

Chapter 8

Zusammenfassung

Um flüssige und feste Proben mit weicher Röntgenstrahlung bei atmosphärischem Druck zu untersuchen, wurde ein neues Flüssigkeits-Setup konstruiert (LIQUIDROM). Mit Hilfe dieses Setups können insbesondere NEXAFS (near edge x-ray absorption fine structure) und EXAFS (extended x-ray absorption fine structure) an Flüssigkeiten und Proben mit hohem Dampfdruck angewendet werden.

Die ersten Experimente, die durchgeführt wurden, beschäftigten sich mit der Untersuchung von Ionen in Lösung in Abhängigkeit von Konzentration, Lösungsmittel und pH-Wert. Erdalkalimetalle in wässriger Lösung wurden mit NEXAFS experimentell untersucht und theoretisch mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT; StoBe DeMon Paket) modelliert. Bei hohen Konzentrationen werden direkte Ionen-Paarungen zwischen Kationen und Anionen beobachtet, deren Häufigkeit mit sinkender Konzentration abnimmt. Wird Wasser durch Ethanol in einer 1 M NaI Elektrolytlösung ersetzt, wird die Ionen-Paarung sterisch durch die Lösungsmittelmoleküle behindert. Als weiterer Parameter, der die Ionen Interaktionen in Lösung beeinflussen kann, wurde der pH-Wert der Lösung untersucht. Wird der pH-Wert zwischen 1 und 11 verändert so zeigt sich dabei kein signifikanter Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften an den Na Ionen. Im Gegensatz dazu führt eine Veränderung des pH-Wertes auf 13 zu einer signifikanten Änderung und gibt damit einen Hinweis auf die Wechselwirkung von mehreren Na^+ Ionen mit einem OH^- Ion. Quantitativ zeigt das Experiment, dass 2.4 $0.6 Na^+$ Ionen mit einem einzigen OH^- Ion wechselwirken. Molekulare Dynamik Studien des gleichen Systems unterstützen unsere Beobachtungen und belegen die Existenz von orientierten und möglicherweise ausgedehnten Clustern zwischen Na^+ und OH^- .

Die Untersuchungen wurden auf Übergangsmetalle in Lösung, im Besonderen auf Ni^{2+} in $NiCl_2$, ausgedehnt. Direkte Ionen Interaktion (contact ion pairs) in diesem System führt zu einem deutlichen Ladungstransfer Peak in dem NEXAFS Spektrum, der nur im Festkörper und nicht an den solvatisierten Ionen zu sehen ist. Bei der Verdünnung der $NiCl_2$ Lösung wurde eine systematische Intensitätsveränderung bestimmter Triplet- und Singlet Zustände beobachtet. Diese experimentelle Beobachtung konnte mittels Multiplet Berechnungen erklärt werden. Der Grund dafür ist eine indirekte Wechselwirkung zwischen den Ionen, die durch Lösungsmittelmoleküle vermittelt wird (solvent-shared ion pair). Die Häufigkeit solcher indirekter Ionenpaare nimmt wie erwartet mit zunehmender Verdünnung der $NiCl_2$ Lösung von 1 M zu 50 mM ab. Zusätzliche Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS) Messungen der elektronischen Struktur bestätigen diesen Befund. Direkte Strukturmessungen mittels EXAFS und FEFF8 Modellierung liefern ein Bild der Koordination mit nächsten Lösungsmittelmolekülen. Die Existenz indirekter Ionenpaare konnte jedoch aufgrund des Fehlens langreichweitiger Strukturinformation in den EXAFS Spektren nicht bestätigt werden.

Aminosäuren bei unterschiedlichem pH-Wert der wässrigen Lösungen wurden mit XPS (x-ray photoemission spectroscopy) untersucht. Wir konnten zeigen, dass individuelle Stickstoff und Kohlenstoff Atome in wässrigem Lysin durch ihre respektive core-level Bindungsenergien identifiziert werden können. Die C1s Energien von Kohlenstoffatomen benachbart zu der Ammonium Gruppe wurden identifiziert durch eine 0,5 - 0,3 eV chemische Rot-Verschiebung durch Protonierung. Diese experimentellen Beobachtungen werden unterstützt durch Gauß-Simulation für Lysinmoleküle. In einer anderen Studie wurden Aminosäuren in Lösung zusammen mit Ionen mit Hilfe der NEXAFS Technik untersucht. Der Effekt von Cystein und Histidin auf Zn^{2+} durch Komplexbildung wird mittels Zn^{2+} L-NEXAFS untersucht. Signifikante Unterschiede in den Spektren nach Komplexbildung mit Cystein und Histidin wurden beobachtet. Das unterschiedliche Verhalten lässt sich durch die SH-Gruppe des Cysteins erklären, die Histidin nicht besitzt.

Im letzten Teil der Untersuchungen wurde der Ladungstransfer in einem Bipolymer System untersucht. Aufgrund der Synthesebedingungen für die technische Anwendung solcher Polymersysteme ist die Charakterisierung von Polymermischungen mit einem hohen Wassergehalt von Interesse. NEXAFS Experimente in Kombination mit DFT Simulationen zeigen, dass Ladungstransfer zwischen dem Akzeptor Tetrafluoro-tetracyanoquinodimethan (F4TCNQ)

und dem Polymer Poly(3-ethylthiophene) (P3HT) stattfindet. Die für den Ladungstransport relevanten Energieniveaus des Ladungstransfer Komplexes (charge transfer complex, CTC) werden durch die Hybridisierung des Donor HOMO (high occupied molecular orbital) und des Akzeptor LUMO (low unoccupied molecular orbital) gebildet. Die HOMO-LUMO Energielücke des CTC ist kleiner als diejenige der Einzelmoleküle. Diese Ergebnisse werden durch Leitfähigkeitsmessungen bei Raumtemperatur unterstützt, bei denen eine hohe Leitfähigkeit durch die Bildung des Ladungstransferkomplexes beobachtet wurde. Der Ladungstransfer ist auf ca. vier Wiederholungseinheiten einer einzigen Donor Polymerkette lokalisiert. Der Transfer von Ladung führt zu einer signifikanten molekularen Konformationsänderung. Bemerkenswert ist dabei, dass primär eine spezifische CTC Konformation vorliegt, in der F4TCNQ stark aus der neutralen, planaren Form gebogen ist.

Seit kurzem ist die LIQUIDROM Kammer für den Nutzerbetrieb bei BESSY verfügbar. Um die Anwendungsmöglichkeiten des Aufbaus weiter auszudehnen, wird eine Stop-Flow Zelle integriert werden, um z.B. chemische Reaktionen auf einer Sekundenzeitskala beobachten zu können. In der weiteren Zukunft ist es denkbar, mit pump-probe Techniken den Zeitbereich zu deutlich kürzeren Zeitskalen (Piko- und Femtosekunden) zu erweitern, um Elementarprozesse chemischer Reaktionen zu studieren.

