet und kann für einzelne, gespeicherte Tröpfchen wiederholt beobachtet werden. Unter Berechnung des des Rayleighlimits X wurde festgestellt, dass die relative Ladung und Masse, die bei dem Prozess emittiert werden, konstant sind. Außerdem konnte mit Hilfe dieser Messungen die Grenzoberflächenspannung des Polysiloxans bestimmt werden. Hierbei fiel auf, dass der erhaltene Wert weit unterhalb des Wertes bei Normalbedingungen liegt. Dies ist offenbar auf eine erhöhte Temperatur des Tröpfchens zurückzuführen, welches durch die eingestrahlte weiche Röntgenstrahlung bzw. dem für die Detektion genutzten Laser begründet ist.

Mit dem aerodynamischen Linsenaufbau wurden zwei unterschiedliche Partikelsystem charakterisiert, zum einen Nanopartikel aus reinen Aminosäuren oder kleinen organischen Molekülen und zum anderen oberflächenfunktionalisierte Nanopartikel. Diesen Systemen gemein ist die Art und Weise der Überführung aus der Lösung ins Hochvakuum, die Lösungen wurden mittels eines Atomizers versprüht und das überschüssige Lösemittel durch einen Diffusionstrockner entfernt. Das erhaltene Aerosol wurde anschließend durch einen Impaktor geleitet um Aggregate oder sehr große Partikel zu entfernen und anschließend mit Hilfe einer aerodynamischen Linse in Hochvakuum überführt um dort mittels weicher Röntgenstrahlung charakterisiert zu werden. Hierbei ist zu erwähnen, dass mit diesem Aufbau keine Strahlenschädigung der Substanzen auftreten, da immer eine frische Probe der Partikel im Wechselwirkungszentrum vorliegt. Die einzelnen Ergebnisse dieser NEXAFS-Messungen an freien Nanopartikeln sind nachfolgend aufgeführt:

1. Die Untersuchung mittels NEXAFS-Spektroskopie von Nanopartikeln bestehend aus den reinen Biomoleküle zeigt keinen Unterschied der einzelnen Übergänge zu den Literaturspektren und dient als Vergleich für die Güte des Messaufbaus.
2. Der Einfluss der Variation des pH-Wertes einer Cysteinlösung mit Natronlauge wurde mittels NEXAFS-Spektroskopie an der Schwefel 2p-Kante sowie Sauerstoff 1s-Kante untersucht. Hierbei wurde die Lösung wie beschrieben in ein trockenes Aerosol überführt und mittels der aerodynamischen Linse ins Hochvakuum überführt. Der Vergleich der NEXAFS-Spektren an der Schwefel 2p-Kante von Partikeln aus einer Lösung mit einem nativen pH-Wert von 5 zeigt die typische NEXAFS-Struktur eines Thiols. Wird der pH-Wert bis auf den pKs Wert der Thiolgruppe des Cysteins (pKs = 8,3) erhöht, so ist im NEXAFS-Spektrum der freien Partikel aus dieser Lösung ein neuer Übergang bei niedrigeren Photonenenergien zu erkennen. Dies ist auf die Mischung der protonierten und deprotonierten Thiolgruppe zurückzuführen. Wird der pH-Wert weiter über den pKs Wert der Aminogruppe erhöht (pH 12), so ist im NEXAFS-Spektrum an der Schwefel 2p-Kante nur noch die deprotonierte Form der Thiolgruppe des Cysteins erkennbar. Außerdem wurde durch Rechnungen gezeigt, dass das Natriumion zwischen den Thiolaten zweier Cysteinmoleküle sitzt. Messungen dieses Systems an der Sauerstoff 1s-Kante bei pH 5 zeigen, dass die Säuregruppe vollständig deprotoniert ist. Wird dieser Lösung so lange Natronlauge zugegeben, bis sich der pH Wert auf 12 erhöht hat, so ist eine Verbreiterung des Maximums, sowie eine Ausbildung eines weiteren sehr breiten Maximums bei höheren Photonenenergien zu erkennen. Dieses zweite Maximum ist auf Restwasser in den Nanopartikeln aus der Cystein-Natronlauge Mischung sowie freier Natronlauge zurückzuführen. Die Verbreiterung des Sauerstoff 1s Maximums ist mit dem Einfluss des Natriumions an der Säuregruppe des Cysteins begründet.
3. Die Charakterisierung von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln erfolgte an zwei unterschiedlichen Systemen. Als erstes wurden Silicananopartikel mit Methionin funktionalisiert und der Einfluss des Silicakerns auf das Methionin mittels NEXAFS-Spektroskopie an der Schwefel 2p-Kante untersucht. Als zweites System wurden mit mono- und multivalenten Thiolen funktionalisierte Goldnanopartikel mit dem aerodynamischen Linsenaufbau ohne den Einfluss einer Oberfläche oder Lösung untersucht.

Die Methioninfunktionalisierten Silicananopartikel zeigen im Vergleich zu freien Nanopartikeln aus reinem Methionin eine starke Verschiebung des Spin-Bahn-Aufgespaltenen σ^* (C-S) S 2p-Übergangs zu höheren Photonenenergien. Diese

Verschiebung kann zum einen darauf zurückgeführt werden, dass die Liganden sich beim Trocknungsprozess flach an die Partikel anlegen oder dass die Aminogruppe des Linkermoleküls 3-Aminopropyltrimethoxysilans (APS) mit freien Hydroxylgruppen auf den Silicananopartikeloberflächen reagiert und die Distanz zwischen Nanopartikeloberfläche und dem untersuchten Schwefelatom von 8 auf 4 Atome verringert wird. Hierdurch ist bewiesen, dass mit dem aerodynamischen Linsensystemaufbau NEXAFS-Spektren von Submonolagen einer Substanz auf Nanopartikeln untersucht werden können.

Die Charakterisierung von oberflächenmodifizierten Goldnanopartikeln mittels NEXAFS Spektroskopie zeigt bei monovalenten Thiolliganden eine Verschiebung der Spin-Bahn-aufgespaltenen Schwefel 2p-Übergänge σ^* (C-S) S 2p und π^* (CH₂) S 2p im Vergleich zu den ungebundenen Thiolverbindungen zu höheren Photonenenergien. Bei der Funktionalisierung der Goldnanopartikel mit dem Disulfid Liponsäure zeigt sich durch den Vergleich der erhaltenen NEXAFS-Spektren an der Schwefel 2p-Kante mit den Spektren der Nanopartikel aus reiner Liponsäure, sowie deren reduzierten Form, der Dihydroliponsäure, dass die Schwefel-Schwefelbindung des Disulfids bei der Reaktion mit der Goldoberfläche gebrochen wird und eine Bindung als Dithiolat eingeht. In den erhaltenen NEXAFS-Spektren der oberflächenmodifizierten Goldnanopartikel ist allerdings neben dem gebundenem Liganden immer noch freier Ligand erkennbar. Dies ist damit begründet, dass die Ligandenaustauschreaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist und deshalb immer ein gewisser Anteil an freiem Liganden in Lösung und somit auch in den eingetrockneten Aerosolpartikeln zu finden ist. Dieser freie Ligand ist auch deshalb nicht abtrennbar, weil sonst die stabilisierenden Liganden von dem Nanopartikel entfernt würden und die Partikel aufgrund der fehlenden Ladungsstabilisierung nicht mehr stabil in Lösung gehalten werden können.

Diese Ergebnisse zeigen die Möglichkeiten für die Untersuchung von Nanopartikeln ohne den Einfluss eines weiteren Substrats. Mit dem Messaufbau für die elektrodynamische Levitation lassen sich die Oberflächenspannungen von hochsiedenden Flüssigkeiten und Polymeren bei erhöhten Temperaturen bestimmen, sofern die Temperatureinstellbarkeit innerhalb der Partikelfalle möglich ist.

Durch eine mögliche Erweiterung des Aufbaus der aerodynamischen Linse mit einer röntgenempfindlichen CCD-Kamera kann mit diesem Aufbau bei der Nutzung einer passenden Strahlungsquelle parallel die Miestreueung der freien Nanopartikel als auch

NEXAFS-Spektren dieser Partikel aufgenommen werden. Auch ergibt sich mit dieser Erweiterung in Kombination mit einem *Velocity Map Imaging* Detektors die Möglichkeit der Untersuchung der winkelabhängigen Elektronenemission einzelner größenselektierter Nanopartikel. Hierbei muss die Strahlungsquelle, z.B. der freie Elektronenlaser FLASH oder der im Aufbau befindliche XFEL bei DESY Hamburg hochintensive, kurze Strahlungspulse ausstoßen, um zum einen eine Größencharakterisierung durch Miestreuung an den Partikeln als auch eine intensitäts- und winkelabhängige Elektronenemission aus den untersuchten Partikeln zu gewährleisten.

7 Literatur

- [1] M. Wautelet, *Nanotechnologie*, Vol. 2, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, Oldenburg, **2008**.
- [2] D. Bertram, H. Weller, *Physik Journal* **2002**, 1, 47.
- [3] A. P. Alivisatos, *J. Chem. Phys.* **1996**, 100, 13226.
- [4] M. Pitkethly, *Nano Today* **2007**, 2, 6.
- [5] O. Uzun, Y. Hu, A. Verma, S. Chen, A. Centrone, F. Stellacci, *Chem. Commun.* **2008**, 196.
- [6] A. Rössler, G. Skillas, S. E. Pratsinis, *Chem. unserer Zeit* **2001**, 35, 32.
- [7] L. M. Liz-Marzán, *Mater. Today* **2004**, 7, 26.
- [8] E. Katz, I. Willner, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, 43, 6042.
- [9] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1025.
- [10] C. Graf, S. Dembski, A. Hofmann, E. Rühl, *Langmuir* **2006**, 22, 5604.
- [11] M. Bowker, *Nat. Mater.* **2002**, 1, 205.
- [12] G. E. Fryxell, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 1141.
- [13] M. L. Brongersma, *Nat Mater* **2003**, 2, 296.
- [14] M. Bendayan, *Biotech. Histochem.* **2000**, 75, 203.
- [15] N. L. Rosi, C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1547.
- [16] T. Nann, P. Mulvaney, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, 43, 5393.
- [17] S. Eustis, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 209.
- [18] K. Aslan, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2005**, 9, 538.
- [19] P. Wang, A. Abrusci, H. M. P. Wong, M. Svensson, M. R. Andersson, N. C. Greenham, *Nano Lett.* **2006**, 6, 1789.
- [20] Y. Zhang, L.-W. Wang, A. Mascarenhas, *Nano Lett.* **2007**, 7, 1264.
- [21] M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H.-J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L. Hu, G. Gruner, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 233506.
- [22] R. S. Singh, V. K. Rangari, S. Sanagapalli, V. Jayaraman, S. Mahendra, V. P. Singh, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2004**, 82, 315.
- [23] P. N. Floriano, O. Schlieben, E. E. Doomes, I. Klein, J. Janssen, J. Hormes, E. D. Poliakov, R. L. McCarley, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 321, 175.
- [24] A. Franke, E. Pehlke, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 075409.
- [25] B. Garcia, M. Salomé, L. Lemelle, J.-L. Bridot, P. Gillet, P. Perriat, S. Roux, O. Tillement, *Chem. Commun.* **2005**, 369.
- [26] H. Kondoh, H. Tsukabayashi, T. Yokoyama, T. Ohta, *Surf. Sci.* **2001**, 489, 20.
- [27] S. K. Kulkarni, U. Winkler, N. Deshmukh, P. H. Borse, R. Fink, E. Umbach, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, 169-170, 438.
- [28] J. M. Ramallo-López, L. J. Giovanetti, F. G. Requejo, S. R. Isaacs, Y. S. Shon, M. Salmeron, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 073410.
- [29] A. Schmidt-Ott, P. Schurtenberger, H. C. Siegmann, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 1284.
- [30] T. M. Willey, J. D. Fabbri, J. R. I. Lee, P. R. Schreiner, A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. L. Vance, W. L. Yang, L. J. Terminello, T. van Buuren, N. A. Melosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10536.
- [31] T. M. Willey, A. L. Vance, C. Bostedt, T. van Buuren, R. W. Meulenberg, L. J. Terminello, C. S. Fadley, *Langmuir* **2004**, 20, 4939.
- [32] P. Zhang, T. K. Sham, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 245502.
- [33] S. J. Oldenburg, S. L. Westcott, R. D. Averitt, N. J. Halas, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 4729.
- [34] S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott, N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 288, 243.

-
- [35] Y. Zubavichus, O. Fuchs, L. Weinhardt, C. Heske, E. Umbach, J. D. Denlinger, M. Grunze, *Radiat. Res.* **2009**, 161, 346.
- [36] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt, *Gold Bulletin* **2007**, 40, 270.
- [37] U. Kreibig, P. Zacharias, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1970**, 231, 128.
- [38] H. A. Atwater, *Sci. Am.* **2007**, 296, 56.
- [39] R. Lewinski, Wertheim, **2009**.
- [40] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293.
- [41] C.-J. Zhong, J. Luo, B. Fang, B. N. Wanjala, P. N. Njoki, R. Loukrakpam, J. Yin, *Nanotechnology* **2010**, 21, 062001.
- [42] K. S. Hamad, R. Roth, J. Rockenberger, T. van Buuren, A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 3474.
- [43] G. Yao, L. Wang, Y. Wu, J. Smith, J. Xu, W. Zhao, E. Lee, W. Tan, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385, 518.
- [44] J. Ding, C. J. Hudalla, J. T. Cook, D. P. Walsh, C. E. Boissel, P. C. Iraneta, J. E. O'Gara, *Chem. Mat.* **2004**, 16, 670.
- [45] A. Krysztafkiewicz, S. Binkowski, A. Dec, *Dyes Pigments* **2004**, 60, 233.
- [46] M. Mesa, L. Sierra, B. López, A. Ramirez, J.-L. Guth, *Solid State Sci.* **2003**, 5, 1303.
- [47] L. M. Rossi, L. Shi, F. H. Quina, Z. Rosenzweig, *Langmuir* **2005**, 21, 4277.
- [48] S. Santra, P. Zhang, K. Wang, R. Tapeç, W. Tan, *Anal. Chem.* **2001**, 73, 4988.
- [49] J.-F. Chen, H.-M. Ding, J.-X. Wang, L. Shao, *Biomaterials* **2004**, 25, 723.
- [50] T. K. Toivo, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1989**, 28, 794.
- [51] O. Radczewski, H. Richter, *Colloid Polym. Sci.* **1941**, 96, 1.
- [52] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33.
- [53] R. K. Iller, *The Chemistry of Silica*, New York, **1979**.
- [54] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interf. Sci.* **1968**, 26, 62.
- [55] R. Zsigmondy, *Z. Phys. Chemie* **1906**, 56, 65.
- [56] A. P. Philipse, *Colloid Polym. Sci.* **1988**, 266, 1174.
- [57] G. H. Bogush, C. F. Zukoski Iv, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 142, 1.
- [58] A. Van Blaaderen, J. Van Geest, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, 154, 481.
- [59] A. van Blaaderen, A. Vrij, *J. Colloid Interf. Sci.* **1993**, 156, 1.
- [60] C. Graf, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2002**, 18, 524.
- [61] C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2003**, 19, 6693.
- [62] J. J. Berzelius, *Ann. Phys. Chem.* **1831**, 98, 306.
- [63] G. Schmid, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 3081.
- [64] M. Faraday, *Philos. T. R. Soc. Lond.* **1857**, 147, 145.
- [65] www.britishmuseum.org/.
- [66] B. V. Enüstün, J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3317.
- [67] G. Frens, *Nat. Phys.* **1973**, 241, 20.
- [68] X. Ji, X. Song, J. Li, Y. Bai, W. Yang, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13939.
- [69] N. R. Jana, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14280.
- [70] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 15700.
- [71] X. Li, Y. Li, Y. Tan, C. Yang, Y. Li, *J. Chem. Phys. B* **2004**, 108, 5192.
- [72] A. E. Saunders, M. B. Sigman, B. A. Korgel, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 193.
- [73] K. R. Brown, M. J. Natan, *Langmuir* **1998**, 14, 726.
- [74] P. P. Edwards, John M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, 46, 5480.
- [75] N. Jiali, Z. Tao, L. Zhongfan, *Nanotechnology* **2007**, 325607.
- [76] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Langmuir* **2001**, 17, 6782.
- [77] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [78] D. I. Gittins, A. S. Sussha, B. Schoeler, F. Caruso, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 508.

-
- [79] A. Henglein, *J. Chem. Phys.* **1993**, 97, 5457.
- [80] M. Pelton, J. Aizpurua, G. Bryant, *Laser Photonics Rev.* **2008**, 2, 136.
- [81] F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, U. Kreibig, *Appl. Phys. A-Mater.* **1988**, 47, 347.
- [82] J. Y. Bigot, J. Y. Merle, O. Cregut, A. Daunois, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 4702.
- [83] M. Perner, P. Bost, U. Lemmer, G. von Plessen, J. Feldmann, U. Becker, M. Mennig, M. Schmitt, H. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 2192.
- [84] S. M. Nie, S. R. Emery, *Science* **1997**, 275, 1102.
- [85] K. R. Brown, D. G. Walter, M. J. Natan, *Chem. Mat.* **2000**, 12, 306.
- [86] D. V. Goia, E. Matijevic, *Colloid. Surf. A* **1999**, 146, 139.
- [87] A. E. Neeves, M. H. Birnboim, *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.* **1989**, 6, 787.
- [88] P. H. Yang, W. Wei, H. H. Cai, J. Feng, J. Y. Cai, *Spectrosc. Spectr. Anal.* **2009**, 29, 1398.
- [89] A. Burns, H. Ow, U. Wiesner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 1028.
- [90] N. A. M. Verhaegh, A. van Blaaderen, *Langmuir* **1994**, 10, 1427.
- [91] O. G. Tovmachenko, C. Graf, D. J. van den Heuvel, A. van Blaaderen, H. C. Gerritsen, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 91.
- [92] S. L. Flegler, J. W. Heckmann, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Verlag, Heidelberg, **1995**.
- [93] www.malvern.de/LabGer/technology/zeta_potential/zeta_potential_LDE.htm.
- [94] K. Kim, H. Yang, E. Kim, Y. B. Han, Y. T. Kim, S. H. Kang, J. Kwak, *Langmuir* **2002**, 18, 1460.
- [95] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5343.
- [96] S. Schlemmer, J. Illema, S. Wellert, D. Gerlich, *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 5410.
- [97] S. Schlemmer, S. Wellert, F. Windisch, M. Grimm, S. Barth, D. Gerlich, *Appl. Phys. A-Mater.* **2004**, 78, 629.
- [98] T. L. Stephens, R. S. Budwig, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, 78, 014901.
- [99] C. Mund, R. Zellner, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 630.
- [100] E. J. Davis, M. F. Buehler, T. L. Ward, *Rev. Sci. Instrum.* **1990**, 61, 1281.
- [101] E. H. Brandt, *Science* **1989**, 243, 349.
- [102] E. J. Davis, *Aerosol Sci. Tech.* **1997**, 26, 212.
- [103] E. C. Beaty, *J. Appl. Phys.* **1987**, 61, 2118.
- [104] J. Illema, Dissertation thesis, TU (Chemnitz), **2000**.
- [105] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, 25, 377.
- [106] H. C. v. d. Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover Publications, Inc., New York, **1957**.
- [107] M. Grimm, Universität Würzburg **2005**.
- [108] P. Laven, Mie Plot 4.2 ed., **2010**.
- [109] A. Thompson, D. Vaughan, J. Kirz, D. Attwood, E. Gullikson, M. Howells, K.-J. Kim, J. Kortright, I. Lindau, P. Pianetta, A. Robinson, J. Underwood, G. Williams, H. Winick, *X-Ray Data Booklet*, Lawrence Berkley National Laboratory, Berkley, **2001**.
- [110] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin, **1992**.
- [111] E. Rühl, S. D. Price, S. Leach, *J. Chem. Phys.* **1989**, 93, 6312.
- [112] R. Flesch, H. W. Jochims, J. Plenge, E. Rühl, *Phys. Rev. A* **2000**, 61, 062504.
- [113] G. Dujardin, D. Winkoun, S. Leach, *Phys. Rev. A* **1985**, 31, 3027.
- [114] D. M. P. Holland, K. Codling, G. V. Marr, J. B. West, *J. Phys. B* **1979**, 2465.
- [115] E. Rühl, C. Schmale, H. C. Schmelz, H. Baumgärtel, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 430.
- [116] E. Rühl, R. Flesch, W. Tappe, A. A. Pavlychev, *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, 8, 154.
- [117] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, 322, 132.
- [118] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1979**, 1, 2.

-
- [119] H. W. Biester, M. J. Besnard, G. Dujardin, L. Hellner, E. E. Koch, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 59, 1277.
- [120] N. Fominykh, J. Berakdar, J. Henk, P. Bruno, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 086402.
- [121] F. O. Schumann, C. Winkler, J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 257604.
- [122] U. Becker, B. Langer, *Nucl. Instrum. Meth. A* **2009**, 601, 78.
- [123] P. Auger, P. Ehrenfest, R. Maze, J. Daudin, R. A. Fréon, *Rev. Modern Phys.* **1939**, 11, 288.
- [124] B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis, *Atom. Data Nucl. Data* **1993**, 54, 181.
- [125] Rayleigh, *Philos. Mag. Series 5* **1882**, 14, 184
- [126] C. S. Fong, N. D. Black, P. A. Kiefer, R. A. Shaw, *Am. J. Phys.* **2007**, 75, 499.
- [127] I. Last, Y. Levy, J. Jortner, *P. Natl. A. Sci. USA* **2002**, 99, 9107.
- [128] D. Duft, T. Achtzehn, R. Muller, B. A. Huber, T. Leisner, *Nature* **2003**, 421, 128.
- [129] R. Eötvös, *Ann. Phys. Chem.* **1886**, 263, 448.
- [130] J. E. Lennard-Jones, J. Corner, *Trans. Faraday Soc.* **1940**, 36, 1156.
- [131] J. B. Fenn, *Les Prix Nobel* **2002**.
- [132] W. Gu, P. E. Heil, H. Choi, K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 064104.
- [133] D. R. MacGorman, W. D. Rust, *The electrical Nature of Storms*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [134] G. Bathow, E. Freytag, R. Hänsel, *J. Appl. Phys.* **1966**, 37, 3449.
- [135] R. Horst, M. Sauerborn, *Informationsbroschüre der BESSY GmbH*, Druckhaus Panzig, Greifswald, **2004**.
- [136] www.bessy.de.
- [137] D. Attwood, *Soft X-Rays And Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Application*, University Press, Cambridge, **2000**.
- [138] R. Follath, J. S. Schmidt, F. Siewert, K. Holldack, T. Zeschke, W. Frentrup, D. Schmitz, K. J. S. Sawhney, Vol. 705 (Eds.: W. Tony, S. Joachim, A. P. Howard, A. John), AIP, **2004**, pp. 348.
- [139] A. F. Medvedev, M. M. Nikitin, *Russ. Phys. J.* **1974**, 17, 1452.
- [140] K. J. S. Sawhney, F. Senf, W. Gudat, *Nucl. Instrum. Meth. A* **2001**, 467-468, 466.
- [141] F. Senf, F. Eggenstein, U. Flechsig, R. Follath, S. Hartlaub, H. Lammert, T. Noll, J. S. Schmidt, G. Reichardt, O. Schwarzkopf, M. Weiss, T. Zeschke, W. Gudat, *Nucl. Instrum. Meth. A* **2001**, 467-468, 474.
- [142] Y. Zubavichus, A. Shaporenko, M. Grunze, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 6998.
- [143] X. Zhang, K. Smith, D. Worsnop, J. Jimenez, J. Jayne, C. Kolb, J. Morris, P. Davidovits, *Aerosol Sci. Tech.* **2004**, 38, 619.
- [144] X. Zhang, K. A. Smith, D. R. Worsnop, J. Jimenez, J. T. Jayne, C. E. Kolb, *Aerosol Sci. Tech.* **2002**, 36, 617.
- [145] H. Bresch, B. Wassermann, B. Langer, C. Graf, R. Flesch, U. Becker, B. Österreicher, T. Leisner, E. Rühl, *Faraday Discuss.* **2008**, 137, 389.
- [146] W. Paul, *Rev. Modern Phys.* **1990**, 62, 531.
- [147] H. Bresch, Freie Universität Berlin (Berlin), **2007**.
- [148] TSI, *Model 3075/3076 Constant Output Atomizer*, TSI, **2003**.
- [149] TSI, *Model 3062 Diffusion Dryer*, TSI, **2003**.
- [150] TSI, *Series 3080 Electrostatic Classifiers Operation and Service Manual*, TSI, **2006**.
- [151] TSI, *Model 3786 Ultrafine Water-based Condensation Particle Counter*, TSI, **2005**.
- [152] F. Rosca-Pruna, M. J. J. Vrakking, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 153902.
- [153] S.-D. Mo, W. Y. Ching, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 3809.
- [154] M. Taillefumier, D. Cabaret, A.-M. Flank, F. Mauri, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 195107.
- [155] I. Tanaka, J. Kawai, H. Adachi, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 11733.
- [156] Z. Wu, F. Seifert, B. Poe, T. Sharp, *J. Phys.-Condens. Mat.* **1996**, 3323.

-
- [157] C. Graf, B. Langer, M. Grimm, R. Lewinski, M. Grom, E. Rühl, *J. Electron Spectrosc.* **2008**, 166-167, 74.
- [158] S. L. Westcott, S. J. Oldenburg, T. R. Lee, N. J. Halas, *Langmuir* **1998**, 14, 5396.
- [159] D. G. Duff, A. Baiker, P. P. Edwards, *Langmuir* **1993**, 9, 2301.
- [160] D. G. Duff, A. Baiker, I. Gameson, P. P. Edwards, *Langmuir* **1993**, 9, 2310.
- [161] G. Paul, *Angew. Chem.* **1932**, 45, 489.
- [162] L. Bergmann, C. Schäfer, *Optik*, de Gruyter, Berlin, **1993**.
- [163] R. H. Lange, J. Blödmann, *Das Elektronenmikroskop*, Thieme, Stuttgart, **1981**.
- [164] M. Grimm, B. Langer, S. Schlemmer, T. Lischke, U. Becker, W. Widdra, D. Gerlich, R. Flesch, E. Rühl, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 066801.
- [165] J. C. Fuggle, N. Mårtensson, *J. Electron Spectrosc.* **1980**, 21, 275.
- [166] K. Ohya, F. Aumayr, H. Winter, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 3101.
- [167] N. Saito, I. H. Suzuki, *Int. J. Mass Spectrom.* **1992**, 115, 157.
- [168] G. Faraci, A. R. Pennisi, G. Margaritondo, *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 4209.
- [169] S. Dembski, Ludwig-Maximilian Universität Würzburg (Würzburg), **2007**.
- [170] D. R. Lide, Vol. 74, CRC Press, Boca Raton, **1993**.
- [171] <http://www.gelest.com/company/pdfs/siliconefluids.pdf>.
- [172] www.gelest.com/pdf/siliconefluids.pdf.
- [173] F. Jalilehvand, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 1256.
- [174] I. J. Pickering, R. C. Prince, T. Divers, G. N. George, *FEBS Lett.* **1998**, 441, 11.
- [175] K. C. Prince, R. Richter, M. de Simone, M. Alagia, M. Coreno, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 1955.
- [176] E. D. Risberg, F. Jalilehvand, B. O. Leung, L. G. M. Pettersson, M. Sandstrom, *Dalton T.* **2009**, 3542.
- [177] A. P. Hitchcock, S. Bodeur, M. Tronc, *Physica B* **1989**, 158, 257.
- [178] A. P. Hitchcock, G. Tourillon, R. Garrett, G. P. Williams, C. Mahatsekake, C. Andrieu, *J. Chem. Phys.* **2002**, 94, 2327.
- [179] B. Monterroso-Marco, B. López-Ruiz, *Talanta* **2003**, 61, 733.
- [180] R. E. Benesch, R. Benesch, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 5877.
- [181] E. F. Aziz, N. Ottosson, M. Faubel, I. V. Hertel, B. Winter, *Nature* **2008**, 455, 89.
- [182] C. D. Cappa, J. D. Smith, B. M. Messer, R. C. Cohen, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys. A* **2007**, 111, 4776.
- [183] I. Ishii, A. P. Hitchcock, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 830.
- [184] Conrad-Zuse-Zentrum, Berlin.
- [185] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 73, 393.
- [186] C. Matteo, O. Michael, N. Anders, G. M. P. Lars, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 10065.
- [187] M. Cavalleri, M. Odelius, A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 10065.
- [188] K. A. Kerr, J. P. Ashmore, T. F. Koetzle, *Acta Crystallogr. B* **1975**, 31, 2022.
- [189] I. Gaussion, Gaussian Inc., Wallingford, CT 06492 USA **2003**.
- [190] K.-H. Sze, C. E. Brion, X.-M. Tong, J.-M. Li, *Chem. Phys.* **1987**, 115, 433.
- [191] D. Coster, R. De L. Kronig, *Physica* **1935**, 2, 1.
- [192] Y. Joly, *J. Synchrotron Radiat.* **2003**, 10, 58.
- [193] G. Smolentsev, A. V. Soldatov, M. C. Feiters, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 144106.
- [194] A. V. Soldatov, G. E. Yalovega, V. L. Masalova, Y. Joly, S. Adam, A. Lobo, T. Möller, *Radiat. Phys. Chem.* **2006**, 75, 1519.
- [195] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 7565.
- [196] T. A. Tyson, K. O. Hodgson, C. R. Natoli, M. Benfatto, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 5997.
- [197] J. J. Rehr, A. L. Ankudinov, *Coordin. Chem. Rev.* **2005**, 249, 131.
- [198] G. teVelde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. v. Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.

- [199] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [200] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [201] E. A. Smith, W. Chen, *Langmuir* **2008**, 24, 12405.
- [202] S. Roux, B. Garcia, J.-L. Bridot, M. Salomé, C. Marquette, L. Lemelle, P. Gillet, L. Blum, P. Perriat, O. Tillement, *Langmuir* **2005**, 21, 2526.
- [203] <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?sigma>.

Anhang

Abkürzungen

APD	Avalanche Photo Diode
a.u.	Arbitrary Unit
BESSY II	Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung
CCD	Charge-Coppled Device
CPMD	Car-Parinello Molecular Dynamics
DFT	Dichtefunktionaltheorie (Density Functional Theory)
FDN	Endliche Unterschiedsmethode (Finite Difference Methode)
FWHM	Full Width at Half Maximum; VHalbwertsbreite
GGA	Verallgemeinerte Gradientennäherung (Generalized Gradient Approximation)
LDA	Lokale Dichte Näherung (Local Density Approximation)
MCP	Multi Channel Plate, Mehrkanal-Elektronenvervielfacher
NEXAFS	Röntgenabsorptions-Feinstruktur im Bereich der Absorptionskanten (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure)
ODIIS	(Optimized) Direct Inversion in the Iterative Subspace
p.a.	Pro Analyse, höchste Reinheit
SERS	Oberflächenverstärkte Ramanstreuung (Surface Enhanced Raman Scattering)
TEY	Totale Elektronenausbeute (Total Electron Yield)
XEOL	Röntgenangeregte optische Fluoreszenz (X-ray Excited Optical Luminescence)
LA	Liponsäure
DHLA	Dihydroliponsäure
11-MUDA	11-Mercaptoundecansäure

Konstanten und Einheiten

Boltzmann Konstante	$k_B = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Elektrische Feldkonstante	$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2} = 8.854787 \cdot 10^{-12} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Elementarladung	$e = 1.602177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Elektronenvolt	$1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Lichtgeschwindigkeit	$c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$
Planck Konstante	$h = 6,626086 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Stefan-Boltzmann-Konstante	$\Sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2} = 5,6704 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
Oberflächenspannung	$\sigma \text{ [N m}^{-1}\text{]}$

Alle hier verwendeten Werte der physikalischen Konstanten stammen aus Ref.²⁰³

Abschätzung der Temperatur des Tröpfchens

$$r_{0l} = 5,2 \text{ } \mu\text{m}$$

Hintergrundstrahlung der Fallenkammer (Strahlung eines schwarzen Körpers):

$$T = 300 \text{ K}$$

Im Gleichgewicht (Aufgenommene Leistung = Abgestrahlte Leistung)

Mit:

P = Leistung [W]

T = Temperatur [K]

A = Oberfläche [m²]

Σ = Stefan-Boltzmann-Konstante = $5,6704 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ [203]

$$P = T^4 \Sigma \cdot A$$

$$P = (300 \text{ K})^4 \cdot 5,6704 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4} \cdot 4\pi \cdot (5,2 \cdot 10^{-6} \text{ m})^2$$

$$P = 8,33 \cdot 10^{-7} \text{ W}$$

Eingestrahlte Leistung BESSY Messplatz

Photonenenergie: 540 eV

Anzahl Photonen: Annahme: $1 \cdot 10^9$ Photonen/s

$$P_{\text{BESSY}} = 540 \text{ eV} \cdot 1 \cdot 10^9 \text{ Photonen / s} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$P_{\text{BESSY}} = 8,65 \cdot 10^{-8} \text{ W}$$

Leistung Laser:

$$P_{\text{Laser}} = 40 \text{ mW}$$

$$D_{\text{Laser}} = 1 \text{ mm}$$

$$P_{\text{Laser}} = 12730 \text{ W m}^{-2}$$

Annahme: Absorption = 1%

Temperatur Tröpfchen:

$$T = \sqrt[4]{\frac{P}{\Sigma \cdot A}}$$

$$T = \sqrt[4]{\frac{(P_{\text{Hintergrund}} + P_{\text{BESSY}} + P_{\text{Laser}})}{\Sigma \cdot (A_{\text{Hintergrund}} + A_{\text{BESSY}} + A_{\text{Laser}})}}$$

$$T = 408 \text{ K}$$

Varianzenmöglichkeiten:

- Absorption der Laserstrahlung
- Anzahl der Photonen/s von BESSY durch die Variation des Austrittspalts

Da der Leistungseintrag des Hintergrundes im Vergleich zum Laser und BESSY klein ist, kann der Fehler dieses Anteils vernachlässigt werden.

Der angenommene Fehler der Absorption der Laserstrahlung im Polysiloxantröpfchen liegt bei $\pm 10\%$, die Varianz der Anzahl der Photonen von BESSY liegt bei $\pm 10\%$

Hieraus ergibt sich, dass der Fehler der Temperatur ± 3 K

Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationen

R. Lewinski, C. Graf, B. Langer, R. Flesch, H. Bresch, B. Wassermann und E. Rühl,
„Size-Effects in Clusters and Free Nanoparticles Probed by Soft X-Rays“
Eur. J. Phys. Special Topics **169**, 67-72 (2009)

C. Graf, B. Langer, M. Grimm, R. Lewinski, M. Grom und E. Rühl
“Investigation of Trapped Metallo-Dielectric Core Shell Colloidal Particles Using Soft X-
Rays”
J. Electron Spectrosc. **166-167**, 74-80 (2008)

C. Graf, R. Lewinski, S. Dembski, B. Langer und E. Rühl
„Structure and Dynamics of Structured II-VI-Semiconductor Nanoparticles in Selected
Environments“
Phys. Stat. Sol. C **9**, 3244-3259 (2007).

In Vorbereitung 2010

R. Lewinski, B. Langer, S. Dembski, C. Graf, E. Rühl
„Coulomb Explosion of Single Levitated Microdroplets“

R. Lewinski, B. Langer, E. Antonsson, C. Graf, E. Rühl
„pH – Dependened NEXAFS Studies of the Structure of free Cysteine Nanoparticles“

Vorträge:

DPG Frühjahrstagung 2009 Dresden:

Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Biomolekülen auf isolierten
Goldnanopartikeln

R. Lewinski, C. Graf, B. Langer, B. Grundkötter, B. Wassermann, E. Rühl

Poster auf internationalen Tagungen:

2009 ICESS-11; Nara, Japan

“Structural and electronic properties of mono- and divalent thiols bound on isolated gold nanoparticles”

R. Lewinski, C. Graf, E. Antonsson, B. Langer, B. Grundkötter, E. Rühl

Small angle X-ray scattering at free nanoparticles

E. Antonsson, R. Lewinski, C. Graf, B. Langer, E. Rühl

2009 XAFS XIV, Camerino, Italien

“Local and electronic structure of sulfur-containing proteinogenic amino acids functionalizing nanoparticles: XANES and DFT analysis”

Alexander Soldatov, V.L.Mazalova, M.A.Soldatov, A.A.Guda, C. Graf, S. Perumal, R. Lewinski, B. Langer, X. Gong, E. Antonsson, B. Grundkötter, A. Hofmann, E. Rühl

Poster auf nationalen Tagungen

2010 SNI Berlin

„Binding Properties of Multivalent Linkers Bound on Isolated Gold Nanoparticles“

R. Lewinski, E. Antonsson, B. Langer, B. Wassermann, R. Flesch, C. Graf, E. Rühl

„Scattering X-Rays Elastically at Free Nanoparticles“

B. Langer, E. Antonsson, R. Lewinski, H. Bresch, B. Wassermann, R. Flesch, C. Graf, E. Rühl

2008 Bunsentagung

„Röntgenabsorptionsmessung an freien Aminosäure Nanopartikel“

R. Lewinski, C. Graf, B. Langer, B. Wassermann, H. Bresch, R. Flesch, E. Rühl

2008 DPG Frühjahrstagung

„Röntgenabsorptionsmessung an freien Aminosäure Nanopartikel“

R. Lewinski, C. Graf, B. Langer, B. Grundkötter, B. Wassermann, E. Rühl

2007 Bunsentagung

„Synthese und Charakterisierung von wurmartigen Silicahohlpartikeln“

R. Lewinski, S. Himmlein, C. Graf, E. Rühl

2007 DPG Frühjahrstagung

„Untersuchung von Halbleiter-Nanopartikel in levitierten flüssigen Mikrotröpfchen im weichen Röntgenbereich“

R. Lewinski, S. Dembski, B. Langer, C. Graf, E. Rühl

2006 Bunsentagung

„Charakterisierung von Halbleiternanopartikeln mit konfokaler Fluoreszenz-Spektroskopie in verschiedenen Lösemitteln“

R. Lewinski, B. Pietschmann, S. Dembski, C. Graf, E. Rühl

2006 SNI Hamburg

„Innershell excitation of free nano particles“

B. Langer, H. Bresch, R. Lewinski, P. Brenner, R. Flesch, C. Graf, T. Martchenko, O. Ghafur, M. J. J. Vrakking, E. Rühl

2005 Bunsentagung

„Struktur und Dynamik von strukturierten II-VI-Halbleiter-Nanopartikeln in unterschiedlicher Umgebung“

C. Graf, S. Dembski, R. Lewinski, B. Langer, E. Rühl, R. Neder

2005 DPG Frühjahrstagung

„Untersuchung von strukturierten II-VI-Halbleiter-Nanopartikeln in unterschiedlicher Umgebung“

R. Lewinski, S. Dembski, A. Hoffmann, A. Gabriel, C. Graf, R. Neder, M. Grimm, B. Langer, E. Rühl

0 Eidesstattliche Erklärung:

Eidesstattliche Erklärung:

Hiermit erkläre ich, diese Arbeit selbst erstellt zu haben und hierfür nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Berlin, den 08. September 2010

René Lewinski