

# Einzelschuss

## Röntgenabsorptionsspektroskopie an organischen Molekülen

vorgelegt von  
Master of Science  
Katharina Witte  
geboren in Husum

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Knorr  
Gutachterin: Prof. Dr. rer. nat. Birgit Kanngießer  
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Alexei Erko  
Gutachter: Dr. Holger Stiel  
Gutachter: Dr. Philippe Wernet

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 31. Mai 2017

Berlin 2017



## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) an leichten Elementen mit einer optimierten laser-basierten Plasmaquelle (LPQ) im weichen Röntgenbereich hinsichtlich ultrakurzer Belichtungszeiten im ns-Bereich gezeigt. Im Fokus der Untersuchungen stehen dabei organische Moleküle aus den Gruppen der Polymere und der Metalloporphyrine.

Die XAS ist eine elementspezifische Messmethode, deren Nahkantenabsorptionsfeinstruktur (NEXAFS) Aussagen über die elektronische Struktur des jeweiligen Moleküls zulässt. NEXAFS-Untersuchungen ermöglichen die Analyse von Molekülen in Lösung, was für Untersuchung von dynamischen Prozessen von großem Interesse ist. Bei Metalloporphyrinen kann dies beispielsweise Aufschluss über die Wechselwirkung zwischen dem kohlenstoffbasierten Porphyrinring und dem zentralen Metallatom geben, welche maßgebliche für ihre jeweilige Funktionsweise verantwortlich ist.

Die an Synchrotronstrahlungsquellen etablierte NEXAFS-Spektroskopie im weichen Röntgenbereich erlaubt aufgrund steigender Nachfrage nach Messzeiten nur einen begrenzten Zugang zu dieser Analysemethode. Daher wird eine Optimierung der LPQ des *Berlin Laboratory for innovative X-ray Technologies* (BLiX) für die NEXAFS-Spektroskopie leichter Elemente durchgeführt. Ein an die Quellen- und Laborbedingungen angepasstes Reflexionszonenplatten-Spektrometer ermöglicht hochauflösende NEXAFS-Untersuchungen im sogenannten Einzelschuss-Modus, bei dem eine minimale Strahlenbelastung der Probe vorliegt und eine Überwachung der Probendegradation möglich ist. Die Ergebnisse stellen die Vorstufe zu „pump-probe“-Konzepten im Labor zur Analyse von dynamischen Prozessen dar.

Als Hauptkomponente organischer Moleküle steht die Untersuchung der K-Kante von Kohlenstoff (C) im Vordergrund. Einzelschuss NEXAFS-Messung von Polymeren zeigen die Machbarkeit der Methode und ermöglichen die Einordnung zu bereits veröffentlichten Arbeiten. Das unter anderem in den Lebenswissenschaften Einsatz findende Chlorophyll-Natrium-Kupfer-Salz (Cu-Chl) kann als Modellsystem der Metalloporphyrine angesehen werden. Mit auf Dichtefunktionaltheorie basierenden Berechnungen können die NEXAFS-Spektren hinsichtlich elektronischer Übergänge und der Molekülorbitalverteilung der Cu-Chl Moleküle interpretiert werden. Analog wurden die mit Synchrotronstrahlung durchgeführten Magnesium NEXAFS-Untersuchungen des photosynthetischen Moleküls Chlorophyll (*Chl*) *a* interpretiert, bei denen es erstmalig gelungen ist, intakte Chl *a* Moleküle in Lösung mit einer röntgenspektroskopischen Methode zu detektieren.

## Abstract

X-ray absorption spectroscopy (XAS) on light elements with an optimized laser-produced plasma (LPP) source in the soft X-ray region is presented facilitating exposure times in the ns regime. A key aspect is the investigation of organic molecules belonging to polymers and metalloporphyrins.

With XAS the local probing of specific elements in a molecule is feasible. The interpretation of the characteristic Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) of an absorption edge can lead to information about the electronic molecular structure. NEXAFS spectroscopy renders the investigation of liquid samples possible, which is of great interest especially for monitoring dynamic processes. In the special case of metalloporphyrins this can lead to information about the interaction between the carbon containing porphyrin ring and the central metal ion, which is responsible for the particular function of the molecule.

Up to now, NEXAFS spectroscopy in the soft X-ray region is a well-established method at synchrotron radiation facilities but due to the high demand for beamtime, there is only limited access. Therefore, an optimized LPP soft X-ray source at the *Berlin Laboratory for innovative X-ray technologies* (BLiX) for NEXAFS spectroscopy of light elements is presented as well as a reflection zone plate (RZP) spectrometer for high resolution XAS adapted to the laboratory and source requirements. This RZP spectrometer enables a single shot mode of the LPP source using the emission of a 1 ns single pulse. With this method the sample is exposed to a minimal radiation dose and an online monitoring of sample degradation is possible. The investigations represent the primary stage for future laboratory based „pump-probe“ investigations on dynamic processes of biomolecular systems.

As the main component of organic molecules the investigation of the carbon K edge focuses on this work. NEXAFS investigations of the different polymers show the feasibility of the single shot measurement mode and allow a comparison of the laboratory-based investigation method to already published work. The investigated chlorophyllin sodium copper salt (Cu-Chl) which is used in life science applications can be seen as a model system for metalloporphyrins. Based on density functional theory calculations the characteristic NEXAFS structures can be assigned to electronic transitions and the molecular orbital distribution of the Cu-Chl molecule. A comparable investigation of the magnesium K edge performed at the synchrotron facility BESSY II is carried out for Chlorophyll (Chl) *a*, which is an important molecule for photosynthesis. For the first time, intact Chl *a* molecules in solution were detected and molecular orbitals can be assigned to occurring NEXAFS-structures.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen der ausgewählten Methoden</b>	<b>7</b>
2.1 Erzeugung weicher Röntgenstrahlung . . . . .	7
2.1.1 Laserinduziertes Plasma . . . . .	8
2.1.2 Synchrotronstrahlung . . . . .	13
2.1.3 Weitere Quellenkonzepte . . . . .	15
2.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .	17
2.2.1 Messmodi der XAS . . . . .	21
2.2.2 NEXAFS an Molekülen . . . . .	26
2.3 Theoretische Modelle . . . . .	28
2.3.1 Hartree-Fock-Methode . . . . .	29
2.3.2 Dichtefunktionaltheorie (DFT) . . . . .	29
2.3.3 Finite Differenzen Methode zur Nahkanten-Spektroskopie (FDMnes) . . . . .	30
2.4 Alternative Messmethoden: Grundlagen der optischen Spektroskopie . . . . .	31
<b>3 Transfer: NEXAFS-Spektroskopie im Labor</b>	<b>33</b>
3.1 Die laserinduzierte Plasmaquelle am BLiX . . . . .	33
3.1.1 Das Lasersystem . . . . .	33
3.1.2 Optimierung des Laser-Strahlengangs . . . . .	35
3.1.3 Die Laser-Plasmaquelle . . . . .	37
3.2 Spektrometerkonzepte . . . . .	40
3.2.1 Reflexionsgitterspektrograph: großer Energiebereich mit moderater Energieauflösung . . . . .	41
3.2.2 Reflexionszonenplatten-Spektrometer: hochauflösende NEXAFS-Untersuchungen mit der LPQ . . . . .	42

3.2.3	Vergleich der Spektrometer und ihrer Kenngrößen . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Methodische Aspekte der Datenevaluation</b>	<b>49</b>
4.1	Vom Bild zum Spektrum . . . . .	49
4.2	Spektrenversatz durch Quellpunktschwankungen . . . . .	51
4.3	Generieren eines NEXAFS-Spektrums . . . . .	51
4.4	Energieachsenkalibrierung . . . . .	52
4.5	Bestimmung des Signal-Rausch-Verhältnis . . . . .	54
4.6	Auswertung der NEXAFS-Spektren mit ATHENA . . . . .	54
<b>5</b>	<b>NEXAFS an Synchrotronstrahlungsquellen</b>	<b>57</b>
5.1	PGM-U49 beamline der PTB bei BESSY II . . . . .	57
5.2	PolLux beamline des PSI an der SLS . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Proben und Probenpräparation</b>	<b>61</b>
6.1	Proben . . . . .	62
6.1.1	Polymere . . . . .	62
6.1.2	Bio-Moleküle: <i>Chlorophyll a</i> und <i>Kupfer-Chlorophyllin</i> . . . . .	64
6.2	Probenpräparation: Anforderungen & Methoden . . . . .	66
6.2.1	Moleküle in Lösungen: Annäherung an die native Umgebung	67
6.2.2	Dünne Molekülfilme durch Effusionsprozess . . . . .	69
6.2.3	Fazit der Probenpräparation natürlicher Pigmente . . . . .	76
<b>7</b>	<b>NEXAFS-Untersuchungen an Polymeren</b>	<b>79</b>
7.1	Polyimid (PI) . . . . .	80
7.1.1	VLS-Messungen . . . . .	80
7.1.2	RZP-Messungen . . . . .	85
7.1.3	Synchrotron-Vergleichsmessungen . . . . .	91
7.2	Parylen N . . . . .	92
7.3	Poly(TBAMS) . . . . .	95
7.4	Zwischenfazit . . . . .	96
<b>8</b>	<b>NEXAFS-Untersuchungen an Porphyrinen</b>	<b>99</b>
8.1	Wasserlösliches Chl-Derivat: Kupfer-Chlorophyllin . . . . .	100
8.1.1	Cu-Chl Molekülfilm . . . . .	100
8.1.2	Cu-Chl Tropfenprobe . . . . .	108
8.1.3	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	112
8.2	Chlorophyll <i>a</i> : NEXAFS am Mg-Zentralatom . . . . .	117

8.2.1	Referenzproben: Magnesium-Folie und MgCl <sub>2</sub> -Lösung . . . . .	118
8.2.2	Mg K-NEXAFS an Chl <i>a</i> in Lösung . . . . .	122
8.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	127
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>131</b>
<b>A</b>	<b>Laserstrahlengang</b>	<b>137</b>
<b>B</b>	<b>Herstellung und Charakterisierung der Chl <i>a</i> Lösung</b>	<b>139</b>
<b>C</b>	<b>Scandetails der Synchrotronmessungen</b>	<b>141</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Übersicht des elektromagnetischen Spektrums . . . . .	7
2.2	Laser-Plasma-Wechselwirkung . . . . .	10
2.3	Schematische Darstellung des Plasmaspektrums . . . . .	11
2.4	Einordnung der Strahlungsquellen . . . . .	15
2.5	Bereiche des Röntgenabsorptionsspektrums . . . . .	20
2.6	K-Schalen Fluoreszenz- und Augerausbeute . . . . .	22
2.7	NEXAFS-Modi . . . . .	25
2.8	Schema: K-Schalen NEXAFS-Spektren . . . . .	26
2.9	Optische Spektroskopie: 4-Orbital-Modell der Porphyrine . . . . .	32
3.1	Laserstrahlengang Teil 1 . . . . .	36
3.2	BLiX-LPQ . . . . .	37
3.3	Emissionsspektren von Kupfer, Wolfram und Gold . . . . .	40
3.4	Reflexionsgitterspektrograph . . . . .	42
3.5	Reflexionszonenplatten-Spektrometer . . . . .	43
3.6	Prinzip der Fresnelschen Zonenplatten . . . . .	44
3.7	Schema der Schneidenkonstruktion des RZP-Spektrometers . . . . .	45
4.1	Spektrenartefakte 1: Bilddrehung . . . . .	50
4.2	Spektrenartefakte 2: Spektrenversatz . . . . .	51
4.3	Emissionsspektren verschiedener Targetmaterialien . . . . .	52
5.1	PolLux beamline: Energie-line scan Modus . . . . .	59
6.1	Strukturformeln der Polymere . . . . .	63
6.2	Strukturformeln von Chlorophyll <i>a</i> und Kupfer-Chlorophyllin . . . . .	65
6.3	Transmsission von Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - und SiC-Membranen . . . . .	67
6.4	Probe 1: eingetrockneter Cu-Chlorophyllin Tropfen auf Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Fenster	68
6.5	Prinzip der Flüssigkeitszelle für XRF-Messungen . . . . .	69
6.6	Effusionszellenkammer . . . . .	70

6.7	Probe 2: Cu-Chlorophyllin Molekülfilm . . . . .	71
6.8	UV-VIS Spektren der Cu-Chl Lösung, des eingetrockneten Tropfens und des Molekülfilms . . . . .	72
6.9	RFA-Spektrum des Cu-Chl Molekülfilms . . . . .	74
6.10	AFM-Aufnahme des Cu-Chl Molekülfilms . . . . .	75
6.11	PiCC-Struktur und Remetallisierungsprozess . . . . .	77
7.1	VLS-Spektrograph: C K-Kanten NEXAFS-Spektrum von <i>Polyimid</i> .	81
7.2	<i>Polyimid</i> -Strukturformel mit Zuordnung . . . . .	83
7.3	VLS-Spektrograph: C K-Kanten NEXAFS-Spektrum von <i>Polyimid</i> mit Artefakten . . . . .	84
7.4	RZP-Spektrometer mit minimaler Apertur: C K-Kanten NEXAFS-Spektrum von <i>Polyimid</i> . . . . .	86
7.5	Cu-Emissionsspektren . . . . .	87
7.6	RZP-Spektrometer mit maximaler Apertur: C K-Kanten Einzelschuss-NEXAFS-Spektrum von <i>Polyimid</i> . . . . .	88
7.7	<i>Polyimid</i> C K-Kanten NEXAFS-Spektrum: Au- und W-Target . . .	90
7.8	<i>Polyimid</i> C K-Kanten NEXAFS-Spektrum: Synchrotronvergleich .	91
7.9	C K-Kanten NEXAFS-Spektrum von <i>Parylen N</i> . . . . .	92
7.10	FDMnes C K-Kanten NEXAFS-Spektrum von <i>Parylen N</i> . . . . .	93
7.11	N K-Kanten NEXAFS-Spektrum von <i>poly(TBAMS)</i> . . . . .	95
8.1	NEXAFS-Spektren des Cu-Chl Molekülfilms . . . . .	101
8.2	Cu-Chl Molekülfilm: Vergleich der NEXAFS-Spektren der Synchrotron- und Labormessung . . . . .	102
8.3	DFT NEXAFS-Spektren des Cu-Chl Molekülfilms . . . . .	104
8.4	Cu-Chl Molekülfilm: Vergleich der NEXAFS-Spektren von Synchrotron- und Labormessung mit den DFT-Rechnungen . . . . .	105
8.5	NEXAFS-Spektren der Cu-Chl Tropfenprobe . . . . .	108
8.6	Cu-Chl Tropfenprobe: Vergleich der NEXAFS-Spektren der Synchrotron- und Labormessung . . . . .	110
8.7	Vergleich zwischen Tropfen- und Molekülfilmprobe . . . . .	113
8.8	N K-Kanten NEXAFS der Cu-Chl Tropfenprobe und des Molekülfilms	114
8.9	Mg-Folie: Mg K-Kanten NEXAFS-Spektrum . . . . .	119
8.10	$\text{MgCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ : Mg K-Kanten NEXAFS-Spektren . . . . .	120
8.11	Mg K-Kanten NEXAFS-Spektren der Chl <i>a</i> Tropfenproben . . . . .	122
8.12	Übersichts-NEXAFS-Spektren der Chl <i>a</i> Lösung und Tropfenprobe .	123

8.13	Detail-NEXAFS-Spektren der Chl <i>a</i> Lösung und Tropfenprobe . . . . .	124
8.14	Vergleich: berechnete und experimentelle NEXAFS-Spektren von Chl <i>a</i>	126
A.1	Laserstrahlengang Teil 2 . . . . .	137
B.1	UV-VIS Spektren von Chl <i>a</i> Lösung . . . . .	139



# Tabellenverzeichnis

2.1 Brillanzwerte verschiedener Röntgenquellen . . . . .	16
3.1 Die Laserparameter des Scheibenlasersystems . . . . .	34
3.2 Flächenleistungsdichte verschiedener Laserstrahldurchmesser . . . . .	36
3.3 Abkürzungen in Tabelle 3.4 . . . . .	47
3.4 Spektrometerspezifikationen . . . . .	48
6.1 Übersicht der Polymere . . . . .	62
6.2 Absorptionsbanden von Cu-Chl Lösung, eingetrocknetem Tropfen und Molekülfilm . . . . .	73
7.1 Übersicht der Absorptionskanten verschiedener Datenbanken . . . . .	82
7.2 VLS: Fit-Ergebnisse des C K-Kanten NEXAFS der <i>Polyimid</i> -Folie .	83
7.3 RZP: Fit-Ergebnisse C K-Kanten NEXAFS der <i>Polyimid</i> -Folie . .	89
7.4 Zuordnung der <i>Parylen N</i> NEXAFS-Strukturen . . . . .	94
7.5 Übersicht der NEXAFS-Ergebnisse der Polymeruntersuchungen . .	97
8.1 Gruppeneinteilung der Kohlenstoffbindungen der DFT-Rechnungen .	104
8.2 Cu-Chl Molekülfilm: Fitergebnisse der NEXAFS-Untersuchungen .	107
8.3 Cu-Chl Tropfenprobe: Fitergebnisse der NEXAFS-Untersuchungen .	111
8.4 Probenübersicht der gemessenen Chl <i>a</i> - und Referenzproben . . .	118
8.5 Fitergebnisse der Mg K-Kante NEXAFS-Untersuchungen der Referenzproben . . . . .	121
8.6 Fitergebnisse der NEXAFS-Untersuchungen der Mg K-Kante an Chl <i>a</i> Lösung und getrocknetem Tropfen . . . . .	125
8.7 Übersicht ausgewählter MOs und Zuordnung der Übergänge . . .	127
C.1 PI-Messung: Energiebereich, Schrittweiten . . . . .	141
C.2 Mg-NEXAFS Detail I: Energiebereich, Schrittweiten . . . . .	141
C.3 Mg-NEXAFS Detail II: Energiebereich, Schrittweiten . . . . .	142

C.4	Mg-NEXAFS Übersicht I: Energiebereich, Schrittweiten . . . . .	142
C.5	Mg-NEXAFS Übersicht II: Energiebereich, Schrittweiten . . . . .	143
C.6	Cu-Chl Messung: Energiebereich, Schrittweiten . . . . .	143

# Abkürzungsverzeichnis

4QD	4 Quadrantdiode
AEY	<i>Auger Electron Yield</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
BESSY	Berliner Elektronen-Speicherring für Synchrotronstrahlung
BLiX	Berlin Laboratory for innovative X-ray Technologies
BW	<i>Bandwidth</i>
CCD	<i>Charge-coupled Device</i>
Chl	Chlorophyll
Cu-Chl	Chlorophyllin-Kupfer-Natrium-Salz
CXRO	<i>The Center for X-ray Optics</i>
DBR	<i>Distributed Bragg Reflector</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ESRF	<i>European Synchrotron Radiation Facility</i>
EUV	s. XUV
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
EY	<i>Electron Yield</i>
FDMnes	Finite Differenzen Methode (zur) Nahkanten-Spektroskopie
FEL	Freier Elektronenlaser
FLASH	<i>Free-Electron Laser in Hamburg</i>
FWHM	<i>Full Width Half Maximum</i>
HF	Hartree-Fock
HHG	<i>High Harmonic Generation</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IP	Ionisationspotential
KS	Kohn & Sham
LCLS	<i>Linac Coherent Light Source</i> in Stanford, USA
LPP	<i>laser-produced plasma</i>

LPQ	laserbasierte Plasmaquelle
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MBI	Max-Born-Institut
MgF <sub>2</sub>	Magnesiumfluorid
MO	Molekülorbitale
NEXAFS	<i>Near Edge X-ray Absorption Fine Structure</i>
PEY	<i>Partial Electron Yield</i>
PI	Polyimide
PiCC	<i>Pink Chlorophyll Catabolites</i>
PGM	Plan-Gitter-Monochromator
Poly(TBAMS)	Polymerisiertes N-(1,1-Dimethylethyl)-ethenyl-benzenamine
ppm	<i>parts-per-million</i>
PSI	Paul Scherer Institut
PS	Photosystem
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RZP	Reflexionszonenplatte
SASE	<i>Self-Amplified Spontaneous Emission</i>
SDD	Silizium-Drift-Detektor
SLS	Swiss Light Source
SNR	<i>signal-to-noise-ratio</i>
STXM	<i>Scanning Transmission X-ray Microscope</i>
TD-DFT	<i>time dependent DFT</i>
TEY	<i>Total Electron Yield</i>
UV	ultraviolett
VIS	<i>visible</i>
VLS	<i>variable line-spaced reflection grating</i>
XAFS	<i>X-ray Absorption Fine Structure</i>
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
XAS	<i>X-ray absorption Spectroscopy</i>
XES	<i>X-ray Emission Spectroscopy</i>
<i>European X-ray Free-Electron Laser</i>	
XPS	Röntgen-Photonelektronenspektroskopie
XUV	extrem ultraviolett
Yb:YAG	Ytterbium:Yttrium-Aluminium-Granat



# Kapitel 1

## Einleitung

Porphyrine sind eine wichtige Klasse der Chromophore und sind unter anderem verantwortlich für den Licht-Energie-Transfer in der Photosynthese oder dem Sauerstofftransport im menschlichen Stoffwechsel. Eine besondere Stellung unter den Chromophoren nehmen die Chlorophylle ein, welche in großen Molekülkomplexen wie zum Beispiel dem Photosystem (PS) II als Antennensysteme fungieren und entscheidend für die Lichtabsorptionseigenschaften verantwortlich sind [1–3]. Die Funktionsweise des jeweiligen Porphyrins ist dabei durch die Wechselwirkung des Zentralatoms, welches meist zur Gruppe der Übergangsmetalle gehört, mit dem umgebenden Porphyrinring definiert, welcher neben einem Kohlenstoffgerüst (C) auch die leichten Elemente Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) beinhaltet.

Diese Moleküle wurden bereits umfassend mit optischen Spektroskopiemethoden untersucht [4, 5]. Hierzu zählt die Absorption im sichtbaren bis ultravioletten Wellenlängenbereich und die Untersuchung der Schwingungszustände im infraroten Spektralbereich.

Zur strukturellen Analyse der einzelnen Pigmente und Pigment-Protein-Komplexe ist die Röntgendiffraktometrie eine etablierte Methode [6, 7]. Dafür ist es jedoch notwendig, die zu untersuchende Probe in eine kristalline Form zu bringen. Nur mit den periodischen Strukturen eines Kristalls können intensive Reflexe erzeugt werden, welche nach der Bragg-Gleichung aufgrund von konstruktiver Interferenz der einfallenden Strahlung an den Gitterebenen entstehen. Nicht jedes Molekül lässt sich jedoch kristallisieren oder es muss davon ausgegangen werden, dass die natürliche Struktur des zu untersuchenden Moleküls während des Kristallisationsprozesses verändert oder gar zerstört wird.

Eine direkte Möglichkeit, die Struktur-Funktions-Beziehung zu untersuchen, bietet die Röntgenabsorptionsspektroskopie (*X-ray Absorption Spectroscopy*, XAS) mit ih-

rer durch die Wechselwirkungen zwischen den Atomen und Elektronen hervorgerufenen Feinstruktur [8]. Die energetische Lage der Absorptionskante lässt bereits eine chemische Speziation der Probe bezüglich des vorliegenden Bindungszustandes zu, wobei die Feinstruktur des Nahkantenbereichs (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*, NEXAFS) Aussagen über besetzte und unbesetzte elektronische Zustände und chemische Bindungen liefern kann. Die Oszillationen des erweiterten Kantenbereichs (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*, EXAFS) beinhalten Informationen bezüglich Bindungslängen und -winkel benachbarter Atome. Die XAS ist eine elementspezifische Messmethode, wobei die auftretenden Strukturen charakteristisch für jede Bindung sind und als Fingerabdruck (*fingerprint*) der untersuchten Probe angesehen werden können. Sie liefert damit Informationen bezüglich der elektronischen Eigenschaften und des strukturellen Aufbaus, welche wiederum Rückschlüsse auf die Funktionsweisen der Moleküle zulassen.

Um die K Absorptionskanten der Hauptbestandteile C, N und O organischer Moleküle und die L Absorptionskanten der Übergangsmetalle mit XAS zu untersuchen, wird weiche Röntgenstrahlung von etwa 200 eV bis hin zu einigen keV genutzt (siehe Abbildung 2.1).

Die Erzeugung weicher Röntgenstrahlung mit einer für Experimente nutzbaren Photonenzahl ist bisher fast ausschließlich an Elektronenspeicherringen, sogenannten Synchrotronstrahlungsquellen, möglich. Weitere Perspektiven eröffnen sich durch die Entwicklung von Freien Elektronenlasern, welche hoch kohärente und brillante Strahlung in Form von ultrakurzen Pulsen im weichen Röntgenbereich erzeugen können. Die steigende Nachfrage nach Messzeiten an diesen Großgeräten und der begrenzte Zugang erfordern jedoch die Entwicklung neuartiger und verlässlicher Röntgenquellen, mit denen röntgenspektroskopische Untersuchungen im Labor möglich sind.

Konventionelle Röntgenröhren erzeugen aufgrund der hohen thermischen Belastung der Röntgenanode nur sehr ineffizient Röntgenstrahlung im niederenergetischen Bereich. Deutlich vielversprechendere Konzepte sind jene, welche auf der Wechselwirkung zwischen Laser und Materie basieren. Neben der Erzeugung Höherer Harmonischer einer Laserfrequenz (*High Harmonic Generation*, HHG-Quellen) durch die Einstrahlung eines intensiven Lasers üblicherweise in ein Gas, bei der ultrakurze und kohärente Pulse im Bereich von fs oder kürzer mit Energien bis 400 eV erzeugt werden können, liefern laserbasierte Plasmaquellen (LPQ) Röntgenstrahlung mit Brillanzwerten, welche vergleichbar mit Synchrotronstrahlungsquellen der 1. Generation sind. Gleichzeitig ist die mittlere Strahlendosis geringer im Vergleich zum Synchrotron, was die Strahlenbelastung der Probe deutlich reduziert. Dies kommt

vor allem bei strahlungsempfindlichen Proben zum Tragen. Die Energien ihrer polychromatischen Strahlung können dabei je nach gewählten Parametern vom extrem ultravioletten (XUV) bis in den harten Röntgenbereich von mehreren keV reichen. Des Weiteren ist die Flexibilität der Emissionscharakteristik einer LPQ hervorzuheben, welche maßgeblich von den Laserparametern und dem verwendeten Targetmaterial abhängig ist und hinsichtlich der favorisierten Spektroskopiemethode gewählt werden kann.

Die konzeptionell bedingte Pulssstruktur der Röntgenquelle, welche durch den gepulsten Laser vorgegeben ist und für den weichen Röntgenbereich im Bereich von wenigen ns bis hin zu ps liegt, ist ein weiterer Vorteil von LPQs. Zeitaufgelöste Messprinzipien, wie man sie aus der optischen Laserspektroskopie bereits kennt, können so auch im Röntgenbereich im Labor realisiert werden. Die Synchronisation zwischen optischem Laserpuls und erzeugtem Röntgenpuls erfolgt mit der gleichen Repetitionsfrequenz und kann zur Untersuchung dynamischer Prozesse in biomolekularen Komplexen in sogenannten „pump-probe“-Experimenten genutzt werden, in denen der Laserpuls neben der Generierung des röntgenstrahlungsemittierenden Plasmas auch zur Anregung des untersuchten Systems verwendet wird. Eine solche Synchronisation zwischen Laser und Synchrotronstrahlung ist mit größerem technischem Aufwand verbunden, da die Repetitionsrate des Lasers und Umlaufzeiten der Elektronenpakete deutlich voneinander abweichen. Trotzdem werden auch erfolgreiche zeitaufgelöste Untersuchungen an Synchrotronstrahlungsquellen realisiert [9].

Die Kombination von laborbasierten, brillanten Röntgenquellen im weichen Röntgenbereich und der NEXAFS-Spektroskopie ermöglicht es, aktuelle Forschungsfragen vom Synchrotron ins Labor zu transferieren und damit einer breiten Nutzergesellschaft zugänglich zu machen. Durch die flexible Messzeit, bieten Laborquellen und -spektrometer die Möglichkeit, Messzeiten an Großgeräten durch (Vor-) Untersuchungen optimal vorzubereiten und ermöglichen gleichzeitig einen großen Durchsatz an routinemäßigen Probenmessungen.

Bereits veröffentlichte Arbeiten auf diesem Feld zeigen das große Potential dieser laborbasierten Messmethode [10–16]. Im Falle von empfindlichen Proben aus dem Bereich der Biologie oder Chemie können beispielsweise die Wege zwischen Probenpräparation und Experiment erheblich verkürzt werden. Das tritt besonders bei strahlungs- und temperaturempfindlichen Systemen in den Vordergrund, möchte man intakte Moleküle untersuchen. Gleichzeitig kann auch die Gefahr einer Kontamination während eines möglichen Probentransportes verringert werden. Die NEXAFS-Spektroskopie erfordert keine besondere Probenvorbereitung im Gegensatz zu an-

deren Methoden und ermöglicht damit die Untersuchung biologischer Moleküle in einem möglichst natürlichen Zustand.

Darüber hinaus ist es mit modernen Laborspektrometern möglich, sich auch mit grundsätzlichen Fragestellungen bezüglich der Probenpräparation, eventuellen Kontaminationen und deren Einfluss auf mögliche Fehlinterpretationen der Spektren zu befassen. Die technologischen Entwicklungen im Bereich hochauflösender und effizienter Röntgenoptiken haben dazu beigetragen, dass die im Labor erzielten Energieauflösungen im weichen Röntgenbereich unterhalb von 0,5 eV und damit im Bereich der am Synchrotron erreichten Auflösung liegen. Analog hat der Fortschritt im Bereich der rauscharmen und ortsauf lösenden Detektoren, wie Röntgenkameras für den weichen Röntgenbereich, es ermöglicht, mit polychromatischen Röntgenquellen im Labor aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen.

In der vorliegenden Arbeit werden die Vorteile einer für die Röntgenabsorptionsspektroskopie der leichten Elemente optimierten laser-basierten Plasmaquelle im weichen Röntgenbereich hinsichtlich ultrakurzer Belichtungszeiten im ns-Bereich in Kombination mit NEXAFS-Untersuchungen an organischen Molekülen gezeigt. Die LPQ des *Berlin Laboratory for innovative X-ray Technologies* (BLiX) an der Technischen Universität Berlin wird hierzu mit Targetmaterialien ausgestattet, welche ein für die NEXAFS-Spektroskopie geeignetes Plasmaemissionsspektrum erzeugen. Gleichzeitig wird ein an die Quellen- und Laborbedingungen angepasstes, wellenlängendispersives Reflexionszonenplatten-Spektrometer vorgestellt (Kapitel 3). Dieses ermöglicht hochauflösende Röntgenabsorptionsuntersuchungen im sogenannten Einzelschuss-Modus der LPQ. Diese Messmethode schafft die Voraussetzung einer Überwachung der Probendegradation während der Messung und stellt die statische Vorstufe zu „pump-probe“-Messungen im Labor dar.

Anhand von kohlenstoffbasierten Polymeren werden die Machbarkeit und die möglichen Grenzen der laborbasierten NEXAFS-Spektroskopie überprüft (Kapitel 7). Im Fokus der Folgeuntersuchungen steht die komplexe Gruppe der Metalloporphyrin-Moleküle. Die Herausforderungen bei den Untersuchungen der biomolekularen Systeme liegen einerseits in der Präparation intakter Molekülstrukturen und andererseits in der Interpretation und Zuordnung der NEXAFS-Strukturen der K-Absorptionskanten (Kapitel 8). Theoretische, auf der Dichte-Funktionaltheorie basierende Modelle konnten in Kombination mit den experimentellen Ergebnissen Aussagen über die Molekülorbitalverteilung und vorhandenen elektronischen Übergängen liefern. Aufgrund seiner charakteristischen, kohlenstoffbasierten Ringstruktur und dem zentralen Metallatom eignet sich das wasserlösliche Chlorophyll-Derivat Chlorophyllin-

Natrium-Kupfer-Salz, kurz Kupfer-Chlorophyllin, hervorragend als Modellsystem für die Gruppe natürlich vorkommender Pigmente. Darüber hinaus stellt Kupfer-Chlorophyllin einen wichtigen Bestandteil in den Lebens- und in den Materialwissenschaften dar. An diesem Molekül werden verschiedene Präparationsmethoden hinsichtlich ihrer Nutzbarkeit zur Probenherstellung für NEXAFS-Messungen im Transmissionsmodus und der Intaktheit der Moleküle untersucht. Die Ergebnisse der NEXAFS-Spektroskopie im Labor werden durch Untersuchungen am Synchrotron validiert. Um das System der Metalloporphyrine vollständig zu untersuchen, wird in einer ausschließlich am Synchrotron durchgeführten Messreihe das Zentralatom Magnesium des Chlorophyll (*Chl*) *a* Moleküls untersucht. Mit Magnesium wird damit eine Minoritätskomponente, welche als Spurenelement in den für die Photosynthese wichtigen Molekülen vorkommt, mit NEXAFS-Spektroskopie im Fluoreszenz-Modus untersucht. DFT-Simulationen ermöglichen die Zuordnung auftretender NEXAFS-Strukturen zu Molekülorbitalen innerhalb des *Chl a* Moleküls und geben Aufschluss über dessen elektronische Konfiguration. Damit sind in dieser Arbeit erstmalig NEXAFS-Untersuchungen an intakten *Chl a* Molekülen in Lösung gezeigt. Zum Schluss werden die Perspektiven der laborbasierten NEXAFS-Spektroskopie an biomolekularen und organischen Systemen dargestellt, welche sich durch hier erzielten Ergebnisse eröffnen (Kapitel 9).



## Kapitel 2

# Grundlagen der ausgewählten Methoden

### 2.1 Erzeugung weicher Röntgenstrahlung

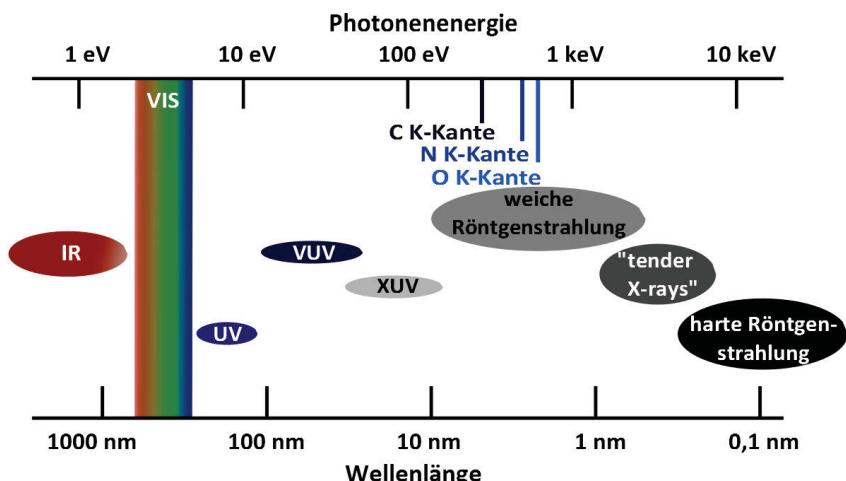


Abbildung 2.1: Übersicht des elektromagnetischen Spektrums. Die weiche Röntgenstrahlung liegt im Bereich von 100 eV bis etwa 2 keV. In diesem Bereich liegen zum Beispiel die K Absorptionskanten der leichten Elemente.

Die Erzeugung weicher Röntgenstrahlung in einem Energiebereich von etwa 100 eV bis circa 1,5 keV (siehe Abbildung 2.1) mit einer ausreichend hohen Brillanz<sup>1</sup> für ana-

<sup>1</sup>Die Brillanz ist definiert als die Anzahl der Photonen pro Zeit, Raumwinkel, Fläche und Bandbreite  $B = \frac{\Delta N_{ph}}{\Delta t \Delta \Omega \Delta ABW}$ . Es wird unterschieden zwischen der mittleren (pro Zeitintervall) und der Peak Brillanz (pro Puls).

lytische Verfahren ist an Synchrotron-Strahlungsquellen und freien Elektronenlasern etabliert. Aufgrund der steigenden Nachfrage von Messzeiten an diesen Großgeräten, beispielsweise im Life Science Bereich, im Bereich der Biochemie oder auch der Katalyse, kommt der Entwicklung und Optimierung von verlässlichen Laborröntgenquellen immer mehr Bedeutung zu. In den nächsten Abschnitten werden Konzepte zur Erzeugung weicher Röntgenstrahlung im Labor und an Großgeräten vorgestellt. Außerdem wird kurz darauf eingegangen, warum die für den harten Röntgenbereich etablierte Röntgenröhre für den weichen Röntgenbereich kaum Einsatz findet.

### 2.1.1 Laserinduziertes Plasma

Eine Methode, um weiche Röntgenstrahlung im Labor zu generieren, ist die Erzeugung eines *heissen, dichten Plasmas*. Hierbei bezieht sich die Eigenschaft „heiss“ auf die vorherrschenden Elektronentemperaturen  $k_B T_e^2$ , welche im Bereich von 100 eV bis etwa 1 keV für die Erzeugung weicher Röntgenstrahlung liegen. Diese hohen Temperaturen können beispielsweise durch die Fokussierung eines intensiven, gepulsten Lasers auf ein Target hervorgerufen werden, weshalb man diese Art von Plasmen mit „**Laserinduziertes Plasma**“ (laser-produced plasma, LPP) bezeichnet. Die Erzeugung von Röntgenstrahlung ist eng verbunden mit den verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen zwischen Laser und Plasma und dem damit einhergehenden Energietransport [17] (siehe Abbildung 2.2). Die theoretische Beschreibung eines Plasmas kann unter Zuhilfenahme von unterschiedlich komplexen Modellen erfolgen: als mikroskopische Beschreibung, als kinetische Beschreibung oder als Flüssigkeitsmodell. Da ein Plasma ein Vielteilchensystem darstellt und damit nicht analytisch lösbar ist, basieren diese Modelle auf der Grundlage, kollektive Prozesse oder abgeschlossenen Volumina zu beschreiben.

Im Folgenden wird das Flüssigkeitsmodell zur Beschreibung des Plasmas mit der eingestrahlten Laserstrahlung als ebene elektromagnetische (em) Welle

$$\mathbf{E} = E_0 e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$$

herangezogen. Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Plasma wird hier außer Acht gelassen und Kontinuitäts- und Impulsgleichungen (*Euler Gleichungen*) können aufgestellt werden. In Kombination mit den *Maxwell Gleichungen* für em-Felder erhält man die *Maxwell-Euler-Gleichungen*, welche eine Beschreibung des Plasmas als Flüssigkeit und die Ausbreitung longitudinaler, akustischer und transversaler em-Wellen zulassen [18]. Bei den vorliegenden hohen Frequenzen des eingestrahlten

---

<sup>2</sup> $k_B$ : Boltzmann-Konstante

Lasers  $\omega$ , können die Bewegungen der Ionen vernachlässigt und nur die Elektronenbewegungen betrachtet werden. Die Bewegungsgleichung für Elektronen, welche durch die em-Welle (eingestrahlter Laser) zu Oszillationen angeregt werden, lässt sich damit folgendermaßen angeben:

$$m \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -e \mathbf{E} \quad (2.1)$$

In Kombination mit den *Maxwell-Euler-Gleichungen* erhält man daraus die Wellengleichung für die (transversalen) em-Wellen im Plasma

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \omega_p^2 - c^2 \nabla^2 \right) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.2)$$

unter Berücksichtigung der Plasmafrequenz  $\omega_p$ . Diese wiederum wird über die Elektronendichte  $n_e$  bestimmt und beschreibt die Oszillationen der Elektronen im Plasma:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \quad (2.3)$$

$\epsilon_0$ : elektr. Feldkonstante,  $m_e$ : Elektronenmasse,  $e$ : Elementarladung

Zur Erzeugung eines *heißen, dichten Plasmas*, welches für die hier vorgestellten Anwendungen ausreichend Photonen ( $> 10^{10}$  Photonen/s [19]) abstrahlt, muss die Elektronendichte  $n_e$  des Plasmas in einem kleinen Volumen nahe der eines Festkörpers in der Größenordnung von  $> 10^{21}$  Elektronen/cm<sup>3</sup> liegen<sup>3</sup>. Ist die eingestrahlte Laserfrequenz  $\omega$  gleich der lokalen Plasmafrequenz  $\omega_p$ , kann eine kritische Elektronendichte  $n_c$  definiert werden, ab der die einfallende Laserstrahlung nicht weiter in das Plasma eindringen kann. Dies ist der Bereich in dem das Plasma intensive (weiche) Röntgenstrahlung emittiert.

Die fundamentalen Wechselwirkungsprozesse zur Plasmaentstehung und Strahlungs erzeugung sind abhängig von der vorliegenden Elektronendichte und -temperatur, wie in Abbildung 2.2 gezeigt:

- $n_e < n_c$ : Region der Laser-Plasma-Wechselwirkung und Aufheizzone (*Unterdichtetes Plasma*). Die Atome und Moleküle im Plasma werden durch den Energieeintrag des Lasers ionisiert. Dies geschieht durch **Multiphotonenabsorption** und durch das starke äußere elektromagnetische Feld, was zur **Tunnelionisation** führt. In diesem Bereich findet die Emission von XUV-Strahlung statt.

---

<sup>3</sup>Abhängig von der Wellenlänge und Photonenergie des eingestrahlten Lasers.

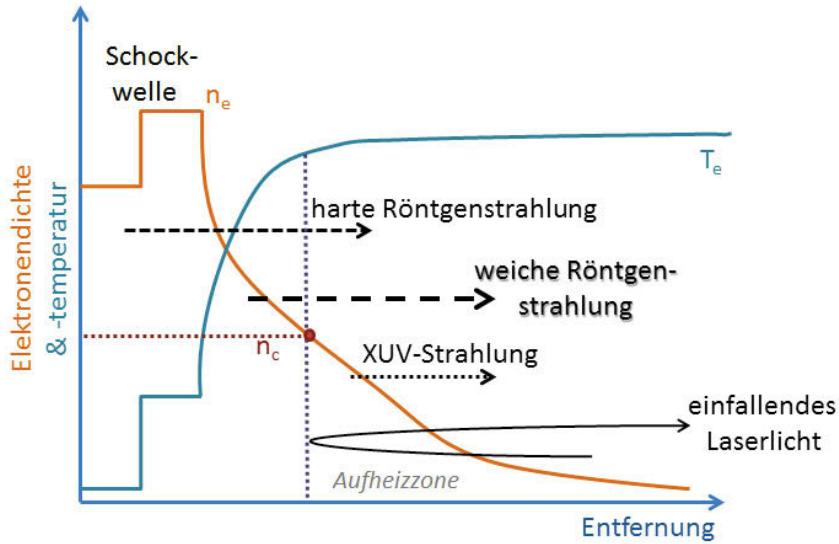


Abbildung 2.2: Wechselwirkungsprozesse zwischen dem einfallenden Laserpuls und dem Plasma (nach [17]). Oberhalb der kritischen Teilchendichte  $n_c$  kommt es zur Emission intensiver weicher Röntgenstrahlung.

- Der Heizprozess des Plasmas geschieht durch die stattfindende **Stoßionisation** zwischen den freien Elektronen und den Targetatomen. Die so übertragene Energie des Laserfeldes auf das Plasma wird auch als *inverse Bremsstrahlung* bezeichnet. Der Absorptionskoeffizient  $\kappa$  für diesen Prozess steigt dabei mit der Dichte nach:

$$\kappa \propto n_e^2 \quad (2.4)$$

Der auftreffende Laserpuls wird also in der Region nahe der kritischen Elektronendichte  $n_c$  am effektivsten absorbiert.

- $\omega = \omega_p$ ,  $n_e > n_c$ : Zur **Resonanzabsorption** und damit zur direkten Anregung der Plasmawellen kommt es, wenn die Laserfrequenz der des Plasmas entspricht. Die Teilchendichte liegt dabei oberhalb des kritischen Wertes und intensive weiche Röntgenstrahlung kann emittiert werden. Man spricht auch von einem *überdichten Plasma*, da der eintreffende Laser an der Plasmaoberfläche reflektiert wird.

Erhöht man die Laserfrequenz  $\omega > \omega_p$  weiter, so müssen Stoßprozesse, die den Heizprozess des Plasmas begünstigen, in die Betrachtung einfließen.

Eine wichtige Eigenschaft von *heißen, dichten Plasmen* ist die Expansion ins Vakuum, welche durch die Elektronentemperatur und die Ionenmasse bestimmt ist [18]:

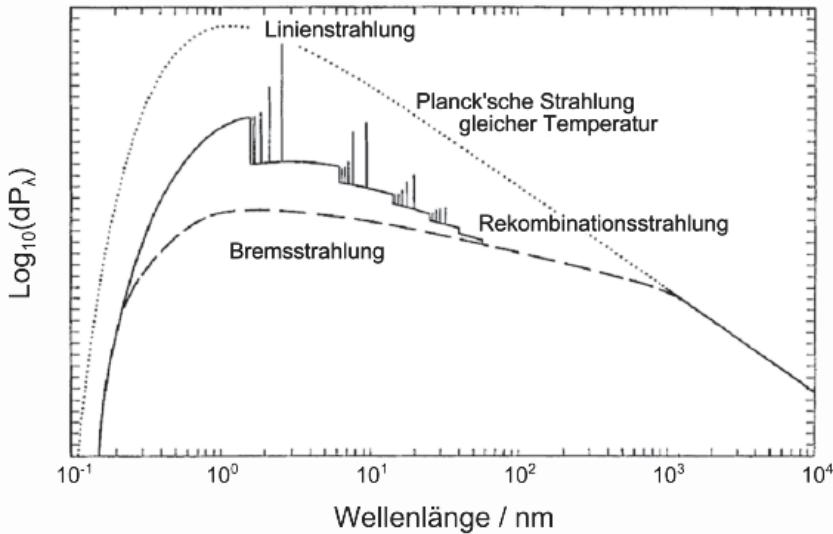


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Strahlungskomponenten der Emission eines Plasmas [20].

$$v_{exp} = \left( \frac{Z\vartheta k_B T_e}{M} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

Z: mittlere Ladung der Ionen,  $\vartheta$ : thermodynamischer Exponent der spezifischen Wärme, M: Ionenmasse

und führt bei der in dieser Arbeit genutzten Pulslänge von 1 ns zu einer Expansionsgeschwindigkeit von  $100 \mu\text{m}/\text{ns}$ . Bei dieser Ausdehnungsgeschwindigkeit kann das Plasma für die Erzeugung weicher Röntgenstrahlung optimal geheizt werden, da die Abkühlung während der Expansion zwischen zwei Pulsen nicht ausreicht, um die Temperaturen und Dichten für ein *heißes, dichtes Plasma* zu unterschreiten. Die resultierende Quellgröße liegt im Bereich einiger  $10 \mu\text{m}$ , wobei die Röntgenstrahlung eine hohe Brillanz mit hochionisierten Emissionslinien aufweist [20].

Bei der Abstrahlung des Plasmas von der Targetoberfläche kommt es zu einem Rückstoß, welcher sich als Schockwelle in das Target hinein ausdehnt (Stufen in Dichte- und Temperaturkurven in Abbildung 2.2). Die damit erzeugten hohen Dichten sind Forschungsgegenstand astrophysikalischer Untersuchungen [21].

Die Röntgenemission eines heißen dichten Plasmas kann durch die Wahl der Laserparameter und des Targetmaterials modifiziert werden und setzt sich aus mehreren strahlenden Prozessen zusammen (siehe Abbildung 2.3).

Der **kontinuierliche Untergrund** besteht zum einen aus dem *Bremsstrahlungsuntergrund*, welcher durch die Ablenkung freier Elektronen an ionisierten Teilchen

hervorgerufen wird („Frei-Frei-Übergang“). Die vorliegende breitbandige Emission wird durch die Vielzahl der auftretenden Elektronengeschwindigkeiten  $v_e$

$$v_e = (k_B T_e / m_e)^{1/2} \quad (2.6)$$

und der Maxwell-Verteilung der Elektronentemperatur

$$f(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi v_e^3}} e^{-v^2/2v_e} \quad (2.7)$$

im Plasma charakterisiert.

Die *Rekombinationsstrahlung* trägt ebenfalls zum Kontinuum bei und entsteht durch die Rekombination freier Elektronen mit Ionen im Plasma („Frei-Gebunden-Übergang“). Die Energie der emittierten Photonen skaliert dabei mit der kinetischen Energie der Elektronen.

Überlagert wird dieses Kontinuum von **intensiven Emissionslinien**, welche durch mehrfach ionisierte Atome des Targetmaterials hervorgerufen werden. Relaxieren die Elektronen dieser angeregten Ionen in ihren Grundzustand, wird die für diesen Übergang charakteristische Strahlung emittiert. Die Wellenlänge einer solchen Emissionslinie lässt sich über

$$1/\lambda = Ry(Z - \sigma_A)^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (2.8)$$

*Ry*: Rydbergkonstante,  $Z$ : Ordnungszahl des Targetmaterials,  $\sigma_A$ :

Abschirmungsgröße tieferliegender Elektronen,  $n, m$ : Hauptquantenzahlen des Anfangs- und Endzustandes

bestimmen („Gebunden-Gebunden-Übergang“). In Datenbanken sind eine Vielzahl dieser Emissionslinien für verschiedene Materialien hinterlegt [22], weshalb sie zur Energieachsenkalibrierung herangezogen werden können.

Die Ordnungszahl des Targetmaterials ist folglich ausschlaggebend für die Ausprägung der Linienemission. Leichtere Elemente erzeugen aufgrund ihrer geringen Anzahl an zur Verfügung stehenden Elektronen nur einzelne Emissionslinien. Solche „low Z“-Targets werden beispielsweise in der EUV-Lithographie [23] oder bei bildgebenden Verfahren [24, 25] genutzt.

Bei schweren Elementen mit  $Z \geq 62$  (Samarium) können keine einzelnen Linien mehr im Spektrum identifiziert werden, da diese energetisch sehr eng beieinander liegen und überlappen [26, 27]. Diese werden auch als „unresolved transition arrays“ (UTA) beschrieben [28]. Werden mehrere Elemente in einer Legierung als Targetmaterial verwendet, kann ebenfalls ein „quasi-“ kontinuierliches Spektrum erzeugt werden.

Ein Plasma ist durch scharf abgegrenzte räumliche und zeitliche Gradienten, die schnelle Ausdehnung und eine Vielzahl verschiedener Temperaturen (Elektronen, Ionen etc.) charakterisiert und damit nicht mehr durch ein thermodynamisches Gleichgewicht beschreibbar [18]. Die Opazität von Plasmen aus Elementen hoher Ordnungszahl ist jedoch so hoch, dass ein Großteil der niederenergetischen Strahlung (XUV-Strahlung) aufgrund der Selbstabsorption im Plasma der Verteilung der Schwarzkörperstrahlung folgt [17, 18]. Diese kann also als obere Grenze (Einhüllende) der Plasmaemission angesehen werden [18] (siehe Abbildung 2.3).

Je nach Anforderung des Experimentes kann eine optimierte Targetauswahl aller Aggregatzustände erfolgen. Das Target kann flüssig, wie im Fall eines Stickstoff-Jets [29], gasförmig, wie es bei sogenannten Gas-Puff-Targets [30, 31] der Fall ist, oder fest in Form eines massiven Metalls sein, wie beim Konzept der BLiX Laser-Plasma-Quelle (LPQ) [20, 32]. Die verschiedenen Materialien und Umsetzungen unterscheiden sich in ihren Brillanzwerten, spektralen Emissionsbereichen und Betriebszeiten der LPQ. Eine Einordnung der BLiX-LPQ erfolgt in Kapitel 3.1.

Durch die Entwicklungen in der Lasertechnologie sind heutzutage Terawatt- oder Petawatt-Laser realisierbar mit Pulsdauern im ps- bis fs-Bereich um Einzelpulsenergien von mehreren kJ zu erzeugen. Mit diesen Systemen werden Intensitäten von mehr als  $10^{18} \text{ W/cm}^2$  überschritten. Was dazu führt, dass die Oszillationen der Elektronen

$$v_{osc} = eE/m_e 2\pi \quad (2.9)$$

relativistische Geschwindigkeiten erreichen. Die Elektronentemperaturen liegen dabei im Bereich von MeV. Im Ergebnis einer relativistischen Laser-Plasma-Wechselwirkung kann harte Röntgenstrahlung [17], Elektronenbunches oder auch Protonen erzeugt werden.

Für eine umfassendere Beschreibung und Berechnung der Kenngrößen von Laser-Plasmen sei auf die Fachliteratur [17, 18] und für die genauen Parameter der hier genutzten LPQ des BLiX auf [20] und [33] verwiesen.

### 2.1.2 Synchrotronstrahlung

Beschleunigte Ladungsträger weisen die Abstrahlcharakteristik eines Dipols auf. Werden relativistische Geschwindigkeiten erreicht, so erfolgt der überwiegende Teil der Abstrahlung in einer nach vorne gerichteten räumlich schmalen Keule [18]. Ein kleiner Anteil der Strahlung erfolgt jedoch auch in die entgegengesetzte Richtung. Der halbe Öffnungswinkel der nach vorne gerichteten Strahlungskeule lässt sich beschrei-

ben durch [18]:

$$\theta \cong \frac{1}{2\gamma}, \gamma \equiv \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \quad (2.10)$$

Dies bildet die Grundlage der gerichteten Strahlung an Synchrotronstrahlungsquellen. Hier werden Elektronen zunächst in einem Vorbeschleuniger (Linearbeschleuniger und „Booster“-Ring, das eigentliches Synchrotron) auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und ihre Energie an die Magnetfelder des Speicherrings angepasst. Über ein Injektionssystem werden diese Elektronen dann in den Speicherring weitergeleitet, in dem sie sich durch Ablenkmagnete auf einer geschlossenen Kreisbahn mit dem Radius  $R$  bewegen. Zwischen den Ablenkmagneten befinden sich kurze geradlinige Teilstrecken, in denen die Elektronen weiter beschleunigt und durch alternierende Magnetstrukturen, den Wigglern und Undulatoren, zu zusätzlichen sinusförmigen Oszillationen angeregt werden. Dabei kommt es zur Überlagerung der ausgesandten Strahlung. Die Entwicklung von Wigglern und Undulatoren (Synchrotronstrahlungsquellen der 2. und 3. Generation) führte zu einer drastischen Steigerung des Photonenflusses (siehe Abbildung 2.4) und zu einer Erweiterung des Spektralbereichs im Vergleich zu den Strahlungsquellen der 1. Generation basierend auf der Ablenkung durch Dipolmagnete. Die von den beschleunigten Elektronen tangential ausgehende Synchrotronstrahlung wird in Strahlrohren (beamlines) zu den nachfolgenden Experimenten geführt.

Synchrotronstrahlung ist in der Ebene der Umlaufbahn linear, oberhalb und unterhalb davon elliptisch polarisiert. Die Strahlung zeichnet sich durch eine hohe Brillanz aus, besitzt eine geringe Divergenz und ist stark gerichtet. Außerdem umfasst sie ein kontinuierliches elektromagnetisches Spektrum vom ultravioletten Bereich (circa 10 eV) bis zur sehr harten Röntgenstrahlung mit einer Energie von mehr als 100 keV. Jede Synchrotronstrahlungsquelle ist auf einen Energiebereich optimiert, wobei dieser durch die im Bereich von mehreren GeV liegenden kinetischen Energien der Elektronen bestimmt wird. Der Energiebereich, welcher an einem Strahlrohr genutzt werden kann, wird wiederum durch die vorangegangenen Magnetstrukturen und die jeweiligen Monochromatoren bestimmt. Die spektrale Verteilung innerhalb der Strahlungskeule der Synchrotronstrahlung ist durch eine Doppler-Frequenz-Verschiebung stark winkelabhängig:

$$f = \frac{c}{\lambda_u(1 - \beta \cos\theta)} \quad (2.11)$$

$\lambda_u$ : Magnetperiode,  $\theta$ : halber Öffnungswinkel der Strahlungskeule,  $\beta \equiv \frac{v}{c}$

Damit liegen die niedrigeren Photonenergien in den äußeren Bereichen weiter entfernt von der Strahlachse. Über wellenlängendiffusive Elemente wie Gittermono-

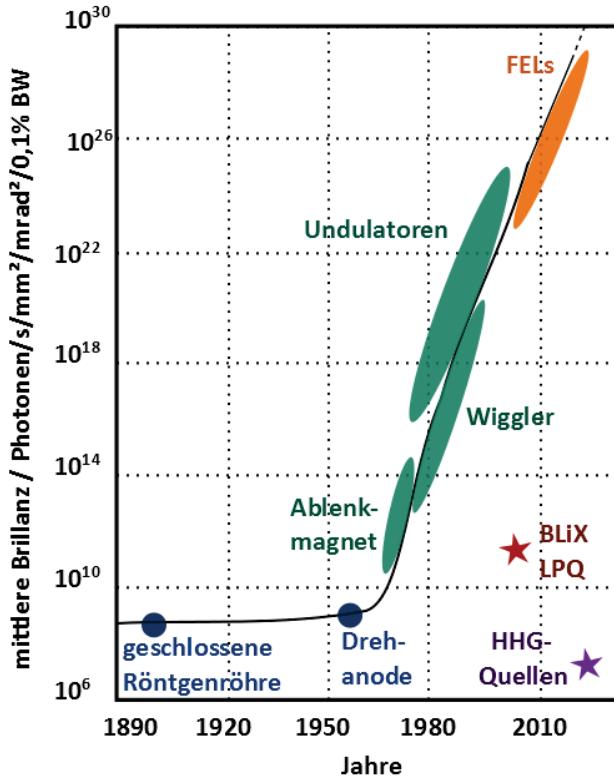


Abbildung 2.4: Entwicklung der Röntgenquellen bezüglich ihrer Brillanzwerte und Einordnung der BLiX-LPQ (nach [36]). Als Beispiel für HHG-Quellen ist hier die Quelle von Cousin *et al* [15] aufgeführt.

chromatoren oder Kristalle und einen Ausgangsspalt am Ende des Strahlrohres kann der benötigte Spektralbereich für das nachfolgende Experiment selektiert und durchgestimmt werden. Für weiterführende Grundlagen sei auf die Fachliteratur zur Erzeugung und Nutzung von Synchrotronstrahlung verwiesen [18, 34, 35].

### 2.1.3 Weitere Quellenkonzepte

Für den Bereich der weichen Röntgenstrahlung gibt es weitere Quellen, die je nach Fragestellung des Experiments Einsatz finden. Ein Vergleich der Brillanzwerte verschiedener Quellen in dem hier interessanten Energiebereich um die Kohlenstoff K-Kante bei 284 eV [37] ist in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Mit mehr als  $10^{25}$  Photonen/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0,1% BW und einer maximalen Peakbrillanz von mehr als  $10^{30}$  Photonen/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0,1% BW stellen die *Freien Elektronen-Laser* (FEL) derzeit die brillantesten Quellen dar. FELs sind Linearbeschleuniger und erzeugen stimuliertes Emission von freien Elektronen, welche in einem mehrere hundert Meter bis Kilometer langen Undulator zu Oszillationen gezwungen

Quellen	Brillanzen bei 250 eV - 400 eV
	Photonen / s/mm <sup>2</sup> /mrad <sup>2</sup> /0,1% BW
FEL (FLASH, HH) [38]	> 10 <sup>21</sup>
BESSY II (Undulator) [41]	10 <sup>18</sup>
SLS (Ablenkmagnet) [42]	10 <sup>16</sup>
HHG [15]	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup>
BLiX-LPQ	10 <sup>10</sup>

Tabelle 2.1: Vergleich der mittleren Brillanzwerte verschiedener Quellen für den weichen Röntgenbereich von 250 bis 400 eV.

werden. Die von den oszillierenden Elektronen ausgesandten Photonen überlagern sich und es kommt zum sogenannten SASE-Effekt. SASE steht für Self-Amplified Spontaneous-Emission und beschreibt den Effekt der Mikrostrukturierung der Elektronenpakete („micro-bunching“) durch die Wechselwirkung mit ihren eigenen Strahlungsfeldern [18]. Die Bezeichnung „Laser“ bezieht sich auf die vorliegende Kohärenz der erzeugten Strahlung durch die gestimulierte Emission. Mit einem FEL können Röntgenpulse mit weniger als 100 fs Pulsdauer erzeugt werden. Die leistungsstärksten FELs sind derzeit FLASH in Hamburg für den UV-Bereich [38], die Linac Coherent Light Source (LCLS) in Stanford, USA, die Strahlung von 1 keV bis 10 keV erzeugt [39] und der European XFEL in Hamburg für den Bereich von 4 keV bis 12 keV [40].

Labor-Quellen, die auf der Erzeugung „*Höherer Harmonischer*“ (Higher Harmonic Generation, HHG) einer Laserfrequenz basieren, erzeugen vor allem Strahlung, die im XUV-Bereich liegt. Durch die Entwicklung hochrepetierender, langwelliger ( $\mu\text{m}$ -Bereich) Lasersysteme mit Pulsdauern von wenigen fs können inzwischen auch Energien bis 400 eV erreicht werden [15, 43, 44]. Bei der Erzeugung wird ein fs-Laserpuls hoher Intensität ( $> 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ) beispielsweise auf einen Gasjet oder einen Festkörper fokussiert. Die dadurch aus dem Atomverbund herausgelösten Elektronen wechselwirken mit dem eingestrahlten Laserfeld und erzeugen in einem nichtlinearen Prozess ungerade Vielfache der eingestrahlten Laserfrequenz [18]. Die emittierte Strahlung einer HHG-Quelle ist zeitlich und räumlich kohärent und eignet sich zum Beispiel für die Realisierung bildgebender Verfahren. Durch die Synchronisation des initiierenden Laser- und des erzeugten Röntgenpulses, wie es auch bei laserinduzierten Plasmaquellen der Fall ist, sind HHG-Quellen für zeitaufgelöste Untersuchungen von dynamischen Prozessen von großem Interesse. Erste Röntgenabsorptions-Messungen konnten mit diesen Quellen ebenfalls durchgeführt werden [15]. Nachteilig

ist jedoch der vergleichsweise geringe Photonenfluss von  $10^7$  bis  $10^9$  Photonen/s/1% BW [15].

Neben den laserinduzierten Plasmaquellen werden auch Plasmaquellen realisiert, die auf dem Pincheffekt basieren und inkohärente Strahlung emittieren. Diese Quellen werden „*Entladungsquellen*“ genannt, da das Plasma über eine elektrische Gasentladung als Funken oder Blitz initiiert wird [45]. Das Plasma wird durch ein äußeres magnetisches Feld so weit komprimiert, dass eine kritische Elektronendichte und -temperatur erreicht wird und ein heißes, dichtes Plasma erzeugt wird. Je nach verwendetem Targetgas, strahlt das Plasma im gewünschten spektralen Bereich und wird beispielsweise in der EUV-Lithographie bei 13,5 nm genutzt [45, 46].

Zu erwähnen sind ebenfalls die Röntgenröhren, bei denen Aluminium oder Magnesium als Anodenmaterial benutzt werden, um Energien unterhalb von 2 keV zu erzeugen [47]. Bei diesen Röntgenquellen werden jeweils die  $K\alpha$ -Fluoreszenzlinien bei 1253 eV ( $Mg K\alpha_1$ ) und 1487 eV ( $Al K\alpha_1$ ) genutzt und finden hauptsächlich in der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) Anwendung [48]. Der entscheidende Nachteil dieser Röntgenröhren ist der vergleichsweise geringe Photonenfluss aufgrund der hohen thermischen Belastung der Anode, wodurch sie sich nicht für die Anwendung bei röntgenspektroskopischen Methoden eignen.

## 2.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Röntgenstrahlung hat die Eigenschaft Materie abhängig von ihrer Dicke teilweise oder ganz zu durchdringen. Zur Untersuchung der chemischen und elektronischen Struktur einer Probe ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) eine etablierte Methode. Je nach gewähltem Energiebereich der Röntgenstrahlung ist die XAS oberflächensensitiv (weiche Röntgenstrahlung) oder erfasst die innere Struktur einer Bulkprobe (harte Röntgenstrahlung). Die Absorption von Röntgenstrahlung in Materie wird dabei durch das Lambert-Beer'sche Absorptionsgesetz beschrieben [18, 49]:

$$I = I_0 e^{-\mu_M \rho d} \quad (2.12)$$

$I_0$ : eingestrahlte Intensität auf der Probe,  $\mu_M$ : Massenschwächungskoeffizient [ $cm^2 g^{-1}$ ],  $\rho$ : Probendichte,  $d$ : Probendicke

Bei einem Stoffgemisch setzt sich der Massenschwächungskoeffizient additiv aus den Einzel-Schwächungskoeffizienten  $\mu_i$  zusammen, gewichtet nach dem Gewichtsanteil  $n \cdot AW$  an der atomaren oder molekularen Gesamtmasse  $MW$ :

$$\mu_M = \sum_i \mu_i \frac{n_i \cdot AW_i}{MW} \quad (2.13)$$

Alternativ kann auch der *lineare Abschwächungskoeffizient*  $\mu_{lin}$  angegeben werden, der folgendermaßen mit dem Massenschwächungskoeffizienten zusammenhängt:

$$\mu_{lin} = \mu_M \rho \quad [cm^{-1}] \quad (2.14)$$

Über eine weitere Abhängigkeit kann der *totale atomare Absorptionsquerschnitt*  $\mu$  angegeben werden:

$$\mu = \mu_M \frac{m_A}{N_A} \quad [cm^2] \quad (2.15)$$

$N_A$ : Avogadro-Konstante,  $m_A$ : atomare Masse

$\mu$  setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen:

$$\mu = \tau + \sigma_{Rayleigh} + \sigma_{Compton} \quad (2.16)$$

Der Beitrag der Photoabsorption  $\tau$  ist bei der XAS im weichen Röntgenbereich dominierend im Vergleich zu den beiden Streuprozessanteilen  $\sigma_{Rayleigh}$  (elastisch) und  $\sigma_{Compton}$  (inelastisch). Abhängig vom Element überwiegen die Streuprozesse erst oberhalb von mehreren 100 keV. Die folgende Betrachtung bezieht sich daher auf die Photoabsorption  $\mu = \tau$ .

Beim Prozess der Photoionisation wird die Energie  $hv$  eines eintreffenden (Röntgen-) Photons auf ein Atom oder Molekül übertragen. Kernnahe Elektronen sind bei ausreichend hoher Energie in der Lage, den Atomverbund beziehungsweise das Molekül zu verlassen ( $hv > E_{Bindung}$ ). Die Energie des herausgelösten Photoelektrons

$$E = hv - E_{Bindung} \quad (2.17)$$

ist charakteristisch für das ursprüngliche Energieniveau des Elektrons und kann zum Beispiel über die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) gemessen werden. Die entstandene Vakanz wird durch die Relaxation eines höher gelegenen Elektrons aufgefüllt. Die Rückkehr in den Grundzustand kann mit der Aussendung eines Photons mit der Differenzenergie zwischen Ausgangs- und Endzustand erfolgen (*Fluoreszenz*) oder mit der Emission eines weiteren Elektrons (*Auger-Prozess*). Diese Konkurrenzprozesse können ebenfalls zur Analyse genutzt werden, worauf im nächsten Abschnitt 2.2.1 eingegangen wird.

Im Röntgenspektrum äußert sich die Anregung des Elektrons aus dem Atom- oder Molekülverbund in das Kontinuum in einem sprunghaften Anstieg der Absorption, der sogenannten Absorptionskante [8]. Reicht die übertragene Energie nicht aus, um das Atom oder Molekül zu ionisieren, so wird das angeregte Elektron in ein höheres, unbesetztes Energieniveau gehoben. Der Prozess der Wechselwirkung zwischen

einfallendem Photon und Atom oder Molekül kann quantenmechanisch über *Fermis Goldene Regel*

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle|^2 \rho_f(E) \quad (2.18)$$

mit der energieabhängigen Zustandsdichte  $\rho_f(E)$  beschrieben werden. Diese gibt die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit  $P_{if}$  vom Zustand  $|\Psi_i\rangle$  (Anfangszustand) in den Endzustand  $\langle \Psi_f |$  durch die zeitabhängige harmonische Störung  $V$  an [8]. Die zeitabhängige Störung kann als Wechselwirkungs-Hamiltonian  $H$  zwischen den Elektronen und dem em-Feld beschrieben werden und ist proportional zum Skalarprodukt des Vektorpotentials  $\mathbf{A}$  des em-Feldes und des Gesamtimpulses  $\mathbf{p}$  der Elektronen [19]:

$$H \propto \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \propto e_{pol} \cdot \mathbf{r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.19)$$

Dabei beschreibt  $e_{pol}$  die Polarisation. Der Endzustand muss dabei nicht notwendigerweise im Kontinuum liegen, sondern kann auch ein unbesetzter gebundener Zustand in Atom oder Molekül sein. Bei dieser Betrachtung werden alle Emissionsvorgänge außer Acht gelassen und nur die Absorption betrachtet. Für den Massenschwächungskoeffizienten bedeutet dies, dass alle Anfangs- und Endzustände zur vollständigen Beschreibung betrachtet werden müssen:

$$\mu_M \propto \sum_i \sum_f P_{if} \propto \left| \left\langle \Psi_f \left| \hat{e}_{pol} \cdot \mathbf{r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right| \Psi_i \right\rangle \right|^2 \quad (2.20)$$

Die Reihenentwicklung des Exponentialterms führt zu den Multipoltermen der Übergänge (1. Term: Dipolübergang, 2. Term: Quadrupoliübergang, ...), wobei die im Spektrum auftretenden elektronischen Übergänge den quantenmechanischen Auswahlregeln unterliegen. Bei den erlaubten Dipolübergängen ändert sich die Drehimpulsquantenzahl  $\Delta l = \pm 1$  und die magnetische Quantenzahl  $\Delta m = 0, \pm 1$  (Spinquantenzahl  $\Delta s = 0$ ), was im Falle eines Absorptionsprozesses in der K-Schale (1s Elektronen,  $l=0$ ) bedeutet, dass nur Übergänge in die p-Orbitale ( $l=1$ ) erfolgen. Weiterhin kann bei der K-Schale eine Dipolnäherung<sup>4</sup> für die Beschreibung der Absorptionsprozesse herangezogen werden.

Unterhalb der Absorptionskante steigt jedoch die Wahrscheinlichkeit für Quadrupoliübergänge in unbesetzte, gebundene Zustände. Diese äußern sich in scharfen Resonanzen vor der eigentlichen Absorptionskante, den sogenannten Vorpeaks.

Die Übergänge in unbesetzte Niveaus sind neben zusätzlich auftretenden Streuprozessen verantwortlich für im XAS-Spektrum auftretende Oszillationen, der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (*X-ray absorption fine structure*, XAFS). Anhand dieser

---

<sup>4</sup>Das 1s Elektron sieht nur die Kernladung Z und das Atom kann als wasserstoffartiges Atom mit der Ladung  $Ze$  angenähert werden.

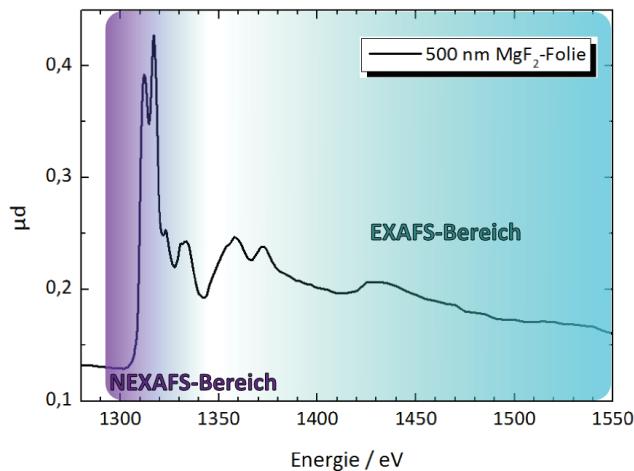


Abbildung 2.5: XAFS-Spektrum einer Magnesiumfluorid ( $\text{MgF}_2$ )-Folie mit gekennzeichnetem Nahkanten (NEXAFS)- und erweiterten Bereich (EXAFS) des Absorptionsspektrums.

können Aussagen über chemische und elektronische Eigenschaften der Probe getroffen werden.

Aus der energetischen Lage der Absorptionskante kann beispielsweise die Oxidationsstufe des untersuchten Elementes bestimmt werden. Je mehr Valenzelektronen durch Bindungen fehlen, desto geringer ist die Abschirmung der Kernladung und die Bindungsenergie des absorbierenden Atoms erhöht sich. Die Absorptionskante verlagert sich zu höheren Energien („chemical shift“).

Man unterscheidet im XAS-Spektrum zwischen dem Nahkantenbereich, welcher sich von etwa 10 eV unterhalb des Ionisationspotentials bis typischerweise 50 eV hinter der Absorptionskante erstreckt, und dem erweiterten Bereich hinter der Absorptionskante von einigen 100 eV (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*, EXAFS) (siehe Abbildung 2.5). Der Nahkantenbereich wird je nach Energie mit NEXAFS (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*) für weiche Röntgenstrahlung oder mit XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) bei der Untersuchung mit harter Röntgenstrahlung, bezeichnet [8]. Wie zuvor erwähnt, kann es auch im Vorkantenbereich zu ausgeprägten Peaks kommen. Durch die Analyse der energetischen Position und der Intensität der Vorbande, können Informationen über unbesetzte Zustände und über die vorliegende Symmetrie des gebundenen Elementes gewonnen werden. Dies wird beispielweise bei der XANES-Untersuchung von Übergangsmetallen genutzt [50].

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der Untersuchung des Nahkantenbereiches organischer Moleküle im weichen Röntgenbereich und wird im Folgenden

mit NEXAFS-Spektroskopie benannt. Auf Entstehung und Interpretation der charakteristischen NEXAFS-Strukturen wird daher im übernächsten Abschnitt genauer eingegangen.

Der EXAFS-Bereich lässt sich durch Einfachstreuung der ausgesandten Kugelwelle des angeregten Atoms an den nächsten umgebenden Nachbaratomen  $j$  der gleichen Ordnungszahl Z beschreiben (EXAFS-Gleichung):

$$\chi(k) = - \sum_{i,j} \frac{3\cos^2\theta_{ij}}{kR_i^2} F_i(k) e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-2R_i/\lambda_i(k)} \sin(2kR_i + 2\delta_1 + \beta_i) \quad (2.21)$$

Die Nachbaratome werden in Schalen  $i$  mit gleichem Abstand  $R_i$  zum angeregten Atom zusammengefasst.  $k$  ist der Wellenvektor des herausgelösten Photoelektrons,  $\cos^2\theta_{ij}$  beschreibt die Polarisierung,  $F_i(k)$  ist die charakteristische Rückstreuamplitude eines Nachbaratoms der Ordnungszahl Z,  $e^{-2\sigma_i^2 k^2}$  ist ein Debye-Waller-artiger Term zur Berücksichtigung thermischer Vibrationen,  $e^{-2R_i/\lambda_i(k)}$  berücksichtigt die endliche, inelastische freie Weglänge des Photoelektrons und  $\sin(2kR_i + 2\delta_1 + \beta_i)$  beinhaltet den Abstand und die Abhängigkeit der streubedingten Phasenverschiebung [8].

Mit  $k = \left(\frac{2m(E-E_0)}{\hbar^2}\right)^{1/2}$  kann die EXAFS-Gleichung auch in Abhängigkeit des gemessenen Absorptionskoefizienten  $\mu(E)$  ausgedrückt werden:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (2.22)$$

Dabei beschreibt  $\mu_0(E)$  die Absorption an einem isolierten Atom und geht als Untergrundfunktion in die EXAFS-Oszillation mit ein und  $\Delta\mu_0$  ist der gemessene Kantsprung [51].

Aufgrund der Energie-Zeitunschärfe-Relation kommt es zur Interferenz zwischen ausgesandter und zurückgestreuter Welle. Durch die kurze Wellenlänge der ausgesandten Elektronenwelle gibt die EXAFS-Feinstruktur nur den Einfluss der unmittelbaren Umgebung wieder und anhand der auftretenden Oszillationen können Bindungslängen und -winkel zwischen benachbarten Atomen analysiert werden. EXAFS eignet sich daher vor allem zur Untersuchung von Festkörpern und kristallinen Strukturen.

### 2.2.1 Messmodi der XAS

Die folgende Beschreibung basiert auf Kapitel 5 in [8]. XAS kann in verschiedenen Messmodi realisiert werden:

- Im Bereich der leichten Elemente und der Nutzung weicher Röntgenstrahlung für XAS-Untersuchungen dominiert der Effekt der Emission von Photoelektronen (siehe Abbildung 2.6). Diese Elektronen können im **Electron Yield**

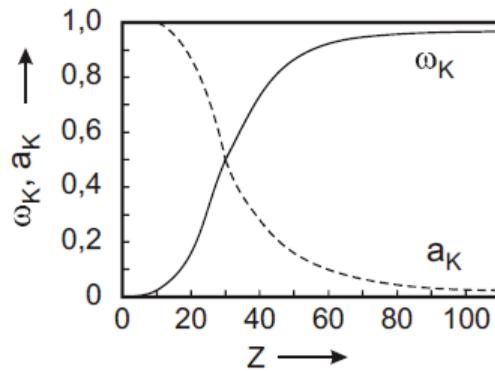


Abbildung 2.6: K-Schalen Fluoreszenzausbeute  $\omega_K$  und Auger-Ausbeute  $a_K$  in Abhängigkeit der Ordnungszahl  $Z$  (entnommen aus [52]).

**Modus (EY)** gemessen werden und geben Auskunft über besetzte Zustände der Probe. Abhängig von der anregenden Photonenenergie  $h\nu$  treten im Spektrum charakteristische Peaks für direkt herausgelöste Photoelektronen und für Auger-Elektronen auf. Mit steigender Photonenenergie variiert die energetische Position der Photoemissionspeaks. Bei den Auger-Peaks ändert sich hingegen nur die Intensität und ist damit ein direktes Maß für den Absorptionswirkungsquerschnitt. Die messtechnische Realisierung durch einen Elektronen-Energieanalysator ermöglicht es, zwischen dem *Auger Electron Yield (AEY)*, einem ausgewählten Energiebereich (*Partial Electron Yield (PEY)*) oder dem gesamten Bereich der Photoemission (*Total Electron Yield (TEY)*) zu selektieren und damit nur die emittierten Auger-Elektronen, die Photoemission ab einer bestimmten kinetischen Energie oder aber sämtliche Photoelektronenprozesse zu detektieren.

- Bei Elementen höherer Ordnungszahl steigt die Fluoreszenzausbeute  $\omega$ , was im **Fluoreszenzmodus** genutzt wird. Die Summe zwischen Fluoreszenz- und Augerausbeute  $a$  ist dabei immer 1 [52]:

$$\omega + a = 1 \quad (2.23)$$

In diesem Modus wird die Probe durch die einfallende Strahlung  $I_0$  zur Röntgenemission angeregt und die besetzten Zustände des Atoms oder des Moleküls werden untersucht. Durch einen Energescan über einen Bereich, der die Absorptionskante umfasst, variiert die Fluoreszenzintensität  $I_F$ . Trägt man diese Variation über den Energiebereich auf, so erhält man das XAS-Spektrum. Der Fluoreszenzmodus eignet sich besonders für Proben bei denen die Konzentration

on des zu untersuchenden Elementes im millimolaren (mM) Bereich (äquivalent zu  $\mu\text{g/g}$ ) liegt.

- Im **Transmissionsmodus** wird die Probe mit der einfallenden Strahlung  $I_0$  durchstrahlt und der nicht absorbierte Anteil  $I_T$  wird detektiert, wodurch die (teilweise) unbesetzten (Molekül-) Orbitale untersucht werden können. In diesem Modus muss zusätzlich ein Referenzspektrum  $I_0$  ohne Probe aufgenommen werden. Berechnet man den negativen Logarithmus des auf die einfallende Strahlung  $I_0$  normierten Transmissionssignals, so erhält man die schichtdicke- und materialabhängige Absorption.

Um Schichtdickeneffekte zu vermeiden, muss im Transmissionsmodus darauf geachtet werden, dass die absolute Schichtdicke der Probe und eines eventuell vorhandenen Substrates weniger als die vierfache Absorptionslänge  $1/\mu(E)$  beträgt [19]. Die Absorptionslänge ist definiert als die Länge, nach der die Intensität der auftreffenden Strahlung  $I_0$  in der Probe auf  $1/e$  abgefallen ist [49]. Im Energiebereich des Wasserfensters von 250 eV bis etwa 600 eV in dem die K-Absorptionskanten von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff liegen, liegt die Absorptionslänge im Bereich von einigen 100 nm bis hin zu 2  $\mu\text{m}$ . Aus diesen Vorgaben resultiert eine optimale Absorption im Transmissionsmodus, wenn

$$1 < \mu d < 3 \quad (2.24)$$

beträgt, wobei der Kantensprung  $\Delta\mu d$  des zu untersuchenden Elementes 1 oder kleiner sein sollte [19].

Bei dem EY-Modus handelt es sich aufgrund der geringen freien Weglänge der Elektronen um eine oberflächensensitive Messmethode, bei der nur die ersten Monolagen bis einige nm der Probe untersucht werden können. Im Fluoreszenz- und Transmissionsmodus können auch Bulk-Untersuchungen durchgeführt werden. Der Transmissionsmodus lässt jedoch im Gegensatz zum Fluoreszenzmodus keine Unterscheidung zwischen oberflächennahem und im Probeninneren erzeugtem Signal zu. Die Nachweisgrenzen des Fluoreszenzmodus liegen im parts-per-Million (ppm)-Bereich, die des EY-Modus zwischen 0,01 - 0,1 atom%. Sie sind jedoch stark vom untersuchten Energiebereich und Element abhängig. Im Transmissionsmodus können Konzentrationen im einstelligen %-Bereich nachgewiesen werden. Es muss jedoch bei beiden Modi darauf geachtet werden, dass die Schichtdicke der Probe keine Selbstabsorptionseffekte im NEXAFS-Spektrum hervorruft.

Für alle Modi muss eine Variation der Energie möglich sein. Bei einem Synchrotron wird dies über einen schrittweisen Energiescan realisiert. Im Transmissionsmodus ist

es jedoch auch möglich eine polychromatische Röntgenquelle einzusetzen, was die Realisierung im Labor ermöglicht. Entscheidend ist dabei, dass die transmittierte Strahlung nach dem Durchgang durch die Probe von einem wellenlängendiffusiven Element in ihre energetischen Anteile aufgeteilt wird. Im weichen Röntgenbereich kommen hier zum Beispiel lithographisch hergestellte Gitterstrukturen zum Einsatz. Die Detektion des Spektrums erfolgt über einen positionssensitiven Detektor, wie beispielsweise eine charge-coupled device (CCD) Kamera.

In dieser Arbeit wurde der Fluoreszenz- und der Transmissionsmodus genutzt, welche schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt sind. Der Fluoreszenzmodus wurde aufgrund der monoenergetischen Anregung nur bei Messungen am Synchrotron eingesetzt. Das Prinzip der Umsetzung des Transmissionsmodus im Labor mit einer polychromatischen Quelle und einem diffusiven Element ist ebenfalls gezeigt.

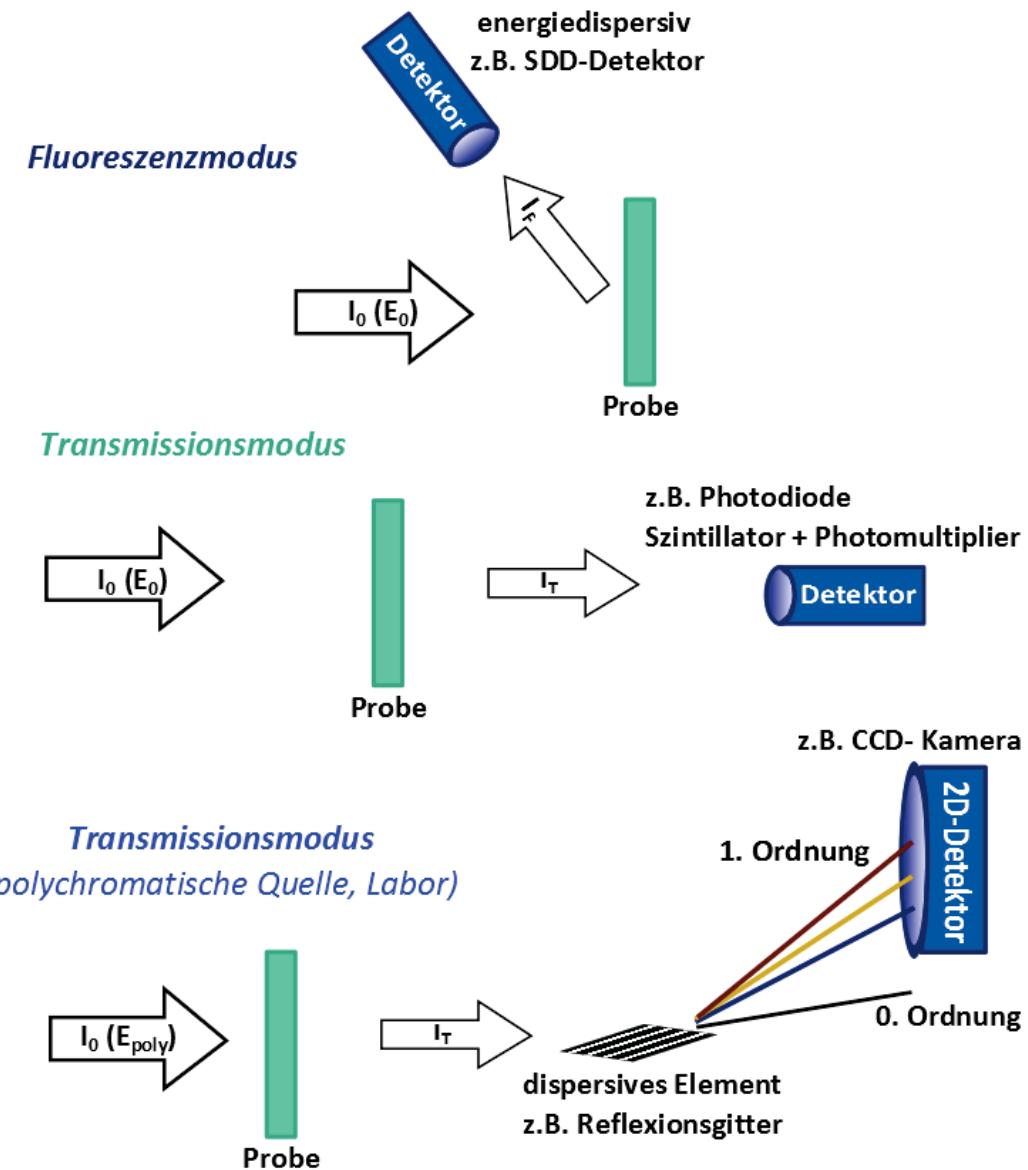


Abbildung 2.7: Prinzipskizze der verschiedenen NEXAFS-Modi.

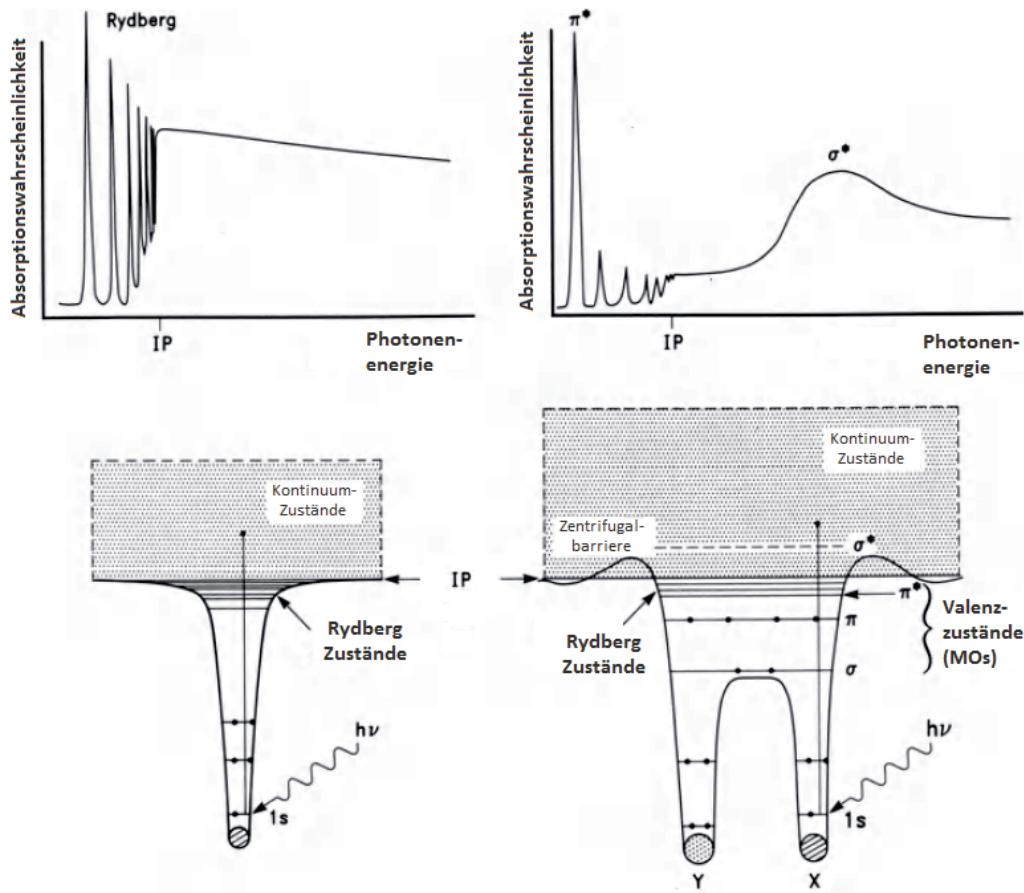


Abbildung 2.8: Schema der Entstehung von K-Schalen NEXAFS-Spektren von Atomen (links) und Molekülen (rechts) (nach [8]).

### 2.2.2 NEXAFS an Molekülen

Der Nahkantenbereich des XAS-Spektrums kann physikalisch durch den Prozess der Mehrfachstreuung erklärt werden. Die ausgesandte Elektronenwelle des absorbierenden Atoms wird an den Nachbaratomen gestreut und es kommt zu Interferenzen zwischen den gestreuten Wellen und der ausgehenden Elektronenwelle. Diese Interferenzen sind verantwortlich für energieabhängige Variationen der Absorptionswahrscheinlichkeit, welche durch den Absorptionskoeffizienten direkt messbar sind [19]. Für die theoretische Beschreibung dieses Prozesses gibt es verschiedene Ansätze. Einer ist das „Muffin-Blech“ (muffin-tin)-Modell, bei dem jedes Atom mit einem Potential versehen wird, welches in einem diskreten Radius definiert ist. Außerhalb dieses Radius ist das Potential null, was bei einem System von Atomen zu einem Gesamtpotential in Form eines „Muffin-Blechs“ führt, an dem die Elektronenwelle

gestreut wird. In anderen Ansätzen werden die elektronischen Übergänge mit einer endlichen Anzahl von Molekülorbitalen (MO) beschrieben, welche an Grundzuständen und angeregten Zuständen beteiligt sind [8].

Die NEXAFS-Spektren von Molekülen weisen einige Charakteristika auf, die kurz erklärt werden sollen, da sie für die Interpretation der Ergebnisse dieser Arbeit entscheidend sind. Hierbei geht es vor allem um die K-Absorptionskanten der leichten Elemente, bei denen die 1s Elektronen in Molekülorbitale nahe dem Ionisationspotential (IP) angeregt werden. Für eine ausführliche Beschreibung der Molekülorbitaltheorie sei auf die Fachliteratur verwiesen [53]. Grundlage der hier gegebenen kurzen Einführung der NEXAFS-Spektroskopie ist das Standardwerk „NEXAFS-Spectroscopy“ von J. Stöhr [8].

Das NEXAFS-Spektrum eines einzelnen Atoms ist gekennzeichnet durch scharfe Resonanzen unterhalb des IP, welche durch Übergänge in die durch die Schrödinger-Gleichung vorher gesagten Rydberg-Zustände entstehen [8]. Oberhalb des IP befindet sich ein Kontinuum von Zuständen mit hohen kinetischen Energien [19] (siehe Abbildung 2.8). Das NEXAFS-Spektrum eines Moleküls setzt sich aus Übergängen in die Molekülorbitale zusammen. Diese entstehen, wenn Atome im Molekül einander binden und Atomorbitale (AO) zu gemeinsamen MO kombinieren (*Linearkombination von Atomorbitalen*, LCAO). Unbesetzte MO werden mit einem Stern gekennzeichnet und man unterscheidet zwischen dem höchsten besetzten MO (highest occupied MO, HOMO) und dem tiefsten unbesetzten MO (lowest unoccupied MO, LUMO).

Zusätzlich wird zwischen bindenden und antibindenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen differenziert. Ein  $\sigma$ -Orbital entsteht dann, wenn zu einer Bindung zwischen zwei AOs mit der magnetischen Quantenzahl  $m = 0$  kommt. Die entstandene  $\sigma$ -Bindung ist rotationssymmetrisch zur Bindungsachse und liegt meist bei Einfachbindungen vor. Bei Mehrfachbindungen liegen neben den  $\sigma$ -Orbitalen auch  $\pi$ -Orbitale vor, welche durch überlappenden p-AOs hervorgerufen werden. Liegen mehrere  $\pi$ -Orbitale vor, so kommt es zu einer delokalisierten Elektronenverteilung senkrecht zur Molekülebene. Dies ist charakteristisch bei ausgeprägter Konjugation, einem stetigen Wechsel von Einfach- und Doppelbindungen und wird als *delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem* bezeichnet. Bei Molekülen mit einem delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem sind die  $\pi^*$ -Resonanzen besonders ausgeprägt, welche durch Übergänge des 1s Elektrons in das LUMO erfolgen. Im Vergleich wird zur Anregung der schwächeren  $\pi$ -Bindungen weniger Energie benötigt, als zur Anregung der stärkeren  $\sigma$ -Bindungen [53]. Damit treten auch im NEXAFS-Spektrum zuerst die  $\pi^*$ -Übergänge und dann die energetisch höher liegenden  $\sigma^*$ -Zustände auf.

Beim neutralen Molekül liegen diese unbesetzten Zustände oberhalb des IP, aber durch die Coulomb-Anziehung zwischen den Elektronen und der kernnahen Fehlstelle, wird dieser Zustand unterhalb des IP verschoben. Die an den  $\sigma^*$ -Übergängen beteiligten Atome sind oftmals in den äußereren Bereichen der Molekülstruktur vorzufinden. Die Intensitäten der  $\pi^*$ -Resonanzen sind ein Maß für die Anzahl der vorliegenden Bindungsordnungen: Je höher die Bindungsordnung des untersuchten Elementes in der Probe, desto höher ist die Intensität der  $\pi^*$ -Resonanz [8].

Aufgrund der Komplexität von Molekül NEXAFS-Spektren ist eine Interpretation basierend auf bereits veröffentlichten Ergebnissen und Vergleichen mit ähnlichen Probensystemen nicht immer möglich. Im Falle von organischen Verbindungen in Polymeren gibt es zwar umfassende Arbeiten, aber für komplexere Probensysteme müssen zumeist theoretische Berechnungen zur Zuordnung der auftretenden NEXAFS-Strukturen herangezogen werden. Dies wurde in dieser Arbeit ebenfalls genutzt und ein Überblick der theoretischen Ansätze ist in Kapitel 2.3 zu finden.

## 2.3 Theoretische Modelle

Zur Analyse von NEXAFS-Spektren können Vergleichsspektren von (quantifizierten) Referenzproben genutzt werden. Der „Building Block“- Ansatz, bei dem das NEXAFS-Spektrum eines komplexeren Systems aus bekannten Einzelement- oder Teilverbindungs-Spektren zusammengesetzt wird, kann Rückschlüsse auf vorliegende Konzentrationsverhältnisse zulassen. Dieser Ansatz ist auch für organische Moleküle möglich [10], wird jedoch durch die praktisch unüberschaubare Anzahl möglicher Moleküle und Strukturen erschwert.

Daher werden theoretische Modelle, mit denen die elektronische Konfiguration der Moleküle und die daraus resultierenden NEXAFS-Spektren berechnet werden können, zur Interpretation herangezogen. Eine Kenntnis der molekularen Struktur ist dabei notwendig und kann für einige Moleküle und Molekülkomplexe aus kristallographischen Daten gewonnen werden [54, 55]. Mit Hilfe von NEXAFS-Simulationen können Rückschlüsse auf die an den elektronischen Übergängen beteiligten Atome und die Molekülorbitalverteilung gezogen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene theoretische Ansätze zur Simulation der NEXAFS-Spektren einiger Proben angewandt. Die Berechnungen wurden von Dr. Svetlana Suchkova und Dr. María Rocío Sánchez de Armas durchgeführt und zur Verfügung gestellt. Im Folgenden soll kurz auf die zugrunde liegenden Theorien eingegangen werden, zur detaillierten Beschreibung wird allerdings auf die entsprechende Literatur verwiesen [56–60]. Bei den genutzten theoretischen Ansätzen

handelt es sich um sogenannte *ab initio*-Methoden, die nicht auf Messergebnissen basieren, sondern unter alleiniger Verwendung von Naturkonstanten erfolgen [56].

### 2.3.1 Hartree-Fock-Methode

Als Grundlage der nachfolgend beschriebenen Theorien dient die **Hartree-Fock-Methode** (HF) zur Bestimmung der elektronischen Struktur eines Atoms oder Moleküls. Diese basiert auf zwei wichtigen Näherungen: der *Zentralfeldnäherung*, bei der das Coulomb-Potential des Kerns durch die Elektron-Elektron-Abstoßung abgeschwächt wird und als effektives Potential in die Berechnung eingeht und der *Beschreibung der Wellenfunktion durch Linearkombinationen von Gauss-Orbitalen* [56]. Diese Linearkombinationen werden als Basissätze bezeichnet und müssen für das zu berechnende System gewählt werden. Je größer der Basissatz ist, desto genauer wird das System beschrieben. Der maximale Basissatz ist jedoch durch das *Hartree-Fock-Limit* begrenzt. Das durch die Schrödinger-Gleichung beschriebene Vielteilchen-Problem wird dadurch auf einfachere Einteilchen-Gleichungen mit Wellenfunktionen für einzelne Elektronen heruntergebrochen [61]. Die Gauss-Orbitale beschreiben das Verhalten eines Elektrons im Gesamtfeld aller anderen Elektronen [56] und werden in einer *Slater-Determinante* zusammengefasst, die den quantenmechanischen Bedingungen, Ununterscheidbarkeit der Elektronen und antisymmetrische Wellenfunktionen der Fermionen, entspricht. Die Orbitale können dabei aus gewichteten Basisfunktionen eines oder mehrerer Atome bestehen. Die zusammengefassten Basisfunktionen mehrerer Atome werden Molekülorbitale genannt und beschleunigen den Rechenvorgang.

Nachteil der Hartree-Fock-Methode ist, dass die Gesamtenergie des Systems nie genau bestimmt werden kann, da die exakte Wechselwirkung zwischen den Elektronen nicht mit einbezogen wird. Die berechnete Energie liegt damit immer etwas zu hoch und bildet den obersten Grenzfall.

### 2.3.2 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Bei der **Dichtefunktionaltheorie** (DFT) handelt es sich um eine der meist genutzten Methoden heutiger theoretischer Berechnungen, da sie deutlich weniger Rechenaufwand bei vergleichbarer Genauigkeit benötigt als andere Ansätze [56]. Sie ähnelt in ihrer Struktur der HF-Methode, verwendet jedoch keine Wellenfunktionen mehr zur Beschreibung des Systems. Die Grundlage der DFT ist der Beweis von Hohenberg und Kohn [62], welcher zeigt, dass die elektronische Grundzustandsenergie eines Systems vollständig durch dessen *Elektronendichte* bestimmt ist.

Im Vergleich zum alternativen Ansatz über Wellenfunktionen, dessen Komplexität mit der Anzahl von Elektronen exponentiell steigt, ist das Ziel der DFT, geeignete Funktionale zu finden, die die Elektronendichte mit der Energie verbinden [63–66]. Über die Dichtefunktionale lässt sich die Coulombabstöfung zwischen den Elektronen beschreiben. Der Begriff „Funktional“ bezeichnet einen Satz von Funktionen, der wiederum von Variablen abhängig ist. Explizit bedeutet dies, dass die gesuchte Energie  $E$  abhängig von der Elektronendichte  $\rho(x)$  ist. Die DFT bestimmt also das Funktional  $E[\rho]$ , welche sich aus folgenden drei Anteilen zusammensetzt:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho]$$

Hierbei ist  $T[\rho]$  die kinetische Energie,  $E_{ne}[\rho]$  die Anziehung zwischen Kern und Elektronen und  $E_{ee}[\rho]$  die Abstoßung zwischen den Elektronen. Dieser Ansatz wird als „orbitalfreie“ DFT bezeichnet.

In einem erweiterten und den heutigen Modellen zugrunde liegenden *Formalismus von Kohn und Sham* (KS) [67], wird die kinetische Energie der Elektronen in zwei Anteile separiert und über einen Hilfssatz von Orbitalen berechnet, weshalb die Modelle auch „*unabhängige Teilchen-Modelle*“ heißen. Die Kohn-Sham-Orbitale beschreiben das Verhalten eines Elektrons in einem Molekül [56]. Der eine (Haupt-) Anteil kann dabei exakt über die Schrödinger-Gleichung berechnet werden, wobei der zweite Teil einen kleineren Korrekturterm darstellt. Lediglich die Austausch-Wechselwirkungs-Energie, welche nur einen kleinen Anteil an der Gesamtenergie des Systems darstellt, ist das einzig unbekannte Funktional des KS-Ansatzes. Es hat sich jedoch gezeigt, dass selbst einfachste Näherungen dieses Funktionals zu hinreichend genauen Modellen führen. Mit der DFT werden also die Elektronendichtevertteilung (Orbitale) innerhalb eines Systems bestimmt.

Ein Nachteil der DFT ist, dass einige wichtige Vorgänge, wie beispielsweise van-der-Waals-Wechselwirkungen, nicht miteinbezogen werden.

### 2.3.3 Finite Differenzen Methode zur Nahkanten-Spektroskopie (FDMnes)

Die „**Finite Differenzen Methode (zur) Nahkanten-Spektroskopie**“ (FDMnes) ist ein Projekt, welches von Yves Joly am NÉEL Institut in Grenoble, Frankreich geführt wird. Nähere Informationen hierzu können nachgelesen werden unter [68, 69]. Mit Hilfe des FDMnes-Codes können neben Streu- auch Absorptionsspektren simuliert werden. Der Ansatz basiert ebenfalls auf der DFT, ist vollständig relativistisch und berücksichtigt damit den Spinzustand sowohl im Grundzustand als auch in den

Endzuständen.

Bei FDMnes wird die elektronische Struktur um ein absorbierendes Atom und die damit verbundenen möglichen elektronischen Übergänge berechnet. Hierzu wird ein spezifischer Radius um das absorbierende Atom festgelegt, was dazu führt, dass nur eine lokale Dichte angenommen wird und zur Lösungsfindung beiträgt (Berechnung erfolgt in Clustern). Der Vorteil liegt darin, dass nicht notwendigerweise periodische Strukturen vorliegen müssen. Final werden alle Cluster zusammen gerechnet, um das Gesamtsignal aller absorbierenden Atome zu erhalten. FDMnes eignet sich vor allem, um Absorptionsprozesse nahe der Absorptionskante zu simulieren.

In einer Überarbeitung bezüglich Mehrelektronen-Anwendungen wurde eine zeitabhängige DFT (*time dependent*, TD-DFT) in das Programm integriert, womit auch angeregte Zustände berücksichtigt werden können. Dies kann für Berechnungen von dynamischen Systemen in „pump-probe“-Experimenten genutzt werden.

## 2.4 Alternative Messmethoden: Grundlagen der optischen Spektroskopie

Sind die äußeren Valenzorbitale eines Moleküls von Interesse, so können deren Elektronen mit Strahlung aus dem sichtbaren (VIS) bis ultravioletten (UV) Bereich in ein höheres LUMO angeregt werden. Entscheidend sind hierbei die Dipolauswahlregeln, welche die optisch nachweisbaren Übergänge vorgeben. Die Absorption der optischen Strahlung erfolgt in Banden, da eng aneinander liegende Absorptionslinien der einzelnen Niveaus durch elektronische Schwingungen und Rotationen im Molekül miteinander koppeln.

Die UV-VIS Spektren der hier untersuchten Porphyrine sind durch ausgeprägte Absorptionsbanden im Wellenlängenbereich um 400 nm und um 600 nm gekennzeichnet, wobei die Bande bei 400 nm (Soret oder B-Bande) einem Übergang vom Grundzustand  $S_0$  in den zweiten angeregten Singulett-Zustand  $S_2$  entspricht und die längerwellige Q-Bande bei 600 nm einem Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Singulett-Zustand  $S_1$ . Für B- und Q-Banden sind  $\pi-\pi^*$  Übergänge verantwortlich, die zum Beispiel im Rahmen des Vier-Orbital-Modells von Martin Gouterman [4] erklärt werden können.

Wie in Abbildung 2.9 zu sehen, liegen zwei entartete Dipolübergänge in x und y Richtung<sup>5</sup> im Porphyrinmolekül vor. Die optisch erlaubten Übergänge finden zwischen den zwei energetisch am höchsten besetzten (HOMO, HOMO -1) und den

---

<sup>5</sup>Orientierung innerhalb des Porphyrinmoleküls

zwei energetisch am tiefsten unbesetzten Zuständen (LUMO, LUMO+1) statt. Das Metall-Zentralatom im Porphyrin und die Substituenten sind dabei maßgeblich für die absorbierende Wellenlänge der Q-Bande und deren Intensität verantwortlich. Die geltenden Auswahlregeln und die Anregung von vibronischen Zuständen innerhalb des Moleküls führen zu einer Aufspaltung der Q-Bande in eine  $Q_x$ - und  $Q_y$ -Bande.

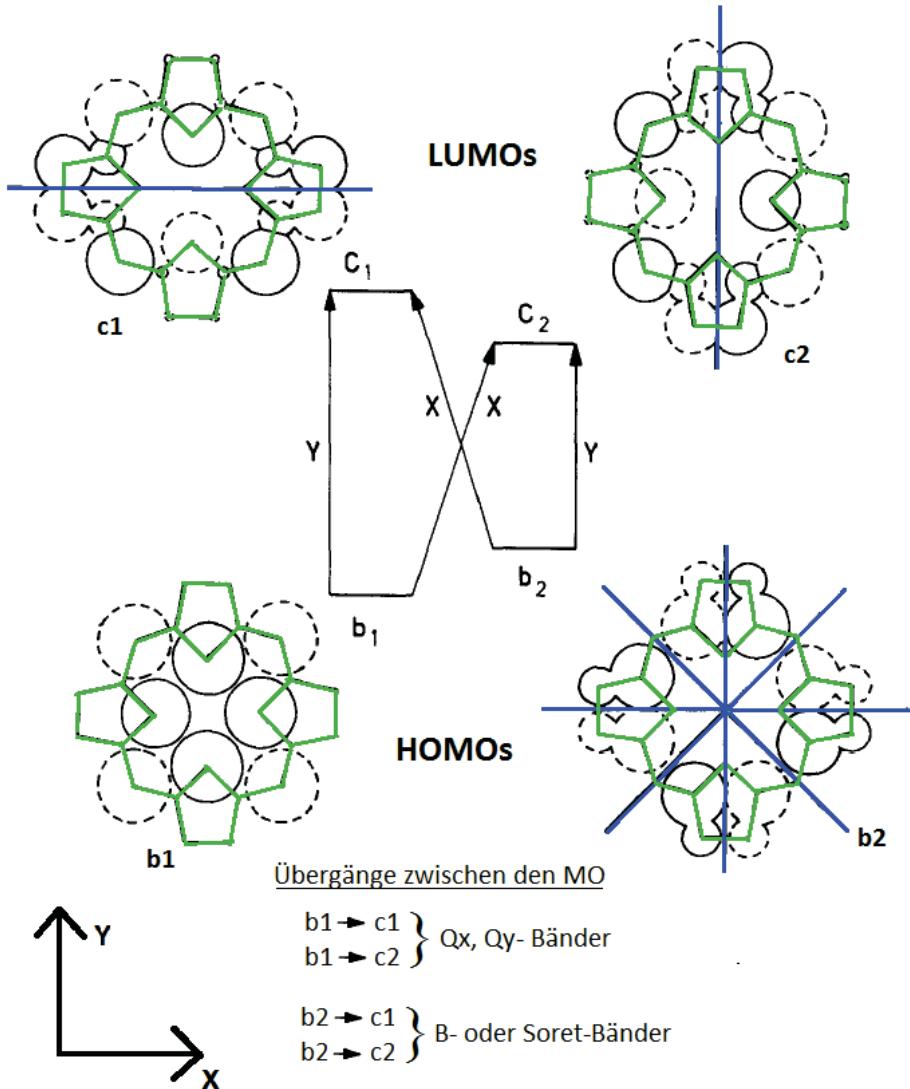


Abbildung 2.9: Die Porphyrinring-Grundstruktur (grün) und die Verteilung der MO, welche zur Entstehung der Absorptionsbanden beitragen (4-Orbital-Modell, Mitte). Durchgezogene und gestrichelte Linien der MO stehen für unterschiedliche Vorzeichen. Die blauen Linien markieren Symmetrieachsen (nach [4]).

## Kapitel 3

# Transfer: NEXAFS-Spektroskopie im Labor

Im nachfolgenden Kapitel wird die BLiX-LPQ als laborbasierte Röntgenquelle zur Erzeugung weicher Röntgenstrahlung im Bereich von 100 eV bis 1,2 keV vorgestellt. Dazu gehört neben der Optimierung des Laserstrahlengangs auch eine Studie zum angepassten Targetmaterial hinsichtlich der Anwendung der LPQ in der Röntgenabsorptionsspektroskopie. Zur Aufnahme der Absorptionsspektren werden zwei Spektrometerkonzepte vorgestellt, mit denen NEXAFS-Spektroskopie im Transmissionsmodus im Labor realisiert werden kann. Der Reflexionsgitterspektrograph und das Reflexionszonenplatten-Spektrometer unterscheiden sich in dem von ihnen abgebildeten spektralen Bereich, ihrer energetischen Auflösung und der benötigten Belichtungszeit für aussagekräftige Absorptionsspektren.

### 3.1 Die laserinduzierte Plasmaquelle am BLiX

Die LPQ des BLiX erzeugt polychromatische Strahlung vom extremen ultravioletten Bereich (XUV) bis hin zur weichen Röntgenstrahlung und umfasst dabei den Energiebereich von 100 eV bis 1,2 keV [32, 70]. Die Erzeugung der Strahlung beruht dabei auf der Wechselwirkung hochintensiver gepulster Infrarot-Laserstrahlung mit dem verwendeten Targetmaterial.

#### 3.1.1 Das Lasersystem

Um ein heißes, dichtes Plasma zu erzeugen, welches Röntgenstrahlung in dem geforderten Emissionsbereich emittiert, benötigt man Laserstrahlung hoher, mittlerer Leistung und ausreichend hoher Intensität (siehe hierzu Kapitel 2.1.1). Um der

P脉冲持续时间	Repetitionsrate	max. Energie @ 100 Hz	Laserfokus	M <sup>2</sup>
1 ns	100/200 Hz	250 mJ	14 x 17 μm <sup>2</sup>	<1,2
240 ps	"	50 mJ	-	s.o.
10 ns	"	450 mJ	-	s.o.

Tabelle 3.1: Die Laserparameter des Scheibenlasersystems. Zum Vergleich sind die anderen möglichen Pulsdauern und die maximalen mittleren Ausgangsenergien ebenfalls angegeben.

Anforderung einer über mehrere Stunden stabil laufenden LPQ gerecht zu werden, entschied man sich für ein kommerzielles Scheibenlasersystem der Firma TRUMPF GmbH & Co. KG. Dieses findet in seiner Grundkonfiguration vornehmlich Einsatz in industriellen Einrichtungen und lässt Betriebszeiten von 24 Stunden an 7 Tagen der Woche zu.

In Kooperation mit dem Max-Born-Institut (MBI) wurde der Laser bezüglich seiner Parameter zur Erzeugung weicher Röntgenstrahlung modifiziert und basiert auf dem Konzept eines regenerativen Verstärkers [71, 72]. Hier wird ein zunächst schwächer Initiatorpuls (Seedpuls) von wenigen  $\mu\text{J}$  durch mehrmaliges Durchlaufen des Resonators und des laseraktiven Mediums auf eine Endenergie von mehreren 100 mJ verstärkt. Das laseraktive Medium besteht aus einer dünnen mit Ytterbium dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Kristallscheibe (Yb:YAG). Diese fungiert als *aktiver Spiegel*, da sie einen der Endspiegel im Resonator darstellt (siehe Abbildung 3.1). Ein besonderes Kennzeichen des Scheibenlasers ist seine hohe thermische Stabilität durch eine homogene und großflächige Kühlung der nur wenige 100  $\mu\text{m}$  dicken Kristallscheibe. Die Ausbildung einer thermischen Linse<sup>1</sup> wird reduziert, da der thermische Fluss<sup>2</sup> parallel zur Lichtausbreitung stattfindet und somit senkrecht zur Lichtausbreitung kein beziehungsweise ein sehr geringer thermischer Gradient am aktiven Medium vorliegt [20].

Die gepulste, infrarote Laserstrahlung (1030 nm) wird mit einer Repetitionsrate von 100 Hz erzeugt. Eine Steigerung auf 200 Hz ist möglich, resultiert aber in einer geringeren Intensitätsstabilität (100 Hz: 2 %, 200 Hz: 4 %) und wird in dieser Arbeit nicht verwendet. In der Originalkonfiguration des Systems wird der Laser mit einer Seediode betrieben, welche Pulse mit einer Länge von 10 ns emittiert. Hinsichtlich der für die zu erzeugende Röntgenstrahlung von 1 keV benötigten Leistungsdichte

<sup>1</sup>Modifikation des Brechungsindex durch inhomogene Temperaturverteilung innerhalb des laseraktiven Mediums

<sup>2</sup>Abtransport der Wärme aus der aktiven Pumpzone der Scheibe

an der Oberfläche des Targets muss die Pulsdauer jedoch kürzer sein. Hierfür wurde in Zusammenarbeit mit dem MBI, dem Ferdinand-Braun-Institut, Berlin und der Picolas GmbH, Aachen eine Distributed Bragg Reflector (DBR)-Laserdiode [73] entwickelt, welche Pulse mit einstellbarer Pulslänge von 1 ns oder zwischen 200 - 300 ps erzeugt. Die mit 1 ns Pulsdauer erzielte maximale mittlere Energie des Lasers liegt bei 250 mJ. Eine ausführliche Beschreibung des Systems ist in [20] nachzulesen. Eine Auflistung der Betriebsparameter und weiterer Kenngrößen des Lasersystems sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

### 3.1.2 Optimierung des Laser-Strahlengangs

Zur Erzeugung von Röntgenphotonen mit einer Energie von 1 keV muss eine Elektronentemperatur von etwa 350 eV im Plasma vorliegen. Dies kann durch die Fokussierung des Laserstrahls erreicht werden, wobei der Laserfokus  $R_0$  über

$$R(t) = R_0 + v_{exp}t$$

direkt mit der Quellgröße  $R(t)$  und der Expansionsgeschwindigkeit des Plasmas  $v_{exp}$  zusammenhängt [11] ( $v_{exp} \approx 100 \mu\text{m}/\text{ns}$  bei 1 ns Pulslänge). Die Quellgröße ist ein Maß für die energetische und räumliche Auflösung der nachfolgenden Experimente (vergleiche hierzu Abschnitt 3.2), weshalb ein kleiner Laserfokus von wenigen  $\mu\text{m}$  favorisiert wird. Hierzu muss der Strahldurchmesser nach

$$\frac{d_{Fokus}}{2} = M^2 \frac{2\lambda}{\pi} \frac{f}{d_{Strahl}}$$

vor der Fokussierung möglichst groß sein. Eine detaillierte Berechnung der Laserfokusgröße mit den gegebenen Parametern findet sich in [33]. Der vorliegende Laserfokus mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von  $(14 \pm 1) \times (17 \pm 1) \mu\text{m}^2$  wird mit einem zuvor aufgeweiteten Laserprofil von etwa  $(37 \pm 2) \text{ mm}$  Durchmesser erzielt. Im Laserfokus werden Leistungsdichten im Bereich von  $1-2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  erreicht. In einem ersten Strahlengangkonzept wurde der Strahldurchmesser einmalig über ein Linsensystem aus Aufweitungs- und Parallelisierungslinse um den Faktor 7 von 5 mm auf 35 mm aufgeweitet. Im Betriebsablauf zeigte die Teilstrecke mit einem Strahldurchmesser von 5 mm jedoch eine erhöhte Anfälligkeit für Schäden an den optischen Elementen aufgrund der hohen Flächenleistungsdichte. Äußere Einflüsse, wie zum Beispiel Staubpartikel, führten vermehrt zu Einschüssen auf den Spiegeln und Linsen.

Um die Leistungsdichte auf den optischen Elementen möglichst gering zu halten, wird in einer Strahlengangoptimierung eine frühzeitige, zweistufige Aufweitung des

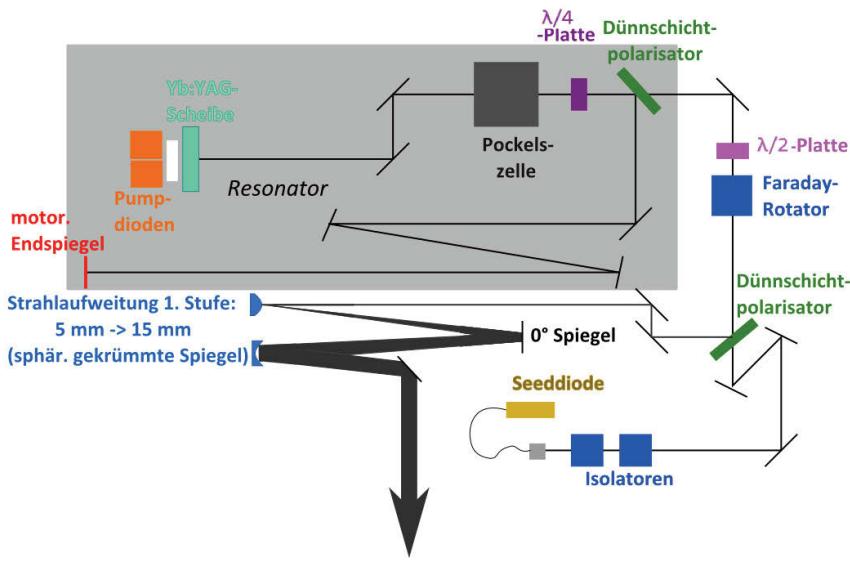


Abbildung 3.1: Der erste Teil des Laserstrahlengangs in der Reinraumumgebung. Neben den einzelnen Komponenten des Lasersystems ist auch die erste Stufe der Strahlaufweitung durch sphärische Spiegel dargestellt.

Lasers realisiert (siehe Abbildungen 3.1 und A.1).

In der abgeschlossenen Reinraumumgebung wird der Laserstrahl zunächst über sphärisch gekrümmte Spiegel um einen Faktor 3 von 5 mm auf 15 mm Durchmesser aufgeweitet. Damit wird die Teilstrecke, bei der der Laser den kleinen Durchmesser von 5 mm aufweist, möglichst kurz gehalten und befindet sich in der vor äußerer Einwirkungen geschützten Umgebung. Im weiteren Verlauf wird der Laserstrahl durch eine Linsenaufweitung erneut um einen Faktor 2,5 vergrößert und hat anschließend einen Durchmesser von  $(37 \pm 2)$  mm (siehe hierzu Abbildung A.1).

Im Vergleich zur Leistungsdichte eines Strahldurchmessers von 5 mm konnte diese durch die Optimierung auf 11 % bei 15 mm, beziehungsweise auf 2 % bei 37 mm Strahldurchmesser reduziert werden (siehe Tabelle 3.2).

Strahldurchmesser / mm	Flächenleistungsdichte / W/cm <sup>2</sup>
5	$1,0 \cdot 10^9$
15	$1,1 \cdot 10^8$
37	$1,8 \cdot 10^7$

Tabelle 3.2: Die Flächenleistungsdichten, welche bei einer mittleren Laserleistung von 20 W und bei verschiedenen Laserstrahldurchmessern erzeugt werden.

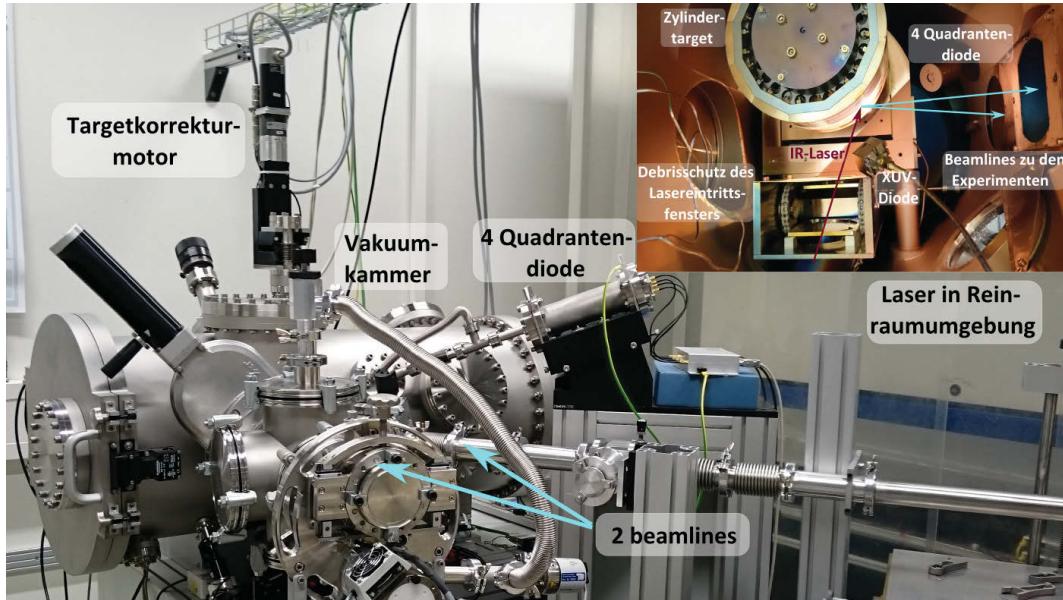


Abbildung 3.2: Laserbasierte Plasmaquelle des BLiX für den weichen Röntgenbereich. Inset: Blick in die Vakuumkammer mit dem Festkörpertarget.

### 3.1.3 Die Laser-Plasmaquelle

Bei der BLiX-LPQ handelt es sich um eine laserbasierte Plasmaquelle, die mit einem Festkörpertarget hoher Ordnungszahl ausgestattet ist. Im Vergleich zu anderen Konzepten laserinduzierter Plasmaquellen (Gas-puff-Target [74] oder Liquid-Jet [29]) zeichnet sie sich durch ihre langen Betriebszeiten von mehreren Stunden aus. Zudem ist die kleine Quellgröße mit einem Durchmesser von  $40 - 60 \mu\text{m}$  hervorzuheben, welche maßgeblich für die Energieauflösung nachfolgender Spektrometer und Experimente ist. Die Repetitionsrate von 100 Hz führt zu einer Steigerung des mittleren Röntgenphotonenfluxes und ermöglicht einen kontinuierlichen Betrieb der LPQ, im Gegensatz zu Quellenkonzepten, bei denen nur die Akkumulation von Einzelschüssen möglich ist [30]. Die Konstruktion der Plasmakammer, ebenso wie die gewählten Quellenparameter ermöglichen es, mit dieser LPQ verschiedene röntgenspektroskopische Methoden im Labor zu realisieren.

#### Konzept und Stabilität

Die BLiX-LPQ, wie sie in Abbildung 3.2 zu sehen ist, ist mit einem Festkörperzylinder ausgestattet, welcher um die eigene Achse rotiert und nach jeder vollen Umdrehung einen Vorschub von  $100 \mu\text{m}$  erfährt. Damit ist gewährleistet, dass für jeden Laserschuss eine unbehandelte, frische Targetoberfläche zur Verfügung steht.

Die Qualität der Targetoberfläche ist ein kritischer Faktor in Bezug auf die örtliche Quellpunktstabilität [20]. Die Stabilität der Quelle wird während des Betriebs durch eine pinhole-Kamera mit 4-Quadrantendiode (4 QD) überwacht. Damit werden sowohl relative Intensitäten als auch Quellschwankungen aufgenommen und die Informationen bezüglich der Quellposition an den Targetkorrekturmotor<sup>3</sup> zurückgekoppelt. Damit kann die Position der Quelle in vertikaler Richtung korrigiert und stabilisiert werden. Die so erzielte örtliche Stabilität der Quelle liegt im Bereich von wenigen  $\mu\text{m}$  innerhalb mehrerer Stunden Betriebszeit [32].

Die LPQ kann in zwei verschiedenen Betriebsmodi genutzt werden:

1. Beim **kontinuierlichen Betrieb** der LPQ wird der Targetzylinder mit konstanter Geschwindigkeit rotiert und der Laser durchgehend mit 100 Hz Repetitionsrate auf das Target fokussiert. In diesem Modus werden längere Messzeiten realisiert.
2. Der **Einzelschuss-** oder **Single Shot-Modus** wird durch einen im Laser integrierten elektro-mechanischen Shutter (*Thorlabs*) realisiert. Dieser kann mit einer Öffnungszeit von 11 ms so eingestellt werden, dass nur ein Laserpuls mit 1 ns zur Plasmaerzeugung genutzt wird.

Der große Vorteil der beschriebenen LPQ liegt in der Erzeugung gepulster, polychromatischer Röntgenstrahlung und ihrer konzeptionell bedingten Synchronisation von Laser- und erzeugtem Röntgenpuls. Diese Eigenschaften geben eine Zeitstruktur vor, die bei der Untersuchung von dynamischen Prozessen genutzt werden kann. Ergebnisse einer vergleichbaren Messmethode sind an der europäischen Synchrotronstrahlungsquelle (*European Synchrotron Radiation Facility*, ESRF) erst kürzlich veröffentlicht worden [75]. Bei dieser wird die Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung zu Einzelschuss-XAS-Experimenten genutzt. Der Begriff „Zeitstruktur“ bezieht sich hierbei auf die zeitliche Länge eines Bunches<sup>4</sup> (etwa 100 ps), welche mit der LPQ äquivalenten Größe der Pulslänge vergleichbar ist. Bei den in [75] gezeigten Ergebnissen handelt es sich um proof-of-principle XAS-Messungen an Metallfolien, um die Methode zu validieren.

Bei zeitaufgelösten „pump-probe“ XAS-Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung wird die Zeitskala bisher meist durch die Länge des anregenden optischen Laserpulses („pump“) bestimmt und nicht durch die Röntgenstrahlung, mit der das angeregte System untersucht wird („probe“). Außerdem sind alle Einzelschuss-Konzepte

---

<sup>3</sup>Der Targetkorrekturmotor ändert die vertikale Position des Targets.

<sup>4</sup>beschleunigtes Elektronenpaket

an Synchrotronstrahlungsquellen bisher nur im harten Röntgenbereich etabliert. Am Synchrotron realisierte Konzepte, bei denen ebenfalls die Bezeichnung „Single Shot“ verwendet wird, beziehen sich meist auf die Nutzung von breitbandiger Synchrotronstrahlung, dem sogenannten „white“ oder „pink beam“, welche nach Transmission durch die Probe durch ein dispersives Element energetisch aufgespalten wird. Die Detektion des Signals erfolgt über einen ortsauf lösenden Detektor. Eine als „Dispersive EXAFS“ bezeichnete Methode wird durch die benötigte Belichtungszeit für ein aussagekräftiges Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) bestimmt, welche im Bereich von mehreren  $10 \mu\text{s}$  liegt [76–79]. Alternativ bietet das Konzept des „Quick Scanning EXAFS (QEXAFS)“, bei dem die Energie sehr schnell über piezo-gesteuerte Monochromatoren geändert werden kann, Messzeiten im ms-Bereich [80, 81]. Damit ähnelt die gepulste Strahlung der LPQ eher der zeitlichen Strahlungscharakteristik eines FELs. Sie unterscheiden sich jedoch um mehrere Größenordnungen in der Brillanz, den Zeitskalen (fs-Pulse) und der Kohärenzeigenschaft der FEL-Pulse. Im Rahmen einer vorangegangenen Masterarbeit [20] wurden an der LPQ XAS-Messungen an verschiedenen K-Absorptionskanten leichter Elemente und L-Kanten von Übergangsmetallen als proof-of-principle Messungen durchgeführt. Die XAS-Spektren der Kohlenstoff K-Absorptionskante dünner Polymer-Folien zeigten trotz nicht optimaler Probendicke (500 nm und 1  $\mu\text{m}$ ) bereits charakteristische Strukturen. Diese Ergebnisse und die Tatsache, dass Kohlenstoff als wichtigster Bestandteil organischer Substanzen NEXAFS-Untersuchungen in einer Vielzahl unterschiedlicher Forschungsfelder ermöglicht, führte zu dem Entschluss, die LPQ und die Spektrometer für die NEXAFS-Spektroskopie von leichten Elementen zu optimieren.

### Wahl des Targetmaterials

Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, hängt die Emissionscharakteristik eines Plasmas neben den Laserparametern auch vom Targetmaterial ab. Je höher die Ordnungszahl des verwendeten Mediums ist, desto kontinuierlicher erscheint das erzeugte Spektrum [26, 27, 70]. Diese kontinuierlichen Spektren eignen sich besonders zur XAS.

In der Standardkonfiguration ist die Quelle mit einem Kupfertarget ausgestattet. Die damit erzeugte Röntgenemission ist durch einen kontinuierlichen, breitbandigen Bremsstrahlungsuntergrund über den spektralen Bereich von 1,2 keV bis 100 eV charakterisiert, welcher für die XAS genutzt werden kann [70].

Dieses breitbandige Spektrum wird von einer sehr intensiven Linienemission mehrfach ionisierter Kupferatome überlagert, welche zur Röntgenemissionsspektroskopie (XES) genutzt werden kann [82] (siehe auch Abbildung 3.3).

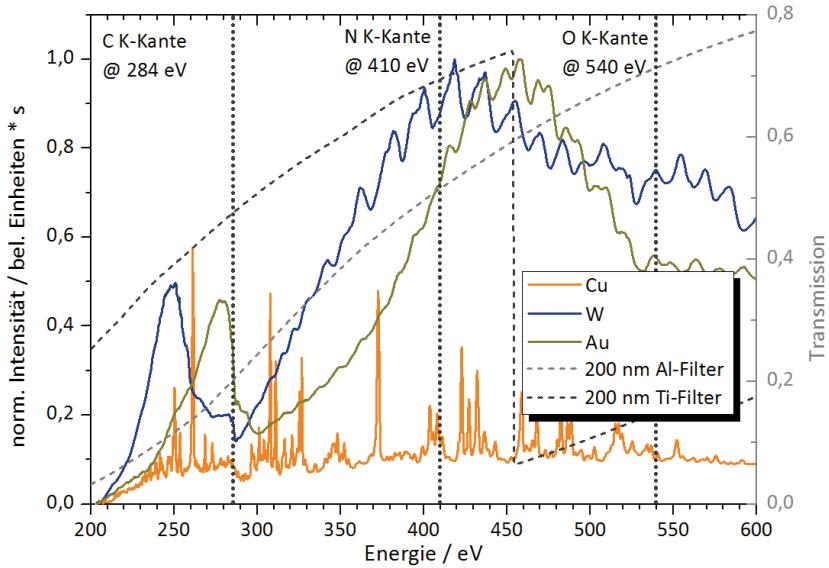


Abbildung 3.3: Die Röntgenemission von 200 eV bis 600 eV des Kupfer (Cu)-, Wolfram (W)- und Gold (Au)-Targets. Die kontinuierlicheren Spektren von W und Au sind für NEXAFS-Untersuchungen der leichten Elemente geeigneter. Die Transmissionen der verwendeten Al- und Ti-Filter sind ebenfalls dargestellt.

Bei einer Studie zum optimierten Targetmaterial für XAS-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit M.Sc. Adrian Jonas verschiedene dünne Metallfolien (Zinn (Sn), Palladium (Pd), Tantal (Ta), Wolfram (W) und Gold (Au)) auf das Kupfertarget aufgebracht. Die Foliendicken betrugen 100  $\mu\text{m}$  und 50  $\mu\text{m}$  für die Au-Folie, womit gewährleistet werden sollte, dass das darunterliegende Kupfer nicht zur Plasmaformation und Röntgenemission beiträgt. Für die NEXAFS-Messungen an der Kohlenstoff K-Kante bei 284 eV [37] haben sich W und Au als aussichtsreichste Materialien herausgestellt. Ihre Emissionsspektren mit besonders hoher und kontinuierlicher Intensität im Bereich von 200 - 600 eV sind in Abbildung 3.3 gezeigt.

### 3.2 Spektrometerkonzepte

Als Spektrometer wurden zwei Konzepte verwendet, die sich hinsichtlich ihrer energetischen Auflösung und des detektierbaren Energiebereichs unterscheiden. Zum einen wurde ein Reflexionsgitterspektrograph (VLS) verwendet, welcher für einen breiten Energiebereich von 1,2 keV bis 250 eV genutzt werden kann. Zum anderen wurde ein speziell an die LPQ angepasstes Reflexionszonenplatten-Spektrometer (RZP) genutzt, welches für NEXAFS-Untersuchungen an der Kohlenstoff und Stickstoff K-Absorptionskante optimiert ist. Bei beiden Spektometern werden die NEXAFS-

Untersuchungen im Transmissionsmodus durchgeführt (vergleiche Kapitel 2.2.1). Kernstücke der Spektrometer sind die dispersiven Gitterstrukturen, die die polychromatische Strahlung nach der Gittergleichung [83]

$$d_m = m \cdot \lambda = g \cdot (\sin\phi_1 - \sin\phi_2) \quad (3.1)$$

$d_m$ : Gangunterschied,  $m$ : Beugungsordnung,  $\lambda$ : Wellenlänge,  $g$ : Gitterkonstante,  $\phi_1, \phi_2$ : Einfalls- und Reflexionswinkel

in ihre spektralen Anteile zerlegt. Das Auflösungsvermögen wächst dabei mit der Beugungsordnung und der Anzahl ausgeleuchteter Gitterlinien  $N$  [83]:

$$\Delta E/E = m \cdot N \quad (3.2)$$

Um ein NEXAFS-Spektrum zu erhalten, muss neben dem Proben- auch ein Referenzspektrum aufgenommen werden, wozu die Probe aus dem Strahlengang entfernt wird. Bei beiden Spektrometerkonzepten ist dies durch einen Probenhalter realisiert, der sich an einer manuellen Lineardurchführung befindet. Eine Übersicht der Spektrometerspezifikationen (Tabelle 3.4) und ein Vergleich der Konzepte wird am Ende des Kapitels gegeben.

### 3.2.1 Reflexionsgitterspektrograph: großer Energiebereich mit moderater Energieauflösung

Der **Reflexionsgitterspektrograph** in Abbildung 3.4 zeichnet sich durch seine kompakte Bauweise aus, welche an die Designabstände des verwendeten Reflexionsgitters der Firma Hitachi High Technologies America (Seriennummer 001 0450) angepasst ist (Quelle/Spalt - Gitter: 237 mm, Gitter - CCD: 235,3 mm) [84]. Die Konstruktion des Spektrographen erfolgte innerhalb der Arbeitsgruppe durch M.Sc. Daniel Grötzsch. Die vom Eintrittsspalt (vertikal: 100  $\mu\text{m}$ , horizontal: 3 mm) kommende polychromatische Strahlung wird bei der Reflexion am sphärisch gekrümmten Reflexionsgitter (2400 l/mm) in ihre energetischen Anteile zerlegt. Der technisch bedingte größere Abstand zwischen Quelle und Gitter, sowie die Verwendung des Eintrittsspalts führen jedoch zu einer Reduzierung des effektiv genutzten Raumwinkels und somit zu einer nicht optimalen Nutzung des Spektrographen. Hierauf wird in Abschnitt 3.2.3 näher eingegangen.

Die Kombination von Krümmung und variierenden Gitterlinienabständen (*variable line-spaced reflection grating*, VLS) führt dazu, dass das Spektrum tangential in die Detektorebene reflektiert wird. Ein solches Spektrometerdesign wird daher auch *flat-field* Spektrometer genannt, da das Spektrum auf einen Flächendetektor, wie einer



Abbildung 3.4: Reflexionsgitterspektrograph für ein VLS-Gitter der Firma Hitachi (rechts). Die maximale Abmessung des Spektrographen vom Eintrittsspalt bis zum CCD-Kamera beträgt weniger als 50 cm und kann den spektralen Bereich von 250 eV bis 1,2 keV abbilden.

CCD-Kamera, abgebildet werden kann. Eine detaillierte Beschreibung der Konstruktion und Justage ist in [85] zu finden.

Durch das verwendete Hitachi-Reflexionsgitter kann ein relativ großer Energierbereich von 1,2 keV bis 250 eV auf einen kleinen Detektorausschnitt abgebildet werden. In diesem Fall handelt es sich bei dem genutzten Detektor um einen  $1'' \times \frac{1}{4}''$  großen Sensor-Chip einer CCD-Kamera der Firma greateyes GmbH (GE 2048 512 BI).

Die energetische Auflösung des VLS-Spektrographen liegt zwischen  $E/\Delta E = 250$  in der 1 keV Region und  $E/\Delta E = 450$  im niederenergetischen Bereich der Kohlenstoff K-Absorptionskante (284 eV) [32].

### 3.2.2 Reflexionszonenplatten-Spektrometer: hochauflösende NEXAFS-Untersuchungen mit der LPQ

Bei dem optimierten Spektrometer kommen **Reflexionszonenplatten** (RZP) als disperse Elemente zum Einsatz. Die Berechnung der Zonenplattenparameter, die Realisierung des Spektrometers und dessen Charakterisierung sind Teil der Masterarbeit von M.Sc. Wjatscheslav Martyanov [86]. Die Strukturen sind für hochauflösende NEXAFS-Untersuchungen an der Kohlenstoff K-Kante bei 284 eV (C-Struktur) und der Stickstoff K-Kante bei 410 eV (N-Struktur) konzipiert und mit ihren Designparametern speziell an die BliX-LPQ angepasst. Die RZPs wurden in Kooperation mit dem Institut „Nanometeroptik und Technologie“ von Prof. Dr. Alexei Erko am Helmholtz-Zentrum Berlin entwickelt und hergestellt [87–90]. RZPs finden Einsatz in Spektrometern sowohl an Großgeräten [89, 91] als auch im Labor [92]. In Abbil-

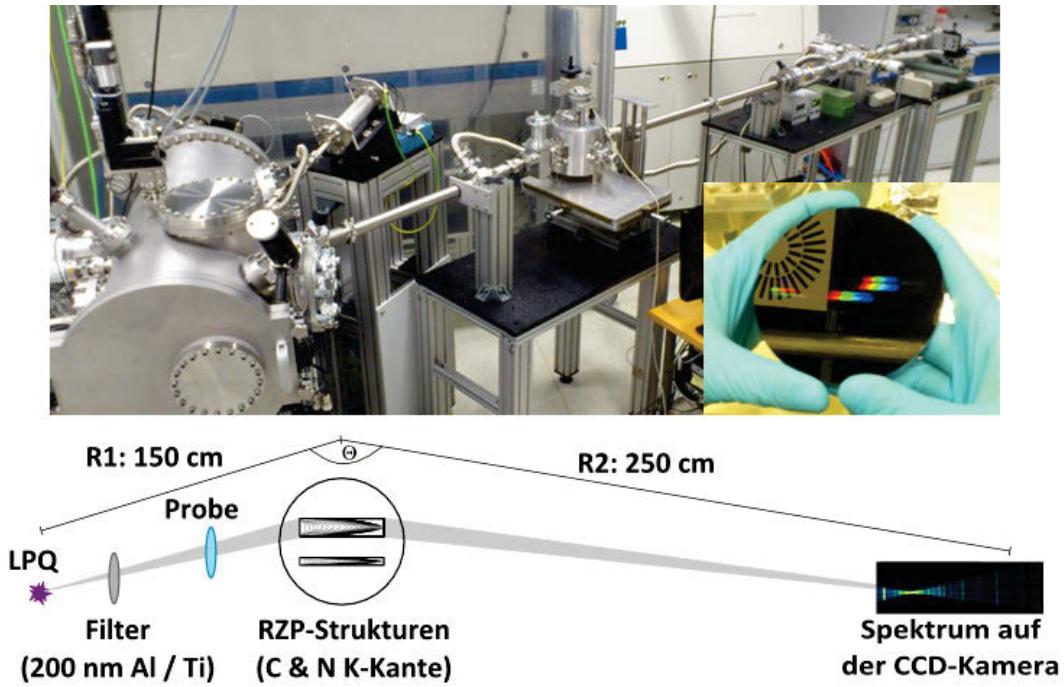


Abbildung 3.5: Das für die LPQ optimierte Reflexionszonenplatten-Spektrometer ist für hochauflösende NEXAFS-Untersuchungen an der Kohlenstoff und Stickstoff K-Kante konzipiert.

dung 3.5 ist der Aufbau des Spektrometers im BLiX-Labor und eine Aufnahme der RZP-Strukturen gezeigt.

Reflexionszonenplatten sind eine geometrische Variante der Fresnelschen Transmissions-Zonenplatten und kombinieren die Eigenschaft eines Gitters, Strahlung spektral zu zerlegen, mit der einer Linse, Strahlung zu fokussieren. Das Prinzip ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

Die auftreffende Strahlung wird über konstruktive Interferenz nach der Bragg-Gleichung an den gekrümmten Gitterlinien, welche der Form ebener Schnitte durch Ellipsoide außerhalb der optischen Achse entsprechen, reflektiert. Somit kann eine bestimmte Energie abhängig von den gewählten Abständen R1 und R2 zwischen Quelle (erster Brennpunkt A1 der Ellipsoide), Zonenplatte und Detektor in die Detektorebene (zweiter Brennpunkt A2 der Ellipsoide) fokussiert werden. Einen Spezialfall stellen die *Off-axis* RZPs dar, bei denen ein Ausschnitt der RZPs außerhalb ihres Zentrums gewählt wurde. Dadurch lässt sich die 0. Beugungsordnung räumlich von der 1. Beugungsordnung trennen [90].

Die Fokussierung führt zu einem deutlich besseren Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zum VLS-Spektrographen (bei gleicher Belichtungszeit und unter Berücksich-

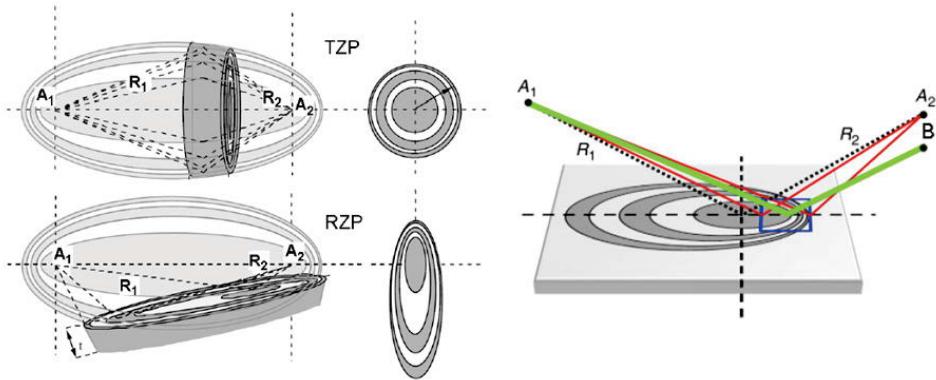


Abbildung 3.6: Prinzip der Fresnelschen Zonenplatten in Transmission (TZP) und Reflexion (RZP). Links: Schnitte durch die Ellipsoiden mit den Brennpunkten A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> für die jeweilige Geometrie (R<sub>1</sub>: Abstand Quelle (A<sub>1</sub>) - Zonenplatte, R<sub>2</sub>: Abstand Zonenplatte - Detektor (A<sub>2</sub>)). Rechts: Der blau markierte Bereich kennzeichnet den Ausschnitt einer RZP für eine Off-axis Variante außerhalb des Zentrums der RZP. Dadurch wird die Direktreflektion der 0. Ordnung (grün) räumlich von der Reflektion der 1. Ordnung (rot) getrennt (entnommen aus [87] und [90]).

tigung der nicht optimalen Nutzung des VLS-Spektrographen). Zudem liefert das RZP-Spektrometer eine verbesserte energetische Auflösung an der Fokusposition. Der Fokus  $dx_{eff}$  der RZP ist eine vergrößerte Abbildung der Quelle und geht nach

$$\frac{E}{\Delta E} = \frac{R_2 E}{dx_{eff} d \cdot \sin \beta} \quad (3.3)$$

in die energetische Auflösung ein, wobei  $R_2$  der Abstand zwischen Mittelpunkt der RZP und Detektor,  $E$  die zu fokussierende Energie,  $d$  die Gitterperiode (1000 l/mm) und  $\beta$  der Reflexionswinkel vom Mittelpunkt der Zonenplatte ist. Eine kleine Quellgröße der LPQ ist somit für eine hohe Energieauflösung erstrebenswert. Mit einer angenommenen Quellgröße von 60  $\mu\text{m}$  [32] erzielen die entwickelten RZPs eine theoretische Auflösung von  $E/\Delta E = 1024$  an ihren fokalen Energiepositionen (C K-Kante: 284 eV, N K-Kante: 410 eV). Experimentell konnte eine Auflösung  $E/\Delta E = 950$  erreicht werden, was in diesem Spektralbereich etwa 0,3 eV - 0,4 eV entspricht. Der abgebildete Energiebereich der C-Struktur erstreckt sich von 255 eV bis 440 eV und erfasst somit auch noch die N K-Absorptionskante. Die N-Struktur bildet den spektralen Bereich von 360 eV bis 620 eV ab.

Um die maximale Energieauflösung über den gesamten abgebildeten Spektralbereich zu erhalten, ist das Spektrometer mit einer einstellbaren Apertur versehen. Diese ist über eine Schneide realisiert, welche an die RZP-Struktur heran- und weggefahren

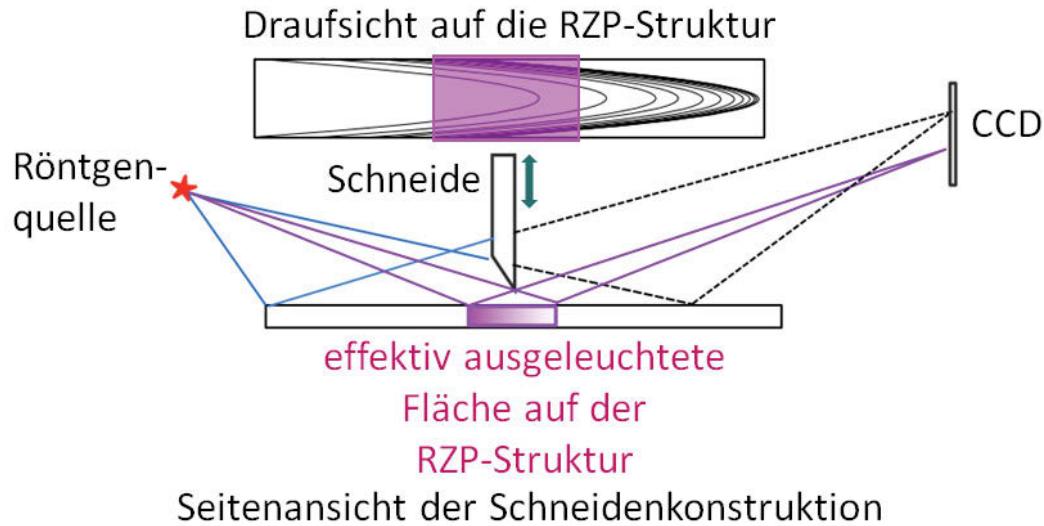


Abbildung 3.7: Schema der Schneidenkonstruktion des RZP-Spektrometers.

werden kann (siehe Abbildung 3.7). Die maximale Energieauflösung wird bei minimaler Apertur erreicht, was mit einem Intensitätsverlust auf der CCD-Kamera einhergeht. Hierbei ist die Schneide so dicht an der RZP-Struktur, dass nur noch der mittlere Bereich der RZP beleuchtet wird und zum Spektrum beiträgt. Die produktionsbedingt fehlerhaften Außenbereiche der RZP tragen nicht zum Spektrum bei. Bei maximaler Apertur wird die RZP-Struktur vollständig ausgeleuchtet und deutlich höhere Intensitäten können detektiert werden. Dies beeinflusst die Energieauflösung im Fokus- und damit im Kantenbereich des NEXAFS-Spektrums nicht, in den Bereichen außerhalb des Fokus sinkt die Auflösung jedoch drastisch (siehe hierzu Abbildung 7.5). Beide Konfigurationen werden in dieser Arbeit für NEXAFS-Untersuchungen verwendet. Für eine detaillierte Beschreibung und Berechnung der einzelnen Parameter sei auf [86, 87, 89] verwiesen.

Die fokussierende Eigenschaft der RZP-Strukturen führt zu einer drastischen Reduzierung der Belichtungszeit im Vergleich zum VLS-Spektrographen. Mit diesem Spektrometer ist es möglich, ein Röntgenspektrum zu detektieren, welches durch die Plasmaemission eines einzelnen 1 ns Pulses erzeugt wird. Sogenannte „Single-Shot“-Messungen für NEXAFS-Untersuchungen können also realisiert werden [16].

### 3.2.3 Vergleich der Spektrometer und ihrer Kenngrößen

Um die beiden Spektrometerkonzepte hinsichtlich ihrer Effizienz besser vergleichen zu können, wird in diesem Abschnitt eine Raumwinkelbetrachtung durchgeführt und eine Abschätzung des effektiv gemessenen Probenausschnittes. Es wird unterschieden

zwischen einer optimalen Nutzung des VLS-Spektrometers ohne Eintrittsspalt und einem unendlich großen Detektor (*ohne CCD*), dem VLS-Spektrometer ohne Spalt, aber unter Berücksichtigung der limitierenden CCD-Chip-Abmessungen (*CCD-Chip inkl.*), der Verwendung des VLS-Spektrometers im realen Experiment (*Exp.*) und des RZP-Spektrometers. Eine Übersicht der berechneten Parameter ist in Tabelle 3.4 aufgeführt. Die verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 3.3 erklärt.

Zunächst sei auf den Raumwinkel  $\Omega$  in sr hingewiesen. Hier wird deutlich, dass der VLS-Spektrograph im Experiment sehr ineffektiv genutzt wird. Der Raumwinkel wird durch die Verwendung des Eintrittsspalts und des größeren Abstands zur Röntgenquelle um zwei Größenordnungen reduziert. Dadurch ist er zunächst vergleichbar mit dem Raumwinkel, welcher durch die RZP-Struktur aufgefangen wird. Wird die Reflektivität  $R$  des dispersiven Elementes berücksichtigt, erhält man den effektiven Raumwinkel  $\Omega_{eff}$ , der ein Maß für die zu detektierenden Photonen darstellt. Dieser zeigt nun, dass das RZP-Spektrometer um zwei Größenordnungen effizienter ist als der VLS-Spektrograph. Würde man den VLS-Spektrographen spaltlos betreiben, so könnten auch mit diesem Konzept deutlich kürzere Belichtungszeiten realisiert werden.

Unter der Voraussetzung, dass die LPQ bei einer Energie von 284 eV eine mittlere Brillanz von  $1 \cdot 10^{10}$  Photonen/mm<sup>2</sup> mrad<sup>2</sup> s in 0,1 % Bandbreite (BW) liefert, ist nun eine Abschätzung der tatsächlich auf die Probe treffenden Photonen pro Sekunde beziehungsweise pro Einzelschuss der LPQ möglich. Dabei wird berücksichtigt, dass der mit dem VLS-Spektrometer verwendete 200 nm Al-Filter eine mehr als 50 % geringere Transmission als der 200 nm Ti-Filter an der Kohlenstoff K-Absorptionskante aufweist (siehe auch Abbildung 3.3). Die so effektiv auf die Probe treffenden Photonen liegen damit für die Spektrometerkonzepte etwa eine Größenordnung auseinander. Beachtet man, dass eine sich im Strahlengang befindliche Probe 40-50 % der auftreffenden Strahlung für einen signifikanten Kantensprung absorbiert, dann ist bei etwa 1000 Photonen pro Puls die Aufnahme von aussagekräftigen Spektren im „Single Shot“-Modus der LPQ mit dem RZP-Spektrometer möglich.

Zum Vergleich, die PGM beamline der PTB liefert  $10^8$ - $10^{10}$  Photonen/s im Energiebereich zwischen 280 eV und 430 eV.

Die Spektrometer unterscheiden sich des Weiteren in dem von ihnen gemessenen Probenausschnitt. Unter der Annahme, dass die Probe keine zusätzliche Apertur für die von der LPQ ausgehende Strahlung darstellt, ist der mit dem VLS-Spektrographen untersuchte Probenausschnitt aufgrund der kürzeren Distanz zwischen Quelle und Probe fast einen Faktor 60 kleiner im Vergleich zum Probenausschnitt, welcher mit

dem RZP-Spektrometer gemessen wird. Dies macht den VLS-Spektrographen erheblich sensitiver auf Probeninhomogenitäten. Beim RZP-Spektrometer wird über einen größeren Probenausschnitt gemittelt, was bei einer möglichen quantitativen Auswertung der Probendicke bei einer inhomogenen Probe zu einer größeren Unsicherheit führen würde. Der Probenausschnitt kann jedoch auch hier verkleinert werden, indem der Abstand Quelle - Probe verringert wird.

Der Vergleich der beiden Spektrometer zeigt, dass der VLS-Spektrograph deutlich ineffizienter genutzt wird, als seine Designparameter es zulassen würden. Dennoch bietet er den Vorteil in Belichtungszeiten von unter einer Minute ein Übersichtsspektrum eines weiten Energiebereichs zu detektieren. Dies kann beispielsweise bei Multielementproben hilfreich sein, wenn die verschiedenen Elemente in einer, für eine signifikante Absorption, ausreichenden Konzentration vorliegen. Für eine hochauflösende NEXAFS-Untersuchung der jeweiligen Absorptionskante kann dann das RZP-Spektrometer genutzt werden. Aufgrund der fokussierenden Eigenschaften ist es mit diesem Spektrometer möglich, Einzelschuss-NEXAFS-Messungen zu realisieren, welche den Zugang zu Untersuchungen an angeregten Systemen erlauben.

Parameter	
EB	Energiebereich
Q	Quelle
E	dispersives Element
RW	Raumwinkel
T	Transmission bei 284 eV und 200 nm Filterdicke
$N_{eff}$	effektive Photonenzahl N, welche auf der Probe ankommt
$N_{eff,Puls}$	effektive Photonenzahl N pro Puls bei 100 Hz Repetitionsrate
P	Probe
$A_{eff,Probe}$	effektiv ausgeleuchtete Fläche auf der Probe (gemessener Probenausschnitt)

Tabelle 3.3: Verwendete Abkürzungen der in Tabelle 3.4 aufgeführten Größen.

Parameter	VLS		VLS		RZP
	spaltlos		mit Spalt		C-Struktur
	ohne CCD	CCD-Chip inkl.	Spaltmaße	Exp.	
EB		250 eV - 1,2 keV			260 - 430 eV
E/ $\Delta E$		450 - 250			< 1000
Belichtungszeit				< 20 s	600 ms (15 x) 1 ns
Abstand Q-E	237		757,7	994,7	1500
Abstand E-CCD		235,3			2500
Einfallswinkel $\alpha / {}^\circ$	1,3	1,3	-	1,3	2
disp. Element					
B x L	30 x 50	30 x 50	3,0 x 0,1	30 x 50	7 x 80
Projektion					
B x L	30 x 1,13	6,35 x 1,13	3,0 x 0,1	3,0 x 1,13	7 x 2,79
Raumwinkel $\Omega / \text{sr}$	6,0E-4	1,3E-4	5,2E-7	3,4E-6	8,7E-6
Reflektivität R	2	2	-	2	17
@ 284 eV / %					
$\Omega_{eff} = \Omega \times R / \text{sr}$	1,2E-5	2,6E-6	-	6,9E-8	1,5E-6
$\Omega_{eff} / \text{mrad}^2$	12	2,6	-	0,1	1,5
Brillanz der LPQ		1 x 10 <sup>10</sup> ph / mm <sup>2</sup>	mrad <sup>2</sup> s	0,1% BW	
@ 284 eV					
T / %		20 (Al)			47 (Ti)
$N_{eff} / \text{s}$	3E5	6E4	-	2E3	8E4
$N_{eff,Puls}$	3E3	6E2	-	2E1	8E2
Abstand Q-P				520	820
$A_{eff,Probe} / \text{mm}^2$				0,1	5,8

Tabelle 3.4: Übersicht der Spektrometerspezifikationen bezüglich des Energiebereichs, der Energieauflösung, des Raumwinkels und der detektierten (effektiven) Probenfläche. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Abstände und Abmessungen in mm angegeben.

## Kapitel 4

# Methodische Aspekte der Datenevaluation

Um die mit der LPQ und den Spektrometern erzielten Ergebnisse mit bereits veröffentlichten Arbeiten oder auch vorangegangenen eigenen Experimenten vergleichen zu können, ist eine exakte und nachvollziehbare Datenauswertung von großer Wichtigkeit. Aufgrund verschiedener Eigenschaften der LPQ und der Spektrometer, wird im Folgenden auf verschiedene Aspekte der Datenakquise, der Datenauswertung und dem anschließenden Fitprozedere der NEXAFS-Spektren mit Hilfe des Auswertungsprogramms *ATHENA* [93] eingegangen.

### 4.1 Vom Bild zum Spektrum

Die Spektren der LPQ werden mit einer CCD-Kamera detektiert und liegen je nach Speichereinstellung als Text- und als Bilddatei im .tif-Format vor. Anhand einer exemplarischen Bilddatei einer Messreihe wird überprüft, ob die Bilder um einen festen Winkel gedreht werden müssen (siehe Abbildung 4.1). Diese Rotation korrigiert eine nicht exakte Ausrichtung der CCD-Kamera, die dann für alle Bilder gleich ist. Die Ausrichtung erfolgt anhand der Emissionslinien des Spektrums und nicht an eventuell vorhandenen Strukturen, die durch das Stützgitter des verwendeten Filters entstehen. Im Falle des RZP-Spektrometers weisen alle Emissionslinien eine durch die RZP-Strukturen bedingte Krümmung auf. Im Bereich des Fokus ist diese jedoch aufgrund der geringen räumlichen Ausdehnung zu vernachlässigen. Daher werden fokusnahe Emissionslinien zur optimalen Drehwinkelbestimmung genutzt. In Abbildung 4.1 ist die Krümmung der Linien im äußeren Bereich des CCD-Bildes deutlich zu erkennen.

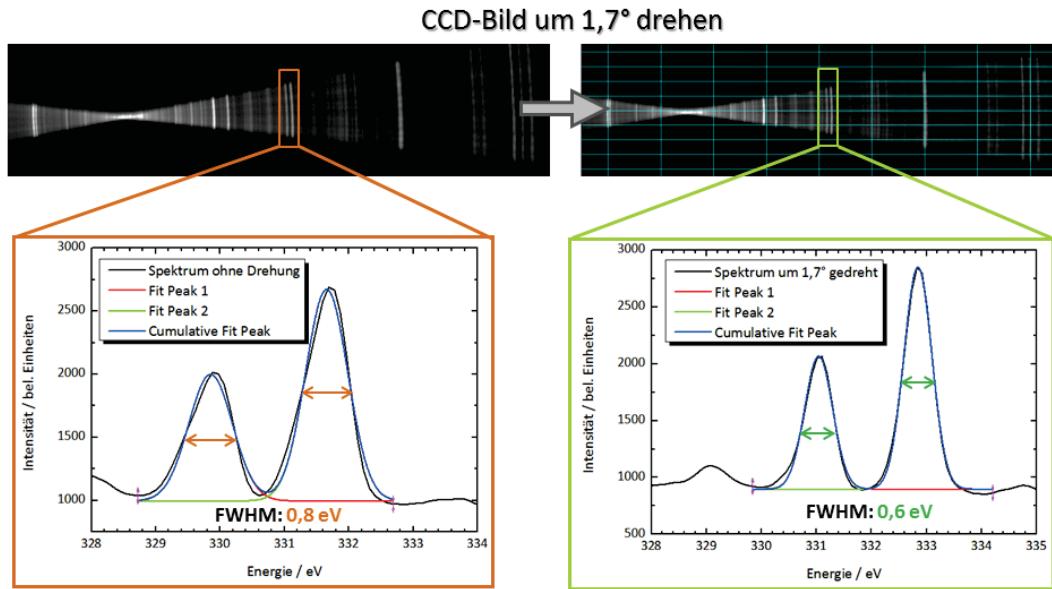


Abbildung 4.1: Einfluss der Bilddrehung auf Energieauflösung und Form der Emissionslinien. Oben: CCD-Bilder ohne (links) und mit Rotationskorrektur (rechts). Unten: Detailbereich des Emissionsspektrums. Ohne Rotation verringert sich die Energieauflösung und die Peaks im Spektrum sind asymmetrisch.

Neben der Rotation muss jedes Spektrum untergrundkorrigiert werden. Dazu wird ein Dunkelbild gleicher Belichtungszeit subtrahiert. Um aus den Aufnahmen, Spektren in der Form „Intensität pro Pixel“ zu erhalten, wird über das gesamte Bild oder ausgewählte Pixelreihen, in denen das Emissionsspektrum zu erkennen ist, summiert. Auf die Anzahl der Pixelreihen muss dabei nicht notwendigerweise normiert werden, so lange in allen Messungen mit und ohne Probe (Referenz) der gleiche Ausschnitt in der Aufnahme gewählt wird.

Wird die Rotationskorrektur nicht angewandt, kommt es durch die Summation der Pixelreihen zu einer Verbreiterung und Asymmetrie der Emissionslinien (siehe Abbildung 4.1), was zu einer auswertungsbedingten Verschlechterung der Energieauflösung führt.

Die genannten Prozessierungsschritte der Rohdaten erfolgen über eine Python basierte Auswertungsroutine für alle .txt-Dateien. Diese liefert dann Spektren in der für die weitere Auswertung gewünschten Form „Intensität pro Pixel“.

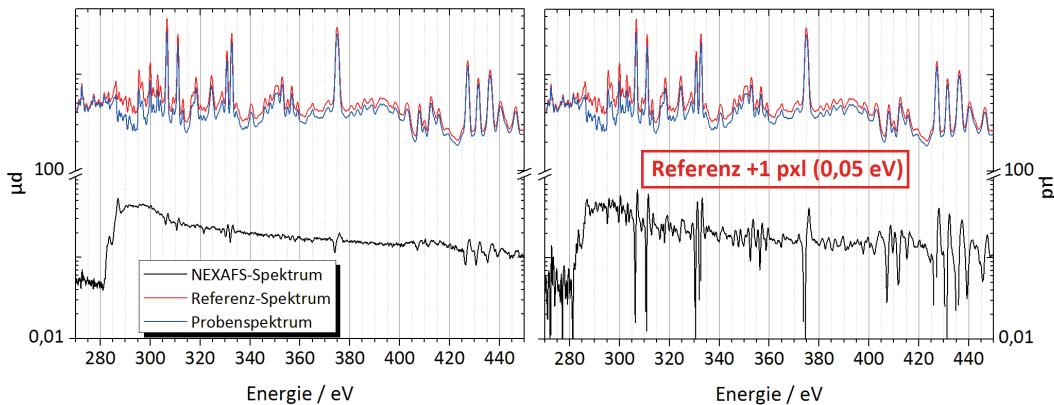


Abbildung 4.2: Artefakte (Überschwinger) im NEXAFS-Spektrum durch einen Versatz zwischen Referenz- und Probenspektrum.

## 4.2 Spektrenversatz durch Quellpunktschwankungen

Örtliche Schwankungen des Quellpunkts sind die Ursache für Verschiebungen des Spektrums auf dem CCD-Chip. Bei der Aufnahme von mehreren Spektren gleicher Belichtungszeit und einer anschließenden Mittelung zur Verbesserung der Statistik und des Signal-Rausch-Verhältnisses muss also darauf geachtet werden, dass die Spektren übereinanderliegen. Dies erfolgt mit den Spektren, welche wie im vorherigen Abschnitt beschrieben erzeugt wurden. Charakteristische Strukturen, wie intensive Emissionslinien oder Absorptionskanten dienen dabei als Anhaltspunkte. Sollte die pixelweise Verschiebung der einzelnen Spektren zu ungenau sein, so müssen die Spektren mit einem Vielfachen der Pixelanzahl (X-Achse) interpoliert werden.

## 4.3 Generieren eines NEXAFS-Spektrums

Um ein NEXAFS-Spektrum zu erhalten, müssen Proben- und Referenzspektren durcheinander geteilt und der negative Logarithmus gebildet werden (Lambert-Beer Gesetz):

$$\mu d = -\ln \left( \frac{I}{I_0} \right)$$

Liegen Proben- und Referenzspektren einer Messreihe nicht exakt übereinander, so entstehen Artefakte. Im Falle des genutzten Kupfertargets erzeugen vor allem die Emissionslinien Artefakte in Form von Überschwingern. Ein Beispiel hierfür ist in der rechten Abbildung 4.2 gezeigt, bei der das Referenzspektrum (rot) um +1 Pixel<sup>1</sup> verschoben ist. Die nicht mehr übereinanderliegenden intensiven Linien führen nach

<sup>1</sup>entspricht einem Versatz von 0,05 eV

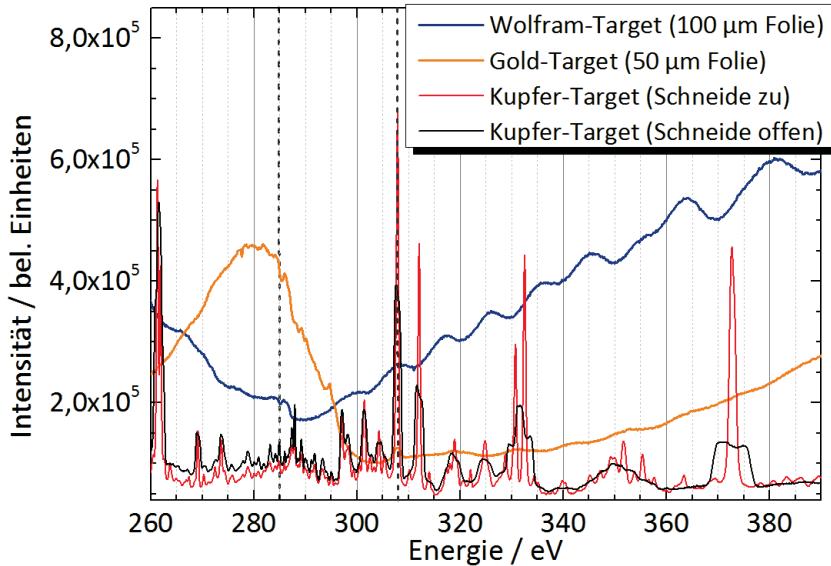


Abbildung 4.3: Emissionsspektren von Kupfer, Gold und Wolfram. Alle Spektren sind mit maximaler Apertur und im Einzelschuss-Modus aufgenommen worden (Ausnahme: rotes Cu-Spektrum mit geschlossener Schneide). Die Stützstellen zur Energiekalibrierung des W- und Au-Spektrums sind markiert (gestrichelte Linien bei 285 eV und 307,9 eV).

der Division der Spektren zu einer Überbewertung der Strukturen der Ausgangsspektren, da die Intensitätsverhältnisse zwischen Proben- und Referenzspektrum im Sinne der vorhandenen Absorption nicht mehr zueinanderpassen. Die kleineren Artefakte in der linken Abbildung entstehen durch eine nach wie vor vorliegende Subpixel-Verschiebungen der Spektren oder eine nicht ausreichende Auflösung der Emissionspeaks.

#### 4.4 Energieachsenkalibrierung

Die Energieachsenkalibrierung erfolgt über die **Identifikation intensiver Kupfer-Emissionslinien** unter zur Hilfenahme von Referenzwerten der NIST-Datenbank (Atomic Spectra Database, ASD [22]). Bei Spektren des RZP-Spektrometers werden ausschließlich 19fach ionisierte Cu-Linien genutzt, da diese die intensivsten Linien im Spektrum darstellen und die in der Datenbank hinterlegten Werte mit einer Unsicherheit von  $\pm 0,01 - 0,05$  eV angegeben werden [94, 95]. Die Kalibrierung erfolgt über einen nichtlinearen Fit mit einem Polynom mindestens vierten Grades und resultiert in einer Unsicherheit der kalibrierten Energieachse von  $\Delta E = 0,2$  eV.

Für die Spektren des VLS-Spektrographen werden Emissionslinien über den gesam-

ten spektralen Bereich ausgewählt. Um die Unsicherheit der Energieachse so gering wie möglich zu halten, wird darauf geachtet, dass es sich bei den Kalibrierungslinien um isolierte, Emissionslinien handelt.

Die **Energieachsenkalibrierung der Wolfram- und Goldspektren** ist mit einer größeren Unsicherheit versehen, da keine intensiven Emissionslinien und keine Datenbankwerte vorliegen. Daher wird auf charakteristische Stützstellen innerhalb der Spektren und einen Vergleich mit einem Cu-Spektrum zurückgegriffen (gestrichelte Linien in Abbildung 4.3). Bei Au kann eine leichte Kohlenstoff-Absorption durch Ablagerungen auf der Zonenplatte bei 285 eV (Position der  $\pi^*$ -Resonanz der C=C-Doppelbindungen, erkennbar als Intensitätseinbruch im Emissionsspektrum) und eine intensive Cu XIX-Emissionslinie bei 307,9 eV genutzt werden. Die Cu-Linie ist sichtbar, weil die 50  $\mu\text{m}$  Au-Folie bei einem Laserpuls mit 200 mJ teilweise durchschossen wird und das erzeugte Plasma einen Anteil des darunterliegenden Kupfers aufweist. Die Cu XIX-Linie liegt zudem im Intensitätsschwächsten Bereich der Au-Emission. Die Unsicherheit der Energieachse wird hier mit  $\pm 0,4$  eV angenommen. Bei der Kalibrierung des W-Emissionsspektrums ist lediglich die Kohlenstoffabsorption der Zonenplatte als Stützstelle zu verwenden. Die Energieachsenunsicherheit ist damit höher und wird im Folgenden mit  $\pm 0,5$  eV angenommen.

Eine weitere Methode zur Energieachsenkalibrierung ist die Zuhilfenahme von Absorptionskanten bekannter Energien. Diese Herangehensweise sollte in dem vorliegenden Energiebereich aufgrund der großen Unsicherheiten jedoch nicht vorrangig genutzt werden (siehe hierzu Tabelle 7.1). Sind die elektronischen Übergänge in einer Probe bekannt, so kann auch eine Kalibrierung der Energieachse anhand des NEXAFS-Spektrums erfolgen. Wird die NEXAFS-Spektroskopie angewandt, geht es dagegen gerade um die Untersuchung unbekannter elektronischer Strukturen. Folgende alternative Vorgehensweise kann bei der Kalibrierung von kontinuierlichen Emissionsspektren genutzt werden:

1. Aufnahme und Auswertung der NEXAFS-Spektren mit Cu-Spektrum und minimaler Apertur (Energieachsenkalibrierung mit minimaler Unsicherheit von  $\pm 0,2$  eV)
2. Aufnahme und Auswertung der NEXAFS-Spektren mit Cu-Spektrum und maximaler Apertur (Energieachsenkalibrierung kann nach Übereinanderlegen der zuvor aufgenommenen Spektren übernommen werden)
3. Aufnahme und Auswertung der NEXAFS-Spektren mit anderen Targetmaterialien

#### 4. Übereinanderlegen aller NEXAFS-Spektren und Adaption der Energieachse

Dieses Vorgehen kann nur angewandt werden, wenn keine Probendegradation über die gesamte Messzeit vorliegt oder aber mehrere Proben gleicher Zusammensetzung für die Einzelmessungen verwendet werden können. Außerdem müssen die Cu-Emissionsspektren zur Verfügung stehen.

### 4.5 Bestimmung des Signal-Rausch-Verhältnis

Um Aussagen bezüglich der Messzeiten im Vergleich zwischen Labor- und Synchrotronmessung treffen zu können, wird das Signal-Rausch-Verhältnis (signal-to-noise-ratio, SNR) der NEXAFS-Spektren bestimmt.

Hierzu wird die Höhe des Kantensprungs in Relation zur Standardabweichung des Rauschens vor der Absorptionskante gesetzt. Der für das Rauschen repräsentative Bereich liegt dabei vor den ersten Vorkantenstrukturen und umfasst einige eV. Es wurde darauf geachtet, dass in dem gewählten Energiebereich keine Artefakte aufgrund der vorangegangenen Spektrenauswertung liegen.

### 4.6 Auswertung der NEXAFS-Spektren mit ATHENA

Die Auswertung der NEXAFS-Spektren wurde mit dem Datenanalyseprogramm *ATHENA* durchgeführt. *ATHENA* ist eine graphische Benutzeroberfläche (*graphical user interface, GUI*), die auf dem Programm *IFEFFIT* [93, 96] basiert und neben einer Normierung der Spektren auch einen Peakfit der NEXAFS-Strukturen ermöglicht.

Um die Spektren vergleichen zu können, wird der Kantensprung auf 1 normiert. Dafür wird der Vorkantenbereich mit einer linearen Approximation vom Spektrum abgezogen, was das Spektrum ebenfalls bezüglich vorhandener Absorption höherenergetischer Absorptionskanten korrigiert. Der EXAFS-Bereich wird ebenfalls linear angenähert. Um die NEXAFS-Spektren vergleichen zu können, wurde darauf geachtet, dass ähnliche Energiebereiche zur linearen Anpassung des Vorkanten- und EXAFS-Bereichs zur Normierung ausgewählt wurden.

Zur Interpretation der Spektren wird das im Programm integrierte Peak-Fitting-Tool genutzt. Stufenfunktionen (*arctan*) in Kombination mit gaussförmigen Peak-Funktionen werden zur Reproduktion der Spektren genutzt. Die Centroid-Positionen, Amplituden und Breiten der Funktionen sind dabei variabel<sup>2</sup>. Das Gütekriterium des

---

<sup>2</sup>Eine Ausnahme bildet die auf 1 festgesetzte Amplitude der *arctan*-Funktion.

Fits bezüglich der Anpassung an die experimentellen Daten wird bei *ATHENA* über eine nichtlineare Levenberg-Marquardt Minimierung realisiert, welche auf der Methode der kleinsten Quadrate basiert.

Beim Fitprozess der NEXAFS-Spektren gilt es zu beachten, dass die Anzahl der genutzten Gauss-Profile nicht gleichbedeutend ist mit den vorhandenen elektronischen Übergängen der untersuchten Probe. Bei fehlendem oder eingeschränktem Vorwissen über die elektronische Struktur kann daher auch ein Fit des Spektrums vorliegen, bei dem überlagerte oder elektronische Übergänge geringer Intensität nicht beachtet werden. Darüber hinaus kann eine nicht ausreichende Energieauflösung dazu führen, dass einzelne Übergänge nicht mehr voneinander getrennt werden können und damit als ein Übergang angefittet werden.

Durch das Einbeziehen einer Stufenfunktion kann es außerdem zu einer Dämpfung oder Unterdrückung von Resonanzen elektronischer Übergänge kommen. In [14] wird dies kontrovers diskutiert. Allerdings kann das exponentiellen Abklingen der Absorption zu höheren Energien nicht durch das alleinige Anfitten von Gauss-Profilen reproduziert werden. Der sprunghafte Anstieg der Absorption ist ein physikalisch begründeter Prozess, weshalb sich in dieser Arbeit für eine Auswertung unter Einbeziehung der arctan-Stufenfunktion entschieden wurde. Ausnahmen sind entsprechend gekennzeichnet.

Die Auswertung mit *ATHENA* sollte daher als Anhaltspunkt für eine erste Interpretation gesehen und für aussagekräftigere Analysen auf theoretische Berechnungen zurückgegriffen werden.



## Kapitel 5

# NEXAFS an Synchrotronstrahlungsquellen

Um die im Labor erzielten Ergebnisse zu verifizieren, wurden vergleichende Messungen an den Synchrotronstrahlungsquellen BESSY II in Berlin bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) und der Swiss Light Source (SLS) am Paul Scherrer Institut (PSI) durchgeführt. Im Folgenden werden die beiden Strahlrohre PGM-U49 der PTB und die PolLux beamline an der SLS sowie die genutzten Messmodi kurz vorgestellt.

### 5.1 PGM-U49 beamline der PTB bei BESSY II

Das Plan-Gitter-Monochromator (PGM) Strahlrohr (beamline) U49 für Undulatorstrahlung [97, 98] im Labor der PTB [98] bei BESSY II liefert hoch brillante Röntgenstrahlung im Energiebereich von 78 eV bis 1860 eV.

Im Bereich der Kohlenstoff K-Absorptionskante von 264 eV bis 420 eV liegt die Energieauflösung der beamline bei  $\Delta E < 0,15$  eV. Die Energieachse wurde mit Hilfe von Transmissions-Messungen an Argon und CO<sub>2</sub> kalibriert, welche bei 244,39 eV (Ar  $2p_{2/3}^{-1}4s$  [99]) und 290,77(3) eV (CO<sub>2</sub>  $2\sigma_g 1s$ ) $^{-1}2\pi_{u^*}$  [100]) charakteristische Resonanzlinien aufweisen. Die resultierende Unsicherheit der Energieachse liegt bei 0,05 % (entspricht 0,15 eV). In diesem Energiebereich liegt eine Brillanz von maximal  $10^{18}$  Photonen/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0,1% BW [41] vor (siehe Tabelle 2.1), jedoch wurde der Photonenfluss für die in dieser Arbeit gezeigten Messungen im Energiebereich von 280 eV bis 420 eV auf  $10^8 - 10^{10}$  Photonen/s reduziert.

Bei höheren Energien ab 1250 eV erzielt der Gittermonochromator eine Energieauflösung von  $\Delta E = 0,7$  eV. Die Energieauflösung ist abhängig von der gewählten

Ausgangsschlitzgröße und dem  $c_{ff}$ -Wert [101] des Monochromators, welcher die Monochromatisierungsbedingung eines Plangitters darstellt:

$$c_{ff}^2 = \cos^2(\varphi_1)/\cos^2(\varphi_2)$$

$\varphi_1$ : Reflexionswinkel,  $\varphi_2$ : Einfallswinkel zur Oberflächennormalen

Die PGM beamline endet in zwei hintereinander stehenden Ultrahoch-Vakuumkammern [102, 103]. Die darin befindlichen Messaufbauten sind unter Zuhilfenahme von geometrischen und physikalischen Parametern vollständig kalibriert (referenzprobenfreie Kalibrierung) [103–105]. Die erste Spektroskopie-Kammer ermöglicht die Realisierung verschiedener Messgeometrien durch ein 9-Achsen-Goniometer im Inneren der Kammer [103]. Mit dieser flexiblen Messkammer wurden NEXAFS-Untersuchungen im Transmissions- und Fluoreszenzmodus an einigen Proben der vorliegenden Arbeit durchgeführt (Kapitel 7.1.3 und 8.2). Mit der zweiten Messkammer sind ebenfalls Messungen in beiden Modi realisierbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sie jedoch nur für die Fluoreszenz-NEXAFS-Messungen in Kombination mit der Flüssigkeitszelle verwendet (siehe Kapitel 8.2.2).

Die transmittierte Strahlung wurde mit einer kalibrierten Diode für den weichen Röntgenbereich (SXUV100, *ird*) aufgenommen. Die Fluoreszenz-NEXAFS-Messungen wurden in konventioneller  $45^\circ/45^\circ$ -Geometrie des einfallendes Strahls und der Detektionsrichtung in Bezug zur Probenoberfläche mit einem vollständig kalibrierten, energiedispersiven Silizium-Drift-Detektor (SDD, *BrukerNano*) durchgeführt. Die Chip-Größe des Detektors beträgt  $17 \text{ mm}^2$  und er wird aufgrund der erhöhten Empfindlichkeiten im weichen Röntgenbereich fensterlos betrieben. Der SDD benötigt Vakuumbedingungen von mindestens  $10^{-6} \text{ mbar}$ , da neben dem fensterlosen Betrieb der Chip zusätzlich gekühlt wird.

Die eintreffende Synchrotronstrahlung wird mit einer kalibrierten Si-Diode am Ausgangsspalt hinter dem Gittermonochromator detektiert und überwacht.

## 5.2 PolLux beamline des PSI an der SLS

Die PolLux beamline an der SLS betreibt ein zonenplatten-basiertes Scanning-Transmission-Röntgenmikroskop (STXM) [106, 107] im weichen Röntgenbereich für spektromikroskopische Untersuchungen und ermöglicht damit die simultane Bestimmung der chemischen Spezies von Proben sowie die Analyse der Elementverteilung innerhalb der Probe.

Die Strahlung eines Ablenkmagneten wird im Energiebereich von 200 eV bis 1400 eV

mittels eines sphärischen Gittermonochromators mit zwei Gittern für Experimente genutzt (Energien bis 600 eV: 300 Linien/mm, > 600 eV: 600 Linien/mm) [107, 108]. Die räumliche Auflösungsgrenze liegt bei 20 nm und die Energieauflösung bei  $\Delta E < 0,1$  eV an der N K-Kante, bei einer Unsicherheit der Energieachse von  $\Delta E = \pm 1$  eV. Ein Eintrittsspalt vor dem Gittermonochromator bestimmt den ein treffenden Photonenfluss ohne die räumliche Auflösung zu beeinflussen. Diese wird durch die Zonenplatte und den Austrittsspalt definiert. Mit steigendem Photonenfluss (größerer Eintrittsspalt) sinkt hingegen die Energieauflösung. Die Detektion der transmittierten Strahlung erfolgte bei den Messungen über einen mit einer Kombination aus Szintillator (Phosphorschirm) und Photomultiplier (Hamamatsu 647 P). Weitere Detektoren stehen an der beamline zur Verfügung. An der PolLux beamline kann außerdem sowohl linear und als auch zirkular polarisierte Strahlung genutzt werden, um molekulare Orientierungen und magnetische Domänen zu untersuchen. Für die NEXAFS-Untersuchungen dieser Arbeit wurden die mikroskopischen Eigen schaften des STXM nicht genutzt. Der Energiebereich der Transmission NEXAFS- Untersuchungen zwischen 260 eV und 430 eV ist vergleichbar mit dem spektralen Bereich, welcher mit der C RZP-Struktur an der LPQ untersucht werden kann. Die Messungen wurden im „line-mode“ durchgeführt, bei dem ein leicht defokussierter Strahl eine Linie auf der Probe von wenigen  $\mu\text{m}$  abrastert (Tropfenprobe: 4  $\mu\text{m}$ , Molekülfilm: 20  $\mu\text{m}$ ). Gleichzeitig wird die Energie über den genannten Energiebereich gescant, indem simultan der Gittermonochromator und die Zonenplatte verfahren werden. Die Kombination von Orts- und Energiescan mit defokussiertem Strahl führt zu einer Verringerung der Strahlendosis auf der Probe. Um eine bessere Statistik der Transmission zu erhalten, wurde über 50 Energie-line scans (siehe Abbildung 5.1) gemittelt.

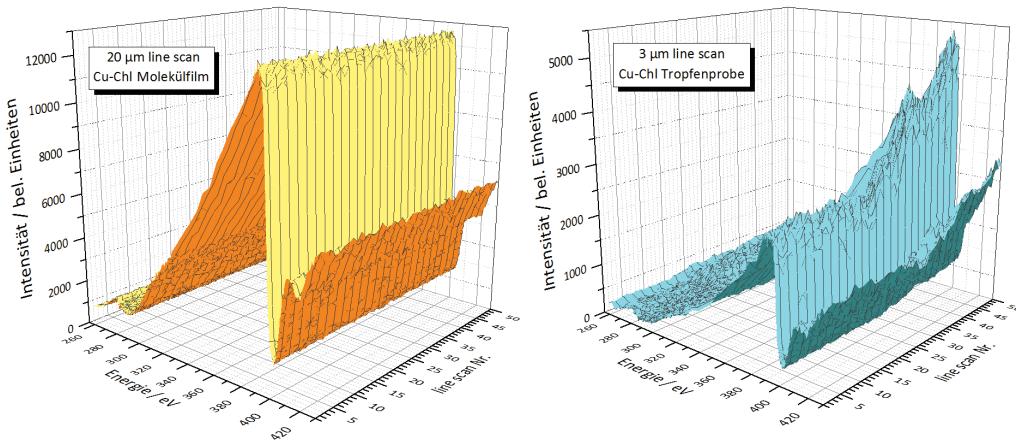


Abbildung 5.1: Energie-line scan Modus an der PolLux beamline.



## Kapitel 6

# Proben und Probenpräparation

Durch die Nutzung weicher Röntgenstrahlung für die NEXAFS-Spektroskopie können leichte Elemente, Übergangsmetalle und ihre Wechselwirkungen untersucht werden. Das macht die NEXAFS-Spektroskopie unter anderem für Polymere und Porphyrine, wie Pigmente des Photosynthese-Apparats, zu einer etablierten Untersuchungsmethode.

Bei Polymeren können chemische Änderungen in funktionalisierten (End-) Gruppen, welche durch Alterungsprozesse oder Aufbereitungsverfahren hervorgerufen werden, anhand von charakteristischen NEXAFS-Strukturen identifiziert werden. Die Intensitäten auftretender Resonanzen sind dabei ein Maß für die Anzahl an vorliegenden chemischen Bindungen und können zusätzlich Auskunft über die molekulare Orientierung liefern [8].

Bei natürlichen Pigmenten ist die Wechselwirkung zwischen dem zentralen Metallatom und dem umgebenden Kohlenstoffgerüst von entscheidender Bedeutung für Absorptions- und Transfereigenschaften. Die NEXAFS-Spektroskopie ermöglicht die Untersuchung der elektronischen Konfiguration solcher photosynthetischer Pigmente und kann damit Aussagen über die an den dynamischen Prozessen beteiligten Molekülorbitale liefern. Die Interaktion photosynthetischer Pigmente mit einer umgebenden Proteinmatrix charakterisiert eine Vielzahl von Funktionseigenschaften größerer photosynthetischer Komplexe, wie beispielsweise dem Photosystem II [109].

Der Probenpräparation der oben genannten Systeme kommt eine gesonderte Stellung zu. Die Probendicke, die Homogenität der Proben und im Falle der biologischen Moleküle auch die Intaktheit der Molekülstruktur sind kritische Faktoren für die NEXAFS-Untersuchungen. Bei allem gilt es zu beachten, dass durch weiche Röntgenstrahlung und ihre geringe Eindringtiefe Strahlenschäden hervorgerufen werden können [110].

## 6.1 Proben

Im Folgenden wird eine Übersicht der untersuchten organischen Moleküle gegeben. Dabei werden zwei Gruppen unterschieden: Polymere stellen Referenz- und Machbarkeitsproben dar und die zweite Gruppe sind Metalloporphyrine in Form des Blattgrüns Chlorophyll *a* und des Derivats Chlorophyllin-Kupfer-Natrium Salz. Die beiden Pigmente wurden mit verschiedenen Präparationsmethoden für Transmission NEXAFS-Untersuchungen hergestellt und untersucht. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf der intakten Molekülstruktur nach der Präparation und während den Messungen.

### 6.1.1 Polymere

Ein Polymer ist eine chemische Verbindung, die sich aus Ketten- oder verzweigten (Makro-) Molekülen zusammensetzt und aus gleichen oder gleichartigen Einheiten (den Monomeren) besteht [111]. Polymere stellen den Hauptbestandteil in der Kunststoffherstellung dar und zeichnen sich durch ihre vielseitigen Eigenschaften aus, wodurch sie variabel einsetzbar sind [112]. Polymere bestehen primär aus Verbindungen zwischen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen.

In der Literatur sind bereits eine Vielzahl von Untersuchungen mit röntgenspektroskopischen Methoden an Polymeren veröffentlicht, die als Vergleich und zur Interpretation herangezogen werden können [113–117]. Für die NEXAFS-Untersuchungen der C K-Kante mit der LPQ wurden verschiedene Polymere ausgewählt (siehe Tabelle 6.1). Die Ergebnisse dienen einerseits dazu, die Quelle und die genutzten Spektrometer mit bereits veröffentlichten Ergebnissen in Relation zu setzen. Andererseits können sie als Indikator angesehen werden, ob einzelne Kohlenstoffverbindungen mit den hier erzielten energetischen Auflösungen unterscheidbar sind. Die Proben lagen als dünne, großflächige Folien vor ( $> 1 \text{ cm}^2$ ), was die Probenpräparation und -positionierung im Strahlengang vereinfacht.

Probe	Dicke	Durchmesser	Strukturformel	Hersteller
	in nm	in mm		
Polyimid (PI)	112,5	10,2	$C_{22}H_{10}N_2O_5$	Luxel Corp.
Parylen N	100,0	10,0	$C_8H_8$	Lebow Company
Poly(TBAMS)	N/A	20,0	$C_{12}H_{10}N_1$	FH Münster AG Kreyenschmidt

Tabelle 6.1: Übersicht der untersuchten Polymere.

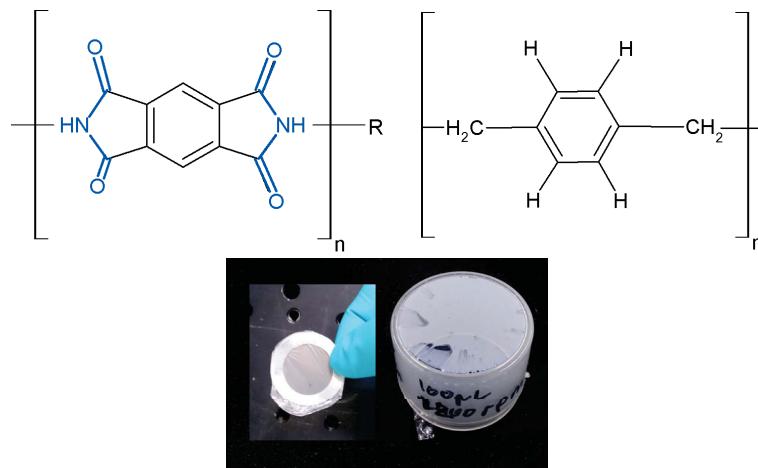


Abbildung 6.1: Oben: Chemische Strukturformeln von *Polyimid* (links) und *Parylen N* (rechts). Bei *Polyimid* ist die charakteristische Imidgruppe blau hervorgehoben. Unten: *poly(TBAMS)* mit Mylar-Folie als Substrat auf einem Trägerring (links) und über einen Probenbecher gespannt.

### Polyimid (PI)

*Polyimid (PI)* ist ein Überbegriff einer Kunststoffgruppe, deren wichtigstes Strukturmerkmal die Imidgruppe ist [118]. Ein Vertreter ist *Poly(pyromellitimido oxydianiline)*, kurz PMDA-ODA, welches hier untersucht wurde. Wie aus der Strukturformel in Abbildung 6.1 zu erkennen ist, besteht *PI* aus Doppel- und Einfachbindungen zwischen C, N und O Atomen. Die energetischen Positionen der im NEXAFS-Spektrum auftretenden Strukturen sind hinreichend bekannt [12, 14, 117, 119, 120]. Damit stellt *Polyimid* eine Standardprobe dar, mit der die erzielten Ergebnisse der Labor NEXAFS-Messungen in Bezug zu bereits veröffentlichten Arbeiten eingeordnet werden können.

### Parylen N

Der Kohlenwasserstoff *Poly-para-xylylen* oder auch *Parylen N* besteht aus einem Benzolring, welcher von Wasserstoffatomen umgeben ist (siehe Abbildung 6.1). Parylene zeichnen sich durch Hydrophobie, chemische Resistenz und optische Transparenz aus und finden damit häufig Anwendung in der Substratbeschichtung [121]. Die kommerziell erwerbbliche Folie wurde als Vergleichsmaterial zur *PI*-Folie herangezogen, um anhand der NEXAFS-Spektren strukturelle Unterschiede identifizieren zu können.

### Poly(TBAMS)

Polymerisiertes N-(1,1-Dimethylethyl)-ethenyl-benzenamine (*poly(TBAMS)*) ist ein intrinsisch, antimikrobakteriell wirkendes Polymer, welches von der Fachhochschule Münster in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Martin Kreyenschmidt entwickelt wurde [122]. *Poly(TBAMS)* soll als antibakterielle Beschichtung auf Verbundmaterialien Anwendung finden. Aktueller Forschungsgegenstand ist die Funktionalität und die strukturelle Veränderung von *polyTBAMS* im Herstellungsprozess und unter Einsatzbedingungen. Mit Hilfe der NEXAFS-Spektroskopie sollen diese Aspekte anhand einer funktionellen Gruppe mit einem Stickstoff-Zentralatom untersucht werden.

Bei der vorliegenden Probe handelt es sich um eine dünne Schicht *poly(TBAMS)*, die mittels Spin Coating auf eine 900 nm dicke Mylar-Substratfolie aufgebracht wurde<sup>1</sup>. Die Schichtdicke des dünnen Films hängt dabei von den Eigenschaften der Flüssigkeit (Viskosität, Trocknungsrate, Oberflächenspannung, etc.) und den eingestellten Spinparametern ab [123].

Ein *poly(TBAMS)*-Tropfen (100  $\mu\text{l}$ ) wurde mit 1200 rounds-per-minute (rpm) auf eine Mylar-Folie aufgeschleudert. Die resultierende Schicht ist nicht mehr transparent, aber dünner als ein eingetrockneter Tropfen, bei dem das Lösemittel langsam, beispielsweise unter einer Glashölle, entfernt wird (Schichtdicke einige 10  $\mu\text{m}$ ). In Abbildung 6.1 ist die milchig-weiße *poly(TBAMS)*-Schicht zu sehen, welche über einen Probenbecher gespannt ist. Die Fehlstellen der Beschichtung weisen auf eine zu geringe Menge an *poly(TBAMS)*-Lösung hin [123]. Die zusätzlichen Defekte sind durch kleine Schmutzpartikel auf der Oberfläche der Mylar-Folie zu erklären. Für die NEXAFS-Untersuchungen wurde ein homogener Bereich der *poly(TBAMS)*-Folie auf einen Trägerring geklebt (siehe Abbildung 6.1).

#### 6.1.2 Bio-Moleküle: *Chlorophyll a* und *Kupfer-Chlorophyllin*

Chlorophylle (Chl) bilden eine Gruppe der zyklischen Tetrapyrrol-Pigmente und können in verschiedenen chemischen Konfigurationen auftreten (Chl *a*, *b*, *c* und *d*). Diese unterscheiden sich in den Substituenten ihrer Pyrrol-Ringe, der Anzahl an Kohlenstoff-Doppelbindungen und der Phytol-Alkohol-Kette (siehe Abbildung 6.2) [3]. Chlorophylle spielen, eingebettet in einer Proteinmatrix, in der Photosynthese eine entscheidende Rolle. Die drei fundamentalen Funktionen sind die auf einer fs-Zeitskala stattfindende Licht-Energie-Konversion [124] und der Energietransfer in den Antennenkomplexen [125] sowie die Ladungsträgertrennung, welche auf einer  $\mu\text{s}$ - bis ms-Zeitskala erfolgt [124] und den langsamsten Prozess darstellt. Alle Prozesse sind

---

<sup>1</sup>Die *poly(TBAMS)* Spin Coating-Proben wurden von M.Sc. Florian Brodkorb hergestellt.

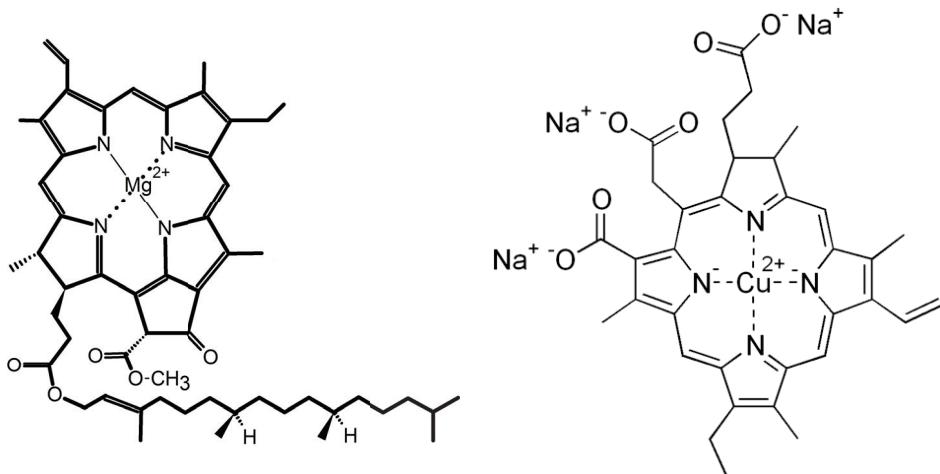


Abbildung 6.2: Links: Strukturformeln von Chlorophyll *a* (Chl *a*), rechts: Derivat Kupfer-Chlorophyllin [132](Cu-Chl). Durch den fehlenden Phytolrest ist Cu-Chl wasserlöslich.

dabei durch die Wechselwirkung des Zentralatoms mit den umgebenden Stickstoffatomen als nächste Nachbarn charakterisiert. Die spezifische Lichtabsorption im sichtbaren Bereich ist ein Merkmal des umgebenden konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems des Porphyrin-Makrokplexes.

Chl *a* bildet den Hauptbestandteil der Sauerstoff erzeugenden Photosynthese [3, 126]. Chlorophylle lassen sich im Allgemeinen durch ihre hydrophobe Phytol-Kette nicht in Wasser, sondern nur in organischen Lösungsmitteln lösen. Dies gilt es bei der Probenpräparation und den NEXAFS-Untersuchungen an den entsprechenden Absorptionskanten zu beachten. Für die Untersuchungen an der Kohlenstoff K-Kante wurde daher das wasserlösliche, halbsynthetische Chl-Derivat Chlorophyllin-Kupfer-Natrium-Salz, kurz Kupfer-Chlorophyllin (Cu-Chl) (dunkelgrünes bis bläuliches Pulver, *Sigma Aldrich*) ausgewählt. Cu-Chl wird vielfach in der Lebensmittelindustrie als Lebensmittelfarbe und Nahrungsergänzungsmittel eingesetzt [127]. Aufgrund seiner antioxidativen Eigenschaften wird es weiterhin in der Chemotherapie oder als präventives Mittel gegen chronische Krankheiten genutzt [128]. Weiteren Einsatz findet Cu-Chl in der Photovoltaik als Absorbermaterial in organischen Solarzellen [129, 130] oder im Bereich der organischen Halbleiterindustrie [131].

Wie in Abbildung 6.2 zu erkennen ist, wird bei Cu-Chl das zentrale Magnesium ( $Mg$ )-Atom des Chls gegen ein Kupfer ( $Cu$ )-Atom ausgetauscht. Durch die fehlende Phytol-Kette und das Vorhandensein von Natrium ( $Na$ )-Atomen kann dieses Molekül in einer wässrigen Lösung gelöst werden. Damit tragen zunächst lediglich die C-Atome des Moleküls zum Signal der C K-Absorptionskante bei.

Die NEXAFS-Untersuchungen an Chl *a* erfolgten an der Mg K-Kante und wurden an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II bei der PTB durchgeführt. An Cu-Chl wurden C K-Kanten NEXAFS-Spektren an der BliX-LPQ und an der PoLLuX beamline der SLS gemessen.

## 6.2 Probenpräparation: Anforderungen & Methoden

Je nach Untersuchungsmethode und der damit zusammenhängenden Probenpräparation kann eine gravierende Änderung in der natürlichen Umgebung und der Probenstruktur auftreten. Ein Rückschluss von der Struktur auf die Funktionsweise der untersuchten Probe kann so verfälscht werden.

Bei der Kristallographie beispielsweise muss die zu untersuchende Substanz eine kristalline Struktur aufweisen oder in eine solche gebracht werden, damit die Streuexperimente die entsprechenden strukturellen Informationen liefern [7, 133, 134]. Die Schwierigkeit bei Streuexperimenten an biologischen Proben liegt jedoch darin, dass bei vielen Makromolekülen eine Kristallisation gar nicht erst möglich ist (zum Beispiel Hämatin [135] oder Monosulfosäure [136]).

Eine möglichst native Umgebung für Bio-Moleküle stellen Lösungen dar. Je nach Konzentration der Substanz muss beachtet werden, dass es zu Aggregatbildung in der Lösung kommen kann. Aggregate können jedoch in ihren physikalischen Eigenschaften von denen der Einzelmoleküle abweichen. Ein Beispiel hierfür sind Aggregate von Bakteriochlorophyll *a* (BChl *a*) im PS II von Purpurbakterien, welche zu einer Änderung der photophysikalischen Eigenschaften führen und damit entscheidend zur Funktionalität als Antennenkomplexe beitragen [5]. Des Weiteren stellen Untersuchungen an Lösungen mit röntgenbasierten Methoden einen deutlich größeren Anspruch an die experimentelle Realisierung, da je nach Energiebereich unter Vakuumbedingungen gemessen werden muss. Eine definierte Probendicke sowie eine homogene Verteilung der Substanz in der Lösung sollte zudem gewährleistet sein.

Zu den bereits genannten Anforderungen kommt bei den Untersuchungen im Labor hinzu, dass es sich um dünne Proben mit Dicken von wenigen 100 nm bis zu 1  $\mu\text{m}$  handeln muss, damit die Messungen im Transmissionsmodus erfolgen können. Trotzdem muss die Konzentration hoch genug sein, um an den entsprechenden Absorptionskanten einen ausreichenden Kontrast zu liefern (vergleiche hierzu Kapitel 2.2).

Für die NEXAFS-Untersuchungen an der Kohlenstoff K-Kante bieten sich Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Membranen als Substrat an, da ihre Transmission in diesem Energiebereich bei 30 % liegt (siehe Abbildung 6.3). Für Messungen an der Stickstoff K-Kante können alternativ SiC-Membranen genutzt werden (40 % Transmission). An den hier untersuchten

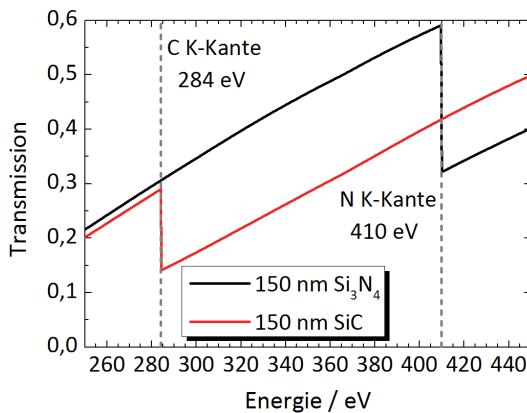


Abbildung 6.3: Die Transmission von 150 nm dicken  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - und SiC-Membranen. Die Energien der K-Absorptionskanten von C und N sind zur Verdeutlichung eingezeichnet.

Proben wurden lediglich Messungen an der C K-Kante durchgeführt und daher nur  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membranen als Substrat verwendet.

Bei allen Präparations- und anschließenden Messmethoden ist der Anspruch, dass die Proben intakt bleiben. Über alternative Messmethoden kann überprüft werden, ob die vorliegende Substanz nach der Präparation, aber auch nach der eigentlichen röntgenbasierten Messung eine unbeschädigte Struktur aufweist. Ist dies der Fall, können Aussagen über die Molekülstruktur getroffen werden, welche einem natürlichen Zustand am nächsten kommt. Hieraus können wiederum Rückschlüsse auf den Zusammenhang zwischen elektronischer Struktur und Funktionsweise des Moleküls gezogen werden. Bei den Messungen der Pigmente gilt es zu beachten, dass diese sowohl temperatur- als auch strahlungsempfindlich sind. Es muss also bei jedem Schritt überprüft werden, ob und wie stark eine Degradation stattgefunden hat. Ein verändertes Messsignal lässt auf eine chemische Änderung der Probe schließen.

Bei den untersuchten Chl *a* und Cu-Chl Molekülen wurden drei verschiedene Präparationsmethoden angewandt: eingetrocknete Lösungstropfen, Messungen an Lösung und die Herstellung dünner Molekülfilme durch einen Effusionsprozess.

### 6.2.1 Moleküle in Lösungen: Annäherung an die native Umgebung

Als einfachste Probenpräparationsmethode wurden geringe Mengen einer Lösung auf dünne  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membranen (100 - 150 nm, Silson Ltd. & Norcada Inc.) aufgetropft und in einer dunklen Umgebung für 12 h an Luft und Raumtemperatur getrocknet (siehe Abbildung 6.4). Diese Methode wurde sowohl für die Untersuchungen an Chl *a* als auch an Cu-Chl angewandt. Die Konzentrationen der Lösungen lagen dabei im



Abbildung 6.4: Gezeigt ist ein eingetrockneter Tropfen der Cu-Chlorophyllin Lösung auf einem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Fenster und ein leeres Referenzfenster auf einem Probenhalter (Inset). In dieser Konfiguration wurde die Probe im Laboraufbau mit der LPQ vermessen. Die Mikroskopaufnahme zeigt die nicht homogene Eintrocknung der Flüssigkeit. Die resultierende inhomogene Schicht weist sowohl Kristallisation an den Rändern auf, als auch Konglomeratbildung von Cu-Chl.

Bereich zwischen  $10^{-2}$  mol/l (Chl *a*) und  $10^{-3}$  mol/l (Cu-Chl) und stellen für Chl *a* eine Obergrenze dar, bei der die Moleküle in der Lösung nicht aggregieren [137]. Der Trocknungsprozess des Tropfens führt zu einer inhomogenen Probe, bei der es zur Bildung von mikrokristallinen Konglomeraten kommt. Diese Inhomogenität gilt es bei der Interpretation der NEXAFS-Spektren zu beachten.

Chl *a* wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig auch in Lösung mit NEXAFS-Spektroskopie untersucht. Bei den Mg NEXAFS-Untersuchungen an Chl *a* bei der PTB an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II in Berlin ist eine selbstentwickelte, neuartige Flüssigkeitszelle zum Einsatz gekommen, mit der Flüssigkeiten unter Vakuumbedingungen mittels Röntgenfluoreszenz untersucht werden können [138]. In dieser befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit in einem Volumen hinter einem dünnen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Fenster (Norcada Inc.). Eine Prinzipskizze des Aufbaus und eine Aufnahme der Zelle ist in Abbildung 6.5 gezeigt. Mit Hilfe dieser Flüssigkeitszelle ist es möglich, Moleküle in einer Umgebung zu untersuchen, die der nativen am nächsten kommt. Die Untersuchungen an Flüssigkeiten und Lösungen bieten zudem die Möglichkeit, dynamische Prozesse innerhalb der Moleküle nach vorangegangener optischer Anregung näher zu betrachten.

Um Untersuchungen an Flüssigkeiten auch im Labor mit der BliX-LPQ realisieren zu können, benötigt man eine Flüssigkeitszelle, bei der die Probe durchstrahlt werden

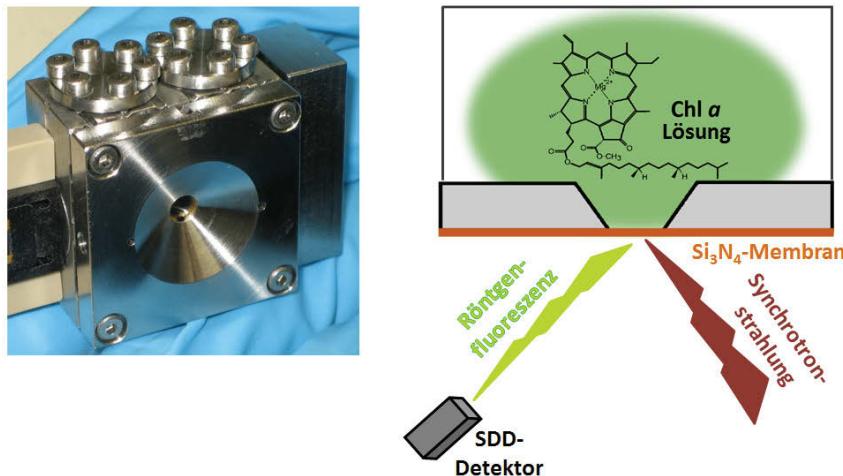


Abbildung 6.5: Aufnahme (links) und Prinzipskizze (rechts, mit Genehmigung entnommen aus [139]. Copyright 2017 American Chemical Society) der Flüssigkeitszelle für XRF-Messungen. Hinter der runden Öffnung in der Mitte befindet sich das Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Fenster.

kann. Ein Konzept zu einer solchen Transmissionsflüssigkeitszelle ist im Rahmen der Masterarbeit von Wjatscheslav Martyanov entstanden [86]. Hierbei befindet sich die Flüssigkeit zwischen zwei dünnen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Membranen, welche durch einen bereits aufgebrachten Spacer auf einem der beiden Fenster etwa 500 nm voneinander entfernt sind. Erste Tests zur Dichtigkeit und zum Befüllvorgang wurden bereits durchgeführt. Eine Inbetriebnahme steht jedoch zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit noch aus.

### 6.2.2 Dünne Molekülfilme durch Effusionsprozess

Da die Untersuchung von Flüssigkeiten unter Vakuumbedingungen eine große Herausforderung darstellt, wird eine weitere Präparationsmethode genutzt, die NEXAFS-Messungen im Transmissionsmodus von organischen Substanzen im Labor ermöglicht: die Herstellung dünner Molekülfilme. Hierbei gilt es zu beachten, dass die nötigen Temperaturen zum Verdampfen der Moleküle, diese nicht zerstören. Der Effusionsprozess von organischen Substanzen wird unter anderem in der Herstellung von organischen Licht emittierenden Diode (OLEDs) [140] und bei organischen Solarzellen [141] angewendet. Die beim Verdampfungsprozess herrschenden Temperaturen sind dabei stark abhängig von dem zu verdampfenden Material und liegen typischerweise zwischen 200°C und 450°C [142–145].



Abbildung 6.6: Die Verdampfungskammer mit der Effusionszelle und dem Probenhalter für  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Fenster. Der Abstand zwischen Probe und Tiegel in der Effusionszelle beträgt etwa 10 cm. Inset: Draufsicht auf den Probenhalter mit eingebauten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Fenstern.

### Aufbau einer Verdampfungsanlage für organische Substanzen

Für die NEXAFS-Untersuchungen an Cu-Chl wurde eine Verdampfungsanlage (Effusions- oder auch Knudsen-Zelle) aufgebaut. Der Aufbau, die Inbetriebnahme der Effusionszelle und die Charakterisierung der Molekülfilme ist Bestandteil der Masterarbeit von Janina Lebendig-Kuhla [146]. Die folgenden Arbeiten und Ergebnisse sind hauptverantwortlich von ihr durchgeführt worden. Die ausgewählte Effusionszelle OLED-40-2-SHM der Firma Createc ist für die Verdampfung von organischen Substanzen bei Heiztemperaturen von  $30^\circ\text{C}$  -  $300^\circ\text{C}$  optimiert. Maximaltemperaturen von bis zu  $450^\circ\text{C}$  können erreicht werden. In diesem Bereich ist die Regelgenauigkeit von  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  jedoch nicht mehr gewährleistet. Eine Angabe über die Verdampfungs-temperatur von Cu-Chl konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Daher orientieren sich die Spezifikationen der Effusionszelle an bereits bekannte Temperaturen von vergleichbaren Molekülen, zum Beispiel Phthalocyanine oder Porphyrine ( $300^\circ\text{C}$

- 450°C [144, 147]).

Cu-Chl liegt in Pulverform vor und befindet sich in einem Quarzriegel, welcher von Wolfram-Heizfilamenten innerhalb der Verdampfungskammer umgeben ist. Die Heizfilamente mit der Hochspannungsversorgung und der Tiegel stellen die eigentliche Effusionszelle dar. Die Temperatur des Verdampfungsprozess wird extern gesteuert und ein manueller Shutter definiert die abgeschiedene Substanzmenge auf das Substrat ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Fenster für NEXAFS Messungen an der C K-Kante). Ein zusätzlicher Stopfen auf dem Tiegel mit einer Öffnung von etwa 1 mm ermöglicht eine gerichtete Verdampfung. Das Substrat befindet sich circa 10 cm oberhalb der Tiegelöffnung. Die für NEXAFS-Untersuchungen geeigneten Molekülfilme wurden für drei Stunden bei 300°C bedampft. In Abbildung 6.6 ist der Aufbau der Effusionszelle in der Verdampfungskammer gezeigt.

Die resultierenden Molekülfilme sind in Abbildung 6.7 zu sehen. Die Lichtmikroskopaufnahme zeigt eine homogenere Schichtverteilung im Vergleich zum eingetrockneten Tropfen. Jedoch sind auch hier Schlieren und kreisförmige Bereiche des Filmes zu erkennen, bei denen die Materialverteilung ungleichmäßig ist. Die kreisförmigen Bereiche können durch Verunreinigungen, wie zum Beispiel Staubkörner auf der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membran, verursacht werden. Bei den Messungen an dieser Probe mit dem Reflexionszonenplatten-Spektrometer wird die ganze Probe durchstrahlt und über diese Schichtdickenunterschiede gemittelt. Bei Messungen am Synchrotron wird über einen deutlich kleineren Ausschnitt im  $\mu\text{m}$ -Bereich gemessen, wobei hier darauf geachtet wurde, einen möglichst homogenen Ausschnitt zu wählen. Hierzu wird näher in Kapitel 8.1 eingegangen.

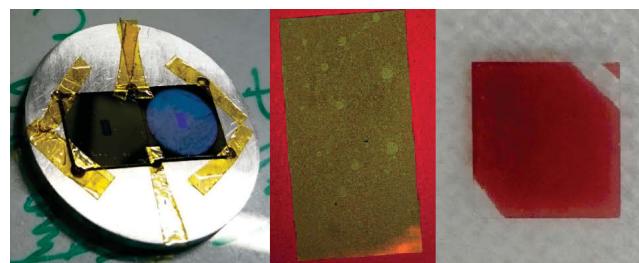


Abbildung 6.7: Von links nach rechts: Probenhalter für den Laboraufbau mit einem Cu-Chl Molekülfilm auf einem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Fenster und einem Referenzfenster, Lichtmikroskopaufnahme des Molekülfilms und dickerer Molekülfilm auf einem Glassubstrat.

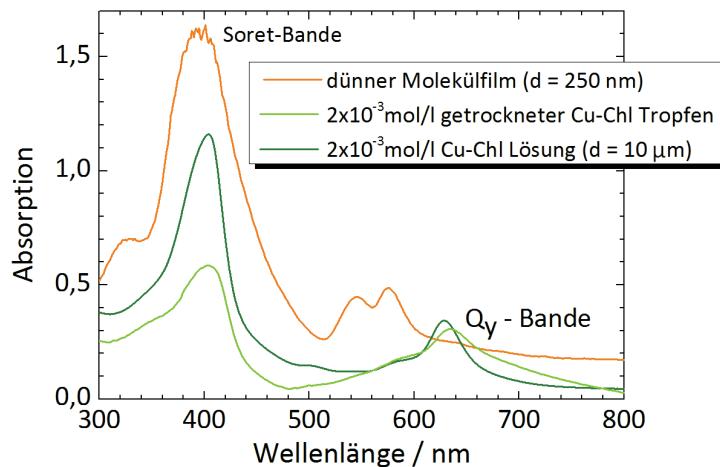


Abbildung 6.8: Die UV-VIS Spektren der Cu-Chl Lösung, des eingetrockneten Tropfens und des Molekülfilms. Das Spektrum des Molekülfilms unterscheidet sich durch die Doppelstruktur der  $Q_y$ -Bande deutlich von den Spektren der anderen beiden Proben.

### Charakterisierung der Molekülfilme

Der Cu-Chl Molekülfilm wurde mit verschiedenen Methoden hinsichtlich seiner Molekülstruktur, der Schichtdicke und seiner Morphologie untersucht. Als auffälligstes Merkmal ist zunächst die farbliche Änderung zu nennen. Im Vergleich zum dunkelgrünen bis bläulichen Ausgangspulver und dem eingetrockneten Lösungstropfen, zeigt der Film jetzt eine rötliche Färbung, was auf eine strukturelle Änderung des Cu-Chl Moleküls während des Verdampfungsvorgangs hindeutet. Ein infrage kommendes Abbauprodukt stellen Chlorophyll Kataboliten dar, welche als *pink chlorophyll catabolites (PiCC)* unter anderem eine Rötung in Pflanzen hervorrufen [148]. Kennzeichnend für diese Moleküle ist das fehlende Zentralatom und eine Ringöffnung der Pyrrol-Struktur (siehe Abbildung 6.11).

Mit Hilfe von **optischer Spektroskopie** im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 250 \text{ nm} - 800 \text{ nm}$  (UV-VIS) wurde das Absorptionsverhalten der Molekülfilme mit dem einer  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  Cu-Chl Lösung und eines eingetrockneten Tropfens verglichen. Die UV-VIS Messungen wurden mit einem Perkin Elmer Lambda900 Spektrometer durchgeführt. Die Lösung wurde in einer Küvette mit  $d = 10 \mu\text{m}$  vermessen und gilt als Referenz, in der intakte Cu-Chl Moleküle vorliegen. Die UV-VIS-Spektren sind bezüglich ihrer Referenz (Leerküvette und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membran) korrigiert und in Abbildung 6.8 gezeigt.

Die Cu-Chl Lösung zeigt zwei ausgeprägte Absorptionsbanden bei 404 nm (Soret-

Cu-Chl Probe	Soret-Bande	$Q_y$ -Bande
	in nm	in nm
Lösung	404	628
getrockneter Tropfen	404	634
Molekülfilm	395	545/575

Tabelle 6.2: Absorptionsbanden von Cu-Chl Lösung, eingetrocknetem Tropfen und Molekülfilm.

Banden) und bei 628 nm ( $Q_y$ -Bande), welche charakteristisch für das Absorptionsverhalten von Porphyrinen sind [4, 130].

Die Absorptionsbanden des getrockneten Cu-Chl Tropfens liegen bei vergleichbaren Wellenlängen wie die der Lösung (Soret: 404 nm,  $Q_y$ : 634 nm). Es ist eine Abnahme der Absorption aufgrund der geringeren Probenmenge/Schichtdicke zu erkennen.

Das Absorptionsspektrum des Cu-Chl Molekülfilms weicht hingegen von den bisher diskutierten Spektren ab. Das gesamte Spektrum zeigt einen hypsochromen Effekt<sup>2</sup>, wobei die  $Q_y$ -Bande verstärkt zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist und eine Doppelstruktur aufweist. Die Maxima liegen bei 545 nm und 575 nm. Das Maximum der Soret-Bande liegt bei etwa 395 nm, lässt sich aber aufgrund der messbedingten Sättigung des Spektrums nicht exakt bestimmen. Diese können durch die starke Absorption, hervorgerufen durch die Dicke des Films, erklärt werden.

Als Gegenbeispiel für eine vollständig zerstörte Molekülstuktur wurde das Absorptionsspektrum einer Tropfenprobe aufgenommen, bei der der Verdampfungsprozess des Wassers durch einen Heizprozess beschleunigt wurde (hier nicht dargestellt). Das resultierende Absorptionsspektrum zeigte im Anschluss keine der charakteristischen Absorptionsbanden. Die Cu-Chl Moleküle scheinen in flüssiger Umgebung also deutlich empfindlicher auf eine zusätzliche Wärmezufuhr zu reagieren und die Struktur wird zerstört. An dem Molekülfilm wurden ebenfalls Messungen mit **konventioneller Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)** durchgeführt, die Aufschluss über die Probenzusammensetzung liefern sollen. Die Messungen wurden mit einem Fischer- scope X-ray XDV-SDD durchgeführt [149]. Die Probe wird mit harter Röntgenstrahlung einer Wolfram-Röntgenröhre (80 kV) zur Fluoreszenz angeregt. Zur Unterdrückung der intensiven Wolfram L $\alpha$  und L $\beta$  Fluoreszenzlinien, welche energetisch dicht mit den Cu K $\alpha$ -Linien zusammenliegen (W L $\alpha$ : 8,4 keV, Cu K $\alpha$ : 8,0 keV) wurde

---

<sup>2</sup>Blauverschiebung

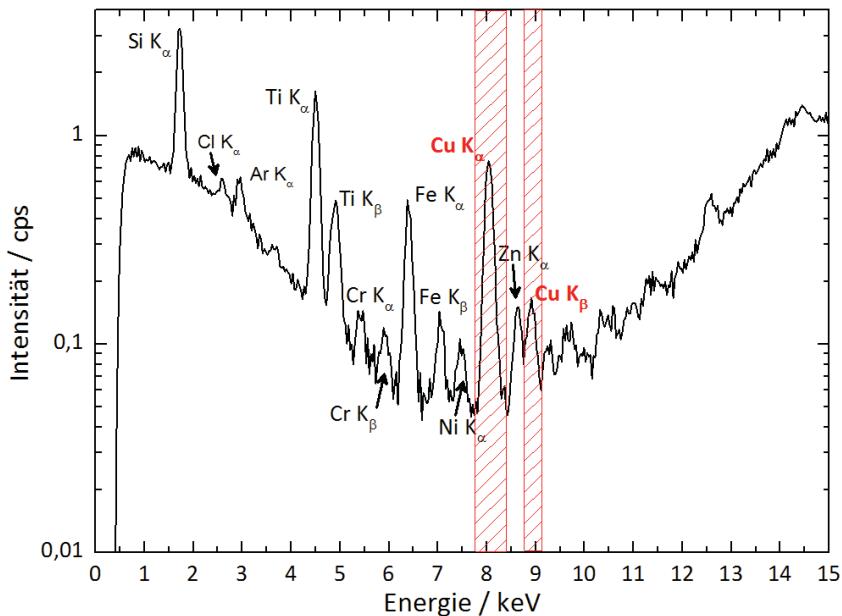


Abbildung 6.9: RFA-Spektrum des Cu-Chl Molekülfilms. Gemessen mit dem Fisherscope X-ray XDV-SDD und folgenden Parametern: Wolfram-Röntgenröhre (80 kV), 1000  $\mu\text{m}$  Al-Filter, 3 mm Kollimator, 120 s Messzeit, Mittelung über 10 Messungen. Das Cu-Signal (rot hervorgehoben) stammt vom Molekülfilm auf dem Si-Wafer.

ein 1000  $\mu\text{m}$  Al-Filter verwendet<sup>3</sup>. Insgesamt wurden 10 RFA-Messungen mit jeweils 120 s Messzeit an der Molekülfilmprobe durchgeführt, über welche im Anschluss gemittelt wurde. Das resultierende RFA-Spektrum ist in Abbildung 6.9 gezeigt.

Neben den typischen Bestandteilen der Luft (Ar), welche man im Spektrum detektiert, ist die ausgeprägte  $\text{K}\alpha$ -Fluoreszenz des Si-Wafers bei 1,7 keV sichtbar. Die Fluoreszenz des metallischen Probentisches (Ti, Cr, Fe, Ni) ist ebenso zu detektieren, wie ein Cl-Signal, welches vom Klebeband unterhalb des Si-Fensters stammt. Das detektierte Cu-Signal hat seinen Ursprung im Molekülfilm. Durch eine Referenzmessung ohne Probe konnte der geringe Anteil, welcher durch den metallischen Probentisch auftritt, als vernachlässigbar angesehen werden.

Mit dem Fisherscope kann eine Quantifizierung der Schichtdicke erfolgen, da die detektierten Fluoreszenzsignale proportional zur Anzahl der vorhandenen Atome sind. Zur Schichtdickenquantifizierung müssen mit Hilfe der Summenformel des Moleküls und des Molekulargewichts, die Atommassenanteile der einzelnen Elemente und die Dichte der Probe angegeben werden. Die Quantifizierung ergab eine gemit-

<sup>3</sup>Der Al-Filter unterdrückt die charakteristische W L-Fluoreszenzstrahlung, sodass die Anregung hauptsächlich durch den kontinuierlichen Bremsstrahlungsuntergrund erfolgt.

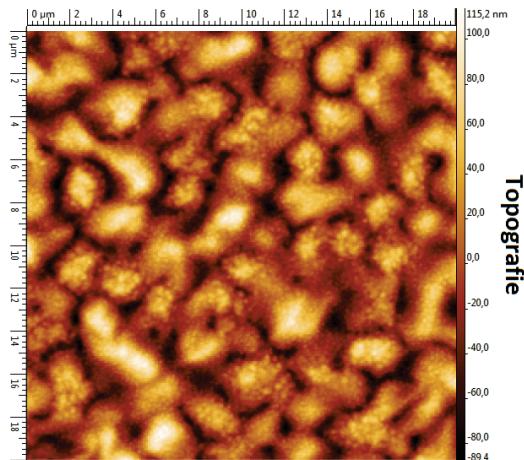


Abbildung 6.10: Die AFM-Aufnahme zeigt eine homogene Konglomeratverteilung des 250 nm dicken Cu-Chl Films mit einer Durchschnittsgröße der Konglomerate von circa  $3 \mu\text{m}$  im Bereich der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membran.

telte Schichtdicke des für die NEXAFS-Messungen ausgewählten Molekülfilms von  $(258 \pm 12) \text{ nm}$ .

Eine weitere Bestimmung der Schichtdicke erfolgte mit **Absorptionsmessungen an einer EUV-LPQ** anhand der Transmission bei 18,9 nm [150]. Mit einer experimentell bestimmten Dichte<sup>4</sup> von  $1,2 \text{ g/cm}^2$  und dem Vergleich mit den Transmissionswerten der Henke-Datenbank [37] wurde eine Schichtdicke von  $(250 \pm 50) \text{ nm}$  ermittelt. Die so bestimmte Schichtdicke stimmt im Rahmen der Unsicherheiten mit dem Ergebnis der Schichtdickenquantifizierung mittels RFA überein.

Neben einer optischen Überprüfung der Filme, wurden **Rasterkraftmikroskopie-Bilder (Atomic-Force-Microscopy, AFM)** aufgenommen<sup>5</sup>, um die Morphologie und Homogenität der Filme zu analysieren. Eine Schichtdickenanalyse führte mit dieser Methode nicht zu quantitativen Ergebnissen, da es keine definierte Bruchkante gab, an der die Messung einer Stufenhöhe hätte erfolgen können.

Die AFM-Aufnahme in Abbildung 6.10 zeigt die Topografie des 250 nm dicken Molekülfilms. Der abgebildete Detailausschnitt aus dem mittleren Bereich der Schicht ist repräsentativ für den Bereich, an dem die NEXAFS-Messungen durchgeführt werden. Hier liegt eine homogene Verteilung von Molekül-Konglomeraten vor, welche im Mittel eine Ausdehnung von  $(2,5 \pm 1,5) \mu\text{m}$  aufweisen.

<sup>4</sup>Die Dichte wurde mit einer Dichtemessung an einem gepressten Cu-Chl Pellet verifiziert.

<sup>5</sup>Die AFM-Messungen wurden von M.Sc. Felix Kampmann aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Janina Maultzsch an der TU Berlin durchgeführt.

### 6.2.3 Fazit der Probenpräparation natürlicher Pigmente

Die Analysen zur Probenintegrität haben ergeben, dass die Präparationsmethode „getrockneter Lösungstropfen“ eine Probe hervorbringt, die dem Absorptionsverhalten der Moleküle in Lösung im sichtbaren Bereich am nächsten kommt. Es wird also davon ausgegangen, dass eine intakte Molekülstruktur in dem eingetrockneten Tropfen vorliegt. Die Inhomogenität der Tropfenprobe muss bei den NEXAFS-Untersuchungen und der anschließenden Auswertung berücksichtigt werden.

Die Präparation „Molekülfilme durch Effusionsprozess“ liefert deutlich homogener Proben einer kontrollierten Schichtdicke. Die rötliche Färbung der Molekülfilme ebenso wie die Änderung des optischen Absorptionsverhaltens sind jedoch ein Indiz für eine strukturelle Änderung der Moleküle. Es wird davon ausgegangen, dass es durch den Heizprozess zu einer Ringöffnung des Porphyrinrings kommt und sich das Cu-Zentralatom aus dem Molekülverbund gelöst hat. Durch die Verdampfung ist das Cu trotzdem auf der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membran abgeschieden worden, was mit den RFA-Messungen nachgewiesen werden konnte. Die rote Färbung der Molekülfilme kann auf das Vorhandensein des Abbauprodukts PiCC hindeuten<sup>6</sup>.

Li *et al* [148] haben gezeigt, dass der Demetallisierungsprozess reversibel ist. In Anlehnung an das Vorgehen in [148] wurde ein in Methanol gelöster Film mit Kupfer(II)-acetat ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt, um ihn zu remetallisieren. Die dazugehörigen UV-VIS Spektren sind in Abbildung 6.11 gezeigt.

Die Spektren sind kurz nach der Präparation und nach 72 Stunden aufgenommen worden, da nach einigen Stunden keine messbaren Veränderungen vorlagen. Die Soret-Bande bei 400 nm ist in beiden Spektren vorhanden, ebenso wie die aufgespaltenen Q-Bänder (525 nm und 560 nm). Auffällig ist die nach 72 Stunden Reaktionszeit intensive und breite Absorptionsbande bei 710 nm. In einem UV-VIS Spektrum einer reinen Cu(II)-acetat-Lösung (hier nicht gezeigt) ist diese Bande weniger intensiv und liegt bei größeren Wellenlängen ( $> 750$  nm). Die steigende Intensität der Bande ist ein Indiz für eine chemische Reaktion in der Lösung, welche möglicherweise anteilig eine Remetallisierung der PiCC-Moleküle beinhaltet. Ein weiterer Hinweis ist die steigende Absorption der Soret-Bande. Da die aufgespaltenen Q-Banden nach wie vor vorhanden sind, liegt die Vermutung nahe, dass es sich nur um eine partielle Remetallisierung handelt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass in dem hergestellten Molekülfilm mindestens zwei Molekülstrukturen vorliegen, welche mit den hier durchgeführten Charakterisierungsmethoden nicht vollständig bestimmt werden können. Weitere Strukturuntersuchungen und chemische Reaktionen könnten dar-

---

<sup>6</sup>Im Folgenden wird der Molekülfilm jedoch weiterhin mit „Cu-Chl Film“ bezeichnet.

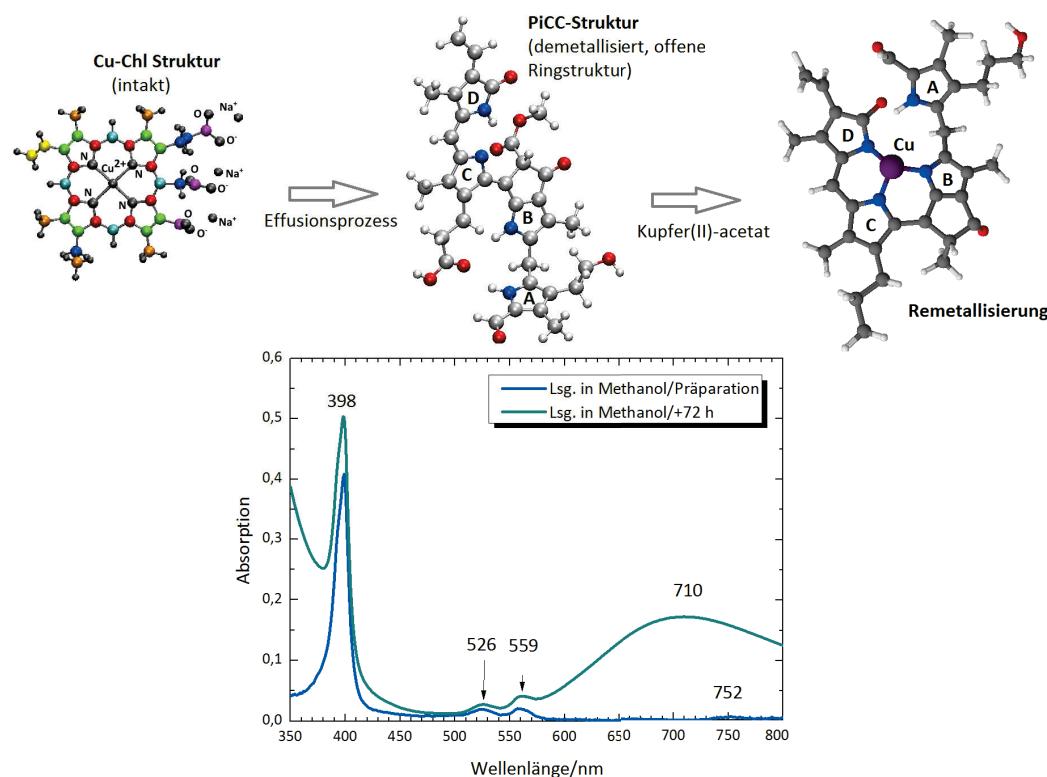


Abbildung 6.11: De- und Remetallisierungsprozess der Cu-Chl Molekülstruktur. Bei dem Effusionsprozess wird das Molekül demetallisiert und es kommt zu einer Ringöffnung. Die entstandene Pink Chlorophyll Katabolit-Struktur (PiCC) kennzeichnet sich durch eine rötliche Färbung des Films. Durch einen Remetallisierungsprozess mit Cu(II)-acetat kommt es bei den PiCC-Strukturen zu einer Bindung mit einem Metallatom (Cu), was in den UV-VIS Spektren des gelösten Films in Methanol durch die Ausbildung einer Absorptionsbande bei 710 nm nachweisbar ist.

über Aufschluss geben, liegen aber nicht im Fokus dieser Arbeit.

Mit Hilfe der NEXAFS-Spektroskopie an den C-Atomen (vergleiche Kapitel 8.1) sollen die strukturellen Unterschiede der Proben nachgewiesen und weiter analysiert werden, um über die bisherigen Erkenntnisse hinaus, Aussagen über die elektronische Struktur der Moleküle machen zu können.



## Kapitel 7

# NEXAFS-Untersuchungen an Polymeren

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der NEXAFS-Untersuchungen an den Polymeren dargestellt. *Polyimid* (PI) dient als Referenzprobe, welche mit den zur Verfügung stehenden Spektrometern und ihren verschiedenen Konfigurationen beziehungsweise Optimierungen gemessen wurde. Hierzu gibt es direkte Vergleichsmessungen mit einer an der gleichen Probe durchgeföhrten NEXAFS-Untersuchung am Synchrotron BESSY II. *Parylen N* wurde als zweites Polymer untersucht, um strukturelle Unterschiede zur PI-Folie anhand der C K-Kanten NEXAFS-Spektren zu identifizieren. Die Ergebnisse dieser Messung mit dem RZP-Spektrometer mit minimaler Apertur sollen ein Maß für die Sensitivität der Messmethode und die Energieauflösung des Spektrometers darstellen. Da es zu diesem Polymer bisher keine veröffentlichten NEXAFS-Spektren gibt, werden zur Interpretation theoretische Berechnungen herangezogen. Das Hauptaugenmerk der NEXAFS-Untersuchungen lag auf der C K-Absorptionskante mit Ausnahme der Messungen an *poly(TBAMS)*, bei der die geringe Stickstoffkonzentration als Maß für die Nachweisgrenze der im Labor realisierbaren NEXAFS-Untersuchungen dient.

## 7.1 Polyimid (PI)

Die PI-Folie dient als Referenzprobe, die zum Vergleich der unterschiedlichen Spektrometerkonzepte hinsichtlich ihrer energetischen Auflösung, ihrer Empfindlichkeiten und ihrer Belichtungszeiten herangezogen wird. Des Weiteren ist die elektronische Struktur von *Polyimid* hinreichend bekannt und vielfach in der Literatur zu finden [8, 12, 14, 15, 117, 119, 120]. Dies lässt eine Einordnung der Spektrometerkonzepte in Kombination mit der LPQ, sowohl zu Synchrotronstrahlungsquellen als auch zu bereits vorhandenen Laborquellen zu. Die Folie ist mit folgenden Spektrometern und Messmodi untersucht worden (vergleiche hierzu Kapitel 3.1.3):

- VLS-Spektrograph (kontinuierlicher Betrieb der LPQ)
- RZP-Spektrometer
  1. Kontinuierlicher Betrieb der LPQ
  2. „Single Shot“- Modus der LPQ
  3. LPQ mit optimiertem Targetmaterial
- Synchrotron-Messungen an BESSY II

Auf die einzelnen Messungen wird nachfolgend im Detail eingegangen und die Ergebnisse im Anschluss miteinander verglichen. Es sei darauf hingewiesen, dass im Gegensatz zu den Ergebnissen der anderen Messungen, die NEXAFS-Spektren der PI-Folie zur Identifizierung der elektronischen Übergänge nur mit Gauss-Profilen und nicht mit einer zusätzlichen Arkustangens-Funktion angefittet wurden. Dieses Vorgehen wurde hinsichtlich der besseren Vergleichbarkeit zu bereits veröffentlichten Ergebnissen gewählt.

### 7.1.1 VLS-Messungen

Die ersten NEXAFS-Untersuchungen an der PI-Folie sind mit dem VLS-Spektrographen durchgeführt worden. Die folgenden Ergebnisse sind in [32] veröffentlicht.

Die Messungen wurden im kontinuierlichen Betrieb der LPQ durchgeführt, wobei die Belichtungszeit der CCD so gewählt wurde, dass diese nicht überbelichtet wird (Probenspektrum: 20 s, Referenzspektrum: 10 s<sup>1</sup>). Durch die Verwendung eines 100 μm

---

<sup>1</sup>Die unterschiedlichen Belichtungszeiten für Proben- und Referenzspektrum wurden hinsichtlich vergleichbarer Countzahlen der intensivsten Emissionslinien auf der CCD gewählt. Trotz nachträglicher Normierung auf die Belichtungszeit, gilt es zu bedenken, dass die verschiedenen Rauschanteile bei unterschiedlichen Belichtungszeiten anders zu gewichten sind. In der Regel sollte daher die gleiche Belichtungszeit gewählt werden.

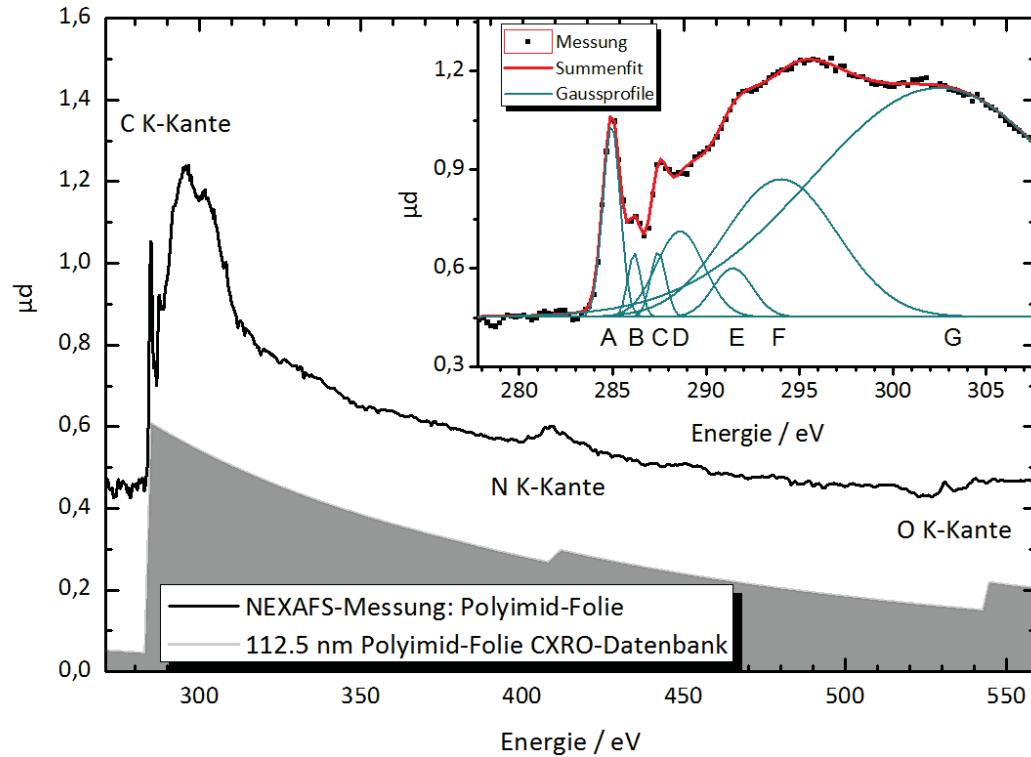


Abbildung 7.1: Das C K-Kanten NEXAFS-Spektrum der *Polyimid*-Folie, aufgenommen mit dem VLS-Spektrographen und zur besseren Sichtbarkeit mit einem Offset von +0,4 dargestellt. Im Übersichts-NEXAFS-Spektrum sind die K-Absorptionskanten der Elemente C, N und O zu erkennen. Zum Vergleich ist die Absorption der CXRO-Datenbank [37] für eine 112,5 nm PI-Folie gezeigt. Im Inset ist die C K-Kante mit angefitteten Gauss-Profilen A-G zur Identifizierung der elektronischen Übergänge der C-Atome dargestellt. Entnommen aus [32] mit Genehmigung von AIP Publishing.

breiten Eintrittsspals beim VLS-Spektrographen und einem Abstand zwischen Spalt und Quelle von circa 75 cm wird der Photonenfluss auf der CCD-Kamera stark reduziert, was in den relativ langen Belichtungszeiten resultiert (vergleiche hierzu Kapitel 3.2). In Abbildung 7.1 ist das NEXAFS-Spektrum im Energiebereich von 270 eV bis 560 eV gezeigt. Zum Vergleich ist die theoretische Absorption einer 112,5 nm PI-Folie anhand der in der CXRO (Henke)-Datenbank [37] hinterlegten Werte gezeigt. Zur besseren Sichtbarkeit ist das gemessene NEXAFS-Spektrum mit einem Offset von +0,4 dargestellt. Das Inset in Abbildung 7.1 zeigt den Bereich der Kohlenstoff K-Kante im Detail mit angefitteten Gaussian-Profilen für die elektronischen Übergänge. Das NEXAFS-Spektrum über den Energiebereich von 270 eV bis 560 eV zeigt alle charakteristischen Absorptionskanten der in der PI-Folie enthaltenen Elemente

Datenbank	C K-Kante	N K-Kante	O K-Kante
	in eV	in eV	in eV
Henke / Elam (CXRO)	284,2	409,9	543,1
McMaster	284	402	537
Chantler	283,4	401,6	532
Kromer-Liberman	283,8	401,6	532

Tabelle 7.1: Übersicht der energetischen Positionen der K-Absorptionskanten der leichten Elemente Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) verschiedener Datenbanken.

$C = 285$  eV,  $N = 408$  eV und  $O = 539$  eV (PI-Strukturformel siehe Abbildung 6.1). Die energetischen Positionen der Absorptionskanten wurden über den Nulldurchgang der 2. Ableitung des NEXAFS-Spektrums bestimmt. Durch die geringere Intensität der Cu-Plasmaemission im Energiebereich über 500 eV (vergleiche Abbildung 3.3), ist die O K-Absorptionskante in dem gemessenen NEXAFS-Spektrum nicht eindeutig zu identifizieren. Vergleicht man den Anteil von N und O in der PI Summenformel  $C_{22}H_{10}N_2O_5$ , so müsste die Sauerstoffabsorption deutlich ausgeprägter im NEXAFS-Spektrum zu erkennen sein. In der berechneten Absorption der CXRO-Datenbank [37] ist dies der Fall. Der Vollständigkeit halber ist die O K-Kante jedoch mit eingezzeichnet.

Ein Vergleich der angegebenen Referenzwerte aus verschiedenen Datenbanken zeigt, dass Abweichungen der energetischen Position der jeweiligen Absorptionskante von bis zu 2% auftreten (siehe Tabelle 7.1). Dies liegt an den größeren Unsicherheiten der Fundamentalparameter in diesem Energiebereich und zeigt, warum die Bestimmung fundamentaler, röntgenphysikalischer Größen der leichten Elemente Gegenstand aktueller Forschung ist [151, 152].

Die Kohlenstoff K-Kante zeigt ausgeprägte NEXAFS-Strukturen, welche elektronischen Übergängen der C Atome zugeordnet werden können (Inset Abbildung 7.1). Die energetischen Positionen der dazu angefertigt Gauss-Profile A-G sind in Tabelle 7.2 zusammen mit am Synchrotron erzielten Ergebnissen von Jordan-Sweet *et al* [117] aufgeführt. Eine Zuordnung der Übergänge erfolgt über den Vergleich mit bereits veröffentlichten Ergebnissen [12, 117]. In Abbildung 7.2 sind die identifizierten Kohlenstoffbindungen in der Strukturformel gekennzeichnet.

Die ausgeprägte charakteristische  $\pi^*$ -Resonanz der C=C-Doppelbindungen des Benzolrings des PMDA-Anteils ist deutlich zu erkennen. Die Halbwertsbreiten der  $\pi^*$ -Resonanzen A, B und C liegen zwischen 0,7 - 1 eV und entsprechen damit dem

Gauss	Energie / eV	Zuordnung	Referenz [117] / eV
A	284,9 ± 0,5	1s → π* (C=C)	285,2 ± 0,2
B	286,2 ± 0,5	1s → π* (C=C)	286,6 ± 0,2
C	287,4 ± 0,5	1s → π* (C=O)	287,4 ± 0,2
D	288,6 ± 1	1s → π* (C=C)	289,2 ± 0,2
E	291,4 ± 1	1s → σ* (C-O, C-N)	291,9 ± 0,2
F	294,0 ± 1	1s → σ* (C-O, C-N)	295,4 ± 0,2
G	302,5 ± 1	1s → σ* (C=C)	303,1 ± 0,2

Tabelle 7.2: Ergebnisse und Zuordnung der PI C Kanten NEXAFS-Strukturen.

maximalen Auflösungsvermögen des VLS-Spektrographen in diesem Energiebereich ( $E/\Delta E = 400$  bei 285 eV). Die Gauss-Profile bei höheren Energien sind C 1s → σ\* Übergängen zuzuordnen, die aufgrund ihrer energetischen Lage oberhalb des Ionisationspotentials eine deutlich kürzere Lebensdauer haben und dadurch energetisch verbreitert sind. Die angegebenen Unsicherheiten sind daher für diese Übergänge größer.

Der Vergleich mit den Ergebnissen aus [117] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung im Rahmen der Mess- und Fitungenauigkeiten.

Mit dem VLS-Spektrographen kann also einerseits die chemische Zusammensetzung einer Probe anhand eines Übersichts-NEXAFS-Spektrums identifiziert werden und zum anderen ist im Bereich der maximalen Energie-Auflösung eine Zuordnung elektronischer Übergänge mit einer energetischen Breite von unter einem eV im NEXAFS-Spektrum möglich.

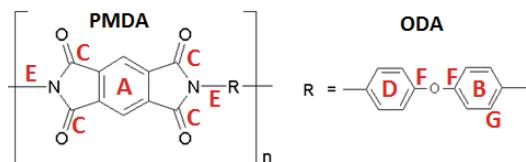


Abbildung 7.2: Zuordnung der NEXAFS-Strukturen zu den PI C-Bindungen (PMDA-ODA, siehe Kapitel 6.1.1).

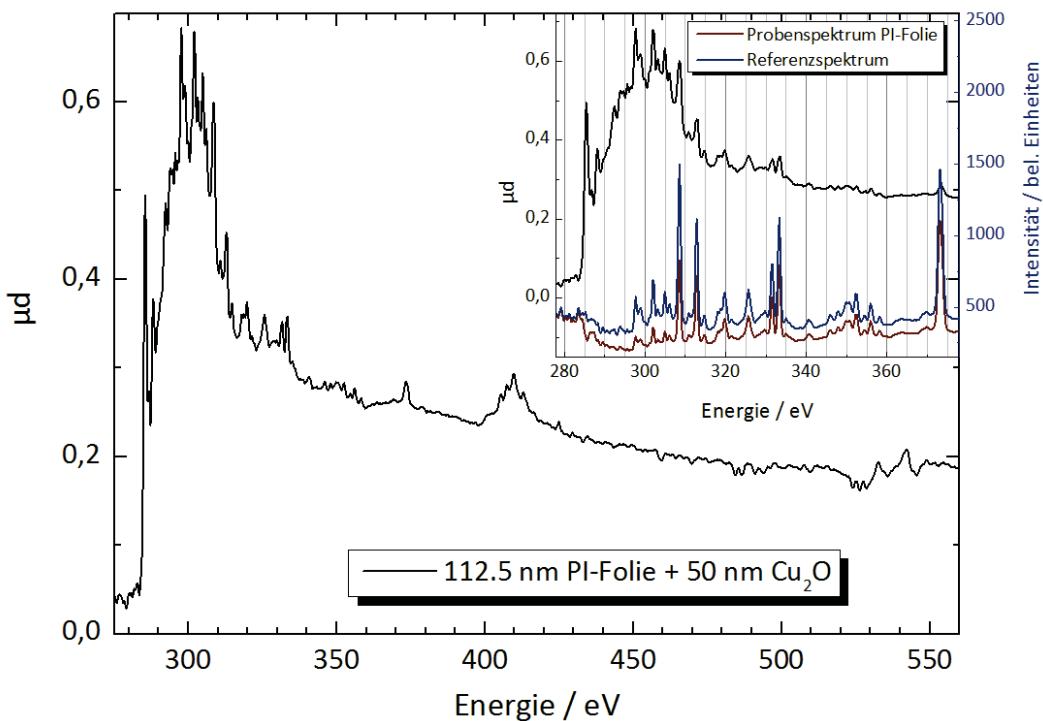


Abbildung 7.3: Das C K-Kanten NEXAFS-Spektrum der PI-Folie mit deutlich ausgeprägten Cu-Emissionslinien der Ausgangsspektren. Die Inhomogenität der Probe, hervorgerufen durch eine Kupferbeschichtung (50 nm Cu<sub>2</sub>O), und die lokale Untersuchung eines kleinen Probenausschnitts durch den VLS-Spektrographen erzeugen diese Artefakte.

### Spektrenartefakte

Im Rahmen einer weiteren Messzeit wurde die PI-Folie erneut mit dem VLS-Spektrographen gemessen (siehe Abbildung 7.3). Zwischen den zuvor gezeigten Ergebnissen und diesen liegt etwa ein Jahr. Die Intensität des Probenspektrums musste mit der Absorption einer 50 nm Kupferoxid (Cu<sub>2</sub>O)-Schicht korrigiert werden, um den absoluten Kantensprung aus der CXRO-Datenbank [37] zu erhalten. Da keine chemische Speziation der Cu-Schicht vorgenommen wurde, ist die Oxidationsstufe nicht exakt bekannt. Cu<sub>2</sub>O steht in diesem Fall also stellvertretend für die vorliegende Oxidation der Cu-Schicht.

Die Cu-Schicht ist durch das Besputtern der PI-Folie während früherer Messungen entstanden und führt zu starken Variationen im Absorptionsverhalten der Probe. Wie deutlich zu erkennen ist, werden Emissionslinien der Ausgangsspektren im NEXAFS-Spektrum reproduziert (siehe Inset Abbildung 7.3). Diese Reproduktion kann mit der erheblichen Inhomogenität der Probe und dem kleinen Probenausschnitt, welcher mit

dem VLS-Spektrographen untersucht wird, erklärt werden (vergleiche Kapitel 3.2). So können Bereiche innerhalb der Probe existieren, die deutlich stärker absorbieren. Gleichzeitig kann es aber auch Bereiche geben, in denen quasi keine Absorption stattfindet, da kleinere Löcher durch den Beschuss von größeren Cu-Partikeln oder -Clustern vorliegen. Der kleine gemessene Probenausschnitt erhöht die Sensitivität des Spektrographen bezüglich der Probeninhomogenitäten.

Zudem ist es möglich, dass die Oxidation der Cu-Schicht in Kombination mit einem Alterungsprozess der Probe chemischen Veränderungen hervorruft. Organische Verunreinigungen können ebenfalls zu einem veränderten Absorptionsverhalten führen. Die entstehenden Artefakte zeigen also deutlich, wie wichtig eine homogene Probe bei den VLS-Messungen ist. Darüber hinaus zeigt diese Messung, dass die intensiven Emissionslinien des Kupferplasmas erhebliche Schwierigkeiten in der Datenauswertung mit sich bringen. Ein kontinuierlicheres Spektrum wäre für NEXAFS-Untersuchungen von Vorteil, würde aber die Energieachsenkalibrierung erschweren. Auf eine Optimierung der Spektrenauswertung hinsichtlich der vorliegenden Artefakte wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen.

### 7.1.2 RZP-Messungen

#### Kontinuierlicher Betrieb der LPQ und RZP-Spektrometer mit minimaler Apertur

Bei den ersten Messungen mit dem RZP-Spektrometer wurde dieses mit minimaler Apertur und damit mit der maximal möglichen Auflösung über den gesamten Spektralbereich betrieben (siehe Kapitel 3.2.2). Im kontinuierlichen Start-Stop-Modus der LPQ wurden Belichtungszeiten von 600 ms für Referenz- und Probenspektrum gewählt. Damit konnte die Belichtungszeit im Vergleich zu den VLS-Messungen um einen Faktor 30 bei vergleichbarem SNR verkürzt werden. Das in Abbildung 7.4 gezeigte Kohlenstoff NEXAFS-Spektrum ist eine Mittelung über jeweils 10 Proben- und Referenzspektren. Die Probenspektren mussten jetzt mit der Absorption einer 60 nm Cu<sub>2</sub>O-Schicht korrigiert werden, was durch die zunehmende Cu-Beschichtung der PI-Folie durch vorangegangene VLS-Messzeiten zu erklären ist. Eine weitere Beschichtung der Probe erfolgt bei Messungen mit dem RZP-Spektrometer nicht, da der 200 nm Al- oder Ti-Filter die Probe vor Debris schützt (siehe Kapitel 3.2.2).

Im dargestellten NEXAFS-Spektrum ist neben der C K-Kante auch die N K-Kante bei 410 eV zu erkennen. Die RZP-Struktur für die C K-Kante kann also auch genutzt werden, um Stickstoff in der Probe nachzuweisen. Für ein hochauflösendes NEXAFS-Spektrum sollte dann je nach Fragestellung aber die optimierte RZP-Struktur für

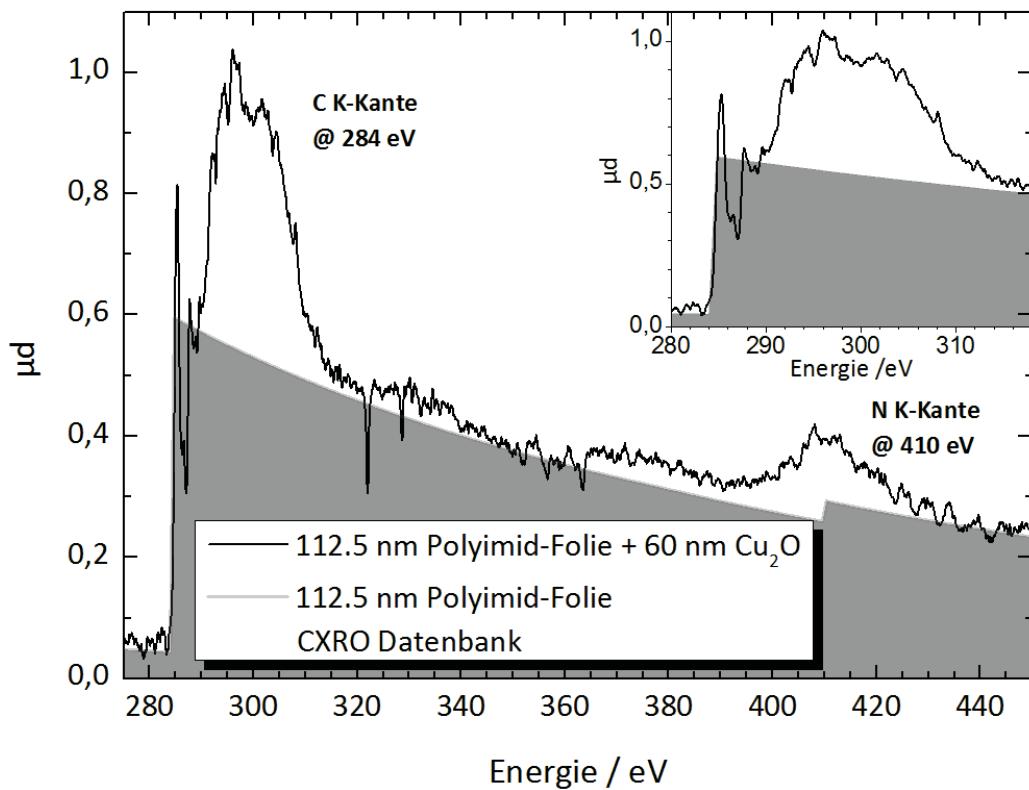


Abbildung 7.4: C K-Kanten NEXAFS-Spektrum der *Polyimid*-Folie, aufgenommen mit dem RZP-Spektrometer (minimale Apertur) und der LPQ im kontinuierlichen Betrieb.

die N K-Absorptionskante verwendet werden. Das erzielte NEXAFS-Spektrum weist ebenfalls Artefakte der Ausgangsspektren auf (negative Peaks bei 322 eV & 328 eV). Die C K-Kante zeigt zunächst keine verbesserte Energie-Auflösung der NEXAFS-Strukturen im Vergleich zu den Ergebnissen, welche mit dem VLS erzielt wurden. Dies sollte aber aufgrund der RZP-Eigenschaften der Fall sein (siehe Kapitel 3.2.2).

#### Single Shot-Betrieb der LPQ und RZP-Spektrometer mit maximaler Apertur

Um die Belichtungszeit noch weiter zu verringern und die Artefakte durch die Emissionslinien zu minimieren, wurde das RZP-Spektrometer im nächsten Schritt mit maximaler Apertur (offener Schneide) betrieben. Das hat zur Folge, dass die Energieauflösung der Außenbereiche der Spektren drastisch abnimmt, die Auflösung des Fokusbereichs und damit der Energibereich der Absorptionskante jedoch nicht beeinträchtigt ist (schraffierter Bereich in Abbildung 7.5). Die intensiven Emissionslini-

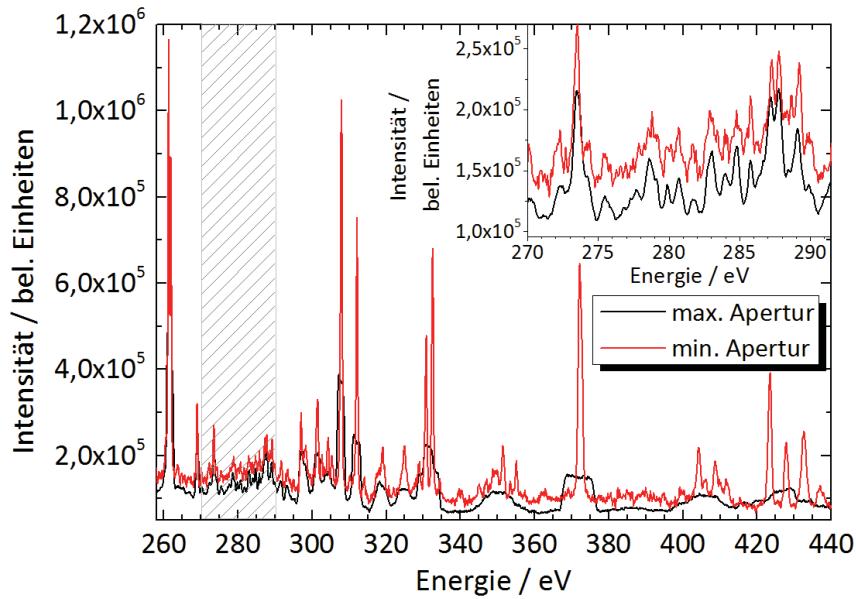


Abbildung 7.5: Emissionsspektren des Cu-Plasmas mit maximaler und minimaler Apertur. Der schraffierte Bereich kennzeichnet den Fokusbereich und ist im Inset vergrößert dargestellt.

en werden verbreitert und das Cu-Spektrum „quasi“-kontinuierlich. Zwei Emissionsspektren mit offener und geschlossener Schneide sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Die einfallende Intensität auf die CCD-Kamera wird in dem Maße erhöht (Faktor 10 [86]), dass Einzelschuss-Messungen mit einem 1 ns Puls realisierbar sind.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.6 gezeigt und wurden in [16] veröffentlicht. Mit dem zuvor beschriebenen Messmodus maximaler Apertur ist ein kontinuierlicher Betrieb der LPQ nicht mehr notwendig. Die gezeigten C K-Kanten NEXAFS-Spektren der PI-Folie resultieren aus einem 1 ns Einzelschuss (blau) beziehungsweise aus 15 gemittelten Einzelschüssen (rot) für Proben- und Referenzspektrum. Das NEXAFS-Spektrum der gemittelten Einzelschüsse zeigt ein fast dreifach besseres SNR im Vergleich zu dem zuvor erzielten Ergebnis im kontinuierlichen Betrieb der LPQ und minimaler Apertur des RZP-Spektrometers. Dies verdeutlicht, wie empfindlich das RZP-Konzept auf Positionsschwankungen der Quelle ist. Bei minimaler Apertur und kontinuierlichem Modus äußern sich Positionsschwankungen in einer Verringerung der Energieauflösung und einem Verschmieren der Emissionslinien im Spektrum. Wird dann für die Auswertung über mehrere Spektren gemittelt, sorgen vor allem die verzerrten Emissionslinien für Artefakte und ein geringeres SNR. Bei maximaler Apertur sind die Emissionslinien bereits stark verbreitert und Positionsschwankungen der Quelle im Einzelschuss-Modus äußern sich lediglich in einer

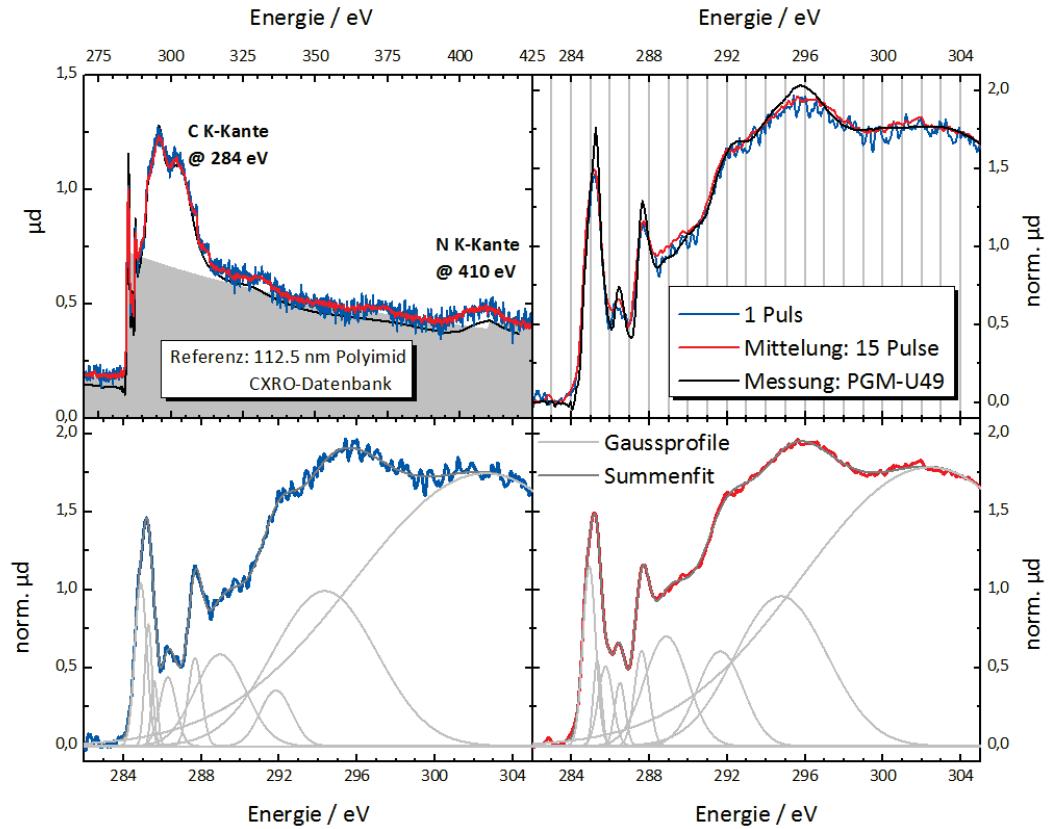


Abbildung 7.6: PI Einzelschuss-NEXAFS-Spektrum der C K-Kante (blau), ein gemitteltes Spektrum über 15 Schüsse (rot), die berechnete Absorption [37] (grau) und eine Vergleichsmessung am Synchrotron (schwarz) sind in den beiden oberen Abbildungen gezeigt. Die unteren Graphen zeigen die C K-Kante im Detail mit dem Fitergebnis aus 9 Gauss-Profilen. Entnommen aus [16] mit Genehmigung von AIP Publishing.

Positionsänderung des Spektrums auf dem CCD-Chip. Dies hat jedoch keinen negativen Einfluss auf die folgende Auswertung.

Der Fit der NEXAFS-Spektren zeigt anhand der ersten  $\pi^*$ -Resonanz bereits, dass mit diesem optimierten Aufbau weitere Strukturen im Nahkantenbereich aufgelöst werden können. Um den NEXAFS-Bereich mit einem Summenfit wiedergeben zu können, werden insgesamt 9 anstatt 6 Gauss-Profile benötigt. Die Fit-Ergebnisse des Einzelschuss-NEXAFS- und des gemittelten Spektrums sind in Tabelle 7.3 im Vergleich zu den Ergebnissen der vorangegangenen VLS-Messung, den Werten von Jordan-Sweet *et al* und den Fit-Ergebnissen einer Synchrotron-Messung an dieser Folie aufgeführt. Auf die ebenfalls in Abbildung 7.6 dargestellte Synchrotron-Messung (schwarz) wird im übernächsten Abschnitt eingegangen.

	Gauss	RZP	RZP	VLS-Messung	Referenz	PTB
	Single Shot	15 Schüsse		[117]	PGM-U49	
Energie in eV						
1a(A)	284,9 ± 0,3	284,9 ± 0,3	284,9 ± 0,5	284,8 ± 0,2	284,9 ± 0,2	
1b	285,3 ± 0,3	285,3 ± 0,3	-	285,2 ± 0,2	285,3 ± 0,2	
2a	285,6 ± 0,3	285,7 ± 0,3	-	-	285,7 ± 0,2	
2b(B)	286,3 ± 0,3	286,5 ± 0,3	286,2 ± 0,5	286,6 ± 0,2	286,4 ± 0,2	
3(C)	287,7 ± 0,3	287,6 ± 0,3	287,4 ± 0,5	287,4 ± 0,2	287,7 ± 0,2	
4(D)	289,0 ± 0,5	288,9 ± 0,5	288,6 ± 1	289,2 ± 0,2	289,1 ± 0,2	
5(E)	291,8 ± 0,5	291,6 ± 0,5	291,4 ± 1	291,9 ± 0,2	291,9 ± 0,2	
6(F)	294,3 ± 0,5	294,7 ± 0,5	294,0 ± 1	295,4 ± 0,2	294,8 ± 0,2	
7(G)	302,6 ± 0,5	302,4 ± 0,5	302,5 ± 1	303,1 ± 0,2	302,5 ± 0,2	

Tabelle 7.3: Die Fit-Ergebnisse der C K-Kanten NEXAFS-Strukturen der PI-Folie, aufgenommen mit dem RZP-Spektrometer mit maximaler Apertur. Die Ergebnisse der Single Shot-Messung und des gemittelten Spektrums werden mit den Fitergebnissen der Synchrotronmessung, der vorangegangenen VLS-Messung und den Ergebnissen aus [117] verglichen.

### Single Shot-Betrieb der LPQ und optimiertes Targetmaterial

Eine weitere Optimierung der LPQ hinsichtlich der Nutzung für NEXAFS-Untersuchungen erfolgte mit der Verwendung eines Gold- beziehungsweise Wolfram-Targets (siehe Kapitel 3.1.3). Die kontinuierliche Intensitätsverteilung der Emissionsspektren beider Materialien führt zu quasi artefaktfreien NEXAFS-Spektralen der PI-Folie, welche in Abbildung 7.7 gezeigt sind.

Die NEXAFS-Spektrale mit Au-Target (schwarzes beziehungsweise graues Spektrum) weisen bei etwa 295 eV eine Überhöhung der Intensität auf, welche auf die Charakteristik der Au-Emission zurückzuführen ist. Bei diesen Messungen wurden ebenfalls nur Einzelschüsse zur Erzeugung der NEXAFS-Spektrale verwendet. Für die gemittelten Spektren reichten weniger Schüsse aus (Gold: 12 Schüsse, Wolfram: 10 Schüsse), um ein vergleichbares SNR wie bei dem über 15 Schüsse gemittelten Spektrum mit Cu-Target zu erhalten (linke Spalte in Abbildung 7.7). Der Offset zwischen den Spektren lässt sich durch eine anderen Probenposition bei den Messungen mit dem Au-Target erklären. Die Reihenfolge der Messungen sah wie folgt aus: Probe Au-Target - Referenz Au-Target - Referenz W-Target - Probe W-Target. Der Wechsel des Targetmaterials hat also zwischen den Referenzmessungen stattgefunden und die Probe musste danach erneut in den Strahlengang gefahren werden. Wie in Kapi-

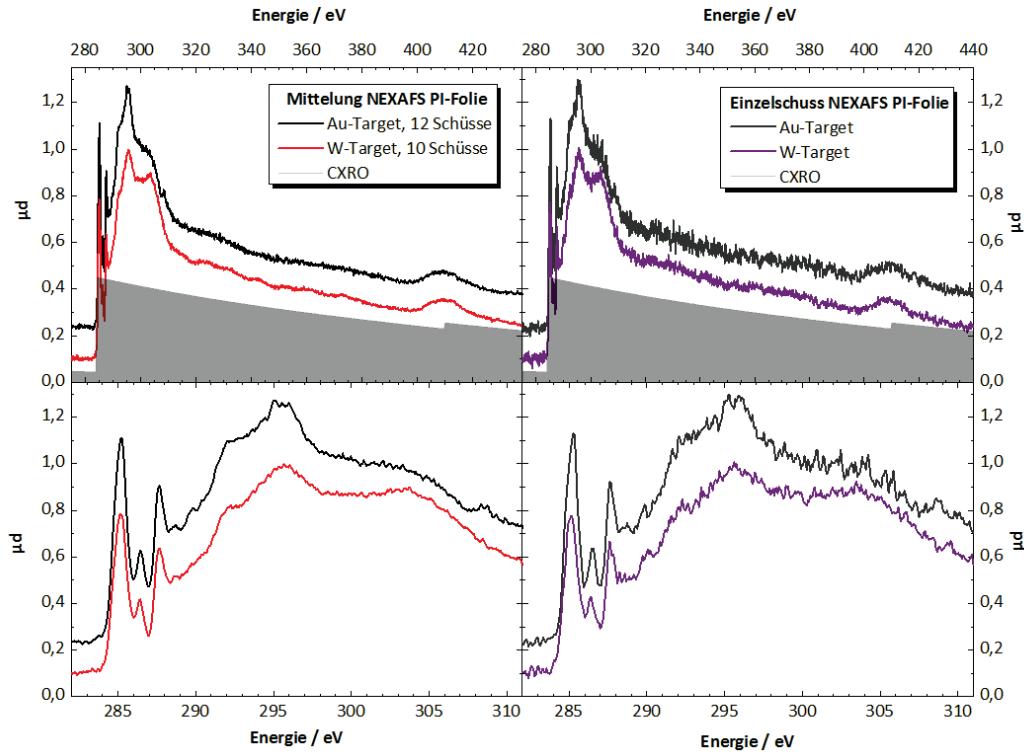


Abbildung 7.7: PI C K-Kanten NEXAFS-Spektren mit Au- und W-Target. Übersicht NEXAFS-Spektren im Vergleich zu CXRO-Datenbankwerten [37] (oben) und die C Kante im Detail (unten). Gemittelte NEXAFS-Spektren (links) und Einzelschuss-NEXAFS-Spektren (rechts).

tel 3.2.3 beschrieben wurde, ist der untersuchte Probenausschnitt nur wenige  $\text{mm}^2$  groß und die Positioniergenauigkeit der Linearführung des Probenhalters liegt im Bereich von  $\pm 0,5 \text{ mm}$ . Zudem hat auch der Wechsel der Targetmaterialien durch eine Translationsbewegung des Zylindertargets eine leicht veränderte Quellpunktsposition zur Folge. Da es sich bei der PI-Folie um eine großflächige Probe handelt, welche keine Apertur zur Zonenplattenstruktur darstellt, kann anhand des CCD-Bildes nicht unterschieden werden, ob exakt die gleiche Probenposition untersucht wird. Aus diesen Gründen kann davon ausgegangen werden, dass bei den PI-Messungen mit dem Gold-Target eine Position der Folie untersucht wurde, bei der eine verstärkte Absorption durch die aufgesputterte  $\text{Cu}_x\text{O}$ -Schicht vorliegt (vergleiche hierzu den Abschnitt *Kontinuierlicher Betrieb der LPQ und RZP-Spektrometer mit minimaler Apertur*).

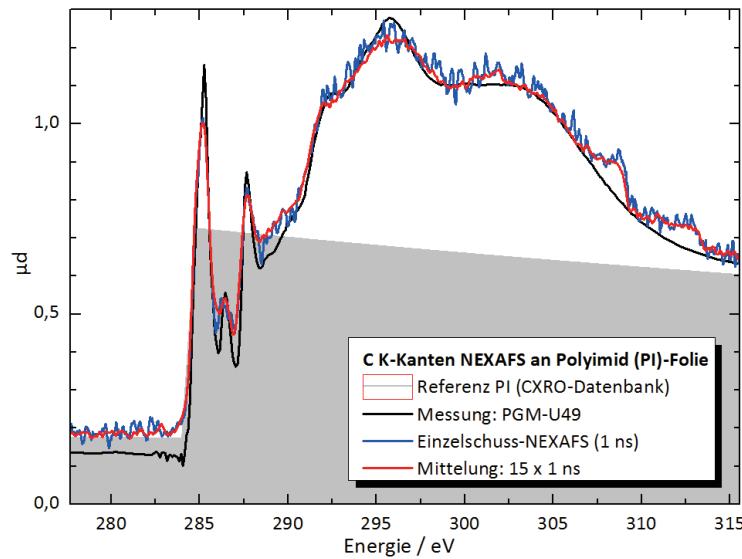


Abbildung 7.8: PI C K-Kanten NEXAFS Spektrum mit einem 1 ns Einzelschuss (blau), über 15 Schüsse gemittelt (rot) und der Synchrotronmessung bei der PTB (schwarz). Die gerechnete Absorption der CXRO-Datenbank [37] ist in grau dargestellt (entnommen aus [16] mit Genehmigung von AIP Publishing).

### 7.1.3 Synchrotron-Vergleichsmessungen

Zur Verifizierung der Ergebnisse wurde die PI-Folie am PGM-Strahlrohr U49 [97] der PTB [98] an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II in Berlin gemessen (vergleiche Kapitel 5.1). Die NEXAFS-Untersuchungen erfolgten im Transmissions-Modus und die Messzeit für den Energiebereich von 264 eV bis 420 eV lag bei 30 Minuten. In diesem Energiebereich liegt die Energieauflösung bei  $E/\Delta E = 2000$  und die Unsicherheit der Energieachse der PGM-Beamline beträgt 0,05 %. Das NEXAFS-Spektrum ist in Abbildung 7.6 und 7.8 im Vergleich zu den Einzelschuss RZP-Messungen mit der LPQ gezeigt. Die energetischen Positionen charakteristischer Strukturen sowie die Intensitätsverhältnisse der Spektren stimmen sehr gut überein. Damit ist gezeigt, dass mit dem Laborspektrometer zum Synchrotron äquivalente Ergebnisse bei NEXAFS-Untersuchungen erzielt werden können. Die exakte Energieachsenkalibrierung über die Emissionslinien lässt zu dem eine detaillierte, chemische Speziation der Probe zu.

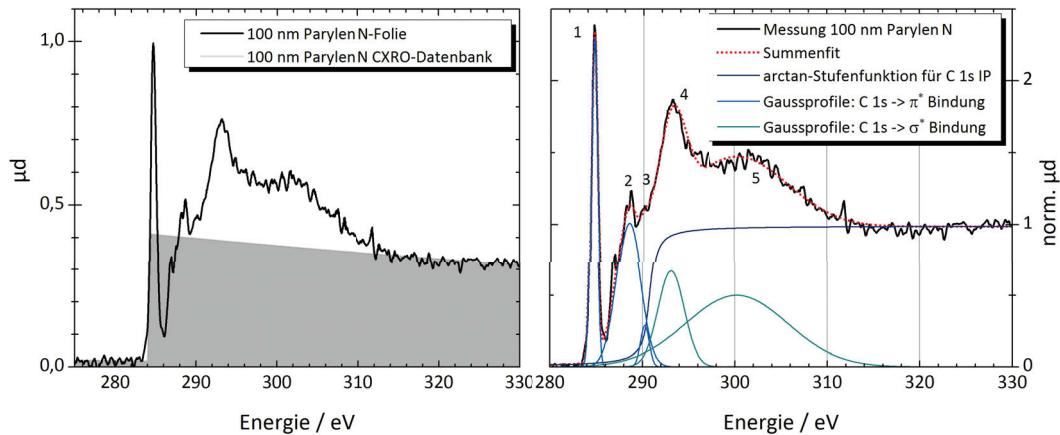


Abbildung 7.9: C K-Kanten NEXAFS-Spektrum der *Parylen N*-Folie. Das Spektrum ist eine Mittelung aus jeweils 5 Proben- und 5 Referenzspektren mit 600 ms Belichtungszeit. Links: Das unnormierte Spektrum im Vergleich mit der berechneten Absorption der CXRO-Datenbank [37]. Rechts: Das normierte und gefittete Spektrum.

## 7.2 Parylen N

Obwohl Parylene vielseitig als widerstandsfähige Beschichtungen [153] und funktionalisierte Oberflächen [154] eingesetzt werden, lassen sich in der Literatur keine NEXAFS-Untersuchungen finden. Zur Interpretation der *Parylen N* NEXAFS-Spektren werden daher FDMnes (Finite Difference Method Near Edge Spectroscopy) [68]-Rechnungen herangezogen, welche von Frau Dr. Svetlana Suchkova vom Leibnitz-Institut für Analytische Wissenschaften, Berlin durchgeführt und zur Verfügung gestellt wurden. Die Ergebnisse der NEXAFS-Messungen können in Kombination mit den theoretischen Berechnungen zu einem tieferen Verständnis der Funktionalität und der elektronischen Konfiguration von Parylenen führen.

In Abbildung 7.9 ist das mit dem RZP-Spektrometer aufgenommene C K-Kanten NEXAFS-Spektrum von *Parylen N* gezeigt. Das Spektrum ist eine Mittelung aus jeweils 5 Proben- und Referenzspektren mit einer Belichtungszeit je Spektrum von 600 ms.

Das unnormierte Spektrum (Abbildung 7.9 links) ist im Vergleich mit der theoretischen Absorption der CXRO-Datenbank [37] für eine 100 nm *Parylen N*-Schicht dargestellt. Sowohl die energetische Position als auch die Höhe des Kantensprungs stimmen mit dem experimentellen Spektrum überein. In der rechten Abbildung 7.9 ist das normierte *Parylen N*-Spektrum gezeigt, in dem die energetischen Positionen der charakteristischen Strukturen (Gaussprofile) und der Absorptionskante (Arkustangens-

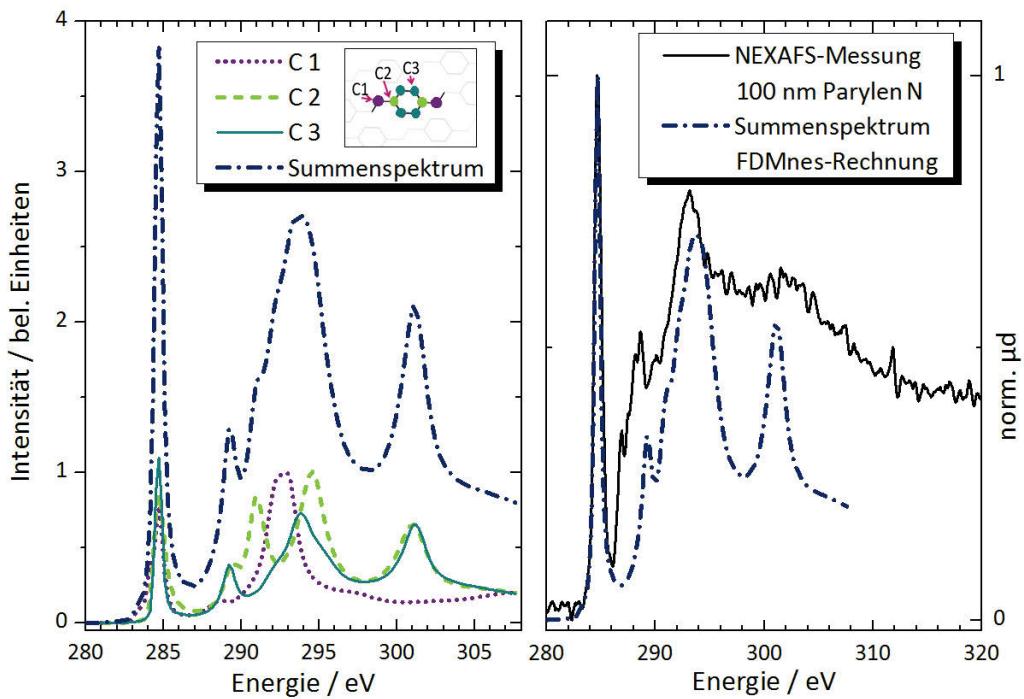


Abbildung 7.10: Mit Hilfe von FDMnes simulierte C K-Kanten NEXAFS-Spektrum von *Parylen N*. Links: Die Einzel-NEXAFS-Spektren der unterschiedlichen C-Atome in der *Parylen N*-Struktur und das resultierende Gesamt-NEXAFS-Spektrum. Rechts: Das theoretische NEXAFS-Spektrum der FDMnes-Rechnungen im Vergleich mit dem gemessenen NEXAFS-Spektrum der 100 nm *Parylen N*-Folie. Die  $\pi^*$ -Resonanzen beider Spektren sind auf 1 normiert.

Stufenfunktion) bestimmt wurden. Die charakteristischen Peaks vor der Absorptionskante können elektronischen Übergängen der C 1s Elektronen in  $\pi^*$ -Zustände zugeordnet werden (blaue Gauss-Profile). Diese sind aufgrund ihrer energetischen Lage unterhalb der Ionisierungsschwelle energetisch definiert. Anders als die oberhalb der Absorptionskante liegenden C 1s  $\rightarrow \sigma^*$ -Übergänge, welche eine deutlich größere Halbwertsbreite von mehreren eV aufweisen (türkise Gauss-Profile). Die energetischen Positionen der Absorptionskante (Ionisationspotential, IP) und der NEXAFS-Charakteristika sind in Tabelle 7.4 aufgeführt. Die Unsicherheiten für die  $\pi$ -Übergänge ergeben sich aus der spektralen Auflösung des RZP-Spektrometers und der Energieachsenkalibrierung. Für die  $\sigma$ -Übergänge sind die größeren Unsicherheiten vor allem durch ihre größeren Halbwertsbreiten gegeben.

Um eine Zuordnung der charakteristischen NEXAFS-Strukturen zu den beteiligten C-Atomen durchführen zu können, werden FDMnes-Rechnungen hinzugezogen.

Peak	Energie	FDMnes	elektron. Übergang	beteiligte Atome
	in eV	in eV		
1	284,7 ± 0,3	284,7	C 1s → π*	C1,C2,C3
2	288,4 ± 0,3	289,2	C 1s → π*	C3
3	290,2 ± 0,3	290,9	C 1s → π*	C2
IP	290,8± 0,3			
4	293 ± 1	292,9	C 1s → σ*	C1
		293,9		C3
		294,7		C2
5	300 ± 1	301,2	C 1s → σ*	C2,C3

Tabelle 7.4: *Parylen N*: Fit-Ergebnisse und Zuordnung der NEXAFS-Strukturen. Die Bezeichnung der Atome entspricht der der FDMnes-Rechnungen.

In der linken Abbildung 7.10 sind die Einzel-NEXAFS-Spektren der drei verschiedenen C-Bindungen innerhalb der *Parylen N*-Struktur und das daraus resultierende Gesamt-NEXAFS-Spektrum gezeigt. Die C-Atome werden hinsichtlich ihrer Position und Bindung in der *Parylen N*-Struktur unterschieden (siehe Inset der Strukturformel in Abbildung 7.10): C1 ist ein Brückenatom, welches die Benzolringe miteinander verbindet. C2 und C3 sind jeweils Kohlenstoffatome des Benzolrings, wobei die C2-Atome zweimal pro Benzolring an Position 2 und 5 und die C3-Atome viermal pro Benzolring an den Positionen 1, 3, 4 und 6 auftreten (Bezeichnung nach Kekulé [155]).

Die charakteristische π\*-Resonanz (Peak 1) kann vor allem Übergängen der C3-Atome und damit C=C-Doppelbindungen zugeordnet werden. Diese tragen ebenfalls hauptsächlich zum Peak 3 bei. Peak 4, welcher sowohl im berechneten Spektrum als auch im gemessenen Spektrum in der niederenergetischen Schulter des Peak 5 zu erkennen ist, wird durch Übergänge der C2-Atome erzeugt. Bei Peak 5 tragen die C1-Atome zum größten Teil zur Entstehung bei. Zum energetisch am höchsten gelegenen Peak 6 tragen Übergänge der C-H-Bindungen der C2 beziehungsweise der C3-Atome bei.

In der rechten Abbildung 7.10 ist das Gesamt-NEXAFS-Spektrum der FDMnes-Rechnungen mit dem normierten experimentellen Spektrum der 100 nm *Parylen N*-Folie gezeigt. Der gewählte Radius der mit in die Berechnungen einbezogenen Wechselwirkungen um das absorbierende Atom wurde mit  $R = 4,2 \text{ Å}$  gewählt [156]. Die theoretischen Spektren (Einzel- und Gesamtspektrum) wurden um -0,4 eV verschoben, sodass die π\*-Resonanzen bei 285 eV übereinanderliegen. Dies ist gerechtfertigt,

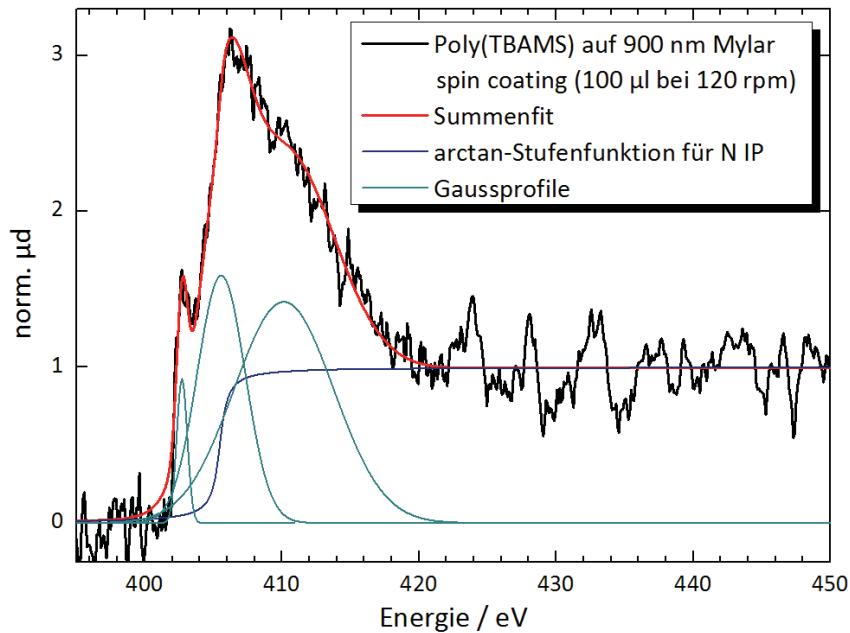


Abbildung 7.11: Angefittetes N K-Kanten NEXAFS-Spektrum von *poly(TBAMS)*.

da bei den FDMnes-Simulationen nur Übergänge mit einbezogen werden, die oberhalb einer selbst festgelegten Energie (Fermi-Energie) liegen. Diese Energie wurde hier auf 285 eV gesetzt.

Wie in Kapitel 4 bereits beschrieben, wird bei einem Vergleich zwischen den Fitergebnissen mit ATHENA (Abbildung 7.9: Summenfit, rot) und den FDMnes Rechnungen (Abbildung 7.10: blau) deutlich, welchen Einfluss unterschiedliche Modelle auf die Identifizierung der einzelnen NEXAFS-Strukturen haben können. Während bei dem Fitmodell mit ATHENA das *Parylen N* NEXAFS-Spektrum durch eine Absorptionskante mittels einer Stufenfunktion und die elektronischen Übergänge durch Gaußprofile angenähert wurde, basiert das mit FDMnes berechnete Spektrum auf den Absorptionsquerschnitten der einzelnen Kohlenstoff-Atome. Der Kantensprung wird daher bei den Berechnungen nicht reproduziert.

### 7.3 Poly(TBAMS)

Auf die Ergebnisse der NEXAFS-Untersuchungen von *poly(TBAMS)* soll nur kurz eingegangen werden. Bei den Messungen an der N K-Kante ging es um eine Voruntersuchung, in der geklärt werden sollte, ob die XAS im Transmissionsmodus sensitiv genug ist, den geringen Stickstoffanteil der Polymerverbindung zu detektieren ( $C_{12}H_{10}N_1$ , Stickstoffanteil: 4,3 atom%). Sollte dies der Fall sein, könnten Fragestellungen wie die chemische Umgebung des Stickstoffatoms oder die Orientierung des Stickstoffatoms im Polymerkettenstruktur untersucht werden.

lungen in Bezug auf Alterungsprozesse und Funktionsweise, bei denen sich funktionelle Gruppen mit zentralem Stickstoff-Atom strukturell ändern, untersucht werden. Die NEXAFS-Spektren der N K-Kante wurden mit dem RZP-Aufbau mit minimaler Apertur aufgenommen (maximale Auflösung über den gesamten spektralen Bereich). Als Referenzspektrum wurde hierbei nicht das Cu-Emissionsspektrum der LPQ aufgenommen, sondern ein Transmissionsspektrum der Mylarfolie, welche als Substrat des *poly(TBAMS)* genutzt wurde. Für diese Messungen wurde das Kupfertarget verwendet, was sich vor allem in den Artefakten des höherenergetischen Bereichs äußert. In Abbildung 7.11 ist das N K-Kanten NEXAFS-Spektrum von *poly(TBAMS)* gezeigt (Messzeit: < 4 min). Neben der white line bei  $(405,6 \pm 0,4)$  eV ist eine ausgeprägte Vorkanten-Struktur bei  $(402,7 \pm 0,4)$  eV zu erkennen. Oberhalb der Absorptionskante bei  $(405,4 \pm 0,4)$  eV ist ein weiteres Gaußprofil in das Spektrum gefittet worden. Der Peak bei  $(410,1 \pm 0,5)$  eV dient dazu, den Spektrenverlauf besser zu reproduzieren.

Nach [157] lassen sich die Vorkantenstruktur und die white line  $\text{N } 1s \rightarrow \pi^*$  Übergängen zuordnen und der Peak oberhalb der Absorptionskante einem  $\text{N } 1s \rightarrow \sigma^*$  Übergang. Für eine genauere Interpretation und Zuordnung der vorliegenden Stickstoffbindungen müssten theoretische Simulationen zurate gezogen werden. Eine Verbesserung des SNR sollte mit angepasstem Targetmaterial erzielt werden können, wie es in Kapitel 7.1 gezeigt wurde.

Trotz der geringen Stickstoffkonzentration, ist es gelungen, ein Absorptionsspektrum mit charakteristischen Strukturen von *poly(TBAMS)* aufzunehmen. Anhand dieser Charakteristika, welche bestimmten Stickstoffbindungen zugeordnet werden können, sollte es möglich sein, eine chemische Veränderung des Kunststoffes zu analysieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchung können als ein Maß für die hohe Empfindlichkeit des optimierten RZP-Spektrometers angesehen werden. Mit diesem Konzept ist es möglich, bindungsspezifische Stoffmengenanteile unterhalb von 10% zu detektieren.

## 7.4 Zwischenfazit

Die NEXAFS-Untersuchungen der *Polyimid*-Folie haben gezeigt, dass hochauflösende Absorptionsspektroskopie im weichen Röntgenbereich mit einer Energieauflösung von bis zu 0,3 eV im Labor möglich ist. Zudem konnten mit einem an die LPQ angepassten Reflexionszonenplattenspektrometer und einer Optimierung hinsichtlich des verwendeten Targetmaterials Einzelschuss-NEXAFS-Spektren aufgenommen werden, für deren Proben- und Referenzspektren jeweils nur die Röntgenemission eines 1 ns-Pulses verwendet wurde. Diese Messmethode ermöglicht eine Überwachung

der Probendegradation zwischen zwei aufgenommenen Spektren, setzt die Probe nur einer minimalen Strahlendosis aus und eröffnet den Weg zu zeitaufgelösten Untersuchungen im Labor auf einer ns-Zeitskala.

Mit der Untersuchung an *Parylen N* konnte gezeigt werden, dass zwischen verschiedenen Polymeren und Kohlenstoff-Bindungen unterschieden werden kann. Mit Hilfe von theoretischen Berechnungen ist eine Identifizierung von elektronischen Übergängen einer Probe möglich, zu der es bisher keine Referenzwerte in der Literatur zu finden gibt. Diese Messung zeigt außerdem das Potential quantitativer Schichtdicken-Bestimmung mit dem RZP-Spektrometer.

Die Messung an der N K-Kante von *poly(TBAMS)* kann als Maß für die element- und bindungsspezifische Nachweisgrenze des RZP-Spektrometers gesehen werden, welche unterhalb von 10 % liegt.

Die Optimierungen des Laborspektrometers und der LPQ für NEXAFS-Untersuchungen führten zur erfolgreichen Realisierung von Einzelschuss-NEXAFS-Messungen im weichen Röntgenbereich. Diese stellen ein Alleinstellungsmerkmal der laborbasierten Röntgennahkantenspektroskopie dar, welche in dieser Form bisher nicht am Synchrotron durchgeführt wurde.

Die aussagekräftigen Untersuchungen an Polymeren zeigen ein großes Potential hinsichtlich der Untersuchung von biologischen Molekülen mittels Röntgenabsorptionspektroskopie im Labor. Die besondere Herausforderung wird hier neben der Interpretation der Spektren vor allem die Präparation und die röntgenspektroskopische Untersuchung intakter Proben sein.

Probe	VLS		RZP		
			Cu-Target		Cu-Target
			min. Apertur	max. Apertur	
PI	$t_{exposure}$	< 20 s	600 ms	15 x 1 ns	1 x 1 ns
	SNR	40	45	110	20
Parylen N	$t_{exposure}$		600 ms		
	SNR		40		
<i>Poly(TBAMS)</i>	$t_{exposure}$		< 10 s		
	SNR		5		

Tabelle 7.5: Belichtungszeiten ( $t_{exposure}$ ) und SNR der NEXAFS-Untersuchungen an ausgewählten Polymeren.



## Kapitel 8

# NEXAFS-Untersuchungen an Porphyrinen

Nach den erfolgreichen NEXAFS-Untersuchungen an Polymeren sollen im folgenden Kapitel biologische Moleküle der Porphyringruppe untersucht werden. Ziel ist es, NEXAFS-Spektren von intakten Molekülstrukturen mit dem Laborspektrometer und der LPQ aufzunehmen. Die Pigmente stellen deutlich höhere Anforderungen an die Präparation und an die Spektreninterpretation aufgrund ihrer komplexeren Struktur im Vergleich zu den zuvor untersuchten Polymeren. Ein entscheidender Vorteil von NEXAFS-Untersuchungen im Labor an aufwändig zu präparierenden und empfindlichen Proben ist, dass die Probe direkt nach Herstellung in den Messaufbau eingeschleust werden kann und somit mögliche Kontaminationen oder Degradation minimiert werden können.

Die in dieser Arbeit untersuchten Porphyrine weisen ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem auf, welches durch den kohlenstoffbasierten Porphyrinring hervorgerufen wird. Die Absorption an der C K-Kante mit ihren charakteristischen Resonanzen in Kombination mit der intensiven Strahlung der LPQ in diesem Energiebereich eignen sich daher besonders, Aussagen über die elektronische und bindungsspezifische Struktur der untersuchten Pigmente treffen zu können.

Wenn nicht explizit erwähnt, ist für alle gezeigten Ergebnisse das Wolfram-Target in der LPQ verwendet und das RZP-Spektrometer mit maximaler Apertur genutzt worden.

Auch bei komplexeren Systemen soll mit Einzelschuss-NEXAFS-Messungen gezeigt werden, dass alle signifikanten Strukturen aufgelöst werden können. Diese Messungen stellen die statische Vorstufe für „pump-probe“-Experimente von dynamischen Prozessen im Labor dar und ermöglichen eine Untersuchung der Probe unter minima-

ler Strahlenbelastung. Eine Mittelung über mehrere Einzelschuss-Messungen liefert neben einer Verbesserung des SNR auch eine Bestätigung der mit der Einzelschuss-Methode identifizierten NEXAFS-Strukturen. Zur weiteren Verifizierung der Ergebnisse wurden die Cu-Chl Proben ebenfalls in einer Synchrotronmesszeit an der Pol-Lux beamline [107] der SLS untersucht.

Die Messungen an Chlorophyll *a* erfolgten an der PGM beamline U49 der PTB [97, 98] bei BESSY II, da hier das zentrale Magnesium (Mg)-Atom (Mg K Absorptionskante: 1303 eV [37]) untersucht wurde. Bei dieser Messzeit stand die Fragestellung im Vordergrund, mit Mg eine Minoritätskomponente des Chl *a* Moleküls mittels NEXAFS-Spektroskopie zu detektieren, was auf Grund der geringen Konzentration nur im Fluoreszenzmodus möglich ist. Eine zusätzliche Herausforderung bestand darin, dass sich die Chl *a* Moleküle dabei in Lösung befunden haben, was die Detektion des schwachen Mg-Signals in Bezug zum wesentlich intensiveren Untergrund vor eine Herausforderung stellt. Mit der Messung von intaktem Chl *a* können Informationen über vorliegende Bindungen des Mg Zentralatoms zum umgebenden Porphyringerüst gewonnen werden.

## 8.1 Wasserlösliches Chl-Derivat: Kupfer-Chlorophyllin

Die NEXAFS-Untersuchungen an Cu-Chl wurden an einer eingetrockneten Tropfenprobe ( $10 \mu\text{l}$ ,  $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  Cu-Chl -  $\text{H}_2\text{O}$ -Lösung) und einem dünnen Molekülfilm ( $d = (250 \pm 50) \text{ nm}$ ) durchgeführt. Bei beiden Proben diente eine  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membran als Substrat (vergleiche Kapitel 6.2). Die Laborergebnisse wurden durch Messungen am Synchrotron verifiziert und die Interpretation der Molekülfilm NEXAFS-Spektren erfolgten mit Hilfe von DFT-Kalkulationen. Die Interpretation der Tropfenprobe NEXAFS-Spektren erfolgte durch den Vergleich mit den Ergebnissen der Molekülfilm NEXAFS-Untersuchung.

### 8.1.1 Cu-Chl Molekülfilm

In Abbildung 8.1 sind die C K-Kanten NEXAFS-Spektren des Cu-Chl Molekülfilms gezeigt. Das obere Spektrum ist eine Mittelung über 11 Einzelschuss-Messungen je Probe und Referenz. Das untere NEXAFS-Spektrum stellt das Ergebnis einer Einzelschuss-Messung dar. Vergleicht man diese beiden Spektren, so erkennt man, dass alle ausgeprägten NEXAFS-Strukturen trotz eines deutlich schlechteren SNR (Einzelschuss SNR: 20, Mittelung SNR: 60) auch mit einem Einzelschuss aufzulösen sind. Im Vorkantenbereich ist eine ausgeprägte Doppelstruktur zwischen 284 eV und

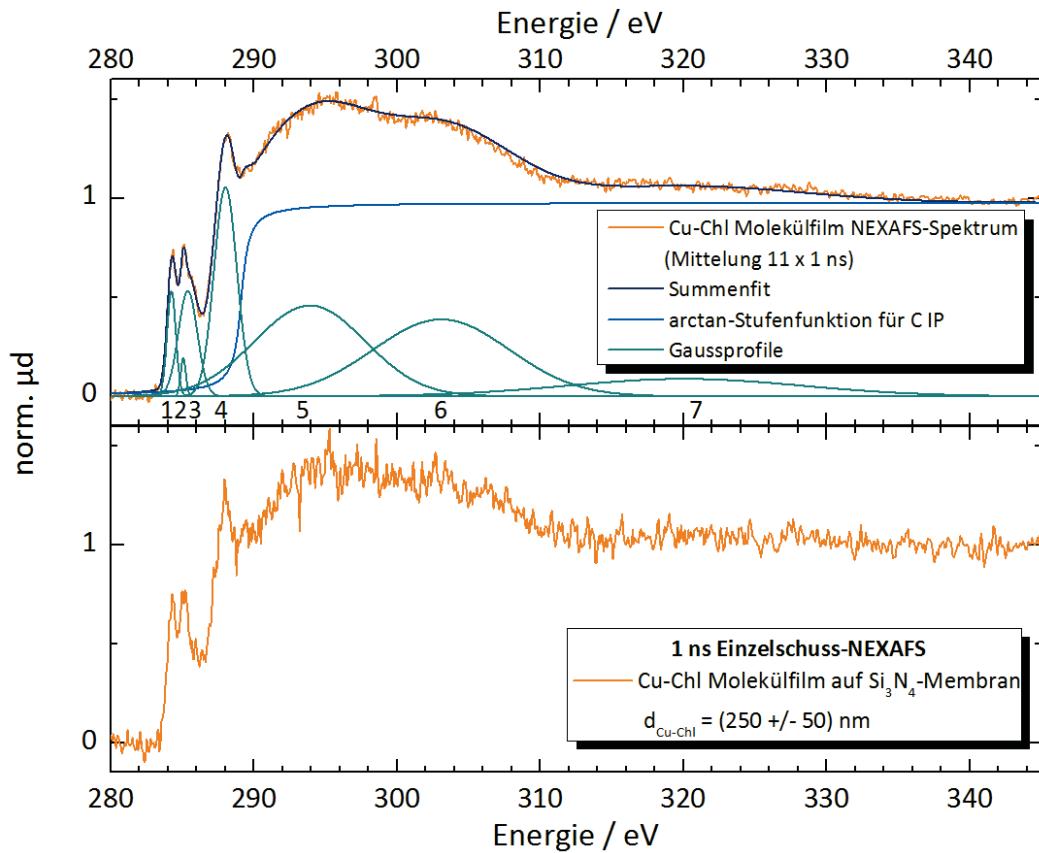


Abbildung 8.1: NEXAFS-Spektren des Cu-Chl Molekülfilms gemessen mit der LPQ und dem RZP-Spektrometer. Oben: Das über 11 Einzelschüsse gemittelte NEXAFS-Spektrum und die Fitergebnisse der ATHENA-Auswertung. Unten: 1 ns Einzelschuss-NEXAFS-Spektrum.

286 eV zu erkennen (Peak 1 & 2). Die intensive  $\pi^*$ -Resonanz bei 288 eV vor der Absorptionskante ( $\text{IP} = (289,7 \pm 0,5) \text{ eV}$ ) ist ebenfalls in beiden Spektren zu identifizieren.

Im gemittelten NEXAFS-Spektrum wird deutlich, dass auf der höherenergetischen Seite des Peaks 2 eine weitere Struktur in Form einer Schulter liegt. Diese ist im Einzelschuss-Spektrum nicht eindeutig zu identifizieren. Die oberhalb des IP liegenden  $\sigma$ -Übergänge (Peak 5 - 7) sind im gemittelten Spektrum klar voneinander zu unterscheiden. Dies ist beim Einzelschuss-Spektrum nicht der Fall, weshalb die Gaussprofile in diesem Energiebereich aufgrund der vorhandenen Kenntnis aus der Auswertung des gemittelten Spektrums angefittet wurden. Daraus ergeben sich auch die größeren Unsicherheiten der energetischen Lage der elektronischen Übergänge. Vergleicht man in Abbildung 8.2 das gemittelte NEXAFS-Spektrum der RZP-Messung (orange) mit dem an der PolLux beamline gemessenen (schwarz), so wird deut-

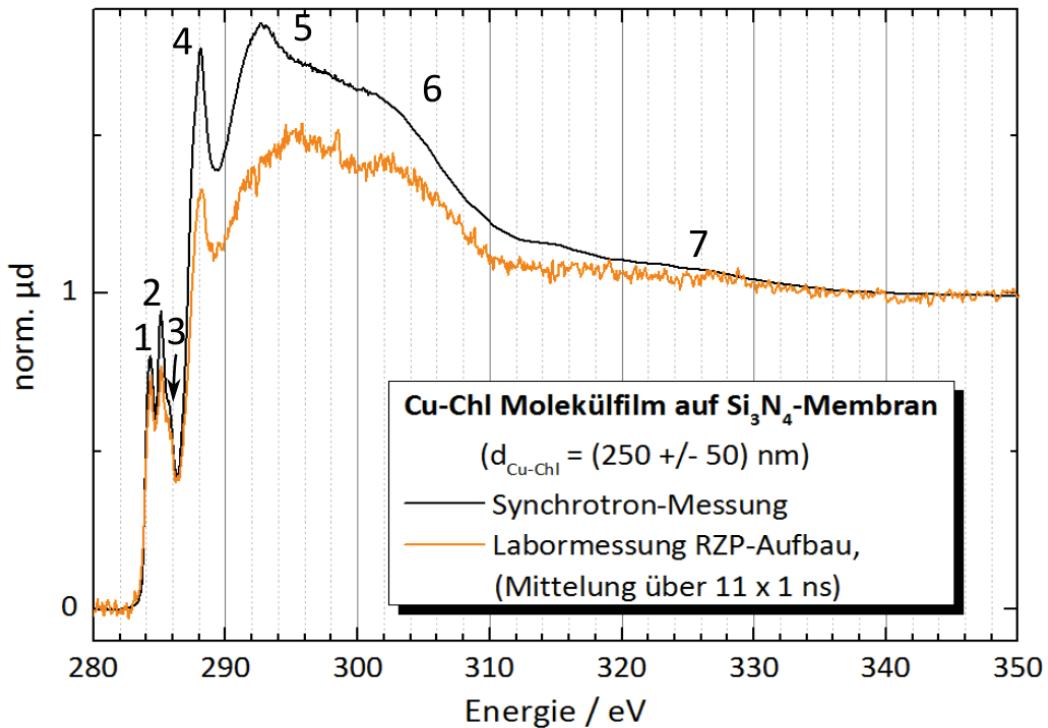


Abbildung 8.2: Vergleich der NEXAFS-Spektren der Synchrotronmessung und der Labormessung ( $11 \times 1 \text{ ns}$ ) des Cu-Chl Molekülfilms. Die Energieachse des Synchrotronpektrums wurde um +1,3 eV verschoben (Messzeit: 15 Minuten).

lich, dass alle signifikanten Strukturen im Nahkantenbereich mit dem Laborspektrometer aufgelöst werden können (Messparameter siehe Kapitel 5.2 und Anhang C). Die Energieachse der Synchrotronmessung wurde um +1,3 eV im Vergleich zum Labor-NEXAFS-Spektrum verschoben, was im Rahmen der Unsicherheiten der Energieachsenkalibrierung der PolLux beamline und des W-Emissionsspektrums liegt (vergleiche hierzu Kapitel 5.2 und 4.4).

Die Dämpfung der einzelnen Resonanzen kann mit dem am RZP-Spektrometer gemessenen größeren Probenausschnitt von mehr als  $5 \text{ mm}^2$  (siehe Kapitel 3.2.3) und die damit verbundene Mittelung über Schichtdickenvariationen erklärt werden (siehe Abbildung 6.7). Der kleinere, homogenere Probenausschnitt der Synchrotronmessung macht sich vor allem bei den Strukturen 5-7 bemerkbar, welche im Synchrotronpektrum ausgeprägter zu erkennen sind. In diesem Energiebereich muss zudem beachtet werden, dass sich die energetische Auflösung des RZP-Spektrometers in der Konfiguration mit maximaler Apertur erheblich verringert. Konkret liegt von 295 eV bis 310 eV eine etwa vierfach geringere Energieauflösung im Vergleich zwischen maximaler und minimaler Apertur im Spektrum vor (vergleiche hierzu auch Abbildung 7.5).

Damit können die vorliegenden Charakteristika nicht mehr exakt voneinander getrennt aufgelöst werden.

Die Fitergebnisse aller Messungen am Molekülfilm sind in Tabelle 8.2 aufgeführt. Bei der Synchrotronmessung ist ein zusätzlicher Peak 4a bei 287,7 eV aufgeführt. Dieser ist als niedrigerenergetische Schulter des intensiven Peak 4 zu erkennen und in den Labormessungen nicht eindeutig aufzulösen, weshalb er in den dortigen Fit nicht integriert wurde. Auffällig ist weiterhin, dass die Abweichungen der Peakpositionen oberhalb des IP ( $\sigma$ -Übergänge) zwischen gemitteltem Labor-Spektrum und den Ergebnissen der PolLux Messzeit größer als die angegebenen Unsicherheiten des RZP-Spektrometers in diesem Energiebereich sind. Dies kann durch die Mittelung über mehrere Spektren erklärt werden oder auch ein Effekt der maximalen Apertur und die damit einhergehende, reduzierte Energieauflösung sein.

Mittels DFT-Kalkulationen, welche von Frau Dr. Rocío Sánchez-de-Armas durchgeführt und zur Verfügung gestellt wurden, können die übereinstimmenden NEXAFS-Spektren des Cu-Chl Molekülfilms von Labor- und Synchrotronmessung nun interpretiert werden. Den DFT-Rechnungen zugrunde liegt die intakte Cu-Chl Molekülstruktur und nicht die demetallisierte, ringoffene PiCC-Struktur. Dies wird zum einen damit begründet, dass das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem, welches den größten Anteil an der Entstehung charakteristischer NEXAFS-Strukturen der C K-Absorptionskante hervorruft, bei der Ringöffnung nicht vollständig zerstört wird. Des Weiteren hat das fehlende Zentralatom nur einen geringen Einfluss auf die NEXAFS-Strukturen der C K-Kante, wie aus bereits veröffentlichten Arbeiten zu Metalloporphyrinen bekannt ist [158]. Außerdem konnte nicht final geklärt werden, welche exakte Molekülstruktur in dem Molekülfilm vorliegt und es sich vermutlich um eine Vielzahl verschiedener Abbauprodukte der Molekülstruktur handelt.

Für die DFT-Rechnungen werden die C-Atome in Gruppen gleicher chemischer Bindung eingeteilt (siehe Abbildung 8.3) und die Einzel-NEXAFS-Spektren berechnet. Die NEXAFS-Spektren der Gruppen werden gewichtet zu einem Summen-NEXAFS-Spektrum addiert.

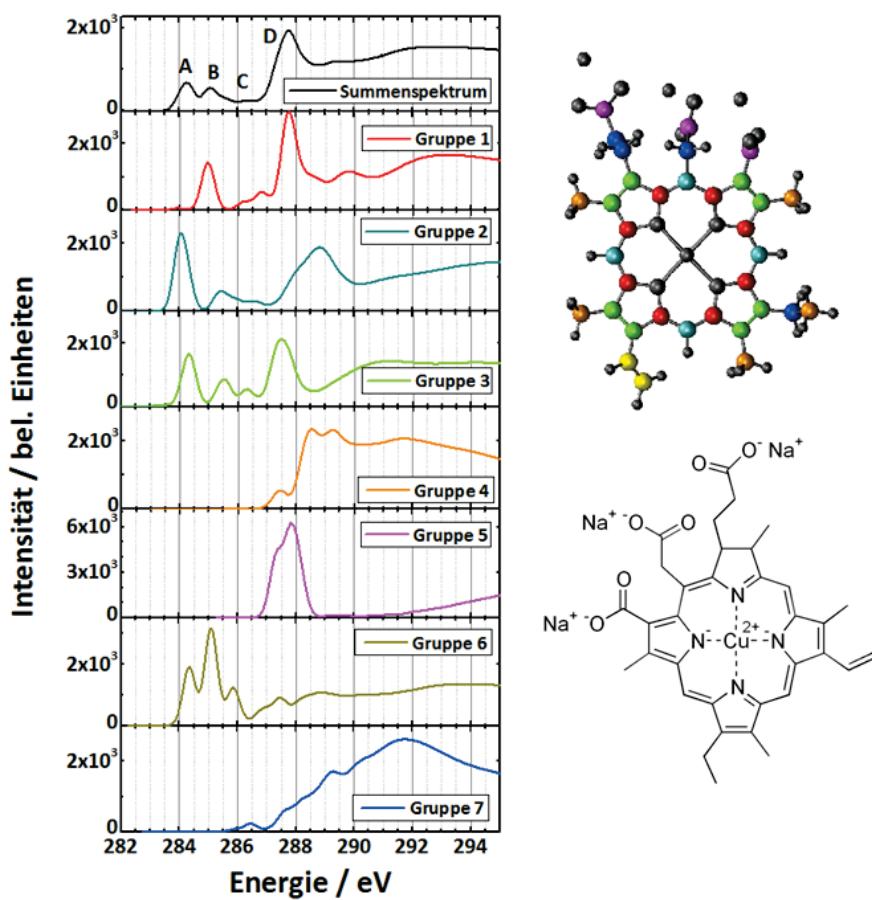


Abbildung 8.3: Ergebnisse der DFT-Rechnungen. Die Cu-Chl Molekülstruktur mit farbig gekennzeichneten C-Atomen verschiedener chemischer Bindungen (oben, rechts), die dazugehörigen DFT-Einzelspektren und das resultierende Gesamt-NEXAFS-Spektrum (links). Zur Verdeutlichung ist die Strukturformel ebenfalls dargestellt (unten, rechts).

Gruppe	Beschreibung
1	C-N-Bindungen im Pyrrol-Ring
2	-CH-Bindungen im Porphyrinring ( $sp^2$ -Hybridisierung)
3	C-Atome im Pyrrolring, welche an drei weitere C-Atome binden (eine Doppelbindung, $sp^2$ -Hybridisierung)
4	C-Atome, der -CH <sub>3</sub> -Endgruppen ( $sp^3$ -Hybridisierung)
5	C-O- bzw. C=O-Bindungen
6	C=C-Bindung in den Seitenketten ( $sp^2$ -Hybridisierung)
7	C-Atome der -CH <sub>2</sub> -Gruppen der Seitenketten ( $sp^3$ -Hybridisierung)

- |  |  |
| --- | --- |
| 1 | C-N-Bindungen im Pyrrol-Ring |
- |  |  |
| --- | --- |
| 2 | -CH-Bindungen im Porphyrinring ( $sp^2$ -Hybridisierung) |
- |  |  |
| --- | --- |
| 3 | C-Atome im Pyrrolring, welche an drei weitere C-Atome binden (eine Doppelbindung,  $sp^2$ -Hybridisierung) |
- |  |  |
| --- | --- |
| 4 | C-Atome, der -CH<sub>3</sub>-Endgruppen ( $sp^3$ -Hybridisierung) |
- |  |  |
| --- | --- |
| 5 | C-O- bzw. C=O-Bindungen |
- |  |  |
| --- | --- |
| 6 | C=C-Bindung in den Seitenketten ( $sp^2$ -Hybridisierung) |
- |  |  |
| --- | --- |
| 7 | C-Atome der -CH<sub>2</sub>-Gruppen der Seitenketten ( $sp^3$ -Hybridisierung) |

Tabelle 8.1: DFT-Rechnungen: Gruppierung der Kohlenstoffbindungen.

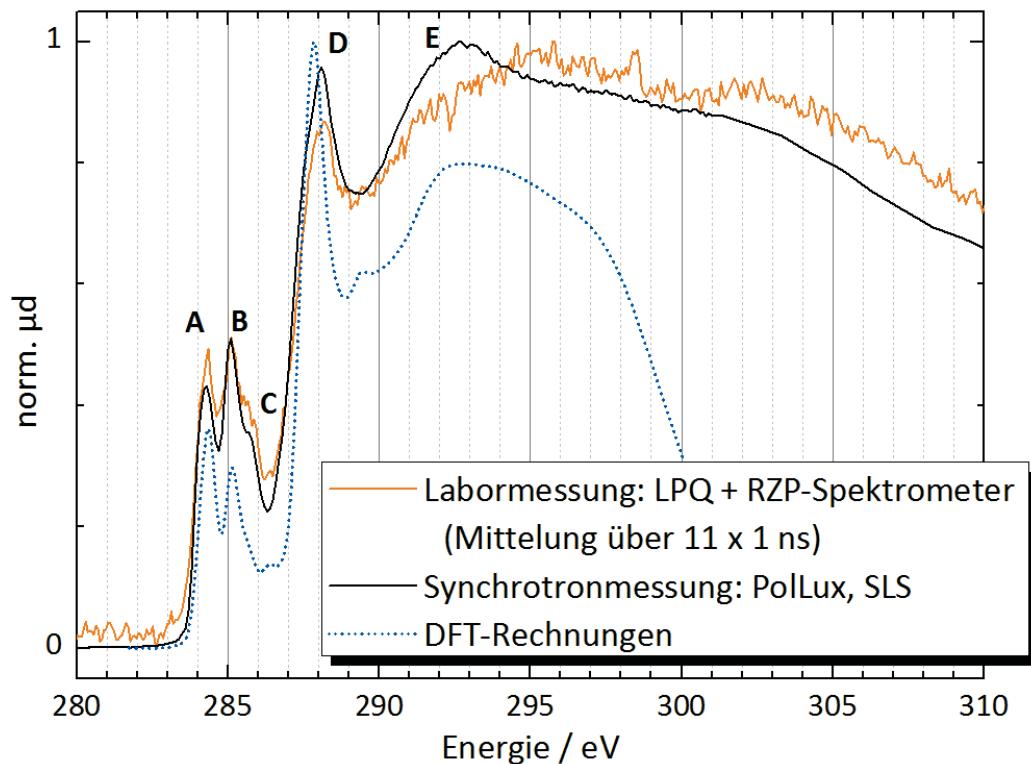


Abbildung 8.4: Vergleich der NEXAFS-Spektren der Labormessung, der Synchrotronmessung (Energieachse +1,3 eV) und der DFT-Rechnungen (Energieachse +0,1 eV) des Cu-Chl Molekülfilms.

Die Berechnungen nehmen keine Absorptionskante in Form einer Stufenfunktion an, sondern falten für jedes Kohlenstoffatom die Übergangswahrscheinlichkeiten mit einer Gaussverteilung. Die Gausskurven werden bis zum IP mit einer festen Halbwertsbreite (FWHM) von 0,5 eV angenommen. Oberhalb des IP wird die FWHM linear von 0,5 eV bis 5 eV mit aufsteigender Energie erhöht. Zur besseren Vergleichbarkeit werden die Maxima der experimentellen Spektren und des berechneten Spektrums auf 1 normiert (siehe Abbildung 8.4).

Im Nahkantenbereich der NEXAFS-Spektren können die charakteristischen Strukturen durch die DFT-Rechnungen in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen reproduziert werden. Über die Einzel-NEXAFS-Spektren der verschiedenen Kohlenstoff-Bindungen kann nun eine Zuordnung der fünf ausgeprägten Strukturen A-E des Nahkantenbereichs erfolgen. Die Gruppierungen der vorliegenden Kohlenstoff-Bindung und die jeweilige Beschreibung sind in Tabelle 8.1 aufgeführt.

**Peak A** (284,2 eV) hat seinen größten Beitrag durch C-Atome, welche in einer Doppelbindung mit C-Atomen des Porphyrinrings oder der Seitenkette vorliegen (Gruppe

2 & 6) oder an drei C-Atome innerhalb des Pyrrolrings gebunden sind (Gruppe 3). Allen C-Atomen dieser Gruppen ist eine Doppelbindung und eine  $sp^2$ -Hybridisierung gemeinsam.

**Peak B** (285,0 eV) weist ebenfalls Beiträge der Gruppen 2, 3 und 6 auf. Ein weiterer wichtiger Anteil wird von Übergängen der C-Atome, welche an Stickstoffatome gebunden sind (Gruppe 1), beigetragen.

Bei **Peak C** (286,3 eV) wird zunächst deutlich, dass die berechnete Energie höher liegt, als es bei den experimentellen Ergebnissen der Fall ist. Hierzu sei angemerkt, dass bei dem gerechneten Spektrum mit Peak C die kleine Struktur zwischen Vorbande und  $\pi^*$ -Resonanz bezeichnet ist und mit der höherenergetischen Schulter des Peaks B in den experimentellen Spektren verglichen wird. Möglich wäre, dass hier zwei unterschiedliche Strukturen vorliegen, die nicht den gleichen Bindungen zugeordnet werden können. Ein weiterer Grund könnte eine chemische Verschiebung des Peaks sein, die aufgrund der experimentellen Bedingungen und des Probenzustands vorliegt. Des Weiteren kann auch eine nicht ausreichende Energieauflösung der experimentellen Spektren eine Begründung dafür sein, dass die kleine Struktur C der DFT-Rechnungen in den experimentellen Spektren nicht nachgewiesen werden kann. Zur Struktur C tragen ebenfalls C-Atome mit einer Doppelbindung der Gruppen 2, 3 und 6 bei.

Die intensivste **Resonanz D** (287,8 eV) wird durch C-Atome hervorgerufen, welche an Sauerstoffatome in der Peripherie der Cu-Chl Molekülstruktur gebunden sind (Gruppe 5). Der Anteil der C-N-Bindungen aus Gruppe 1 ist dabei zu vernachlässigen, da die Intensität der  $C-O^-Na^+$ - und C=O-Bindungen doppelt so groß ist, wie die der Gruppe 1<sup>1</sup>.

Bei der energetisch am höchsten gelegenen **Struktur E** (292 eV) tragen vor allem die C-Atome bei, die in einer -CH<sub>2</sub>-Bindung zu den Seitenketten und damit in einer  $sp^3$ -Hybridisierung vorliegen (Gruppe 7). In diesem Bereich muss mit der Interpretation vorsichtig umgegangen werden, da hier die deutlich breiteren  $\sigma^*$ -Orbitale vorliegen, welche mit den DFT-Rechnungen nicht mehr berechnet wurden. Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit Hilfe der DFT-Rechnungen das NEXAFS-Spektrum der Cu-Chl Molekülfilmprobe in Nahkantenbereich interpretiert und die auftretenden Resonanzen chemischen Bindungen von C-Atomen zugeordnet werden konnten. Zudem sind die experimentellen Ergebnisse der Synchrotron-

---

<sup>1</sup>Die Intensitätsskala der Einzel-NEXAFS-Spektren in Abbildung 8.3 liegt zwischen 0 und 3000 mit Ausnahme der Gruppe 5 mit einer Intensität von 0 bis 7000

Messung mit denen der Labormessungen vergleichbar und auch im Einzelschuss-NEXAFS-Spektrum des Molekülfilms konnten alle signifikanten Resonanzen des Nahkantenbereichs aufgelöst werden.

Peak	DFT	Mittelung	Einzelschuss	PolLux	Zuordnung
Energie / eV					
1(A)	284,2	284,2	284,3	284,2	C=C, sp <sup>2</sup> hybrid.
2(B)	285,0	285,1	285,1	285,0	C=C, C-N
3(C)	286,3	285,4	285,7	285,4	C=C, C-N
4(D)	287,8	288,0	287,9	288,2	C=O, C-O
4a				287,7	
IP	-	289,7	289,7	289,7	
5(E)	292,0	294	294	292,9	-CH <sub>2</sub> , sp <sup>3</sup> hybrid.
6	-	303	302	301,0	C 1s → σ*
7	-	322	-	320,0	C 1s → σ*
ΔE	-	bis IP: ±0,5 eV ab IP: ±1 eV	±0,5 eV ±2 eV	± 0,1 eV	
SNR		60	20	>300	

Tabelle 8.2: Fitergebnisse der NEXAFS-Untersuchungen am Cu-Chl Molekülfilm und die mit DFT berechneten elektronischen Übergänge der Peaks A-E. Für die experimentellen Ergebnisse sind die Unsicherheiten ΔE der angefitteten Peakpositionen, sowie das SNR der Spektren angegeben.

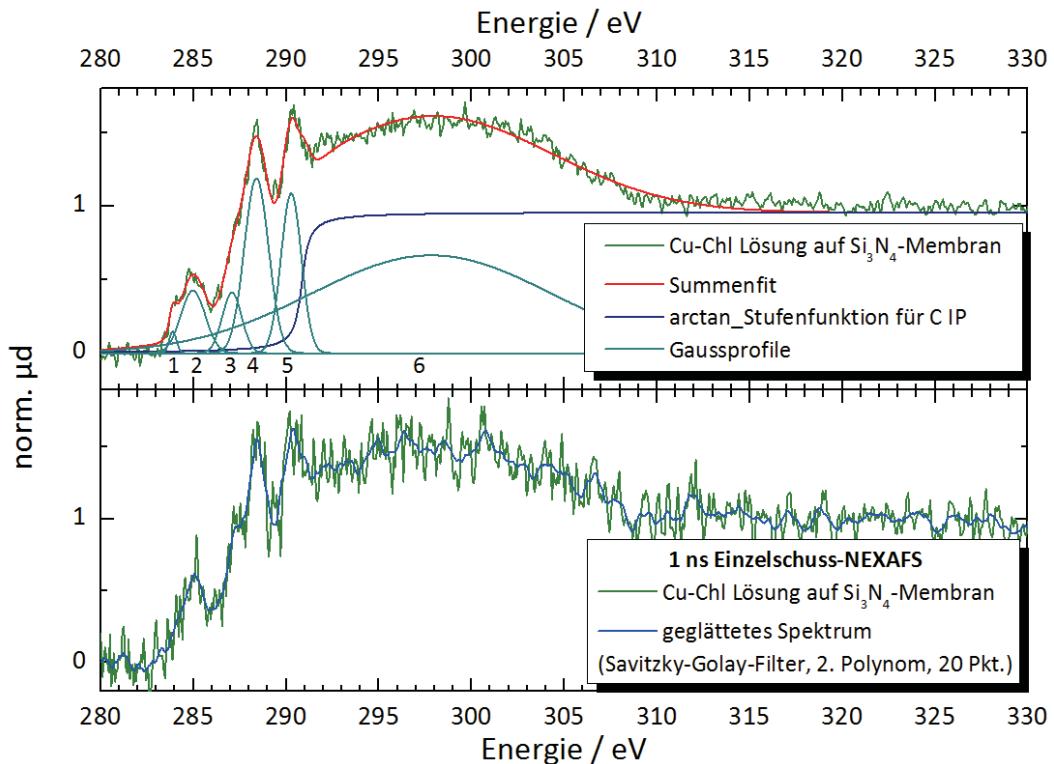


Abbildung 8.5: NEXAFS-Spektren der Cu-Chl Tropfenprobe gemessen mit der LPQ und dem RZP-Spektrometer. Oben: Das über 10 Einzelschüsse gemittelte NEXAFS-Spektrum und die Fitergebnisse der ATHENA-Auswertung. Unten: 1 ns Einzelschuss-NEXAFS-Spektrum mit Glättung des Spektrums mit einem Savitzky-Golay-Filter.

### 8.1.2 Cu-Chl Tropfenprobe

In Abbildung 8.5 sind die NEXAFS-Spektren der Cu-Chl Tropfenprobe dargestellt, welche mit dem Laborspektrometer aufgenommen wurden. In der oberen Abbildung ist das über 10 Einzelschüsse gemittelte NEXAFS-Spektrum mit den Fitergebnissen gezeigt. Die untere Abbildung zeigt ein Einzelschuss-NEXAFS-Spektrum. Zur Verdeutlichung der charakteristischen Strukturen wurde bei dem Einzelschuss-Spektrum eine Glättung mit einem Savitzky-Golay-Filter durchgeführt (blaue Kurve). Obwohl dies in der Spektroskopie ein übliches Verfahren ist, sollte bei einer Glättung immer beachtet werden, dass mögliche Strukturen unterdrückt oder überbewertet werden können. Durch den Vergleich zum gemittelten Spektrum ist hier eine zur Interpretation herangezogene Glättung zulässig.

Analog zu den Ergebnissen an der Molekülfilmprobe, ist es auch hier gelungen, alle signifikanten NEXAFS-Strukturen mit einem 1 ns-Einzelschuss aufzulösen. Dies ist im Falle der Tropfenprobe besonders hervorzuheben, da die Probenkonzentration

beziehungsweise die Probendicke deutlich geringer und die Probe wesentlich inhomogener als die Molekülfilmprobe ist (siehe Abbildungen 6.4 und 6.7). Diese Faktoren äußern sich in dem mehr als sechsfach verringerten SNR des Einzelschuss-Spektrums (Molekülfilm SNR = 20, Tropfenprobe SNR = 3). Eine Verringerung des SNR in der gleichen Größenordnung ist auch in den gemittelten NEXAFS-Spektren zu beobachten.

Im Folgenden soll nun auf die einzelnen NEXAFS-Strukturen genauer eingegangen werden. Im Vorkantenbereich ist ein deutlicher Vorpeak bei 285 eV zu erkennen. Anhand des gemittelten Spektrums kann geschlussfolgert werden, dass dieser durch zwei Strukturen bei  $(283,9 \pm 0,5)$  eV (**Peak 1**) und bei  $(284,9 \pm 0,5)$  eV (**Peak 2**) hervorgerufen wird. Im Einzelschuss-Spektrum ist der Peak 1 lediglich als Schulter auf der niederenergetischen Seite des Peak 2 zu erkennen. Besonders auffällig sind die zwei intensiven Resonanzen direkt vor der Absorptionskante (**Peak 4**:  $(288,4 \pm 0,5)$  eV, **Peak 5**:  $(290,4 \pm 0,5)$  eV). Durch Peak 5 wird das IP im Fitprozess um  $+1,2$  eV zu höheren Energien verschoben, was einen deutlichen Unterschied zum NEXAFS-Spektrum des Molekülfilms darstellt. Das Gaussprofil bei 298 eV (Peak 6, in Tabelle 8.3 Peak B) dient hier lediglich der besseren Fitpassung des NEXAFS-Spektrums.

In Abbildung 8.6 ist das NEXAFS-Spektrum der Tropfenprobe (grün) im Vergleich zur Synchrotronmessung (schwarz) gezeigt. Für das Labor-NEXAFS-Spektrum der Tropfenprobe wurde über 24 Proben- und Referenzspektren gemittelt, wobei die LPQ mit Wolframttarget im kontinuierlichen Modus betrieben und das RZP-Spektrometer mit minimaler Apertur genutzt wurde. Diese Konfiguration soll den Einfluss von Auflösungseffekten bei höheren Energien durch die nahezu gleichbleibende Auflösung über den gesamten abgebildeten spektralen Bereich minimieren. Die Belichtungszeit je Spektrum ist mit 2 s deutlich höher, was in einem erheblich besseren SNR resultiert (SNR = 120). Zum Vergleich: Das SNR der Synchrotron-Messung ist mit etwa 200 bei einer Gesamtzeit von 15 Minuten nur geringfügig höher.

Die prägnanten **Resonanzen 4** und **5** sind ebenfalls am Synchrotron zu detektieren und scheinen charakteristisch für die Tropfenprobe zu sein. Bei höheren Energien ab 296 eV treten im Synchrotron weitere Strukturen auf (Peaks A bis D in Tabelle 8.3), die bei der Labormessung nicht aufgelöst werden können.

Um das NEXAFS-Spektrum der Tropfenprobe zu interpretieren, konnte nicht auf DFT-Rechnungen zurückgegriffen werden, da es technisch nicht möglich war, die auftretenden Strukturen, insbesondere Peak 5 bei  $(290,3 \pm 0,5)$  eV, zu simulieren. Die Analyse und Zuordnung der NEXAFS-Charakteristika erfolgt über den Vergleich

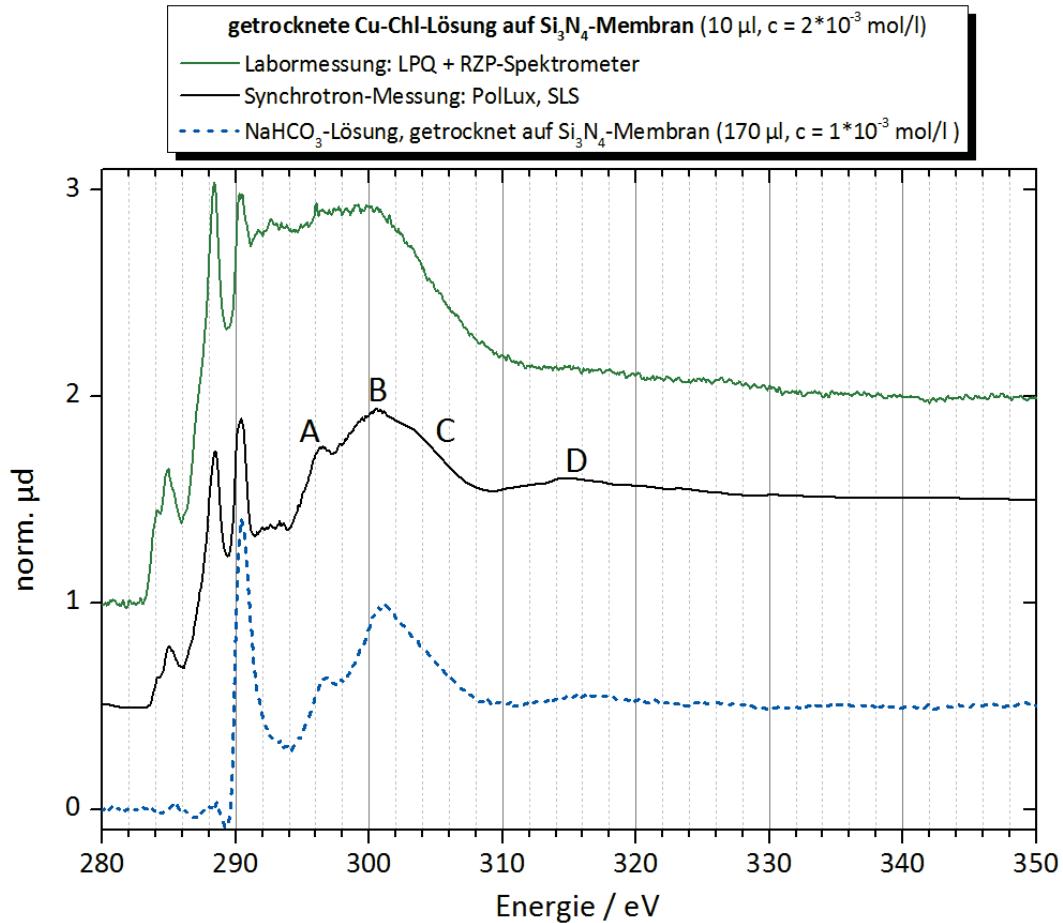


Abbildung 8.6: Vergleich des NEXAFS-Spektrums der Synchrotronmessung (schwarz, Energieachse +1,3 eV) und der Labormessungen an der Cu-Chl Tropfenprobe (grün, Belichtungszeit: 24 x 2 s je Proben und Referenz) und der eingetrockneten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung auf Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blau, Belichtungszeit: 25 x 1 s je Probe und Referenz).

mit den Übergänge des Molekülfilms. Die **Strukturen 1-4** können somit den C=C- und C-N- Bindungen des Porphyrinrings und den C-O-Bindungen der äußeren Molekülstruktur zugeordnet werden.

Eine Literaturrecherche hat ergeben, dass bei Energien um 290 eV typische (C 1s, O 1s) $\rightarrow\pi^*_{C=O}$  Übergänge der Carbonyl-Gruppe liegen [159–161]. Nach Urquhart *et al* [160] geht der Eintrag von C=O-Bindungen mit einer chemischen Verschiebung zu höheren Energien einher. Des Weiteren ist bekannt, dass es bei organischen Molekülen zu einer Oxidation der Probe kommen kann, in deren Folge C=O-Bindungen (Carbonate) entstehen [159]. Die Probenpräparation der Tropfenprobe ist nicht unter Reinraumbedingungen geschehen und die Nutzung von sauberen, aber nicht sterilen Arbeitsutensilien, wie beispielsweise Kunststoffpipetten oder Bechergläsern, kann zu

Peak	Mittelung	Einzelschuss	PolLux	Zuordnung
Energie / eV				
1	283,9	284,1	284,1	C=C
2	284,9	285,1	285,0	C=C, C-N
3	287,4	287,3	287,5	
4	288,4	288,5	288,6	C-O, C=O
5	290,3	290,3	290,4	C=O (Carbonate)
IP	290,9	290,9	290,9	
A			296,2	C 1s → $\sigma^*$ , C-C
B	298	298	299,0	C 1s → $\sigma^*$
C			303	C 1s → $\sigma^*$ , C-Cu
D			315	C 1s → $\sigma^*$
ΔE	bis IP: $\pm 0,5$ eV		$\pm 0,1$ eV	
	ab IP: $\pm 2$ eV			
SNR	10 (120)	3	200	

Tabelle 8.3: Fitergebnisse und Zuordnung der Cu-Chl Tropfenprobe, sowie die Unsicherheiten ΔE und das SNR der gemessenen Spektren. Der SNR-Wert in Klammern bezieht sich auf das NEXAFS-Spektrum der Tropfenprobe in Abbildung 8.6 (kontinuierlicher LPQ-Modus, minimale Apertur).

einem zusätzlichen Eintrag von Kohlenstoffverunreinigungen führen. Diese Verunreinigungen treten hier in Form von Carbonaten als Resonanz bei  $(290,3 \pm 0,5)$  eV auf. Um diese Hypothese zu bestätigen, wurde eine Tropfenprobe aus eingetrockneter Natriumhydrogencarbonat( $\text{NaHCO}_3$ )-Lösung auf einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membran präpariert ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/l,  $170 \mu\text{l}$ ). Das resultierende NEXAFS-Spektrum (blau) ist in Abbildung 8.6 im Vergleich zu den beiden zuvor genannten Cu-Chl Spektren gezeigt. Für dieses Spektrum wurde über 25 Proben- und Referenzspektren mit einer Belichtungszeit von 1 s gemittelt (kontinuierlicher LPQ-Betrieb, W-Target).

Im NEXAFS-Spektrum von  $\text{NaHCO}_3$  ist zunächst die  $\pi^*$ -Resonanz der C=O-Carbonylbindungen bei  $(290,4 \pm 0,5)$  eV klar erkennbar. Die Unter- und Überschwinger vor der Resonanz sind Auswertungsartefakte. Des Weiteren wird deutlich, dass die **Strukturen A, B** und **D** oberhalb von 296 eV im Synchrotron-Spektrum aufgrund eines vergleichbaren Spektrenverlaufs ebenfalls den vorliegenden Carbonaten zugeordnet werden können. Die Ähnlichkeit der NEXAFS-Spektren in diesem Energiebereich kann dadurch erklärt werden, dass es sich bei dem verwendeten Cu-Chl um ein natriumhaltiges Salz handelt (siehe Kapitel 6.1.2), welches in Wasser ge-

löst zu den vorliegenden  $\text{NaHCO}_3$ -Verbindungen führen kann. Die **Struktur C** ist im Carbonat-Spektrum nicht zu erkennen und kann nach Koch *et al* [162] einer  $\sigma$ -Bindung des Kohlenstoffs und des zentralen Cu-Metallatoms zugeordnet werden. Die Fitergebnisse und Zuordnungen der NEXAFS-Strukturen sind in Tabelle 8.3 zusammengefasst.

Anhand des  $\text{NaHCO}_3$ -Spektrums in Kombination mit der Synchrotronmessung lässt sich also das Cu-Chl Tropfenspektrum als eine Überlagerung von Übergängen des Cu-Chl (Vorbande und  $\pi^*$ -Resonanz bei 288 eV) und den vorhandenen Carbonatverbindungen verstehen. Die Unterschiede zwischen den Labor- und Synchrotronpektren lassen sich über die Größen der untersuchten Probenausschnitte erklären. In den Labormessungen wird über einen größeren Probenausschnitt gemittelt ( $\text{mm}^2$ ), wohingegen bei den NEXAFS-Untersuchungen am Synchrotron nur über einen wenige  $\mu\text{m}$  großen Bereich gescannt wird. Die in den Labormessungen vorliegende Mitteilung bedingt eine Überlagerung der NEXAFS-Signale von Verunreinigung und Probe, was zu nicht differenzierbaren Strukturen oberhalb von 290 eV (Strukturen A-D) führt. Die am Synchrotron durchgeführte lokale Untersuchung erfolgt an einer ausgewählten Probenposition mit möglicherweise mehr Probensubstanz. Daher kann im NEXAFS-Spektrum eine Unterscheidung zwischen Signalanteil der Probe (Cu-Chl) und der Verunreinigung (Carbonat) erfolgen, was sich beispielsweise im Bereich von 292 eV - 294 eV erkennen lässt. Hier trägt hauptsächlich der Anteil des Cu-Chl zum NEXAFS-Signal bei, da das Carbonat-Spektrum keine signifikanten Strukturen bei diesen Energien aufweist.

### 8.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Wie die Voruntersuchungen der präparierten Cu-Chl Proben gezeigt haben, repräsentieren der eingetrocknete Lösungstropfen und der Molekülfilm verschiedene Molekülstrukturen, die sich in ihren optischen Absorptionseigenschaften unterscheiden (Kapitel 6.2.2). Diese Unterschiede können mit der laborbasierten NEXAFS-Spektroskopie bestätigt werden und liefern weitere Information zur Probenzusammensetzung und der elektronischen Struktur der Moleküle.

Der untersuchte **Molekülfilm** besteht nicht aus intaktem Cu-Chl, sondern aus Abbauprodukten, die den pink Chlorophyll-Kataboliten (PiCC) ähneln. PiCC zeichnen sich durch ihre rötliche Färbung aus, welche durch eine Demetallisierung der Moleküle und eine Ringöffnung entsteht. Dies hat Auswirkungen auf die optischen Absorptionseigenschaften.

Die unterschiedlichen Vorkantenstrukturen der NEXAFS-Spektren des Molekülfilms

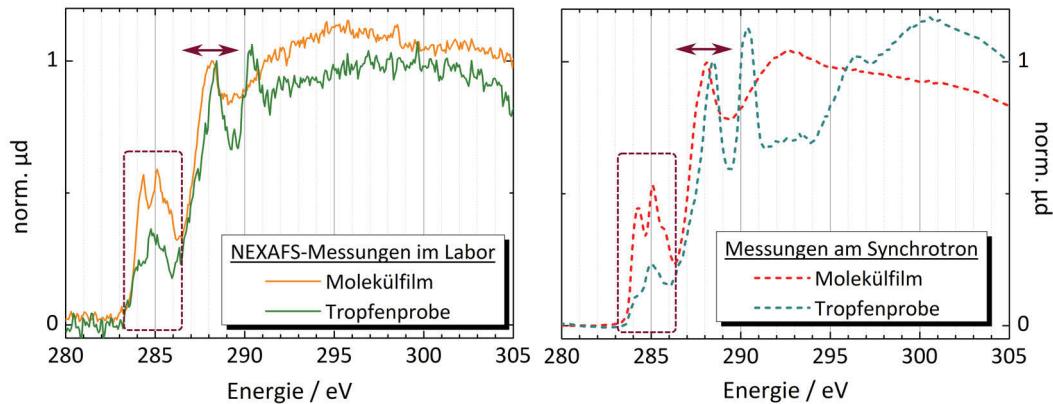


Abbildung 8.7: Vergleich zwischen Tropfen- und Molekülfilmprobe der Labor- und Synchrotronmessungen. Bei den Laborergebnissen sind die gemittelten Spektren dargestellt.

und der Tropfenprobe weisen auf eine strukturelle Änderung hin. Des Weiteren ist die  $\pi^*$ -Resonanz der Tropfenprobe bei 288 eV um 0,3 - 0,4 eV zu höheren Energien verschoben. Dieser Shift liegt bei den Laborergebnissen im Rahmen der Unsicherheiten, ist jedoch auch in den Synchrotron-Messungen nachzuweisen (siehe Abbildung 8.7). Bei Untersuchungen von Schmidt *et al* [158] an Metalloporphyrinen tritt eine entsprechende energetische Verschiebung zwischen metallhaltigen und nichtmetallhaltigen Porphyrinen in derselben Größenordnung auf.

Die in den NEXAFS-Spektren erkennbaren Strukturen konnten mit Hilfe von DFT-Rechnungen spezifischen Bindungen zugeordnet werden. Grundlage der DFT-Kalkulationen war eine intakte Cu-Chl Struktur, was damit begründet werden kann, dass die für die C K-Kante verantwortlichen Übergänge und Bindungen auch in einer Molekülstruktur eines Abbauproduktes vorliegen. Das  $\pi$ -Elektronensystem, welches für die intensive  $\pi^*$ -Resonanz bei 288 eV verantwortlich ist, wird durch eine Ringöffnung nicht vollständig zerstört. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass neben einer Vielzahl von Abbauprodukten verschiedener molekularer Strukturen auch Moleküle vorliegen, bei denen das Cu-Atom nicht aus dem Molekülverbund herausgelöst wurde.

Unterstützt wird diese These durch die RFA-Messungen an dieser Probe, in denen Cu nachgewiesen werden konnte und den identifizierten C-Cu  $\sigma$ -Übergang im C K-Kanten NEXAFS-Spektrum des Molekülfilms bei 303 eV (siehe Abbildung 8.1). Zusätzlich liefern die N K-Kanten NEXAFS-Spektren (siehe Abbildung 8.8), welche an der PolLux beamline gemessenen wurden, weitere Indizien. Die unzureichende Statistik des NEXAFS-Spektrums der Tropfenprobe ist mit der geringen Konzen-

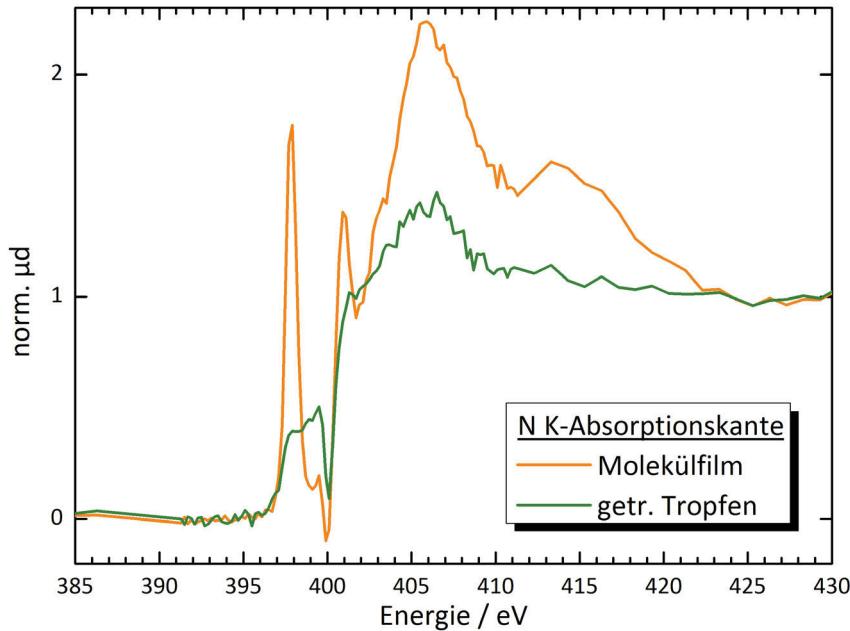


Abbildung 8.8: N K NEXAFS-Spektrum der Cu-Chl Tropfenprobe und des Molekülfilms. Gemessenen an der PolLux beamlne in der gleichen Messung wie die in Abbildungen 8.6 und 8.2 gezeigten Synchrotronsspektren.

tration und Schichtdicke der inhomogenen Probe zu erklären. Nichtsdestotrotz ist in beiden Spektren eine  $\pi^*$ -Resonanz im Vorkantenbereich zu erkennen. Die Über schwinger nach diesen Resonanzen sind Artefakte, welche durch eine Überbewertung des Referenzspektrums in Bezug zum Probenspektrum entstehen. Für eine Über bewertung der Referenz spricht zudem, dass vor allem im NEXAFS-Spektrum des Molekülfilms die Strukturen oberhalb von 405 eV denen eines  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Spektrums [11, 16] ähneln. Vergleicht man die Spektren allerdings mit bereits veröffentlichten Arbeiten zu NEXAFS-Untersuchungen an der N K-Absorptionskante von Metalloporphyri nen [158] und Phthalocyaninen [144, 162], so liegen in diesem Energiebereich auch charakteristische Strukturen der Moleküle mit vergleichbarem Verlauf. Der Vergleich zu diesen Arbeiten lässt weiterhin den Schluss zu, dass der ausgeprägte Peak bei 398 eV des Molekülfilm-Spektrums als Indiz für teilweise intakte N-Cu-Bindungen gesehen werden kann.

Durch die NEXAFS-Untersuchungen am Molekülfilm konnte also die partielle Um wandlung der Cu-Chl Moleküle durch den Effusionsprozess nachgewiesen und bestä tigt werden. Für dieses Probensystem eignen sich zukünftige NEXAFS-Messungen an der Cu L Absorptionskante, um Aussagen über die Bindungen zwischen den Cu Atomen und vorliegenden Liganden treffen zu können. Anhand der Cu NEXAFS-

Spektren sollte es möglich sein, detailliertere Informationen über einen vorhandenen Ent- oder Remetallisierungsprozess zu gewinnen.

Der eingetrocknete **Cu-Chl Tropfen** ist mit seinem zur Cu-Chl Lösung äquivalenten optischen Absorptionsverhalten die Probe, in der die Molekülstruktur noch intakt ist. Die NEXAFS-Spektren des eingetrockneten Tropfens zeigen die charakteristischen Doppel-Resonanzen im Vorkantenbereich, welche nach den vorliegenden DFT-Rechnungen Bindungen der intakten Porphyrinringstruktur zugeordnet werden können. Der im Vergleich zum NEXAFS-Spektrum des Molekülfilms stärker ausgeprägte Peak 2 (Peak B bei Cu-Chl Molekülfilm) der C-N-Bindungen im Pyrrol-Ring kann als Indikator für intakte Cu-Chl-Moleküle, die hier spektroskopiert wurden, angesehen werden.

Die intensive Resonanz bei 290 eV wurde durch Messungen am Synchrotron als für die Tropfenprobe charakteristische Struktur identifiziert. Über den Vergleich mit in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen und NEXAFS-Untersuchungen an Natriumhydrogencarbonat konnte bestätigt werden, dass es sich hierbei um eine Carbonatverunreinigung der Probe handelt.

Das NEXAFS-Spektrum der Tropfenprobe ist also eine Überlagerung des Cu-Chl NEXAFS-Spektrums intakter Moleküle und der vorhandenen Carbonate, wobei die zwei intensiven Resonanzen bei 288 eV und 290 eV eine Unterscheidung zwischen den C=O-Doppelbindungen des Cu-Chls und der Carbonate zulassen.

Auch wenn es sich bei der Tropfenprobe um eine eingetrocknete Lösung handelt, muss davon ausgegangen werden, dass diese Art von Verunreinigung bei allen wasserlöslichen Probenpräparationen auftreten kann. Die Carbonatresonanz kann also einerseits zur Energiekalibrierung der NEXAFS-Spektren genutzt werden, andererseits muss darauf geachtet werden, dass diese nicht fälschlicherweise einem Übergang oder einer Bindung in der untersuchten Substanz zugeordnet wird.

Anhand der hier gezeigten Ergebnisse wird das Potential laborbasierter NEXAFS-Spektroskopie von biologischen Proben deutlich. Strukturelle Änderungen, Kontaminationen und chemische Zusammensetzungen können identifiziert und auf einer ns-Zeitskala detektiert werden. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen sind Zuordnungen von elektronischen Übergängen und Bindungen komplexer Molekülstrukturen möglich. Das RZP-Spektrometer in Kombination mit der LPQ liefert selbst bei inhomogenen Proben, wie eingetrockneten Lösungstropfen NEXAFS-Spektren, welche direkt mit Synchrotronmessungen vergleichbar sind. Diese Ergebnisse stellen die erfolgreiche Durchführung statischer NEXAFS-Einzelschuss-Messungen an für die Biochemie wichtigen Molekülen und Molekülkomplexen dar und bilden die Grundlage für wei-

terführende Untersuchungen dynamischer Prozesse an intakten Molekülen in einer annähernd nativen Umgebung mit röntgenspektroskopischen Methoden im Labor.

## 8.2 Chlorophyll *a*: NEXAFS am Mg-Zentralatom

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum ersten Mal NEXAFS-Untersuchungen von Chl *a* an der Magnesium K-Absorptionskante in Lösung und damit in einer annähernd nativen Umgebung durchgeführt. Neben der präparativen Aufgabe, eine intakte, strahlungssensitive biomolekulare Probe mit einer röntgenspektroskopischen Methode zu untersuchen, stellten die Detektion des Signals einer Minoritätskomponente (Massenanteil von Mg an Chl *a*: 2,7 %) und die Realisierung einer NEXAFS-Untersuchung an Flüssigkeit unter Vakuumbedingungen eine methodische Herausforderungen dar. Des Weiteren galt es, charakteristische NEXAFS-Strukturen den an den elektronischen Übergängen beteiligten Atomen und Molekülorbitalen (MO) zuzuordnen. Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse sind in [139] veröffentlicht.

Die Mg K-Kante liegt mit 1303 eV im weichen Röntgenbereich, was Messungen unter Vakuumbedingungen notwendig macht und welche mit Hilfe der in Kapitel 6.2.1 beschriebenen Flüssigkeitszelle am Synchrotron realisiert werden können. Bei der für NEXAFS-Messungen im Fluoreszenzmodus moderaten, aber für Chl *a* maximalen Konzentration<sup>2</sup> von  $c = 10^{-2}$  mol/l (vergleiche Kapitel 6.2.1) ist es möglich, die entsprechenden Signale mit der notwendigen Dynamik zu detektieren. Im Gegensatz dazu setzt der Transmissionsmodus vergleichsweise hohe Konzentrationen, dünne ( $< 1 \mu\text{m}$ ) und homogene Proben voraus (siehe Kapitel 2.2.1). Bei zu geringen Konzentrationen ( $c < 10^{-3}$  mol/l) ist die Detektion des Fluoreszenzsignals jedoch durch das Streusignal der umgebenden flüssigen, kohlenstoffhaltigen Matrix limitiert.

Die experimentellen Ergebnisse werden zum einen mit Hilfe von bereits veröffentlichten theoretischen Arbeiten zu Röntgenabsorptionscharakteristiken von Mg-Porphyrin-Strukturen verglichen [164]. Dies ist durch die vergleichbare Molekülstruktur von Porphyrinen und Chl *a* und den damit auftretenden Strukturen im NEXAFS-Spektrum, welche ihren Ursprung im zentralen Tetrapyrrolring haben, ge-rechtfertigt. Da es sich aber bei den in [164] betrachteten Mg-Porphyrinen um eine idealisierte Struktur handelt, welche die vielfältigen Seitenketten des Chl-Moleküls nicht berücksichtigt, werden eigene DFT-Rechnungen zur Interpretation herangezogen, welche von Dr. Svetlana Suchkova durchgeführt und zur Verfügung gestellt wurden.

Das untersuchte Chl *a* wurde von Dr. Heiko Lokstein (Karls-Universität, Prag) extrahiert und zur Verfügung gestellt. Der Herstellungsprozesses und die Überprüfung der intakten Chl *a* Molekülstruktur mittels UV-VIS Spektroskopie ist im Anhang B

<sup>2</sup>"maximal" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass keine Aggregation der Moleküle in der Lösung vorliegt.

Probe	Zustand	NEXAFS-Modus	Mg-Gehalt	Mg
			ppm	ng / mm <sup>2</sup>
Chl <i>a</i> - EtOH	Lösung	Fluoreszenz	65	
Chl <i>a</i> - EtOH	getr. Tropfen	Fluoreszenz		
	1 x 10 µl			2,9 ± 0,6
	3 x 10 µl			10 ± 2
MgCl <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> O] <sub>6</sub> - H <sub>2</sub> O	Lösung	Fluoreszenz	60	
MgCl <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> O] <sub>6</sub> - H <sub>2</sub> O	getr. Tropfen	Fluoreszenz		
	1 x 20 µl			117 ± 14
Mg- Folie	fest	Transmission		

Tabelle 8.4: Probenübersicht der gemessenen Chl *a*- und Referenzproben. Die Konzentration der Lösungen war jeweils  $10^{-2}$  mol/l. Der Mg-Gehalt der getrockneten Tropfenproben ist mittels referenzprobenfreier RFA [163] bestimmt worden. Die Strahlgröße betrug  $40 \times 105 \mu\text{m}^2$  für Chl *a*, beziehungsweise  $22 \times 105 \mu\text{m}^2$  für MgCl<sub>2</sub>.

beschrieben. Die untersuchte Lösung besteht neben intakten Chl *a* Molekülen auch aus dem Abbauprodukt Pheophytin (Pheo) *a*, welches durch das fehlende Mg Atom gekennzeichnet ist. Des Weiteren sind auch Carotenoide in der Lösung enthalten, welche bei der Extrahierung des Chl *a* verblieben sind. Diese tragen jedoch nicht zum hier detektierten Mg-Signal bei. Aus der Chl *a* Lösung wurden ebenfalls Tropfenproben unterschiedlicher Probenmenge (1 x und 3 x 10 µl) hergestellt, welche dann als inhomogene Filme aus mikrokristallinen Aggregaten vorliegen. Zudem wurde ein Mg-Salz (MgCl<sub>2</sub>[H<sub>2</sub>O]<sub>6</sub>, Merck) als Referenzprobe ausgewählt, welches mit  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/l in vergleichbarer Konzentration zur Chl-Lösung sowohl in Lösung als auch getrocknet gemessen werden kann. Eine 2 µm Mg-Folie (Lebow Company) wurde als Festkörper-Referenz ausgewählt. Eine Übersicht der Proben, der Messmodi und des Mg-Gehalts je Probe, welcher für die getrockneten Proben mittels referenzprobenfreier RFA nach [163] bestimmt wurde, sind in Tabelle 8.4 zu finden.

### 8.2.1 Referenzproben: Magnesium-Folie und MgCl<sub>2</sub>-Lösung

#### Magnesium-Folie

In Abbildung 8.9 ist das normierte Mg XAS-Spektrum der Mg-Folie gezeigt (Messzeit: 150 Minuten). Der NEXAFS-Bereich von 1290 eV bis 1330 eV ist mit Gauss-Fits im Detail dargestellt. Die Mg K-Absorptionskante liegt bei  $(1303,6 \pm 0,7)$  eV. Die erste NEXAFS-Struktur A bei  $(1305,9 \pm 0,7)$  eV, welche als Schulter oberhalb der

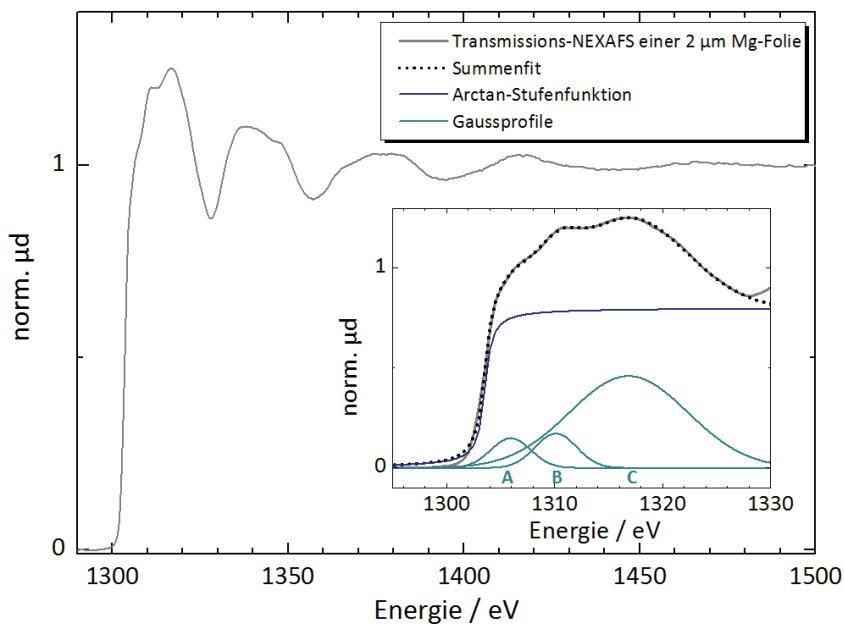


Abbildung 8.9: Mg K-Kanten NEXAFS-Spektrum im Transmissionsmodus einer  $2 \mu\text{m}$  Mg-Folie (Messzeit: 150 min.). Das Inset zeigt den Nahkantenbereich mit den Fitergebnissen zur Identifizierung der Absorptionskante und der prominenten Nahkantenstrukturen. Mit Genehmigung entnommen aus [139] (Copyright 2017 American Chemical Society).

Absorptionskante zu erkennen ist, kann einem  $\text{Mg } 1s \rightarrow 3p$  Übergang zugeordnet werden [165]. Die Gaussprofile B & C stellen weitere elektronische Übergänge dar, können aber aufgrund fehlender Referenzen ohne theoretische Betrachtungen nicht näher spezifiziert werden. Der Scanbereich von 1290 eV bis 1500 eV umfasst neben dem NEXAFS- auch den EXAFS-Bereich, welcher ausgeprägte Oszillationen aufweist. Diese haben ihren Ursprung in der Mehrfachstreuung von Photoelektronen an den Mg Atomen und beinhalten Informationen zu Bindungslängen und -winkel zwischen den Mg Atomen. Die Interpretation des EXAFS-Bereiches liegt jedoch außerhalb des Fokus dieser Arbeit.

### $\text{MgCl}_2[\text{H}_2\text{O}]_6$ Lösung

Die NEXAFS-Spektren der Mg K-Kante von  $\text{MgCl}_2[\text{H}_2\text{O}]_6$ , im Folgenden bezeichnet als  $\text{MgCl}_2$ , in gelöster Form (graue Kurve) und als getrockneter Tropfen (gepunktete Kurve) auf einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membran sind in Abbildung 8.10 gezeigt (Messzeit je Spektrum: 150 Minuten). Im Vergleich zur Mg-Folie sind deutlich weniger Oszillationen zu erkennen, was sich durch die vollständige Dissoziation des  $\text{MgCl}_2$  in Wasser er-

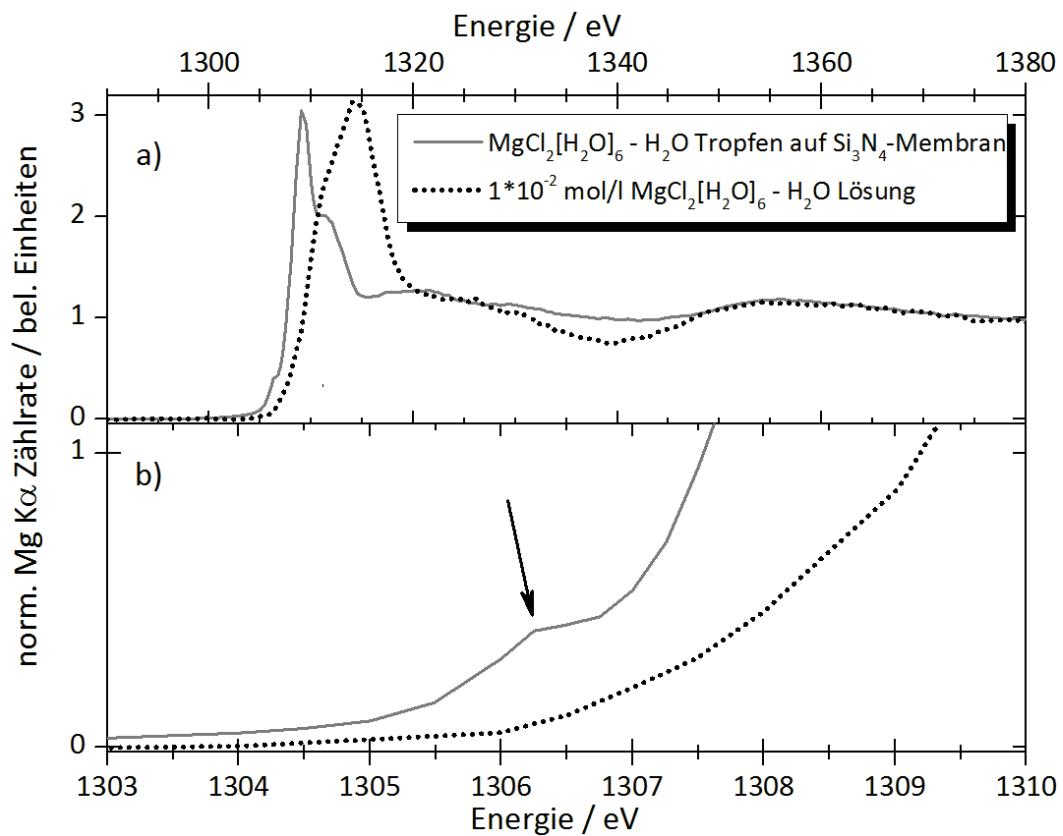


Abbildung 8.10: Mg K-Kanten NEXAFS-Spektren von  $\text{MgCl}_2[\text{H}_2\text{O}]_6$  als flüssige Referenzprobe (gepunktete Linie, schwarz) und als eingetrocknete Tropfenprobe ( $1 \times 20 \mu\text{l}$ , durchgezogene Linie). Der Pfeil verweist auf eine Vorkantenstruktur des NEXAFS-Spektrum der Tropfenprobe, welche ein Indiz für eine intakte Mg-Cl-Bindung ist. Messzeit: 150 min. Mit Genehmigung entnommen aus [139] (Copyright 2017 American Chemical Society).

klären lässt. Die  $\text{Mg}^{2+}$  Kationen sind von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen umgeben und bilden eine Hydratstruktur, was einen Verlust der Fernordnung der Mg Atome untereinander zur Folge hat. Dies ist vor allem in der Flüssigprobe der Fall, wohingegen in der Tropfenprobe noch einzelne ausgeprägte Strukturen zu erkennen sind. Des Weiteren zeigt das NEXAFS-Spektrum der Flüssigprobe eine Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Energien. Dieser Effekt ist ebenfalls beim konzentrationsabhängigen Verhalten von  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen in wässriger Lösung zu beobachten [166]. Durch die relativ geringe Konzentration von  $10^{-2}$  mol/l in der vorliegenden Lösung, sind alle  $\text{MgCl}_2$ -Moleküle vollständig dissoziert und stark hydriert, womit freie  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen vorliegen. In Anlehnung an die in [166] veröffentlichten Ergebnisse, kann der intensi-

Probe	Messzeit	K-Kante	Vorpeak	Peak A bzw. white line	Referenz
	min			Energie / eV	
Mg Folie	150	1303,6	-	1305,9	1304,5 [165]
MgCl <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> O] <sub>6</sub> (getr. Tropfen)	150	1307,9	1306,4	1309	1309,5 [167]
MgCl <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> O] <sub>6</sub> (Lösung)	150	1311,8	-	1314,5	

Tabelle 8.5: Fitergebnisse der Mg K-Kante NEXAFS-Untersuchungen der Referenzproben. Alle energetischen Positionen sind mit einer Unsicherheit von  $\Delta E = 0,7$  eV angegeben. Die angegebenen Referenzwerte beziehen sich auf die Ergebnisse der white line beziehungsweise des Peaks A der Mg-Folie.

ve NEXAFS-Peak der MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei  $(1314,5 \pm 0,7)$  eV (white line<sup>3</sup>) durch eine Mg-O Einfachstreuung in der ersten Koordinationsschale um das Mg-Atom erklärt werden. Ein weiteres Indiz für das vollständige Fehlen einer Mg<sup>2+</sup> - Cl<sup>-</sup>-Bindung ist die nicht vorhandene Vorkantenstruktur im NEXAFS-Spektrum der MgCl<sub>2</sub>-Lösung. Im Gegensatz dazu lässt sich bei der Tropfenprobe ein Peak bei  $(1306,0 \pm 0,7)$  eV detektieren (siehe Abbildung 8.10b), welcher durch eine partielle Rekristallisation des MgCl<sub>2</sub> beim Eintrocknen des Tropfens und die dadurch vorliegende Mg-Cl-Bindung erklärt werden kann. Diese Vorkantenstruktur wird daher im Folgenden als Indikator für eine intakte Mg-Bindung in einer Kristall- oder Molekülstruktur angesehen.

Die Fitergebnisse der Referenzproben sind in Tabelle 8.5 für die Mg K-Absorptionskante und die zuvor diskutierten Strukturen aufgeführt. Für den Peak A der Mg-Folie sowie für die white line der MgCl<sub>2</sub>-Tropfenprobe werden jeweils Referenzwerte angegeben. Die Unsicherheit von  $\pm 0,7$  eV der Fitergebnisse resultiert aus der Energieauflösung der PGM-beamline. Die Unsicherheiten für die Referenzwerte konnten nicht ermittelt werden. Anhand der veröffentlichten Spektren in [165] und [167] wird aber davon ausgegangen, dass die Energieauflösung deutlich geringer ( $> 1$  eV) ist. Eine mögliche Begründung für die vorhandenen Abweichungen in den energetischen Positionen sind die Unsicherheiten in der Energieachsenkalibrierung der anderen beamlines. Außerdem sind liegen die Proben in anderen Zustände als die hier gemessenen vor. Die Mg-Folie unbekannter Dicke aus [165] ist beispielsweise mit einer 10 nm Palladiumschicht gekapselt und beim MgCl<sub>2</sub> wurde in [167] ein Pulver vermessen.

<sup>3</sup>Dieser Begriff ist historisch bedingt durch die Nutzung von Photoplatten. Auf diesen war der erst intensive Peak der Röntgenspektren als weiße Linie zu sehen.

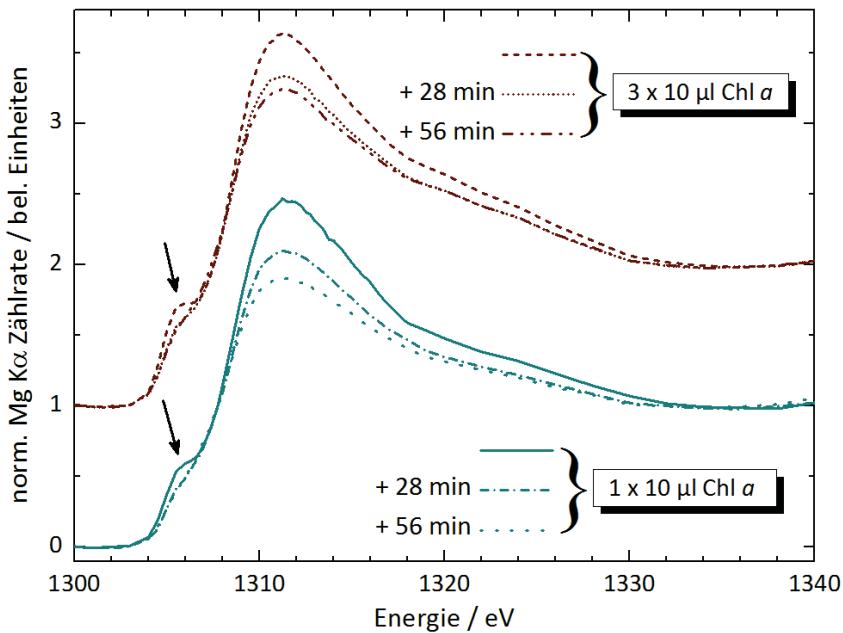


Abbildung 8.11: Mg K-Kanten NEXAFS-Spektren der getrockneten Chl *a* Tropfenproben. Probe 1:  $1 \times 10 \mu\text{l}$  (blau), Probe 2:  $3 \times 10 \mu\text{l}$  (rot). Zur besseren Sichtbarkeit ist die Messreihe der Probe 2 mit einem Offset versehen. Messzeit je Spektrum: 28 min. Mit Genehmigung entnommen aus [139] (Copyright 2017 American Chemical Society).

Durch die exakte Charakterisierung der PGM-beamline und der Experimentierkammern der PTB können die hier bestimmten Werte als Referenz für zukünftige Messungen vergleichbarer Probensysteme gesehen werden.

### 8.2.2 Mg K-NEXAFS an Chl *a* in Lösung

#### Experimentelle Ergebnisse

An jeder **Chl *a* Tropfenprobe** wurden hintereinander drei NEXAFS-Spektren an der gleichen Probenposition aufgenommen (Messzeit: 28 Minuten). Die NEXAFS-Spektren sind in Abbildung 8.11 gezeigt. Die Spektren der beiden Proben zeigen einen Hauptpeak bei  $(1311,0 \pm 0,7)$  eV und eine Vorkantenstruktur bei  $(1305,5 \pm 0,7)$  eV (Pfeilmarkierung). Die Spektren der Probe 1 ( $1 \times 10 \mu\text{l}$  Chl *a*) sind dargestellt, um die Empfindlichkeit der Messmethode zu verdeutlichen. Trotz der inhomogenen Probe in Kombination mit dem geringen Mg-Gehalt von  $(2,9 \pm 0,6)$  ng/mm<sup>2</sup> ist es möglich, mit NEXAFS-Spektroskopie im Fluoreszenzmodus charakteristische Strukturen zu detektieren.

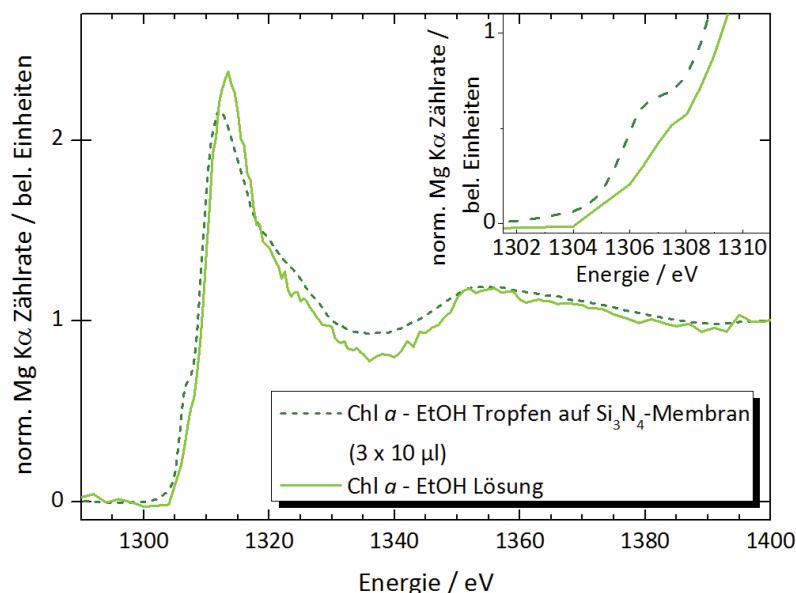


Abbildung 8.12: Übersichts-NEXAFS-Spektren der Chl *a* Lösung und Tropfenprobe 2 (Messzeit: 85 min.). Inset: Detailansicht des Vorkantenbereichs. Mit Genehmigung entnommen aus [139] (Copyright 2017 American Chemical Society).

Beide Proben zeigen bei fortlaufender Messdauer eine Abnahme der Intensität der Spektren, sowohl im Hauptpeak als auch in der Vorkantenstruktur. Diese Reduzierung der Intensität geht jedoch ohne energetische Verschiebung der Strukturen einher. Dies lässt den Schluss zu, dass die anhaltende Bestrahlung der Probe die Chl *a* Moleküle zunehmend beschädigt und sich die Umgebung der Mg Zentralatome ändert. Auch ein anteiliger Abtrag der Probensubstanz (Sputterprozess) durch die intensive Synchrotronstrahlung mit einem Strahldurchmesser von  $40 \times 105 \mu\text{m}^2$  ist möglich. Ein solcher Strahlenschaden konnte jedoch nach dem Ausbau der Proben augenscheinlich nicht festgestellt werden.

Als finale Messungen wurden die NEXAFS-Spektren der **Chl *a* - EtOH-Lösung** aufgenommen. Hierzu wurde ein Übersichtsscan in einem Energiebereich von 1280 eV bis 1500 eV durchgeführt (Messzeit: 85 Minuten) und ein zweiter Detailscan mit kleinerer Schrittweite im Bereich der Absorptionskante (1300 eV - 1350 eV) (Messzeit: 28 Minuten). Die Spektren der Flüssigprobe werden mit denen der getrockneten Tropfenprobe 2 ( $3 \times 10 \mu\text{l}$ ) verglichen.

Die Übersichts-NEXAFS-Spektren in Abbildung 8.12 zeigen einen vergleichbaren Verlauf, wobei das stärkere Rauschen des NEXAFS-Spektrums der Lösung durch den höheren Streuuntergrund der kohlenstoffhaltigen EtOH-Lösung erklärt werden kann. Nichts desto trotz kann bei dem NEXAFS-Spektrum der Lösung eine Ver-

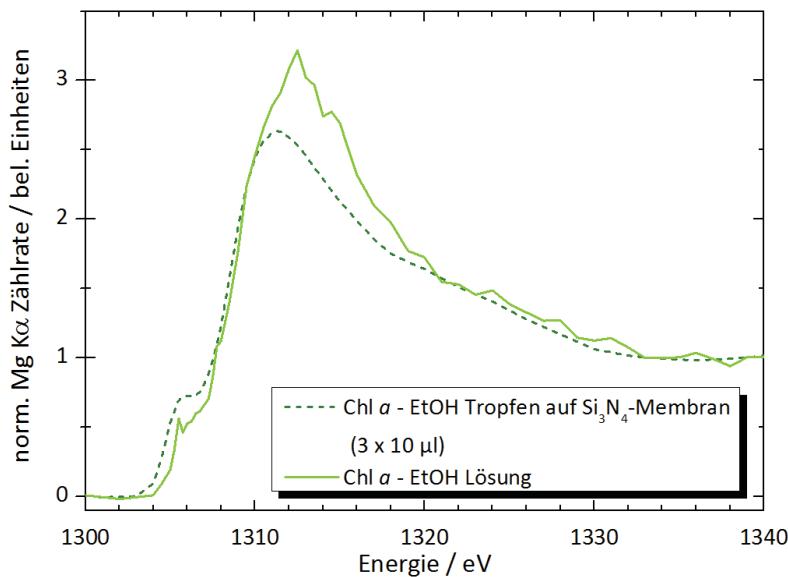


Abbildung 8.13: Detail-NEXAFS-Spektren der Chl  $\alpha$  Lösung und Tropfenprobe 2 (Messzeit: 28 min.). Mit Genehmigung entnommen aus [139] (Copyright 2017 American Chemical Society).

schiebung der white line um etwa 1 eV zu höheren Energien hin detektiert werden. Dies deckt sich mit den Beobachtungen und Ergebnissen der Messungen an den  $MgCl_2$ -Referenzproben und kann durch den Einfluss des umgebenden Lösungsmittels erklärt werden. Die herausgelösten  $Mg^{2+}$  Kationen, welche durch den Zerfall von Chl  $\alpha$  in Pheo  $\alpha$  in der Lösung vorliegen, wechselwirken mit Anionen in der 80% EtOH-Lösung. Im Vergleich zur wässrigen Lösung bei  $MgCl_2$  liegen weniger  $OH^-$ -Ionen in der EtOH-Lösung und weniger freie Mg Ionen vor, weshalb die energetische Verschiebung der white line nicht so stark ausgeprägt ist. Eine Übersicht der Filtergebnisse ist in Tabelle 8.6 aufgeführt.

Das Inset in Abbildung 8.12 zeigt den Vorkantenbereich mit einer Struktur bei 1306 eV, welche in beiden Probenspektren zu erkennen ist. Dieser Bereich wurde im Detail NEXAFS-Scan präziser untersucht und ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Neben dem bekannten Vorkantenpeak der Tropfenprobe bei 1305,5 eV, kann auch im NEXAFS-Spektrum der Chl  $\alpha$  Lösung eine Vorkantenstruktur bei  $(1306,0 \pm 0,7)$  eV aufgelöst werden. Dies stellt einen signifikanten Unterschied zu den Ergebnissen der  $MgCl_2$  NEXAFS-Untersuchungen dar. Wie bereits zuvor festgestellt wurde, hängt das Erscheinen der Vorkantenstruktur direkt mit dem Vorhandensein einer intakten Mg-Bindung in einer Kristall- beziehungsweise Molekülstruktur zusammen. Die Detektion eines Vorpeaks im Lösungs-NEXAFS-Spektrum ist also ein Indikator für

Probe	Scan	Messzeit	K-Kante	Vorpeak	white line
Chl <i>a</i>		min	Energie / eV, $\Delta E = 0,7$ eV		
getr. Tropfen 2	Detail	28	1308,4	1305,5	1310,8
Lösung	Detail	28	1308,8	1306	1312,1
getr. Tropfen 2	Überblick	85	1308,7	1306,5	1311,7
Lösung	Überblick	85	1309,5	1307,1	1312,8

Tabelle 8.6: Fitergebnisse der Mg K-Kanten NEXAFS-Untersuchungen der Chl *a* Lösung und dem getrockneten Tropfen mit einer Unsicherheit von  $\Delta E = 0,7$  eV.

intakte Chl *a* Moleküle in der Lösung.

Ein Vergleich der Ergebnisse der NEXAFS-Scans „Detail“ und „Übersicht“ in Tabelle 8.6 zeigt für beide Proben, dass der Vorpeak und die white line des Überblickscans um etwa einen eV zu höheren Energien hin verschoben sind. Dies scheint systematischen Ursachen zugrunde zu liegen, welche möglicherweise in der Messreihenfolge, einer weiteren Probendurchmischung oder in den unterschiedlichen Schrittweiten der Scans (siehe Anhang C) zu finden sind.

Da jedoch in allen Messungen die entscheidende Vorkantenstruktur zu detektieren ist, sind die gezeigten NEXAFS-Spektren ein Beleg für die erfolgreiche Messung des zentralen Mg Ions in einer intakten Bindung des Chl *a* Moleküls.

### DFT-Rechnungen und Interpretation der Spektren

In Abbildung 8.14 sind die Detail-Scans aus Abbildung 8.13 mit dem auf DFT-Rechnungen basierenden NEXAFS-Spektrum dargestellt. Das gerechnete Spektrum (schwarze, gepunktete Linie) ergibt sich aus der Faltung der elektronischen Übergänge der Molekülorbitale (MO) mit Gaussprofilen (Abbildung 8.14, unten). Die wichtigsten MOs, welche zum Mg NEXAFS beitragen, sind farbig hervorgehoben. Ebenso wie die räumliche Verteilung des jeweiligen MO innerhalb des Chl *a* Moleküls (Seitenspalten). Die Energieachse des gerechneten Spektrums und dessen Intensität sind an die experimentellen Ergebnissen angepasst.

Die Übergänge, welche zur Vorkantenstruktur um 1306 eV beitragen (MOs: 245, 248, 249, 251) können MOs zugeordnet werden, die am zentralen Mg-Atom und den umgebenden N- und C-Atomen des Porphyrinrings lokalisiert sind. Die Dämpfung der Übergangssintensitäten nach der Spektrenfaltung lässt sich mit der geringen Zustandsdichte im Vergleich zu den energetisch höher gelegenen Anteilen des Spektrums erklären. Die ersten drei LUMO-Übergänge resultieren aus *sp*- und *spd*-Hybridisierung des Mg-Atoms. Die Liganden und die Phytolkette des Moleküls tragen

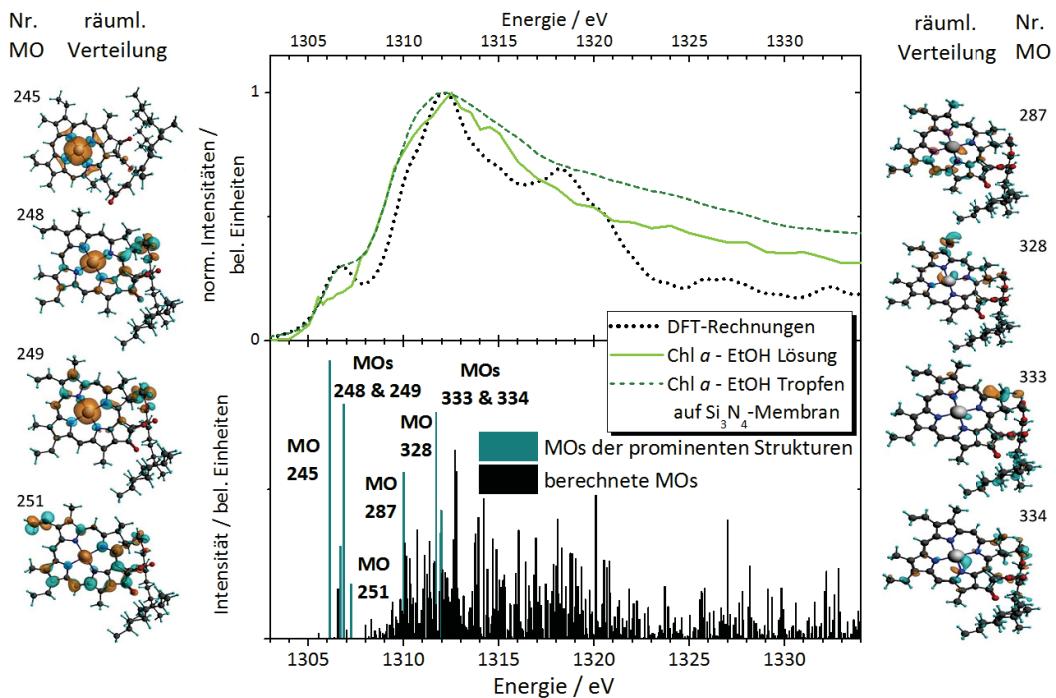


Abbildung 8.14: Berechnete und experimentelle NEXAFS-Spektren von Chl *a*. Bei den experimentellen Spektren handelt es sich um die Detailscans aus Abbildung 8.13. Das auf DFT-Rechnungen basierte NEXAFS-Spektrum (schwarze, gepunktete Linie) ergibt sich aus der Faltung der elektronischen Übergänge (unteres Bild) mit Gaussprofilen und der Gewichtung bezüglich der Zustandsdichte. Die räumliche Verteilung der prominentesten Molekülorbitale (MO), welche für die charakteristischen NEXAFS-Strukturen verantwortlich sind, sind in den Seitenspalten abgebildet. Farbkodierung der Atome: weiss: Mg, blau: N, rot: O, grau: C, cyan: H. Mit Genehmigung entnommen aus [139] (Copyright 2017 American Chemical Society).

kaum zum Vorkantenbereich bei, bilden jedoch den Hauptanteil des Hauptpeaks bei 1312 eV (MOs: 328, 333, 334).

In einem ersten Schritt werden die erzielten Ergebnisse mit bereits veröffentlichten TD-DFT-Rechnungen zu NEXAFS-Spektren von Mg-Porphyrin von Mukamel *et al* [164] aus 2007 verglichen. Bei den im zweiten Schritt selber durchgeführten DFT-Rechnungen handelt es sich um eine Weiterentwicklung der zuvor genannten Arbeit. Diesen Rechnungen liegt die exakte Chl-Molekülstruktur mit der charakteristischen Peripherie zu Grunde und keine idealisierte Modellstruktur. Außerdem ist es durch die Weiterentwicklung der theoretischen Modelle und Rechenleistungen der Computer heute möglich, Ansätze zu wählen, die die realen Gegebenheiten exakter wiedergeben. Der niedrigste angeregte Zustand wird beispielsweise nicht mehr über

Struktur	MO Nr.	MO	Experiment	TDDFT [164]	Zuordnung [164]
Energie / eV					
Vorkante	245	1306,1	(1306 $\pm$ 0,7)	1306,26	Mg 1s $\rightarrow$ 3p <sub>z</sub> / A <sub>2u</sub>
	248	1306,7			
	249	1306,8			
	251	1307,2			
Schulter	287	1309,9	(1310 $\pm$ 0,7)	1309,37	Mg 1s $\rightarrow$ 3p <sub>x,y</sub> ;
				1309,40	N, C 2s, 2p <sub>x,y</sub> / E <sub>u</sub>
Hauptpeak	328	1311,7	(1312 $\pm$ 0,7)		
	334	1312,0			

Tabelle 8.7: Übersicht ausgewählter MOs, die zu den charakteristischen NEXAFS-Strukturen beitragen und die Zuordnung der Übergänge.

die (Z+1)-Näherung wie in [164] beschrieben, sondern die elektronischen Übergänge werden über Dipolmatrixelemente des absorbierenden Atoms charakterisiert.

Folgt man der Notation aus [164], so kann die Vorkantenstruktur einem Mg 1s  $\rightarrow$  3p<sub>z</sub> Übergang zugeordnet werden, welcher von den MOs 245, 248 und 249 mit A<sub>2u</sub> Symmetrie dominiert wird. Die Schulter bei 1310 eV ist sowohl in den experimentellen Spektren als auch im gerechneten Spektrum zu erkennen und entsteht durch einen Übergang von Mg 1s  $\rightarrow$  3p<sub>x</sub> und Mg 1s  $\rightarrow$  3p<sub>y</sub>. Das zugehörige MO 287 ist eine Mischung von 2s und 2p<sub>x,y</sub> Orbitalen der Liganden (C, N) und des Mg 3p<sub>x,y</sub> Orbitals. Die energetischen Positionen der hier gerechneten Übergänge sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der TD-DFT-Rechnungen aus [164]. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tabelle 8.7 aufgeführt.

Die detektierte Vorkantenstruktur scheint ein typisches Merkmal für die rechtwinklige und ebene Struktur der Metalloporphyrine zu sein. Dies bestätigen auch die in dieser Arbeit sowohl experimentell als auch theoretisch erzielten Ergebnisse. Der Vorpeak bei 1306 eV kann MOs zugeordnet werden, welche am zentralen Mg-Ion und den nächsten N- und C-Atomen der Porphyrinringstruktur lokalisiert sind.

### 8.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit sind erfolgreiche NEXAFS-Untersuchungen am zentralen Mg-Ion von intakten Chl *a* Molekülen in Lösung durchgeführt worden. Damit ist es erstmalig gelungen, röntgenspektroskopische Untersuchungen im weichen Röntgenbereich unter Vakuumbedingungen am Zentralatom von strahlungssensitiven Molekülen in Lösung durchzuführen. Durch eigene DFT-Rechnungen ist es gelungen, den

charakteristischen Strukturen des Mg K-Kanten NEXAFS-Spektrums elektronische Übergänge des Chl *a* Moleküls zuzuordnen. Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse bestätigen und erweitern bereits veröffentlichte Arbeiten zum Absorptionsverhalten von Mg-Porphyrinen von Mukamel *et al* [164]. Anhand des Referenzsystems  $MgCl_2[H_2O]_6$ , welches sowohl in Lösung als auch als getrockneter Tropfen vorlag, konnte im NEXAFS-Spektrum der Tropfenprobe eine Vorkantenstruktur als Indikator für eine Mg-Bindung zu seinen direkten Nachbaratomen (Cl in  $MgCl_2$  und N in Chl *a*) in einer intakten Kristall- oder Molekülstruktur identifiziert werden. Im Gegensatz zum gelösten  $MgCl_2$ , zeigen die NEXAFS-Spektren beider Chl *a*-Proben (Lösung und Tropfen) den charakteristischen Peak bei  $(1306,5 \pm 0,7)$  eV, was besonders im Falle der Lösung ein Beweis für intaktes Chl *a* ist. Diese Aussage wird durch die DFT-Rechnungen gestützt, welche zeigen, dass die Struktur durch LUMOs des zentralen Mg Ions und den umgebenden N und C Atomen des Porphyrinrings hervorgerufen wird.

Diese Arbeit demonstriert die Machbarkeit, die elektronische Struktur von photosynthetischen Pigmenten wie Chl *a* in einer dem natürlichen Vorkommen angenäherten Umgebung mit Hilfe von röntgenspektroskopischen Methoden zu untersuchen. Die NEXAFS-Spektroskopie im Fluoreszenzmodus ermöglicht es, auch eine Minoritätskomponente, welche mit weniger als 100 ppm in der Probe vorliegt, zu detektieren. Dies eröffnet den Zugang zu Untersuchungsfeldern, in denen überhaupt nur geringe Probenmengen vorliegen, wie es beispielsweise bei biologischen Proben oft der Fall ist.

Der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Koordination des Mg Ions könnte Gegenstand nachfolgender Untersuchungen sein [168, 169]. Eine Erweiterung auf die EXAFS-Spektroskopie könnte Auskunft über Bindungslängen und Koordination der Liganden des Zentralatoms liefern. Zusätzlich könnten EXAFS-Untersuchungen bezüglich der Koordination der Zentralatome in größeren Chl-Protein-Komplexen von Interesse sein.

Die erfolgreiche Durchführung dieses Experiments eröffnet die Möglichkeit weiterer Untersuchungen an biologischen Systemen, insbesondere zur Dynamik nach der Lichtabsorption. Zukünftige „pump-probe“ Experimente, bei denen mit Strahlung im sichtbaren Wellenlängenbereich ein System angeregt (pump) und mit Röntgenstrahlung die elektronischen Übergänge in den Grundzustand detektiert werden (probe), können Auskunft über strukturelle Änderungen beispielsweise in einem Pigment-Protein-Komplex [170] liefern. Mit theoretischen Berechnungen zur MO-Verteilung ist so eine erweiterte Kenntnis über den Zusammenhang von Struktur und Funktion

des entsprechenden Systems möglich, beispielsweise strukturelle Veränderungen in Pigment-Protein-Komplexen nach der Lichtabsorption und die damit verbundenen Energie- und/oder Ladungsträgertransferprozesse.



## Kapitel 9

# Zusammenfassung und Ausblick

Im Fokus der vorliegenden Arbeit standen die Untersuchungen von intakten, organischen Molekülen mit laborbasierter NEXAFS-Spektroskopie im weichen Röntgenbereich an den K-Absorptionskanten der leichten Elemente. Neben dem erfolgreichen Transfer dieser röntgenspektroskopischen Analysemethode vom Synchrotron ins Labor, ist es gelungen, sie auf einer ns-Zeitskala zu realisieren. Die hier vorgestellte Einzelschuss NEXAFS-Spektroskopie ermöglicht es, strahlungssensitive Moleküle mit einer minimalen Strahlenbelastung zu untersuchen und eine Probendegradation simultan zu überwachen. Darüber hinaus stellen die Einzelschuss-Messungen die Grundlage für zukünftige „pump-probe“-Untersuchungen von dynamischen Prozessen angeregter Systeme im Labor dar.

Die Validierung der Ergebnisse der laborbasierten (Einzelschuss) NEXAFS-Spektroskopie durch Untersuchungen am Synchrotron haben in dieser Arbeit gezeigt, dass sie eine verlässliche Alternative zu Untersuchungen an Großgeräten darstellt. Die umfangreichen NEXAFS-Untersuchungen an Polymeren und (Metallo-) Porphyrinen, liefern in Kombination mit den theoretischen Modellen umfassende Informationen über die Molekülorbitalverteilung und die elektronische Struktur der untersuchten Systeme. Des Weiteren verdeutlichen sie das große Potential laborbasierter NEXAFS-Spektroskopie, welches sich in der größere Flexibilität bezüglich der Messzeit, der Probenpräparation und des Umfanges der zu untersuchenden Proben im Vergleich zum Synchrotron äußert.

Die Funktionsweise von Metalloporphyrinen wird maßgeblich über die Wechselwirkung zwischen zentralem Metallatom und dem umgebenden Kohlenstoffgerüst des Porphyrinrings bestimmt. Diese Struktur-Funktions-Beziehung kann direkt über die NEXAFS-Spektroskopie, welche elementspezifische Informationen über die chemischen Bindungen und die elektronische Struktur der untersuchten Probe liefert, un-

tersucht werden. Hierbei ermöglicht der weiche Röntgenbereich den Zugang zu den K-Absorptionskanten der Hauptelemente organischer Moleküle: Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Durch die Weiterentwicklung detaillierter Simulationen von komplexen Molekülstrukturen und den stattfindenden elektronischen Übergängen und Prozessen, können in Kombination mit den experimentellen Ergebnissen, Rückschlüsse auf die Molekülorbitalverteilung und damit auf die Funktion des untersuchten Moleküls gezogen werden, was beispielsweise in der Photochemie, den Lebenswissenschaften und in der Entwicklung opto-elektronischer Bauelemente zum Tragen kommt.

In diesem Kontext erfolgten die in dieser Arbeit dargestellten Entwicklungen zur Adaption hochauflösender NEXAFS-Spektroskopie von organischen Molekülen auf einer sehr kurzen Zeitskala ins Labor, wozu umfangreiche Optimierungen an einer Laserplasmaquelle durchgeführt und ein neuartiges Spektrometer implementiert wurden. Zusätzlich zu einer Neukonzeptionierung des Laserstrahlenganges, die die Anfälligkeit für Schäden an den optischen Elementen minimiert und die Zuverlässigkeit des Lasersystems steigert, wurde die Emissionscharakteristik der LPQ, hinsichtlich ihrer Nutzung für NEXAFS-Untersuchungen an leichten Elementen angepasst. Durch die Verwendung von Elementen hoher Ordnungszahl (Wolfram ( $Z = 74$ ), Gold ( $Z = 79$ )) als Targetmaterialien wurde ein „quasi-“ kontinuierliches Emissionsspektrum erzeugt, was zu artefaktfreien NEXAFS-Spektren führt (Kapitel 3.1). Wolfram hat sich aufgrund seiner intensiven Emission im Bereich der C K-Absorptionskante als optimales Targetmaterial für die nachfolgenden Untersuchungen herausgestellt und wird auch in zukünftigen NEXAFS-Experimenten als Targetmaterial Einsatz finden.

Neben Experimenten mit dem kompakten Reflexionsgitter (VLS)-Spektrographen, welcher zur simultanen Detektion mehrere Absorptionskanten über einen weiten Energiebereich (1,2 keV - 250 eV) genutzt werden kann, ist der Übergang zu hochauflösenden NEXAFS-Untersuchungen an der C und N K-Kante durch ein an die LPQ angepasstes Reflexionszonenplatten (RZP)-Spektrometer realisiert worden. Durch die Kombination von wellenlängendispersiven und fokussierenden Eigenschaften der RZP-Strukturen konnten Einzelschuss-NEXAFS-Spektren mit einer im Vergleich zum VLS-Spektrographen mehr als doppelt so hohen Energieauflösung an der C K-Kante ( $E/\Delta E = 950$ ) detektiert werden. Die Belichtungszeit verringerte sich dabei im Einzelschuss-Modus des RZP-Spektrometers (ns-Bereich) um drei Größenordnungen im Vergleich zum VLS-Spektrometer (s-Bereich) (Kapitel 3.2).

Die bisherige separate Aufnahme von Proben- und Referenzspektren zur Erzeugung von NEXAFS-Spektren führte durch Intensitätsschwankungen der LPQ vor allem bei der Auswertung der Einzelschuss NEXAFS-Spektren zu Artefakten, welche durch

---

eine Mittelung über mehrere Einzelschüsse minimiert werden konnten. Um dies zukünftig zu vermeiden, wird im Rahmen eines aktuellen DFG-Projektes am BLiX ein Twin-NEXAFS-Spektrometer mit zwei identischen Strahlengängen aufgebaut. Damit ist die simultane Aufnahme von Proben- und Referenzspektrum mit der gleichen Ausgangsintensität auf einem CCD-Chip möglich.

Darüber hinaus sind RZP-Strukturen für weitere Absorptionskanten (C, N, O, Cu L III) für das neue Twin-Spektrometer vorgesehen, welche die Untersuchung weiterer Bestandteile von (Metallo-) Porphyrinen und ähnlicher Moleküle ermöglichen.

Um die Machbarkeit von laborbasierten Einzelschuss-NEXAFS-Untersuchungen zu zeigen und die erzielten Ergebnisse im Vergleich zu bereits veröffentlichten Arbeiten an Laborquellen und Synchrotrons einzuordnen, wurden dünne Polymer-Folien (*Polyimide (PI)*, *Parylen N* und *poly(TBAMS)*) untersucht. Die mit einer Energieauflösung von  $\Delta E < 0,3$  eV erzielten NEXAFS-Spektren sind damit nicht nur vergleichbar zu Untersuchungen am Synchrotron, sondern zeigen auch das Potential, deutlich kürzere Messzeiten mit dieser Messmethode im Labor zu realisieren (PI, Kapitel 7.1). Darüber hinaus konnte über eine Synchrotron-Vergleichsmessung bei der PTB die Unsicherheit der Energieachsenkalibrierung des LPQ-Spektrums auf  $\pm 0,2$  eV bestimmen werden, welche auf der Zuordnung von Emissionslinien basiert und damit stabil und reproduzierbar ist. Die Energieachsenkalibrierung des neuartigen Quellen- und Spektrometerkonzepts ist damit genauer als es bei einigen beamlines an Synchrotronstrahlungsquellen der Fall ist.

Des Weiteren ist es an diesem Probensystem gelungen, mit Hilfe von auf der Dichtefunktional-Theorie (DFT) basierenden Rechnungen, spezifische Bindungen charakteristischen NEXAFS-Strukturen zuzuordnen. Bei homogenen Proben ist es darüber hinaus möglich, anhand des Kantensprunges des NEXAFS-Spektrums und des Vergleichs der berechneten Absorption der CXRO-Datenbank eine Schichtdickenbestimmung durchzuführen (Kapitel 7.2).

Die Ergebnisse von NEXAFS-Untersuchungen an der N K-Absorptionskante ließen außerdem die Bestimmung einer elementspezifischen Nachweigrenze von weniger als 10 % zu (Kapitel 7.3).

Die erfolgreichen NEXAFS-Untersuchungen der Polymere können als weiteres Untersuchungsfeld angesehen werden, in dem die laborbasierte NEXAFS-Spektroskopie Einsatz finden kann. So können beispielsweise Bindungsänderungen innerhalb der Polymer-Moleküle durch Alterungsprozesse oder thermische und chemische Verfahren anhand der fingerprintartigen NEXAFS-Strukturen mit dem RZP-Spektrometer untersucht werden. Mögliche Anwendungsfelder wären unter anderem Polymerbe-

schichtungen oder die Entwicklung (opto-) elektronischer Bauteile.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse, wurden Metalloporphyrine mit der NEXAFS-Spektroskopie untersucht. Einerseits erfolgten umfangreiche NEXAFS-Untersuchungen des Kohlenstoffgerüstes von Kuper-Chlorophyllin (Cu-Chl), andererseits wurden am Synchrotron NEXAFS-Messungen an der Magnesium K-Kante von Chlorophyll *a* (Chl) in Lösung durchgeführt, wobei mit dem Zentralatom eine Minoritätskomponente der Pigmente untersucht wurde. In Verbindung mit DFT-Rechnungen konnte eine erweiterte Kenntnis über die Molekülorbitalverteilung dieser Metalloporphyrine gewonnen werden.

Obwohl Cu-Chl in verschiedenen Gebieten, beispielsweise in der Photovoltaik, eingesetzt wird, gibt es nach Wissen der Autorin bis auf eine EXAFS-Untersuchung an der Cu K-Kante [171] bisher keine veröffentlichten XAS-Spektren dieses Moleküls. Die C K-Kanten NEXAFS-Untersuchungen der vorliegenden Arbeit liefern mit Hilfe von DFT-Simulationen, welche den charakteristischen NEXAFS-Strukturen C-Bindungen innerhalb des Cu-Chl Moleküls zuordnen, eine erste Beschreibung der elektronischen Struktur von Cu-Chl. Aufgrund des Modellcharakters dieses Moleküls können die Ergebnisse für eine Vielzahl von Pigmenten als Grundlage für weitere NEXAFS-Untersuchungen an ähnlichen biomolekularen Systemen angesehen werden (Kapitel 8.1).

Cu-Chl wurde mit zwei unterschiedlichen Methoden für die NEXAFS-Untersuchungen im Transmissionsmodus präpariert (aufgedampfter Molekülfilm und eingetrockneter Lösungstropfen auf Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Membran), wobei die intakte Molekülstruktur im Fokus der Präparation lag.

Der Effusionsprozess zur Herstellung des Molekülfilms führte zu einer partiellen Umstrukturierung des Moleküls zum ringoffenen und demetallisierten Abbauprodukt *pink Chlorophyll Katabolit*. Dies äußerte sich in einer rötlichen Färbung des Molekülfilms und einer Änderung des Absorptionsverhaltens im optischen Wellenlängenbereich (UV-VIS) im Vergleich zur Absorption der Moleküle in Lösung und im eingetrockneten Tropfen, in denen eine intakte Molekülstruktur vorliegt.

Diese unterschiedlichen Molekülstrukturen können ebenfalls mit den Ergebnissen der NEXAFS-Untersuchungen bestätigt werden. Im Falle des Molekülfilms äußert sich dies in einer charakteristischen Doppel-Vorbande mit unterschiedlich starker Ausprägung der C-N und C=C-Strukturen. Bei der Tropfenprobe deutet eine Verschiebung der π\*-Resonanz zu höheren Energien auf eine intakte, metallhaltige Molekülstruktur hin. Bei der Tropfenprobe konnte zusätzlich eine Verunreinigung in Form von Carbonaten, welche als ausgeprägte Resonanz im NEXAFS-Spektrum auftrat, nach-

---

gewiesen werden.

Die Untersuchungen an unterschiedlich hergestellten Proben haben die Relevanz der Probenpräparationsmethode hinsichtlich einer intakten Molekülstruktur verdeutlicht, wobei das Vorliegen der Moleküle in Lösung als favorisierte Probenumgebung, welche der natürlichen Struktur am nächsten kommt, angesehen wird. Diese scheint jedoch auf äußere Einflüsse und Kontaminationen besonders empfindlich zu sein, was bei der Interpretation der NEXAFS-Spektren unbedingt beachtet werden muss. Weitere DFT-Rechnungen mit angepassten Molekülstrukturen sollen die Sensitivität der NEXAFS-Strukturen auf die Umstrukturierung und Demetallisierung bestätigen.

Perspektivisch ist die Entwicklung einer Transmissionsflüssigkeitszelle vorgesehen, wodurch auch im Labor die Untersuchung biomolekularer Systeme in Lösung möglich wird. Diese Probenumgebung in Kombination mit der konzeptionell bedingten Synchronisation zwischen Laser- und Röntgenpuls der LPQ ermöglichen „pump-probe“-Untersuchungen von dynamischen Prozessen optisch angeregter Moleküle und Molekül-Komplexe.

Nach Kenntnis der Autorin sind die in [139] veröffentlichten und im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstandenen NEXAFS-Spektren der Magnesium K-Kante von Chl *a* Molekülen in Lösung zum ersten Mal gemessen worden (Kapitel 8.2). Durch die Synchrotron-Messungen im Fluoreszenzmodus und die damit einhergehende niedrigere Nachweisgrenze konnten die NEXAFS-Untersuchungen an einer Minoritätskomponente des Chl *a* Moleküls realisiert werden. Es ist gelungen, intakte Chl *a* Moleküle in Lösung mit einer röntgenspektroskopischen Methode und einer neu entwickelten Flüssigkeitszelle unter Vakuumbedingungen nachzuweisen und zu spektroskopieren. Unter zur Hilfenahme von DFT-Rechnungen konnte eine charakteristische Vorbande bei 1306 eV den LUMOs des zentralen Mg Ions und den umgebenden N und C Atomen des Porphyrinrings zugeordnet werden.

Für zukünftige Messungen am Chl *a* kann auch die NEXAFS-Untersuchung der N K-Kante von Interesse sein, da N Atome die direkten Nachbarn des Zentralatoms darstellen und somit empfindlich auf dessen Bindungen sind. Weitere Analysemethoden bezüglich der Integrität der Moleküle, wie beispielsweise eine Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), können weitere Aufschlüsse zur Probenzusammensetzung vor und nach der Messung liefern.

Die Flüssigkeitszelle eröffnet weiterhin die Möglichkeit, die für die Photosynthese wichtigen Moleküle auch im angeregten Zustand bei dynamischen Prozessen, eingebettet in größere Pigment-Protein-Komplexe, wie dem Photosystem (PS) II, zu untersuchen.

Die Kombination von laborbasierter NEXAFS-Spektroskopie und Untersuchungen am Synchrotron haben in dieser Arbeit gezeigt, dass sich die beiden Konzepte bezüglich eines tieferen Verständnisses des elektronischen und chemischen Aufbaus und den daraus resultierenden Funktionen organischer Moleküle ergänzen. Dabei tragen Simulationen entscheidend zur Interpretation der elementspezifischen NEXAFS-Strukturen von komplexen Systemen bei.

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Konzepte zur laborbasierten NEXAFS-Spektroskopie eröffnen einer größeren Anwendergruppe Zugang zu dieser element- und bindungsspezifischen Analysemethode. Dadurch können womöglich Forschungsfragen untersucht und beantwortet werden, für die die NEXAFS-Spektrioskopie sonst vielleicht nicht als mögliche Analytik in Betracht gezogen worden wäre.

## Anhang A

### Laserstrahlengang

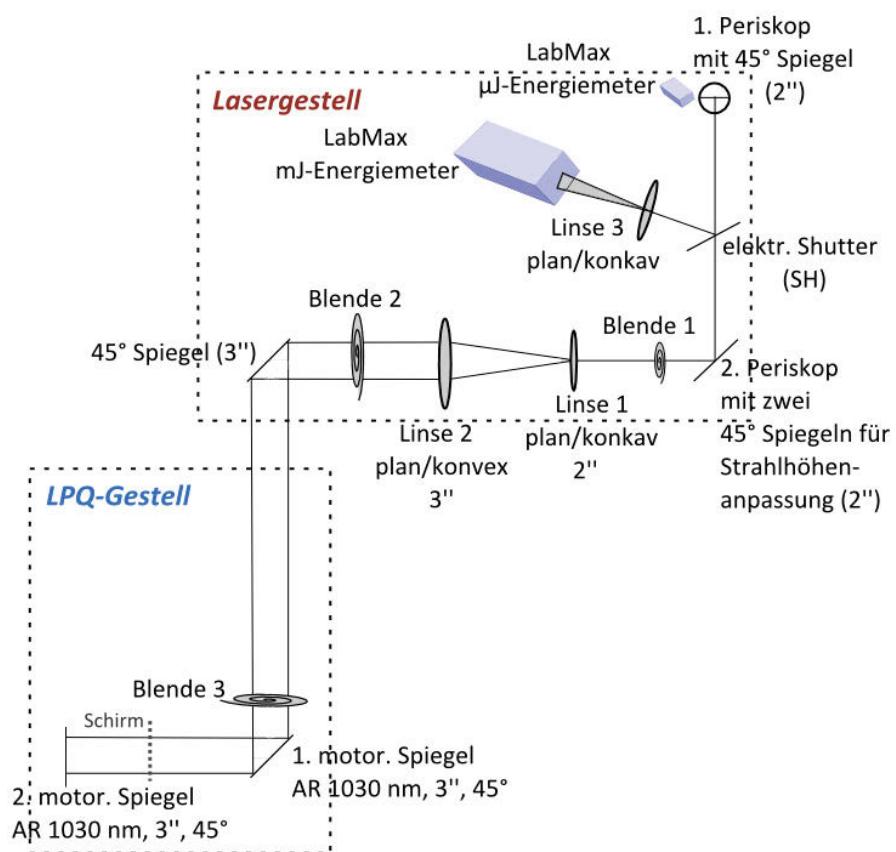


Abbildung A.1: Der zweite Teil des Laserstrahlengang mit der zweiten über Linsen realisierten Stufe der Strahlaufweitung. Der Strahlengang befindet sich zum Teil unter dem Lasergestell in einer Flowbox und wird dann unter der Vakuumkammer (LPQ-Gestell) weitergeführt.



## Anhang B

# Herstellung und Charakterisierung der Chl *a* Lösung

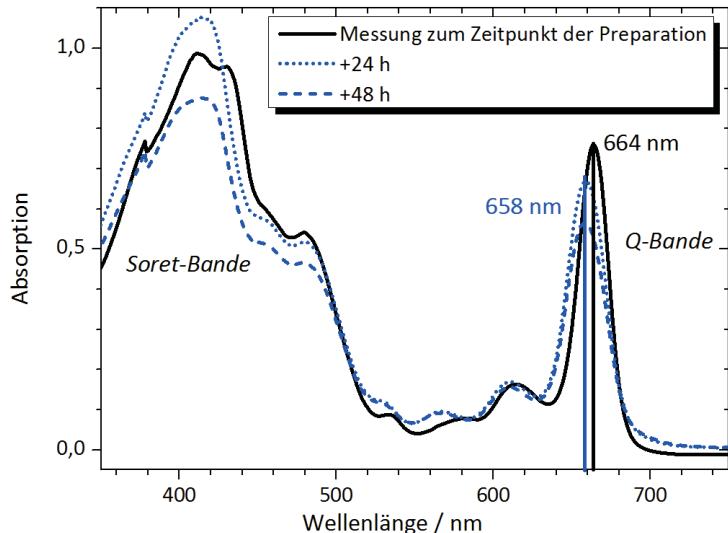


Abbildung B.1: UV-VIS Spektren der Chl *a* Lösung direkt nach der Präparation (schwarz), 24 h nach der Präparation (blau, gepunktet) und 48 h nach der Präparation (blau, gestrichelt). Mit Genehmigung entnommen aus [139] (Copyright 2017 American Chemical Society).

Für die NEXAFS-Untersuchungen an Chl *a* wird eine größere Menge an Probensubstanz (mehrere mg) benötigt, um eine Mg-Konzentration in der Lösung vorliegen zu haben, die ein auswertbares Röntgenfluoreszenzsignal liefert. Hierbei spielt die Reinheit des Chl *a* nur eine untergeordnete Rolle, da zusätzliche Kohlenstoffeinträge, zum Beispiel durch Carotinoide keinen Beitrag zur Mg-Röntgenfluoreszenz liefern. Das Roh-Chl *a* wurde mit Methanol von Cyanobakterien *Thermosynechococcus elongatus*

*gatus* extrahiert. Ein Hinzufügen von Petrolether und gesättigtem Salzwasser mit anschließendem gründlichem Durchmischen führt zum Herauslösen der Chl enthaltenen Phase. Dieser Reinigungsvorgang wurde mehrmals wiederholt um den Großteil an Carotenoiden zu entfernen. Anschließend wurde das angereicherte Chl *a* unter Stickstoffeinfluss im Dunklen getrocknet.

Das getrocknete Chl *a* wurde für die NEXAFS-Untersuchungen in Ethanol (EtOH) gelöst und im Vorfeld mit einem Perkin Elmer Lambda900 Spektrometer bezüglich ihrer Intaktheit und der vorliegenden Konzentration analysiert (siehe Abbildung B.1). Die Konzentration von Chl *a* in Lösung wurde anhand der Absorption bei 664 nm ( $Q_y$ -Band) bestimmt. Mit dem Extinktionskoeffizienten von Chl *a* in 80 % EtOH<sup>1</sup>  $\epsilon_{Chla:80\%EtOH} = 78,8 \text{ mol}^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$  kann die Konzentration der hergestellten Lösung bestimmt werden:

$$c_{Chla-80\%EtOH} = \left( \frac{A_{664nm}}{\epsilon_{Chla-80\%EtOH}} \right)$$

Da die Stammlösung über eine hohe optische Dichte verfügt, wurden 10  $\mu\text{l}$  der Lösung hundertfach mit 80% EtOH verdünnt, um auswertbare UV-VIS-Spektren zu erhalten. Die vorliegende Konzentration wurde zu  $c_{Chla} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  bestimmt, was wiederum einen atomaren Anteil von 65 ppm Mg in der zu untersuchenden Lösung bedeutet (1 Mg Atom pro Chla - Molekül,  $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ ).

Aus logistischen Gründen wurde die Chl *a* - Lösung bereits 48 h vor der eigentliche NEXAFS-Messung präpariert. Trotz Lagerung in dunkler und kalter Umgebung (Kühlschrank), konnte eine beginnende Degradation des Chls zum Mg-losen Derivat Pheophytin *a* (Pheo *a*) nicht verhindert werden. Die partielle Degradation ist an einer Blauverschiebung des Absorptionsspektrums zu erkennen [1]. Durch eine Entfaltung der Absorptionsspektren konnte jedoch der Anteil von intaktem Chl *a* in der zu untersuchenden Lösung zu mindestens 60 % bestimmt werden. Die hier durchgeföhrten NEXAFS-Untersuchungen sind also an einer  $10^{-2} \text{ mol/l}$  EtOH-Lösung durchgeföhr worden, welche eine Mischung aus intaktem Chl *a* und dem Derivat Pheo *a* enthält.

---

<sup>1</sup>abgeleitet vom bekannten Extinktionskoeffizienten von 80 % Aceton [172].

## Anhang C

# Scandetails der Synchrotronmessungen

### PGM beamline der PTB bei BESSY II

Energiebereich	Energieintervall	Anzahl der Messpunkte
eV		
264 - 282	1	19
282,1 - 310	0,1	281
311 - 335	1	25
340 - 420	5	17

Tabelle C.1: Energiebereich und Schrittweiten der **PI-Messung**. Die Messung besteht aus 342 Energiepositionen mit einer Messzeit pro Messpunkt von etwa 5 s. Gesamtzeit: 30 Minuten

Energiebereich	Energieintervall	Anzahl der Messpunkte
eV		
1300 - 1304	2	3
1304,5 - 1305	0,5	2
1305,25 - 1308	0,25	12
1308,5 - 1315	0,5	14
1316 - 1350	1	35

Tabelle C.2: Energiebereich und Schrittweiten der Detail-NEXAFS-Messung der **Chl a Lösung**. Die Detail-NEXAFS-Messung der Mg K-Absorptionskante besteht aus 66 Energiepositionen mit einer Messzeit pro Messpunkt von etwa 90 s. Gesamtzeit: 100 Minuten.

Energiebereich	Energieintervall	Anzahl der Messpunkte
eV		
1300 - 1304	1	6
1304,5 - 1306	0,5	4
1306,25 - 1308	0,25	8
1308,5 - 1310	0,5	4
1310,25 - 1314	0,25	16
1314,5 - 1317	0,5	6
1318 - 1320	1	3
1322 - 1340	2	10

Tabelle C.3: Energiebereich und Schrittweiten der Detail-NEXAFS-Messung des **getrockneten Chl *a*-EtOH Tropfens**. Die Detail-NEXAFS-Messung der Mg K-Absorptionskante besteht aus 57 Energiepositionen mit einer Messzeit pro Messpunkt von etwa 30 s. Gesamtmesszeit: 30 Minuten.

Energiebereich	Energieintervall	Anzahl der Messpunkte
eV		
1280 - 1290	5	3
1292 - 1306	2	8
1306,5 - 1335	0,5	58
1336 - 1375	1	40
1377 - 1415	2	20
1420 - 1550	5	28

Tabelle C.4: Energiebereich und Schrittweiten der Übersichts-NEXAFS-Messung der **Mg-Folie, der MgCl<sub>2</sub>- und Chl *a* Lösung**. Die Übersichts-NEXAFS-Messung der Mg K-Absorptionskante besteht aus 157 Energiepositionen mit einer Messzeit pro Messpunkt von etwa 60 s. Gesamtmesszeit: 160 Minuten.

Energiebereich	Energieintervall	Anzahl der Messpunkte
eV		
1280 - 1290	5	3
1292 - 1300	2	5
1301 - 1304	1	4
1304,5 - 1306	0,5	4
1306,25 - 1307,5	0,25	6
1308 - 1310	0,5	5
1310,25 - 1312,5	0,25	10
1313 - 1335	0,5	45
1336 - 1375	1	40
1377 - 1415	2	20
1420 - 1550	5	27

Tabelle C.5: Energiebereich und Schrittweiten der Übersichts-NEXAFS-Messung der **getrockneten Chl *a* und MgCl<sub>2</sub>-Tropfen**. Die Übersichts-NEXAFS-Messung der Mg K-Absorptionskante besteht aus 169 Energiepositionen mit einer Messzeit pro Messpunkt von etwa 90 s. Gesamtmesszeit: 255 Minuten (4h 15 min).

### PolLux beamline des PSI an der SLS

Energiebereich	Energieintervall	Anzahl der Messpunkte
eV		
260 - 270	2	6
271 - 280	1	10
280,5 - 282	0,5	4
282,1 - 300	0,1	180
301 - 330	1	30
335 - 390	5	12
390,2 - 410	0,2	100
411 - 430	1	20

Tabelle C.6: Energiebereich und Schrittweiten der C K-NEXAFS-Messungen am **Cu-Chl Molekülfilm und der eingetrockneten Cu-Chl Tropfenprobe**. Die Messungen bestehen aus 362 Energiepositionen mit einer Messzeit pro Messpunkt von 50 ms. Die Messzeit für einen Energiescan beträgt daher etwa 18 s. Insgesamt wurden 50 Energie-Line-Scans pro Messung durchgeführt. Gesamtmesszeit: 15 Minuten.



# Literaturverzeichnis

- [1] LICHTENTHALER, H. K.: *Methods in Enzymology*. Bd. Vol. 148, pp. 350–382: *Chlorophylls and Carotenoids: Pigments of Photosynthetic Biomembranes*. Amsterdam : Elsevier Inc., 1987
- [2] KRAUSE, G. H. ; WEIS, E.: Chlorophyll Fluorescence and Photosynthesis: The Basics. In: *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* (1991), Nr. 42, S. 313–349
- [3] FUJITA, Y.: *Chlorophylls*. 2. Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2005 (eLS)
- [4] GOUTERMAN, M.: Spectra of Porphyrins. In: *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961), S. 138–163
- [5] LEUPOLD, D. ; STIEL, H. ; TEUCHNER, K. ; NOWAK, F. ; SANDNER, W. ; ÜCKER, B. ; SCHEER, H.: Size Enhancement of Transition Dipoles to One- and Two-Exciton Bands in a Photosynthetic Antenna. In: *Physical review letters* 77 (1996), Nr. 22, S. 4675–4678. – ISSN 1079–7114
- [6] FROMME, P.: Structure of photosystem I. In: *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics* 1507 (2001), Nr. 1-3, S. 5–31
- [7] OHTSUKI, T. ; OHSHIMA, S. ; UCHIDA, A.: Purification, crystallization and preliminary X-ray diffraction analysis of water-soluble chlorophyll-binding protein from Chenopodium album. In: *Acta crystallographica. Section F, Structural biology and crystallization communications* 63 (2007), Nr. Pt 9, S. 740–741. – ISSN 1744–3091
- [8] STÖHR, J. ; ERTL, G. ; GOMER, R. ; MILLS, D. L. ; LOTSCH, H. K. V.: *NEXAFS Spectroscopy*. Bd. 25. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1992
- [9] WERNET, P.: Structure and dynamics in liquid water from x-ray absorption spectroscopy. In: *Journal of Physics: Conference Series* 190 (2009), S. 012055. – ISSN 1742–6596
- [10] LEGALL, H. ; STIEL, H. ; BECK, M. ; LEUPOLD, D. ; GRUSZECKI, W. I. ; LOKSTEIN, H.: Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy (NEXAFS) of pigment–protein complexes: Peridinin–chlorophyll a protein (PCP) of *Amphidinium carterae*. In: *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* 70 (2007), Nr. 3, S. 369–376. – ISSN 0165022X

- [11] BECK, M.: *Charakterisierung einer XUV-Laserplasmaquelle und ihre Anwendung in der NEXAFS-Spektroskopie an organischen Molekülen*. Berlin, Technische Universität Berlin, Dissertation, November 2002
- [12] VOGT, U. ; WILHEIN, T. ; STIEL, H. ; LEGALL, H.: High resolution x-ray absorption spectroscopy using a laser plasma radiation source. In: *Review of Scientific Instruments* 75 (2004), Nr. 11, S. 4606. – ISSN 00346748
- [13] FOURMAUX, S. ; LECHERBOURG, L. ; HARMAND, M. ; SERVOL, M. ; KIEFFER, J. C.: High repetition rate laser produced soft x-ray source for ultrafast x-ray absorption near edge structure measurements. In: *Review of Scientific Instruments* 78 (2007), Nr. 11, S. 113104. – ISSN 00346748
- [14] SEDLMAIR, J. ; GLEBER, S.-C. ; PETH, C. ; MANN, K. ; NIEMEYER, J. ; THIEME, J.: Characterization of refractory organic substances by NEXAFS using a compact X-ray source. In: *Journal of Soils and Sediments* 12 (2012), Nr. 1, S. 24–34. – ISSN 1439–0108
- [15] COUSIN, S. L. ; SILVA, F. ; TEICHMANN, S. ; HEMMER, M. ; BUADES, B. ; BIEGERT, J.: High-flux table-top soft x-ray source driven by sub-2-cycle, CEP stable, 1.85-mum 1-kHz pulses for carbon K-edge spectroscopy. In: *Optics letters* 39 (2014), Nr. 18, S. 5383–5386. – ISSN 0146–9592
- [16] MANTOUVALOU, I. ; WITTE, K. ; MARTYANOV, W. ; JONAS, A. ; GRÖTZSCH, D. ; STREECK, C. ; LÖCHEL, H. ; RUDOLPH, I. ; ERKO, A. ; STIEL, H. ; KANNGIESSER, B.: Single shot near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy in the laboratory. In: *Applied Physics Letters* 108 (2016), Nr. 20, S. 201106. – ISSN 00036951
- [17] ELIEZER, S. ; MIMA, K.: *Applications of laser-plasma interactions*. Boca Raton : CRC Press/Taylor & Francis, 2009 (Series in plasma physics)
- [18] ATTWOOD, D. T.: *Soft x-rays and extreme ultraviolet radiation: Principles and applications*. Cambridge and New York : Cambridge University Press, 2007, ©1999
- [19] BUNKER, G.: *Introduction to XAFS: A practical guide to X-ray absorption fine structure spectroscopy*. Cambridge and New York : Cambridge University Press, 2010
- [20] WITTE, K.: *Röntgenabsorptionsspektroskopie mit einer Laser-Plasma-Quelle im L-Kantenbereich von Übergangsmetallen*. Berlin, Technische Universität Berlin, Masterarbeit, 2012
- [21] WELT DER PHYSIK ; BMBF, D. P. (Hrsg.): *Laser und Plasmen*. <http://www.weltderphysik.de/gebiet/atome/plasma/laser-und-plasmen/> [28. Dez. 2016]
- [22] KRAMIDA, K. ; RALCHENKO, Yu. ; READER, J. ; NIST ASD TEAM ; NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (Hrsg.): *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3) [Online]*. <http://physics.nist.gov/asd> [28. Nov. 2016]

- [23] HANSSON, B. A. M.: *Laser-Plasma Sources for Extreme-Ultraviolet Lithography*. Stockholm, KTH Stockholm, Dissertation, 2003
- [24] JANSSON, P. A. C. ; VOGT, U. ; HERTZ, H. M.: Liquid-nitrogen-jet laser-plasma source for compact soft x-ray microscopy. In: *Review of Scientific Instruments* 76 (2005), Nr. 4, S. 43503. – ISSN 00346748
- [25] LEGALL, H. ; STIEL, H. ; BLOBEL, G. ; SEIM, C. ; BAUMANN, J. ; YULIN, S. ; ESSER, D. ; HOEFER, M. ; WIESEMANN, U. ; WIRTZ, M. ; SCHNEIDER, G. ; REHBEIN, S. ; HERTZ, H. M.: A compact Laboratory Transmission X-ray Microscope for the water window. In: *Journal of Physics: Conference Series* 463 (2013), S. 012013. – ISSN 1742–6596
- [26] COSTELLO, J. T. ; MOSNIER, J.-P. ; KENNEDY, E. T. ; CARROLL, P. K. ; O’SULLIVAN, G.: X-UV Absorption Spectroscopy with Laser-Produced Plasmas; A Review. In: *Physica Scripta*. (1991), Nr. T34, S. 77–92
- [27] O’SULLIVAN, G.: The origin of line-free XUV continuum emission from laser-produced plasmas of the elements  $62 \leq Z \leq 74$ . In: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 16 (1983), Nr. 17, S. 3291–3304. – ISSN 0022–3700
- [28] KILBANE, D.: Transition wavelengths and unresolved transition array statistics of ions with  $Z = 72\text{--}89$ . In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 44 (2011), Nr. 16, S. 165006. – ISSN 0953–4075
- [29] HANSSON, B. A. M. ; HERTZ, H. M.: Liquid-jet laser–plasma extreme ultraviolet sources: From droplets to filaments. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 37 (2004), Nr. 23, S. 3233–3243. – ISSN 0022–3727
- [30] MÜLLER, M. ; KÜHL, F.-C. ; GROSSMANN, P. ; VRBA, P. ; MANN, K.: Emission Properties of ns and ps laser-induced soft x-ray sources using pulsed gas jets. In: *Optics Express* 21 (2013), Nr. 10, S. 12831. – ISSN 1094–4087
- [31] BARTNIK, A.: Laser-plasma extreme ultraviolet and soft X-ray sources based on a double stream gas puff target: Interaction of the radiation pulses with matter. In: *Opto-Electronics Review* 23 (2015), Nr. 2. – ISSN 1896–3757
- [32] MANTOUVALOU, I. ; WITTE, K. ; GRÖTZSCH, D. ; NEITZEL, M. ; GÜNTHER, S. ; BAUMANN, J. ; JUNG, R. ; STIEL, H. ; KANNGIESER, B. ; SANDER, W.: High average power, highly brilliant laser-produced plasma source for soft X-ray spectroscopy. In: *The Review of scientific instruments* 86 (2015), Nr. 3, S. 035116. – ISSN 1089–7623
- [33] GÜNTHER, S.: *Charakterisierung einer Laser-Plasma-Quelle im weichen Röntgenbereich in Hinblick auf Stabilität und Debris-Minimierung*. Berlin, Technische Universität Berlin, Masterarbeit, 2014

- [34] FALTA, J. ; MÖLLER, T.: *Forschung mit Synchrotronstrahlung: Eine Einführung in die Grundlagen und Anwendungen.* 1. Aufl. Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 2010 (Studium)
- [35] WILLE, K.: *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen: Eine Einführung.* Stuttgart : B.G. Teubner, 1992 (Teubner Studienbücher. Physik)
- [36] WILLMOTT, P.: *An introduction to synchrotron radiation: Techniques and applications.* Chichester, West Sussex, U.K. : Wiley, 2011
- [37] HENKE, B.L., GULLIKSON, E.M., AND DAVIS, J.C.: X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at  $E=50\text{-}30000$  eV,  $Z=1\text{-}92$ . In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 54 (1993), Nr. 2, S. 181–342
- [38] DEUTSCHES ELEKTRONEN-SYNCHROTRON: *Free-electron laser FLASH.* <https://flash.desy.de/> [26. Jan. 2017]
- [39] SLAC NATIONAL ACCELERATOR LABORATORY ; STANFORD UNIVERSITY (Hrsg.): *Linac Coherent Light Source (LCLS).* <https://www6.slac.stanford.edu/facilities/lcls> [29. Nov. 2016]
- [40] EUROPEAN XFEL ; EUROPEAN X-RAY FREE-ELECTRON LASER FACILITY GMBH (Hrsg.): *Facts & Figures.* [http://www.xfel.eu/overview/facts\\_and\\_figures/](http://www.xfel.eu/overview/facts_and_figures/) [29. Nov. 2016]
- [41] BESSY II, HELMHOLTZ ZENTRUM BERLIN: *U49-2\_PGM-1 Undulator.* [https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/igama\\_output?modus=einzel&sprache=en&gid=1655&typoid=35512](https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/igama_output?modus=einzel&sprache=en&gid=1655&typoid=35512) [24. Jan. 2017]
- [42] SWISS LIGHT SOURCE, PAUL SCHERER INSTITUT: *PEARL beamline, bending magnet.* <https://www.psi.ch/sls/pearl/source> [24. Jan. 2017]
- [43] DING, C. ; XIONG, W. ; FAN, T. ; HICKSTEIN, D. D. ; POPMINTCHEV, T. ; ZHANG, X. ; WALLS, M. ; MURNANE, M. M. ; KAPTEYN, H. C.: High flux coherent super-continuum soft X-ray source driven by a single-stage, 10mJ, Ti:sapphire amplifier-pumped OPA. In: *Optics express* 22 (2014), Nr. 5, S. 6194–6202. – ISSN 1094–4087
- [44] ROTHARDT, J. ; HADRICH, S. ; KLENKE, A. ; DEMMLER, S. ; HOFFMANN, A. ; GOTSCHELL, T. ; EIDAM, T. ; KREBS, M. ; LIMPERT, J. ; TUNNERMANN, A.: 53 W average power few-cycle fiber laser system generating soft x rays up to the water window. In: *Optics letters* 39 (2014), Nr. 17, S. 5224–5227. – ISSN 0146–9592
- [45] STAMM, U. ; SCHWOERER, H. ; LEBERT, R.: Strahlungsquellen für die EUV-Lithographie. In: *Physik Journal* (2002), Nr. 12, S. 33–39

- [46] BENK, M. ; BERGMANN, K.: Brilliance scaling of discharge sources for extreme-ultraviolet and soft x-ray radiation for metrology applications. In: *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS* 11 (2012), Nr. 2, S. 021106–1. – ISSN 1932–5150
- [47] SRDOČ, D. ; CLARK, B. C.: Generation and spectroscopy of ultrasoft X-rays by non-dispersive methods. In: *Nuclear Instruments and Methods* 78 (1970), Nr. 2, S. 305–313
- [48] SPECS - INNOVATION IN SURFACE SPECTROSCOPY AND MICROSCOPY SYSTEMS: *X-ray Sources (XPS anodes): X-ray source XR 50.* <http://www.specs.de/cms/front-content.php?idcat=118> [09.Jan.2017]
- [49] THOMPSON, A. C.: *X-ray Data Booklet*. 3. Berkeley : Center for X-ray Optics and Advanced Light Source, 2009
- [50] LÜHL, L. E.: *Promotion zum Thema 3D Mikro-XAFS*. Berlin, Technische Universität Berlin, Diss., 2011
- [51] NEWVILLE, M.: *Fundamentals of XAFS*. Chicago : xafs.org, 2004 (Tutorials, revision 1.7)
- [52] ZSCHORNACK, G.: *Handbook of X-ray data*. New York : Springer, 2006
- [53] HAKEN, H. ; WOLF, H. C.: *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. 4., völlig neu bearb. und erw. Aufl. Berlin [u.a.] : Springer, 2003 (Springer-Lehrbuch)
- [54] CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE: *Cambridge Structural Database (CSD)*. <http://www.ccdc.cam.ac.uk/> [21.Sept.2016]
- [55] CHATEIGNER, D. ; CHEN, X. ; CIRIOTTI, M. ; DOWNS, R. T. ; GRAZULIS, S. ; KAMINSKY, W. ; LE BAIL, A. ; LUTTEROTTI, L. ; MATSUSHITA, Y. ; MOECK, P. et al. ; VILNIUS DEVELOPMENT GROUP (Hrsg.): *Crystallography Open Database*. <http://www.crystallography.net/cod/> [21.Sept.2016]
- [56] YOUNG, D. C.: *Computational chemistry: A practical guide for applying techniques to real world problems*. New York : Wiley, 2001
- [57] JENSEN, F.: *Introduction to Computational Chemistry*. 2nd ed. Chichester, England : John Wiley & Sons, Ltd, 2007
- [58] CRAMER, C. J.: *Essentials of computational chemistry: Theories and models*. 2nd ed. Chichester, West Sussex, England and Hoboken, NJ : Wiley, 2004
- [59] RAMACHANDRAN, K. I. ; DEEPA, G. ; NAMBOORI, K.: *Computational chemistry and molecular modeling: Principles and applications*. Berlin : Springer, 2008

- [60] SZABO, A. ; OSTLUND, N. S.: *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. Mineola, N.Y. : Dover Publications, 1996
- [61] ISSENDORF, B. von ; ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT FREIBURG (Hrsg.): *Skript zur Experimentalphysik IV, SS 2010, Kapitel 1b. cluster.physik.uni-freiburg.de/lehre/SS10/skript/Kap1b.pdf* [03.Jan.2017]
- [62] HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Physical Review* 136 (1964), Nr. 3B, S. B864–B871. – ISSN 0031–899X
- [63] PARR, R. G. ; YANG, W.: *International series of monographs on chemistry*. Bd. 16: *Density-functional theory of atoms and molecules*. New York and Oxford [England] : Oxford University Press and Clarendon Press, 1989
- [64] ZIEGLER, T.: Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. In: *Chemical Reviews* 91 (1991), Nr. 5, S. 651–667. – ISSN 0009–2665
- [65] BAERENDS, E. J. ; GRITSENKO, O. V.: A Quantum Chemical View of Density Functional Theory. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 101 (1997), Nr. 30, S. 5383–5403. – ISSN 1089–5639
- [66] KOCH, W. ; HOLTHAUSEN, M. C.: *A chemist's guide to density functional theory*. 2nd ed. Weinheim and New York : Wiley-VCH, 2001. – ISBN 9783527600045
- [67] KOHN, W.: Density functional theory for systems of very many atoms. In: *International Journal of Quantum Chemistry* 56 (1995), Nr. 4, S. 229–232. – ISSN 0020–7608
- [68] JOLY, Y.: X-ray Absorption Near-Edge Structure Calculations Beyond the Muffin-Tin Approximation. In: *Physical Review B* 63 (2001), Nr. 12. – ISSN 0163–1829
- [69] JOLY, Y.: *The FDMNES project.* <http://neel.cnrs.fr/spip.php?rubrique1007> [21.Sept.2016]
- [70] MANTOUVALOU, I. ; JUNG, R. ; TUEMMLER, J. ; LEGALL, H. ; BIDU, T. ; STIEL, H. ; MALZER, W. ; KANNGIESER, B. ; SANDNER, W.: Note: Study of extreme ultraviolet and soft x-ray emission of metal targets produced by laser-plasma-interaction. In: *Review of Scientific Instruments* 82 (2011), Nr. 6, S. 66103. – ISSN 00346748
- [71] RP PHOTONICS ENCYCLOPEDIA ; RP PHOTONICS (Hrsg.): *Regenerative amplifiers*. [https://www.rp-photonics.com/regenerative\\_amplifiers.html](https://www.rp-photonics.com/regenerative_amplifiers.html) [26.Jun.2016]
- [72] KOECHNER, W.: *Solid-State Laser Engineering: Kapitel 4.2., S. 180-188*. Springer Series, 2006 (Optical Sciences)
- [73] FERDINAND BRAUN INSTITUT: *Durchstimmbare Mehrsektionslaser mit internen wellenlängenselektivem Reflektor (DBR-Laser)*. <http://www.fbh-berlin.de/>

- forschung/photonik/department-optoelektronik/lasertypen/dbr-laser [27. Mai2016]
- [74] FIEDOROWICZ, H.: Generation of soft X-rays and extreme ultraviolet (EUV) using a laser-irradiated gas puff target. In: *Laser and Particle Beams* 23 (2005), Nr. 03
- [75] MATHON, O. ; OCCELLI, F. ; LESCOUTE, E. ; SOLLIER, A. ; LOUBEYRE, P. ; HELSBY, W. ; HEADSPITH, J. ; TORCHIO, R. KANTOR, I. ; PASCARELLI, S.: High pressure dynamic XAS studies using an energy-dispersive spectrometer. In: *High Pressure Research* 36 (2016), Nr. 3, S. 404–418
- [76] FLANK, A. M. ; FONTAINE, A. ; JUCHA, A. ; LEMONNIER, M. ; RAOUX, D. ; WILLIAMS, C.: EXAFS in Dispersive Mode. In: *Nuclear Instruments and Methods* (1983), Nr. 208, S. 651–654
- [77] GUILHERME BUZANICH, A. ; RADTKE, M. ; REINHOLZ, U. ; RIESEMEIER, H. ; EMMERLING, F.: Time- and spatial-resolved XAFS spectroscopy in a single shot: new analytical possibilities for in situ material characterization. In: *Journal of synchrotron radiation* 23 (2016), Nr. Pt 3, S. 769–776. – ISSN 0909–0495
- [78] BHATTACHARYYA, D. ; POSWAL, A. K. ; JHA, S. N. ; SANDEEP ; SABHARWAL, S. C.: First results from a dispersive EXAFS beamline developed at INDUS-2 synchrotron source at RRCAT, Indore, India. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 609 (2009), Nr. 2-3, S. 286–293. – ISSN 01689002
- [79] PASCARELLI, S. ; MATHON, O. ; MAIRS, T. ; KANTOR, I. ; AGOSTINI, G. ; STROHM, C. ; PASTERNAK, S. ; PERRIN, F. ; BERRUYER, G. ; CHAPPELET, P. ; CLAVEL, C. ; DOMINGUEZ, M. C.: The Time-resolved and Extreme-conditions XAS (TEXAS) facility at the European Synchrotron Radiation Facility: the energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy beamline ID24. In: *Journal of synchrotron radiation* 23 (2016), Nr. 1, S. 353–368. – ISSN 0909–0495
- [80] MÜLLER, O. ; NACHTEGAAL, M. ; JUST, J. ; LUTZENKIRCHEN-HECHT, D. ; FRAHM, R.: Quick-EXAFS setup at the SuperXAS beamline for in situ X-ray absorption spectroscopy with 10 ms time resolution. In: *Journal of synchrotron radiation* 23 (2016), Nr. 1, S. 260–266. – ISSN 0909–0495
- [81] RICHWIN, M. ; ZAEPER, R. ; LUTZENKIRCHEN-HECHT, D. ; FRAHM, R.: Piezo-QEXAFS: advances in time-resolved X-ray absorption spectroscopy. In: *Journal of synchrotron radiation* (2001), Nr. 8, S. 354–356. – ISSN 0909–0495
- [82] BAUMANN, J. ; HERZOG, C. ; SPANIER, M. ; GRÖTZSCH, D. ; LÜHL, L. ; WITTE, K. ; JONAS, A. ; GÜNTHER, S. ; FÖRSTE, F. ; HARTMANN, R., ET AL: Laboratory Setup for Scanning-Free Grazing Emission X-Ray Fluorescence. In: *Analytical Chemistry* (2016). – ISSN 0003–2700

- [83] GERTHSEN, C. ; MESCHEDE, D.: *Gerthsen Physik.* 25. Aufl. Berlin [u.a.] : Springer Spektrum, 2015 (Springer-Lehrbuch)
- [84] HARADA, T. ; TAKAHASHI, K. ; SAKUMA, H. ; OSYČZKA, A.: Optimum Design of a Grazing-Incidence Flat-Field Spectrograph with a Spherical Varied-Line-Space Grating. In: *Applied Optics* 38 (1999), Nr. 13, S. 2743. – ISSN 0003–6935
- [85] JONAS, A.: *Komponentenentwicklung für Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfall mittels einer Laser-Plasma-Quelle.* Berlin, Technische Universität Berlin, Masterarbeit, 2015
- [86] MARTYANOV, W.: *Entwicklung und Charakterisierung eines Laboraufbaus für NEXAFS-Messungen an Flüssigkeiten im weichen Röntgenbereich.* Berlin, Technische Universität Berlin, Masterarbeit, 2015
- [87] FIRSOV, A. ; ERKO, A.: Investigation of the properties of Bragg-Fresnel gratings. In: *SPIE Proceedings* (2004), Nr. 5539
- [88] LÖCHEL, H. ; BRZHEZINSKAYA, M. ; FIRSOV, A. ; REHANEK, J. ; ERKO, A.: Reflection zone plates for 2D focusing and spectroscopy of hard X-Ray. In: *Journal of Physics: Conference Series* (2013), Nr. 425, S. 052025. – ISSN 1742–6596
- [89] ERKO, A. ; FIRSOV, A. ; SENF, F.: Novel parallel vacuum ultra-violet/X-ray fluorescence spectrometer. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 67 (2012), S. 57–63. – ISSN 05848547
- [90] LÖCHEL, H.: *Reflexionszonenplatten für harte Röntgentrahlung.* Berlin, Freie Universität Berlin, Diplomarbeit, 2012
- [91] MITZNER, R. ; REHANEK, J. ; KERN, J. ; GUL, S. ; HATTNE, J. ; TAGUCHI, T. ; ALONSO-MORI, R. ; TRAN, R. ; WENIGER, C. ; SCHRÖDER, H. ; ET AL: L-Edge X-ray Absorption Spectroscopy of Dilute Systems Relevant to Metalloproteins Using an X-ray Free-Electron Laser. In: *The journal of physical chemistry letters* 4 (2013), Nr. 21, S. 3641–3647. – ISSN 1948–7185
- [92] WILHEIN, T. ; HAMBACH, D. ; NIEMANN, B. ; BERGLUND, M. ; RYMELL, L. ; HERTZ, H. M.: Off-axis reflection zone plate for quantitative soft x-ray source characterization. In: *Applied Physics Letters* 71 (1997), Nr. 2, S. 190. – ISSN 00036951
- [93] RAVEL, B. ; NEWVILLE, M.: ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-ray Absorption Spectroscopy using IFEFFIT. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 12 (2005), Nr. Pt 4, S. 537–541. – ISSN 0909–0495
- [94] FELDMAN, U. ; KATZ, L. ; BEHRING, W. ; COHEN, L.: Spectra of Fe, Co, Ni, and Cu Isoelectronic with Na I and Mg I. In: *Journal of the Optical Society of America* 61 (1971), Nr. 1, S. 91–95

- [95] KONONOV, E. Y. ; RYABTSEV, A. N. ; CHURILOV, S. S.: Spectra of sodium-like ions Cu XIX-Br XXV. In: *Physica Scripta* (1979), Nr. 19, S. 328–334
- [96] RAVEL, B.: *Athena: A User's Guide: XAS data processing and manipulation.* <http://bruceravel.github.io/demeter/aug/index.html> [12.Dez.2016]
- [97] SENF, F. ; FLECHSIG, U. ; EGGENSTEIN, F. ; GUDAT, W. ; KLEIN, R. ; RABUS, H. ; ULM, G.: A Plane-Grating Monochromator Beamline for the PTB Undulators at BESSY II. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 5 (1998), Nr. 3, S. 780–782. – ISSN 0909–0495
- [98] BECKHOFF, B. ; GOTTWALD, A. ; KLEIN, R. ; KRUMREY, M. ; MÜLLER, R. ; RICHTER, M. ; SCHOLZE, F. ; THORNAGEL, R. ; ULM, G.: A Quarter-Century of Metrology using Synchrotron Radiation by PTB in Berlin. In: *physica status solidi (b)* 246 (2009), Nr. 7, S. 1415–1434. – ISSN 03701972
- [99] KING, G. C. ; TRONC, M. ; READ, F. H. ; BRADFORD, R. C.: An investigation of the structure near the L<sub>2,3</sub> edges of argon, the M<sub>4,5</sub> edges of krypton and the N<sub>4,5</sub> edges of xenon, using electron impact with high resolution. In: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 10 (1977), Nr. 12, S. 2495
- [100] TRONC, M. ; KING, G. C. ; READ, F. H.: Carbon K-shell excitation in small molecules by high-resolution electron impact. In: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 12 (1979), Nr. 1, S. 137–157
- [101] FOLLATH, R.: The Versatility of Collimated Plane Grating Monochromators. In: *Nucl Instrum Meth A* 467–468 (2001), S. 418–425
- [102] BECKHOFF, B. ; FLIEGAUF, R. ; ULM, G. ; PEPPONI, G. ; STRELI, C. ; WOBRAUSCHEK, P. ; FABRY, L. ; PAHLKE, S.: Improvement of Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis of Low Z Elements on Silicon Wafer Surfaces at the PTB Monochromator Beamline for Undulator Radiation at the Electron Storage Ring BESSY II. In: *Spectrochim Acta B* 56 (2001), Nr. 11, S. 2073–2083
- [103] LUBECK, J. ; BECKHOFF, B. ; FLIEGAUF, R. ; HOLFELDER, I. ; HÖNICKE, P. ; MÜLLER, M. ; POLLAKOWSKI, B. ; REINHARDT, F. ; WESER, J.: A Novel Instrument for Quantitative Nanoanalytics involving Complementary X-ray Methodologies. In: *The Review of scientific instruments* 84 (2013), Nr. 4, S. 45106. – ISSN 1089–7623
- [104] MÜLLER, M. ; BECKHOFF, B. ; ULM, G. ; KANNGIESER, B.: Absolute Determination of Cross Sections for Resonant Raman Scattering on Silicon. In: *Physical Review A* 74 (2006), Nr. 1. – ISSN 1050–2947
- [105] MÜLLER, M. ; BECKHOFF, B. ; FLIEGAUF, R. ; KANNGIESER, B.: Nickel L<sub>III</sub> Fluorescence and Satellite Transition Probabilities determined with an Alternative Methodology for Soft-X-ray Emission Spectrometry. In: *Physical Review A* 79 (2009), Nr. 3. – ISSN 1050–2947

- [106] FLECHSIG, U. ; QUITMANN, C. ; RAABE, J. ; BÖGE, M. ; FINK, R. ; ADE, H.: The PolLux Microspectroscopy Beam line at the Swiss Light Source. In: *AIP Conference Proceedings*, AIP, 2007, S. 505–508
- [107] RAABE, J. ; TZVETKOV, G. ; FLECHSIG, U. ; BOGE, M. ; JAGGI, A. ; SARAFIMOV, B. ; VERNOOIJ, M. G. C. ; HUTHWELKER, T. ; ADE, H. ; KILCOYNE, D. ; TYLISZCZAK, T. ; FINK, R. H. ; QUITMANN, C.: PolLux: a new facility for soft x-ray spectromicroscopy at the Swiss Light Source. In: *The Review of scientific instruments* 79 (2008), Nr. 11, S. 113704. – ISSN 1089–7623
- [108] HENEIN, S. ; FROMMHERZ, U. ; BETEMPS, R. ; KALT, H. ; ELLENBERGER, U. ; FLECHSIG, U. ; RAABE, J.: Mechanical Design of a Spherical Grating Monochromator for the Microspectroscopy Beamline PolLux at the Swiss Light Source. In: *AIP Conference Proceedings*, AIP, 2007, S. 643–646
- [109] SCHUBERT, A. ; BEENKEN, W. J. ; STIEL, H. ; VOIGT, B. ; LEUPOLD, D. ; LOKSTEIN, H.: Excitonic Coupling of Chlorophylls in the Plant Light-Harvesting Complex LHC-II. In: *Biophys. J.* 82 (2002), Nr. 2, S. 1030–1039
- [110] TZVETKOV, G. ; SPÄTH, A. ; FINK, R. H.: Soft X-ray induced damage in PVA-based membranes in water environment monitored by X-ray absorption spectroscopy. In: *Radiation Physics and Chemistry* 103 (2014), S. 84–88. – ISSN 0969806X
- [111] CHEMIE.DE: *Chemie.de - Lexikon: Polymer.* <http://www.chemie.de/lexikon/Polymer.html> [14. Jun. 2016]
- [112] CHEMGAPEDIA.DE ; CHEMGAROO (Hrsg.): *Makromolekulare Chemie: Polymereigenschaften.* [http://www.chemgapedia.de/vsengine/topics/de/Chemie/Makromolekulare\\_00032Chemie/Polymereigenschaften/](http://www.chemgapedia.de/vsengine/topics/de/Chemie/Makromolekulare_00032Chemie/Polymereigenschaften/) [16. Jun. 2016]
- [113] DHEZ, O. ; ADE, H. ; URQUHART, S.G: Calibrated NEXAFS spectra of some common polymers. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 128 (2003), Nr. 1, S. 85–96. – ISSN 03682048
- [114] KIKUMA, J. ; TONNER, B. P.: XANES spectra of a variety of widely used organic polymers at the C K-edge. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 82 (1996), Nr. 1-2, S. 53–60. – ISSN 03682048
- [115] PETTERSSON, L.G.M. ; AGREN, H. ET AL: Assembly and decomposition of building blocks to analyze polymer NEXAFS spectra. In: *INTERNATIONAL JOURNAL OF QUANTUM CHEMISTRY* 63 (1997), Nr. 3, S. 749–765
- [116] WATTS, B. ; SWARAJ, S. ; NORDLUND, D. ; LÜNING, J. ; ADE, H.: Calibrated NEXAFS spectra of common conjugated polymers. In: *The Journal of chemical physics* 134 (2011), Nr. 2, S. 24702. – ISSN 1089–7690

- [117] JORDAN-SWEET, J. L. ; KOVAC, C. A. ; GOLDBERG, M. J. ; MORAR, J. F.: Polymer/metal interfaces studied by carbon near-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy. In: *The Journal of Chemical Physics* 89 (1988), Nr. 4, S. 2482. – ISSN 00219606
- [118] WIKIPEDIA.ORG: *Polyimide*. <https://de.wikipedia.org/wiki/Polyimide> [14. Jun. 2016]
- [119] SAKAI, T. ; ISHIKAWA, K. ; TAKEZOE, H. ; MATSUIE, N. ; YAMAMOTO, Y. ; ISHII, H. ; OUCHI, Y. ; OJI, H. ; SEKI, K.: Surface Orientation of Main and Side Chains of Polyimide Alignment Layer Studied by Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), Nr. 38, S. 9191–9195. – ISSN 1520–6106
- [120] PETH, C. ; BARKUSKY, F. ; MANN, K.: Near-edge x-ray absorption fine structure measurements using a laboratory-scale XUV source. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008), Nr. 10, S. 105202. – ISSN 0022–3727
- [121] SPECIALTY COATING SYSTEMS, A KISCO COMPANY: *Eigenschaften von SCS-Parylene*. <http://scscoatings.com/de/what-is-parylene/parylene-properties/> [16. Jun. 2016]
- [122] BRODKORB, F. ; FISCHER, B. ; KALBFLEISCH, K. ; ROBERS, O. ; BRAUN, C. ; DOHLEN, S. ; KREYENSCHMIDT, J. ; LORENZ, R. ; KREYENSCHMIDT, M.: Development of a New Monomer for the Synthesis of Intrinsic Antimicrobial Polymers with Enhanced Material Properties. In: *International journal of molecular sciences* 16 (2015), Nr. 8, S. 20050–20066. – ISSN 1422–0067
- [123] COST EFFECTIVE EQUIPMENT ; COLUMBIA NANO INITIATIVE, COLUMBIA UNIVERSITY (Hrsg.): *Spin Coating Theory*. [http://nano.columbia.edu/files/cise/spintheory\\_0.pdf](http://nano.columbia.edu/files/cise/spintheory_0.pdf) [16. Jun. 2016]
- [124] RITZ, T. ; DAMJANOVIC, A. ; SCHULTEN, K.: The Quantum Physics of Photosynthesis. In: *ChemPhysChem* (2002), Nr. 3, S. 243–248
- [125] WIENTJES, E. ; RENGER, J. ; CURTO, A. G. ; COGDELL, R. ; VAN HULST, N. F.: Strong antenna-enhanced fluorescence of a single light-harvesting complex shows photon antibunching. In: *Nature communications* 5 (2014), S. 4236. – ISSN 2041–1723
- [126] FRITSCH, K.: *Photosynthesepigmente: Experimentalvortrag im WS 2007/2008*. [http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen\\_experimentalvortrag.html](http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html) [21. Jun. 2016]
- [127] FERRUZZI, M. G. ; SCHWARTZ, S. J.: Thermal degradation of commercial grade sodium copper chlorophyllin. In: *Journal of agricultural and food chemistry* 53 (2005), Nr. 18, S. 7098–7102. – ISSN 0021–8561

- [128] TUMOLO, T. ; LANFER-MARQUEZ, U. M.: Copper chlorophyllin: A food colorant with bioactive properties? In: *Food Research International* 46 (2012), Nr. 2, S. 451–459. – ISSN 09639969
- [129] FARAG, A.A.M.: Optical absorption of sodium copper chlorophyllin thin films in UV-vis-NIR region. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 65 (2006), Nr. 3-4, S. 667–672. – ISSN 13861425
- [130] CALOGERO, G. ; CITRO, I. ; CRUPI, C. ; DI MARCO, G.: Absorption spectra and photovoltaic characterization of chlorophyllins as sensitizers for dye-sensitized solar cells. In: *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* 132 (2014), S. 477–484. – ISSN 1386–1425
- [131] FARAG, A.A.M. ; MANSOUR, A. M. ; AMMAR, A. H. ; RAFEA, M. A. ; FARID, A. M.: Electrical conductivity, dielectric properties and optical absorption of organic based nanocrystalline sodium copper chlorophyllin for photodiode application. In: *Journal of Alloys and Compounds* 513 (2012), S. 404–413. – ISSN 09258388
- [132] EDGAR181 ; WIKIPEDIA.ORG (Hrsg.): *Kupferhaltiges Trinatriumsalz*. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=4998272> [21. Jun. 2016]
- [133] WANG, D. N. ; KÜHLBRANDT, W.: High-resolution Electron Crystallography of Light-harvesting Chlorophyll a/b-Protein Complex in Three Different Media. In: *J. Mol. Biol.* (1991), Nr. 217, S. 691–699
- [134] STECK, K. ; WACKER, T. ; WELTE, W. ; SHARPES, F. P. ; HILLER, R. G.: Crystallization and preliminary X-ray analysis of a peridinin-chlorophyll a protein from Amphidinium carterae. In: *FEBS letters* 268 (1990), Nr. 1, S. 48–50. – ISSN 0014–5793
- [135] TANGL, F. (Hrsg.) ; HÁRI, P. (Hrsg.): *Arbeiten auf dem Gebiet der chemischen Physiologie*. Bd. 19. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1934 <https://books.google.de/books?id=W5PyBgAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=de#v=onepage&q&f=false> [22. Jun. 2016]
- [136] NIETZKI, R.: *Chemie der organischen Farbstoffe*. Salzwasser-Verlag GmbH, 2015
- [137] WATSON, W.F., LIVINGSTON, R.: Concentration quenching of fluorescence in chlorophyll solutions. In: *Nature* 162 (1948), Nr. 162 // 4116, S. 452–453
- [138] GRÖTZSCH, D., ET AL: Patent EP 15174611.2: *Experimentierzelle zur Untersuchung von Fluid-Grenzschichten*. Juni 2015
- [139] WITTE, K. ; STREECK, C. ; MANTOUVALOU, I. ; SUCHKOVA, S. A. ; LOKSTEIN, H. ; GROETZSCH, D. ; MARTYANOV, W. ; WESER, J. ; KANNGIESSER, B. ; BECKHOFF, B. ; STIEL, H.: Magnesium K-Edge NEXAFS Spectroscopy of Chlorophyll a in Solution. In: *The journal of physical chemistry. B* (2016), Nr. 120, S. 11619–11627. – ISSN 1520–5207

- [140] VASILOPOULOU, M. ; DOUVAS, A. M. ; GEORGIADOU, D. G. ; CONSTANTOUDIS, V. ; DAVAZOGLOU, D. ; KENNOU, S. ; PALILIS, L. C. ; DAPHNOMILI, D. ; COUTSOLELOS, A. G. ; ARGITIS, P.: Large work function shift of organic semiconductors inducing enhanced interfacial electron transfer in organic optoelectronics enabled by porphyrin aggregated nanostructures. In: *Nano Research* 7 (2014), Nr. 5, S. 679–693. – ISSN 1998–0124
- [141] HAINS, A. W. ; LIANG, Z. ; WOODHOUSE, M. A. ; GREGG, B. A.: Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells. In: *Chemical reviews* 110 (2010), Nr. 11, S. 6689–6735. – ISSN 0009–2665
- [142] COOK, P. L. ; YANG, W. ; LIU, X. ; GARCÍA LASTRA, J. M. ; RUBIO, A. ; HIMPEL, F. J.: Unoccupied States in Cu and Zn Octaethyl-Porphyrin and Phthalocyanine. In: *The Journal of Chemical Physics* 134 (2011), Nr. 20, S. 204707. – ISSN 00219606
- [143] SALOMON, E. ; PAPAGEORGIOU, N. ; ANGOT, T. ; VERDINI, A. ; COSSARO, A. ; FLOREANO, L. ; MORGANTE, A. ; GIOVANELLI, L. ; LE LAY, G.: Lead Phthalocyanine Films by Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), Nr. 33, S. 12467–12471. – ISSN 1932–7447
- [144] WILLEY, T. M. ; BAGGE-HANSEN, M. ; LEE, J. R. I. ; CALL, R. ; LANDT, L. ; VAN BUUREN, T. ; COLESNIUC, C. ; MONTON, C. ; VALMIANSKI, I. ; SCHULLER, Ivan K.: Electronic structure differences between H(2)-, Fe-, Co-, and Cu-phthalocyanine highly oriented thin films observed using NEXAFS spectroscopy. In: *The Journal of chemical physics* 139 (2013), Nr. 3, S. 34701. – ISSN 1089–7690
- [145] SCHLETTWEIN, D. ; HESSE, K. ; GRUHN, N. E. ; LEE, P. A. ; NEBESNY, K. W. ; ARMSTRONG, N. R.: Electronic Energy Levels in Individual Molecules, Thin Films, and Organic Heterojunctions of Substituted Phthalocyanines. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), Nr. 21, S. 4791–4800. – ISSN 1520–6106
- [146] LEBENDIG-KUHLA, J. S.: *Optimized sample preparation for near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy in transmission mode*. Berlin, Technische Universität Berlin, Masterarbeit, voraussichtl. Feb. 2017
- [147] EVANGELISTA, F. ; CARRAVETTA, V. ; STEFANI, G. ; JANSIK, B. ; ALAGIA, M. ; STRANGES, S. ; RUOCCHI, A.: Electronic structure of copper phthalocyanine: an experimental and theoretical study of occupied and unoccupied levels. In: *The Journal of chemical physics* 126 (2007), Nr. 12, S. 124709. – ISSN 1089–7690
- [148] LI, C. ; ULRICH, M. ; LIU, X. ; WURST, K. ; MÜLLER, T. ; KRÄUTLER, B.: Blue transition metal complexes of a natural bilin-type chlorophyll catabolite. In: *Chemical Science* 5 (2014), Nr. 9, S. 3388–3395

- [149] HELMUT FISCHER GMBH: *Fischerscope X-ray XDV-SDD.* <http://www.helmut-fischer.de/de/deutschland/schichtdicke/roentgenfluoreszenz-verfahren/fischerscope-xdv-sdd/> [10.0kt. 2016]
- [150] BRAENZEL, J. ; PRATSCH, C. ; HILZ, P. ; KREUZER, C. ; SCHNURER, M. ; STIEL, H. ; SANDNER, W.: Note: Thickness determination of freestanding ultra-thin foils using a table top laboratory extreme ultraviolet source. In: *The Review of scientific instruments* 84 (2013), Nr. 5, S. 056109. – ISSN 1089–7623
- [151] HÖNICKE, P. ; KOLBE, M. ; BECKHOFF, B.: What are the correct L-subshell photoionization cross sections for quantitative X-ray spectroscopy? In: *X-Ray Spectrometry* 45 (2016), Nr. 4, S. 207–211. – ISSN 00498246
- [152] MÉNESGUEN, Y. ; GERLACH, M. ; POLLAKOWSKI, B. ; UNTERUMSBERGER, R. ; HASCHKE, M. ; BECKHOFF, B. ; LÉPY, M-C: High accuracy experimental determination of copper and zinc mass attenuation coefficients in the 100 eV to 30 keV photon energy range. In: *Metrologia* 53 (2016), Nr. 1, S. 7–17. – ISSN 0026–1394
- [153] TiXX COATINGS LTD. & Co. KG: *Parylene-Beschichtungen.* <http://www.tixx-coatings.com/parylene.html> [20.Jul.2016]
- [154] LIAQAT, U. ; KO, H. ; SUH, H. ; LEE, M. ; PYUN, J.-C.: Surface modification of parylene-N films for the culture of osteoblast-like cells (MG-63). In: *Appl. Surf. Sci.* 378 (2016), S. 277–285
- [155] ROCKE, A. J.: It began with a daydream: the 150th anniversary of the Kekule benzene structure. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 54 (2015), Nr. 1, S. 46–50. – ISSN 1433–7851
- [156] SURFACES, INTERFACES AND NANOSTRUCTURES - SIN ; INSTITUT NÉEL (Hrsg.): *The FDMNES project - Theoretical developments.* <http://neel.cnrs.fr/spip.php?article3142> [20.Jul.2016]
- [157] LEINWEBER, P. ; KRUSE, J. ; WALLEY, F. L. ; GILLESPIE, A. ; ECKHARDT, K. U. ; BLYTH, R. I. R. ; REGIER, T.: Nitrogen K-edge XANES - an overview of reference compounds used to identify unknown organic nitrogen in environmental samples. In: *Journal of synchrotron radiation* 14 (2007), Nr. Pt 6, S. 500–511. – ISSN 0909–0495
- [158] SCHMIDT, N. ; FINK, R. ; HIERINGER, W.: Assignment of near-edge x-ray absorption fine structure spectra of metalloporphyrins by means of time-dependent density-functional calculations. In: *The Journal of chemical physics* 133 (2010), Nr. 5, S. 054703. – ISSN 1089–7690
- [159] HARDIE, A. G. ; DYNES, J. J. ; KOZAK, L. M. ; HUANG, P. M.: Biomolecule-induced carbonate genesis in abiotic formation of humic substances in nature. In: *Canadian Journal of Soil Science* 89 (2009), Nr. 4, S. 445–453. – ISSN 0008–4271

- [160] URQUHART, S. G. ; ADE, H.: Trends in the Carbonyl Core (C 1S, O 1S) → pi\* C=O Transition in the Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectra of Organic Molecules. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), Nr. 34, S. 8531–8538. – ISSN 1520–6106
- [161] ESPINAL, L. ; GREEN, M. L. ; FISCHER, D. A. ; DELONGCHAMP, D. M. ; JAYE, C. ; HORN, J. C. ; SAKWA-NOVAK, M. A. ; CHAIKITTISILP, W. ; BRUNELLI, N. A. ; JONES, C. W.: Interrogating the Carbon and Oxygen K-Edge NEXAFS of a CO<sub>2</sub>-Dosed Hyperbranched Aminosilica. In: *The journal of physical chemistry letters* 6 (2015), Nr. 1, S. 148–152. – ISSN 1948–7185
- [162] KOCH, E. E. ; JUGNET, Y. ; HIMPEL, F. J.: High-Resolution Soft X-ray Excitation Spectra of 3d-Metal Phthalocyanines. In: *Chem. Phys. Lett.* 116 (1985), Nr. 1, S. 7–11
- [163] BECKHOFF, B.: Reference-free X-ray Spectrometry based on Metrology using Synchrotron Radiation. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008), Nr. 6, S. 845. – ISSN 0267–9477
- [164] PANDEY, R. K. ; MUKAMEL, S.: Simulation of X-ray Absorption Near Edge Spectra of Organometallic Compounds in the Ground and Optically Excited States. In: *The journal of physical chemistry. A* 111 (2007), Nr. 5, S. 805–816. – ISSN 1089–5639
- [165] NACHIMUTHU, P. ; UNDERWOOD, J. H. ; KEMP, C. D. ; GULLIKSON, E. M. ; LINDLE, D. W. ; SHUH, D. K. ; PERERA, R. C.: *Performance Characteristics of Beamline 6.3.1 from 200 eV to 2000 eV at the Advanced Light Source*. San Francisco, California (USA), Aug 25–29, Aug 25–29, 2003; Warwick, T. et al, Eds.; AIP Conf. Proc., 2004 (Proceedings of the Eighth International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation)
- [166] FULTON, J. L. ; HEALD, S. M. ; BADYAL, Y. S. ; SIMONSON, J. M.: Understanding the Effects of Concentration on the Solvation Structure of Ca 2+ in Aqueous Solution. I: The Perspective on Local Structure from EXAFS and XANES. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 107 (2003), Nr. 23, S. 4688–4696. – ISSN 1089–5639
- [167] NAKANISHI, K. ; OHTA, T.: Verification of the FEFF simulations to K-edge XANES spectra of the third row elements. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009), Nr. 10, S. 104214. – ISSN 0953–8984
- [168] FIEDOR, L. ; KANIA, A. ; MYSLIWA-KURDZIEL, B. ; ORZEL, L. ; STOCHEL, G.: Understanding chlorophylls: central magnesium ion and phytol as structural determinants. In: *Biochimica et biophysica acta* 1777 (2008), Nr. 12, S. 1491–1500. – ISSN 0006–3002
- [169] RUTKOWSKA-ZBIK, D. ; WITKO, M. ; FIEDOR, L.: Ligation of water to magnesium chelates of biological importance. In: *Journal of molecular modeling* 19 (2013), Nr. 11, S. 4661–4667. – ISSN 0948–5023

- [170] STUMPF, V. ; GOKHBERG, K. ; CEDERBAUM, L. S.: The Role of Metal Ions in X-ray-Induced Photochemistry. In: *Nature Chemistry* 8 (2016), Nr. 3, S. 237–241. – ISSN 1755-4330
- [171] NAGATANI, H. ; TANIDA, H. ; WATANABE, I. ; SAGARA, T.: Extended X-ray Absorption Fine Structure of Copper(II) Complexes at the Air–Water Interface by a Polarized Total-Reflection X-ray Absorption Technique. In: *ANALYTICAL SCIENCES* 4 (2009), Nr. 25, S. 475–480
- [172] PORITY, R. J. ; THOMPSON, W. A. ; KRIEDEMANN, P. E.: Determination of accurate extinction coefficients and simultaneous equations for assaying chlorophylls a and b extracted with four different solvents: verification of the concentration of chlorophyll standards by atomic absorption spectroscopy. In: *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics* (1989), Nr. 975, S. 384–397

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits vor ihrer Fertigstellung veröffentlicht

- Mantouvalou, I.; Witte, K.; Grötzsch, D.; Neitzel, M.; Günther, S.; Baumann, J.; Jung, R.; Stiel, H.; Kanngießer, B. und Sander, W.: *High average power, highly brilliant laser-produced plasma source for soft X-ray spectroscopy.* The Review of Scientific Instruments **86** (2015), 3, 035116. [32]
- Mantouvalou, I.; Witte, K.; Martyanov, W.; Jonas, A.; Grötzsch, D.; Streeck, C.; Löchel, H.; Rudolph, I.; Erko, A.; Stiel, H. und Kanngießer, B.: *Single shot near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy in the laboratory.* Applied Physics Letters **108** (2016), 20, 201106. [16]
- Witte, K.; Streeck, C.; Mantouvalou, I.; Suchkova, S. A.; Lokstein, H.; Grötzsch, D.; Martyanov, W.; Weser, J.; Kanngiesser, B.; Beckhoff, B. und Stiel, H.: *Magnesium K-Edge NEXAFS Spectroscopy of Chlorophyll a in Solution.* The Journal of Physical Chemistry B (2016), 120, 11619 - 11627. [139]

und auf verschiedenen (nationalen und internationalen) Konferenzen präsentiert.

Bei der folgenden Publikation liegt eine Co-Autorenschaft vor. Sie ist jedoch kein Bestandteil der vorliegenden Arbeit:

- Baumann, J.; Herzog, C.; Spanier, M.; Grötzsch, D.; Lühl, L.; Witte, K.; Jonas, A.; Günther, S.; Förste, F.; Hartmann, R.; Huth, M.; Kalok, D.; Steigenhöfer, D.; Krämer, M.; Holz, T.; Dietsch, R.; Strüder, L.; Kanngießer, B. und Mantouvalou, I.: *Laboratory Setup for Scanning-Free Grazing Emission X-ray Fluorescence.* Analytical Chemistry (2016), just published. [82]

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist zwar von mir geschrieben worden, aber es würde sie so nicht geben, wenn nicht viele wichtige Leute in mein Leben getreten wären und mich unterstützt hätten. Vielen Dank an euch alle!

Als erstes möchte ich Birgit Kanngießer für die Betreuung danken und dass sie es mir ermöglicht hat, in ihrer Arbeitsgruppe zu promovieren. Du hast mir die Promotion zugetraut, noch bevor ich es selber getan habe. Danke für deine Motivation und manchmal auch kritischen, aber ehrlichen Worte, die mich auf den Boden der nicht immer nur wissenschaftlichen Tatsachen zurückgeholt haben.

Ein großes Dankeschön geht an Holger Stiel, der mich seit meiner Masterarbeit begleitet und durch den ich zu diesem faszinierenden Thema der photosynthetischen Pigmente und organischen Moleküle gekommen bin. Vor allem die beiden gemeinsamen Messzeiten haben mir sehr viel Freude bereitet und ich habe sehr viel von dir gelernt.

Dann möchte ich Prof. Dr. Alexei Erko und Dr. Philippe Wernet für die weiteren Gutachten meiner Arbeit danken.

Ein ganz besonderes Dankeschön geht auch an Dr. Ioanna Mantouvalou. Nina, du hast mich quasi mit der LPQ zusammen großgezogen und dich ganz nebenbei noch um deine beiden Kids und die anderen hunderttausend Dinge gekümmert. Hut ab! Du hast mit mir in den letzten Jahren, so ziemlich alles mitgemacht und warst immer für mich da. Danke dafür und egal, was noch kommt, ich halte dich auf dem Laufenden, wa?!

Danke auch an Dr. Robert Jung, der immer zur Stelle war, wenn der Laser mal wieder nicht das gemacht hat, was er sollte und mir bereitwillig alles erklärt hat. Dein Witz hat die Arbeiten am Laser im abgedunkelten Labor zu etwas sehr Erhellendem gemacht. Bei Dr. Heiko Lokstein möchte ich mich für die Unterstützung bei den Proben und der Fertigstellung der Veröffentlichung zu den Chl *a*-Untersuchungen bedanken. Danke, dass du immer bereitwillig meine Chemie-Fragen beantwortet hast.

I would like to thank Dr. Svetlana Suchkova and Dr. Rocío Sánchez-de-Armas for providing me with the DFT-calculations for the different molecular systems. Without your support a significant part of my work would be much more difficult.

Dr. Cornelia Streeck habe ich es zu verdanken, dass ich in dieser tollen Arbeitsgruppe gelandet bin. Angefangen hat es alles 2010 am HZB in Wannsee als deine kleine Bachelorstudentin und jetzt haben wir sogar eine gemeinsame Veröffentlichung, yeay! Katrin Herrmann vom MBI möchte ich für die Unterstützung bei allen UV-VIS Messungen danken und Felix Kampmann von der AG Maultzsch, für die AFM-Messungen

an den Molekülfilmen.

Natürlich möchte ich mich auch bei der ganzen AG „Analytische Röntgenphysik“ bedanken. Ihr seid grandios und euch gibt es sicher kein zweites Mal. Ein ganz besonderes Dankeschön geht an „meinen“ Masterstudenten Sabrina Günther, Slava Martyanov und Janina Lebendig-Kuhla danken, die mich mit ihren Arbeiten super unterstützt haben. Danke auch an Adrian Jonas aka LaMa, der vor allem in der Endphase meiner Doktorarbeit viel aushalten musste und dem ich jetzt vertrauensvoll das LPQ-Labor übergebe.

Das Beste kommt zum Schluss... Meiner Familie, meinem Freund Michael und allen meinen wunderbaren Freunden möchte ich dafür danken, dass ihr für mich da seid. Ihr habt immer ein offenes Ohr, eine Schulter zum Anlehnen, einen guten Grund zum Lachen für mich und wenn ich mal geschüttelt werden muss, dann weiß ich, dass ich mich auch da auf euch verlassen kann. Ich bin unendlich dankbar, dass es euch gibt!