



bmb+f - Förderschwerpunkt

Kondensierte Materie

Großgeräte der physikalischen
Grundlagenforschung

Schlussbericht vom 10.08.2004 zum Thema:

Verbundprojekt: Aufbau und Test eines Messstandes zur Untersuchung gespeicherter Nanopartikel mit Synchrotronstrahlung

Zuwendungsempfänger:	MBI für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie
Projektleitung:	Prof. Dr. W. Widdra
Förderkennzeichen:	05KS1BMA/0
Förderzeitraum:	01.04.2001 – 30.06.2004
Zuwendung:	341.873,00 EUR
E-Mail:	widdra@physik.uni-halle.de
Projektträger:	Projektträger DESY-HS

Genutzte Großgeräte:

BESSY - BESSY

Angaben zum Verbundprojekt:

Veröffentlichungen:	20
Konferenzbeiträge:	21
Diplomarbeiten:	0
Dissertationen:	1
Habilitationen:	0
Patente:	0

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Schlussbericht-Kurzfassung

Zuwendungsempfänger: **Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie**

Projektleitung: **Prof. Dr. Wolf Widdra**

Verbundprojekt: Aufbau und Test eines Messstandes zur Untersuchung gespeicherter Nanopartikel mit Synchrotronstrahlung

Es wurde ein Messstand zur Untersuchung von gespeicherten Nanopartikeln in einer elektrodynamischen Falle im Rahmen des Vorhabens geplant, aufgebaut und genutzt. Der experimentelle Aufbau besteht aus einer flexibel nutzbaren Ultrahochvakuum-Kammer, zwei verschiedenen Partikelfallen, Partikelinjektoren und verschiedenen Detektionssystemen. Damit lassen sich einzelne Nanopartikel, die fest oder flüssig sein können, sowohl elektrodynamisch wie auch optisch speichern. Als Detektoren stehen zur Verfügung: (a) Ein Messsystem zur Streulichtmessung um das Ladungs-zu-Masse-Verhältnis der gespeicherten Partikel zu bestimmen; (b) verschiedene Multikanalplatten-Detektoren und ein CCD-Kamera-System zur Messung der gestreuten Synchrotronstrahlung. Es wurde ebenso eine leistungsfähige differentielle Druckstufe im Rahmen des Vorhabens realisiert, die es zulässt, Experimente bei Atmosphärendruck durchzuführen.

Der Messstand wurde am Max-Born-Institut aufgebaut und die Funktionstüchtigkeit der Komponenten charakterisiert. Die wissenschaftliche Nutzung des Messstandes erfolgt seit dem Frühjahr 2002. Es konnten seitdem in insgesamt acht Strahlzeiten Experimente zur kontrollierten Aufladung zunächst von Siliciumdioxid-Nanopartikeln im weichen Röntgenbereich durchgeführt werden. Dabei wurde die Anregungsenergie systematisch im Bereich der Innerschalenabsorptionskanten variiert. Daraus folgen auch spektroskopische Resultate. Es konnte u. a. gezeigt werden, dass sich im Bereich der O 1s-Anregung der Netto-Aufladungsstrom in Abhängigkeit vom Ladungszustand der Partikel charakteristisch verändert, so dass daraus auf die Mechanismen dieser Prozesse geschlossen werden kann. Weitere Anstrengungen erfolgten zur Messung der elastisch bzw. inelastisch gestreuten Synchrotronstrahlung. Allerdings sind diese Experimente bisher noch nicht abgeschlossen.

Der Messstand wird bei BESSY als Userfacility geführt und kann allgemein genutzt werden. Erste Experimente dieser Art wurden bereits an chemisch präparierten Nanopartikeln durchgeführt. Es gelang, II/VI-Halbleiter-Nanopartikel sowie mit Gold beschichtete Nanopartikel unterschiedlicher Größe im Bereich der Innerschalenanregung zu charakterisieren.

Der Messstand wird in einem jüngst begonnenen Anschlussvorhaben systematisch weiter ausgebaut, so dass künftig noch kleinere Partikel als bisher untersucht werden können.

Schlussbericht

Zuwendungsempfänger: **Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie**

Projektleitung: **Prof. Dr. Wolf Widdra**

Verbundprojekt: Aufbau und Test eines Messstandes zur Untersuchung gespeicherter Nanopartikel mit Synchrotronstrahlung

1. Aufgabenstellung

In dem Forschungsverbund (Universität Würzburg / Universität Osnabrück (Förderkennzeichen: 05KS1MPA/8) / TU Chemnitz (FKZ: 05KS1OC1/2) und MBI Berlin (FKZ: 05KS1BMA/0)) wurde ein Messstand aufgebaut, der sich zur Untersuchung einzelner, wohldefinierter, nanoskopischer oder mikroskopischer Einzelpartikel mit durchstimmbarer Vakuum-UV- und Röntgenstrahlung unter kontrollierten Umgebungsbedingungen eignet. Er wurde für den Einsatz an Hochbrillanz-Synchrotronstrahlungsquellen optimiert (bevorzugt *BESSY*, Berlin), so dass er für einen breiten Anwendungsbereich einsetzbar ist. Damit lassen sich strukturelle, elektronische, optische und chemische Eigenschaften fester und flüssiger Partikel untersuchen. Der methodische Ansatz, der einen Beitrag zum Schließen der Lücke zwischen Clustern und makroskopischer Materie leistet, weist ein hohes interdisziplinäres Anwendungspotential auf, das von der Grundlagenforschung über nanoskopische Materialien und deren gezielte Modifikation bis in den Bereich der Umweltforschung reicht.

Im Zentrum des aufgebauten Messstandes stehen Fallen, in denen Einzelpartikel über Zeiträume von vielen Tagen gehalten werden können. Die zur Speicherung erforderlichen Kräfte werden primär elektrodynamisch erzeugt, es besteht auch die Möglichkeit der Kombination mit der optischen Levitation. Mit Hilfe dieser Speichertechniken gelingt die genaue Lokalisierung von Partikeln nahezu beliebiger Größe in kontrollierter Umgebung, die vom Ultrahochvakuum bis hin zu atmosphärischen Bedingungen bei variabler Temperatur und Feuchte reichen kann. Gleichzeitig ist das zu untersuchende Partikel von jeglichem Substrat isoliert.

2. Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die beteiligten Arbeitsgruppen konnten auf umfangreiche Vorarbeiten zurückgreifen, die für die erfolgreiche Durchführung des Vorhabens unabdingbar waren. Bei allen beteiligten Arbeitsgruppen lagen einschlägige und langjährige Erfahrungen in der Nutzung von Synchrotronstrahlung vor.

An den Universitäten Chemnitz und Würzburg/Osnabrück lagen umfangreiche Vorarbeiten zum Bau und Betrieb von Einzelpartikelfallen vor. Durch die präzise Bestimmung der Säkularfrequenz des gespeicherten Teilchens, gepaart mit einer gezielten Umladung in Schritten einzelner und mehrerer Elementarladungen, werden in Chemnitz Masse und Ladung über lange Zeiten aufgezeichnet. In einer ersten Anwendung ist die Adsorption von C_{60} Molekülen auf der Oberfläche eines 500 nm SiO_2 Partikels über die Zunahme der Masse von 130 fg auf 180 fg teilweise mit Raten von nur einigen fg/h (1000 Moleküle/s) registriert worden. Bei den Umladungsexperimenten wird die Sekundärelektronenemission in Einzelschritten verfolgt. In Osnabrück bzw. Würzburg gelang es, Phasenübergänge und

damit verbundene Nukleationsprozesse von übersättigten und unterkühlten Partikeln atmosphärischer Relevanz mit sehr viel höherer Genauigkeit zu charakterisieren, als dies mit üblicherweise eingesetzten Kammerexperimenten möglich ist. Die Aufnahme atmosphärischer Spurengase in Partikeln konnte am stratosphärisch relevanten System der HCl/H₂SO₄ quantifiziert werden.

Weitere wichtige Voraussetzungen für die erfolgreiche Durchführung des Vorhabens lagen in der Expertise der Arbeitsgruppe am Max-Born-Institut auf dem Gebiet der Oberflächenphysik sowie im Aufbau von komplexen Messapparaturen. Am Fritz-Haber-Institut konzentrierten sich während der letzten Jahre die Entwicklungen auf den Aufbau neuer Messtechniken für Gasphasenexperimente mit Synchrotronstrahlung. Später stand die Entwicklung von Koinzidenzmethoden für den winkelaufgelösten Elektronen- und Ionennachweis im Vordergrund des Interesses. Dazu wurde ein neues Ionen-Laufzeitspektrometer mit ortsauflösender Anode entwickelt. Daher wurde an diese Stelle ein Unterauftrag zum Aufbau von Detektoren zur winkelaufgelösten Messung von Streulicht vergeben.

Weiterhin war die Untersuchung von langsamen Ionen (Chemnitz) sowie dem Studium der Innerschalenanregung von freien Clustern variabler Größe (Osnabrück/Würzburg) von Bedeutung für das Vorhaben. Insbesondere sind die Nanoteilchen-Speicherexperimente in Chemnitz im Rahmen des Innovationskollegs *Methoden und Materialien für den Nanometer-Bereich* (1994 - 1999) entwickelt worden.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Planungen und Vorbereitungen zum Aufbau des Messstandes erfolgten nach Absprache im Projektverbund zunächst an den einzelnen Standorten, wo die einzelnen Arbeitspakete vorbereitet und die benötigten Komponenten gefertigt wurden. Danach wurden die einzelnen Komponenten am Max-Born-Institut zum gemeinsamen Messstand im Frühjahr 2002 zusammengefügt. Ebenso wurden weitergehende Entwicklungsarbeiten parallel zu den Strahlzeiten durchgeführt (ab Sommer 2002: insgesamt acht Strahlzeiten am Speicherring BESSY). Die Aufbauarbeiten und die wichtigsten Ergebnisse der Experimente werden im Abschnitt 6. zusammengefasst.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand der Forschung

4.1 Stand der Forschung

Die Clusterforschung hat sich bisher besonders auf den Bereich der kleinen Cluster konzentriert, da hier die stärksten Veränderungen als Funktion der Clustergröße auftreten [1]. Es zeigt sich jedoch, dass vielfach die Eigenschaften der kondensierten Materie selbst im Bereich von 10³-10⁴ Atomen bzw. Molekülen pro Cluster noch nicht unbedingt erreicht sind, hierzu gehören u.a. strukturelle Eigenschaften realer Clustersysteme. Gerade im Bereich der nanoskopischen und mesoskopischen Systeme treten Eigenschaften der Materie auf, die für diesen Größenbereich charakteristisch sind. Hierzu zählen u.a. Eigenschaften, die mit dem Krümmungsradius der Grenzfläche (Kelvin-Effekt) [2] sowie mit dem geringen Volumen der Partikel, wie z.B. homogene Nukleationsraten [3], gekoppelt sind. In diesem Größenbereich der Materie fehlen bisher eingehende Untersuchungen an monodispersen Partikeln, die flüssig oder fest sind, in Verbindung mit experimentellen Ansätzen, die Synchrotronstrahlung nutzen. Dieses weitgehend unerforschte Feld ist Gegenstand des Vorhabens gewesen.

Neben der Speicherung von atomaren und molekularen Ionen lassen sich auch Cluster im nm-Bereich oder Staubteilchen bzw. Tropfen bis hin zum µm-Bereich festhalten, da das HF-Speicherprinzip mit $E_{kin} / (m/q \Omega^2 r_0^2)$ skaliert, wobei E_{kin} eine typische Energie des Teilchens ist. Bei den großen Partikeln wurde zu Anfang der Entwicklung die Teilchengröße aus optischen Beobachtungen mittels eines Mikroskops gewonnen [4]. Heute wird die Mie-Streuung ausgenutzt, um die Veränderung der Partikelgröße mit großer Genauigkeit zu

bestimmen. Darüber hinaus lässt sich vielfach die elektrostatische Levitation nutzen, um die spezifische Ladung der Partikel zu bestimmen. Diese Methode wurde als elektrodynamische Waage (electrodynamical balance (EDB)) bekannt, da die Kompensationsspannung der Gravitationskraft für ein geladenes Teilchen ein direktes Maß für relative Massenänderungen ist, solange sich sein Ladungszustand nicht ändert. Neuere wissenschaftliche Anwendungen in diesem Bereich sind in einem Übersichtsartikel von Davis zusammengefasst [5].

Obwohl gespeicherte bzw. levitierte Einzelpartikel seit längerer Zeit untersucht werden [5,6], nutzen derartige Experimente kaum die besonderen Vorzüge der Synchrotronstrahlung im Hinblick auf strukturelle und dynamische Eigenschaften der Materie. Derartige Systeme sind nicht nur als Modellsysteme nützlich, um größenabhängige Eigenschaften der Materie bis hin zu makroskopischen Objekten zu verfolgen, sondern Nano- und Mikropartikel spielen u.a. in den Umweltwissenschaften [7] und in der Materialwissenschaft [8] eine besondere Rolle. Bisher wurde z.B. harte Röntgenstrahlung an unterkühlten metallischen Schmelzen dazu genutzt, um strukturelle Informationen über weite Temperaturbereiche mit Hilfe der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS) zu ermitteln [9]. Diese Untersuchungen erfordern zwingend die berührungslose Positionierung der Partikel, da jeglicher Kontakt zu einem Substrat zur spontanen Nukleation führt. Aus experimentellen Gründen wurden diese Arbeiten an Partikeln mit makroskopischen Dimensionen durchgeführt.

Experimente an mikroskopischen und nanoskopischen Partikeln stellen im Bereich der Vakuum-UV- und Röntgenanregung dagegen weitgehend wissenschaftliches Neuland dar. Dies ist u.a. auch damit zu erklären, dass die experimentellen Anforderungen an die Realisierung der Experimente keinesfalls trivial sind.

4.2 Stand der Technik

Im Bereich der nanoskopischen, mikroskopischen und makroskopischen Partikel sind die elektrodynamische Levitation von elektrisch geladenen Partikeln [10] und die elektromagnetische Levitation [11], für die elektrisch leitende Partikel notwendig sind, bekannt. Die optische Speicherung (optische Levitation) von Partikeln ist vom Prinzip her der Dielektrophorese sehr verwandt. Sie geht auf Arbeiten von Ashkin zurück [12], und ist ohne elektrische Ladungen möglich [13]. Die akustische Levitation nutzt den Schalldruck, der auf das zu levitierende Teilchen wirkt [14].

Optische Verfahren dienen häufig zur berührungsfreien Diagnostik der physikalischen und chemischen Eigenschaften levitierter Partikel sowie ihrer zeitlichen Veränderungen [15], die vor allem durch die Variabilität der Umgebung der Partikel zustande kommen. Die Anwendung kurzweiliger Strahlung, wie z.B. Synchrotronstrahlung, auf levitierte Mikro- und Nanopartikel ist jedoch bisher nur in Ansätzen erfolgt [16].

Zum Nachweis einzelner gespeicherter Ionen benötigt man sehr empfindliche Detektoren. Durch Beschleunigung auf hohe Spannungen kann man Ionen mit nahezu 100 prozentiger Wahrscheinlichkeit nachweisen. Diese destruktiven Detektionsmethoden werden in verschiedener Form in Ionenspeicherexperimenten zur Untersuchung von Ionen-Molekülreaktionen [17,18], dem Wachstum von Strukturen [19-21] und für zustandsselektive Untersuchungen eingesetzt. Danach stehen die Ionen allerdings für weitere Experimente nicht mehr zur Verfügung. Gerade für gespeicherte Partikel ist es wünschenswert, die Partikel über lange Zeiten zu verfolgen. Daher stehen zerstörungsfreie Nachweismethoden im Zentrum vieler Speicherexperimente. Prominentes Beispiel für einen solchen Detektor ist der Nachweis eines einzelnen atomaren Ions über die laserinduzierte Fluoreszenz [22]. Bei Experimenten mit submikrometer- und mikrometergroßen geladenen Partikeln kann man das Streulicht zum Nachweis verwenden [15, 23-25], das sogar noch gut mit bloßem Auge zu sehen ist. Die gestreute Intensität fällt allerdings mit kleiner werdendem Durchmesser sehr viel stärker als mit der geometrischen Fläche der Streuer ab. Hierdurch ergibt sich eine

technische Nachweisgrenze für einen Streunachweis im Bereich optischer Wellenlängen auf Partikeldurchmesser $d > 50$ nm.

Eine weitere zerstörungsfreie Nachweismethode ist aus dem Bereich der Fourier-Transform Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie (FT-ICR) bekannt. In diesen Speichern werden Ionen in einem homogenen magnetischen Feld und statischem elektrischen Quadrupolfeld gehalten. Dabei führen sie eine Zyklotronbewegung aus, die sie periodisch einer oder mehreren Pickup-Elektroden näher bringt. Somit wird eine Bildladung der Ionen in den Elektroden influenziert, die als Strom abgegriffen werden kann. Im Idealfall eines einzelnen Teilchens in einer optimalen Falle ist das Signal spektral extrem rein, so dass man es schmalbandig verstärken und einen Nachweis mit sehr gutem Signal-Rausch Abstand erreichen kann. In kommerziellen FT-ICR Geräten wird dagegen breitbandig gearbeitet um simultan einen größeren Massenbereich zu erfassen. Hier liegt die Nachweisgrenze bei einigen Hundert oder Tausend Ionen, bei gezielten Experimenten (Isotopenvergleich) gelingt auch der zerstörungsfreie Nachweis eines einzelnen Ions.

Während für das sichtbare Frequenzspektrum und den harten Röntgenbereich verschiedene ortsempfindliche Photonendetektoren existieren, gibt es für den VUV- und weichen Röntgenbereich im wesentlichen nur Systeme, die auf der Verwendung ortsempfindlicher Vielkanalplatten basieren. Um die prinzipielle Ortsempfindlichkeit der Detektoren in ein auslesefähiges Signal umsetzen zu können, benötigt man eine entsprechend ortsempfindliche Anode hinter der Vielkanalplattenanordnung. Eine dafür häufig benutzte Anode ist die Wedge-and-Strip-Anordnung. Sie wird seit über zehn Jahren erfolgreich für den ortsempfindlichen Nachweis von VUV-Strahlung eingesetzt [26, 27]. Ihr Haupteinsatzfeld war der simultane Nachweis dispergierter Strahlung, um die Qualität der aufgenommenen Spektren zu erhöhen. Anforderungen an eine eventuelle Zeitauflösung bestanden bei dieser Form der Anwendung nicht, weshalb die Wedge-and-Strip-Anode eine sehr effektive Lösung des Problems der Ortsauflösung bei Photonennachweis darstellte. Soll ein solcher Vielkanalplattendetektor zum winkelaufgelösten Nachweis von Streulichtintensitäten an Stelle dispergierter Strahlung eingesetzt werden, stellt sich die Frage nach eventuell auftretenden Zeitabhängigkeiten, die mit dieser Methode studiert werden soll. Ein für zeitaufgelöste Anwendungen geeigneter Aufbau erscheint im Hinblick auf künftige Anwendungen außerordentlich sinnvoll. Hierzu existieren mehrere Nachweismethoden, die in verschiedenen Anodendesigns Eingang gefunden haben. Diese basieren im wesentlichen auf der „crossed wire“- oder „delay line“-Technik. Neuere Arbeiten mit einem umfassenden Literaturverzeichnis zu diesem Gebiet sind z.B. Takahashi et al. [28], Dörner et al. [29] und Becker et al. [30]. Es wird vorgeschlagen, im Rahmen dieses Projekts eine „crossed wire“-Anordnung einzusetzen, die von einer der an dem Verbundprojekt beteiligten Gruppen entwickelt wurde.

4.3 Referenzen

- 1 H. Haberland (Hrsg.), *'Clusters of Atoms and Molecules'*, Bd. I und II, Springer, Berlin, 1994, 1995; T. Kondow, K. Kaya, A. Terasaki (Hrsg.), *'Structures and Dynamics of Clusters'*, Universal Academy Press, Tokyo (1996).
- 2 K. Willeke, P.A. Baron (Hrsg.), *'Aerosol Measurement'*, Wiley, New York (1993).
- 3 H.R. Pruppacher, J.D. Klett, *'Microphysics of Clouds and Particles'*, Reidel Dordrecht (1978).
- 4 T.G. Owe Berg, T.A. Gaukler, *Am. J. Phys.* **37**, 1013 (1969).
- 5 E.J. Davis, *Aerosol Sci. Technol.* **26**, 212 (1997).
- 6 S. Ramaseshan (Hrsg.), *'Optical Effects Associated with Small Particles'*, World Scientific, Singapore (1988).
- 7 B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, Jr., *'Atmospheric Chemistry'*, Wiley, New York (1986).
- 8 L. Soriano, F.J. Palomares, J. Gomez-Garcia, M. Sanchez-Agudo, P.P. Ahonen, E.I. Kauppinen, P.R. Bressler, J.M. Sanz, *Bessy Annual Report* (1999), S. 180.

- 9 G. Jacobs, I. Egry, K. Maier, D. Platzek, J. Reske, R. Frahm, Rev. Sci. Instrum. **67**, 3683 (1996); C. Landron, X. Launay, J.C. Rifflet, P. Echegut, Y. Auger, D. Ruffier, J.P. Coutures, M. Lemonier, M. Gailhanou, M. Bressiere, D. Bazin, H. Dexpert, Nucl. Instrum. Meth. B **124**, 627 (1997).
- 10 N.G. Green, H. Morgan, C.D.W. Wilkinson, J.J. Milner, 'Animal and Cell Abstracts' (St Andrews, UK) C2.18, 77 (1995).
- 11 G. Jacobs, I. Egry, Phys. Rev. B **59**, 3961 (1999).
- 12 A. Ashkin, J.M. Dziedzic, Phys. Rev. Lett. **24**, 156 (1970); A. Ashkin, J.M. Dziedzic, Appl. Opt. **20**, 1803 (1981).
- 13 K. Schaschek, J. Popp, W. Kiefer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97**, 1007 (1993).
- 14 F.E. Borgnis, Rev. Mod. Phys. **25**, 653 (1953).
- 15 B. Steiner, B. Berge, R. Gausmann, J. Rohmann, E. Rühl, Appl. Opt. **38**, 1523 (1999).
- 16 B. Berge, R. Flesch, W. Tappe, E. Rühl, unpublizierte Resultate (1999).
- 17 S.H. Pullins, R.A. Dressler, R. Torrents Martin, D. Gerlich, Z. Physik. Chemie **214**, 1279 (2000)
- 18 J. Glosik, A. Luca, S. Mark, D. Gerlich, J. Chem. Phys. **112**, 7011 (2000).
- 19 W. Paul, B. Lücke, S. Schlemmer, D. Gerlich, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **149**, 373 (1995).
- 20 W. Paul, B. Lücke, S. Schlemmer, D. Gerlich, Chem. Phys. **209**, 265 (1996).
- 21 A. Luca, S. Schlemmer, I. Cermak, D. Gerlich, Rev. Sci. Instrum. **72**, 2900 (2001).
- 22 W. Neuhauser, M. Hohenstatt, P. E. Toschek, H. Dehmelt, Phys. Rev. A **22**, 1137 (1980).
- 23 S. Schlemmer, J. Illemann, S. Wellert, D. Gerlich, in: 'Trapped Charged Particles and Fundamental Physics', D. Dubin, D. Schneider (eds.), AIP **457**, 80, New York (1999).
- 24 S. Schlemmer, J. Illemann, S. Wellert, D. Gerlich, in: 'The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium', V. Ossenkopf (ed.), CGA Publ.Co., Herdecke, 391, (1999).
- 25 D. Gerlich, J. Illemann, S. Schlemmer, in 'Molecular Hydrogen in Space', F. Combes, G. Pineau des Forets (eds.), Cambridge University Press, Stanford (2000)
- 26 B. Kraus, K.-H. Schartner, F. Folkmann, A. E. Livingston, P. H. Mokler, in: 'EUV, X-Ray, and Gamma-Ray Instrumentation for Astronomy and Atomic Physics', C. J. Hailey, O. H. Siegmund (Hrsg.), (SPIE, 1989) pp. 217.
- 27 K.-H. Schartner, B. Kraus, W. Pöffel, K. Reymann, Nucl. Instrum. Methods B **27**, 519 (1987).
- 28 M. Takahashi, J. P. Cave, J. H. D. Eland, Rev. Sci. Instrum. **71**, 1337 (2000).
- 29 R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, H. Schmidt-Böcking, Phys. Rep. **330**, 95 (2000).
- 30 U. Becker, O. Gessner, A. Rüdell, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **108**, 189 (2000).

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Es wurde eine Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. S.R. Leone begonnen, der zurzeit ein Nanopartikelstrahl-Experiment an der Advanced Light Source in Berkeley (U.S.A.) aufbaut.

Darüber hinaus gibt es am Laboratory for Astrophysics in Leiden von Seiten der Astronomen ein großes Interesse an einer Kooperation, da man hier an der Wechselwirkung von Staubpartikeln mit Röntgenstrahlen interessiert ist.

6. Darstellung der erzielten Ergebnisse

6.1 Entwicklungsarbeiten in den einzelnen Teilprojekten

Die Konzeption des Messtandes und Festlegen des Messkonzeptes waren Arbeiten, die gemeinsam von allen Teilprojekten wahrgenommen wurden. Die Ausbauarbeiten und Charakterisierung der einzelnen Komponenten erfolgte im Wesentlichen dezentral an den einzelnen Standorten. Diese wurden an das Max-Born-Institut transferiert, wo sie in den Messtand integriert und getestet wurden. Auf regelmäßigen Projekttreffen wurden die erfolgten und anstehenden Arbeiten diskutiert und abgestimmt. Es fanden insgesamt 20 dieser Treffen während der Projektlaufzeit statt, also mehr als sechs Treffen pro Jahr. Ebenso wurden hier die Inhalte der Anträge auf Strahlzeit (ab Oktober 2001) sowie der Zwischenberichte diskutiert und abgestimmt.

6.1.1 Universität Würzburg/Universität Osnabrück

Das Vorhaben wurde zunächst an der Universität Osnabrück begonnen und im Jahr 2003 an die Universität Würzburg transferiert. An der Universität Osnabrück wurde im Zuge des Aufbaus des Messtandes zunächst der Rezipient in der Feinmechanischen Werkstatt gefertigt, dessen Auslegung im Verbund abgestimmt war. Ebenso wurde eine Doppelringfalle gefertigt und ein Hochspannungsgenerator zum Betrieb der Falle in der Elektronik-Werkstatt der Universität Osnabrück konzipiert und hergestellt. Experimente zum Betrieb der Doppelring-Falle erfolgten in Osnabrück. Ebenso wurde ein Dauerstrichlaser zur optischen Levitation beschafft und getestet. Es gelang, den Laserstrahl in die Falle mit einem gespeicherten Partikel einzukoppeln. Damit wurden Versuche zur optischen Speicherung von Partikeln in der entwickelten Falle realisiert. Es wurde ein Generator zur Herstellung flüssiger Partikel sowie der optische Nachweis für gespeicherte Partikel (CCD-Zeilenkamera) beschafft und getestet. Nach dem Abschluss der Tests wurden die Komponenten an das Max-Born-Institut gebracht, wo sie in das Gesamtsystem integriert wurden. Mitglieder der Arbeitsgruppe nahmen an Experimenten am MBI-Berlin teil und wirkten maßgeblich an den Experimenten am Speicherring BESSY in Berlin mit. Es wurden darüber hinaus in Würzburg experimentelle Arbeiten zur Synthese von strukturierten Nanopartikeln aufgenommen. Diese basieren auf chemischen Synthesen und erlauben eine einfache Modifikation der Eigenschaften der Partikel. Mit Hilfe des Messtandes können damit die elektronischen und strukturellen Eigenschaften dieser Partikel studiert werden.

Die Koordination des Vorhabens lag bei der Universität Osnabrück (bzw. ab 2003 bei der Universität Würzburg). Es wurden hier alle administrativen Arbeiten für den Verbund erledigt. Hierzu gehörten: Vorbereitungen zum Erstellen des Kooperationsvertrages, Einladung zu Projekttreffen, Anfertigen von Protokollen, maßgebliche Arbeiten bei der Erstellung von Anträgen auf Strahlzeit und deren fristgemäßes Einreichen, Erstellung von Berichten zu Strahlzeiten, Zwischenberichten, dem Abschlußbericht, Publikationen und Planungen zur Fortsetzung des Vorhabens im Rahmen der Verbundforschung. Ebenso erfolgte die Planung der Nutzung des Messtandes im Rahmen anderer Förderprogramme (v.a. im SFB 410 ab Januar 2004).

6.1.2 Technische Universität Chemnitz

In die Experimente wurde umfangreiches Know-How und experimentelle Ressourcen, die in den vorhergehenden Jahren entwickelt wurden, in den Aufbau des Messtandes eingebracht. Im Hinblick auf die Projektziele erfolgten darüber hinaus umfangreiche Entwicklungsarbeiten an der Mechanik und Elektronik der Fallen, Partikelinjektoren und dem Nachweis der Teilchen. Es wurden verschiedene Elektrodengeometrien berechnet, gebaut und getestet. Beispielsweise wurden erste Tests mit einer neuen Fallengeometrie mit vier rotationssymmetrischen Elektroden durchgeführt. Weiterhin wurde eine 80 K Falle aufgebaut. Neben der "Lautsprecherquelle", die sich für die SiO₂ Teilchen bewährt hat, wurden eine Reihe von Ideen erprobt, um mit höherer Effizienz Partikel einzufangen. Wichtig

war dabei auch die Integration einer differentiellen Pumpstufe. Diese konnte aber nicht mehr während einer Messzeit eingebaut werden, da dies einen größeren Umbau erfordert hätte. Es wurde eine besonders universelle, aber auch sehr komplexe Quelle für Nanoteilchen entwickelt. Diese basiert auf dem Einschleusen von Mikrotropfen, in denen die Nanopartikel suspendiert oder gelöst sind, und der anschließenden Verdunstung der Flüssigkeit. Dafür wurden spezielle differentielle Wände mit Shuttern entwickelt, um in der Falle schließlich die erforderlichen UHV Bedingungen zu erzielen. Eine Reihe von Verbesserungen am optischen Streulichtnachweis erhöhte die Empfindlichkeit. Neben der Verwendung von stabileren Lasern und einer effizienten Unterdrückung des Streulichts von Wänden etc. wurden auch verschiedene Detektoren getestet. Es gelang, zwei der verwendeten Detektoren (Avalanche Photodiode (APD) und ein Photomultiplier) so zu kalibrieren, dass über die absolute Streuintensität eine schnelle Größenbestimmung des eingefangenen Teilchens möglich ist. Schließlich erfolgte eine weitere Verbesserung der Justierbarkeit von Speicher und Blendensystemen. Optimierte wurde auch die Detektion von elastisch gestreuter Synchrotronstrahlung im Bereich des XUV. Hierfür wurden Simulationsrechnungen durchgeführt. Untersuchungen zur Verbesserung der Stabilität und Durchstimmbarkeit der AC- bzw. HF-Generatoren waren ebenso im Rahmen des Vorhabens erforderlich und wurden durchgeführt.

Die umfangreichen Testexperimente wurden zunächst in Chemnitz durchgeführt. Ab Mai 2002 wurden die Komponenten an das MBI-Berlin gebracht, um hier den Aufbau des gesamten Messstandes zu realisieren. Ebenso waren Mitglieder der Arbeitsgruppe aus Chemnitz maßgeblich an der Durchführung von Experimenten am Max-Born-Institut und am Speicherring BESSY in zentraler Funktion beteiligt.

6.1.3 Max-Born-Institut Berlin

Im ersten Projektjahr bestand die Hauptaufgabe des Max-Born-Institutes darin, federführend die Konzeption des Messstandes gemeinsam mit den anderen Teilprojekten zu realisieren. Hierzu gehörte primär die Messkammer, das Gestell, ein Gaseinlass sowie eine differentielle Druckstufe, mit der Experimente bei Atmosphärendruck möglich sind. Das Gestell ist für die Justage mit Verschiebe- und Hubeinrichtungen in allen drei Raumrichtungen mit Einstellgenauigkeiten von wenigen 10 μm ausgestattet. Hierbei kamen neu entwickelte Luftkissenfüße zum Einsatz, die es ermöglichen, das Gestell nahezu reibungslos mit Mikrometerschrauben zu verschieben. In den Werkstätten des Max-Born-Institutes wurden zahlreiche der genannten Komponenten gefertigt, u.a. die aufwendige differentielle Druckstufe. Darüber hinaus wurden v.a. Vakuumkomponenten und optische Komponenten beschafft und in den Messstand integriert.

Der Aufbau des Messstandes am Max-Born-Institut erfolgte ab Frühjahr 2002. Hier wurden zunächst Lecktests der Vakuumkammer durchgeführt. Ein in Chemnitz entwickelter elektrodynamischer Speicher wurde in den Aufbau integriert. Zur Partikelinjektion wurde eine schwingende Membran verwendet. Als Testpartikel dienten SiO_2 Nanopartikel. In der Praxis hat sich ein *ex situ* Ausheizen der Partikel bei etwa 200 °C mit anschließendem Verschluss gegenüber Atmosphäre bewährt, denn es konnte in den anschließenden Arbeiten mit Synchrotronstrahlung gezeigt werden, dass bei den meisten Experimenten einzelne Kugeln vorlagen und nicht etwa Agglomerate.

Der Streulichtnachweis, die Messelektronik und die Datenerfassung wurden von Chemnitz für die ersten Tests entweder als Prototyp zur Erprobung zur Verfügung gestellt oder bereits in einer verbesserten Form für den Messstand eingebaut. Die Bestimmung der Eigenfrequenz eines gespeicherten Partikels erfolgt routinemäßig über den empfindlichen Streulichtnachweis (mit APD) mittels FFT des modulierten Signals. Mit Hilfe der Datenerfassung und -analyse wird daraus das absolute Ladungs-zu-Masse-Verhältnis (Q/M) bestimmt. Eine Elektronenkanone wird dazu benutzt, gezielt den Ladungszustand des Partikels zu ändern, aus Ladungssprüngen in Stufen einzelner bzw. mehrerer

Elementarladungen die absolute Ladung und über Q/M schließlich auch die absolute Masse zu bestimmen. Der verwendete Speicher kann auf dem Spezialflansch in Bezug auf die Mitte des kugelförmigen Rezipienten justiert werden, um die Überlappung der Synchrotronstrahlung mit dem Partikel zu optimieren. Zu Testzwecken wurde an Stelle der Synchrotronstrahlung eine He(I)-Lampe für erste Tests im Labor genutzt.

Zwischen den Stahlzeiten wurde der Messstand an das Max-Born-Institut gebracht, dort weiter verbessert und die Komponenten gewartet. Die Messdatenerfassungssoftware wurde insbesondere dahingehend erweitert, dass die Monochromatoren und Undulatoren von dem Messprogramm direkt angesteuert werden können.

Ebenso wurden die meisten Projekttreffen am Max-Born-Institut durchgeführt. Darüber hinaus übernahm das Max-Born-Institut die Aufgabe des Aufbaus und der Pflege einer Web-Seite zum Gesamtprojekt: www://nanotraps.mbi-berlin.de.

6.1.4 Fritz-Haber-Institut Berlin

Vom Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft wurde der Unterauftrag „*Entwicklung und Aufbau eines VUV-Photonendetektors*“ bearbeitet. Für den VUV-Photonendetektor wurde am Fritz-Haber-Institut eine spezielle Detektorhalterung entwickelt (und von den mechanischen Werkstätten hergestellt), die Teil der Gesamtvakuumapparatur ist. Sie erlaubt den Einbau von Multi-Channelplate (MCP)-Detektoren, unter verschiedenen Winkeln, aber auch den Einsatz einer CCD-Kamera. Die MCP-Detektoren wurden fertiggestellt und in die Vakuumkammer eingebaut. Sie wurden unter Strahlzeitbedingungen getestet, wobei alle Spezifikationen erfüllt wurden. Die Detektoren können Streulicht nachweisen, wobei der Anteil der an einem Nanoteilchen gestreuten Photonen, ohne dass das Teilchen auf Grund zu schneller Ladungsänderung aus der Falle geworfen wird, sehr gering ist. Von daher muss die Nachweisempfindlichkeit weiter optimiert werden. Um in Zukunft Mie-Streumuster bestimmen zu können, wurde eine positionssensitive Anode angeschafft. Es wurde eine Anode auf Delay-Line-Basis gewählt, um die Anforderungen an die räumliche Auflösung zu erfüllen. Der Einsatz der Anode wurde unter vergleichbaren Umständen bereits erprobt. Für zukünftige Experimente mit Nanopartikeln steht die Anode als Teil der VUV-Photonendetektor-Anordnung einsatzbereit zur Verfügung. Alle Komponenten konnten im Zeitplan entwickelt und aufgebaut werden und wurden in mehreren Strahlzeiten erfolgreich eingesetzt.

6.1.5 Kurze Darstellung zum Aufbau des Messstandes

Abb. 1 zeigt schematisch eine von verschiedenen Konfigurationen des experimentellen Aufbaus, die im Zuge des Vorhabens realisiert wurde. Weitere Details zur Entwicklung des Messstandes sind auch dem Kap. 6.3 zu entnehmen.

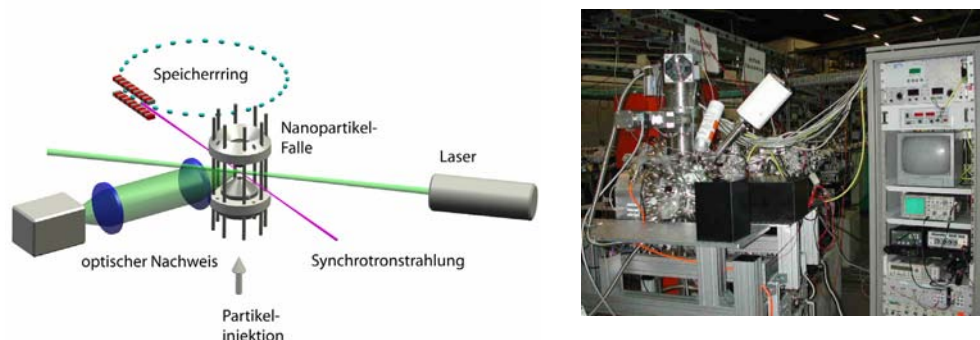


Abb. 1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus (links) und Photo des Experimentes im Betrieb am Speicherring BESSY (rechts). Die abgebildeten Komponenten (Partikelfalle, optischer Nachweis, Partikelinjektor, Nachweissysteme) zeigen eine von verschiedenen Konfigurationen des Messstandes (weitere Details und Erläuterungen: s. Text).

Der Messstand ist modular aufgebaut und einfach zu transportieren. Er kann damit an verschiedenen Strahlrohren an Speicherring-Anlagen aufgebaut werden. Die wichtigsten Komponenten sind:

- Elektrodynamische Nanopartikelfalle, wobei in Abb. 1 nur die an der TU Chemnitz entwickelte Falle gezeigt ist. Alternativ kann auch eine Doppelringfalle (Entwicklung des Teilprojektes der Universität Würzburg) genutzt werden. Die Falle ist in einem Ultrahochvakuum-Rezipienten aufgebaut (vgl. Abb. 1). Ebenso ist die optische Speicherung der Partikel mit Hilfe eines Dauerstrichlasers möglich.
- Der optische Nachweis eines gespeicherten Teilchens (s. Abb. 1) erfolgt mit einer Avalanche Photodiode. Das Ladungs-zu-Masse-Verhältnis der gespeicherten Partikel wird über die Säkularfrequenz ermittelt.
- Es können sowohl feste wie auch flüssige Nano- und Mikropartikel in die Falle injiziert werden. Hierfür dienen verschiedene Injektoren, die im Zuge des Vorhabens entwickelt bzw. beschafft wurden.
- Detektoren zum Nachweis der gestreuten Synchrotronstrahlung. Hierbei handelt es sich um Multikanalplatten-Detektoren bzw. eine CCD-Kamera. Diese sind in der schematischen Darstellung in Abb. 1 nicht gezeigt.

6.2 Gemeinsame Experimente am Speicherring BESSY-II

Im Rahmen des Verbundvorhabens konnten bereits nach ca. 15 Monaten Entwicklungs- und Aufbauzeit erste Experimente am Speicherring BESSY durchgeführt werden. Von Beginn an waren die Experimente erfolgreich, so dass bereits während der ersten Strahlzeit im Rahmen der BESSY-Vortragsserie „*Science on the Fly*“ über die Fortschritte durch Dr. Stephan Schlemmer im August 2002 berichtet werden konnte.

Für die Arbeiten mit dem Messstand wurde von Seiten der BESSY GmbH in ausreichendem Maße Strahlzeit an verschiedenen Strahlrohren zur Verfügung gestellt. Damit konnten systematische Experimente in einem bisher unbekanntem Forschungsgebiet erfolgen, die den wissenschaftlichen Vorsprung des Vorhabens gegenüber konkurrierenden Projekten ausbauen (s. auch Abschnitte 5. und 8.).

6.2.1 Erste Strahlzeit (30./31. Kalenderwoche 2002)

Es wurden während der Strahlzeit erste Experimente an gespeicherten SiO_2 -Nanopartikeln (Radius: 250 nm) erfolgreich durchgeführt. Hierfür kam das Strahlrohr UE52-SGM zum Einsatz, wobei die Partikel ca. 16-20 cm hinter dem Fokus des Strahlrohres gespeichert wurden. Im Zentrum einer elektrodynamischen Vierpolfalle wird ein einzelnes sphärisches SiO_2 Partikel (Radius 250 nm) über einen langen Zeitraum, der mehrere Stunden betragen kann, bei einem Druck von $\sim 10^{-8}$ mbar gespeichert. Es ist dabei weitgehend frei von äußeren Einflüssen. Nach dem Einfang werden von jedem Partikel mittels Elektronenbeschuss sowohl die Ladung Q als auch die Masse M ermittelt. Das so charakterisierte und meist auf besser als 0.1 mm lokalisierte Partikel wird dann der Synchrotronstrahlung ausgesetzt. Bei zunächst sehr geringem Photonenfluss und abseits von Absorptionskanten ($E=250$ eV) wurde das Partikel über den Photoeffekt und Sekundärelektronenemission positiv geladen. Die Experimente zeigen, dass die Aufladung ausschließlich durch die Synchrotronstrahlung und nicht durch das umgebende Restgas zustande kommt. Es wurde zunächst die zeitabhängige Aufladung der Partikel gemessen. Hochgeladene Partikel ($Q>40000$) entladen sich langsam, sofern sie nicht mehr der Synchrotronstrahlung ausgesetzt sind. Der Entladestrom wird auf die Wechselwirkung des hochgeladenen Partikels mit dem verbliebenen Restgas (Feldionisation) zurückgeführt. Bei relativ hohem Photonenfluss ($1.4 \cdot 10^{15}$ Photonen/cm²/s) erreicht das Partikel schließlich einen konstanten Ladungszustand, der offenbar durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen einem durch die Synchrotronstrahlung hervorgerufenen Ladestrom und einem Entladestrom gegeben ist (s. Abschnitt 6.3.2). Auf Grund der bekannten Materialkonstanten von SiO_2 ergibt sich für ein

Partikel mit $r=250$ nm eine Absorption von nahezu 100%. Unter diesen Bedingungen entstehen Photoelektronen und Sekundärelektronen im ganzen Volumen des Partikels. Allerdings ist die Ausdringtiefe der Elektronen auf einige nm begrenzt. Daher ist die effektive Elektronenausbeute auf etwa $\delta = 0.03$ beschränkt. Sie ist gegeben durch das Verhältnis der Kugelschale aus der die Elektronen austreten zum Volumen des Teilchens. Mit steigender Ladung ($Q>4000$) sinkt die Elektronenausbeute weiter ab ($\delta<10^{-3}$).

6.2.2 Zweite Strahlzeit (50./51. Kalenderwoche 2002)

Die Strahlzeit zeigt, dass der Single-Bunch Betrieb von BESSY für die Experimente am U41-PGM nutzbar ist, auch wenn keine zeitaufgelösten Experimente unter Nutzung der Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung durchgeführt wurden. Das Strahlprofil der Synchrotronstrahlung lässt sich mit dem gespeicherten Partikel mit hoher Genauigkeit ausmessen. Es konnten die Experimente aus der ersten Strahlzeit reproduziert werden. Die Synchrotronstrahlung lädt die Partikel auf, wobei angenommen wird, dass der Ladestrom bei niedriger Partikelladung proportional zum Absorptionsquerschnitt ist. Dabei hängt der Ladestrom vom Oberflächenpotential der Partikel ab. Das Restgas trägt zu deren Entladung bei. Es konnten aber auch Bedingungen gefunden werden, in denen die Ladung und die Entladung der Partikel sich im Gleichgewicht befinden. Dies ist für weitergehende Experimente bei konstantem Ladungszustand von Bedeutung. Neben der Aufladung kommt es offenbar auch zu einer Erwärmung der Partikel.

Winkelaufgelöste Streulicht-Messungen sind mit dem MCP-Detektor nicht gelungen, obwohl die Funktionstüchtigkeit des Detektors demonstriert werden konnte. Dies liegt wahrscheinlich an den zu geringen Intensitäten des Streulichts unter den gegebenen Bedingungen im weichen Röntgenbereich.

6.2.3 Dritte Strahlzeit (18./19. Kalenderwoche 2003)

Am Strahlrohr UE52-SGM wurden in einer Single-Bunch-Strahlzeit systematische Experimente an einzelnen SiO_2 -Nanopartikeln (Radius: 250 nm) zur Aufladung durch monochromatische Synchrotronstrahlung durchgeführt, die von der Si 2p-Kante bis zur O 1s-Kante reichten (80-550 eV). Diese Ergebnisse sind Gegenstand einer ersten Publikation, deren Ergebnisse im Abschnitt 6.3 dargestellt sind.

6.2.4 Vierte Strahlzeit (23./24. Kalenderwoche 2003)

Im Multibunch-Betrieb wurde das Strahlrohr U49-2-PGM1 genutzt. Die begonnenen Arbeiten an SiO_2 -Nanopartikeln wurden fortgesetzt. Es gelang erstmals, NEXAFS-Spektren an gespeicherten Nanopartikeln im Bereich der O 1s-Kante als Funktion des Ladungszustandes zu messen, deren Ergebnisse in einer zweiten Publikation zusammengefasst sind, die bald zur Publikation eingereicht wird (s. Abschnitte 6.3). Erste Ergebnisse zur Lichtstreuung an gespeicherten Nanopartikeln wurden erzielt. Es wurden darüber hinaus erste Testmessungen zur Speicherung von flüssigen Partikeln durchgeführt.

6.2.5 Fünfte Strahlzeit (42./43. Kalenderwoche 2003)

Im Multibunch-Betrieb wurde das Strahlrohr U125/1-PGM genutzt. Es gelangen erstmals Experimente zur Messung der Sekundärelektronenausbeute von gespeicherten SiO_2 -Nanopartikeln bei niedrigen Photonenenergien (30-90 eV). Es wurden darüber hinaus Experimente zur Messung der winkelaufgelösten Lichtstreuung durchgeführt. Hierfür standen insgesamt drei Detektoren zur Verfügung, die im Winkel 0° , 15° und 90° montiert waren. Die Signalintensitäten waren erwartungsgemäß gering, so dass weitere Messungen notwendig sind. Der Grund für dieses Ergebnis kann darin bestanden haben, dass die Partikel nicht im Fokus der Synchrotronstrahlung gespeichert wurden. Es wurden erstmals in Würzburg synthetisierte SiO_2 -Nanopartikel (Radius: 158 nm) gespeichert.

6.2.6 Sechste Strahlzeit (46./47. Kalenderwoche 2003)

Im Single-Bunch-Betrieb wurde das Strahlrohr U41-PGM genutzt. Es wurden systematische Messungen zur ladungsabhängigen Photoionisation von gespeicherten SiO_2 -Nanopartikeln durchgeführt, die sich an die früheren Ergebnisse anschließen und diese vervollständigen. Damit konnte die Datenbasis verbessert werden, so dass die Publikation der Resultate möglich ist. Es wurden darüber hinaus Testmessungen zur Funktionalität von Modulen der Programmsteuerung des Experimentes durchgeführt.

6.2.7 Siebente Strahlzeit (18./19. Kalenderwoche 2004)

Im Single-Bunch-Betrieb wurde das Strahlrohr U49/2-PGM1 genutzt. Es wurde der Bereich der Si 2p-Kante an einzelnen, gespeicherten SiO_2 -Nanopartikeln untersucht. Es wurden weiterhin ergänzende Studien zur Sekundärelektronen-Emission im O 1s-Kontinuum durchgeführt. Es gelang die Speicherung von ZnS Nanopartikeln und die Untersuchung deren Aufladung durch weiche Röntgenstrahlung bis zur Zn 2p-Kante. Dabei gelangen auch spektroskopische Experimente.

6.2.8 Achte Strahlzeit (20./21. Kalenderwoche 2004)

Im Multi-Bunch-Betrieb wurde das Strahlrohr UE52-SGM genutzt. Hier wurden ergänzende Experimente an deponierten SiO_2 -Nanopartikeln im Bereich der O 1s-Anregung durchgeführt, wobei der Ladungszustand des Bleches variiert wurde. Damit lassen sich die Ergebnisse an isolierten Nanopartikeln mit diesen Experimenten vergleichen. Ebenso gelang es, mit Gold beschichtete Silica-Nanopartikel zu untersuchen. Es wurden charakteristische Unterschiede im Vergleich zu Silica-Nanopartikeln gefunden.

6.3 Zusammenfassende Darstellung der wichtigsten wissenschaftlichen Ergebnisse

Es wurde ein Messstand zur Untersuchung von gespeicherten Nanopartikeln im Zuge des Vorhabens aufgebaut. Damit ließen sich erstmalig Experimente an gespeicherten Einzelpartikeln unter Nutzung von Synchrotronstrahlung im Bereich des Vakuum-UV bzw. der weichen Röntgenstrahlung durchführen. Die untersuchten Nanopartikel liegen im Size-Gap zwischen Clustern und der makroskopischen kondensierten Materie. Die berührungslose Speicherung der Partikel über lange Zeiträume ermöglicht die Untersuchung der Partikel ohne jeglichen Kontakt zu einem Substrat. Damit kann u.a. die Aufladung der Partikel über fünf Größenordnungen kontrolliert werden. Ebenso ist die Speicherung der Partikel mit einer hohen Massenauflösung verbunden, so dass jegliche Veränderungen der Partikelmasse durch Adsorption und Desorption mit hoher Empfindlichkeit quantifizierbar sind. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse dieses neuen methodischen Ansatzes kurz dargestellt.

6.3.1 Ladekurven bei niedriger Partikelladung

Es gelang, an einzelnen, gespeicherten Partikeln mit Hilfe von monochromatischer Synchrotronstrahlung im weichen Röntgenbereich niedrig geladene Partikel ($Q < 1000$)

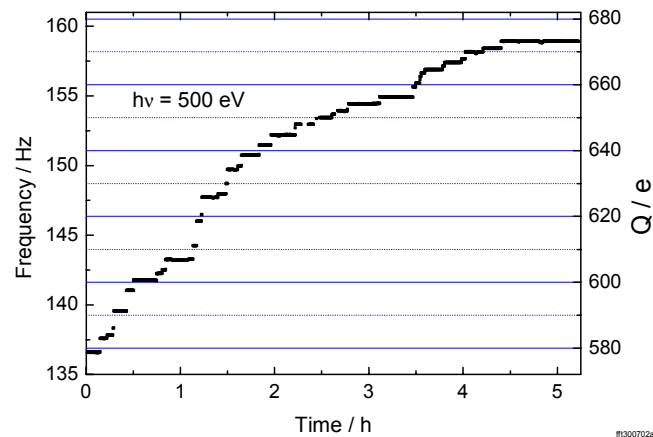


Abb. 2: Typische Aufladungskurve eines einzelnen, gespeicherten Siliciumdioxid-Nanopartikels (Radius: 250 nm) durch 500 eV Photonen. Dargestellt auf der Ordinate ist links die Eigenfrequenz und rechts die absolute Ladung des Partikels. Die Photonenflußdichte wurde für das Experiment so gering gewählt, dass in der abgebildeten Zeitspanne von 5 Stunden insgesamt nur 50 Umladungsereignisse auftraten.

langsam aufzuladen. Der Bereich von weniger als 100 Ladungen (bei einem Kugelradius von 250 nm) zeichnet sich dadurch aus, dass die Methode es erlaubt, über die quantisierten Sprünge die Ladung absolut zu bestimmen und dass das Oberflächenpotential auch langsame Elektronen nicht zurückhält. Für die Messungen, eine typische Kurve ist in in Abb. 2 abgebildet, wird der Photonenfluss so weit reduziert, dass es nur noch ganz selten zur Elektronenemission kommt. Typische Messzeiten betragen mehrere Stunden. Jede der insgesamt etwa 50 Stufen entspricht der Absorption eines Photons, wobei der Ladungszuwachs entweder einer einzelnen Elementarladung bzw. ganzzahligen Vielfachen davon entspricht. Die Experimente zeigten, dass die Stufenhöhen von der gewählten Photonenenergie und auch von der chemischen Zusammensetzung der gespeicherten Partikel bzw. der Oberflächenbedeckung abhängen.

Die Experimente belegen, dass die Anzahl der emittierten Elektronen pro absorbiertem Photon mit der Photonenenergie steigt. Eine statistische Auswertung der Aufladungsmessungen für ein einzelnes SiO_2 -Partikel, entsprechend der Verteilung der Stufenhöhen, ist für verschiedene Photonenenergien zwischen 30 eV und 560 eV in Abb. 3 gezeigt. Die Experimente belegen, dass grundsätzlich die Anzahl der emittierten Ladungen mit der Photonenenergie steigt. Abb. 3 zeigt, dass im Fall der Anregung mit vergleichsweise niedriger Photonenenergie ($E \leq 84$ eV) meist nur ein Elektron emittiert wird, die Emission von zwei oder mehreren Elektronen pro absorbiertem Photon wird dagegen kaum beobachtet. Bei 120 eV, d.h. unmittelbar oberhalb der Si 2p-Kante, ist die Doppelionisation auf Grund der LMM-Auger-Prozesse, die zur direkten oder indirekten Aufladung (d.h. über Sekundärelektronen) beiträgt, vergleichsweise intensiv. Die Photoelektronen tragen dagegen weniger effizient zur Aufladung um eine Elementarladung ($\Delta Q=1$) bei, da sie eine zu geringe kinetische Energie haben, um, wie auch die langsamen Sekundärelektronen aus dem Volumen der Partikel, ins Vakuum emittiert werden zu können.

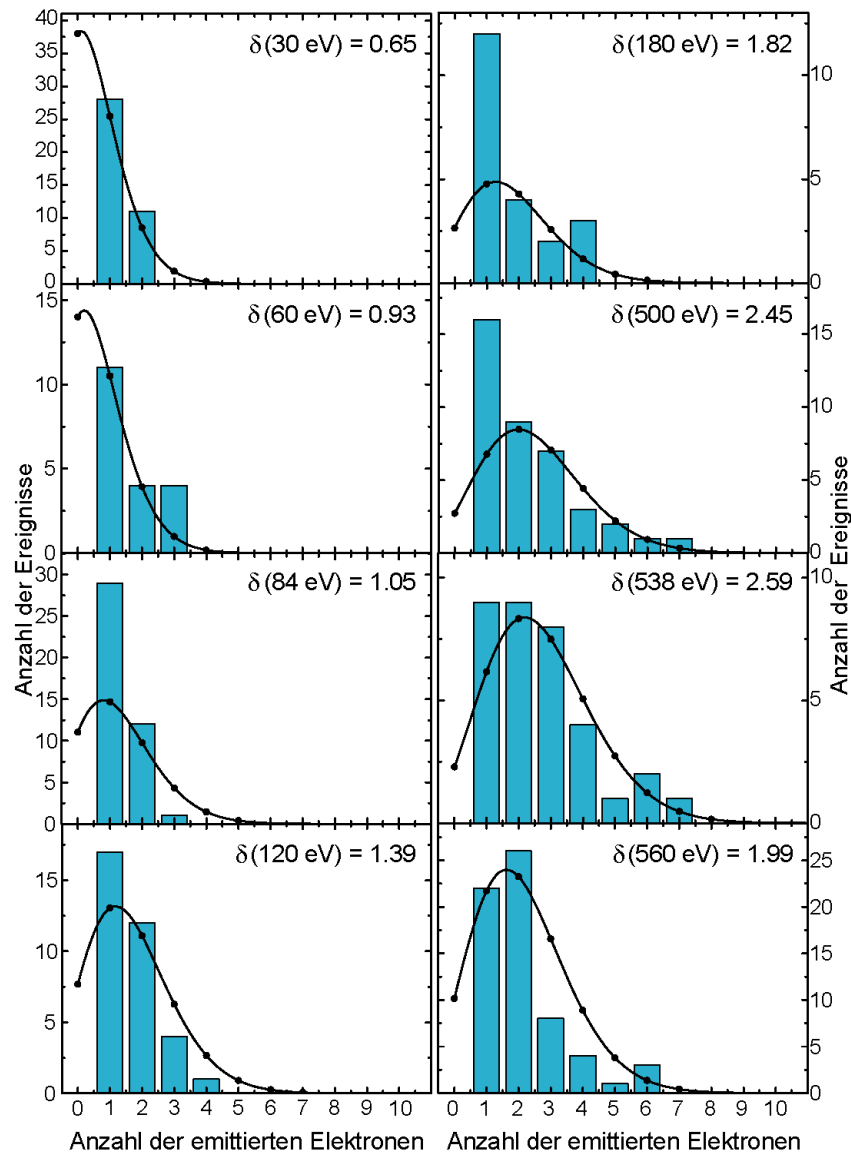


Abb. 3: Auswertung von Aufladungskurven zwischen 30 eV und 560 eV Anregungsenergie bei niedriger Partikelladung ($Q < 800$). Die Höhe der Balken entspricht der Anzahl der Aufladungsereignisse, bei denen nach der Absorption eines Photons sich der Ladungszustand des Partikels durch Emission von Elektronen ins Vakuum ändert. Die gemessenen Verteilungen lassen sich mit einer Poisson-Verteilung annähern (durchgezogene Linien). δ entspricht der mittleren Anzahl der pro Ereignis emittierten Elektronen (weitere Details: s. Text).

Mit steigender Photonenenergie im Si 2p-Kontinuum (180 eV und 500 eV) steigt die relative Intensität der $\Delta Q=1$ -Aufladung wieder an, da die Photoelektronen mit steigender Anregungsenergie mehr kinetische Energie besitzen und damit wieder effizienter zu diesem Prozess beitragen können. Im Bereich der O 1s-Kante (538 eV und 560 eV) ist die $\Delta Q=1$ -Aufladung wieder weniger effizient und hier spielen höhere Aufladungsprozesse eine größere Rolle. Der Grund hierfür liegt in der hohen kinetischen Energie der KLL-Auger-Elektronen, die primär zur Aufladung durch Emission von Sekundärelektronen, d.h. Elektronenstoßionisation im Volumen der Partikel, beitragen.

Es wurde versucht, die gemessenen Verteilungen mit verschiedenen statistischen Funktionen zu simulieren. Eine Poisson-Verteilung, wie sie erfolgreich bei Elektronenbeschuss verwendet wird, kommt dann in Frage, wenn der Gesamtaufladungsprozess vor allem von den Sekundärelektronen herrührt. Die Breite der Verteilung ergibt sich aus der Anzahl der emittierten Elektronen bezogen auf die Anzahl der Ereignisse,

die zu einer Aufladung des gespeicherten Partikels führen. Es ergibt sich aus Abb. 3 mit steigender Anregungsenergie eine steigende mittlere Emission von Elektronen pro Aufladungsereignis $\delta(E)$. Die ermittelten Werte von $\delta(E)$ liegen zwischen 0.65 und 2.59. Erwartungsgemäß sinkt die Sekundärelektronenausbeute oberhalb eines Maximalwertes, der bei ca. 500 eV erreicht ist. Daher wird bei 560 eV bereits ein etwas geringerer Wert für $\delta(E)$ ermittelt. Die Poisson-Verteilung liefert auch für $\Delta Q=0$ einen endlichen Wert, der belegt, dass es auch nach Photoabsorption bereits bei niedrigem Ladungszustand des gespeicherten Partikels zu keiner Veränderung der Ladung kommt. Diese Ereignisse sind nicht direkt mit dem Experiment messbar. Hierbei handelt es sich um die Übertragung von Energie auf das gespeicherte Nanopartikel, ohne dass es zur Photoemission kommt. Dies ist selbst bei geringer Partikelladung dann möglich, wenn das Photon tief in das Innere des Partikels eindringt und die emittierten Sekundärelektronen durch inelastische Streuprozesse ihre kinetische Energie verlieren, so dass sie nicht mehr ins Vakuum emittiert werden können. Interessant wäre die Messung der Temperaturveränderung des Partikels nach Absorption eines kurzwelligen Photons. Der relative Anteil der Ereignisse ohne Ladungsänderung sinkt allerdings mit steigender Photonenenergie, entsprechend einem Anstieg von $\delta(E)$. Die experimentellen Ergebnisse zeigen auch, dass der Anteil der Emission eines einzelnen Elektrons nach Photoabsorption vor allem bei Anregung in Innerschalen-Kontinua von der Poisson-Verteilung unterschätzt wird. Auch eine exponentiell abfallende Kurve scheint bei bestimmten Anregungsenergien die Ergebnisse relativ gut wiederzugeben. In diesem Anregungsbereich spielen offenbar die Primärprozesse (Photoelektronen und Auger-Elektronen) von oberflächennah gebundenen Absorbern eine dominierende Rolle. Die Eignung einer Exponentialfunktion hängt vermutlich damit zusammen, dass die Reichweiten der Primärprozesse exponentiellen Gesetzen gehorchen. Auch für diese Verteilungsfunktion ergibt sich ein nicht-verschwindend großer Anteil von Ereignissen, der nach Photoabsorption zu keinerlei Veränderung der Partikelladung führt.

Ergänzende Messungen an einem mit Gold beschichteten SiO_2 -Partikel (Durchmesser: 316 nm, Dicke der Goldschicht: 39 nm) zeigen, dass sich das Photoemission-Verhalten stark verändert. Diese Partikel stammen aus einer chemischen Synthese. Bei einer Anregung mit 84 eV Photonen wurden Aufladungsereignisse bis zu 7 Elementarladungen pro absorbiertem Photon beobachtet. Bei 500 eV steigt diese Größe bis auf 25 Ladungen pro absorbiertem Photon an. Dies zeigt, dass dünne, metallische Schichten die Aufladung charakteristisch verändern.

6.3.2 Verteilung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen

Die Verteilung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen lässt sich aus der ersten Ableitung der Aufladungskurven eines gespeicherten Partikels bestimmen. Dies ist exemplarisch in Abb. 4 gezeigt.

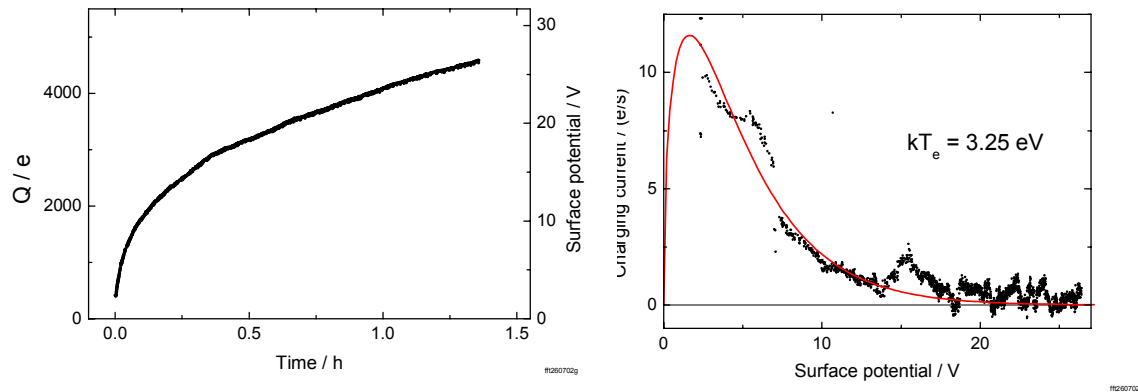


Abb. 4: Aufladung eines SiO₂-Partikels (Radius: 250 nm) auf $Q > 4000$ (links). Die Intensität der Synchrotronstrahlung wurde gegenüber den Ergebnissen in Abb. 2 um den Faktor 100 erhöht ($E = 500$ eV). Die rechte Skala gibt das Oberflächenpotential für homogene Ladungsverteilung auf der Kugeloberfläche an. Die rechte Abbildung zeigt den Aufladestrom (zeitliche Ableitung der Aufladungskurve, schwarzen Punkte) als Funktion des Oberflächenpotentials. Die durchgezogene Linie entspricht einer Boltzmann-Verteilung, deren Maximum 3.25 eV beträgt.

Ein gespeichertes SiO₂-Partikel (Radius: 250 nm) wird durch 500 eV Photonen aufgeladen. Dabei hängt der Ladestrom empfindlich vom Oberflächenpotential ab (linkes Bild in Abb. 4). Die erste Ableitung der Aufladungskurve zeigt ein Maximum, aus der sich die effektive Elektronentemperatur der emittierten Sekundärelektronen bestimmen lässt ab (rechtes Bild in Abb. 4). Die experimentellen Daten lassen sich geeignet mit Hilfe einer thermischen Boltzmann-Verteilung anpassen, deren Maximum bei 3.25 eV liegt.

6.3.3 Laden und Entladen der gespeicherten Nanopartikel bei hoher Partikelladung

Die Form der Aufladungskurven als Funktion der Zeit, gegebener Photonenenergie und gegebenem Photonenfluss ist stets sehr ähnlich. Nach einem steilen Anstieg streben sie einem Grenzwert zu. Die absolute Lage dieses Grenzwertes hängt von der Anzahl der Photonen ab. Es lässt sich also eine sehr viel stärkere Aufladung erzielen, als dies in Abb. 2 gezeigt ist. Dies erfordert aber, dass der Photonenfluss höher ist als in den o.g. Beispielen ($> 10^{15}$ Photonen/(cm²·s)). Ebenso spielt für den Grenzwert die Photonenenergie eine Rolle und bei hohen Partikelladungen tragen auch Entladungsprozesse zur Ausbildung eines Grenzwertes bei (s. Abb. 5). Der Grund für die Entladung liegt darin, dass ein hoch geladener Nanopartikel das umgebende Restgas ionisiert und dadurch langsam entladen wird. Hierzu tragen v.a. Moleküle mit niedriger Ionisierungsenergie bei. Eine einfache Abschätzung zeigt, dass bereits ein Partialdruck von 10^{-11} mbar ausreicht, um die beobachtete Entladungsrate zu erklären. Dies ist exemplarisch in Abb. 5 gezeigt. Aus der Abbildung wird ein Sättigungsverhalten der Partikelladung deutlich. Im vorliegenden Fall werden für das gespeicherte SiO₂-Partikel ($R = 250$ nm) bei $E = 500$ eV maximal ca. 70000 Ladungen erreicht. Dieser Wert liegt noch ca. eine Größenordnung unterhalb der theoretisch möglichen Maximalladung des Partikels. In unseren Experimenten wurden bei derselben Photonenenergie maximal 80000 Ladungen erreicht. Der Sättigungswert ergibt sich dann aus der konkurrierenden Entladung durch das Restgas ($p \approx 10^{-8}$ mbar).

Beim Ausschalten der Synchrotronstrahlung fällt der Ladungszustand oberhalb von 40000 Ladungen auf diesen Grenzwert ab, bzw. geringer geladene Partikel werden durch das

Restgas nicht weiter entladen. Abb. 5 zeigt außerdem auf der rechten Ordinate das Oberflächenpotential, das für das Modell einer homogenen Ladungsverteilung auf der

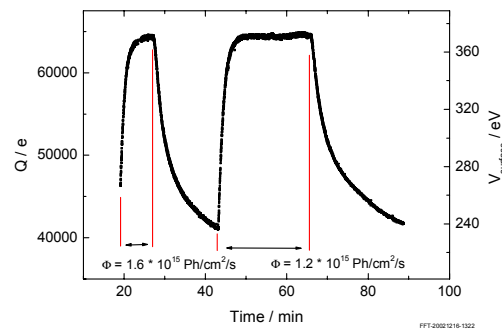


Abb. 5: Aufladung eines SiO_2 -Nanopartikels (Radius: 250 nm). Die Photonenergie wurde auf 250 eV eingestellt. Die Intensität der Synchrotronstrahlung war gegenüber den Ergebnissen in Abb. 2 um ca. einen Faktor 1000 erhöht. Die rechte Skala gibt das Oberflächenpotential an für homogene Ladungsverteilung auf der Kugeloberfläche. Die Sättigung bei fast $Q \leq 70.000$ ist dadurch bedingt, dass die photoinduzierte Emission von Elektronen durch Elektronentransfer von Molekülen mit niedriger Ionisierungsenergie kompensiert wird. Beim Ausschalten der Synchrotronstrahlung führt letzterer Prozess zu einer sehr schnellen Ladungsabnahme.

Kugeloberfläche ergibt. Daraus ergibt sich ein maximales Oberflächenpotential von ca. 380 V. Dieser Wert wird in Abschnitt 6.3.4 kritisch diskutiert.

6.3.4 Spektroskopische Untersuchungen

Es gelang, spektroskopische Untersuchungen an einzelnen, gespeicherten Nanopartikeln im Bereich der Innerschalenanregung durchzuführen. Es wurde zunächst ein einzelnes SiO_2 -Nanopartikel auf einen definierten Ladungszustand unterhalb der O 1s-Kante ($E=520$ eV) gebracht. Danach wurde die Photonenergie verändert, wobei der Bereich der O 1s-Kante abgedeckt wurde. Es ergeben sich in diesem Energiebereich charakteristische Veränderungen der Partikelladung, die auf die resonante Anregung von Zuständen im Bereich der O 1s-Kante zurückgeführt werden (s. Abb. 6(a)). Die Ableitung der Ladekurven nach der Zeit bzw. der Photonenergie liefert den Ladestrom, der auf konstanten Photonenfluss bezogen ist (s. Abb. 6(b)). Es ergibt sich bei niedrigem Ladungszustand ($Q < 20000$) ein Maximum des Ladestromes bei 538.6 eV sowie hohe Intensität im O 1s-Kontinuum (s. Abb. 6(b) Kurve (A)). Die Form dieses Spektrums ist bemerkenswert ähnlich zu dem der Röntgenabsorption bzw. dem Elektronen-Energie-Verlust-Spektrum [Z. Wu et al., J. Phys.: Cond. Matter **8**, 3323 (1996)]. Bei hohem Ladungszustand wird die Auswertung komplizierter, da hier auch die Entladung zu berücksichtigen ist. Es wird ein deutlich geringerer Ladestrom beobachtet, der zudem durch die Entladung auf Grund des Restgases geeignet als Netto-Ladestrom beschrieben wird. Ebenso verändert sich die Form der Ladestrom-Kurven als Funktion der Partikelladung (s. Abb. 6(b)). Bei hoher Partikelladung wird nur noch eine schmalere Resonanz bei 538.0 eV beobachtet (Spektrum (C) in Abb. 6(b)), die also signifikant zu geringerer Energie verschoben ist im Vergleich zum Spektrum (A). Darüber hinaus wird nur geringe Intensität im O 1s-Kontinuum beobachtet. Dies kann als Hinweis auf eine Veränderung der Aufladungsmechanismen interpretiert werden, die von der Partikelladung abhängen. Bei geringer Partikelladung dominiert die Aufladung durch direkte Photoemission und durch Auger-Relaxation. Mit steigender Partikelladung steigt das Oberflächenpotential, so dass die Auger-Elektronen sowie die inelastisch gestreuten Elektronen nicht mehr emittiert werden können. Damit können nur noch die im Bereich der O 1s-Kante emittierten resonanten Auger-Elektronen aus dem Feld der Partikel emittiert werden, da sie die höchste kinetische Energie aufweisen. Diesem Prozess entspricht die Resonanz in Kurve (C). Es ist anzumerken, dass das berechnete Oberflächenpotential in Abb. 6(a) dem einfachen Modell einer homogenen Ladungsverteilung auf einer Kugeloberfläche entspricht. Selbst bei dem höchsten Ladungszustand, der erreicht wurde,

lässt sich nur ein Oberflächenpotential von ca. 400 V berechnen. Dieses ist zu gering, um die Emission von Auger-Elektronen sowie gestreuten Sekundär-Elektronen im O 1s-Kontinuum effizient zu unterdrücken. Daher wird angenommen, dass das effektive Oberflächenpotential höher ist, so dass mit steigender Partikelladung nur die aus resonanten Auger-Prozessen stammenden Elektronen zur weitergehenden Aufladung der Partikel beitragen können.

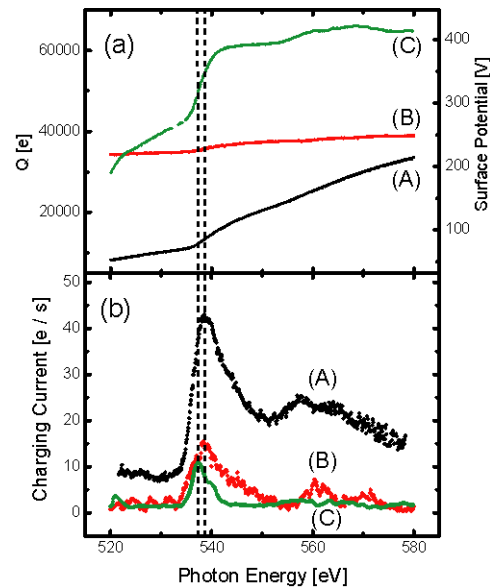


Abb. 6: (a) Aufladungskurven eines einzelnen SiO_2 -Nanopartikels (Radius: 250 nm) im Bereich der O 1s-Kante. (b) Erste Ableitung der unter (a) gezeigten Kurven, die auf konstanten Photonenfluss bezogen sind. Es ergibt sich ein Netto-Ladungsstrom als Funktion des Ladungszustandes des gespeicherten Partikels.

Über die hier gezeigten Resultate an SiO_2 -Partikeln hinaus gelang es auch, spektroskopische Untersuchungen an ZnS -Partikeln (Radius: 320 nm) im Bereich der Zn 2p-Kante durchzuführen.

6.3.5 Zusammenfassung weiterer Untersuchungen

- **Messung von Streulicht**

Es wurden Experimente zur Messung der gestreuten Synchrotronstrahlung an einzelnen, gespeicherten Nanopartikeln durchgeführt. Dabei wurden Multi-Kanalplatten (MCP)-Detektoren in verschiedenen Winkeln aufgebaut. Ebenso wurde die Photonenenergie im Bereich von 30 bis 600 eV variiert und das gespeicherte Partikel wurde sowohl im Fokus als auch außerhalb des Fokusses der Synchrotronstrahlung gespeichert. Es konnte jedoch allenfalls nur sehr geringe Intensität der gestreuten Strahlung nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass hier noch weitergehende Verbesserungen des Experimentes notwendig sind, die aber im Rahmen der zur Verfügung stehenden Zeit nicht realisiert werden konnten. Eine Alternative bieten Partikel-Strahlexperimente, mit denen die Targetdichte systematisch erhöht werden kann. Dies ist Gegenstand des bereits begonnenen Fortsetzungsvorhabens im Rahmen der Verbundforschung.

- **Experimente bei Atmosphärendruck: Aufbau und Charakterisierung einer differentiellen Druckstufe**

Es wurde eine effizient arbeitende differentielle Druckstufe konzipiert und charakterisiert. Das Ziel dieser Arbeiten bestand darin, Experimente an gespeicherten Nanopartikeln selbst bei Atmosphärendruck zu ermöglichen. Die differentielle Druckstufe ist so ausgelegt, dass sie an den meisten Strahlrohren am Speicherring BESSY genutzt werden kann, wobei das Partikel im Fokus der monochromatischen Synchrotronstrahlung gespeichert ist. Dies erforderte einen sehr kompakten Aufbau (Gesamtlänge: 315 mm) und kleine Blenden, die sich einzeln im Vakuum justieren lassen. Typische Blendenöffnungen liegen zwischen 200 μm und 1500 μm . Dies ermöglicht die Drosselung des Druckes von 1 bar auf $\sim 10^{-8}$ mbar. Abb. 7 zeigt ein Photo des Aufbaus, der aus vier Druckstufen besteht. Dabei war außerdem zu beachten, dass die Blenden so gewählt sind, dass die Strahlung nicht abgeschattet wird. Der Gasfluss in der Falle darf nicht so groß sein, dass das gespeicherte Partikel verloren geht. Ebenso darf der Druck im Strahlrohr nicht messbar ansteigen. Diese Forderungen sind erfüllt, so dass künftig Experimente mit weicher Röntgenstrahlung selbst an wässrigen Partikeln in einer befeuchteten Helium-Atmosphäre erfolgen können, ohne dass es zum Abdampfen des Lösemittels kommt.



Abb. 7: Mechanischer Aufbau der differentiellen Druckstufe, mit der gespeicherte Nanopartikel selbst bei Atmosphärendruck untersucht werden können. Die Pumpen sind in der Abb. nicht angeschlossen.

- **Untersuchung weiterer Nanopartikelsysteme**

Während der Erprobung des Messstandes wurden vor allem SiO_2 -Nanopartikel (Radius: 250 nm) als geeignetes Testsystem genutzt. Diese Partikel haben sich als besonders einfach handhabbar und geeignet erwiesen, zumal bereits vorhergehende Erfahrungen mit diesen Testpartikeln vorlagen und diese in großen Mengen verfügbar sind.

Es wurden im Zuge des Vorhabens auch Partikelgeneratoren beschafft und adaptiert, die die Injektion flüssiger Partikel zulassen (Piezodüsen). Die Speicherexperimente waren erfolgreich. Allerdings kam es beim Evakuieren des Fallenrezipienten bzw. nach Einwirken der Synchrotronstrahlung zum Verlust der Partikel, so dass bisher keine Resultate zu diesem Projektbereich vorliegen. Dies wird sich künftig ändern, sobald die differentielle Druckstufe (s. Abschnitt 6.3.5) in das System integriert ist und

für Experimente genutzt wird. Dann nämlich ist das Evakuieren der Fallenkammer nicht mehr notwendig und es können Experimente bei Atmosphärendruck erfolgen.

Im Rahmen des Vorhabens wurde während des letzten Projektjahres damit begonnen, eigens hergestellte Nanopartikel variabler Größe, Strukturierung und chemischer Zusammensetzung herzustellen und für die Fallenexperimente zu nutzen. Der Vorteil besteht vor allem darin, dass sich einzelne Parameter gezielt variieren lassen. Daher wurden SiO₂- und ZnS-Partikel variabler Größe synthetisiert und mit weicher Röntgenstrahlung untersucht. Ebenso gelang es, mit Gold beschichtete SiO₂-Nanopartikel herzustellen und zu untersuchen (vgl. Abschnitt 6.3.1).

7. Darstellung des voraussichtlichen Nutzens

Es wurde im Rahmen des Vorhabens ein Messstand aufgebaut, der sich für verschiedene Experimente an gespeicherten Einzelpartikeln im Nanometer- und Mikrometer-Bereich nutzen lässt. Diese Partikel können sowohl flüssig oder fest sein. Damit wurde ein universell für verschiedene Fragestellungen der Grundlagenforschung wie der angewandten Forschung nutzbares Experiment geschaffen. Dieses Nutzungsprofil wurde bereits der Allgemeinheit zur Nutzung angeboten. Ein entsprechender Hinweis findet sich auf den Internet-Seiten der BESSY GmbH (vgl. <http://www.bessy.de>).

Der Messstand wird künftig im Rahmen des SFB 410 (Universität Würzburg) genutzt. In diesem Rahmen werden die größenabhängigen elektronischen Eigenschaften von strukturierten II/VI-Halbleiter-Nanopartikeln, die ohne jeden Kontakt in einer Partikelfalle gespeichert sind, mit Hilfe von weicher Röntgenstrahlung studiert. Frau Dr. C. Graf synthetisiert in diesem Vorhaben Nanopartikel, deren Aufbau durch chemische Verfahren systematisch variierbar ist. Die Ergebnisse sollen mit Arbeiten an deponierten Nanopartikeln verglichen werden, die von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. E. Umbach (Universität Würzburg) durchgeführt werden (vgl. A.S. Etiraj et al., J. Chem. Phys. **118**, 8945 (2003)).

Die von uns entwickelte differentielle Druckstufe hat das Potential, eine technologische Lücke zu schließen. Seit ihrer Charakterisierung ist ein starkes Interesse bei anderen Arbeitsgruppen geweckt worden. Daher ist bereits jetzt zu erkennen, dass es sich hierbei um eine wichtige technologische Entwicklung handelt, die ein Marktpotential aufweist. Dasselbe gilt auch für die Luftkissen-Justierfüße des Messtandes, die eine einfache und genaue Justierung des Experimentes ermöglichen.

Der Messstand wird im Rahmen der Verbundforschung in der Förderperiode 2004-2007 weiter ausgebaut, damit noch kleinere Partikel, bis in den Größenbereich von ca. 10 nm untersuchbar sind. Hierfür werden neue Verfahren eingesetzt, die allerdings ohne die geleisteten Vorarbeiten kaum realisierbar gewesen wären.

Auf Grund der erzielten Erfolge ist es möglich, dass eine internationale Konferenz zum Thema „*International Workshop on Free Clusters and Nanoparticles using Short Wavelength Radiation*“ im September 2005 in Bad Honnef ausgerichtet wird (Organisator: E. Rühl). Hier werden die im Rahmen dieses Vorhabens erzielten Erfolge einen wichtigen Impuls für diese Konferenz darstellen. Mitglieder des Verbundes werden an dieser Tagung aktiv teilnehmen.

8. Fortschritt bei anderen Stellen

Nach unserem Kenntnisstand ist der aufgebaute Messstand weltweit einmalig. Es wird zurzeit an der Advanced Light Source ein Nanopartikel-Strahl-Experiment durch den Arbeitskreis von Prof. Dr. S.R. Leone (University of California at Berkeley (U.S.A.)) aufgebaut, zu dem aber bisher keinerlei publizierte Ergebnisse vorliegen.

Schlussbericht - Veröffentlichungen

Zuwendungsempfänger: **Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie**

Projektleitung: **Prof. Dr. Wolf Widdra**

Verbundprojekt: Aufbau und Test eines Messstandes zur Untersuchung gespeicherter Nanopartikel mit Synchrotronstrahlung

Liste der Veröffentlichungen

1. **Liste der Veröffentlichungen zum Vorhaben in referierten Fachzeitschriften oder -büchern**
 - 1 M. Grimm, B. Langer, S. Schlemmer, T. Lischke, W. Widdra, D. Gerlich, U. Becker und E. Rühl
„New Setup to Study trapped Nanoparticles using Synchrotron Radiation”
AIP Conf. Proc. **705**, 1062 (2004).
 - 2 M. Grimm, B. Langer, S. Schlemmer, T. Lischke, W. Widdra, D. Gerlich, U. Becker und E. Rühl
„Charging Mechanisms of Trapped, Element-Selectively Excited, Charged Nanoparticles”
Phys. Rev. Lett., Manuskript in Vorbereitung (2004).
2. **Liste der Veröffentlichungen zu Partikelfallen und Detektorentwicklung mit Bezug zum Vorhaben**
 - 3 A. Luca, S. Schlemmer, I. Cermak und D. Gerlich,
„Linear Field Free Trap with Time of Flight Mass Spectrometer”
Rev. Sci. Instrum. **72**, 2900 (2001).
 - 4 S. Schlemmer, J. Illema, S. Wellert und D. Gerlich
„Non-destructive high resolution and absolute mass determination of single, charged particles in a three-dimensional quadrupole trap”
J. Appl. Phys. **90**, 5410 (2001).
 - 5 S. Schlemmer, A. Luca, J. Glosik und D. Gerlich
„Growth of $(\text{CO})_n^+$ Clusters in a 22-Pole Ion Trap”
J. Chem. Phys. **116**, 4508 (2002).
 - 6 S. Schlemmer, E. Lescop, J. von Richthofen, D. Gerlich und M. Smith
„Laser Induced Reactions in a 22-Pole Ion Trap: $\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}$ ”
J. Chem. Phys. **117**, 2068 (2002).
 - 7 M. Smith, S. Schlemmer, J. von Richthofen und D. Gerlich
„ $\text{HOC}^+ + \text{H}_2$ isomerization rate coefficients at low temperatures: Implications on the observed $[\text{HCO}^+/\text{HOC}^+]$ ratios in the interstellar medium”
Astrophysical Journal Letters **578**, 87 (2002).

- 8 D. Gerlich und S. Schlemmer
„Deuterium fractionation in gas phase reactions measured in the laboratory”
Planetary and Space Science **50**, 1287 (2002).
- 9 D. Gerlich, E. Herbst, und E. Roueff
“ $H_3^+ + HD \leftrightarrow H_2D^+ + H_2$: Low-temperature laboratory measurements and interstellar implications”
Planetary and Space Science, special issue "Deuterium in the Universe" Planetary and Space Science **50**, 1275 (2002).
- 10 Cermák, I. Savic, und D. Gerlich
"Ion-Trapping Apparatus for Studies on Reactions between Ions and Neutral Carbon Species"
WDS'02 Proceedings of Contributed Papers, Part II, Safrankova (Hg.), Matfyzpress, 281 (2002).
- 11 A. Luca, D. Voulot, und D. Gerlich
"Low temperature reactions between stored ions and condensable gases: formation of protonated methanol via radiative association"
WDS'02 Proceedings of Contributed Papers, Part II, Safrankova (Hg.), Matfyzpress, 294 (2002).
- 12 S. Schlemmer, A. Luca und D. Gerlich
„Reactions of trapped ions with metal atoms: $O_2^+ + Ni$ and $NiN_2^+ + Ni$ ”
Int. J. Mass Spectrometry and Ion Processes, Int. J. Mass Spectrom. **223-224**, 291 (2003).
- 13 Y.-S. Wang, C.H. Tsai, Y.T. Lee, H.-C.Chang, O.Asvany, S.Schlemmer und D.Gerlich
“Investigations of protonated water clusters using a temperature-variable 22-pole ion trap”
J. Phys. Chem. A **107**, 4217 (2003).
- 14 D. Gerlich
"Molecular Ions and Nanoparticles in RF and AC traps"
Hyperfine Interactions **146/147**, 293 (2003).
- 15 D. Gerlich
"Rf Ion Guides"
in: "The Encyclopedia of Mass Spectrometry", Vol. 1, P. B. Armentrout (Hg.), Elsevier, 182 (2003).
- 16 O. Asvany, I. Saviæ, D. Gerlich und S. Schlemmer
„Collisions of $CH_4^+ + H_2$, HD and D_2 at low temperatures Negative temperature dependence and anomalous isotope effect”
Chem. Phys. **298**, 97 (2004).
- 17 S. Schlemmer, S. Wellert, F. Windisch, M. Grimm, S. Barth und D. Gerlich
„Interaction of electrons and molecules with a single trapped nanoparticles”
Appl. Phys. A. **78**, 629 (2004).
- 18 M.A. Hamza, B. Berge, W. Mikosch und E. Rühl
„Homogeneous Nucleation of Supersaturated KCl-Solutions from Single Levitated Microdroplets“
Phys. Chem. Chem. Phys. **6**, 3484 (2004).

- 19 O. Asvany, S. Schlemmer und D. Gerlich
„Deuteration of CH_n^+ ($n=3-5$) in collisions with HD measured in a low temperature ion trap”
submitted to Astrophysical Journal.
- 20 O. Asvany, T. Giesen, B. Redlich und S. Schlemmer
„Laser Induced Reaction: the antisymmetric bending vibration of $C_2H_2^+$ ”
submitted to Phys. Rev. Lett..