

# Ultraschnelles laserinduziertes Heizen und Schmelzen von Gold-Nanopartikeln

Untersuchungen der Struktur und Thermodynamik mit  
zeitaufgelöster Röntgenstreuung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
an der Universität Konstanz  
mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion  
Fachbereich Physik

vorgelegt von

Vassilios Kotaidis

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Mai 2009

Referent: Prof. Dr. Paul Leiderer

Referent: Prof. Dr. Gerd Ganteför



**FÜR MEINE ELTERN**



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>9</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>11</b>
<b>Veröffentlichungen</b>	<b>13</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>15</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung</b>	<b>19</b>
2.1 Lineare optische Eigenschaften von Metall-Nanopartikeln . . . . .	19
2.2 Das Zwei-Temperatur-Modell . . . . .	23
2.3 Strukturelle Reaktionen . . . . .	28
2.3.1 Erhitzen, Überhitzen und ultraschnelles Schmelzen . . . . .	28
2.3.2 Wärmedissipation . . . . .	32
2.3.3 Ablation . . . . .	36
2.3.4 Kohärente Phononmoden . . . . .	39
<b>3 Herstellung und Charakterisierung von NP</b>	<b>43</b>
3.1 Das Turkevich-Verfahren . . . . .	43
3.2 Optische Spektroskopie und Elektronenmikroskop-Analyse . . . . .	46
3.3 Materialien . . . . .	50
<b>4 Experimenteller Aufbau und Methoden</b>	<b>51</b>
4.1 Der Messplatz . . . . .	51
4.2 Funktionsweise des Choppers und Füll-Modi des $e^-$ -Speicherrings	54
4.3 Aufbau in der Experimentalhütte . . . . .	57
4.4 Röntgen-Streutechniken . . . . .	59
4.4.1 Weitwinkel-Röntgenstreuung . . . . .	59
4.4.2 Kleinwinkel-Röntgenstreuung . . . . .	60
4.4.3 Diffuse Röntgenstreuung . . . . .	63
4.5 Streugeometrien und Materialien . . . . .	65
4.6 Datenaufnahme und Datenanalyse . . . . .	71

4.6.1	WAXS-Konfiguration: Bragg-Beugung am Gold-Gitter . . .	71
4.6.2	SAXS-Konfiguration . . . . .	75
4.6.3	WAXS-Konfiguration: Diffuse Weitwinkelstreuung in Flüssigkeiten . . . . .	79
<b>5</b>	<b>Experimente und Ergebnisse</b>	<b>81</b>
5.1	Laserinduziertes Heizen und Schmelzen von Gold-Nanopartikeln	81
5.1.1	Analyse der Beugungsprofile . . . . .	81
5.1.2	Gitterausdehnung und Phasenübergang . . . . .	85
5.1.3	Zusammenfassung . . . . .	86
5.2	Auskühldynamik laserangeregter Gold-Nanopartikel . . . . .	87
5.2.1	Zusammenfassung . . . . .	90
5.3	Laseranregung von substratunterstützten Gold-Nanopartikeln . .	90
5.3.1	Analyse der Ausdehnungsphase . . . . .	91
5.3.2	Maximale Ausdehnung . . . . .	94
5.4	Strukturelle Dynamik der Matrix . . . . .	99
5.4.1	Thermodynamische Modellrechnungen . . . . .	100
5.4.2	Zusammenfassung . . . . .	102
5.5	Energetik und Kinetik der Dampfblasen . . . . .	103
5.5.1	Erste Methode: Diffuse Weitwinkelstreuung . . . . .	103
5.5.2	Zweite Methode: Kleinwinkelstreuung . . . . .	106
5.5.3	Zusammenfassung . . . . .	112
5.6	Femtosekunden-Ablation an Gold-Nanopartikeln . . . . .	114
5.6.1	Suspendierte Nanopartikel . . . . .	114
5.6.2	Nanopartikel auf Substrat . . . . .	120
5.6.3	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	121
5.6.4	Schluss . . . . .	123
5.7	Kohärente Phononmoden adsorbierter Gold-Nanopartikel . . . .	124
5.7.1	Molekulardynamische Simulation kohärenter Phononmoden adsorbierter Gold-Nanopartikel . . . . .	125
5.7.2	Schluss . . . . .	128
<b>6</b>	<b>Gesamtzusammenfassung und Ausblick</b>	<b>129</b>
	<b>Begriffsregister und Abkürzungen</b>	<b>133</b>
<b>A</b>	<b>Eigenschaften von Gold</b>	<b>135</b>
A.1	Tabelle physikalischer Eigenschaften von Volumen-Gold . . . . .	135
A.2	Linearer Ausdehnungskoeffizient . . . . .	136
A.3	Temperaturerhöhung als Funktion der relativen Ausdehnung . . .	136
A.4	Spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur . . . . .	137
A.5	Komplexer Brechungsindex . . . . .	138

A.6	Mie-Streuung und Absorption von Gold-Nanopartikeln in Wasser	139
<b>B</b>	<b>Eigenschaften von Wasser</b>	<b>141</b>
B.1	Brechungsindex nach IAPWS	141
B.2	Thermische Leitfähigkeit von Wasser und gesättigtem Dampf nach IAPWS	143
<b>C</b>	<b>Wärmeleitungsgleichungen des NP-Wasser-Systems</b>	<b>145</b>
<b>D</b>	<b>Rayleigh-Plesset-Gleichung</b>	<b>147</b>
<b>E</b>	<b>Kleinwinkelstreuung am Nanopartikel-Dampfblase-Wasser-System</b>	<b>153</b>
<b>F</b>	<b>SAXS-Intensität für Sphäre und Sphäroid</b>	<b>155</b>
<b>G</b>	<b>Schwingungseigenmoden einer homogenen Kugel nach LAMB</b>	<b>159</b>
G.1	Eigenwertgleichungen für ( $\ell = 0$ )-Moden	159
G.2	Eigenwertgleichungen für ( $\ell > 0$ )-Moden	160
	<b>Danksagung</b>	<b>165</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>167</b>



# Abstract

In the present work the structural relaxations of laser excited gold nanoparticles and their surroundings are investigated. The aim is the direct, time-resolved analysis of structural informations of nanostructures, which have been excited using femtosecond laser pulses and thus will transform in a reversible or non-reversible manner. The direct analysis of structural changes on an atomic length scale can be established by using pulsed Xray scattering. The required experimental setup is located at the European synchrotron radiation facility ESRF. At the beamline ID09B the inherent time structure of the synchrotron beam allows us a time resolution from 110 down to 60 ps. With this fs-laser pump/ps-Xray probe experiment the system under investigation will be excited to a highly non-stationary state. Then, at a variable delay time and a specific pump energy, various Xray probe techniques will be used to analyse the kinetic evolution of the system after excitation. On the contrary, it is also possible to analyse the excited system at a specific delay time value, while varying the pump power. In this way we can scan a large portion of the kineto-dynamical landscape of the excited nanoparticles. Eventually, by using a variety of different nanoparticle sizes and different surroundings it is possible to acquire an almost complete picture of certain aspects of the different relaxation pathways of laser excited nanoparticles. The Xray scattering techniques used here comprise Bragg and small angle scattering from the nanoparticles, which give us direct access to the crystallinity of the metal lattice and to the overall shape of the nanoparticle, respectively. Furthermore using wide and small angle scattering from the amorphous matrix we obtain informations about the kinetics and dynamics of the immediate surroundings of the nanoparticles. By combining different Xray scattering techniques we are able to acquire clear physical insight into the - often inaccessible - dynamical interactions of the nanoparticles with their surrounding. Specifically, results for the following problems have been achieved:

- thermal kinetics of the nanoparticles and emphasis of the meaning of the thermal interface resistance between nanoparticle and matrix
- appearance of strong lattice distortions and coherent phonon modes in nanoparticles

- dynamics of the melting transition of nanoparticles in water
- shape transformation of the nanoparticles well below their melting point due to a non-thermal interaction of the nanoparticles with the laser field
- explosive evaporation of a thin water shell surrounding the nanoparticles and its kinetical and dynamical properties

For all experiments gold nanoparticles have been used, due to their simple wet-chemical preparation. A wide range of particle sizes are well reproducible and their size distribution is fairly appropriate for most of the experiments. Large amounts can be produced and quite important, the hydrosols are very stable which prevents the samples from too rapid aging. The gold nanoparticles may serve well as prototype systems for other metal nanostructures.

# Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden strukturelle Relaxationen von laserangeregten Gold-Nanopartikeln und ihrer unmittelbaren Umgebung untersucht. Ziel ist die direkte, zeitaufgelöste Analyse der strukturellen Informationen von Nanostrukturen, die durch Femtosekunden-Laserpulse angeregt werden und sich daher reversibel oder nicht-reversibel verändern können.

Die direkte Analyse von Strukturänderungen auf atomarer Längenskala wird durch gepulste Röntgenstreuung erreicht. Der entsprechende Messaufbau befindet sich an der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle ESRF. An der Beamline ID09B wird durch die natürliche Zeitstruktur des Synchrotronstrahls eine zeitliche Auflösung von 110 bis hin zu 60 ps erreicht. Mit diesem fs-Laser-Anrege/ps-Röntgen-Abfrage-Experiment wird das System ultraschnell in einen starken Nicht-Gleichgewichtszustand versetzt, so dass bei definierter Verzögerungszeit und definierter Anregungsstärke der dynamische Zustand mit Hilfe verschiedener Röntgenstreutechniken abgefragt werden kann. Die eingesetzten Röntgenstreutechniken umfassen Bragg- und Kleinwinkelstreuung an den Nanopartikeln, so dass ihre Kristallinität und Form untersucht werden können. Weiterhin wird Weit- und Kleinwinkelstreuung an der amorphen Matrix eingesetzt, wodurch die Kinetik und Dynamik des Mediums zugänglich ist, welches die unmittelbare Umgebung der Nanopartikel bildet. Durch Kombination der Techniken lässt sich eine physikalisch aussagekräftige Analyse insbesondere der üblicherweise schwer zugänglichen Nanopartikel-Matrix-Wechselwirkung durchführen. Im Einzelnen wurden zu folgenden Fragestellungen Ergebnisse erzielt:

- thermische Kinetik der Nanopartikel und Hervorhebung der Bedeutung des thermischen Grenzflächenwiderstandes zwischen Nanopartikel und Matrix
- starke Gitterverzerrungen und kohärente Phononmoden in Nanopartikeln
- Dynamik des Schmelzübergangs von Nanopartikeln in wässriger Lösung
- Formänderungen der Nanopartikel weit unterhalb des Schmelzpunktes

aufgrund einer nicht-thermischen Wechselwirkung zwischen Nanopartikel und Laserfeld

- explosives Verdampfen einer nur wenige Nanometer dicken Wasserschicht um die Nanopartikel herum und ihre Kinetik und Dynamik

Für die Experimente wurden Gold-Nanopartikel benützt, da ihre nass-chemische Präparation in einem weiten Größenbereich sehr leicht zu bewerkstelligen ist. Es können große Mengen mit reproduzierbaren Partikeldurchmessern und für die meisten Experimente mit ausreichend schmalen Größenverteilungen hergestellt werden. Die Hydrosole bleiben anschließend auch über längere Zeiten hinweg stabil. Gold-Nanopartikel können als Modellsysteme für andere Metallnanostrukturen dienen.

# Veröffentlichungen

im Zusammenhang mit dieser Arbeit:

- Kap 4.1, 4.2:     **Laser-induced heating and melting of gold nanoparticles studied by time-resolved x-ray scattering**  
A. Plech, V. Kotaidis, S. Grésillon, Ch. Dahmen, G. von Plessen  
Physical Review B **70**, 195423 (2004)
- Kap 4.3, 4.4:     **Excitation of nanoscale vapor bubbles at the surface of gold nanoparticles in water**  
V. Kotaidis, Ch. Dahmen, G. von Plessen, F. Springer, A. Plech  
The Journal of Chemical Physics **124**, 184702 (2006)
- Kap 4.4:           **Cavitation dynamics on the nanoscale**  
V. Kotaidis, und A. Plech  
Applied Physics Letters **87**, 213102 (2005)
- Kap 4.4:           **Small angle pump-probe studies of photoexcited nanoparticles**  
A. Plech, V. Kotaidis, K. Istomin, M. Wulff  
Journal of Synchrotron Radiation **14**, 288 (2007)
- Kap 4.4:           **Thermal dynamics in laser excited metal nanoparticles**  
A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc, M. Wulff  
Chemical Physics Letters **401**, 565 (2005)
- Kap 4.5:           **Femtosecond laser near-field ablation from gold nanoparticles**  
A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc, J. Boneberg  
Nature Physics, Vol.2, 44 (2006)



# Kapitel 1

## Einleitung

*ΚΑΤΑ ΣΥΜΒΑΣΗ ΥΠΑΡΧΕΙ ΓΛΥΚΟ ΚΑΙ ΠΙΚΡΟ ΖΕΣΤΟ ΚΑΙ ΚΡΥΟ ΚΑΙ ΧΡΩΜΑ  
ΣΤΗΝ ΑΛΗΘΕΙΑ ΥΠΑΡΧΟΥΝ ΜΟΝΟ ΑΤΟΜΑ ΚΑΙ ΤΟ ΚΕΝΟ.<sup>1</sup>*

DEMOKRITOS, 460-370 vor Chr.

Als Nanopartikel werden Materieteilchen bezeichnet, deren Größe zwischen wenigen und einigen 100 nm liegen. Auf der Nanometer-Skala ändern sich fundamentale physikalische und chemische Eigenschaften der Materie. Das Eindringen in die Nanometer-Skala ist nicht nur ein weiterer Schritt der technisch relevanten Miniaturisierung, sondern eröffnet auch neue Felder der Physik mit starkem Einfluss auf andere wissenschaftliche Gebiete.

Die alten Römer wussten um die färbende Wirkung von Gold, welches man einer Glasschmelze zufügte (Gold-Rubin). Seit Anfang des 20. Jahrhunderts kennt man die besonderen, optischen Eigenschaften nanoskopischer Metallpartikel. Heute werden diese *plasmon-resonanten* Eigenschaften von Metallnanopartikeln weltweit untersucht. Plasmonics ist ein junger Zweig der Physik, der sich insbesondere der Erforschung der optischen Eigenschaften widmet, um noch kleinere und schneller schaltende Elektroniken zu entwickeln. Dabei werden nicht die Elektronen selbst, sondern das elektromagnetische Feld zur Signalübertragung benutzt, indem die Nahfeld-Wechselwirkungen nanoskaliger Metallpartikel oder -cluster benützt werden. Andererseits könnten stark absorbierende Nanopartikel bei der selektiven Zerstörung von Gewebe, Zellen oder Biomolekülen eine Rolle in zukünftigen medizinischen Anwendungen spielen. Jedes neuartige Phänomen und dessen erfolgreiche Erforschung eröffnet mögliche zukünftige Technologien. So wird die stark erhöhte, teilweise sogar erst erscheinende chemische Reaktivität von Nanopartikeln und Clustern, welche

---

<sup>1</sup>“Nach allgemeiner Übereinkunft gibt es Süßes und Bitteres, Warmes und Kaltes, Farbe. In Wahrheit jedoch existieren nur Atome und die Leere.“

aus einigen wenigen Atomen bestehen, für katalytische Prozesse untersucht und bereits schon eingesetzt. Zu den wesentlichen Eigenschaften der Materie, die sich auf der (sub-)nanometer Skala von denen der Bulkmaterie signifikant unterscheiden, gehören der Schmelzpunkt, die elektrische Leitfähigkeit, neue Emissionswellenlängen, elektronisches Tunneln in Halbleiter-Quantendots (QD), u.a. Die wichtigsten Untersuchungsmethoden gründen sich auf die Wechselwirkung der Nanopartikel mit Laserlicht. Laser stellen ein vorzügliches Instrument dar, um die Nanopartikel geeignet anzuregen und die Entwicklung immer kürzerer Laserpulse mit genügend hohen Intensitäten eröffnet die Möglichkeiten neue dynamische Bereiche der Nanopartikel zu erforschen. Das Zusammenspiel von Anregen und Abfragen zeigt sich in routinemäßigen laser-spektroskopischen Pump-Probe-Experimenten, die eine Femtosekunden genaue Zeitauflösung besitzen, wobei die Femtosekunden-Laserpulse ebenso schnelle, elektronische Elementaranregungen in den Nanopartikeln erzeugen können und sie deshalb auch erforscht werden können. Die Ultrakurzzeit-Dynamik von Metallnanopartikeln ist daher ein aktuelles Forschungsgebiet mit Schwerpunkt auf den elektronischen und den phononischen Relaxationsmechanismen. Hier existiert besonderes Interesse an der Zeit-Dynamik von Elektron-Elektron-Wechselwirkung ( $e^-, e^-$ ), Elektron-Phonon-Wechselwirkung ( $e^-, ph$ ) und an der Phonon-Phonon-Wechselwirkung ( $ph, ph$ ). Schwingungseigenmoden und Schmelz-Phasenübergänge gehören zu den strukturellen Relaxationen und zeigen veränderte quantitative Eigenschaften auf der Nanoskala. Sobald die kleinste lineare Dimension des Systems die freie Phonon-Weglänge erreicht, ändern sich die Eigenschaften nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ (quantum size effect). Beschreibungen mit der Kontinuumsmechanik sind dann nicht mehr möglich. Ähnliches gilt auch für elektronische Eigenschaften. Da führt der quantum-size effect zu gut separierten elektronischen Zuständen, die denen eines Atoms ähneln (artificial atoms). Halbleiter-Quantum Dots können daher zum Lasen gebracht werden, wobei sich die Farbe des Lasers durch Ändern der Größe des QD einstellen lässt. Mittels femtosekunden-aufgelöster Laserspektroskopie lassen sich elektronische Anregungen sehr gut untersuchen, jedoch sind Informationen über die Struktur indirekter Natur. Um die Dynamik des Gitters direkt untersuchen zu können, muss Röntgenlicht benützt werden. Noch befindet sich die zeitliche Auflösung der Röntgenpulse bei ca. 100 ps. Subpikosekundenpulse im keV-Bereich sind zwar schon herstellbar, erreichen aber nicht die nötige Brillanz der Pikosekundenpulse am Synchrotron. Die Röntgenquellen der sogenannten 4. Generation versprechen höchstbrillante Pulse von 100 fs Länge, die die Aufzeichnung von Nuklearbewegungen direkt sichtbar machen können. Die Verknüpfung von zeitaufgelösten Experimenten an Nanostrukturen mit der Forderung nach atomarer Ortsauflösung, verlangt einen entsprechenden Laser-Pump/Röntgen-Probe-Aufbau, der nur an einem Synchrotron realisierbar ist.

Eine solche Kombination erlaubt jedoch nicht nur die Untersuchung der zeitlichen bzw. strukturellen Dynamik von Nanostrukturen selbst, sondern auch die des umgebenden Mediums. Die dynamischen Prozesse des Materials in unmittelbarer Nähe der laserbestrahlten Nanopartikel gewinnen immer mehr an Bedeutung, da auch hier lokalisierte reversible oder irreversible Relaxationen stattfinden.



# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung

### 2.1 Lineare optische Eigenschaften von Metall-Nanopartikeln

Gold-Nanopartikel (NP) mit einem Durchmesser von wenigen nm bis einigen 100 nm zeigen eine starke Oberflächen-Plasmon-Resonanz (OPR). Die OPR ist eine kohärente Anregung aller freien Elektronen nahe der Fermi-Kante im Leitungsband, so dass diese in Phase oszillieren. Für Partikel obengenannter Größe findet die Resonanz im sichtbaren Spektrum statt. Für kleine Partikel wird die Resonanz hauptsächlich durch Streuung der Elektronen an der Oberfläche gedämpft und stark verbreitert und für sehr kleine Partikel ( $< 2$  nm) ist ein Absorptionsmaximum gar nicht mehr vorhanden. Um die Volumen-Plasmon-Resonanz anzuregen, müssen sehr hohe Energien, zwischen 6 und 9 eV benützt werden [1]. Die Bedingungen an der Oberfläche bestimmen die Randbedingungen für die Polarisierbarkeit des Partikels und beeinflussen so die Resonanzfrequenz. Die OPR ist ein Nanopartikel- oder Dünnschicht-Effekt (*classical size effect*), jedoch kein Quantengrößen-Effekt (*quantum size effect*).

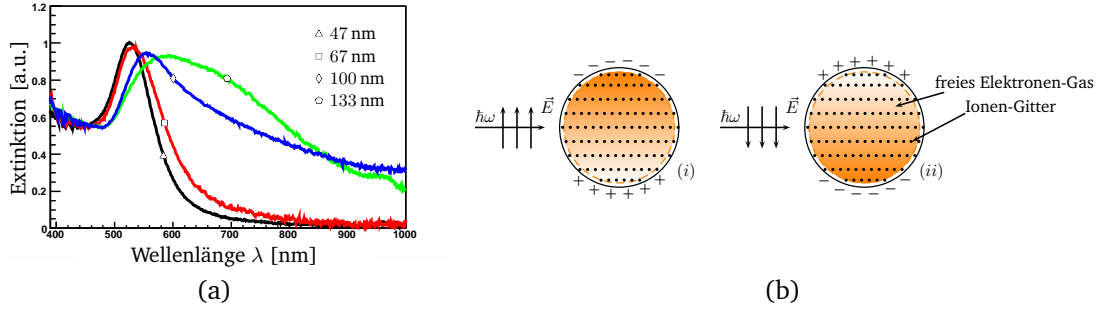


Abbildung 2.1: (a) OPR für sphärische Gold-Nanopartikel verschiedener Größe. Werden die Spektren auf die Goldkonzentration genormt, so zeigt sich, dass die Extinktion bei 400 nm näherungsweise unabhängig vom Radius ist. (b) Die von links einfallende Lichtwelle mit der Frequenz  $\omega = 2\pi/T$  regt eine dipolare OPR an. Der dipolare Charakter wird schematisch durch den farbigen Gradienten in der Dichte-Verteilung des freien Elektronengases dargestellt. Die entstehenden Oberflächenladungen wurden für die zwei Zeitpunkte  $t$  (i) und  $t + \frac{T}{2}$  (ii) eingezeichnet [2].

1908 hat GUSTAV MIE eine Erklärung für die rote Farbe von Gold-Nanopartikelsuspensionen geliefert. Dazu führte er exakte elektrodynamische Rechnungen für ein sphärisches Metall-Partikel durch, welches mit einer phänomenologischen, dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega, R)$  charakterisiert wird, wobei  $\omega$  die Lichtfrequenz und  $R$  der Partikelradius ist. MIE setzte für  $\epsilon(\omega, R)$  die makroskopische, dielektrische Funktion  $\epsilon_{bulk}(\omega)$  an. In der Tat zeigen Messungen, dass für Nanopartikel mit Größen  $2R \geq 10$  nm,  $\epsilon(\omega, R) \rightarrow \epsilon_{bulk}(\omega)$  geht. Die Lösung für diese elektrodynamische Rechnung mit scharfen Randbedingungen<sup>1</sup> führt zu einer Serie von Multipol-Oszillationen für den Extinktions- und den Streuquerschnitt,  $\sigma_{ext}$  und  $\sigma_{streu}$  [3]:

$$\begin{aligned}\sigma_{streu} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \\ \sigma_{ext} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n).\end{aligned}\quad (2.1)$$

Der Absorptionsquerschnitt folgt aus der Gleichung  $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{streu}$ .  $k$  ist der Betrag des Wellenvektors,  $n$  die Multipol-Ordnung und  $a_n$  und  $b_n$  sind die komplexen Streukoeffizienten. Der Radius  $R$  des Partikels taucht in Form des Größenparameters  $x = kR$ , der komplexe Brechungsindex  $\tilde{n}_p$  des NP und der

<sup>1</sup>Für kleine NP ( $2R \leq 5$  nm) muss der Spill-Out-Effekt berücksichtigt werden. Er beschreibt das Ausschmieren der Elektronen-Dichteverteilung über das Kristallgitter hinaus (Bruchteile eines nm). Der Spill-Out-Effekt führt zu einer Verbreiterung und Rotverschiebung der Plasmon-Resonanz.

reelle Brechungsindex  $n_M$  des Mediums als Verhältnis  $m = \tilde{n}_p/n_M$  in den Argumenten der Funktionen  $a_n$  und  $b_n$  auf, und bestimmen so die funktionale Abhängigkeit der Plasmonfrequenz von der Größe des Partikels und den Eigenschaften der umgebenden Matrix. Für Partikel wesentlich kleiner als die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes,  $2R \ll \lambda$ , kann quasi-statisch gerechnet werden, d.h. im Nanopartikel existiert keine Phasenverschiebung, so dass hauptsächlich die Dipolmode zur Polarisierung beiträgt, siehe Bild 2.1b). Die MIE-Formeln 2.1 reduzieren sich dann mit  $n = 1$  und  $|k| = \sqrt{\epsilon_M} \omega/c$  auf

$$\begin{aligned}\sigma_{streu}(\omega) &= 9 \frac{V^2}{6\pi c^4} \epsilon_M^2 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_M)^2 + \epsilon_2^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_M)^2 + \epsilon_2^2} \cdot \omega^4 \\ \sigma_{ext}(\omega) &= 9 \frac{V}{c} \epsilon_M^{3/2} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_M)^2 + \epsilon_2^2} \cdot \omega\end{aligned}\quad (2.2)$$

mit

$V$  : Volumen  $\frac{4}{3}\pi R^3$

$\omega$  : Frequenz des einfallenden Lichtes

$c$  : Lichtgeschwindigkeit

$\epsilon_M(\omega) = reell$  : dielektrische Funktion des Mediums,  $\epsilon_M = \sqrt{n_M}$

$\tilde{\epsilon}(\omega)$  : komplexe, dielektrische Funktion des Nanopartikels,

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) = \tilde{n}_p^2$$



$$\hat{c} = \frac{c_{Au}}{c_{zit}} \quad \frac{1}{0.7} \quad \frac{1}{0.9} \quad \frac{1}{1.1} \quad \frac{1}{1.3} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2.7} \quad \frac{1}{3.3} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{1}{6.7}$$

Abbildung 2.2: Farbliche Erscheinung von wässrigen Gold-Nanopartikelsuspensionen (Gold-Hydrosol) verschiedener Größe in Transmission. Von links nach rechts nimmt die Konzentration  $c_{zit}$  des Reduktionsmittel gegenüber der Konzentration  $c_{Au}$  der Goldlösung zu. Der Partikeldurchmesser nimmt von links nach rechts ab. Erläuterungen siehe Text.

Der Ursprung der starken Farbänderung von NP liegt im Nenner von Gl. 2.2. Der Extinktionsquerschnitt besitzt nämlich für  $\epsilon_1 = -2\epsilon_M$  (falls  $\epsilon_2$  klein) ein Maximum, die (Oberflächen-)Plasmon-Resonanz genannt wird. Bild 2.2 zeigt die farbliche Erscheinung von Gold-NP in Wasser in Transmission. Die verschiedenen Farben entsprechen verschiedenen Größen der NP. Für die Kontrolle der

Partikeldurchmesser ist das Verhältnis  $\hat{\epsilon}$  von Gold zu Reduktionsmittel wichtig. In Kapitel 2 wird die nass-chemische Präparation von Gold-NP genauer erläutert.

Die optische Antwort von NP hängt auch stark von ihrer geometrischen Form und von der Art ihrer Umgebung ab. Für dicht gepackte NP-Proben in einem Medium müssen die Wechselwirkungen zwischen den NP mitberücksichtigt werden (topologische Effekte).

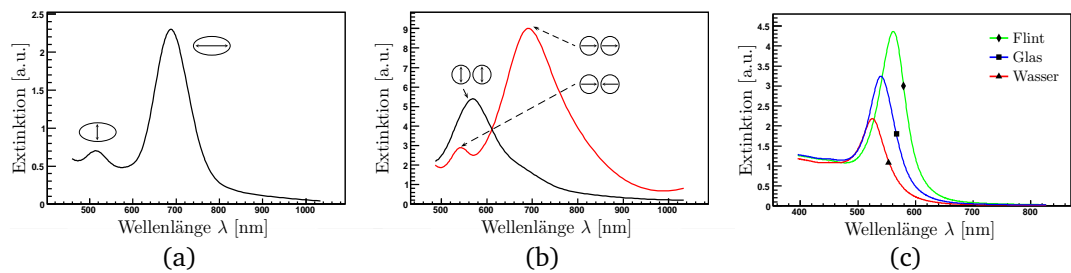


Abbildung 2.3: (a) OPR für elongierte Gold-Nanopartikel: Die Formanisotropie spaltet die Plasmonresonanz in eine hochenergetische Mode der kurzen Achse und in eine niederenergetische Mode der langen Achse (Messungen nach DAHMEN). (b) Bei dicht-gepackten sphärischen Gold-Nanopartikeln (Radius 40 nm, Abstand 6 nm) entstehen gekoppelte Plasmonmoden. Die polarisationsselektierte Simulation zeigt die genaue Form der Extinktionsspektren der horizontalen und vertikalen Mode. Die gegenphasige Kopplung in der horizontalen Mode erzeugt ein lokales Maximum bei hoher Energie. (c) Mie-Rechnungen nach BOHREN und HUFFMAN für monodisperse, sphärische Gold-Nanopartikel mit  $R=20$  nm in verschiedenen Umgebungen [3].

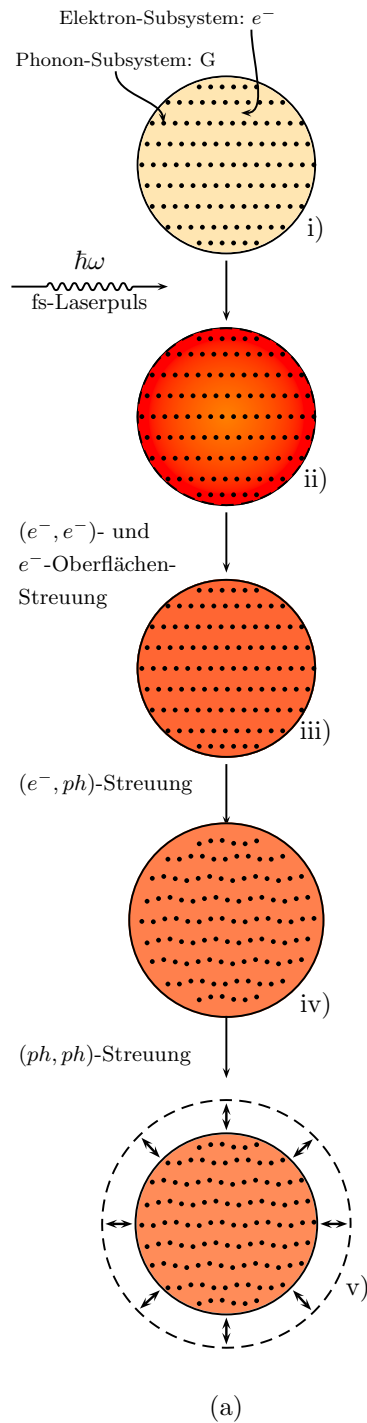
Bild 2.1a) zeigt die typische Form des Extinktionsspektrums von isolierten, sphärischen Gold-Partikeln. Die Plasmon-Resonanz ist deutlich zu erkennen. Für große NP ( $2R \geq 100$  nm) treten höhere Multipol-Resonanzen auf, die mit komplizierteren Ladungsverteilungen an der Partikeloberfläche verbunden sind (Quadrupol- und Oktupol-Moden). In Bild 2.3a) ist das Extinktionsspektrum von elongierten (sphäroidalen) Gold-Partikeln dargestellt. Die Formanisotropie spaltet die Resonanz in zwei Plasmonresonanzen auf entsprechend den zwei charakteristischen Längen im Nanopartikel, nämlich den beiden Halbachsen. Bild 2.3b) zeigt die Extinktion eines Paares sphärischer Gold-NP. Durch photonische Kopplung entstehen auch hier zwei Moden. Eine niederenergetische longitudinale Mode parallel zur horizontalen Verbindungsachse und eine hochenergetische transversale Mode senkrecht zur horizontalen Verbindungsachse [4]. Bild 2.3c) verdeutlicht die Wirkung des steigenden Brechungsindex  $n_M$  von verschiedenen Medien, in denen die Partikel eingebettet sind. Das Polarisierungsfeld des Mediums schwächt das Plasmonfeld ab und erzeugt so die Rotverschiebung der Resonanz mit steigendem Wert  $n_M$ .

Die hier vorgestellten Eigenschaften von Metall-Nanopartikeln in dielektrischen Umgebungen sind von *stationärer* Natur, das heißt dass die Verteilung

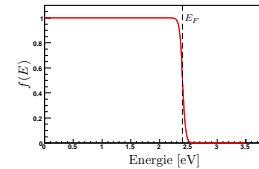
lung des (freien) Elektronengases im Nanopartikel nicht von seiner photonischen Anregung abhängt. Die klassische DRUDE-Theorie und damit die MIE-Theorie und ihre Erweiterungen basieren auf diesen Fall. Eine ultraschnelle, zeitabhängige Veränderung der dielektrischen Funktion der Nanopartikel kann durch Femtosekunden-Laserpulse induziert werden und führt zu einer ultraschnellen nicht-linearen optischen Antwort des Nanopartikels. Hier hängt die Elektronen-Verteilung von der Anregungsstärke ab. Dies äußert sich dadurch, dass die ultraschnelle Antwort zu einer starken Aufheizung des Elektronengases führt, während das Ionengitter praktisch kalt bleibt. Durch Wechselwirkung des Elektronengas mit dem Ionengitter geht aber Energietransfer einher. Das NP muss also nach der ultraschnellen Anregung als ein thermisch transientes Zweikomponenten-System behandelt werden.

## **2.2 Relaxation optisch stark angeregter Metall-Nanopartikel: Das Zwei-Temperatur-Modell**

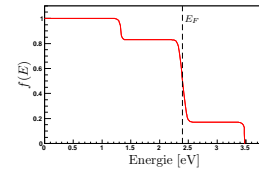
Die Herstellung von transienten Nicht-Gleichgewichtszuständen in Metallen wurde von ANISIMOV vor mehr als 30 Jahren vorhergesagt [5]. Schon M. I. KAGANOV zeigte 1956, dass während des Relaxationsprozesses das Metall als ein Zwei-Temperatur-System (*two temperature model*, TTM) behandelt werden muss, wobei die freien Elektronen und das Gitter die zwei Subsysteme darstellen. Erste Experimente in den 1980er Jahren [6, 7] mit intensiven Pikosekunden-Laserpulsen zeigten keine Anzeichen von anomaler Aufheizung. Erst mit der Entwicklung von fs-Lasersystemen konnten Elektron- und Gittertemperaturen fernab vom Gleichgewicht erreicht werden [8, 9, 10, 11]. Bild 2.4 soll schematisch und zusammenfassend den typischen Relaxationsweg eines mit fs-Laserpulsen angeregten Nanopartikels darstellen. Im Text werden die einzelnen Stufen genauer erläutert.



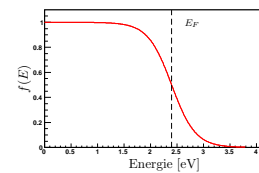
NP im thermischen GG:  $T_{e^-} = T_G = T_0$ . Elektronen-Verteilung:  $f_F^0$



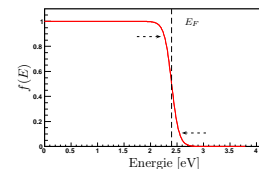
Selektiv angeregtes  $e^-$ - Gas.  $e^-$ - Gas nicht mehr im thermischen GG mit Gitter. Elektronen-Verteilung:  $f'_{nE}$ , Gittertemperatur  $\approx T_0$



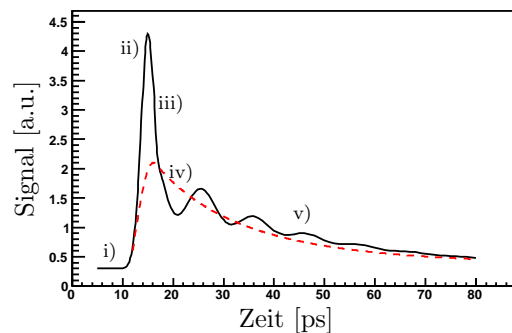
Thermalisiertes  $e^-$ - Gas.  $T_{e^-} \gg T_G$ . Gitter heizt sich leicht auf.



Elektron-Phonon-WeWi führt zu äußerst schnellem Abkühlen des e-Gases und zur Aufheizung des Gitter bis  $T_{e^-} = T_G$ . Deltaförmige Expansion des NP.



Langsames Abkühlen des NP durch Energietransfer zur Matrix. Kohärente Phononmoden.



(b)

Abbildung 2.4: (a) links: Schematische Darstellung der Anregungsrelaxation eines Metall-Nanopartikels, rechts: Zustände der Fermi-Dirac-Verteilung des Elektronengases. (b) Laserspektroskopische Pump-Probe-Transmittivitätsmessung von Gold-NP in Wasser. Abkürzungen: GG = Gleichgewicht, WeWi = Wechselwirkung. Ausführliche Erläuterungen siehe im Text.

In Bild 2.4a(i), das ein sphärisches Gold-NP darstellen soll, sind symbolhaft das Gitter ( $G$ ) und das freie Elektronen-Gas ( $e^-$ ) eingezeichnet. Beide Systeme befinden sich im thermischen Gleichgewicht mit der Temperatur  $T_o$ . Die Elektronen-Verteilung entspricht einer Fermi-Verteilung  $f_F^o$  bei  $T_e = T_o$ . Mit einem Laserpuls, dessen Pulslänge kleiner ist als die Elektron-Phonon-Relaxationszeit  $\tau_{e,ph}$  wird die Energie zunächst selektiv ins elektronische Subsystem deponiert, da die Wärmekapazität des Elektronengases sehr viel kleiner ist als die des Gitters. Die Anregung kann durch plasmonresonante Absorption erfolgen ( $\approx 2 - 2.3$  eV) oder über Interband-Übergängen<sup>2</sup> vom 5d- zum 6sp-Band nahe dem Fermi-Niveau  $E_F$  mit mindestens 2.48 eV. Im Bild 2.4a(ii) befindet sich nun das Elektronengas in einem stark gestörten Zustand, dem definitionsgemäß keine Temperatur zugeordnet werden kann. Die Elektronen-Verteilung ist eine nicht-Fermi-Verteilung (nicht-thermisch)  $f'_{nF}$ . Im kleinen Graphen rechts wird die massive (transiente) Reduktion der  $e^-$ -Besetzungszahl unterhalb der Fermi-Kante -das sog. *bleaching*- und analog ihre Erhöhung oberhalb der Kante durch eine veränderte Verteilung verdeutlicht [12, 13]. Das Gitter jedoch ist weiterhin kalt,  $T_G = T_o$ , denn auf dieser Zeitskala kommt es noch zu keiner Kopplung zwischen den Subsystemen. Durch  $(e^-, e^-)$ -Streuung und Streuung der Elektronen an der Oberfläche des Partikels (Bild 2.4a(iii)) kommt es zur ultraschnellen Umverteilung der Energie innerhalb des elektronischen Subsystems. Diese sog. interne Thermalisierung treibt das  $e^-$ -Gas innerhalb von einigen 10 bis wenigen 100 fs in einen lokalen Gleichgewichtszustand und etabliert dadurch eine neue Fermi-Verteilung bei nun (stark) erhöhter Temperatur  $T_e$  [14, 15, 16, 17]. Die elektronische Thermalisierungszeit  $\tau_{e,e}$  steigt mit steigender Pumpleistung, nimmt aber mit kleiner werdendem Radius ab, da die  $e^-$ -Oberflächenstreuung immer wichtiger wird [18]. Der Temperaturunterschied zum Gitter kann je nach Pumpleistung ( $\approx 1 - 200 \mu\text{J}/\text{Puls}$ ) mehrere tausend Kelvin betragen [1, 19]. Der Energietransfer zum Gitter findet dann durch  $(e^-, ph)$ -Streuung statt und heizt so das Gitter auf, dies ist die sog. externe Thermalisierung, Bild 2.4a(iv). Die charakteristische  $(e^-, ph)$ -Relaxationszeit beträgt für Gold typischerweise 2 bis 5 ps. In dieser kurzen Zeit wird also ein erheblicher Teil der Energie auf das Gitter übertragen, so dass deltaförmig eine thermische Ausdehnung des Gitter eingeleitet wird. Erfolgt der Energietransfer auf einer Zeitskala kleiner als die Periode der Phononmoden, werden die entsprechenden Moden kohärent angeregt (Bild 2.4a(v)). Es ist klar, dass die strikte Trennung der einzelnen Relaxationsprozesse, wie sie Bild 2.4 vermittelt, nur eine erste (aber gute) Näherung ist. Mehrere Autoren haben darauf hingewiesen, dass der sog. *Heiße-Elektronen-Druck*, der im Teilbild 2.4a(iii) auftaucht, einen wichtigen Beitrag zur thermischen Expansion leistet, der sogar

<sup>2</sup>Für Interband-Übergänge bei den Edelmetallen Kupfer ( $3d \rightarrow 4sp$ ) benötigt man mindestens 2.15 eV und für Silber ( $4d \rightarrow 5sp$ ) ca. 4 eV.

bei sehr hohen Anregungen größer sein kann als der Beitrag durch die Anharmonizität des Gitter-Potentials [20]. Im Bild 2.4b) deutet die rote, gestrichelte Linie im Bereich unter dem schmalen elektronischen Peak an, dass dem Phonon-Subsystem schon während dieser äußerst kurzen Zeit Energie übertragen wird. Die Energie-Balance des elektronischen und phononischen Subsystems wird durch zwei gekoppelte, nicht-lineare Wärmeleitungsgleichungen beschrieben

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(k_e \cdot \nabla T_e(\vec{r}, t)) - g \cdot (T_e - T_G) + P(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

$$C_G \frac{\partial T_G}{\partial t} = g \cdot (T_e - T_G) \quad (2.4)$$

mit

$T_e, T_G$	:	Elektron- und Gitter-Temperatur	
$C_e = C_e(T_e)$	:	Elektron-Wärmekapazität	
$C_G \approx \text{const}$	:	Gitter-Wärmekapazität	
$k_e$	:	thermische Elektron-Leitfähigkeit	$\sim 315 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$g$	:	$(e, ph)$ -Kopplungskonstante	$\sim 10^{16} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$
$P(\vec{r}, t)$	:	absorbierte Leistungsdichte	

Durch die Temperaturabhängigkeit der elektronischen Wärmekapazität wird das Gleichungssystem nicht-linear. Aus  $C_e = \gamma_e T_e$  mit  $\gamma_e = 67.6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-2}$  [21] folgt, dass die interne Thermalisierung, d.h. die  $(e^-, e^-)$ -Relaxationszeit  $\tau_{e,e}$  umso größer wird, desto höher  $T_e$  ist. Der erste Term auf der rechten Seite von Gl. 2.3 kann weggelassen werden, da die ultrakurze interne Thermalisierung einen Temperaturgradienten in  $T_e$  innerhalb von  $\tau_{e,e} \sim 10 - 200 \text{ fs}$  zum Verschwinden bringt. Nimmt man der Einfachheit halber noch eine im gesamten NP homogene, deltaförmige Energiedeposition an ( $P(\vec{r}, t) = \delta(t)$ ), so ergibt sich eine sehr einfache Gleichung für das Zwei-Temperatur-Modell [22]:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -C_G \frac{\partial T_G}{\partial t} = -g \cdot (T_G - T_e) \quad (2.5)$$

Zwar koppeln auf der Zeitskala von  $\tau_{e,e}$  die zwei Subsysteme thermisch auf keinen Fall, jedoch wird von FALCOVSKY und MISHCHENKO die interessante Möglichkeit diskutiert, dass dem äußerst kurzlebigen Temperaturgradienten innerhalb des elektronischen Subsystems eine effektive elektronische Kraft proportional ist, die starke Gitterdeformationen induzieren soll [23]. Nach ihren Berechnungen entstehen auf der Zeitskala von  $\tau_{e,e}$  Temperaturgradienten  $\nabla T_e \sim 10^2 \text{ K/nm}$ , was zu elastischen Gitterdeformationen in der Größenordnung von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  führt. Diese Werte entsprechen internen Drücken von

10 bis 100 GPa, sodass es durchaus zu nanoskopischen Frakturen in der bestrahlten Metalloberfläche kommen kann.

Da das NP entweder auf einem Substrat sitzt oder in einem Medium eingebettet ist, wird das NP durch Wärmediffusion langsam abkühlen (NP-Matrix-Wechselwirkung). Der Energietransfer zwischen NP und der Matrix ist sehr effizient, hängt aber unter anderem von der Kontaktfläche bzw. vom geometrischen Einschluss ab. Dem Zwei-Temperatur-Modell muss also noch eine weitere Gleichung hinzugefügt werden, die die Entwicklung der Matrixtemperatur<sup>3</sup> beschreibt:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(k_e \cdot \nabla T_e(\vec{r}, t)) - g \cdot (T_e - T_G) + P(\vec{r}, t) \quad (2.6)$$

$$C_G \frac{\partial T_G}{\partial t} = g \cdot (T_e - T_G) + G \quad (2.7)$$

$$C_M \frac{\partial T_M}{\partial t} = \nabla k_M \cdot \nabla T_M \quad (2.8)$$

mit

$$\begin{aligned} T_M & : \text{Matrix-Temperatur} \\ C_M = \text{const} & : \text{Matrix-Wärmekapazität} \\ k_M & : \text{thermische Leitfähigkeit der Matrix} \\ G & : \text{thermische Grenzflächenleitfähigkeit des Systems NP-Matrix} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Mit der Annahme einer homogenen und in dem betrachteten Zeitraum zeitlich konstanten Temperaturverteilung im Nanopartikel,  $T_G = \text{const}$ , fällt die Temperatur in der Matrix exponentiell ab. Solange keine Phasenumwandlungen im NP und/oder in der Matrix stattfinden, zeigt Bild 2.5 den typischen Temperaturverlauf. An der Grenzfläche kommt es zu einem Sprung in der Temperatur, der auf den thermischen Grenzflächen-Widerstand  $R_G$  zurückzuführen ist. Der thermische Grenzflächen-Widerstand entsteht durch Reflexion von Phononen an der Grenzfläche, weil an der Grenzfläche eine Diskontinuität der elastischen Eigenschaften des Material auftritt. Dieses Phänomen der *elastischen Impedanzfehlanpassung* wurde von KHALATNIKOV (*acoustic-mismatch model*, 1952) benützt, um die Existenz des thermischen Grenzflächen-Widerstands zwischen suprafluidem Helium und einem Festkörper (KAPITZA, 1940) zu erklären.

---

<sup>3</sup>Elektronenemission ins umgebende Medium trägt auch zum Energietransfer bei, soll aber hier nicht weiter behandelt werden [24].

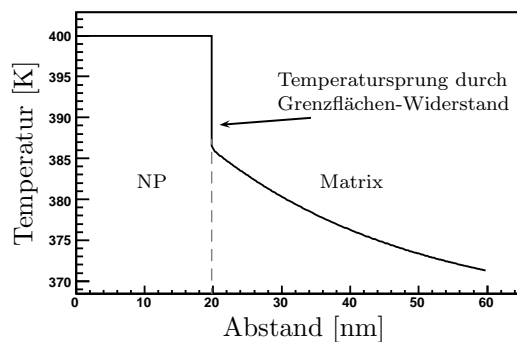


Abbildung 2.5: Schematisches Temperaturprofil des Nanopartikel-Matrix-Systems. Das Nanopartikel mit Radius 20 nm sitzt im Ursprung des Koordinatensystems. Es besitzt eine gleichförmige Temperaturverteilung. An der Grenzfläche, d.h. an der Oberfläche des NP kommt es zu einem Temperatursprung beim Übergang in die angrenzende Matrix. Durch thermische Diffusion bildet sich hier eine exponentielle Verteilung der Temperatur aus.

## 2.3 Strukturelle Reaktionen

### 2.3.1 Erhitzen, Überhitzen und ultraschnelles Schmelzen

Seit den ersten Experimenten an optisch induzierten Phasenübergängen [25, 26, 27, 28, 29, 30] hat das Interesse an der Fragestellung über den Mechanismus des ultraschnellen Schmelzens stark zugenommen. Die Bearbeitung von Metalloberflächen durch Laserbeschuss besitzt technologische und ökonomische Relevanz, da verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften der Oberfläche (optische und elektrische Eigenschaften, Korrosions-Beständigkeit, Morphologie und tribologische Eigenschaften) verändert werden können [31]. Als konkretes Beispiel möge die Bearbeitung der Zylinderlaufflächen von Automotoren bei Audi mit Nanosekunden-UV-Laserpuls dienen. Durch den Beschuss wird die Oberfläche ultraschnell aufgeschmolzen und teilweise ablatiert. Nach Rekristallisation hat sich die Morphologie und chemische Zusammensetzung<sup>4</sup> verändert, was zur verbesserten Benetzung mit Motoröl und damit zu verbesserten mechanischen Laufeigenschaften führt [32]. Das ultraschnelle Schmelzen und Ablatieren von Metalloberflächen ist daher immer noch aktuelles Forschungsgebiet [30, 33, 34, 35]. Grundlegende Fragen zur Physik des ultraschnellen Schmelzens auf der mikroskopischen Skala sind noch nicht restlos geklärt, da solche Experimente schwierig sind und die theoretischen Modelle noch stark differieren. Normalerweise startet das Schmelzen

<sup>4</sup>durch Nitrierung der aufgeschmolzenen Areale auf der Oberfläche bis in eine Tiefe von 1 bis 2  $\mu\text{m}$

eines Festkörpers an seiner Oberfläche, da die Barriere für heterogene Nukleation der flüssigen Phase an der fest-Gas-Grenzfläche null ist [37]. Kann jedoch die heterogene Nukleation unterdrückt werden, so ist es möglich den Festkörper über seine Gleichgewicht-Schmelztemperatur hinaus zu erhitzen. Mehrere Theorien befassen sich mit den grundlegenden Stabilitätsgrenzen eines überhitzten Festkörpers, bei denen die kristalline Ordnung des Materials nicht mehr erhalten bleibt. Diese *statischen* Ansätze konzentrieren sich auf die Grenze der metastabilen Überhitzung, berücksichtigen aber nicht die Kinetik des Phasenübergangs. Ultraschnelles Schmelzen kann durch Bestrahlung mit ps- oder fs-Laserpulse erreicht werden. Nach Absorption des Laserpulses befindet sich der Festkörper in einem starken Nicht-Gleichgewichtszustand, da die optische Energie in das elektronische Subsystem deponiert wurde, während das Gitter immer noch kalt ist. Die Zeit, die anschließend benötigt wird, um das Phonon-Subsystem zu heizen, ist materialabhängig - liegt aber typischerweise im Bereich von einigen Pikosekunden. Bei hohen Laserleistungen lassen sich Heizraten von einigen zehn bis mehreren hundert Kelvin pro Pikosekunde erreichen. Man erwartet also sehr hohe Temperaturen des Festkörpers, die kurzzeitig über die Gleichgewicht-Schmelztemperatur und auch über die statische Stabilitätsgrenze hinausreichen. LU, LI in [36] und RETHFELD in [37] schlagen vor, dass bei Abwesenheit oder Vermeidung von heterogener Nukleation, die homogene Nukleation in überhitzten Kristallen zu ultraschnellem thermischen Schmelzen führt. Sie betrachten die sog. homogene Nukleationskatastrophe als die eigentliche kinetische Stabilitätsgrenze eines überhitzten Kristalls, die zeitlich noch vor den von anderen Autoren vorgeschlagenen Stabilitätsgrenzen stattfinden soll, nämlich die Rigiditätskatastrophe als eine elastische Stabilitätsgrenze nach TALLON [38] oder die Entropiekatastrophe nach FECHT und JOHNSON [39].

Im Gegensatz zu Bulk-Oberflächen verhalten sich Nanopartikel weitaus komplizierter. Kleine Nanopartikel ( $2R \leq 10$  nm) sind zwar oft einkristallin, so dass im Inneren keine Korngrenzen vorkommen, jedoch stellt die Oberfläche des NP natürlicherweise immer einen freien, zwei-dimensionalen heterogenen Nukleationskeim dar. Daher wird man bei NP praktisch nie Überhitzung herstellen können. Es muss also angenommen werden, dass der Schmelzvorgang von der Oberfläche her startend ins Innere der NP schnell hineinpropagiert. Es gibt bisher keine eindeutige experimentelle Befunde für diese Vermutung, vor allem weil solche Experimente nicht nur auf nanoskopischer Skala ablaufen müssen, sondern auch weil *Oberflächensensitivität* vorhanden sein muss.

BUFFAT und BOREL haben 1976 durch klassische Gleichgewicht-Schmelzexperimente mit Gold-Nanopartikeln und -clustern gezeigt, dass der Schmelzpunkt mit kleiner werdendem Partikelradius abfällt [40, 41]. Die größenabhängige Schmelzpunktniedrigung  $\Delta T$  ist bei den meisten Modellen

von folgender Form<sup>5</sup>:

$$\Delta T(R) = T_m^{bulk} - T_m(R) = \frac{A}{R} \quad (2.10)$$

mit

$$\begin{aligned} T_m^{bulk} &: \text{Bulk-Schmelztemperatur} \\ T_m(R) &: \text{größenabhängige Schmelztemperatur} \\ R &: \text{Radius des NP} \\ A &: \text{Material-Konstante} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Bild 2.6 zeigt die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von Gold-NP mit Durchmessern von  $2R = 20$  nm bis 2 nm.

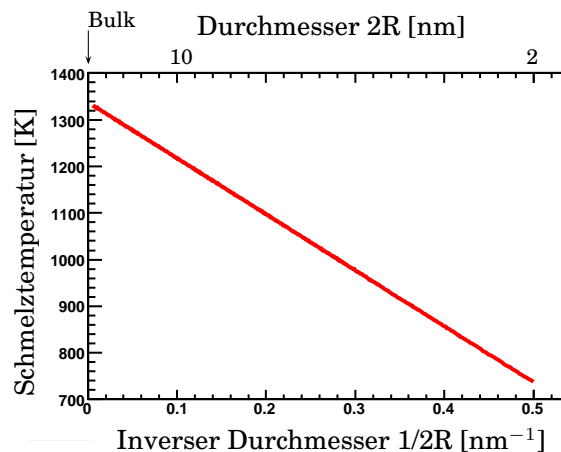


Abbildung 2.6: Schmelztemperatur von Gold-NP als Funktion ihrer Größe nach Messungen von BUFFAT und BOREL [40].

Diese Schmelzpunkterniedrigung wurde erstmals theoretisch 1909 von PAWLOW vorhergesagt [41]. Er untersuchte den Einfluss der Oberflächen-Energie kleiner Partikel. Im Bulk ist ihr Einfluss vernachlässigbar, auf der Nanometerskala aber steigt das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis stark an und damit die Dominanz von Oberflächeneffekten. Zum Beispiel hat ein 40 nm durchmessendes Gold-NP an seiner Oberfläche nur ca. 4% aller Atome, aber ein 4 nm durchmessendes Gold-NP 35%, also mehr als ein Drittel aller Atome. Da die

<sup>5</sup>Eine andere funktionale Abhängigkeit gibt SHI in [42] an.

Atome an der Oberfläche eine kleinere Koordinationszahl besitzen und damit weniger stark gebunden sind, wird die Kohäsionsenergie des NP mit abnehmender Größe auch abnehmen. Dies führt zu einer Schmelzpunkterniedrigung, die proportional zum inversen Radius des Partikels ist. SAKAI berichtet, dass die Linearität zum inversen Radius nur annähernd gegeben ist und erklärt die schon früher beobachtete Nichtlinearität zwischen Schmelztemperatur und inversem Partikelradius durch den Einfluss der Oberflächenkrümmungen [43, 44, 45]. Die meisten Modelle beinhalten entweder die Idee einer bereits existierenden quasi-flüssigen Schicht (*quasi-liquid layer*) schon unterhalb des Bulk-Schmelzpunktes oder die vorzeitige Nukleation und das anschließende rasche Anwachsen einer flüssigen Schicht an der Oberfläche.

Bemerkenswerte Ergebnisse erhalten BREAUX et al. in [46] mit Halbleiter-Clustern. Sie berichten, dass Gallium-Clusterionen mit 39 und 40 Atomen ( $Ga_{39}^+$ ,  $Ga_{40}^+$ ) in normalen Schmelzexperimenten um ungefähr 250 K überhitzt werden können bevor sie schmelzen und dass  $Ga_{17}^+$ -Cluster gar keinen Schmelzübergang zeigen. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen schon früher SHVARTSBERG und JARROLD durch Messungen an Zinn-Clustern mit 10 bis 30 Atomen [47]. Die Ursache für dieses mit der allgemeinen Schmelzpunkterniedrigung nicht übereinstimmende Verhalten ist nicht bekannt, muss aber wahrscheinlich als Quantengrößen-Effekt verstanden werden. Die geometrische Form solch kleiner Cluster ist auch nicht vollständig geklärt. In [48] wird die Veränderung der geometrischen Clusterstruktur mit zunehmender Anzahl (11 bis 24) von Atomen untersucht. DONG CHAN et al. untersuchten die chemischen Eigenschaften von Gold-Clustern (2 bis 10 Atome), die sich in ihrer Atomanzahl schon um jeweils ein Atom unterscheiden und zeigen in [49] eindrucksvoll, dass sich die katalytischen Fähigkeiten sehr stark ändern können.

Ein weiterer Aspekt, der das Schmelzverhalten bei NP kompliziert macht, ist ihre facettierte Oberfläche. Theoretische [50, 51, 52, 53, 54] und experimentelle [55, 56, 57] Studien zeigen, dass Vorschmelzen (*premelting*) von (110)-Ebenen einiger fcc-Metalle vorkommt, aber nicht von dicht-gepackten (111)-Ebenen<sup>6</sup>. Die Gleichgewichtsform von Gold-NP ist bei Raumtemperatur stark facettiert. Die Facetten besitzen verschiedene Miller-Indices, hauptsächlich (111) und (110), so dass es an diesen zu Überhitzung bzw. zu Vorschmelzen kommen kann. Die Überlagerung dieser Effekte erzeugt prinzipielle Schwierigkeiten, welche zu nicht eindeutigen Ergebnissen bei Experimenten über Oberflächenschmelzen führen werden. Eine objektive Bewertung dieser Umstände grenzt die geeigneten Werkzeuge zur Untersuchung stark ein, denn um die Kinetik und Dynamik des ultraschnellen fest-flüssig-Phasenübergangs experimentell erfassen zu können, muss auf der entsprechenden örtlichen, d.h. Ångström-

---

<sup>6</sup>fcc-Bulkatome besitzen 12 nächste Nachbarn. Atome an der (111)-Oberfläche haben 9 und an der (100)-Oberfläche nur 8 nächste Nachbarn.

Skala und auf der entsprechenden zeitlichen, d.h. fs-Zeitskala gemessen werden. Nur mit fs-Röntgen-Pulsen können beide Anforderungen befriedigt werden. fs-Röntgen-Quellen sind gerade im Aufbau, aber der Photonenfluss ist teilweise noch zu gering, um wirklich effektiv zu sein [58]. Erste erfolgreiche Experimente an InSB Halbleiter-Kristallen zeigen eine kristalline Unordnung auf einer Zeitskala sogar schneller als  $\tau_{e,ph}$  [59] und nicht-thermisches Schmelzen in den ersten 300–500 fs wurde in dünnen Germanium-Schichten entdeckt [60].

### 2.3.2 Wärmedissipation

Die letzte Stufe im Relaxationsprozess für angeregte NP ist die Wärmedissipation in die Matrix. Die typische Zeitskala für diesen Prozess ist 100 ps. Das Verständnis der nanoskopischen Wärmedissipation spielt für Anwendungen eine große Rolle, da die in den Nanostrukturen erzeugte Wärme effizient in das Substrat oder umgebende Medium abgeführt werden muss. Je kleiner eine lineare Ausdehnung der Nanostruktur ist, desto schlechter erfolgt der Wärmetransport in dieser Richtung (*phonon confinement* [61]). Ab einer bestimmten Größe, der *mittleren, freien Phononweglänge* wird die Wärmedissipation sehr stark unterdrückt [62, 63, 64]. Besitzen Nanostrukturen Ausdehnungen nahe bei oder unterhalb dieses Quantengrößen-Limes, kann die in den Nanostrukturen generierte Wärme (durch Laserbestrahlung oder elektrische Leitung) nicht in die Umgebung eingekoppelt werden und wird demnach zu irreversiblen Veränderungen oder zur vollständigen Zerstörung führen. Aus diesen und folgenden Gründen hat das Problem der Wärmedissipation starkes Interesse geweckt:

- Heiz- und Kühlraten sind Parameter, mit denen Form und Mikrostruktur der NP kontrolliert werden können [65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72].
- Grundlegende Fragen zum nanoskaligen Wärmetransport, insbesondere für Halbleiter-Nanostrukturen müssen beantwortet werden [73, 74, 75, 76]. Wenn die thermische Diffusionslänge ungefähr gleich oder kleiner ist als die mittlere, freie Phononweglänge, dann ist der Wärmetransport nicht länger diffus. Das einfache Fourier-Gesetz gilt dann nicht mehr [77, 78, 79].
- Durch Laserheizen von isolierten Nanostrukturen in einem Medium kann selektiv die Energie deponiert und damit das Medium lokal irreversibel verändert werden.

Auf der Nanoskala unterscheidet sich die Phonon-Zustandsdichteverteilung (*density of states*, DOS) vom Volumenmaterial unter Umständen erheblich.

Durch Anpassen der Geometrie von Nanostrukturen, ihren Dimensionen und der Grenzflächenrauigkeit können die phononischen Eigenschaften gezielt manipuliert werden (*phonon engineering* [61]). Die Effizienz der Kühlung kann so erhöht oder erniedrigt werden.

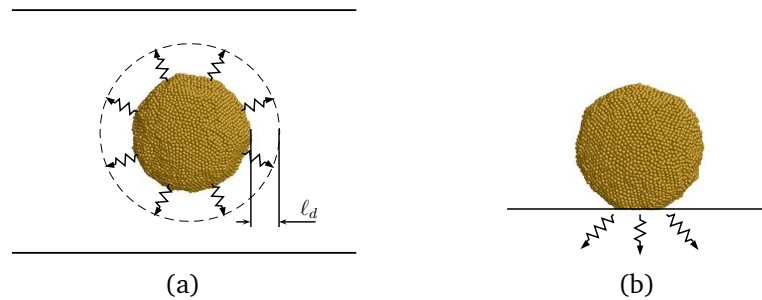


Abbildung 2.7: Effizienz der Wärmedissipation als Funktion des mechanischen Kontaktes zur Matrix. (a) Ein eingebettetes NP kann über die gesamte Oberfläche abkühlen. Die Wärme wird dabei effektiv in eine Kugelschale der Dicke  $\ell_d$  übertragen. (b) Ein auf einem Substrat adsorbiertes NP kann nur über die relativ kleine Kontaktfläche abkühlen.

Die Effizienz der Kühlung hängt natürlich auch in hohem Maße vom mechanischen Kontakt zwischen NP und Matrix ab. Bild 2.7 zeigt ein NP, das vollständig in einer Matrix eingebettet ist und ein NP, das mit einer Facette auf einem Substrat liegt. Je größer die Kontaktfläche, desto schneller kühlt das NP ab. Die Fläche, durch die die Wärme aus dem im Medium eingebetteten NP transportiert wird, ist die Oberfläche des NP. Wird eine endliche, thermische Grenzflächenleitfähigkeit vernachlässigt, so muss eine von  $R^2$  abhängige Relaxationszeit  $\tau$  angenommen werden:

$$\tau \propto R^2$$

Der Proportionalitätsfaktor ist dabei eine Funktion der Dichten und spezifischen Wärmekapazitäten des NP und der Matrix, außerdem noch eine Funktion der Wärmeleitfähigkeit der Matrix. Im Falle des eingebetteten NP, z. B. in Glas oder in Wasser, kann durch Gleichsetzen der Wärmekapazität des sphärischen NP mit der Wärmekapazität einer Kugelschale des Mediums mit der Dicke  $\ell_d$  die Größe  $\tau$  berechnet werden [80]:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \rho c = 4\pi R^2 \ell_d \rho_M c_M$$

Dies ergibt zunächst einen Ausdruck für die thermische Diffusionslänge der Matrix:

$$\ell_d = \frac{R}{3} \frac{\rho c}{\rho_M c_M} \quad (2.12)$$

Die Einstein-Gleichung  $\ell_d = \sqrt{\frac{k_M}{\rho_M c_M}} \cdot \tau$  verknüpft diese mit der thermischen Leitfähigkeit des Mediums  $k_M$  und der thermischen Relaxationszeit  $\tau$ :

$$\tau^{theor} = \frac{1}{9} \frac{\rho^2 c^2}{\rho_M c_M k_M} \cdot R^2 \quad (2.13)$$

Experimentelle Ergebnisse von  $\tau$  für verschieden große Gold-NP in Wasser belegen die quadratische Abhängigkeit von  $R$ . Sie zeigen aber auch, dass die theoretischen Werte  $\tau^{theor}(R)$  um einen Faktor 2 zu klein sind, siehe rote Kurve in Bild 2.8. Das bedeutet, dass die NP länger heiß bleiben, als es eine einfache Wärmediffusion nach klassischer Kontinuumstheorie (Fourier-Gesetz) ergeben sollte.

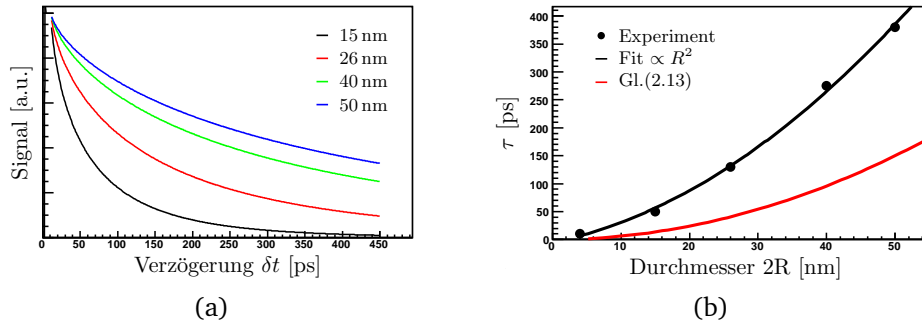


Abbildung 2.8: (a) Experimentelle Kühlkurven von Gold-NP in Wasser nach [81]. (b) Charakteristische Kühlzeiten  $\tau$  als Funktion der Partikelgröße. Die Datenpunkte werden aus Anpassungen der Kühlkurven in Bild (a) mit gestreckten Exponentialfunktionen nach Gl. 2.14 extrahiert. Schwarze Kurve: quadratische Anpassung der experimentellen Kühlkonstanten; die rote Kurve entspricht dem theoretischen Verlauf nach Gleichung 2.13.

Es muss betont werden, dass ein prinzipielles Problem bei der Deutung von  $\tau$  existiert. Die Daten in Bild 2.8b) stammen aus nicht-exponentiellen Anpassungen der Kühlkurven, wie sie in Bild 2.8a) abgebildet sind. HARTLAND weist darauf hin, dass diese mindestens tri-exponentiell angepasst werden müssen. Um einen eindeutigen, allerdings *effektiven* Wert für  $\tau$  zu erhalten, wird daher mit der sogenannten *gestreckten Exponentialfunktion*<sup>7</sup> angepasst:

<sup>7</sup>Die gestreckte Exponentialfunktion erscheint in vielen Relaxationsphänomenen [82, 83, 84, 85]

$$S(t) = A \cdot \exp\left[-\left(\frac{\delta t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (2.14)$$

Alle Kurven in Bild 2.8a) wurden mit einem Streck-Exponenten  $\beta = 0.7$  angepasst.

Ist der Wärmetransport nicht durch thermische Diffusion im Medium, wie in den obigen Rechnungen angegeben, sondern durch die thermische Kopplung an der Grenzfläche zwischen NP und Matrix ratenlimitiert, stellt sich eine vom Partikelradius lineare Abhängigkeit ein:  $\tau \sim R$  [80]. Zeitaufgelöste Röntgen-Streumessungen von PLECH an in Glas eingebetteten Silber-NP zeigen, dass die Kühlzeiten proportional zum Partikelradius sind. Bild 2.9a) zeigt die Kühlkurve für 88 nm große Silber-NP in Glas. Sie wird mit einer einfachen Exponentialfunktion angepasst. In Bild 2.9b) sind die gefitteten Werte  $\tau$  gegen den doppelten Radius für verschieden große Silber-NP aufgetragen.

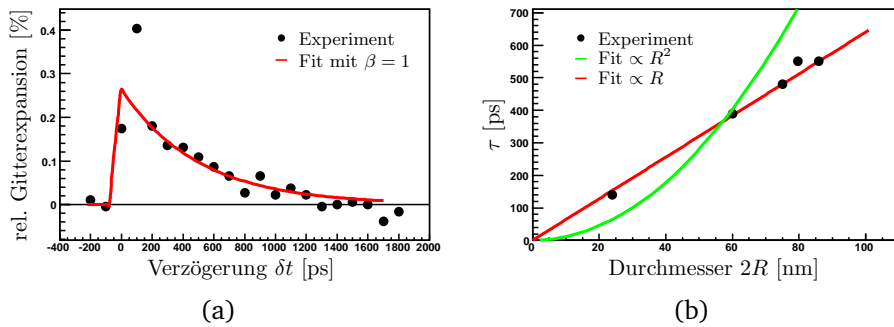


Abbildung 2.9: (a) Experimentelle Kühlkurven von Silber-NP in Glas. Mit einfach-exponentiellen Anpassungen nach Gl. 2.14 und  $\beta = 1$  werden die Kühlzeiten  $\tau$  extrahiert. (b) Kühlzeiten  $\tau$  als Funktion der Partikelgröße. Rote Linie: Anpassung nach Gl. 2.15 mit  $G = 1.9 \cdot 10^8 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ , grüne Kurve: Anpassung nach Gl. 2.13.

In diesem Modell<sup>8</sup> gilt für  $\tau$ :

$$\tau^{theor} = \frac{1}{3} \frac{\rho c}{G} \cdot R, \quad (2.15)$$

wobei  $G$  die thermische Grenzflächenleitfähigkeit<sup>9</sup> der Grenzfläche Silber/Glas ist,  $\rho$  und  $c$  die Dichte und spezifische Wärmekapazität des NP sind. Diese zwei verschiedenen Fälle stellen sich als Grenzfälle des nanoskaligen Wärmetransports heraus. Bei gegebenem System NP-Matrix, ist der Radius des NP der

<sup>8</sup>auch *lumped capacitance model* genannt [86]

<sup>9</sup> $G = \frac{1}{R_G}$ , thermische Grenzflächenleitfähigkeit mit der Einheit  $\frac{W}{m^2K}$ ,  $R_G$ : thermischer Grenzflächenwiderstand

entscheidende geometrische Parameter. Durch Gleichsetzen von 2.13 und 2.15 kann ein kritischer Wert für  $G$  bestimmt werden, der den Übergang von einem zum anderen Grenzfall beschreibt:

$$G^{krit} = \frac{\kappa}{R}, \quad (2.16)$$

wobei die Konstante  $\kappa$  allein durch die physikalischen Eigenschaften des Systems NP-Matrix gegeben ist:

$$\kappa = 3 \frac{\rho_M c_M}{\rho c} k_M. \quad (2.17)$$

Gilt für eine gegebene Kombination aus Partikelgröße und Systemkonstante  $G \gg G^{krit}$ , dann wird die Kühlung des Partikels durch die thermische Effusivität  $\rho_M c_M k_M$  der Matrix bestimmt. Gilt  $G \ll G^{krit}$ , so wird die Kühlung des Partikels durch die thermische Grenzflächenleitfähigkeit  $G$  kontrolliert. Es ist anzumerken, dass die Systemkonstante  $\kappa$  eine Funktion des Anregungsregimes ist. Sollte die Matrix um das NP herum einen Phasenübergang erleiden, so wird sich  $k_M$  ändern und damit den Wärmetransport stark beeinflussen [18].

### 2.3.3 Ablation

#### Bulk-Oberflächen

Das Abtragen von Material von einer Oberfläche eines Festkörpers durch Laserbeschuss wird im Allgemeinen Laserablation genannt [87]. Dieser Prozess spielt in der Materialstrukturierung und insbesondere in vielen technologischen Bereichen eine wichtige Rolle. Ausführliche Informationen dazu findet man in [88]. Bei der klassischen, das heißt *thermischen* Laserablation muss das abzutragende Material seinen Aggregatzustand ändern. Der Ablationsprozess selbst hängt stark vom verwendeten Material, der Laserintensität, der benutzten Wellenlänge und Pulsdauer und der Anzahl der Pulse (für akkumulierte Ablation) ab. Viele Autoren weisen daraufhin, dass ps- oder fs-Pulse vorteilhafter sind, als ns-Pulse [89, 90, 91]. Bei ps bzw. fs-Pulse wird im bestrahlten Volumen eine höhere Energiedichte erzeugt, da während der Absorption der Laserenergie keine nennenswerte Wärmeleitung ins umgebende Medium stattfindet. Der Ablationsprozess findet erst statt nachdem der gesamte Puls schon absorbiert worden ist. Bei längeren Pulsen kann das ablatierte Material noch mit dem Restpuls wechselwirken, was man im Allgemeinen vermeiden möchte, da es zu komplizierten, sekundären Effekten kommen kann. Die physikalischen Mechanismen

der Laserablation sind noch nicht vollständig geklärt, doch zeichnet sich für die thermische Laserablation folgendes Bild ab [87, 92, 93]:

Nachdem die Laserenergie im Material thermalisiert ist, entsprechend den Relaxationsstufen Bild 2.4a i)  $\rightarrow$  ii)  $\rightarrow$  iii)  $\rightarrow$  vi), befindet sich das bestrahlte Volumen im flüssigen Zustand bei sehr hohem Druck, sehr hoher Temperatur und ungefähr der Dichte  $\rho_0$  der festen Phase. SOKOLOWSKI-TINTEN schätzt die Temperatur auf 5000 – 10000 K und den Druck auf mehrere zehn GPa. Diese thermodynamischen Startbedingungen bedeuten also, dass sich das Material im Phasendiagramm bei fester Dichte  $\rho_0$  oberhalb des kritischen Punktes im flüssigen Zustand befindet. Die nachfolgende isentrope Expansion kreuzt die binodale Grenze der Zwei-Phasen-Region. Hier nukleieren Gasblasen, so dass eine heterogene Gas-Flüssig-Phase entsteht. Nun setzt die explosionsartige Ejektion (Phasenexplosion) ein, die kraterähnliche Vertiefungen auf der Oberfläche hinterlassen. Weitere bekannte Ablationsmechanismen sind die *photochemische* und die *photomechanische* Ablation [94]. Ein spezifisches Charakteristikum der Laserablation ist, dass sie erst ab einem gewissen Schwellwert einsetzt. Die Messgröße, zum Beispiel die Menge des ablatierten Materials, steigt als Funktion der Laserenergie ab einem gewissen, systemspezifischen Wert stark an. Die Ablationsschwelle ist aber keine Konstante, sondern hängt vor allem von der Pulsdauer des Lasers ab. FURUSAWA bestimmte die Ablationsschwelle von Gold-Filmen als Funktion der Laserpulslänge [95] und zeigte, dass die Ablation früher einsetzt mit kleiner werdender Pulslänge. Detaillierte Informationen sind in [34, 87, 95, 96, 97, 98] zu finden. Über die Möglichkeit Nanopartikel durch fs-Laserablation zu synthetisieren berichten [99, 100, 101, 102, 103].

## Nanopartikel

Nanostrukturen in starken Laserfeldern zeigen wiederum andere interessante Effekte. Der wichtigste Effekt ist die Nahfeldverstärkung an ihrer Oberfläche. Bei Beleuchtung einer Nanostruktur beliebiger Geometrie mit einer elektromagnetischen Welle (eventuell plasmonresonant), entstehen im Innern und außerhalb Depolarisationsfelder, die zu einer Verstärkung oder Schwächung des einfallenden Feldes führen [104]. Der sog. Feldverstärkungsfaktor gibt die relative Amplitude des elektrischen Feldes an der Oberfläche des NP an:

$$f = \frac{3\varepsilon_M}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_M} \quad (2.18)$$

Genau wie in Gl. 2.2 wird  $f$  resonant, wenn  $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_M(\omega)$  ist. Bild 2.10 zeigt das Nahfeld eines Gold-NP mit 2 nm Radius in einem elektromagnetischen Feld mit einer Wellenlänge von 400 nm.

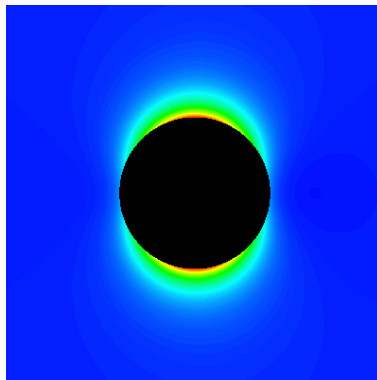


Abbildung 2.10: Nahfeldverteilung für Gold-NP. Berechnungen nach Barber und Hill [105]

$f$  hängt neben den dielektrischen Eigenschaften der Matrix und der Nanostruktur auch vom Krümmungsradius ab, so dass die Nahfelder an spitzen und kantigen Nanostrukturen besonders stark werden [106]. Die beiden bekanntesten Effekte der Nahfeldverstärkung sind die photonenverstärkte chemische Reaktion und die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (*surface enhanced Raman scattering* SERS), was zur Detektion einzelner Moleküle in Chemie und Biologie intensiv genutzt wird [107]. In jüngster Zeit sind einige sehr interessante Effekte der Nahfeldverstärkung durch NP entdeckt worden. MÜNZER et al. berichten von der ablativen Wirkung von Nahfeldern sphärischer Polystyrol-Nanopartikel auf Silizium-Substraten, die durch den Beschuss mit fs-Laserpulsen nicht nur teilweise entfernt wurden, sogenanntes *Laser cleaning*, sondern auch kraterähnliche Löcher in der Substratfläche hinterließen [108]. Dadurch dass die Polystyrol-Nanopartikel nicht-absorbierend sind und die Ablation genau am Kontaktpunkt zwischen PS-Kugel und Substratfläche stattfindet, wurde von den Autoren auch eine fokussierende Wirkung der NP diskutiert (sphärische Linse). LEIDERER et al. zeigen eindrucksvoll in [109], wie die Nahfeldverteilung um metallische Nanostrukturen in die Substratoberfläche eingebrannt werden können. Mit dieser Methode konnten die Autoren die Nahfelder mit einer örtlichen Auflösung, die wesentlich kleiner ist als die benützte Wellenlänge selbst, direkt abbilden. Details und mögliche Anwendungen sind in [108, 110, 111, 112, 113] zu finden. Offenbar liegen keine thermisch diffusive Prozesse vor. Denn solche würden die Abbildung der Nahfelder in das Substrat verhindern, zumindest jedoch stark verschmieren. Es ist also anzunehmen, dass dieser Ablationsprozess rein elektrodynamischer Natur ist, so dass man hier von einer nicht-thermischen Ablation sprechen darf. Es stellt sich die Frage, inwieweit die Nahfelder an der Oberfläche von Nanostrukturen die Nanostrukturen selbst modifizieren können.

### 2.3.4 Kohärente Phononmoden

Ein wichtiges Ziel der Nanostruktur-Forschung ist es zu verstehen, wie die Materialeigenschaften von ihrer Größe und Form abhängen. Nanopartikel (und Quanten-Dots) sind Materieteilchen, die einen dreidimensionalen, d.h. den höchsten Grad an geometrischen Einschluss aufweisen (*3D confinement*). Es ist also zu erwarten, dass solche Strukturen besondere phononische Eigenschaften haben werden. Durch zeitaufgelöste Spektroskopie werden physikalische Eigenschaften nanometrischer Objekte gemessen, wie die  $(e^-, ph)$ -Kopplung, Wärmedissipation und die elastischen Moduli. Messungen der  $(e^-, ph)$ -Kopplung und der Wärmedissipation sind wichtig für mögliche Anwendungen, in denen elektrische und thermische Leitung vorkommen. Durch das Heizen mit einem fs-Laser kommt es zur deltaförmigen Expansion des NP innerhalb der charakteristischen Zeit  $\tau_{e,ph}$ . Dies triggert auch *kohärente Vibrationen* des NP, die den  $(ph, ph)$ -Ast, das heißt die Kühlkurve  $v$  in Bild 2.4b) überlagern. Ist das Partikel (quasi-)frei und geht man von einer homogenen Aufheizung aus (bei  $2R \ll \lambda$  gegeben), so wird ausschließlich die sphärisch symmetrische Expansionsmode (*breathing-Mode*) angeregt (Teilbild  $v$ ) in Bild 2.4a). Die breathing-Mode verändert das Volumen des NP und damit die  $e^-$ -Dichte, d.h. die dielektrische Funktion. Das optische Probe-Signal wird dadurch entsprechend moduliert [114, 115, 116, 117, 118, 119]. Die Periode der Modulation hängt von der Größe und Form des NP ab, sowie von den elastischen Konstanten und äußeren Randbedingungen. Ganz im Gegensatz zur optischen Pump/Probe-Spektroskopie wird in Röntgen-Streuexperimenten die Modulation der Gitterkonstante in einer bestimmten kristallographischen Richtung direkt gemessen. Darüberhinaus werden praktisch alle transienten Gitterdeformationen, die nicht zur Änderung der optischen Eigenschaften beitragen und damit von optischen Spektroskopiemethoden nicht detektiert werden können, ebenfalls erfasst. Berechnungen im Rahmen der Kontinuumsmechanik, die von LAMB Ende des 19. Jahrhunderts durchgeführt worden sind [120], ergeben für die Periode der symmetrischen breathing-Mode für eine freie und elastische homogene Kugel:

$$T_n = \frac{2\pi}{\chi_n \cdot c_L} \cdot R \quad (2.19)$$

mit

$R$  : Radius, nm

$\chi_n$  : Moden-Eigenwert definiert durch

$$\chi_n \cdot \cot(\chi_n) = 1 - \left( \frac{\chi_n c_L}{2 c_T} \right)^2 \quad (2.20)$$

wobei  $n$  die  $n$ -te Nullstelle bezeichnet

$c_L$  : longitudinale Schallgeschwindigkeit

$$c_L(T) = (3.36276 - 0.00024 \cdot T) \text{ nm/ps, } T \text{ in Kelvin} \quad (2.21)$$

$c_T$  : transversale Schallgeschwindigkeit

$$c_T = 1.2 \text{ nm/ps} \quad (2.22)$$

Mit Materialwerten von Volumen-Gold erhält man für die fundamentale ( $n = 0$ ) Harmonische der breathing-Mode den Wert  $\chi_0 = 2.952$ . Im Anhang G befinden sich mehr Informationen zu den Schwingungseigenmoden einer freien, elastischen und homogenen Kugel. Messungen der breathing-Mode haben gezeigt, dass die elastischen Konstanten von Gold-Nanopartikeln bis in den Bereich von  $R=8$  nm mit denen von Bulk-Gold sehr gut übereinstimmen. Schwingungen für NP kleiner als 8 nm wurden bisher nicht beobachtet. Prinzipiell sollten die elastischen Konstanten für sehr kleine NP kleiner werden und damit die entsprechenden Frequenzen ebenfalls. Dies konnte bisher nur in Halbleiter-NP nachgewiesen werden [119]. In der Tat erwartet man für Gold-NP mit  $R \leq 4$  nm keine kohärenten Phononen, da die Zeitskala der deltaförmig Gitteraufheizung größer wird als die fundamentale Phononmode des NP:  $\tau_{e,ph} \geq T_0$ . Mit dem ungefähren maximalen Wert  $\tau_{e,ph}^{max} \approx 3$  ps und  $c_L \approx 3.29$  nm/ps folgt aus der Abschätzung

$$3\text{ps} \leq R_{min} \frac{2\pi}{2.95 \cdot c_L}$$

der minimale Radius zu ca. 4.6 nm. Diese Abschätzung basiert auf der Tatsache, dass  $\tau_{e,ph}$  zwar eine Funktion<sup>10</sup> von  $T_e$  und damit von der Anregungsstärke ist, aber nicht von der Größe des NP [18].

Die gemessene Dämpfung der kohärenten Vibrationen der NP, wie in Bild 2.4b) zu sehen ist, wird hauptsächlich durch die Polydispersität der NP-Probe verursacht, da die verschiedenen großen NP mit verschiedenen Frequenzen vibrieren und es deshalb zu einer Dephasierung des Mess-Signals kommt. Die echte physikalische Dämpfung erfolgt durch den mechanischen Kontakt zwischen NP

---

<sup>10</sup>Es gilt  $\tau_{e,ph} \sim T_e$

und Medium und durch Wärmedissipation in die Umgebung. Der Einfluss des Wärmetransfers ist jedoch vernachlässigbar, da  $\tau_{th} \gg \tau_p$  ist.

$$\begin{aligned} \text{Polydispersität} &\sim e^{-t^2/\tau_p^2} \quad (\text{inhomogene Dämpfung}) \\ \text{Wärmetransfer} &\sim e^{-t/\tau_{th}} \quad (\text{extrinsische Dämpfung}) \end{aligned}$$

HARTLAND zeigt in [21] wie aus der Messung der Dämpfungszeit  $\tau_p$  ziemlich akkurat auf die Größenverteilung in der NP-Probe geschlossen werden kann.



# Kapitel 3

## Herstellung und Charakterisierung von NP

### 3.1 Das Turkevich-Verfahren

Die Gold-NP werden nach dem nass-chemischen Verfahren von TURKEVICH hergestellt [121, 122]. Dieses Verfahren ist besonders einfach und ermöglicht die Herstellung von NP im Größenbereich zwischen 9 und 120 nm. Für die vorliegende Arbeit wurde ein doppelwandiges Reaktionsgefäß aufgebaut, welches durch einen Thermostaten (HAAKE F3) temperiert wird, Bild 3.2. Durch die fast vollständige Umspülung der eigentlichen, inneren Reaktionskammer mit einem Wasser-Glycerin-Gemisch wird eine sehr homogene Temperaturverteilung erreicht. Dadurch wird eine gleichmäßig verteilte Nukleationsrate der Goldcluster im Gesamtvolumen erreicht, was aber die Polydispersität der Probe verringert. Beim TURKEVICH-Verfahren wird eine wässrige Goldhydrochlorat-Lösung auf 100 °C erhitzt und durch Zugabe einer gewissen Menge Natriumzitat-Lösung definierter Konzentration reduziert. Während der gesamten Reaktion wird die Flüssigkeit mit teflonbeschichteten Magnetstäbchen stark verwirbelt, um eine gute und schnelle Durchmischung des Reduktionsmittels zu gewährleisten. Das Konzentrationsverhältnis von Gold zu Zitat  $\hat{c} = c_{Au}/c_{zit}$  ist entscheidend für die endgültige Größe der NP, da das Reduktionsmittel Zitat gleichzeitig als Stabilisator wirkt, indem es eine elektrische Doppelschicht um die NP bildet und so das Gold-Hydrosol vor einer Ausfällung bewahrt [123]. Die Nukleation und das Wachstum von Nanopartikeln in wässrigen Lösungen ist prinzipiell verstanden. Die Partikelformation läuft in mehreren Stufen ab, doch werden die einzelnen Stufen noch verschiedentlich interpretiert. In [124] wird durch zeit-aufgelöste optische Spektroskopie die Entwicklung des Plasmonpeaks und der Extinktion verfolgt. Es lassen sich so grob vier Stufen erkennen. In Bild 3.1 sind Plasmonpeakposition und Extinktion bei 410 nm Wellenlänge als Funkti-

on der Reaktionszeit dargestellt. Die vier Stufen sind ebenfalls eingezeichnet und lassen sich folgendermaßen interpretieren. Nachdem das Reduktionsmittel in die Gold-Lösung eingebracht worden ist, bilden sich aus den reduzierten Goldionen sehr schnell kleine Cluster mit Durchmessern kleiner als einem nm. Diese Stufe 1 ist spektroskopisch durch eine sehr breite Verteilung beobachtbar und zeigt eine sehr schwache Extinktion. Erst die nun erfolgende Agglomeration der Cluster zu kleinen Nanopartikeln, bildet einen schmalen Plasmonpeak aus. Diese zweite Stufe entspricht einer Kondensations- oder Wachstumsphase der Partikel. In der Stufe 2 sieht man, dass der Plasmonpeak innerhalb weniger Sekunden eine starke Blauverschiebung erleidet. In Stufe 3 verschiebt sich die Plasmonresonanz kurzfristig zu größeren Wellenlängen hin, was man allgemein mit einer Vergrößerung der Nanopartikel erklärt. Diese Vergrößerung kann aber auf zwei Arten geschehen. Treffen vollständig reduzierte Nanopartikel aufeinander, so kann es zur Fusion kommen und damit zur Bildung echter, sphärischer Nanopartikel. Ihre Polykristallinität kann nun auf diese Art sehr gut erklärt werden. Bei der anderen Art treffen unvollständig reduzierte Nanopartikel aufeinander und bilden ein schwach gebundenes, poröses Konglomerat, das auch wieder zerfallen kann. Die Stufe 4 wird durch eine stetig wachsende Extinktion begleitet (rote und blaue Kurve in 3.1a), was zeigt, dass noch immer Goldcluster oder -NP wachsen oder kompaktifizieren und so den Vorrat an Goldatomen langsam aufbrauchen. In dieser letzten Phase bilden sich die Nanopartikel immer besser aus und verringern dadurch kontinuierlich die anfangs sehr breite Größenverteilung. Dies führt zu einer wesentlichen Verschärfung der Plasmonresonanz, siehe Bild 3.1b). Die Verschärfung der Plasmonresonanz überwiegt die Rotverschiebung durch das schwache Anwachsen der Nanopartikel und führt insgesamt zu einer langsamen Blauverschiebung während der letzten Stufe.

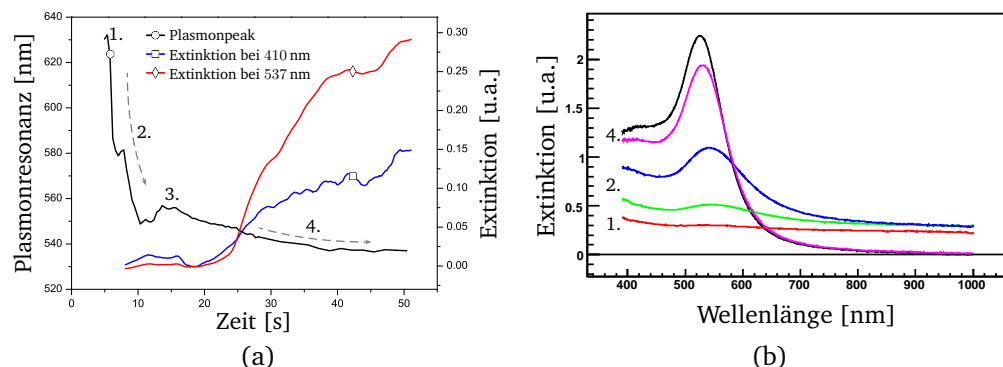


Abbildung 3.1: (a) Zeitliche Entwicklung der Plasmonpeakposition und der Extinktion bei zwei Wellenlängen (Interband: 410 nm, blaue Kurve und Plasmonresonanz: 537 nm, rote Kurve) während der Nukleation und des Wachstums von Gold-NP bei der Turkevich-Methode (b) Extinktion bei den Stufen 1, 2 und 4.



Abbildung 3.2: Doppelwandiges Reaktionsgefäß zur Herstellung von Metall-NP. In der inneren Reaktionskammer befindet sich Gold-Hydrosol mit 20 nm durchmessenden NP. Die innere Reaktionskammer wird von einem Wasser-Glycerin-Gemisch bei konstanter Temperatur von ca. 105 ° umspült. Die so geschaffene homogene Temperaturverteilung in der Gold-Lösung und eine starke Verwirbelung sorgen für eine gleichmäßige Reduktionsrate der Goldionen im gesamten Volumen. Dadurch lässt sich in gewissen Grenzen die Größenverteilung der Gold-NP kontrollieren.

Zur Herstellung von ca. 100 ml Gold-Hydrosol werden 95 ml Goldhydrochlorat-Lösung mit einer Konzentration zwischen 0.4 und 1.2 mM und 5 ml Natriumzitat-Lösung mit verschiedenen Konzentrationswerten verwendet. Die vorgeheizte Zitat-Lösung wird mit einer Pipette bei Erreichen von 100 °C zügig in die Innenkammer eingespritzt. Nach kurzer Zeit zeigt sich eine charakteristische Sequenz von Farbumschlägen: helles gold-gelb → grau-schwarz → grau-blau → dunkles violett → helles oder dunkles rot. Je nach Konzentrationsverhältnis bleibt die Reaktion bei der dunkel-violetten Phase (großer  $\hat{c}$ -Wert) stehen. Generell bedeutet ein kräftiges rubinrot (kleiner  $\hat{c}$ -Wert), dass kleine Gold-NP zwischen 9 und 30 nm Durchmesser vorliegen. Verfärbt sich die Lösung nach der dunkel-violetten Phase ins trüb-oranger, so liegen Nanopartikel mit Durchmessern um oder größer als 100 nm vor. Ab ungefähr 94 nm Durchmesser trägt nämlich die Lichtstreuung zur Extinktion mehr bei als die Lichtabsorption, siehe dazu Bild A.6. Nach insgesamt 15 Minuten unter ständigem Rühren wird das Gold-Hydrosol umgegossen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

## 3.2 Optische Spektroskopie und Elektronenmikroskop-Analyse

Nach Auskühlung wird das Hydrosol spektroskopisch untersucht. Bild 2.1a) (Seite 20) zeigt die Extinktionsspektren von vier Gold-Hydrosol-Proben, die nach dem TURKEVICH-Verfahren hergestellt wurden. Durch Variation des Konzentrationsverhältnisses  $\hat{c} = c_{Au}/c_{zit}$  erhält man Extinktionsspektren mit verschiedenen Positionen der OPR. Diese entsprechen aber bestimmten Größen der NP. Je größer die NP, desto stärker rot-verschoben ist die OPR. Abbildung 3.3 zeigt nach einer eingehenden Analyse die Relation zwischen OPR und Radius der NP.

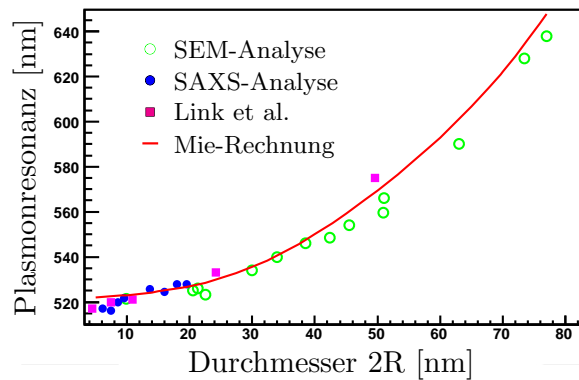


Abbildung 3.3: Relation zwischen Oberflächenplasmonresonanz und Partikelgröße [124]. Daten aus SEM-Analysen, Röntgen-Kleinwinkel-Streuanalysen und einem theoretischen Fit nach der Mie-Theorie. Zum Vergleich sind Daten von Link et al. eingefügt worden.

Mit SEM-Analysen werden die Durchmesser der einzelnen NP direkt ermittelt. Dazu werden die NP aus der Lösung auf funktionalisierte Silizium-Wafer adsorbiert [26]. Nachfolgend werden die einzelnen Schritte beschrieben:

- Silizium-Wafer-Stückchen ( $1 \times 1$  cm) werden ca. eine Stunde in Azeton (99%, p.a.) in der Ultraschall-Wanne vorgereinigt.
- Die Wafer-Stückchen werden nun für ca. 1 bis 2 Stunden in Pyranha-Säure (60% Schwefelsäure und 40% Wasserstoff-Peroxid) geätzt, um die Oberfläche zu hydrophilisieren
- Anschließend werden die Wafer-Stückchen für ca. 20 Minuten in eine 10%ige APTMS-Ethanol- oder MPTMS-Ethanol-Lösung getaucht. Dieser Schritt führt zur Adsorption eines kovalent gebundenen Siloxan-Films.

- Im letzten Schritt werden nun die Silizium-Wafer für 30 bis 120 Minuten in das Gold-Hydrosol getaucht. Dies führt zur Adsorption der Gold-NP, die mit den Amino-Endgruppen des APTMS-Films bzw. mit den Thiol-Endgruppen<sup>1</sup> des MPTMS-Films eine starke Bindung eingehen.

Zwischen jedem Präparationsschritt werden die Silizium-Proben mit einfach deionisiertem Wasser ausgiebig gespült und mit Stickstoff-Gas getrocknet. Vor allem vor dem letzten Schritt ist es unbedingt notwendig die Silizium-Wafer vollständig vom Ethanol zu befreien und gut zu trocknen. Bild 3.4a) zeigt eine SEM-Aufnahmen von Gold-NP auf Siliziumsubstrat und Bild 3.4b) die Verteilung der Partikeldurchmesser.

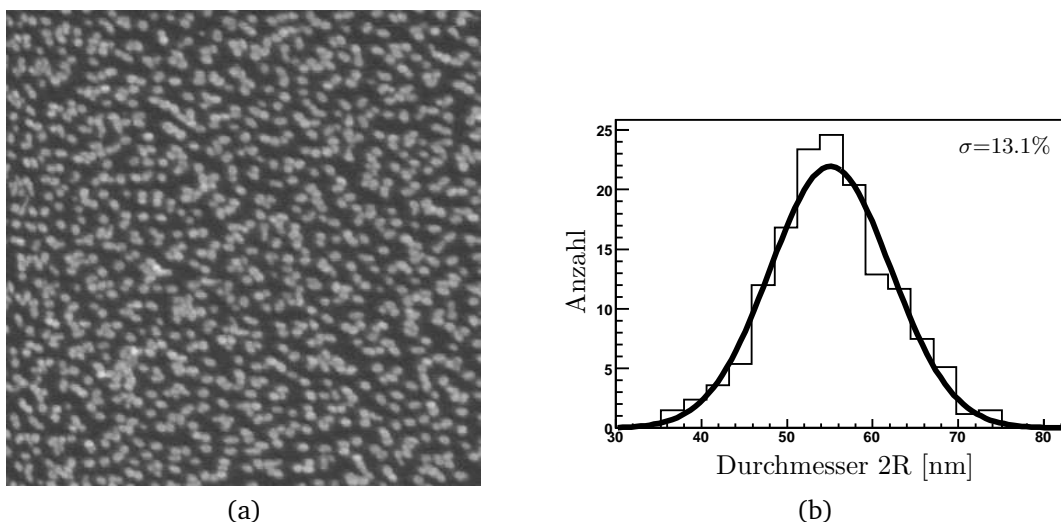


Abbildung 3.4: SEM-Bildanalyse: (a) SEM-Bild von Gold-NP-Monolage auf Silizium. (b) Histogramm der gemessenen Durchmesser mit Gaußscher Verteilung und einer Polydispersität von ca. 13.1%

Eine Auswertung der SEM-Aufnahmen durch Histogrammieren der Durchmesser der NP ergibt den mittleren Durchmesser und die Gaußsche Größenverteilung mit typischen Werten von 12 – 16%. Die TURKEVICH-Methode ist im Allgemeinen nicht geeignet noch bessere Größenverteilungen, d.h. kleinere Polydispersitäten zu erreichen. Für Experimente, die kleine Größenverteilungen erfordern, wurden die Goldkolloide von der Firma *BBI* gekauft. Diese Proben besitzen mit einer nominellen Polydispersität von nur 8% bis zu einem Durchmesser von 150 nm sehr hohe Qualität.

---

<sup>1</sup>APTMS: 3-Aminopropyl-trimethoxysilan       $\text{N} \sim \text{Si} - (\text{O} - \text{CH}_3)_3$   
MPTMS: 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan       $\text{S} \sim \text{Si} - (\text{O} - \text{CH}_3)_3$

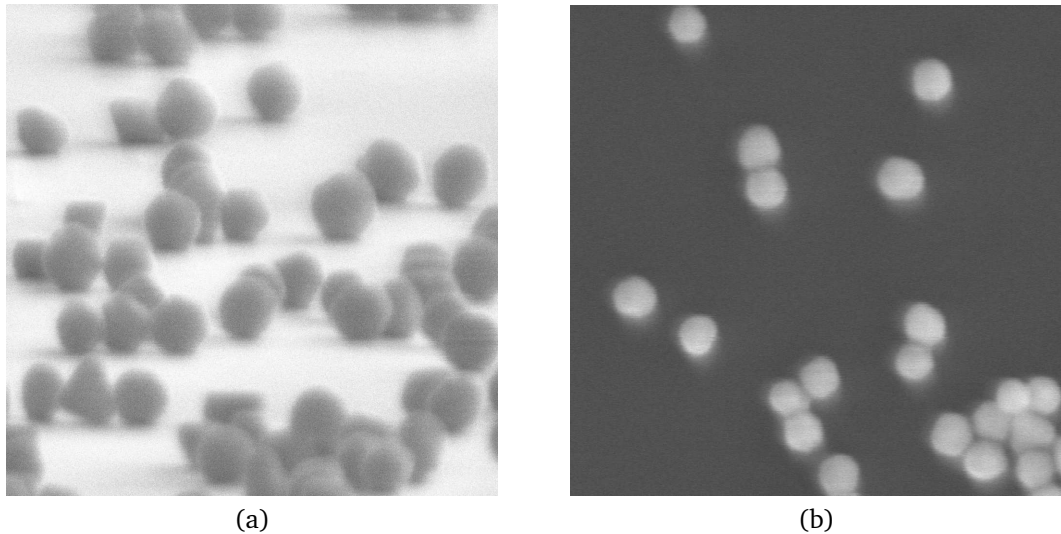


Abbildung 3.5: SEM-Bildanalyse: 100 nm Gold-NP von BBI auf Siliziumsubstrate. (a) Schrägaufnahme (Winkel 89°) und (b) Aufnahme von oben (Winkel 0°).

In Bild 3.5a) kann man an einigen NP die Facettierung der Partikeloberfläche erkennen. Röntgen-Beugungsmessungen zeigen, dass die NP vorzugsweise auf einer Facette liegen. Im CCD-Streubild 4.14b) ist dies an der erhöhten Bragg-Intensität in spekulärer Position zu erkennen. Die Facetten sind vorwiegend (111)-Ebenen des fcc-Goldgitters. Weiterhin zeigen Röntgen-Beugungsanalysen, dass die NP polykristallin sind. Aus der Halbwertsbreite der Bragg-Peaks können mit Hilfe der Scherrer-Formel die mittlere, lineare Dimension  $L$  der Kristallite berechnet werden:

$$L = 0.9 \cdot \frac{\lambda}{\text{FWHM} \cdot \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

Mit typischen Werten  $\text{FWHM} = 2.0 - 3.5 \text{ mrad}$  für ein 100 nm durchmessendes Gold-NP und dem Bragg-Winkel  $\theta = 10.5^\circ$  für die (111)-Ebene bei  $\lambda = 0.826 \text{ \AA}$  ergeben sich Kristallitgrößen zwischen 40 und 20 nm. Das heißt, dass ein 100 nm durchmessendes Gold-NP im Mittel aus ca. 15 bis 125 Kristalliten besteht.

Die Polykristallinität ist in TEM-Aufnahmen durch die Kontrastvariation innerhalb der NP leicht erkennbar. Außerdem zeigt es sich, dass die selbst hergestellten NP selten wirklich sphärisch sind. Die numerische Exzentrizität der Probe in Bild 3.6 beträgt ca. 0.6. Dazu tragen vor allem die großen NP bei, die fast ausnahmslos ellipsoidal sind.

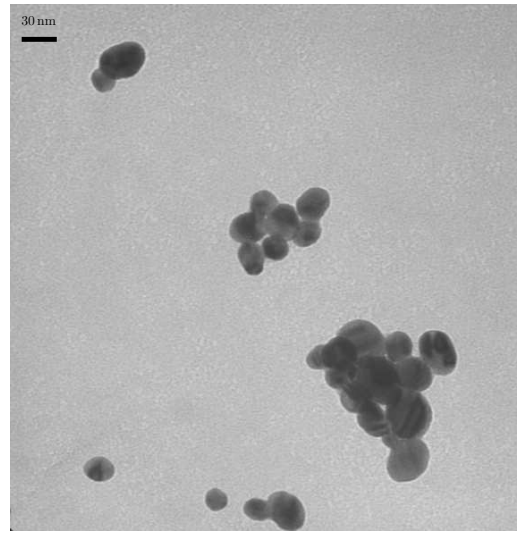
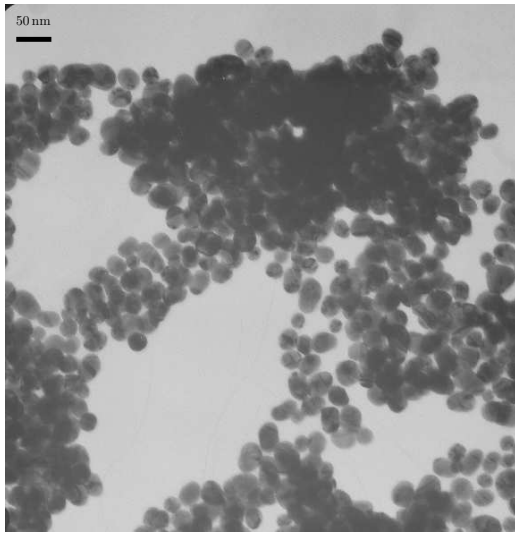


Abbildung 3.6: TEM-Aufnahmen einer polydispersen Gold-Hydrosolprobe. Der mittlere Radius beträgt ca. 33 nm.

### 3.3 Materialien

Für die Röntgen-Streuexperimente an den Goldkolloiden in Wasser werden die nach dem Turkevich-Verfahren hergestellten Gold-Hydrosole ohne weitere Behandlung benützt. Zur Herstellung von Goldnanopartikel-Monolagen auf Glassubstrate wird dasselbe Verfahren benützt wie in Kapitel 3.2. Bild 3.7 zeigt ein Glassubstrat mit einer Monolage von 30 nm großen Gold-NP. Die Immersionszeit betrug 1 Stunde. Die Glassubstrate stammen von der Firma *Menzel-Gläser* und sind übliche Objektträger ( $26 \times 76$  mm) mit 1 mm Stärke bzw. Deckgläser ( $24 \times 60$  mm) mit 0.14 mm Stärke. Die dicken werden für Röntgen-Streuexperimente in Reflexionsgeometrie und die dünnen für Röntgen-Streuexperimente in Transmissionsgeometrie benützt.

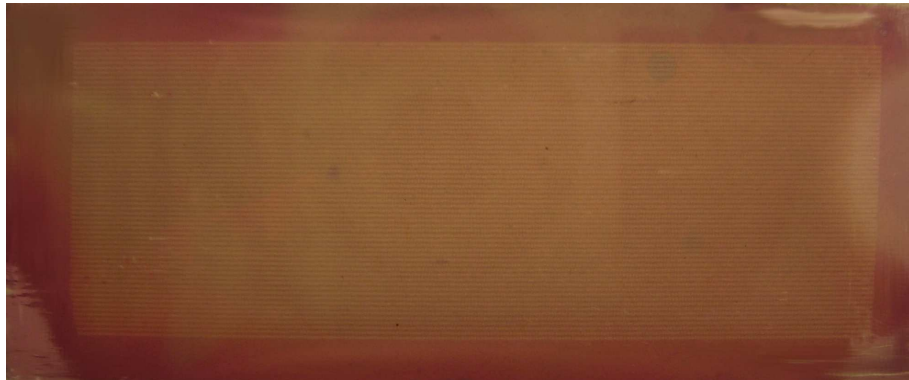


Abbildung 3.7: Glassubstrat mit 30 nm-Goldnanopartikel-Monolage: 0.14 mm starkes Glassubstrat für Röntgen-Streuexperimente in Transmissionsgeometrie. Auf dem Substrat erkennt man gut das durch den Laser rechteckig abgerastete Gebiet. Siehe dazu Kapitel 4.5

# Kapitel 4

## Experimenteller Aufbau und Methoden

### 4.1 Der Messplatz

Der Messplatz (*beamline*) ID09B am europäischen Synchrotron ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble (Frankreich) ist für zeitaufgelöste Röntgen-Streuexperimente in der makromolekularen Kristallographie und für Flüssigkeiten konstruiert worden. Der fokussierte, monochromatische Röntgenstrahl kann für zeitaufgelöste Debye-Scherrer-Beugung an Metall-NP genutzt werden. In polychromatischer Betriebsart (*white beam*) wird die Undulatorstrahlung ohne Monochromator auf die Probe fokussiert und für zeitaufgelöste Laue-Beugung an Proteinmolekül-Kristallen sowie für Kleinwinkel- und diffuse Flüssigkeitsstreuung genutzt. Bild 4.1 zeigt schematisch den Aufbau des Messplatzes mit den wichtigsten Komponenten und einige Längenangaben [125]. An der sogenannten *straight section* der Beamline ID09B steht der Undulator U17. Undulatoren werden speziell an die Anforderungen der jeweiligen Beamline angepasst. U17 besitzt 235 magnetische Pole mit einer magnetischen Periode von 17 mm bei einer Gesamtlänge von 2 m. Da U17 ein In-Vakuum-Undulator ist, kann der Abstand zwischen der oberen und der unteren Polreihe (*gap*) bis auf minimale 6 mm zugefahren werden. Das Emissionsspektrum des Undulators kann so an die Erfordernisse des Experiments angepasst werden. Je kleiner der Gap ist, desto kleiner ist die kritische Energie des Undulators, aber gleichzeitig desto höher der Photonenfluss. Bild 4.2a) zeigt das Emissionsspektrum des Undulators U17 bei verschiedenen Gap-Werten mit den charakteristischen, asymmetrischen Peaks der 1. Harmonischen und Bild 4.2b) zeigt die Peakflüsse als Funktion der kritischen Energie.

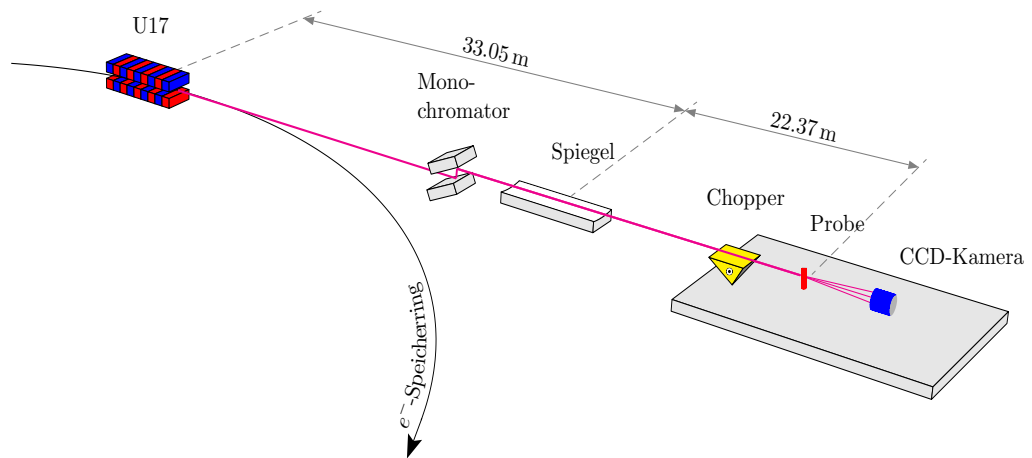


Abbildung 4.1: Die wichtigsten Elemente des Messplatzes ID09B: Die Elektronenpakete (6 GeV) kreisen mit fast Lichtgeschwindigkeit im Speicherring (Umfang: 844 m) und produzieren im Undulator U17 einen stark in Vorwärtsrichtung gerichteten Röntgenstrahl. Bevor er auf den Monochromator und den Spiegel trifft, wird er mit Hilfe von horizontalen und vertikalen Blenden und Filtern (nicht eingezeichnet) konditioniert. Der Spiegel fokussiert den Strahl, so dass er durch den Chopper-Tunnel passt und auf die Probe trifft. Der 2D-CCD-Detektor sammelt dann die gestreute Strahlung. Chopper, Probe, Detektor und der Laser (siehe Bild 4.6) befinden sich auf dem Tisch in der Experimentalhütte (*experimental hut*).

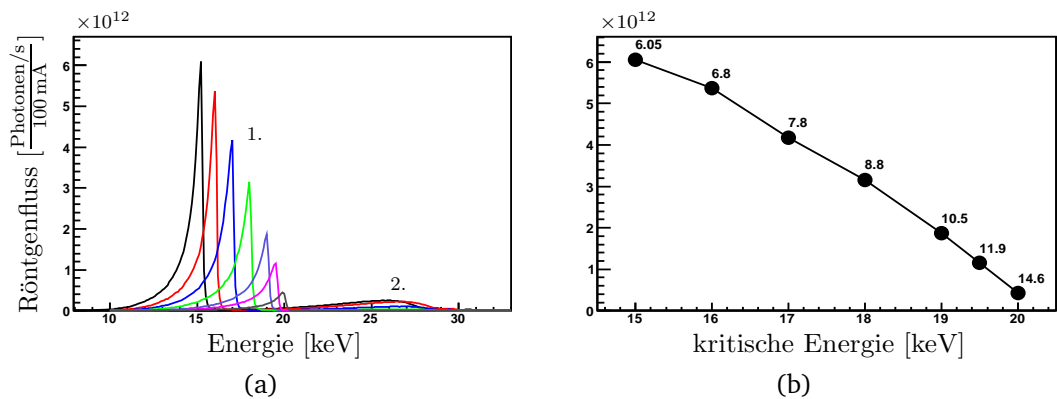


Abbildung 4.2: (a) Undulator-Spektrum für verschiedene Gap-Werte. Auffälligstes Merkmal des Spektrums ist der asymmetrische Peak mit einer abrupten Kante. Diese sogenannte kritische Energie kann durch Änderung des Gaps zu kleineren oder höheren Werten hin verschoben werden. Es folgen die breite, zweite Harmonische und noch eine beträchtliche Intensität der dritten Harmonischen bei sehr hohen Energien um 45 keV (im Graphen nicht sichtbar). (b) Peakflüsse der ersten Harmonischen als Funktion der kritischen Energie. Die Zahlen an den Datenpunkten geben den Gap des Undulators in Millimeter an.

Jedes Elektronenpaket erzeugt im Undulator einen Röntgenpuls mit einem Spektrum von Harmonischen wie sie im Bild 4.2a) zu sehen sind. Die Länge

des Röntgenpulses ergibt sich aus der Länge des Elektronpaketes. Diese beträgt typischerweise ca. 3 cm, d.h also 100 ps und hängt von seiner Ladung ab. Je geringer die Ladung, desto kürzer ist auch der Puls. Während der gesamten Lebensdauer des Elektronpaketes im Speicherring nimmt seine Ladung stetig ab, so dass kurz vor einem Wiederauffüllen des Speicherrings (*refill*) eine Röntgenpulslänge von sogar ca. 60 ps genutzt werden kann. Da die Umlaufdauer eines Elektronpaketes (*bunch*) im Speicherring  $2.816 \mu\text{s}$  beträgt, erzeugt ein Elektronpaket Röntgenpulse mit einer Rate von 355 kHz. Bei einer Gesamtstromstärke im Speicherring von maximal 200 mA würde U17 2.74 kW an Leistung produzieren. Um die Wärmelast auf die optischen Instrumente zu vermindern, wird der Röntgenstrahl zunächst durch Blenden vom diffusen Halo bereinigt und mit verschiedenen Absorbieren der unerwünschte niederenergetische Teil des Spektrums entfernt. Dann trifft der Röntgenstrahl auf den Doppel-Monochromator<sup>1</sup>, der für den polychromatischen Modus aus dem Strahl gefahren werden kann. Die spektrale Bandbreite wird vom Monochromator von mehr als 3% auf nur  $1.4 \cdot 10^{-4}\%$  reduziert, siehe Bild 4.3.

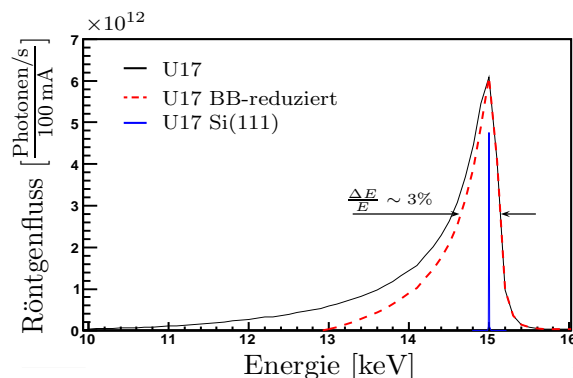


Abbildung 4.3: Spektrum des Undulators bei einem Gap von 6.05 mm (schwarze Kurve). Durch Al-Filter und Zufahren von Blenden kann die Bandbreite ( $BB = \Delta E/E$ ) reduziert werden. Dies säubert den niedrigerenergetischen Teil ein wenig, ohne den Peakfluss zu beeinträchtigen (rot gestrichelte Kurve). Das bandbreiten-reduzierte Spektrum wird für Kleinwinkel- und diffuse Weitwinkelstreuung benützt. Der Monochromator liefert einen hochmonochromatischen Röntgenstrahl bei  $0.8266 \text{ \AA}$  Wellenlänge (15 keV). Die monochromatische Bandbreite beträgt nur  $1.4 \cdot 10^{-4}\%$  (blaue Kurve).

Der hoch monochromatische Strahl fällt dann unter einem Winkel von 2.68 mrad auf den toroidalen Spiegel<sup>2</sup>, der das Röntgenlicht auf die 22.4 m entfernte Probe fokussiert. Die Spiegelform wird durch eine starke Krümmung senkrecht zum Strahl für die horizontale Fokussierung und durch eine sehr

<sup>1</sup>Channel-Cut (111)-Siliziumkristall

<sup>2</sup>Länge: 1000 mm Breite: 114 mm Höhe: 52 mm

leichte Krümmung parallel zum Strahl für die vertikale Fokussierung bestimmt. Der Fokus hat am Probenort idealerweise eine Größe von  $100 \times 60 \mu\text{m}$  [126], verschlechtert sich aber mit zunehmender Wärmelast. Auf den Spiegel treffen ca. 550 W an Leistung, wobei ungefähr ein Viertel absorbiert wird. Der Spiegel besteht aus einem SiC-beschichteten Graphitblock mit zusätzlicher Platinbeschichtung und wird sehr aufwendig durch Kupferplatten, die in flüssige Indium-Gallium-Bäder getaucht sind, effizient gekühlt. Für weitere Informationen wird auf [125, 127] und [128] verwiesen.

## 4.2 Funktionsweise des Choppers und Füll-Modi des $e^-$ -Speicherrings

Die Röntgenpulsrate von 355 kHz ist natürlich viel zu hoch für jeden verstärkten fs-Laser. Daher werden aus der hochfrequenten Sequenz der Röntgenpulse einzelne Pulse mit 986.3 Hz extrahiert. Die Extraktion wird auf mechanischem Wege durchgeführt, indem ein Hochgeschwindigkeits-Chopper mit 986.3 Hz rotiert und dabei den Großteil der Röntgenpulse absorbiert. Der Verstärker des fs-Laser kann nun bei 986.3 Hz Pulsrate betrieben werden, wobei die Laserpulse computergesteuert mit einer zeitlichen Verzögerung von einigen ps bis hin zu Sekunden auf die extrahierten Röntgenpulse synchronisiert werden können. Um die hochgenaue Synchronisation zwischen Laser und Chopper zu erreichen, müssen beide auf eine gemeinsame Taktfrequenz bezogen werden, welche sinnvollerweise von den Radiofrequenz-Kavitäten (RF) des Speicherrings selbst stammt. Für weitere Informationen über die Röntgen-Laser-Synchronisation sei auf [128] verwiesen.

Der Chopper (Bild 4.4a) besteht aus einem dreieckigen Titan-Rotor, der in einem evakuierten Stahlgehäuse auf magnetischen Lagern rotiert. Die Synchronisationsgenauigkeit zum Synchrotron liegt bei ca. 10 ns und erlaubt daher eine saubere Extraktion einzelner Röntgenpulse. Der Titan-Rotor besitzt dazu auf einer Seite zwei Tunnelaufsätze durch die die zu extrahierenden Pulse transmittiert werden (Bild 4.4b). Alle anderen Pulse werden vom Rotor absorbiert. Jedoch muss aufgrund der geforderten Präzision sichergestellt werden, dass sich der Rotor nicht über  $35^\circ\text{C}$  erhitzt. Aufgrund des trapezförmigen Querschnitts des Tunnels (kleines Photo in Bild 4.4b), kann durch Verschieben des Choppers senkrecht zum Strahl die Tunnelhöhe und damit die Öffnungszeit des Tunnels zwischen 100 ns und  $1.88 \mu\text{s}$  variiert werden.

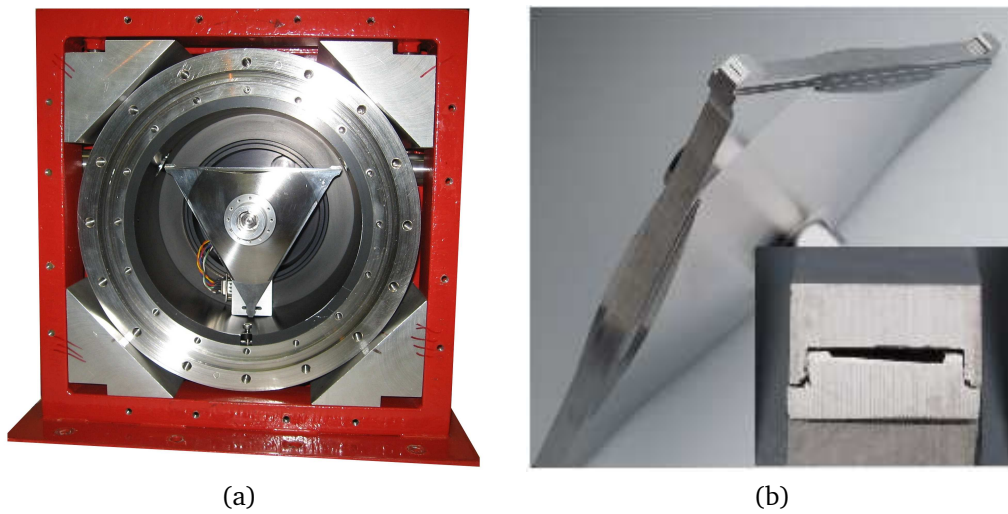


Abbildung 4.4: Der Jülich-Chopper. (a) Dreieckiger Titan-Rotor und Pick-Up-Elektrode im Stahlgehäuse (b) Nahaufnahme des Rotors mit den beiden kleinen Tunnelstücken an den Ecken der oberen Kante. Das eingefügte Bild zeigt das trapezförmige Profil des Tunnels.

Bei der Rotationsfrequenz von 986.3 Hz kann prinzipiell jede 1.014 ms ein Röntgenpuls auf die Probe transmittiert werden, jedoch eignen sich nur drei Speicherring-Füllmodi (Bunch-Modi) für den Chopper:

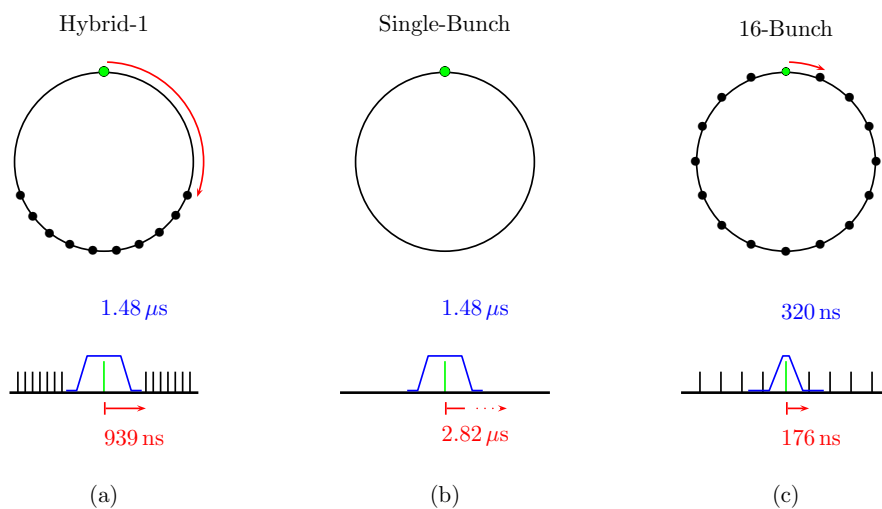


Abbildung 4.5: oben: Bunch-Modi des Speicherrings, unten: Puls-Struktur der Bunch-Modi. Die grüne Linien stellen die zu extrahierenden Pulse dar, die schwarzen Pulse dagegen die vom Chopper abgeblockten. Die blauen Kurven stellen die zeitlichen Öffnungsprofile des Choppers dar und die blaue Zahlen sind die maximal erlaubten Öffnungszeiten (FWHM-Werte). Die roten Zahlen geben die Zeiten zwischen dem zu extrahierenden Puls (grün) und dem nächsten unerwünschten Puls an.

Die obere Reihe in Bild 4.5 zeigt die Verteilung der einzelnen Elektronenpakete im Speicherring. Die untere Reihe zeigt die Puls-Struktur dieser Bunch-Modi. Im Hybrid-1-Modus steht dem zu extrahierenden Bunch (grüner Punkt, 7 mA) eine Reihe kleinerer Bunches diametral gegenüber. Da bis zum nächsten Bunch 939 ns bleiben, kann die volle erlaubte Öffnungszeit des Choppers genutzt werden (blaues Profil), um den Puls (grün) sauber zu extrahieren und eventuelle, parasitäre Pulse abzublocken. Dieselbe Einstellung des Choppers gilt natürlich auch für den einfachen Single-Bunch-Modus mit nur einem 15 mA starken Elektronenpaket. Im 16-Bunch-Modus sind 16 gleichgroße Elektronenpakete gleichmäßig im Ring verteilt mit je 5.6 mA. Da hier bis zum nächsten Puls nur 176 ns bleiben, darf die Öffnungszeit des Choppers maximal 320 ns betragen. Durch ständiges Messen der Rotorphase mit Hilfe einer Pick-Up-Elektrode und dem Vergleich mit einem speziellen Bunch-Marker-Signal vom Synchrotron wird der Laser genau dann getriggert, wenn die Ankunftszeit des nächsten Röntgenpulses genau in der Mitte des zeitlichen Öffnungsprofils des Chopper-Tunnels zu liegen kommt. Die hochgenaue elektronische Steuerung dieser Prozesse erlaubt einen Jitter zwischen Laser- und Röntgenpuls von weniger als 5 ps [128].

### 4.3 Aufbau in der Experimentalhütte

In der dem Experimentator zugänglichen Experimentalhütte stehen der Laser (regenerativer Ti:Saphir von Coherent Inc. und Spectra Physics), der CCD-Detektor und der Probengoniometer. Hier werden die Proben aufgebaut und der Laser eingestellt, wie z.B. Frequenzverdoppelung, Leistungseinstellung und die Fokussierung. Bild 4.6 zeigt ein vereinfachtes Schema der wichtigsten Komponenten. Der Laser wird in einer SHG-Stufe<sup>3</sup> mit Hilfe eines BBO-Kristalls<sup>4</sup> von 800 nm auf 400 nm frequenzverdoppelt. Die Intensität wird durch eine  $\lambda/2$ -Glan-Laserprisma-Kombination (nicht eingezeichnet) geregelt und anschließend über drei Spiegel auf die Probe gelenkt. Der Laser bildet mit dem Röntgenstrahl in der xz-Ebene einen Einfallswinkel von ca.  $10^\circ$ , so dass ihre Spots fast kollinear aufeinanderfallen.

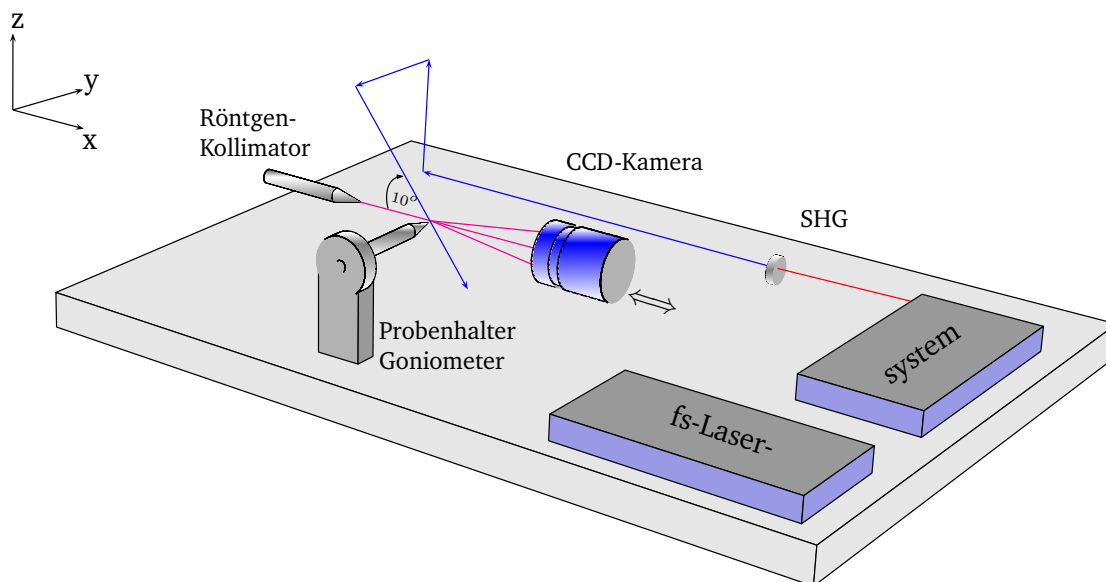


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau in der Experimentalhütte ID09B.

Nachfolgend sind die Daten des Lasers und der CCD-Kamera aufgeführt.

#### Laser:

Diodengepumpter Kerr-Effekt Mode-Locked Ti:Saphir-Laser, dessen optische Kavität auf ein Viertel der RF-Frequenz angepasst ist (88 MHz). Der Oszillator produziert schwache 100 fs Pulse bei 800 nm. Die Pulse werden in einem

<sup>3</sup>Second Harmonics Generation

<sup>4</sup> $\beta$ -Bariumborat ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Chirped Pulse Amplifier gestreckt, verstärkt und bei 986.3 Hz rekomprimiert.

---

Wellenlänge:	800 nm
Leistung:	1.1 mJ/Puls
BBO-Verdopplung:	400 nm
Pumpleistung:	bis 130 $\mu$ J/Puls
Pulslänge:	100 – 150 fs
Spotgeometrie:	280 $\times$ 280 $\mu$ m

---

CCD-Kamera:

16bit Ein-CCD und Ein-Fiberoptik-Taper Kamera von MarCCD (USA) mit Terbium-dotierter  $Gd_2O_2S$ -Szintillatorplatte (40 $\mu$ m).

---

Größe:	133 mm $\varnothing$ mit 2048 $\times$ 2048 Pixel
Demagnifikation:	2.7
Pixelgröße:	64 $\mu$ m
Betriebstemperatur des CCD-Chips:	-70 °C
Quanteneffizienz:	bis 0.9 für 8 – 14 keV
Auslesedauer:	je nach Pixel-Binning bis zu 15 Sekunden

---

Im nächsten Unterkapitel werden die benützten Röntgen-Streutechniken mit den entsprechenden Formeln vorgestellt. Ausführliche Herleitungen und Erläuterungen sind in zahlreichen Monographien, wie zum Beispiel in Guinier [129], Warren [130] oder in Glatter [131] zu finden.

## 4.4 Röntgen-Streutechniken

### 4.4.1 Weitwinkel-Röntgenstreuung (*wide angle Xray scattering, WAXS*)

Diese Methode benützt die Beugung von Röntgenstrahlen am atomaren Gitter der Probe. Die Realraumskala, die mit WAXS untersucht werden kann, liegt typischerweise zwischen 3 und 6 Å. Beim Debye-Scherrer-Verfahren wird ein monochromatischer Röntgenstrahl auf eine polykristalline Probe geführt und die sogenannten Debye-Scherrer-Ringe detektiert. Die Gold-NP sind im Allgemeinen polykristallin und darüberhinaus sind sie zufällig räumlich orientiert, so dass sie ein polykristallines Material darstellen. Daher werden die NP ebenfalls einen oder mehrere Debye-Scherrer-Ringe erzeugen. Bild 4.7a) zeigt ein Streubild auf dem der (111)-Ring und der schwache (200)-Ring zu erkennen sind.

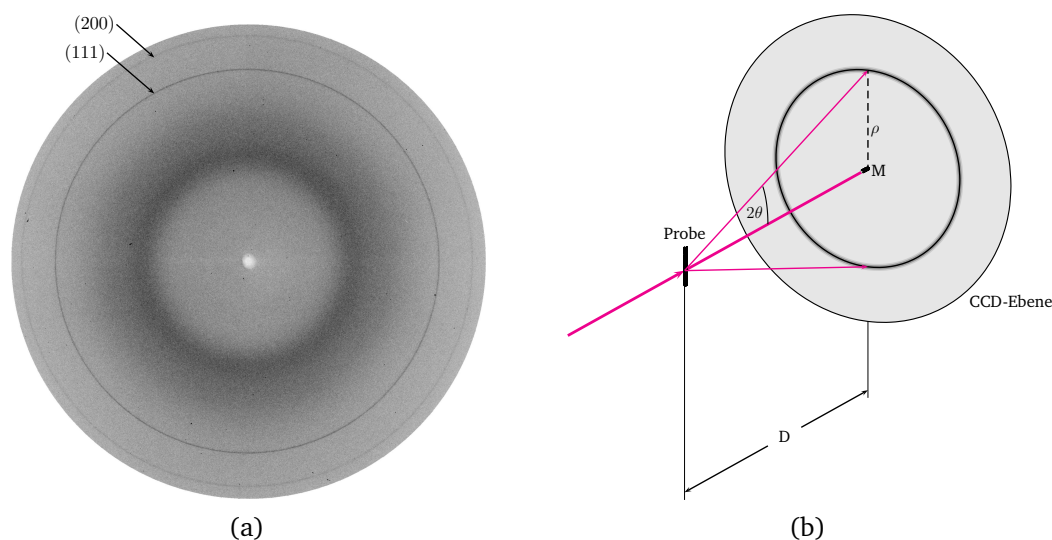


Abbildung 4.7: (a) 2D-Streubild mit zwei Debye-Scherrer-Ringen von Gold-NP. Der dunkle, diffuse Ring stammt vom Wasser und vom Glas der Kapillare. (b) Skizze zur Beziehung zwischen dem Detektorabstand  $D$ , dem Streuwinkel  $2\theta$  und dem Radius  $\rho$  eines Debye-Scherrer-Ringes. Erklärung siehe Text.

Da der Abstand  $D$  der Probe zum Detektor und der Strahlmittlepunkt  $M$  bekannt sind, wird vom Computer automatisch die Position  $\rho$  des DS-Ringes (der Radius) mit Hilfe der Beziehung  $2\theta = \text{atan}(\rho/D)$  in den doppelten Streuwinkel  $2\theta$  umgerechnet, Bild 4.7b). Über die Braggsche Beugungsbedingung

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (4.1)$$

wird mit  $n = 1$  für die Beugungsordnung und mit dem Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  für das kubische Gold-Gitter

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad , \quad (4.2)$$

die Gitterkonstante  $a$  berechnet:

$$a = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2} \frac{\lambda}{\sin\left(\frac{2\theta}{2}\right)} \quad (4.3)$$

Für den (hkl)=(111)-Braggpeak gilt folglich:

$$a = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\lambda}{\sin\left(\frac{2\theta}{2}\right)} \quad (4.4)$$

Durch einen radialen Schnitt über den DS-Ring erhält man das Profil des Bragg-Peaks und nutzt diesen zur weiteren Datenanalyse (siehe Kapitel 4.6).

#### 4.4.2 Kleinwinkel-Röntgenstreuung (*small angle Xray scattering, SAXS*)

Die Kleinwinkel-Röntgenstreuung überspannt einen Bereich von ca. 5 bis 200 Å. Damit eignet sich die SAXS-Methode zur Untersuchung von großen Realraumstrukturen, wie zum Beispiel Größe und Form von NP. Nach der Bragg-Formel ist die SAXS-Intensität bei sehr kleinen  $2\theta$ -Werten nahe dem Hauptstrahl lokalisiert. Um diesen Bereich zugänglich zu machen, muss der Detektorabstand  $D$  vergrößert werden. Zusätzlich muss der transmittierte Hauptstrahl, d.h. der nicht gestreute Strahl, mit einem möglichst kleinen Strahlstopper (*beam stop*) abgeschattet werden. Dazu ist es erforderlich den Röntgenstrahl von vornherein möglichst gut zu fokussieren. Die Streuintensität wird bei Kleinwinkel-Streuung vorzugsweise als Funktion des Streuvektors  $\vec{q}$  gemessen.  $\vec{q}$  ist als Impulsübertrag bei der Streuung definiert:

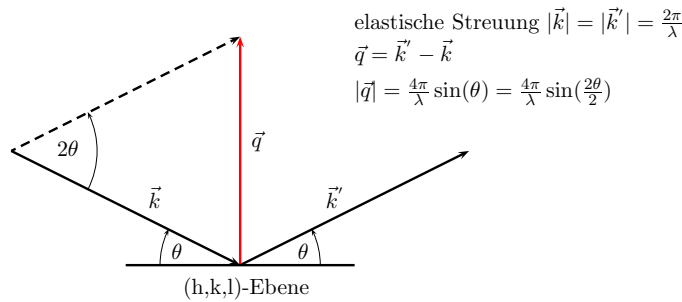


Abbildung 4.8: Zur Definition des Streuvektors  $\vec{q}$ . Bei der kinematischen, elastischen Streuung streut das Röntgenphoton  $\vec{k}$  nur einmal in der Probe. Die Streuung ist elastisch, so dass das gestreute Röntgenphoton  $\vec{k}'$  dieselbe Wellenlänge besitzt:  $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$ . In Analogie zur optischen Reflexion sind bei Röntgenbeugung an einer Atomebene des Kristalls Einfallswinkel und Ausfallwinkel gleich und der Streuwinkel nimmt den doppelten Wert an  $\angle(\vec{k}, \vec{k}') = 2\theta$

Bei makroskopisch isotropen Systemen hängt die Streuintensität nur vom Betrag von  $\vec{q}$  ab:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (4.5)$$

Im speziellen Fall eines isotropen Systems, das aus isolierten, das heißt von einander unabhängigen Streuzentren besteht, welche in einer Matrix mit konstanter Elektronendichte eingebettet sind, kann die SAXS-Intensität  $I(q)$  durch folgendes Produkt angenähert werden:

$$S(q) = N \cdot \mathcal{F}(q) \cdot \mathcal{P}(q), \quad (4.6)$$

wobei

$$\begin{aligned} N &: \text{Anzahl der Streuzentren pro Volumeneinheit} \\ \mathcal{F}(q) = \langle \mathcal{A}^2(q) \rangle &: \text{Formfaktor der Streuzentren} \\ \mathcal{P}(q) &: \text{interpartikulärer Interferenzfaktor} \end{aligned} \quad (4.7)$$

$\mathcal{A}(q)$  ist der Amplitudenfaktor eines einzelnen Streuzentrums. Da die Streuzentren im Allgemeinen polydispers sind, beinhaltet der Formfaktor  $\mathcal{F}(q)$  die Mittelung über die Gaußsche Größenverteilung der Streuzentren.  $\mathcal{P}(q)$  beschreibt die Interferenz zwischen den einzelnen Streuzentren. Betrachtet man Gold-NP mit üblichen Anzahldichten in Wasser, so sind die Gold-NP voneinander isoliert, das heißt es gibt keine Interferenz zwischen den NP. Mit  $\mathcal{P}(q) \equiv 1$  für alle  $q$  gilt dann

$$\mathcal{S}(q) = N \cdot \mathcal{F}(q). \quad (4.8)$$

Der Amplitudenfaktor eines zentrosymmetrischen NP in einer homogenen Matrix ist

$$\mathcal{A}(q) = \int_0^R (\rho_{NP}(r) - \rho_M) 4\pi r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr, \quad (4.9)$$

wobei  $(\rho_{NP} - \rho_M)$  der Elektronendichtekontrast zwischen Gold und Medium ist [129, 132].  $\mathcal{A}(q)$  hängt nur von der geometrischen Form und dem Radius  $R$  des Partikels ab. Für eine homogene Kugel gilt:

$$\rho_{NP}(r) = \begin{cases} \rho_{NP} & \text{für } r \leq R \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.10)$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(q) &= 4\pi \frac{\rho_{NP} - \rho_M}{q} \int_0^R r \sin(qr) dr \\ &= \Delta\rho \cdot \frac{4\pi}{3} R^3 \cdot 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \\ &= \Delta\rho \cdot V \cdot \mathcal{SP}(q, R) \end{aligned} \quad (4.11)$$

Bild 4.9 zeigt den Formfaktor eines einzelnen sphärischen Gold-NP und zum Vergleich die Ensemblemittel mit den Polydispersitäten  $\sigma = 5\%$  und  $\sigma = 10\%$ .

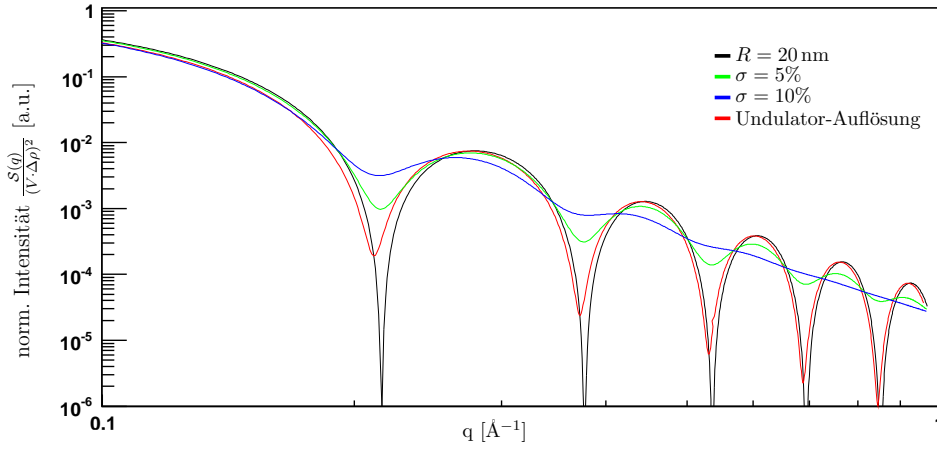


Abbildung 4.9: Formfaktor eines 40 nm durchmessenden Gold-NP (schwarze Kurve). Die Gaußsche Mittelungen dämpfen die Oszillationen stark ab (grüne und blaue Kurve). Die Faltung mit dem unsymmetrischen Undulatorspektrum (siehe Bild 4.2) bewirkt auch eine Dämpfung und eine leichte Verschiebung nach links (rote Kurve).

$A(q)$  kann für eine Reihe einfacher Geometrien elementar berechnet werden, wie zum Beispiel für ein ellipsoidales Nanopartikel [133]. Selbst wenn die Partikelform irregulär ist, folgt die Streuintensität  $I(q)$  im Limes kleiner  $q$ -Werte einem universalen Gesetz, dem sogenannten Guinier-Gesetz:

$$S(q) \underset{q \rightarrow 0}{=} N(\Delta\rho V)^2 e^{-\frac{1}{3}q^2 R_G^2}, \quad (4.12)$$

wobei  $R_G$  der Gyrationradius des NP ist, definiert durch

$$R_G = \sqrt{\frac{1}{V} \int_V r^2 d\vec{r}} \quad (4.13)$$

ist.

Der Gyrationradius beschreibt eine effektive Größe des NP, die zur Streuung von Röntgenstrahlen führt. Für Kugeln mit Radius  $R$  gilt  $R_G = \sqrt{\frac{3}{5}}R \approx 0.775 R$ . Trägt man nun  $\ln I(q)$  gegen  $q^2$  auf, erhält man eine Gerade aus deren Steigung  $R_G$  bestimmt wird. Kennt man die Form des NP, lässt sich mit  $R_G$  ein mittlerer Radius bestimmen.

#### 4.4.3 Diffuse Röntgenstreuung

Bei der Streuung durch ein amorphes Material, zum Beispiel Glas oder Wasser, ist der Strukturfaktor  $S(q)$  wichtig. Denn  $S(q)$  beschreibt die orientierungs-

gemittelte, räumliche Korrelation einer Molekülkonfiguration in der Nachbarschaft eines Moleküls:

$$\mathcal{S}(q) = 1 + 4\pi\rho_M \int_0^\infty r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} dr, \quad (4.14)$$

wobei  $\rho_M$  die mittlere Elektronendichte und  $g(r)$  die radiale Verteilungsfunktion (Paar-Korrelationsfunktion) des amorphen Materials ist.  $g(r)$  gibt die mittlere Anzahl von Nachbarmolekülen in einer Kugelschale der Dicke  $dr$  und Radius  $r$  an. Für Wasser wird  $g(r)$  praktisch nur durch die Paar-Korrelationsfunktion  $g_{oo}(r)$  der Sauerstoffatome bestimmt, da die Wasserstoffatome kaum streuen.  $g(r)$  ist eine Funktion der Temperatur und des Druckes im Material. Ändert sich  $g(r)$ , so wird dies auch im Strukturfaktor  $\mathcal{S}(q)$  sichtbar werden. Bild 4.10 zeigt das zweidimensionale Streubild von Wasser und die dazugehörige radiale Projektion bis zu einem Impulsübertrag von ca.  $12 \text{ \AA}^{-1}$ . Ein kleiner Bereich um  $q = 0$  ist nicht zugänglich, da hier der Detektor durch einen Strahlstopper geschützt wird. Überdies ist die Detektion bei  $q = 0$  nicht sinnvoll, da hier die Intensität des transmittierten Hauptstrahls die in Vorwärtsrichtung gestreute Intensität bei weitem übersteigt.

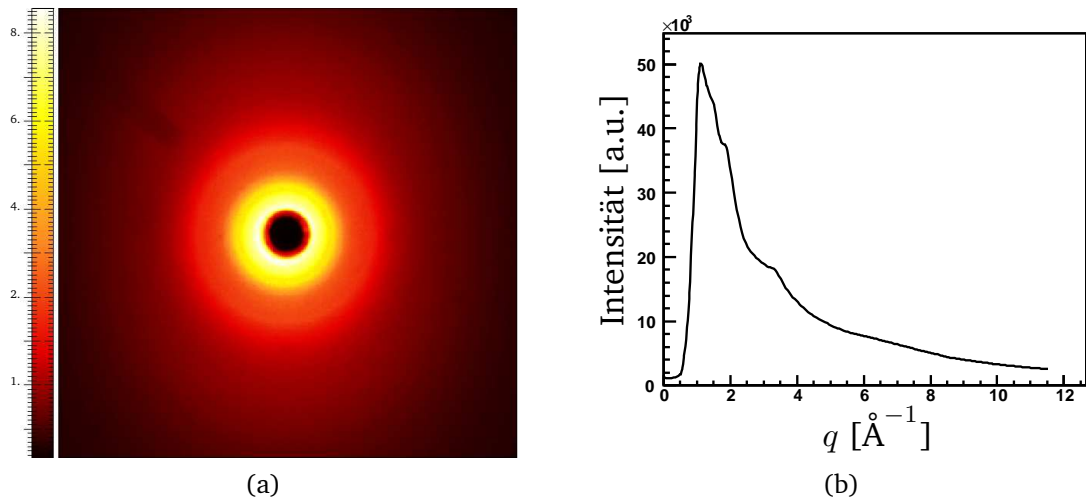


Abbildung 4.10: (a) Zweidimensionales CCD-Bild der diffusen Streuung an Wasser unter Normalbedingungen in Falschfarbendarstellung und (b) die dazugehörige radiale Projektion.

## 4.5 Streugeometrien und Materialien

Die Streuung von Röntgenstrahlen an Gold-NP erfolgt in Transmissions- und Reflexionsgeometrie. An den Gold-Hydrosolen wird WAXS, SAXS und diffuse Flüssigkeitsstreuung durchgeführt. Die Flüssigkeiten werden durch eine Borsilikat-Glaskapillare (Hilgenberg) mit  $300\ \mu\text{m}$  Innendurchmesser und einer Wandstärke von ca.  $10\ \mu\text{m}$  gepumpt. Die Fließgeschwindigkeit wird dabei so eingestellt, dass jeder Laser- und Röntgenpuls ein neues Flüssigkeitsvolumen treffen, so dass Akkumulationseffekte die Daten nicht verfälschen. Die Streuung an Gold-NP auf Glassubstrate erfolgt im SAXS-Modus in Transmissionsgeometrie und im WAXS-Modus in Reflexionsgeometrie. Um den Effekten des Laser-cleanings vorzubeugen werden die Substrate auf einen motorisierten Schlitten (Sweeper) montiert, der die Substrate senkrecht zum Strahl schnell verschiebt. Für Ein-Schuss-Experimente wird die Geschwindigkeit so eingestellt, dass einerseits jede Stelle nur einmal getroffen wird und gleichzeitig möglichst viele Spots ohne Überlappung gefahren werden können. Wird der Schlitten nicht verwendet, können Mehrfach-Schuss-Experimenten durchgeführt werden. Bild 4.11 zeigt die Glaskapillare mit den Schlauchanschlüssen. Bild 4.12 zeigt den Sweeperaufbau in Transmissionsgeometrie. Das Glassubstrat befindet sich zwischen den zwei Aluminium-Stegen, die mit Blei-Folien abgedeckt werden, um eine eventuelle Streu-Kontamination durch Auftreffen des Röntgenstrahls zu verhindern. In Transmissionsgeometrie sorgt der erste Schrittmotor (hinten) für die schnelle, zum Röntgenstrahl senkrecht verlaufende Bewegung des Sweepers und die Translations/Rotationsstufe (auf der linken Seite im Vordergrund) sorgt für die Verschiebung des Substrats nach oben. Dadurch kann ein rechtwinkliges Areal auf dem Substrat abgerastert werden. Der zweite Schrittmotor (vorne) wird nur für den Aufbau in Reflexionsgeometrie benötigt. Er verschiebt die Probe parallel zum Röntgenstrahl. Mit beiden Schrittmotoren kann auch in diesem Fall ein rechtwinkliges Areal auf dem Substrat abgerastert werden.

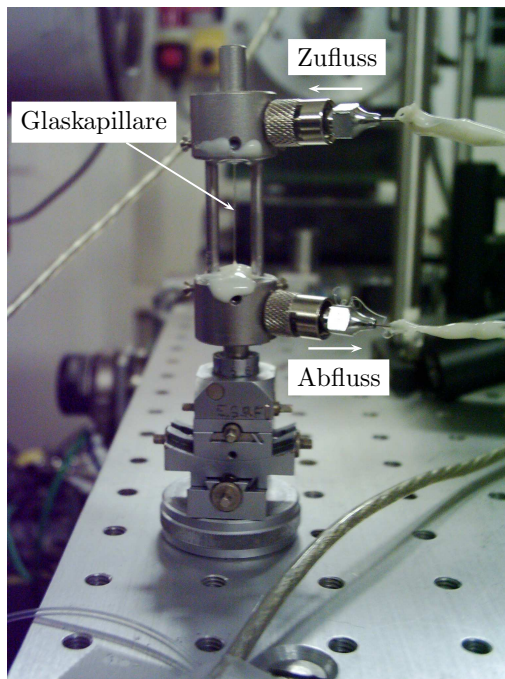


Abbildung 4.11: Glaskapillare mit Schlauchanschlüssen auf Goniometerkopf montiert.

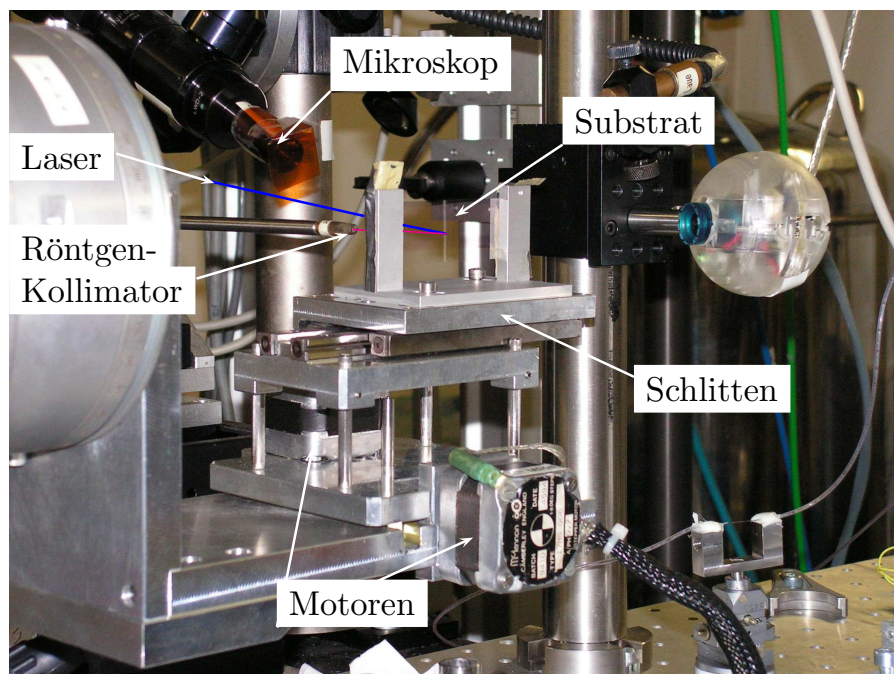


Abbildung 4.12: Montierter Sweeper mit Glassubstrat-Halter in Transmissionsgeometrie. Das Glassubstrat steht senkrecht zum Röntgenstrahl.

Bild 4.13 zeigt die typischen zweidimensionalen Streubilder für den Kapillaraufbau. Im WAXS-Modus ist der Debye-Scherrer-Ring die relevante Messgröße. Im SAXS-Modus ist die Streuintensität nahe um den Beamstop herum verteilt und im diffusen WAXS-Modus entsteht ein diffuser Ring im mittleren Bereich. Der Röntgenstrahl trifft in allen drei Fällen rechtwinklig auf die Kapillare. Für die mittlere Konfiguration wurde der Detektor nach links verschoben, um einen kleineren Beamstop anzubringen (der größere Beamstop wurde nicht abmontiert und ist auf den Streubildern noch sichtbar).

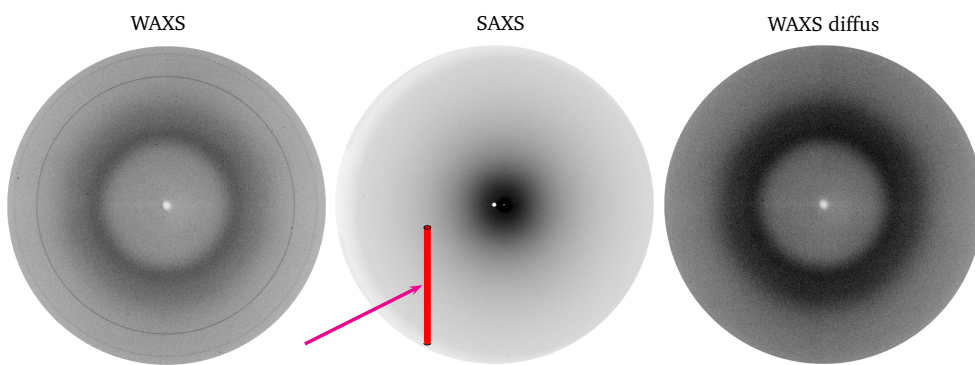


Abbildung 4.13: Zweidimensionale CCD-Streubilder von Gold-Hydrosolen in Transmission für drei verschiedene Konfigurationen: links: Bragg-Beugung, Mitte: Kleinwinkel-Streuung an Gold-NP in Wasser, rechts: diffuse Weitwinkel-Streuung an Wasser.

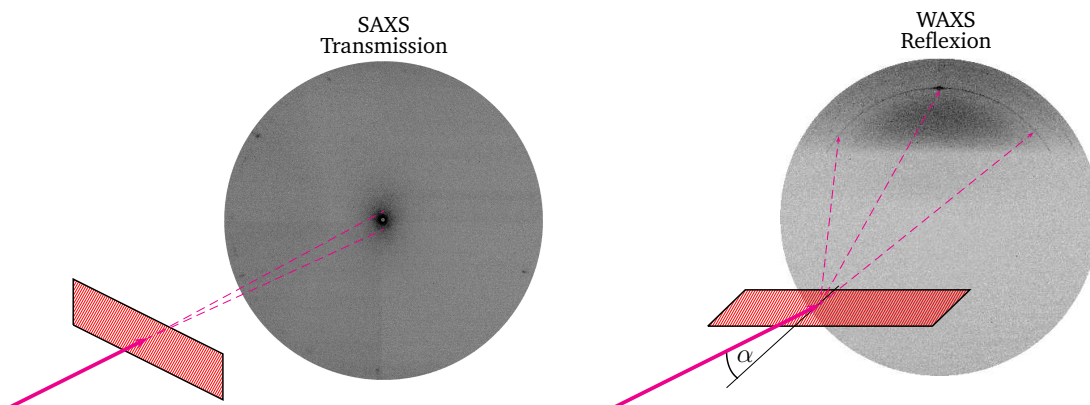


Abbildung 4.14: Zweidimensionale CCD-Streubilder von absorbierten Gold-NP. (a) Kleinwinkel-Streuung an Gold-NP auf Glassubstrate ( $140\ \mu\text{m}$  Dicke) in Transmission und (b) Weitwinkel-Streuung an Gold-NP auf Glassubstrate ( $1\ \text{mm}$  Dicke) in Reflexion.

Abbildung 4.14 zeigt die zwei Streugeometrien mit dem Sweeperaufbau mit den jeweils typischen zweidimensionalen Streubildern für die Transmission- (links) und die Reflexionsgeometrie (rechts). Die Kleinwinkel-Intensität ist sehr nahe um den Beamstop herum lokalisiert. Der Röntgenstrahl trifft dabei rechtwinklig auf die Glassubstrate. Im rechten Bild entspricht der Einfallswinkel  $\alpha$  ungefähr dem Braggwinkel ( $\theta_{111} = 10.1^\circ$ ) für den (111)-Peak. Durch das Glassubstrat wird ein Großteil der Detektorfläche abgeschattet.

Nachfolgend werden alle wichtigen Daten und Parameter der entsprechenden Experimente zusammengefasst.

Experiment Kap. 5.1	: <i>Laserinduziertes Heizen und Schmelzen von Gold-Nanopartikeln</i>
Typ	: Bragg-Beugung an Gold-NP in Wasser mit Kapillaraufbau in Transmissionsgeometrie
Detektorabstand	: $D \sim 145 \text{ mm}$ , q-Bereich: bis $5.7 \text{ \AA}^{-1}$
Röntgenstrahl	: monochromatischer Modus bei $E = 15 \text{ keV}$ mit einer relativen Bandbreite von $1.4 \cdot 10^{-4}\%$
Undulatorspektrum	: siehe Bild 4.3 blaue Kurve
Photonenfluss am Probenort	: $\sim 5 \cdot 10^8 \frac{\text{Ph}}{\text{Puls}}$

---

Experiment Kap. 5.2	: <i>Auskühldynamik laserangeregter Gold-Nanopartikel</i>
Typ	: Bragg-Beugung an Gold-NP in Wasser mit Kapillaraufbau in Transmissionsgeometrie
Detektorabstand	: $D \sim 145 \text{ mm}$ , q-Bereich: bis $5.7 \text{ \AA}^{-1}$
Röntgenstrahl	: monochromatischer Modus bei $E = 15 \text{ keV}$ mit einer relativen Bandbreite von $1.4 \cdot 10^{-4}\%$
Undulatorspektrum	: siehe Bild 4.3 blaue Kurve
Photonenfluss am Probenort	: $\sim 5 \cdot 10^8 \frac{\text{Ph}}{\text{Puls}}$

---

Experiment Kap. 5.3	: <i>Lasieranregung von substratunterstützten Gold-Nanopartikeln</i>
Typ	: Bragg-Beugung an Gold-NP auf Glassubstraten mit dem Sweeperaufbau in Reflexionsgeometrie
Detektorabstand	: $D \sim 60 - 145 \text{ mm}$ , q-Bereich: bis $5.7 \text{ \AA}^{-1}$
Röntgenstrahl	: monochromatischer Modus bei $E = 15 \text{ keV}$ mit einer relativen Bandbreite von $1.4 \cdot 10^{-4}\%$
Undulatorspektrum	: siehe Bild 4.3 blaue Kurve
Photonenfluss am Probenort	: $\sim 5 \cdot 10^8 \frac{\text{Ph}}{\text{Puls}}$

---

Experiment Kap. 5.4	: <i>Strukturelle Dynamik der Matrix</i>
Typ	: Bragg-Beugung an Gold-NP in Transmissionsgeometrie mit dem Kapillaraufbau
Detektorabstand	: $D \sim 100 \text{ mm}$ , q-Bereich: bis $4.81 \text{ \AA}^{-1}$ und $D \sim 640 \text{ mm}$ , q-Bereich: 0.01 bis $1.0 \text{ \AA}^{-1}$
Röntgenstrahl	: polychromatischer Modus bei $E = 18 \text{ keV}$ mit einer relativen Bandbreite von ca. 3%
Undulatorspektrum	: siehe Bild 4.3 rot gestrichelte Kurve
Photonenfluss am Probenort	: $\sim 1 \cdot 10^{11} \frac{\text{Ph}}{\text{Puls}}$

---

Experiment Kap. 5.5	: <i>Energetik und Kinetik der Dampfblasen</i>
Typ	: Kleinwinkel-Streuung an Gold-NP in Wasser und diffuse Weitwinkelstreuung an Wasser in Transmissionsgeometrie mit dem Kapillaraufbau
Detektorabstand	: $D \sim 100 \text{ mm}$ , q-Bereich: bis $10 \text{ \AA}^{-1}$ und $D \sim 640 \text{ mm}$ , q-Bereich: 0.01 bis $1.0 \text{ \AA}^{-1}$
Röntgenstrahl	: polychromatischer Modus bei $E = 18 \text{ keV}$ mit einer relativen Bandbreite von 3%
Undulatorspektrum	: siehe Bild 4.3 rot gestrichelte Kurve
Photonenfluss am Probenort	: $\sim 1 \cdot 10^{11} \frac{\text{Ph}}{\text{Puls}}$

---

Experiment Kap. 5.6	: <i>Femtosekunden Ablation an Gold-Nanopartikeln</i>
Typ	: Kleinwinkel-Streuung an Gold-NP in Wasser und auf Glassubstrate mit Kapillar- bzw. Sweeperaufbau in Transmissionsgeometrie
Detektorabstand	: $D \sim 640 \text{ mm}$ , q-Bereich: $0.01$ bis $1.0 \text{ \AA}^{-1}$
Röntgenstrahl	: polychromatischer Modus bei $E = 18 \text{ keV}$ mit einer relativen Bandbreite von $3\%$
Undulatorspektrum	: siehe Bild 4.3 rot gestrichelte Kurve
Photonenfluss am Probenort	: $\sim 1 \cdot 10^{11} \frac{\text{Ph}}{\text{Puls}}$

---

Experiment Kap. 5.7	: <i>Kohärente Phononmoden adsorbierter Gold-Nanopartikel</i>
Typ	: Bragg-Beugung an Gold-NP auf Glassubstrate in Reflexionsgeometrie mit Sweeperaufbau
Detektorabstand	: $D \sim 60 \text{ mm}$ , q-Bereich: $3$ bis $6.7 \text{ \AA}^{-1}$
Röntgenstrahl	: monochromatischer Modus bei $E = 15 \text{ keV}$ mit einer relativen Bandbreite von $1.4 \cdot 10^{-4}\%$
Undulatorspektrum	: siehe Bild 4.3 blaue Kurve
Photonenfluss am Probenort	: $\sim 5 \cdot 10^8 \frac{\text{Ph}}{\text{Puls}}$

---

## 4.6 Datenaufnahme und Datenanalyse

In diesem Kapitel werden die Datenaufnahme- und Analysetechniken erläutert. Grundsätzlich werden zwei Arten von Datensätzen aufgenommen: Zeitscans und Leistungsscans. Beim Zeitscan wird bei vorgewähltem Pumpfluss die zeitliche Verzögerung zwischen Laser- und Röntgenpuls elektronisch variiert und beim Leistungsscan wird bei vorgewählter zeitlicher Verzögerung der Pumpfluss mit Hilfe des  $\lambda/2$ -Plättchens variiert.

### 4.6.1 WAXS-Konfiguration: Bragg-Beugung am Gold-Gitter

Bei der Bragg-Beugung wird nur der (111)-Ring genutzt. Zwar liefert der (200)-Ring Informationen über die elastischen Eigenschaften der Gold-NP in  $\langle 200 \rangle$ -Richtung, jedoch wird er wegen unzureichender Statistik nicht für die Analyse benutzt. Zumindest bei kleinen Anregungsdichten wird der (200)-Ring keine neuen Informationen liefern, da die Polykristallinität der NP zu einer gewissen Homogenisierung der strukturellen Eigenschaften führt. Die zweidimensionalen CCD-Bilder werden zunächst mit Hilfe der Software FIT2D auf Polarisations- und geometrische Effekte des Röntgenstrahls automatisch korrigiert, dann azimuthal integriert und schließlich die Streuintensität (ADU-Werte der CCD-Pixel) gegen die radiale  $2\theta$ -Koordinate aufgetragen [134]. Durch die azimuthale Integration können auch schwache Bragg-Peaks gut analysiert werden, siehe Bild 4.15a).

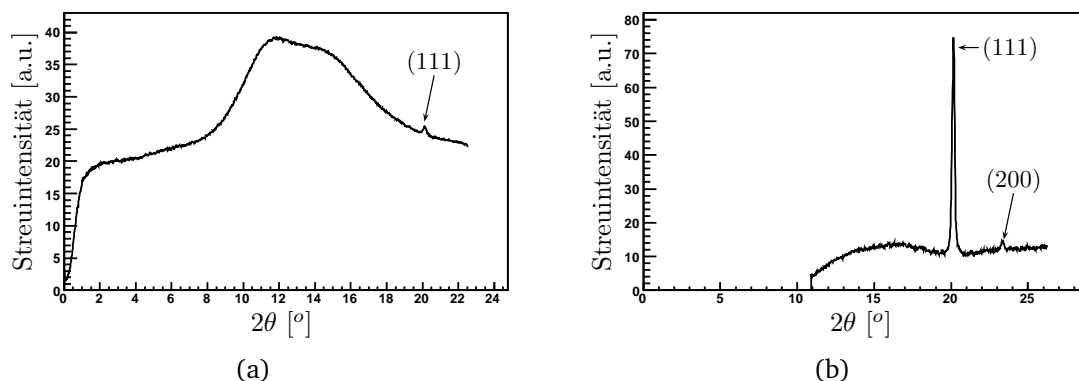


Abbildung 4.15: Azimuthal integrierte Radialprofile: Bragg-Peaks auf diffusem Untergrund von (a) 30 nm Gold-NP in Wasser mit dem Kapillaraufbau und (b) von 80 nm Gold-NP auf Glassubstrat mit dem Sweepaufbau in Reflexionsgeometrie.

Die Bragg-Peaks liegen auf einem breiten, diffusen Untergrund, der vom Wasser und dem Kapillarglas bzw. vom Glassubstrat stammt. In Bild 4.15b) sieht man, dass in Reflexionsgeometrie das Glassubstrat den Detektor über einen  $2\theta$ -Bereich von 0 bis ca.  $11^\circ$  abschattet.

Um die (111)-Peaks aus den Graphen 4.15a) und b) zu isolieren, wird je ein polynomialer Fit von den relevanten Teilen der Kurven subtrahiert. An die (111)-Braggprofile werden dann einfache Lorentz- oder Pseudo-Voigtfunktionen<sup>5</sup> angepasst:

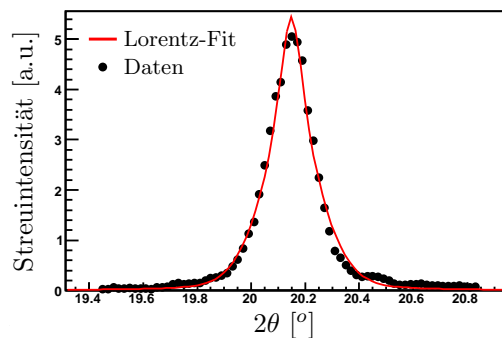


Abbildung 4.16: Isolierter Bragg-Peak mit angepasster Lorentzfunktion

In Bild 4.17 sind einige (111)-Braggpeaks für verschiedene Laser-Pumpflüsse und in Bild 4.18 für verschiedene Verzögerungszeiten abgebildet. Die schwarze Kurven sind bei negativen Zeitverzögerungen aufgenommen worden und beschreiben damit den Zustand der NP vor dem Laserbeschuss. Sie werden für jede Messreihe registriert und als Referenzzustand der NP benutzt.

---

<sup>5</sup>Das Bragg-Profil fällt langsamer als Gauß-, aber schneller als Lorentzfunktionen ab. Daher kann alternativ die Pseudo-Voigtfunktion zum Fitten benutzt werden. Bevorzugt wurde die Lorentzfunktion, da die Ergebnisse im Allgemeinen identisch waren und zudem die Anpassung schneller konvergierte.

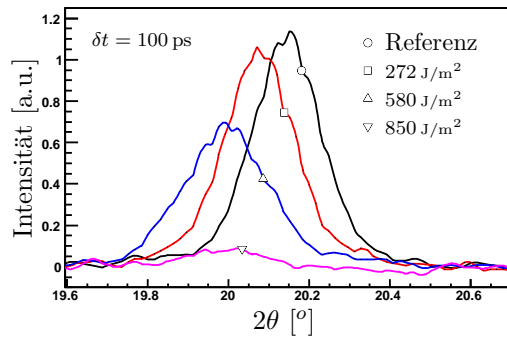


Abbildung 4.17: Leistungsscan: Bragg-Peaks als Funktion des Laser-Pumpflusses bei konstanter Zeitverzögerung von  $\delta t = 100$  ps. Der Referenzzustand wurde bei negativem  $\delta t$ -Wert aufgenommen und dient als Referenz zu den Bragg-Peaks der angeregten Nanopartikel.

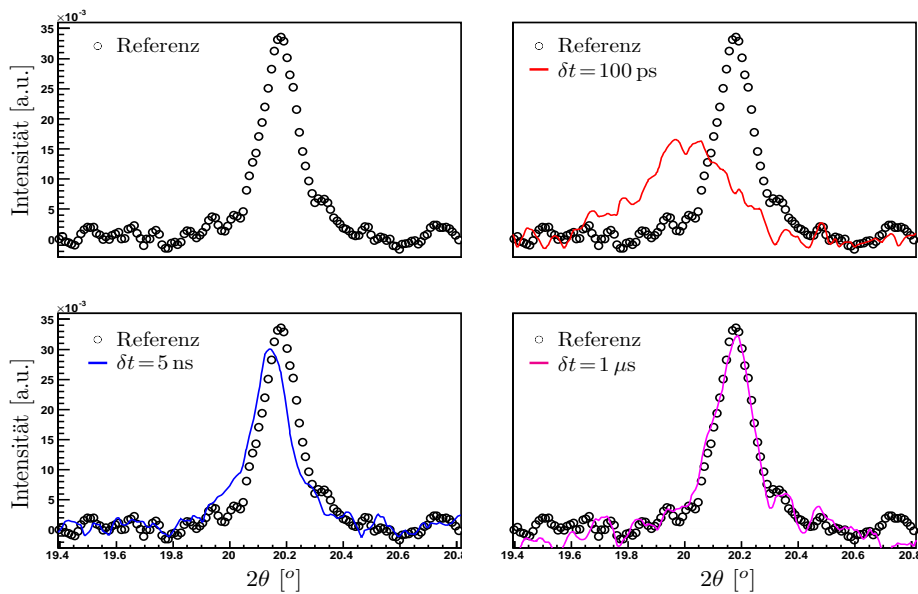


Abbildung 4.18: Zeitscan: Bragg-Peaks als Funktion der Zeitverzögerung bei konstantem Laser-Pumpfluss von  $272 \text{ J/m}^2$ . Der Referenzzustand wurde bei negativem  $\delta t$ -Wert aufgenommen und dient als Referenz zu den Bragg-Peaks der angeregten Nanopartikel.

## Die Messgrößen

Es werden die Peakposition  $2\theta$ , die vollen Breite auf halber Höhe (FWHM) und die integrierte Intensität als Funktion der zeitlichen Verzögerung  $\delta t$  bzw. des Pumpflusses  $\Phi$  ausgewertet.

## Die Peakposition

Mit Hilfe der Gl. 4.4 wird die aus dem Lorentzfit ermittelte Peakposition  $2\theta(\delta t; \Phi)$  in die Gitterkonstante  $a(\delta t; \Phi)$  umgerechnet und damit die *relative Gitterausdehnung* bezüglich des Referenzzustandes  $a_0$  berechnet:

$$\frac{\Delta a(\delta t; \Phi)}{a_0} = \frac{a(\delta t; \Phi) - a_0}{a_0} \quad \text{relative Gitterausdehnung} \quad (4.15)$$

Mit Hilfe des linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$  von Volumen-Gold kann die experimentell ermittelte relative Gitterausdehnung direkt in eine Temperaturerhöhung  $\Delta T$  umgerechnet werden:

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \int_{T_0}^{\Delta T + T_0} \alpha(T) dT \quad (4.16)$$

Die Details zu diesen Rechnungen sind im Anhang A zu finden. Für die theoretische Berechnung der relativen Gitterausdehnung werden die bekannten Werte für den Laserfluss  $\Phi$  und für den Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{abs}$  des Gold-Hydrosols benutzt und mit folgender Formel die Temperaturerhöhung  $\Delta T$  berechnet. Der Laserspotquerschnitt wurden dazu mit Hilfe eines Knife-Edge-Scans und der Absorptionsquerschnitt durch Spektroskopie des Hydrosols in einer Standard-Küvette ermittelt. Es gilt:

$$m_p \int_{T_0}^{\Delta T + T_0} c_p(T) dT = \sigma_{abs} \cdot \Phi, \quad (4.17)$$

wobei  $c_p(T)$  die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität von Volumen-Gold und  $m_p$  die im durchstrahlten Volumen befindliche Goldmasse ist.

Die so errechnete Temperaturerhöhung kann nun mit Hilfe von Gl. 4.16 in die entsprechende relative Gitterausdehnung umgerechnet werden. Bei der Berechnung von  $\Delta T$  mit Gl. 4.17 muss die in dem von Röntgenpuls durchstrahlten Probenvolumen deponierte Laserenergie genau berechnet werden, wobei der Reflexionsverlust an der Kapillarwand, die Gold-Konzentration und Extinktion des Probenvolumens mitberücksichtigt werden müssen.

## Die Halbwertsbreite

Die Halbwertsbreite wird nur zur qualitativen Beurteilung benützt. Diese Größe korreliert hier mit der transienten, räumlich inhomogenen Verteilung der (111)-Netzebenenabstände des atomaren Gitters im laserangeregten Nanopartikel [135].

## Die integrierte Intensität

Die Fläche unter dem Bragg-Peak ist ein quantitatives Maß für die kohärent gestreute Intensität und damit für die kristalline Ordnung im Nanopartikel. Die Schwächung der Streuintensität durch thermische Bewegungen der Atome wird mit dem Debye-Waller-Faktor (DWF) quantifiziert. Der temperaturabhängige Debye-Waller-Faktor  $DWF(T)$  hängt auch von den Miller-Indices der Netzebene ab [136]. Die Schwächung der Intensität gehorcht einem exponentiellen Gesetz:

$$DWF(T) = e^{-2M(T)} \quad (4.18)$$

mit

$$M(T) = \frac{3}{2} \cdot \frac{\tilde{q}_{hkl}^2}{m_a k_B \Theta_D} \cdot T, \quad (4.19)$$

wobei  $\tilde{q} = \hbar q$  mit  $q$  wie in Gl. 4.5,  $m_a$  die Atommasse und  $\Theta_D \approx 165$  K die Debye-Temperatur von Volumen-Gold ist [137, 138].

### 4.6.2 SAXS-Konfiguration

Für die Analyse der Phasenumwandlung der Matrix und der Veränderung der Partikelform wird die *Differenzmethode* benutzt, siehe Bild 4.20. Dazu wird jeweils ein Streubild vor und eins nach dem Laserpuls aufgenommen und voneinander subtrahiert. Mit dieser *ON-OFF*-Methode können kleinste Veränderungen des Systems bestimmt werden, die durch den Laserbeschuss verursacht werden, da alle invarianten Beiträge zur Streuintensität, insbesondere der diffuse Untergrund, vollständig wegfallen. Durch die Subtraktion erhalten wir das Differenzstreusignal  $\Delta S$ :

$$\Delta S(q; \delta t, \Phi) = S(q; \delta t, \Phi) - \bar{S}_0(q), \quad (4.20)$$

wobei

- $\bar{S}_0(q)$  : gemittelte Streuintensität des nicht-angeregten Referenzzustandes (OFF)
- $S(q; \delta t, \Phi)$  : Streuintensität des angeregten Zustandes (ON) mit den Parameterargumenten  $\delta t$  und  $\Phi$

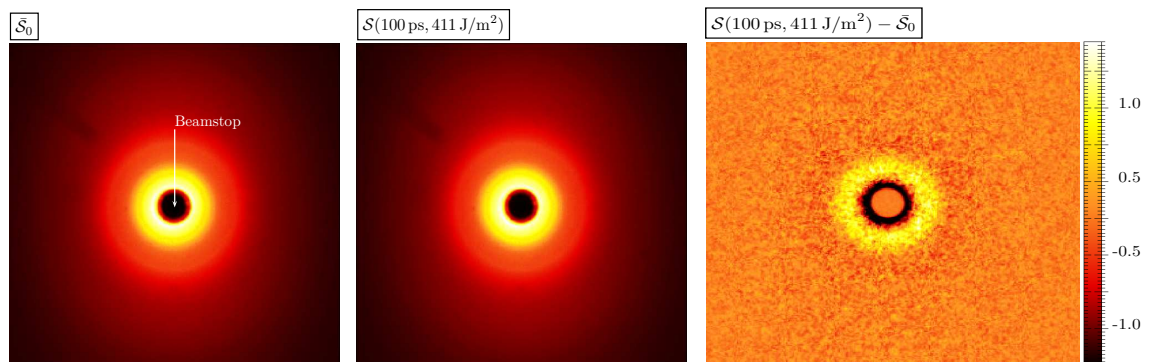
Um die Effekte einer Drift des Undulator-Spektrums zu vermeiden, wird für den Referenzzustand das arithmetische Mittel aus je zwei aufeinander folgenden OFF-Messungen genommen:

$$\begin{array}{l}
 \text{OFF}_1 \\
 \text{ON}_1 \\
 \text{OFF}_2 \\
 \text{ON}_2 \\
 \text{OFF}_3 \\
 \text{ON}_3 \\
 \text{OFF}_4 \\
 \vdots
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{OFF}_1 \\ \text{ON}_1 \\ \text{OFF}_2 \\ \text{ON}_2 \\ \text{OFF}_3 \\ \text{ON}_3 \\ \text{OFF}_4 \\ \vdots \end{array}} \right\}
 \begin{array}{l}
 \Delta S_1 = \text{ON}_1 - \frac{1}{2}(\text{OFF}_1 + \text{OFF}_2) \\
 \Delta S_2 = \text{ON}_2 - \frac{1}{2}(\text{OFF}_2 + \text{OFF}_3) \\
 \Delta S_3 = \text{ON}_3 - \frac{1}{2}(\text{OFF}_3 + \text{OFF}_4) \\
 \vdots
 \end{array}$$

Abbildung 4.19: Differenzmethode mit Driftkorrektur. ON-Messungen entsprechen der Streuung an angeregten und OFF-Messungen an nicht-angeregten Nanopartikeln. Für das Differenzstreusignal  $\Delta S$  wird die OFF-Messung als arithmetisches Mittel aus je zwei aufeinander folgenden OFF-Messungen berechnet.

#### 4.6.2.1 Phasenumwandlung der Matrix

In Kapitel 5.4 werden wir sehen, dass eine dünne Wasserschicht um die laser-geheizten NP herum verdampfen kann. Dadurch erscheint im System eine neue Grenzfläche (Dampf-Wasser), die eine Oszillation der SAXS-Intensität erzeugt. Da die Modulation der SAXS-Intensität radialsymmetrisch ist, können die Differenzstreusignale azimuthal integriert werden. Man vergleicht dann die eindimensionalen Profile mit Modellen, die am Computer simuliert werden. Abbildung 4.20 zeigt die Anwendung der Differenzmethode. Im Folgenden werden die für diese Nanopartikel-Dampfblasen-Wasser-Systeme notwendigen Formeln erläutert.



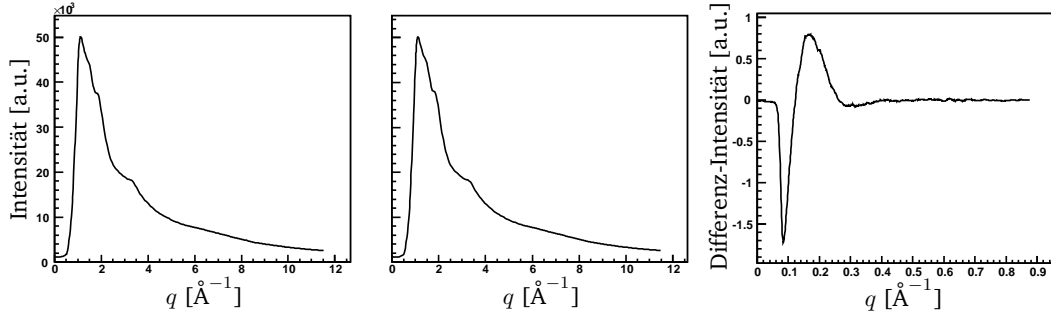


Abbildung 4.20: Zweidimensionale SAXS-Streubilder mit den azimuthal integrierten Profilen. Das linke Streubild zeigt den Referenzzustand, das heißt den nicht-angeregten Zustand der Matrix vor Laserbeschuss der NP an. Das Streubild in der Mitte ist 100 ps nach Laserbeschuss mit  $\Phi = 411 \text{ J/m}^2$  Laserfluss aufgenommen worden. Erst die Differenzenbildung (rechtes Bild) zeigt, dass die SAXS-Intensität zwischen  $0.4$  und  $4 \text{ \AA}^{-1}$  moduliert wird, und somit das System NP-Wasser verändert wurde.

Die Kleinwinkel-Streuintensität des Nanopartikel-Wasser-Systems, das heißt des nicht-angeregten Zustandes  $\mathcal{S}_{(NP,W)}^0(q)$  ist nach Gl. 4.8 unter Berücksichtigung von Gl. 4.7 und 4.11 gegeben durch

$$\mathcal{S}_{(NP,W)}^0(q) = N \cdot \langle \mathcal{A}_{(NP,W)}^2(q) \rangle, \quad (4.21)$$

wobei  $\langle \cdot \rangle$  eine Mittelung über die Gaußsche Größenverteilung der Partikelradien bedeutet.

In Bild 4.21 ist das Nanopartikel-Dampfschicht-Wasser-System dargestellt. Dieses System weist zwei Grenzflächen auf an denen sich die elektronische Dichte ändert und daher jeweils Anlass zu Streuintensitätsmodulationen geben. Der Amplitudenfaktor  $\mathcal{A}(q)$  des Systems besteht daher aus der Summe von zwei Amplitudenfaktoren der entsprechenden Grenzflächen mit dem jeweiligen Elektronendichtekontrast [139]:

$$\mathcal{A}_{(NP,DB,W)}(q) = \mathcal{A}_{(NP,DB)}(q) + \mathcal{A}_{(DB,W)}(q), \quad (4.22)$$

wobei die Literalindices NP, DB und W für Nanopartikel, Dampfblase und Wasser stehen. Die Kleinwinkel-Streuintensität dieses Nanopartikel-Dampfblasen-Wasser-Systems, das heißt des angeregten Zustandes ist nun:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{(NP,DB,W)}(q) &= N \cdot \langle \mathcal{A}_{(NP,DB,W)}^2(q) \rangle \\ &= N \cdot \left\langle [\mathcal{A}_{(NP,DB)}(q) + \mathcal{A}_{(DB,W)}(q)]^2 \right\rangle, \end{aligned} \quad (4.23)$$

wobei der Radius der Dampfblase, der nur im zweiten Term von Gl. 4.23 vorkommt, durch  $R_{DB} = R_{NP} + D$  ausgedrückt wird.  $D$  ist dabei die Dicke der Dampfschicht. Für die Differenzenbildung der Intensitäten gilt nun

$$\Delta\mathcal{S}(q; \delta t, \Phi) = \mathcal{S}_{(NP,DB,W)}(q; \delta t, \Phi) - \mathcal{S}_{(NP,W)}^0(q). \quad (4.24)$$

Die Anpassung von  $\Delta\mathcal{S}$  an das Differenz-Kleinwinkelstreusignal erfolgt durch Variation der freien Parameter  $R_{DB}$  bzw.  $D$  und  $\rho_{DB}$ . So kann der Radius der Dampfblase direkt ermittelt werden. Die mathematischen Details der Rechnung sind im Anhang E zu finden.

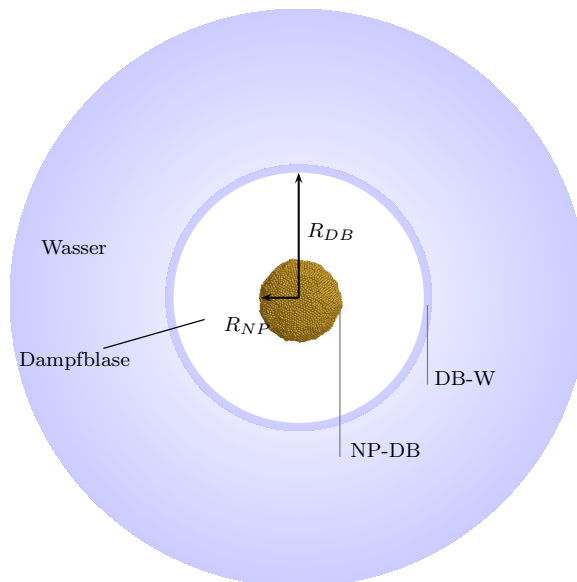


Abbildung 4.21: Schema des Nanopartikel-Dampfschicht-Wasser-Systems. Das Kleinwinkel-Streusignal beinhaltet Informationen über den Elektronendichtekontrast an den zwei Grenzflächen NP-DB und DB-W (NP: Nanopartikel, DB: Dampfblase, W: Wasser).

#### 4.6.2.2 Formänderung des Nanopartikels

Eine Formänderung der Nanopartikel wird sich in einer anisotrop verteilten Intensität des SAXS-Signals bemerkbar machen. Man kann daher auch die zweidimensionalen Kleinwinkel-Streubilder direkt auswerten. Dazu werden Modelle am Computer simuliert, um dann durch Vergleich Aussagen über die Nanopartikel modifizierenden Prozesse treffen zu können. Darüber hinaus kann man für die Auswertung der zweidimensionalen Differenzstreubilder angepasste Größen definieren, die dann als Funktion der Zeitverzögerung  $\delta t$  oder des Laserflusses  $\Phi$  analysiert werden. Dies geschieht in Kapitel 5.6, wo anisotrope

SAXS-Signale auftreten. Abbildung 4.22 zeigt die Anwendung der Differenzmethode. Alle mathematischen Details des in Kapitel 5.6 benutzten Modells sind im Anhang F zu finden.

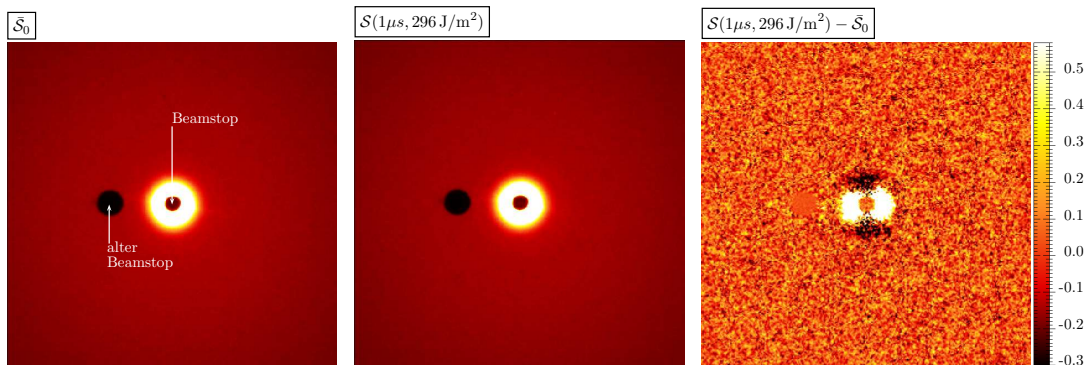


Abbildung 4.22: Zweidimensionale SAXS-Streubilder von Gold-NP. Das linke Streubild zeigt den Referenzzustand, das heißt den nicht-angeregten Zustand der NP vor Laserbeschuss. Das Streubild in der Mitte ist  $1\mu s$  nach Laserbeschuss mit  $\Phi = 296\text{ J/m}^2$  Laserfluss aufgenommen worden. Erst die Differenzenbildung (rechtes Bild) zeigt, dass die SAXS-Intensität nicht mehr isotrop verteilt ist. Die Skala verdeutlicht, dass helle Regionen positiven Streuexzess bedeuten, d.h. dass von den NP nach dem Laserbeschuss in diesen Richtungen (q-Bereich) mehr Röntgenphotonen gestreut werden als vor dem Beschuss. Die Deutung der Differenzstreubilder erfolgt anhand von Modellen, die am Computer simuliert werden können (Kapitel 5.6).

### 4.6.3 WAXS-Konfiguration: Diffuse Weitwinkelstreuung in Flüssigkeiten

#### 4.6.3.1 Phasenumwandlung der Matrix

Zur Bestimmung der strukturellen Reaktion der Matrix kann alternativ zur SAXS-Konfiguration aus Kapitel 4.6.2 auch diffuse Weitwinkelstreuung in der Matrix durchgeführt werden (siehe Kapitel 4.4.3). In Kapitel 5.5.1 werden wir sehen, dass die Expansion der Dampfschicht zu einer transienten Kompression der weiter außen liegenden Wasserphase führt. Diese kurzfristige Kompression wird daher die Paarkorrelationsfunktion des Wassers verändern, die zu einer Änderung des Strukturfaktors führen wird, welche mit Hilfe von diffuser Weitwinkel-Flüssigkeitsstreuung quantitativ erfasst werden kann. Da die Änderung der diffusen Streuintensität durch die Kompression sehr klein ist, wird auch hier zur Analyse die Differenzmethode benutzt. Nach Subtraktion der zwei Streubilder, wird das Differenzstreubild azimuthal integriert und anschließend der Strukturfaktor des Wassers  $S(q)$  als Funktion der zeitlichen Verzögerung bzw. des Pumpflusses analysiert. Die Analyse besteht darin, zunächst die durch die Druckänderung hervorgerufene Modulation des Strukturfaktors der

Wasserphase (Gl. 4.14) mit dem quasi-statischen Druckdifferential  $\frac{\partial S}{\partial p}|_T$  des Strukturfaktors von Wasser zu vergleichen. Man erhält so den volumengemittelten Absolutwert der Druckänderung und kann dies benutzen, um das Dampfblasenvolumen zu berechnen. Für weitere Informationen sei auf [140] und [141] verwiesen.

# Kapitel 5

## Experimente und Ergebnisse

Im Folgenden werden Ergebnisse von 9 bis 150 nm durchmessenden NP präsentiert. Die Heiz- und Schmelzdynamik wird in Kapitel 5.1 mit dem Kapillaraufbau, in Kapitel 5.3 mit dem Sweeperaufbau in Reflexionsgeometrie und die Auskühldynamik in Kapitel 5.2 mit dem Kapillaraufbau jeweils im WAXS-Modus untersucht. In Kapitel 5.4 wird die Auskühldynamik der NP bei hohen Zeitverzögerungen und hohen Laserflüssen untersucht. In den Unterkapiteln 5.5.1 und 5.5.2 wird die strukturelle Reaktion der Matrix (Wasser) mit Weitwinkel-Flüssigkeitsstreuung und mit Kleinwinkelstreuung untersucht.

### 5.1 Laserinduziertes Heizen und Schmelzen von Gold-Nanopartikeln

Ziel des folgenden Experimentes ist es, die energetischen Reaktionen des kristallinen Gitters der Gold-Nanopartikel über den gesamten zur Verfügung stehenden Bereich der Laserleistung zu untersuchen. Insbesondere soll bei sehr hohen Laseranregungen das Schmelzen, mögliche Vorläufereffekte des Phasenübergangs und permanente Partikelmodifikationen untersucht werden.

#### 5.1.1 Analyse der Beugungsprofile

Folgende Abbildungen zeigen aus drei Zeitscan-Serien die Beugungsprofile der (111)-Braggreflexe bei je vier Zeitverzögerungen. Die Serien unterscheiden sich von dem jeweils benützten Anregungsfluss des Lasers.

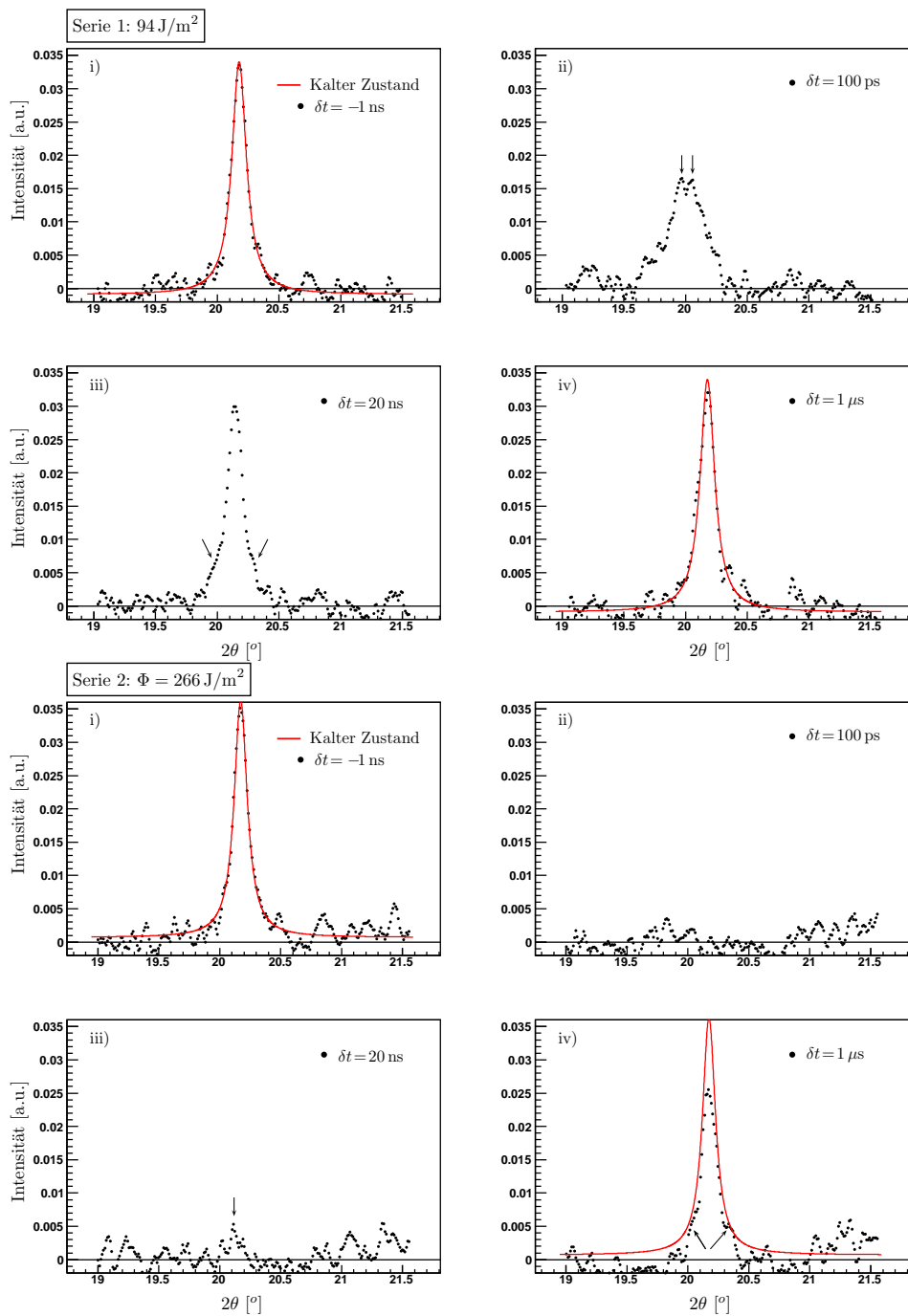


Abbildung 5.1: Profile der (111)-Braggreflexe des kristallinen Gitters von Gold-NP mit 100 nm Durchmesser als Funktion des Laserflusses und der Zeitverzögerung. Serie 1 ist bei  $94 \text{ J/m}^2$  und Serie 2 bei  $266 \text{ J/m}^2$  aufgenommen worden. Serie 3 siehe nächste Seite. Die rote Kurve stellt den Referenzzustand dar. Er ist bei negativen Zeitverzögerungen aufgenommen worden, das heißt, dieser entspricht dem Zustand vor der Anregung und wird daher als *Kalter Zustand* bezeichnet.

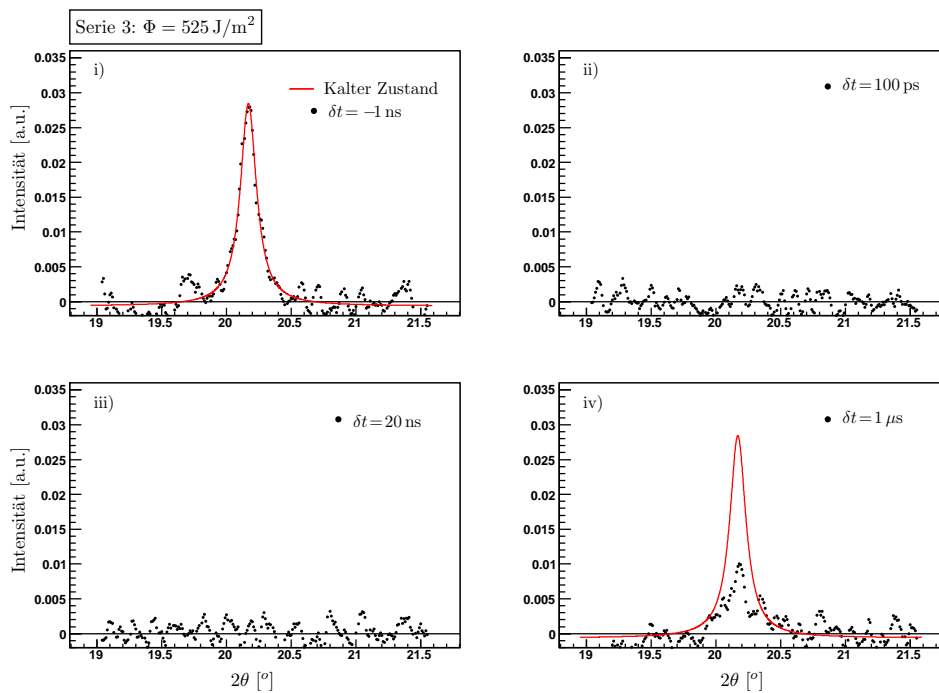


Abbildung 5.1: (Fortsetzung): Serie 3 ist bei  $525 \text{ J/m}^2$  Anregungsfluss aufgenommen worden. Beschreibung siehe im Text.

Bei einem moderaten Anregungsfluss von  $94 \text{ J/m}^2$  erreichen die NP nach  $100 \text{ ps}$  ihre maximale Ausdehnung. Teilbild 5.1 ii) in Serie 1 zeigt, dass sich bei  $\delta t = 100 \text{ ps}$  der Bragg-Peak auf die mittlere Position  $2\theta = 20.0^\circ$  verschoben hat. Im Kalten Zustand befindet er sich auf  $2\theta = 20.17^\circ$ .

Mit der Formel 4.15 berechnet sich die relative Ausdehnung bei  $\delta t = 100 \text{ ps}$  und  $\Phi = 94 \text{ J/m}^2$  zu  $\Delta a/a_0 = 0.86\%$ . Nach  $\delta t = 20 \text{ ns}$  kontrahiert das NP durch Wärmeleitung in die umgebende Wasserphase auf  $2\theta = 20.08^\circ$ , das heißt  $\Delta a/a_0 = 0.83\%$ . Nach  $1 \mu\text{s}$  ist das NP vollständig ausgekühlt und damit erscheint der Bragg-Peak deckungsgleich mit dem Kalten Zustand bei Zimmertemperatur. Es fällt auf, dass die Peakintensität und Peakbreite vollständig wiederhergestellt worden sind, sodass weder Materialverlust noch eine Verbesserung, aber auch keine Verschlechterung der Polykristallinität zu beobachten ist. Das heißt, im *schwachen Anregungsregime* sind die strukturellen Eigenschaften der NP voll reversibel. In Teilbild 5.1 ii) Serie 1 erscheint der Bragg-Peak mit einer Doppelpeak-Struktur (siehe kleine Pfeile im Bild). Die zwei überlagerten Peaks zeigen, dass im NP zwei Bereiche existieren, die verschiedene Gitterkonstanten haben. Außerdem deutet die nicht-lorentzförmige und stark ungleichmäßige Verbreiterung des Doppelpeaks auf massive Gitterverzerrungen hin. In Teilbild 5.1 iii) Serie 1 ist der Bragg-Peak wieder lorentzförmig, jedoch mit unsymmetrischen Verbreiterungen am Fuße (siehe kleine Pfeile im Bild). Beide Erschei-

nungen deuten auf kohärente Vibrationen der NP hin, die gleichzeitig mit der homogenen Verbreiterung der Bragg-Peaks aufgrund der erhöhten thermischen Bewegung des kristallinen Gitters am Ende der Heizphase und während der frühen Kühlphase der NP auftreten.

Für die Serie 2 wurden  $266 \text{ J/m}^2$  Pumpfluss benützt. Hier verschwindet der Bragg-Peak bei  $\delta t = 100 \text{ ps}$ , was den Verlust der reichweitigen, kristallinen Ordnung und damit das vollständige Schmelzen des NP anzeigt. Auch nach  $\delta t = 20 \text{ ns}$  ist nur ein sehr schwacher Peak auszumachen, siehe Pfeil in Teilbild 5.1 iii) Serie 2 und erst nach  $1 \mu\text{s}$  erscheint bei der Position des Kalten Zustandes wieder ein Bragg-Peak auf. Dieser besitzt aber im Vergleich zum Peak des Kalten Zustandes eine kleinere Peak-Intensität (siehe Teilbild 5.1 iv) Serie 2). Die Reduktion der Peak-Intensität und damit der integrierten Peak-Intensität wird durch Materialverlust verursacht, so dass weniger kristalline Materie zum Bragg-Peak beitragen kann. Allerdings deutet die unsymmetrische Verbreiterung am Fuße des Peaks (siehe kleine Pfeile) auf eine nicht vollständig erfolgte Rekristallisation des NP hin. In Kapitel 5.4 werden wir sehen, dass ein Phasenübergang im umgebenden Wasser die Kühlung des NP drastisch verringert und so zu einer stark verminderten Auskühlung des NP führt. Wir folgern also, dass im *mittleren Anregungsregime* das Nanopartikel innerhalb von 100 ps schmilzt und einen sehr geringen Materialverlust erleiden kann.

Schließlich wurde in Serie 3 zur Anregung ein Laserfluss von  $525 \text{ J/m}^2$  benützt. Bei  $\delta t = 100 \text{ ps}$  und  $\delta t = 20 \text{ ns}$  ist jeweils keine Bragg-Intensität zu sehen. Erst nach  $\delta t = 1 \mu\text{s}$  erscheint ein sehr kleiner Bragg-Peak. Die starke Verminderung der Intensität kann hier nur durch erheblichen Materialverlust erklärt werden. In [140] wird mit Hilfe der Guinier-Analyse gezeigt, dass es bei hohen Anregungsflüssen zur Fragmentation der NP kommt und dass sich sogar aus den Fragmenten neue, sehr kleine NP bilden können. Wir folgern, dass im *hohen Anregungsregime* das Nanopartikel innerhalb von 100 ps schmilzt und es zur Fragmentation kommt. Damit erfährt das NP nicht-reversible Veränderungen.

### 5.1.2 Gitterausdehnung und Phasenübergang

In Bild 5.2 werden die relative Ausdehnung und die integrierte Intensität  $I_A$  als Funktion des Anregungsflusses bei einer Verzögerung von  $\delta t = 100$  ps mit theoretischen Berechnungen verglichen, um allgemeine Aussagen über den Schmelzübergang ableiten zu können.

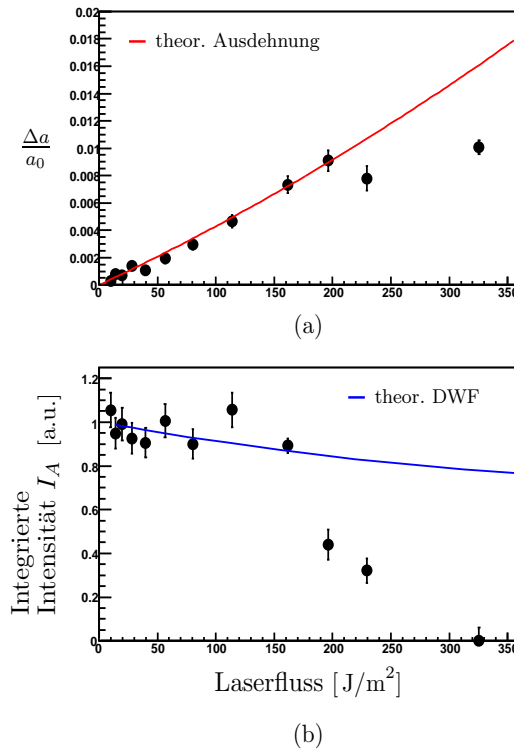


Abbildung 5.2: (a) Relative Gitterausdehnung bei fester Zeitverzögerung von 100 ps als Funktion des Laserflusses. Die rote Kurve entspricht dem Ausdehnungsverhalten von Volumen-Gold. (b) Integrierte Intensität bei fester Zeitverzögerung von 100 ps als Funktion des Laserflusses. Die blaue Kurve entspricht dem theoretischen Debye-Waller-Faktor, der die Abnahme der Streuintensität durch die erhöhte thermische Bewegung des Gitters beschreibt. Die theoretischen Kurven enden jeweils beim Schmelzpunkt von Volumen-Gold mit 1336 K.

In Bild 5.2a) sieht man, dass die relative Ausdehnung bis zu einem Laserfluss von ca.  $200 \text{ J/m}^2$  in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Berechnung (rote Kurve) steigt. Das bedeutet eine lineare Absorption der Photoenergie und ihre vollständige Umwandlung in thermische Gitterenergie. Oberhalb von  $200 \text{ J/m}^2$  fällt die gemessene relative Expansion gegenüber der theoretischen Kurve aber ab. Ein Blick auf Teilbild b) zeigt, dass hier ab ca.  $165 \text{ J/m}^2$  die integrierte Intensität plötzlich einbricht und damit die Gesamtmenge an kristalliner Materie im NP massiv abnimmt. Die Übereinstimmung von  $I_A$  mit dem berech-

neten Debye-Waller-Faktor (blaue Kurve) zeigt, dass mit wachsendem Laserfluss die zunehmende thermische Bewegung des Gitters die Bragg-Intensität graduell abnimmt. Die massive und innerhalb der zeitlichen Auflösung des Experimentes von ca. 90 ps erfolgende Reduktion ab  $200 \text{ J/m}^2$  ist daher als (partieller) fest-flüssig Phasenübergang des NP zu interpretieren.

### 5.1.3 Zusammenfassung

Je nach Stärke der optischen Anregung der Nanopartikel ( $R \leq 50 \text{ nm}$ ), können voll reversible oder nicht-reversible Veränderungen des kristallinen Gitters beobachtet werden. Bei der voll reversiblen thermischen Expansion im schwachen Anregungsregime bis zu ca.  $150 \text{ J/m}^2$  erreicht das Gitter seinen ursprünglichen Zustand wieder, wobei die Bragg-Intensität vollständig wiederhergestellt wird. In diesem Regime stimmen die experimentell bestimmte und die theoretisch berechnete Gitterexpansion sehr gut überein.

Im schmalen, mittleren Anregungsregime ( $150 - 200 \text{ J/m}^2$ ) fällt die Bragg-Intensität innerhalb von ca. 100 ps stark ab, was mit einem Fest-Flüssig-Schmelzübergang der Nanopartikel zu erklären ist. Die Gitterexpansion nimmt dabei ein wenig ab. Dies steht mit der Tatsache im Einklang, dass beim Schmelzübergang ein Teil der Gitterwärme als Schmelzwärme aufgebraucht wird. In diesem Regime ist die leicht unvollständige Wiederherstellung der Bragg-Intensität mit einem Materialverlust der Nanopartikel zu erklären. Es können Atome von der Oberfläche der Nanopartikel abdampfen oder ablatiert werden. Die genaue Ursache wird in Kapitel 5.6 untersucht.

Bei noch höheren Anregungsflüssen ( $> 200 \text{ J/m}^2$ ) wird die Bragg-Intensität nur noch zu einem geringen Bruchteil wiederhergestellt, was mit einem massiven Materialverlust der Nanopartikel erklärt wird. Dies bedeutet letztlich eine weitgehende Zerstörung der Nanopartikel.

## 5.2 Auskühldynamik laserangeregter Gold-Nanopartikel

Bild 5.3 zeigt einen Zeitscan von 133 nm großen Gold-NP bei einem Anregungsfluss von  $\Phi = 196 \text{ J/m}^2$ . Die Ausdehnungsphase ist äußerst kurz und kann mit der Zeitaufösung des Experimentes von ca. 90 ps nicht aufgelöst werden. Die Anstiegszeit wird durch die Breite des Röntgenpulses erzeugt. Die Expansion vollzieht sich also sehr viel schneller, als es im Graphen erkennbar ist. Die maximale Ausdehnung ist schon nach 80 ps erreicht worden. Ab diesem Zeitpunkt setzt die Kühlphase ein. Eine Anpassung mit einer einfachen Exponentialfunktion ergibt eine Relaxationszeit von 855 ps. Die markierten Datenpunkte (kleiner Pfeil) zeigen, dass das NP aufgrund der plötzlich einsetzenden Expansion trägheitsbedingt über die neue Gleichgewichts-Größe hinausschießt. Diesen Zustand beobachten wir sehr oft. Für die folgenden Analysen wird er jedoch nicht benützt. Das NP kann also äußerst kurzfristig einen überexpandierten Zustand annehmen, der nicht direkt thermisch bedingt ist. Die maximale relative Expansion wird daher mit 0.86% angegeben.

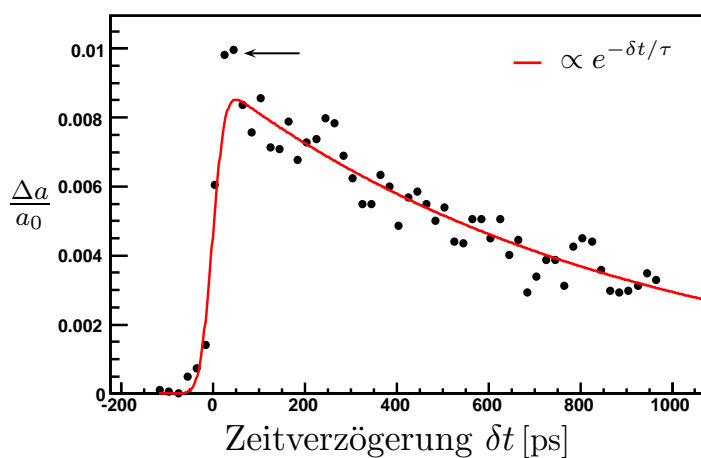


Abbildung 5.3: Zeitscan für 133 nm durchmessende Gold-NP bei einem Anregungsfluss von  $196 \text{ J/m}^2$ . Die beobachtete Anstiegszeit während der Expansion ist eine Folge der endlichen Pulsbreite des Röntgenpulses von ca. 90 ps. Die Anpassung wird mit einer Gaußschen Fehlerfunktion modelliert. Die Kühlkurve wurde mit einer einfachen Exponentialfunktion angepasst. Die Relaxationszeit beträgt 855 ps.

Der Zeitscan in Bild 5.3 erstreckt sich nur bis 1 ns. Die Graphen in den Serien 2 und 3 zeigen aber, dass die NP bis zu tausend mal mehr Zeit benötigen um vollständig abzukühlen. In Bild 5.4 wird daher der Zeitscan bis auf  $1 \mu\text{s}$  ausgedehnt. Die Daten stammen von 100 nm durchmessenden Gold-NP in Wasser.

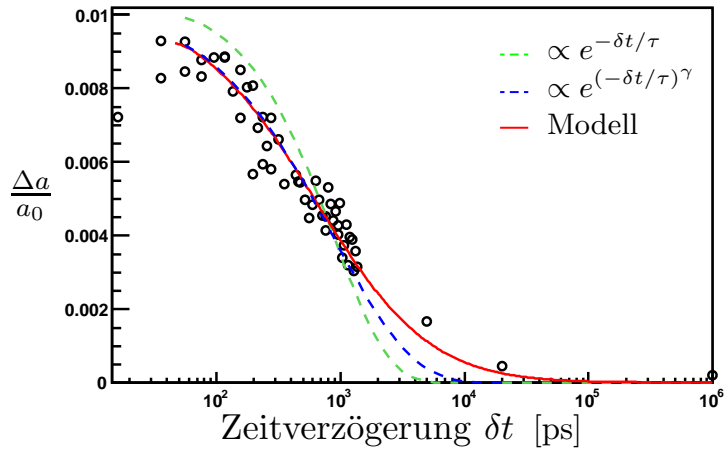


Abbildung 5.4: Zeitscan für 100 nm durchmessende Gold-NP bei einem Anregungsfluss von  $200 \text{ J/m}^2$ . Die Abszisse ist logarithmisch aufgetragen, um den äußerst langsamen Kühlprozess darstellen zu können. Fits: Einfach exponentiell, gestreckt-exponentiell und rigoroses mathematisches Modell für die Wärmeleitung eines sphärischen Partikels in einer Matrix nach [143]. Für den exponentiellen und gestreckt-exponentiellen Verlauf gilt  $\tau = 900 \text{ ps}$ . Der Streck-Exponent  $\gamma$  hat den Wert 0.7.

Die experimentellen Daten in Bild 5.4 werden mit dem Modell der Wärmeleitung eines sphärischen Partikels in einer Matrix nach [143] verglichen. Ausgehend von einer gleichförmigen Temperaturverteilung im sphärischen NP gleich nach dem Laserpuls, werden dazu die Wärmetransfergleichungen vom NP und umgebender Matrix aufgestellt. Man löst das Gleichungssystem in der Laplace-Domäne und erhält anschließend durch inverse Laplace-Transformation die NP-Temperatur als Funktion der Zeit:

$$T(t) = \frac{2kR^2g^2T_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{u^2 \exp(-\kappa u^2 t/R^2)}{(u^2(1+Rg) - kRg)^2 + (u^3 - kRgu)^2} du \quad (5.1)$$

mit

$$\begin{aligned} R &: \text{Radius des NP} \\ T_0 &: \text{Temperatur des NP nach dem Laserpuls} \\ \kappa = \frac{k_M}{\rho_M c_M} &: \text{Diffusivität} \end{aligned}$$

und den Abkürzungen

$$k = \frac{\rho_M \cdot c_M}{3\rho \cdot c} \quad \text{und} \quad g = \frac{G}{k_M}$$

mit

- $\rho_M, c_M$  : Dichte und spez. Wärmekapazität des Mediums
- $k_M$  : therm. Leitfähigkeit des Mediums
- $\rho, c$  : Dichte und spez. Wärmekapazität des NP

Für die Temperaturentwicklung direkt an der Oberfläche des NP und die radiale Temperaturverteilung in der umgebenden Wasserphase können ebenfalls geschlossene Ausdrücke hergeleitet werden. Die Gleichungen sind in Anhang C zu finden. Die Materialwerte von Wasser und Gold sind Volumenwerte und werden in dieser Rechnung als temperaturunabhängig behandelt und aus [144, 145, 146] entnommen. Das Integral kann für temperaturunabhängige Materialkonstanten sehr leicht numerisch gelöst werden, wobei die Anpassung an die experimentellen Daten anhand des einzigen freien Parameters  $G$  durchgeführt wird. Die beste Anpassung ergibt für die thermische Grenzflächen-Leitfähigkeit  $G = (105 \pm 15) \text{ MW}/(\text{m}^2\text{K})$ . Es zeigt sich also, dass das Auskühlen von Gold-NP in Wasser erheblich durch die thermische Leitfähigkeit an der Grenzfläche limitiert wird.

Zum Vergleich wird ein rein diffusionslimitiertes Abkühlverhalten der NP angenommen, das heißt wenn die thermische Grenzflächen-Leitfähigkeit keine Rolle spielt, aber die Wärmeleitfähigkeit im Medium limitierend ist, also der Grenzfall  $G/k_M \rightarrow \infty$  vorliegt. Dieses Modell ergibt den einfach exponentiellen Verlauf (grün gestrichelte Kurve). Man sieht in Bild 5.4, dass dieser Fall die Temperatur des NP bei kleinen Zeiten ( $\leq 1000$  ps) überschätzt und für große Zeiten ( $> 1000$  ps) zunehmend stark unterschätzt. Wird dagegen der andere Grenzfall angenommen, bei dem die Diffusivität in der Matrix keine Rolle spielt, aber die Wärmeübertragung durch eine endliche Grenzflächen-Leitfähigkeit limitiert wird, also  $G/k_M \rightarrow 0$ , so erhalten wir (effektiv) den gestreckt-exponentiellen Verlauf der Kühlkurve (blau gestrichelte Kurve). In diesem Falle sieht man in Bild 5.4, dass die experimentellen Daten bis 1000 ps sehr gut reproduziert werden, aber für größere Zeiten die Temperatur unterschätzt wird, wenn auch nicht so stark wie im ersten Grenzfall.

Berechnet man nun mit Hilfe der Formel 5.1 und mit dem Wert  $105 \text{ MW}/(\text{m}^2\text{K})$  für die thermische Grenzflächen-Leitfähigkeit die Kühlkurven für eine Reihe von NP-Größen, so lässt sich durch Anpassung jeweils mit einer gestreckt-exponentiellen Funktion und  $\gamma = 0.7$  eine effektive Relaxationszeit  $\tau$  extrahieren. Gegen den Radius aufgetragen ergibt sich eine Abhängigkeit, die proportional zu  $R^\varepsilon$  mit  $\varepsilon = 1.51 \pm 0.18$  ist. Dies zeigt, dass die Kühlung von Gold-NP in Wasser zwischen den Grenzszenarien  $\tau \propto R$  (Gl. 2.15) und  $\tau \propto R^2$  (Gl. 2.13) liegt und man deshalb den Einfluss der endlichen Grenzflächen-Leitfähigkeit nicht vernachlässigen darf, obwohl es oftmals üblich ist, wie zum Beispiel in [81].

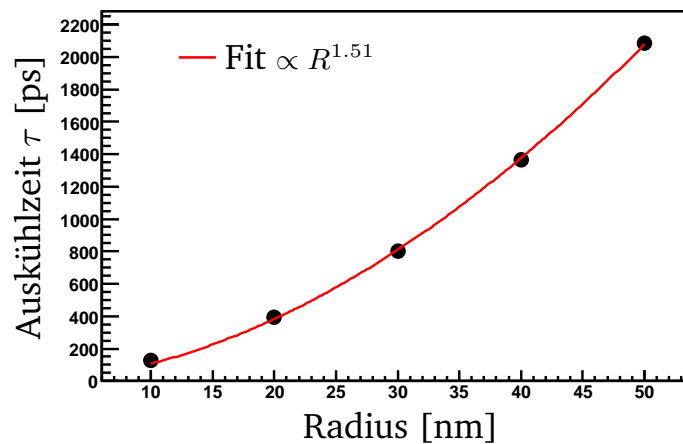


Abbildung 5.5: Thermische Relaxationszeiten (Auskühlzeiten) für Gold-NP in Wasser als Funktion des NP-Radius. Die ursprünglichen Kühlkurven wurden mit Gleichung 5.1 bei  $T_0 = 1000$  K berechnet. Anschließend werden die Datenpunkte durch gestreckt-exponentielle Anpassungen extrahiert. Die Anpassung der Datenpunkte erfolgt mit einem Potenzgesetz der Form  $\tau(R) = R^\varepsilon$ . Es ergibt sich für den Exponenten  $\varepsilon = 1.51 \pm 0.18$ .

### 5.2.1 Zusammenfassung

Die Abkühlung von schwach angeregten Nanopartikeln in Wasser wurde bis zu Zeitverzögerungen von  $1\mu\text{s}$  gemessen. Dabei stellt sich heraus, dass der Abkühlvorgang nicht allein durch die thermische Leitfähigkeit des Wassers, sondern auch durch die endliche thermische Grenzflächen-Leitfähigkeit bestimmt wird. Der Wert der thermischen Grenzflächen-Leitfähigkeit konnte zu  $(105 \pm 15)\text{MW}/(\text{m}^2\text{K})$  bestimmt werden. Das Zusammenspiel von Matrix-Diffusivität und der thermischen Grenzflächen-Leitfähigkeit führt zu einem gestreckt-exponentiellen Charakter der Auskühlkurven, die mit einem Streck-Exponenten  $\gamma = 0.7$  gut angepasst werden können. Die thermische Relaxationszeit als Funktion der Partikelgröße,  $\tau = \tau(R)$ , ist weder linear, wie es eine rein diffusionslimitierte Auskühldynamik ergeben würde, noch quadratisch, wie es eine rein grenzflächenlimitierte Auskühldynamik ergeben würde, sondern proportional zu  $R^{1.51 \pm 0.18}$  und damit zwischen den beiden Grenzszenarien  $\tau \propto R$  und  $\tau \propto R^2$  angesiedelt.

## 5.3 Laseranregung von substratunterstützten Gold-Nanopartikeln

Im Unterkapitel 5.3.1 soll die kurze Ausdehnungsphase laserangeregter Gold-NP untersucht werden. Dazu werden nur große NP mit Durchmessern von 70

bis 150 nm benutzt, da diese genügend Bragg-Intensität liefern. Es werden mit dem Sweeperaufbau in Reflexionsgeometrie im WAXS-Modus Zeitscans bei kleinen Laserflüssen aufgenommen. Dabei werden die Laserflüsse so gewählt, dass die NP maximal angeregt werden können ohne zu schmelzen. Dazu wird vor dem Zeitscan ein Leistungsscan durchgeführt und derjenige Laserfluss anschließend gewählt, bei dem die integrierte Intesität noch nicht den starken Einbruch erfährt, was ja nach Kapitel 5.1 einen Schmelzübergang anzeigt. Daher muss das Substrat für diese Messungen nicht verfahren werden, sondern es können einzelne Stellen auf dem Substrat gescannt werden. Im Unterkapitel 5.3.2 werden Leistungsscans durchgeführt, um die maximal mögliche Ausdehnung der NP unter verschiedenen Bedingungen zu ermitteln. Es hat sich bisher gezeigt, dass die relative Ausdehnung nie 0.9% überstieg, abgesehen von den überexpandierten Zuständen, siehe Pfeil in Bild 5.3. Die Experimente wurden mit eigenen und kommerziell erhältlichen Gold-NP hoher Güte durchgeführt.

### 5.3.1 Analyse der Ausdehnungsphase

Obwohl der Röntgenpuls mit einer Breite von 60 bis 110 ps die gesamt-zeitliche Entwicklung der Ausdehnungsphase nicht auflösen kann, ist es durch Analyse der einzelnen Datenpunkt auf der Ausdehnungskurve möglich, Aussagen über das Verhalten des kristallinen Gitters der NP zu treffen. In Abbildung 5.6 ist ein Zeitscan an 150 nm großen Partikeln abgebildet. Die ‐Ausdehnungskurve‐ kann mit einer Gaußschen Fehlerfunktion (blaue Kurve) angepasst werden, die durch die Breite des Röntgenpulses (rote Kurve) bestimmt wird.

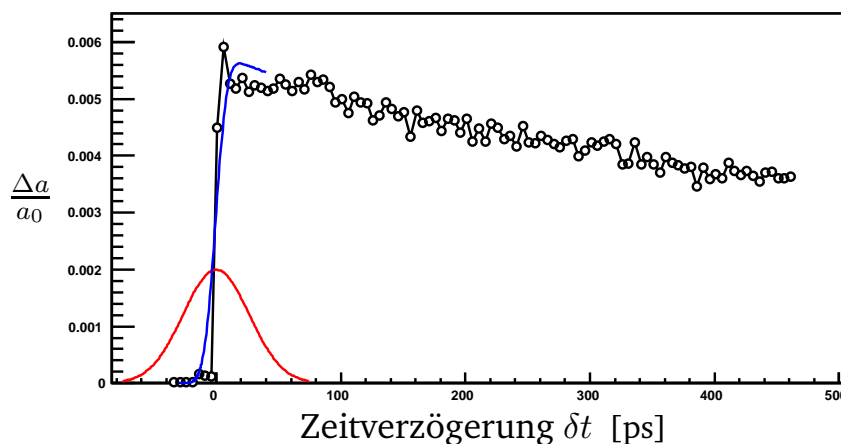


Abbildung 5.6: Zeitscan an 150 nm großen NP. Die äußerst kurze Ausdehnungsphase, die nur wenige ps dauert, kann nicht aufgelöst werden.

In Abbildung 5.7 sind die Bragg-Profile der ersten 12 Datenpunkte vom

Zeitscan in Bild 5.6 dargestellt. Die Zeitverzögerung wird hier in einem kleinen Intervall zwischen  $\delta t = -35$  ps und  $+20$  ps um die zeitliche Koinzidenz zwischen Laser- und Röntgenpuls ( $\delta t = 0$  ps) variiert.

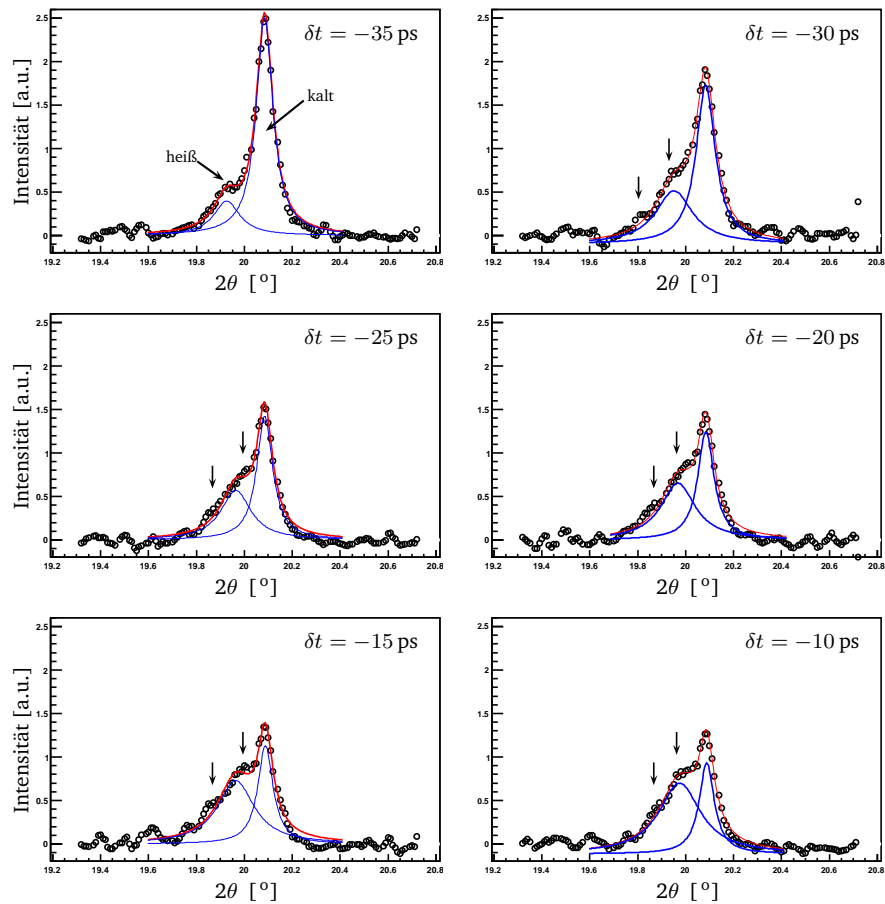


Abbildung 5.7: Bragg-Profile bei kleinen negativen Zeitverzögerungen. Da der breite Röntgenpuls den kalten und angeregten Zustand des Nanopartikels erfasst, erscheinen zwei Bragg-Peaks. Fortsetzung siehe Bild 5.8.

Es erscheinen zwei überlagerte Bragg-Peaks, die dadurch zustande kommen, dass der Vorläufer des ca. 100 ps breiten Röntgenpulses das noch kalte Nanopartikel trifft und der Rest des Pulses das vom Laserpuls aufgeheizte Nanopartikel. Der Bragg-Peak, der zum heißen Zustand des Nanopartikels gehört, soll *Heißer Peak* heißen, in Analogie zur Bedeutung des *Kalten Peaks*. Bei zunehmender Zeitverzögerung nimmt die Intensität des Kalten Peaks immer mehr ab, während die des Heißen Peaks immer mehr zunimmt, da ein immer längerer Anteil des Röntgenpulses das aufgeheizte NP trifft.

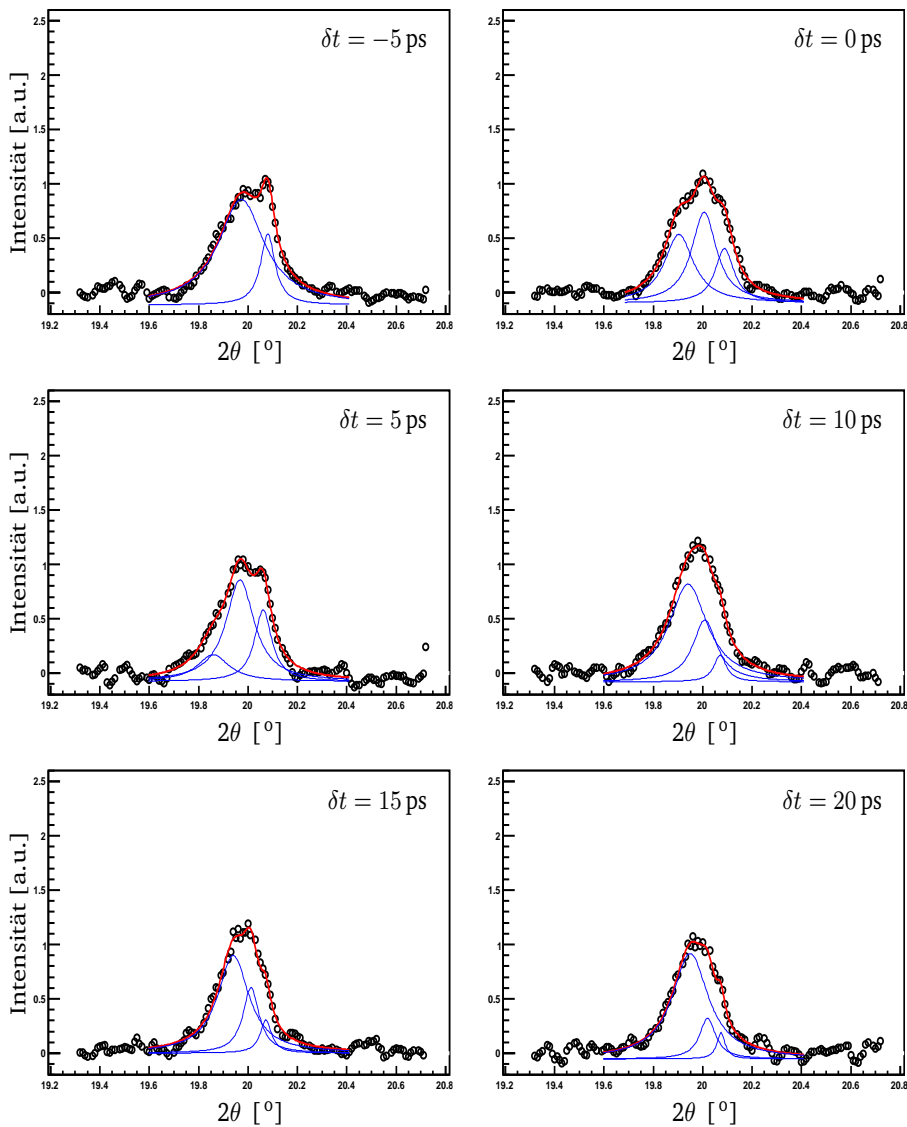


Abbildung 5.8: Bragg-Profile bei kleinen negativen und positiven Zeitverzögerungen. Erläuterungen siehe Text.

Der Heiße Peak ist aufgrund der thermischen Bewegung der Goldatome sehr viel breiter, außerdem sind an der linken Flanke zwei breite Höcker zu sehen, die in den ersten Bildern an ungefähr denselben Stellen auftauchen. Sie weisen auf starke Gitter-Verzerrungen hin (siehe schwarze Pfeile). Ab  $\delta t = 0$  ps (Abbildung 5.8 rechts oben) lässt sich das stark deformierte Bragg-Profil nur mehr mit mindestens drei Bragg-Peaks reproduzieren (blaue Kurven aus multipltem Lorentz-Fit), da auch *kohärente* Vibrationen im Nanopartikel angeregt werden. In Kapitel 5.7 wird auf diesen Sachverhalt näher eingegangen.

## Zusammenfassung

Die Analyse des Bragg-Profiles bei kleinen negativen und positiven Zeitverzögerungen erlaubt es, allgemeine Aussagen über den strukturellen Zustand des Nanopartikels direkt nach der fs-Anregung zu treffen. Sind der Röntgen- und der Laserpuls gut synchronisiert, so probt der Röntgenpuls mit seiner vorderen Pulsflanke das nicht-angeregte und mit seiner hinteren Pulsflanke das angeregte NP, sodass zwei Bragg-Peaks registriert werden. Schon nach wenigen Pikosekunden jedoch entstehen im NP Bereiche mit hoher mechanischer Spannung, die zu einer Multippeak-Form des Bragg-Profiles führen. Dies bedeutet, dass der Ausdehnungsvorgang der angeregten NP keineswegs homogen beziehungsweise räumlich isotrop abläuft, sondern durch starke inhomogene Spannungszustände begleitet wird.

### 5.3.2 Maximale Ausdehnung

Bisher hat es sich immer gezeigt, dass die maximale Ausdehnung eines lasergeheizten NP nie 0.9% überstieg. Es stellte sich daher die Frage, welchen Einfluss der Mehrfach-Beschuss und die Laserpulslänge auf das Ausdehnungsverhalten der NP haben.

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen einerseits von Mehrfach-Schuss- und Ein-Schuss-Experimenten und andererseits von fs- und ps-Laserpulsen auf das Ausdehnungsverhalten von substratunterstützten Nanopartikeln untersucht. Bei den Ein-Schuss-Experimenten, die im Folgenden *Sweeps* genannt werden, wird das Substrat auf dem Sweeper schnell hin- und hergefahren, so dass der Laser- und Röntgenpuls jede Stelle auf dem Substrat nur einmal gemeinsam treffen können. Um genügend Statistik zu erhalten, muss bei diesem Verfahren für jeden Messpunkt mindestens ein Substrat vollständig abgerastert werden, siehe Bild 3.7. Bei den Mehrfach-Schuss-Experimenten werden die Substrate nicht verfahren. Solche Experimente nennen wir *normale Scans*. Um die Laserpulse zu strecken, werden diese durch Quarz-Stäbe geschickt, wobei ihre Pulslänge durch die frequenzabhängige Gruppengeschwindigkeitsdispersion von 100 fs auf ca. 1 ps gestreckt wird.

Bild 5.9 zeigt einen Leistungsscan an 100 nm großen Partikeln mit kurzen und gestreckten Pulsen jeweils einmal als normalen Scan und einmal als Sweep-Scan.

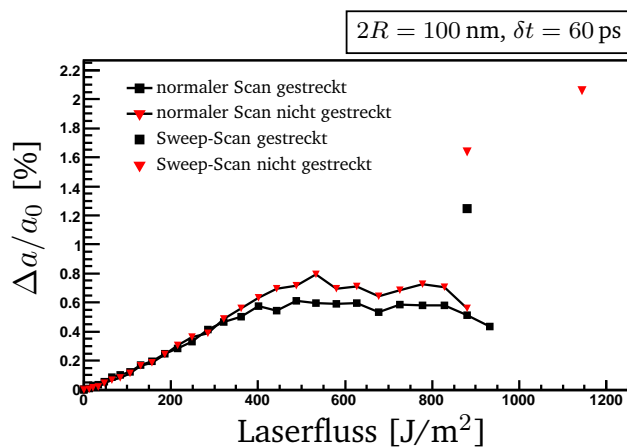


Abbildung 5.9: Leistungsscans an 100 nm großen Partikeln auf Glasoberfläche mit nicht gestreckten ( $\sim 100$  fs) und gestreckten Laserpulsen ( $\sim 1$  ps). Die durchgezogenen Kurven stellen Mehrfach-Schuss- und die drei Datenpunkte Ein-Schuss-Messungen (Sweeps) dar bei  $\delta t = 60$  ps.

Die Verläufe der relativen Ausdehnungen der beiden normalen Scans sind bis ca.  $400 \text{ J/m}^2$  linear und nur sehr leicht gegeneinander verschoben. Auffällig ist die anschließende Plateaubildung ab einem Laserfluss von ca.  $400 \text{ J/m}^2$  für gestreckte Laserpulse und ca.  $500 \text{ J/m}^2$  für fs-Laserpulse. Erst ab  $800 \text{ J/m}^2$  fallen sie weiter ab. Zunächst ist festzuhalten, dass der Scan mit gestreckten Pulsen etwas kleinere relativen Ausdehnungen erreicht als mit fs-Pulsen. Die relativen Ausdehnungen betragen im Mittel  $0.67\%$  für fs-Laserpulse und  $0.56\%$  für ps-Laserpulse. Der mittlere Offset in  $\Delta a/a_0$  beträgt damit  $0.11\%$ . Die drei Sweep-Scans wurden bei einem Laserfluss von  $880 \text{ J/m}^2$  und  $1145 \text{ J/m}^2$  durchgeführt, wobei auch hier einmal die fs-Laserpulse und die gestreckten Pulse benutzt wurden. In beiden Fällen erreichen wir relative Ausdehnungen, die mehr als doppelt so groß sind wie bei den normalen Scans. Der Offset beim  $880 \text{ J/m}^2$  Ein-Schuss-Experiment zwischen fs-Laserpulsen und ps-Laserpulsen beträgt  $0.39\%$ . Die einzelne Messung bei  $1145 \text{ J/m}^2$  zeigt, dass noch weitaus höhere relative Ausdehnungen möglich sind. Bei diesem Scans beträgt die bisher am höchsten gemessene Ausdehnung ca.  $2.06\%$ .

Um einen eventuellen Trend der relativen Ausdehnung als Funktion der Partikelgröße ableiten zu können, sind noch weitere Messungen durchgeführt worden. Abbildung 5.10a) zeigt Sweep-Messungen bei kurzen (fs) und gestreckten Laserpulsen zusammen mit den normalen Leistungsscans für  $80 \text{ nm}$ , Abbildung b) eine Sweep-Messung zusammen mit dem normalen Leistungsscan nur bei gestreckten Laserpulsen für  $70 \text{ nm}$  und Abbildung c) einen normalen Scan nur bei gestreckten Laserpulsen für  $150 \text{ nm}$  große NP.

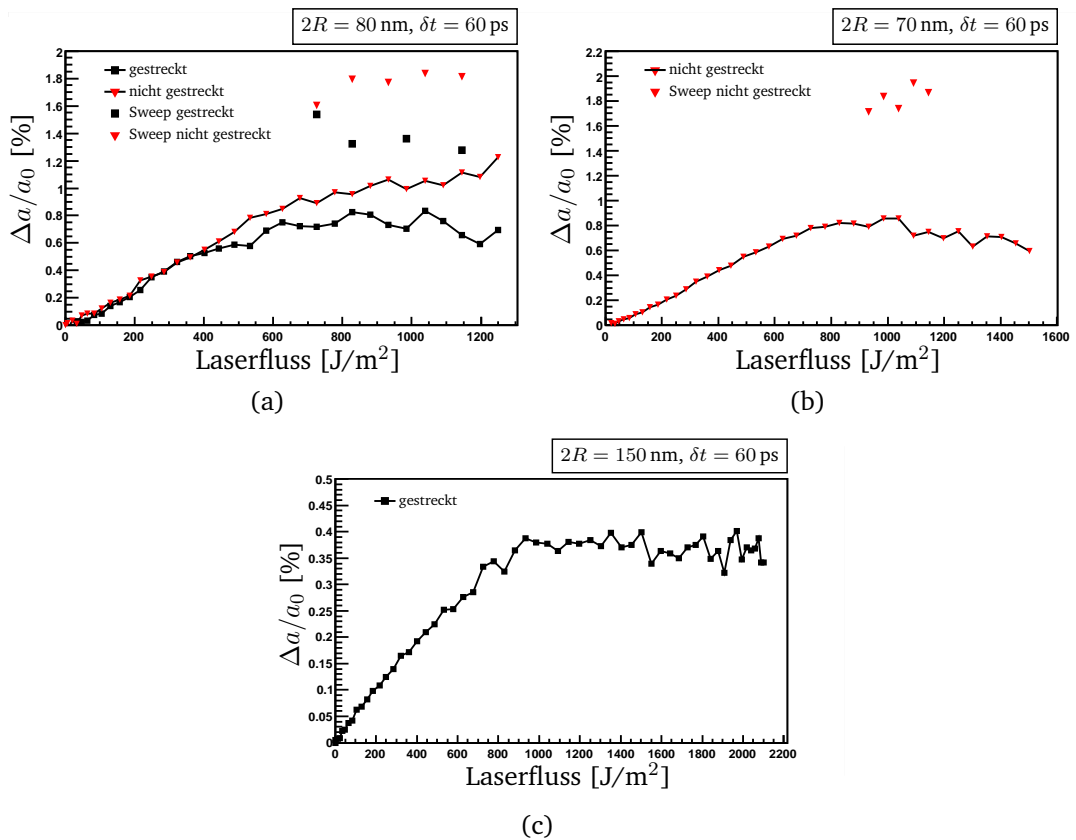


Abbildung 5.10: Ein-Schuss-Experimente (Sweeps) für (a) 80 nm und für (b) 70 nm große Partikel bei  $\delta t = 60 \text{ ps}$  zusammen mit den normalen Leistungsscans. (c) Mehrfach-Schuss-Scan bei gestreckten Laserpulsen für 150 nm große Partikel.

Die Daten der Analyse werden in folgender Tabelle zusammengefasst:

Durchmesser $2R$ [nm]	Laserpulsbreite [ps]	Mittlerer $\Delta a/a_0$ -Wert im Plateaubereich normaler Scan	Mittlerer $\Delta a/a_0$ -Wert im Plateaubereich Sweep-Scan
150	1.0	0.39	–
100	0.1	0.70	1.64
	1.0	0.58	1.25
80	0.1	1.06	1.80
	1.0	0.73	1.32
70	0.1	0.78	1.82

Tabelle 5.1: Mittelwerte für die relative Ausdehnung  $\Delta a/a_0$  bei verschiedenen Laserpulsbreiten und für verschiedene Partikeldurchmesser. Siehe dazu auch Abbildung 5.11.

## Diskussion und Zusammenfassung

Die unterschiedlichen Wirkungen von fs- zu ps-Laserpulsen einerseits und Ein- zu Mehrfach-Beschuss andererseits sind sofort ersichtlich. Siehe Bilder 5.9 und 5.10. Ein-Schuss-Experimente führen durchgehend zu höheren relativen Ausdehnungen  $\Delta a/a_0$  als Mehrfach-Schuss-Experimente. Der Einsatz von fs-Laserpulsen gegenüber ca. 1 ps langen Laserpulsen führt ebenfalls zu höheren relativen Ausdehnungen. Die Kombination zwischen fs-Laserpulsen und Ein-Schuss-Experimenten führen zu den höchsten Ausdehnungen, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen worden sind.

### Mehrfach- vs. Ein-Schuss-Experiment

Bei allen Mehrfach-Schuss-Experimenten wurde beobachtet, dass der mittlere Bereich des bestrahlten Laserspots durch Lasercleaning zunehmend gereinigt wurde. In der äußeren ringförmigen Zone dagegen kam es zu sichtbaren Veränderungen durch Verschmelzung der NP und zusätzlicher Ablagerung von ablatiertem Material. Dadurch ändert sich die Absorption, die durchaus den Wert eines Gold-Films erreichen kann, was die beobachtete Plateau-Bildung in den  $\Delta a/a_0$ -Kurven ab einem gewissen Laserfluss-Wert erklären würde.

### fs- vs. ps-Scans

Der Unterschied zwischen fs- und ps-Scans über dem Plateau-Bereich kann nicht phononisch-thermischen Ursprungs sein, da die Partikel selbst während der verlängerten Depositionsdauer der Laserenergie von ca. 1 ps keine Zeit haben durch Wärmeleitung in die Umgebung abzukühlen. Der Grund des Offsets muss in der direkten Antwort des Elektronengases auf starke fs-Laserpulse liegen. Es liegt nahe den von PERNER et al. erwähnten Effekt des *Heiße Elektronen-Gases* als Ursache anzunehmen. In [20] wird die Wirkung des Druckes des heißen Elektronengases auf das Gitter beschrieben. Dafür spricht auch die Beobachtung, dass der Offset erst ab einer Leistungsschwelle von ca.  $400 \text{ J/m}^2$  auftritt, unabhängig von der Partikelgröße, siehe Bild 5.9 und 5.10a). In der Literatur ist die funktionale Abhängigkeit der elektronischen Temperatur von der Laserpulslänge noch nicht genau bekannt, im Gegensatz zum Einfluss der Anregungsleistung. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass ab einem gewissen Laserfluss bei sonst gleicher Anregungsleistung die Partikel-Ausdehnung mit fs-Laserpulsen größer ist als mit ps-Laserpulsen. Es bietet sich an in Zukunft diesen Sachverhalt mit einem vollständigen Datensatz (Laserpulse  $\sim 10$  Femtosekunden bis mehreren Pikosekunden, Partikelgrößen 10 – 150 nm und den gesamten Laserleistungsbereich) zu untersuchen.

In Bild 5.11 wird die maximale Ausdehnung der NP als Funktion der Partikelgröße dargestellt, parametrisiert durch die Laserpulsdauer (Spalten *fs* und *ps*) und durch die Beschuss-Methode (Reihen *Normal* und *Sweep*).

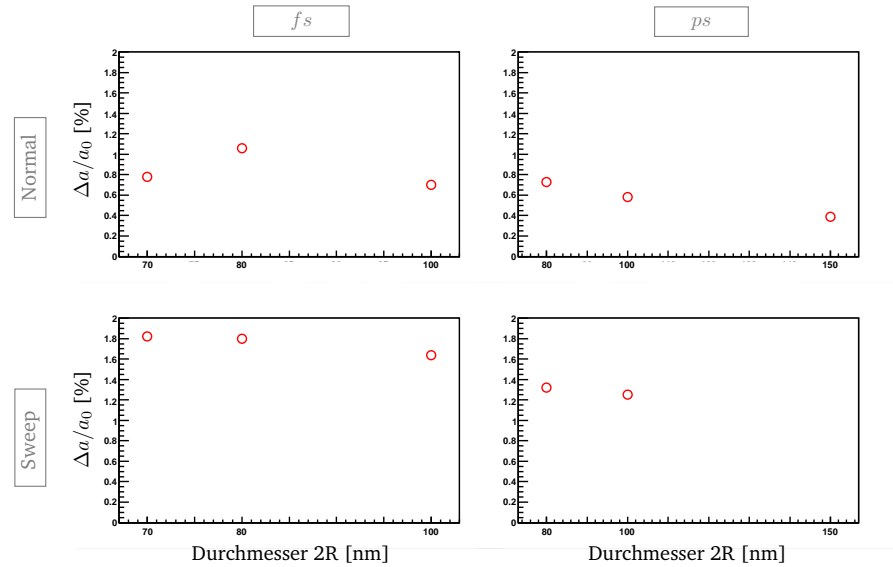


Abbildung 5.11: Graphische Zusammenfassung von  $\Delta a/a_0$  als Funktion der Partikelgröße. Die Werte stammen aus der Tabelle 5.1. Bilder auf der linken Seite stellen fs-Scans und die in der rechten ps-Scans dar. Bilder in der oberen Reihe stellen Mehrfach-Beschuss-Experimente (Normal) und die der unteren Reihe Ein-Schuss-Experimente (Sweep) dar.

Jedes Teilbild zeigt, dass  $\Delta a/a_0$  linear mit der Partikelgröße abnimmt (bis auf den Datenpunkt des 80 nm Partikels im Teilbild (fs-Normal)). Darüberhinaus wächst  $\Delta a/a_0$  generell, das heißt für alle Partikelgrößen, entlang den Kombinationen (ps-Normal)  $\rightarrow$  (fs-Normal)  $\rightarrow$  (ps-Sweep)  $\rightarrow$  (fs-Sweep) stetig an.

## 5.4 Strukturelle Dynamik der Matrix

Wird ein Leistungsscan nicht bei einer recht kleinen Zeitverzögerung von  $\delta t = 100$  ps wie in Kapitel 5.1, sondern bei wesentlich größeren Zeitverzögerungen gemessen, so zeigt die relative Ausdehnung des Nanopartikels ein Verhalten, das mit einer *ungestörten Abkühlung* durch Wärmeleitung in die umgebende Wasserphase nicht erklärt werden kann. In den Bildern 5.12a) und b) sind je zwei Leistungsscans bei  $\delta t = 100$  ps und 1 ns für 52 nm und 94 nm große NP aufgetragen.

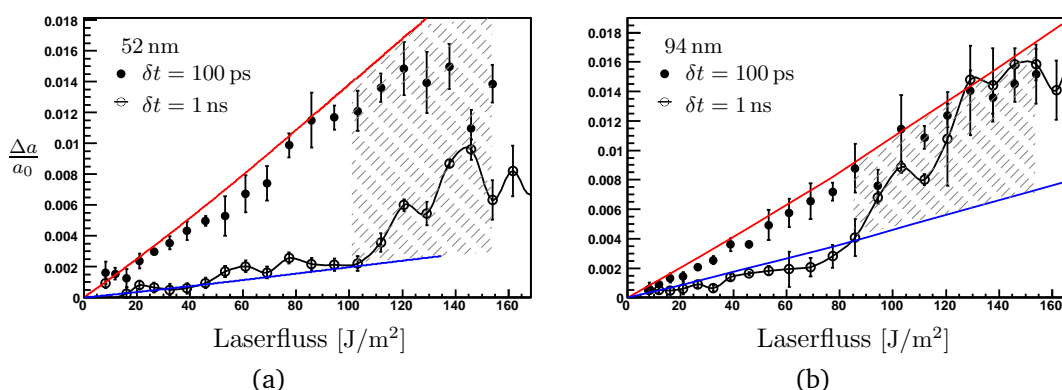


Abbildung 5.12: Leistungsscans für Gold-NP mit 52 und 94 nm Durchmesser bei jeweils zwei Verzögerungen von 100 ps und 1 ns. Die roten und blauen Kurven stellen die entsprechenden theoretischen Berechnungen für die relative Gitterausdehnung dar.

Die relative Expansion der 52 nm-Partikel bei  $\delta t = 100$  ps (Bild 5.12a) folgt bis ca.  $85 \text{ J/m}^2$  der theoretischen Rechnung (rote Kurve). Für höhere Flüsse fällt sie immer stärker ab, was durch partielles Schmelzen der NP verursacht wird. Betrachtet man nun die relative Expansion nach 1 ns, zu einem Zeitpunkt also, bei dem das NP schon stärker abgekühlt sein sollte, so zeigt sich, dass sie ab einem Fluss von  $110 \text{ J/m}^2$  zunehmend größer ist, als es die theoretische Berechnung vorgibt (blaue Kurve). Bei den 94 nm großen Partikeln in Bild 5.12b) nähert sich die relative Expansion des 1 ns-Scans mit steigendem Fluss schrittweise sogar den Werten der relativen Expansion bei 100 ps an. Bei  $130 \text{ J/m}^2$  besitzt das NP 1 ns nach dem Laserpuls dieselbe Temperatur wie bei 100 ps! Das bedeutet, dass selbst nach 1 ns fast gar keine Abkühlung stattgefunden haben muss und damit das NP die zuvor bei  $\delta t = 100$  ps erreichte Ausdehnung beibehält. Diese Erscheinung wird dadurch erklärt, dass ab einem gewissen Pumpfluss eine dünne Schicht der umgebenden Wasserphase einen Phasenübergang erleidet und die sich bildende Dampfschicht das NP isoliert und damit ein weiteres Abkühlen unterbindet.

### 5.4.1 Thermodynamische Modellrechnungen

Im Folgenden wird anhand einer erweiterten Modellrechnung gezeigt, dass die laserangeregten NP die unmittelbar angrenzende Wasserschicht auf Temperaturen nahe der kritischen Temperatur von  $T_{krit} = 647$  K aufheizen können. Diese Rechnung wurde in geschlossener Form erstmals von DAHMEN durchgeführt. Im Anhang C sind die entsprechenden Gleichungen zu finden. Für die mathematischen Details sei auf [4] verwiesen.

Bild 5.13 zeigt zwei Kühlkurven (Zeitscans) für 36 und 100 nm große Partikel mit den theoretischen Anpassungen (blaue und rote durchgezogene Kurven) bis zu einer Zeitverzögerung von  $1 \mu\text{s}$ . Zwei weitere Kurven (gestrichelt) zeigen die zeitlichen Entwicklung der Temperatur der Wasserschicht *direkt* an der Oberfläche des entsprechenden NP.

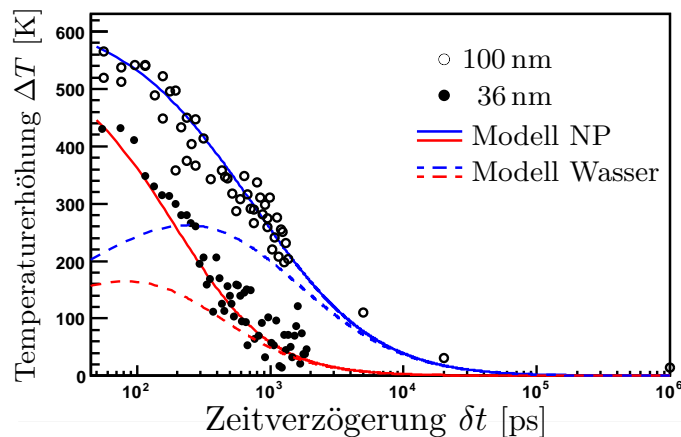


Abbildung 5.13: Anpassungen des Modells an die Kühlkurven von 100 und 36 nm durchmessenden Gold-NP. Die gestrichelten Kurven stellen die entsprechend modellierten Temperaturkurven der Wasserschicht unmittelbar an der Partikeloberfläche dar. Im Modell wird ein eventueller Phasenübergang der Wasserschicht nicht mitberücksichtigt.

Zur Umrechnung der relativen Ausdehnung  $\Delta a/a_0$  in die Temperaturerhöhung  $\Delta T$  wird der lineare Ausdehnungskoeffizient von Volumen-Gold benutzt und erfolgt nach Gl. A-2. Für das 100 nm Partikel erreicht die grenzflächennahe Wasserschicht ihre maximale Temperatur von 556 K nach ca. 244 ps (Maximum der blau gestrichelten Linie) und für das 36 nm Partikel beträgt die maximale Temperatur 458 K nach 82 ps (Maximum der rot gestrichelten Linie). Dies sind 86% bzw. 71% der kritischen Temperatur von Wasser.

In Kapitel 5.1 wurde gezeigt, dass die NP innerhalb von 100 ps zum vollständigen Schmelzen gebracht werden können. Die Berechnung in Bild 5.14 zeigt für diesen Fall die radiale Temperaturverteilung des Systems NP-Wasser für ein NP mit einem Radius von 18 nm.

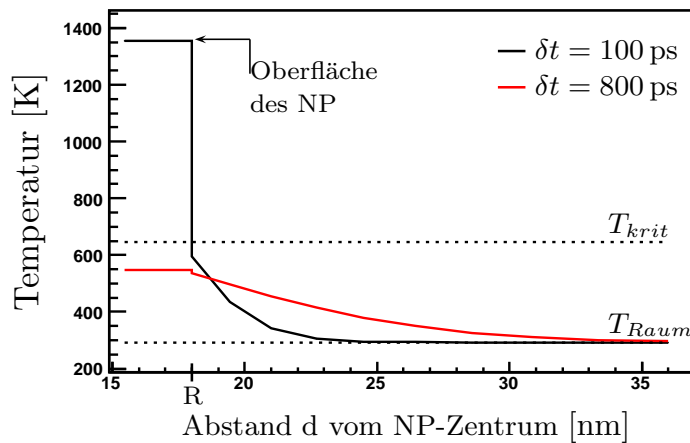


Abbildung 5.14: Simulierte, radiale Temperaturverteilung eines NP-Wasser-Systems als Funktion des Abstandes  $d$  vom Mittelpunkt des NP bei zwei verschiedenen Zeitverzögerungen  $\delta t$  nach dem Laserpuls für ein NP mit Radius  $R = 18$  nm. Die Temperaturverteilung im NP wird als homogen angenommen. Die Anfangstemperatur  $T_0$  wird so angesetzt, dass bei  $\delta t = 100$  ps das NP eine Temperatur von 1337 K besitzt. Berechnungen mit Gl.C-2 und Gl.C-3 (siehe Anhang C).

Die Anfangstemperatur  $T_0$  in Gl. 5.1 (Seite 88 ) wird so gewählt, dass das NP nach 100 ps die Schmelztemperatur von 1337 K erreicht. Die Temperaturverteilung innerhalb des NP wird als gleichförmig angenommen. An der Grenzfläche ( $d = R$ ) kommt es aufgrund der endlichen Grenzflächen-Leitfähigkeit von ca.  $105 \text{ MW}/(\text{m}^2\text{K})$  zu einem Temperatursprung. Für das 36 nm Partikel erreicht die grenzflächennahe Wasserschicht ca. 575 K. Dies sind 89% der kritischen Temperatur. Die extrem hohen Wassertemperaturen sind auf einen sehr kleinen Bereich von ein bis zwei Nanometer um das NP herum beschränkt. Bei einem Abstand von 10 nm von der Partikeloberfläche ( $d = 28$  nm) ist die Wassertemperatur nur wenig größer als die Ausgangstemperatur von 293 K (Raumtemperatur). Das radiale Temperaturprofil bei 800 ps zeigt, dass durch thermische Diffusion ein wesentlich größerer Bereich um das NP herum höhere Temperaturen erreichen kann. Hier zeigt sich allerdings, dass die Modellierung der transienten Wasseraufheizung in den Bildern nur bedingt aussagekräftig ist, da im Modell kein Phasenübergang der Wasserschicht berücksichtigt wird. Das Temperaturprofil nach einem Phasenübergang der grenzflächennahen Wasserschicht wird vielmehr so aussehen, wie es die obere Skizze in Bild 5.18 (Seite 107) zeigt. Physikalisch relevante Aussagen des Modells sind daher nur über folgende Punkte möglich: erstens, dass es partikelgrößenabhängige Schwellenflüsse gibt, ab denen es zu einer starken Überhitzung der grenzflächennahen Wasserschicht kommt, und zweites, dass die maximale Überhitzung bis ca. 90% der kritischen Temperatur betragen kann. Gemäß der zweiten Aussage, wird der thermodynamische Zustand des Wassers nahe der Spinodalen sein,

der Überhitzungsgrenze. Zwar wird die Spinodale selbst nicht erreicht, jedoch ist die stark überhitzte Wasserschicht thermodynamisch instabil, so dass diese verdampfen wird, wobei die Partikeloberfläche die heterogene Nukleation der Dampfblasen induzieren wird [147]. Da die heterogene Nukleation in der überhitzten Wasserschicht überdies in sehr kleinen Zeiträumen ( $\sim 100$  ps) abläuft, kommt es zum explosiven Verdampfen, das auch *Phasenexplosion* genannt wird [148, 149].

### 5.4.2 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Messungen zusammen mit der Modellrechnung formen nun folgendes Bild: An der Oberfläche der lasergeheizten NP wird die Wasserphase innerhalb ca. 100 ps stark überhitzt. Die Überhitzung kann bis zu 90% der kritischen Temperatur betragen. Die überhitzte Wasserphase wird verdampfen und damit entsteht eine Dampfschicht, die das gesamte NP umschließt. Diese Dampfschicht unterbricht effektiv die Wärmediffusion vom NP ins umgebende Wasser, da Wasserdampf im Vergleich zu Wasser eine ca. 10 bis 30 mal kleinere thermische Leitfähigkeit besitzt (siehe Anhang B). Dies führt daher zu den unerwartet hohen Temperaturen der NP bei großen zeitlichen Verzögerungen, siehe in Abbildung 5.12 die schraffierte Regionen. Die hier gewonnenen Erkenntnisse werden nun in den folgenden Kapiteln umgesetzt, um die Schwellenflüsse zur Erzeugung von Dampfblasen und die Dampfblasen-Kinetik experimentell zu erfassen.

## 5.5 Energetik und Kinetik der Dampfblasen

Es gibt zwei experimentelle Zugänge, um die Schwellenflüsse zur Erzeugung von Dampfblasen und die Dampfblasen-Kinetik mittels Röntgen-Streutechniken zu bestimmen. Die erste gründet auf der Tatsache, dass die Expansion der Dampfschicht zu einer transienten Kompression der weiter außen liegenden Wasserphase führen muss. Die Änderung der diffusen Streuintensität durch die quasi-statische Kompression kann dann mit Hilfe von diffuser Weitwinkel-Flüssigkeitsstreuung quantitativ erfasst werden. Da aber die Änderung der Streuintensität sehr klein ist, wird hierzu die Differenzenmethode benützt. Im Unterkapitel 5.5.1 werden die wichtigsten Ergebnisse der ersten Methode gezeigt. Für eine detaillierte Diskussion sei auf die Publikationen [140] und [150] verwiesen. Die Grundlagen sind in [141, 151] zu finden. Die zweite Methode benützt Kleinwinkel-Streuung an den Nanopartikel-Dampfblasen-Systemen und erlaubt daher ihre direkte Modellierung. Hier wird die Form und Formänderung, das heißt das Anwachsen der Dampfblase untersucht. Die Ergebnisse werden im Unterkapitel 5.5.2 zusammengefasst. Auch bei der zweiten Methode wird die Differenzenmethode angewendet. Das Differenzstreusignal  $\Delta S(q; \delta t, \Phi)$  wird dann durch Variation von  $\delta t$  oder  $\Phi$  in Form eines Zeitscans bzw. eines Leistungsscans untersucht. Aus den Leistungsscans werden dann die Schwellenflüsse und aus den Zeitscans das zeitliche Verhalten der Dampfblasen auf einer Sub-Nanosekunden-Zeitskala bestimmt.

### 5.5.1 Erste Methode: Diffuse Weitwinkelstreuung

Durch die Expansion der Dampfschicht kommt es zu einer transienten Kompression der weiter außen liegenden Wasserphase. Diese kurzfristige Kompression wird daher die Paarkorrelationsfunktion des Wassers verändern, die zu einer Änderung des Strukturfaktors führen wird. Die Änderung des Strukturfaktors von Wasser wird durch Änderungen der mittleren Abstände der Wassermoleküle zueinander verursacht. Da dies auf der Ångström-Skala abläuft, wird ein charakteristisches Signal im Weitwinkelbereich erscheinen. Bild 5.15 zeigt das Differenzstreusignal als Funktion von  $q$  und in Abhängigkeit von der Anregungsstärke  $\Phi$  als Parameter und bei fester Zeitverzögerung  $\delta t = 500$  ps. Es erscheinen zwischen  $1.5$  und  $3.5 \text{ \AA}^{-1}$  deutliche Modulationen, also in dem Bereich wo der Strukturfaktor von Wasser zwei breite Peaks zeigt, wie es in Bild 4.10b) zu sehen ist. Das Erscheinen der negativen Bragg-Peaks ist hier mit dem *Schmelzen* der NP verbunden, da in der Differenzenbildung Gl. 4.20 die Bragg-Intensitäten, die im kalten Zustand  $S_0(q)$  immer auftreten, im Falle eines Schmelzübergangs des NP nicht mehr eliminiert werden. Hier zeigt sich deutlich, wie empfindlich die Differenzenmethode ist, da sie auch Bragg-Reflexe

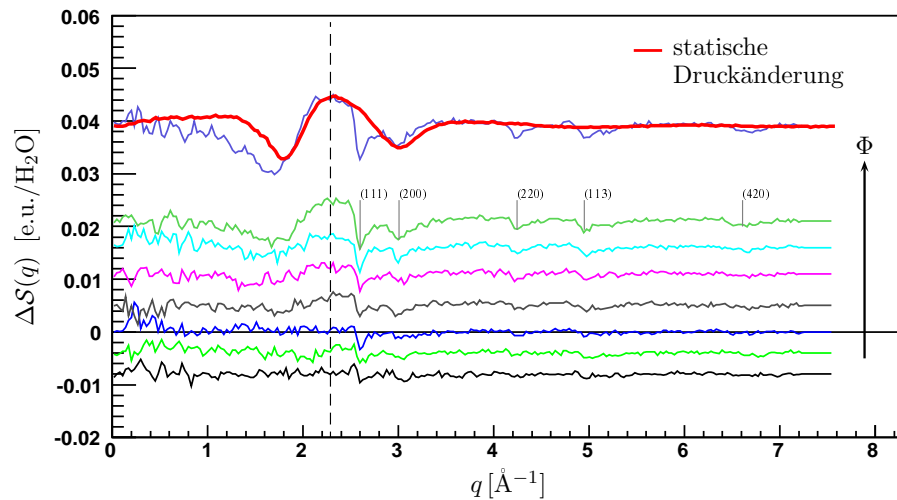


Abbildung 5.15: Differenzstreusignal  $\Delta S(q; \delta t, \Phi)$  von 31 nm durchmessenden NP bei  $\delta t = 500$  ps und verschiedenen Laserflüssen. Die rote Kurve entspricht dem Signal, das durch eine statische Druckänderung von reinem Wasser verursacht wird. Durch Skalieren dieser Funktion und Vergleich mit der experimentellen Signalhöhe wird die Volumenänderung der Wasserphase bestimmt, welche in einen äquivalenten Blasendurchmesser umgerechnet werden kann, hier ca. 110 nm für die oberste Kurve [150]. Das Differenzstreusignal wird mit dem Streuvermögen eines Wassermoleküls normiert und damit in elektronischen Einheiten aufgetragen (*electronic units*). Dadurch erhält man eine Eichung mit quantitativer Aussagekraft. Da für Kleinwinkel-Experimente das volle (bandbreitenreduzierte) Undulatorspektrum benutzt wird (siehe Bild 4.3), erscheinen die Bragg-Peaks durch Faltung mit dem Undulatorspektrum unsymmetrisch verbreitert. Da alle Kurven auf der Nulllinie liegen, wurden der Übersichtlichkeit halber die einzelnen Kurven gegeneinander verschoben.

mit höheren Miller-Indices sichtbar macht, die in den original WAXS-Bildern nicht zu erkennen waren, siehe z.B. Bild 4.7a). Die rote Kurve stammt von einem statischen Druckexperiment, bei dem der Druck des Wassers in der Kapillare kontrolliert erhöht wird [140, 141, 142]. Die gute Übereinstimmung belegt, dass die Modulationen von  $\Delta S$  auf eine Druckänderung im Wasser zurückzuführen ist. Die Druckänderung im Wasser selbst muss daher durch eine expandierende Dampfschicht erzeugt worden sein. Durch einfaches Skalieren von  $\Delta S$  an das statische Differenzstreusignal kann die Volumenänderung des Wasser abgeleitet werden. Die Volumenänderung wird dann direkt dem Volumen der Dampfschicht zugeordnet [141].

Werden die so bestimmten Volumina der Dampfschichten über den Laserfluss aufgetragen kann eine Mindest-Anregung der NP bestimmt werden, ab der Dampfblasen entstehen. Bild 5.16 zeigt für NP mit 9 und 39 nm Durchmesser die Bestimmung der Schwellenflüsse durch Extrapolation des Dampfblasenvolumen nach  $V_{DB} \rightarrow 0$ . Die Dampfblase kann über 100 mal so groß werden wie das Nanopartikel selbst. In Bild 5.16 sieht man, dass für größere Partikel die

Schwelle kleiner ist als bei kleineren Partikel. Bei kleineren Partikeln erreicht aber die Wasserschicht die maximale Überhitzung früher als bei größeren, wie auch aus den Berechnungen in Bild 5.13 zu sehen ist.

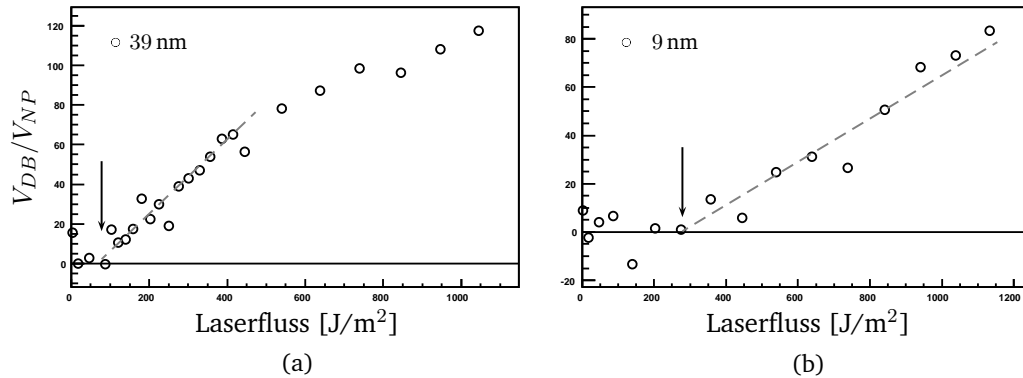


Abbildung 5.16: Bestimmung des Dampfblasenvolumens  $V_{DB}$  in Einheiten des NP-Volumens für (a) 39 und (b) 9 nm durchmessende NP als Funktion des Laserflusses gemessen mit diffuser Weitwinkelstreuung in Wasser. Durch lineare Extrapolation zu kleinen Laserflüssen hin lässt sich jeweils eine Schwelle für die Dampfblasennukleation bestimmen. Für die 39 nm Partikel erhalten wir mit ca.  $90 J/m^2$  einen wesentlich kleineren Schwellenfluss als mit  $290 J/m^2$  für die 9 nm Partikel.

Werden in analoger Weise die Volumina oder Radien der Dampfschichten in einem Zeitscan bei festem Laserfluss gegen  $\delta t$  aufgetragen, so lässt sich das Anwachsen und anschließende Kollabieren der Dampfschicht untersuchen:

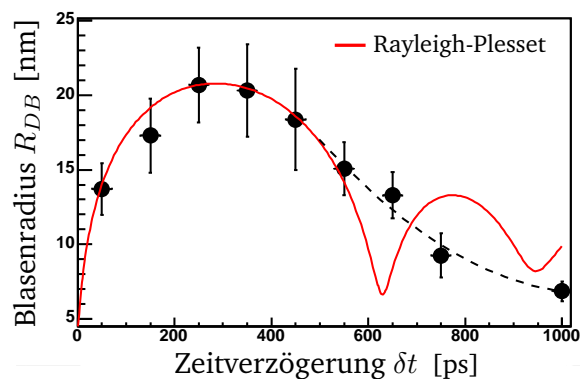


Abbildung 5.17: Dampfblasenradius für 9 nm durchmessende NP als Funktion der Zeitverzögerung gemessen mit diffuser Weitwinkelstreuung in Wasser. Die rote Kurve stellt eine Anpassung der Rayleigh-Plesset-Gleichung dar, siehe Anhang D.

Bild 5.17 zeigt die Expansion und den Kollaps der Dampfblase um 9 nm große NP. Der maximale Radius von 21 nm wird nach ca. 300 ps erreicht. Theoretisch kann die Dampfblasendynamik durch eine Form der Rayleigh-Plesset-

Gleichung beschrieben werden [149, 153]. Die Bewegungsgleichung der Blasenoberfläche  $R(t)$  erfüllt dabei die Gleichung

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}(\dot{R})^2 = \frac{p(R, t) - p_\infty}{\rho}, \quad (5.2)$$

wobei  $\rho$  die Dichte der Flüssigkeit,  $p_\infty$  der Druck in der Flüssigkeit weit weg von der Blase und  $p(R, t)$  der Druck in der Flüssigkeit an der Blasenoberfläche ist. Für dieses Rayleigh-Problem bestimmt  $p(R, t)$  auch den Druck im Inneren der Blase, wobei die Oberflächenspannung und die Viskosität der Flüssigkeit in  $p(R, t)$  erscheinen. Für die genau Form von  $p(R, t)$  und weitere Details siehe Anhang D.

Für die Expansion und anschließende frühe Phase des Kollaps stimmen die Daten mit den theoretischen Ergebnissen der Rayleigh-Plesset-Gleichung überein, siehe rote Kurve in Bild 5.17. Bei  $\delta t = 630$  ps sagt die Theorie einen ersten Kollaps voraus. Die Diskrepanz zu den experimentellen Daten kann dadurch erklärt werden, dass die Dampfblasen durch das sehr heiße, flüssige NP immer noch geheizt werden. Dies wird den Kollaps folglich dämpfen. Berücksichtigt man zusätzlich noch die Größenverteilung der Dampfblasen und die damit einhergehende Verschmierung des Signals, so führen diese beiden Effekte zu dem abgedämpften Ausläufer in der Kollapsphase (gestrichelte Teilkurve in Bild 5.17).

### 5.5.2 Zweite Methode: Kleinwinkelstreuung

In Bild 5.18 ist das Nanopartikel-Dampfschicht-System in Wasser dargestellt. Dieses System weist zwei Grenzflächen auf an denen sich die elektronische Dichte ändert und daher jeweils Anlass zu Streuintensitätsmodulationen geben. Da die Grenzschicht zwischen Dampfblase und Wasser eine radiale Bewegung durchführt – radial nach außen gerichtet während der Expansion und radial nach innen gerichtet während der Kondensation (Kollaps) – wird dieses *core-shell*-System eine charakteristische zeitabhängige Modulation im Kleinwinkelbereich

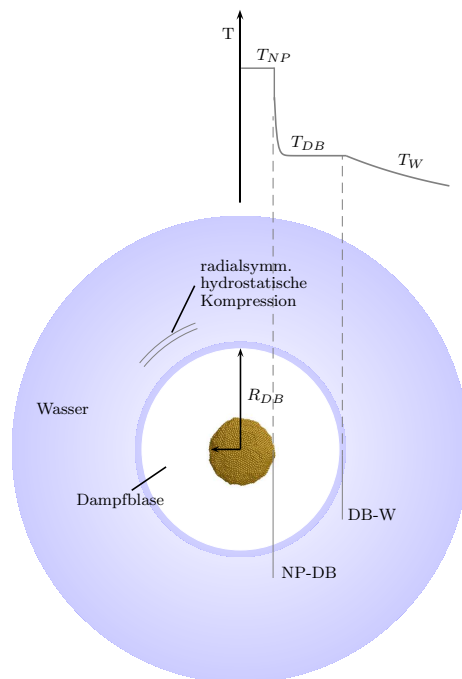


Abbildung 5.18: Schema des Nanopartikel-Dampfschicht-Systems und Temperaturprofil. Durch die sphärische Expansion der Dampfschicht wird die umgebende Wasserphase komprimiert, was zur transienten Änderung des Wasser-Strukturfaktors und damit zur Modulation im Weitwinkel-Streusignal führt. Diese Information wird mit der Technik der ersten Methode in Kap. 5.5.1 abgefragt. Das Kleinwinkel-Streusignal beinhaltet Informationen über den Elektrendichtekontrast an den zwei Grenzflächen NP-DB und DB-W (NP: Nanopartikel, DB: Dampfbubble, W: Wasser). Dies wird mit der zweiten Methode in Kap. 5.5.2 untersucht. Das transiente Temperaturprofil des Systems ist oben dargestellt. Die unscharfe Dampfbubble-Wasser-Grenzschicht hat eine gewisse Dicke und besitzt die Sättigungstemperatur [147, 152].

erzeugen, die mit Kleinwinkelstreuung quantitativ erfasst werden kann. Da der Radius  $R_{DB}$  der Dampfschicht bis zu ca. 5 mal größer<sup>1</sup> als der Partikelradius werden kann, wird die Streuintensität bei sehr kleinen  $q$ -Werten erscheinen.

Zur Analyse wird die Differenzenmethode aus Kapitel 4.6.2 verwendet. Die Anpassung von  $\Delta S$  an das Differenz-Kleinwinkelstreusignal erfolgt durch Variation der freien Parameter  $R_{DB}$  und  $\rho_{DB}$  (Radius und Dichte der Dampfbubble). Das heißt, dass der Radius der Dampfbubble direkt ermittelt werden kann. Wird nun ein Leistungsscan oder ein Zeitscan durchgeführt, erhalten wir so die energetische und zeitliche Dynamik der Dampfbubble auf direkte Weise. Oft jedoch muss als weiterer Parameter auch der Radius  $R_{NP}$  des Nanopartikels in die Regressionsanalyse miteinbezogen werden, da, wie in Kapitel 5.1 erwähnt wurde, das Partikel bei starker Anregung Materialverlust erleiden und sich daher seine Größe ändern kann. Die folgende Abbildung 5.19 zeigt eine Serie von Diffe-

<sup>1</sup>Ergebnisse der vorliegenden Analyse, Bild 5.22

renzstreubildern eines Leistungsscans bei  $\delta t = 70$  ps und Bild 5.20 zeigt eine Serie eines Zeitscans an 9 nm großen Partikeln bei  $\Phi = 819 \text{ J/m}^2$ .

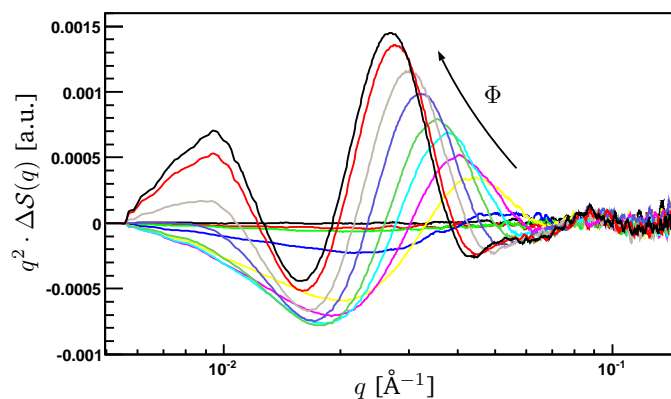
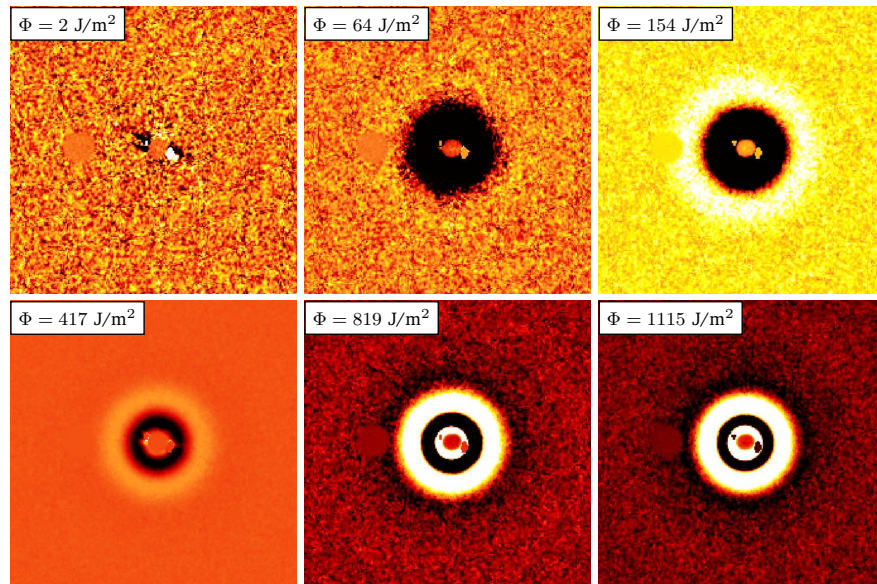


Abbildung 5.19: Oben: Serien von sechs 2D-Leistungsscans des Differenzstreusignals  $\Delta S(q)$  bei einer Zeitverzögerung von  $\delta t = 70$  ps. Die typischen Modulationen sind als konzentrische Ringe positiver (hell) und negativer (dunkel) Exzess-Streuung erkennbar. Unten: In der 1D-Darstellung wird das 2D-Signal azimuthal integriert und als  $q^2 \cdot \Delta S(q)$  gegen  $q$  aufgetragen. Diese sogenannte KRATKY-Darstellung gewichtet die schwachen Signalmodulationen bei größeren  $q$ -Werten stärker und hebt diese damit besser hervor.

Die Höhe des Hauptpeaks zwischen  $0.02$  und  $0.06 \text{ \AA}^{-1}$  in der eindimensionalen Darstellung (Bild 5.19 unten) ändert sich mit steigendem Pumpfluss stark. Es treten mehrere neue Oszillationen auf, die schnell anwachsen. Sie sind in den zweidimensionalen Bildern als konzentrische Ringe deutlich sichtbar. Die ge-

samte Modulation verschiebt sich dabei schnell zu kleineren  $q$ -Werten hin, was bedeutet, dass im Realraum eine Struktur volumetrisch anwächst. Das erste Bild ist vor der Schwelle der Dampfblasenbildung aufgenommen worden (nur  $2 \text{ J/m}^2$ ), sodass sich die zwei Terme in Gl. 4.24 nicht voneinander unterscheiden und daher keine Modulation zu sehen ist. Bei den anderen liegt der Pumpfluss jeweils über der Schwelle. Da alle Aufnahmen bei derselben Zeitverzögerung  $\delta t = 70 \text{ ps}$  aufgenommen worden sind, geben die Bilder die mit steigendem Pumpfluss immer stärker werdende Überhitzung der Wasserphase an, so dass die Dampfschicht letztendlich zu einem immer früheren Zeitpunkt nukleiert und damit größer wird. Dies lässt sich an der erheblichen Verschiebung des gesamten Differenzsignals nach links beobachten.

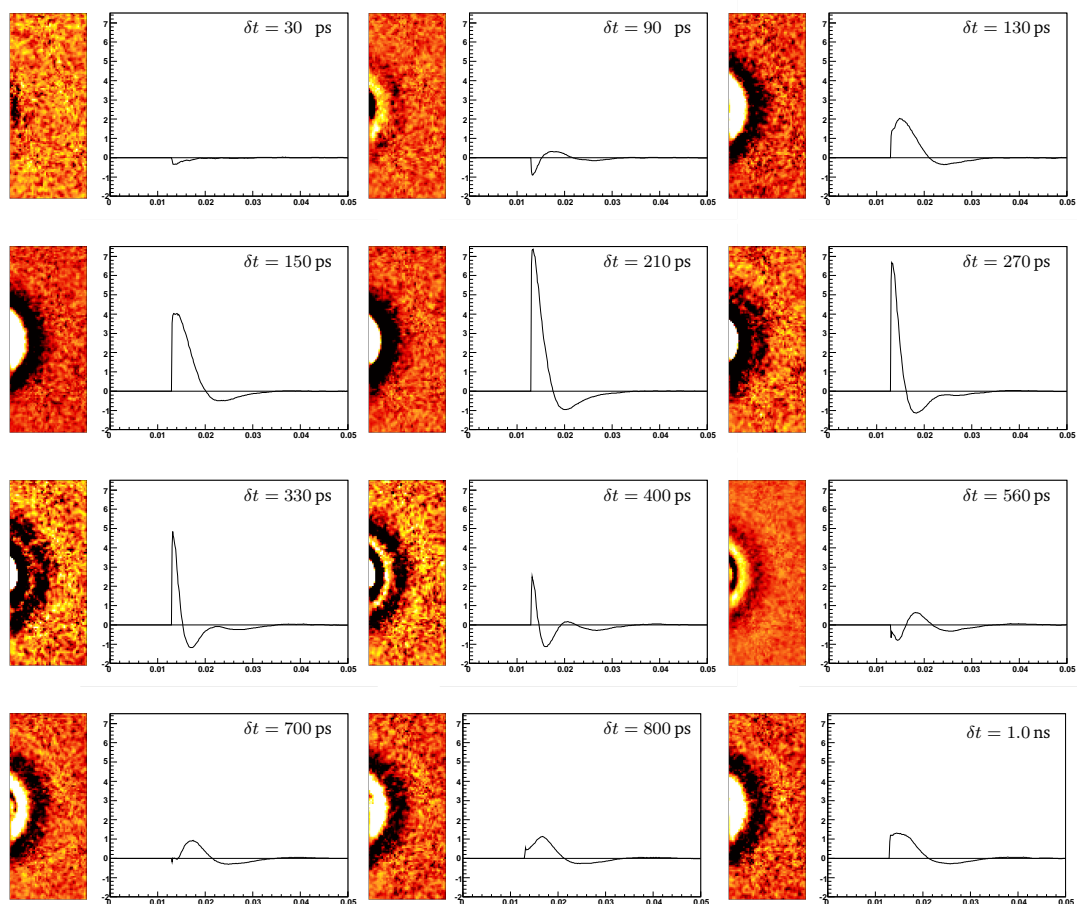


Abbildung 5.20: Zeitscans der Differenzstreusignale  $\Delta S(q)$  bei  $\Phi = 819 \text{ J/m}^2$ : Einzeldarstellung der radialen Projektion mit den zweidimensionalen Differenzstreubildern. x- und y-Achsen wie im nächsten Bild 5.21, das eine Zusammenfassung aller 1D-Darstellungen zeigt.

Bild 5.20 zeigt einen Zeitscan bei konstanten Pumpfluss  $\Phi = 819 \text{ J/m}^2$ . Man

erkennt ein oszillierendes Signal, das mit fortschreitender Zeit schnell an Amplitude zunimmt, nach ungefähr 210 ps maximal wird und anschließend wieder langsam abnimmt. Die Oszillationen wandern dabei schnell nach links ab. Bei  $q = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  sieht man einen neu entstehenden Peak, der aber nur sehr schwach anwächst. Die Bewegung der Oszillationen im reziproken Raum zu kleineren  $q$ -Werten hin, das heißt die Erhöhung der Frequenz der Oszillationen, entspricht im Realraum einer volumetrisch wachsenden Struktur. Aus der Frequenz lässt sich der mittlere Radius der Dampfblasen ablesen.

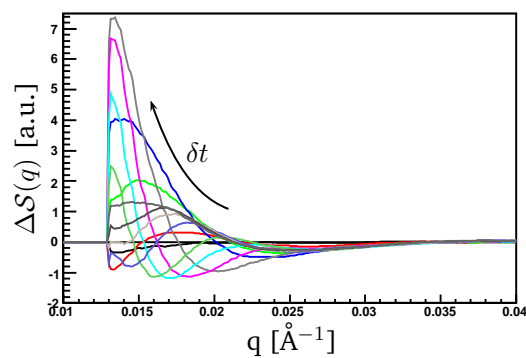


Abbildung 5.21: Gesamtdarstellung der eindimensionalen, radialen Projektionen von Bild 5.20. Dieses Bild verdeutlicht das Anwachsen und Wandern der Peaks zu kleinen  $q$ -Werten hin.

Aus der Isotropie der zweidimensionalen Differenzstreubilder in 5.19 und in 5.20 lässt sich direkt folgern, dass die expandierenden Dampfblasen sphärisch symmetrisch sind. Die Oberflächenspannung der Blasen sorgt für ihre sphärische Form, auch wenn die NP teilweise stark von der sphärischen Form abweichen, siehe TEM-Bilder 3.6. In Bild 5.22 ist eine Anpassung der theoretischen Funktion (E-2) an das Differenzstreusignal  $\Delta S$  dargestellt. Details der Fits sind in Anhang E zu finden.

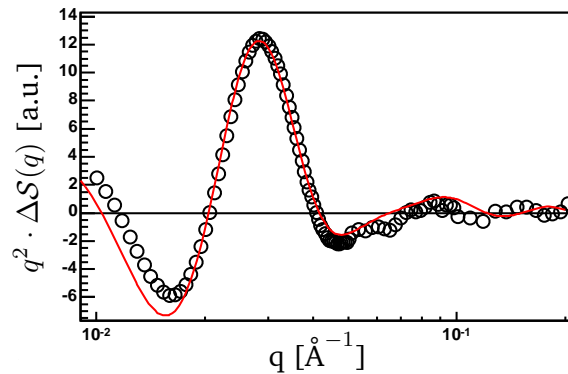


Abbildung 5.22: Regressionsanalyse von experimentellen Daten in der KRATKY-Darstellung mit Hilfe der Funktion (E-2) (rote Kurve). Die recht gute Übereinstimmung der ersten zwei Peaks genügt, um einen Radius der Dampfblase extrahieren zu können.

Da die NP-Proben polydispers sind und die Schwelle der Dampfblasennukleation bei gegebener Pumpleistung abhängig von der Partikelgröße ist (Abbildung 5.16), werden die Dampfblasen ebenfalls eine Polydispersität aufweisen, die mit der Polydispersität der NP korreliert. Berücksichtigt man dies, so impliziert die Anpassung eine Größenverteilung der Dampfblasen von ca. 25 bis 30%. Trägt man nun alle Dampfblasenradien aus den Fits eines Leistungsscans gegen den Laserfluss auf, so erkennt man das Schwellenverhalten der Dampfblasennukleation:

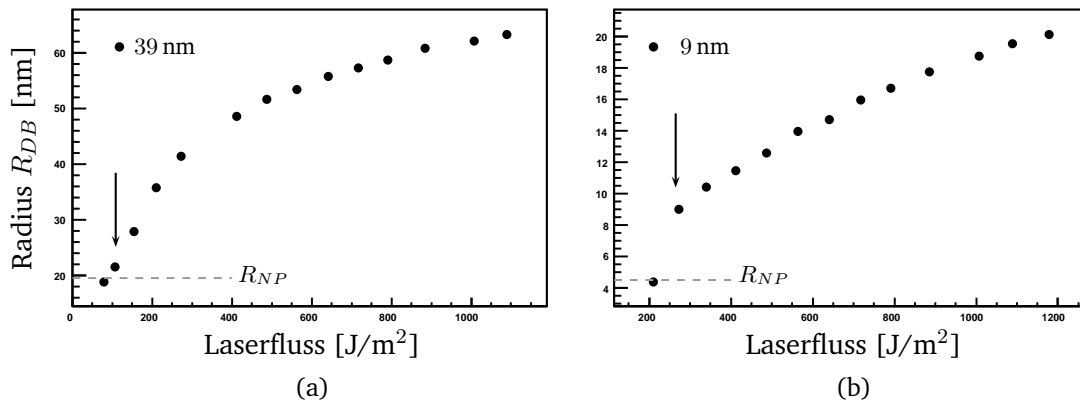


Abbildung 5.23: Dampfblasenradius  $R_{DB}$  als Funktion des Laserflusses für (a) 39 nm und (b) 9 nm durchmessende NP. Die Dampfblasenradien stammen aus Anpassungen der Differenzstreusignale  $\Delta S = \Delta S(\Phi, \delta t = const)$  mit der Funktion (E-2), siehe Bild 5.22.

Unterhalb eines bestimmten Laserflusses lässt sich kein sinnvoller Dampfblasenradius, das heißt  $R_{DB} > R_{NP}$ , bestimmen. Die Schwellen für die Dampfblasennukleation liegen für die 39 nm Partikel bei ca. 100 und für die 9 nm Partikel

bei ca.  $270 \text{ J/m}^2$ , siehe Pfeile in 5.23a) und b)). Diese Werte stimmen gut mit denen durch diffuse Weitwinkelstreuung ermittelten überein (Kapitel 5.5.1 Bild 5.16).

### 5.5.3 Zusammenfassung

In Kapitel 5.4 wurde die ungewöhnliche Entwicklung der relativen Ausdehnung des Nanopartikels im oberen Laserflussbereich durch eine Dampfblasenbildung begründet. Diese sollte wie eine thermische Isolierschicht auf das Nanopartikel wirken und es so vor dem Auskühlen hindern. Mit den zwei Methoden wurde diese Annahme voll bestätigt. Die beiden verschiedenen und von einander unabhängigen Streu-Methoden erbrachten darüberhinaus vergleichbare Werte für die gemessenen Laserfluss-Schwellen für die Dampfblasenerzeugung. Ein detaillierter quantitativer Vergleich der beiden Methoden ist bei derzeitigem Stand nicht möglich, jedoch lässt sich eine grobe qualitative Gegenüberstellung durchführen:

Methoden	Messung der DB-Dynamik ( $R_{DB}(\delta t), \Phi_{th}$ )	Datenanalyse
diffuse Weitwinkelstreuung in der Matrix	indirekte Bestimmung über Einfluss transienter Druckänderung auf das Streusignal: $\partial S / \partial p$	einfach und sehr genau, da Referenzkurve verfügbar
Kleinwinkelstreuung am Gesamtsystem NP-DB-Matrix	direkte Bestimmung der Form und Geometrie	Anpassung sehr schwierig durchzuführen

Tabelle 5.2: Qualitativer Vergleich zwischen Methode 1 und 2

Die gemessenen Laserfluss-Schwellen für die Dampfblasenerzeugung zeigt nachfolgende Tabelle:

$2R_{NP}$ [nm]	diffuse Weitwinkelstreuung in der Matrix (1. Methode)
9	270 J/m <sup>2</sup>
39	90 J/m <sup>2</sup>
$2R_{NP}$ [nm]	Kleinwinkelstreuung am Gesamtsystem NP-DB-Matrix (2. Methode)
9	290 J/m <sup>2</sup>
39	100 J/m <sup>2</sup>

Tabelle 5.3: Vergleich der gemessenen Laserfluss-Schwellen nach Methode 1 und 2

Mit einer Form der Rayleigh-Plesset-Gleichung lässt sich die erste Oszillation der Dampfblasen gut beschreiben. Jedoch ist die Kollapsphase der Dampfschicht stark gedämpft, da im Zentrum der Blase das heiße Nanopartikel sitzt. Kondensation der Dampfschicht verhindert in der Kollapsphase hohe Drücke und führt schließlich zur kontinuierlichen, weichen Abnahme des Blasenradius.

## 5.6 Femtosekunden-Ablation an Gold-Nanopartikeln

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass die Laser-NP-Wechselwirkung zu einer Modifikation der NP-Form führt. Dieser Effekt zeigt ein ausgeprägtes Schwellenverhalten. Der Effekt wird an Gold-Hydrosolen mit 38 nm Durchmesser mit dem Kapillaraufbau und an substratunterstützten Gold-NP mit ca. 30 nm Durchmesser mit dem Sweeperaufbau in Transmissionsgeometrie jeweils im SAXS-Modus untersucht.

### 5.6.1 Suspendierte Nanopartikel

In Kapitel 5.4 wurde die zeitliche Entwicklung der Dampfblase bis zu Zeiten von ca. 1 ns untersucht (Bild 5.20). Wartet man den Kollaps der Dampfblasen vollständig ab und misst bei noch späteren Zeitpunkten, so erkennt man, dass das Kleinwinkel-Differenzstreusignal nun nicht mehr isotrop verteilt ist, so wie vor Erscheinen der Dampfblase, sondern dipolaren Charakter hat. Abbildung 5.24 zeigt die Kleinwinkel-Differenzstreusignale bei Beginn und lange nach der Dampfblasen-Bildung (kurz: DB-Bildung).

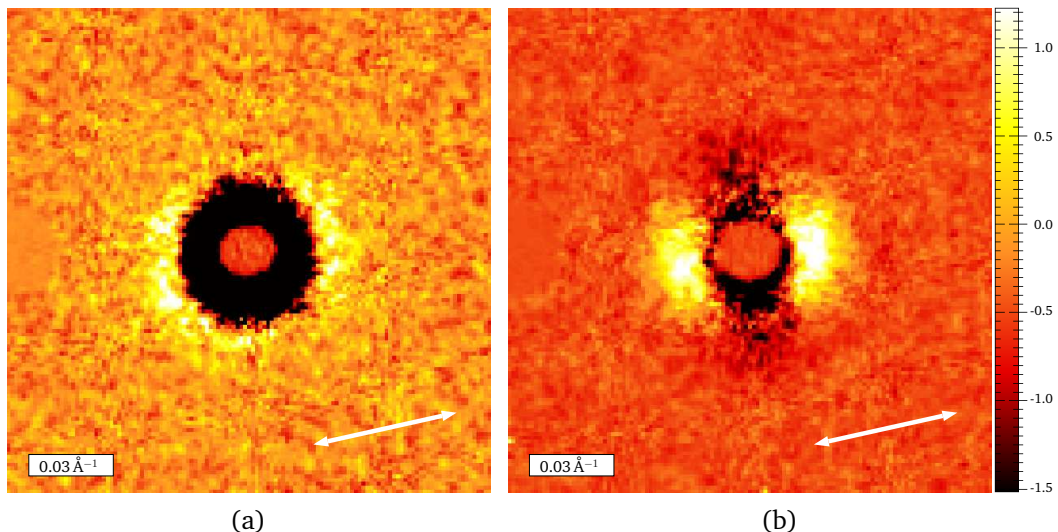


Abbildung 5.24: Zweidimensionale Kleinwinkel-Differenzstreubilder von 38 nm Goldpartikel in Wasser für zwei Zeiten  $\delta t$ : (a) 300 ps und (b) 2 ns.

In der Tat erkennt man, dass schon bei den kleinen Verzögerungszeiten (siehe Bild 5.24a) mit  $\delta t = 300$  ps), das heißt in der frühen Phase der DB-Bildung, das Kleinwinkel-Differenzstreusignal ansatzweise anisotrop ist. Erst nachdem

der Kollaps der DB abgewartet wird (Bild 5.24b),  $\delta t = 2 \text{ ns}$ ), erscheint die Anisotropie voll ausgeprägt. Diese Anisotropie verbleibt bis zu großen Verzögerungszeiten von  $\delta t = 1 \mu\text{s}$  bestehen, bevor sie durch die Rotationsdiffusion der Nanopartikel schnell verschwindet.

Wie im Bild 5.25a) zu erkennen ist, scheinen die zwei Pole starker positiver Exzess-Streuung auf einer Achse zu liegen (kurz: Polachse), die parallel zur Laserpolarisation orientiert ist. Wird die Richtung der Laserpolarisation um  $90^\circ$  rotiert, so erscheinen auch diese genau um  $90^\circ$  rotiert:

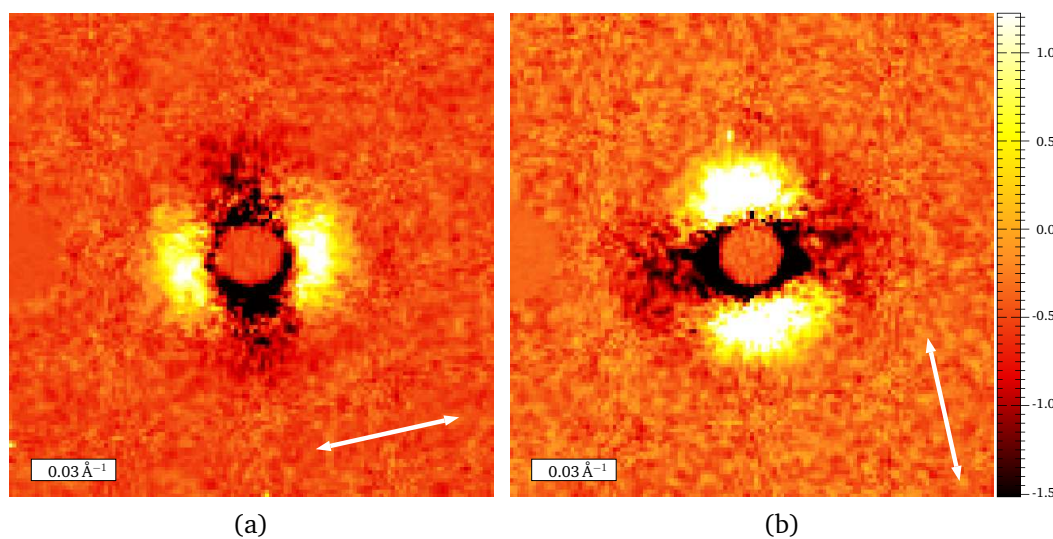


Abbildung 5.25: Zweidimensionale Kleinwinkel-Differenzstreubilder von Gold-NP für (a) horizontale und (b) senkrechte Polarisationsrichtung des Lasers.

Allgemein zeigt eine Anisotropie, dass die sphärische Form der NP verändert wurde. Das sehr frühe Erscheinen und die Korrelation der Polachse mit der Polarisationsrichtung des Laserpulses weisen darauf hin, dass diese Veränderung nicht durch eine thermische Ablation erfolgt. Die Persistenz der Anisotropie bis hin zu großen Zeitverzögerungen zeigt, dass diese Veränderungen irreversibler Natur sind. Um nun zu entscheiden, ob es sich um thermische oder nicht-thermische Partikelmodifikation handelt, werden die Laserpulse von 100 fs Pulslänge auf ca. 1 ps gestreckt, indem wir sie durch 30 cm lange Quarzstäbe schicken. Diese Maßnahme verringert nicht die totale Energiedeposition ins NP, das heißt sowohl bei den fs- als auch bei den ps-Laserpulsen werden die NP auf dieselbe Temperatur aufgeheizt. Die Pulstreckung reduziert jedoch erheblich die Spitzenintensität der Laserpulse, die bei Nahfeld- und nicht-linearen Effekten der Laser-Metall-Wechselwirkung sehr wichtig ist. Sollte die Partikelmodifikation thermischer Natur sein, so müssten wir auch bei den nun gestreckten Pulsen die gleiche anisotrop verteilte SAXS-Intensität erhalten. Bild

5.26b) belegt, dass dies nicht der Fall ist. Bei den ps-Laserpulsen verschwindet die Anisotropie fast vollständig und wir erhalten ein isotropes Kleinwinkel-Differenzstreusignal bei sonst gleichen Einstellungen für  $\delta t$  und  $\Phi$ :

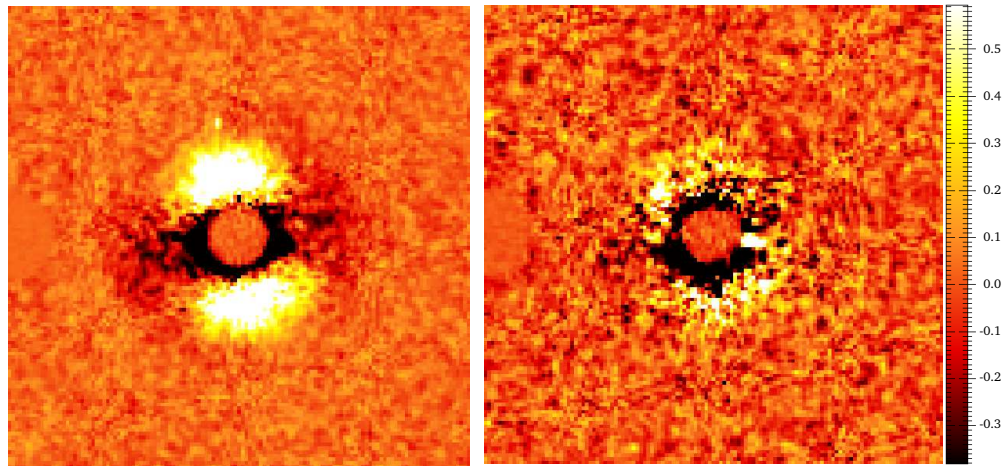
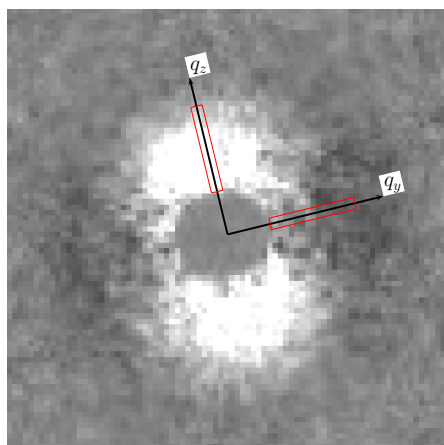


Abbildung 5.26: Zweidimensionale Kleinwinkel-Differenzstreubilder von Gold-NP in Wasser für (a) fs- und (b) ps-Laserpulse bei  $\delta t = 2$  ns und  $\Phi = 104$  J/m<sup>2</sup>.

Eine charakteristische Eigenschaft eines Ablationsprozesses ist die Existenz eines Schwellenwertes (des Laserflusses), ab der dann die Ablation sprunghaft ansteigt. Um diese Eigenschaft des Modifikationsprozesses zu untersuchen, wird ein geeignetes Maß definiert, welches als Funktion des Laserflusses mit einem Leistungscan untersucht werden kann:



$$\begin{aligned} \mathcal{A}_S &= \int_{q_1}^{q_2} \Delta\mathcal{S}(q_y, q_z)|_{q_y=0} dq_z \\ &\quad - \int_{q_1}^{q_2} \Delta\mathcal{S}(q_y, q_z)|_{q_z=0} dq_y \\ &= \Delta\mathcal{S}(q_z) - \Delta\mathcal{S}(q_y) \end{aligned}$$

Abbildung 5.27: Skizze zur Definition der SAXS-Anisotropie  $\mathcal{A}_S$ . Die Linienintegrale entlang der z- bzw. y-Achse erstrecken sich zwischen  $q_1 = 0.018$  und  $q_2 = 0.025$  Å<sup>-1</sup>.

In Bild 5.27 ist die Definition der SAXS-Anisotropie  $\mathcal{A}_S$  dargestellt.  $\mathcal{A}_S$  ist als Differenz der Linienintegrale entlang der  $q_z$ - und  $q_y$ -Richtung definiert. Die so definierte Größe  $\mathcal{A}_S$  ist vernünftig, da sie nach unten hin begrenzt ist.  $\mathcal{A}_S \approx 0$  bedeutet, dass ein isotropes SAXS-Differenzsignal vorliegt, wogegen alle Werte größer Null eine Anisotropie anzeigen und damit auch die Stärke der Partikelmodifikation quantifizieren. Bild 5.28 zeigt die SAXS-Anisotropie zusammen mit der Intensität des (111)-Braggpeaks als Funktion des Laserflusses und die typischen Differenzstreubilder für drei Laserfluss-Bereiche.

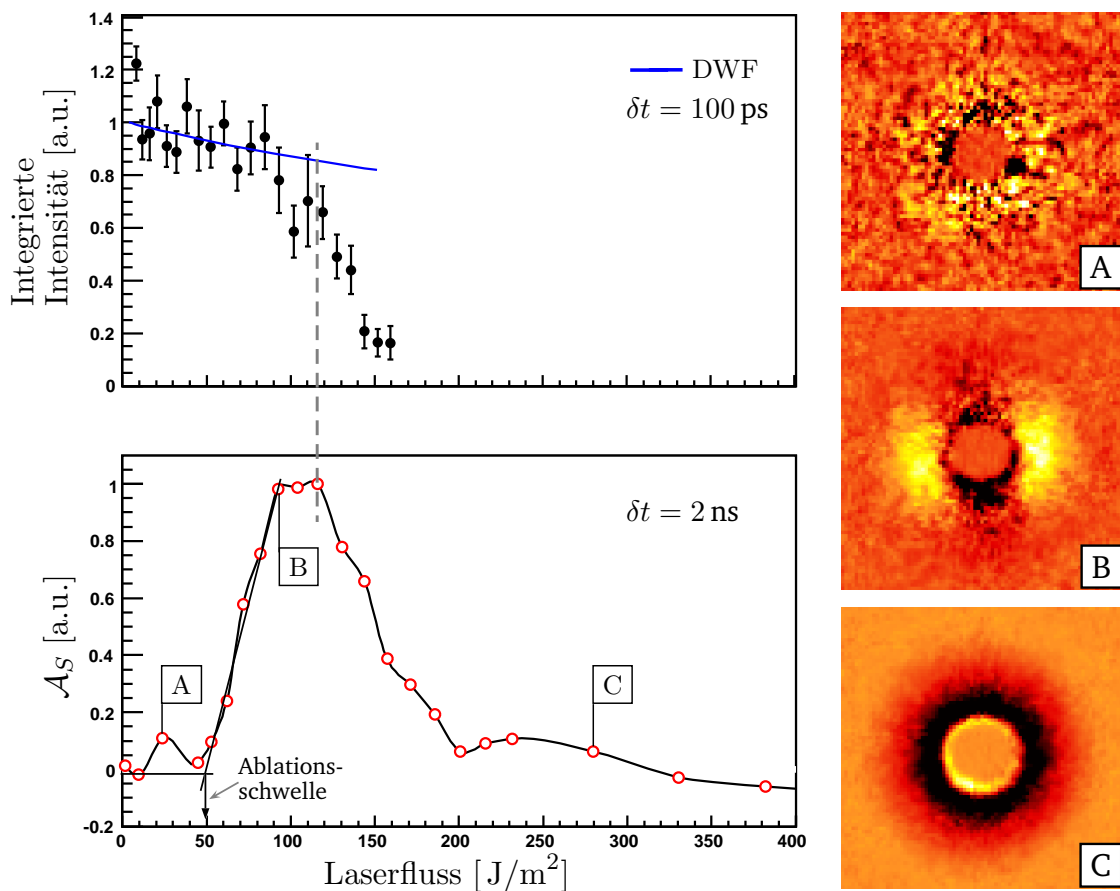


Abbildung 5.28: Oben links: Integrierte Intensität des (111)-Braggpeaks als Funktion des Laserflusses mit theoretischem Debye-Waller-Faktor bei  $\delta t = 100$  ps, unten links: SAXS-Anisotropie als Funktion des Laserflusses bei  $\delta t = 2$  ns. Rechts: Drei Differenzsignale bei  $\delta t = 2$  ns und **A**  $\Phi = 24$  J/m<sup>2</sup>, **B**  $\Phi = 93$  J/m<sup>2</sup> und **C**  $\Phi = 280$  J/m<sup>2</sup>.

Die Anisotropie ist bis ca. 50 J/m<sup>2</sup> Null, das heißt, dass die NP nicht modifiziert werden (Bereich A). Ab einem Fluss von ca. 55 J/m<sup>2</sup> erkennt man, dass die Anisotropie sehr schnell ansteigt und bei 90 J/m<sup>2</sup> ein Maximum erreicht, das

sich als schmales Plateau bis ca.  $120 \text{ J/m}^2$  erstreckt (Bereich B). Mit weiter steigendem Fluss fällt die Anisotropie wieder ab und erreicht schließlich für Flüsse  $\Phi \geq 200 \text{ J/m}^2$  wieder Nullniveau (Bereich C). Dieser Verlauf von  $\mathcal{A}_S$  lässt sich nur durch Vergleich mit der Kurve der integrierten Intensität verstehen. Man erkennt, dass die integrierte Intensität mit dem berechneten Debye-Waller-Faktor bis  $90 \text{ J/m}^2$  sehr gut übereinstimmt. Daraus folgt, dass die Gold-NP bei Einsetzen und während des steilen Anstiegs der Anisotropie bis hin zum maximalen Wert tatsächlich kristallin sind. Bei stärkerer Anregung setzt partielles Schmelzen der NP ein, was die anisotrope Form der ablatierten Regionen teilweise ausgleicht, so dass die Anisotropie graduell abnimmt. Ab ca.  $155 \text{ J/m}^2$  schmelzen die NP vollständig, so dass sie sich durch die Oberflächenspannung getrieben wieder zu Sphären formen und damit ihre anisotrope Form verlieren. Damit fällt die Anisotropie wieder zurück auf Null. Da in diesem Bereich die Gold-NP wieder sphärisch sind, aber durch den Materialverlust einen kleineren Radius haben werden, wird das Differenzstreusignal azimuthal isotrop und gleichzeitig radialsymmetrisch moduliert sein, so wie es in Teilbild **C** auch zu erkennen ist. Als Schwelle der Partikelmodifikation erhalten wir einen Wert von ca.  $50 \text{ J/m}^2$  (siehe Extrapolation in Bild 5.28).

### Modell der Partikelmodifikation

Als einfaches Modell der Partikelmodifikation stellen wir uns eine Reduktion des Partikelradius parallel zur Laserpolarisation vor, wie es in Bild 5.29 skizziert ist. Das heißt, dass das anfangs sphärische NP durch die Ablation in ein oblates Sphäroid transformiert wird.

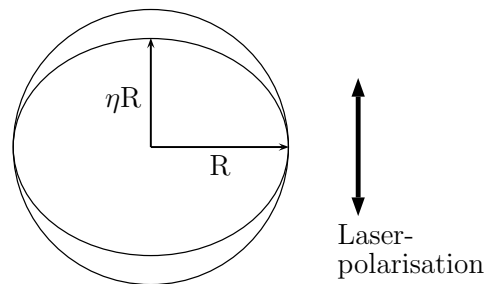


Abbildung 5.29: Modellvorstellung der Partikelmodifikation durch Ablation. Die Achse parallel zur Polarisationsrichtung wird um einen Faktor  $\eta < 1$  verkürzt.

Die SAXS-Intensitäten dieser beiden Geometrien lassen sich analytisch berechnen. Für Details siehe Anhang F. Nach Gl. 4.11 unter Berücksichtigung von Gl. 4.6 und 4.7 gilt für die SAXS-Intensität in der  $(q_y, q_z)$ -Ebene für ein Ensemble von sphärischen Gold-NP

$$\mathcal{S}_0 \propto \left\langle \left( R^3 \cdot \frac{\sin(q_{\parallel} R) - q_{\parallel} R \cos(q_{\parallel} R)}{(q_{\parallel} R)^3} \right)^2 \right\rangle, \quad (5.3)$$

wobei  $q_{\parallel} = \sqrt{q_y^2 + q_z^2}$  ist. Für ein Ensemble von Gold-NP mit einem verkürzten Radius entlang der z-Achse (oblat-sphäroidal) gilt

$$\mathcal{S} \propto \left\langle \left( \eta \cdot R^3 \cdot \frac{\sin(\tilde{q}_{\parallel} R) - \tilde{q}_{\parallel} R \cos(\tilde{q}_{\parallel} R)}{(\tilde{q}_{\parallel} R)^3} \right)^2 \right\rangle, \quad (5.4)$$

wobei nun  $\tilde{q}_{\parallel} = \sqrt{q_y^2 + \eta^2 q_z^2}$  ist.

In Bild 5.30 wird das zweidimensionale SAXS-Differenzsignal  $\Delta\mathcal{S}(q_y, q_z) = \mathcal{S} - \mathcal{S}_0$  mit der Simulation verglichen.

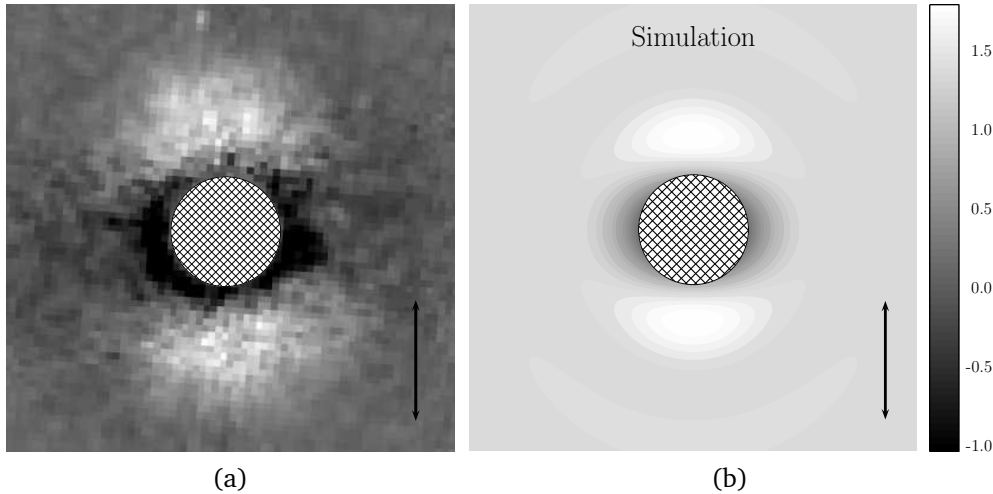


Abbildung 5.30: (a) Kleinwinkel-Differenzstreuung von 38 nm Gold-NP bei  $\delta t = 2ns$  und  $\Phi = 93 \text{ J/m}^2$  im Vergleich zur Simulation nach dem Modell in Abbildung 5.29 mit  $\eta = 0.81$  und  $R = 19 \text{ nm}$ .

Im simulierten SAXS-Bild erkennt man deutlich die beiden Pole starker positiver Exzess-Streuung und senkrecht zur Polachse ist ein negatives Exzess-Signal sichtbar, sehr ähnlich wie im experimentell bestimmten Signal.

Im Folgenden werden eindimensionale Schnitte, die in der  $(q_y, q_z)$ -Ebene senkrecht aufeinander stehen, auf Grundlage des Modells angefitet. So kann ein Wert für den Verkürzungsfaktor  $\eta$  und damit der Anteil an ablatiertem Material berechnet werden.

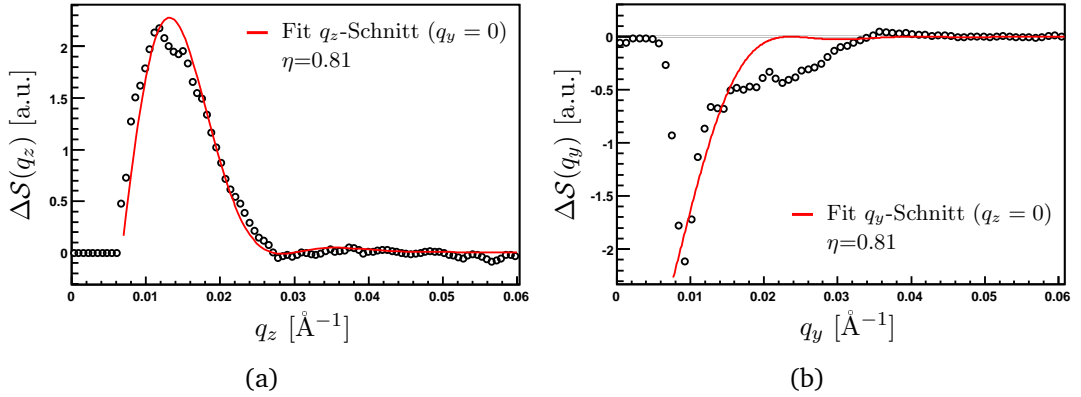


Abbildung 5.31: Schnitte  $\Delta\mathcal{S}(q_y, q_z)|_{q_y=0} = \Delta\mathcal{S}(q_z)$  und  $\Delta\mathcal{S}(q_y, q_z)|_{q_z=0} = \Delta\mathcal{S}(q_y)$  entlang der  $q_z$ - bzw.  $q_y$ -Achse.

In Bild 5.31 sind die Fits des  $q_z$ -Schnitts (a) und des  $q_y$ -Schnitts (b) abgebildet. Die Anpassung entlang der  $q_z$ -Achse, die parallel zur Laserpolarisation und damit durch die Mitte der ablatierten Region verläuft (siehe Bild 5.30a)) ist exzellent. Wir erhalten den Wert  $\eta = 0.81$ . Die Anpassung entlang der  $q_y$ -Achse, die senkrecht zur Laserpolarisation und damit nicht durch die ablatierten Regionen verläuft, ist ebenfalls brauchbar. Der starke Abfall wird relativ gut wiedergegeben, wobei allerdings der Fit dem Wiederanstieg bis zur Nulllinie nicht folgt.

## 5.6.2 Nanopartikel auf Substrat

In Abbildung 5.32 sind die analogen Versuche mit substratunterstützten NP durchgeführt worden. Hier stört keine DB-Bildung, so dass man schon zu  $\delta t = 100$  ps die voll ausgeprägte Anisotropie beobachten kann. Auffallend ist die veränderte Verteilung des Exzess-Streusignals. Ganz im Gegensatz zu den Differenzstreubildern in Kapitel 5.6.1 befindet sich um den Beamstop herum ein Ring positiver Exzess-Streuung, die leicht in Richtung der Laserpolarisation gestreckt ist. Die fast isotrop verteilte positive Exzess-Streuintensität in Vorwärtsrichtung kann nur durch Vergrößerung des Streuobjektes verursacht werden. Da sich aber senkrecht zur Laserpolarisation zwei starke Pole negativer Exzess-Streuung befinden, die ziemlich ausgedehnt sind und fast ringförmig aufschließen, muss dennoch die Nanostruktur anisotrop modifiziert worden sein.

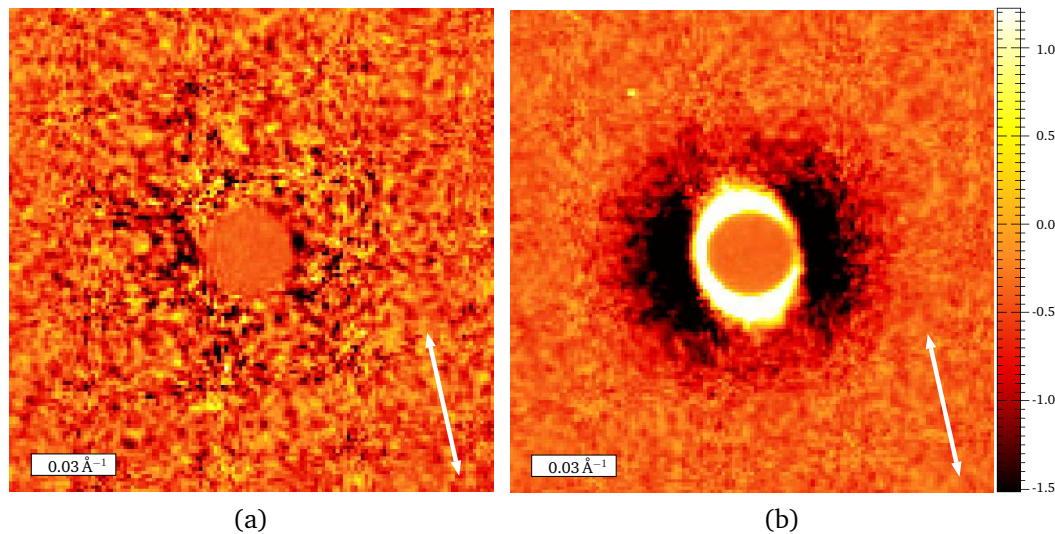


Abbildung 5.32: Zweidimensionale Kleinwinkel-Differenzstreubilder von 30 nm großen Gold-NP auf Glassubstrate bei  $\delta t = 100$  ps und (a)  $\Phi = 84 \text{ J/m}^2$  und (b)  $\Phi = 241 \text{ J/m}^2$

Da die NP nur schwach auf der Substratoberfläche haften, könnten Koagulationen der geschmolzenen NP zur Vergrößerung und Bildung einer komplexen Nanostruktur führen. Das vorliegende Datenmaterial erlaubt jedoch keine eingehendere Analyse dieser Vermutungen. Der Schwellencharakter der anisotropen Partikelmodifikation ist jedoch aus den beiden Bildern 5.32 klar erkennbar.

### 5.6.3 Zusammenfassung und Diskussion

Ein Vergleich mit dem experimentell bestimmten Differenzsignal 5.30a) verdeutlicht, dass das einfache Modell grundsätzlich richtig ist. Die Ausdehnung der negativen Exzess-Intensität senkrecht zur Polachse wird jedoch nur unzureichend wiedergegeben. Daher ist anzunehmen, dass das modifizierte Nanopartikel eine kompliziertere Form besitzt, die nur durch genau Kenntnis der physikalischen Ursache der Ablation abgeleitet werden könnte.

#### Die physikalische Ursache der Ablation

Die DWF-Daten (Bild 5.28) zeigen eindeutig, dass die Ablation bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes der Gold-NP stattfindet. Darüberhinaus zeigt das äußerst frühe Auftreten der Ablation, dass dieser Prozess innerhalb der Laserpuls-Dauer stattfinden muss, also wesentlich früher als die typische  $(e^-, ph)$ -Thermalisierungszeit von 2 bis 5 ps. Damit muss dieser Ablationsprozess nicht-thermischer Natur sein. Weiterhin ist dies auch klar daran zu erkennen, dass die Streckung des Laserpulses auf ca. 1 ps einen echt thermischen

Ablationsprozess, der erst nach vollständiger externer Thermalisierung erfolgt (2 – 5 ps, siehe Kapitel 2.2), nicht verändern sollte.

Die Korrelation der Ablationsregionen an der Oberfläche des NP mit der Polarisationsrichtung des Lasers und die Abhängigkeit von der Peakintensität des Lasers zeigen, dass dieser Ablationsprozess ein nicht-linearer und nicht-thermischer Effekt ist. Damit wird die physikalische Natur der Ablation auf eine rein elektrodynamische Wechselwirkung reduziert.

Als eine mögliche Ursache betrachten wir das optische Nahfeld an der Oberfläche des Nanopartikels. Bild 5.33 zeigt eine Mie-Rechnung an 38 nm großen Gold-NP in Wasser. Der lokale Feldüberhöhungsfaktor an den Polen beträgt ca. 11.3. In Studien wurde gezeigt [154, 155], dass elektrische Felder mit solchen Werten dazu führen, dass einzelne Atome als Ionen die Oberfläche verlassen können. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die Ionenemission im Allgemeinen mit mehreren zehn V/m wesentlich höhere elektrische Felder benötigt. Diese Feldstärken reichen aus, um Atome mit kleiner Koordinationszahl und damit schwacher Kohäsion, zum Beispiel solche an atomaren Terrassen, individuell zu entfernen.

In Bild 5.31a) wurde jedoch eine massive Materialablation berechnet, die umgerechnet mehreren Atommonolagen pro Polkappenregion entspricht.

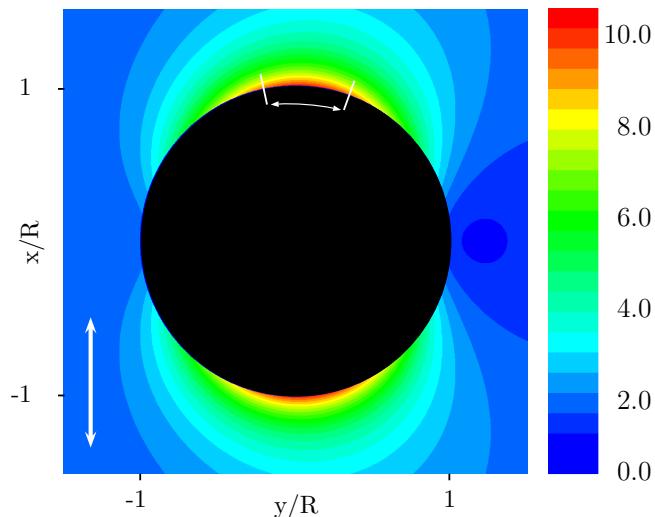


Abbildung 5.33: Simulation der Nahfeldverteilung an der Oberfläche eines NP mit 38 nm Durchmesser in Wasser. Die elektromagnetische (ebene) Welle ist senkrecht polarisiert. Die Nahfeldverstärkung an den Polen beträgt 11.3. Berechnungen nach Barber und Hill [105].

Kürzlich haben VELLA et al. die Femtosekunden-Feld-Ionenemission durch optische Rektifikation im Nahfeld an Oberflächen diskutiert und gezeigt, dass sie sich hervorragend dazu eignet, den hier diskutierten Ablationsprozess zu

beschreiben [156, 157]. Auch die dipolare Charakteristik an Nanopartikeln lässt sich mit diesem nicht-linearen, elektro-optischen Effekt erklären. Vella et al. weisen darauf hin, dass durch die optische Rektifikation an der Oberfläche von Gold-NP innerhalb der Laserpuls-Dauer elektrische Felder von ca.  $100 \text{ V/m}$  erreicht werden können. Im Vergleich zu den Werten durch reine Nahfeldüberhöhung in der Mie-Näherung ist dies um einen Faktor 10 größer. Nur solch hohe Werte können die massive Reduktion der Partikelmasse um ca. 20% durch die Ablation plausibel machen. Ebenfalls kann damit die sehr niedrige Ablationsschwelle von nur  $50 \text{ J/m}^2$  zwanglos erklärt werden. Die alternative Erklärung für die niedrige Ablationsschwelle durch DB-Nukleation und der damit einhergehenden Reduktion einer effektiven Barriere für Ionen- und Clusterabspaltung kann damit fallengelassen werden [158]. Es ist anzunehmen, dass die Reduktion der Barriere durch DB-Nukleation zwar existiert, aber nur einen sehr schwachen Effekt auf die Ablationsschwelle haben wird, denn in der Tat setzt die DB-Nukleation erst bei höheren Laserflüssen zu Beginn des Plateaumaximums bei ca.  $90 \text{ J/m}^2$  ein.

#### 5.6.4 Schluss

Die Auswertung der Ergebnisse dieses Kapitels erlauben den Schluss, dass die Wechselwirkung zwischen einem fs-Laserpuls und einem Goldnanopartikel zu einer nicht-thermischen und nicht-linearen Ablation der NP führen kann, die auf Nahfeld-Effekte an den NP-Oberflächen zurückzuführen ist. Das äußerst stark überhöhte Nahfeld (bis zu  $100 \text{ V/m}$ ) wird durch ein quasi-statisches, elektrisches Feld (THz) erzeugt, das durch die elektronische nicht-lineare optische Antwort an der Partikeloberfläche generiert wird: die sogenannte optische Rektifikation [159]. Die tatsächliche Lasermanipulation der Nanostrukturen hängt von ihrer vorgegebenen Geometrie ab. An Orten hoher Krümmung wird sie entsprechend stärker auftreten. Durch Kontrolle der Laserpolarisation kann die Ablationsregion gezielt ausgewählt werden.

Die optische Rektifikation ist ein klassischer, nicht-linearer optischer Effekt 2. Ordnung, der in nicht-zentrosymmetrischen Materialien stattfindet. An Oberflächen ist die Zentrosymmetrie immer gebrochen und daher ist prinzipiell jede Nanostruktur davon betroffen, insbesondere NP, Quanten-Punkte (quantum dots) oder Nanodrähte (nanowires). Durch Justierung des Laserflusses aber auch der Laserpuls-Dauer kann die Nahfeld-Ablation gezielt eingesetzt oder vermieden werden. In jedem Falle wird es die reversible Lasermanipulation von Nanostrukturen limitieren.

## 5.7 Kohärente Phononmoden adsorbierter Gold-Nanopartikel

Eine kohärente Phononmode kann im NP angeregt werden, wenn die Zeitdauer der Aufheizung der Partikel kürzer ist als die Periode dieser Mode. Um Nahfeld-Ablation zu verhindern, wird mit den auf 1 ps gestreckten Laserpulsen gearbeitet. Es hat sich gezeigt, dass bei diesem Experiment für die Detektion der kohärenten Phononmoden nur große Nanopartikel mit kleiner Polydispersität geeignet sind. Im folgenden Kapitel werden daher Ergebnisse von kommerziell erhältlichen NP (BBInternational, mittlerer Durchmesser 150 nm und ca. 8% Polydispersität) vorgestellt. Die NP sind auf Glassubstrate adsorbiert und mit dem Sweeperaufbau in Reflexionsgeometrie im WAXS-Modus untersucht worden.

In Bild 5.34 ist ein Zeitscan an 150 nm durchmessenden NP dargestellt. Die relative Gitterausdehnung zeigt nach der schnellen Expansionsphase deutlich eine langwellige Oszillation. Die integrierte Intensität ist mit eingezeichnet und zeigt durch ihre Übereinstimmung mit dem DWF (blaue Kurve), dass während der gesamten oszillatorischen Bewegung das Partikel kristallin bleibt und keinen Materialverlust erleidet.

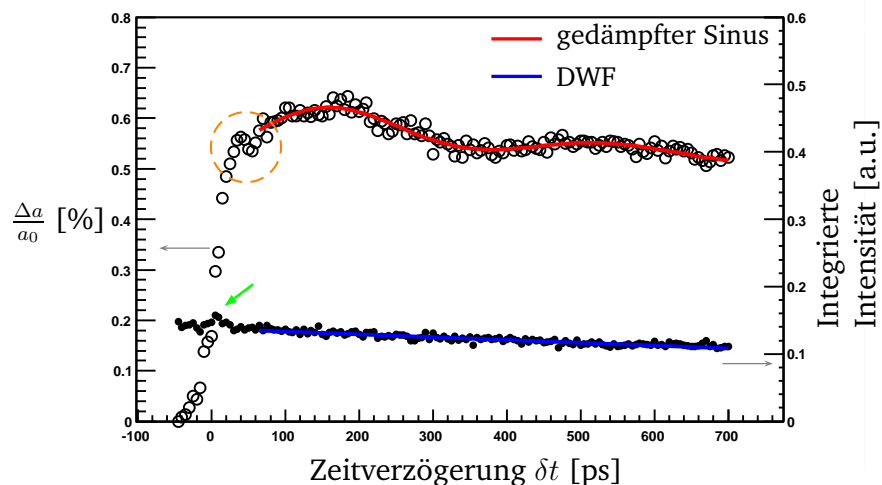


Abbildung 5.34: Relative Gitterausdehnung und integrierte Intensität von adsorbierten Gold-NP mit 150 nm Durchmesser als Funktion der Zeit. Laserpuls-Länge auf 1 ps gestreckt mit  $\Phi = 249.53 \text{ J/m}^2$ .

Die Anpassung der langwellige Oszillation erfolgt mit der Funktion

$$A1 \cdot e^{-t/\tau_{th}} + A2 \cdot e^{-t^2/\tau_p^2} \cdot \sin\left(\frac{2\pi \cdot t}{T} + \varphi\right) \quad (5.5)$$

wobei  $A1$  die rel. Ausdehnung des Partikels mit 0.6% angibt,  $\tau_{th}$  die thermische (ph,ph)-Relaxationszeit mit 5.04 ns ist,  $A2$  die Amplitude der Oszillation mit 0.08% ist,  $\tau_p$  die inhomogene Dämpfungszeit mit 259 ps darstellt (siehe Kap. 2.3.4),  $T$  die Periode der Oszillation mit 376 ps ist und  $\varphi$  die Phase zwischen Anregung und oszillatorischer Bewegung angibt.

Nach der LAMB-Theorie sollte die Periode der  $\ell = 0$ -Grundmode ca.  $T_o^{theo} \approx 50$  ps betragen (Gl. 2.19). Im Bild 5.34 erkennt man in der Tat den Ansatz dieser Oszillation, hervorgehoben durch die kreisförmige Markierung. Dieser *Kink* wird innerhalb weniger Pikosekunden unterdrückt, initiiert aber die langwellige Oszillation. Der experimentelle Wert für die langwellige Periode mit  $T = 376$  ps ist also um einen Faktor von ca. 7.5 größer als  $T_o^{theo}$ . Der Kink erscheint in allen Zeitmessungen, die an 100 beziehungsweise 150 nm großen NP durchgeführt worden sind. Eine weitere interessante Beobachtung ist der nur ca. 30 ps breite und sehr kleine Peak in der integrierten Intensität zum Zeitpunkt der Expansion, markiert durch den grünen Pfeil in Bild 5.34. Dieser Peak erscheint während der Elektron-Phonon-Relaxation des NP. Die Erhöhung der integrierten Streuintensität während der ( $e^-$ ,  $ph$ )-Relaxation, die ja zu einer Erwärmung des Gitters führt, ist nicht direkt verständlich.

Zunächst stellt man fest, dass die adsorbierten NP nicht frei sind, denn durch das Substrat wirken auf die Oberfläche des Partikels Kräfte, die echte freie Phononmoden verhindern. In Bild G.2 sind die möglichen Moden schematisch dargestellt. Durch die immobilisierte Kontaktfläche kommt es zu einer Mischung dieser Phononmoden, wobei die  $\ell = 1$ -Mode, die für ein freies NP nicht existiert, nun aber existiert. Welche Perioden diese Moden besitzen ist nicht bekannt, könnten aber von den Adhäsionskräften und der Größe der Kontaktfläche abhängen. Eine molekulardynamische Simulation an 10 nm großen, adsorbierten Gold-NP konnte das Erscheinen der ungewöhnlich langwelligen Oszillation nicht reproduzieren. Im Folgenden soll sie kurz beschrieben werden.

### 5.7.1 Molekulardynamische Simulation kohärenter Phononmoden adsorbierter Gold-Nanopartikel

Es ist eine molekulardynamische Simulation durchgeführt worden, um den Effekt des Substrates auf die kohärente Phononmoden näher untersuchen zu können. Das Substrat ist nicht explizit spezifiziert. Es wird eine einfache van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen NP und Substrat angenommen, wobei

die Adhäsionskraft vorwählbar ist. Für das atomare Goldpotential wird das ERCOLESSI-PARRINELLO-TOSATTI-*glue*-Modell benutzt [160]. Es ist von ERCOLESSI speziell auf die Oberflächeneigenschaften von Gold abgestimmt worden. Die Temperatur des Systems wird mit einem Nosé-Hoover-Thermostat eingestellt und die Bewegungsgleichungen werden mit der Gear-Predictor-Corrector-Methode vierter Ordnung gelöst. Der MD-Zeitschritt beträgt 1.43 fs. Der MD-Zeitschritt und die Nosé-Masse werden so gewählt, dass über die gesamte Simulationsdauer die Energieerhaltung gewährleistet ist. Mit dem *glue*-Modell erhalten wir bei Raumtemperatur die korrekte Gitterkonstante von Gold mit  $a_0 = 4.08\text{\AA}$  und eine Kohäsionsenergie von  $-3.93\text{eV/Atom}$ . Die elastischen Konstanten stimmen gut mit den experimentellen Werten überein [161].

Vor der eigentlichen Simulation werden die sphärischen Nanopartikel in fcc-Gitterstruktur polykristallin erstellt, dann bei leicht erhöhter Temperatur equilibriert und anschließend weich auf das Substrat gelandet. Durch Wahl der Landegeschwindigkeit kann die Größe der Kontaktfläche eingestellt werden. Dort wird zunächst eine weitere Equilibrierungssequenz bei  $T_0 = 300\text{K}$  durchgeführt. Die Aufheizung mit einem Laserpuls wird dann durch plötzliches Setzen der Temperatur auf  $T_L = 900\text{K}$  simuliert, wofür die Geschwindigkeiten der Atome mit der entsprechenden Maxwell-Verteilung gesampelt werden. Das NH-Thermostat wird erst nach 10 weiteren MD-Schritten wieder eingeschaltet. In dieser Zeit wird ungefähr die Hälfte der kinetischen Energie in potentielle umgewandelt.

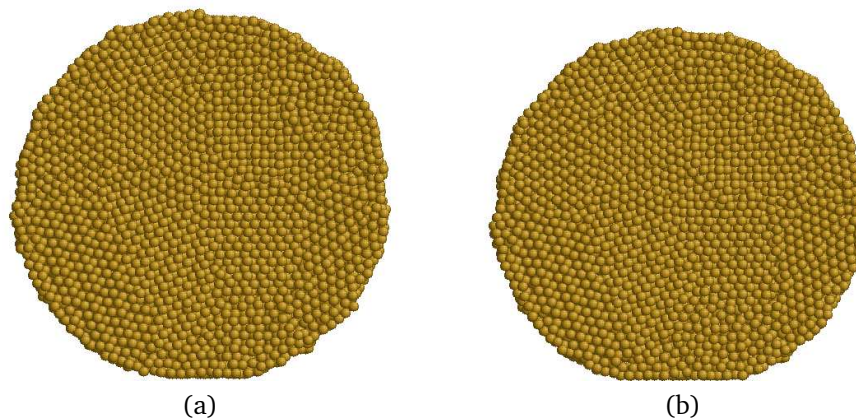


Abbildung 5.35: Polykristallines Nanopartikel mit einem Durchmesser von 10 nm (31088 Atome) auf Substrat adsorbiert mit einer Kontaktfläche von (a) 1.34% und (b) 3.48% der Partikeloberfläche. Die Adhäsionsenergie beträgt jeweils 0.4eV.

Die neue Temperatur des Partikels wird dann auf  $T_1 = 0.5 \cdot (T_0 + T_L) = 600\text{K}$  fixiert:

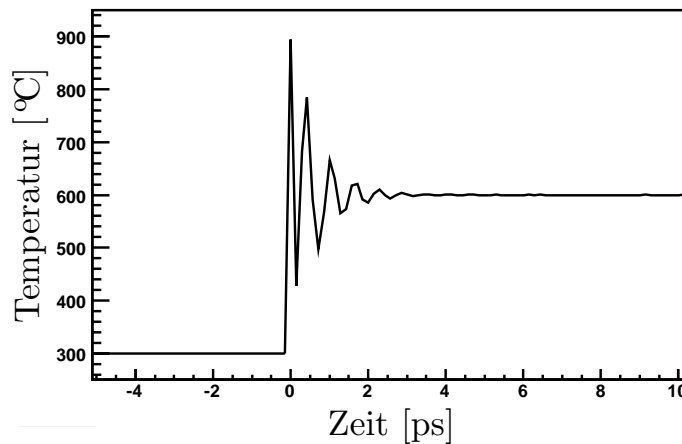


Abbildung 5.36: Temperatur des Partikels als Funktion der Zeit vor und nach der Laseranregung.

Zur Analyse der breathing-Mode wird das Volumen des Partikels mit Hilfe eines konvexen Hüllalgorithmus bei äquidistanten Zeitpunkten aufgezeichnet [162]:

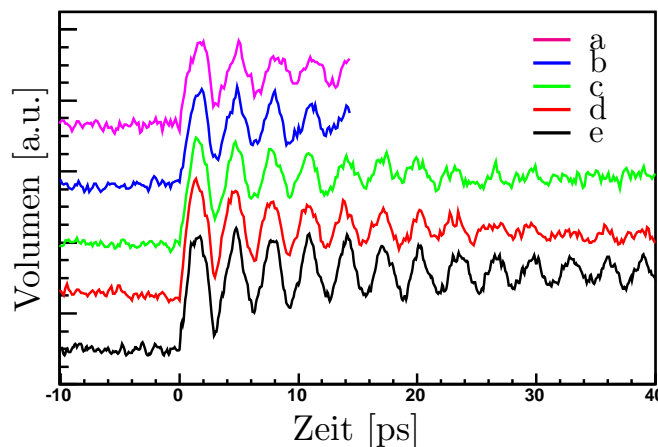


Abbildung 5.37: breathing-Mode: Volumen der Partikel als Funktion der Zeit vor und nach der Laseranregung für verschieden große Kontaktflächen. Von a = 1.34% bis d = 3.48% der gesamten Partikeloberfläche.

Nach der LAMB-Theorie (Gleichung 2.19 Seite 39) sollte die breathing-Mode des 10 nm großen Partikels eine Periode von ca. 3.31 ps haben. Die Simulation zeigt, dass dies sehr gut zutrifft. Mit größer werdender Kontaktfläche geht

nur eine Verstärkung der Dämpfung einher. Bei steigender Anregungstemperatur (nicht abgebildet) erfolgt nur eine sehr leichte Vergrößerung der Periode, was auf die Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Schallgeschwindigkeit zurückzuführen ist (Gleichung 2.21 Seite 40). Eine starke Vergrößerung der Periode, wie experimentell gemessen, ist nicht zu beobachten.

### 5.7.2 Schluss

Die Simulationsergebnisse zeigen nur sehr geringe Veränderungen der Oszillationswellenlänge, die insgesamt weit kleiner ausfallen als es die experimentellen Ergebnisse zeigen. Darüberhinaus ist die Oszillationswellenlänge relativ unabhängig von der Adhäsionsenergie. Die Größe der Kontaktfläche zwischen NP und Substrat bestimmt die Dämpfung der Oszillation, aber nicht deren Wellenlänge. Ein möglicher Gesichtspunkt, der nicht in der Simulation erfasst wurde, ist die Tatsache, dass stark verschiedene Größen von NP hier verglichen werden. Durch die endliche Eindringtiefe des Laserpulses in das 150 nm Partikel könnte es im Experiment zu einer inhomogenen Aufheizung kommen. In der Simulation findet dies nicht statt. Im Rahmen dieser Simulation konnte die Ursache der langwelligen Oszillation nicht aufgeklärt werden. Die anomale Vergrößerung der Periode bleibt daher ungeklärt.

# Kapitel 6

## Gesamtzusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Dynamik von laserangeregten Gold-Nanopartikeln auf der Nanometer-Skala und Pikosekunden-Zeitskala untersucht. Untersuchungsobjekte waren quasi-sphärische Gold-Nanopartikel, die in Form von Hydrosolen oder als Nanopartikel-Monolagen auf Glassubstraten vorlagen. Mit starken Femtosekunden-Laserpulsen ist es möglich diese Nanostrukturen ultraschnell in einen Nichtgleichgewichtszustand anzuregen. Dabei wird die photonische Energie zunächst nur in das Elektronen-Subsystem des Metalls eingekoppelt. Durch Wechselwirkung des angeregten Elektronengases mit dem noch kalten Atomgitter kommt es zu massiver Energieübertragung ins Gitter. Das Gitter wird dabei innerhalb weniger Pikosekunden aufgeheizt. Die zeitliche Kinetik und energetische Dynamik der strukturellen Relaxation der Nanopartikel und des umgebenden Mediums Wasser wurden mit zeitaufgelöster Röntgenbeugung und -streuung untersucht, wobei die räumliche Auflösung im Ångström- bzw. in nm-Bereich liegt und die zeitliche Auflösung im Mittel 90 ps beträgt. Im Vordergrund der untersuchten Relaxationen standen das Heizen des Gitters, die Expansion, der Schmelzübergang und das Auskühlverhalten. Dabei hat sich gezeigt, dass das Auskühlen der Nanopartikel die unmittelbare Umgebung so stark verändern kann, dass diese wiederum zu erheblichen Auswirkungen auf das Auskühlverhalten des Nanopartikels selbst führen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass neben diesen rein thermischen Relaxationen des Gitters, die Nanopartikel-Oberfläche mit dem Laserfeld so stark wechselwirkt, dass es zu strukturellen Veränderungen der Nanopartikel kommt. Diese konnte als eine nicht-thermische, elektrodynamische Wechselwirkung identifiziert werden.

Je nach Anregungsstärke zeigt das Gitter voll reversible oder nicht-reversible Veränderungen. Die beobachteten Veränderungen lassen sich in drei Anre-

gungsregimen in Abhängigkeit der Partikelgröße einteilen. Im schwachen Anregungsregime, in dem die Partikel nicht bis zum Schmelzübergang geheizt werden, stellt sich die Streuintensität der vollständig relaxierten Nanopartikel wieder ein, so dass während der Heiz- bzw. Expansionsphase keine strukturellen Veränderung des kristallinen Gitters stattgefunden hatten. Konkret bedeutet dies, dass weder die Kristallinität verändert wurde, noch es zu Materialverlust gekommen ist. Im mittleren Anregungsregime schmelzen die Partikel innerhalb der zeitlichen Auflösung von 90 ps des Experimentes vollständig. Die Streuintensität der rekristallisierten Nanopartikel erscheint nun reduziert. Auffällig ist die zeitliche Verzögerung der Rekristallisation. Im hohen Anregungsregime schmelzen die Partikel ebenfalls innerhalb der zeitlichen Auflösung, wobei die zeitliche Verzögerung der Rekristallisation noch stärker auftritt und die Streuintensität der rekristallisierten Nanopartikel nun extrem vermindert wurde. Die reduzierten Streuintensitäten im mittleren und hohen Anregungsregime können durch Materialverlust erklärt werden und die zeitliche Verzögerung der Rekristallisation durch eine unterdrückte Wärmeleitung der Nanopartikel in ihre Umgebung.

Bei den Experimenten zur Auskühldynamik zeigte sich, dass die Leitfähigkeit des Mediums und die thermische Grenzflächen-Leitfähigkeit des Systems Nanopartikel-Medium beide zusammen die Auskühlung der Nanopartikel bestimmen. Die Vernachlässigung der thermischen Grenzflächen-Leitfähigkeit ist damit nicht gerechtfertigt. Diese führt nämlich bei der Bestimmung der funktionalen Abhängigkeit der Auskühlzeiten  $\tau(R)$  von der Partikelgröße zu  $\tau \propto R^{1.51}$  und erweist sich damit als ein Prozess, der zwischen den Grenzszenarien  $\tau \propto R$  und  $\tau \propto R^2$  liegt. Die thermische Grenzflächen-Leitfähigkeit von Gold-Nanopartikeln in Wasser konnte zu  $105 \text{ MW}/(\text{m}^2\text{K})$  bestimmt werden.

Durch eine detaillierte, aber nicht echt quantitative Analyse der Bragg-Profile konnten oft gebräuchliche Aussagen, dass das Partikel sich ausdehnt und dergleichen mit der hier begrenzten zeitlichen Auflösung zumindest in der Hinsicht präzisiert werden, dass der Ausdehnungsprozess weitaus komplizierter abläuft als es im Allgemeinen vorgestellt wird. Während des Ausdehnungsprozesses unterliegt das Nanopartikel einem räumlich nicht homogenen Spannungszustand. Das heißt, bei den hier untersuchten Nanopartikeln, deren Durchmesser größer ist als die Eindringtiefe des Laserpulses ist die Vorstellung einer homogenen Aufheizung des Partikels nicht gerechtfertigt. Welche Rolle die Kristallinität, d.h. Größe und Verteilung der Kristallite der Nanopartikel, hier spielen könnte und ob die Aufheizung des Elektronengases selbst homogen abläuft sind offene Frage, die in Zukunft untersucht werden müssen. Im selben Kontext stehen die Ergebnisse der Untersuchungen der maximalen Ausdehnung als Funktion der Laserpulsdauer. Es zeigt sich, dass fs-Laserpulse gegenüber ps-Laserpulsen zu wesentlich größeren Ausdehnung bei sonst gleicher

thermischer Energiedeposition führen. Das kann mit einer direkten impulsiven Anregung des Gitters durch den sogenannten Heiße-Elektronen-Druck erklärt werden. Dieser Beitrag sollte im Gegensatz zur thermisch-displaziven Gitteranregung mit noch kürzeren Laserpulsen weiter ansteigen. Durch die Möglichkeiten von Attosekunden-Laserpulsen kann diese Fragestellung in Zukunft genauer beantwortet werden.

Die reduzierte Auskühlung der Nanopartikel ab bestimmten Laserflüssen wurde als Wirkung eines Phasenübergangs der umgebenden Wasserphase erkannt. Durch Kleinwinkelstreuung und Weitwinkel-Flüssigkeitsstreuung konnte das explosive Verdampfen und Expandieren einer dünnen Wasserschicht um die Nanopartikel herum zeitlich und energetisch gemessen werden. Die entstehende Dampfschicht wirkt dabei auf die Nanopartikel wärmeisolierend und verursacht so die starke Reduktion der Partikelkühlung. Durch Vergleich von Messdaten und thermodynamischen Rechnungen konnte die Überhitzung der Wasserschicht zu ca.  $0.86 \cdot T_{krit}$  berechnet werden. Die Abhängigkeit der Überhitzung von der Heizrate ist direkt durch die Abhängigkeit der Überhitzung von der Partikelgröße bestimmt. Mit beiden experimentellen voneinander unabhängigen Methoden konnten übereinstimmende, partikelgrößenabhängige Schwellen für die Dampfblasenbildung bestimmt werden.

Es konnte nachgewiesen werden, dass eine neuartige, nicht-thermische Ablation an der Oberfläche der Nanopartikel weit unterhalb ihres Schmelzpunktes stattfindet. Diese Ablation korreliert mit der Laserpolarisation und erscheint nur bei Einsatz von fs-Laserpulsen. Damit ist diese Wechselwirkung elektrodynamischen Ursprungs. Durch einen Vergleich mit einem einfachen Modell konnte grob die Formänderung des ursprünglich sphärischen Nanopartikels bestimmt werden. Eine theoretische Erklärung der Ablationsursache wird von VELLA et al. geliefert. Der von ihnen beschriebene Effekt der optischen Rektifikation liefert sehr hohe elektrische Felder, die unbedingt nötig sind um den starken Materialverlust von ca. 20% erklären zu können. Hier ergeben sich eine Reihe neuer Fragen. Die genauen Laserfluss-Schwellen für diese Ablation in Abhängigkeit des Materials, der Strukturgröße und der Oberflächenkrümmung muss in Zukunft detailliert bestimmt werden, damit ein reproduzierbarer Einsatz für die Nanostrukturmanipulation erst möglich wird. Die Tatsache, dass diese Ablation nicht-thermisch ist und damit mindestens 1000 mal schneller abläuft, eröffnet die Möglichkeit, Nanostrukturen hochgenau manipulieren zu können.

An großen Nanopartikeln ( $R \geq 50$  nm) konnte eine kohärente Phononmode festgestellt werden. Die theoretische Lamb-Wellenlänge erscheint im Ansatz, verschwindet sofort nach einer Halbwelle und initiiert eine neue Schwingung. Die unerwartet große Wellenlänge dieser neuen kollektiven Schwingung des Gitters konnte jedoch nicht erklärt werden. Hier besteht Bedarf in Zukunft bessere Messungen aufzunehmen, um alle möglichen Einflüsse auf die Phononmo-

den zu erfassen.

In Zukunft versprechen die Bereitstellung von Femtosekunden-Röntgenpulsen wesentlich genauere Untersuchungen struktureller Prozesse von angeregten Nanostrukturen. Vor allem werden dann die strukturellen Reaktionen auf der Zeitskala ihrer Anregung messbar sein. Die Entwicklung von Freien-Elektron-Lasern (FELs) wird dabei auch in der Biologie und Chemie zu neuen Erkenntnissen führen. So sollen die Bewegungen von Atomen und Molekülen bei biologischen und chemischen Prozessen quasi in Realzeit gemessen werden. Attosekunden-Röntgenpulse werden im Rahmen der FEL-Projekte schon anvisiert [173]. Mit diesen könnte es zum Beispiel möglich werden in der Festkörperphysik Probleme wie die Nukleation, Wachstum und Phasenseparation, die Dynamik von elektronischen und phononischen Nicht-Gleichgewichtsprozessen und Phasenübergänge allgemein, endgültig zu erklären.

# Abkürzungen und Begriffsregister

a.u.	beliebige Einheiten (arbitrary units)
e.u.	elektronische Einheiten (electronic units); Einheit von Streuintensitäten, die auf die quadrierte Streulänge eines einzelnen Elek- trons (Thomson-Formel) normiert wurden
ADU	Intensitätseinheit des CCD-Detektors (arbi- trary digital unit) mit der Skalierung: 1ADU pro 8.8 keV Röntgen-Photon
BB	Bandbreite (band width BW) definiert durch $BB = \frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ in %
Brillanz	Qualitätsmaß eines Undulators bzgl. seines Photonenspektrums
$\delta t$ : Zeitverzögerung	zeitliche Verzögerung zwischen Pump- und Probepuls
diffuse Streuung	Röntgenstreuung an amorphen Materialien, wie z.B. Wasser oder Gase
Differenz-Streusignal	Differenz der Streusignale des angeregten und nicht-angeregten Zustades einer Probe
Debye-Scherrer-Ring	die bei Bragg-Beugung entstehenden Bragg- Reflexe eines polykristallinen Materials er- scheinen in Ringen verteilt
DWF	Debye-Waller-Faktor
Extinktion	Vermögen einer Materieschicht die einfal- lende Lichtintensität durch Streuung und Absorption zu vermindern
FWHM	volle Breite eines Peaks auf halber Höhe (full width at half maximum)

Φ: Laserfluss, Anregungs-  
oder Pumpfluss  
Pump-Probe-Experiment  
Laser-Cleaning

Laserfluss Φ

synonym verwandte Begriffe für den Ener-  
giefluss des Lasers in  $J/m^2$  gemessen  
Anrege-Abfrage-Experiment  
das Entfernen von Nanopartikeln von Sub-  
straten durch Laserbeschuss  
die gemessene Laserleistung  $P$  wird mit Hil-  
fe der Beziehung

$$\Phi[J/m^2] = \frac{P[W]}{f[Hz] \cdot A[m^2]}$$

in Laserfluss umgerechnet, wobei  $f$  die  
Pulsfrequenz des Lasers und  $A$  die Fläche  
des Laserfokus am Probenort ist

Leistungsscan (Fluss-Scan)

Pump-Probe-Experiment bei dem der Fluss  
Φ variiert wird

Matrix oder Medium

Synonyme für die Umgebung eines Nano-  
partikels

NP

Nanopartikel

SAXS

small angle X-ray scattering

Streusignal

die mit der CCD-Kamera in ADU-Einheiten  
gemessene Röntgenintensität

WAXS

wide angle X-ray scattering

WeWi

Wechselwirkung

Zeitscan

Pump-Probe-Experiment bei dem die Zeit-  
verzögerung  $\delta t$  variiert wird

# Anhang A

## Eigenschaften von Gold

### A.1 Tabelle physikalischer Eigenschaften von Volumen-Gold

molare Masse:	197 (196.966569) u
Dichte (20 °C):	19.3 g/cm <sup>3</sup>
Bravais-Gitter:	kubisch-flächenzentriert (fcc)
kristallographische Raumgruppe:	Fm-3m (No. 225)
Gitterkonstante (20 °C):	4.0782 Å
linearer Ausdehnungskoeffizient: (20 °C):	14.2 · 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Schmelzpunkt:	1337.33 K (1064.18 °C)
Schmelzwärme:	12.55 kJ/mol
Verdampfungswärme:	334.4 kJ/mol
Wärmeleitfähigkeit:	317 W/(mK)
Spezifische Wärmekapazität (20 °C):	0.128 J/(gK)
longitudinale Schallgeschwindigkeit:	3290 m/s
transversale Schallgeschwindigkeit:	1200 m/s
Poisson-Zahl:	0.42
Young-Modul:	79 GPa

$$c_T = 1.2 \frac{\text{nm}}{\text{ps}}$$
$$c_L = (3.36276 - 0.00024 \cdot \frac{T}{K}) \frac{\text{nm}}{\text{ps}}$$

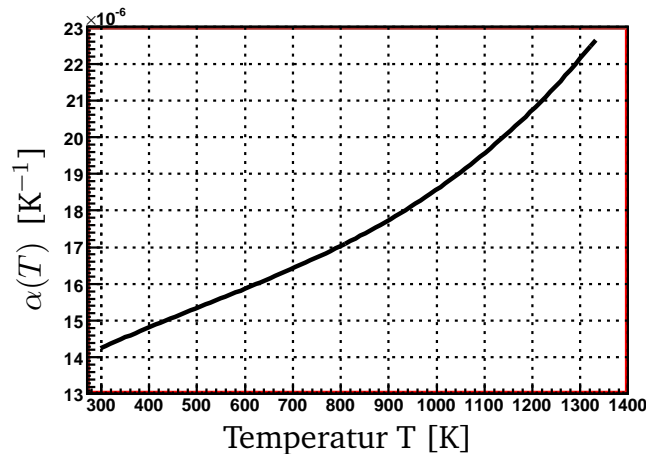
Die elastischen Eigenschaften des Materials (Dichte  $\rho$  und Lamé-Koeffizienten  $\lambda$  und  $\mu$ ) erscheinen in der longitudinalen und transversalen Schallgeschwindig-

keit:

$$c_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \quad \text{und} \quad c_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$$

## A.2 Linearer Ausdehnungskoeffizient nach TOULOUKIAN ([144])

$$\alpha(T) = 1.20027 \cdot 10^{-5} + 9.5299 \cdot 10^{-9} \cdot T - 8.3957 \cdot 10^{-12} \cdot T^2 + 5.434 \cdot 10^{-15} \cdot T^3 \quad (\text{A-1})$$



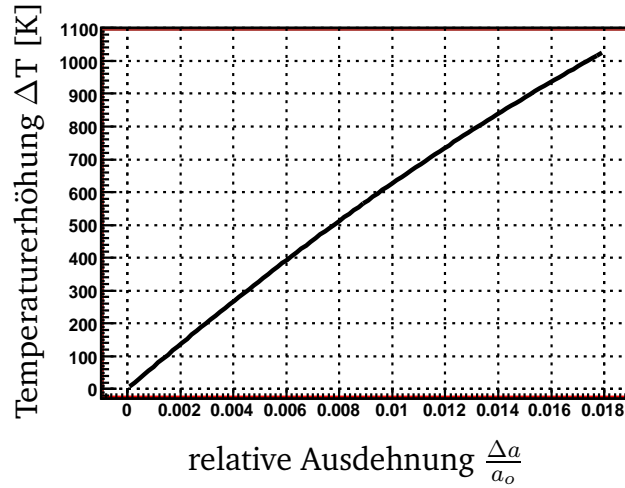
## A.3 Umrechnung $\Delta a/a_0 \rightarrow \Delta T$

Um die relative Ausdehnung  $\Delta a/a_0$  in die entsprechende Temperaturerhöhung  $\Delta T$  umzurechnen, wird der lineare Ausdehnungskoeffizient von Gl. A-1 benützt und mit Hilfe der impliziten Gleichung

$$\Delta a/a_0 = \int_{T_0}^{\Delta T + T_0} \alpha(T) dT \quad (\text{A-2})$$

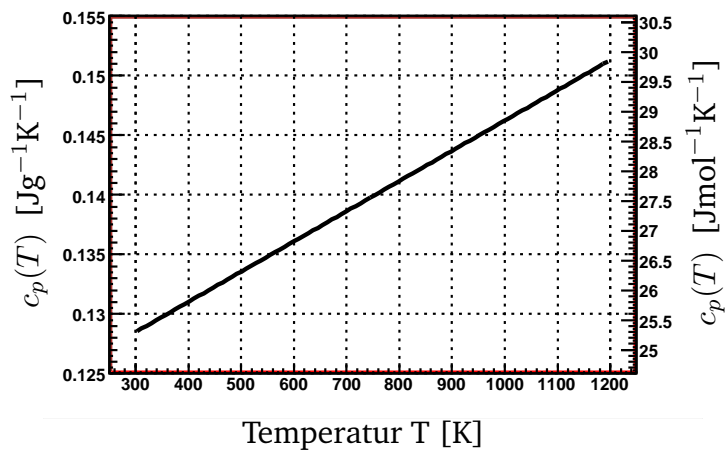
umgerechnet.  $T_0$  ist dabei die Anfangstemperatur vor der Temperaturerhöhung. Die Temperaturerhöhung als Funktion der relativen Ausdehnung  $\delta a = \Delta a/a_0$  kann dann durch eine quadratische Anpassung hinreichend genau wiedergegeben werden:

$$\Delta T(\delta a) = 0.46951 + 69489.11 \cdot \delta a - 685988.98 \cdot \delta a^2 \quad (\text{A-3})$$



#### A.4 Spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur ([144, 145])

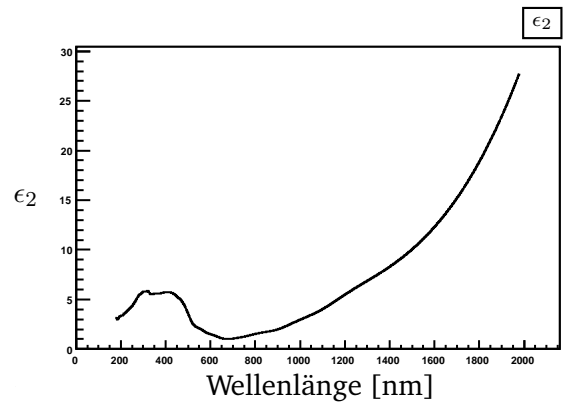
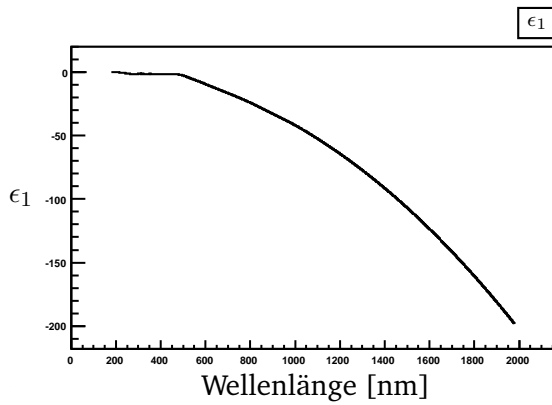
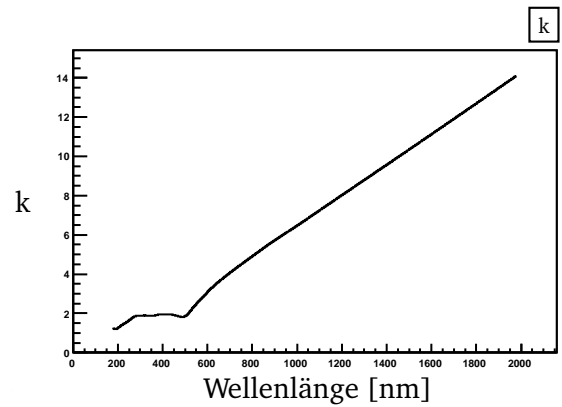
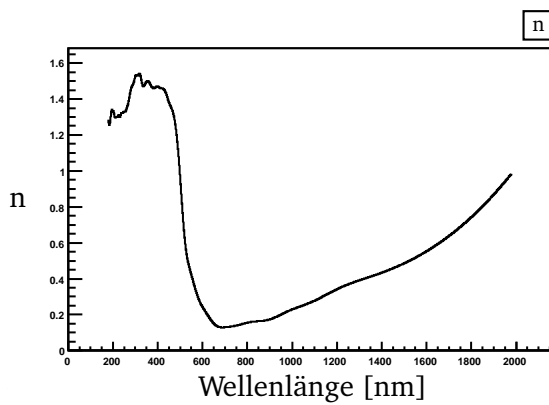
$$c_p(T) = 0.12089 + 2.53512 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (\text{A-4})$$



## A.5 Komplexer Brechungsindex nach JOHNSON und CHRISTY ([163])

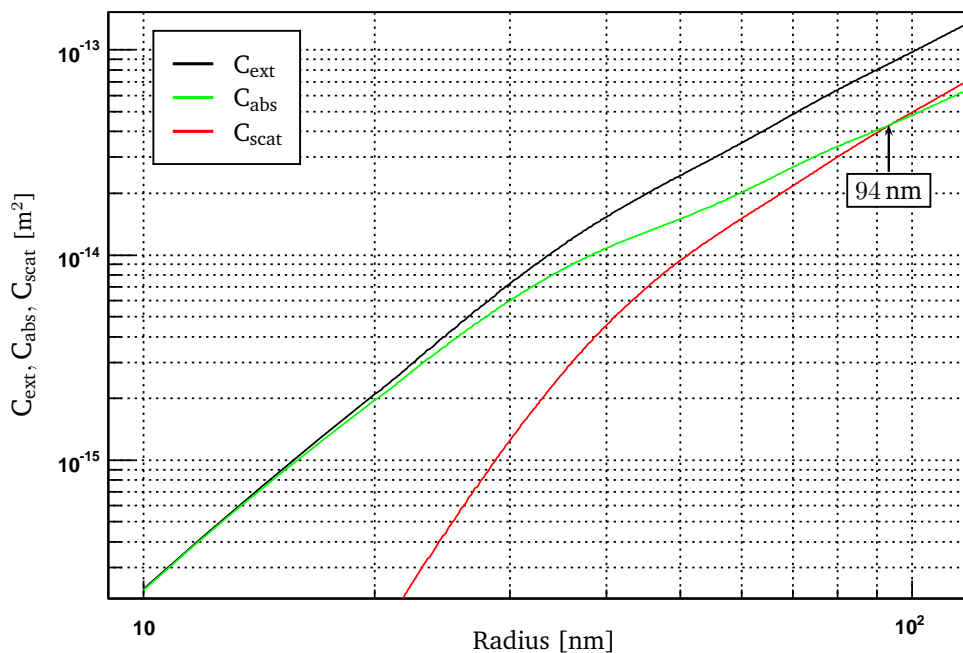
$$N = n + i k \quad (\text{A-5})$$

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \epsilon_2 = 2nk \quad (\text{A-6})$$



## A.6 Streuung und Absorption von Gold-Nanopartikeln in Wasser nach MIE ([105])

Nachfolgendes Bild zeigt Berechnungen der Mie-Streuung und Absorption von Gold-Nanopartikeln in Wasser bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 400$  nm. Die optischen Eigenschaften von Wasser bei  $\lambda = 400$  nm sind nach den Empfehlungen von IAPWS und bei  $T = 20$  °C berechnet worden, siehe Anhang B. Ab einem Radius von ca. 94 nm trägt die Streuung mehr zur Extinktion bei als die Absorption. Die Farbe der Gold-Hydrosol geht in diesem Größenbereich vom typischen rubinrot allmählich ins trüb-orange über.





# Anhang B

## Eigenschaften von Wasser

molare Masse:	18 (196.966569) u
Dichte (20 °C):	0.99 g/cm <sup>3</sup>
kritische Temperatur:	647.16 K (347.18 °C)
kritischer Druck:	218.16 atm (22.09 MPa)
Wärmeleitfähigkeit (20 °C):	600.85 mW K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
Schallgeschwindigkeit (20 °C):	1481 m/s
Brechungsindex bei 400 nm:	1.32958

### B.1 Brechungsindex nach IAPWS 1997 ([146])

Der wellenlängen- und temperaturabhängige Brechungsindex  $n(\lambda, T)$  wird mit Hilfe der Gleichung

$$b(\lambda, T) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (\text{B-1})$$

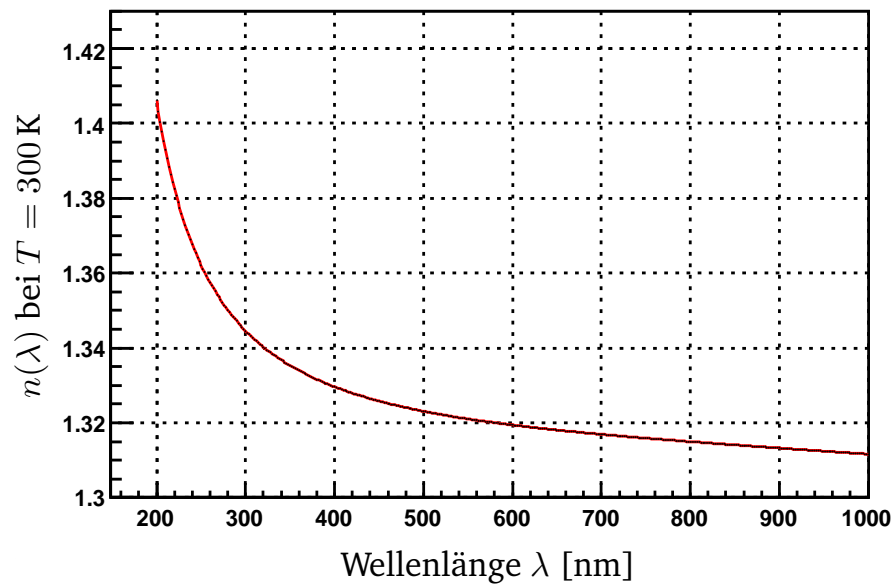
berechnet. Dabei ist  $b(\lambda, T)$ :

$$b(\lambda, T) = \rho(T) \cdot \left[ a_0 + a_1 \cdot \rho(T) + a_2 \frac{T}{T_0} + a_3 \cdot (\lambda/1000)^2 \frac{T}{T_0} + \frac{a_4}{(\lambda/\lambda_r)^2} + \frac{a_5}{(\lambda/\lambda_r)^2 - (\lambda_{UV}/1000)^2} + \frac{a_6}{(\lambda/\lambda_r)^2 - (\lambda_{IR}/1000)^2} + a_7 \cdot \rho(T)^2 \right]$$

mit der Dichtefunktion

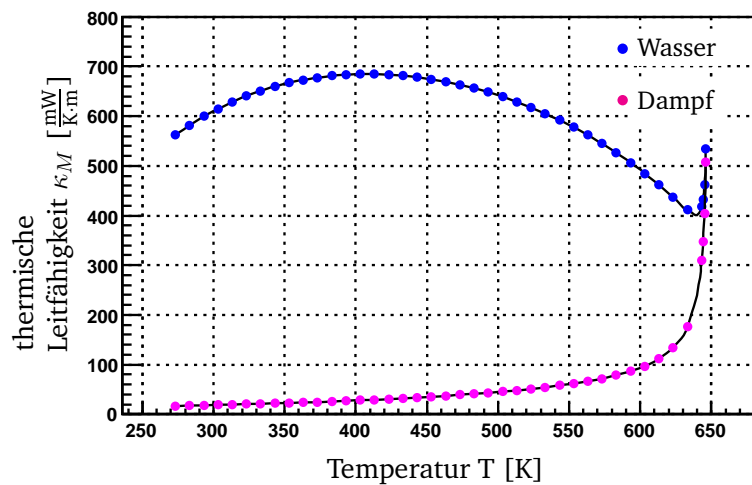
$$\rho(T) = 10^{-3} \cdot (754.26408 + 1.87405 \cdot T - 0.00356 \cdot T^2)^2. \quad (\text{B-2})$$

Referenz-Wellenlänge	$\lambda_r = 589 \text{ nm}$
UV-Wellenlänge	$\lambda_{\text{UV}} = 229.202 \text{ nm}$
IR-Wellenlänge	$\lambda_{\text{IR}} = 5432.937 \text{ nm}$
Referenz-Temperatur	$T_0 = 273.15 \text{ K}$
$a_0$	0.244257733
$a_1$	$9.74634476 \cdot 10^{-3}$
$a_2$	$-3.73234996 \cdot 10^{-3}$
$a_3$	$2.68678472 \cdot 10^{-4}$
$a_4$	$1.58920570 \cdot 10^{-3}$
$a_5$	$2.45934259 \cdot 10^{-3}$
$a_6$	0.900704920
$a_7$	$-1.66626219 \cdot 10^{-2}$



## B.2 Thermische Leitfähigkeit von Wasser und gesättigtem Dampf nach IAPWS ([164])

$$k_M(T) = -297.82036 + 4.73653 \cdot T - 0.0057 \cdot T^2 \quad \text{für Wasser (B-3)}$$





## Anhang C

# Wärmeleitungsgleichungen des NP-Wasser-Systems

$$M \cdot c \frac{d}{dt} T(t) + 4\pi R^2 G (T(t) - T_M(r, t)|_{r=R}) = 0 \quad (\text{C-1})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} T_M(r, t)|_{r=R} + \frac{G}{k_M} (T(t) - T_M(r, t)|_{r=R}) = 0 \quad (\text{C-2})$$

mit

- $M, R, c$  : Masse, Radius und spezifische Wärmekapazität des NP
- $T(t), T_M(r, t)$  : Temperatur des NP und Temperaturverteilung im Medium
- $k_M$  : thermische Leitfähigkeit des Mediums
- $G$  : Grenzflächen-Leitfähigkeit zwischen NP und Medium

Die erste Gleichung beschreibt, dass die Temperaturabnahme im NP proportional zum Wärmefluss über die Grenzfläche ist. Der Fluss selbst ist proportional zur Oberfläche  $4\pi R^2$  des NP, zur Grenzflächen-Leitfähigkeit  $G$  und zum Temperaturunterschied  $\Delta T(t) = T(t) - T_M(R, t)$  an der Grenzfläche. Die zweite Gleichung beschreibt den diffusen Wärmetransport innerhalb des Mediums und bestimmt so die radiale Temperaturverteilung im Wasser in Abhängigkeit von  $G$ ,  $k_M$  und  $\Delta T$ .

Nach CARSLAW und JAEGER kann dieses Gleichungssystem durch Laplacetransformation nach der Partikeltemperatur als Funktion der Zeit aufgelöst werden:

$$T(t) = \frac{2kR^2g^2T_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{u^2 \exp\left(\frac{\kappa u^2}{R^2}t\right)}{(u^2(1+Rg) - kRg)^2 + (u^3 - kRgu)^2} du \quad (\text{C-3})$$

Für Details sei auf [143] verwiesen. Nun lässt sich nach DAHMEN die Temperatur der an das Partikel angrenzenden Flüssigkeitsschicht als Funktion der Zeit und die Temperaturverteilung innerhalb der Flüssigkeit als Funktion des radialen Abstandes berechnen. Für die grenzflächennahen Flüssigkeitsschicht ergibt sich

$$\begin{aligned}
T_M(r, t)|_{r=R} &= T(t) + \frac{M c}{4\pi R^2 G} \frac{d}{dt} T(t) \\
&= \frac{2kR^2 g^2 T_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{u^2 \exp\left(\frac{\kappa u^2}{R^2} t\right)}{\left(u^2(1+Rg) - kRg\right)^2 + \left(u^3 - kRgu\right)^2} du \\
&\quad - \frac{M c k g^2 T_0}{2\pi^2 R^2 G} \int_0^\infty \frac{\kappa u^4 \exp\left(\frac{\kappa u^2}{R^2} t\right)}{\left(u^2(1+Rg) - kRg\right)^2 + \left(u^3 - kRgu\right)^2} du
\end{aligned} \tag{C-4}$$

Die zeitliche Entwicklung der Temperatur einer Flüssigkeitsschicht im Abstand  $r > R$  vom Partikel ist durch

$$T_M(r, t)| = \frac{2R}{r\sqrt{\pi}} \int_{(r-R)/(2\sqrt{\kappa t})}^\infty T_M\left(r = R, t - \frac{(r-R)^2}{4\kappa u^2}\right) \exp(-u^2) du \tag{C-5}$$

gegeben. Für die Details der Rechnungen sei auf [4] verwiesen.

# Anhang D

## Rayleigh-Plesset-Gleichung

Die Rayleigh-Plesset-Gleichung beschreibt die Dynamik von sphärischen Gasblasen in einer Flüssigkeit. Rayleigh hat 1917 die Beziehung zwischen dem Radius  $R(t)$  einer Kavitationsblase und dem Druck  $p(R, t)$  an der Flüssigkeit-Gas-Grenze aufgestellt:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}(\dot{R})^2 = \frac{p(R, t) - p_\infty}{\rho}. \quad (\text{D-1})$$

PLESSET (1949) hat die Gleichung D-1 um die Oberflächenspannung der Blase und die Viskosität der Flüssigkeit erweitert:

$$p(R, t) = p_i(t) - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\eta\dot{R}}{R}, \quad (\text{D-2})$$

mit

- $p_i(t)$  : Druck im Inneren der Blase
- $\sigma$  : Oberflächenspannung
- $\eta$  : dynamische Viskosität

Wird für den Gasdruck  $p_i$  eine van-der Waals'sche Prozessgleichung angenommen, so folgt

$$p_i = p_{in} \cdot \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\kappa}, \quad (\text{D-3})$$

wobei  $R_0$  der Radius der statischen Blase ist und der polytropischen Exponent  $\kappa$  zwischen isotherme ( $\kappa = 1$ ) und adiabatische ( $\kappa \leq 1.66$ ) Expansion bzw. Kollaps unterscheidet.

Für die Anpassung in Bild 5.17 wurden folgende Werte verwendet:

$$\rho = 998 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\sigma = 0.07 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

$$\eta = 0.2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Ns}}{\text{m}^2}$$

$$p_{in} = 0.23 \text{ GPa}$$

$$p_{\infty} = 0.100135 \text{ MPa}$$

$$R_0 = 6.5 \text{ nm}$$

$$\kappa = 1.33$$

und als Anfangsbedingungen

$$R_0 = R(t = 0) = 6.5 \text{ nm}$$

$$\dot{R} = 90.0 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Der Variationbereich für  $\sigma$  liegt bei ca. 7% um den Wert von  $\sigma = 0.075$  bei 20°. Wasser hat bei 20° eine dynamische Viskosität von  $\eta = 1.002 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Ns}}{\text{m}^2}$ . Für die Anpassung muss  $\eta$  stark reduziert werden, um überhaupt eine sinnvolle Übereinstimmung zu erhalten. Der Blaseninnendruck kann Werte zwischen ca. 0.2 und 0.3 GPa annehmen. Der statische Wasserdruck  $p_{\infty}$  wurde fixiert. Ein Anfangsradius der Dampfblase größer als der Radius der Nanopartikels ist sinnvoll, da im Moment der Phasenexplosion eine Wasserschicht mit einer gewissen Dicke verdampft. Die Anfangsgeschwindigkeit wird mit 90.0 m/s angesetzt.

## Matlab-Programme zur numerischen Lösung der Rayleigh-Plesset-Gleichung

- **Matlab-Script** *ExplosiveBubble\_Nano.m*

Die Rayleigh-Plesset-Gleichung D-1 wird mittels Substitution in ein System von zwei Differentialgleichungen erster Ordnung transformiert:

$$\ddot{R} = \frac{p_{in}}{\rho R} \cdot \left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\kappa} - \frac{p_\infty}{\rho R} - \frac{2\sigma}{\rho R^2} - \frac{4\mu}{\rho} \frac{\dot{R}}{R^2} - \frac{3}{2} \frac{(\dot{R})^2}{R} \quad (D-4)$$

Mit  $u = \dot{R}$  folgt:

$$\dot{R} = u \quad (D-5)$$

$$\wedge \quad \dot{u} = \frac{p_{in}}{\rho R} \cdot \left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\kappa} - \frac{p_\infty}{\rho R} - \frac{2\sigma}{\rho R^2} - \frac{4\mu}{\rho} \frac{u}{R^2} - \frac{3}{2} \frac{u^2}{R} \quad (D-6)$$

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% ExplosiveBubble_Nano.m                               %
% Vassilios Kotaidis                                  %
% Function file containing bubble dynamics            %
% equations for Rayleigh-Plesset equation            %
% with damping due to water viscosity                %
% Takes initial conditions as arguments              %
% All values in SI units                             %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function vdot=ExplosiveBubble_Nano(t,v)
%-----%
% Parameter %
%-----%
R0    = 6.5e-9;      %Start radius
S     = 0.07;       %Surface tension
muL   = 0.2e-3;     %Dynamic viscosity of liquid
rhoL  = 998;        %Density of liquid
vL    = muL/rhoL;   %Kinematic viscosity
pin   = 0.23e9;     %pressure inside bubble
pstat = 1.0013e5;   %static pressure
kappa = 1.33;       %polytropic exponent of gas
```

```

%-----%
% System of Equation %
% with: %
% u(1) = V (velocity of bubble surface) %
% u(2) = R (radius of bubble ) %
%-----%

udot(1) = pin / (rhoL*u(2)) * (R0/u(2))^(3*kappa) ...
          - pstat / (rhoL*u(2)) - 2*S / (rhoL*(u(2))^2) ...
          - 4*vL * u(1)/(u(2))^2 - (3/2)*((u(1))^2/u(2));
udot(2) = u(1);
udot = udot.';

```

- **Matlab-Script** *Bubble\_Nano.m*

Aufruf von *ExplosiveBubble\_Nano* und graphische Darstellung mit experimentellen Daten.

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Bubble_Nano.m %
% Vassilios Kotaidis %
% Solution of Bubble Dynamics Equations %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%-----%
% Time range %
%-----%
t0 = 0;
tf = 1e-9;

%-----%
% Initial conditions %
% velocity of bubble at t=0 %
% radius of bubble at t=0 %
%-----%
X0 = [90.0 6.5e-9] ; % m/s and m

```

```

%-----%
% Solve equations %
%-----%
[ time ,X ] = ode45( 'ExplosiveBubble_Nano' , [t0 tf], X0);

%-----%
% Store result into vectors %
%-----%
radius    = X(:,2);
velocity  = X(:,1);

%-----%
% Convert to nanometer and picoseconds %
%-----%
radius_nm = radius*1e9;
time_ps   = time   *1e12;

%-----%
% Create graphs %
% 1. figure plots radius versus time %
% 2. figure plots velocity versus time %
%-----%
figure ( 1 )
subplot (211)
axis ( [0 1000 4.5 25] )
plot (time_ps, radius_nm, '-','LineWidth',2,'Color','b' )
hold on

%-----%
% Experimental data %
%-----%
subplot (211)
xdata = [50 150 250 350 450 550 650 750 1000];
ydata = [13.7 17.3 20.7 20.3 18.4 15.1 13.3 9.2 6.9];
error  = [1.7 2.5 2.5 3.1 3.4 1.8 1.6 1.5, 0.7];
plot (xdata, ydata, error, 'rs',...
      'MarkerEdgeColor','black',...
      'MarkerFaceColor','black',...
      'MarkerSize',4)
xlabel ( 'Time [ps]')
ylabel ( 'Bubble radius R [nm]')

```

```
title ( 'Nano particle radius R = 4.5 nm ');

%-----%
% Plot velocity %
%-----%
subplot (212)
plot (time_ps , velocity)
axis ( [0 500 -50 280] )
xlabel ( 'Time [ps]')
ylabel ( 'Bubble Radius Velocity V [m/s]')
```

## Anhang E

# Kleinwinkelstreuung am Nanopartikel-Dampfblase-Wasser- System

Die Kleinwinkel-Streuintensität des Nanopartikel-Wasser-Systems, das heißt des *Kalten Zustandes*  $\mathcal{S}_{(NP,W)}^0(q)$  ist nach Gl. 4.6 unter Berücksichtigung von Gl. 4.7 und 4.11

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_{(NP,W)}^0(q) &= N \cdot \langle \mathcal{A}_{(NP,W)}^2(q) \rangle \\ &= N \cdot (\rho_{NP} - \rho_W)^2 \cdot \int V_{NP}^2 \cdot \mathcal{SP}^2(q, R_{NP}) \cdot G(\bar{R}_{NP}, \sigma) dR_{NP}\end{aligned}\quad (\text{E-1})$$

wobei über die Gaußsche Größenverteilung  $G(\bar{R}_{NP}, \sigma)$  gemittelt wird mit dem mittleren Radius  $\bar{R}_{NP}$  und der Standardabweichung (Polydispersität)  $\sigma$  der NP-Probe. Die Integration läuft über  $(\bar{R}_{NP} - n\sigma, \bar{R}_{NP} + n\sigma)$  mit  $n = 3..5$ .

Die Kleinwinkel-Streuintensität des Nanopartikel-Dampfblasen-Wasser-Systems, das heißt des angeregten Zustandes  $\mathcal{S}_{(NP,DB,W)}(q)$  ist nach Gl. 4.22

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_{(NP,DB,W)}(q) &= N' \cdot \langle \mathcal{A}_{(NP,DB,W)}^2(q) \rangle \\ &= N' \cdot \left\langle [\mathcal{A}_{(NP,DB)}(q) + \mathcal{A}_{(DB,W)}(q)]^2 \right\rangle \\ &= N' \cdot \left\langle [(\rho_{NP} - \rho_{DB}) \cdot V_{NP} \cdot \mathcal{SP}(q, R_{NP}) \right. \\ &\quad \left. + (\rho_{DB} - \rho_W) \cdot V_{DB} \cdot \mathcal{SP}(q, R_{DB})]^2 \right\rangle\end{aligned}\quad (\text{E-2})$$

$\mathcal{SP}(q)$  kommt in der Fourier-Transformierten einer homogenen Kugel vor. Dabei wird die Form einer homogenen Kugel mit einer entsprechenden Funktion beschrieben:

$$\sigma(\vec{r}) = \frac{\rho_{NP}(\vec{r})}{\rho_{NP}} = \begin{cases} 1 & \text{für } |\vec{r}| \leq R \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{E-3})$$

Die Fourier-Transformation von  $\sigma(\vec{r})$  ergibt:

$$\Sigma(q) = \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \quad (\text{E-4})$$

wobei als Abkürzung

$$\mathcal{SP}(q, R) = 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \quad (\text{E-5})$$

eingeführt wird.

In Gleichung E-2 wird mit  $R_{DB} = R_{NP} + D$  die Dicke  $D$  der Dampfblase eingeführt, dabei wird die Gaußsche Mittelung über  $R_{NP}$  und  $D$  geführt. Für das Differenzstreusignal folgt nun:

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{S}(q) = & N' \cdot \left(\frac{4\pi}{3}\right) \int [\Delta\rho_2 (\varepsilon R_{NP})^3 \mathcal{SP}(q, \varepsilon R_{NP}) \\ & + \Delta\rho_3 (\varepsilon R_{NP} + D)^3 \mathcal{SP}(q, \varepsilon R_{NP} + D)]^2 G(R_{NP}, \delta) G(D, \sigma_D) dR_{NP} dD \\ & - N(\Delta\rho_1)^2 \cdot \left(\frac{4\pi}{3}\right) \int [R_{NP}^3 \mathcal{SP}(q, R_{NP})]^2 G(R_{NP}, \sigma) dR_{NP} \end{aligned} \quad (\text{E-6})$$

mit den Elektronendichte-Kontrasten

$$\begin{aligned} \Delta\rho_1 &= \rho_{NP} - \rho_W \\ \Delta\rho_2 &= \rho_{NP} - \rho_{DB} \\ \Delta\rho_3 &= \rho_{DB} - \rho_W \end{aligned}$$

und einem Reduktionsfaktor  $\varepsilon \in [0, 1]$ , der die mögliche Reduktion der Nanopartikelmasse durch Ablations- und Abdampfprozesse berücksichtigt.

Bei den Anpassungen wurden die besten Ergebnisse mit  $\rho_{DB}$  nicht größer als  $0.1 \cdot \rho_W$  und mit einem kleinen Reduktionsfaktor der Partikelmasse von  $\varepsilon \approx 0.93$  erzielt.

## Anhang F

# SAXS-Intensität für Kugel und Kugelform

Die zweidimensional verteilte SAXS-Intensität einer Kugel und eines abgeplatteten Kugelforms, dessen eine Achse um den Faktor  $\eta$  verkürzt ist, können analytisch berechnet werden. Die SAXS-Intensität für eine Kugel im Punkt P der  $(q_y, q_z)$ -Ebene, d.h in der Detektionsebene ist durch Gl. (F-1) gegeben. Diese stellt den nicht-angeregten Zustand  $\mathcal{S}_0$  dar. Die SAXS-Intensität für ein abgeplattetes Kugelform ist durch Gl. (F-2) gegeben. Diese stellt den angeregten Zustand  $\mathcal{S}$  dar.

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_0(q_y, q_z) &= N \cdot \mathcal{F}(q_{\parallel}, R) \\ &= N \cdot \langle \mathcal{A}^2(q_{\parallel}, R) \rangle \\ &= N \cdot \left\langle \Delta\rho^2 \cdot V^2 \cdot \mathcal{SP}^2(q_{\parallel}, R) \right\rangle \\ &= N \cdot \Delta\rho^2 \left( \frac{4}{3}\pi \right)^2 \left\langle R^6 \cdot \left( 3 \frac{\sin(q_{\parallel}R) - q_{\parallel}R \cos(q_{\parallel}R)}{(q_{\parallel}R)^3} \right)^2 \right\rangle \quad (\text{F-1})\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}q_{\parallel} &= \sqrt{q_y^2 + q_z^2} \\ \text{und } \Delta\rho &= (\rho_{NP} - \rho_W)\end{aligned}$$

$$\mathcal{S}(q_y, q_z) = N' \cdot \Delta\rho^2 \left( \frac{4}{3}\pi \right)^2 \eta^2 \left\langle R^6 \cdot \left( 3 \frac{\sin(\tilde{q}_{\parallel}R) - \tilde{q}_{\parallel}R \cos(\tilde{q}_{\parallel}R)}{(\tilde{q}_{\parallel}R)^3} \right)^2 \right\rangle \quad (\text{F-2})$$

mit

$$\tilde{q}_{||} = \sqrt{q_y^2 + \eta^2 q_z^2}$$

und dem Verkürzungsfaktor  $\eta < 1$ . Die Mittelung  $\langle \cdot \rangle$  trägt der Gaußschen Größenverteilung der Nanopartikel Rechnung. In Abbildung F.1 ist das dreidimensionale Höhenprofil des SAXS-Differenzsignals  $\Delta S = S - S_0$  abgebildet. Die beiden positiven Exzess-Peaks und die kreisförmig um den Beamstop angeordnete negative Exzess-Intensität (grün) sind gut zu erkennen.

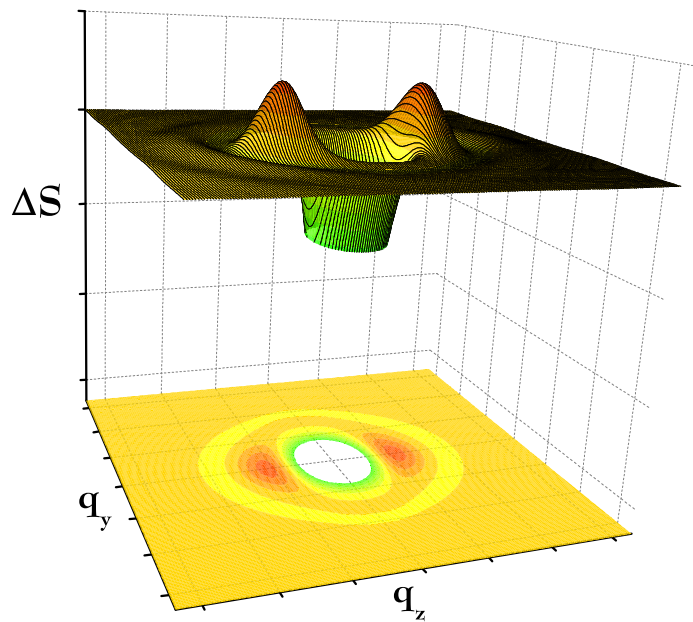


Abbildung F.1: (a) Höhenprofil des SAXS-Differenzstreusignals  $\Delta S$  über der  $(q_y, q_z)$ -Ebene.

Die Verkürzung einer Achse im Realraum des Partikels entspricht einer Verbreiterung des Formfaktors im  $q$ -Raum (siehe Pfeil in Abbildung F.2) und damit einer positiven Exzess-Intensität in dieser Richtung:

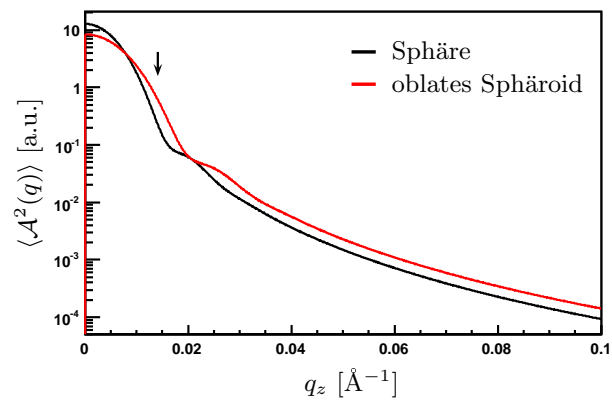


Abbildung F.2: Gauß-gemittelte Formfaktoren für sphärisches und oblat-sphäroidales Nanopartikel.



# Anhang G

## Schwingungseigenmoden einer homogenen Kugel nach LAMB

Es gibt zwei grundlegende Schwingungsformen einer freien<sup>1</sup>, homogenen, isotropen Kugel mit Radius  $R$ : die sphäroidale und die torsionale Normalmoden. Für das Weitere interessieren wir uns nur für die sphäroidalen Moden. Die Grundgleichungen wurden von JAERISCH und LAMB Ende des 19. Jahrhunderts aufgestellt [120, 165]. Herleitungen sind in der klassischen Abhandlung von Love zu finden [166], solche in moderner Notation in TAMURA [167].

Die Moden werden mit einer angularen Quantenzahl  $\ell$  charakterisiert. Als weitere Indexzahl gibt  $n$  die Zahl der Nullstellen der Eigenfunktionen an, die auch  $n$ -te Harmonische genannt wird<sup>2</sup>. Im Folgenden repräsentiere  $S_{n,\ell}$  die  $n$ -te  $\ell$ -Mode. Die Eigenwertgleichungen für die Sphäroidal-Moden werden vorgestellt, wobei die ( $\ell = 0$ )-Mode aus mathematischen Gründen speziell behandelt werden muss<sup>3</sup>.

### G.1 Eigenwertgleichungen für ( $\ell = 0$ )-Moden

$$\tan(\chi) \cdot \left(1 - \frac{\eta^2}{4}\right) = \chi \quad (\text{G-1})$$

wobei

---

<sup>1</sup>Es wirken keine Oberflächenkräfte.

<sup>2</sup>Aus historischen Gründen fängt man mit  $n = 0$  an zu zählen

<sup>3</sup>Ein Umstand, den manche Autoren nicht beachten, siehe z.B. [168, 169, 170, 171]. Die originale Herleitung nach Lamb (Gleichung 59) ist richtig. Siehe dazu die Bemerkungen von SAVIOT et al. in [172].

$$\chi = \frac{\omega}{c_L} R \quad \text{und} \quad \eta = \frac{\omega}{c_T} R \quad (\text{G-2})$$

die geeichten longitudinalen und transversalen Wellenzahlen sind.  $\omega$  ist die Frequenz der Oszillation und  $R$  der Partikelradius.

Gleichung G-1 kann leicht in eine Form mit einem Parameter umgeformt werden:

$$\chi_n \cdot \cot(\chi_n) = 1 - \left( \frac{\chi_n c_L}{2 c_T} \right)^2 \quad \text{nur für } \ell = 0 \quad (\text{G-3})$$

Die ( $\ell = 0$ )-Mode wird auch breathing-Mode genannt, da das Partikel symmetrisch expandiert und kontrahiert. Die ersten drei Eigenwerte  $\chi_n = S_{n,\ell=0}$  der breathing-Mode sind in nachfolgender Tabelle aufgelistet:

$\chi_n$	n=0	n=1	n=2
$\ell=0$	2.952	6.196	9.368

Tabelle G.1: Die drei ersten Eigenwerte der breathing-Mode als Nullstellen von Gl. G-2.

Für ein 150 nm großes Partikel ergibt sich die Periode der  $S_{00}$ -Mode mit Gl. G-1 zu  $T_0 = 48.51$  ps.

## G.2 Eigenwertgleichungen für ( $\ell > 0$ )-Moden

Die allgemeine Eigenwertgleichung der ( $\ell > 0$ )-Moden lautet:

$$0 = 2 \left[ \eta^2 + (\ell - 1)(\ell + 2) \left( \frac{\eta j_{\ell+1}(\eta)}{j_{\ell}(\eta)} - (\ell + 1) \right) \right] \frac{\chi j_{\ell+1}(\chi)}{j_{\ell}(\chi)} - \frac{1}{2} \eta^4 + (\ell - 1)(2\ell + 1) \eta^2 + \left[ \eta^2 - 2\ell(\ell - 1)(\ell + 2) \right] \frac{\eta j_{\ell+1}(\eta)}{j_{\ell}(\eta)} \quad (\text{G-4})$$

wobei  $j_{\ell}$  sphärische Besselfunktionen der 1. Art sind.

n=0,  $\ell = 1$

$$0 = 2\eta^2 \chi \frac{j_2(\chi)}{j_1(\chi)} - \frac{1}{2} \eta^4 + \eta^2 \cdot \eta \frac{j_2(\eta)}{j_1(\eta)}$$

mit

$$x \frac{j_2(x)}{j_1(x)} = \frac{(3 - x^2) \sin(x) - 3x \cos(x)}{\sin(x) - x \cos(x)}$$

$\mathbf{n=0, \ell = 2}$

$$0 = 2 \left( \eta^2 + 4 \left( \eta \frac{j_3(\eta)}{j_2(\eta)} - 3 \right) \right) \chi \frac{j_3(\chi)}{j_2(\chi)} - \frac{\eta^2}{4} + 5\eta^2 + (\eta^2 - 16) \eta \frac{j_3(\eta)}{j_2(\eta)}$$

mit

$$x \frac{j_3(x)}{j_2(x)} = \frac{\left(1 - \frac{15}{x^2}\right) \cot(x) + \frac{15}{x^3} - \frac{6}{x}}{\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x} - \frac{3}{x^2} \cot(x)}$$

### Sphärische Besselfunktionen 1. Art

$$\begin{aligned} j_0(x) &= \frac{\sin(x)}{x} \\ j_1(x) &= \frac{\sin(x)}{x^2} - \frac{\cos(x)}{x} \\ j_2(x) &= \left( \frac{3}{x^3} - \frac{1}{x} \right) \sin(x) - \frac{3}{x^2} \cos(x) \\ j_3(x) &= \left( \frac{1}{x} - \frac{15}{x^3} \right) \cos(x) + \left( \frac{15}{x^4} - \frac{6}{x^2} \right) \sin(x) \end{aligned}$$

Nachfolgende Tabelle listet die wichtigsten Schwingungsperioden von  $2R = 150$  nm Nanopartikel auf:

$T_{n,\ell}$	$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$
$n = 0$	48.51	-	147.68
$n = 1$	23.11	-	
$n = 2$	15.29	-	

Tabelle G.2: Perioden der ersten drei Harmonischen der breathing-Mode  $\ell = 0$  und der jeweils ersten Harmonischen der ( $\ell = 1$ ) und ( $\ell = 2$ )-Mode. Angaben in ps.

In Bild G.1 sind die ( $\ell = 0$ )-, ( $\ell = 1$ )- und ( $\ell = 2$ )-Moden für ein freies Partikel und in Bild G.2 für ein adsorbiertes Partikel abgebildet. Die Monopol-Mode

( $\ell = 0$ ) entspricht der breathing-Mode, bei der das gesamte Partikel symmetrisch oszilliert. Für die höheren Harmonischen dieser Mode erscheinen Knotensphären im Inneren der Kugel, die Bereiche mit alternierenden radialen Amplitudenrichtungen trennen. Wenn ( $\ell > 0$ ) ist, erscheinen an der Partikeloberfläche Knotenlinien entlang von kleinen Kreisen parallel zur Äquatorialebene (äquatoriale Knotenlinien) und/oder entlang von Großkreisen durch die Pole. Diese unterteilen die Oberfläche in Segmente, die ebenfalls alternierende radiale Amplitudenrichtungen haben. Die ( $\ell = 1$ )-Mode ist gar keine richtige Mode, denn sie entspricht einer reinen Translation der Kugel ohne jede Periode. Die quadrupolare Mode ( $\ell = 2$ ), auch Fußball-Mode genannt, hat die längste Periode. Sie oszilliert zwischen der oblaten und der prolaten Form eines Sphäroids. Diese Mode besitzt zwei äquatoriale Knotenlinien. Die folgende Abbildung zeigt die Geometrie der ersten drei Moden für ein freies Partikel.

**Freies Partikel**

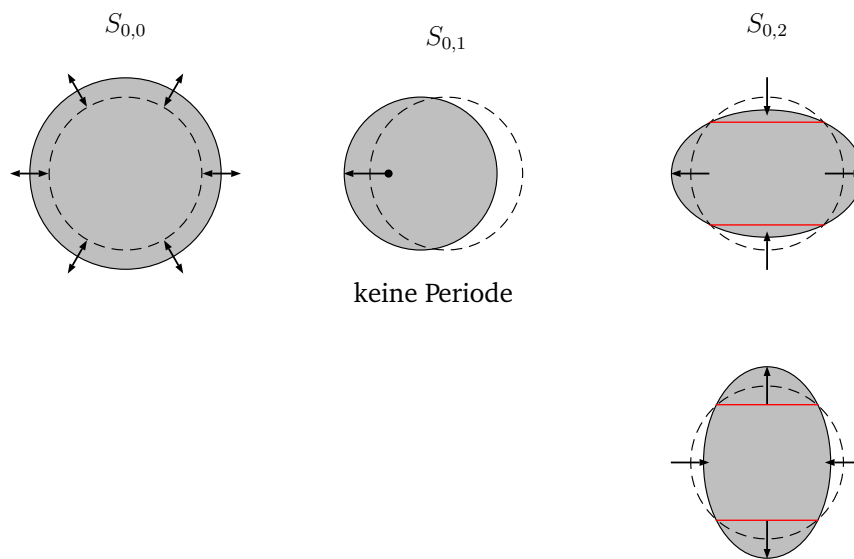


Abbildung G.1: Sphäroidale Schwingungs-Moden einer freien Sphäre.

Für ein Partikel, das auf ein Substrat adsorbiert ist, gilt die Bedingung der Kräftefreiheit seiner Oberfläche nicht mehr. Hier wird die ( $\ell = 1$ )-Mode zu einer richtigen Schwingungsform des Partikels. Alle Schwingungsformen werden durch das Anhaften des Partikels unsymmetrisch, wodurch es zu einer Bewegung des Schwerpunktes kommt:

**Gebundenes Partikel**

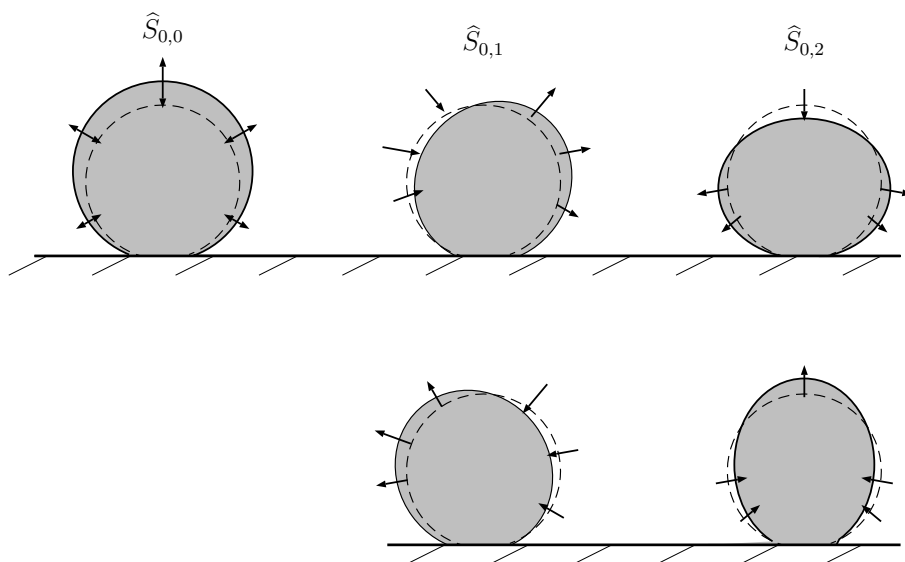


Abbildung G.2: Quasi-sphäroidale Schwingungs-Moden einer adsorbierten Kugel.



## Vielen Dank!

an alle, die in irgendeiner Weise dazu beigetragen haben, diese Arbeit zu vollenden.

Gebührend möchte ich mich bei meinem Betreuer und Mentor Dr. Anton Plech bedanken, für die Möglichkeit im Rahmen dieser Arbeit hochinteressante Fragestellungen nachzugehen. Während seiner rastlosen Unterstützung bei der Einführung in dieses Thema (und in viele andere) und seine stete und effiziente Betreuung, gab es wohl keine Frage, die er mir nicht beantworten konnte. Die Synchrotronmesszeiten haben sehr viel Spaß gemacht und die Möglichkeit geboten mit vielen Leuten über den einen oder anderen Aspekt der Röntgen- und Nanostrukturphysik zu diskutieren. Der Truppe von der Beamline ID09B in Grenoble unter der Leitung von Prof. Dr. Michael Wulff sei herzlichst gedankt. Das tadellose Funktionieren der Anlage trägt selbstredend zum Erfolg der Experimente den größten Anteil bei.

Ich danke Prof. Dr. Paul Leiderer für die freundliche Aufnahme an der Universität zu Konstanz. Die Bandbreite, der in seiner Gruppe erforschten Probleme, die Seminare und einige Diskussionen mit Anja Habenicht, Florian Lang und Johannes Graf haben mein Verständnis über Nanostrukturen, Nukleationstheorie und Laserwechselwirkung mit Materie verbessert.

Ich danke Prof. Dr. Gerd Ganteför für die freundliche und absolut unproblematische Zur-Verfügung-Stellung des Femtosekunden-Lasers. Ich hatte so die Möglichkeit am Laser experimentieren zu dürfen, was mir dazu verhalf wesentliche Kenntnisse aufzubauen. Publikationsreife Ergebnisse konnten zwar nicht erbracht werden, doch werden mir die einsamen Nachtschichten im Labor unvergesslich bleiben. Marco Niemitz danke ich für die technische Unterstützung am Laser, während er mich so ganz nebenbei über das Wesentliche der Clusterphysik belehrte und mir klarmachte, warum es sich lohnt reines Gold wegzusputtern.

Zum Schluss möchte ich meiner lieben Frau danken, dass sie das alles mit mir tapfer durchgestanden hat.



# Literaturverzeichnis

- [1] Hartland, G. und Hu, M. *Photophysics of metal nanoparticles: Heat dissipation and coherent excitation of phonon modes*
- [2] Kreibig, W., Vollmer, D. *Optical properties of metal clusters* Springer Series in Materials Science, Vol.25 Springer, Berlin (1995)
- [3] Bohren, C.F., Huffman, D.R. *Absorption and scattering of light by small particles* (Wiley-Interscience Publication, 1983)
- [4] Dahmen, Ch. *Optische und strukturelle Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln* Dissertation, RWTH Aachen (2006)
- [5] Anisimov, S.I. *Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses* Sov. Phys.-JETP Lett., Vol.39, No.2, 375 (1974)
- [6] Yen, R. et al. *Thermally assisted multiphoton photoelectric emission from tungsten* Optics Communication 35 (2), 277 (1980)
- [7] Yen, R. et al. *Picosecond laser interaction with metallic zirconium* Appl. Phys. Lett., Vol.40, No.2, 185 (1982)
- [8] Fujimoto, J.G. et al. *Femtosecond laser interaction with metallic tungsten and nonequilibrium electron and lattice temperatures* Phys. Rev. Lett., Vol.53, No.19, 1837 (1984)
- [9] Elsayed-Ali, H.E. et al. *Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper* Phys. Rev. Lett., Vol.58, No.12, 1212 (1987)
- [10] Schoenlein, R.W. et al. *Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals* Phys. Rev. Lett., Vol.58, No.16, 1680 (1987)
- [11] Allen, P.B. *Theory of thermal relaxation of electrons in metals* Phys. Rev. Lett., Vol.59, No.13, 1460 (1987)
- [12] del Fatti, N. et al. *Nonequilibrium electron dynamics in noble metals* Phys. Rev. B, Vol.61, Issue 24, 16956 (2000)

- [13] Guillon, C. et al. *Nonequilibrium electron energy-loss kinetics in metal clusters* New Journal of Physics 5, 13.1-13.9 (2003)
- [14] Link, S. und El-Sayed, M.A. *Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals* Int. Reviews in Phys. Chem., Vol.19, No.3,409 (2000)
- [15] del Fatti, N. et al. *Ultrafast optical nonlinear properties of metal nanoparticles* Appl. Phys. B, 73, 383-390 (2001)
- [16] Hartland, G. et al. *Electron-phonon coupling dynamics in very small (between 2 and 8 nm diameter) Au nanoparticles* J. Chem. Phys., Vol.112, Issue 13, 5942 (2000)
- [17] Hodak, I. *Ultrafast study of electron-phonon coupling in colloidal gold particles* Chem. Phys. Lett. 284, 135-141 (1998)
- [18] Hartland, G. *Measurement of the material properties of metal nanoparticles by time-resolved spectroscopy* Phys. Chem. Chem. Phys., 6, 5263 (2004)
- [19] Bonn, M. et al. *Ultrafast electron dynamics at metal surfaces: Competition between electron-phonon coupling and hot-electron transport* Phys. Rev. B, Vol.61, No.2, 1101 (2000)
- [20] Perner, M. et al. *Observation of hot-electron pressure in the vibration dynamics of metal nanoparticles* Phys. Rev. Lett., Vol.85, No.4, 792 (2000)
- [21] Ashcroft, N.W. und Mermin, N.D. *Festkörperphysik* 3. Auflage, Oldenburg (2007)
- [22] Rethfeld, B. et al. *Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation* Phys. Rev. B, Vol.65, Issue 21, 214303 (2002)
- [23] Falkovsky, L.A. und Mishchenko, E.G. *Lattice deformation from interaction with electrons heated by an ultrashort laser pulse* Sov. Phys.-JETP Lett., Vol.66, No.3, 208 (1997)
- [24] Grua, P. et al. *Electron kinetics and emission for metal nanoparticles exposed to intense laser pulses* Phys. Rev. B, Vol.68, Issue 3, 35424 (2003)
- [25] Shank, C.V. et al. *Time-resolved reflectivity measurements of femtosecond-optical-pulse-induced phase transitions in silicon*

- [26] Yen, R. et al. *Space-time resolved reflectivity measurements of picosecond laser-pulse induced phase transitions in (111) silicon surface layers* Appl. Phys. A 27, 153 (1982).
- [27] Auston, D.H. et al. *Cw argon laser annealing of ion-implanted silicon* Appl. Phys. Lett. 33, 539 (1979)
- [28] Liu, J. M. et al. *Picosecond time-resolved plasma and temperature-induced changes of reflectivity and transmission in silicon* Appl. Phys. Lett. 41, 643 (1982)
- [29] von der Linde, D. und Fabricius, N. Appl. Phys. Lett. 41, 991 (1982) Phys. Rev. Lett., Vol.50, No.6, 454 (1983)
- [30] Williamson, S. et al. *Time-resolved laser-induced phase transformation in aluminum* Phys. Rev. Lett., Vol.52, No.26, 2364 (1984)
- [31] Illgner, C. et al. *Material transport during excimer-laser nitriding of iron* Appl. Phys. Lett., Vol.83, No.6, 2907 (1998)
- [32] Lindner, H., Queitsch, R. und Bergmann, H.W. *UV-Laserbelichtung von Zylinderlaufbahnen von Verbrennungskraftmaschinen*
- [33] Christensen, B. und Tillack, M.S. *Survey of mechanisms for liquid droplet ejection from surfaces exposed to rapid pulsed heating* University of California, USCD-ENG-100 (2003)
- [34] Chen, J.K. und Beraun, J.E. *Modeling of ultrashort laser ablation of gold films in vacuum* J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 5, 168 (2003)
- [35] Kirkwood, S.E. et al. *Single and multiple shot near-infrared femtosecond laser pulse ablation thresholds of copper* Appl. Phys. A, Vol.81, No.4, 729 (2005)
- [36] Lu, K. und Li, Y. *Homogeneous nucleation catastrophe as a kinetic stability limit for superheated crystal* Phys. Rev. Lett., Vol.80, No.20, 4474 (1998)
- [37] Rethfeld, B. et al. *Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation* Phys. Rev. B, Vol.65, Issue 9, 92103 (2002)
- [38] Fecht, H.J. und Johnson, W.L. *Entropy and enthalpy catastrophe as a stability limit for crystalline material* Nature 334, 50 (1988)
- [39] Tallon, J.L. *A hierarchy of catastrophes as a succession of stability limits for the crystalline state* Nature 342, 658 (1989)

- [40] Buffat, Ph. und Borel, J.-P. *Size effect on the melting temperature of gold particles* Phys. Rev. A, Vol.13, Issue 6, 2287 (1976)
- [41] Olson, E.A. et al. *Size-dependent melting of Bi nanoparticles* J. Appl. Phys., 97, 34304 (2005)
- [42] Shi, F.G. *Size dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals*, J. Mater. Res. 9, 1307 (1994)
- [43] Pluis, H. *Surface-induced melting and freezing II. A semi-empirical Landau-type model* Surf. Sci., 239, 282 (1990)
- [44] Kofman, R. *Surface melting enhanced by curvature effects* Surf. Sci., 303, 231 (1994)
- [45] Sakai, H. *Surface-induced melting of small particles* Surf. Sci., 315, 285 (1996)
- [46] Breaux, G.A. et al. *Hot and solid gallium clusters: Too small to melt* Phys. Rev. Lett., Vol.91, No.21, 215508 (2003)
- [47] Shartsburg, A.A. und Jarrold, M.F. *Solid clusters above the bulk melting point* Phys. Rev. Lett., Vol.85, No.12, 2530 (2000)
- [48] Xing, X. et al. *Structural evolution of Au nanoclusters: From planar to cage to tubular motifs* Phys. Rev. B, Vol.74, Issue , 165423 (2006)
- [49] Lim, D.C. et al. *Oxidation and reduction of mass-selected Au clusters on SiO<sub>2</sub>/Si* ChemPhysChem Vol.7, Issue 9, 1909 (2006)
- [50] Stoltze, P. et al. *Disordering and melting of aluminum surfaces* Phys. Rev. Lett., Vol.61, No.4, 440 (1988)
- [51] Stoltze, P. et al. *Simulations of the premelting of Al(110)* J. Chem. Phys., Vol.92, Issue 10, 6306 (1990)
- [52] Häkkinen, H. und Manninen, M. *Computer simulation of disordering and premelting of low-index faces of copper* Phys. Rev. B, Vol.46, Issue 3, 1725 (1992)
- [53] Chen, E.T. et al. *Crystal-melt and melt-vapor interfaces of nickel* Phys. Rev. B, Vol.40, Issue 2, 924 (1989)
- [54] Barnett, R.N. und Landman, U. *Surface premelting of Cu(110)* Phys. Rev. B, Vol.44, Issue 7, 3226 (1991)

- [55] Herman, J.W. und Elsayed-Ali, H.E. *Time-resolved study of surface disordering of Pb(110)* Phys. Rev. B, Vol.68, Issue 19, 2952 (1992)
- [56] Herman, J.W. und Elsayed-Ali, H.E. *Superheating of Pb(111)* Phys. Rev. B, Vol.69, Issue 8, 1228 (1992)
- [57] van der Veen, F. *Kinetics of ordering at surfaces* Hrsgb. M.G. Lagally (Plenum, New York, Seite 343) (1990)
- [58] Cavalieri, A.L. et al. *Clocking femtosecond X rays* Phys. Rev. Lett., Vol.94, No.11, 114801 (2005)
- [59] Hillyard, P.B. et al. *Carrier-density-dependent lattice stability in InSb* Phys. Rev. Lett., Vol.98, No., 12421 (2007)
- [60] Sokolowski-Tinten, K. et al. *Femtosecond x-ray measurements of ultrafast melting and large acoustic transients* Phys. Rev. Lett., Vol.87, No.22, 225701 (2001)
- [61] Balandin, A.A. und Wang, K.L. *Significant decrease of the lattice thermal conductivity due to phonon confinement in a free-standing semiconductor quantum well* Phys. Rev. B, Vol.58, Issue 3, 1544 (1998)
- [62] Sverdrup, P.G. et al. *Sub-continuum thermal simulations of deep sub-micron devices under ESD conditions* International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD), Sept. 6-8, 2000, Seattle, WA, pp.54-57 Proc.
- [63] Chen, A.D. et al. *Enhancement of in-plane thermal conductivity of thin films via surface phonon-polaritons* Proceedings of IM EC2005, 2005 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, November 5-11, 2005, Orlando, Florida USA
- [64] Chen, G. *Nanoscale heat transfer and information technology* Rohsenow Symposium on Future Trends of Heat Transfer, May 16, 2003, MIT
- [65] Kurita, H. et al. *Size reduction of gold particles in aqueous solution by pulsed laser irradiation* Appl. Phys. Lett., Vol.72, No.7, 789 (1998)
- [66] Kamat, P.V. et al. *Picosecond dynamics of silver nanoclusters. Photoejection of Electrons and Fragmentation* J. Phys. Chem. B10217, 3123 (1998)
- [67] Fujiwara, H. et al. *Visible laser induced fusion and fragmentation of thionicotinamide-capped gold nanoparticles* J. Phys. Chem. B10314 2589 (1999)

- [68] Link, H. et al. *Laser-induced shape changes of colloidal gold nanorods using femtosecond and nanosecond laser pulses* J. Phys. Chem. B10426 6152 (2000)
- [69] Link, H. et al. *Laser photothermal melting and fragmentation of gold nanorods: energy and laser pulse-width dependence* J. Phys. Chem. A1039, 1165 (1999)
- [70] Mafune, F. et al. *Nanoscale soldering of metal nanoparticles for construction of higher-order structures* J. Am. Chem. Soc., 125(7), 1686 (2003)
- [71] Mafune, F. et al. *Full physical preparation of size-selected gold nanoparticles in solution: laser ablation and laser-induced size control* J. Phys. Chem. B10631, 7575 (2002)
- [72] Aguirre, C.M. et al. *Laser-induced reshaping of metallodielectric nanoshells under femtosecond and nanosecond plasmon resonant illumination size control* J. Phys. Chem. B10822, 7040 (2004)
- [73] Ju, Y.S. *Nanoscale heat conduction across metal-dielectric interfaces* <http://repositories.cdlib.org/ucei/basic/FSE006>
- [74] Cahill, D.G. *Nanoscale thermal transport* J. Appl. Phys., Vol.93, No.2, 793 (2003)
- [75] Balandin, A.A. *Thermal conductivity of semiconductor nanostructures* Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol.10, 425 (2004)
- [76] Balandin, A.A. *Phonon heat conduction in a semiconductor nanowire* J. Appl. Phys., Vol.89, No.5, 2932 (2001)
- [77] Chen, G. *Nanoscale heat transfer and thermal-electric energy conversion* MIT
- [78] Akhilesh, K.A. *Phonon confinement in nanostructured materials* Enzyklopedia of Nanoscience and Nanotechnology Vol.8, 499 (2004)
- [79] Joshi, A.A. und Majumdar, A. *Transient ballistic and diffusive phonon heat transport in thin films* J. Appl. Phys., Vol.74, Issue 1, 31 (1993)
- [80] Wilson, O.M. et al. *Colloidal metal particles as probes of nanoscale thermal transport in fluids* Phys. Rev. B, Vol.66, Issue 22, 224301 (2002)
- [81] Hu, M. und Hartland, G. *Heat dissipation for Au particles in aqueous solution: relaxation time versus size* J. Chem. Phys., Vol.B, Issue , 106, 7029 (2002)

- [82] Jonscher, A.K. *Physical basis of dielectric loss* Nature 253, 717 (1975) und Nature 276 (1977)
- [83] Ngai, K.L. *Universality of low-frequency fluctuation, dissipation and relaxation properties of condensed matter* Comments Solid State Phys. 9, 127 (1979) und 141 (1980)
- [84] Koponen, I. und Lintunen, P. *Random transition rate model of stretched exponential relaxation* J. of Non-Cryst. Solids 197, 247-249 (1996)
- [85] Bunde, A. et al. *Anomalous size dependence of relaxational processes* Phys. Rev. Lett., Vol.78, No.11, 3338 (1997)
- [86] Eckert, E.R.G. and Drake, R.M. *Analysis of heat and mass transfer* McGraw-Hill (1972)
- [87] Sokolowski-Tinten, K. et al. *Transient states of matter during short pulse laser ablation* Phys. Rev. Lett., Vol.81, No.1, 224 (1998)
- [88] von Allmen, M. and Blatter, A. *Laser-Beam Interactions with Matter* Springer Series in Material Science, Vol.2 (Springer, Berlin) (1995)
- [89] Nolte, S. et al. *Ablation of metals by ultrashort laser pulses* J. Opt. Soc. Am. B, Vol.14, Issue 10, 2716 (1997)
- [90] Stuart, B.C. et al. *Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics* Phys. Rev. B, Vol.53, Issue 4, 1749 (1996)
- [91] Kautek, W. et al. *Laser ablation of dielectrics with pulse durations between 20 fs and 3 ps* Appl. Phys. Lett., Vol.69, No.21, 3146 (1996)
- [92] Cavalleri, A. et al. *Femtosecond melting and ablation of semiconductor studied with time of flight mass spectroscopy* J. Appl. Phys., Vol.85, No.6, 3301 (1999)
- [93] Cavalleri, A. et al. *Femtosecond laser ablation of gallium arsenid investigated with time-of-flight mass spectroscopy* Appl. Phys. Lett., Vol.72, No.19, 2385 (1998)
- [94] Bäuerle, D. *Laser processing and chemistry* (Springer Berlin, 1996, 2. Auflage)
- [95] Furusawa, K. et al. *Ablation characteristics of Au, Ag, and Cu metals using a femtosecond Ti:sapphire laser* Appl. Phys. A, 69, 359-366 (1999)

- [96] Itina, T.E. et al. *Modeling of metal ablation induced by ultrashort laser pulses* Thin Solid Films 453 (2004) 513
- [97] von der Linde, D. und Sokolowski-Tinten, K. *The physical mechanism of short-pulse laser ablation* Appl. Surf. Science, 154, 1-10, (2000)
- [98] Miotello, A. und Kelly, R. *Laser-induced phase explosion: new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature* Appl. Phys. Lett., Vol.96, No.-, 67 (1999)
- [99] Bing Liu et al. *Nanoparticle generation in ultrafast pulsed laser ablation of nickel* Appl. Phys. Lett., 90, 044103 (2007)
- [100] Mafouné, F. et al. *Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution* J. Chem. Phys., Vol., Issue B, 104, 9111-9117 (2000)
- [101] Eliezer, S. et al. *Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses* Phys. Rev. B, Vol.69, Issue -, 144119 (2004)
- [102] Malyavantham, G. et al. *Au-Cu nanoparticle produced by laser ablation of mixtures of Au and Cu microparticles* J. Nanoparticle Research 6, 661 (2004)
- [103] Kabashin, A.V. et al. *Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water* J. Appl. Phys., Vol.94, No.12, 7941, 6, (2003)
- [104] Jackson, J.D. *Klassische Elektrodymanik* de Gruyter, Berlin (1983)
- [105] Barber, P.W., Hill, S.C. *Light scattering by particles* (World Scientific, 1998)
- [106] Crozier, K.B. et al. *Optical antennas: Resonators for local field enhancement* J. Appl. Physics, Vol.94, Issue 7, 4632 (2003)
- [107] Zentgraf, Th. *Optische Eigenschaften und Dynamik von photonisch gekoppelten Metall-Partikel-Plasmonen* Dissertation, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart (2006)
- [108] Münzer, H.-J. et al. *Local field enhancement effects for nanostructuring of surfaces* Journal of Microscopy, Vol.202, Pt 1, 129 (2000)
- [109] Leiderer, P. et al. *Imaging optical near-fields of nanostructures* Appl. Phys. Lett., Vol.85, No.22, 5370 (2004)

- [110] Huang, S.M. et al. *Laser writing of nanostructures on magnetic film surfaces with optical near field effects* Mat.Res.Soc.Symp. Proc. Vol.697, Material Research Society (2002)
- [111] Theppakuttai S. et al. *Near-field enhanced massively parallel nanoscale modification of solids* Transaction of NAMRI/SME Vol.32 (2004)
- [112] Kik, P.G. et al. *Metal nanoparticle arrays for near field optical lithography* CIT
- [113] Krenn, J.R. et al. *Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles* Phys. Rev. Lett., Vol.82, No.12, 2590 (1999)
- [114] Nisoli, M. et al. *Coherent acoustic oscillations in metallic nanoparticles generated with femtosecond optical pulses* Phys. Rev. B, Vol.55, Issue 20, 13424 (1997)
- [115] Krauss, T.D. und Wise, F.W. *Coherent acoustic phonons in a semiconductor quantum dot* Phys. Rev. Lett., Vol.79, No.25, 5102 (1997)
- [116] Verma, P. et al. *Acoustic vibrations of semiconductor nanocrystals in doped glasses* Phys. Rev. B, Vol.60, Issue 8, 5778 (1999)
- [117] Quian, W. et al. *Observation of coherent phonons in silver nanoparticles embedded in BaO thin films* Appl. Phys. Lett., Vol.74, No.13, 1806 (1999)
- [118] van Dijk, M.A. et al. *Detection of acoustic oscillations of single gold nanospheres by time-resolved interferometry* Appl. Phys. Lett., Vol.95, No.26, 267406 (2005)
- [119] Cerullo, G. et al. *Size-dependent dynamics of coherent acoustic phonons in nanocrystal quantum dots* Phys. Rev. B, Vol.60, Issue 3, 1928 (1999)
- [120] Lamb, H. *On the vibrations of an elastic sphere* Proc. London Mat. Soc., 189 (1882)
- [121] Turkevich, J. et al. *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold* Disc. Faraday Soc., 1951, 11, 55
- [122] Turkevich, J. et al. *The formation of colloidal gold* J. Phys. Chem.577, 1953, 670
- [123] Prati, L und Martra, G. *New gold catalysts for liquid phase oxidation* Gold Bulletin, 32 (3) (1999)

- [124] Kimling, J. et al. *Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited* J. Phys. Chem. B, 110, 15700 (2006)
- [125] <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/MaterialsScience/ID09B/>
- [126] Cammarata, M. *Time resolved x-ray scattering as a tool to study transient species in solution* Dissertation, Universität Palermo (2006)
- [127] Wulff, M. et al. *The realization of sub-nanosecond pump and probe experiments at the ESRF* Faraday Discuss., 122, 000 (2002)
- [128] Schotte, F. *Strukturelle Dynamik von photosensitiven Proteinen* Dissertation Jülich No.3790 (2000)
- [129] Guinier, A. *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies* (Dover Publication, New York) (1963)
- [130] Warren, B.E. *X-ray diffraction*(Dover Publication, New York) (Reprint 1990)
- [131] Glatter, O. *Small angle X-ray diffraction* (Academic Press Inc. U.S.) (1982)
- [132] Roe, R.-J. *Methods in x-ray and neutron scattering in polymer science* (Oxford University Press, New York) (2000)
- [133] Remi, L. *IsGISAXS: A tool for grazing incidence small angle X-ray scattering analysis for nanostructures*
- [134] Hammersley, A. *FIT2D* (ESRF 1987-2005)
- [135] Rouse, A. et al. *Femtosecond x-ray crystallography* Rev. Mod. Phys., Vol.73, 17 (2001)
- [136] Weißmantel, Ch. und Hamann, C. *Grundlagen der Festkörperphysik* (Springer Berlin, 1979)
- [137] Hellwege, K.-H. *Einführung in die Festkörperphysik* (Springer Berlin, 1976)
- [138] Busch, G. und Schade, H. *Vorlesungen über Festkörperphysik* (Birkhäuser Basel, 1973)
- [139] Castelletto, V. und Hamley, H. *Small-angle scattering functions of micelles* Fibre Diffraction Review, 11, 2003, 36
- [140] Plech, A. et al. *Thermal dynamics in laser excited metal nanoparticles* Chem. Phys. Lett., 401, 2005, 565

- [141] Mirloup, F. et al. *Time-dependent x-ray scattering signal of laser heated liquids: a linear response theory* Appl. Phys. Lett., Vol.87, No., 2005, 213102
- [142] Bosio, L. et al. *Isochoric temperature differential of the x-ray structure factor and structural rearrangements in low-temperature heavy water* Phys. Rev. A, Vol.27, Issue 3, 1983, 1468
- [143] Carslaw, H.S. and Jaeger, J.C. *Conduction of heat in solids* Clarendon Press, Oxford (1959)
- [144] Touloukian, Y.S. et al. *Thermal expansion: metallic elements and alloys* Thermophysical properties of matter Vol.13 New York, IFI/Plenum (1977)
- [145] Touloukian, Y.S. et al. *Specific heat: Supplement* Thermophysical properties of matter Vol.6 New York, IFI/Plenum (1976)
- [146] *The international association for the properties of water and steam. Revised Release on the IAPS Formulation for the thermal conductivity of ordinary water substance* London, England (1998)
- [147] Dietzel, M. and Poulikakos, D. *On vapor bubble formation around heated nanoparticles in liquids* Int. J. Heat and Mass Transfer 50, 2246 (2007)
- [148] Debenedetti, P.G. *Metastable liquids: Concept and Principles* (Princeton University Press, Princeton 1996)
- [149] Glod, S. et al. *An investigation of microscale explosive vaporization of water on an ultrathin Pt wire* Int. J. Heat Mass
- [150] Kotaidis, V. et al. *Excitation of nanoscale vapor bubbles at the surface of gold nanoparticles in water* J. Chem. Phys., Vol.124, Issue 1, 184702 (2006)
- [151] Kim, T.K. et al. *Spatiotemporal reaction kinetics of an ultrafast photoreaction pathway visualized by time-resolved liquid x-ray diffraction* PNAS, 103, 25, 2006, 9410
- [152] Dietzel, M. *private Korrespondenz*
- [153] Plesset, M.S. und Prosperetti, A. *Bubble dynamics and cavitation* Ann. Rev. Fluid Mech. Vol.9, 145 (1977)
- [154] Chang, C.S. et al. *Field evaporation between a gold tip and a gold surface in the scanning tunneling microscope configuration* Phys. Rev. Lett., Vol.72, No., 574 (1994)

- [155] Gault, B. et al. *Estimation of the tip field enhancement on a field emitter under laser illumination* Appl. Phys. Lett., Vol.86, No., 94101 (2205)
- [156] Bass, M. et al. *Optical Rectification* Phys. Rev. Lett., Vol.9, No.11, 446 (1962)
- [157] Vella, A. et al. *Femtosecond field ion emission by surface optical rectification* Phys. Rev. Lett., Vol.99, No.4, 46103 (2007)
- [158] Plech, A. et al. *Femtosecond laser near-field ablation from gold nanoparticles* Nature Physics, Vol.2, 44 (2006) Transfer Vol. 45, Issue 2, 367 (2002)
- [159] Vella, A. et al. *Femtosecond field ion emission by surface optical rectification* Phys. Rev. Lett., Vol.99, No.4, 46103 (2007)
- [160] Ercolessi, F., et al. *Simulation of gold in the glue model* Philosophical Magazine A, Vol.58, No. 1, 213 (1988)
- [161] Ercolessi, F. *Private Kommunikation*
- [162] Barber, C. B. et al. *The Quickhull algorithm for convex hulls* ACM Trans. on Mathematical Software, 22(4), 469 (1996)
- [163] Johnson, P.B. und Christy, R.W. *Optical constants of the noble metals* Phys. Rev. B, Vol.6, Issue 12, 4370 (1972)
- [164] *The international association for the properties of water and steam. Revised Release on the IAPS Formulation for the viscosity of ordinary water substances* London, England (1997)
- [165] Jaerisch, P. *Journal für Mathematik, (Crelle) Band 88* (1880)
- [166] Love, A. E. H. *A treatise on the mathematical theory of elasticity* (Dover Publication, New York) (Reprint 4. Ausgabe 1972)
- [167] Tamura, A. et al. *Lattice vibrations and specific heat of a small particle* J.Phys.C: Solid State Phys.,15 4975 (1982)
- [168] Eringen, A.C und Şuhubi, E.S. *Elastodynamics Vol. II* Seite 813, Gl.(8.14.7)
- [169] Kuok, et al. *Brillouin study of the quantization of acoustic modes in nanospheres* Phys. Rev. Lett., Vol.90, No.25, 255501 (2003)
- [170] Fujii, et al. *Low-frequency Raman scattering from small silver particles embedded in SiO<sub>2</sub> thin films* Phys. Rev. B, Vol.44, Issue 12, 6243 (1991)

- [171] Tanaka, et al. *Low-frequency Raman scattering from CdS microcrystals embedded in a germanium dioxide glass matrix* Phys. Rev. B, Vol.47, Issue 3, 1237 (1993)
- [172] Saviot, L et al. *Size dependence of acoustic and optical vibrational modes of CdSe nanocrystals in glasses* J. of Non-Crystalline Solids 197, 238 (1996)
- [173] Zholents, A. *Methods of attosecond X-ray pulse generation* Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, LBNL 57557 (2005)