

Софийски университет “Св. Климент Охридски”  
Факултет по химия и фармация  
Катедра “Неорганична химия”

Георги Цветанов Цветков

Фотоемисионни и рентгено-абсорбционни спектроскопски и микроскопски  
изследвания на свръхтънки молекулни филми и полимерни  
микроконтейнери

## Автореферат

на дисертация  
за получаване на научната степен  
“доктор на науките”

Професионално направление  
4.2 “Химически науки”

София, 2017

Дисертацията е написана на английски език, съдържа 224 страници, включени са 125 фигури и 9 таблици. Цитирани са 270 литературни източника. Дисертационният труд е базиран на изследвания, отразени в 27 публикации (включващи една глава от книга и един мини обзор), цитирани 190 пъти в научната литература (според базата данни SCOPUS). Дисертацията е обсъдена и насочена за защита на заседание на разширен катедрен съвет на Катедрата по неорганична химия към Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Климент Охридски“, състоял се на 14.06.2017 г.

Научно жури:

чл. кор. проф. дхн Константин Иванов Хаджииванов

проф. дхн Димитър Стефанов Тодоровски

проф. дхн Константин Тодоров Балашев

проф. д-р Стоян Иванов Гуцов

доц. д-р Димитър Александров Панайотов

доц. д-р Людмил Георгиев Лютов

доц. д-р Стефан Георгиев Манев

Защитата на дисертационния труд ще се състои на.....2017 година от..... часа в Заседателната зала на Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Климент Охридски“. Материалите по защитата са на разположение в Деканата на ФХФ, СУ, бул. „Джеймс Баучър“ 1, стая 107.

## СЪДЪРЖАНИЕ

Използвани съкращения и символи.....	3
Увод.....	5
I. Взаимодействия в наноразмерни филми от аминокиселини и ASW.....	11
I.1. Адсорбция на H <sub>2</sub> O върху повърхност от AlO <sub>x</sub> /NiAl(110).....	11
I.2. Адсорбция на Gly върху повърхност от NiAl(110).....	14
I.3. Адсорбция на Gly и PheGly върху повърхност от AlO <sub>x</sub> /NiAl(110).....	16
I.4. Взаимодействия в наноразмерни филми от Gly и ASW ( $\Theta_{ASW} \leq 50$ ML).....	22
I.5. Взаимодействия в наноразмерни филми от Gly и ASW ( $\Theta_{ASW} = 100$ ML).....	28
I.6. Взаимодействия в наноразмерни филми от PheGly и ASW ( $\Theta_{ASW} \leq 50$ ML).....	32
II. STXM микроскопия и $\mu$ -спектроскопия на полимерни микроконтейнери.....	35
II.1. Използвана апаратура и експериментални техники.....	35
II.2. Изследвания на PVA-базирани микромехурчета (MB) и микрокапсули (MC).....	37
II.3. Ефекти от рентгеновата радиация върху PVA-базирани MB във водна среда.....	41
II.4. Изследване на лиофилизирани PVA-базирани MB.....	44
II.5. Изследване на термочувствителни микрокапсули от типа ядро-обвивка.....	47
III. Приноси.....	53
Литература.....	55
Списък с научните публикации.....	58

## ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ И СИМВОЛИ

AES-Оже електронна спектроскопия (Auger electron spectroscopy)  
Ala-Аланин (Alanine)  
ASW-Аморфна твърда вода (Amorphous solid water)  
BE-Свързваща енергия (Binding energy)  
CI-Кристален лед (Crystalline ice)  
CLSM-Конфокална лазерна сканираща микроскопия (Confocal laser scanning microscopy)  
DU-Единици на дозатора (Doser units, 1 DU $\approx$ 1 min)  
EELS-Спектроскопия на енергетичните загуби на електрони (Electron energy loss spectroscopy)  
E<sub>F</sub>-Енергия на Ферми (Fermi energy)  
FWHM-Полуширина (Full width at half maximum)  
FZP-Френелови лещи (Fresnel zone plates)  
Gly-Глицин (Glycine)  
HeII UPS-Ултравioletова фотоелектронна спектроскопия (Ultraviolet photoelectron spectroscopy) с HeII лъчение (40.8 eV)  
HR-XPS-Рентгенова фотоелектронна спектроскопия с висока резолюция (High resolution X-ray photoelectron spectroscopy)  
I, I<sub>0</sub>-Интензитет (Intensity)  
k-Абсорбционен коефициент (Absorption coefficient)  
L-Лангмюир (Langmuir)  
LEED-Дифракция с нискоенергетични електрони (Low-energy electron diffraction)  
MB-Микромехурче/та (Microbubble)  
MC-Микрокапсула/и (Microcapsule)  
ML-Монослой (Monolayer)  
MO-Молекулна орбитала (Molecular orbital)  
NEXAFS-Рентгенова спектроскопия на фината структура в близост до абсорбционния ръб (Near X-ray edge absorption fine structure spectroscopy)  
OD-Оптична плътност (Optical density)  
OSA-Бленда за сортиране порядъка на лъчението (Order-sorting aperture)  
PMT-Фотоумножител (Photomultiplier)  
PheGly-Фенилглицин (Phenylglycine)  
PVA-Поливинилов алкохол (Poly(vinyl) alcohol)  
SEM-Сканираща електронна микроскопия (Scanning electron microscopy)  
STXM-Сканиращата трансмисионна рентгенова микроскопия (Scanning transmission X-ray microscopy)  
TEM-Трансмисионна електронна микроскопия (Transmission electron microscopy)  
TPD-Температурно-програмирана десорбция (Temperature-programmed desorption)  
Θ-Покритие (Coverage)  
UHV-Свърхвисок вакуум (Ultra-high vacuum)

UPS-Ултравioletова фотоелектронна спектроскопия (Ultraviolet photoelectron spectroscopy)

VB-Валентен слой (Valence band)

$\phi$ -Отделителна работа (Work function)

XPS-Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (X-ray photoelectron spectroscopy)

$\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ -Свръхтънък филм от  $\text{AlO}_x$ , епитаксиално израснат върху монокристал от  $\text{NiAl}(110)$

$\text{ASW}@ \text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ -Слоеве от ASW, адсорбирани върху подложка от  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$

$\text{Gly}(\text{PheGly})@ \text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ -Слоеве от  $(\text{Gly})\text{PheGly}$ , адсорбирани върху подложка от  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$

$\text{Gly}(\text{PheGly})@ \text{ASW}$ -Наноразмерен филм, състоящ се от слоеве от  $\text{Gly}(\text{PheGly})$ , адсорбирани върху кондензирани върху  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  слоеве от ASW

$\text{ASW}@ \text{Gly}(\text{PheGly})$ -Наноразмерен филм, състоящ се от слоеве ASW, адсорбирани върху кондензирани върху  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  слоеве от  $\text{Gly}(\text{PheGly})$

$\text{Gly}(\text{PheGly})+\text{ASW}$ -Ко-адсорбирани върху  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  слоеве от  $\text{Gly}(\text{PheGly})$  и ASW

## УВОД

Налице е нарастваща необходимост от точна информация за структурните и химичните свойства на веществата на нанометрично ниво в почти всички области на науката (физика, химия, материалознание, медицина, биология, екология, науки за земята и др.). Голям брой от методите за охарактеризиране, осигуряващи нужната информация, могат да бъдат групирани по следния начин [1]:

- (i) микроскопски методи, които директно предоставят пространствена информация в реално пространство;
- (ii) дифракционни методи и техники на разсейване и отразяване, при които се придобиват данни в реципрочното пространство;
- (iii) спектроскопски методи, които позволяват охарактеризиране на веществото на атомно и молекулно ниво.

Изследванията от началото на миналия век върху взаимодействията между светлината и материята доведе до развитието на сложни техники за охарактеризиране на атомите и молекулите във всички видове среди. Така например, инфрачервената спектроскопия носи информация за вибрациите на молекулите, спектроскопията във видимата част на спектъра служи за определяне на оптичните свойства на кристални структури, ултравиолетовата светлина се използва за изучаване на електроните във външните валентни слоеве на атомите и молекулите, посредством рентгеновите лъчи се получава информация за атомната структура в материалите чрез избиване на електрони от вътрешните електронни нива. Електроните и фотоните са най-често използваните частици за изследване на веществата. Тяхната абсорбция и/или разсейване при взаимодействието им с материята са в основата на спектроскопски техники като рентгенова абсорбция, фотоемисия, Оже електронна спектроскопия, рентгеново излъчване, спектроскопия на загуба на електрони.

Опитите на Hertz през 1887 г. [2], при които се наблюдават искри, инициирани от ултравиолетова светлина падаща върху отрицателен електрод, са основите на формулирания през 1905 г. от Einstein фотоелектричен ефект [3]. През следващите години се развиват спектроскопски техники основаващи се на този ефект и през 1950 г. се конструира първия електронен спектрометър. Едно много важно наблюдение направено с този инструмент е отместването на фотоемисионния сигнал в зависимост от химичното състояние/обкръжение на атома [4,5]. Последният метод е разработен от Kai Siegbahn (Нобелова награда по физика за 1981 г.) и е известен като ESCA (електронна спектроскопия за химически анализ). Приблизително по същото време се разработва и фотоелектронната спектроскопия с ултравиолетови лъчи, получени при електрическо разреждане на He [6]. В началото на 70-те години на миналия век синхротронната радиация се превръща в допълнителен източник на фотони за спектроскопски методи, изследващи електронната структура на атомите и молекулите. Нещо повече, възможността за регулиране по енергия на синхротронно-генерирания светлинен поток отвори пътя за комбинацията от електронна спектроскопия с други методи като например рентгено-абсорбционната спектроскопия [7]. Понастоящем електронната спектроскопия широко се използва като аналитичен метод за изучаване

на електронната структура на веществата. В зависимост от енергията на падащото рентгеново лъчение и начина му на взаимодействие с материята се различават следните основни спектроскопски методи за анализ: рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), ултравиолетова фотоелектронна спектроскопия (UPS) и рентгенова спектроскопия на фината структура в близост до абсорбционния ръб (NEXAFS). В комбинация с други повърхностно чувствителни техники за анализ, като напр. температурно-програмирана десорбция (TPD), XPS и NEXAFS са незаменими инструменти за изясняване на непредвидими физични и химични свойства на моделни конфигурации от наноструктури.

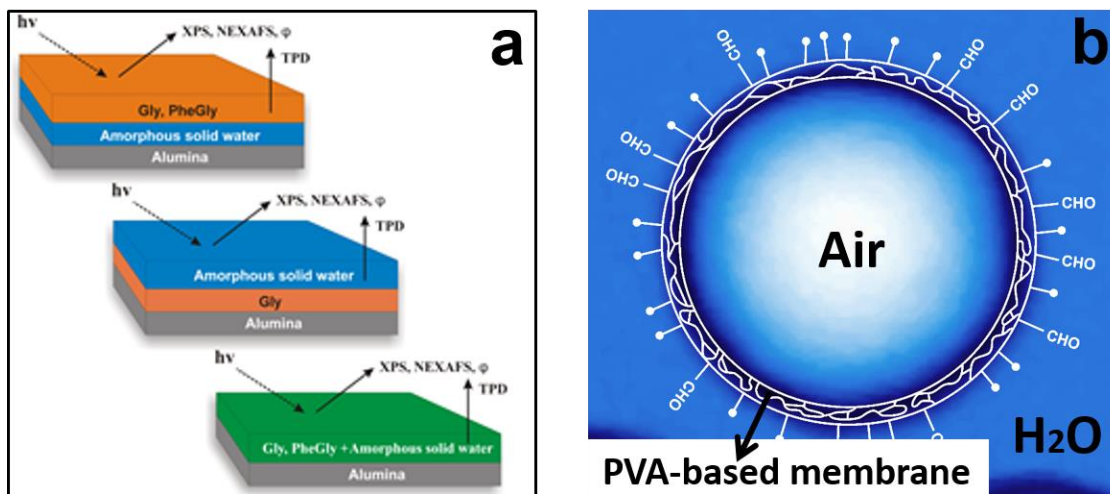
Променливата морфология и разнородния химичен състав на микро- и нанометрично ниво са от ключово значение за свойствата и приложението на редица съвременни функционални материали (напр. многофазови полимерни материали, композити и катализатори). Освен това, екологичните и биологичните процеси често се основават на химични промени на микроскопско ниво. Всичко това налага нуждата от аналитични методи за анализ, позволяващи комбинацията в реално време на точна химична и микроскопска информация. Съвременен метод, който осигурява едновременно данни за електронните свойства и микро/нано-структурата на кондензираната материя е сканиращата трансмисионна рентгенова микроскопия (STXM). Това е метод, базиран на взаимодействието на синхротронно-генерирани меки рентгенови лъчи ( $h\nu \leq 1200$  eV) с наноразмерни материали. По-конкретно, STXM представлява комбинация от NEXAFS и двуменсионална (2D) микроскопия с разделителна способност  $\leq 40$  nm. Това е аналитичен метод, позволяващ изследването на разнообразни проби (колоидни частици, природни аерозоли, полимерни и магнитни структури) при широка гама от условия – при различна температура, в течна или газова среда, при използването на външно магнитно поле. След основополагащата работа на Kirz и Rarback [8] върху принципите на трансмисионната рентгенова микроскопия, няколко такива STXM микроскопа бяха конструирани [9-13], превръщайки се във важни инструменти за микро- и нанометрични изследвания на кондензираната материя.

*Представените в настоящия труд резултати и анализи са следствие от прилагането на гореспоменатите експериментални техники. Основните цели на настоящата дисертация могат да се формулират по следния начин:*

- (i) In-situ изследвания на процеси, протичащи на фазовите граници аминокиселина/кондензирана вода и полимерна мембрана/вода за решаването на фундаментални и приложни проблеми;*
- (ii) Разработване и усъвършенстване на микроскопски подходи в търсене на нова информация за връзката структура-свойства на съвременни функционални материали;*
- (iii) Оценка за въздействието на използваното при анализите рентгеново лъчение върху състава и структурата на образците.*

*Обекти на изследванията в дисертацията са наноразмерни филми от аминокиселини (глицин и фенилглицин) и кондензирана вода, и микромехурчета на основата на поливинилов алкохол във водна среда. Тези системи схематично са представени на Фиг. 1. За оценка за ефективността на използвания микроскопски метод (STXM) при изследването на микрокапсули от типа ядро-обвивка, дисертационния труд*

включва и изследвания на изпълнени с вода PVA-базирани и термочувствителни полиакрилни микрокапсули.



**Фиг. 1.** (a) Схематично представяне на различните нанослойни филми, изследвани в настоящата дисертация: Gly@ASW, PheGly@ASW, ASW@Gly и ко-адсорбирани слоеве от Gly (PheGly) и ASW. (b) Модел на PVA-базирано микрохурче във водна среда.

Взаимодействието между аминокиселини ( $\text{NH}_2\text{CHR}\text{COOH}$ , R-функционална група, различна за всяка аминокиселина) и твърди повърхности в условия на свръхвисок вакуум ( $\text{UHV}$ ,  $P < 10^{-9}$  mbar) отскоро привлича значителен интерес [14-18]. Тези изследвания са от значение в различни области на природните науки, вариращи от астрохимията до сферата на нанотехнологиите. Аминокиселините са най-простите биологично активни молекули и градивни елементи на полипептидите и протеините, които играят ключова роля в почти всички биологични процеси. По този начин, изучаването на аминокиселинната адсорбция и десорбция, както и реакционните процеси, протичащи на добре дефинирани повърхности е от решаващо значение за разбиране на поведението на по-сложни молекулни системи при различни условия. През последните две десетилетия са публикувани многобройни доклади върху свойствата на моно- и мултислоеве от аминокиселини върху метални, полупроводникови и оксидни повърхности. Изследвания, посветени на взаимодействията между аминокиселини и повърхности от лед също започват да се появяват напоследък [19-23]. Изучаването на повърхностните процеси, протичащи на фазовата граница аминокиселина/лед или в смесени свръхтънки филми, са от значение за разбирането и тълкуването на широк спектър от процеси в атмосферната химия [24], в областта на криомикроскопията/томографията [25], и в пробиотичната химия [26].

Изследванията върху полимерни микро- и наноконтейнери съдържащи различни видове вещества (напр. катализатори, фазовопрменливи материали, лекарствени средства, биологични молекули, газове) придобиха голямо значение, поради приложението им за контролиран пренос на лекарства, в медицинската диагностика, в технологията на храните, катализата и козметиката, както и като контейнери за пространствено ограничени химични реакции [27-31]. Тези микро- и наноконтейнери се



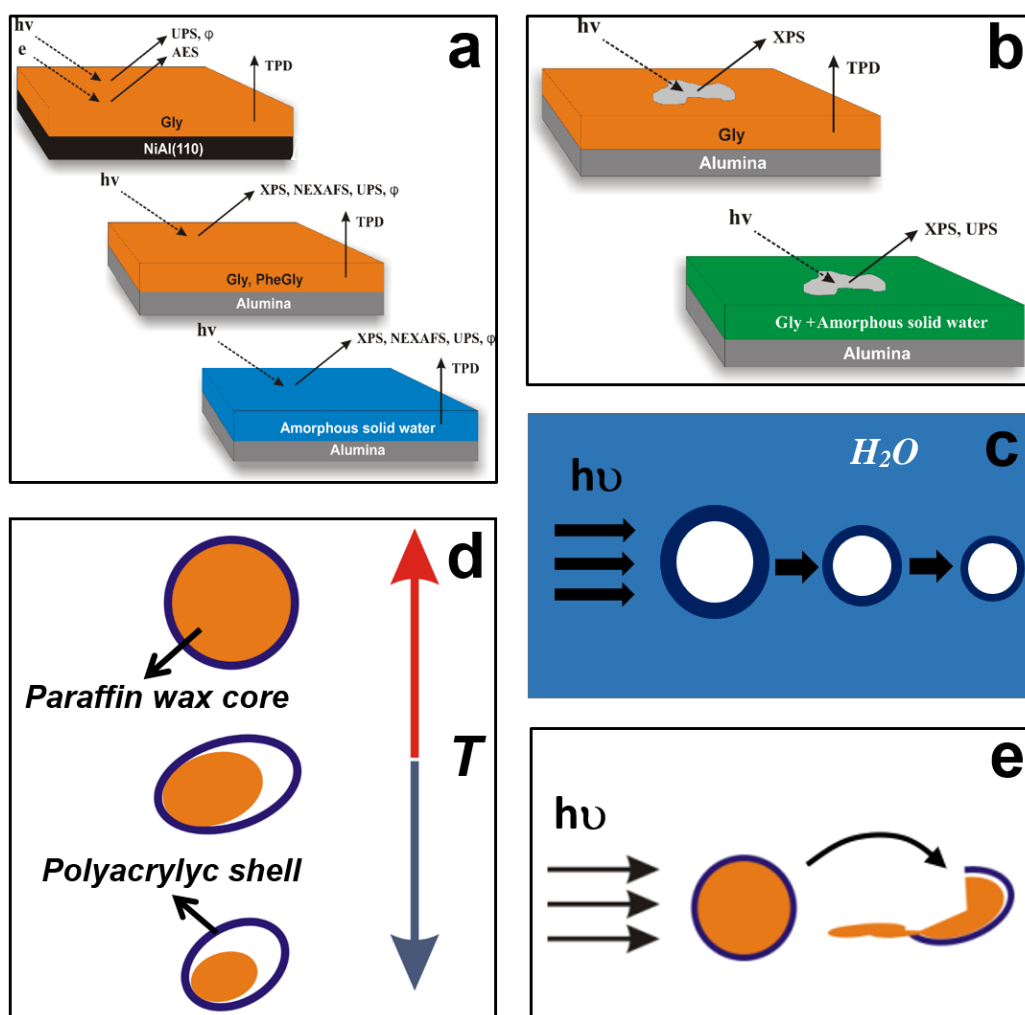
състоят от контролирани по размер и състав ядро и тънка полимерна обвивка. Като цяло, капсулираните вещества са под формата на течност или твърд материал. Газ-съдържащи полимерни микрокапсули отскоро предизвикват интерес като системи за биомедицинска употреба. Те обикновено се наричат микромехурчета или микробалончета и се използват като контрастни средства в медицинските ултразвукови изследвания. Принципът на действие е основан на усилването на отразения ултразвуков сигнал от циркулиращите в кръвта микромехурчета. Напредъкът в изследванията на тези контрастни материали позволи значително да се увеличи точността на ехографските изследвания и да се разшири областта на използване на ултразвука в медицината. Всичко това прави контраст-усилената ехография алтернативен метод в образната диагностика. За да бъдат микромехурчетата ефикасни, те трябва да отговарят на редица условия, някои от които са: да имат контролиран размер (диаметър и дебелина на полимерната обвивка) и висока стабилност. Ето защо, директни и в реално време аналитични техники, които да осигуряват информация за химичния състав и субмикронната структурата на микромехурчетата са от голям интерес. В настоящия труд сканиращата трансмисионна рентгенова микроскопия (STXM) е приложена за детайлното изучаване на физико-химичните свойства на полимерните мембрани на изпълнени с газ микромехурчета в естественото им хидратирано състояние. Също така, STXM микроскопията е приложена за охарактеризиране на морфологията и химичните промени на полимерни термочувствителни микрокапсули от типа ядро-обвивка в зависимост от температурата.

*Дисертацията е структурирана в две части.* В първата част се изследват взаимодействията между аминокиселините глицин (Gly) и фенилглицин (PheGly) с наноразмерни слоеве от твърда вода (10-100 монослоя), адсорбирани върху свръхтънки филми от  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , епитаксиално изградени върху монокристал от NiAl(110). Тази част започва с изследвания на адсорбцията и десорбцията на отделните компоненти на многослойните системи, т.е. аминокиселини и вода върху повърхности от NiAl(110) и  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ . Тези проучвания са необходима предпоставка за правилното тълкуване на явленията в по-сложните системи. Архитектурата на изследваните прости системи е обобщена на Фиг. 2а. След това са проучени химичното състояние на аминокиселините в контакт с водните слоеве, морфологията на различно адсорбирани нанослоеви и кинетиката на водната сублимация. Всички изследвания са проведени в среда от свръхвисок вакуум, използвайки широк спектър от повърхностно-чувствителни техники за анализ: рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), ултравиолетова фотоелектронна спектроскопия (UPS), Оже електронна спектроскопия (AES), рентгенова спектроскопия на фината структура в близост до абсорбционния ръб (NEXAFS), температурно-програмирана десорбция (TPD) и измервания на отделителната работа ( $\phi$ ). Този раздел на дисертацията завършва с изследвания на химичните трансформации в Gly и смесени Gly/аморфна твърда вода (ASW) свръхтънки филми, предизвикани от директно рентгеново лъчение (вж. Фиг. 2b).

Втората част на дисертационния труд съдържа STXM изследвания върху микромехурчета (MB) и микрокапсули (MC) на основата на поливинилов алкохол (PVA) във водна среда както и на температурно зависимите физикохимични промени на термочувствителни полиакрилни микрокапсули от типа ядро-обвивка. Тази част

започва с изложение на основните принципи на STXM и описание на апарата. По-нататък е представено детайлното охарактеризиране на PVA-базирани МВ и МС посредством STXM. Предложен е и математически модел за количествен анализ на рентгено-абсорбционните профили на МВ с цел подобряване на разделителната способност на метода. Проследени са и химичните процеси, свързани с измененията на PVA-базирани мембрани при облъчване с меки рентгенови лъчи в хода на стандартни STXM измервания. След това са проследени температурно зависимите морфологични и химични промени на полиакрилни МС съдържащи парафинов восък. Изучено е и влиянието на меката рентгенова радиация върху стабилността на акрилните мембрани. Проведените изследвания са представени на Фиг. 2.

Конкретните експериментални задачи са представени в началото на всеки раздел. Основните научни приноси са обобщени в края на дисертационния труд.



**Фиг. 2.** Схематично представяне на допълнително извършените изследвания, представени в дисертационния труд. (a) Gly@NiAl(110), Gly(PheGly)@AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) и H<sub>2</sub>O@AlO<sub>x</sub>/NiAl(110). (b) Рентгено-предизвикана деградация на слоеве от Gly и смесени слоеве от Gly и ASW. (c) Рентгено-предизвикана деградация на МВ във водна среда. (d) Температурно зависими STXM изследвания на термочувствителни полиакрилни МС от типа ядро-обвивка. (e) Рентгено-предизвикана деградация на полиакрилни МС.

Представените в дисертационния труд изследвания са проведени в периода 2002-2013 г. Част от данните, представени в първия раздел на дисертацията, са получени в периода 2001-2004 г. по време на пост-докторската специализация на докторанта в групата на Falko Netzer, Институт по експериментална физика към Университета в Грац. Първият раздел включва и измервания, проведени по време на редовни посещения в синхротронната лаборатория BESSY II в Берлин. Част от резултатите от втората част на дисертацията са получени в периода 2005-2009 г. по време на пост-докторската специализация на докторанта в групата на Rainer H. Fink, Институт по физикохимия към Университета в Ерланген-Нюрнберг на STXM микроскопа PoLux, инсталиран в синхротронната лаборатория Swiss Light Source (SLS) към Paul Scherrer Institut, Вилиген, Швейцария. Представените и в двете части резултати са допълнени с данни, получени при посещения на докторанта в синхротронната лаборатория SLS в периода 2009-2012 г.

PVA-базираните микромехурчета и микрокапсули, използвани за STXM изследванията са синтезирани от групата на Gaio Paradossi, Università di Roma Tor Vergata. Микрокапсулите Micronal<sup>®</sup> и използвания за производството им парафин ни бяха любезно предоставени от P. Amrhein и M.-R. Jung, BASF, Лудвигсхафен.

# I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НАНОРАЗМЕРНИ ФИЛМИ ОТ АМИНОКИСЕЛИНИ И ASW

## I.1. Адсорбция на H<sub>2</sub>O върху повърхности от AlO<sub>x</sub>/NiAl(110)

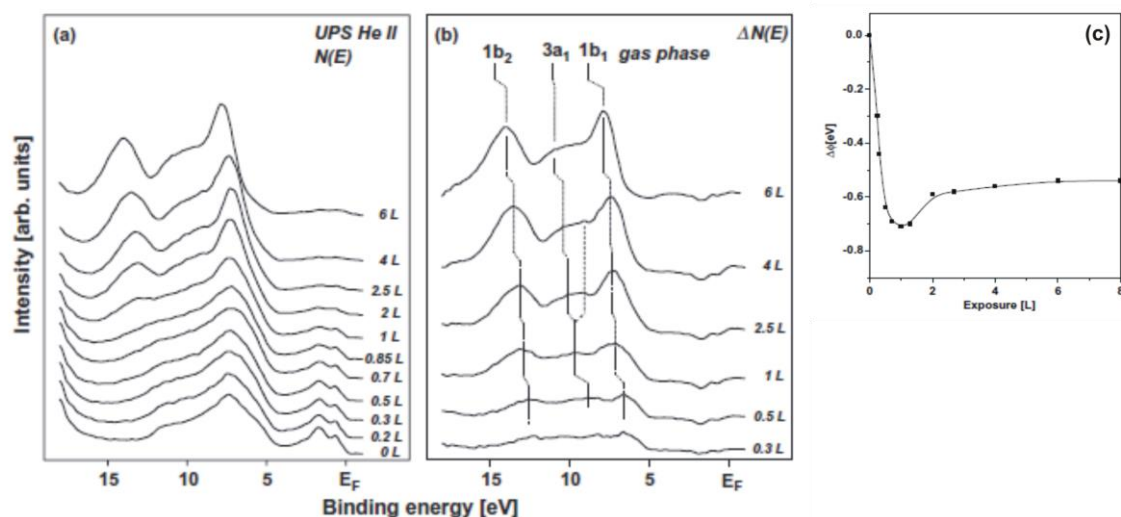
*Резултатите от този раздел са представени в публикации В3, В6 и С23*

Адсорбцията на H<sub>2</sub>O върху повърхности на свръхтънки филми от AlO<sub>x</sub>, епитаксиално израснати върху монокристал от NiAl(110), беше изследвана като функция от покритието от H<sub>2</sub>O при 100 K. **Задачите бяха да се получат нови данни за взаимодействието на водните молекули с кислородно-терминирани оксидни повърхности, както и да се оценят повърхностните свойства на AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) филм, като подложка за изучаване на взаимодействията между аминокиселини и кондензирана вода.** Получените TPD спектри показаха наличието на два пика при температури под 200 K, което е индикация за липсата на здраво свързани молекули върху оксидната повърхност. Първият десорбционен пик бе наблюдаван при ~164 K след адсорбция на 0.2 L H<sub>2</sub>O. Интензитета на този пик се увеличи с нарастване на покритията от H<sub>2</sub>O без значима промяна в температурата и бе направено заключението, че се дължи на десорбция на водни молекули от първия адсорбиран монослой. Вторият TPD пик се появи при ~164 K след адсорбцията на 0.5 L H<sub>2</sub>O, показвайки характерните особености на десорбционна кинетика от нулев порядък. Това ни даде основание да го интерпретираме като пик, дължащ се на десорбция на H<sub>2</sub>O от тридименционални клъстери и мултислоеве от ASW. Използвайки температурните максимуми на този пик за покрития над 0.7 L, по метода на Арениус бе определена десорбционна енергия от 42 kJ/mol. Тази стойност е съпоставима с топлината на сублимация на мултислоеве от ASW, адсорбирани върху различни метални подложки (42-48 kJ/mol) [32].

На Фиг. 3 са сравнени UPS спектрите на чиста повърхност от AlO<sub>x</sub> с тези, получени след адсорбция на различни количества H<sub>2</sub>O. Ивиците между 0 eV и 3 eV под E<sub>F</sub> се дължат на фотоемисия от монокристала на NiAl(110), докато ивиците на оксидната подложка се регистрират в диапазона 4-13 eV. Както се вижда, още при най-малкото покритие (0.2 L H<sub>2</sub>O) се забелязват спектрални промени в диапазона 8-15 eV, като в същото време интензитета на ивиците, дължащи се на NiAl намалява. След адсорбцията на 1 L H<sub>2</sub>O се забелязват три фотоемисионни ивици при ~7 eV, между 8.5 и 11.6 eV, и при ~13 eV. Те се дължат на фотоемисия от НОМО молекулните орбитали на водата – 1b<sub>1</sub>, 3a<sub>1</sub> и 1b<sub>2</sub> [33]. Анализа на експерименталните данни показва, че енергетичните разлики (3a<sub>1</sub>-1b<sub>1</sub>) и (1b<sub>2</sub>-3a<sub>1</sub>) за покрития под 1 L H<sub>2</sub>O са много близки до разликите наблюдавани при вода в газообразно състояние. Вследствие на тази близост се направи предположението, че водните молекули са слабо свързани към твърдата повърхност на подложката при малки покрития. Този резултат обяснява природата на първия TPD пик при ~164 K наблюдаван след адсорбцията на малки количества H<sub>2</sub>O (<1 L). Очевидно, той се дължи на десорбцията на слабо свързани към повърхността на оксида мономерни частици. Допускайки десорбционна кинетика от първи порядък за този пик, по формулата на Редхед [34] бе определена десорбционната енергия на изолираните водни молекули. Получената стойност (43

kJ/mol) би могла да се разглежда като мярка за здравината на връзката  $\text{H}_2\text{O}-\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ .

Прави впечатление, че след адсорбцията на 2.5 L  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $3a_1$  пика в съответния UPS спектър (вж. Фиг. 3) се уширява и разцепва на поне два компонента. Въз основа на предишни изследвания [35,36], този ефект може да бъде обяснен с формирането на кълстери, в които водните молекули са свързани посредством водородни връзки. Липсата на подобно разцепване при по-големи покрития ( $\geq 6$  L  $\text{H}_2\text{O}$ ) е свидетелство за формирането на тридименционални слоеве от ASW. Също така, трябва да се отбележи и прогресивното отместване на фотоемисионните ивици на адсорбата към по-високи свързващи енергии с увеличаване на количеството на ASW. Това би могло да се дължи на промяна в повърхностния потенциал на системата  $\text{ASW}@-\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ .



**Фиг. 3.** (a) HeII UPS спектри на различни покрития от  $\text{H}_2\text{O}$  върху  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  при 100 K. (b) Съответните диференциални спектри, получени след изваждане на спектъра от  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ . В (b) са показани позициите на фотоемисионните ивици на водни молекули в газообразно състояние. (c) Промяна на отделителната работа на подложката в зависимост от адсорбираното количество вода.

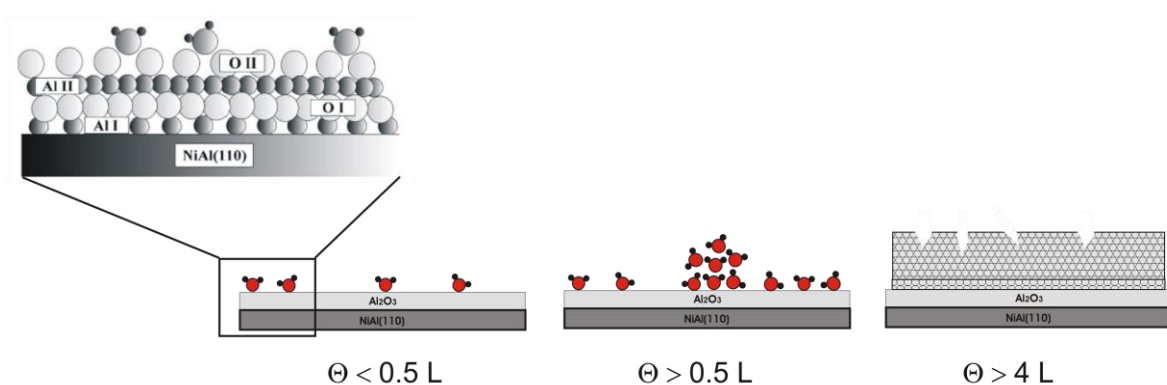
Фотоемисионните спектри представени на Фиг. 3 свидетелстват за недисоциативна адсорбция на водните молекули върху повърхността на оксида. Евентуалната дисоциация на  $\text{H}_2\text{O}$  върху  $\text{AlO}_x$  би довела до формирането на  $\text{OH}^-$  групи, които се характеризират с фотоемисионни сигнали при  $\sim 7$  eV и  $\sim 11$  eV [37]. Липсата на тези сигнали в UPS спектрите е доказателство за липсата на дисоциация на  $\text{H}_2\text{O}$  молекули при адсорбцията им върху  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  при 100 K. Този резултат се потвърждава и от  $\text{O}1s$  XPS спектрите на повърхности от  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  след адсорбция на различни количества  $\text{H}_2\text{O}$  при 100 K. Тези спектри съдържат единствено компоненти дължащи се на фотоемисия от кислородните атоми на  $\text{AlO}_x$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Промяната в отделителната работа на подложката ( $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ ) в зависимост от количеството адсорбат е представена графично на фиг. 3с. Наблюдава се рязко намаление на  $\phi$  след адсорбирането на 1 L  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta\phi=-0.7$  eV). Това се дължи на перпендикулярната ориентация на диполните моменти на водните молекули спрямо

повърхността на подложката, което води до намаление на общия повърхностен дипол на оксидния слой. Този резултат, както и данните за адсорбция на вода върху други метал-оксидни подложки [35,38], позволяват да се допусне, че най-вероятно физисорбираните  $H_2O$  молекули в контакт с  $AlO_x$  са ориентирани с кислородните си атоми към твърдата повърхност. Това се дължи на електростатичното взаимодействие между кислородните атоми на изолираните  $H_2O$  молекули при покрития  $<1 L$  с  $Al^{3+}$  катиони разположени в обема на оксидния филм. Нарастването на  $\phi$  при покрития  $>1 L$   $H_2O$  ( $\Delta\phi=0.2 eV$ ) е изненадващо. Обикновено нарастване на  $\phi$  се наблюдава при наличието на хидроксилни групи на повърхността, които служат като акцептори на електронна плътност. Тъй като UPS и O1s XPS данните показваха липсата на  $OH^-$  групи, това обяснение е неприложимо в случая. Най-вероятно се касае за промяна в общия повърхностен дипол вследствие на реорганизация на изолираните водни молекули при покрития  $\sim 1 L$   $H_2O$ , когато се наблюдава формирането на агрегати върху повърхността на оксида. След адсорбцията на  $\sim 5 L$   $H_2O$  отделителната работа остава постоянна, което е свидетелство за израстването на тримеренционални слоеве от ASW.

Въз основа на проведените TPD, UPS, XPS и  $\Delta\phi$  измервания, адсорбцията на  $H_2O$  върху  $AlO_x/NiAl(110)$  при 100 K може да се обобщи по следния начин:

- (i) Адсорбцията на малки количества вода ( $<1 L$ ) води до изолирани  $H_2O$  молекули върху повърхността на подложката. Водните молекули са ориентирани с кислородните си атоми към повърхността поради слабото електростатично взаимодействие между кислородния атом на водата и  $Al^{3+}$  катиони от втория слой на оксидния филм. Използвайки възприетия в литературата четирислоен структурен модел за  $AlO_x/NiAl(110)$  [39], на Фиг. 4 е представена схема изобразяваща адсорбцията на отделни водни молекули върху  $AlO_x$ ;
- (ii) При адсорбцията на  $H_2O >0.5 L$  се наблюдава формирането на водни агрегати върху оксидната повърхност. При по-големи количества на адсорбата ( $>4 L$ ) започва израстването на 3D мултислоеве от ASW;
- (iii) От представените резултати се вижда, че при ниски температури ( $\sim 100 K$ ) адсорбцията на  $H_2O$  върху  $AlO_x/NiAl(110)$  е недисоциативна. Това прави използвания оксиден филм подходящ като подложка за по-нататъшните изследвания на взаимодействията между вода и аминокиселини.



**Фиг. 4.** Схематично представяне на процеса на адсорбция на  $H_2O$  върху  $AlO_x/NiAl(110)$  при 100 K.

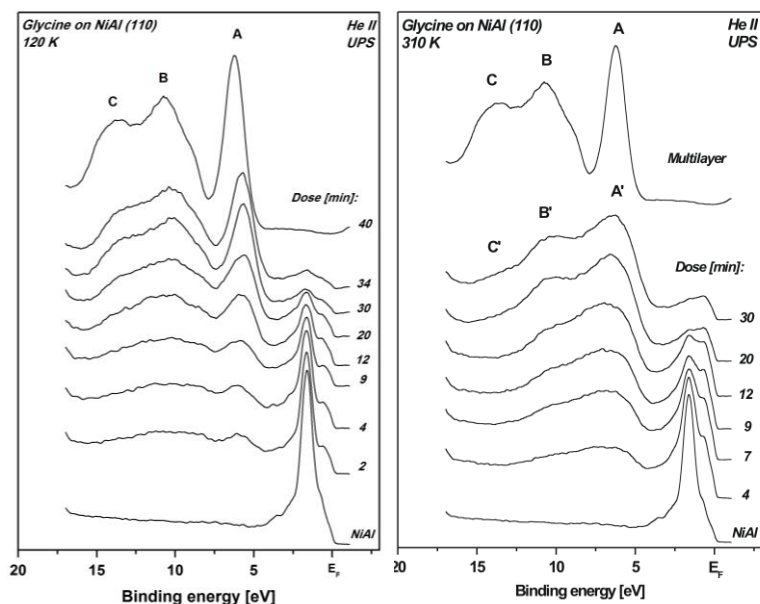
## I.2. Адсорбция на Gly върху повърхности от NiAl(110)

*Резултатите от този раздел са представени в публикация B2*

Въпреки че поведението на Gly върху повърхност от NiAl(110) няма пряко отношение към взаимодействията в системата Gly-ASW, **тези изследвания са важни за изясняване на поведението на аминокиселини и пептиди върху по-сложни повърхности, предоставящи два и повече адсорбционни центъра. Проведеното от нас изследване е първото, касаещо адсорбция и десорбция на аминокиселина върху повърхност на сплав.**

Адсорбцията на Gly върху NiAl(110) монокристал беше изследвана при 120 K и 310 K (стайна температура) посредством TPD, LEED, UPS, AES и измервания на  $\Delta\phi$ . На Фиг. 5 са сравнени UPS спектрите на чисти повърхности от NiAl(110) с тези, получени след адсорбция на различни количества Gly при 120 K (Фиг. 5a) и 310 K (Фиг. 5b). Въпреки че и в двата случая се наблюдава постепенно отслабване на фотоemisията при  $\sim 2$  eV под  $E_F$ , дължаща се на хибридизирани  $Nid$  и  $Alsp$  електрони от повърхността на подложката от NiAl-сплав, еволюцията на спектрите е различна в зависимост от температурата на адсорбция. Спектрите, характеризиращи адсорбцията на Gly при 120 K, показват появата на две допълнителни ивици при  $\sim 2$  eV и в интервала 7-15 eV под  $E_F$  още след първата доза адсорбат (2 min). При по-големи дози Gly ( $>20$  min) в UPS спектрите могат да бъдат различени три ивици означени с A, B и C. В спектъра от мултислоеве от Gly (доза от 40 min) тези ивици се появяват при 5.8, 10.3 и 13.7 eV, съответно. Този спектър е характерен за мултислоеве от Gly в цвистерйонна форма ( $NH_3^+-CH_2-COO^-$ ) [40,41]. Въз основа на проведените  $\Delta\phi$  и TPD измервания, бе направено заключението, че UPS спектъра, получен след 12 min адсорбция на Gly, характеризира монослой от аминокиселината върху NiAl(110) при 120 K. Поради спектралните характеристики на фотоemisсионните ивици A, B и C, може да се каже, че формата на Gly молекули в монослоя е отново преобладаващо цвистерйонна.

За разлика от спектрите при 120 K, UPS спектрите получени след адсорбция на Gly при 310 K първоначално показват появата на широка ивица между 4 и 12 eV под  $E_F$ , след което, при дози  $>9$  min, ивицата се разцепва на два компонента. Едва след време на адсорбция от  $\sim 20$  min в спектъра се появяват три ивици ( $A'$ ,  $B'$  и  $C'$ ), които не търпят промяна при по-големи дози Gly, т.е. формира се наситен слой от Gly върху NiAl(110). Поради очевидните различия по форма и интензитет на тези ивици с ивиците A, B и C (характерни за Gly в цвистерйонна форма) се стигна до предположението, че формата на органичните молекули адсорбирани върху NiAl(110) при 310 K е различна от цвистерйонната. Анализа на фотоemisсионните ивици  $A'$ ,  $B'$  и  $C'$  показва, че конфигурацията на молекулите в наситеното покритие е анионна ( $NH_2-CH_2-COO^-$ ). Освен това, UPS спектрите при 310 K показват, че в началото на адсорбционния процес (при дози  $<12$  min) адсорбцията е предимно дисоциативна и фотоemisсионния сигнал се дължи на фрагменти от дисоцииралите върху повърхността на монокристала глицинови молекули.



**Фиг. 5.** (а) HeII UPS спектри на различни покрития от Gly върху NiAl(110) при 120 K и 310 K.

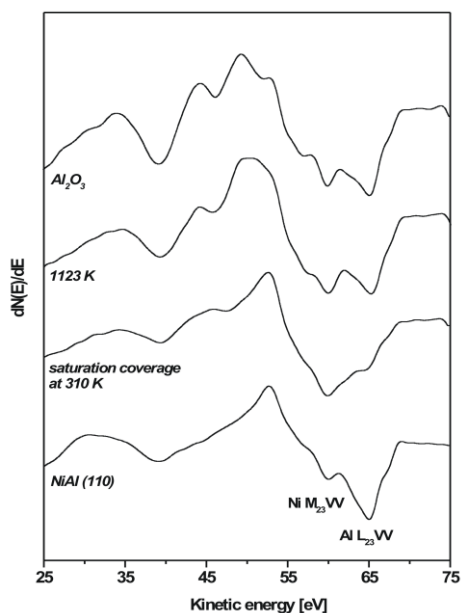
С помощта на AES бе установен механизма на взаимодействие на Gly с повърхността на NiAl(110) при адсорбция при 310 K. От показаните на Фиг. 6 спектри се вижда, че при адсорбирането на наситен слой от Gly, Ni M<sub>23</sub>VV пик остава непроменен, докато Al L<sub>23</sub>VV пик търпи силна промяна по форма и интензитет в сравнение с пиковите, характерни за чистата повърхност на NiAl. Това дава основание да се смята, че молекулите на аминокиселината се свързват предимно с Al-атоми от повърхността на сплавта. Нагряването при висока температура (1123 K) води до възстановяване на Al L<sub>23</sub>VV пик, но и до появата в AES спектъра на нови пикове, характерни за AlO<sub>x</sub>/NiAl(110). Тъй като LEED изследванията не показаха наличието на подредена свръхструктура след нагряване на наситен слой от Gly върху NiAl(110) при 1123 K, очевидно се касае за формирането на оксидо-подобен слой след окисление на Al-атоми при термичното разлагане на Gly при тази температура.

Използвайки UPS, TPD и Δφ подробно бе изследван механизма на термична дисоциация на слоевете от Gly, адсорбирани при 120 K и 310 K върху NiAl(110). Резултатите от тези изследвания могат да се обобщят по следния начин:

- (i) Нагряването на мултислоеве от Gly при температури до ~350 K води до недисоциативна десорбция на мултислоевите и на част от молекулите от монослоя. Останалата част на Gly от монослоя преминава в анионна форма (NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>), при което се отделя H<sub>2</sub>;
- (ii) Нагряването на наситен слой от Gly, адсорбиран върху NiAl(110) при 310 K, води до дисоциация на анионните частици. Механизма на термично разлагане на частиците при температури над 400 K е идентичен за слоеве адсорбирани при 120 K и 310 K;
- (iii) Термичната дисоциация на анионните частици е свързана с първоначално разкъсване на връзката C-C, при което на повърхността се появяват фрагментите COO<sup>-</sup> и CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. Тези групи реагират при температури ~500 K, при което се формира H<sub>2</sub>O. Разлагането на COO<sup>-</sup> води до получаването на CO и CO<sub>2</sub>, докато CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> се разлага до H<sub>2</sub>CN и N<sub>2</sub>, които се отделят в газова фаза;



(iv) Продуктите на термичната дисоциация реагират с повърхността на NiAl(110) при температури над 500 K, при което се наблюдава формирането на оксидо-подобен слой, онечистен с С и N.



**Фиг. 6.** AES спектри на NiAl(110) при 120 K, наситен слой от Gly, адсорбиран върху NiAl(110) при 310 K, след нагряване на последния при 1123 K, както и на AlO<sub>x</sub>/NiAl(110).

### I.3. Адсорбция на Gly и PheGly върху повърхности от AlO<sub>x</sub>/NiAl(110)

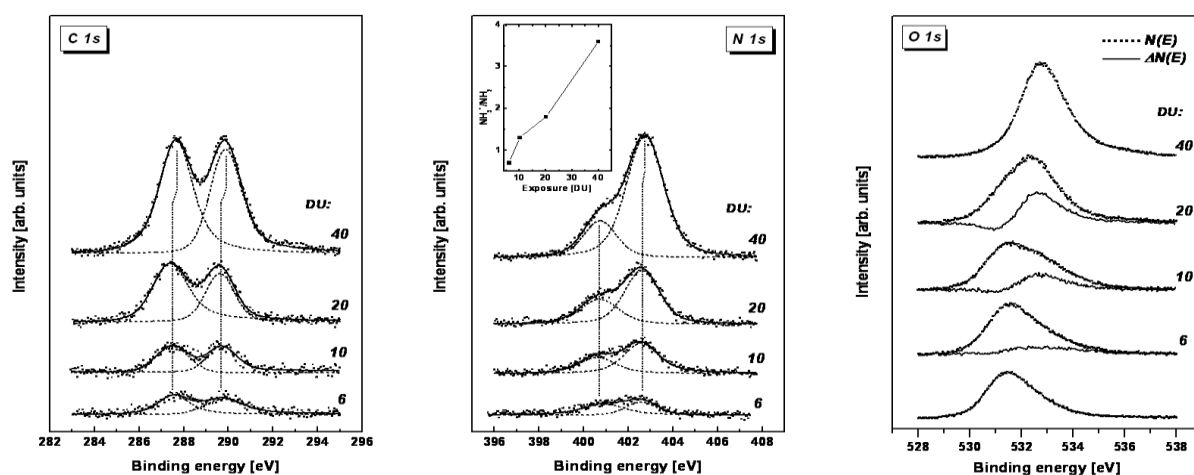
Резултатите от този раздел са представени в публикации B5, B16 и B20

*Задачите на тези изследвания бяха да се установят механизмите на адсорбция и десорбция на Gly и PheGly върху повърхности от AlO<sub>x</sub>/NiAl(110), както и да се получи информация за химичното състояние на молекулите в адсорбираните моно- и мултислоеве.*

Подобно на наблюдаваната недисоциативна адсорбция на H<sub>2</sub>O върху повърхности от AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) при ниски температури, нашите изследвания показаха недисоциативна адсорбция и на Gly върху същите оксидни филми при 110 K. Също така, резултатите показаха, че отлагането на първия монослой от Gly е съпроводено с формирането на агрегати от молекули на киселината. Бе направено предположението, че агрегирането се дължи на наличието на дефекти върху повърхността на AlO<sub>x</sub>. Отлагането на първия монослой приключва при количества на адсорбата от 6 DU, след което се наблюдава постепенното изграждане на мултислоеве от Gly. Анализът на термодесорбционните криви, дължащи се на десорция на Gly от 3D агрегати и мултислоеве, показва десорбционна енергия от 0.8 eV за молекула. Получената стойност е много близка до топлината на сублимация на Gly в твърдо състояние [42].

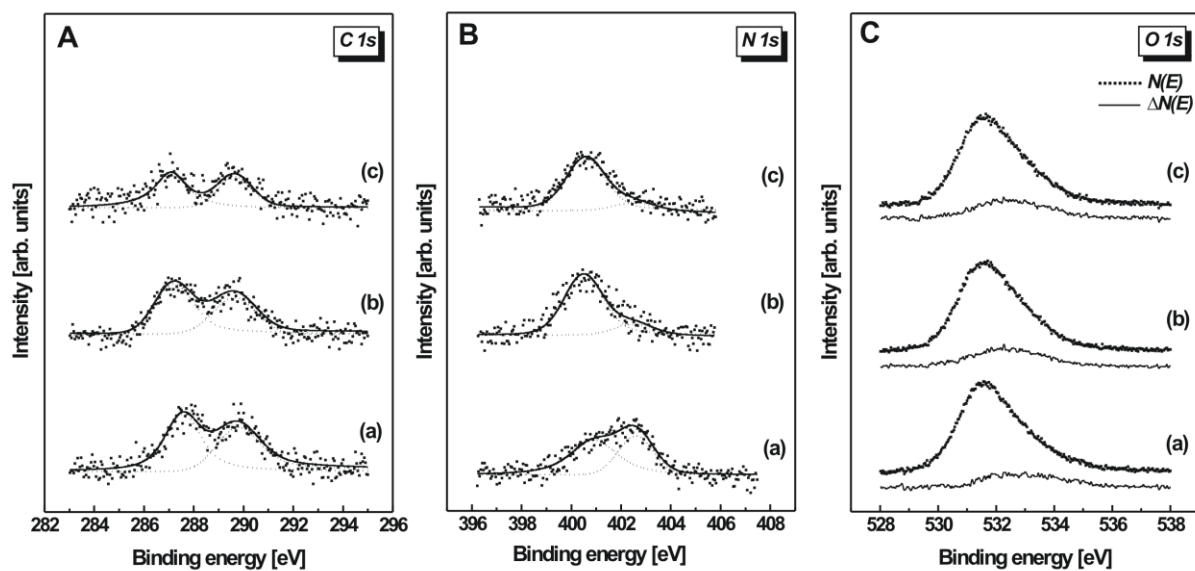
Експерименталните данни показаха, че за разлика от адсорбцията на Gly върху повърхности от NiAl(110) при стайна температура (300 K), адсорбцията на Gly върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) при 300 K е недисоциативна. Този резултат не е изненадващ, имайки предвид инертната природа на кислородно-терминираната повърхност на AlO<sub>x</sub>/NiAl(110). При стайна температура е възможно отлагането на монослой от Gly, но формирането на мултислоеве от аминокиселината не се наблюдава.

Химичната структура и начина на свързване на Gly с подложката бяха изследвани с помощта на XPS и NEXAFS. На Фиг. 7 са представени C1s, N1s и O1s фотоemisсионни спектри на адсорбирани при 110 К слоеве от Gly върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110). Първият спектър от сериите започва с XPS спектър, характеризиращ монослой от Gly (6 DU), докато останалите сигнали демонстрират постепенното израстване на 3D мултислое. Както се вижда от представените резултати, C1s спектрите съдържат два компонента, дължащи се на въглеродни атоми от метиленовите и карбоксилните групи на глициновата молекула. Тъй като не се забелязват промени в BEs на тези компоненти при покрития от Gly между 6 и 20 DU, може да се направи заключението, че въглеродните атоми не участват в свързването на молекулите към оксидната повърхност. Същото може да се каже и за азотните атоми, тъй като при същите покрития от Gly в съответните N1s XPS спектри не се наблюдават енергетични отмествания при двата компонента. Нискоенергетичния N1s компонент при 400.8 eV се дължи на фотоemisсионен сигнал от депротонирани amino групи на Gly (NH<sub>2</sub>), докато по-високоенергетичния компонент се дължи на протонирани amino групи (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). От представената на Фиг. 7 промяна на отношението между площите на двата N1s компонента (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/NH<sub>2</sub>) в зависимост от количеството адсорбат се вижда, че в спектъра от мултислое преобладава по-високоенергетичния компонент, което е в съгласие с цвтерийонната форма на Gly в твърдо състояние. При по-малки покрития от Gly (≤20 DU) двата компонента имат съпоставима площ, което е указание за присъствието на глицинови молекули както в цвтерийонна, така и в неутрална или анионна форма. Тъй като O1s XPS спектрите показваха наличието само на един пик при ~535 eV, дължащ се на кислородни атоми от депротонирани карбоксилни групи (COO<sup>-</sup>), може да се направи извода, че при малки покрития от Gly (≤ 20 DU) върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) една част от глициновите молекули се намират в цвтерийонна, а друга - в анионна (NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>) конфигурация.



**Фиг. 7.** C1s, N1s и O1s XPS спектри на различни покрития от Gly върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) при 110 К. Представени са и съответните O1s диференциални спектри, получени след изваждане на спектъра на AlO<sub>x</sub>/NiAl(110). Включената фигура показва промяната в отношението между площите на двата N1s компонента (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/NH<sub>2</sub>) в зависимост от количеството адсорбат.

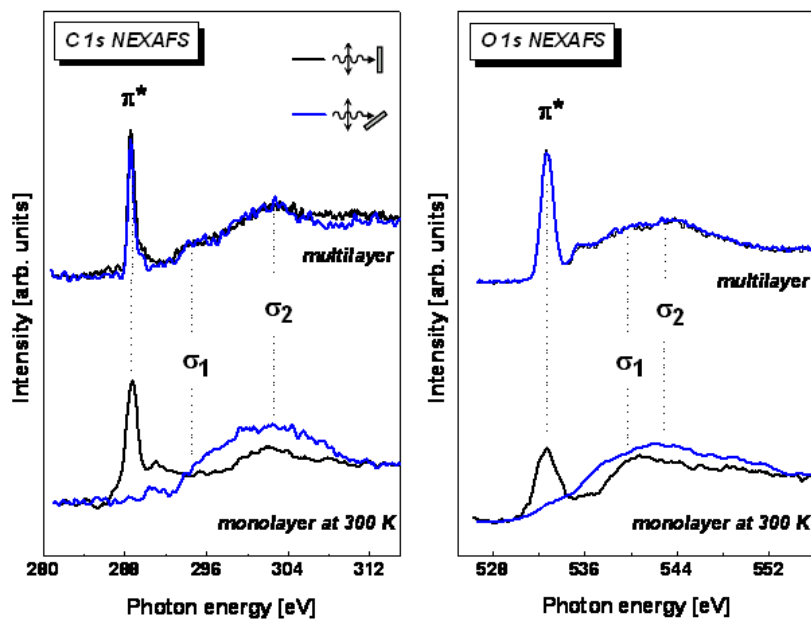
Внимание бе обърнато на състава на монослоевете от Gly, формирани при различни условия - отложени при 110 K и 300 K, и получени след десорбция на мултислоеве при 300 K. На Фиг.8 са сравнени съответните C1s, N1s и O1s фотоемисионни спектри. Веднага правят впечатление близките спектрални характеристики на монослоеве, получени при директна адсорбция при 300 K и след нагряване на мултислоеве. От анализа на N1s и O1s XPS спектрите става ясно, че формата на молекулите в тези монослоеве е преобладаващо анионна. За разлика от тях, монослоя, получен при 110 K, е изграден от глицинови молекули в анионна форма и кълъстери от цвистерйони.



**Фиг. 8.** C1s, N1s и O1s XPS спектри на различни монослоеве от Gly върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110): (a) при 110 K, (b) при 300 K и (c) след десорбция на мултислоя при 300 K. Представени са и съответните O1s диференциални спектри, получени след изваждане на спектъра на AlO<sub>x</sub>/NiAl(110).

C1s и O1s NEXAFS спектрите на мултислоеве от Gly при 110 K, както и на монослоеве, адсорбирани при 300 K, са сравнени на Фиг. 9. В C1s NEXAFS спектрите се наблюдава  $\pi^*$ -резонанс при 288.5 eV, дължащ се на преходите C1s  $\rightarrow \pi^*_{C=O}$ , както и  $\sigma^*$ -резонанси при 295 eV ( $\sigma_1$ ) и 295 eV ( $\sigma_2$ ), дължащи се на връзката C–O. В O1s спектрите се наблюдава  $\pi^*$ -резонанс при 532.6 eV, дължащ се на преходите O1s  $\rightarrow \pi^*_{COO^-}$ , както и  $\sigma^*$ -резонанси при 540 eV ( $\sigma_1$ ) и  $\sim 544$  eV ( $\sigma_2$ ). Липсата на разлики в спектрите на мултислоеве при промяна в поляризацията на рентгеновото лъчение е указание за липсата на подреденост на Gly цвистерйони в 3D филмите. За разлика от тях, спектрите от монослоя показаха значителни вариации в интензитетите на  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -резонансите в зависимост от поляризацията. Имайки предвид факта, че въглеродните и кислородните  $\pi^*$  орбитали са ориентирани перпендикулярно на равнината на карбоксилната група в молекулата на Gly, интензитета на сигналите в съответните спектри е доказателство за перпендикулярната ориентация на карбоксилната група на аминокиселината спрямо равнината на монокристалната подложка.

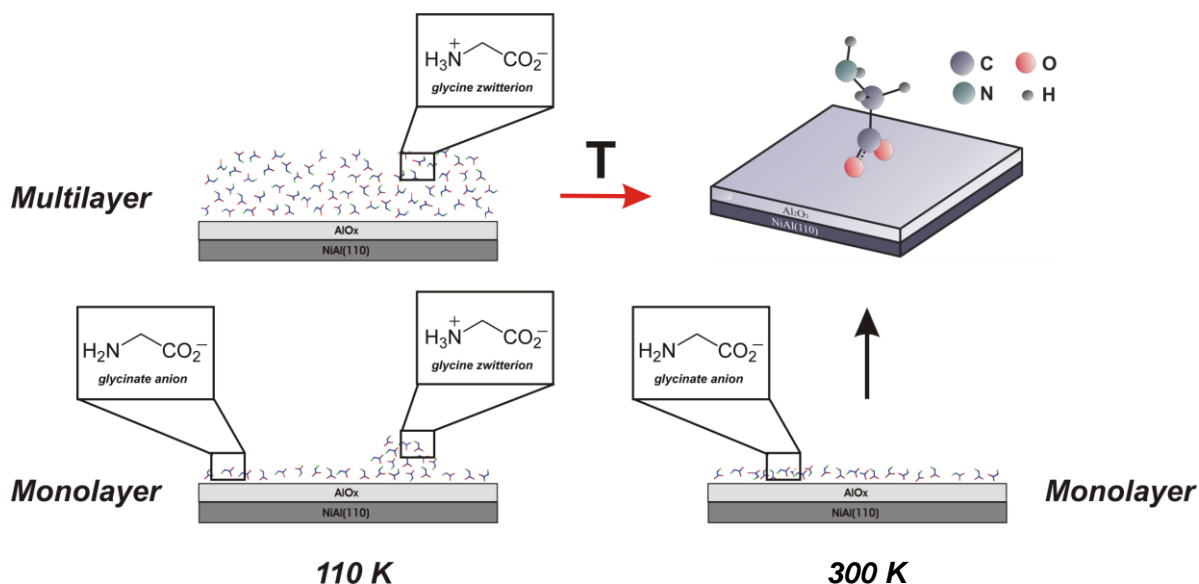
Въз основа на проведените спектроскопски изследвания, адсорбционния процес на Gly при 110 K и 300 K е обобщен схематично на Фиг. 10. Предложен е адсорбционен модел за монослой при 300 K, според който глициновите молекули в анионна форма са ориентирани перпендикулярно спрямо повърхността на  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  с кислородни атоми, разположени в близост до подложката. Тази ориентация се дължи на електростатичното взаимодействие между кислородните атоми от карбоксилната група на Gly с  $\text{Al}^{3+}$  катионите от втория слой на оксидния филм.



**Фиг. 9.** *C 1s* и *O 1s* NEXAFS спектри на монослой от Gly върху  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  при 300 K (долу) и мултислой при 110 K (горе).

В хода на проведените фотоемисионни измервания на покрития от Gly върху  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  бе наблюдаван нежелан ефект на промяна в химическата структура на органичните молекули при продължително облъчване с рентгенова радиация по време на стандартни XPS измервания. Този резултат не е изненадващ, имайки предвид чувствителността на органичните молекули (тънки филми, мембрани, клетъчен материал, тъкани и т.н.) към йонизиращо лъчение. Поради тази причина, в представените тук XPS измервания времето за получаване на спектрите бе сведено до разумен минимум, т.е. приемливо отношени сигнал/шум и липса на радиационни ефекти в получените спектри. Тези ефекти бяха изследвани подробно след облъчване на Gly филм с дебелина 150 Å (30 слоя) с немонохроматизирано рентгеново лъчение (Al K $\alpha$ , 1486.6 eV) при постоянна температура от 110 K. Снети бяха C 1s, N 1s и O 1s XPS спектрите като функция от времето на облъчване (на всеки час, при максимално време на облъчване от 6 h). Спектрите ясно показаха, че още след първия час на облъчване Gly молекули търпят сериозни промени. Направената спектрална деконволюция ни позволи да обобщим основните радиационни ефекти в Gly филм по следния начин. Първо, в резултат на късането на връзката  $\alpha\text{-C}-\text{COOH}$  се наблюдава отделянето на  $\text{CO}_2$  молекули, които остават кондензирани върху повърхността. Второ, наблюдава се непрекъснато намаление на интензитета на спектралния компонент, дължащ се на  $\text{NH}_3^+$  групата и едновременно усилване на интензитета на  $\text{NH}_2$  компонента в N 1s спектрите. Трето, O 1s спектрите показаха непрекъснато увеличение на интензитета на спектралните компоненти, дължащи се на недепротонирани COOH групи и на  $\text{H}_2\text{O}$ .

Появата на кондензирана вода може да се дължи както на дехидратирането на Gly молекули посредством късането на връзката C–OH, така и на отделянето на H<sub>2</sub>O в резултат на формирането на пептидни връзки в облъчения молекулен филм. Четвърто, в C1s спектрите на облъчените филми бе идентифициран компонент, дължащ се на въглеродни остатъци от разлагането на Gly и/или на фрагменти, съпътстващи дезинтеграцията на Gly.



**Фиг. 10.** Схематично представяне на химичната структура на монослоевете от Gly (110 K и 300 K), както и на мултислой, получен при адсорбция на Gly върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) при 110 K. Показана е и ориентацията на Gly молекула в монослой.

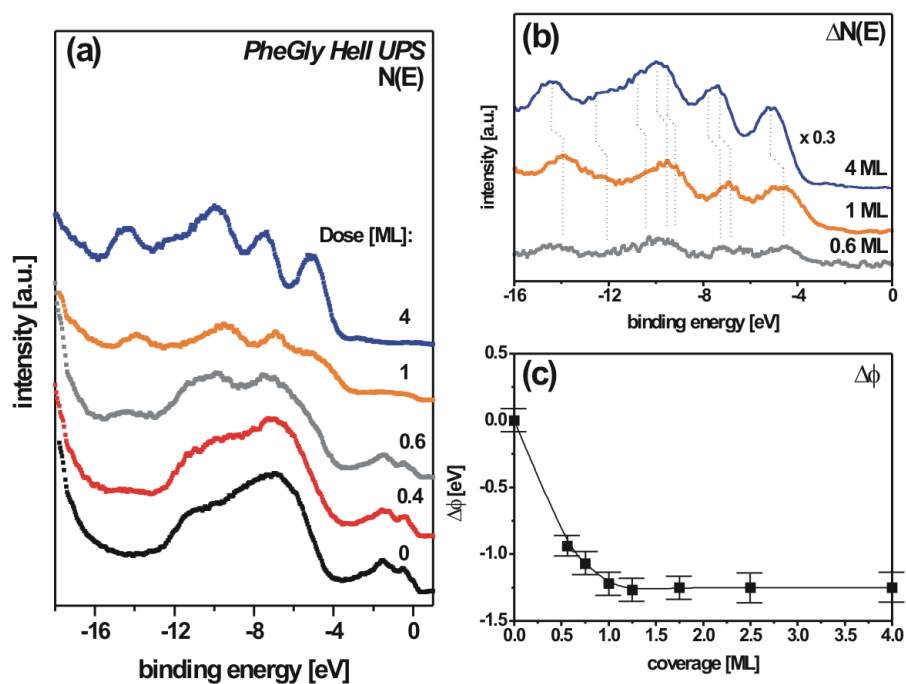
Допълнително проведените TPD изследвания потвърдиха резултатите от XPS измерванията, а именно, протичането на радиационно предизвикани процеси на декарбоксилиране и дехидратиране на Gly. Освен това, бе наблюдавана и десорбцията на H<sub>2</sub> и NH<sub>2</sub>, т.е. протичането и на процеси на дехидриране и деаминиране на Gly. Процесът на деаминиране бе обвързан с късането на връзката C–N. TPD спектъра на 60 min облъчения Gly филм показва и десорбцията на неголеми количества CO, N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>CN, получени в резултат на рентгеновото облъчване. Бе направено заключението, че поради сравнително малката мощност на рентгеновата тръба (180 W) и ниската температура на експеримента (110 K), механизма на радиационно предизвиканите химически трансформации в Gly е фотолитичен. Най-вероятно, разлагането на Gly е свързано със серия от свободно-радикалови реакции, инициирани след късането на химични връзки в молекулите на Gly.

Адсорбцията на PheGly върху повърхности от AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) беше изследвана при 110 K посредством TPD, UPS и измервания на Δφ. TPD спектрите документираха формирането на наситен монослой, след което се наблюдава постепенното формиране на 3D слоевете. Подобно на адсорбцията на Gly върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) при същата температура, и тук отлагането на първия монослой е съпроводено с формирането на

агрегати. По метода на Арениус бе определена десорбционна енергия от  $125.4 \pm 0.6$  kJ/mol за мултислоеве от кондензиран PheGly.

На Фиг. 11a са сравнени UPS спектрите на чиста повърхност от  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  с тези, получени след адсорбция на различни количества PheGly при 110 K. С нарастване на покритието ивиците на субстрата постепенно отслабват по интензитет, като същевременно нови сигнали се появяват в областта 4-16 eV. В спектъра, съответстващ на изграден монослой от PheGly (1 ML PheGly), основните ивици се наблюдават при 5, 7, 9.5 и 14 eV. С увеличаване на покритията  $>1$  ML, интензитета на тези ивици нараства и спектъра от 3D мултислоеве от PheGly (4 ML) показва много добро съответствие с известните литературните данни за UPS спектъра на кондензиран PheGly [43]. На Фиг. 11b са сравнени диференциалните спектри за покрития от PheGly, съответстващи на субмонослой, монослой и мултислой. Вижда се, че характерните ивици на PheGly са добре изразени в спектъра от субмонослойно покритие, което ни даде основание да заключим, че подобно на Gly, PheGly също се адсорбира недисоциативно върху  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  при 110 K.

Представената на фиг. 11c промяна в отделителната работа на  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  като функция от покритието с PheGly е в съгласие с проведените TPD изследвания. Наблюдава се рязък спад на  $\phi$  ( $\Delta\phi = -1.2$  eV) до покритие от 1 ML PheGly, което потвърждава изграждането на наситен монослой. С увеличаване на количеството на адсорбирана аминокиселина,  $\phi$  продължава да намалява, достигайки постоянна стойност от  $\Delta\phi = -1.25$  eV при  $\sim 2.5$  ML PheGly. Този резултат показва, че последното покритие съответства на изграден непръснат мултислой от PheGly върху  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ .



**Fig. 11.** (a) HeII UPS спектри на различни покрития от PheGly върху  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  при 110 K. (b) Съответните диференциални спектри, получени след изваждане на спектъра на  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ . (c) Промяна на отделителната работа на  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  като функция от количеството адсорбиран PheGly.



#### **I.4. Взаимодействия в наноразмерни филми от Gly и ASW ( $\Theta_{ASW} \leq 50$ ML)**

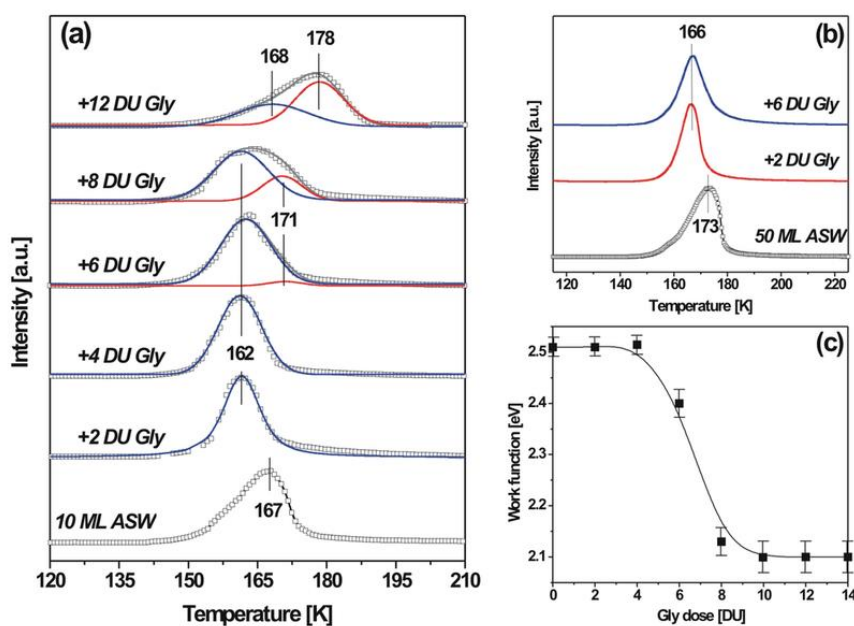
*Резултатите от този раздел са представени в публикации B4, B7 и B21*

В този раздел са обобщени изследванията, касаещи взаимодействията между Gly с филми от ASW с дебелина  $\leq 50$  ML. **Основните ни задачи бяха:** (i) *да се установи влиянието на Gly върху термичната стабилност на слоевете ASW;* (ii) *да се проучи влиянието на ASW върху химическата структура на аминокиселинните молекули;* (iii) *да се получи картина за морфологията на слоевете Gly@ASW, ASW@Gly и Gly+ASW.* Една от основните повърхностно-чувствителни техники, използвани в проучванията ни беше TPD. Това е метод, чувствителен към слаби междумолекулни взаимодействия в кондензирани слоеве.

Първоначално бе изследвано влиянието на различни количества Gly, адсорбирани върху 10 ML ASW, кондензирани върху подложка от  $AlO_x/NiAl(110)$ . Серия от  $H_2O$  TPD спектри от филми с различни покрития от Gly е представена на Фиг. 12а. Спектъра на чистия ASW филм е несиметричен, с рамо в интервала 150-160 K, дължащо се на десорбция на вода от горните слоеве на филма и едновременната кристализация на ASW до хексагонал кристален лед (CI). Впоследствие CI се десорбира напълно като основен пик при 167 K. Както може да се види, отлагането на Gly върху ASW води до значителни промени в ASW TPD спектъра. TPD спектрите в системата Gly@ASW бяха разложени с помощта на Гаусови криви за по-точно определяне на промените в десорбцията на  $H_2O$ . След адсорбцията на 2 и 4 DU Gly, TPD спектъра на водата става симетричен и се отмества към по-ниски температури (162 K). С увеличаване на количеството отложен Gly, спектрите постепенно се отместват към по-високи температури на десорбция и едновременно с това се наблюдава и появата на втори, високотемпературен компонент. Нискотемпературният компонент показва сходство с наблюдаваните промени в десорбцията на  $H_2O$  от ко-адсорбирани смесени филми от ASW и Gly. Това ясно личи от представените на Фиг. 12b TPD спектри от филми, получени след съвместната кондензация на 50 ML ASW и Gly. Този резултат бе обяснен посредством предположението, че прегрупирането на водородните връзки, необходимо за кристализацията на ASW е частично затруднено в присъствието на Gly (гост-молекули) и, следователно, десорбцията на  $H_2O$  става главно от аморфно-подобна повърхност. Съвсем естествено, сходството между TPD спектрите на ко-адсорбирани филми и 10 ML ASW филми, покрити с малки количества Gly, доведе до заключението за близост в структурата на филмите. То бе потвърдено от направените измервания на промяна в отделителната работа на 10 ML ASW филм при отлагане на Gly (Фиг. 12c). Както се вижда,  $\phi$  не променя стойността си до отлагането на  $\sim 4$  ML Gly, т.е. в диапазона от покрития, при които се наблюдава само симетричния, нискотемпературен пик в TPD спектрите. Това се дължи на проникването на Gly молекули в обема на ASW филм по време на адсорбцията, което не променя повърхностната морфология на ASW слоя и води до смесването им с  $H_2O$  молекули. Последното е и причината за десорбция на вода, сходна с тази, наблюдавана от ко-адсорбирани смесени филми. При по-големи покрития от Gly, отделителната работа намалява рязко (8 DU Gly, вж. Фиг. 12c), след което върху ASW се формира непрекъснат слой от Gly (мултислой) и  $\phi$  се насища при стойност от 2.1 eV. Именно

формирането на плътен мултислой е причината за отместването на TPD кривите към по-високи температури на десорбция при покрития  $\geq 12$  DU Gly. По-конкретно, тъй като Gly мултислоеве се десорбират при по-високи температури ( $>300$  K) от тези на ASW, по-дебелите непрекъснати слоеве от Gly служат като бариера за десорбцията на  $H_2O$  от по-долните слоеве в системата Gly@ASW, докато Gly молекули не станат подвижни и не се отворят канали за десорбцията на водата при по-високи температури. По-горе изложените заключения бяха потвърдени от направените O1s XPS измервания на филми от системата Gly@ASW(10 ML) при различни покрития от Gly.

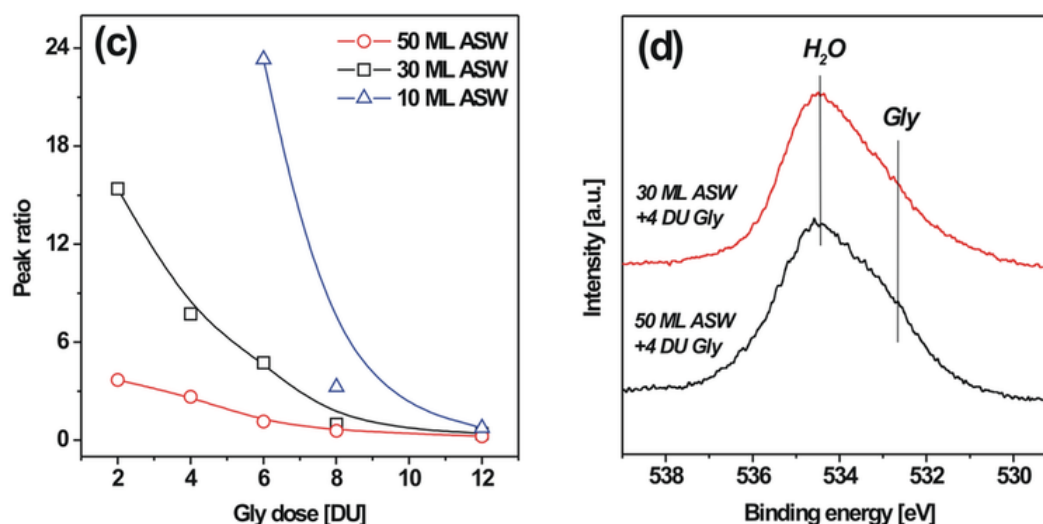
Високотемпературния компонент в TPD спектрите от слоеве, съдържащи количества Gly  $>6$  DU се появява при температура (171 K) близка до тази на основния десорбционен пик в спектрите от чист ASW (167 K). Това ни позволи да свържем този високотемпературен компонент с десорбцията на  $H_2O$  от кристализиралата част от ASW филм, незасегната от присъствието на гост-молекули от Gly. От представените на Фиг. 12а TPD спектри се вижда, че при покрития от Gly  $>6$  DU, площта на нискотемпературния компонент започва да намалява, докато тази на високотемпературния - да нараства. Този ефект бе обяснен с ограничената дифузия на Gly молекули към обема на ASW филм при по-големи покрития от Gly и, съответно, до намаляване на ефекта на смесване между Gly и  $H_2O$  молекули. Най-вероятно това се дължи на доминиращото Gly-Gly (посредством формирането на H-връзки) над Gly- $H_2O$  междумолекулно взаимодействие. Това предположение е в съгласие с резултатите на Zhang и съавт. [44], според които междумолекулните H-връзки в твърд Gly практически не се влияят от наличието на вода, поради по-силното Gly-Gly взаимодействие.



**Fig. 12.** (a)  $H_2O$  TPD спектри от 10 ML ASW, покрити с различни количества Gly. (b)  $H_2O$  TPD спектри от 50 ML ASW, ко-кондензирани с различни количества Gly. (c) Промяна на отделителната работа на ASW(10 ML)@AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) като функция от количеството адсорбиран Gly.



Изследвано бе и влиянието на различни количества Gly върху термичната десорбция на H<sub>2</sub>O в системите Gly@ASW(30 ML) и Gly@ASW(50 ML) посредством TPD. Деконволюционният анализ на термодесорбционните криви показва появата на два пика още след адсорбирането на 2 DU Gly, подобно на пиковите в системата Gly@ASW(10 ML) след адсорбцията на 6 DU Gly. Също така, температурните максимуми на пиковите, тяхната еволюция с увеличаване на количеството Gly и отношението на площите им са сходни с тези на двата компонента в системата Gly@ASW(10 ML). Отношението между площите на двата TPD компонента за трите изследвани системи Gly@ASW като функция от адсорбираното количество Gly е представено на Фиг. 13с. От представените криви ясно личи, че еволюцията на отношението между двата TPD компонента зависи както от дебелината на слоя от ASW, така и от количеството на Gly. Присъствието на двата компонента в H<sub>2</sub>O TPD спектрите на системите Gly@ASW(30 ML) и Gly@ASW(50 ML) се обяснява със същите причини, както и при системата Gly@ASW(10 ML): нискотемпературния пик се дължи на десорбция на H<sub>2</sub>O от слоеве ASW, смесени с дифундираните Gly молекули, докато високотемпературния пик е отговорен за десорбцията на H<sub>2</sub>O от кристализираните, несмесени с Gly, слоеве ASW. По този начин, отношението между площите на двата TPD пика може да служи за оценка на количеството ASW в контакт с Gly молекули и съответно-за степента на дифузия на Gly в слоевете ASW. Така например, от Фиг. 13с може да се направи заключението, че 2 DU Gly напълно се смесват с 10 ML ASW (наблюдава се само нискотемпературен H<sub>2</sub>O TPD пик), докато при адсорбцията на същото количество Gly върху 30 и 50 ML ASW отношението между двата пика е съответно 15.4 и 3.7, което означава, че 94% и 79% от ASW слоевете се смесват (биват дестабилизирани) от Gly.



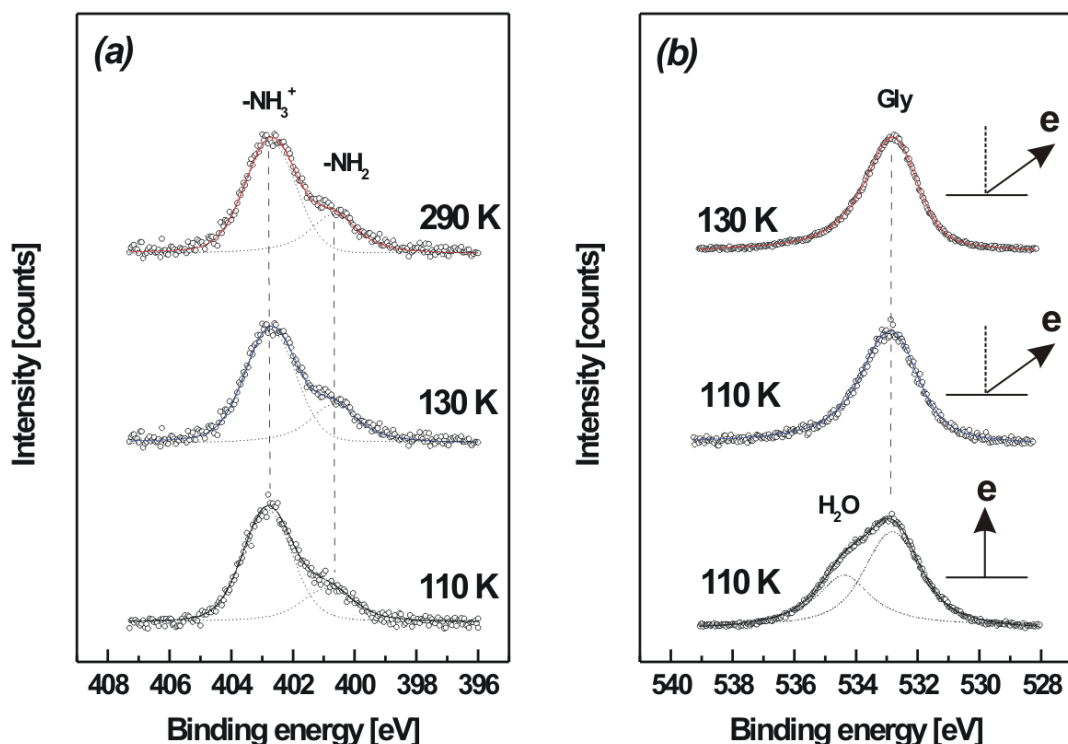
**Fig. 13.** (c) Отношение между площите на двата TPD компонента за трите изследвани системи Gly@ASW(10 ML, 30 ML, 50 ML) като функция от адсорбираното количество Gly. (d) O1s XPS спектри на филми от ASW с дебелина 30 ML и 50 ML, след отлагането върху тях на 4 DU Gly.

Представените по-горе резултати показват, че морфологията на ASW филмите е определяща за дифузионното смесване между Gly и H<sub>2</sub>O и съответно за десорбционния механизъм на водните молекули. От анализа на резултатите за адсорбция на H<sub>2</sub>O върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) (раздел I.1) стана ясно, че при количества на адсорбата >4 L, става коалесциране на водните агрегати във филми с грапава хетерогенна повърхност. Очевидно, хетерогенния характер на ASW слоевете се запазва и при по-дебели филми (>10 L), което улеснява дифузията на Gly молекули към вътрешността на слоя. При по-дебели филми (50 ML ASW) е налице по-хомогенна плътна повърхност, което води и до ограничена дифузия на Gly. Този извод се потвърждава и от представените на Фиг. 13d O1s XPS спектри на филми от ASW с дебелина 30 ML и 50 ML, след отлагането върху тях на 4 DU Gly. Фотоемисионния сигнал при ~534 eV се дължи на H<sub>2</sub>O, докато този при ~533 eV свидетелства за присъствието на Gly молекули в цвистерйонна форма (сигнал от COO<sup>-</sup> групите). Вижда се, че интензитета на сигнала при ~533 eV е по-силен при системата Gly@ASW(50 ML), което категорично доказва по-малкото количество дифундиращ Gly.

Трудно е да бъде посочен точния механизъм на дифузия на Gly молекули в обема на кондензираните водни слоеве без използването на допълнителни техники за анализ. Според изследванията, касаещи дифузията на други органични молекули (напр. хлороформ, хексан и бутанол) [45-47] в обема на слоеве от ASW, съществуват два начина на дифузия на полярни молекули - през микропорите на водния филм или чрез мрежата от H-връзки на филма. В нашия случай първият начин може да бъде изключен, тъй като израстването на ASW слоеве при 110 K води до получаването на плътни непорести филми. Предполагаме, че дифузията на Gly молекули става посредством свързването на Gly цвистерйони с H<sub>2</sub>O молекули посредством H-връзки. Това променя структурата на H-връзки в ASW слоевете в близост до Gly молекули, и позволява навлизането на органичните молекули в обема на водния филм.

Наноархитектурата и влиянието на кондензираните водни слоеве върху химичната структура на Gly в системата Gly@ASW бе изследвана и с помощта на ъглово-зависима XPS спектроскопия. На Фиг. 14 са показани съответните N1s (a) и O1s (b) XPS спектри. В N1s XPS спектъра на системата Gly(4 DU)@ASW(30 ML) се наблюдават два компонента при 400.8 и 402.8 eV, свързани с фотоемисия от NH<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub><sup>+</sup> групи. Този спектър е идентичен с XPS спектъра на Gly върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110), което е указание за съществуването на адсорбираните върху ASW глицинови молекули предимно в цвистерйонна форма заедно с малко количество молекули в неутрална форма. От представените на Фиг. 14a криви се вижда, че спектралните характеристики на N1s сигнала не търпят промяна след нагряване на Gly(4 DU)@ASW(30 ML) до 130 K и 290 K, т.е. при повишаване на температурата не настъпва смесване между слоевете и освен това, след десорбцията на ASW (при температура ~200 K) Gly молекули остават върху оксидния слой с непроменена химична структура. Според направените TPD измервания, Gly молекули остават адсорбирани върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) след сублимацията на ASW под формата на 3D агрегати, без индикация за формирането на монослой.

O1s XPS измерванията са в съгласие с това заключение. От спектрите на Фиг. 14b се вижда, че при по-малки ъгли на детектиране на фотоemisсионния сигнал от пробата (20°, метода е повърхностно по-чувствителен) в сигнала от пробите при 110 K и 130 K се наблюдава само компонент, дължащ се на Gly (~532.8 eV, COO<sup>-</sup> групи). Този резултат не само потвърждава предимно цвтерийонната форма на Gly и липсата на смесване със слоевете ASW при нагриване, но и доказва формирането на непрекъснат слой от аминокиселината върху водния филм. С други думи, Gly омокря адсорбираните върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) слоеве ASW.

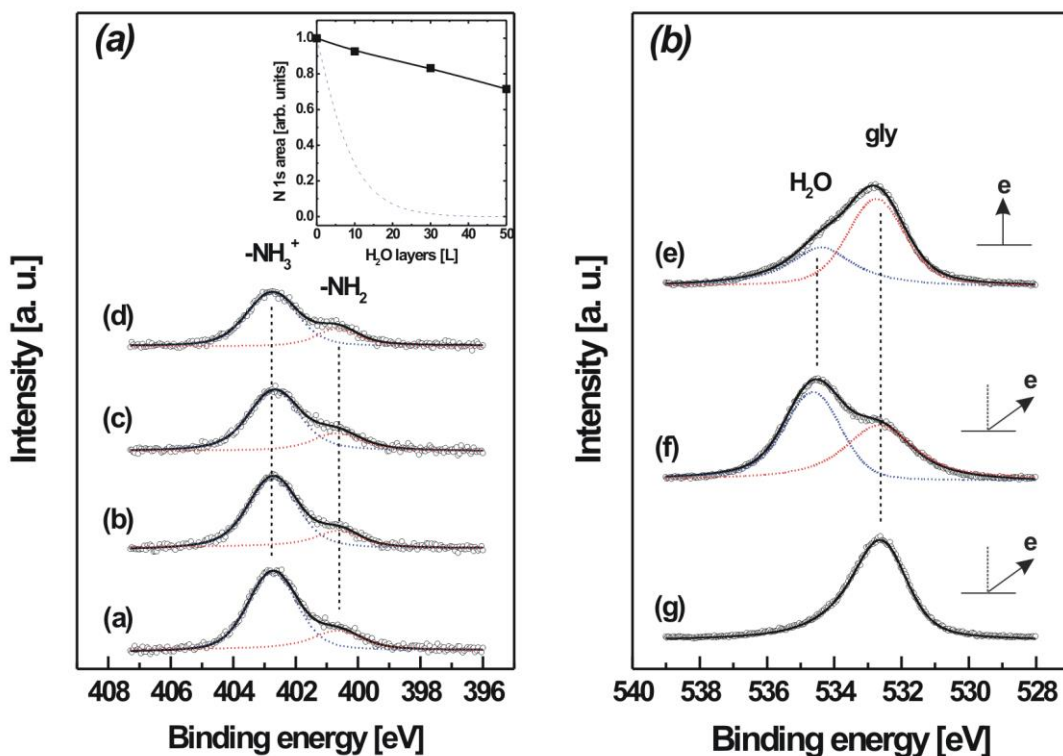


**Fig. 14.** (a) N1s и (b) O1s XPS спектри на Gly(4 DU)@ASW(30 ML) при 110 K и след нагриване при посочените на фигурата температури. N1s XPS спектрите са получени при нормална емисия на фотоелектроните, докато O1s спектрите са записани при ъгли на детектиране на фотоemisсионния сигнал от пробата от 90 ° и 20 °.

От термодинамична гледна точка, морфологията на филмите от системата Gly-ASW се определя от баланса между повърхностните енергии на слоевете. Формирането на омокрящ слой върху повърхността на субстрат, т.е. Gly върху ASW, се наблюдава когато е изпълнено следното условие [48]:

$$\lambda_{ASW} > \lambda_{Gly} + \lambda_{INTERFACE},$$

където  $\lambda_{ASW}$  и  $\lambda_{Gly}$  са повърхностните енергии на повърхности от ASW и Gly, съответно, а  $\lambda_{INTERFACE}$  е интерфейлната енергия между слоеве от ASW и Gly. Омокрянето на ASW от Gly се обуславя от високата повърхностна енергия на водните слоеве, дължаща се на наличието на голям брой -OH групи по повърхността на филми от ASW, кондензирани при 110 K [49]. Както беше споменато по-горе, при формирането на непрекъснат слой от Gly върху ASW, Gly-Gly и H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O междумолекулните взаимодействия са по-силни от Gly-H<sub>2</sub>O и съответно  $\lambda_{INTERFACE}$  е сравнително ниска.

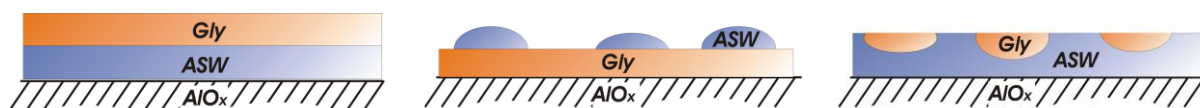


**Fig. 15.** (a-d) N1s и (e-g) O1s XPS спектри от нанослоеве от ASW@Gly: (a) 4 ML Gly върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) и след адсорбцията на (b) 10 ML ASW, (c) 30 ML ASW, (d) 50 ML ASW, (e) като (b) при ъгъл на детектиране на фотоемисионния сигнал от пробата от 90°, (f) като (b) при ъгъл на детектиране на фотоемисионния сигнал от пробата от 20°, (g) 10 ML Gly върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) при ъгъл на детектиране на фотоемисионния сигнал от пробата от 20°. Вмъкнатата фигура представя промяната на интензитета на N1s фотоемисионния сигнал като функция от покритието от ASW. Запълнените символи са експериментално получени, докато прекъснатата крива е теоретично изчислената промяна за очакван слой-след-слой растеж на филма.

Изследвана бе и термичната десорбция на H<sub>2</sub>O, структурата на слоевете и химичния състав на Gly в наноразмерни филми, получени след отлагането на различни количества ASW (10 ML, 30 ML и 50 ML) върху слоеве от Gly с различна дебелина (система ASW@Gly). За разлика от разгледаните дотук системи Gly+ASW и Gly@ASW, в H<sub>2</sub>O TPD кривите за системата ASW@Gly не бяха наблюдавани никакви промени в сравнение с кривите от чисти ASW слоеве със същата дебелина. Този резултат показва, че десорбцията на вода не се влияе от буферния слой Gly, най-вероятно поради по-голямата сила на междумолекулни взаимодействия Gly-Gly и H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O, отколкото Gly-H<sub>2</sub>O. На Фиг. 15 са показани N1s (a-d) и O1s (e-g) XPS спектри за системата ASW@Gly. Промяната в интензитета на N1s сигнала в зависимост от количеството отложена вода е представена също на Фиг. 15а и показва, че след отлагането на 50 ML ASW върху 4 ML Gly, интензитета на N1s пика намалява с ~30%. При положение, че адсорбцията на 50 ML ASW протича слой след слой, промяната на интензитета на този пик би трябвало да следва показаната на Фиг. 15а прекъсната крива. Разликата между двете криви ни даде основание да заключим, че процеса на

адсорбция на вода върху слой от Gly не става слой след слой, което би довело до формирането на плътно покритие от ASW, което да екранира Gly филм, а се наблюдава коагулация на H<sub>2</sub>O върху органичния слой и образуването на 3D агрегати. Този резултат бе потвърден от O1s XPS измерванията. От спектрите на Фиг. 15 се вижда, че при по-малки ъгли на детектиране на фотоemisсионния сигнал от пробата, сигнала от компонента, дължащ се на Gly (~532.8 eV), отслабва. Ако върху Gly филм имаме формирането на непрекъснат мултислой от ASW, не би следвало да има промяна в интензитетите на компонентите на H<sub>2</sub>O и Gly, но в случая е налице екраниращо влияние на 3D водните агрегати. Въз основа на термодесорбционните и фотоemisсионните данни може да се заключи, че за разлика от системата Gly@ASW, адсорбцията на H<sub>2</sub>O не води до формирането на непрекъснат филм от ASW, т.е. водата не омекря повърхността на Gly. Този резултат е в пълно съгласие с дискутираните по-горе междумолекулни сили и повърхностни енергии в системата Gly-ASW и води до заключението за хидрофобност на Gly слоеве.

Хидрофобното поведение на Gly е причина за фазовото разделяне между Gly и ASW в ко-адсорбирани слоеве (система Gly+ASW). TPD резултатите показаха смесване между молекулите на глицина със слоевете кондензирана вода при малки количества на аминокиселината. При по-големи дози Gly, междумолекулното Gly-Gly взаимодействие става преобладаващо и въз основа на извършените XPS измервания бе установено, че глициновите агрегати се разполагат в близост до повърхността на ко-адсорбираните филми. От термодинамична гледна точка, движещата сила на този процес е формирането на по-нискоенергетична повърхност ( $\lambda_{ASW} > \lambda_{Gly}$ ). На Фиг. 16 схематично са представени структурите на разгледаните дотук Gly@ASW, ASW@Gly и Gly+ASW слоеве.



**Фиг. 16.** Схематично представяне на морфологията в системите (a) Gly@ASW, (b) ASW@Gly и (c) Gly+ASW.

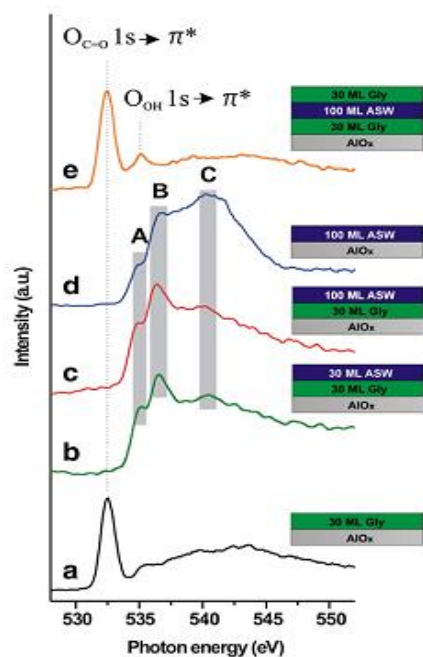
### I.5. Взаимодействия в наноразмерни филми от Gly и ASW ( $\Theta_{ASW}=100$ ML)

Резултатите от този раздел са представени в публикации B17, B19, C24 и C25

В този раздел са обобщени изследванията, касаещи взаимодействията в по-сложни слоеви структури от Gly и ASW, адсорбирани върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) при 100 K. Една от основните техники за изследване на химичната структура на тези филми бе синхротронно-базираната NEXAFS спектроскопия в близост до абсорбционния K-ръб на кислорода. Спектрите бяха получени посредством детектиране на интензитета на излъчените Оже електрони, което прави техниката повърхностно чувствителна (~20 Å дебелина на охарактеризиране на слоеве от кондензирана вода [50]).

На Фиг. 17 са сравнени NEXAFS спектрите на 30 ML Gly, адсорбирани върху оксидната подложка, със спектрите, получени след отлагането на 30 ML и 100 ML ASW

върху глициновия слой. Показан е и спектъра на 100 ML чиста кондензирана вода. Спектъра на чистия глицинов филм съдържа силен  $\pi^*$ -резонанс при 532.5 eV дължащ се на преход на O1s електрони на C=O  $\pi^*$ -орбитали от депротонираниите COO<sup>-</sup> групи на Gly в цвистерийонна форма. Отлагането на 30 ML ASW води до изчезването на характерните за Gly резонанси и появата на нови пикове, които не търпят промяна в интензитета след отлагането на 100 ML ASW. Прави впечатление разликата в интензитета на резонансите в последните два спектъра с тези в спектъра на 100 ML ASW директно отложени върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110). NEXAFS спектъра, показан на фиг. 17d е характерен за слоеве ASW, кондензирани при ниски температури върху различни подложки [51,52]. Той съдържа три резонанса (обозначени с А, В и С), които се дължат на електронни преходи от O1s състоянието на  $\sigma^*$  (O-H) ( $3a_1$ ) антисвързваща орбитала на H<sub>2</sub>O (сигнал А) и в зоната на проводимост на леда (сигнали В и С). Разликите в интензитета на А, В и С ивиците между трите спектъра на ASW слоевете може да бъде обяснена с различните повърхностни свойства на слоевете. От резултатите, представени в предишните раздели стана ясно, че върху оксидната повърхност се наблюдава взаимодействие между адсорбираните водни молекули и Al<sup>3+</sup> катионите на субстрата и последващо израстването на плътни филми от ASW при покрития над 4 ML H<sub>2</sub>O. За разлика от оксидната повърхност, тази на глицина проявява хидрофобни свойства и върху нея се наблюдава израстването на 3D агрегати. Рентгено-абсорбционните резултати (фиг. 17) насочват към заключението, че дори след адсорбцията на 100 ML ASW върху глициновия филм не се наблюдава формирането на плътен омокрящ слой от ASW. Коалесциране на водните 3D агрегати и формирането на непрекъснат филм от ASW върху Gly очевидно може да се наблюдава при по-големи количества адсорбат.

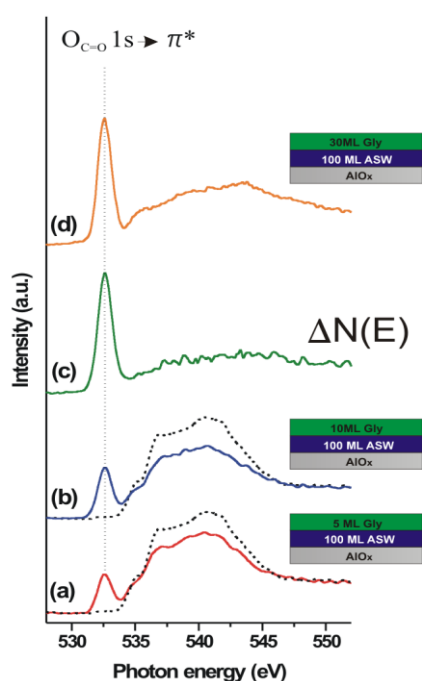


**Фиг. 17.** O1s NEXAFS спектри на (a) 30 ML Gly върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110), (b) ASW (30 ML)@Gly (30 ML), (c) ASW (100 ML)@Gly (30 ML), (d) ASW (100 ML)@AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) и (e) Gly (30 ML) върху филм (c). Вмъкнатите изображения схематично представят наноархитектурата на изследваните слоеве.

Разликите в морфологията на 100 ML ASW слоеве отложени върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) с тази на 30 ML Gly върху същата оксидна подложка са от значение за химичната структура на адсорбирани върху тях молекули и молекулни слоеве. Това е



демонстрирано посредством NEXAFS и XPS анализ на адсорбирани върху 100 ML ASW слоеве от 30 ML Gly. На Фиг. 17е е представен NEXAFS спектър на 30 ML Gly, отложени върху ASW(100 ML)@Gly(30 ML). В сравнение със спектър на глицинов филм адсорбиран върху  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  (Фиг. 17а) в случая се наблюдава появата на пик при 535.8 eV. Анализа на литературните данни показва, че този резонанс се дължи на прехода  $\text{O}_{\text{C=O}}1s \rightarrow \pi^*$ , свързан с наличието на протонирани карбоксилни групи (COOH) в молекулите на Gly. Този резултат води до заключението, че при адсорбцията на Gly върху слоеве от вода в системата ASW(100 ML)@Gly(30 ML) значително количество от молекулите на киселината са в неутрална конфигурация ( $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ). Този резултат бе потвърден от N1s XPS спектроскопските изследвания. В сравнение със спектър от 30 ML Gly върху  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ , тук бе наблюдавано усилване на сигнала при 400.8 eV, дължащ се на  $\text{NH}_2$  групи. Анализа на XPS данните показва, че отношението между интензитетите на пиковите, дължащи се на  $\text{NH}_2$  и  $\text{NH}_3^+$  групите в N1s XPS спектрите от 30 ML Gly върху  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  и ASW(100 ML)@Gly(30 ML) е съответно 10.2 и 30.6. Този резултат ни позволи да изчислим, че количеството на глициновете молекули в неутрална форма, адсорбирани върху ASW(100 ML)@Gly(30 ML) е с 25% повече от това на директно отложените върху оксидния слой.



**Фиг. 18.** Еволюция на  $\text{O}1s$  NEXAFS спектрите като функция от количеството адсорбиран Gly върху ASW (100 ML)@ $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ : (a) 5 ML Gly, (b) 10 ML Gly, (d) 30 ML Gly. (c) Диференциален спектър: спектър (b) минус спектър от 100 ML ASW върху  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ . За сравнение е показан и спектър (прекъсната крива) на 100 ML ASW върху  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ . Вмъкнатите изображения схематично представят нанoarхитектурата на изследваните слоеве.

NEXAFS изследванията върху структури от Gly и ASW, адсорбирани върху  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  при 100 K, включват и адсорбцията на Gly върху ASW(100 ML)@ $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ . Върху водния слой бяха адсорбирани 5 ML, 10 ML and 30 ML от Gly и NEXAFS спектрите от така получените слоеве са представени на Фиг. 18. Вижда се, че спектрите от 5 ML и 10 ML Gly съдържат сигнали както от ASW, така и от глициновото покритие. При тези покрития от Gly ивиците A, B и C, характерни за чисти мултислоеве от ASW са добре различими и не показват значителни разлики в интензитета в сравнение със спектър на чиста кондензирана вода. Това наблюдение ни

позволи да заключим, че структурата на 100 ML ASW филми не търпи забележима промяна след адсорбцията на глицин. т.е. веднъж формирана, мрежата от Н-връзки в тези дебели слоеве от ASW не се влияе от глициновите молекули. От представения на същата фигура диференциален спектър се вижда, че и Gly е в преобладаваща цвистерйонна конфигурация. Последния спектър е сходен със спектъра от 30 ML глицин отложени върху ASW(100 ML)@AlO<sub>x</sub>/NiAl(110). И двата спектъра съдържат силен π\*-резонанс при 532.5 eV дължащ се на преход на O1s електрони на C=O π\*-орбитали от депротонирани COO<sup>-</sup> групи на Gly в цвистерйонна форма и за разлика от спектъра на Gly адсорбиран върху ASW(100 ML)@Gly(30 ML), сигнал при 535.8 eV (преход O<sub>1s</sub>→π\*, свързан с наличието на протонирани карбоксилни групи (COOH) в молекулите на глицина) не се наблюдава. Това доказва, че химичната структура на Gly върху ASW(100 ML)@AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) е предимно цвистерйонна, докато върху ASW(100 ML)@Gly(30 ML)-неутрална. Имайки предвид факта, че Gly в кондензирано състояние е в цвистерйонна форма, представените по-горе резултати водят до предположението, че особеностите в морфологията на системата ASW(100 ML)@Gly(30 ML) възпрепятства формирането на Н-връзки между адсорбираните глицинови молекули, което води до присъствието на значителни количества Gly в неутрална форма.

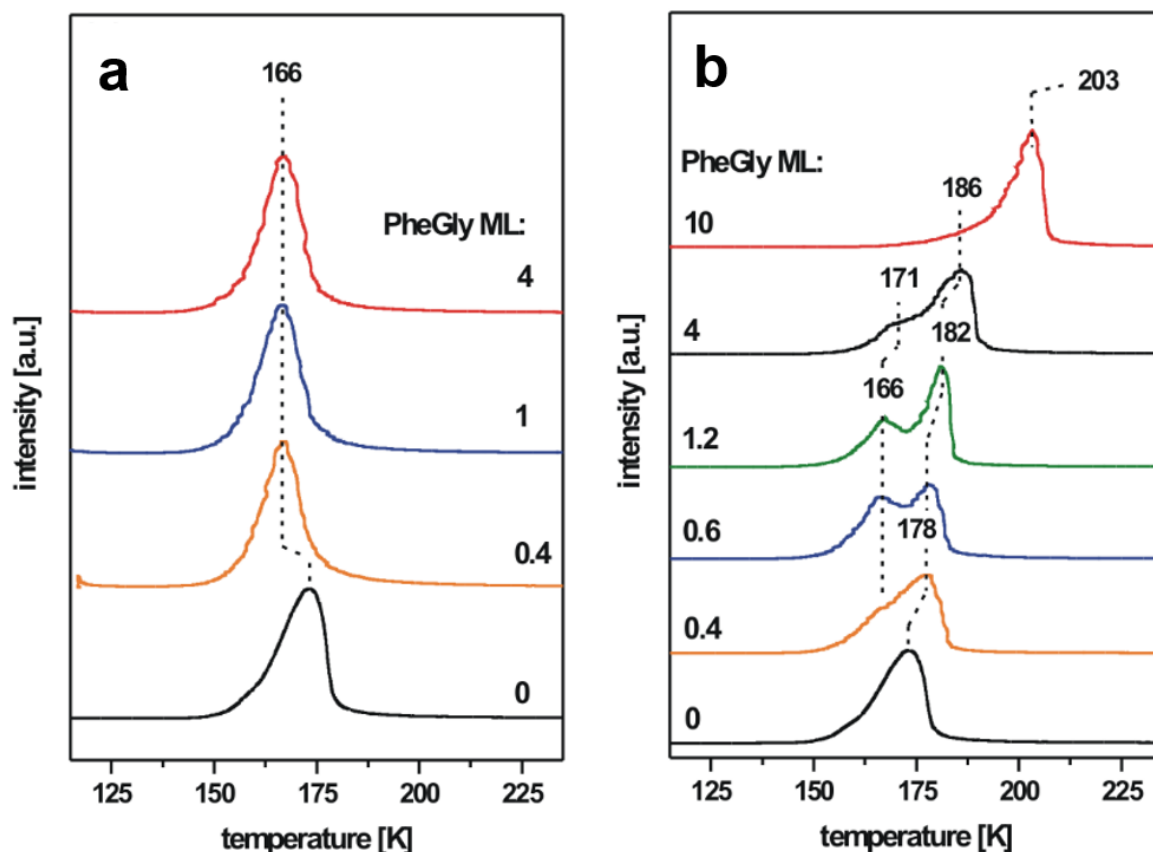
Подобно на наблюдаваните радиационни ефекти при фотоемисионните измервания на покрития от Gly върху AlO<sub>x</sub>/NiAl(110), и в системата Gly-ASW бяха регистрирани радиационно-предизвикани промени в структурата на нанослоевите при продължително облъчване със синхротронна радиация по време на NEXAFS и XPS измервания. Измененията в състава на ко-адсорбирани филми от Gly и ASW бяха проучени посредством непрекъснатото им облъчване с “мека” рентгенова радиация (610 eV) в продължение на 60 min. Изследвани бяха два филма с различни количества кондензирана при 90 K H<sub>2</sub>O: 6 ML Gly+10 ML ASW и 6 ML Gly+60 ML ASW. Въз основа на анализа на C1s, N1s и O1s XPS, както и на UPS спектрите, снети от облъчени с различна продължителност филми, стана ясно, че промените в XPS спектрите са много подобни на вече наблюдаваните изменения във фотоемисионните ивици на облъчен с немонохроматизирано рентгеново лъчение (Al Kα, 1486.6 eV, 360 min) глицинов филм. Накратко, отново бе регистрирано: (i) късането на връзката α-C-COOH и отделянето на CO<sub>2</sub>, (ii) късането на връзката C-N и отделянето на NH<sub>2</sub>, (iii) обогатяване на повърхността на филмите с въглеродородни остатъци от разлагането на Gly. Също така, направените UPS спектри ясно показаха изстъняване на филма 6 ML Gly+10 ML ASW поради радиационно предизвиканата загуба на H<sub>2</sub>O, както и появата на OH<sup>-</sup> групи по повърхността на 6 ML Gly+60 ML ASW. Експериментално не беше регистрирано взаимодействие между фрагментите на разложените глицинови молекули и водата/OH<sup>-</sup>-групите в облъчените слоеве. Направено бе заключението, че разлагането на Gly под въздействието на рентгеновата радиация намалява с увеличаване на количеството ASW в ко-адсорбираните слоеве. Степента на разлагане на Gly е около 30% по-голяма в системата 6 ML Gly+10 ML ASW отколкото в слоевете 6 ML Gly+60 ML ASW.



## I.6. Взаимодействия в наноразмерни филми от PheGly и ASW ( $\Theta_{ASW} \leq 50$ ML)

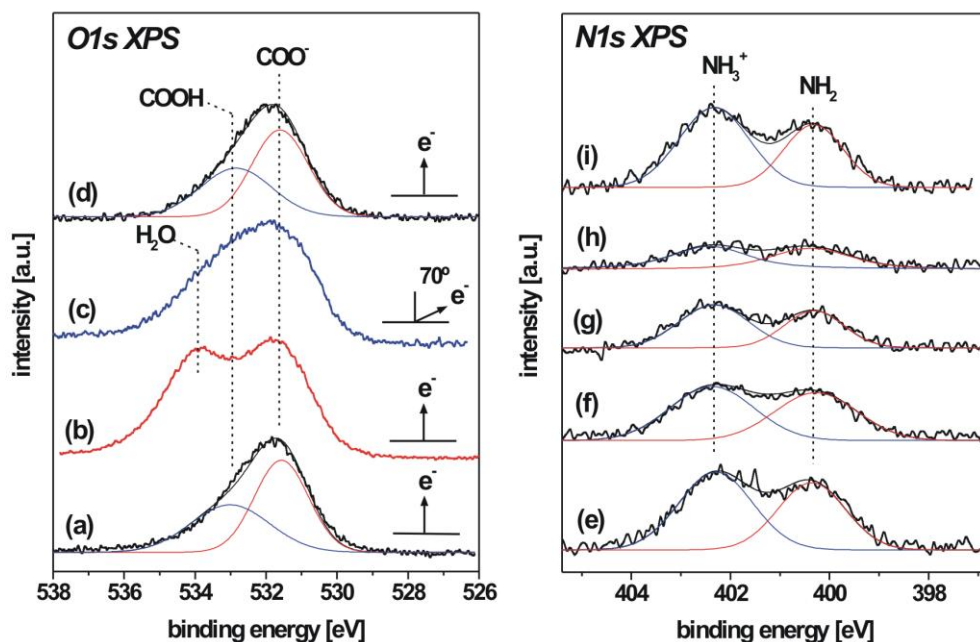
Резултатите от този раздел са представени в публикация B20

Относно системата PheGly-ASW, използваните повърхностно-чувствителни техники за изследване на взаимодействията бяха TPD и XPS. **Основната задача беше да се установи дали заместването на водорода в молекулата на Gly с фенолова група оказва влияние върху установените в раздел I.4 и I.5 взаимодействия в системата аминокиселина-ASW.** Първоначално бе изследвано влиянието на различни количества PheGly, ко-адсорбирани с 50 ML ASW върху  $AlO_x/NiAl(110)$  при 110 K. Серия от  $H_2O$  TPD спектри от смесените филми е представена на Фиг. 19а. Както се вижда, присъствието на 0.4 ML PheGly води до появата на симетричен десорбционен пик с максимум отместен към по-ниска температура (166 K) в сравнение с максимума на пика на десорбция на 50 ML ASW (173 K). С увеличаване на количеството ко-адсорбиран PheGly, TPD спектрите не търпят забележима промяна. Наблюдаваната на Фиг. 19а десорбционна картина е напълно сходна с десорбцията на  $H_2O$  от ко-адсорбирани Gly+ASW филми (вж. Фиг. 12b). Това ни даде основание да направим извода, че както и при Gly, прегрупирането на водородните връзки, необходимо за кристализацията на ASW е частично затруднено в присъствието на PheGly и десорбцията на  $H_2O$  става главно от аморфно-подобна повърхност.



**Фиг. 19.** (a)  $H_2O$  TPD спектри от 50 ML ASW, ко-адсорбирани с различни количества PheGly. (b)  $H_2O$  TPD спектри от 50 ML ASW, покрити с различни количества PheGly.

На Фиг. 19b са показани TPD спектрите на десорбция на H<sub>2</sub>O от слоеве получени след адсорбция на различни количества PheGly върху 50 ML ASW (PheGly@ASW(50 ML)). Отново, както и при системата PheGly+ASW, десорбционните спектри показват голяма близост с TPD кривите на слоеве от системата Gly@ASW. Накратко, термодесорбционните криви показват различия със спектъра от 50 ML ASW още след адсорбцията на 0.4 ML PheGly-появяват се два пика (при 166 K и 178 K), като с увеличаване на количеството PheGly спектрите постепенно се отместват към по-високи температури на десорбция. Естествено и логично, интерпретацията на тези ефекти е същата, като при десорбционните резултати в системата Gly@ASW: при малки покрития от PheGly, десорбцията на H<sub>2</sub>O става главно от аморфно-подобна повърхност поради затруднената кристализация на ASW в присъствието на аминокиселината; при по-големи покрития, непрекъснатите слоеве от PheGly служат като бариера за десорбцията на H<sub>2</sub>O, докато PheGly молекули не станат подвижни и не се отворят канали за десорбция на водните молекули. Последното е добре илюстрирано посредством TPD спектъра от PheGly(10 ML)@ASW(50 ML). Както се вижда, десорбцията на вода от тези слоеве протича под формата на ясно изразен пик при сравнително висока температура от 203 K.



**Фиг. 20.** Лява част: (a) O1s XPS спектър от PheGly(4 ML)@AlO<sub>x</sub>/NiAl(110) при 110 K; ъгъл на детектиране на фотоемисионния сигнал от пробата от 90°. (b) O1s XPS спектър от of 4 ML PheGly, ко-адсорбирани с 50 ML ASW; ъгъл на детектиране на фотоемисионния сигнал от пробата от 90°. (c) като (b), ъгъл на детектиране на фотоемисионния сигнал от пробата от 20°. (d) O1s XPS спектър от 4 ML PheGly върху 50 ML ASW. Дясна част: N1s XPS спектри от (e) 4 ML PheGly ко-адсорбирани с (f) 10 ML, (g) 30 ML и (h) 50 ML ASW при 110 K. (i) N1s спектър от 4 ML PheGly върху 50 ML ASW. Спектрите са снети при ъгъл на детектиране на фотоемисионния сигнал от пробата от 90°.

TPD резултатите от Фиг. 19, както и тяхното обяснение, бяха потвърдени от проведените XPS измервания. На Фиг. 20 са сравнени O1s XPS спектрите на PheGly(4

ML) $@\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ , 4 ML PheGly+50 ML ASW (снети при два ъгъла на детектиране на фотоемисионния сигнал-90° и 20°), както и на PheGly(4 ML) $@\text{ASW}(50 \text{ ML})$ . В спектъра от чист фенилглицин се наблюдават два пика при 531.6 eV и 532.9 eV. По-ниско енергетичния компонент се дължи на кислородни атоми от депротонирани карбоксилни групи ( $\text{COO}^-$ ) от PheGly молекули в цвистерйонна конфигурация [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{NH}_3^+)(\text{COO}^-)$ ], докато компонента при 532.9 eV е указание за присъствието на протонирани карбоксилни групи ( $\text{COOH}$ ) от неутрални [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{NH}_2)(\text{COOH})$ ] молекули. И в двата спектъра от 4 ML PheGly+50 ML ASW се наблюдава появата на сигнал при 534 eV, дължащ се на фотоемисия от кислородните атоми на водата. Вижда се, че в спектъра снет при 20° фотоемисионен сигнал (засилена повърхностна чувствителност на метода) компонента на водата отслабва по интензитет. Този резултат показва, че подобно на системата Gly+ASW, така и при PheGly+ASW, се наблюдава натрупване на молекулите на аминокиселината в близост до повърхността на ко-адсорбираните филми. Очевидно, както и глициновите молекули, PheGly показва хидрофобно поведение, водещо до формирането на по-нискоенергетична повърхност ( $\lambda_{\text{ASW}} > \lambda_{\text{PheGly}}$ ) в ко-адсорбирани филми. Фазовото разделяне в системата PheGly+ASW се потвърждава и от представените на Фиг. 20 N1s XPS спектри, които демонстрират общо намаление на интензитета на N1s сигнала със само 65% (чист филм от PheGly $\leftrightarrow$ 4 ML PheGly+50 ML ASW), въпреки преобладаващото количество на  $\text{H}_2\text{O}$  във филма. Освен това, отношението на интензитетите на двата компонента при 400.8 eV ( $\text{NH}_2$  групи) и 402.8 eV ( $\text{NH}_3^+$  групи) не търпи промяна с увеличаване на количеството ко-адсорбирана вода, което е индикация за липсата на промяна в химическата структура на PheGly в присъствието на  $\text{H}_2\text{O}$ .

Евентуалните химически промени във фенилглициновите слоеве отложени върху ASW (PheGly(4 ML) $@\text{ASW}(50 \text{ ML})$ ) също бяха изследвани с мощта на O1s и N1s XPS спектроскопия и съответните спектри са показани на Фиг. 20. Както се вижда, спектрите от слоевете PheGly $@\text{ASW}$  са напълно идентични със спектрите от PheGly(4 ML) $@\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$ , което води до заключението, че буферния слой от ASW не предизвиква промяна в конфигурацията на фенилглициновите молекули. Също така, липсата на фотоемисионен пик от кислородните атоми на водата в O1s спектъра доказва формирането на непрекъснат слой от PheGly върху филма от кондензирана вода.

По-горе представените експериментални резултати показват пълно сходство с десорбцията на  $\text{H}_2\text{O}$  и морфологията на филмите от вече разгледаните в раздел I.4 наноразмерни филми от Gly и ASW ( $\Theta_{\text{ASW}} \leq 50 \text{ ML}$ ). Ето защо, направените вече заключения за взаимодействията в системите Gly $@\text{ASW}$  и Gly+ASW са валидни и за същите системи с участието на PheGly. Може да се направи извода, че замаяната на водородния атом в глициновата молекула с фенилова група не оказва съществено влияние върху взаимодействията между слоевете от аминокиселина и ASW. Единствената установена от нас разлика между нанослоевите от Gly-ASW и PheGly-ASW е в термичното им поведение и касае поведението на аминокиселинните слоеве. По-конкретно, въпреки че при адсорбцията на Gly и PheGly върху чисти повърхности от  $\text{AlO}_x/\text{NiAl}(110)$  се наблюдава формирането както на моно-, така и на мултислой, то след десорбцията на водата от системите Gly-ASW и PheGly-ASW, аминокиселините

остават адсорбирани върху оксидната повърхност по различен начин. TPD спектъра на PheGly показва отново формирането на моно- и мултислой, докато при Gly се наблюдава TPD сигнал само от 3D кълстери и мултислоеве.

## II. STXM МИКРОСКОПИЯ И $\mu$ -СПЕКТРОСКОПИЯ НА ПОЛИМЕРНИ МИКРОКОНТЕЙНЕРИ

### II.1. Използвана апаратура и експериментални техники

*Резултатите от този раздел са представени в публикации B11 и B14*

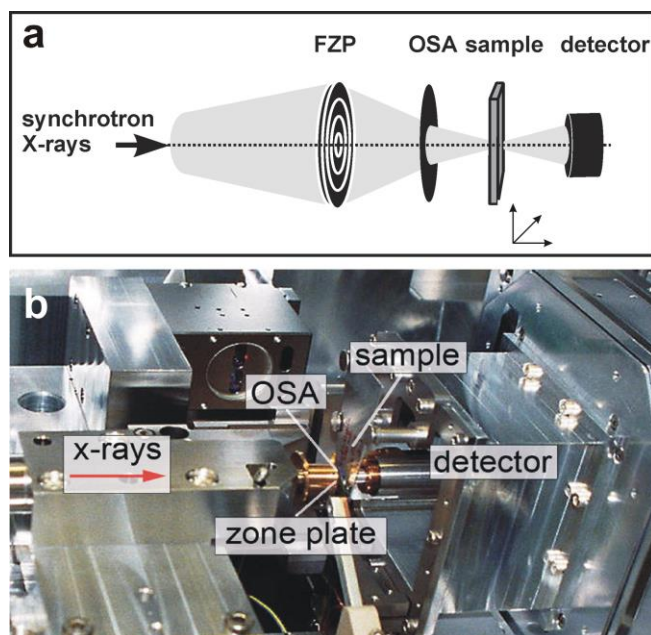
Синхротронно-базираната сканираща трансмисионна рентгенова микроскопия/микроспектроскопия (STXM) е сравнително нова аналитична техника за изследване на кондензираната материя. Методът съчетава възможностите на NEXAFS спектроскопията с двуменсионална (2D) микроскопия с пространствена разделителна способност от  $\sim 40$  nm. В STXM се анализират тънки образци, които се облъчват със синхротронни рентгенови лъчи, фокусирани посредством Френелови лещи (FZP). Интензитета на преминалата светлина се измерва с детектор (напр. фотоумножител), поставен зад пробата. По-високите порядъци на дифракциралата светлина се филтрират с помощта на бленда (order sorting aperture, OSA), разположена между FZP и пробата. Принципа на STXM е представен схематично на Фиг. 21. Пробите са с дебелина под 100 nm, поставени върху  $\text{Si}_3\text{N}_4$  мембрана или TEM решетка. 2D изображения на пробите се получава при растерно сканиране ( $x$ ,  $y$ ,  $z=\text{const}$ ) на образеца, монтиран на пиезо-задвижен наноскенер. Контраста на получените изображения се дължи на вариациите в химичния състав и дебелината на пробата, като абсорбцията на рентгеновите лъчи се основава на закона на Lambert-Beer:

$$I_{\text{trans}}(\mathbf{r}) = I_0 \exp(-\mu(\mathbf{P}, E, Z)t(\mathbf{r})),$$

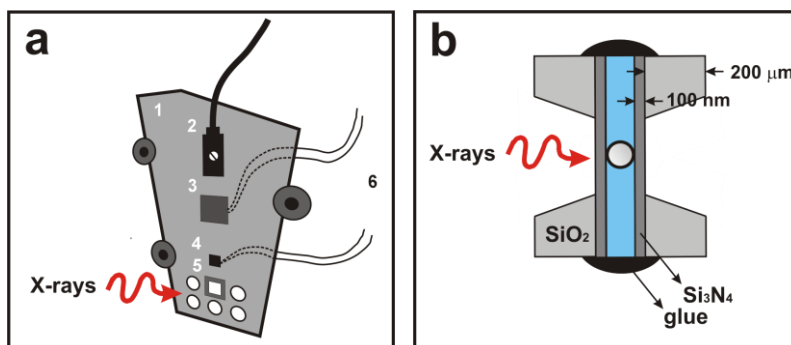
където  $I_0$  and  $I_{\text{trans}}(\mathbf{r})$  са интензитетите на падащата и преминалата рентгенова светлина при разстояние до пробата  $r$ ,  $\mu$  е абсорбционния коефициент, зависещ от поляризацията на лъчението ( $P$ ), енергията ( $E$ ) и химичния състав ( $Z$ ). Дебелината на пробата се дава с  $t(r)$ .

STXM изследванията, описани във втората част на Дисертационния труд, са проведени на PolLux-STXM (вж. Фиг. 21b) в швейцарския синхротрон Swiss Light Source (SLS) към Paul Scherrer Institut. Цикличния ускорител на SLS работи при 2.4 GeV, което осигурява постоянен електронен лъч от  $400 \pm 1.5$  mA. PolLux-STXM използва линейно поляризирана рентгенова светлина от диполен магнит, което осигурява поток на лъчи в интервала между 200 eV и 1200 eV (мека рентгенова радиация). Измерванията на PolLux-STXM могат да се провеждат или в среда от He при атмосферно налягане, или под вакуум ( $10^{-6}$  mbar). За температурно-зависимите измервания на полимерни микроконтейнери бе конструиран и използван температурно-контролиран Al държач за мембраните от  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Фиг. 22a). Към Al тяло са прикрепени медни жици, позволяващи охлаждането на образците с течен азот. Нагриването е съпротивително, а температурата се отчита посредством Pt100 температурен сензор,

разположен близо до пробите. Постигнатата температурна стабилност е по-добра от 0.2 °C, докато действителната температура на образеца би могла да се различава от измерваната с няколко градуса, поради ограничената термична проводимост на мембраната от  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



Фиг. 21. (a) Принципна схема и (b) снимка на основните елементи на PolLux STXM.



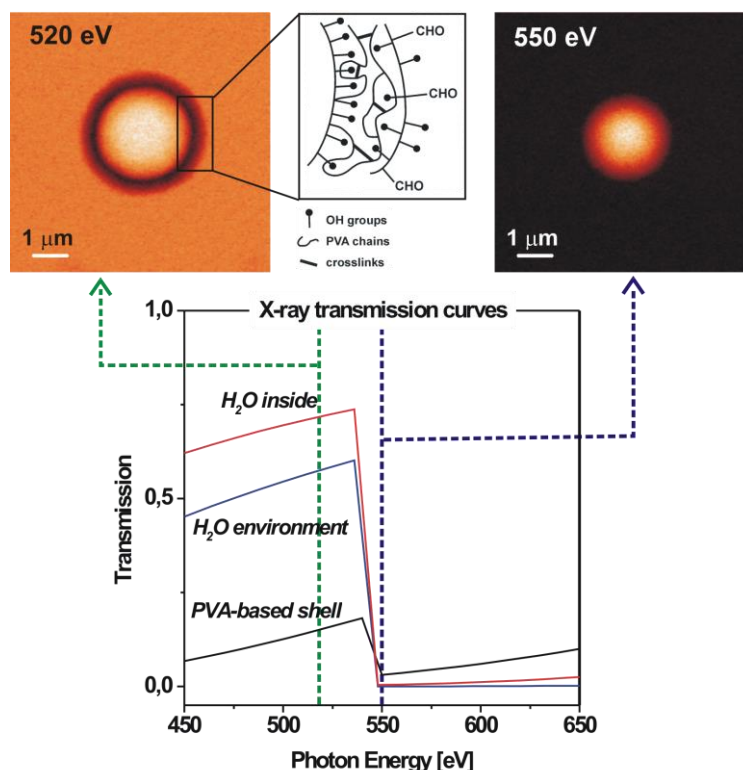
Фиг. 22. (a) Схема на установката за температурно-зависими измервания. (1) Al държач с шест дупки за образците; (2) медни жици, свързани към дюар с течен азот; (3) резистор; (4) Pt100 сензор; (5) мембрана от  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (6) захранване. (b) Схема на “водна клетка”.

Измерванията на PVA-базирани микрохурчета (МВ) и микрокапсули (МС) бяха проведени във водна среда при енергии на падащия рентгенов лъч между C1s и O1s абсорбционни ръбове (284 eV-530 eV). В този енергиен диапазон водната среда е силно пропусклива за рентгеновото лъчение в сравнение с полимерните мембрани на изследваните микрообекти. In-situ изследванията бяха осъществени в т. нар. “водни клетки”, състоящи се от две плътно залепени 100 nm мембрани от  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , между които се намира  $\sim 1 \mu\text{L}$  водна суспензия от МВ или МС. Схема на “водна клетка” е представена на Фиг. 22b.

## II.2. STXM микроскопия и $\mu$ -спектроскопия на PVA-базирани микромехурчета (МВ) и микрокапсули (МС)

Резултатите от този раздел са представени в публикации A1, B9, B11, B12, B14, B18 и C27

Наскоро бе съобщено за нов тип PVA-базирани микромехурчета и микрокапсули с потенциал за биомедицински приложения [53-55]. Стабилни въздушно-изпълнени МВ се получават чрез омрежване на функционализиран с алдехидни групи PVA на фазовата граница вода/въздух. Алифатните групи на границата въздух-полимерна обвивка-вода са разположени от страна на въздушното ядро, докато хидроксилните групи сочат към водната фаза (вж. скицата на Фиг. 23). Според CLSM анализа на флуоресцентно белязани МВ, външния диаметър на микромехурчетата варира от 3 до 9  $\mu\text{m}$ , а средната дебелина на обвивката е 0.9  $\mu\text{m}$  [54]. Превръщането на МВ до пълни с вода МС се постига посредством обработка на микромехурчета с диметил сулфоксид (DMSO) и последващо изплакване с вода. CLSM анализа на тези частици показва среден диаметър от 6  $\mu\text{m}$  и полимерна обвивка с дебелина от 1  $\mu\text{m}$  [54]. Разпределението по размер, биосъвместимостта и голямата стабилност във водна среда са свойствата, които правят тези МВ и МС подходящи кандидати за използване като мултифункционални устройства за медицински анализи и терапевтични цели.



**Фиг. 23.** STXM изображения на МВ във водна среда получени при 520 eV and 550 eV рентгеново лъчение. Показана е и структурата на PVA-базирана мембрана на МВ. Долната част на фигурата представя изчислените рентгено-трансмисионни криви около O1s абсорбционен ръб за PVA-базирана мембрана на МВ, вода и вода в сърцевината на МВ. Прекъснатите линии обозначават енергиите, при които са снети STXM изображенията (520 eV and 550 eV, съответно).

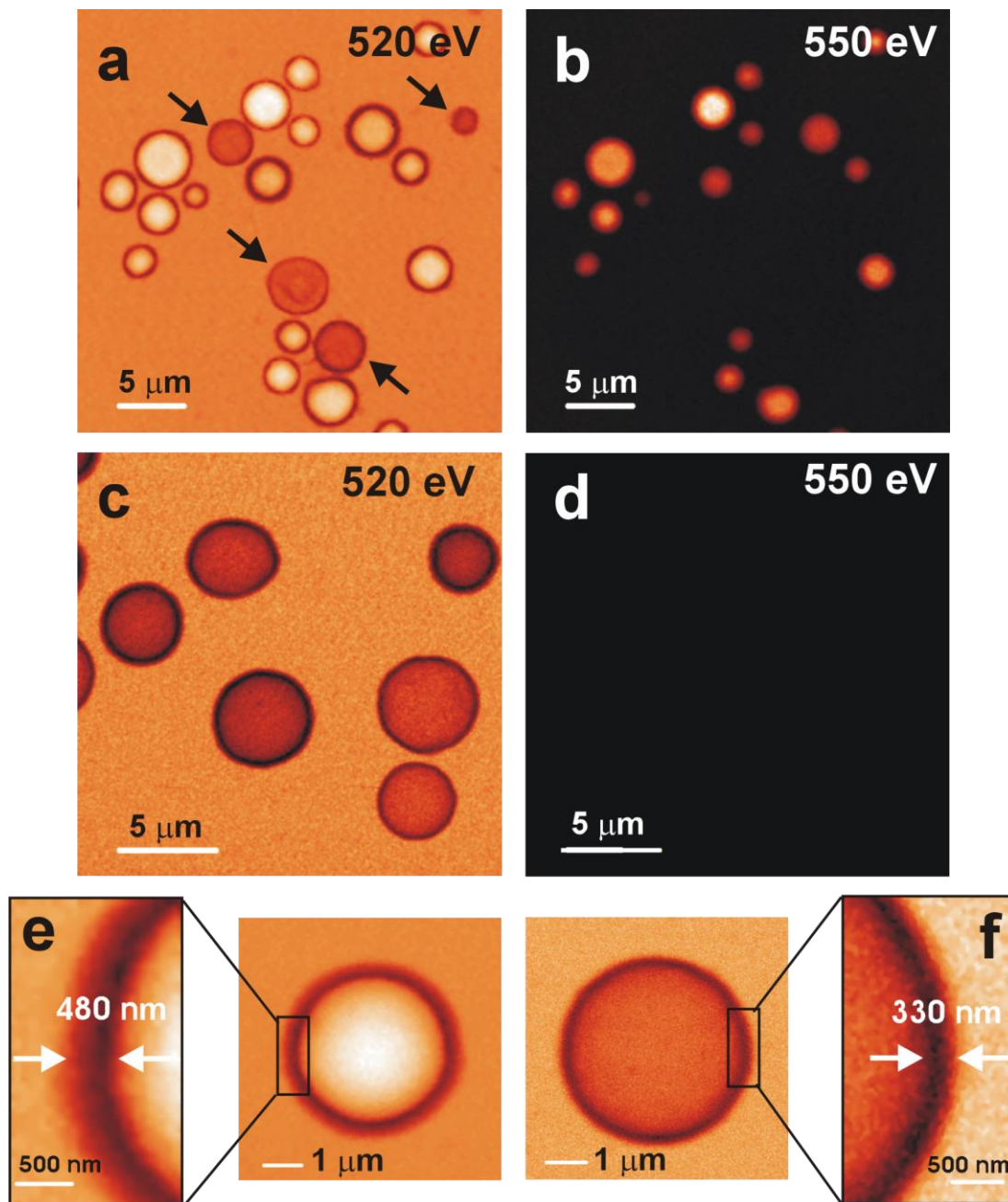


Основният проблем при използването на МВ в медицинската практика е тяхната колоидна стабилност, т.е. продължителността на задържане на въздуха във вътрешността на полимерните частици във водна среда. ***Представените в този раздел in-situ STXM изследвания върху състава и микроструктурата на на PVA-базирани МВ са в съответствие с поставената задача: оценка за възможностите и развитие на метода за получаването на качествена и количествена информация за състоянието на полимерните мембрани във водна среда.*** STXM изображения на МВ във водна клетка, снети съответно при 520 и 550 eV (т.е. под и над O K-ръб) са представени на Фиг. 23. За да се разбере разликата в контраста на двете изображения, трябва да бъдат изчислени и сравнени коефициентите на поглъщане за различните компоненти в пробата. На Фиг. 23 са сравнени рентгеновите трансмисионни криви в региона на кислородния K-ръб за четирите компонента във водната клетка, т.е. водната среда, PVA обвивката на МВ и водното съдържание на МВ с разрушена обвивка. Абсорбцията на рентгенови лъчи от капсулирания в МВ въздух е почти незначителна и тази крива не е показана на графиката. За изчисленията бяха ползвани табличните стойности за коефициентите на абсорбция [56] и допускатки перфектен МВ с диаметър 5  $\mu\text{m}$ , мембрана с дебелина 1  $\mu\text{m}$  и съответно водно съдържание от 3  $\mu\text{m}$ . От тези криви става ясно, че STXM изображението при 520 eV показва PVA мембраната на МВ, тъй като абсорбцията на рентгеновото лъчение от водата и въздуха е малка в сравнение с тази на въглеродния материал. Над O K-ръб (550 eV) водата и PVA силно абсорбират рентгеновото лъчение, докато въздуха показва приблизително един порядък по-малка абсорбция. Следователно, вътрешността на изпълнените с въздух МВ се явява светла на STXM изображенията поради по-малката оптична плътност. STXM изображения на няколко МВ във водна клетка при 520 и 550 eV са сравнени на Фиг. 24а,b. Както може да види, микромехурчетата, посочени със стрелка, показват много малък контраст в изображението при 550 eV и са практически неразличими на фона на водата. Според рентгеновите трансмисионни криви се касае за МВ с повредени мембрани, чиято вътрешност е изпълнена с вода и те стават неразличими от водната среда при 550 eV.

STXM изображения на МС във водна среда снети при 520 eV и 550 eV са представени на Фиг. 24с,d. Изображението при 520 eV отново показва PVA мембраните на полимерните капсули. Не е изненадващо, че за разлика от микромехурчетата, в изображението снето при 550 eV не се наблюдава абсорбционен контраст. Това се дължи на липсата на въздух във вътрешността и силната абсорбция на рентгеновото лъчение от водата вътре, и извън МС. По този начин, вариациите в абсорбционния контраст на STXM изображенията под и над O K-ръб предоставят пряко доказателство за състава на МВ. Това ни позволи да осъществим прецизно проучване на стабилността на МВ във водна суспензия. STXM наблюденията върху 200 микромехурчета във водна среда показва, че след 6 месеца на съхранение, 54% от тях са все още изпълнени с въздух.

Бяха демонстрирани и възможностите на STXM метода за in-situ ултраструктурно охарактеризиране на полимерните мембрани. Например, STXM анализ на дебелината на мембраните на МВ и МС във водна среда е представен на Фиг. 24е,f. Мембраните имат дебелина 480 nm и 330 nm, съответно. От приведенния пример става ясно, че STXM техниката демонстрира много по-висока разделителна способност

от CLSM, даваща средна дебелина от 0.9  $\mu\text{m}$  и 1  $\mu\text{m}$  за MB и MC, съответно [54]. Това се обяснява с по-ниската резолюцията от около 180 nm при CLSM, в сравнение с дифракционно ограничената пространствена разделителна способност на STXM от  $\sim 40$  nm.



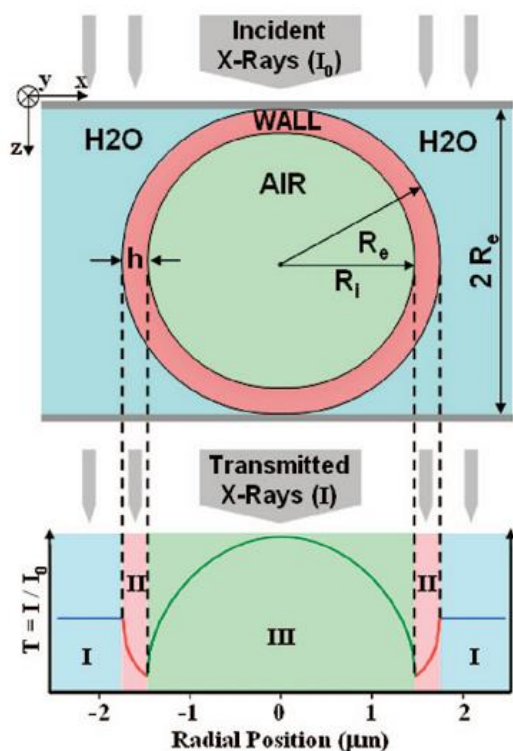
**Фиг. 24.** STXM изображения на MB във водна среда получени при (a) 520 eV and (b) 550 eV рентгеново лъчение. Стрелките обозначават разрушените мембрани на изпълнени с вода частици. STXM изображения на MC във водна среда получени при (a) 520 eV and (b) 550 eV рентгеново лъчение. (e) and (f) показват уголемени изображения на полимерни мембрани на MB и MC, съответно.



Разработена бе и математическа процедура за количествен анализ на полимерните мембрани посредством фитване на експериментално получените рентгено-трансмисионни радиални профили на МВ с кубична радиална абсорбционна функция. Накратко, моделът е базиран на израза на Lambert-Beer за трансмисията на монохроматично рентгеново лъчение през трикомпонентната система капсулиран въздух-PVA мембрана-водна среда:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-k_{(\theta,E)Water} D_{Water} - k_{(\theta,E)Shell} D_{Shell} - k_{(\theta,E)Air} D_{Air}}$$

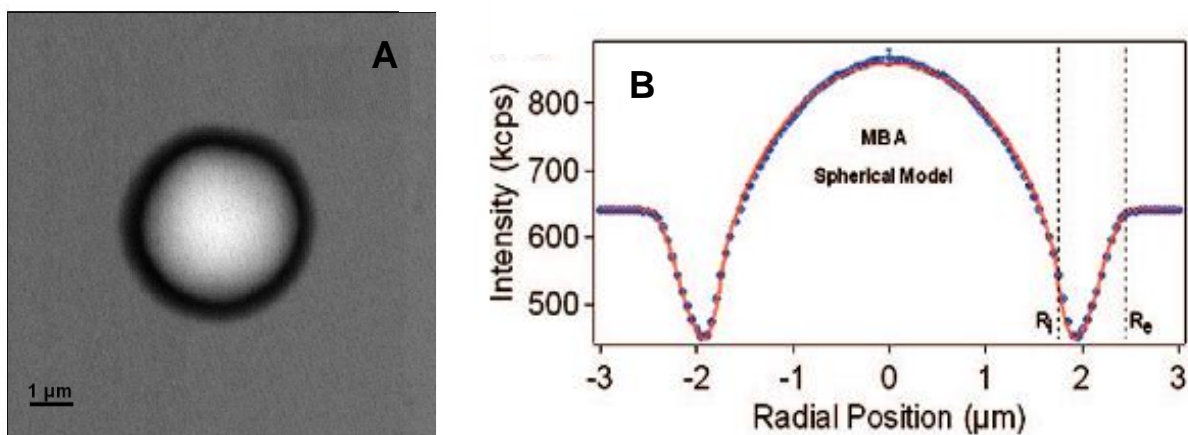
където  $I$  и  $I_0$  са интензитетите на преминалата и падащата рентгенова светлина,  $k_{(\theta,E)}$  е абсорбционния коефициент, зависещ от химическия състав на веществото ( $\theta$ ) и енергията на лъчите ( $E$ ), а  $D$  е дебелината на абсорбиращото вещество. Също така, разработения модел предполага сферична полимерна мембрана, намираща се между две мембрани от  $Si_3N_4$ , с външен радиус  $R_e$ , вътрешен радиус  $R_i$  и съответно дебелина  $h = R_e - R_i$ . Схематично изображение на модела е представен на Фиг. 25.



**Фиг. 25.** Схема на МВ, поставена между две мембрани от  $Si_3N_4$  във “водна клетка”. Представен е и съответния радиален трансмисионен профил.

На Фиг. 26 е представено STXM изображение на МВ и съответния резултат от фитването на радиалния трансмисионен профил. В Таблица 1 са представени и получените вследствие на моделирането данни за радиуса на МВ, дебелината на мембраната и абсорбционните коефициенти на изследваната трикомпонентна система. Така получените физични параметри за МВ се отличават с точност, непостигана до този момент от друга аналитична техника. Разработения модел успешно бе приложен и за определяне на физичните параметри на деформирани между мембраните от  $Si_3N_4$  микромехурчета. Последното разширява възможностите на метода за всякакъв вид експериментални условия. Процедурата може да се използва за ултраструктурни in-situ

STXM изследвания и на други мултикомпонентни микрокапсулни материали. Съвсем наскоро, този модел успешно бе използван за количествен анализ на STXM изображения на термочувствителни микрогелни частици във водна среда [57].



**Фиг. 26.** (А) STXM изображение на МВ. (В) Радиален трансмисионен профил на МВ от А (символи) и резултат от фитването на профила съгласно предложения модел (крива).

exterior radius (nm)	$2443 \pm 5.0\%$
wall thickness (nm)	$695 \pm 13.0\%$
corner radius (nm)	
$I_0$ (kcps)	$1141 \pm 5.0\%$
mean $k_{\text{wall}}$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$0.201 \pm 15.3\%$
$k_{\text{water}}$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$0.119 \pm 5.0\%$
$k_{\text{air}}$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	0.0017
normalized deviation	0.63%

**Таблица 1.** Физични параметри за полимерната обвивка на МВ, получени в резултат на разработения модел.

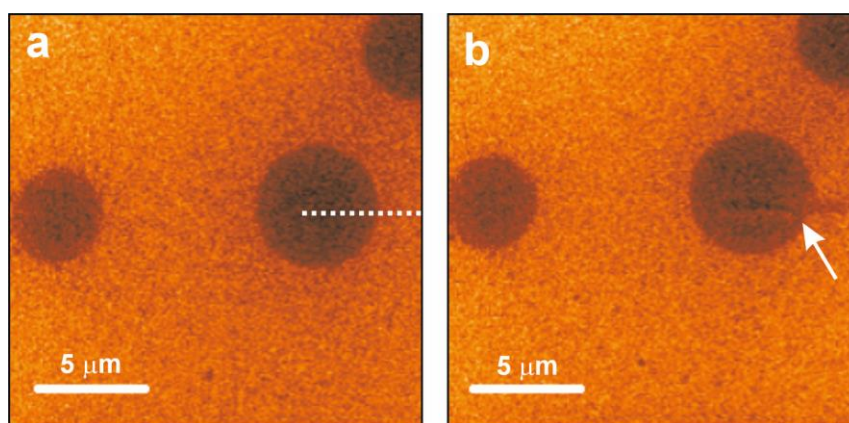
### III.3. Ефекти от рентгеновата радиация върху PVA-базирани МВ във водна среда

*Резултатите от този раздел са представени в публикации B13, B18 и B22*

При изследванията на полимерни материали, STXM не само позволява отлична 2D визуализация посредством абсорбиционен контраст, но също така радиационните ефекти върху органичните проби при този метод са около два порядъка по-слаби отколкото при EELS в TEM [58]. Въпреки това, меките рентгенови лъчи могат да причинят разкъсване на химическите връзки в изследвания образец при продължително излагане на фокусираната светлина. Това води до промени в химическия състав на пробата и/или загуба на маса. Несъмнено е, че ефектите от рентгеновото облъчване трябва да се избягват, тъй като те ограничават разделителна способност на NEXAFS при анализ на химическата структура на материала, и дори могат да доведат до компрометиране на спектроскопските данни. В хода на проведените STXM измервания на МВ и МС във водна среда бе наблюдаван радиационен ефект на промяна в химическата структура на полимерните мембрани при продължително облъчване с

рентгенова радиация. *Задачата бе получаването на детайлна информация за структурните и химическите промени на МВ под влияние на меките рентгенови лъчи (в областите на C1s и O1s абсорбционни ръбове) при условия на стандартен STXM анализ. Бяха проведени изследвания върху измененията на PVA-базираните мембрани на МВ като функция от времето на облъчване. Получените резултати са от значимост при интерпретацията на бъдещи STXM и други рентгено-аналитични данни за PVA и PVA-базирани полимерни материали.*

Първоначално бяха изследвани промените в структурата и състава на индивидуални МВ по време на стандартно линейно сканиране, най-често използвано при NEXAFS  $\mu$ -спектроскопия. Бе проведена серия от четири последователни измервания в областта на C1s абсорбционен ръб (280-320 eV). На Фиг. 27 са представени STXM изображения при 300 eV на необлъчено МВ във “водна клетка”, както и след четвъртия линейен скан. На фигурата е посочено и мястото на което е извършена серията от линейни сканирования. Ясно се вижда потъмняване на това място, както и промяна в контраста на изображението на МВ. И двата ефекта са свързани с отлагането на органична материя, в резултат на радиационно-предизвиканото разрушаване на полимерната мембрана. Направените изчисления показват, че след първия скан абсорбираната от МВ доза радиация е  $19.6 \pm 2.0$  GGy, като след останалите три скана тази стойност възлиза на  $\sim 15$  GGy. Тези резултати сочат, че по-голяма част от рентгено-инициираното разрушаване на полимерната мембрана става още след първото линейно сканиране на МВ.

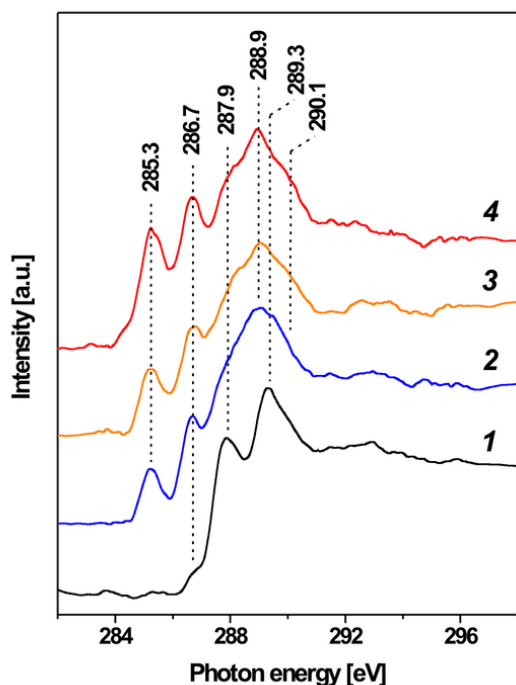


**Фиг. 27.** (a) STXM изображение при 300 eV на МВ във водна среда и (b) след провеждането на серия от четири линейни сканирования (обозначено с прекъснатата линия) в областта на C1s абсорбционния ръб.

Радиационно предизвиканите промени в състава на полимерната мембрана се потвърждават и от  $\mu$ -NEXAFS спектрите, получени в резултат на четирите скана (Фиг. 28). Резонансите в C1s NEXAFS спектъра на неразрушеното МВ могат да се интерпретират както следва: пиковите при 287.9 eV и 289.3 eV са свързани с C1s  $\rightarrow \pi^*_{C-H}$  и C1s  $\rightarrow \sigma^*_{C-O}$  преходи от C-OH връзките в молекулите на PVA, докато рамото при 286.7 eV произлиза от въглеродните атоми (C1s  $\rightarrow \pi^*_{C=O}$  преходи) от алдехидните групи в мембраните. Видно е, че още след втория скан промените в NEXAFS спектъра са

значителни: интензитета на горепосочените резонанси намалява, като същевременно се появяват нови сигнали при 285.3, 288.9 и 290.1 eV. След всеки следващ скан интензитетите на последните резонанси, както и на този при 286.7 eV, се увеличават. Тези спектрални промени са интерпретирани като следствие от появата на карбонилни групи (сигнал при 286.7 eV), частици с ненаситени C=C и C=O връзки (сигнали при 285.3 eV and 290.1 eV), както и на COOH групи (сигнал при 288.9 eV) в резултат на взаимодействието между PVA-базираната полимерна мембрана и рентгеновите лъчи.

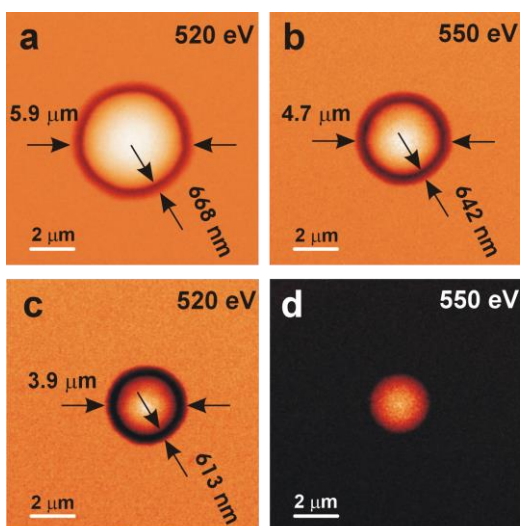
Резултатите от  $\mu$ -NEXAFS спектралния анализ позволява да се направят следните изводи за механизма на разрушаване на полимерните мембрани под въздействие на меките рентгенови лъчи: (i) най-вероятно деградацията протича като серия от свободно-радикалови реакции, инициирани от късането на връзки вследствие на лъчението; (ii) появата на карбонилни групи се дължи на късането на връзките HCO–H and H–COH; (iii) появата на C=C и C=O връзки би могла да се дължи на рекомбинацията на свободни радикали; (iv) COOH групите се формират след окисление на карбонилните групи. Направено е и предположението, че би могло да става и формиране на хидроксилни радикали, вследствие на радиолизата на присъстващата вода, които да участват в процеса на окисление.



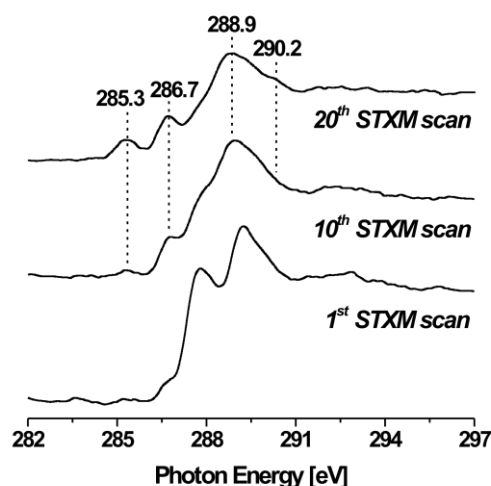
**Фиг. 28.** Серия от четири последователни C1s  $\mu$ -NEXAFS спектри, проследяващи радиационно-предизвиканите химични промени в състава на МВ.

Изследвани бяха и радиационно-предизвиканите промени в PVA-базирани МВ във водна суспензия по време на снемането на 20 последователни STXM изображения при 520 eV енергия на рентгеновия лъч. На Фиг. 29 е показан ефекта от облъчването върху структурата на МВ, като са сравнени изображенията на първоначалното микромехурче с изображенията на същото след 10-ия и 20-ия скан. От представените на фигурата данни ясно личи непрекъснатото свиване на МВ и изтъняване на полимерната мембрана. Трябва да се отбележи, че въпреки тези сериозни промени в размера, абсорбционния контраст на изображението при 550 eV (Фиг. 29d) показва, че след 20-ия скан МВ е все още изпълнено с въздух, т.е. мембраната е запазила целостта си.

Направените изчисления показаха, че по време на целия експеримент микрохурчето е абсорбирано доза от  $3.5 \times 10^5 \text{ eV nm}^{-3}$ . Химическите промени в състава на полимерната мембрана бяха проследени посредством C1s  $\mu$ -NEXAFS. На Фиг. 30 са сравнени спектрите на първоначалното МВ, с тези получени след 10-ия и 20-ия скан. Наблюдаваните промени са сходни с резултатите от  $\mu$ -NEXAFS спектралния анализ на МВ, облъчено с рентгенова светлина в областта на C1s абсорбиционен ръб (вж. по-горе, Фиг. 28), като единствената разлика се състои в по-малкия относителен интензитет на пиковете при 285.3, 286.7, 288.9 и 290.1 eV в спектрите на Фиг. 30. Тази разлика показва по-ниската степен на радиационно-предизвикани изменения в МВ при снемането на изображения при 520 eV в сравнение с тези, получени при линейно сканиране в областта 280-320 eV.



**Фиг. 29.** (a) Първо, (b) 10-то и (c) 20-то STXM изображение на МВ при 520 eV. (d) STXM изображение при 550 eV на МВ, показано на (c).



**Фиг. 30.** C1s  $\mu$ -NEXAFS спектри от МВ, показани на Фиг. 29а-с.

#### II.4. Изследване на лиофилизирани PVA-базирани МВ

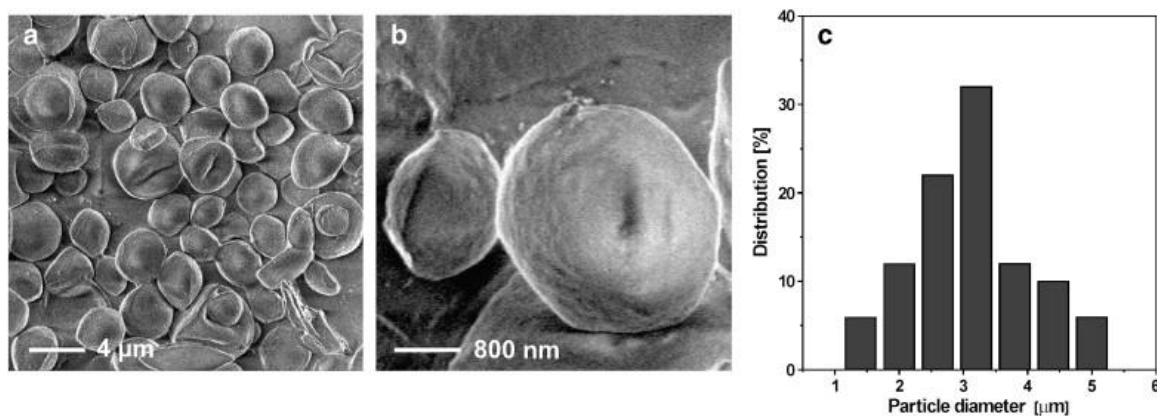
Резултатите от този раздел са представени в публикация B15

Сред основните фактори, определящи приложимостта на микрохурчета за нуждите на тераностиката, е стабилността на полимерните мембрани при дълготрайно съхранение. С цел подобряване на стабилността на PVA-базирани МВ при продължително съхранение бе предложена процедура за лиофилизация на полимерните микрочастици до праховидна форма. Задачата беше посредством STXM микроскопия и  $\mu$ -спектроскопия да се проследят промените в микроструктурата и химичния състав на новополучените МВ в твърдо състояние, както и след последваща рехидратация за възстановяване на функционалността им. На високоскоростно замразяване с течен азот бяха подложени 10 ml водни суспензии на PVA-базирани МВ (диаметър  $4.6 \pm 0.4 \mu\text{m}$ ) с концентрация 10



$\text{gL}^{-1}$ . Втория етап на процедурата включва сублимационно сушене при понижено налягане (30-40 mm Hg) в продължение на три денонощия.

На Фиг. 31 е показано SEM изображение на лиофилизираните МВ. От изображенията се вижда, че повечето от микрочастиците са здрави, с полусферична “шапковидна” форма. Сухите микрочастици притежават гладки хомогенни повърхности (Фиг. 31b), като не се наблюдава наличието на дупки, пори и цепнатини. От направената хистограма на разпределение на частиците по размер (Фиг. 31c) става ясно, че средния диаметър на МВ в сухо състояние е  $3.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$ . Очевидно, в резултат на лиофилизацията размера на първоначалните МВ намалява с около 35%. Този резултат се отдава на факта, че микропорестите мембрани на PVA-базираните МВ съдържат повече от 80 об.% вода, която се отделя при процеса на лиофилизация и това води до свиване на полимерните микрочастици.



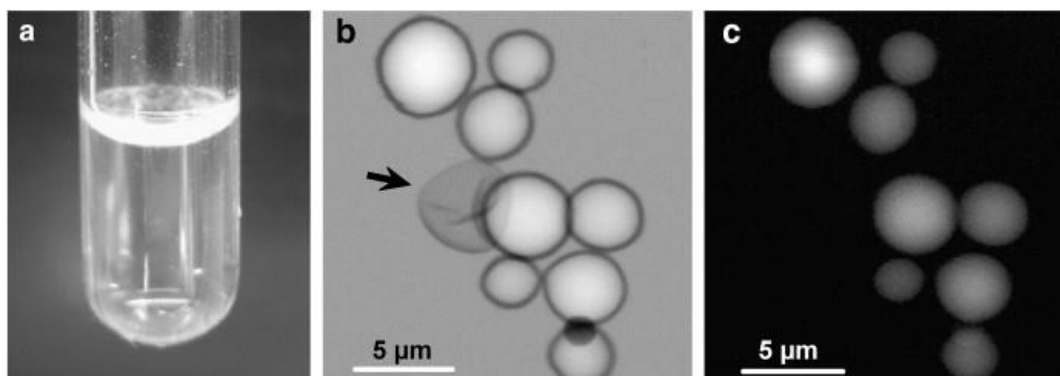
**Фиг. 31.** (a,b) SEM изображения на лиофилизираните МВ в твърдо състояние. (c) Разпределение на микрочастиците по размер.

На следващия етап от изследването, лиофилизираните МВ бяха диспергирани във вода (концентрация на частиците  $\sim 10^{-5} \%$ ) при  $26^\circ\text{C}$ . Снимка на така получената суспензия, след внимателно разклащане за 0.5 h, е показана на Фиг. 32a. Както се вижда, почти всички МВ плуват върху водната повърхност, което е индикация за наличието на капсулиран въздух във вътрешността им. Количествени данни за процеса на рехидратация бяха получени въз основа на STXM микроскопия, проведена при 520 eV и 550 eV (под и над O K-ръб, съответно). Както беше показано по-горе (вж. II.2) вариациите в абсорбционния контраст на STXM изображенията под и над O K-ръб предоставят пряко доказателство за състава на МВ. На представените на Фиг. 32b,c изображения ясно личат осем сферични МВ, които по размер (диаметър  $4.1 \pm 0.5 \mu\text{m}$ ) са идентични с МВ преди лиофилизация. Също така, светлата вътрешност на МВ на изображението при 550 eV свидетелства за наличието на въздух, т.е. процесите на лиофилизация и последваща рехидратация са довели до възстановяване на първоначалната структура на МВ.

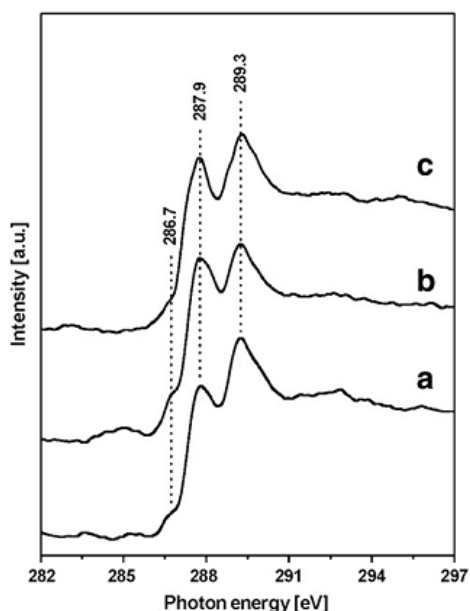
Информация за евентуалните изменения в химическия състав на PVA-базираните мембрани след лиофилизация и рехидратация бе получена посредством C1s  $\mu\text{-NEXAFS}$ . На Фиг. 33 е сравнен спектър на изходните МВ с тези на лиофилизираните сухи МВ, както и на такива след рехидратация. Интепретация на наблюдаваните в

спектрите резонанси е дадена по-горе (вж. II.3). Прави впечатление липсата на енергийно отместване в наблюдаваните пикове, както и голямата прилика във формата и структурата на пиковите. Този резултат позволява да се направи заключението, че процеса на лиофилизация не влияе върху химическия състав на МВ.

На показаното на Фиг. 32 STXM изображение ясно личи тенденцията за агрегиране на рехидратираните МВ. Бе направено предположението, че едно умерено сонифициране на суспензията би разрушило тези агрегати без да се нарушава целостта на полимерните мембрани.



**Фиг. 32.** (a) Фотография на диспергирани във вода лиофилизирани МВ. STXM изображения на рехидратирани МВ при (b) 520 eV и (c) 550 eV.



**Фиг. 33.** C1s  $\mu$ -NEXAFS спектри на МВ преди лиофилизация (a), след лиофилизация (b) и след рехидратация (c).

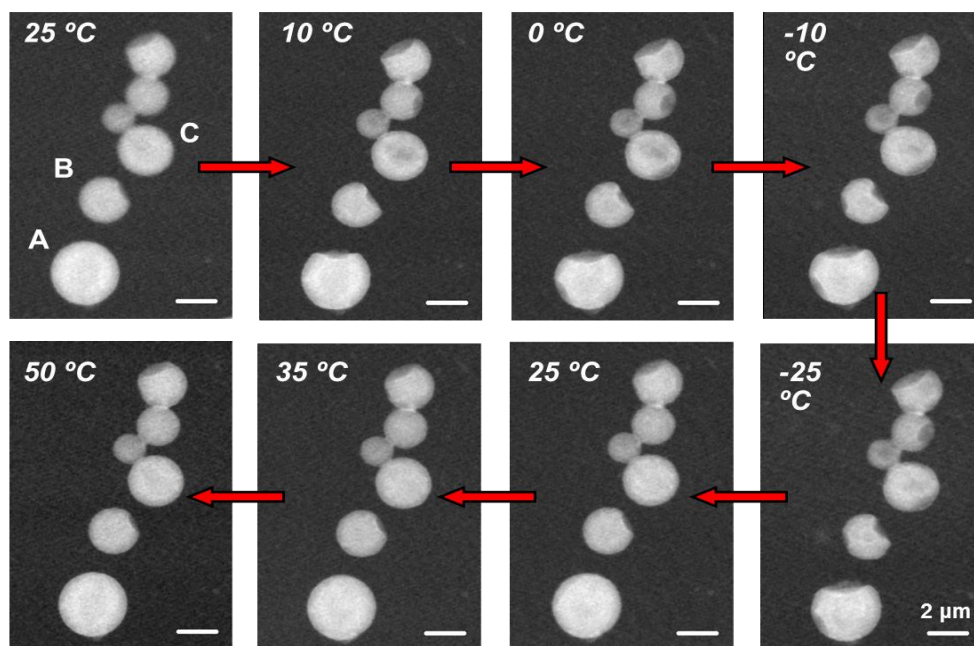
Понастоящем е трудно да бъде посочен механизма на възстановяване на газовата сърцевина на микромехурчетата по време на процеса на рехидратация. За изясняване на този проблем предвиждаме допълнителни изследвания върху PVA-базирани микромехурчета, изпълнени с SF<sub>6</sub> или перфлуоровъглероди. Наличието на флуорни атоми в тези съединения би осигурило достъп до абсорбционния контраст на STXM изображенията при F K-ръб на абсорбция (~697 eV). Последното дава възможност за

спектромикроскопско проследяване на механизма на транспорт на газовете през полимерната мембрана на микромехурчетата във водна среда.

## II.5. Изследване на термочувствителни микрокапсули от типа ядро-обвивка

*Резултатите от този раздел са представени в публикации B8, B10, B18 и C26*

Акумулирането на топлина от слънчева енергия е от съществено значение за практически цели, тъй като генерирането и консумирането на енергия обикновено не съвпада по време. Ефективен метод за съхраняването ѝ е под формата на латентна топлина в топлинните акумулатори, в чиято конструкция са интегрирани материали с промяна на фазовото състояние. За поддържането на постоянна температура в жилищни сгради и офиси, BASF предлага на пазара микрокапсули Micronal<sup>®</sup> (диаметър ~5  $\mu\text{m}$ ), състоящи се от парафиново ядро, обвито от полиакрилна мембрана. Акумулирането на слънчева енергия става за сметка на фазовия преход от твърдо в течно състояние на парафина (смес от n-алкани с температура на топене от ~26 °C) при сравнително високите дневни температури, и отделянето ѝ при прехода от течно в твърдо състояние при по-ниските нощни температури. Микрокапсули Micronal<sup>®</sup> са били успешно внедрени в различни конструкционни материали като гипсови пана и циментови тухли. *STXM микроскопия и  $\mu$ -спектроскопия бяха използвани за in-situ проследяване на промените в микроструктурата и химичния състав на микрокапсули Micronal<sup>®</sup> при различни температури. Задачата бе не само да се получат нови микроскопски и спектроскопски данни за поведението на материала при фазовите му превръщания, но и да се покаже приложимостта на метода при изучаване на други микрокапсули от типа ядро-обвивка.*

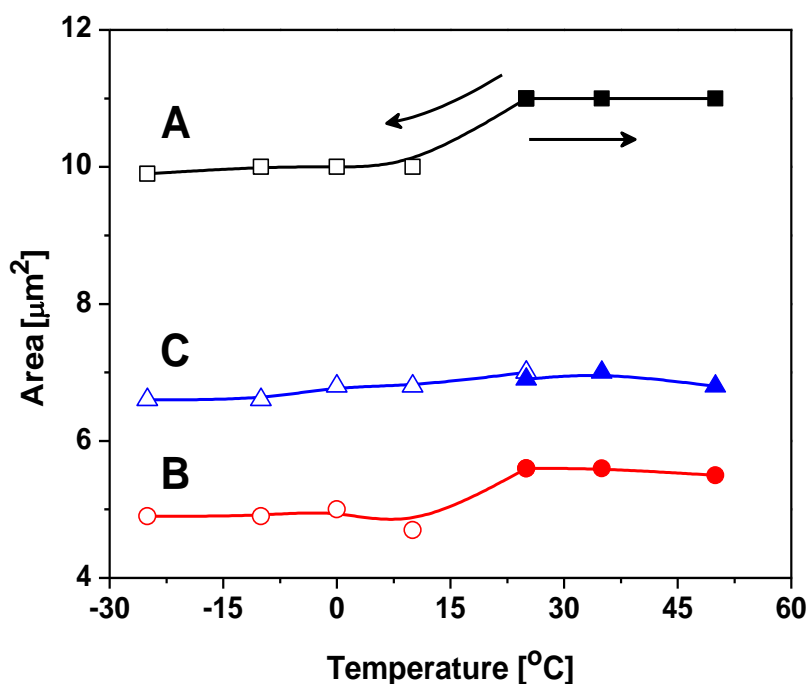


**Фиг. 34.** STXM изображения на Micronal<sup>®</sup> микрокапсули, снети при различни температури в диапазона от -25 °C до 50 °C. Стрелките показват последователността на експеримента.



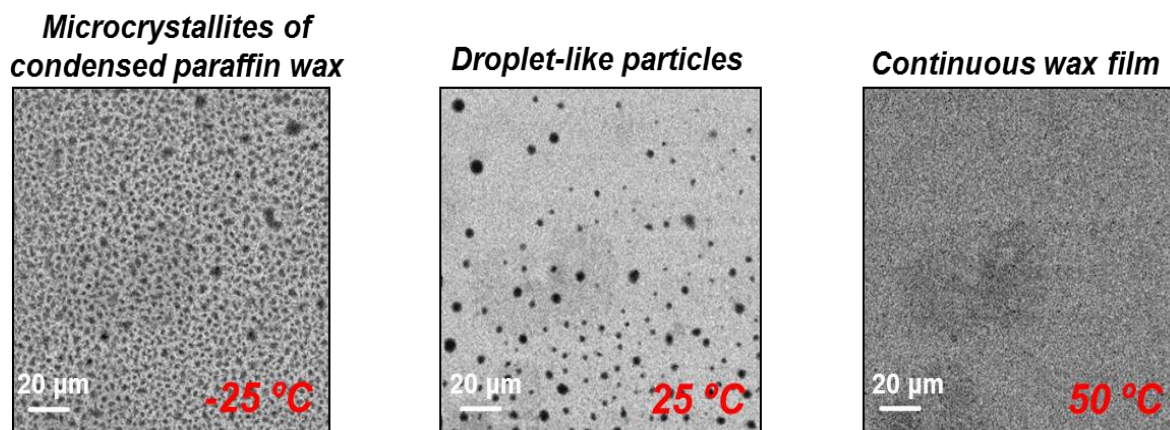
На Фиг. 34 са показани STXM изображения на различни по размер Micronal® микрокапсули, снети при различни температури в диапазона от -25 °C до 50 °C. Изображенията са записани при 280 eV, т.е. под C K-ръб на абсорбция. По този начин, контраста на изображението се дължи основно на разликите в дебелината (топологията) на частиците. На STXM изображенията ясно се виждат температурно-предизвиканите промени в морфологията на микрокапсулите: при охлаждане се наблюдава свиване на всички частици, докато след последващо нагряване те възвръщат първоначалната си форма. Освен това, наблюдават се и промени в контраста на микрокапсулите. Всички тези изменения в изображенията на частиците се свързват с фазовите преходи на парафина в ядрата на микрокапсулите от течно към твърдо и обратно. С други думи, промените във фазовия състав на парафиновото ядро могат еднозначно да бъдат картографирани посредством STXM.

На Фиг. 35 са показани измененията в площите на три микрокапсули отбелязани с А, В и С на Фиг. 34 като функция от температурата. Вижда се, че намалението на площите спира в интервала между -10 °C и -25 °C. Освен това, общото намаление на площите в интервала от 25 °C до -25 °C на микрокапсулите А, В и С е 10%, 5,7% и 12,3%, съответно. Трябва да се отбележи, че след нагряване на частиците обратно до стайна температура (25 °C), площите на микрокапсули А и В точно съвпадат с площите, измерени преди охлаждане. От представените резултати се вижда, че полимерната обвивка на микрокапсулите запазва целостта си при сравнително високата температура от 50 °C. Също така, морфологията и размера на частиците при 25 °C, 35 °C и 50 °C са почти идентични.



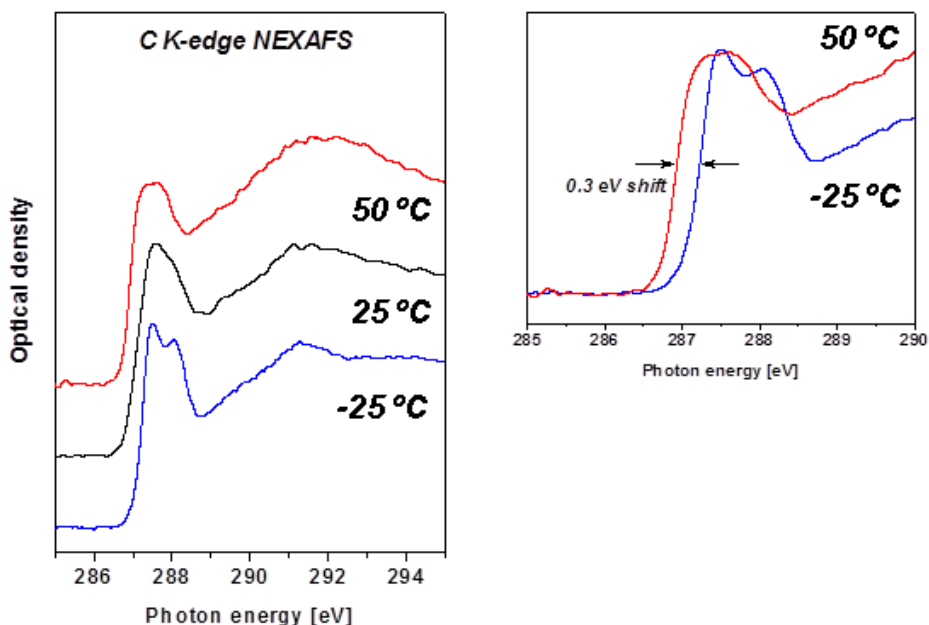
**Фиг. 35.** Изменение на площите на микрокапсули А, В и С като функция от температурата. Стрелките обозначават последователността на експеримента. Отворените символи се отнасят до промените при охлаждане, докато затворените символи са свързани с промените при нагряване.

Гореописаните микроскопски наблюдения бяха комбинирани с изследване на промените в електронната структура на парафина в зависимост от температурата. За тази цел върху мембрани от  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при  $30^\circ\text{C}$  бе нанесен тънък филм от използвания в микрокапсулите Micronal<sup>®</sup> парафин. STXM изображения на филма при  $-25^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$  и  $50^\circ\text{C}$  са представени на Фиг. 36. Както е показано, при  $-25^\circ\text{C}$  се наблюдават само кристалити от парафин, които при  $25^\circ\text{C}$  преминават в течно състояние под формата на капки, а при  $50^\circ\text{C}$  се наблюдава пълно омокряне на мембраната от  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .  $\text{C}1\text{s}$   $\mu$ -NEXAFS спектрите от тези проби са сравнени на Фиг. 37. Очевидно с понижаване на температурата, абсорбционния ръб на парафина се отмества към по-високи енергии. Също така, в NEXAFS спектъра при  $50^\circ\text{C}$  се наблюдава само един  $\text{C}1\text{s}\rightarrow\sigma^*_{\text{C-H}}$  резонанс при  $\sim 287.5\text{ eV}$ , докато в спектъра при  $-25^\circ\text{C}$  се появява и втори пик при  $\sim 288\text{ eV}$ . Въз основа на съществуващите теоретични и експериментални данни за рентгеновата абсорбция от алкани в газообразно и твърдо състояние [59,60], наблюдаваните на Фиг. 37 спектрални различия могат да се интерпретират като оценка за промяната в междумолекулните разстояния в парафина при кристализация и топене. По този начин ясно се демонстрират възможностите на STXM да проследява промените както в електронната структура, така и фазовите трансформации на активната зона в термочувствителни микрокапсули.



**Фиг. 36.** STXM изображения при  $-25^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$  и  $50^\circ\text{C}$  на филм от парафин, нанесен върху мембрана от  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Използването на тънки филми от парафин за рентгено-абсорбционен анализ на ядрата на микрокапсулите Micronal<sup>®</sup> бе необходимо поради факта, че  $\mu$ -NEXAFS спектрите от която и да е част на сферичните частици предоставят информация и за двата компонента (ядро и обвивка) на микрокапсулите. Също така, при по-големи частици или по-дебели филми, снемането на спектри е често невъзможно. Това е свързано с едно от ограниченията на STXM метода, който не позволява спектроскопски изследвания на обекти с дебелина над  $\sim 100\text{ nm}$ , поради пълната абсорбция на меките рентгенови лъчи от веществото (абсорбционно насищане). Ето защо, едно от първите изследвания, проведени на новоконструирания PolLux STXM имаше за цел да покаже приложимостта на техниката за химически анализ на микрокапсули от типа ядро-обвивка с дебелина над  $100\text{ nm}$ . Това бе осъществено посредством използването на

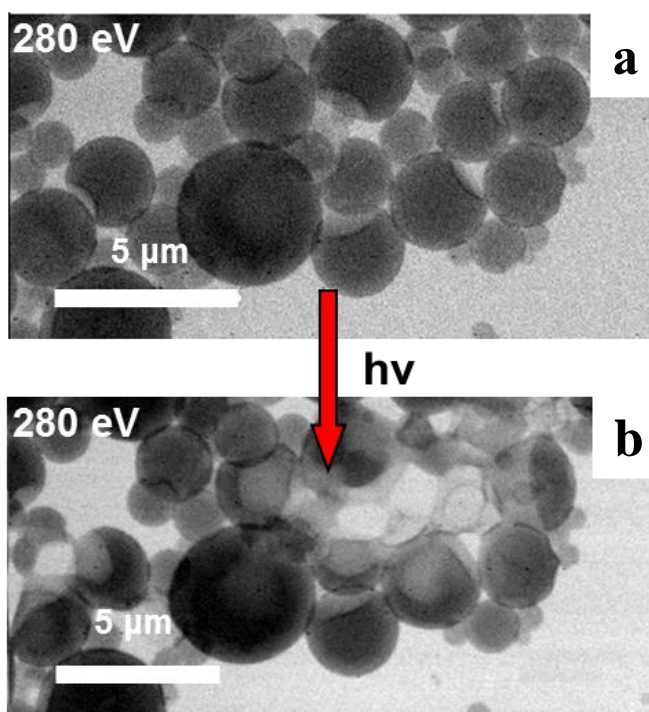


**Фиг. 37.**  $C 1s$   $\mu$ -NEXAFS спектри филм от парафин при  $-25$  °C,  $25$  °C и  $50$  °C. Лявата част на фигурата показва уголемена част от спектрите на проби при  $-25$  °C и  $50$  °C.

радиационно-предизвикани промени в обектите, които разрушават обвивката и позволяват  $\mu$ -NEXAFS спектроскопия на тънки участъци, както от ядрото, така и от външната част на микрокапсулите. За примерен обект при тези изследвания отново бяха използвани микрокапсулите Micronal<sup>®</sup>. На Фиг. 38 е сравнено STXM изображение на изходните частици при стайна температура, с това, получено след четири последователни серии от изображения в областта от 282 до 315 eV (стъпка 0.05 eV). При подобно сканиране се получава химическа карта на изследваната проба, като нужната информация може да бъде получена за всяка точка или област от изображението като NEXAFS спектър. Бе изчислено, че в резултат на направеното сканиране микрокапсулите са абсорбирали  $2.1 \times 10^6$  eV  $\text{nm}^{-2}$  рентгенова радиация. От изображението на Фиг. 38b става ясно, че в резултат на продължителното облъчване почти всички микрокапсули са претърпели значителни промени, изразяващи се в промяна във формата, контраста и дори ясно различимо разрушаване на полимерната обвивка. Последното категорично се доказва от представения на Фиг. 39a уголемен участък от STXM изображението на микрокапсулите.

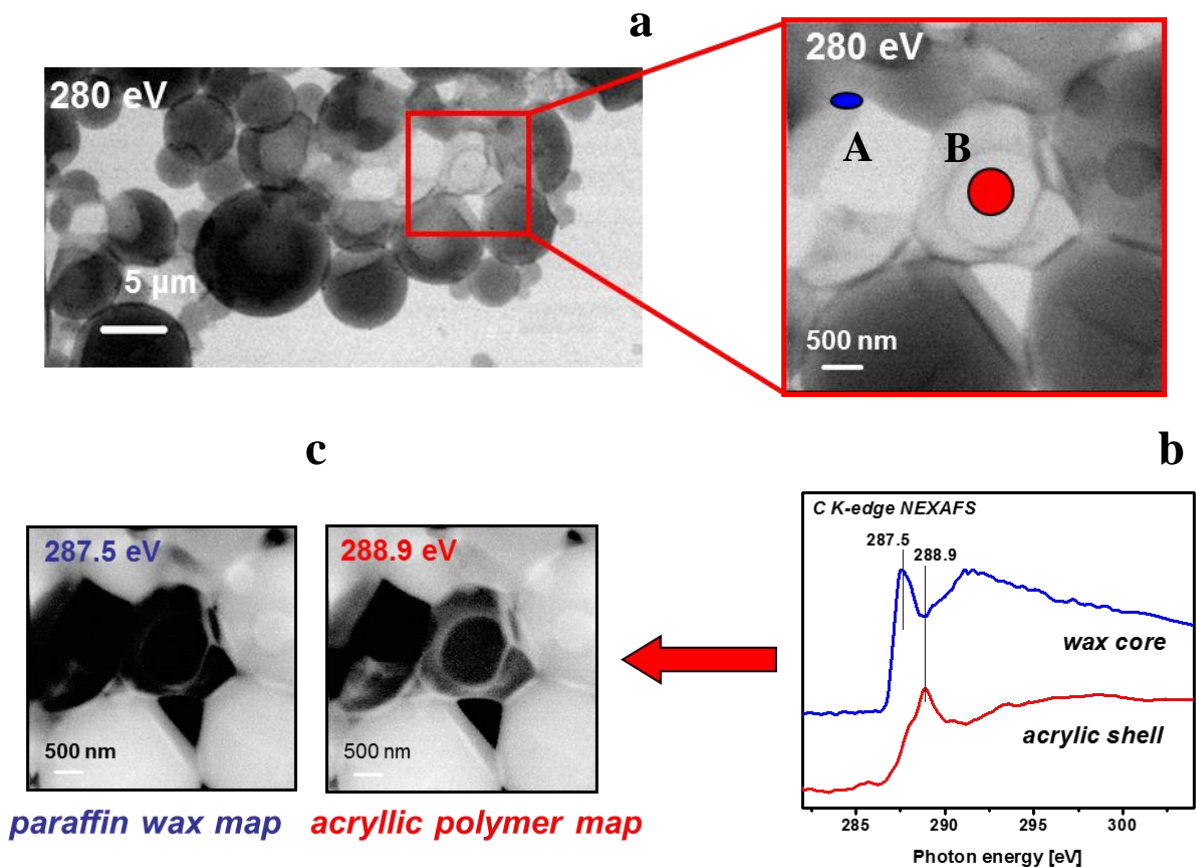
От уголеменото изображение на Фиг. 39 бе получена химическа информация за състава на пробата посредством интегрирането на  $\mu$ -NEXAFS спектрите от всички пиксели, съдържащи се в регионите А и В. Съответните спектри са сравнени на Фиг. 39b. Спектъра от регион А показва резонанс при 287.5 eV и, освен това, е идентичен с абсорбционния спектър от чист парафин при стайна температура, показан на Фиг. 37. С други думи, регион А е обогатен на парафин, вследствие на радиационно-предизвиканото разрушаване на обвивките и изтичането на материал от вътрешността на частиците. В спектъра от регион В се наблюдава доминиращото присъствие на сигнал при 288.9 eV. Този резонанс, заедно с рамото при  $\sim 288$  eV и сигнала при 293 eV са характерни за полиакрилни полимери и се дължат на преходите  $C 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ ,  $\sigma^*_{C-H}$  и

$\sigma^*_{C=O}$  [61]. Този резултат показва, че регион В от пробата съдържа предимно остатъци от полимерните обвивки на микрокапсулите, останали върху мембраната от  $Si_3N_4$  след радиационно-предизвиканото разрушаване на обвивките. По този начин се демонстрира възможността за използване на рентгеновото лъчение като “скалпел”, който е в състояние да разреже полимерната мембрана, освобождавайки съдържанието на микрокапсулите за последващ химически анализ на компонентите на ядрото и обвивката.



**Фиг. 38.** STXM изображения на микрокапсули Micronal® преди (a) и след (b) радиационно предизвиканите изменения.

На Фиг. 39с са представени химически карти, показващи концентрацията на двата компонента на микрокапсулите, полиакрилен полимер и парафин, върху уголемения участък от пробата (Фиг. 39а). За получаване на тези изображения бе използвана следната процедура: (i) снемат се STXM изображения от участъка при 287.5 eV и 288.9 eV – енергии, съответстващи на резонсите с най-голям интензитет в NEXAFS спектрите на парафина и полиакрилният полимер; (ii) изображенията се преобразуват в единици оптична плътност ( $OD = \ln(I_0/I)$ , където  $I$  и  $I_0$  са интензитетите на падащата и преминалата през образеца рентгенова светлина); (iii) нормиране на така получените изображения към STXM изображение от същия участък, снето при 280 eV, т.е. при енергия на лъчението под C K-ръб на абсорбция. В така получените химически карти, по-светлите участъци съответстват на по-висока концентрация на съответния компонент на пробата. Резултатите показани на Фиг. 39с сочат, че в центъра на изследвания участък от пробата се наблюдава почти чист остатък от разрушена полиакрилна мембрана. Както се вижда на Фиг. 39с, вариациите в контраста на химическите карти в останалите участъци на пробата са много сходни. Това се дължи на едновременното присъствие на двата компонента – както в неразрушени микрокапсули, така и в органичен материал, получен след разрушаване и смесване на компонентите върху  $Si_3N_4$  мембрана.



**Фиг. 39.** (a) STXM изображение на облъчени с рентгенова светлина микрокапсули. (b)  $C1s$   $\mu$ -NEXAFS спектри от региони A и B. (c) Химически карти на компонентите на микрокапсулите.

С цел избягване на абсорбционното насищане, при химически анализ на полимерни микрокапсули от типа ядро-обвивка посредством STXM, обикновено се налага предварителна обработка на образеца. Микрокапсулите се включват в специални смоли и така получения материал се реже с ултрамикротом. Представените по-горе резултати показват, че в много от случаите тази процедура може да бъде избегната посредством радиационно разрушаване на полимерната мембрана.

### III. ПРИНОСИ

По-значимите научни приноси на дисертационния труд могат да бъдат обобщени както следва:

- I. Приноси, свързани с изследвания на процеси, протичащи на фазовата граница аминокиселина/кондензирана вода:
  1. Установени са механизмите на адсорбция - от мономерни частици до 3D слоеве от аморфна твърда вода - на водни молекули върху добре дефинирана повърхност от  $AlO_x$ , епитаксиално израснат върху монокристал от NiAl(110).
  2. За първи път е представен модел на взаимодействие между глицинови и фенилглицинови молекули с повърхност от  $AlO_x/NiAl(110)$  в моно- и мултислоен режим на адсорбция.
  3. Изяснено е влиянието на глициновите и фенилглициновите молекули върху структурата и десорбционните характеристики на кондензирани върху инертна подложка слоеве от аморфна твърда вода. Установена е и молекулната форма на аминокиселините в кондензирани по различен начин нанослоеви от глицин/фенилглицин и вода.
  4. Получена е експериментална информация за механизмите на разлагане на глицинови молекули в свръхтънки филми и в присъствието на слоеве от аморфна твърда вода при облъчване с мека рентгенова радиация.
  
- II. Въведен е методът на синхротронно-базираната сканираща трансмисионна рентгенова микроскопия като нова аналитична техника за изследване на връзката структура-свойства на функционални материали. В резултат на което:
  5. Успешно е приложена синхротронно-базираната сканираща трансмисионна рентгенова микроскопия като нов аналитичен метод за *in-situ* охарактеризиране на микромехурчета на основата на поливинилов алкохол във водна среда.
  6. Разработена е математическа процедура за количествен анализ на мембраните на PVA-базираните микромехурчета, посредством фитване на експериментално получени рентгено-трансмисионни радиални профили. Така получените физични параметри се отличават с точност, непостигана до този момент от друга аналитична техника.
  7. Представен е количествен анализ на процеса на разрушаване на полимерната мембрана на PVA-базираните микромехурчета при облъчване с мека рентгенова радиация във водна среда при енергии на лъчението в близост до въглеродния и кислородния K-ръб на абсорбция.
  8. Демонстрирани са възможностите на сканиращата трансмисионна рентгенова микроскопия за проследяване на промените в електронната структура и фазовите трансформации на активната зона в термочувствителни микрокапсули от типа ядро-обвивка.

III. Представени са допълнителни експериментални проучвания, чиито приноси са:

9. За първи път са представени експериментални данни за взаимодействията между глицинови молекули с повърхност на сплав (NiAl(110)) в условия на свръхвисок вакуум.
10. Получен е нов материал с потенциал за биомедицински приложения - лиофилизирани поливинил-алкохолни микромехурчета в твърдо състояние, способни на рехидратация и възстановяване на първоначалната структура.



## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Ade, A.P. Hitchcock, *Polymer* 49 (2008) 643.
2. H. Hertz, *Ann. Phys.* 31 (1887) 983.
3. A. Einstein. *Ann. Phys.* 17 (1905) 132.
4. A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, K. Siegbahn, C. Nordling, T. Karlsson, I. Lindgren, B.G. Lindberg, B. Bergmark, B. Lindberg., *ESCA - Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Vol. 20, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis*, 1967.
5. G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, K. Siegbahn, C. Nordling, Y. Baer, *ESCA Applied to Free Molecules*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam-London, 1969.
6. H. Siegbahn, L. Karlsson, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer-Verlag, 1982.
7. J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, New York, 1992.
8. J. Kirz, H. Rarback, *Rev. Sci. Instrum.* 56 (1985) 1.
9. A.L.D. Kilcoyne, T. Tyliczszak, W.F. Steele, S. Fakra, P. Hitchcock, K. Franck, E. Anderson, B. Harteneck, E.G. Rightor, G.E. Mitchell, A.P. Hitchcock, L. Yang, T. Warwick, H. Ade, *J. Synchrotron Radiat.* 10 (2003) 125.
10. U. Wiesemann, J. Thieme, P. Guttmann, B. Niemann, D. Rudolph, G. Schmahl, *AIP Conf. Proc.* 507 (2000) 430.
11. T. Beetz, M. Feser, H. Fleckenstein, B. Hornberger, C. Jacobsen, J. Kirz, M. Lerotic, E. Lima, M. Lu, D. Sayre, D. Shapiro, A. Stein, D. Tennant, S. Wirick, *Synchrotron Radiat. News* 16 (2003) 11.
12. B. Kaulich, D. Bacescu, D. Cocco, J. Susini, M. Salomé, O. Dhez, C. David, T. Weitkamp, E.D. Fabrizio, S. Cabrini, G. Morrison, P. Charalambous, J. Thieme, T. Wilhein, J. Kovac, M. Podnar, M. Kiskinova, *J. Phys. IV* 104 (2003) 103.
13. K. V. Kaznatcheev, Ch. Karunakaran, U.D. Lanke, S.G. Urquhart, M. Obst, A.P. Hitchcock, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 582 (2007) 96.
14. B. Kasemo, *Surf. Sci.* 500 (2002) 656.
15. S.M. Barlow, R. Raval, *Surf. Sci. Rep.* 50 (2003) 201.
16. S.V. Patwardhan, G. Patwardhan, C.C. Perry, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 2875.
17. G. Hong, H. Heinz, R.R. Naik, B.L. Farmer, R. Pachter, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 388.
18. M. Hoefling, F. Iori, S. Corni, K.-E. Gottschalk, *Langmuir* 26 (2010) 8347.
19. G. Tzvetkov, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 114712.
20. Y. Zubavichus, M. Zharnikov, Y. Yang, O. Fuchs, C. Heske, E. Umbach, G. Tzvetkov, F.P. Netzer, M. Grunze, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 884.
21. B. Maté, Y. Rodriguez-Lazcano, O. Gálvez, I. Tanarro, R. Escibano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 12268.
22. M. Lattelais, O. Risset, J. Pilmé, F. Pauzat, Y. Ellinger, F. Sirotti, M. Silly, Ph. Parent, C. Laffon, *Int. J. Quantum Chem.* 111 (2011) 1163.
23. A. Shavorskiy, F. Aksoy, M.E. Grass, Z. Liu, H. Bluhm, G. Held, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 6659.

24. Q. Zhang, C. Anastasio, *Atm. Environ.* 37 (2003) 2247.
25. U. Jakubowski, M. Mende, *J. Microsc.* 161 (1991) 241.
26. M.P. Bernstein, J.P. Dworkin, S.A. Sandford, G.W. Cooper, L.J. Allamandola, *Nature* 416 (2002) 401.
27. S. Benita, *Microencapsulation: Methods and Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, 1996.
28. F. Caruso, *Adv. Mater.* 13 (2001) 11.
29. F. Caruso, R.A. Caruso, H. Möhwald, *Science* 282 (1998) 1111.
30. D.G. Schukin, G.B. Sukhorukov, *Adv. Mater.* 16 (2004) 671.
31. F. Chiellini, A.M. Piras, C. Errico, E. Chiellini, *Nanomedicine* 3 (2008) 367.
32. P.A. Thiel, T.E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* 7 (1987) 211.
33. D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London, 1970.
34. P.A. Redhead, *Vacuum* 12 (1961) 203.
35. Y. Joseph, W. Ranke, W. Weiss, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3224.
36. D. Schmeisser, F.G. Himpsel, G. Hollinger, B. Reichl, K. Jacobi, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 3279.
37. D. Coulman, D. Puschmann, U. Hofer, H.P. Steinrück, W. Wurth, P. Feulner, D. Menzel, *J. Chem. Phys.* 93 (1994) 58.
38. Y. Joseph, C. Kuhrs, W. Ranke, M. Ritter, W. Weiss, *Chem. Phys. Lett.* 314 (1999) 195.
39. S. Andersson, P.A. Brühwiler, A. Sandell, J. Schnadt, L. Patthey, B. Brena, A. Giertz, N. Martensson, *MAX-LAB Activity Report 1997*, p. 80.
40. K.H. Ernst, K. Christmann, *Surf. Sci.* 224 (1989) 277.
41. R.W. Bigelow, W.R. Salaneck, *Chem. Phys. Lett.* 89 (1982) 430.
42. P. Löfgren, A. Krozer, J. Lausmaa, B. Kasemo, *Surf. Sci.* 277 (1997) 370.
43. M. Getzlaff, G. Schönhense, *Surf. Sci.* 377-379 (1977) 187.
44. P. Zhang, Y. Zhang, S. Han, Q. Yan, J. Li, *Acta Phys. Polon. A* 109 (2006) 399.
45. J. Cyriac, T. Pradeep, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 8557.
46. R. Souda, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 165412.
47. G. Naresh Kumar, J. Cyriac, S. Bag, T. Pradeep, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14258.
48. E. Bauer, *Z. Kristallogr.* 110 (1958) 372.
49. S. Mitlin, K.T. Leung, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 6234.
50. D. Nordlund, H. Ogasawara, Ph. Wernet, M. Nyberg, M. Odelius, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, *Chem. Phys. Lett.* 395 (2004) 161.
51. Y. Zubavichus, M. Zharnikov, Y.J. Yang, O. Fuchs, E. Umbach, C. Heske, M. Grunze, *Langmuir* 22 (2006) 7241.
52. A. Nilsson, D. Nordlund, I. Waluyo, N. Huang, H. Ogasawara, S. Kaya, U. Bergmann, L.-Å. Näslund, H. Öström, Ph. Wernet, K.J. Andersson, T. Schiros, L.G.M. Pettersson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 177 (2010) 99.
53. G. Paradossi, F. Cavalieri, E. Chiessi, V. Ponassi, V. Martorana, *Biomacromolecules* 3 (2002) 1255.
54. F. Cavalieri, A. El Hamassi, E. Chiessi, G. Paradossi, *Langmuir* 21 (2005) 8758.
55. D. Grishenkov, L. Kari, L. Brodin, T.B. Brismar, G. Paradossi, *Ultrasonics*, 51 (2011) 40.
56. B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, *At. Data Nucl. Data Tables* 54 (2003) 181.

57. A. Späth, B. Graf-Zeiler, G. Paradossi, S. Gughare, G. Tzvetkov, R.H. Fink, RSC Advances 6 (2016) 98228.
58. E.G. Rightor, A.P. Hitchcock, H. Ade, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 1950.
59. J. Stöhr, D.A. Outka, K. Baberschke, D. Arvanitis, J.A. Horsley, Phys. Rev. B 36 (1987) 2976.
60. A. Schöll, R. Fink, E. Umbach, G.E. Mitchell, S.G. Urquhart, H. Ade, Chem. Phys. Lett. 370 (2003) 834.
61. C. Morin, H. Ikeura-Sekiguchi, T. Tyliszczak, R. Cornelius, J.L. Brash, A.P. Hitchcock, A. Scholl, F. Nolting, G. Appel, D.A. Winesett, K. Kaznachejev, H. Ade, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. 121 (2001) 203.

Изследванията и резултатите включени в тази дисертация са представени в следните научни публикации (според базата данни SCOPUS те са цитирани 190 пъти в научната литература, като се изключат самоцитиранията от всички автори на статиите):

*Глави от книги*

- A1. P. Fernandes, M. Pretzl, A. Fery, **G. Tzvetkov**, R. Fink, Novel Characterization Techniques of Microballoons, *In: Ultrasound contrast agents: Targeting and processing methods for theranostics*, Springer Verlag, 2010, G. Paradossi, P. Pellegritti, A. Trucco (Eds.), ISBN: 978-88-470-1493-0.

*Международни списания с импакт-фактор*

- B2. **G. Tzvetkov**, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, Adsorption of glycine on a NiAl(110) alloy surface, *Surface Science* 526 (2003) 383-393. (I.F. 1.931)
- B3. **G. Tzvetkov**, Y. Zubavichus, G. Koller, Th. Schmidt, C. Heske, E. Umbach, M. Grunze, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, Growth of H<sub>2</sub>O layers on an ultra-thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film: from monomeric species to ice, *Surface Science* 543 (2003) 131-140. (I.F. 1.931)
- B4. **G. Tzvetkov**, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, Interaction of glycine with ice nanolayers, *Chemical Physics Letters* 397 (2004) 392-396. (I.F. 1.860)
- B5. **G. Tzvetkov**, G. Koller, Y. Zubavichus, M.B. Casu, O. Fuchs, C. Heske, E. Umbach, M. Grunze, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, Bonding and structure of glycine on ordered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, *Langmuir* 20 (2004) 10551-10559. (I.F. 3.993)
- B6. Y. Zubavichus, Y. Yang, M. Zharnikov, O. Fuchs, Th. Schmidt, C. Heske, E. Umbach, **G. Tzvetkov**, F.P. Netzer, M. Grunze, Local structure of amorphous ice as revealed by O K-edge EXAFS, *ChemPhysChem* 5 (2004) 509-514. (I.F. 3.138)
- B7. **G. Tzvetkov**, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, Glycine-ice nanolayers: morphology and surface energetics, *Journal of Chemical Physics* 122 (2005) 114712-114719. (I.F. 2.894)
- B8. **G. Tzvetkov**, B. Graf, R. Wiegner, J. Raabe, C. Quitmann, R. Fink, Soft X-ray spectromicroscopy of phase-change microcapsules, *Micron* 39 (2008) 275–279. (I.F. 1.838)
- B9. **G. Tzvetkov**, B. Graf, P. Fernandes, A. Fery, F. Cavalieri, G. Paradossi, R.H. Fink, *In situ* characterization of gas-filled microballoons using soft X-ray microspectroscopy, *Soft Matter* 4 (2008) 510-514. (I.F. 3.798)
- B10. **G. Tzvetkov**, R.H. Fink, Temperature dependent X-ray microspectroscopy of phase-change core-shell microcapsules, *Scripta Materialia* 59 (2008) 348-351. (I.F. 3.305)
- B11. J. Raabe, **G. Tzvetkov**, U. Flechsig, M. Böge, A. Jaggi, B. Sarafimov, C. Quitmann, M.G.C. Vernooij, T. Huthwelker, H. Ade, D. Kilcoyne, T. Tyliczszak, R. Fink, PolLux: A new instrument for soft X-ray spectromicroscopy at the SLS, *Review of Scientific Instruments* 79 (2008) 113704. (I.F. 1.336)
- B12. P. Fernandes, **G. Tzvetkov**, R.H. Fink, G. Paradossi, A. Fery, Quantitative analysis of scanning transmission X-ray microscopy images of gas-filled PVA based microballoons, *Langmuir* 24 (2008) 13677-13682. (I.F. 3.993)

- B13. **G. Tzvetkov**, P. Fernandes, S. Wenzel, A. Fery, G. Paradossi, R.H. Fink, Soft X-ray induced modifications of PVA-based microbubbles in aqueous environment: a microspectroscopy study, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 1098–1104. (I.F. 4.449)
- B14. R. Fink, C. Hub, **G. Tzvetkov**, Zone-plate based nanospectroscopy with soft x-rays at the SLS, *Acta Physica Polonica A* 115 (2009) 462-466. (I.F. 0.430)
- B15. **G. Tzvetkov**, G. Paradossi, M. Tortora, P. Fernandes, A. Fery, B. Graf-Zeiler, R.H. Fink, Water-dispersible PVA-based dry microballoons with potential for biomedical applications, *Materials Science and Engineering C* 30 (2010) 412-416. (I.F. 3.420)
- B16. **G. Tzvetkov**, F.P. Netzer, X-ray induced irradiation effects in glycine thin films: a time-dependent XPS and TPD study, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 182 (2010) 41-46. (I.F. 1.561)
- B17. **G. Tzvetkov**, F.P. Netzer, Synchrotron X-ray photoemission study of soft X-ray processed ultrathin glycine-water ice films, *Journal of Chemical Physics* 134 (2011) 204704. (I.F. 2.894)
- B18. B. Graf-Zeiler, R.H. Fink, **G. Tzvetkov**, In situ synchrotron radiation X-ray microspectroscopy of polymer microcontainers, *ChemPhysChem* 12 (2011) 3503-3509. (I.F. 3.138)
- B19. **G. Tzvetkov**, G. Koller, F.P. Netzer, Interactions between glycine and amorphous solid water nanoscale films, *Surface Science* 606 (2012) 1879-1885. (I.F. 1.931)
- B20. **G. Tzvetkov**, F.P. Netzer, Interactions of phenylglycine with amorphous solid water studied by temperature-programmed desorption and photoelectron spectroscopy, *Surface Science* 613 (2013) 95-101. (I.F. 1.931)
- B21. **G. Tzvetkov**, F.P. Netzer, Thickness-dependent effects in H<sub>2</sub>O desorption from glycine/amorphous solid water films, *Chemical Physics Letters* 588 (2013) 109-113. (I.F. 1.860)
- B22. **G. Tzvetkov**, A. Späth, R.H. Fink, Soft X-ray induced damage in PVA-based membranes in water environment monitored by X-ray absorption spectroscopy, *Radiation Physics and Chemistry* 103 (2014) 84-88. (I.F. 1.207)

*Годишници на научни институции*

- C23. **G. Tzvetkov**, Y. Zubavichus, Th. Schmidt, O. Fuchs, C. Heske, E. Umbach, M. Grunze, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer, Growth of H<sub>2</sub>O layers on an ultra-thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film: from monomeric species to ice, *In: BESSY Annual report 2002*, Ed. K. Godehusen, pp. 235-236.
- C24. **G. Tzvetkov**, Y. Zubavichus, G. Koller, O. Fuchs, C. Heske, E. Umbach, M. Grunze, M. G. Ramsey and F. P. Netzer, Photon-induced processes in co-condensed glycine/water thin films, *In: BESSY Annual report 2002*, Ed. K. Godehusen pp. 183-185.
- C25. **G. Tzvetkov**, G. Koller, M. B. Casu, R. Bauchspiess, C. Heske, E. Umbach, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer, NEXAFS study of the interaction of glycine with ice layers, *In: BESSY Annual report 2003*, Ed. K. Godehusen, pp. 288-289.

- C26. **G. Tzvetkov**, J. Raabe, and C. Quitmann, Soft X-ray spectromicroscopy of phase-change microcapsules, *In: Center of Excellence in Analytical Chemistry, Annual report 2006*, Eds. Renato Zenobi and Fiona Ford, p. 95.
- C27. **G. Tzvetkov** and R.H. Fink, *In situ* characterization of poly(vinyl alcohol) based microbubbles using soft X-ray microscopy, *In: Center of Excellence in Analytical Chemistry, Annual report 2007*, Eds. Renato Zenobi and Brigitte Bräm, p. 54.

Резултатите са представени и на следните научни конференции:

- D1. **G. Tzvetkov**, G. Koller, M.G. Ramsey, and F.P. Netzer, Surface chemistry of glycine on  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ , *22<sup>nd</sup> European Conference on Surface Science*, September 7-12, 2003, Praha, Czech Republic, Book of Abstracts, p. 123.
- D2. **G. Tzvetkov**, M.G. Ramsey, and F.P. Netzer, Amino acids and ice: a UHV study of the interactions of glycine with ice nanolayers, *IVC-16, ICSS-12, NANO-8, AIV-17*, Book-2, June 28-July 2, 2004, Venice, Italy, p.45.
- D3. **G. Tzvetkov**, J. Raabe, R. Fink, and C. Quitmann, Soft X-ray spectromicroscopy at the Swiss Light Source, *Deutsche Physikalische Gesellschaft Tagungen 2007, Regensburg 2007, Section Chemical and Polymer Physics*, Abstract CPP 9.15.
- D4. R. Fink, **G. Tzvetkov**, J. Raabe, C. Quitmann, B. Graf, Microspectroscopy of phase-change particles and ferrofluid films, *15<sup>th</sup> International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*, July 29-August 3, 2007, Berlin, Contribution ID: 539.
- D5. **G. Tzvetkov**, J. Raabe, C. Quitmann, and R. Fink, Soft X-ray spectromicroscopy at the Swiss Light Source, *Annual Meeting of the Swiss Physical Society*, Zürich, February 20-21, 2007.
- D6. **G. Tzvetkov** and R.H. Fink, Detailed characterization of poly(vinyl alcohol) based microbubbles using soft X-ray microspectroscopy, *9<sup>th</sup> International Conference on X-ray Microscopy - XRM 2008*, 21-26.07.2008, Zurich, Abstract P2\_073.
- D7. **G. Tzvetkov**, S. Wenzel, A. Fery, and R. Fink, *In-situ* STXM of microballoons: a case study, *Bunsentagung 2008*, Saarbrücken, Mai 2008, P 263.
- D8. P. Fernandes, **G. Tzvetkov**, R. Fink, and A. Fery, Micromechanics of gas filled microballoons, *Deutsche Physikalische Gesellschaft Tagungen 2008, Berlin 2008, Section Chemical and Polymer Physics*, Abstract CPP 13.1.
- D9. P.A.L. Fernandes, A. Fery, R.H. Fink, **G. Tzvetkov**, Micromechanics of gas filled microballoons, *236<sup>th</sup> National Meeting of the American-Chemical-Society*, 17-21.08.2008, Philadelphia, Meeting abstract 359-PMSE.
- D10. B. Graf-Zeiler, **G. Tzvetkov**, P. Fernandes, A. Fery, and R. Fink, Soft X-ray induced modifications & quantitative Analysis of PVA-based Microballoons (MBs), *Deutsche Physikalische Gesellschaft Tagungen 2009, Erlangen 2009, Section Chemical and Polymer Physics*, Abstract CPP 39.15.