

**Simulationsrechnungen zu  
Strahlenschäden an  
Proteinkristallen**

---

**Computer simulations of  
radiation damage in  
protein crystals**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
**Melanie Zehnder**  
aus Hamburg

Hamburg  
2006

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. E. Weckert Prof. Dr. B. Sonntag
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. E. Weckert Prof. Dr. W. Wurth
Datum der Disputation:	15.12.2006
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Dr. M. Martins
Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. G. Huber
Dekan der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften:	Prof. Dr. A. Frühwald

# Inhaltsangabe

Bei einer Intensitätsdatensammlung zur Strukturanalyse von Proteinkristallen mit Röntgenstrahlung wird die erreichbare Auflösung und Qualität des Datensatzes unter anderem durch Strahlenschäden limitiert. Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein besseres quantitatives Verständnis der Strahlenschäden an Proteinen zu erlangen. Da diese nicht verhindert werden können, wird nach dem optimalen Verhältnis zwischen elastisch gestreuter Intensität und der Strahlenschädigung gesucht. Mittels eines in dieser Arbeit erstellten Monte-Carlo-Algorithmus werden die physikalischen Prozesse nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung betrachtet. Die hauptsächliche Strahlenschädigung besteht in der Ionisation von Atomen durch die einer inelastischen Photonenwechselwirkung nachfolgende Elektronenkaskade.

Ein Vergleich der Resultate der hier vorgestellten Methode mit Ergebnissen vorangegangener, theoretischer Untersuchungen zur Auswirkung eines Auger-Elektrons im Diamant liefert eine gute Übereinstimmung.

Simulationsrechnungen am Protein Myoglobin ergaben bei Untersuchungen zur Abhängigkeit der Strahlenschädigung von der Energie der einfallenden Photonen, dass in einem Bereich von 10 - 40 keV die Schäden bezogen auf die gesamte elastisch gebeugte Intensität am geringsten sind. Bei Betrachtungen der Abhängigkeit der Strahlenschäden vom Kristallvolumen und der Kristallform wurde festgestellt, dass sehr kleine platten- und stabförmige Kristalle weniger Schäden erleiden als würfelförmige Kristalle bei gleichem Volumen. Weiterhin wurde der Einfluss einiger weniger Schweratome im Proteinmolekül auf die Strahlenschädigung untersucht. Bereits die zwei Eisenatome in der Einheitszelle des Myoglobins haben eine signifikante Auswirkung auf die Strahlenschädigung.

# Abstract

The achievable resolution and the quality of the dataset of an intensity data collection for structure analysis of protein crystals with X-rays is limited among other factors by radiation damage. The aim of this work is to obtain a better quantitative understanding of the radiation damage process in proteins. Since radiation damage is unavoidable it was intended to look for the optimum ratio between elastically scattered intensity and radiation damage. Using a Monte Carlo algorithm physical processes after an inelastic photon interaction are studied. The main radiation damage consists of ionizations of the atoms through the electron cascade following any inelastic photon interaction.

Results of the method introduced in this investigation and results of an earlier theoretical studies of the influence of Auger-electron transport in diamond are in a good agreement.

The dependence of the radiation damage as a function of the energy of the incident photon was studied by computer-aided simulations. The optimum energy range for diffraction experiments on the protein myoglobin is 10 - 40 keV. Studies of radiation damage as a function of crystal volume and shape revealed that very small plate or rod shaped crystals suffer less damage than crystals formed like a cube with the same volume. Furthermore the influence of a few heavy atoms in the protein molecule on radiation damage was examined. Already two iron atoms in the unit cell of myoglobin increase radiation damage significantly.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsangabe</b>	<b>I</b>
<b>Abstract</b>	<b>II</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Proteine . . . . .	5
2.1.1 Proteinkristalle . . . . .	5
2.1.2 Messmethoden . . . . .	6
2.1.3 Myoglobin . . . . .	7
2.2 Kinematische Beugung . . . . .	11
2.3 Wechselwirkungen . . . . .	14
2.3.1 Photonenwechselwirkungen . . . . .	14
2.3.2 Elektronenwechselwirkungen . . . . .	25
2.3.3 Der Absorptionskoeffizient und die mittlere freie Weglänge . . . . .	27
2.4 Datenbanken . . . . .	30
2.4.1 Lawrence Livermore National Laboratory Datenbank .	30
2.4.2 Research Collaboration for Structural Bioinformatics (RCSB) Protein Data Bank (PDB) . . . . .	33
<b>3 Methoden zur Abschätzung der Strahlenschäden</b>	<b>34</b>
3.1 Kristallmodell . . . . .	35
3.2 Transformationsmethode . . . . .	35
3.3 Modellierung der Photonenstreuung . . . . .	36
3.4 Relaxation . . . . .	40
3.5 Elektronenabsorption . . . . .	41
3.6 Elektronenkaskade . . . . .	42
<b>4 Auswertung</b>	<b>47</b>

<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>53</b>
5.1	Strahlenschäden in Myoglobin . . . . .	53
5.1.1	Simulationrechnungen für 20 keV und 300 $\mu\text{m}$ Kan- tenlänge . . . . .	53
5.1.2	Simulation bei 20 keV und 100 nm Kantenlänge . . . . .	71
5.1.3	Energieabhängigkeit . . . . .	87
5.1.4	Abhängigkeit von der Kristallgröße . . . . .	97
5.1.5	Platten und Stäbe . . . . .	108
5.1.6	Myoglobin ohne Eisenatome . . . . .	115
5.2	Diamant . . . . .	119
5.2.1	Vergleich mit der Monte-Carlo-Simulationen . . . . .	119
5.2.2	Vergleich mit den Simulationsrechnungen an Myoglobin	122
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>131</b>
6.1	Annahmen bei der Abschätzung der Strahlenschäden . . . . .	131
6.2	Vergleich mit anderen Theorien . . . . .	133
6.3	Bedeutung der Berechnungen für das Experiment . . . . .	135
6.3.1	Energieabhängigkeit . . . . .	136
6.3.2	Größenabhängigkeit . . . . .	139
6.3.3	Formabhängigkeit . . . . .	142
6.4	Schweratome im Proteinkristall . . . . .	144
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>148</b>
<b>A</b>	<b>Simulationsdetails</b>	<b>153</b>
A.1	Zufallszahlen . . . . .	153
A.2	Programmstruktur . . . . .	154
<b>B</b>	<b>Wirkungsquerschnitte der Atome</b>	<b>156</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>165</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>170</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Proteine sind wichtige Bausteine allen Lebens. Ihre Funktion wird neben der Aminosäuresequenz im Wesentlichen durch ihren dreidimensionalen Aufbau bestimmt. Dieser ist sowohl für Protein-Protein- und Protein-RNA/DNA-Wechselwirkungen als auch für die Interaktion von Proteinen mit kleinen Substratmolekülen wichtig. Aus diesem Grund ist die Kenntnis der dreidimensionalen räumlichen Struktur von Proteinmolekülen essentiell für ein Verständnis ihrer Funktion. Dies gilt sowohl für die Struktur-, System- und Zellbiologie als auch für die pharmakologische Forschung.

Zur Bestimmung der dreidimensionalen Struktur von Proteinmolekülen stehen im wesentlichen drei Verfahren zur Verfügung: Die Kernspinresonanzmethode, die Röntgenkleinwinkelstreuung und die Röntgenstrukturanalyse. Die Kernspinresonanzmethode (NMR) kann auf Moleküle in wässriger Lösung angewendet werden. Die Nachteile dieses Verfahrens bestehen in der limitierten Größe der Moleküle, deren Struktur noch bestimmt werden kann, der relativ großen Menge an notwendigem Proteinmaterial und der Notwendigkeit der Markierung von Atomen mittels Isotopenaustausch. Der Vorteil des NMR-Verfahrens besteht in der relativ hohen räumlichen Auflösung und in der Möglichkeit, die Proteinmoleküle in einer der Physiologie ähnlichen Umgebung studieren zu können. Auch die Röntgenkleinwinkelstreuung kann auf Moleküle in wässriger Lösung angewendet werden. Es lassen sich aber nur Informationen bei relativ niedriger Auflösung gewinnen. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der sehr kurzen Messzeit, die es zum Beispiel erlaubt, kinematische Prozesse zur Bewegung größerer Domänen eines Proteinmoleküls in Lösung zu studieren. Mit dem dritten Verfahren, der Röntgenstrukturanalyse lassen sich Strukturinformationen mit der höchsten räumlichen Auflösung gewinnen. Um dieses Verfahren anwenden zu können, ist es jedoch notwendig Kristalle des gewünschten Proteins zu züchten, deren Größe für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichend ist.

Bei einer kristallographischen Intensitätsdatensammlung mit Röntgenstrahlung an Proteinkristallen erleiden die Proteinmoleküle Strahlenschäden, welche die erhältliche Strukturinformation des Kristalls limitieren [Hen95]. Bei der Strahlenschädigung unterscheidet man zwischen zwei Arten von Prozessen: Zum einen solche Prozesse, die unmittelbar im Zusammenhang mit der inelastischen Wechselwirkung eines Photons mit den Proteinatomen stehen und zum anderen Prozesse, die mit der Diffusion und Reaktion der bei den vorher genannten Photonenwechselwirkungen entstehenden Ionen, Elektronen und Radikalen im Zusammenhang stehen. Während sich die zuerst genannten Prozesse, die im Folgenden als „primäre Prozesse“ bezeichnet werden sollen, auf Zeitskalen von maximal einigen Nanosekunden abspielen, sind die zuletzt genannten wesentlich langsamer. Letztere sollen im Weiteren als „sekundäre Prozesse“ bezeichnet werden [Mur02].

Bei den „primären Prozessen“ handelt es sich um Wechselwirkungen der Photonen (photoelektrischer Effekt oder Compton-Streuprozess) und der folgenden Elektronenkaskade mit den Kristallatomen. Da ein großer Teil der „sekundären Prozesse“ thermisch aktiviert abläuft, lässt sich die dadurch hervorgerufene Schädigung durch Gasstromkühlung auf eine Temperatur von  $\approx 100$  K (Stickstoffkühlung) oder auf eine noch tiefere Temperatur von  $\approx 10$  K (Heliumkühlung) deutlich verlangsamen. Da eine Schädigung jedoch auch bei tiefen Temperaturen nicht verhindert werden kann [Hen90, Nav05a], muss bei Messungen immer ein Kompromiss zwischen dem tolerierbaren Schaden und der gemessenen Intensität und der damit erreichbaren Auflösung für eine Datensammlung getroffen werden. Aus diesem Grund ist es wichtig, die Ursache von Strahlenschäden zu erforschen [Gar02] und Wege zu finden, diese während einer Datensammlung so weit wie möglich zu minimieren.

Experimentell gibt es eine Reihe von Ansätzen, um dies zu erreichen. Neben der schon genannten Kühlung gibt es Untersuchungen zu sogenannten „Scavengers“ (engl. Aasgeier) [Mur02], die dem Lösungsmittel hinzugegeben und dann mit in den Kristall eingebaut werden. Im Kristall können diese „Scavengers“ als Elektronendonatoren und Elektronenakzeptoren wirken, die Radikale neutralisieren und Elektronen einfangen sollen. Bei der MAD-Methode (Multiple wavelength anomalous dispersion) (siehe Abschnitt 2.1.2) zur Strukturanalyse ist die Strahlenschädigung hinderlich bei der Auswertung der Intensitätsdaten. Deshalb wurde zur Reduzierung der Strahlenschäden eine Methode entwickelt, bei der Intensitätsdatensätze statt bei den gewöhnlichen 3 Wellenlängen nur bei 2 Wellenlängen gemessen werden [Gon05] und bei denen die Strahlenschäden wiederum geringer sind als bei einem SAD-Experiment (Single wavelength anomalous dispersion) (siehe Abschnitt 2.1.2). Des Weiteren wurde bei Messungen mit einem fokussierten sehr kleinen Photonenstrahl erreicht, dass nur der vom fokussierten Strahl



beleuchtete Teil der Probe und die nahe Umgebung geschädigt wird [SB05]. Damit ist es möglich bei einer Intensitätsdatensammlung durch eine sukzessive Translation des Kristalls ungeschädigte Bereiche des Kristall zu untersuchen. Auch Untersuchungen zu Strahlenschäden bei Messungen mit niedrigen Photonenenergien wurden durchgeführt [Wei05]. Dabei wurde kein relevanter Unterschied in der Schädigung zwischen einer Photonenenergie von 6 keV und 12 keV festgestellt. Die Auswirkungen von Strahlenschäden und der Strahlendosis auf den Kristall wurden experimentell untersucht durch die Messung der Volumenänderungen der Einheitszelle [Rav02] oder Änderung der erreichten Auflösung [Mül02]. Dabei wird unter anderem eine besondere Schädigung der Disulfidbrücken zum Beispiel zwischen Cystinen nachgewiesen [Wei02]. Neben den Disulfidbrücken werden auch Carboxylgruppen stark geschädigt [O’N02].

In bisherigen theoretischen Untersuchungen wurden vor allem die Schädigungen durch Auger-Elektronen betrachtet. Dabei wurden Elektronenkaskaden, die durch ein Auger-Elektron entstehen, an Substanzen wie Diamant, amorphem Kohlenstoff [Zia01, Zia02], Wasser und Eis [Tim04] untersucht, um die Schädigung bei Proteinen abschätzen zu können. Bei diesen Untersuchungen wurde das Photoelektron wegen seiner hohen Energie und der damit verbundenen größeren mittleren freien Weglänge vernachlässigt. Auch die Strahlenschäden an sehr kleinen Kristallen wurden theoretisch mittels eines makroskopischen Ansatzes unter Berücksichtigung einer mittleren Energieverlustrate per Weglänge berechnet, um festzustellen wie viel Energie im Kristall deponiert wird [Nav05b]. Weiterhin bestimmt das Programm RAD-DOS [Mur04, Mur05] die maximale Lebensdauer eines Kristalls beruhend auf der Henderson-Schwelle [Hen90], einer oberen Abschätzung der maximalen Strahlendosis für Proteinkristalle bei tiefen Temperaturen, und berechnet die absorbierte Strahlung für eine bekannte Zusammensetzung.

Um ein besseres Verständnis der primären Strahlenschäden als Funktion der Zusammensetzung, des kristallinen und molekularen Aufbaus, der Energieabhängigkeit und der Kristallgrößen- und -formabhängigkeit erlangen zu können, wurde in dieser Arbeit ein Monte-Carlo-Algorithmus entwickelt, um die primären Strahlenschäden durch alle Elektronen- und Photonenwechselwirkungen nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung zu verfolgen. Diese quantitativen Informationen sollen dazu beitragen, optimale experimentelle Bedingungen in Bezug auf die Energie der einfallenden Photonen und die Kristallorientierung zu finden.

Im nächsten Kapitel werden die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Methoden vorgestellt. Im dritten Kapitel werden die Annahmen und Algorithmen des in dieser Arbeit erstellten RADDAM-Programms (RADiation DAMage) erläutert. Im vierten Kapitel werden die Auswertungsme-

thoden und im fünften Kapitel die Ergebnisse der Simulationsrechnungen vorgestellt. An Hand des Beispielproteins Myoglobin wird die Schädigung bei verschiedenen einfallenden Photonenenergien, Kristallgrößen und -formen betrachtet. Außerdem werden Simulationsrechnungen mit und ohne Schweratomanteil verglichen. Um die Arbeit mit anderen oben erwähnten Arbeiten vergleichen zu können, werden auch Simulationsrechnungen für Diamant vorgestellt. Im sechsten Kapitel werden die Ergebnisse der Simulationsrechnung diskutiert und auf experimentelle Begebenheiten übertragen. Zum Abschluss werden die Erkenntnisse der Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick gegeben.

# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Proteine

Proteine sind aus Ketten von Aminosäuren aufgebaut [Kar88, Vol90]. Die Abfolge der Aminosäuren in diesen Ketten wird auch als die Primärstruktur eines Proteins bezeichnet. Die Sekundärstruktur ist eine Konsequenz der Peptidbindungen zwischen den Aminosäuren. Es wird zwischen zwei Konfigurationen unterschieden, den  $\beta$ -Faltblatt und der  $\alpha$ -Helix. Zusätzlich kann es noch Bereiche mit ungeordneten Ketten geben. Diese Proteinstrukturen erfahren durch Wechselwirkungen der Seitenketten von den Aminosäuren eine weiter, übergeordnete räumliche Faltung, die zu einer Verknäulung des Proteins führt, bei der von der Tertiärstruktur gesprochen wird. Sie erfolgt durch van-der-Waals-Kräfte, ionische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Disulfidbrücken, die, wie schon in der Einleitung erwähnt, besonders von den Strahlenschäden betroffen sind. Diese dreidimensionale Tertiärstruktur von Proteinmolekülen lässt sich durch NMR (Kernspinresonanz-Spektroskopie) in Lösung und durch eine kristallographische Röntgenstrukturanalyse aufklären, falls sich das Molekül kristallisieren lässt. Die Quartärstruktur von Proteinmolekülen ist die mögliche räumliche Anordnung mehrerer Proteinmoleküle aneinander zu einer größeren Anordnung, wie zum Beispiel im Kristall.

#### 2.1.1 Proteinkristalle

Um Proteine mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersuchen zu können, müssen diese kristallisiert werden. Kristalle besitzen eine dreidimensionale translationsperiodische Anordnung der Moleküle beziehungsweise Atome. Da bei Proteinkristallen keine Inversionssymmetrie und Spiegelebenen existieren, sind 65 Raumgruppen möglich. Proteinkristalle besitzen eine niedrige Dichte

( $\sim 1,2 \text{ g/cm}^3$ ) und enthalten in der Regel einige Hohlräume, wie in Abbildung (2.1b) zu sehen ist. Diese Hohlräume sind mit Wasser oder Lösungsmittelmolekülen gefüllt. Die Wassermoleküle sind nicht oder nur durch Wasserstoffbrückenbindungen an die Atome der eigentlichen Proteinstruktur gebunden und besitzen eine hohe dynamische und statistische Fehlordnung; das heißt, sie sind in jeder Einheitszelle anders angeordnet, so dass deren Positionen nicht durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden können. Der Anteil an Wassermolekülen bei Proteinkristallen liegt bei 20% bis 90%.

Bei der asymmetrischen Einheit eines Proteinkristalls handelt es sich um die kleinste Einheit eines Kristalls, aus der mit den Symmetrieoperationen der Raumgruppe die Einheitszelle konstruiert werden kann.

### 2.1.2 Messmethoden

Bei der Messung von Intensitätsdatensätzen zur Strukturbestimmung eines Proteinkristalls werden die Intensitäten der messbaren Reflexe der zu bestimmenden Kristallstruktur ermittelt. Die Intensitäten werden entweder durch einen Punktdetektor oder als Beugungsbilder auf einem 2-dimensionalen Detektor, zum Beispiel einer CCD-Kamera, detektiert. Bei den 2-dimensionalen Detektoren werden die Reflexintensitäten mehrerer Reflexe gleichzeitig bestimmt. Bei diesen Intensitätsdatensammlungen wird nur das Betragsquadrat des Strukturfaktors  $F_{hkl}$  gemessen, da

$$I(hkl) \propto F_{hkl} \cdot F_{hkl}^* \quad (2.1)$$

ist. Dabei ist der Strukturfaktor die Fouriertransformierte der Elektronendichte der Einheitszelle und durch

$$F_{hkl} = \sum_i f_i(h) e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (2.2)$$

gegeben, wobei  $f_i(h)$  die atomaren Formfaktoren und  $x_i$ ,  $y_i$  und  $z_i$  die fraktionierten Koordinaten des  $i$ -ten Atoms in der Einheitszelle sind. Summiert wird über alle Atome  $i$  der Einheitszelle. Der atomare Formfaktor wird durch

$$f_i(h) = \int \rho(\vec{r}) e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} d\vec{r} \quad (2.3)$$

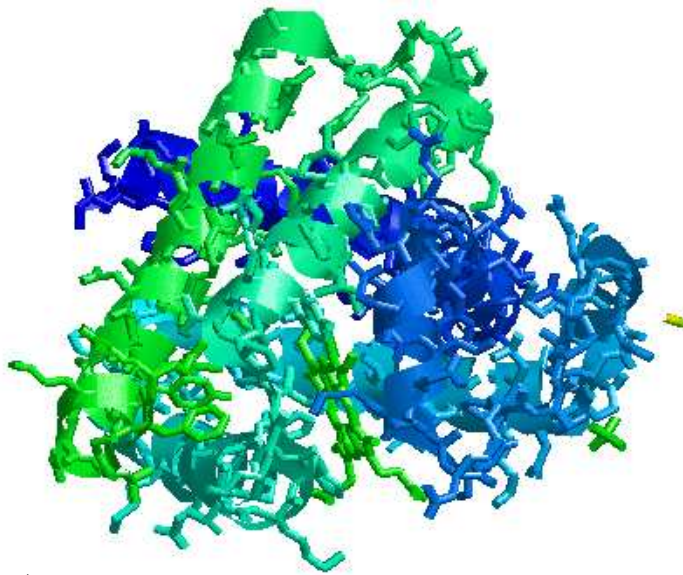
beschrieben, wobei  $\rho(\vec{r})$  die die Elektronendichte ist. Auf Gleichung (2.1) beruht das Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse zu dessen Lösung es eine Reihe von Methoden gibt: Die Direkten Methoden, der molekulare Ersatz, der isomorphe Ersatz und die Ausnutzung der anomalen Dispersion. Für die Direkten Methoden muss die Anzahl der Atome in der asymmetrischen

Einheit relativ klein sein, so dass diese Methode in der Regel für Proteine nicht anwendbar ist. Beim molekularen Ersatz braucht man eine ähnliche bekannte Struktur aus der entsprechende Startstrukturfaktoren abgeleitet werden können, nachdem Lage und Orientierung des bekannten Moleküls in der zu messenden Einheitszelle näherungsweise ermittelt wurden. Beim isomorphen Ersatz ist zwischen zwei Messmethoden zu unterscheiden: MIR (Multiple isomorphous replacement) und SIR (Single isomorphous replacement). Bei beiden Methoden werden Schweratome in den Kristall eingebracht. Der Unterschied besteht darin, dass bei SIR nur ein Intensitätsdatensatz mit einem Schweratomersatz neben dem des natürlichen Kristalls gemessen wird. Bei MIR sind es mindestens zwei mit unterschiedlichen Schweratomen. Die Schweratome müssen dabei so gewählt sein, dass die Struktur und das Kristallgitter dem des Originalkristalls nahezu gleichen. Eine Möglichkeit besteht zum Beispiel darin, Schwefelatome in Methionin durch Selen zu ersetzen. Bei diesen Verfahren wird Phaseninformation aus dem Vergleich der Intensität der Schweratomstruktur mit der nativen Struktur abgeschätzt. Als letztes soll noch das MAD (Multiple wavelength anomalous dispersion) und SAD (Single wavelength anomalous dispersion) Verfahren kurz beschrieben werden. Bei diesen Verfahren wird die anomale Dispersion einer Schweratomart bei einer oder mehreren Wellenlängen ausgenutzt um Informationen über Reflexphasen zu erhalten. Bei der MAD-Methode wird meist bei drei Energien gemessen, bei SAD wird nur eine Energie benutzt. Die verschiedenen Methoden können auch kombiniert werden. Ausführlich werden diese Methoden in [Dad03, Dre99, Gia94] beschrieben.

### 2.1.3 Myoglobin

Die Untersuchungen in dieser Arbeit werden an der Beispielsubstanz Myoglobin durchgeführt, da neben den üblichen Proteinatomen H, C, N, O und S auch die Auswirkungen eines Schweratomanteils (2 Eisenatome) untersucht werden kann. Myoglobin (Abbildung 2.1) ist ein Protein, das in Muskelzellen vorkommt. In diesen ist es für die Speicherung von Sauerstoff zuständig. Die Anlagerung beziehungsweise die Freigabe des Sauerstoffs wird durch die Häm-Gruppe ermöglicht, an die der Sauerstoff bindet. Andere Moleküle, die die Sauerstoffbindung blockieren können, werden durch die sterische Anordnung der Häm-Gruppe und der zwei Imidazolgruppen von zwei Histidineinheiten am Binden gehindert (siehe [Vol90, Shr92]). Neben Sauerstoff kann auch Kohlenmonoxid an das Eisen der Häm-Gruppe binden. Darauf beruht eine Kohlenmonoxidvergiftung. Bei der Häm-Gruppe (siehe Abbildung 2.2) handelt es sich um einen zyklischen, organischen Liganden (Porphyrin), in dessen Zentrum sich ein Eisenatom befindet. Das Eisenatom ist dabei an 4

a)



b)

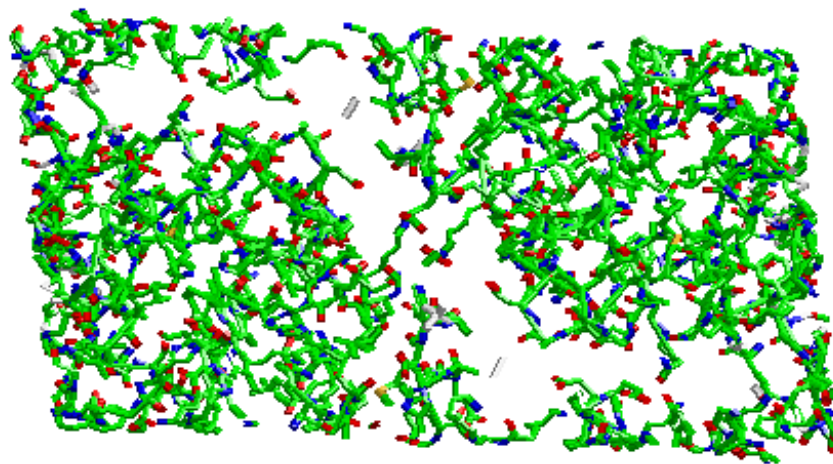


Abbildung 2.1: Metmyoglobin aus dem File 1YMB: a) schematische Darstellung der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur des Moleküls und b) die Bindungen und Atome der Einheitszelle.

Stickstoffatome gebunden. Imidazol ist ein Ring mit aromatischem Charakter und freien Elektronenpaaren an den beiden Stickstoffatomen. Es gehört zur Gruppe der Diheterocyclopentadienen. Histidin ist eine Aminosäure. Kristalle aus Myoglobin besitzen eine rote Farbe, welche vom Eisen in der Häm-Gruppe herrührt. Myoglobin war die erste Proteinkristallstruktur, die entschlüsselt wurde. Es besteht hauptsächlich aus  $\alpha$ -Helices. Die Atomkoordinaten sind in der Research Collaboration for Structural Bioinformatics (RCSB) Protein Data Bank (PDB) [pdb] als Datenbankeintrag 1mbn [Wat69] zu finden. Die für diese Arbeit verwendeten Kristallkoordinaten stammen aus dem PDB Datenbankeintrag 1YMB [Eva90] (zur Datenbank siehe Abschnitt 2.4.2). Die Symmetrie der monoklinen Kristallstruktur wird durch die primitive Raumgruppe  $P 2_1$  (Internationale oder Hermann-Mauguin Notation) beschrieben mit den Gitterparametern  $a = 64, 27\text{\AA}$ ,  $b = 28, 92\text{\AA}$ ,  $c = 35, 93\text{\AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  und  $\beta = 107, 1^\circ$ . Die Einheitszelle hat ein Volumen  $63830 \text{\AA}^3$ . Die Einheitszelle des Kristalls besteht aus zwei asymmetrischen Einheiten und enthält 1606 Kohlenstoffatome, 110 Sauerstoffatome, 428 Stickstoffatome, 6 Schwefelatome und 2 Eisenatome. Dabei entspricht die asymmetrische Einheit einem Myoglobinmolekül. Beim Metmyoglobin, welches im Datenbankeintrag 1YMB angegeben ist, handelt es sich um die oxidierte Form. Zusätzlich enthält dieses Kristallstrukturmodell noch 153 Wassermoleküle im Lösungsmittelanteil, deren Positionen experimentell bestimmt werden konnte. Dabei handelt es sich um Wassermoleküle, die sich sehr nahe am Proteinmolekül befinden und daher durch Wasserstoffbrückenbindungen an das Protein gebunden sind. Die typische Kristallgröße für Röntgenstrukturanalysen liegt zwischen 50 und 400  $\mu\text{m}$  Kantenlänge.

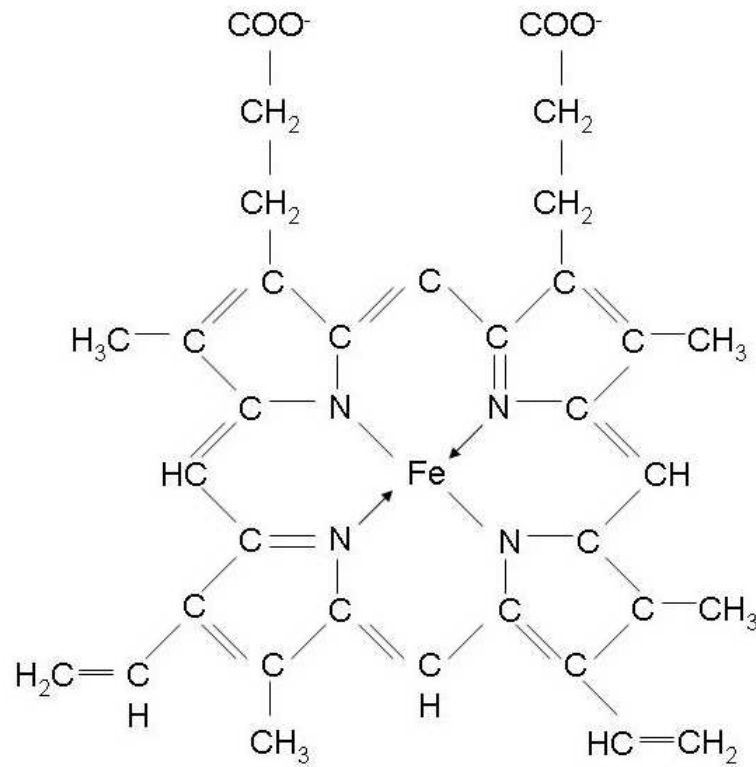


Abbildung 2.2: Chemische Struktur der Häm-Gruppe.



## 2.2 Kinematische Beugung

Die Beugung von Röntgenstrahlen wird für nicht perfekte Kristalle durch die kinematische Näherung beschrieben. Bei dieser Näherung werden Mehrfachstreuungprozesse vernachlässigt. Diese Näherung ist für Mosaikkristalle, die aus vielen kleinen gegeneinander leicht verkippten Kristalliten aufgebaut sind, anwendbar. Natürliche Kristalle sind in der Regel Mosaikkristalle. Die Bedingung für das Auftreten eines Reflexes wird durch die Bragg-Gleichung

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.4)$$

beschrieben, wobei  $\lambda$  die Wellenlänge,  $\theta$  der Bragg- oder Glanzwinkel und  $d$  der Netzebenenabstand und  $n$  die Beugungsordnung ist.

Mit der kinematischen Näherung ist die Energie  $E$  im Raumwinkelement  $d\Omega$  bei der Drehung um  $d\varepsilon$  [Wöl81, AN01, vL60, War90] durch

$$E = \frac{r_e^2}{\omega} \int \int \Phi_0 |F_{hkl}|^2 P \underbrace{\frac{\sin^2(\pi N_1 \frac{h}{a})}{\sin^2(\pi \frac{h}{a})} \frac{\sin^2(\pi N_2 \frac{k}{b})}{\sin^2(\pi \frac{k}{b})} \frac{\sin^2(\pi N_3 \frac{l}{c})}{\sin^2(\pi \frac{l}{c})}}_{I(h,k,l)=\text{Interferenzfunktion}} d\Omega d\varepsilon \quad (2.5)$$

gegeben, wobei  $\omega$  die Drehgeschwindigkeit,  $\Phi_0$  die einfallende Photonendichte,  $r_e$  der klassische Elektronenradius,  $F_{hkl}$  der Strukturfaktor aus Gleichung (2.2),  $P$  die Polarisationskorrektur,  $hkl$  die Millerschen Indizes und  $a$ ,  $b$  und  $c$  die Beträge der Gittervektoren sind.  $N_1$ ,  $N_2$  und  $N_3$  sind jeweils die Anzahl der Einheitszellen in  $x$ ,  $y$  und  $z$  Richtung. Es gilt:

$$d\Omega = \lambda^2 a^* b^* dh dk . \quad (2.6)$$

Dabei entsprechen  $a^*$  und  $b^*$  dem Betrag der reziproken Gittervektoren. Dies entspricht dem Flächenintegrationselement senkrecht zum  $k$ -Vektor. Für das Winkelement in die 3. Integrationsrichtung

$$d\varepsilon = \frac{\lambda}{\sin 2\theta} c^* dl \quad (2.7)$$

gilt.

Aus Gleichungen (2.5), (2.6) und (2.7) kann die Energie der integrierten Reflexintensität für einen Kristall  $E$  in der kinematischen Näherung wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\lambda^3 r_e^2}{\omega \sin 2\theta} \int \int \int \Phi_0 |F_{hkl}|^2 P I(h, k, l) a^* b^* c^* dh dk dl \\ &= \frac{r_e^2}{\omega} P \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} |F_{hkl}|^2 \frac{V}{v^2} \Phi_0, \end{aligned} \quad (2.8)$$

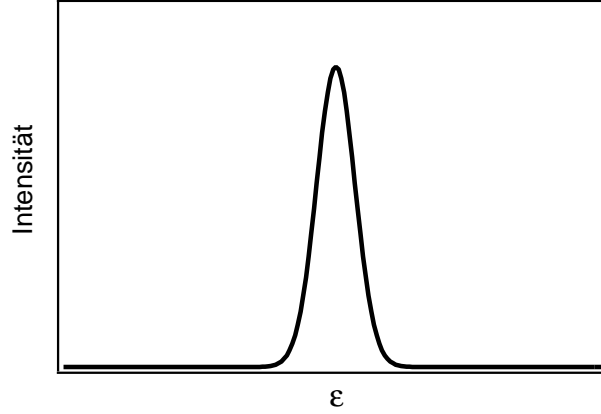


Abbildung 2.3: Skizze eines über den Winkel  $\theta$  gedrehten Reflexintensitätsprofils mit der Drehgeschwindigkeit  $\omega$  über einen Winkelbereich  $\varepsilon$ .

wobei  $V$  das Volumen des Kristalls und  $v$  das Volumen der Einheitszelle ist.

Dabei gilt für die Integration über die Interferenzfunktion

$$\begin{aligned}
 & \int \int \int I(h, k, l) a^* b^* c^* dh dk dl \\
 = & \int \frac{\sin^2(\pi N_1 \frac{h}{a})}{\sin^2(\pi \frac{h}{a})} a^* dh \int \frac{\sin^2(\pi N_2 \frac{k}{b})}{\sin^2(\pi \frac{k}{b})} b^* dk \int \frac{\sin^2(\pi N_3 \frac{l}{c})}{\sin^2(\pi \frac{l}{c})} c^* dl \\
 \cong & a^* b^* c^* N_1 N_2 N_3 = \frac{V}{v^2}.
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

In Abbildung 2.3 ist schematisch die Intensität einer über einen Winkelbereich  $d\varepsilon$  gedrehten Probe gezeigt. Diese Berechnungen berücksichtigen noch nicht die Absorption der Röntgenstrahlung  $f(\mu, d, \vartheta, F)$  im Kristall. Für die Energie  $E'$  unter Berücksichtigung der Absorption gilt:

$$E' = E \cdot f(\mu, d, \vartheta, F) \tag{2.10}$$

Unter der Annahme einer vereinfachten Geometrie einer Platte gilt für die Absorption der Röntgenstrahlung:

$$f(\mu, d) = e^{-\mu d} \tag{2.11}$$

wobei  $\mu$  der Absorptionskoeffizient (siehe Abschnitt 2.3.3) und  $d$  die Dicke des Kristalls ist. Die Abhängigkeit vom Winkel  $\theta$  und vom Formfaktor  $F$  werden hierbei vernachlässigt. Mit dieser Berechnung lässt sich das Verhältnis aus dem Produkt der Energie  $E'$  und der Drehgeschwindigkeit  $\omega$  zu der Flussdichte  $\Phi_0$  berechnen. Unter Berücksichtigung der Absorption der Röntgenstrahlung

im Kristall erhält man:

$$\frac{E'\omega}{\Phi_0} = \frac{r_e^2 P \lambda^3 |F_{hkl}|^2 V e^{-\mu d}}{v^2 \sin 2\theta}. \quad (2.12)$$

Um die Flussdichte der absorbierten Strahlung  $I_{abs}$  zu berechnen, wird die Größe

$$I_{abs} = (1 - e^{-\mu d})\Phi_0 \quad (2.13)$$

benötigt. Um aus der absorbierten Flussdichte die absolute Anzahl der absorbierten Photonen bestimmen zu können, muss die absorbierte Flussdichte  $I_{abs}$  mit der bestrahlten Fläche  $A_{xy}$  multipliziert werden.

Für Experimente mit einer unbewegten Probe im Maximum eines Reflexes fehlt die Integration über  $dl$  aus Gleichung (2.8). Damit ergibt sich für die gebeugte Energie  $E^c$ :

$$\begin{aligned} E^c &= \frac{r_e^2}{\omega} \int \int \Phi_0 |F_{hkl}|^2 P I(h, k, l) a^* b^* dh dk \\ &= \frac{r_e^2}{\omega} P \lambda^2 |F_{hkl}|^2 \frac{\sin^2(\pi N_3 \frac{l}{c})}{\sin^2(\pi \frac{l}{c})} \frac{A_{xy}}{a_{xy}^2} \Phi_0, \end{aligned} \quad (2.14)$$

wobei  $A_{xy}$  wieder die bestrahlte Fläche im Kristall und  $a_{xy}$  die entsprechende Fläche der Einheitszelle ist. Dies kann für Reflexe mit einem ganzzahligen  $l$  weiter ausgewertet werden. Dafür wird eine Grenzwertbetrachtung (Satz von L' Hospital)

$$\lim_{l \rightarrow 0} \frac{\sin^2(\pi N_3 l)}{\sin^2(\pi l)} = N_3^2 \quad (2.15)$$

benötigt. Damit bekommt man für die Energie:

$$E^c = \frac{r_e^2}{\omega} P \lambda^2 |F_{hkl}|^2 N_3^2 \frac{A_{xy}}{a_{xy}^2} \Phi_0. \quad (2.16)$$

## 2.3 Wechselwirkungen

Im Folgenden werden die für die Simulationsrechnungen und das Verständnis von Strahlenschäden wichtigen Wechselwirkungen zwischen Photonen oder Elektronen mit den Kristallatomen detailliert diskutiert. Es wird zwischen zwei Arten der Schädigung unterschieden. Schäden, die durch die Röntgenphotonen und deren Kaskaden entstehen, werden als primäre Effekte bei der Untersuchung von Strahlenschäden bezeichnet [Mur02]. Dabei macht die in Gang gesetzte Elektronenkaskade den hauptsächlichen Schädigungsprozess aus. Die Wechselwirkungen der durch die Kaskade erzeugten Ionen und Radikale mit den Kristallatomen werden als sekundäre Effekte bezeichnet, da sie erst durch die primäre Schädigung entstehen. Im Weiteren werden nur die primären Schäden aufgrund der Photonen und der Elektronenkaskade betrachtet. Diese Schädigungen, die durch physikalische Photon-Atom- oder Elektron-Atomwechselwirkungen entstehen, finden innerhalb der ersten Piko-sekunden nach der ersten inelastischen Photon-Atomwechselwirkung statt.

### 2.3.1 Photonenwechselwirkungen

Photonen können entweder elastisch oder inelastisch mit den Elektronen der Kristallatome wechselwirken. Die elastischen Wechselwirkungen, auch Thomson-Streuung genannt, von Photonen mit Kristallatomen werden für die Kristallstrukturanalyse mittels Intensitätsdatenmessungen (siehe Abschnitt 2.1) ausgenutzt. Sie tragen im Gegensatz zu den inelastischen Wechselwirkungen nicht zur Schädigung des Kristalls bei. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Photonenenergien bis zu 100 keV können als inelastische Wechselwirkungen der photoelektrische Effekt und die Compton-Streuung auftreten. In Abb. 2.4 sind die Unterschiede dieser beiden inelastischen Wechselwirkungsarten skizziert.

#### Photoelektrischer Effekt

Der photoelektrische Effekt ist ein Absorptionsprozess, bei dem ein Photon vernichtet wird. Dabei entsteht ein Photoelektron mit der Energie  $E_e$ :

$$E_e = E_p - E_B . \quad (2.17)$$

Hierbei bezeichnet  $E_p$  die Energie des eingestrahlteten Photons und  $E_B$  die Bindungsenergie der Elektronen an das Atom. Für die leichten Atome im Proteinkristall sind die Bindungsenergien meist klein verglichen mit der Photonenenergie (siehe Tab. 2.1). Da das Photoelektron meist aus inneren Schalen herausgeschlagen wird, entsteht ein Loch in der entsprechenden Schale

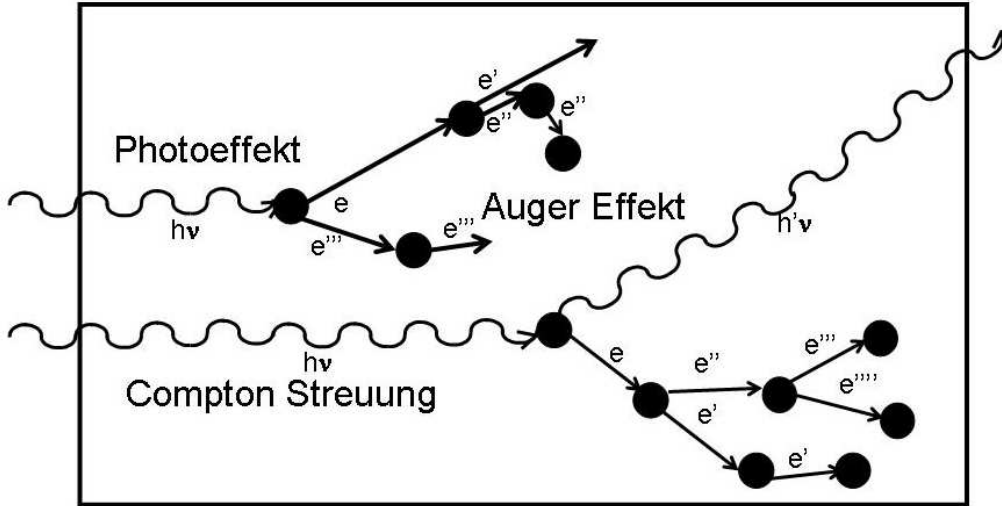


Abbildung 2.4: Schematischer Überblick über die möglichen inelastischen Wechselwirkungen der Photonen mit den Elektronen der Kristallatome und über die Wechselwirkungen der entstehende Elektronenkaskade.

und das Atom relaxiert durch den Auger-Effekt oder durch Aussenden eines Fluoreszenzphotons in einen energetisch günstigeren Zustand. Diese beiden Effekte werden Abschnitt 2.3.1 noch genauer behandelt.

Das Photoelektron besitzt eine bevorzugte Orientierungsverteilung entlang des Polarisationsvektors des eingestrahlt Photons. Der differentielle Wirkungsquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  ist somit von der Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung abhängig. Unter Benutzung der Dipolnäherung für ein polarisiertes Photon ergibt sich für den differentiellen Wirkungsquerschnitt [Var00, Sch92, Sta82, Sam82]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma^D}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos\theta)], \quad (2.18)$$

wobei  $\sigma^D$  der totale Dipolwechselwirkungsquerschnitt,  $\beta$  der Asymmetrieparameter,  $\theta$  der Winkel zwischen dem Polarisationsvektor und der Richtung des Photoelektrons und  $P_2$  das Legendre Polynom 2. Grades

$$P_2(x) = \frac{1}{2} (3x^2 - 1) \quad (2.19)$$

ist. Der Asymmetrieparameter  $\beta$  beschreibt die Asymmetrie der photoelektrischen Verteilung, wobei reine Dipoleffekte betrachtet werden. Für ein zentrosymmetrisches Potential und den Grundzustand im s-Orbital bei einer nicht-relativistischen Rechnung ist  $\beta = 2$ <sup>1</sup> [Var00, Trz01]. Für leichte Atome

<sup>1</sup>Dies ist der größte mögliche Wert für  $\beta$ .

Tabelle 2.1: Bindungsenergien  $E_B$  von Elektronen an Atomen, hier gezeigt für die typischen Proteinatome. Daten aus EADL (Evaluated Atomic Data Library) [Per94] (siehe Abschnitt 2.4).

Atom	Schale	$E_B$ [eV]	$E_B$ [eV]	$E_B$ [eV]	$E_B$ [eV]	$E_B$ [eV]
Unterschale		1	2	3	4	5
Kohlenstoff	K	291				
	L	18	9	9		
Stickstoff	K	405				
	L	23	13	12		
Sauerstoff	K	537				
	L	29	14	14		
Schwefel	K	2456				
	L	226	173	171		
Eisen	M	20	10	10		
	K	7083				
	L	843	734	721		
	M	101	68	66	13	13
	N	8				

und Anregungen der K-Schale (1s) sind die Abweichungen von 2 auch unter Berücksichtigung relativistischer Effekte minimal. Für schwere Atome, wie zum Beispiel Eisen, ist der Wert eines Asymmetrieparameters von 2 allerdings eine sehr grobe Näherung. Im Fall des oben beschriebenen zentrosymmetrischen Potentials, einem Grundzustand im s-Orbital und  $\beta = 2$  kann Gleichung (2.18) vereinfacht werden zu:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{3\sigma^D}{4\pi} \cos^2 \theta. \quad (2.20)$$

Gleichung (2.20) wird in den Simulationsrechnungen zur Bestimmung der anfänglichen Ausbreitungsrichtung des Photoelektrons benutzt. Die Verteilung ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

### Compton-Streuung

Das einfallende Photon streut an einem Elektron der äußeren Schale eines Atoms, dabei behält das Photon in der Regel einen großen Teil seiner Energie. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Photon im Kristall noch einmal wechselwirkt, ist wegen der großen mittleren freien Weglänge gering (siehe Abschnitt

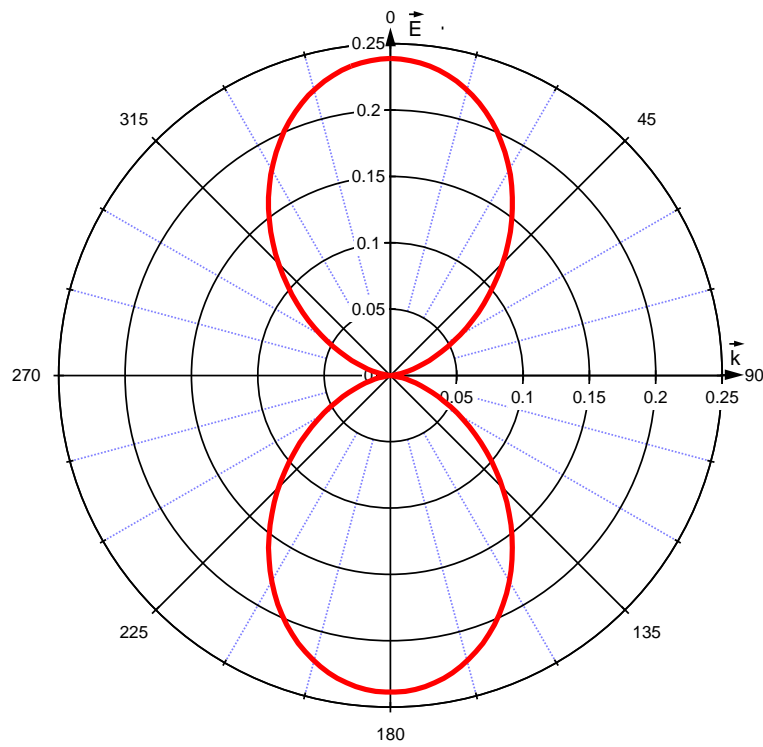


Abbildung 2.5: Die Winkelabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  der Ausbreitungsrichtung des Photoelektrons nach einem photoelektrischen Effekt.  $\vec{k}$  gibt die Ausbreitungsrichtung des eingestrahlenen Photons und  $\vec{E}$  die Polarisationsrichtung an. Die Winkelverteilung des Photoelektrons ist anisotrop und besitzt eine Vorzugsrichtung in Richtung der Polarisation.

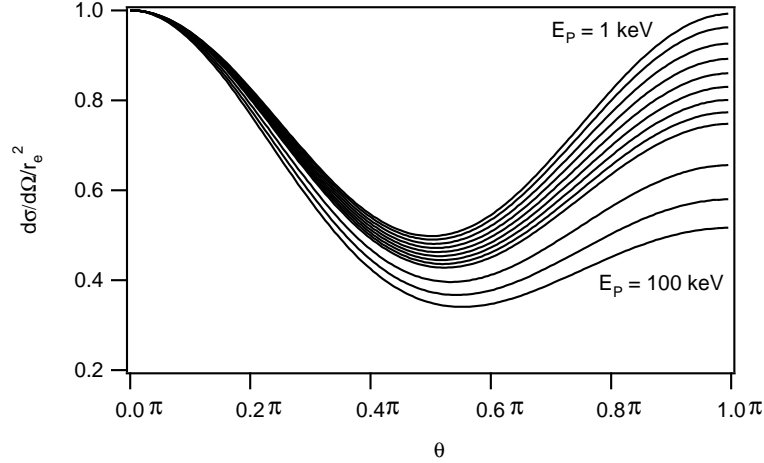


Abbildung 2.6: Winkelverteilungen der Klein-Nishina Formel aus Gleichung (2.21) für eine eingestrahelte Photonenergie von 1 keV, 5 keV, 10 keV, 15 keV, 20 keV, 25 keV, 30 keV, 40 keV, 60 keV, 80 keV und 100 keV.

2.3.3). Daher verlässt das gestreute Photon den Kristall und trägt im Experiment zum inelastischen Untergrund bei. Ein Compton-Elektron verlässt das Atom in der Regel mit sehr viel weniger Energie als ein Photoelektron.

Der Compton-Streuwinkel kann mit Hilfe der Klein-Nishina Formel abgeschätzt werden. Mit den Einschränkungen, dass die Photonenergie  $E_P$  kleiner als 100 keV ist, das Photon unpolarisiert ist und die Elektronen frei sind, ergibt sich [Eva58, Hub75]:

$$\frac{d\sigma_{KN}}{d\Omega} = \frac{r_e^2 (1 + \cos^2 \theta^{ph})}{2 [1 + k (1 - \cos \theta^{ph})]^2}, \quad (2.21)$$

wobei  $r_e$  der klassische Elektronenradius,  $k = E_P/mc^2$  die Energie des Photons in Einheiten der Elektronen-Ruhemasse und  $\theta^{ph}$  der Streuwinkel des Photons ist. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationsrechnungen wird mit Photonenergien bis 100 keV gearbeitet, so dass die Forderung aus der ersten Einschränkung erfüllt ist. Die Winkelverteilung für alle benutzten Energien ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Im polaren Graphen in Abbildung 2.7 sind die Winkelverteilungen bei einer eingestrahelten Photonenergie von 1 keV und 100 keV zur Verdeutlichung dargestellt. Die Berechnung für polarisierte Photonen ist sehr viel komplizierter, so dass zur Vereinfachung in den Simulationsrechnungen die Formel für unpolarisierte Photonen benutzt wird. Die Photonenergie  $E_{P'}$  nach der Compton-



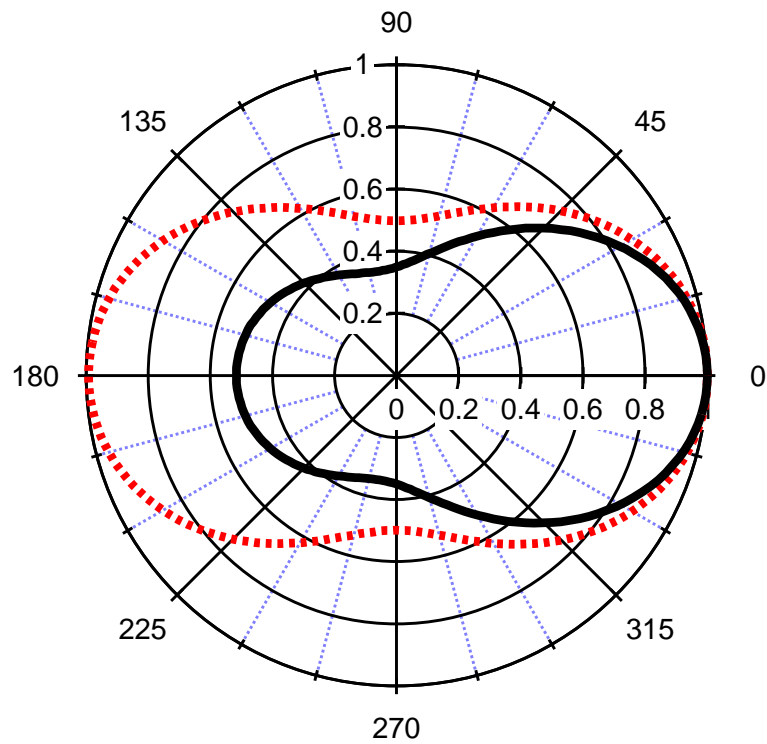


Abbildung 2.7: Winkelverteilungen des Photons aus der Klein-Nishina Formel aus Gleichung (2.21) für eine eingestrahelte Photonenenergie von 1 keV (rot gestrichelt) und 100 keV (schwarz durchgezogen). Für höhere Energien wird die Streuung in Vorwärtsrichtung bevorzugt.

Streuung kann aus [Eva58, Hub75]

$$E_{P'} = \frac{E_P}{1 + k(1 - \cos \theta^{ph})} \quad (2.22)$$

bestimmt werden. Für die Energie des Elektrons  $E_e$  gilt zusätzlich unter Berücksichtigung der Energieerhaltung:

$$E_e = E_P \frac{k(1 - \cos \theta^{ph})}{1 + k(1 - \cos \theta^{ph})}. \quad (2.23)$$

Die Richtung des Elektrons nach dem Streuprozess lässt sich mit der Impulserhaltung wie folgt bestimmen:

$$\cos \theta^{el} = \sqrt{\frac{1}{(1+k)^2} \cdot \left( \frac{2}{1 - \cos \theta^{ph}} - 1 \right)}. \quad (2.24)$$

Damit ergeben sich mit den Mittelwerten für die Elektron- ( $E_e$ ) und Photonenenergie ( $E_{P'}$ ) aus der EPDL-Datenbank (Evaluated Photon Data Library) [Per94] (siehe Abschnitt 2.4) bei einer Wechselwirkung mit Kohlenstoff für 10 keV folgende Winkel  $\theta^{el} = 41,52^\circ$  und  $\theta^{ph} = 113,02^\circ$  und für 100 keV  $\theta^{el} = 44,85^\circ$  und  $\theta^{ph} = 80,11^\circ$ . Für 20 keV und 100 keV ist die Verteilung von  $d\sigma/d\Omega$  in Abhängigkeit von der Energie des Photons nach der Wechselwirkung  $E_{P'}$  in Abbildung 2.8 gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass das Compton-Photon eine Energie von 18,55 keV bis 20 keV für eine eingestrahelte Photonenenergie von 20 keV und eine Energie von 72 keV bis 100 keV für eine eingestrahelte Photonenenergie von 100 keV besitzt.

Für die meist leichten Atome der Proteinkristalle, wie Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff, überwiegt bei niedrigen Energien (unter 25 keV bis 30 keV je nach Atomart) der photoelektrische Effekt. Bei höheren Energien gewinnt die Compton-Streuung immer mehr an Bedeutung. Im Falle von Myoglobin liegt der Übergang des vom photoelektrischen Effekt dominierten Bereiches zum von der Compton-Streuung dominierten Bereich bei 28,5 keV. Bei dieser Energie sind beide Wechselwirkungsprozesse gleich wahrscheinlich. In Abbildung 2.9 sind die totalen Wechselwirkungsquerschnitte für Kohlenstoff gezeigt (die totalen Wechselwirkungsquerschnitte der anderen Atomarten des Myoglobins befinden sich im Anhang B). Der Wechselwirkungsquerschnitt der Compton-Streuung ist im untersuchten Energiebereich nahezu konstant, während der des photoelektrischen Effekts und der der elastischen Streuung mit steigender Energie stark abnehmen. Da die Photonenwechselwirkungsquerschnitte für die K-Schale (1s) um eine Größenordnung größer

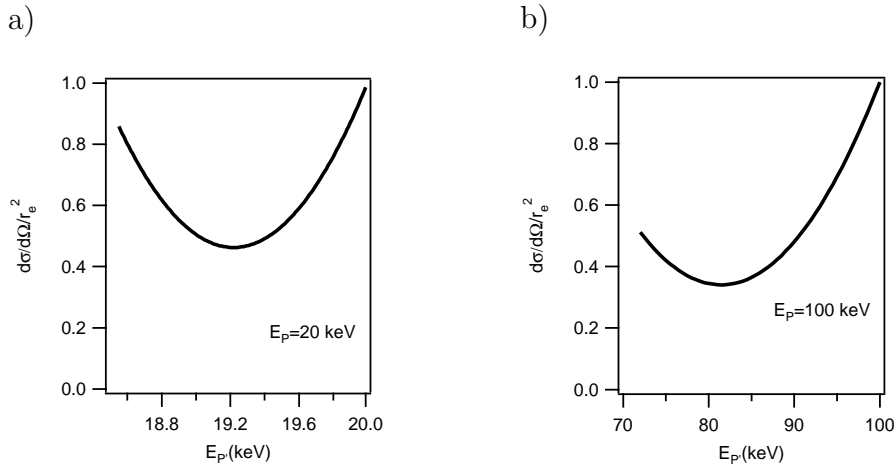


Abbildung 2.8: Wirkungsquerschnitte für die Energie  $E_{P'}$  eines Photons nach der Wechselwirkung mit einer eingestrahlichten Photonenenergie von 20 keV und 100 keV.

als die der  $L_1$ -Schale ( $2s$ ) sind und Wechselwirkungen der Photonen mit den Elektronen der äußeren Schalen sehr unwahrscheinlich sind, treten oft Relaxationsprozesse in der Elektronenhülle des Atoms auf. Bei der Relaxation ionisierter Atome spielen die leichten Atome der Proteine ebenfalls eine Rolle, da hier der Auger-Effekt dominiert. Erst für schwerere Atome wie z.B. Schwefel treten auch Fluoreszenzphotonen auf. Diese beiden Relaxationsprozesse werden im folgenden Abschnitt betrachtet.

### Auger-Effekt und Fluoreszenz

Es gibt zwei mögliche Relaxationen für die Elektronen der Kristallatome nach einer inelastischen Innerschalenwechselwirkung, den Auger-Effekt und die Aussendung eines Fluoreszenzphotons.

Beim Auger-Effekt handelt es sich um einen strahlungsfreien Übergang, der durch das Überlappen der Elektronen-Wellenfunktionen möglich wird (siehe z.B. [MK94]). Das entstandene Loch in einer inneren Schale wird hierbei durch ein weiter außen liegendes Elektron gefüllt. Die freigesetzte Energie wird auf ein weiteres Elektron einer weiter außen liegenden Schale übertragen, so dass dieses Elektron vom Atom emittiert wird. Als Beispiel soll der in vielen Lehrbüchern behandelte Fall K-L-L angeführt werden, bei dem ein Loch in der K-Schale ( $1s$ ) durch ein Elektron aus der  $L_1$ -Schale ( $2s$ ) gefüllt wird und diese Energie auf ein Elektron der  $L_{2,3}$ -Schale ( $2p$ ) übertragen wird, welches emittiert wird (siehe Abbildung 2.10). Bei Atomen mit mehreren besetzten Schalen können auch doppelte oder mehrfache Auger-Effekte auf-

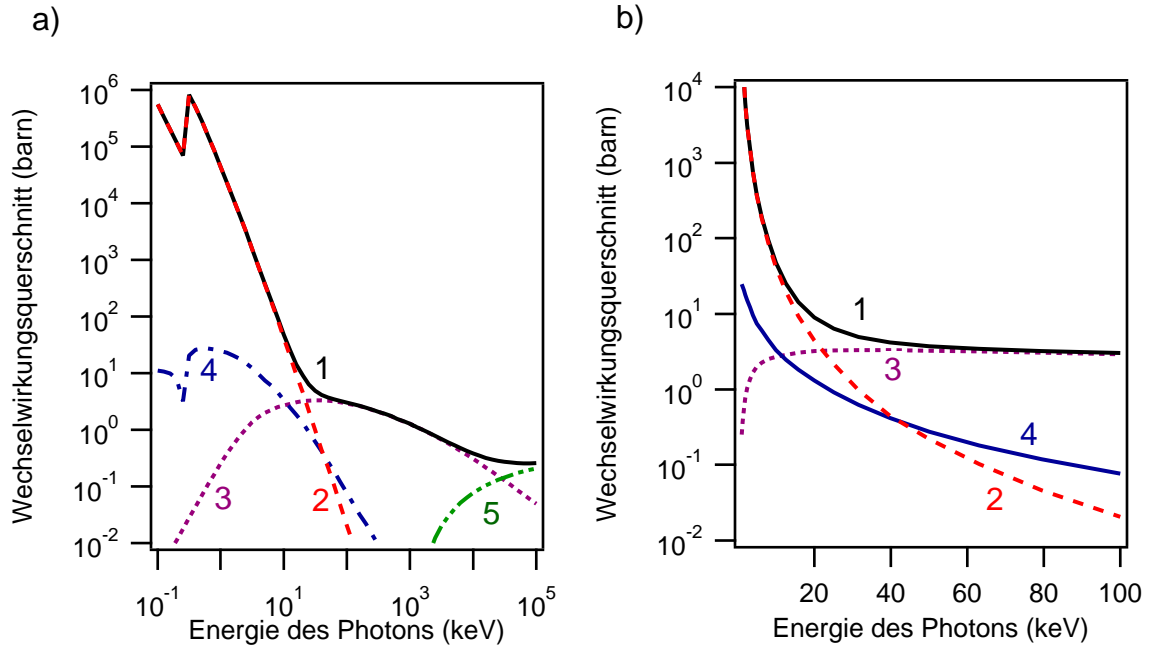


Abbildung 2.9: Dargestellt ist der Photonenwechselwirkungsquerschnitt von Kohlenstoff unter Verwendung der Daten aus der EPDL Datenbank [Per94]. a) Für einen großen Energiebereich bis zu Energien von 100 MeV und b) im für diese Arbeit relevanten Energiebereich von 5 keV bis 100 keV. Die schwarze Kurve (1) stellt dabei den totalen Wirkungsquerschnitt dar, die rote (2) den photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitt, die violette (3) den Compton-Streuquerschnitt, die blaue (4) den elastischen Wechselwirkungsquerschnitt und die grüne (5) den der Paarbildung dar.

treten, bei denen sukzessiv Elektronen aus der nächst höheren Schale zum Auger-Effekt beitragen.

Als weitere Effekte können auch *shake up*- oder *shake off*-Wechselwirkungen [Per01] stattfinden. Die *shake up*-Wechselwirkung ist eine Wechselwirkung, bei der die Energie des Photoelektrons (Gleichung 2.17) leicht gesenkt wird und diese Energie entweder vom Atom absorbiert oder zur Energie des Auger-Elektrons addiert wird. Im Fall der *shake off*-Wechselwirkung, wird in der Nähe des entstandenen Loches eine weitere Elektronenlücke durch ein emittiertes Elektron erzeugt, indem das Atom doppelt ionisiert wird. Hierbei handelt es sich um Löcher der äußeren Schalen.

Im Fall der Fluoreszenz wird die Energie, die durch das Relaxieren des Atomes freigesetzt wird, durch die Erzeugung eines Photons ausgesendet.

Der Auger-Effekt und die Fluoreszenz haben für unterschiedliche Atome und Schalen unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten (siehe Tab. 2.2).

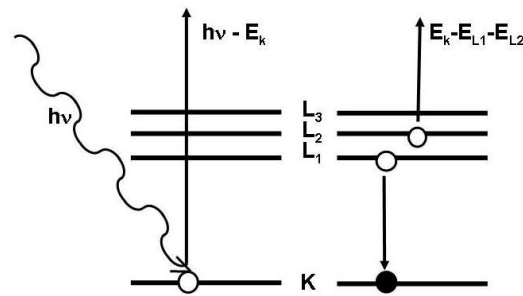


Abbildung 2.10: Der Auger-Effekt bei einem Loch in der K-Schale: Nach dem photoelektrischen Effekt wird das Loch in der K-Schale durch ein Elektron der  $L_1$ -Schale gefüllt. Die Energie wird auf ein weiteres Elektron der  $L_2$ -Schale übertragen, das dabei in einen ungebundenen Zustand angehoben wird. Insgesamt entstehen dabei ein Auger-Elektron und ein doppelionisiertes Atom.

Für die leichten Atome der Proteinkristalle ist der Auger-Effekt der wahrscheinlichere Relaxationsprozess, da die Fluoreszenzausbeute bei diesen Atomen sehr gering ist. Für Löcher in der K-Schale von Atome bis zur Ordnungszahl  $Z = 30$  ist der Auger-Effekt der dominierende Effekt. Für höhere Schalen gilt dies sogar für noch größere Ordnungszahlen. Das schwerste Atom in den in dieser Arbeit diskutierten Kristallen ist Eisen mit einer Ordnungszahl 26. Deshalb dominiert der Auger-Effekt bei allen in den Simulationsrechnungen betrachteten Atomen.

Tabelle 2.2: Vergleich zwischen den Wahrscheinlichkeiten für Auger-Effekt und für Fluoreszenz bei einem fehlenden Elektron in der angegebenen Schale mit Werten aus der EADL Datenbank [Per94].

Atom	Schale	Fluoreszenz %	Auger %
Kohlenstoff	K	0,17	99,83
Stickstoff	K	0,33	99,67
Sauerstoff	K	0,57	99,43
Schwefel	K	7,73	92,27
	L	0,03	99,97
Eisen	K	33,62	66,38
	L	0,41	99,59
	M	0,001	99,999

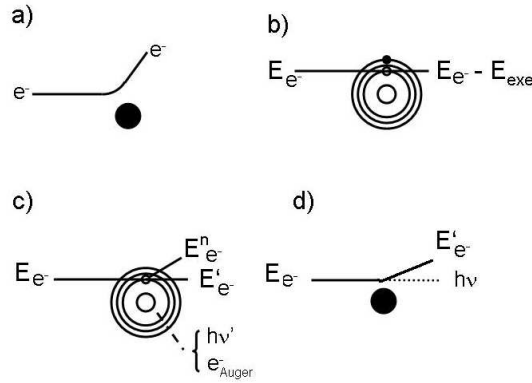


Abbildung 2.11: Die vier Wechselwirkungsmöglichkeiten eines Elektrons: a) elastische Streuung, b) Anregung des Atoms, c) Ionisation des Atoms und d) Bremsstrahlung.

### 2.3.2 Elektronenwechselwirkungen

Es gibt vier Wechselwirkungsmöglichkeiten für Elektronen mit Atomen im betrachteten Energiebereich: elastische Streuung, Ionisation, Anregungen und Bremsstrahlung (siehe Abbildung 2.11).

Elektronen können bei ausreichend hoher Energie Atome ionisieren. Die Energie hängt dabei von der Bindungsenergie der Schale ab. Wie in Abbildung 2.13 gezeigt, sind die Energien für die äußerste Schale am niedrigsten und die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung am größten. Dies gilt besonders für Wechselwirkungen mit freien Atomen. Bei gebundenen Atomen sind diese Elektronen durch ihre Bindungen schwerer zu lösen.

Von einer Anregung wird gesprochen, wenn der Energieübertrag des gestreuten Elektrons das gebunden Elektron nicht hinausschlägt, sondern in ein unbesetztes Energieniveau anregt. Das Atom ist somit angeregt, aber nicht ionisiert. Das angeregte Elektron in der höheren Schale kann leichter inelastisch wechselwirken, da es eine niedrigere Bindungsenergie besitzt, so dass das Atom leichter ionisiert werden kann. Das Elektron kann allerdings durch Aussendung eines Photons auch in seine alte Schale relaxieren.

Bei der elastischen Streuung handelt es sich um eine Ablenkung, die ein Elektron in der Nähe eines Atoms erfährt. Der Ablenkungswinkel  $\theta$  kann dabei mit

$$d\sigma/d(\cos\theta) = \frac{A}{(\eta + (1 - \cos\theta))^2} \quad (2.25)$$

beschrieben werden, wobei  $\eta$  der Abschirmungsparameter aus [Per91] ist. Das Elektron erfährt dabei keine Energieänderung. Die Winkelverteilung ist in Abbildung 2.12 dargestellt.

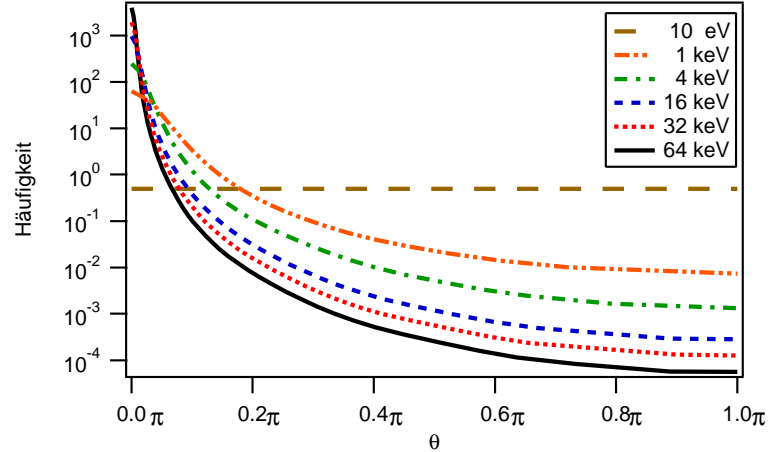


Abbildung 2.12: Winkelverteilung des Winkel  $\theta_1^{el}$  bei der elastischen Streuung am Kohlenstoffatom für verschieden Elektronenenergien. Bei Energien unter 10eV wird angenommen, dass  $\theta_1^{el}$  gleichverteilt zwischen 0 und  $2\pi$  ist.

Bei dem relativ seltenen Effekt der Bremsstrahlung wird ein Elektron in der Umgebung eines Atoms unter Aussendung eines Photons abgebremst. Aus diesem Grund wird diese Wechselwirkung trotz ihrer geringen Wahrscheinlichkeit nicht in den Simulationsrechnungen vernachlässigt. Dieses Photon würde, wenn es den Kristall verließ, wieder zur Untergrundstrahlung beitragen oder durch Wechselwirkungen wieder neue Elektronen erzeugen. Dabei hat das Elektron nach der Wechselwirkung die Energie  $E_{e'}$ :

$$E_{e'} = E_e - E_p, \quad (2.26)$$

wobei  $E_p$  die Energie des erzeugten Photons ist.

Die Wirkungsquerschnitte dieser Wechselwirkungen für Kohlenstoff und für Energien von 10 eV bis zu 100 keV, die der EEDL (Evaluated Electron Data Library) Datenbank [Per94] (siehe Abschnitt 2.4) entnommen wurden, sind in Abbildung 2.13 dargestellt. Der dominante inelastische Wechselwirkungsprozess in diesem Energiebereich ist die Ionisation der äußeren Schalen der Atome. Die Wahrscheinlichkeit für elastische Streuung ist etwas größer als die für die Ionisation für Elektronenenergien unter 1 keV, oberhalb dieses Wertes ist sie etwas kleiner (siehe Abbildung 2.13). Die Wahrscheinlichkeit für Anregungen der äußeren Schalen ist immer etwas kleiner als die Ionisationswahrscheinlichkeit. Bei Energien von 60 eV bis etwa 300 eV sind beide Wahrscheinlichkeiten ungefähr gleich groß. Die Wahrscheinlichkeit für eine Ionisation der K-Schalen ist um ungefähr 2 Größenordnungen kleiner als die zuvor betrachteten Wahrscheinlichkeiten, daher treten auch selten Relaxa-



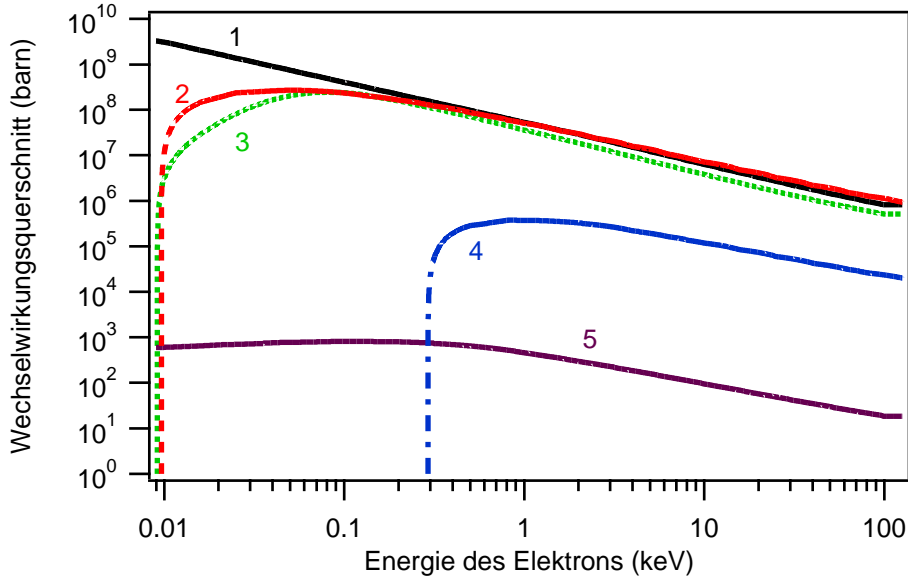


Abbildung 2.13: Elektronenwechselwirkungsquerschnitt für Kohlenstoff mit Werten aus der EEDL Datenbank [Per94] im in den für die Simulationsrechnungen benutzten Energiebereich. Die Ionisationswirkungsquerschnitte sind für jede Schale einzeln aufgetragen. Die Daten liegen für Werte ab 10 eV vor. Bei der Ionisation sind als untere Grenze die Werte der niedrigsten Ionisierungsenergie gegeben, auch wenn der Wert kleiner als 10 eV ist. Die schwarze Kurve (1) stellt den elastischen Streuquerschnitt, die rote (2) den L-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt, die grüne (3) den Anregungswirkungsquerschnitt, die blaue (4) den K-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt und die violette (5) den Bremsstrahlungswirkungsquerschnitt dar.

tionsprozesse auf. Für die Bremsstrahlung ist die Wahrscheinlichkeit noch einmal um mehr als zwei Größenordnungen kleiner.

### 2.3.3 Der Absorptionskoeffizient und die mittlere freie Weglänge

Mit den Wechselwirkungsquerschnitten  $\sigma_i$  der Photonen (z.B. aus der EPDL Datenbank [Per94]) kann der Absorptionskoeffizient  $\mu_{ph}$  des eingestrahnten Photons mit [Cre92]

$$\mu_{ph} = \frac{\sum_i \sigma_i n_i}{v} \quad (2.27)$$

berechnet werden. Dabei ist  $\sigma_i$  der totale inelastische Wechselwirkungsquerschnitt einer Atomart,  $n_i$  ist die Anzahl der Atome der Atomart  $i$  in der Einheitszelle und  $v$  ist das Volumen der Einheitszelle. Summiert wird über

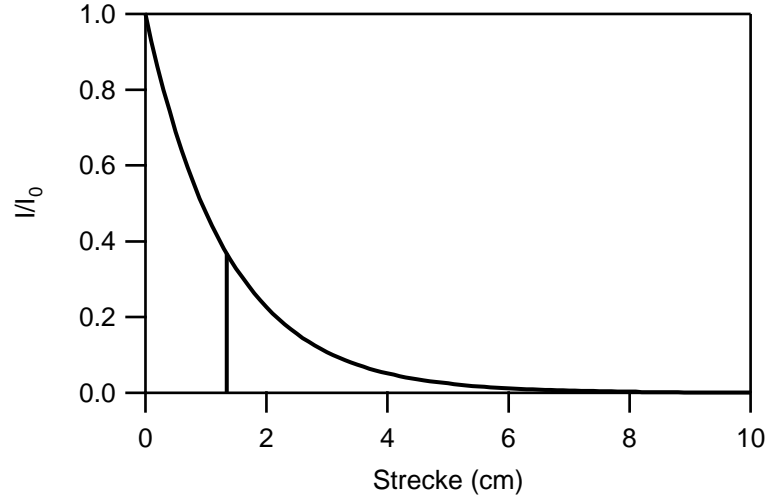


Abbildung 2.14: Der exponentielle Abfall der Intensität der Photonen in Abhängigkeit der Eindringtiefe in den Kristall für eine Photonenenergie von 20keV. Die mittlere freie Weglänge liegt bei 1,34 cm.

alle Atomarten  $i$ . Mit dem Absorptionskoeffizienten  $\mu_{ph}$  kann der exponentielle Abfall der eingestrahlteten Intensität  $I_0$  wie folgt bestimmt werden.

$$I = I_0 e^{-\mu_{ph} x}, \quad (2.28)$$

wobei  $x$  die vom Photon zurückgelegte Strecke ist. Die mittlere freie Weglänge  $l_{ph}$ , nach der die Intensität auf  $1/e$  abgefallen ist, wird mit Hilfe von Gleichung (2.28) beschrieben durch:

$$l_{ph} = \frac{1}{\mu_{ph}}. \quad (2.29)$$

Die Strecke, nach der die Hälfte der Photonen absorbiert sind, beträgt für eine Photonenenergie von zum Beispiel 20 keV in Myoglobin 0,93 cm. Die mittlere freie Weglänge beträgt 1,34 cm (siehe Abbildung 2.14).

Analog zum Absorptionskoeffizienten  $\mu_{ph}$  (Gleichung (2.27)) der Photonen kann  $\mu_{el}$  für Elektronen aus dem Wirkungsquerschnitt der Elektronen berechnet werden. Dieser setzt sich aus der Summe des elastischen und der inelastischen Wechselwirkungsquerschnitte zusammen:

$$\sigma_i = \sigma_{i,elas} + \sigma_{i,Ion} + \sigma_{i,A} + \sigma_{i,Brems}. \quad (2.30)$$

Mit dem Absorptionskoeffizienten kann die mittlere freie Weglänge der Elektronen bestimmt werden:

$$l_{el} = \frac{1}{\mu_{el}}. \quad (2.31)$$

Für ein Elektron mit einer Energie von zum Beispiel 20 keV in einem Myoglobinokristall ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von 228,5 Å. Dies entspricht einigen Einheitszellen.

## 2.4 Datenbanken

Den Simulationsrechnungen, die in Kapitel 3 behandelt werden, wurden Daten aus zwei verschiedenen Datenbanken zugrunde gelegt, obwohl im Prinzip auch Daten anderer Datenbanken herangezogen werden könnten. Dabei handelt es sich zum einen um die Datenbanken des Lawrence Livermore National Laboratory und zum anderen um die Proteindatenbank (PDB) der Research Collaboration for Structural Bioinformatics. Die Lawrence Livermore National Laboratory Datenbank wurde ihrer Vollständigkeit wegen und der Tatsache, dass in ihr experimentelle Werte mit theoretischen Erweiterungen gegeben sind, gewählt.

Die Proteindatenbank ist die umfangreichste Sammlung von Proteinstrukturdaten.

Beide sollen im Folgenden weiter erläutert werden.

### 2.4.1 Lawrence Livermore National Laboratory Datenbank

Die Lawrence Livermore National Laboratory Datenbank beinhaltet die drei Datenbanken Evaluated Atomic Data Library, Evaluated Electron Data Library und Evaluated Photon Data Library. Alle werden im ENDL-Format verwendet, welches in [Per94] erklärt wird. Dieses ist nicht die neueste Form der Datenbank. Die Einträge in den verschiedenen Versionen der Datenbank stammen aus dem selben Jahr und sind gleich für die betrachteten Atomarten. Die ältere Datenbank lässt sich leichter am Computer verarbeiten und wird daher für die Rechnungen verwendet. Sie enthält Informationen für Atome bis zur Ordnungszahl  $Z = 100$  (Fermium). Der Gültigkeitsbereich der Datenbanken liegt bei Energien für eingestrahelte Teilchen von 10 eV bis 100 GeV. Für Ionisationen durch Elektronen sind auch Energien unter 10 eV angegeben, wenn die niedrigste Ionisierungsenergie des Atoms darunter liegt.

#### **Evaluated Atomic Data Library**

In dieser Datenbank sind alle Daten, die das freie Atom betreffen, angegeben.

- Entsprechend der Darstellung in Tabelle 2.1 sind die Angaben zu den Elektronenschalen wie Bindungsenergie, Elektronenzahl, die kinetische Energie der Elektronen und der mittlere Radius des Atoms aufgeführt.
- Es sind Informationen zu den Relaxationswahrscheinlichkeiten, wie die hier benutzten Wahrscheinlichkeiten für Auger-Effekt und Fluoreszenz

bei Anwesenheit eines Loches in der Elektronenschale enthalten. Dabei ist auch die Energie des entstehenden Teilchens angegeben.

- Die Formfaktoren sind für die elastische Streuung aufgeführt.

### **Evaluated Electron Data Library**

Die Daten in dieser Datenbank beschreiben die Wechselwirkungen von Elektronen mit Atomen:

- Für die elastische Streuung sind der Wechselwirkungsquerschnitt und die Winkelverteilung angegeben.
- Die Daten zur Ionisation der einzelnen Schalen beinhalten den Wechselwirkungsquerschnitt und die mittlere Energie der beiden Elektronen nach der Wechselwirkung. Sie enthält keine Informationen über den Streuwinkel, da davon ausgegangen wird, dass das gestreute und das erzeugte Elektron die Richtung des eingestrahlteten Elektrons beibehalten.
- Im Fall der Bremsstrahlung wird der Wechselwirkungsquerschnitt angegeben. Zusätzlich sind die mittlere Energie des Photons und des Elektrons nach der Wechselwirkung sowie die Winkelverteilung des Photons enthalten.
- Die Wechselwirkungsquerschnitte für elektronische Anregungen sind ebenfalls in der Datenbank angegeben. Die Winkelabhängigkeit im Fall von Anregungen verhält sich wie bei der Ionisation. Das heißt, es wird davon ausgegangen, dass das Elektron seine Richtung nicht ändert. Aufgeführt ist die mittlere Energie, die an das Atom abgegeben wird.

### **Evaluated Photon Data Library**

Die Daten zur Wechselwirkung von Photonen mit Atomen sind in dieser Datenbank zu finden.

- Für die elastische Streuung sind der Formfaktor und die Korrektur für die anomale Dispersion sowie der Streuquerschnitt angegeben.
- Im Fall der Compton-Streuung sind der totale Wechselwirkungsquerschnitt und die mittleren Energien des Elektrons und des Photons nach der Wechselwirkung tabelliert. Diese Werte wurden in der Datenbank unter Zuhilfenahme der Klein-Nishina-Formel aus Gleichung (2.21) bestimmt.

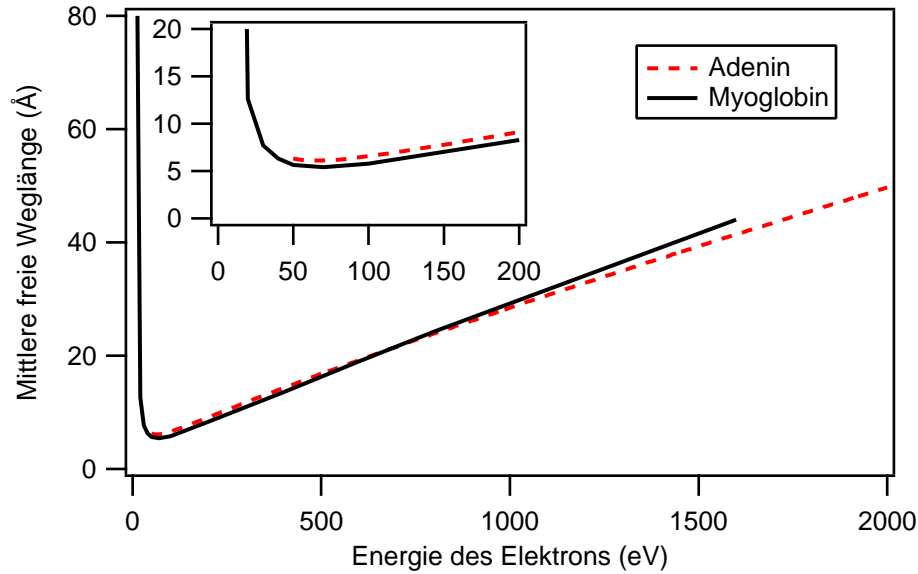


Abbildung 2.15: Vergleich der inelastischen mittleren freien Weglänge für Elektronen in kristallinem Adenin aus der NIST Datenbank [Pow00] und von Myoglobin, berechnet mit den Wechselwirkungsquerschnitten der EEDL Datenbank.

- Die Daten zum photoelektrischen Effekt der einzelnen Schalen behalten den Wechselwirkungsquerschnitt und die Energie des Elektrons nach der Wechselwirkung.

Es existieren keine Messdaten für die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Myoglobin, mit denen die aus der EEDL Datenbank ermittelten Werte verglichen werden könnten. Zur Überprüfung, ob die Näherung unter Nutzung der Wirkungsquerschnitte für freie Atome anwendbar ist, wird deshalb die experimentell ermittelte mittlere freie Weglänge von Elektronen in der Base Adenin, einem Hauptbestandteil der DNS, herangezogen. Adenin ist wie Myoglobin aus leichten Atomen aufgebaut und hat die für biologische Strukturen typische niedrige Dichte und Zusammensetzung. In Abbildung 2.15 sind die aus der EEDL Datenbank errechnete und die in der Datenbank des NIST [Pow00] protokollierte inelastische mittlere freie Weglänge aufgetragen. Diese Daten stammen von experimentellen Messungen und wurden theoretisch mit der Bethe-Gleichung interpoliert [Tan94]. Die so ermittelten mittleren freien Weglängen stimmen gut überein.

### 2.4.2 Research Collaboration for Structural Bioinformatics (RCSB) Protein Data Bank (PDB)

Bei dieser Datenbank handelt es sich um ein einheitliches Datenformat für Strukturinformationen von Proteinen [pdb]. Neben der Position der Atome des Moleküls einer asymmetrischen Einheit (siehe Abschnitt 2.1.3) in kartesischen Koordinaten sind die Besetzungswahrscheinlichkeit, der Temperaturfaktor und die Aminosäure, zu der das Atom gehört, angegeben. Neben den für die Simulationsrechnungen wichtigen Angaben, wie die Symmetriegruppe des Kristalls, die Geometrie der Einheitszellen, ist außerdem die Umrechnungsmatrix von kartesischen zu fraktionellen Kristallkoordinaten aufgeführt. Zusätzlich gibt es Informationen zur Primär- und Sekundärstruktur des Proteins sowie zu den experimentellen Bedingungen der Strukturanalyse.

## Kapitel 3

# Methoden zur Abschätzung der Strahlenschäden

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte RADDAM-Programm (RADiation DAMage) berechnet für eine gegebene Substanz den primären Schaden, der bei einer festgelegten Anzahl einfallender Photonen durch inelastische Wechselwirkungen erzeugt wird. Die Substanz wird dabei als quaderförmiger Kristall mit frei bestimmbareren Kantenlängen angenommen.

Das Programm beruht auf einem Monte-Carlo-Algorithmus. Die Modellierung statistischer Prozesse lassen mit Hilfe von Zufallszahlengeneratoren und sehr großen Anzahlen von Wiederholungen statistische Vorhersagen über die betrachteten physikalischen Vorgänge zu (siehe z. B. [Woo99, Erm75]). Auf die in dieser Arbeit verwendeten Zufallszahlen wird in Anhang A.1 eingegangen. Das Programm berechnet die inelastischen Photon-Atom-Wechselwirkungen (photoelektrischer Effekt und Compton-Streuprozess) und alle in Abschnitt 2.3 beschriebenen Elektron-Atom-Wechselwirkungen innerhalb des Kristalls. Diese laufen in der Regel in den ersten Pikosekunden nach der ersten inelastischen Photon-Atom-Wechselwirkung ab. In der Simulationsrechnung werden die physikalischen Wechselwirkungen, wie Ionisationen und Anregungen der Atome, die in dieser Zeit stattfinden, berücksichtigt. Vernachlässigt werden die daraus entstehenden Veränderungen in der Kristallstruktur sowie alle nachfolgenden „chemischen“ Prozesse. Bei diesen Strukturänderungen handelt es sich z. B. um aufgebrochene Bindungen, Entstehung und Diffusion freier Radikale oder um Rekombinationen im Kristall sowie durch erzeugte Ionen, Radikale und Elektronen induzierte chemischen Reaktionen. Die Anregungen und Ionisationen entstehen hauptsächlich durch Photo-, Compton- und Auger-Elektron sowie durch weitere erzeugte Elektronen. Bei den Monte-Carlo-Simulationen wird eine Temperatur von 0 K angenommen. Dies ist auch als Näherung für höhere Temperaturen anwendbar, da



die Schwingungen der Kristallatome (Phononen) bei den betrachteten sehr kurze Zeitintervallen vernachlässigt werden können und chemische Prozesse nicht betrachtet werden.

Weiterhin wird angenommen, dass jedes eingestrahlte Photon auf einen ungeschädigten Kristallbereich trifft und die Elektronen unterschiedlicher Kaskaden nicht miteinander wechselwirken. Diese Beschreibung ist eine gute Näherung für Experimente an Synchrotronquellen der 3. Generation, wie z. B. PETRA. Für höhere Photonenflussdichten, wie sie beim Freien-Elektronen-Laser (FEL) in zeitlich kurzen Pulsen vorkommen, ist dies unter Umständen nicht mehr der Fall. In dieser Arbeit liegt das Interesse auf der Modellierung von Experimenten an Synchrotronquellen der 3. Generation.

### 3.1 Kristallmodell

Zur Erzeugung eines atomaren Modells eines Kristalls werden die Koordinaten aus der pdb-Datenbank (siehe Kapitel 2.4) herangezogen. Gegebenenfalls müssen diese noch durch die Symmetrieoperationen der Raumgruppe auf die ganze Einheitszelle erweitert werden. Um einen realistischen Kristall zu erhalten, werden die Hohlräume (vergleiche Abschnitt 2.1.1) der Einheitszelle mit Wassermolekülen gefüllt. Dazu wird für jede Einheitszelle ein realistisches Modell von Wasser aus einer Molekular-Dynamik-Simulation verwendet [vdS]. Dabei werden alle Wassermoleküle aus dem Modell-Wasser, bei denen alle drei Atome einen Abstand von mindestens  $2,5 \text{ \AA}$  oder mehr zu allen Proteinatomen besitzen, zu der Einheitszelle des Modellkristalls hinzugefügt. Die Wassermoleküle sind durch diese Methode in jeder Einheitszelle gleich angeordnet. Im realen Kristall sind diese Wassermoleküle statistisch verteilt, weshalb sie auch bei der Röntgenstrukturanalyse nicht bestimmt werden können. Diese Näherung ist nötig, da eine Molekular-Dynamik-Simulation für den gesamten Kristall zu aufwändig wäre. Ein Verzicht auf die Wassermoleküle führt hingegen zu unrealistisch langen Weglängen der Elektronen, da die Dichte des Kristallmodells unrealistisch gering wäre. Desweiteren kann es in diesem Fall auch vorkommen, dass sich Elektronen entlang dieser leeren Kanäle sehr weit ungehindert bewegen könnten.

### 3.2 Transformationsmethode

Für die Monte-Carlo-Simulationsrechnung standen gleichverteilte Zufallszahlen zur Verfügung. Nicht gleichverteilte Funktionen müssen daher mit der Transformationsmethode [Knu97] angepasst werden. Die Transformations-

methode wird hier am Beispiel der Photonenabsorption erklärt. Sie dient dazu, nicht gleichverteilte Funktionen durch gleichverteilte Zufallszahlen beschreiben zu können. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für ein Photon in der Tiefe  $x$  (Entfernung  $x$  zur Eindringoberfläche) absorbiert zu werden, ist bestimmt durch die exponentielle Wahrscheinlichkeitsfunktion

$$P(x) = \mu_{ph} \exp(-\mu_{ph}x). \quad (3.1)$$

Hier bezeichnet  $\mu_{ph}$  den Absorptionskoeffizient, der in Gleichung (2.27) definiert wurde. Die Transformation, welche eine Gleichverteilung  $w$  zu diesem  $P(y)$  ergibt, ist durch

$$y(w) = F^{-1}(w) \quad (3.2)$$

gegeben, wobei  $F^{-1}$  die inverse Funktion von  $F$

$$F(w) = \int_0^w P(w')dw' \quad (3.3)$$

ist. Die Anwendbarkeit der Methode wurde neben den Exponentialfunktionen auch an trigonometrischen Funktionen wie zum Beispiel  $\sin x$  oder  $\sin^2 x$  getestet. Mit einer ausreichenden Anzahl von Zufallszahlen lassen sich beliebige Verteilungsfunktionen nach der Transformationsmethode gut reproduzieren.

Im speziellen Fall der oben betrachteten exponentiellen Wahrscheinlichkeitsfunktion von  $P(x)$  in Gleichung (3.1) ergibt die Integration von Gleichung (3.3)

$$F(x) = 1 - \exp(-\mu_{ph}x). \quad (3.4)$$

Diese Funktion ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Umformen von  $F(x) = l$  nach  $x$  ergibt

$$x = -\frac{1}{\mu_{ph}} \ln(1 - l), \quad (3.5)$$

wobei  $l$  gleichverteilt alle Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann.

### 3.3 Modellierung der Photonenstreuung

In den Simulationsrechnungen wird angenommen, dass sich das eingestrahelte Photon in  $x$ -Richtung bewegt und in  $z$ -Richtung<sup>1</sup> polarisiert ist (siehe Abbildung 3.2). Weiterhin wird angenommen, dass die Photonen gleichverteilt auf die Oberfläche auftreffen, was bei Röntgenstrahlung, die in der

---

<sup>1</sup>Diese Richtungen entsprechen denen aus dem kartesischen Koordinatensystem des Eintrags in der Proteindatenbank [pdb] (siehe Abschnitt 2.4.2).

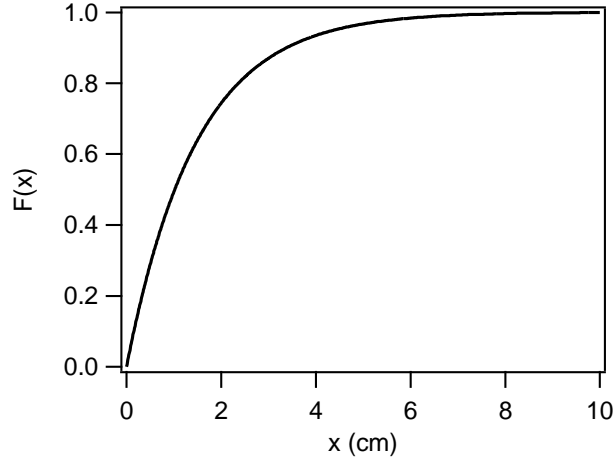


Abbildung 3.1: Die gleichverteilte Verteilungsfunktion der exponentiellen Wahrscheinlichkeitsfunktion  $P(x)$  für die Photoneneindringtiefe.

Größenordnung des Kristalls homogen ist, eine realistische Annahme ist. Durch zwei Zufallszahlen wird der Ort, an dem das Photon auf die  $y$ - $z$ -Ebene des Kristalls auftrifft, festgelegt.

Als nächster Schritt wird der Ort der ersten Photonenwechselwirkung ermittelt. Dazu wird Gleichung (3.5) aus Abschnitt 3.2 benutzt und  $l$  mit einer gleichverteilten Zufallszahl bestimmt. Falls  $x$  aus Gleichung 3.5 größer als die Kristalldimension ist, wird das Photon nicht absorbiert. Im anderen Fällen ist der Ort der Wechselwirkung gegeben. Aus dem Verhältnis der totalen inelastischen Wirkungsquerschnitte der Atomarten  $\sigma_A$  wird mit Hilfe einer weiteren Zufallszahl die Atomart des Wechselwirkungspartners ermittelt. Die Wahrscheinlichkeit  $P_A$  eine Wechselwirkung mit einem Atom der Atomart  $A$  beträgt:

$$P_A = \frac{n_A \sigma_A}{\sum_i n_i \sigma_i}, \quad (3.6)$$

wenn  $n_A$  die Anzahl der Atome der Art  $A$  ist. Aus den Verhältnissen der Wirkungsquerschnitte der einzelnen inelastischen Prozesse für ein Atom der Art  $A$  wird mit der nächsten Zufallszahl die eintretende Wechselwirkung (photoelektrischer Effekt oder Compton Streuprozess) festgelegt. Die Wahrscheinlichkeit  $P_{A,w}$  für einen bestimmten inelastischen Wechselwirkungsprozess  $w$  ist gegeben durch:

$$P_{A,w} = \frac{\sigma_{A,w}}{\sum_i \sigma_i} = \frac{\sigma_{A,w}}{\sigma_A}. \quad (3.7)$$

Bisher wurden nur die chemischen Information der Kristallstruktur, das heißt ihre Zusammensetzung benutzt. Um die Position in der Einheitszelle be-

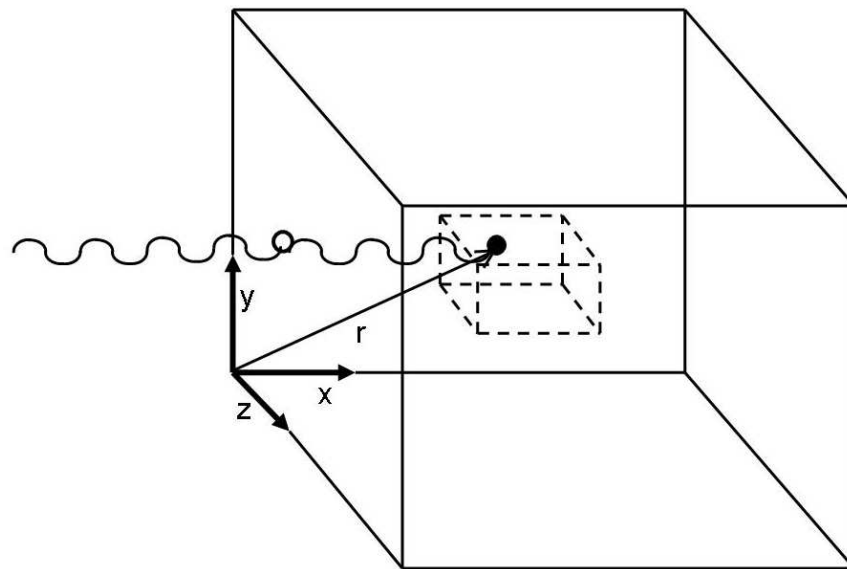


Abbildung 3.2: Darstellung des Auftreffens des Photons auf den Kristall in der  $y$ - $z$ -Ebene (o) und Wechselwirkung des Photons mit einem Atom des Kristalls (•). Die Einheitszelle, in der das Photon wechselwirkt, ist gestrichelt gezeichnet. Die Position der Einheitszellen im Kristall wird über den Wechselwirkungspunkt festgelegt.

stimmen zu können, wurde zusätzlich aus der Gesamtheit der Atome der aus Gleichung (3.6) bestimmten Art  $n_A$  noch ein Atom per Zufallszahl ausgewählt, mit dessen Elektronen das Photon wechselwirkt. Insgesamt werden für die Monte-Carlo-Simulation der Photonenwechselwirkung 6 Zufallszahlen benötigt. Mit der Eintrittsposition  $y$  und  $z$  und der Eindringtiefe  $x$ , sind nun der Wechselwirkungsort im Kristall und die Position des Atoms in der Einheitszelle bekannt. Da ein typischer Proteinkristall mit ungefähr  $300 \mu\text{m}$  Kantenlänge aus  $4 \cdot 10^{15}$  Einheitszellen besteht, ist es aus rechentechnischen Gründen nicht möglich den gesamten Kristall zu behandeln, so dass nur die Umgebung der gerade betrachteten Einheitszelle in den Simulationsrechnungen berücksichtigt wird.

Im nächsten Schritt kommt es zu einer Fallunterscheidung durch die oben erwähnte Auswahl mit den Wirkungsquerschnitten zwischen photoelektrischem Effekt und Compton-Streuung.

Im Fall des photoelektrischen Effekts wird die Richtung des ausgestoßenen Elektrons mit Hilfe einer Zufallszahl und dem differentiellen Wirkungsquerschnitt nach Gleichung (2.20) ermittelt. Auch hier wird die Transformationsmethode aus Abschnitt 3.2 herangezogen, um die Winkelverteilungen von  $\theta$  und  $\phi$  zu erhalten. Die Schale, aus der das Elektron herausgeschlagen wird, bestimmt sich aus den Verhältnissen der photoelektrischen Wirkungsquerschnitte der einzelnen Schalen. Dabei wird ähnlich wie in Gleichung (3.7) über die photoelektrischen Wirkungsquerschnitte der einzelnen Schalen summiert.

$$P_{A,photo,N} = \frac{\sigma_{A,photo,N}}{\sum_i \sigma_i} = \frac{\sigma_{A,photo,N}}{\sigma_{A,photo}} \quad (3.8)$$

Die Art des weiteren Relaxationsprozesses (Auger-Effekt oder Fluoreszenz) des ionisierten Atoms wird aus den entsprechenden Wahrscheinlichkeiten der EADL Datenbank [Per94] ermittelt (siehe Abschnitt 3.4). In den seltenen Fällen, in denen ein Fluoreszenzphoton entsteht, erfolgt die Verfolgung dieses Photons analog zu der eines eingestrahnten Photons. Dabei werden alle inelastischen Wechselwirkungen bis zum Verlassen des Kristalls berücksichtigt.

Im Fall eines Compton-Streuprozesses werden die mittleren Energien des Compton-Elektrons und des gestreuten Photons aus der EPDL Datenbank entnommen. Dies ist eine Näherung, da die Energien und Richtungen um diese Werte verteilt sind. Es handelt sich bei den Simulationsrechnungen um statistische Betrachtungen, so dass sich im Mittel genau diese Mittelwerte für Richtung und Energie ergeben. Die Richtung, in der sich das Photon nach der Wechselwirkung bewegt, wird mit Hilfe der Klein-Nishina Beziehung Gleichung (2.21) und dem Winkel  $\theta^{ph}$  aus Gleichung (2.22) bestimmt. Als Energie  $E_{p'}$  wird der oben genannte Mittelwert aus der EPDL-Datenbank [Per94] verwendet. Aus der Impulserhaltung (Gleichung (2.24)) wird die Richtung

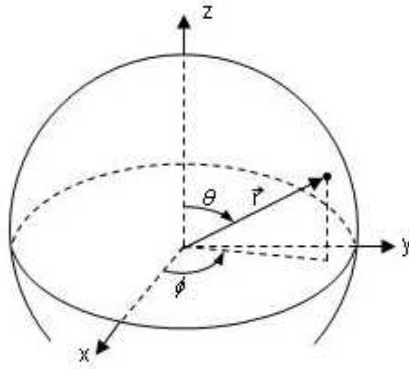


Abbildung 3.3: Die Winkel  $\theta$  und  $\phi$  im Kugelkoordinatensystem, wie sie in dieser Arbeit benutzt werden (siehe auch [Nor96]).

des Elektrons mit  $\theta^{el}$  bestimmt, auch hier wird die mittlere Elektronenenergie verwendet. Die jeweils zweiten Winkel  $\phi^{el}$  und  $\phi^{ph}$  der Kugelkoordinaten werden gleichverteilt zwischen 0 und  $2\pi$  angenommen (siehe Abbildung 3.3). Beim Compton-Streuprozess wird das Photon nicht absorbiert, daher wird es analog zur ersten Wechselwirkung weiter verfolgt. Dies wird solange fortgesetzt, bis das Photon den Kristall verlässt oder eine weitere inelastische Wechselwirkung auslöst. In der Regel verlässt das Photon nach der Compton Streuung den Kristall, ohne ein weiteres Mal zu wechselwirken.

Von allen entstandenen Elektronen, wie Photo-, Compton- und Auger-Elektronen, werden die Entstehungsorte, die Ausbreitungsrichtungen und die Energien gespeichert, um diese Elektronen später im Kristall verfolgen zu können.

### 3.4 Relaxation

Die Relaxation eines durch ein Photon oder Elektron ionisierten Atoms wird mit den Wahrscheinlichkeiten jedes Relaxationsprozesses der entsprechenden Schale berücksichtigt. Dabei gilt für die Wahrscheinlichkeit  $P_R$  für eine Relaxation  $R$ :

$$P_R = \frac{f_R}{\sum_i f_i}, \quad (3.9)$$

wobei  $f_i$  die Übergangswahrscheinlichkeit der einzelnen Relaxationen unterschieden nach ihrer Art und beteiligten Schalen aus der EADL Datenbank [Per94] ist. Diese Relaxationen können entweder ein Fluoreszenzphoton oder

ein Auger-Elektron freisetzen. In beiden Fällen ist die Richtung zufällig und gleichverteilt in  $\theta$  und  $\phi$ .

Bei einem Fluoreszenzphoton wird die Energie des Photons aus der EADL Datenbank [Per94] entnommen. Danach wird überprüft, aus welcher Schale das Elektron relaxiert ist. Ist diese nicht die äußerste besetzte Schale, wird für diese Schale wieder der Relaxationsprozess bestimmt. Dies wird fortgesetzt, bis die äußerste Schale erreicht ist oder ein Auger-Effekt eintritt.

Beim Auger-Effekt werden die Energie des Elektrons und die beteiligten Schalen ebenfalls aus der EADL Datenbank [Per94] entnommen. Da das Atom doppelt ionisiert ist und keine Relaxationsdaten für mehrfachionisierte Atome<sup>2</sup> vorliegen, werden mögliche weitere Relaxationen nicht weiter untersucht. Diese weiteren Relaxationen können allerdings nur bei den schwereren Atomen wie Schwefel oder Eisen auftreten. Bei den inelastischen Wechselwirkungen der Elektronen mit den Atomen spielt dies kaum eine Rolle, da die Wirkungsquerschnitte für Ionisationen von inneren Schalen sehr klein sind (siehe Abbildung 2.9 für Kohlenstoff; für die anderen relevanten Atomarten sind die entsprechenden Abbildungen in Anhang B zu finden).

## 3.5 Elektronenabsorption

Die meisten Elektronen einer Kaskade besitzen so niedrige Energien, dass die mittleren freien Weglängen  $l_{el}$  kleiner als die Dimensionen einer Einheitszelle sind. Daher durchlaufen die meisten Elektronen nur einen Ausschnitt der Einheitszelle. Die lokale Symmetrie und Zusammensetzung eines Proteinkristalls kann extrem anisotrop sein, da die unterschiedlichen Atomarten in der Einheitszelle nicht gleichmäßig verteilt sind<sup>3</sup>. Zum Beispiel sind die Bereiche mit Lösungsmittel und der Proteinbereich unterschiedlich aufgebaut. Auch im Protein gibt es Unterschiede in der lokalen Zusammensetzung, so dass sich die Bereiche mit Schweratom von denen ohne unterscheiden. Um diesen Besonderheiten besser Rechnung tragen zu können, wurde eigens dafür ein Verfahren entwickelt, um die möglichen Wechselwirkungspartner eines Compton-, Photo- oder Sekundärelektrons bestimmen zu können. Dabei wird ein zylinderförmiges Wechselwirkungsvolumen bestimmt, dessen zentrale Achse die Fortbewegungsrichtung des Elektrons ist. Für die Länge des Zylinders wird die mittlere freie Weglänge  $l_{el}$  aus Gleichung (2.29) heran-

---

<sup>2</sup>Diese unterscheiden sich deutlich von denen eines einfach ionisierten Atoms.

<sup>3</sup>Daher ist eine makroskopische Beschreibung der Absorption, die für die Photonen verwendet wird, für Elektronen nicht ausreichend. Auch eine Simulation, in der die Atome als harte Kugeln beschrieben werden, musste als unzureichend verworfen werden, da das Absorptionsverhalten der Elektronen mit diesem Ansatz nicht beschrieben werden konnte.

gezogen. Zur Abschätzung des Radius und damit einer maximalen Ausbreitung des Elektrons senkrecht zur Ausbreitungsrichtung wird angenommen, dass das Elektron als Kugelwelle beschrieben werden kann. Dafür werden die Gleichungen der Fresnel-Beugung benutzt, die das Beugungsbild in einem endlichen Abstand  $d$  einer punktförmigen Quelle beschreiben. Für den Fresnelradius  $r_F$ , der Breite des Intensitätsmaximums bis zum ersten Minimum mit Wellenlänge  $\lambda$ , gilt:

$$r_F^2 = \lambda d . \quad (3.10)$$

Die Breite der Kugelwelle im Abstand der mittleren freien Weglänge wird als Breite des Zylinders gewählt. Mit Atomen in diesem Bereich besteht eine signifikante Wechselwirkungswahrscheinlichkeit des Elektrons. Damit ergibt sich für die Breite  $r_F$ :

$$r_F = \sqrt{\lambda_{el} l_{el}}, \quad (3.11)$$

wobei  $\lambda_{el} = 2\pi\hbar/\sqrt{2m_e E_e}$  die Wellenlänge des Elektrons und  $m_e$  die Ruhemasse des Elektrons ist. Für sehr niedrige Elektronenenergien ist der Fresnelradius  $r_F$  aus Gleichung (3.11) als Zylinderradius nicht mehr praktikabel, da er größer als die mittlere freie Weglänge  $l_{el}$  aus Gleichung (2.29) wird (siehe Abbildung 3.4). Für diese Energien wird statt des Fresnelradius  $r_F$  die mittlere freie Weglänge  $l_{el}$  als Zylinderradius benutzt. Für Myoglobin erreicht der Fresnelradius die Größe der mittleren freien Weglänge  $r_F \approx l_{el}$  bei einer Energie von 44 eV. Bei Testrechnungen hatte es für die Simulationsergebnisse keine erkennbaren Auswirkungen, ob für den Übergang zwischen Fresnelradius und mittlere freie Weglänge als benutzten Radius  $r_F = l_{el}$ ,  $r_F = l_{el}/3$  oder  $r_F = 2l_{el}/3$  verwendet wurden.

Innerhalb dieses Zylindervolumens wird mit Gleichung (2.27) ein neuer lokaler Absorptionskoeffizient  $\tilde{\mu}_{el}$  bestimmt, zu dem nur die Atome im Zylindervolumen beitragen. Damit kann auch nach Gleichung (2.31) eine neue mittlere freie Weglänge  $\tilde{l}_{el}$  bestimmt werden, die an die lokale Ausbreitungsrichtung des Elektrons angepasst ist.

### 3.6 Elektronenkaskade

Als erstes Elektron wird entweder das Photo- oder Compton-Elektron betrachtet, welches durch die inelastische Photonenwechselwirkung entstanden ist. Auch hier werden per Zufallszahlen der Wechselwirkungsort mit Gleichung (3.5), das wechselwirkende Atom mit Gleichung (3.6) aus den Wechselwirkungsquerschnitten der Elektronen, so wie die Art der Wechselwirkung mit Gleichung (3.7) bestimmt. Die Verfolgung eines Elektrons beginnt mit den Startkoordinaten dieses Elektrons  $(x, y, z)$ , seiner Ausbreitungsrichtung



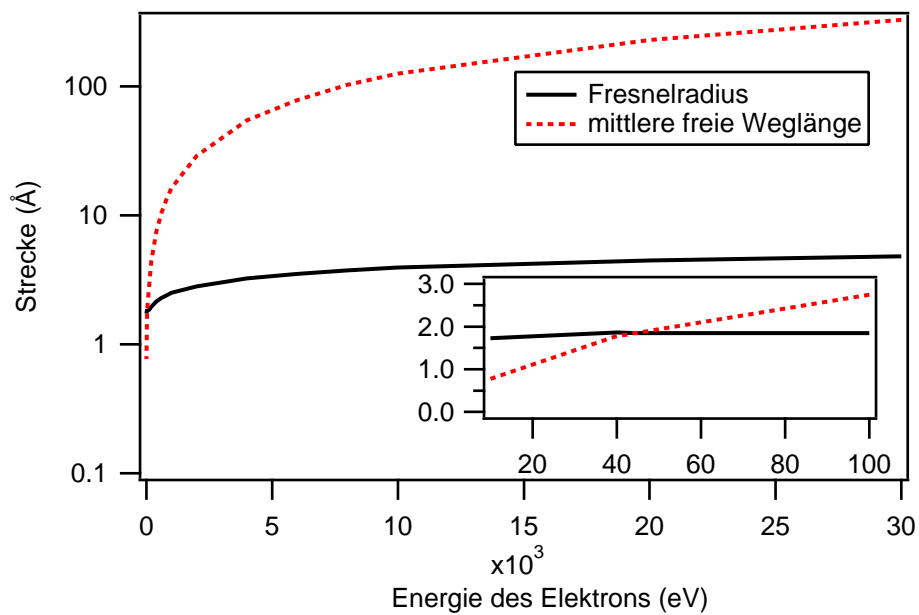


Abbildung 3.4: Dargestellt sind der Fresnelradius (schwarz durchgezogen) und die mittlere freie Weglängen (rot gepunktet) von Elektronen mit Energien von 10 eV bis 30 keV in Myoglobin. Unterhalb von 44 eV wird die mittlere freie Weglänge kleiner als der Fresnelradius.

mit den Winkeln  $\theta$  und  $\phi$  und seiner Energie aus der Photonenwechselwirkung. Für das erste Elektron sind die Startkoordinaten mit dem Eintrittsort und dem  $x$  Wert aus Gleichung (3.5) gegeben.

Für das Photoelektron werden die Winkel mit der Transformationsmethode (siehe Abschnitt 3.2), mittels Gleichung (2.20) festgelegt. Die Energie des Photoelektrons bestimmt sich aus Gleichung (2.17).

Im Fall des Compton-Elektrons wird mit der mittleren Energie der Winkel  $\theta_{el}$  aus Gleichung (2.24) unter Zuhilfenahme von Gleichung (2.22) bestimmt.

Mit Hilfe der Richtung und dem Startpunkt wird das Wechselwirkungsvolumen in Zylinderform, wie im Abschnitt 3.5 beschrieben, berechnet. Ist die mittels Zufallszahl nach Gleichung (3.5) berechnete Weglänge länger als die mittlere freie Weglänge  $l_{el}$  oder entsteht ein seltener Fall, wo sich aufgrund der Kristallstruktur im berechneten Zylinder kein Atom befindet, wird im Anschluss an den berechneten Zylinder ein zweiter gleicher Größe berechnet. Reicht die mittlere freie Weglänge  $l_{el}$  über eine Einheitszelle hinaus, werden die Atome auch aus der benachbarten Einheitszelle berücksichtigt. Bei diesem Suchalgorithmus werden alle 26 Nachbarzellen einer Einheitszelle benötigt, da das Zylindervolumen in die Nachbarzellen hineinragen kann und daher die Suchfunktion auch diese Zellen durchsuchen muss (siehe Abbildung 3.5). Mit dieser Vorgehensweise wird dann die Position einer Elektronenwechselwirkung  $(x_1^{el}, y_1^{el}, z_1^{el})$  mit dem makroskopischen Absorptionskoeffizienten  $\tilde{\mu}_{el}$  des Zylinders ähnlich wie beim Photon mit Gleichung (3.5) bestimmt.

Nachdem alle Atome im Zylinder bestimmt sind und damit auch der lokale makroskopische Absorptionskoeffizient  $\tilde{\mu}_{el}$  und der Wechselwirkungspunkt  $(x_1^{el}, y_1^{el}, z_1^{el})$  festliegt, wird die Atomart durch eine Zufallszahl aus allen Atomen im Zylindervolumen mit Gleichung (3.6) bestimmt. Das Atom dieser Art, welches am dichtesten an dem Wechselwirkungsort  $(x_1^{el}, y_1^{el}, z_1^{el})$  liegt, wird der neue Wechselwirkungspartner und seine Koordinaten stellen die Wechselwirkungsposition dar. Anschließend wird die Art der Wechselwirkung (Ionisation, Anregung, elastische Streuung oder Bremsstrahlung) mittels des Verhältnis der Wechselwirkungsquerschnitte für die entsprechende Elektronenenergie aus der EEDL Datenbank [Per94] mit Gleichung (3.7) bestimmt.

Für den Fall einer Ionisation ist es von Bedeutung, ob das freigesetzte Elektron aus einer äußeren oder einer inneren Schale stammt. Hierfür werden die Wechselwirkungsquerschnitte der einzelnen Schalen, ähnlich wie beim photoelektrischen Effekt im Fall der Photonen mit Gleichung (3.8), benutzt. Nach der Wechselwirkung besitzen die beiden ununterscheidbaren Elektronen Energien, die aus der Datenbank bestimmt werden. Beide Elektronen (das gestreute und das ausgestoßene) haben näherungsweise die selbe Richtung wie das Elektron vor der Wechselwirkung. Dies ist eine Näherung aus der EEDL Datenbank [Per94], die aus Konsistenzgründen bei der Benut-

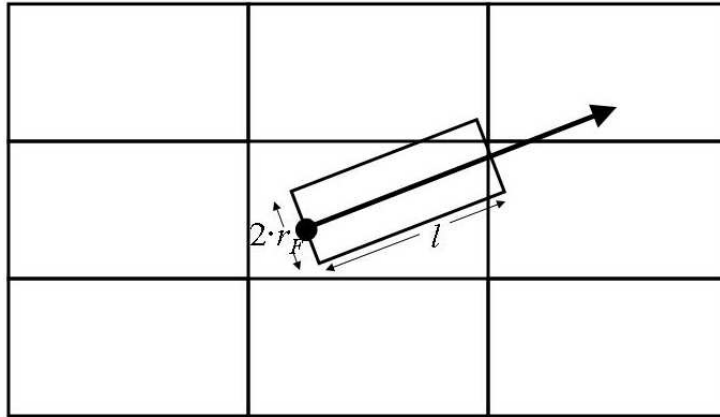


Abbildung 3.5: Zweidimensionales Modell der Einheitszellen: Der Pfeil zeigt die Elektronenbahn. Die Einheitszelle die bearbeitet wird ist immer von ihren Nachbarzellen eingerahmt, da der Zylinder zur Betrachtung der lokalen Zusammensetzung in die Nachbarzellen hineinragen kann. Der Zylinder besitzt dabei eine Länge, die der mittleren freien Weglänge  $l$  entspricht, und einen Radius, der dem Fresnelradius  $r_F$  entspricht.

zung dieser Datenbank mit übernommen wurde. Bei der Ionisation treten sehr selten Relaxationsprozesse wie Auger-Effekt oder Fluoreszenz auf, da meist Elektronen aus der äußersten besetzten Schale herausgeschlagen werden (siehe Abb. 2.13). Sollte dennoch ein Elektron aus einer inneren Schale herausgeschlagen werden, wird der Relaxationsprozess unter Zuhilfenahme der Atomdatenbank EADL [Per94] analog zu Abschnitt 3.4 behandelt.

Die Energie des Elektrons nach einer elektronischen Anregung des Atoms wird aus den Werten aus der EEDL-Datenbank bestimmt. Wie bei der Ionisation wird auch bei den elektronischen Anregungen angenommen, dass sich die Richtung des Elektrons nach der Wechselwirkung nicht ändert.

Bei der elastischen Elektronenstreuung an Atomen wird der Streuwinkel  $\theta_1^{el}$  mit Hilfe der tabellierten Werte aus der EEDL Datenbank bestimmt. Diese enthält für ausgewählte Energien die Winkelverteilung (siehe Abbildung 2.12 auf Seite 26). Werte für andere Energien können mittels linearer Interpolation bestimmt werden. Der Winkel  $\phi_1^{el}$  wird gleichverteilt zwischen 0 und  $2\pi$  angenommen. Bei der Bestimmung der Winkel werden alle Atome als frei angenommen.

Im seltenen Fall von Bremsstrahlung werden die Energien von den erzeugten Photonen und von den erzeugten Elektronen nach der Wechselwirkung wieder aus den tabellierten Werten aus der EEDL-Datenbank entnommen.

Die Rechnungen zur Verfolgung der Elektronen werden mit den neuen Elektronenenergien fortgesetzt, bis jedes einzelne Elektron eine Energie unter der niedrigsten Ionisierungsenergie der Kristallatome besitzt oder den Kristall verlässt. Die Elektronen, die pro inelastisch wechselwirkendes Photon den Kristall verlassen, werden dabei gezählt. So werden nacheinander alle folgenden Sekundärelektronen berücksichtigt, bis alle in der Kaskade entstandenen Elektronen behandelt wurden. Bevor die Simulationsrechnungen enden, wird noch überprüft, ob neue Photonen aus der Bremsstrahlung oder Fluoreszenz entstanden sind. Sollte dies der Fall sein, beginnt die Verfolgung dieser Photonen.

# Kapitel 4

## Auswertung

In diesem Kapitel werden die Informationen, die aus den Monte-Carlo-Simulationen gewonnen werden können, diskutiert und die Auswertungsmethoden vorgestellt. Die Simulation stellt folgende Informationen zur Verfügung:

- Die Anzahl der nicht absorbierten Photonen.
- Die Anzahl der Elektronen, die nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung entstanden sind. Hierfür werden alle Elektronen gezählt: Das Compton- oder Photoelektron, die durch inelastische Elektron-Atomwechselwirkungen entstanden Elektronen und die Auger-Elektronen.
- Die Anzahl der durch das Photon und die Elektronenkaskade erzeugten Ionen.
- Die Anzahl der Atome, die durch die Elektronenkaskade elektronisch angeregt worden sind.
- Die Anzahl der Auger-Elektronen, die durch Innerschalenprozesse bei den Wechselwirkungen des Photons und der Elektronen mit den Atomen entstanden sind.
- Die Anzahl der Elektronen, die den Kristall verlassen haben.
- Die Atomart des Atoms mit dessen Elektronen das Photon wechselwirkte.
- Der Energieverlust jedes Elektrons bei jeder inelastischen Wechselwirkung. Daraus wird für eine gesamte Elektronenkaskade der kleinste und

größte auftretende Energieverlust bestimmt. Außerdem wird der Mittelwert dieser Energieverluste  $\langle \Delta E \rangle$  berechnet:

$$\langle \Delta E \rangle = \frac{\sum_i \Delta E_i}{N}, \quad (4.1)$$

wobei  $i$  die Summe über alle inelastischen Wechselwirkungen und  $N$  die Anzahl der Wechselwirkungen ist. Die Standardabweichung des Mittelwertes  $s_{\langle \Delta E \rangle}$  ist gegeben durch:

$$s_{\langle \Delta E \rangle} = \sqrt{\frac{\sum_i (\Delta E_i - \langle \Delta E \rangle)^2}{(N-1)N}}. \quad (4.2)$$

- Die Zeitperiode von der Entstehung des ersten Elektrons nach der inelastischen Photonenwechselwirkung bis das letzte Elektron der Kaskade eine Energie unter der niedrigsten Ionisierungsenergie der Kristallatome annimmt oder den Kristall verlässt. Für die Ionisierungsenergie werden die Werte für freier Atome verwendet. Die Zeiten der einzelnen Wegstrecken werden aus den zurückgelegten Weglängen und der Energie der Elektronen bestimmt:

$$t = \sqrt{\frac{m}{2E}} s, \quad (4.3)$$

wobei  $s$  die zurückgelegte Weglänge,  $E$  die Energie und  $m$  die Masse des Elektrons ist. Die Wechselwirkungszeiten werden hierbei vernachlässigt. Die Elektronen werden hierbei als nicht relativistisch betrachtet. Ein Elektron mit einer Energie von 20 keV hat klassisch gerechnet eine Geschwindigkeit von  $8,39 \cdot 10^7 \frac{m}{s}$ , bei einer relativistischen Rechnung hätte es eine von  $8,15 \cdot 10^7 \frac{m}{s}$ . Der Unterschied bei 100 keV ist etwas größer mit einer klassischen Geschwindigkeit von  $1,88 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$  und einer relativistischen von  $1,64 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$ . Es entstehen allerdings kaum Elektronen mit nahezu 100 keV, da bei hohen Energien die Compton-Streuung der fast ausschließliche Wechselwirkungsprozess ist. Bei einem Compton-Streuprozess behält das Photon den größten Teil seiner Energie, so dass die entstehenden Compton-Elektronen niederenergetischer sind. Daher ist die Abweichung zwischen klassischer und relativistischer Berechnung gering und die relativistischen Effekte werden in dieser Arbeit vernachlässigt.

- Die mittlere Wegstrecken, die die Elektronen zwischen den Wechselwirkungen mit den Atomen zurücklegen. Die mittlere Weglänge ist

nicht zu verwechseln mit der mittleren freien Weglänge (Gleichung (2.31)), da es sich um den Mittelwert von Weglängen von vielen Elektronen mit unterschiedlichsten Energien handelt.

- Die inelastischen Wechselwirkungen der Elektronen werden nach der Atomart, mit der sie wechselwirken, sortiert und ausgewertet, um Aussagen über die Schädigung der einzelnen Atomarten treffen zu können.
- Der Massenmittelpunkt der ionisierten und angeregten Atome  $\vec{R}$  und die Standardabweichung  $s_{\vec{R}}$  in  $x$ ,  $y$  und  $z$ -Richtung.  $\vec{R}$  lässt sich wie folgt berechnen:

$$\vec{R} = \frac{\sum_i m_i \vec{r}_i}{\sum_i m_i}, \quad (4.4)$$

wobei  $m$  die Masse der Atome und  $\vec{r}_i$  ihr Abstand zum Koordinatenursprung ist. Für die Standardabweichung gilt

$$s_{\vec{R}} = \sqrt{\frac{\sum_i \vec{r}_i^2 - \frac{\sum_i \vec{r}_i m_i \cdot \sum_i \vec{r}_i}{M} + \frac{N(\sum_i \vec{r}_i^2)^2}{M^2}}{N-1}}, \quad (4.5)$$

wobei  $M = \sum_i m_i$  und  $N$  die Anzahl der inelastischen Elektronwechselwirkungen ist.

- Eine Abschätzung für das Volumen in dem die Schädigung stattgefunden hat. Dazu wird ein Quader mit den Kantenlängen der Strecke zwischen dem kleinsten und dem größten Koordinatenwert der geschädigten Atome ermittelt. Das Ausbreitungsvolumen der Kaskade wird nicht nur als Kasten der größten Ausdehnung, sondern auch über die Standardabweichung vom Massenmittelpunkt der inelastisch wechselwirkenden Atome bestimmt. Dabei wird das Volumen definiert als:

$$V = 8(s_{\vec{x}} \cdot s_{\vec{y}} \cdot s_{\vec{z}}), \quad (4.6)$$

wobei die Standardabweichung vom Massenmittelpunkt in den Richtungen  $x$ ,  $y$  und  $z$  mit Gleichung (4.5) bestimmt wurde. Diese Volumenbetrachtung ist von Vorteil, da durch die Volumenbestimmung mittels Standardabweichung des Massenmittelpunktes einzelne Ausreißer das Volumen nicht so stark beeinflussen.

- Die Anzahl der Fluoreszenzphotonen, die bei den Elektron-Atomwechselwirkungen entstanden sind.

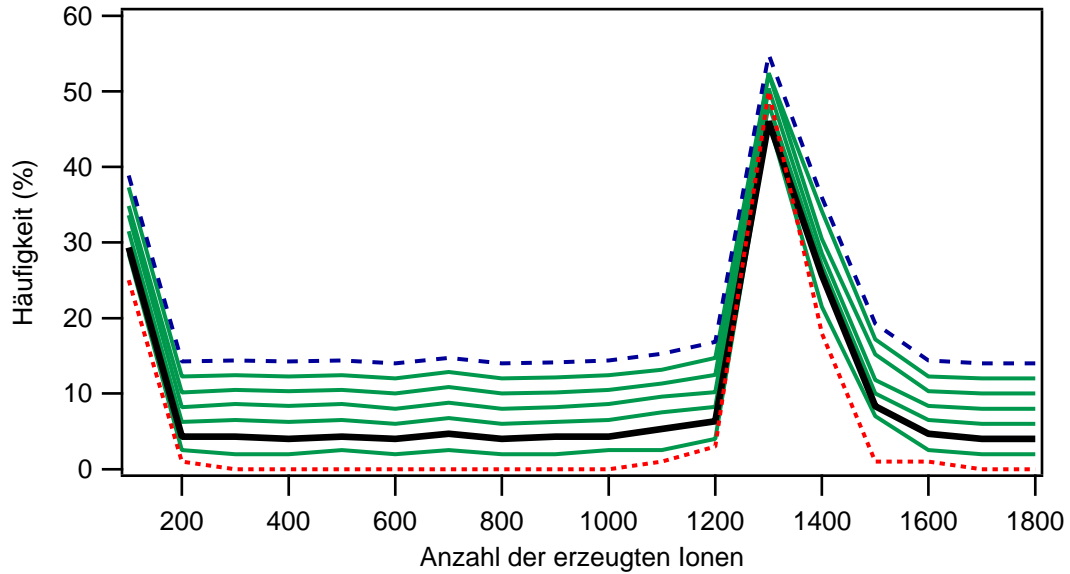


Abbildung 4.1: Die Häufigkeitsverteilung der Anzahl der erzeugten Ionen für 100 bis 800 inelastische Photonenechselwirkungen. Hierbei ist die Kurve mit 100 Wechselwirkungen ohne y-Offset aufgetragen, jede weitere Kurve ist um 2% vertikal verschoben. Besonders hervorgehoben sind die Kurven für 100 (rot gepunktet), 300 (schwarz und dick) und 800 (blau gestrichelt) inelastische Wechselwirkungen.

Alle Kenngrößen wurden bis zu einer Zahl von 800 Ereignissen berechnet. Die Untersuchungen haben ergeben, dass ab einer Anzahl einfallender Photonen, die zu etwa 300 inelastischen Photonenechselwirkungen führt, sich die Verteilungen der Kennzahlen statistisch nicht mehr signifikant ändern (siehe Abbildung 4.1). Daher wurden bei allen Berechnungen Monte-Carlo-Simulationen mit einer Anzahl einfallender Photonen, die zu 300 inelastischen Photonenechselwirkungen führen, zu Grunde gelegt. Bei einer geringeren Anzahl von inelastischen Photonenechselwirkungen ändern sich die Kennzahlen signifikant, bei einer größeren Anzahl sind die Rechenzeiten sehr lang.

Die Daten wurden auf zwei Arten ausgewertet. Als erstes werden Histogramme charakteristischer Kennzahlen aus den Einzelsimulationen von inelastischen Photonenechselwirkungen erstellt. Dafür werden die Daten in geeigneter Form zusammengefasst. Die Werte werden dabei zwischen einem Minimal- und Maximalwert mit einer Anzahl gleich grosser Schritte verteilt<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Dabei sind die Schritte so gewählt, dass ein Wert  $x$ , der zwischen  $\text{Schritt}(n-1) \leq x < \text{Schritt}(n)$  liegt,  $\text{Schritt}(n-1) + \frac{\text{Schritt}(1)}{2}$  zugeordnet wird.



Außerdem wird für alle oben erwähnten Größen der Mittelwert und die Standardabweichung vom Mittelwert von 300 inelastisch wechselwirkenden Photonen bestimmt. Hierbei werden die Gleichungen (4.1) und (4.2) herangezogen. Da die Werte nicht immer normalverteilt sind, sondern oft bimodalen Verteilungen entsprechen, ist die Standardabweichung in diesen Fällen nur eine grobe Näherung.

Zur Nutzung von Gleichung (2.12) werden Kenngrößen des Kristalls benötigt, auf deren Bestimmung hier eingegangen werden soll. Der Absorptionskoeffizient  $\mu$  lässt sich aus der Zusammensetzung und dem Volumen der Einheitszelle des Kristalls mit Gleichung (2.27) bestimmen. Beide Größen sind im File der Proteindatenbank [pdb] gegeben. Mit den energieabhängigen inelastischen Wechselwirkungsquerschnitten wird der Absorptionskoeffizient in den Simulationsrechnungen bestimmt und für weiter Berechnungen bereitgestellt. Des Weiteren sind die bestrahlte Fläche  $A_{yz}$ , die Dicke in  $x$ -Richtung des Kristalls  $d$ , die Wellenlänge  $\lambda$  und das Volumen des Kristalls  $V$  für die Simulationsrechnungen gegeben.

Der Strukturfaktor  $F_{hkl}$  für einen Reflex wird mit dem Programm SFALL aus dem Programmpaket CCP4 [CCP94] aus den Koordinaten der Struktur berechnet. Für jeden Reflex kann mittels der nachfolgenden Gleichung die räumliche Auflösung  $d$  bestimmt werden.

$$d = \left( h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2hla^*c^* \cos \beta^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (4.7)$$

wobei  $hkl$  die Millerschen Indizes,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$  und  $\gamma^*$  die Parameter des reziproken Gitters sind. Für einen monoklinen Kristall wie Myoglobin lässt sich dies vereinfachen zu:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hk \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}}}. \quad (4.8)$$

Für einen kubischen Kristall wie Diamant, mit dem die Ergebnisse von Myoglobin im Kapitel 5 verglichen werden sollen, gilt für die Auflösung:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (4.9)$$

Bei der Bestimmung der Ionen pro detektiertes Photon wird der Strukturfaktor benötigt. Das Interesse liegt dabei an einer bestimmten Auflösung und nicht bei einem bestimmten Reflex. Daher werden die Strukturfaktoren von Reflexen mit Auflösungen um den gesuchten Wert gemittelt, um so einen mittleren Strukturfaktor für diese Auflösung zu erhalten.

Mit der räumlichen Auflösung kann aus der Bragg-Gleichung (2.4) der Bragg- oder Glanzwinkel  $\theta$  bestimmt werden.

Für Messungen im Maximum eines Reflexes bei einer ruhenden Probe kann mit dem Mittelwert der erzeugten Ionen  $\langle N_{Ion} \rangle$  pro inelastisch wechselwirkenden Photon mit Gleichung (2.16) für die gestreute Energie und mit Gleichung (2.13) für die absorbierte Reflexintensität die Anzahl erzeugter Ionen pro detektiertes Photon bestimmt werden und so die Schädigung des Kristalls relative zum Messsignal abgeschätzt werden. Für die Anzahl der Ionen pro detektiertes Photon  $S$  ergibt sich:

$$\frac{S}{E} = \langle N_{Ion} \rangle (1 - e^{-\mu d}) \frac{a_{yz}^2}{e^{-\mu d} \frac{r_z^2}{\omega} \lambda^2 |F_{hkl}|^2 N_1^2}. \quad (4.10)$$

Um den Intensitätsverlust des reflektierten Strahls in den Berechnungen zu berücksichtigen, wird eine weitere Korrektur vorgenommen. Dafür wird der Transmissionskoeffizient  $A$ , welcher angibt in wie weit die Intensität eines Röntgenstrahls durch Absorption vermindert wird, bestimmt. Es gilt:

$$A = \frac{1}{V} \int e^{-\mu x} dV, \quad (4.11)$$

wobei über das gesamte Kristallvolumen integriert wird und  $x$  die Weglänge im Kristall dargestellt. Als Absorptionskorrektur  $A^*$  wird dabei

$$A^* = \frac{1}{A} \quad (4.12)$$

bezeichnet. Für die in den Simulationsrechnungen benutzten würfelförmigen Kristalle gibt es keine tabellierte Absorptionskorrektur. Eine winkelabhängige Absorptionskorrektur für einen kugelförmigen Kristall liegt in den International Tables of Crystallography [Mas92] als Funktion des Absorptionskoeffizienten und des Radius vor. Für weitere Berechnungen werden diese Werte als Näherungen für den würfelförmigen Kristall benutzt, wobei der Radius bei der Absorptionskorrektur für einen kugelförmigen Kristall so gewählt wird, dass der würfel- und der kugelförmige Kristall das gleichem Volumen besitzen.

# Kapitel 5

## Ergebnisse

### 5.1 Strahlenschäden in Myoglobin

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Simulationsrechnung am Beispiel von Myoglobin betrachtet werden. Dabei werden die Ergebnisse für einen würfelförmigen Kristall mit einer Kantenlänge von  $300\ \mu\text{m}$  und für einen sehr kleinen Kristall von  $100\ \text{nm}$  Kantenlänge im Detail für eine einfallende Photonenenergie von  $20\ \text{keV}$  betrachtet und verglichen. Weiterhin soll auf die Energie- und Kristallgrößenabhängigkeit der Strahlenschädigung eingegangen werden. Am Beispiel von Myoglobin werden auch plattenförmige und stabförmige Kristalle unterschiedlicher Größe untersucht. Im letzten Teil wird der Einfluss von Schweratomen untersucht, indem Ergebnisse für Myoglobin mit und ohne Eisenatome verglichen werden.

#### 5.1.1 Simulationrechnungen für $20\ \text{keV}$ und $300\ \mu\text{m}$ Kantenlänge

Im Folgenden werden die Ergebnisse an einem würfelförmigen Kristall mit einer Kantenlänge von  $300\ \mu\text{m}$  detailliert vorgestellt und diskutiert. Dies ist für einen Proteinkristall ein eher großer Kristall und damit der größte betrachtete Kristall in dieser Arbeit. Die Energie der einfallenden Photonen beträgt bei dieser Betrachtung  $20\ \text{keV}$ . Für  $300$  inelastische Photonenwechselwirkungen werden nach dem Absorptionsgesetz (Gleichung (2.13)) ungefähr  $13600$  eingestrahelte Photonen benötigt. In den Simulationsrechnungen war dieses innerhalb eines Fehlers von  $3\%$  erfüllt. Die inelastischen Wechselwirkungen verteilen sich bei dieser eingestrahelten Energie auf  $24,7\%$  Compton-Streuprozesse und  $75,3\%$  photoelektrische Effekte. Die Häufigkeit der beiden inelastischen Wechselwirkungsarten aus den Simulationsrechnungen sind auch in Tabelle

Tabelle 5.1: Das Verhältnis der inelastischen Wechselwirkungen für 20 keV bei Myoglobin. Die theoretischen Werte wurden aus dem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte (WQS) aus der EPDL-Datenbank [Per94] und der Zusammensetzung berechnet.

	Simulation [%]	WQS [%]
Compton-Streuung	24,7	23,0
Photoelektrischer Effekt	75,3	77,0

5.1 aufgelistet. Zusätzlich sind zum Vergleich die Häufigkeiten, welche unter Zuhilfenahme der Wirkungsquerschnitte berechnet wurden, angegeben. Beide stimmen relativ gut überein.

Die im Weiteren betrachteten Daten, wie zum Beispiel die Anzahl der erzeugten Ionen, beziehen sich auf Mittelwerte für ein inelastisch wechselwirkendes Photon und der folgenden Elektronenkaskade.

## Ionen

Die Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon ist als Histogramm in Abbildung 5.1a und als Ausschnittsvergrößerung für kleine Werte in Abbildung 5.1b dargestellt. Dabei kann es sich auch um doppelionierte Atome handeln, die durch einen zusätzlichen Auger-Effekt entstanden sind. Die Häufigkeitsverteilung ist bimodal. Der Mittelwert der gesamten Verteilung liegt zwischen den beiden Maxima, ist aber ein geeignetes Maß, um die Schädigung in Form von Ionisationen bei dieser Energie und Kristallgröße ermitteln und mit anderen Simulationsrechnungen und experimentellen Bedingungen vergleichen zu können. Bei einem Compton-Streuprozess entstehen nach der inelastischen Photonenwechselwirkung im Mittel ungefähr 45 Ionen. Diese bilden fast ausschließlich das erste Maximum. Das zweite Maximum bei 1250 Ionen entsteht durch den photoelektrischen Effekt. Die Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon ist beim photoelektrischen Effekt größer, so dass der Kristall in diesem Fall mehr geschädigt wird als bei einem Compton-Streuprozess. Der Grund für die größere Anzahl an Ionen beim photoelektrischen Effekt liegt an der im Mittel höheren Energie des Photoelektrons im Vergleich zum Compton-Elektron. Das Photoelektron muss häufiger inelastisch im Kristall wechselwirken bis seine Energie „aufgebraucht“ ist.

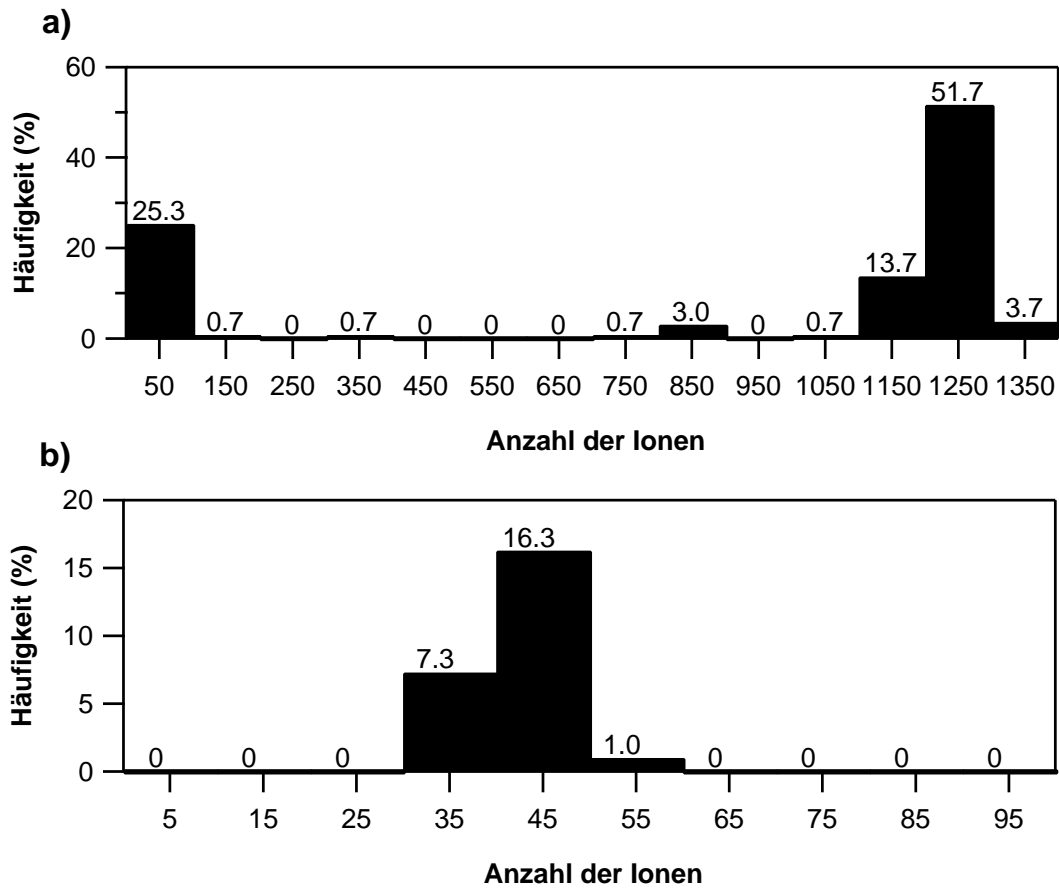


Abbildung 5.1: a) Häufigkeit für die Anzahl erzeugter Ionen nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung für 20 keV Photonenenergie und einer Kristallkantenlänge von  $300 \mu\text{m}$ . b) Ausschnitt aus Abbildung a). Die in diesem Histogramm gezeigten Anzahlen der erzeugten Ionen stammen von Wechselwirkungen, bei denen Compton-Streuung eingetreten ist.

Die Mittelwerte der Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon ergeben:

- $900 \pm 30$  Ionen im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $41,4 \pm 0,5$  Ionen für die Compton-Streuung
- $1182 \pm 13$  Ionen für den photoelektrischen Effekt.

### **Auger-Elektronen**

Bei den zuvor betrachteten Ionisationen entstehen im Mittel 4,1 Auger-Elektronen pro inelastisch wechselwirkendes Photon. Bei der Compton-Streuung und der dadurch angeregten Kaskade entsteht nur in 4% der Fälle ein Auger-Elektron. Beim photoelektrischen Effekt entsteht immer mindestens ein Auger-Elektron in der Kaskade, entweder bei der inelastischen Photonenwechselwirkung oder in der Elektronenkaskade. Bei 2% der photoelektrischen Effekte gibt es eine inelastische Photonenwechselwirkung, bei der kein Auger-Elektron entsteht, dabei handelt es sich um Wechselwirkungen mit der äußersten besetzten Schale. Bei weiteren 7% der Wechselwirkungen fand eine Wechselwirkung mit der K-Schale des Eisens oder Schwefels statt, bei der ein Fluoreszenzphoton entstand. Da das Elektron, welches das Loch in der K-Schale füllte, nicht aus der äußersten Schale kam, fand danach ein Auger-Effekt statt. In fast jedem dritten dieser Fälle wechselwirkte das Fluoreszenzphoton noch einmal per photoelektrischen Effekt im Kristall. Die gesamte Häufigkeitsverteilung der Anzahl der Auger-Elektronen pro Absorptionsprozess ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

Die Mittelwerte der Anzahl der erzeugten Auger-Elektronen pro inelastisch wechselwirkendes Photon ergeben:

- $4,1 \pm 0,2$  Auger-Elektronen im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $0,04 \pm 0,02$  Auger-Elektronen für die Compton-Streuung
- $5,5 \pm 0,1$  Auger-Elektronen für den photoelektrischen Effekt.

### **Elektronen**

Die Anzahl der insgesamt erzeugten Elektronen ist gegeben durch die Summe der erzeugten Ionen und der Auger-Elektronen. Da jedes Ion nur einmal gezählt wird, auch wenn es mehrfach ionisiert worden ist, entstehen meist

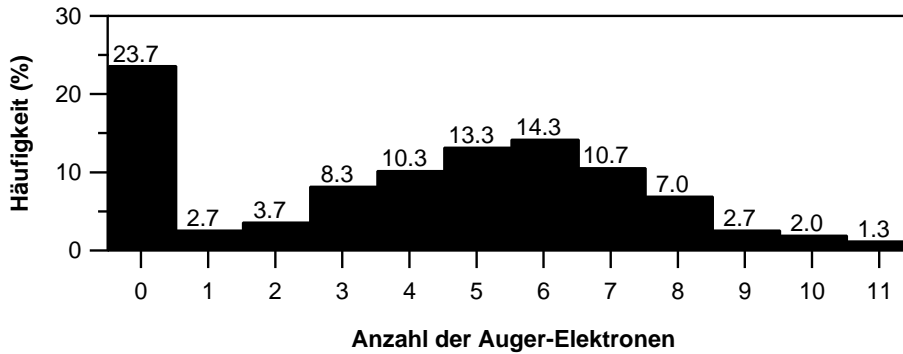


Abbildung 5.2: Häufigkeit für die Anzahl erzeugter Auger-Elektronen nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung für 20 keV Photonenenergie und einer Kristallkantenlänge von 300  $\mu\text{m}$ .

mehr Elektronen als Ionen. Die Anzahl der Auger-Elektronen ist klein gegenüber der Anzahl der erzeugten Ionen, so dass der Mittelwert der erzeugten Elektronen nur etwas größer als der Mittelwert der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon ist. In Abbildung 5.3 ist die Verteilung der Häufigkeiten der Anzahl der Elektronen dargestellt. Wie zu erwarten, ähnelt sie der Abbildung 5.1a für die erzeugten Ionen und ist nur minimal zu größeren Werten verschoben. Für die weitere Diskussion wird daher nur noch die Anzahl der erzeugten Ionen betrachtet.

Der Mittelwert der Anzahl der erzeugten Elektronen pro inelastisch wechselwirkendes Photon ergibt:

- $905 \pm 30$  Elektronen im Mittel für beide Wechselwirkungen.

### Angeregte Atome

Die Elektronen können die Atome des Kristalls auch elektronisch anregen ohne diese zu ionisieren. Diese Prozesse geschehen seltener als Ionisationsprozesse. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4a zusammengefasst. Es ergibt sich wieder eine bimodale Verteilung. Das Maximum bei kleinen Werten ist hauptsächlich der Compton-Streuung zuzuschreiben. Im Detail ist die Häufigkeitsverteilung für Compton-Streuprozesse in Abbildung 5.4b dargestellt, woraus zu erkennen ist, dass das Maximum bei 15 angeregten Atomen liegt. Aus dem zweiten Maximum bei 525 angeregten Atomen ergibt sich, dass auch hier wie zuvor der Mittelwert der Anzahl der angeregten Atome nach einem photoelektrischen Effekts sehr viel größer als nach einer Compton-Streuung ist.

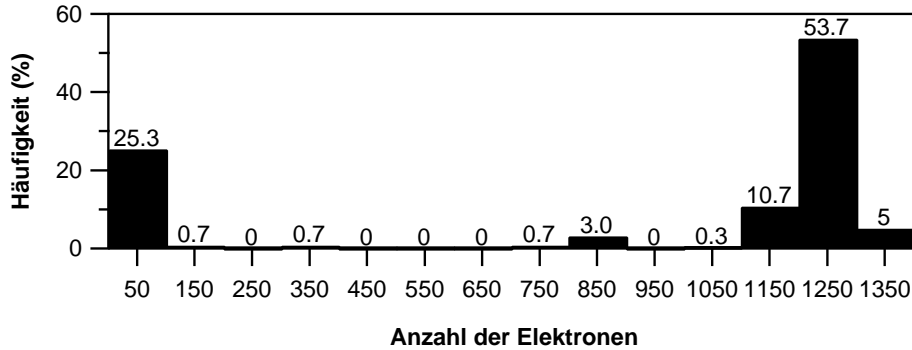


Abbildung 5.3: Häufigkeit für die Anzahl erzeugter Elektronen nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung für 20 keV Photonenenergie und einer Kristallkantenlänge von 300  $\mu\text{m}$ .

Die Mittelwerte für die Anzahl der erzeugten, elektronisch angeregten Atome pro inelastisch wechselwirkendes Photon ergeben:

- $374 \pm 18$  Atome im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $17,6 \pm 0,4$  Atome für die Compton-Streuung
- $491 \pm 6$  Atome für den photoelektrischen Effekt.

### Lebensdauer der Elektronenkaskade

Für die Lebensdauer einer Elektronenkaskade wird folgende Definition eingeführt: Die Kaskade beginnt nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung, pflanzt sich durch Elektron-Atomwechselwirkungen fort und endet, wenn das letzte Elektron eine Energie unter der niedrigsten Ionisierungsenergie erreicht hat oder den Kristall verlässt. Im Fall von Myoglobin ist dieser Wert durch die Ionisierungsenergie der Eisen  $N_1$  (4s) Schale (7,53 eV) gegeben. Die so definierte Zeit, die die Elektronenkaskade im Kristall existiert, ist in Abbildung 5.5a dargestellt. Dabei sind die Zeiten der Elektronenkaskade als Ausschnitt nach dem photoelektrischen Effekt in Abbildung 5.5b und nach der Compton-Streuung in Abbildung 5.5c gezeigt. Während in den Häufigkeitsverteilungen der Ionisation und der elektrischen Anregungen der Atome nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung eine einfache Einteilung und Trennung der beiden inelastischen Wechselwirkungen möglich ist, ist dies bei der Lebensdauer der Kaskade nicht der Fall, da die Verteilungen der Zeiten nach den einzelnen Wechselwirkungen stark ineinander übergehen.



Die niedrigsten Zeiten sind in Abbildung 5.5d aufgeschlüsselt, bei denen sich zeigt, dass es auch sehr kurzlebige Kaskaden gibt. Bedingt durch die oben eingeführte Definition der Lebensdauer einer Elektronenkaskade können die wirklichen Zeiten bis zur Thermalisierung aller Elektronen erheblich länger als die ermittelten Zeiten sein.

Die Mittelwerte der Lebensdauer der Elektronenkaskade pro inelastisch wechselwirkendes Photon ergeben:

- $786 \text{ fs} \pm 28 \text{ fs}$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $131 \text{ fs} \pm 18 \text{ fs}$  für die Compton-Streuung
- $1001 \text{ fs} \pm 22 \text{ fs}$  für den photoelektrischen Effekt.

### **Elektronen, die den Kristall verlassen**

Es verlassen nahezu keine Elektronen den Kristall (Abbildung 5.6), da die Kristallgröße mit  $300 \mu\text{m}$  groß im Vergleich zur mittleren freien Weglänge eines Elektrons im untersuchten Energiebereich ist. Bei der maximalen Elektronenenergie von ungefähr  $20 \text{ keV}$  beträgt diese  $228 \text{ \AA}$ . Die meisten durch die Kaskade erzeugten Elektronen besitzen sehr kleine Energien, bei denen die mittleren freien Weglängen bedeutend kleiner sind. Alle Elektronen, die den Kristall verlassen können, stammen aus Elektronenkaskaden nach einem photoelektrischen Effekt, die in der Nähe der Kristalloberfläche angeregt wurden. Bei Elektronenkaskaden, die nach einem Compton-Streuprozess entstehen, verlassen keine Elektronen den Kristall. Der Unterschied resultiert aus der höheren Energie und der daraus folgenden größeren mittleren freien Weglänge der Photoelektronen im Vergleich zu den Compton-Elektronen. Bei kleineren Kristallen sind diese Randeffekte von größerer Bedeutung, worauf in Abschnitt 5.1.2 eingegangen wird.

### **Energieverlust der Elektronen bei Wechselwirkungen mit den Kristallatomen**

Neben dem mittleren Energieverlust der Elektronen einer Kaskade sind auch die Maximal- und Minimalwerte des Energieverlustes interessant, um die Breite der Verteilung betrachten zu können. Der kleinste mittlere Energieverlust gemittelt über alle Elektronen einer Kaskade liegt bei  $19 \text{ eV} \pm 8 \text{ eV}$  und der größte bei  $28 \text{ eV} \pm 50 \text{ eV}$ . Beide Mittelwerte sind nach einer Compton Streuung aufgetreten. Bei der Betrachtung der Mittelwerte gemittelt über alle Kaskaden zeigt sich, dass der Mittelwert nach einem photoelektrischen Effekt etwas größer ist als nach einem Compton-Streuprozess. Die Werte

des mittleren Energieverlustes aller Elektronenkaskade liegen dichter an den Minimal- als an den Maximalwerten gemittelt über alle Kaskaden, da mehr niederenergetische Elektronen mit kleinen Energieverlusten in den Kaskaden vorkommen.

Beim maximalen Energieverlust gemittelt über alle Kaskaden ist der Unterschied zwischen Compton-Streuung und photoelektrischen Effekt wieder sehr groß. Sie unterscheiden sich um eine Größenordnung. Dies liegt an der höheren Energie, die das Photoelektron bei seiner Erzeugung erhält. Trotzdem gibt dieses Elektron immer nur einen sehr kleinen Teil seiner Energie ab, maximal sind dies etwa 1 keV.

Beim kleinsten in einer Kaskaden vorkommenden Energieverlust weicht der Mittelwert aller Kaskaden zwischen den beiden Wechselwirkungen nicht stark von einander ab. Die kleinen Energieverluste stammen hauptsächlich von niederenergetischen Elektronen, die nach beiden Wechselwirkungen zum Ende der Kaskade auftreten.

Die Mittelwerte des Energieverlustes gemittelt über alle Elektronenkaskaden nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung ergeben:

- $22,86 \text{ eV} \pm 0,08 \text{ eV}$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $21,6 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$  für die Compton-Streuung
- $23,27 \text{ eV} \pm 0,07 \text{ eV}$  für den photoelektrischen Effekt.

Die maximalen Energieverluste gemittelt über alle Elektronenkaskade nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung ergeben:

- $637 \text{ eV} \pm 22 \text{ eV}$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $67 \text{ eV} \pm 7 \text{ eV}$  für die Compton-Streuung
- $824 \text{ eV} \pm 15 \text{ eV}$  für den photoelektrischen Effekt.

Die minimalen Energieverluste gemittelt über alle Elektronenkaskade nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung ergeben:

- $10,73 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $11,23 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$  für die Compton-Streuung
- $10,57 \text{ eV} \pm 0,07 \text{ eV}$  für den photoelektrischen Effekt.

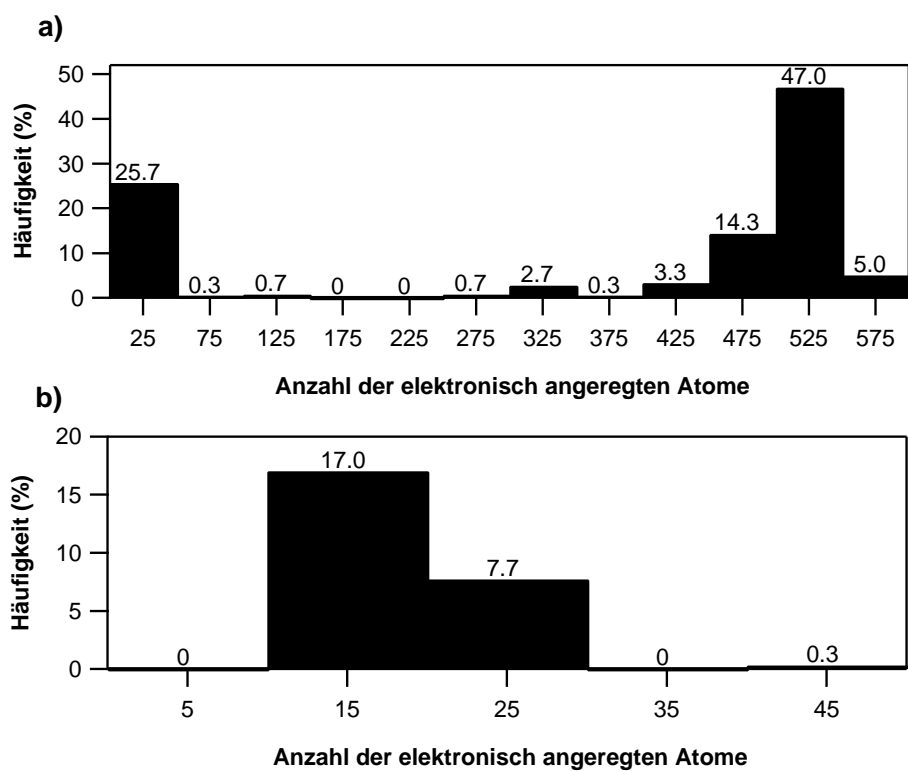


Abbildung 5.4: a) Häufigkeit für die Anzahl elektronisch angeregter Atome nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung für 20 keV Photonenenergie und einer Kristallkantenlänge von  $300 \mu\text{m}$ . b) Ausschnitt aus Abbildung a). Die in diesem Histogramm gezeigten Anzahlen der elektronisch angeregten Atome stammen von Wechselwirkungen, bei denen Compton-Streuung eingetreten ist.

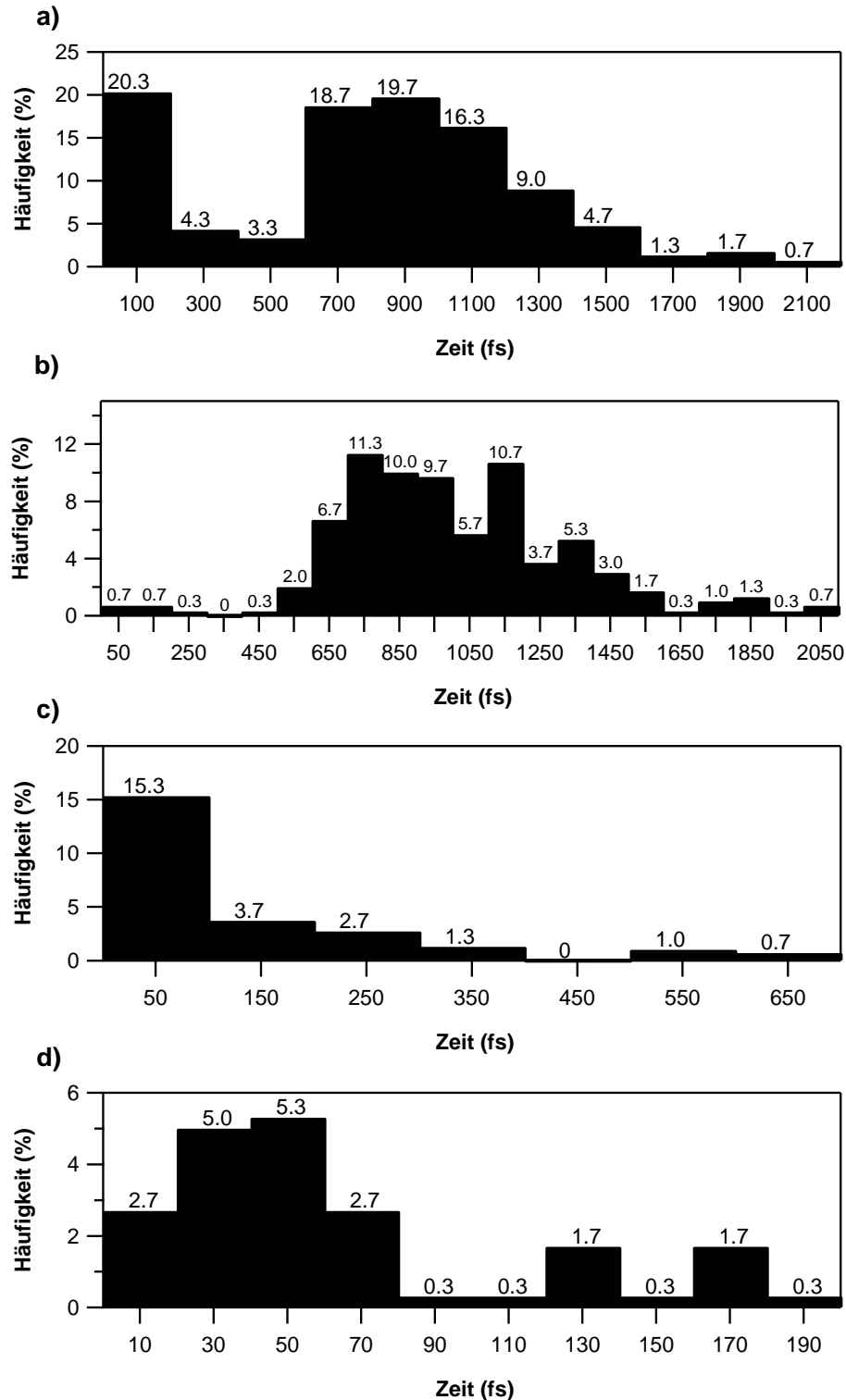


Abbildung 5.5: a) Häufigkeitsverteilung für die Lebensdauer einer Elektronenkaskade nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung, b) nach einem photoelektrischen Effekt (Ausschnitt aus Abbildung a)), c) nach einem Compton-Streuprozess (Ausschnitt aus Abbildung a)) und d) für sehr kurze Lebensdauern bis 200 fs für 20 keV Photonenenergie und einer Kristallkantenlänge von 300  $\mu\text{m}$ .

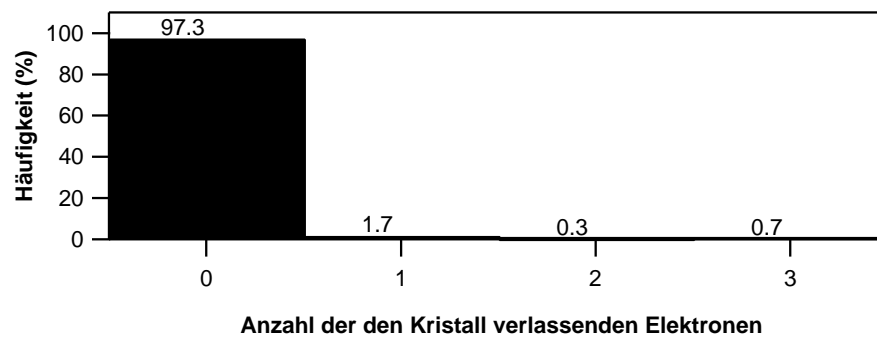


Abbildung 5.6: Häufigkeit für die Anzahl der Elektronen, die einen Kristall mit einer Kantenlänge von  $300 \mu\text{m}$  nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung für 20 keV Photonenenergie verlassen haben.

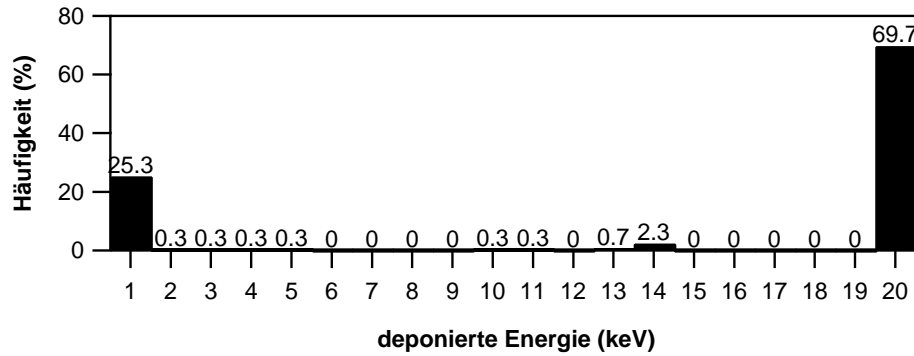


Abbildung 5.7: Häufigkeitsverteilung für die deponierte Energie nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung für 20 keV Photonenenergie und einer Kristallkantenlänge von 300  $\mu\text{m}$ .

### Im Kristall deponierte Energie

Aus der Energie, welche in den Kristall eingestrahlt wird, und der Energie, die den Kristall verlässt, kann als Differenz die im Kristall deponierte Energie bestimmt werden. Der Unterschied zwischen Compton-Streuprozessen, bei denen der größte Teil der Energie mit dem Photon den Kristall verlässt, und photoelektrischen Effekten, bei denen fast die gesamte Energie im Kristall bleibt, ist auch an den Mittelwerten der deponierten Energie nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung zu erkennen und entspricht den Erwartungen aus den zuvor bestimmten Größen. Die Häufigkeitsverteilung ist in Abbildung 5.7 gezeigt. Die Werte, die gerundet 1 keV ergeben, gehören dabei fast ausschließlich zu den deponierten Energien nach einem Compton-Streuprozess.

Die Mittelwerte für die im Kristall deponierten Energie nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung ergeben:

- 14,9 keV  $\pm$  0,5 keV im Mittel für beide Wechselwirkungen
- 0,7813 keV  $\pm$  0,007 keV für die Compton-Streuung
- 19,2 keV  $\pm$  0,2 keV für den photoelektrischen Effekt.

### Weglänge

Ähnlich wie beim mittleren Energieverlust der Elektronen während einer Kaskade soll die mittlere Weglänge der Elektronen zwischen zwei Wechselwirkungen in der Kaskade bestimmt werden. Hierbei soll wieder zwischen

Compton- und Photoelektron unterschieden werden. Die Wechselwirkungen können dabei sowohl elastisch als auch inelastisch sein. Anschließend werden diese Werte über die Simulationsläufe gemittelt. Die Mittelwerte in einer Kaskade liegen dabei je nach Kaskade zwischen 2,41 Å nach einer Compton-Streuung und 6,06 Å nach einem photoelektrischen Effekt. Die Mittelwerte über alle Kaskaden sind weiter unten angegeben. Die mittleren Weglängen sind sehr klein, weil der größte Anteil der Elektronenkaskade aus vielen niederenergetischen Elektronen am Ende der Kaskade besteht, die im wesentlichen an nächsten und übernächsten Nachbarn wechselwirken beziehungsweise gestreut werden.

Bei der maximalen Weglänge, die ein Elektron nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung zurückgelegt hat, unterscheiden sich die Mittelwerte über Kaskaden nach einem photoelektrischen Effekt und nach einem Compton-Streuprozess erneut sehr stark. Der Grund liegt wie beim Energieverlust in der unterschiedlichen Energie des Compton- und Photoelektrons. Das Photoelektron hat eine höhere Energie und damit auch eine größere mittlere freie Weglänge.

Die Mittelwerte aus den Simulationsläufen der mittleren Weglänge der Elektronen zwischen zwei Elektron-Atom-Wechselwirkungen in einer Kaskade nach einem inelastisch wechselwirkenden Photon ergeben:

- $3,33 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $2,70 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$  für die Compton-Streuung
- $3,54 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$  für den photoelektrischen Effekt.

Die Mittelwerte der maximalen Weglänge über die verschiedenen Simulationsläufe der Elektronen in einer Kaskade zwischen zwei Elektron-Atom-Wechselwirkungen pro inelastisch wechselwirkendes Photon ergeben:

- $913 \text{ \AA} \pm 32 \text{ \AA}$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $46 \text{ \AA} \pm 2 \text{ \AA}$  für die Compton-Streuung
- $1198 \text{ \AA} \pm 20 \text{ \AA}$  für den photoelektrischen Effekt.

### **Wechselwirkungen mit den Atomarten**

Um die Schädigungsprozesse besser verstehen zu können, wird im Folgenden betrachtet werden, wie die Photonen und die Elektronen mit den einzelnen Atomarten inelastisch wechselwirken. Die Wechselwirkungen mit Wasserstoff

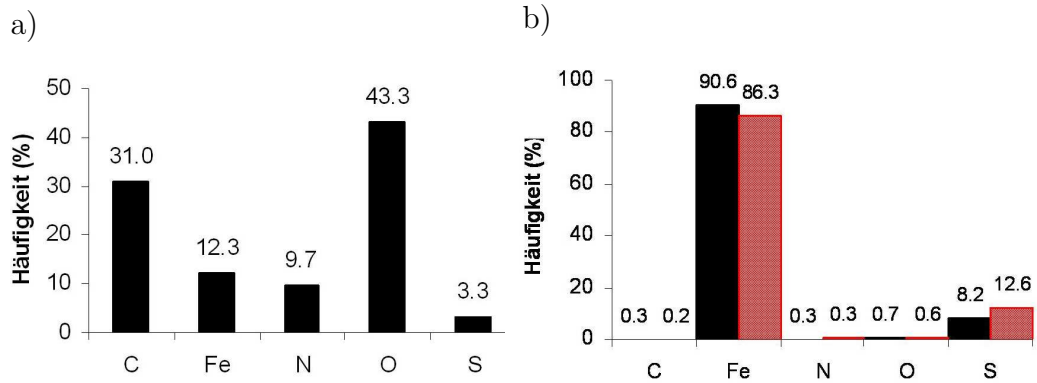


Abbildung 5.8: (a) Häufigkeit der inelastischen Photonenwechselwirkungen für die aufgeführten Atomarten; (b) die Häufigkeiten von (a) normiert auf die Zusammensetzung der Atomarten in der Einheitszelle. Rot dargestellt sind die Ergebnisse aus den Verhältnissen der Wechselwirkungsquerschnitte.

werden bei der Betrachtung wegen der sehr geringen Wechselwirkungsquerschnitte vernachlässigt. Bei den inelastischen Wechselwirkungen der Photonen mit den einzelnen Atomarten fällt auf, dass in fast der Hälfte aller Fälle die Photonen mit einem Sauerstoffatom wechselwirken. Deutliche Anteile entfallen mit 31,0% auch auf Kohlenstoff. Dies liegt daran, dass sich besonders viele Sauerstoff- (948) und Kohlenstoffatome (1606) im Kristall befinden (siehe Abschnitt 2.1.3). Der größere Anteil der Sauerstoffatome an inelastischen Prozessen beruht auf dem 4 mal höheren inelastischen Wirkungsquerschnitt des Sauerstoffs im Vergleich zum Kohlenstoff bei 20 keV Photonenenergie.

Obwohl es nur zwei Eisenatome pro Proteinmolekül gibt, treten 12% aller inelastischen Wechselwirkungen an diesen Atomen auf. Um diese element-spezifische inelastische Wechselwirkungswahrscheinlichkeit zu verdeutlichen, werden die Schädigungshäufigkeiten aus Abbildungen 5.8a auf die relative Anzahl der Atome normiert (siehe Abbildungen 5.8b). Dies verdeutlicht, dass die Photonen besonders stark mit den Eisenatomen wechselwirken. Mit 91% liegt der Wert in relativ guter Übereinstimmung mit dem aus den Verhältnis der Wirkungsquerschnitte aus der EPDL-Datenbank [Per94] berechneten Wahrscheinlichkeiten von 86%. Danach folgt Schwefel mit 8% (Berechnung aus den Verhältnissen der Wirkungsquerschnitte 13%). Das Verhältnis sollte für eine sehr große Anzahl an Simulationsläufen ( $\rightarrow \infty$ ) gleich sein.

Die selbe Betrachtung für die Elektronenkaskade zeigt, dass die Elektronen am häufigsten mit den Kohlenstoffatomen inelastisch wechselwirken. Diese kommen am häufigsten vor und besitzen gegenüber dem Sauerstoff einen höheren Wirkungsquerschnitt für niederenergetische Elektronen. Nach



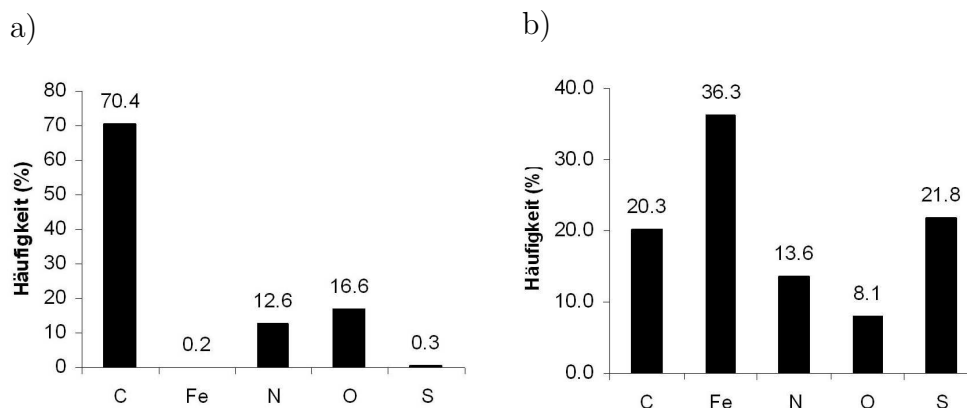


Abbildung 5.9: (a) Häufigkeit der von der Elektronenkaskade durch Anregungen und Ionisationen erzeugten inelastischen Wechselwirkungen mit den verschiedenen Atomarten; (b) die Häufigkeit von (a) normiert auf die Zusammensetzung der Atomarten in der Einheitszelle.

einer inelastischen Photonenwechselwirkung findet in 70,4% der Fälle eine Wechselwirkung mit Kohlenstoffatomen statt, eine inelastische Wechselwirkung mit Sauerstoff dagegen nur in 16,6% und Stickstoff in 12,6% der Fälle. Die Werte für Schwefel und Eisen liegen unter einem Prozent (siehe Abbildung 5.9a). Auch für die inelastischen Wechselwirkungen der Elektronen mit einer bestimmten Atomart wird eine Normierung auf die Zusammensetzung vorgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.9b dargestellt. Auch von den Elektronen sind die einzelnen Eisenatome die bevorzugten Wechselwirkungspartner. Mit 36% ist der Anteil aber nicht so groß wie bei den Photonen (siehe Abbildung 5.8b). Danach folgen Schwefel- und Kohlenstoffatome mit um die 20%. Da Elektronen unterschiedlichster Energien an den inelastischen Wechselwirkungen mit den Atomen beteiligt sind und die inelastischen Wirkungsquerschnitte eine deutliche Energieabhängigkeit besitzen, kann kein direkter Vergleich mit den Verhältnissen der Wirkungsquerschnitte vorgenommen werden. Ein Vergleich mit den Wirkungsquerschnitten in Abbildung 5.10 zeigt allerdings, dass die größten Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten für Elektronen mit Eisen- und Schwefelatome zu erwarten sind.

### Volumen der Elektronenkaskade

Für die Betrachtung der Schädigung durch Ionisationen und Anregungen nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung ist es von Interesse zu wissen, in welchem Volumen die Ausbreitung der Kaskade durch inelastische Elektronenwechselwirkungen stattfindet. Die Volumina aus der Bestimmung mit der Standardabweichung der Positionen der erzeugten Ionen und An-

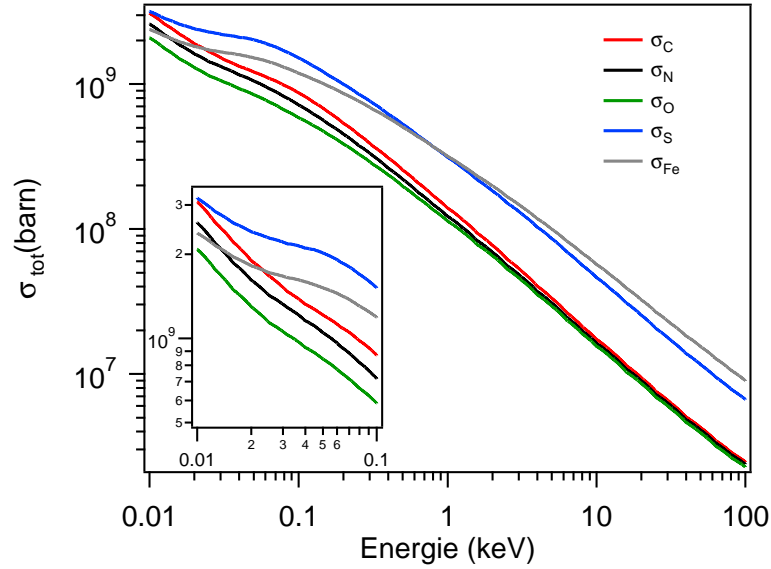


Abbildung 5.10: Die totalen Elektronenwechselwirkungsquerschnitte der betrachteten Atomarten bis zu 100 keV. Bestimmt mit den Wechselwirkungsquerschnitten aus der EEDL Datenbank [Per94].

Tabelle 5.2: Das Volumen der Schädigung nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung (Gleichung 4.6) und die entsprechende Ionendichte.

	Volumen nach Gleichung (4.6) ( $\text{\AA}^3$ )	Dichte (Ionen/ $\text{\AA}^3$ )
Compton-Streuung	$4,80 \cdot 10^5 \pm 0,47 \cdot 10^5$	$8,63 \cdot 10^{-5} \pm 0,85 \cdot 10^{-5}$
Photoelektrischer Effekt	$4,51 \cdot 10^{11} \pm 0,24 \cdot 10^{11}$	$2,62 \cdot 10^{-9} \pm 0,14 \cdot 10^{-9}$
Mittelwert	$3,37 \cdot 10^{11} \pm 0,21 \cdot 10^{11}$	$2,67 \cdot 10^{-9} \pm 0,19 \cdot 10^{-9}$

regungen vom Massenmittelpunkt (Gleichung (4.6)) sind in Tabelle 5.2 angegeben. Bedingt durch den großen Unterschied der Energie des erzeugten Elektrons ist eine Differenz um mehrere Größenordnungen im Schädigungsvolumen zwischen photoelektrischen Effekt und Compton-Streuprozessen erkennbar. Diese Differenz trat ebenfalls bei den Lebensdauern der Elektronenkaskade und der maximalen Weglänge der Elektronen auf.

Mit diesem Volumen und dem Mittelwert der Anzahl der Ionen kann die Ionendichte im Kaskadenvolumen bestimmt werden (siehe Tabelle 5.2).

### Geschädigte Einheitszellen

Zusätzlich zum Volumen der Elektronenkaskade und der Ionendichte im Kristall wurde auch bestimmt, wie viele Einheitszellen ionisierte Atome enthalten. Wie bei den Volumina unterscheidet sich die Anzahl der Einheitszellen stark zwischen den beiden inelastischen Wechselwirkungsprozessen. Die bimodale Häufigkeitsverteilung ist in Abbildung 5.11 dargestellt.

Die mittlere Anzahl der erzeugten Ionen pro geschädigte Einheitszelle ist für Compton-Streuprozesse höher, weil das Compton-Elektron niederenergetischer als das Photoelektron ist und daher die Wechselwirkungen in einem sehr viel kleineren Volumen, wie zuvor dargestellt, stattfinden.

Die Mittelwerte der geschädigten Einheitszellen pro inelastisch wechselwirkendes Photon ergeben:

- $462 \pm 16$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $14,9 \pm 0,4$  für die Compton-Streuung
- $609 \pm 7$  für den photoelektrischen Effekt.

Damit ergibt sich für die mittlere Anzahl der Ionen pro geschädigte Einheitszelle:

- $1,95 \pm 0,09$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $2,78 \pm 0,08$  für die Compton-Streuung
- $1,94 \pm 0,03$  für den photoelektrischen Effekt.

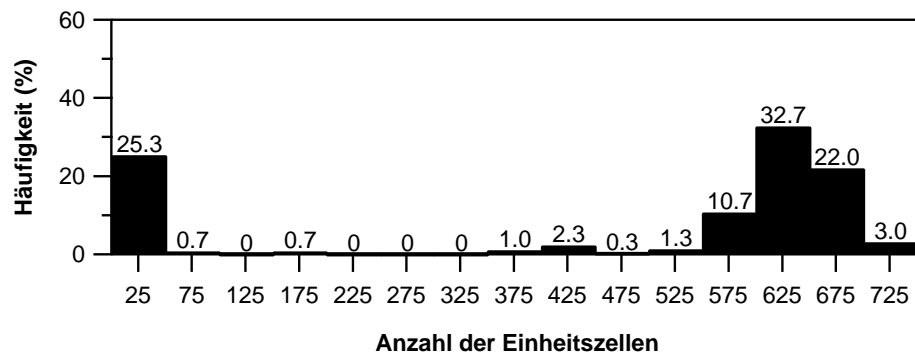


Abbildung 5.11: Häufigkeitsverteilung für die Anzahl der geschädigten Einheitszellen nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung für 20 keV Photonenenergie und einer Kristallkantenlänge von  $300 \mu\text{m}$ .

Tabelle 5.3: Das Verhältnis der Anzahl der inelastischen Wechselwirkungen für 20 keV bei Myoglobin für verschiedene Berechnungen. Die theoretischen Vergleichswerte wurden aus dem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte (WQS) aus der EPDL-Datenbank [Per94] und der Zusammensetzung berechnet.

	Simulation 100nm [%]	Simulation 300 $\mu$ m [%]	WQS [%]
Compton-Streuung	22,3	24,7	23,0
Photoelektrischer Effekt	77,7	75,3	77,0

### 5.1.2 Simulation bei 20 keV und 100 nm Kantenlänge

In diesem Abschnitt werden Simulationsergebnisse eines Kristalls mit 100 nm Kantenlänge dargestellt und mit den Ergebnissen der Simulation an einem Kristall mit 300  $\mu$ m Kantenlänge aus Abschnitt 5.1.1 verglichen. Ziel ist es, die Auswirkungen einer sehr kleinen Kristallgröße auf die Schädigungsprozesse zu untersuchen. Es handelt sich wie in Abschnitt 5.1.1 um einen würfelförmigen Kristall, in dem die Wechselwirkungen bei einer Photonenenergie von 20 keV betrachtet werden. Bedingt durch die Kristallgröße ist die Absorption im Fall eines Kristalls mit einer Kantenlänge von 100 nm ungefähr 3000 mal kleiner als für einen Kristall mit 300  $\mu$ m Kantenlänge. Eine Anzahl von  $4,1 \cdot 10^7$  Photonen muss auf einen Kristall mit 100 nm Kantenlänge einfallen, um ungefähr 300 inelastische Photonenwechselwirkungen zu erzeugen.

Bei den in diesem Abschnitt diskutierten Berechnungen gab es insgesamt 22,3% inelastische Wechselwirkungen durch Compton-Streuung und 77,7% durch den photoelektrischen Effekt. Betrachtet man die Häufigkeit der Wechselwirkungen dieser Simulationsrechnungen und die für eine Kantenlänge von 300  $\mu$ m, so liegen beide mit einer Abweichung von weniger als 2% um den aus Wirkungsquerschnitten berechneten Werten (siehe Tabelle 5.3), so dass die Verhältnisse aus den Simulationsrechnungen in guter Übereinstimmung mit dem aus den Wirkungsquerschnitten berechneten Verhältnis sind.

Im Gegensatz zum großen Kristall mit einer Kantenlänge 300  $\mu$ m gab es keine Wechselwirkungen der erzeugten Fluoreszenzphotonen im Kristall. Dies entspricht den Erwartungen, da es für ein Photon mit seiner großen mittleren freien Weglänge sehr unwahrscheinlich ist, auf dieser Längenskala zu wechselwirken. Es traten 4% der photoelektrischen Wechselwirkungen auf bei denen ein Fluoreszenzphoton erzeugt wurde. 5% der photoelektrischen Effekte fanden an einem Elektronen der äußersten besetzten Schale statt.

### Elektronen, die den Kristall verlassen

Als wichtigste Größe bei kleinen Kristallen soll die Anzahl der den Kristall verlassenden Elektronen vorangestellt werden. Sie ist größer als beim Kristall mit  $300 \mu\text{m}$  Kantenlänge. Hierdurch lassen sich die sehr viel kleineren Werte bei den im Folgenden betrachteten Größen, wie die Anzahl der Ionen oder Auger-Elektronen, erklären. Bei der Compton-Streuung verlässt im Mittel nur ein Elektron den Kristall und dies im Mittel nachdem es einen Großteil seiner Energie durch inelastische Wechselwirkungen verloren hat. Beim photoelektrischen Effekt verlässt das Photoelektron den Kristall nach wenigen Wechselwirkungen. Im Mittel verlässt neben dem Photoelektron noch ein weiteres Elektron den Kristall. Der Kristall wird dabei elektrisch aufgeladen. Die Auswirkungen dieser Aufladung (Experimentell beobachtet in [Bou05]) werden in der Betrachtung vernachlässigt. Die Maxima der Häufigkeitsverteilungen liegen in den drei Verteilungen bei einem Elektron (siehe die Abbildungen 5.12a nach allen inelastischen Wechselwirkungen, 5.12b nach photoelektrischen Effekten und 5.12c nach Compton-Streuprozessen)

Die Mittelwerte der Anzahl der Elektronen, die den Kristall verlassen, pro inelastisch wechselwirkendes Photon ergeben:

- $1,71 \pm 0,07$  Elektronen im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $1,1 \pm 0,1$  Elektronen für die Compton-Streuung
- $1,90 \pm 0,08$  Elektronen für den photoelektrischen Effekt.

### Ionen

Die Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon ist ungefähr um einen Faktor 50 kleiner als bei einem  $300 \mu\text{m}$  großen Kristall. Im Gegensatz zu einem großen Kristall ist der Mittelwert aus dem photoelektrischen Effekt kleiner als der der Compton-Streuung. Dies liegt an der höheren Energie des Photoelektrons, welches damit eine längere mittlere freie Weglänge besitzt und daher den Kristall leichter verlassen kann. Der Maximalwert der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon liegt bei ungefähr 100 Ionen (siehe Abbildung 5.13a) und befindet sich in der Größenordnung der Schädigung durch Compton-Streuung beim großen Kristall (siehe Detailbetrachtung 5.1b in Abschnitt 5.1.1).

Die beiden Wechselwirkungsprozesse sollen nochmal getrennt betrachtet werden: Beim photoelektrischen Effekt (siehe Abbildung 5.13b) sind die Auswirkungen drastischer. Während beim  $300 \mu\text{m}$  großen Kristall der Mittelwert

der erzeugten Ionen bei 1182 liegt, ergibt sich in diesem Fall das Maximum bei 127 Ionen.

Zusätzlich zu den Compton-Streuprozessen, bei denen ungefähr 40 Ionen entstehen, wie beim großen Kristall, existieren auch solche Compton-Streuprozesse, bei denen weniger als 10 Ionen erzeugt werden (siehe Abbildung 5.13c). Dies deutet darauf hin, dass nur ein Teil der Kaskaden durch die Kristallgröße beeinflusst wird. Das Volumen des Kristalls ist selbst bei dieser Kristallgröße größer als das Kaskadenvolumen nach einem Compton-Streuprozess, aber im Gegensatz zum großen Kristall mit  $300\ \mu\text{m}$  Kantenlänge ist das Volumen so klein, dass auch Elektronen nach einem Compton-Streuprozess in den Randbereichen den Kristall verlassen können.

Die Mittelwerte der Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon ergeben:

- $23,8 \pm 0,9$  Ionen im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $35 \pm 2$  Ionen für die Compton-Streuung
- $21 \pm 1$  Ionen für den photoelektrischen Effekt.

### **Auger-Elektronen**

Auch die Anzahl der erzeugten Auger-Elektronen (Abbildung 5.14) ist im Vergleich zum zuvor betrachteten Kristall gesunken. Es existieren maximal 2 Auger-Elektronen nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung. Bei einem Kristall mit  $300\ \mu\text{m}$  Kantenlänge waren es bis zu 11 Auger-Elektronen. In einer Kaskade nach einem Compton-Streuprozess wurde nur in 1% der Fälle ein Auger-Elektron erzeugt. Beim photoelektrischen Effekt entsteht bei 5% der Wechselwirkungen kein einziges Auger-Elektron in der gesamten Kaskade. Dies sind genau die Fälle, bei denen inelastische Photonenwechselwirkungen mit der äußersten besetzten Schale stattfinden. Ein Fluoreszenzphoton entsteht bei 3% der inelastischen Wechselwirkungen. Dabei tritt zusätzlich ein Auger-Elektron auf, da nach der Wechselwirkung des Photons mit der K-Schale des Eisens oder Schwefels durch Fluoreszenz ein Loch in einer höheren aber nicht der äußersten besetzten Schale erzeugt wurde. Im Vergleich zum großen Kristall hat sich beim photoelektrischen Effekt die Anzahl der Auger-Elektronen verändert und damit auch der Mittelwert der Auger-Elektronen nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung. Die Anzahl der Auger-Elektronen nach einem Compton-Streuprozess ändert sich nicht.

Die Mittelwerte der Anzahl der erzeugten Auger-Elektronen pro inelastisch wechselwirkendes Photon ergeben:

- $0,76 \pm 0,03$  Auger-Elektronen im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $0,01 \pm 0,01$  Auger-Elektronen für die Compton-Streuung
- $0,97 \pm 0,02$  Auger-Elektronen für den photoelektrischen Effekt.

### Angeregte Atome

Wie bei den Ionen entstehen hier weniger elektronisch angeregte Atome pro inelastisch wechselwirkendes Photon als beim Kristall mit  $300 \mu\text{m}$  Kantenlänge. Der Mittelwert bei der Compton-Streuung ist nur geringfügig kleiner, während der Mittelwert des photoelektrischen Effektes sehr viel kleiner geworden ist. Aus Abbildung 5.15c ist ersichtlich, dass für die Compton-Streuung zusätzlich zum Maximum bei 17,5 elektronisch angeregten Atomen noch Wechselwirkungen auftreten, bei denen nur einige wenige Anregungen stattfinden. Beim photoelektrischen Effekt (Abbildung 5.15b) ist bei den meisten Simulationsläufen mit Werten unter 12,5 elektronisch angeregter Atome die Anzahl der Anregungen deutlich kleiner geworden. Der Grund für diese Änderungen liegt wie schon zuvor bei den erzeugten Ionen in der unterschiedlichen mittleren freien Weglänge des Compton- und des Photoelektrons begründet.

Die Mittelwerte der Anzahl der erzeugten elektronisch angeregten Atome pro inelastisch wechselwirkendes Photon ergeben:

- $10,3 \pm 0,4$  Atome im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $13,9 \pm 0,7$  Atome für die Compton-Streuung
- $9,3 \pm 0,4$  Atome für den photoelektrischen Effekt.

### Lebensdauer der Elektronenkaskade

Die Lebensdauer der Kaskade nach der Definition aus Abschnitt 5.1.1 nach der Compton-Streuung ist nur leicht abhängig von der Kristallgröße (siehe Abbildung 5.16c im Vergleich zu Abbildung 5.5c). Nicht nur die Mittelwerte sondern auch die Verteilungen, die in den Abbildungen 5.16a, 5.16b und 5.16c dargestellt sind, unterscheiden sich kaum. Beim photoelektrischen Effekt ist das Maximum mit 335 fs sehr viel kleiner als der Mittelwert für einen großen Kristall mit ungefähr 1000 fs. Auffällig ist, dass die Lebensdauer der Kaskade im Mittel ungefähr gleich ist. Dabei ist sie sowohl für die Compton-Streuung als auch den photoelektrischen Effekt niedriger als beim  $300 \mu\text{m}$  großen Kristall.



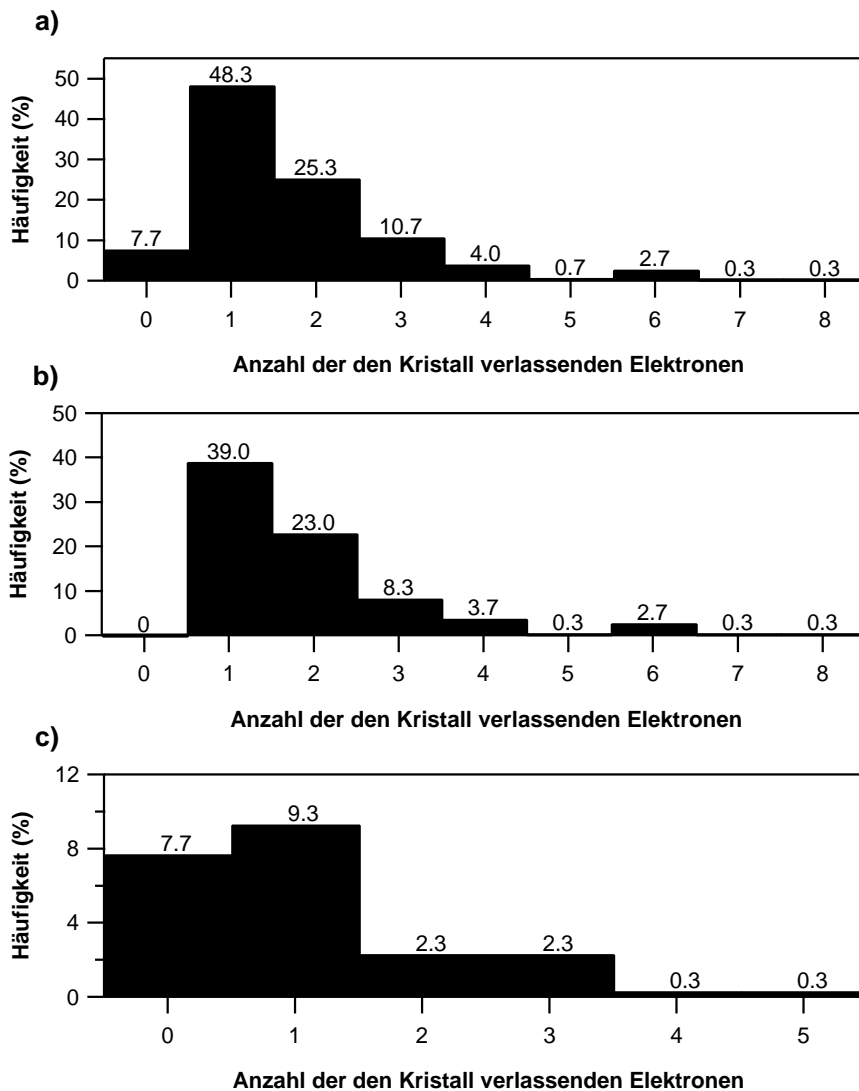


Abbildung 5.12: a) Häufigkeit für die Anzahl der Elektronen, die einen Kristall mit einer Kantenlänge von 100 nm nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung für eine Photonenenergie von 20 keV verlassen. b) Ausschnitt aus Abbildung a). Die in diesem Histogramm gezeigten Anzahl der Elektronen stammen von Wechselwirkungen nach einem photoelektrischen Effekten. c) Ausschnitt aus Abbildung a). Die in diesem Histogramm gezeigten Anzahl der Elektronen stammen von Wechselwirkungen nach einer Compton-Streuung.

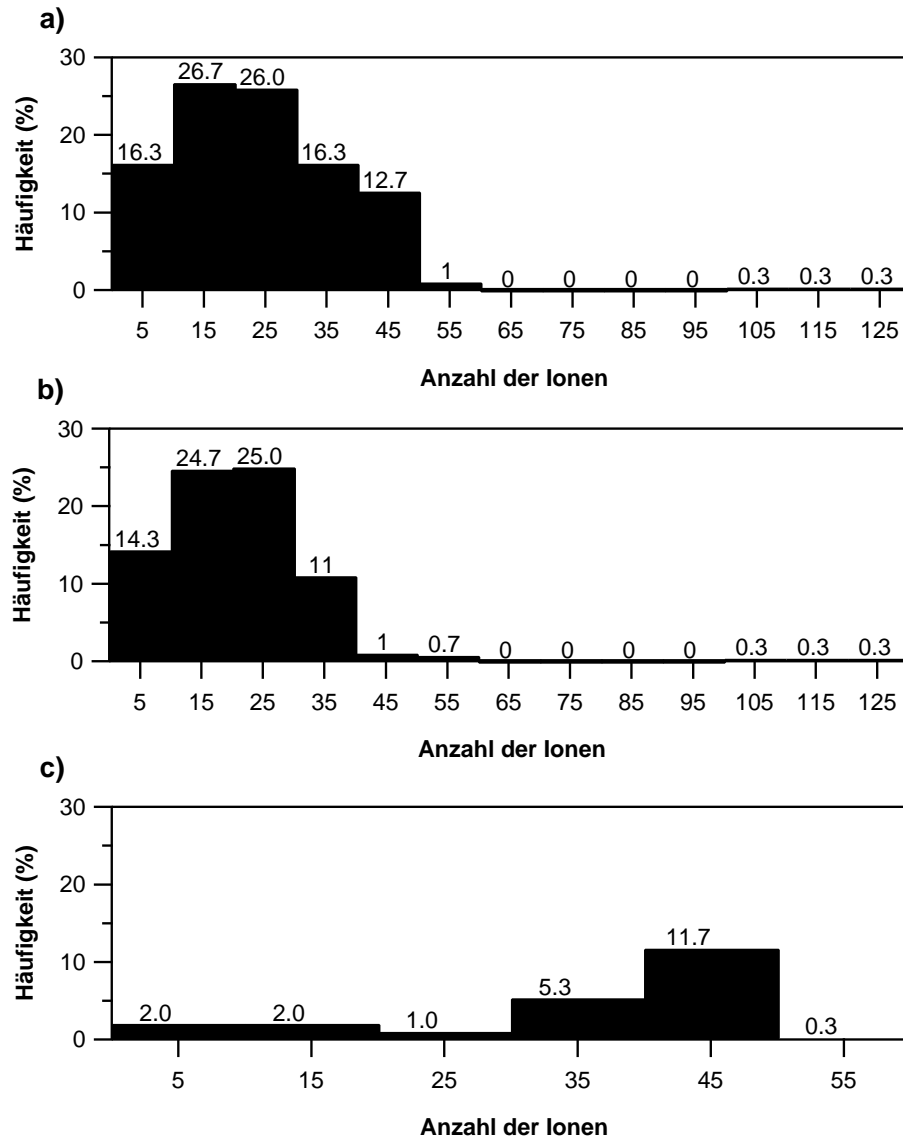


Abbildung 5.13: a) Häufigkeit für die Anzahl erzeugter Ionen nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung für 20 keV Photonenenergie und einer Kristallkantenlänge von 100 nm. b) Ausschnitt aus Abbildung a). Die in diesem Histogramm gezeigten Anzahl der erzeugten Ionen stammen von Wechselwirkungen, bei denen ein photoelektrischer Effekt eingetreten ist. c) Ausschnitt aus Abbildung a). Die in diesem Histogramm gezeigten Anzahl der erzeugten Ionen stammen von Wechselwirkungen, bei denen Compton-Streuung eingetreten ist.

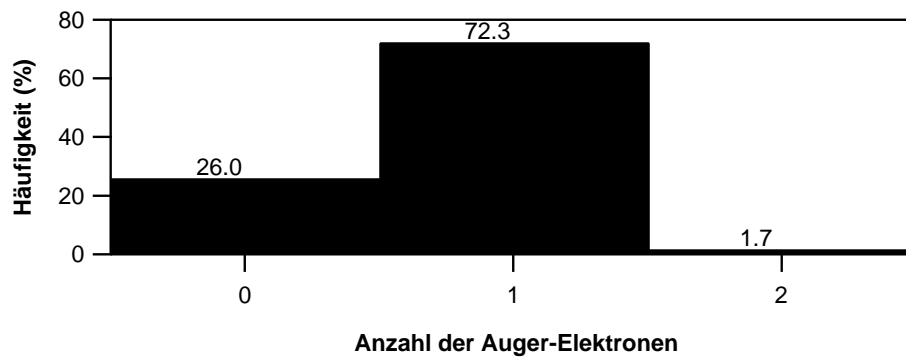


Abbildung 5.14: Häufigkeit für die Anzahl erzeugter Auger-Elektronen nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung für 20 keV Photonenenergie und einer Kristallkantenlänge von 100 nm.

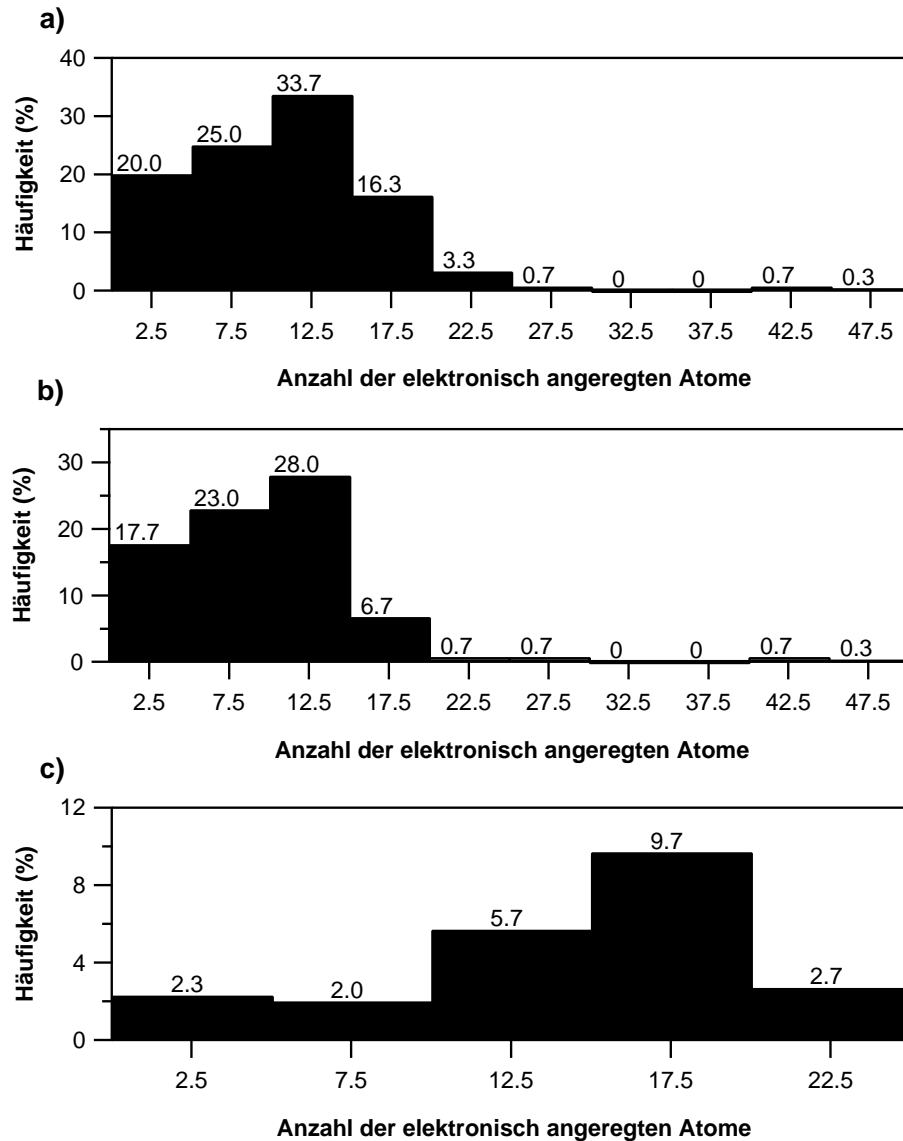


Abbildung 5.15: a) Häufigkeit für die Anzahl elektronisch angeregter Atome nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung für 20 keV Photonenenergie und einer Kristallkantenlänge von 100 nm. b) Ausschnitt aus Abbildung a). Die in diesem Histogramm gezeigten Anzahl elektronisch angeregter Atom stammen von Wechselwirkungen, bei denen ein photoelektrischer Effekt eingetreten ist. c) Ausschnitt aus Abbildung a). Die in diesem Histogramm gezeigten Anzahl elektronisch angeregter Atom stammen von Wechselwirkungen, bei denen Compton-Streuung eingetreten ist.

Die Mittelwerte der Lebensdauer der Elektronenkaskade pro inelastisch wechselwirkendes Photon ergeben:

- $62 \text{ fs} \pm 4 \text{ fs}$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $87 \text{ fs} \pm 11 \text{ fs}$  für die Compton-Streuung
- $55 \text{ fs} \pm 4 \text{ fs}$  für den photoelektrischen Effekt.

### **Energieverlust der Elektronen bei Wechselwirkungen mit den Kristallatomen**

Neben dem mittleren Energieverlust der Elektronen einer Kaskade ist wie beim großen Kristall auch die Breite der Verteilung von Interesse, so dass auch die Maximal- und Minimalwerte des Energieverlustes betrachtet werden sollen. Der mittlere Energieverlust gemittelt über alle Kaskaden ist nahezu konstant für beide inelastische Wechselwirkungsprozesse. Dies gilt auch für den Maximal- und Minimalwert gemittelt über alle Kaskaden. Während der Mittelwert des mittleren Energieverlustes aller Kaskaden nur 10% kleiner als der Vergleichswert für einen Kristall mit  $300 \mu\text{m}$  Kantenlänge ist, ergibt sich für den Mittelwert des maximalen Energieverlustes aller Kaskaden ein sehr viel kleinerer Wert. Die Abweichung bei der Compton-Streuung ist wieder am geringsten. Dies liegt daran, dass in diesem Fall nur einige wenige Elektronen den Kristall verlassen. Beim photoelektrischen Effekt ist der maximale Energieverlust gemittelt über alle Kaskaden eine Größenordnung kleiner als beim großen Kristall. Dieser starke Unterschied liegt darin begründet, dass große Energieverluste nur durch hochenergetische Photoelektronen erfolgen können, diese Photoelektronen den Kristall aber bereits nach wenigen inelastischen Wechselwirkungen verlassen.

Die Mittelwerte aller Kaskaden der minimalen Energieverluste sind größer als die des großen Kristalls. Auch dieser Wert liegt an den Elektronen, die den Kristall verlassen, da aus diesem Grund insgesamt weniger Elektronen erzeugt werden und so weniger niederenergetische Elektronen entstehen.

Die Mittelwerte des Energieverlustes gemittelt über alle Elektronenkaskaden nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung ergeben:

- $20,3 \text{ eV} \pm 0,3 \text{ eV}$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $21,5 \text{ eV} \pm 0,5 \text{ eV}$  für die Compton-Streuung
- $19,9 \text{ eV} \pm 0,3 \text{ eV}$  für den photoelektrischen Effekt.

Die maximalen Energieverluste gemittelt über alle Elektronenkaskade nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung ergeben:

- $54 \text{ eV} \pm 5 \text{ eV}$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $61 \text{ eV} \pm 9 \text{ eV}$  für die Compton-Streuung
- $52 \text{ eV} \pm 6 \text{ eV}$  für den photoelektrischen Effekt.

Die minimalen Energieverluste gemittelt über alle Elektronenkaskade nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung ergeben:

- $11,3 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $11,3 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$  für die Compton-Streuung
- $11,3 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$  für den photoelektrischen Effekt.

### **Im Kristall deponierte Energie**

Auch in diesem Fall wird aus der Energie, welche in den Kristall eingestrahlt wird und der Energie die den Kristall verlässt, die deponierte Energie bestimmt. Wie schon bei den bisher diskutierten Größen ist die deponierte Energie nach einem Compton-Streuprozess größer als bei einem photoelektrischen Effekt. Dies ist darin begründet, dass die Photoelektronen den Kristall schnell verlassen und den größten Teil ihrer Energie mitnehmen. Die Häufigkeitsverteilung der deponierten Energie für die beiden inelastischen Wechselwirkungsprozesse ist in Abbildung 5.17 dargestellt.

Die Mittelwerte der im Kristall deponierten Energie nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung ergeben:

- $0,58 \text{ keV} \pm 0,02 \text{ keV}$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $0,64 \text{ keV} \pm 0,03 \text{ keV}$  für die Compton-Streuung
- $0,57 \text{ keV} \pm 0,03 \text{ keV}$  für den photoelektrischen Effekt.

### **Weglänge**

Die Mittelwerte über alle Kaskade der mittleren Weglänge werden wie beim großen Kristall bestimmt. Sie sind größer als bei diesem, da die Verteilung der Mittelwerte nicht so stark durch niederenergetische Elektronen beeinflusst ist, welche im Fall eines sehr kleinen Kristalls seltener auftreten. Die Mittelwerte der maximalen Weglänge der Kaskade nach einer inelastischen

Photonenwechselwirkung sind gemittelt über alle Kaskaden ebenso kleiner, da die meisten Elektronen mit hoher Energie den Kristall verlassen.

Die Mittelwerte aus den Simulationsläufen der mittleren Weglänge der Elektronen zwischen zwei Elektron-Atom-Wechselwirkungen in einer Kaskade nach einem inelastisch wechselwirkenden Photon ergeben:

- $18 \text{ \AA} \pm 4 \text{ \AA}$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $2,9 \text{ \AA} \pm 0,1 \text{ \AA}$  für die Compton-Streuung
- $22 \text{ \AA} \pm 6 \text{ \AA}$  für den photoelektrischen Effekt.

Die Mittelwerte der maximalen Weglänge über die verschiedenen Simulationsläufe der Elektronen in einer Kaskade zwischen zwei Elektron-Atom-Wechselwirkungen pro inelastisch wechselwirkendes Photon ergeben:

- $353 \text{ \AA} \pm 16 \text{ \AA}$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $41 \text{ \AA} \pm 2 \text{ \AA}$  für die Compton-Streuung
- $442 \text{ \AA} \pm 16 \text{ \AA}$  für den photoelektrischen Effekt.

### Wechselwirkungen mit den Atomarten

Bei den Wechselwirkungen der inelastisch wechselwirkenden Photonen mit den einzelnen Atomarten (Abbildung 5.18a) fällt auf, dass das Photon in etwas weniger als 40% aller Fälle mit einem Sauerstoffatom wechselwirkt, fast so oft wie bei einem großen Kristall mit  $300 \mu\text{m}$  Kantenlänge (siehe Abschnitt 2.1.3). Auch die Wechselwirkungen mit den anderen Atomarten verhalten sich wie beim großen Kristall.

Wird eine Normierung nach der Zusammensetzung in der Einheitszelle vorgenommen, ist zu erkennen, dass die einzelnen Eisenatome besonders stark mit den Photonen wechselwirken. Die elementspezifische relative Wechselwirkungshäufigkeit mit den Eisenatomen beträgt 86% (Abbildung 5.18b), welches mit dem Wert für den Wirkungsquerschnitt aus der EPDL-Datenbank [Per94] und dem des großen Kristalls übereinstimmt. Diese Übereinstimmung gilt auch für die anderen Atomarten.

Dieselbe Betrachtung für die Elektronenkaskade zeigt, dass wie beim großen Kristall die Elektronen zu 71,7% am häufigsten mit den Kohlenstoffatomen wechselwirken (siehe Abbildung 5.19a). Auch für die anderen Atomarten gleichen die Werte den Ergebnissen des großen Kristalls. Die Zahl der Wechselwirkungen wird durch die kleinere Kristallgröße zwar drastisch verringert, da es viel weniger Ionisationen und Anregungen gibt, die Verhältnisse

Tabelle 5.4: Das Volumen der Schädigung nach Gleichung (4.6) und die Ionendichte.

	Volumen nach Gleichung (4.6)( $\text{\AA}^3$ )	Dichte (Ionen/ $\text{\AA}^3$ )
Compton-Streuung	$4,4 \cdot 10^5 \pm 0,2 \cdot 10^5$	$8,0 \cdot 10^{-5} \pm 0,6 \cdot 10^{-5}$
Photoelektrischer Effekt	$3,4 \cdot 10^6 \pm 0,6 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^{-6} \pm 1 \cdot 10^{-6}$
Mittelwert	$2,7 \cdot 10^6 \pm 0,4 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^{-6} \pm 1 \cdot 10^{-6}$

der geschädigten Atomarten bleiben konstant. In Abbildung 5.19b ist die Häufigkeit über die Zusammensetzung der Atomarten in der Einheitszelle normiert. Diese Werte sind nahezu identisch mit denen des großen Kristalls. Dieses Verhalten entspricht der Erwartung.

### Volumen der Elektronenkaskade

Das nach Gleichung (4.6) berechnete Volumen der Elektronenkaskade nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung (siehe Tabelle 5.4) ist kleiner als beim großen Kristall. Während das geschädigte Volumen bei der Compton-Streuung annähernd unabhängig von der Größe des Kristalls bleibt, unterscheidet sich das geschädigte Volumen durch die einem Photoelektron folgende Kaskade um den Faktor  $10^6$ .

Mit diesem Volumen und dem Mittelwert der Anzahl der erzeugten Ionen kann die Ionendichte im Volumen einer Kaskade bestimmt werden (siehe Tabelle 5.4). Diese ist im Vergleich zum großen Kristall dichter geworden. Dies liegt daran, dass hochenergetische Photoelektronen den Kristall nach wenigen Wechselwirkung verlassen und so hauptsächlich niederenergetische Auger-Elektronen, die mit nächsten und übernächsten Nachbarn wechselwirken, inelastische Wechselwirkungen erzeugen.

### Geschädigte Einheitszellen

Die Anzahl von Einheitszellen in einem Kristall mit 100 nm Kantenlänge, in denen Atome nach einem Compton-Streuprozess ionisiert werden, ist im wesentlichen identisch zu einem großen Kristall. Dieser Wert ist höher als nach einem photoelektrischen Effekt. Die Häufigkeitsverteilung ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Die mittlere Anzahl der erzeugten Ionen pro Einheitszelle unterscheidet sich zwischen den einzelnen inelastischen Wechselwirkungsprozessen kaum.

Die Mittelwerte der geschädigten Einheitszellen pro inelastisch wechselwirkendes Photon ergeben:



- $8,9 \pm 0,3$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $12,1 \pm 0,6$  für die Compton-Streuung
- $7,9 \pm 0,4$  für den photoelektrischen Effekt.

Damit ergibt sich für die mittlere Anzahl der Ionen in pro geschädigte Einheitszelle:

- $2,7 \pm 0,1$  im Mittel für beide Wechselwirkungen
- $2,9 \pm 0,2$  für die Compton-Streuung
- $2,7 \pm 0,2$  für den photoelektrischen Effekt.

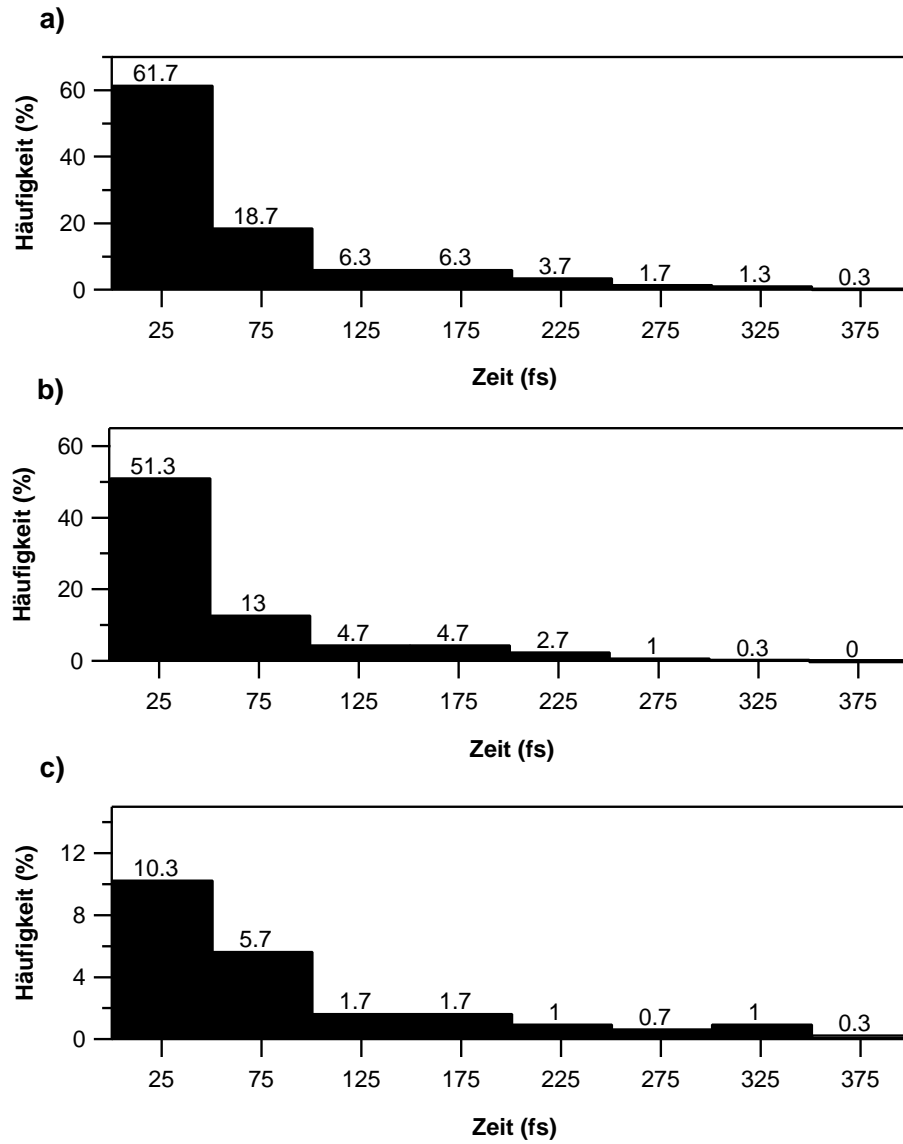


Abbildung 5.16: a) Häufigkeitsverteilung für die Lebensdauer einer Elektronenkaskade nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung, b) nach einem photoelektrischen Effekt (Ausschnitt aus Abbildung a)) und c) nach einem Compton-Streuprozess (Ausschnitt aus Abbildung a)) für 20 keV Photonenenergie und einer Kristallkantenlänge von 100 nm.

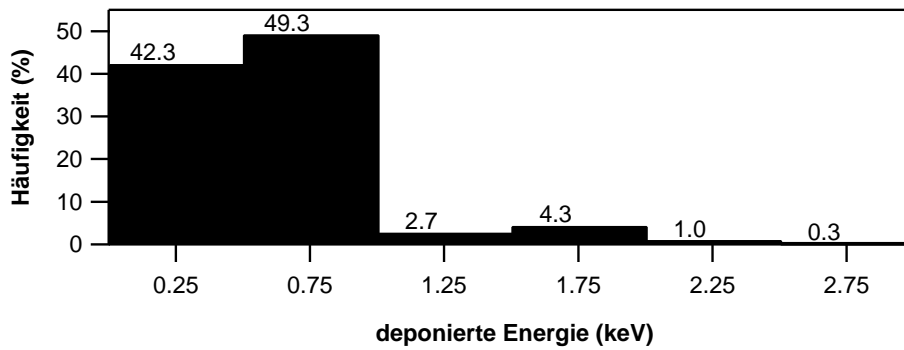


Abbildung 5.17: Häufigkeitsverteilung für die deponierte Energie nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung für 20 keV Photonenenergie und einer Kristallkantenlänge von 100 nm.

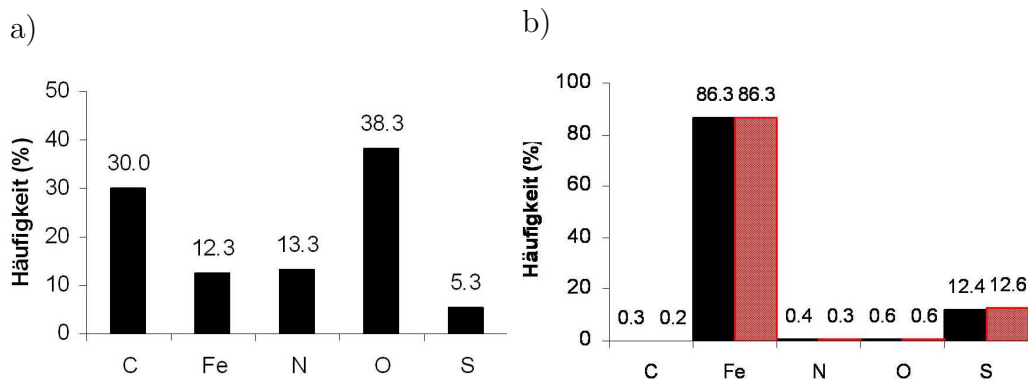


Abbildung 5.18: (a) Häufigkeit der inelastischen Photonenwechselwirkungen für die aufgeführten Atomarten; (b) die Häufigkeiten von (a) normiert nach der Zusammensetzung der Atomarten in der Einheitszelle. Rot dargestellt sind die Ergebnisse, die aus den Verhältnissen der Wechselwirkungsquerschnitte ermittelt wurden.

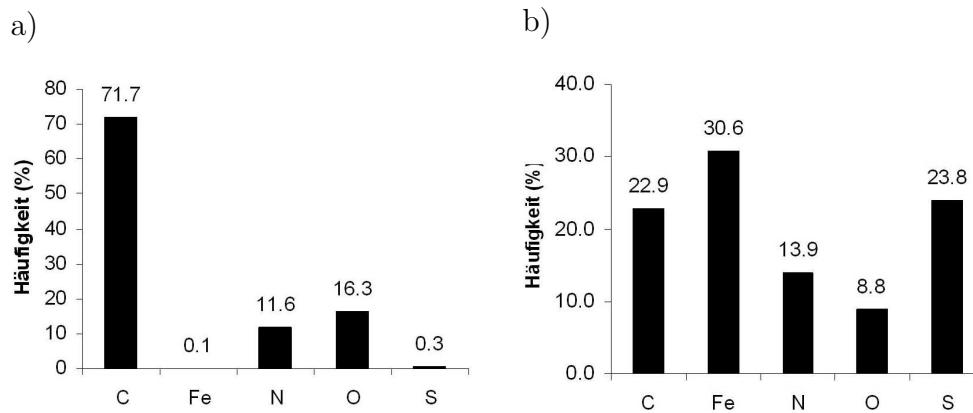


Abbildung 5.19: (a) Häufigkeit der von der Elektronenkaskade durch Anregungen und Ionisationen erzeugten inelastischen Wechselwirkungen mit den verschiedenen Atomarten; (b) die Häufigkeiten von (a) normiert nach der Zusammensetzung der Atomarten in der Einheitszelle.

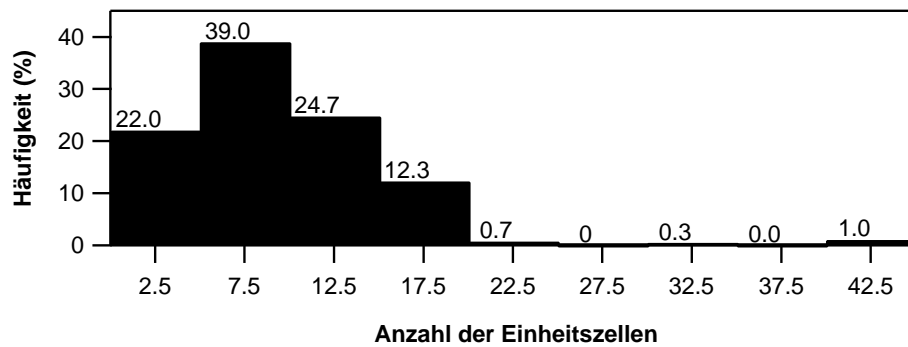


Abbildung 5.20: Häufigkeitsverteilung für die Anzahl der geschädigten Einheitszellen nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung für 20 keV Photonenenergie und einer Kristallkantenlänge von 100 nm.

Tabelle 5.5: Verhältnis der inelastischen Wechselwirkungen bei einem Myoglobin-kristall als Funktion der Photonenenergie: Die theoretischen Werte wurden aus dem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte (WQS) aus der EPDL-Datenbank [Per94] und der Zusammensetzung berechnet.

Energie (keV)	Compton-Streuung [%]		Photoelektrischer Effekt [%]		Absorptions- koeffizient $\mu$ (1/cm)
	Simulation	WQS	Simulation	WQS	
1	0	0	100	100	3575
5	1	0	99	100	33
10	1	3	99	97	4
15	10	11	90	89	1.4
20	25	23	75	77	0.7
25	41	40	59	60	0.4
30	56	54	44	46	0.3
35	68	65	32	35	0.26
40	74	73	26	27	0.23
60	91	91	9	9	0.18
80	96	95	4	5	0.16
100	97	97	3	3	0.15

### 5.1.3 Energieabhängigkeit

Nach den beiden Detailbetrachtungen für 20 keV Photonenenergie soll die Abhängigkeit der Schädigung von der Energie der einfallenden Photonen wieder am Beispiel von Myoglobin betrachtet werden. Dafür werden Simulationsrechnungen für einen würfelförmigen Kristall mit einer Kantenlänge von  $300 \mu\text{m}$  mit einer Anzahl einfallender Photonen durchgeführt, so dass 300 inelastisch wechselwirkende Photonen auftreten. Dafür sind zwischen 475 eingestrahelte Photonen bei 1 keV Photonenenergie und  $6,6 \cdot 10^4$  bei 100 keV Photonenenergie notwendig. Für die gewählte Kristallgröße können für alle Photonenenergien Einflüsse der Kristallgröße vernachlässigt werden. Tabelle 5.5 zeigt die prozentualen Anteile der Compton-Streuprozesse und der photoelektrischen Effekte in Abhängigkeit der Energie. Bei kleinen Photonenenergien treten keine Compton-Streuprozesse auf. Zu höheren Energien nimmt der Anteil der Compton-Streuung stetig zu, bis diese bei großen Energien von 100 keV als fast alleiniger inelastischer Wechselwirkungsprozess auftritt. Die Übereinstimmung der Anteile aus den Simulationsrechnungen mit denen aus den Verhältnissen der Wirkungsquerschnitte bestimmten ist recht gut.

## Ionen

Abbildung 5.21 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Anzahl der entstandenen Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon für Photonenenergien von 1 keV bis 100 keV, welche vergleichbar mit den Histogrammen in den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.2 ist. Es existieren für alle Energien außer 1 keV, bei der es keine Compton-Streuprozesse gibt, zwei Häufigkeitsmaxima wie beim Histogramm in Abbildung 5.1. Das Maximum bei einer niedrigen Anzahl von erzeugten Ionen entspricht dabei immer der Anzahl der Ionen, die nach einem Compton-Streuprozess erzeugt wurden, das Maximum bei den höheren Anzahlen von erzeugten Ionen der nach einem photoelektrischen Effekt. Die Zahl der erzeugten Ionen hängt von der Energie des ersten erzeugten Elektrons ab, die im Mittel beim photoelektrischen Effekt höher als bei der Compton-Streuung ist. Die Häufigkeitsverteilungen in Abbildung 5.1 geben als Verteilungen um die beiden Maxima die relativen Verhältnisse aus Tabelle 5.5 wieder. Wie zu erwarten, nimmt das Verhältnis der Anzahl photoelektrischer Effekte zu höheren Energien ab, bis sie bei Photonenenergien oberhalb von 60 keV vernachlässigt werden können. Compton-Streuprozesse treten erst ab 5 keV auf und die relative Häufigkeit nimmt mit höheren Energien zu. Das Verhältnis beider inelastischen Wechselwirkungen ist zwischen 25 keV und 30 keV in den Simulationsrechnungen fast identisch. Eine Berechnung aus den Wechselwirkungsquerschnitten ergibt eine gleiche Anzahl von Compton-Streuprozessen und photoelektrischen Effekten bei einer Photonenenergie von 28,5 keV. Bei beiden Wechselwirkungsprozessen ist bei höheren Photonenenergien eine Verschiebung der Maxima zu höheren Anzahlen von erzeugten Ionen zu erkennen. Die höhere Anzahl von erzeugten Ionen resultiert aus der höheren Energie des Compton- oder Photoelektrons, welches bewirkt, dass mehr Energie im Kristall deponiert und so mehr Ionen und Elektronen erzeugt werden.

Die oben betrachteten Sachverhalte können auch an den Mittelwerten der Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon diskutiert werden (siehe Abbildung 5.22a). Dieser gemeinsame Mittelwert steigt mit der eingestrahnten Photonenenergie an, solange der photoelektrische Effekt als inelastischer Wechselwirkungsprozess dominiert. Dieser Anstieg lässt sich mit dem Anstieg der Energie der eingestrahnten Photonen erklären. Danach sinkt der Mittelwert der Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon, da die Compton-Streuprozesse als inelastische Wechselwirkungsprozesse überwiegen und ihr relativer Anteil ansteigt. Die Anzahl der erzeugten Ionen ist nach einem Compton-Streuprozess niedriger, da die Energie eines Compton-Elektrons im Mittel niedriger als die eines Photoelektrons ist. Ab 60 keV überwiegen die Compton-Streuprozesse

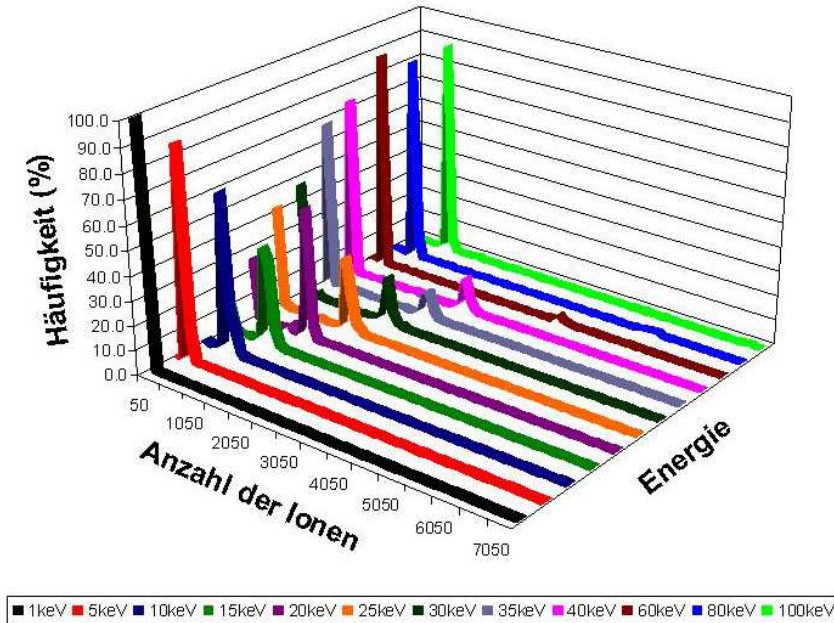


Abbildung 5.21: Häufigkeitsverteilungen der Anzahl der erzeugten Ionen nach einem inelastisch wechselwirkenden Photon bei den betrachteten eingestrahlteten Photonenenergien von 1 keV bis 100 keV.

so stark, dass der Mittelwert der Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon wieder ansteigt.

### Angeregte Atome

Der Verlauf des Graphen in Abbildung 5.22b, der den Mittelwert der entstanden elektronisch angeregten Atome pro inelastisch wechselwirkendes Photon zeigt, ist von gleicher Form wie der Graphen der Anzahl der erzeugten Ionen in Abbildung 5.22a. Die Werte liegen dabei etwas unter der Hälfte der entsprechenden Anzahl der Ionen. Dieses Verhältnis lässt sich anhand von Abbildung 2.13 aus Abschnitt 2.3 erklären. In dieser sind die Wirkungsquerschnitte der Elektronen für Kohlenstoff dargestellt. Ein Vergleich der Wirkungsquerschnitte der Ionisation der L-Schale durch Elektronen und der elektronischen Anregungen ergibt einen um den Faktor zwei höheren Wert für die Ionisation der L-Schale. Die Ionisation der K-Schale bei einer inelastischen Wechselwirkung mit einem Elektron kann vernachlässigt werden, da ihr Wirkungsquerschnitt um 2 Größenordnungen kleiner als die oben genannten Wechselwirkungsquerschnitte ist. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die

Wechselwirkungsquerschnitte der äußeren Schalen der anderen Atome (N, O, S und Fe).

### **Auger-Elektronen**

Der Graph in Abbildung 5.22c zeigt ebenfalls den gleichen energieabhängigen Verlauf wie die Graphen für die Ionisationen und Anregungen (Abbildung 5.22 a und b). Dabei variiert die mittlere Anzahl der Auger-Elektronen von 1 Auger-Elektron bei 1 keV bis zu etwas unter 5 Auger-Elektronen bei 20 keV Photonenenergie. Bei leichten Atomen wird beim photoelektrischen Effekt überwiegend ein Auger-Elektron erzeugt. Bei Elektronenwechselwirkungen sind Auger-Elektronen selten, die Anzahl der möglichen inelastischen Wechselwirkungen eines freien Elektrons steigt mit der Energie, so dass auch die Anzahl der Auger-Elektronen steigt.

### **Lebensdauer der Elektronenkaskade**

Die Lebensdauer der Elektronenkaskade ist definiert wie in Abschnitt 5.1.1 als Zeit von der inelastischen Photonenwechselwirkung bis das letzte Elektron eine Energie unter der niedrigsten Ionisierungsenergie erreicht oder den Kristall verlässt. In Abbildung 5.22d ist die Lebensdauer der Elektronenkaskade gezeigt. Auch hier liegt der niedrigste Wert bei 1 keV mit 266 fs. Die mittlere Lebensdauer steigt bis zu einer Energie von 15 keV. Danach sinkt sie bis zu einer Energie von 60 keV. Oberhalb dieses Wertes steigt diese wieder an und erreicht sogar einen höheren Wert als bei 15 keV. Für die mittlere Lebensdauer der Kaskade ergeben sich damit Zeiten bis zu 1 ps bei einer Photonenenergie von 100 keV. Die Lebensdauer unterscheidet sich stark nach den einzelnen inelastischen Photonenwechselwirkungen. Sie ist bei hohen eingestrahnten Photonenenergien nach einem photoelektrischen Effekt dreimal so lang wie nach einem Compton-Streuprozess. Bei niedrigen Photonenenergien ist die Lebensdauer nach einem photoelektrischen Effekt sogar bis zu einem Faktor 7 länger als nach einem Compton-Streuprozess. Nach beiden inelastischen Wechselwirkungen steigt die Lebensdauer nach der Definition aus Abschnitt 5.1.1 stark mit der Photonenenergie an, womit sich die lange Lebensdauer bei einer Photonenenergien von 100 keV erklären lässt. Die ansteigenden Lebensdauern sind mit der höheren Energie des Compton- oder Photoelektrons bei höheren Photonenenergien verbunden, da sie so länger wechselwirken bis ihre Energie abgegeben ist.



### Volumen der Elektronenkaskade

In Abbildung 5.23a ist das Volumen der Elektronenkaskade dargestellt, wie es nach Gleichung (4.2) bestimmt wird. Der Graph für die Compton-Streuung beginnt erst bei 5 keV, da bei den niedrigeren Energien die Wahrscheinlichkeit eines Compton-Streuprozesses zu gering ist, um bei den Simulationsrechnungen aufzutreten. Das mittlere Volumen einer Elektronenkaskade nach beiden inelastischen Wechselwirkungen gleicht bei Photonenenergien bis zu 25 keV dem Volumen der Elektronenkaskade nach einem photoelektrischen Effekt, da dieser den überwiegenden Betrag leistet. Bei Photonenenergien über 25 keV steigen die Volumina der Elektronenkaskaden bei den einzelnen inelastischen Wechselwirkungen noch weiter an. Da die Compton-Streuprozesse überwiegen, steigt das Gesamtvolumen nur noch leicht an. Das Volumen steigt mit der Photonenenergie insgesamt um 6 Größenordnungen an. Dies liegt an der höheren Energie des erzeugten ersten Elektrons, das nicht nur mit der höheren Energie eine längere mittlere freie Weglänge hat, sondern auch öfter wechselwirken kann, wodurch mehr Sekundärelektronen erzeugt werden.

Zusätzlich zum Volumen, in dem die Elektronenkaskade durch Ionisation und Anregungen wechselwirkt, wird auch die Dichte der entstandenen Ionen betrachtet. Dafür werden die Ionen im Volumen der Elektronenkaskade gezählt und über dieses Volumen aufgetragen. Diese Dichte ist in Abbildung 5.23b gezeigt und nimmt zu höheren Energien hin ab. Dies entspricht den Erwartungen, da die Elektronen bei höheren Energien auch größere mittlere freie Weglängen haben. Der Abfall ist bei niedrigen Energien am größten.

### Elektronen, die den Kristall verlassen

Bei allen Energien verlassen fast keine Elektronen den Kristall, da bei einer Kristallgröße von 300  $\mu\text{m}$  diese groß gegen die mittleren freien Weglängen der Elektronen ist, so dass Elektronen, die nicht innerhalb weniger mittlerer freier Weglängen vom Rand entstehen, keine Möglichkeit haben den Kristall zu verlassen.

### Wechselwirkungen mit den Atomarten

Bei verschiedenen Energien variiert die relative Verteilung der Wahrscheinlichkeit der Atomarten für eine inelastische Wechselwirkung mit der eingestrahlten Photonenenergie auf Grund der unterschiedlichen Energieabhängigkeit der Wechselwirkungsquerschnitte von der Energie. Die relativen Wahrscheinlichkeiten für Eisen und Schwefel als Wechselwirkungspartner des Photons sinken zu höheren Energien, während die von Kohlenstoff ansteigt (sie-

he Abbildung 5.24a). Zu höheren Photonenenergien sinken die Wechselwirkungsquerschnitte aller Atomarten, allerdings bei Schwefel und Eisen stärker, so dass ihr relativer Anteil sinkt. Das elementspezifisch normierte relative Verhältnis variiert bei Eisenatomen je nach Photonenenergie zwischen 70% und 90%, bei Schwefel zwischen 5% und 20% (siehe Abbildung 5.24b). Bei den Elektronenwechselwirkungen mit den Atomen für die einzelnen Atomarten sind keine Abhängigkeiten von der Energie der eingestrahnten Photonen zu erkennen (siehe Abbildung 5.25).

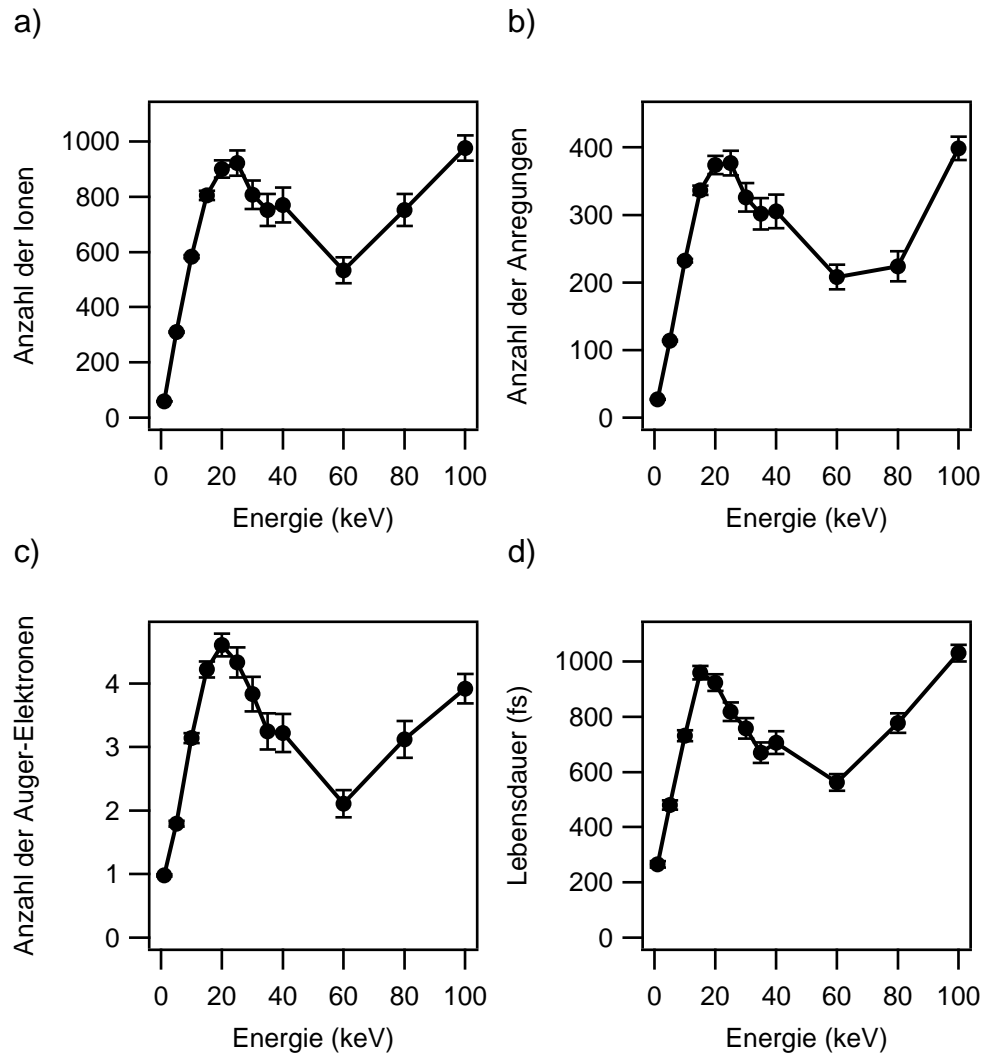


Abbildung 5.22: Die Abhängigkeit der Mittelwerte der Anzahl der erzeugten Ionen (a), der Anzahl der Anregungen (b), der Anzahl der Auger-Elektronen (c) und der Lebensdauer der Elektronenkaskade (d) pro inelastisch wechselwirkendes Photon bei einem Kristall mit  $300 \mu\text{m}$  Kantenlänge von der eingestrahlteten Photonenenergie. Die Fehlerbalken sind ein Maß für die Breite der Verteilung.

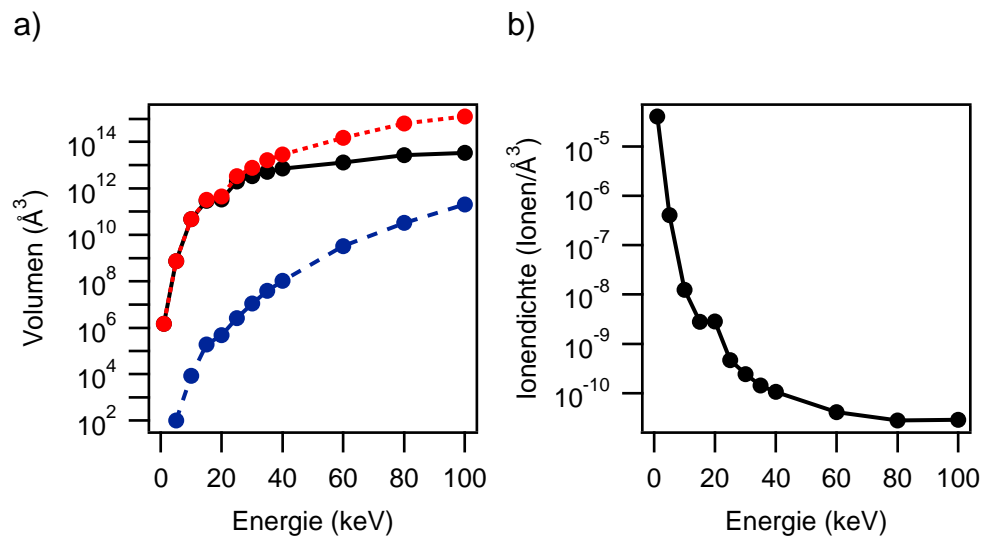
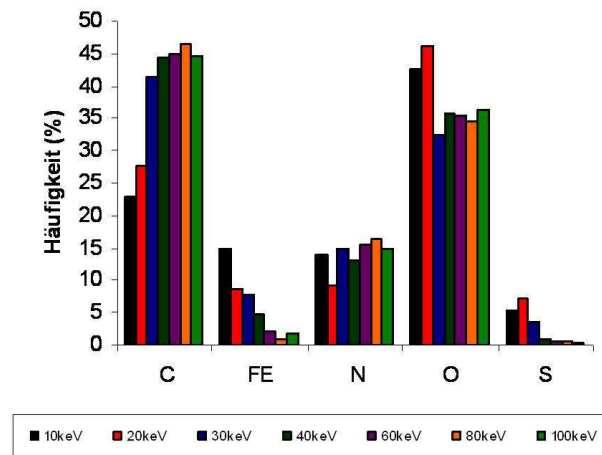


Abbildung 5.23: (a) Das Volumen der Elektronenkaskade in Abhängigkeit von der eingestrahlichten Photonenenergie. Mittleres durch die Elektronenkaskade geschädigtes Volumen (durchgezogene Linie), sowie das geschädigte Volumen nach dem photoelektrischen Effekt (rot gepunktete Linie) und nach einem Compton-Streuprozess (blau gestrichelte Linie). (b) Dichte der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon.

a)



b)

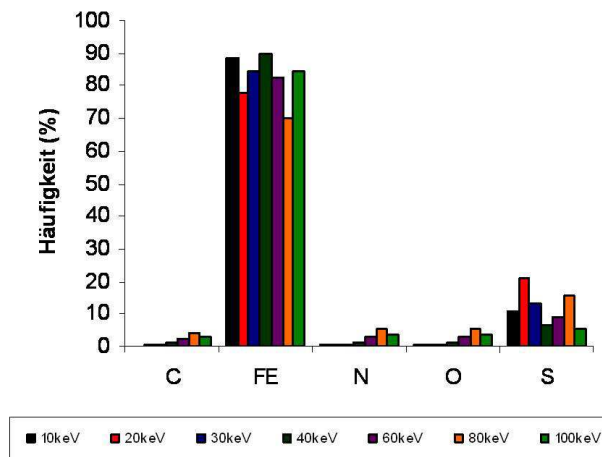
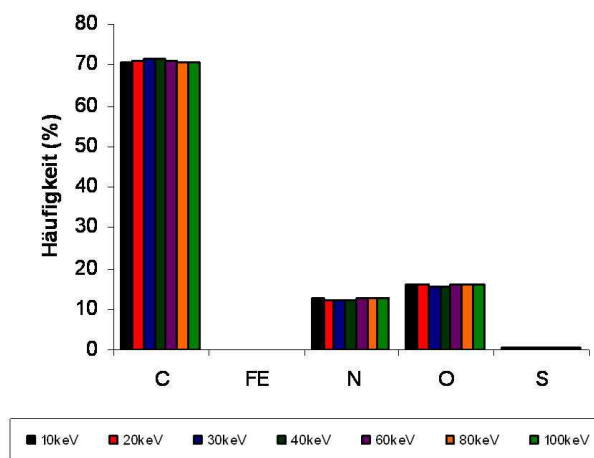


Abbildung 5.24: a) Häufigkeit der Photonenwechselwirkungen für die aufgeführten Atomarten als Funktion der Energie. b) Die Häufigkeiten von a) normiert nach der Häufigkeit der Atomart in der Einheitszelle.

a)



b)

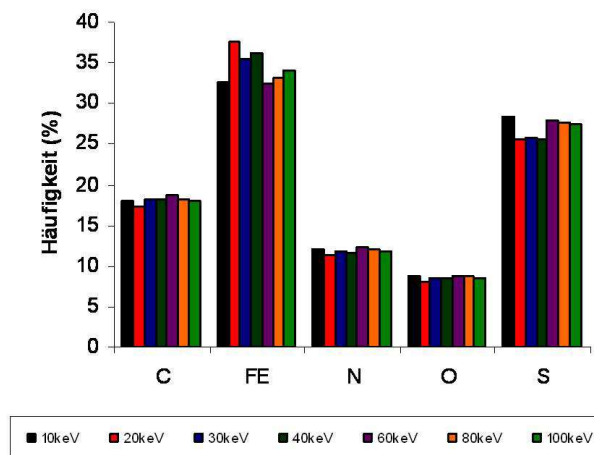


Abbildung 5.25: a) Häufigkeit der von der Elektronenkaskade geschädigten Atomarten als Funktion der Energie. b) Die Häufigkeiten von a) gewichtet nach der Häufigkeit der Atomart in der Einheitszelle.

Tabelle 5.6: Vergleich der Verhältnisse der inelastischen Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der Kristallgrößen bei einer eingestrahnten Photonenenergie von 20 keV zwischen Monte-Carlo-Simulation und den theoretischen Werten, die aus dem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte (WQS) [Per94] und der Zusammensetzung berechnet wurden.

Größe [ $\mu\text{m}$ ]	Compton-Streuung [%]	Photoelektrischer Effekt [%]
WQS	23	77
0,1	22	78
0,5	25	75
1	23	77
2	20	80
5	18	82
10	26	74
20	24	76
50	23	77
100	19	81
200	25	75
300	25	75

#### 5.1.4 Abhängigkeit von der Kristallgröße

Bei den Detailbetrachtungen in den Abschnitten 5.1.2 und 5.1.1 wurde bereits auf den Effekt der Kristallgröße am Beispiel der Extremwerte von 300  $\mu\text{m}$  und 100 nm eingegangen. Im Folgenden sollen summarisch die Ergebnisse für Kristalle mit Kantenlängen von 300  $\mu\text{m}$  und 100 nm betrachtet werden. Zuerst soll die Abhängigkeit von der Größe bei einer Photonenenergie von 20 keV untersucht werden. Im Anschluss werden die Ergebnisse mit Simulationsrechnungen bei einer Photonenenergie von 10 keV und 40 keV verglichen. In den Simulationsrechnungen wurden für jede Kristallgröße und Photonenenergie die Anzahl eingestrahelter Photonen so eingestellt, dass sich 300 inelastisch wechselwirkende Photonen ergeben. Dabei erhöht sich die Anzahl der eingestrahnten Photonen von  $1,4 \cdot 10^4$  bei einer Kantenlänge von 300  $\mu\text{m}$  auf  $4 \cdot 10^7$  bei 100 nm. Die Häufigkeiten der beiden inelastischen Wechselwirkungsarten werden in Tabelle 5.6 gezeigt. Die auftretende Streuung ist auf die relativ geringe Anzahl inelastischer Ereignisse zurückzuführen. Für eine wesentlich bessere Statistik wären jedoch ein deutlich höherer Rechenaufwand notwendig gewesen.

## Ionen

Abbildung 5.26 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon für alle simulierten Kristallgrößen. Bei den kleinsten Kantenlängen existiert nur ein Maximum bei der Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon mit einer Anzahl erzeugter Ionen unter 100. Bei größeren Kristallen wird dieses Maximum breiter und erfasst auch größere Anzahlen von erzeugten Ionen. Ab einer Kantenlänge von  $10\ \mu\text{m}$  sind zwei Häufigkeitsmaxima erkennbar. Ab einer Kristallgröße von  $20\ \mu\text{m}$  ändert sich die Häufigkeitsverteilung mit ihren zwei Maxima kaum noch. Das Maximum bei kleinen Anzahlen von erzeugten Ionen beinhaltet hierbei, außer bei großen Kristallen, nicht nur Compton-Streuprozesse sondern auch photoelektrische Effekte, bei denen das Photoelektron den Kristall verlassen hat. Das zweite Maximum bei ungefähr 1300 erzeugte Ionen wird ausschließlich von Kaskaden nach einem photoelektrischen Effekt erzeugt.

In Abbildung 5.27a ist der Verlauf der Mittelwerte der entstandenen Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon in Abhängigkeit von der Kristallgröße dargestellt. Bis zu einer Kantenlänge von  $2\ \mu\text{m}$  steigt die Anzahl der erzeugten Ionen nur langsam mit steigender Kantenlänge, zwischen  $2\ \mu\text{m}$  und  $20\ \mu\text{m}$  steigt die Anzahl der erzeugten Ionen schnell an. Bei größeren Kristallen ab  $20\ \mu\text{m}$  erhöht sich die Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon kaum noch. Bei sehr kleinen Kristallen verlassen die erzeugten Photoelektronen, die den meisten Schaden anrichten, den Kristall so schnell, dass kaum Ionen erzeugt werden können. In größeren Kristallen bleiben sie länger im Kristall und richten mehr Schaden durch Wechselwirkungen mit den Atomen an, da die mittleren freien Weglängen klein gegen die Kristallgröße sind. Ab einer gewissen Kristallgröße, bei der hier betrachten Energie von  $20\ \text{keV}$  liegt diese bei  $20\ \mu\text{m}$ , ist der Kristall so groß, dass die gesamte Kaskade im Kristall entsteht und wechselwirkt. Daher steigt auch bei größeren Kantenlängen die Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon nicht weiter an.

## Angeregte Atome

Der Graph in Abbildung 5.27b zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf wie der für die erzeugten Ionen (Abbildung 5.27a), wobei die Mittelwerte für die Anzahl der angeregten Atome pro inelastisch wechselwirkendes Photon nur halb so groß wie die Mittelwerte der entsprechenden Anzahl der Ionen sind. Die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit von atomaren Anregungen zur Ionisation entspricht genau diesem Verhältnis. Diese Abhängigkeit wird weder durch



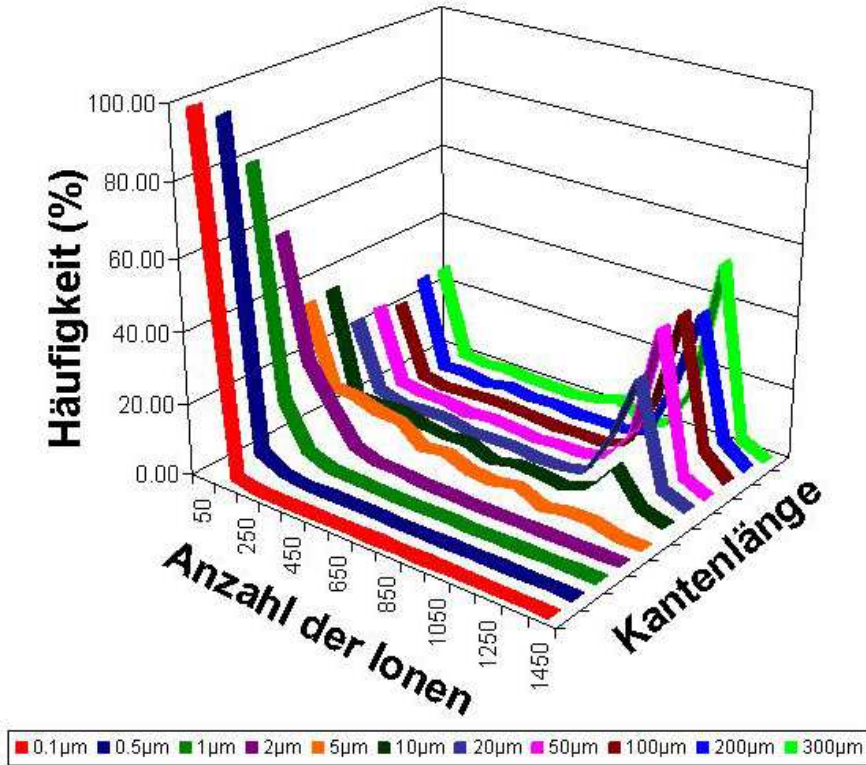


Abbildung 5.26: Häufigkeitsverteilungen der Anzahl der erzeugten Ionen als Funktion der Kristallgröße bei 20 keV Photonenenergie

die Energie noch durch die Kristallgröße beeinflusst.

### Auger-Elektronen

Bis zu einer Kantenlänge von  $2 \mu\text{m}$  wird im Mittel ein Auger-Elektron pro inelastisch wechselwirkendes Photon erzeugt. Danach steigt die Anzahl stetig an bis bei einer Kantenlänge von  $20 \mu\text{m}$  das Maximum mit einem Mittelwert von 4 Auger-Elektronen erreicht ist. Die Kurve, die in Abbildung 5.27c dargestellt ist, gleicht in ihrem Verlauf stark der Kurve der Anzahl der erzeugten Ionen. Der Startwert von einem Auger-Elektron ist auf den photoelektrischen Effekt, den dominanten inelastischen Wechselwirkungsprozess bei 20 keV Photonenenergie, zurückzuführen, der nahezu immer ein Auger-Elektron erzeugt. Der Anstieg zu größeren Kristallgrößen ist dadurch zu erklären, dass mehr Elektronen im Kristall wechselwirken und die Möglichkeit einer Innerschalenanregung mit den inelastischen Elektronenwechselwirkungen steigt.

### Lebensdauer der Elektronenkaskade

Die Lebensdauer der Elektronenkaskade im Kristall (Definition Kapitel 5.1.1) steigt mit der Kristallgröße stark an (siehe Abbildung 5.27d). Zwischen  $1\ \mu\text{m}$  und  $50\ \mu\text{m}$  ist der Anstieg der Lebensdauer am stärksten. Die Vergrößerung der Kantenlänge des Kristalls hat in diesem Bereich die größte Auswirkung auf die Kaskade, da das Volumen immer mehr Wechselwirkungen auch höherenergetischer Elektronen zulässt. Ab  $50\ \mu\text{m}$  steigt die Lebensdauer kaum noch an und kann als konstant betrachtet werden, d.h. ab  $50\ \mu\text{m}$  hat der Kristall eine Größe erreicht, die das Ausbreitungsvolumen der Kaskade nicht mehr einschränkt.

### Volumen der Elektronenkaskade

Das Volumen der Elektronenkaskade (Gleichung (4.6)), das nach einem Compton-Streuprozess entsteht, ist innerhalb statistischer Schwankungen für alle Kristallgrößen konstant. Das Volumen nach einem photoelektrischen Effekt steigt rasch mit der Kantenlänge an (siehe Abbildung 5.28a). Ab einer Kantenlänge von  $10\ \mu\text{m}$  ist nur noch ein leichter Anstieg im Volumen der Elektronenkaskade zu erkennen. Bei  $20\ \text{keV}$  Photonenenergie ist der photoelektrische Effekt als Wechselwirkung der wahrscheinlichste Prozess, so dass der Mittelwert aus beiden inelastischen Wechselwirkungen des Volumens der Elektronenkaskade fast genauso groß wie das Volumen nach einem photoelektrischen Effektes ist. Die Dichte, die sich aus dem Volumen der Kaskade und der Anzahl der erzeugten Ionen bestimmt, ist in Abbildung 5.28c gezeigt. Sie sinkt leicht bis zu einer Kantenlänge von  $5\ \mu\text{m}$ , danach ist sie nahezu konstant. Dies liegt am Verhältnis des Kaskadenvolumens zur Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon, welches kaum variiert. Ab einer Kantenlänge von  $50\ \mu\text{m}$  sind das Volumen und die Anzahl der erzeugten Ionen nahezu konstant.

### Elektronen, die den Kristall verlassen

Bei der kleinsten Kristallgröße verlassen im Mittel zwei Elektronen ( $\sim 10\%$  aller erzeugten Elektronen) pro inelastisch wechselwirkendes Photon den Kristall, so dass neben dem Compton- oder Photoelektron noch ein weiteres Elektron den Kristall verlässt. Bei Kantenlängen zwischen  $2\ \mu\text{m}$  und  $10\ \mu\text{m}$  verlässt im Mittel ein Elektron den Kristall (siehe Abbildung 5.28b). Dabei handelt es sich meist um das Compton- oder Photoelektron, da es die höchste Energie besitzen. Für größere Kristalle ist die mittlere freie Weglänge deutlich kleiner als die Kristallgröße, so dass immer weniger Elektronen den Kristall verlassen können. Ab einer Kantenlänge von  $50\ \mu\text{m}$  ist die Zahl so gering,

dass nur noch Elektronen, die am Rand des Kristalls erzeugt werden, den Kristall verlassen können.

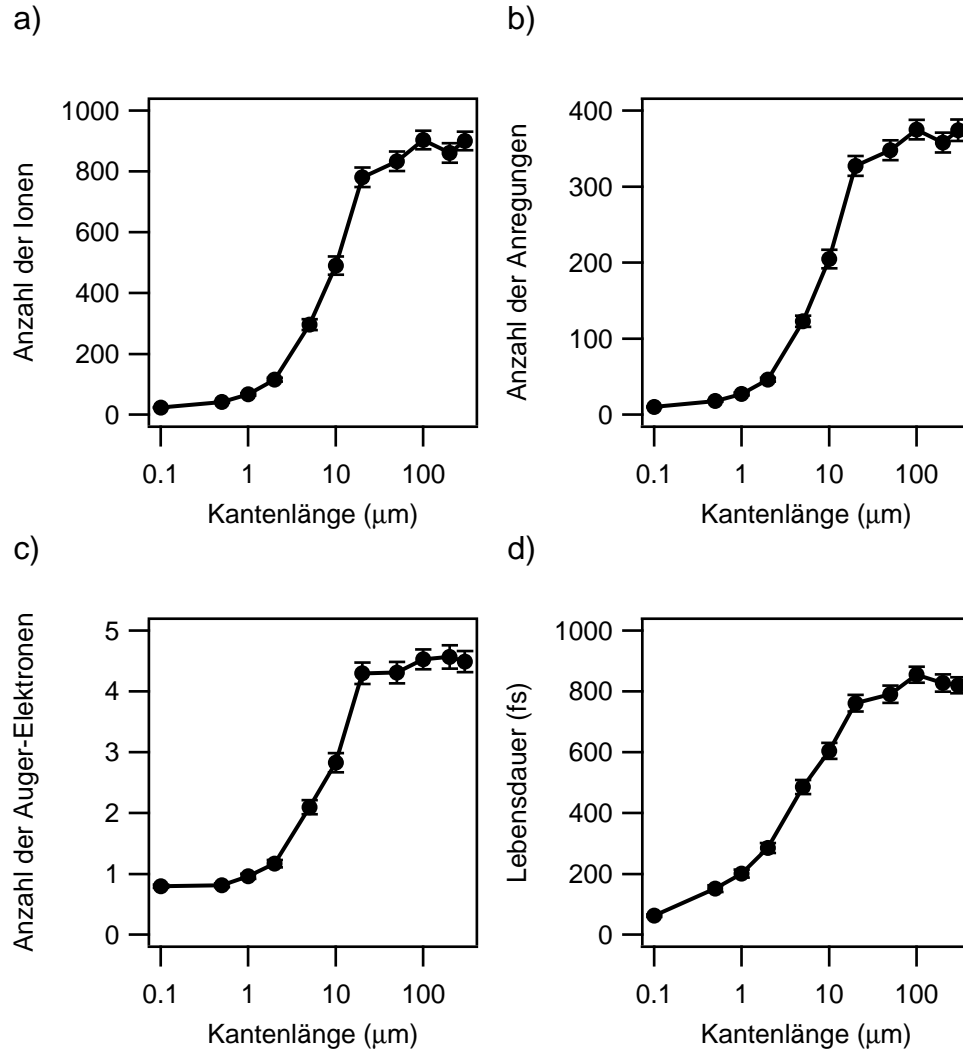


Abbildung 5.27: Die Abhängigkeit der Mittelwerte der Anzahl der erzeugten Ionen (a), der Anzahl der Anzahl der Anregungen (b), der Anzahl der Auger-Elektronen (c) und der Lebensdauer der Elektronenkaskade (d) pro inelastisch wechselwirkendes Photon bei einer Photonenenergie von 20 keV von der Kristallgröße.

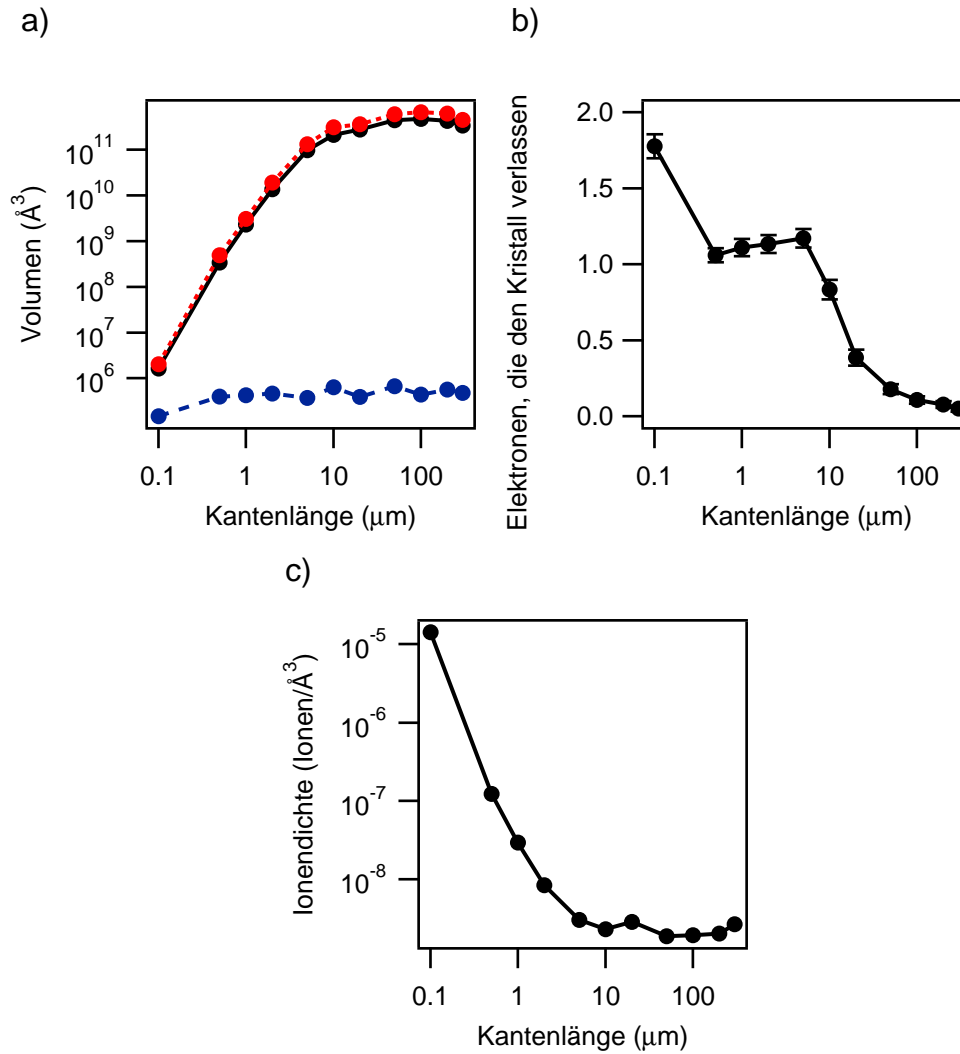


Abbildung 5.28: (a) Das Volumen der Elektronenkaskade nach Gleichung (4.6) in Abhängigkeit von der Kristallgröße. Das durch die Elektronenkaskade nach einem photoelektrischen Effekt geschädigte Volumen ist rot gepunktet, das durch die Elektronenkaskade nach einem Compton-Streuprozess geschädigte Volumen ist blau gestrichelt und der Mittelwert nach beiden Wechselwirkungen ist durchgezogen dargestellt. (b) Die Abhängigkeit der Mittelwerte der Anzahl der Elektronen, die den Kristall nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung verlassen, von der Kristallgröße. (c) Dichte der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon.

### Vergleich des Einflusses der Kristallgröße für Photonenenergien von 10 keV, 20 keV und 40 keV

Die Abhängigkeit der charakteristischen Schädigungskenngrößen von der Kantenlänge wird im Folgenden für eine Photonenenergie von 10 keV und 40 keV betrachtet und mit den Ergebnissen für 20 keV verglichen. Für eine vorwiegend aus leichten Atomen bestehende Struktur wie Myoglobin ist bei 10 keV der photoelektrische Effekt die dominante Photonenwechselwirkung, während bei 40 keV die Compton-Streuung mit fast 75% aller inelastischen Wechselwirkungen überwiegt.

In Abbildung 5.29 sind die Anzahl der Ionen (a), die Anzahl der Anregungen (b) und die Lebensdauer der Elektronenkaskade nach der Definition in Kapitel 5.1.1 (c) für alle drei Energien dargestellt. Weiterhin sind die Elektronen, die den Kristall verlassen, in Abbildung 5.29d gezeigt.

Bei den ersten drei Abbildungen verlaufen die Kurven ähnlich und werden deshalb gemeinsam diskutiert. Bei 10 keV ist die Energie des erzeugten Elektrons (Compton- oder Photoelektron) am geringsten. Daher sind die Weglängen kleiner und Elektronen können selbst bei kleineren Kristallvolumina den Kristall nicht verlassen. Die Kurve steigt daher schon ab einer Kantenlänge von  $0,5 \mu\text{m}$  an während sie bei 20 keV erst ab  $2 \mu\text{m}$  und bei 40 keV sogar erst ab  $10 \mu\text{m}$  ansteigt. Auch beim Erreichen des energieabhängigen Maximalwertes (siehe Abbildung 5.22 in Abschnitt 5.1.3) ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen entscheidend. Je kleiner sie ist, desto kleinere Kristalle sind groß gegen das Wechselwirkungsvolumen nach Gleichung (4.6). Daher ist der Maximalwert bei 10 keV schon bei  $10 \mu\text{m}$  Kantenlänge erreicht, bei 20 keV erst bei  $20 \mu\text{m}$  und bei 40 keV bei einer Kantenlänge von etwa  $100 \mu\text{m}$ .

Bei den Elektronen, die den Kristall verlassen, (Abbildung 5.29d) ist zu beachten, dass bei 10 keV und bei 20 keV der photoelektrische Effekt überwiegt, während bei 40 keV Compton-Streuprozesse vorherrschen. Daher steigen die Kurven für 10 keV und 20 keV stärker an als die für 40 keV. Bei 20 keV ist die Kurve am steilsten, da die Energie der erzeugten Elektronen am größten ist. Da die makroskopischen Absorptionskoeffizienten zwischen den drei Energien verschieden sind, sollen die Anzahl der erzeugten Ionen, zusätzlich zur Betrachtung pro inelastisch wechselwirkendes Photon, in Abbildung 5.30 bei einer vergleichbaren Anzahl eingestrahelter Photonen betrachtet werden. Diese Anzahl wird so gewählt, dass sie im Mittel einer inelastischen Photonenwechselwirkung bei 20 keV Photonenenergie entspricht. Hierbei ist zu erkennen, dass bei gleicher Anzahl eingestrahelter Photonen bei 10 keV am meisten Ionen entstehen und bei 40 keV am wenigsten. Dies entspricht dem Ergebnis, welches aus den makroskopischen Absorptionskoeff-

fizienten erwartet wird.

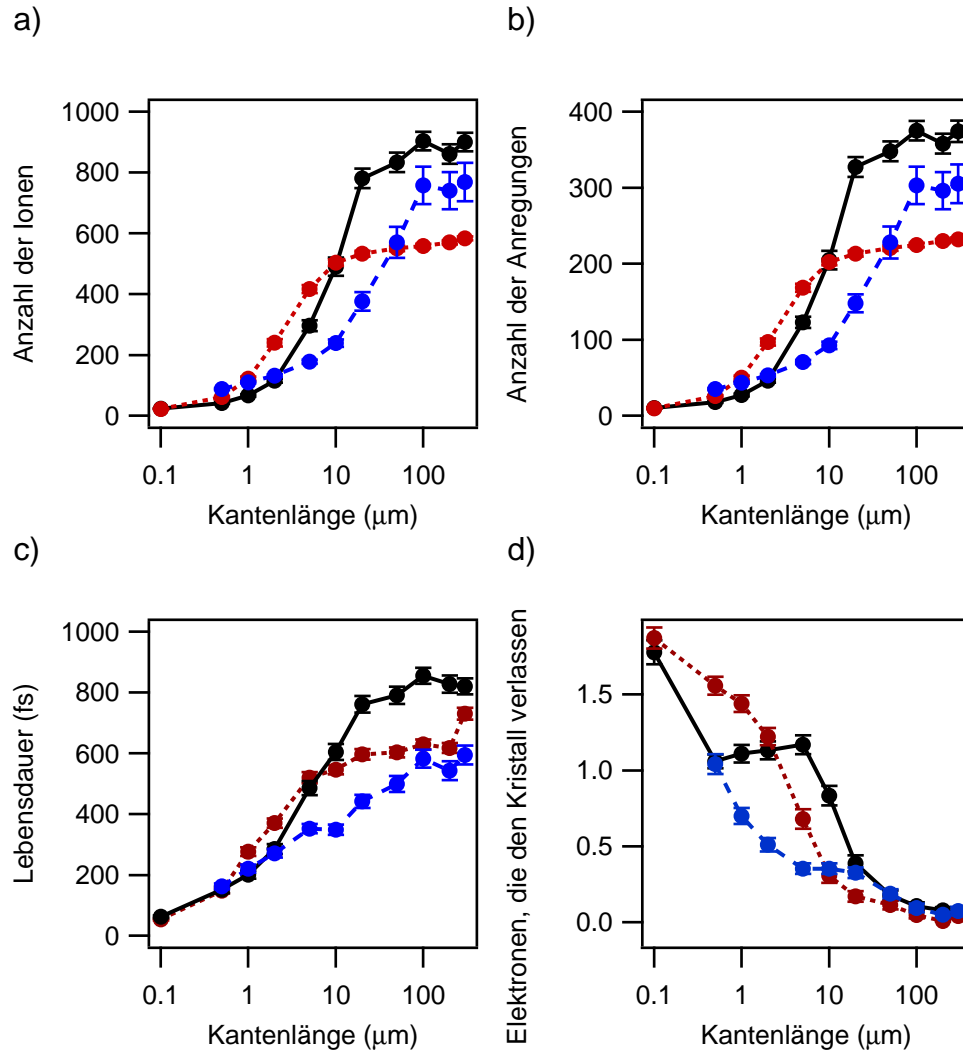


Abbildung 5.29: Die Abhängigkeit der Mittelwerte der Anzahl der Ionen (a), der Anzahl der Anregungen (b), die Lebensdauer der Kaskaden (c) und der Anzahl der Elektronen, die den Kristall verlassen (d) von der Kristallgröße. Dabei ist die Kurve für 20 keV als durchgezogene Linie, die für 10 keV rot gepunktet und die für 40 keV blau gestrichelt gezeichnet.



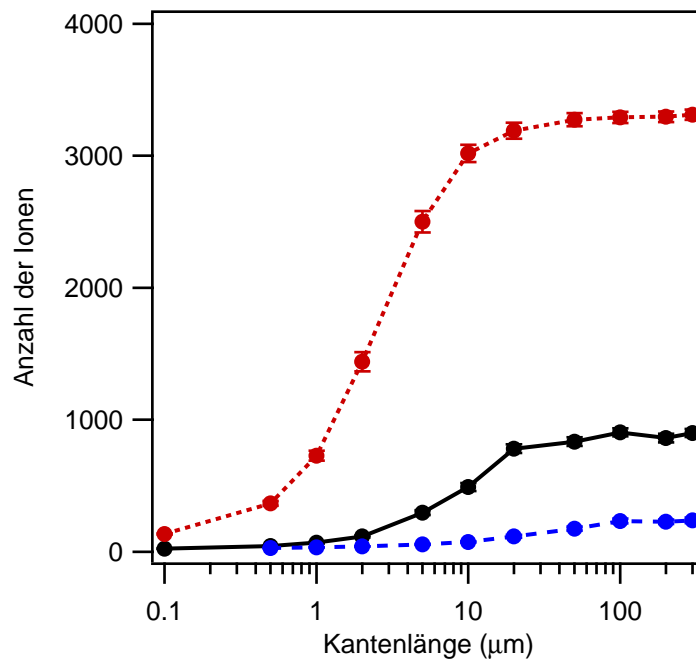


Abbildung 5.30: Die Abhängigkeit der Mittelwerte der Anzahl der erzeugten Ionen von der Kristallgröße. Die eingestrahelte Anzahl an Photonen wurde so gewählt, dass bei 20 keV im Mittel ein Photon inelastisch wechselwirkt. Dabei ist die Kurve für 20 keV als durchgezogene Linie, die für 10 keV rot gepunktet und die für 40 keV blau gestrichelt gezeichnet.

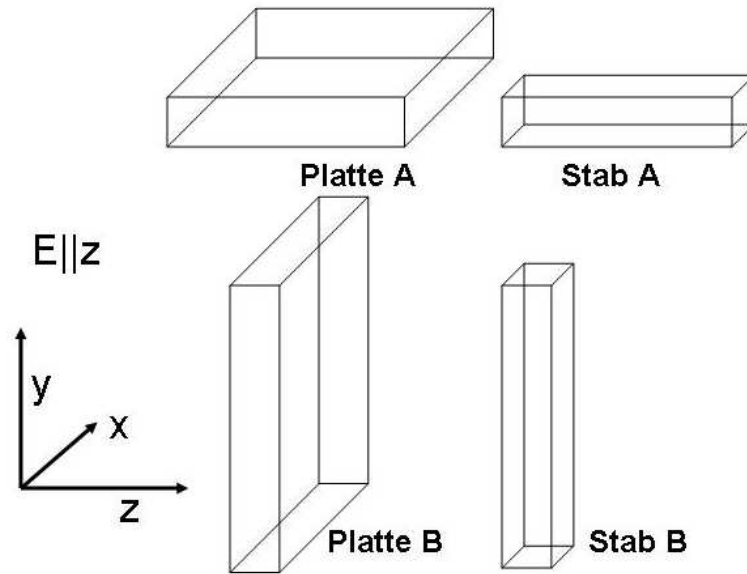


Abbildung 5.31: Die Geometrie der untersuchten Platten und Stäbe. Die Polarisation des Photons wurde in  $z$ -Richtung angenommen. Das einfallende Photon breitet sich in  $x$ -Richtung aus.

### 5.1.5 Platten und Stäbe

Bis jetzt wurden ausschließlich würfelförmige Kristalle betrachtet. In diesem Abschnitt sollen nun die Eigenschaften von Kristallen betrachtet werden, die als Platten oder als Stäbe beschrieben werden können. Bei den Platten werden zwei Kantenlängen mit  $300 \mu\text{m}$  konstant gehalten und die dritte Kantenlänge wird zwischen  $2 \mu\text{m}$  und  $300 \mu\text{m}$  variiert. Die Stäbe haben nur eine Kantenlänge, die konstant auf  $300 \mu\text{m}$  gehalten wird, die nicht konstanten Seiten werden in gleicher Weise zwischen  $2 \mu\text{m}$  und  $300 \mu\text{m}$  variiert. Ein Photon mit einer Energie von  $20 \text{ keV}$  wird in  $x$ -Richtung mit einer Polarisation in  $z$ -Richtung eingestrahlt. Die Platten haben dabei in  $x$ -Richtung eine konstante Kantenlänge von  $300 \mu\text{m}$ , bei den Stäben wird die Länge in dieser Richtung variiert. Die Konstellation A und die Konstellation B in Abbildung 5.31 unterscheiden sich darin, dass die Kantenlänge parallel bzw. senkrecht zur Polarisation eingeschränkt wird.

Der dominierende Wechselwirkungsprozess bei  $20 \text{ keV}$  ist der photoelektrische Effekt. Die Photoelektronen besitzen eine bevorzugte Ausbreitungsrichtung in Polarisationsrichtung des Photons (siehe Abbildung 2.5). Die Verkürzung der Kantenlänge in Polarisationsrichtung erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass die Photoelektronen den Kristall nach wenigen Wechselwir-

kungen verlassen können. Die Kaskade, die bei diesen wenigen Wechselwirkungen entsteht, hat ebenfalls eine bevorzugte Ausbreitungsrichtung in Polarisationsrichtung des Photons.

### Platten

Die Ergebnisse der Simulation an plattenförmigen Kristallen werden in Abbildung 5.32 mit den Ergebnissen eines würfelförmigen Kristall verglichen. Die Zahl der erzeugten Ionen und Anregungen, die Lebensdauer der Kaskade nach der Definition aus Abschnitt 5.1.1, sowie die Zahl der den Kristall verlassenen Elektronen besitzen bei Platte B (siehe Abbildung 5.31) die selbe Abhängigkeit von der variierten Kantenlänge wie bei einem würfelförmigen Kristall. Bei einer Verkleinerung der Kantenlänge senkrecht zu der Polarisationsrichtung des Photons (Platte A) bleiben die betrachteten Größen von  $300 \mu\text{m}$  bis ungefähr  $5 \mu\text{m}$  nahezu konstant. Erst unterhalb dieser Kantenlänge beginnt sie das Verhalten der Kenngrößen des Kristalls zu beeinflussen. Dabei ist zu beachten, dass bei den beiden Platten die Anzahl der einzustrahlenden Photonen pro inelastisch wechselwirkendes Photon konstant bei 44 liegt während sie beim würfelförmigen Kristall wegen der Verringerung der Kantenlänge in  $x$ -Richtung auf 6725 bei einer Kantenlänge von  $2 \mu\text{m}$  ansteigt. Neben der Abhängigkeit der charakteristischen Kenngrößen pro inelastisch wechselwirkendes Photon von der variierten Kantenlänge ist es auch von Interesse die charakteristischen Kenngrößen in Abhängigkeit des Kristallvolumens zu betrachten (siehe 5.33). Bei plattenförmigen Kristallen sinken die mittleren Anzahlen der charakteristischen Kenngrößen bei kleiner werdendem Kristallvolumen viel schneller als beim würfelförmigen Kristall. Die Ursache dafür ist, dass bei den plattenförmigen Kristallen nur eine Dimension verkleinert wird und daher das Volumen bei verkleinerten Kantenlängen sehr viel langsamer sinkt als beim würfelförmigen Kristall. Da die mittlere Anzahl der charakteristischen Kenngrößen am meisten von der Dimension senkrecht zur Einstrahlrichtung abhängt, fällt diese bei den plattenförmigen Kristallen bereits bei größeren Volumina ab. Bei den den Kristall verlassenden Elektronen steigen die Anzahlen schneller an.

### Stäbe

Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen an stabförmigen Kristallen werden in Abbildung 5.34 mit den Ergebnissen an einem würfelförmigen Kristall verglichen. Die Zahl der erzeugten Ionen und atomaren Anregungen, die Lebensdauer der Kaskade nach der Definition aus Abschnitt 5.1.1 sowie die Zahl der den Kristall verlassenen Elektronen besitzen bei Stab B

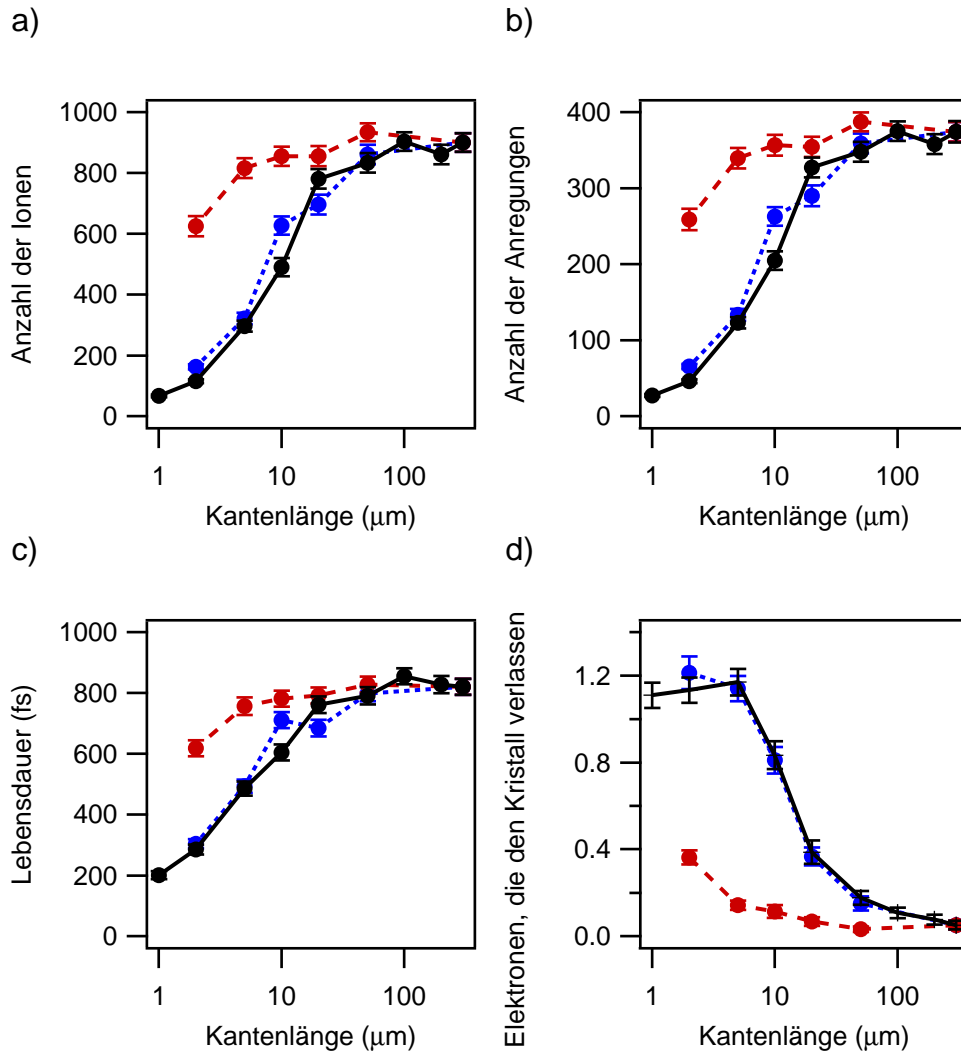


Abbildung 5.32: Plattenförmige Kristalle: Abhängigkeit der Mittelwerte der Anzahl der erzeugten Ionen (a), der Anzahl der Anregungen (b), die Lebensdauer der Kaskaden (c) und der Anzahl der Elektronen, die den Kristall verlassen (d) pro inelastisch wechselwirkendes Photon von der Kantenlänge. Die Kurve für den würfelförmigen Kristall ist als durchgezogene Linie, die Platte mit der variierten Seite in Polarisationsrichtung (Platte B) blau gepunktet und die Platte mit der variierten Seite senkrecht zur Polarisationsrichtung (Platte A) rot gestrichelt gezeichnet.

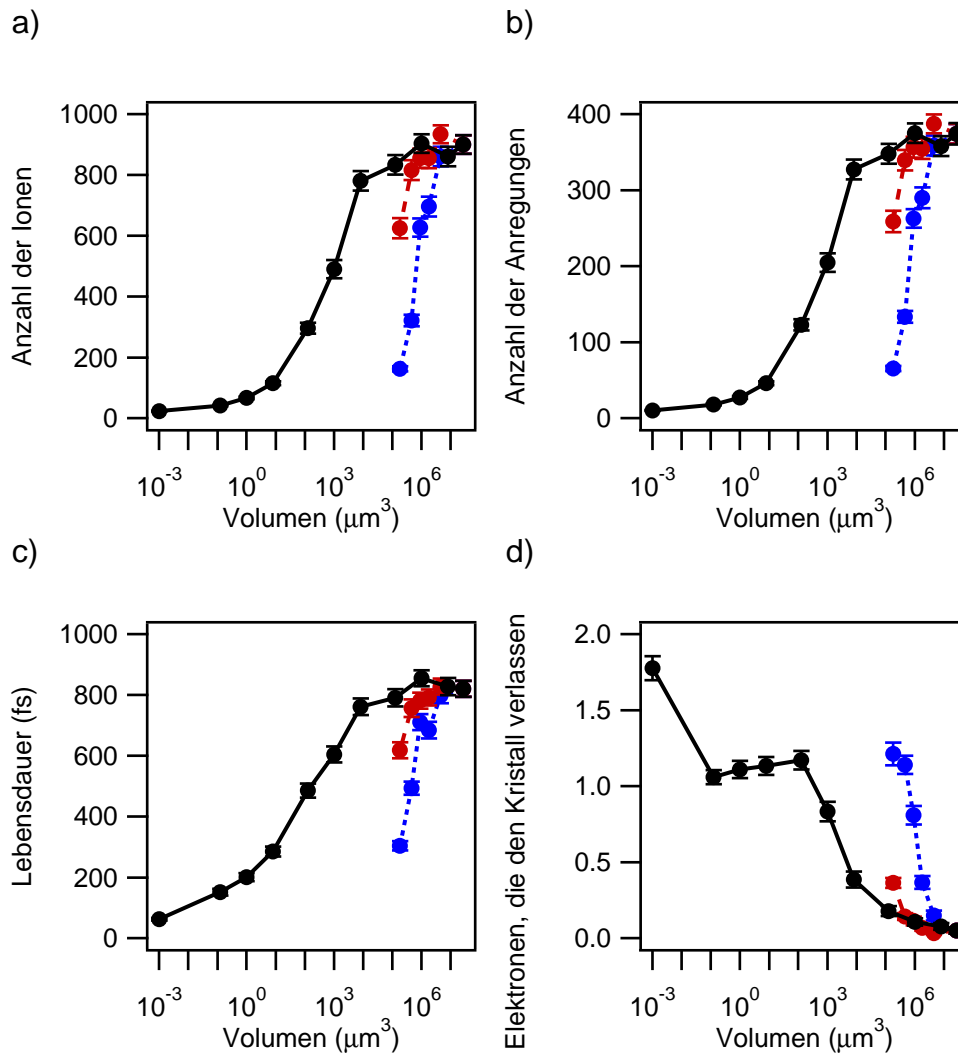


Abbildung 5.33: Plattenförmige Kristalle: Abhängigkeit der Mittelwerte der Anzahl der erzeugten Ionen (a), der Anzahl der Anregungen (b), die Lebensdauer der Kaskaden (c) und der Anzahl der Elektronen, die den Kristall verlassen (d) pro inelastisch wechselwirkendes Photon vom Volumen. Die Kurve für den würfelförmigen Kristall ist als durchgezogene Linie, die Platte mit der variierten Seite in Polarisationsrichtung (Platte B) blau gepunktet und die Platte mit der variierten Seite senkrecht zur Polarisationsrichtung (Platte A) rot gestrichelt gezeichnet.

dieselbe Abhängigkeit von der Kantenlänge wie ein würfelförmiger Kristall. Bei einer Verkleinerung der Kantenlänge senkrecht zu der Polarisationsrichtung des Photons (Stab A) wird der Kristall durch die Verkleinerung der Kantenlänge weniger beeinflusst. Die Anzahl der Ionen und Anregungen sowie die Lebensdauer der Kaskade fallen langsamer mit kleiner werdender Kantenlänge ab als beim würfelförmigen Kristall und die Anzahl der den Kristall verlassenen Elektronen steigen langsamer an. Bei allen drei Kristallen wird die Kantenlänge in  $x$ -Richtung verkürzt, so dass bei allen die Zahl der eingestrahnten Photonen pro inelastisch wechselwirkendes Photon zu kleineren Kristallgrößen ansteigt. Auch bei den stabförmigen Kristallen sinkt die mittlere Anzahl der charakteristischen Kenngrößen bei kleiner werdenden Kristallvolumen schneller im Vergleich zum würfelförmigen Kristall, allerdings nicht so stark wie bei den plattenförmigen Kristallen. Da bei den stabförmigen Kristallen zwei Dimensionen verkleinert werden, sinkt das Volumen bei verkleinerten Kantenlängen schneller als beim plattenförmigen Kristall. Da die mittlere Anzahl der charakteristischen Kenngrößen am meisten von der Dimension senkrecht zur Einstrahlrichtung abhängt, liegen die Werte der stabförmigen Kristalle zwischen den platten- und würfelförmigen Kristallen bei kleiner werdenden Volumina (siehe Abbildung 5.35).

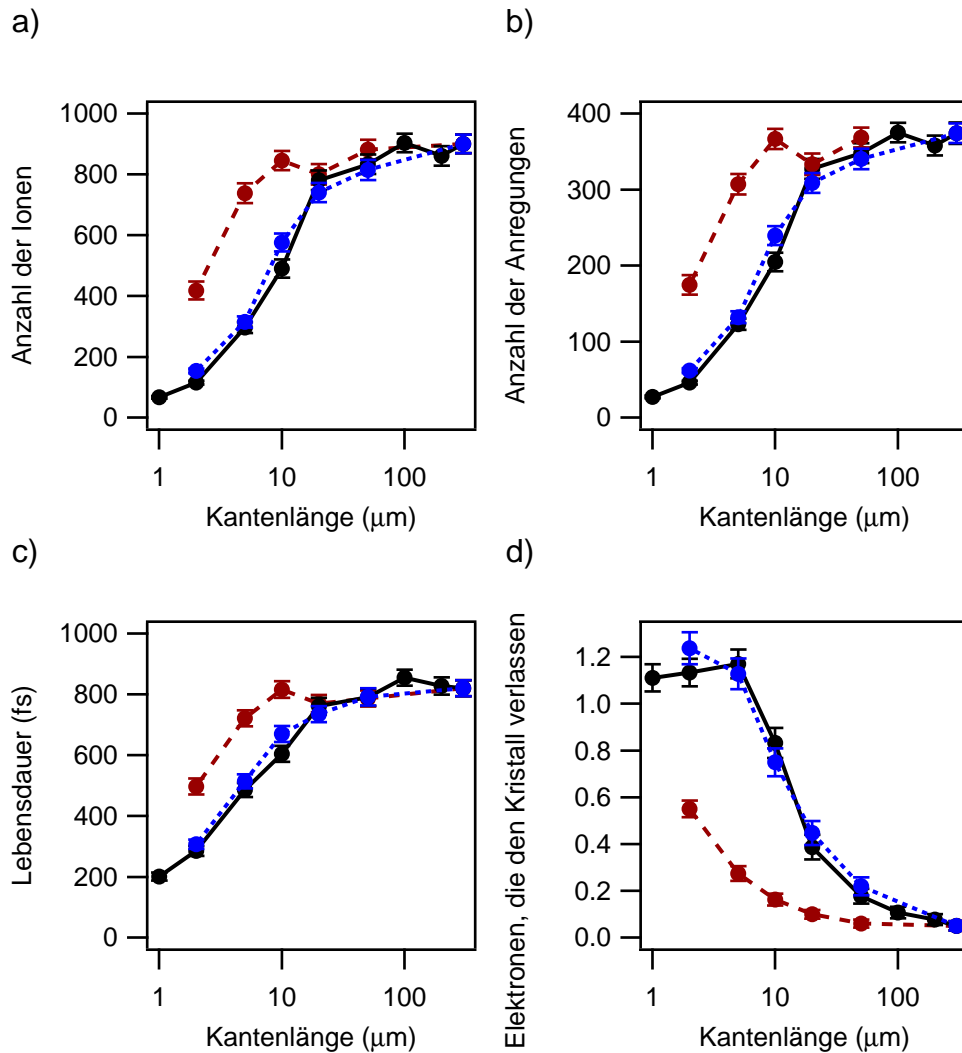


Abbildung 5.34: Stabförmige Kristalle: Abhängigkeit der Mittelwerte der Anzahl der erzeugten Ionen (a), der Anzahl der Anregungen (b), die Lebensdauer der Kaskaden (c) und der Anzahl der Elektronen, die den Kristall verlassen (d) pro inelastisch wechselwirkendes Photon von der Kantenlänge. Die Kurve für den würfelförmigen Kristall ist als durchgezogene Linie, der Stab mit der variierten Seite in Polarisationsrichtung (Stab B) blau gepunktet und der Stab mit der variierten Seite senkrecht zur Polarisationsrichtung (Stab A) rot gestrichelt gezeichnet.

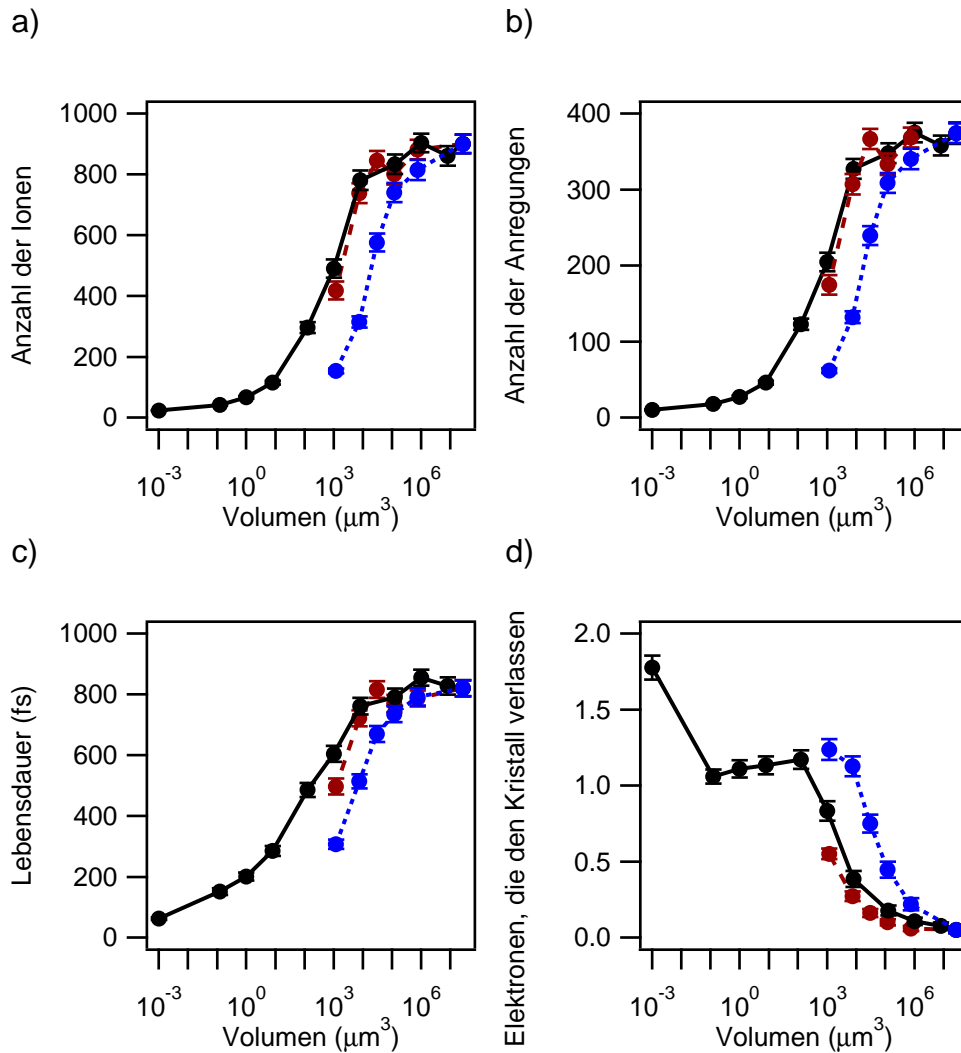


Abbildung 5.35: Stabförmige Kristalle: Abhängigkeit der Mittelwerte der Anzahl der erzeugten Ionen (a), der Anzahl der Anregungen (b), die Lebensdauer der Kaskaden (c) und der Anzahl der Elektronen, die den Kristall verlassen (d) pro inelastisch wechselwirkendes Photon vom Volumen. Die Kurve für den würfelförmigen Kristall ist als durchgezogene Linie, der Stab mit der variierten Seite in Polarisationsrichtung (Stab B) blau gepunktet und der Stab mit der variierten Seite senkrecht zur Polarisationsrichtung (Stab A) rot gestrichelt gezeichnet.



Tabelle 5.7: Die Anzahl der notwendigen eingestrahltten Photonen für 300 inelastische Photonenwechselwirkungen. Berechnet aus dem makroskopischen Absorptionskoeffizienten (AK) nach Gleichung (2.13) und aus den Simulationsrechnungen bei einer Photonenenergie von 20 keV.

Kristallgröße	300 $\mu\text{m}$		100 nm	
	mit Eisen	ohne Eisen	mit Eisen	ohne Eisen
AK	$1,36 \cdot 10^4$	$1,52 \cdot 10^4$	$4,03 \cdot 10^7$	$4,50 \cdot 10^7$
Simulation	$1,32 \cdot 10^4$	$1,42 \cdot 10^4$	$4,11 \cdot 10^7$	$4,34 \cdot 10^7$

### 5.1.6 Myoglobin ohne Eisenatome

Myoglobin enthält neben den typischen Proteinatomen Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel noch zwei Eisenatome in der Einheitszelle. Wie stark diese Eisenatome die Schädigung des Kristalls beeinflussen, soll in diesem Abschnitt betrachtet werden. Dafür werden aus der mit Wasser gefüllten Myoglobineinheitszelle die zwei Eisenatome entfernt und Simulationsrechnungen für 300 inelastisch Photonenwechselwirkungen an einem Kristall mit 300  $\mu\text{m}$  und an einem Kristall mit 100 nm Kantenlänge bei 20 keV unter sonst identischen Bedingungen wie in den vorangegangenen Abschnitten durchgeführt. Die eingestrahltten Photonen, die sich für 300 inelastische Wechselwirkungen aus der Simulation und den Absorptionskoeffizienten ergeben, sind in Tabelle 5.7 angegeben. Wie erwartet müssen bei Myoglobin ohne Eisenatome mehr Photonen eingestrahlt werden als beim Kristall mit Eisenatomen.

In Tabelle 5.8 werden die Ergebnisse zum Einfluss von Eisenatomen auf die Strahlenschäden in Myoglobin dargestellt. Um den Effekt der Eisenatome auf Myoglobin trotz unterschiedlicher makroskopischer Absorptionskoeffizienten vergleichen zu können, werden die Ergebnisse auf eine Anzahl eingestrahltter Photonen so normiert, dass bei Myoglobin ohne Eisenatome im Mittel eine inelastische Photonenwechselwirkung stattfindet. Die Werte für Myoglobin mit Eisenatomen wurden ebenfalls für dieselbe Anzahl eingestrahltter Photonen berechnet. Wegen des geringfügig höheren makroskopischen Absorptionskoeffizienten liegt die Anzahl der inelastischen Photonenwechselwirkungen etwas über 1. Dabei wurde beim Kristall mit 300  $\mu\text{m}$  Kantenlänge 47 eingestrahltte Photonen und beim Kristall mit 100 nm Kantenlänge  $1,45 \cdot 10^5$  eingestrahltte Photonen für die Berechnung verwendet.

Die Werte der Kenngrößen des Myoglobins mit Eisenatomen sind um mehrere Standardabweichungen größer. Dies liegt an dem höheren Absorptionskoeffizienten des Myoglobins mit Eisenatomen, der durch den großen

Tabelle 5.8: Vergleich charakteristischer Kenngrößen für Strahlenschäden eines Myoglobinkristalls mit und ohne Eisenatome für die größte und kleinste untersuchte Kristallgröße bei einer Photonenenergie von 20 keV.

	300 $\mu\text{m}$ 47 Photonen		100 nm $1,45 \cdot 10^5$ Photonen	
	mit Eisen	ohne Eisen	mit Eisen	ohne Eisen
Ionen	$968 \pm 32$	$902 \pm 29$	$25 \pm 1$	$24,6 \pm 0,8$
Anregungen	$402 \pm 14$	$346 \pm 11$	$10,9 \pm 0,4$	$10,2 \pm 0,3$
Auger-Elektronen	$4,5 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,2$	$0,80 \pm 0,03$	$0,75 \pm 0,03$
Verlassene Elektronen	$0,04 \pm 0,01$	$0,013 \pm 0,007$	$1,81 \pm 0,07$	$1,25 \pm 0,06$
geschädigte Einheitszellen	$497 \pm 17$	$451 \pm 15$	$9,3 \pm 0,3$	$8,5 \pm 0,3$
deponierte Energie (keV)	$15,8 \pm 0,5$	$15,0 \pm 0,5$	$0,61 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,02$

Wirkungsquerschnitt der Eisenatome entsteht.

Die Lebensdauer der Elektronenkaskade wurde wie in Abschnitt 5.1.1 definiert. Dabei ist besonders das Abbruchkriterium bei dieser Betrachtung entscheidend, da die Eisenatome, die beim Myoglobin die niedrigste Ionisierungsenergie mit 7,53 eV besitzen, fehlen. Die niedrigste Ionisierungsenergie bei Myoglobin ohne Eisenatome liegt bei 8,98 eV, welches der Ionisation der Kohlenstoff-L<sub>3</sub>-Schale ( $2p_{3/2}$ ) entspricht. Daher lassen sich die Ergebnisse zur Lebensdauer aus den Simulationsrechnungen nicht vergleichen. Eine Betrachtung zeigt, dass die Lebensdauer bei einer Kantenlänge von 300  $\mu\text{m}$  mit  $786 \text{ fs} \pm 28 \text{ fs}$  mit Eisenatomen zu  $171 \text{ fs} \pm 5 \text{ fs}$  ohne Eisenatome stark voneinander abweicht. Hier wird deutlich, wie empfindlich die in Abschnitt 5.1.1 definiert Lebensdauer der Kaskade auf den Wert der Abbruchenergie reagiert.

In Tabelle 5.9 sind die Volumina der Elektronenkaskade mit und ohne Eisenatomen für beide Kristallgrößen gezeigt. Die Volumina unterscheiden sich nicht durch die Wegnahme des Eisens. Dies ist zu erwarten, da durch die höhere niedrigste Ionisierungsenergie nur niederenergetische Elektronen mit ihren kurzen mittleren freien Weglängen vernachlässigt werden. Die Zeiten zwischen den Wechselwirkungen bei niederenergetischen Elektronen sind zwar lang, die zurückgelegten Strecken sind aber in der Größenordnung nächster Nachbaratome.

Aus Abbildung 5.36a ist zu erkennen, dass die Photonen in der Hälfte der Fälle mit Sauerstoff wechselwirken, danach folgt Kohlenstoff. Dies lässt sich mit dem Vorkommen in der Einheitszelle und den entsprechenden Wirkungsquerschnitten erklären (siehe Abschnitt 5.1.1). Um die Ergebnisse mit den Wirkungsquerschnitten zu vergleichen wurden die Werte wieder mit der

Tabelle 5.9: Die mittleren Volumina der Elektronenkaskade berechnet nach Gleichung 4.6 für einen Myoglobinkristall mit und ohne Eisenatome für eine Photonenenergie von 20 keV.

	mit Eisenatomen ( $\text{\AA}^3$ )	ohne Eisenatome ( $\text{\AA}^3$ )
300 $\mu\text{m}$	$3,4 \cdot 10^{11} \pm 0,2 \cdot 10^{11}$	$4,2 \cdot 10^{11} \pm 0,3 \cdot 10^{11}$
100 nm	$2,7 \cdot 10^6 \pm 0,4 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^6 \pm 0,5 \cdot 10^6$

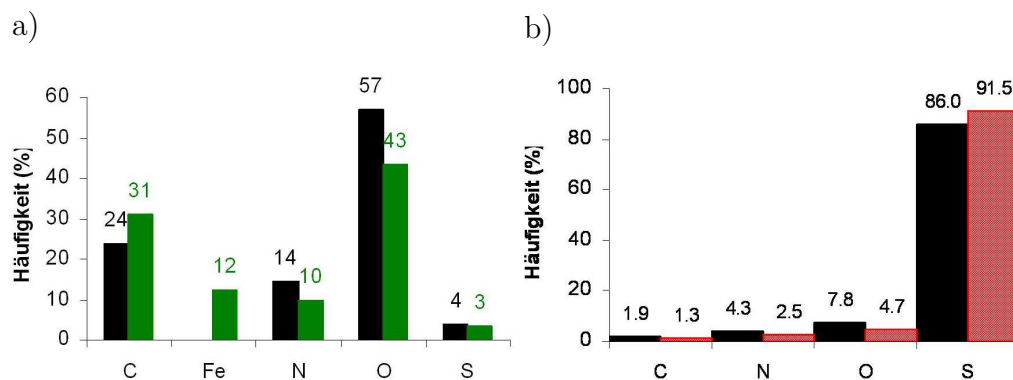


Abbildung 5.36: (a) Relative Häufigkeiten der inelastischen Photonenwechselwirkungen für die aufgeführten Atomarten (in grün die relativen Häufigkeiten mit Eisenatomen); (b) die Häufigkeiten von (a) normiert auf die Zusammensetzung der Atomarten in der Einheitszelle. In Rot dargestellt sind die Ergebnisse aus den Verhältnissen der Wechselwirkungsquerschnitte.

Elementverteilung in der Einheitszelle gewichtet. Es zeigt sich, dass beim Myoglobin ohne Eisenatome die einzelnen Schwefelatome bevorzugt von den Photonen geschädigt werden. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte.

Die Elektronen der Elektronenkaskade wechselwirken, wie beim Kristall mit Eisenatomen, bevorzugt mit den am häufigsten vorkommenden Kohlenstoffatomen (siehe Abbildung 5.37b). Bei der Normierung nach der Zusammensetzung in der Einheitszelle wird erkennbar, dass die einzelnen Schwefelatome am meisten geschädigt werden. Dies ist nach Abbildung 5.10 zu erwarten.

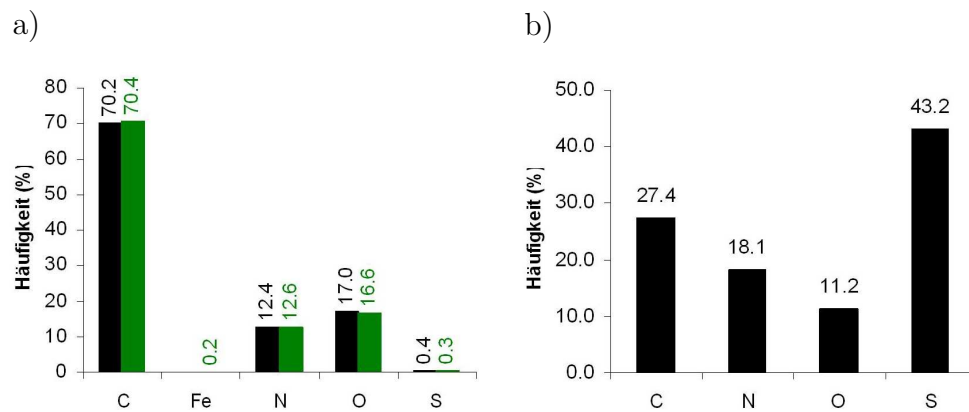


Abbildung 5.37: (a) Relative Häufigkeiten der von der Elektronenkaskade durch Anregungen und Ionisationen erzeugten inelastischen Wechselwirkungen mit den verschiedenen Atomarten (in grün die relativen Häufigkeiten mit Eisenatomen); (b) die Häufigkeit von (a) normiert auf die Zusammensetzung der Atomarten in der Einheitszelle.

## 5.2 Diamant

In der Literatur existiert bereits eine Arbeit [Zia01, Zia02] zu Strahlenschäden beziehungsweise Erzeugungsraten von Elektronen und Ionen in Diamant. Vergleichbare Rechnungen am Diamant zu [Zia01] wurden auch mit dem in dieser Arbeit entwickelten RADDAM-Programm durchgeführt, um die Zuverlässigkeit der für die Berechnungen gemachten Annahmen zu überprüfen. Außerdem wurden Simulationsrechnungen am Diamant mit denen am Myoglobin verglichen, um die Anwendbarkeit von Diamant als Modell für einen Proteinkristall für Simulationsrechnungen zu überprüfen, welche der Ausgangspunkt für die zitierte Arbeit war. Diamant unterscheidet sich von Proteinkristallen dadurch, dass die Diamantstruktur aus kovalenten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen besteht und eine ausgeprägte Bandstruktur besitzt. Die Atome sitzen dabei auf ihren Positionen und können sich kaum bewegen, so dass entstehende Elektronen-Loch-Paare recht leicht und mit hoher Wahrscheinlichkeit wieder rekombinieren. Aus diesem Grund ruft nur ein kleiner Teil der inelastischen Photonenwechselwirkungen einen dauerhaften Schaden hervor und es ist unpassend von Strahlenschäden zu sprechen, passender wird in diesem Zusammenhang von der Strahleneinwirkung gesprochen.

### 5.2.1 Vergleich mit der Monte-Carlo-Simulationen

Die von Ziaja *et. al.* [Zia01] durchgeführten Monte-Carlo-Berechnungen betrachten die Elektronenkaskade, die durch ein Auger-Elektron erzeugt wird. Dabei werden zwei Theorien für den Energieverlust der Elektronen zu Grunde gelegt: Das Tanuma-Powell-Penn Model (TPP-2) [Tan88] und das optische Model von Asheley [Ash91, Ash90]. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden mit Ergebnissen für Simulationsrechnungen von Auger-Elektronen mit dem Elektronen-Algorithmus des RADDAM-Programm verglichen. Dafür wurde im RADDAM-Programm in der Mitte eines Kristalls mit 300  $\mu\text{m}$  Kantenlänge ein Auger-Elektron mit vorgegebener Energie erzeugt und die entstehende Kaskade verfolgt. Zur statistischen Betrachtung wurden dafür 300 Simulationen durchgeführt.

Als Lebensdauer der Elektronenkaskade wird die Zeit von der Erzeugung des ersten Auger-Elektrons bis zum Zeitpunkt, bei dem alle Elektronen eine Energie unterhalb von 8,98 eV besitzen, welches der niedrigsten Ionisierungsenergie des Kohlenstoffs entspricht, bestimmt. Die Tabelle 5.10 gibt diese Zeit und die Anzahl der Ionen, die bis zu diesem Zeitpunkt erzeugt wurden, an. Da das RADDAM-Programm Elektronen nur bis zur niedrigsten Ionisierungsenergie verfolgt, werden auch nur die bis dahin entstandenen Ionen betrachtet. Danach können freie Kohlenstoffatome nicht mehr ionisiert wer-

den, so dass eine weitere Verfolgung der Kaskade bei der Annahme freier Atome sinnlos ist.

In [Zia01] wurden Elektronenkaskaden betrachtet, die von Auger-Elektronen mit 129 eV, 179 eV, 229 eV, 279 eV und 329 eV, erzeugt wurden. In diesen Berechnungen wurde die Bandstruktur des Diamant berücksichtigt. Dabei wurde, soweit nicht anders erwähnt, die Näherung eines freien Elektronengases bei einer Temperatur von 0 K verwendet. Die Elektronenkaskaden wurden dabei bis zu 1000 fs verfolgt. Die zeitabhängige Anzahl der erzeugten Ionen wurden in der Arbeit für eine Energie des Auger-Elektrons von 279 eV betrachtet.

Ein Vergleich der zeitabhängigen Anzahl der Ionen für 279 eV bei einer Lebensdauer der Kaskade von 7,5 fs nach dem Auger-Prozess mit denen des Asley und TPP-2 Modells sind in Tabelle 5.11 dargestellt. Die Anzahl der erzeugten Ionen des RADDAM-Programms liegt dabei zwischen den beiden Modellen, allerdings mit einer Tendenz zum TPP-2 Modell. Wird in den Simulationsrechnungen [Zia01] eine realistische Bandstruktur für Diamant bei einer Temperatur von 300 K verwendet, ändern sich die Anzahl der erzeugten Ionen zu 8 (TPP-2) und 14 (Ashley) Ionen, wobei der Wert mit dem RADDAM-Programm ermittelte dann mit dem des Ashley Modells übereinstimmt.

Eine Betrachtung der Energieabhängigkeit zeigt beim Ashley-Modell, beim TPP-2 Modell und bei den Simulationsrechnungen mit dem RADDAM-Programm den selben Verlauf (siehe Tabelle 5.12). Die mittlere Anzahl der erzeugten Ionen ist beim RADDAM-Programm niedriger, als die maximalen Werte der mittleren Anzahlen unter Berücksichtigung der Bandstruktur, da die Kaskaden längere Zeiten verfolgt werden können als in der hier vorgestellten Arbeit. In der Arbeit von Ziaja *et. al.* [Zia01] erreicht die mittlere Anzahl der erzeugten Ionen nach einer modellabhängigen Zeit für eine Energie des Auger-Elektrons von 279 eV einen Maximalwert. Dieser Maximalwert ist für alle betrachteten Energien in Tabelle 5.12 gegeben.

Tabelle 5.10: Mittlere Anzahl der entstandenen Ionen für ein Auger-Elektron und die Lebensdauer der Elektronenkaskade bei den angegebenen Energien der Auger Elektronen. Diese Werte wurden mit dem Elektronen-Algorithmus des RADDAM-Programms berechnet.

Energie (eV)	Zeit (fs)	$\langle N_{\text{Ionen}} \rangle$
129	$4,3 \pm 0,3$	$6,48 \pm 0,09$
179	$6,2 \pm 0,2$	$8,92 \pm 0,13$
229	$7,4 \pm 0,3$	$11,70 \pm 0,15$
279	$7,5 \pm 0,3$	$14,38 \pm 0,19$
329	$8,1 \pm 0,3$	$17,13 \pm 0,19$

Tabelle 5.11: Anzahl der erzeugten Ionen für eine Zeit von 7,5 fs nach einem Auger-Prozess. Die Werte für das freie Elektronengas sind mit EG abgekürzt.

TPP-2(EG)	Ashley (EG)	TPP-2	Ashley	RADDAM
12	20	8	14	14

Tabelle 5.12: Anzahl der maximal entstandenen Ionen aus dem TPP-2- und dem Ashley-Modell im Vergleich mit der mittleren Anzahl der erzeugten Ionen aus der Simulation mit dem RADDAM-Programm.

Energie (eV)	TPP-2	Ashley	RADDAM
129	7	16	$6,48 \pm 0,09$
179	11	23	$8,92 \pm 0,13$
229	14	30	$11,70 \pm 0,15$
279	18	37	$14,38 \pm 0,19$
329	22	44	$17,13 \pm 0,19$

### 5.2.2 Vergleich mit den Simulationsrechnungen an Myoglobin

Um die Energieabhängigkeit der Strahleneinwirkung im Diamant untersuchen zu können, werden an Hand eines würfelförmigen Kristalls mit einer Kantenlänge von  $300\ \mu\text{m}$  bei eingestrahlteten Photonenenergien von  $1\ \text{keV}$  bis  $100\ \text{keV}$  Simulationsrechnungen durchgeführt. Ebenso wird die Abhängigkeit der Strahleneinwirkung von der Kristallgrößen bei einer Photonenenergie von  $20\ \text{keV}$  für Kristallgrößen (Kantenlängen) von  $100\ \text{nm}$  bis  $300\ \mu\text{m}$  untersucht.

Bei allen in den Simulationsrechnungen betrachteten Energien ist die mittlere freie Weglänge der Photonen wegen der höheren Dichte des Diamants kleiner als im Myoglobin. Daher ist bei Diamant ebenfalls eine Kantenlänge von  $300\ \mu\text{m}$  ausreichend, um die Energieabhängigkeit ohne Einfluss von Randeffekten untersuchen zu können. Die mittlere freie Weglänge bei  $20\ \text{keV}$  Photonenenergie im Diamant liegt bei  $0,67\ \text{cm}$  im Vergleich zu  $1,34\ \text{cm}$  im Fall des Myoglobins. Die niedrigste Ionisierungsenergie eines freien Kohlenstoffatoms, welche als Abbruchkriterium für die Verfolgung der erzeugten Ionen herangezogen wird, liegt bei  $8,98\ \text{eV}$ . Daher endet die Verfolgung der Elektronen im Diamant bei einer um  $1,5\ \text{eV}$  höheren Elektronenenergie als beim Myoglobinkristall. Dies verkürzt die mittlere Lebensdauer der Kaskade nach der Definition aus Abschnitt 5.1.1, da niederenergetische Elektronen relativ langsam sind. Aus diesem Grund werden diese Ergebnisse zur Lebensdauer nur mit Myoglobin ohne Eisenatome verglichen, für welche das selbe Abbruchkriterium herangezogen wurde.

#### Energieabhängigkeit

Die Ergebnisse aus den Simulationsrechnungen an Diamant und Myoglobin sollen an Hand der Anzahl der erzeugten Ionen, Anregungen und Auger-Elektronen betrachtet werden. Für beide Kristalle zeigen sie einen ähnlichen Verlauf, wie in Abbildung 5.38 dargestellt. Das erste Maximum ist beim Diamant bei einer niedrigeren Energie ( $20\ \text{keV}$ ) als beim Myoglobin ( $25\ \text{keV}$ ) erreicht, da die Anteile von Compton-Streuprozessen und photoelektrischen Effekten beim Diamant bei einer niedrigeren Energie gleich sind ( $22,5\ \text{keV}$  zu  $28,5\ \text{keV}$ ). Alle Kurven sinken bis zu einer Photonenenergie von ungefähr  $60\ \text{keV}$  und steigen darüber wieder an. Bei dieser Darstellung, die die charakteristischen Werte pro inelastisch wechselwirkendes Photon zeigt, wurde der höhere makroskopische Absorptionskoeffizient des Diamants nicht berücksichtigt. Dieser trägt dazu bei, dass noch weniger Elektronen den Kristall verlassen, als dies schon bei Myoglobin (siehe Abschnitt 5.1.3) der Fall war. Die mittlere Anzahl an erzeugten Ionen, Anregungen und Auger-



Elektronen ist bei Diamant kleiner, da der prozentuale Anteil an Compton-Streuprozessen größer als bei Myoglobin ist. Die Auswirkungen des Absorptionskoeffizienten sind in Abbildung 5.39 gezeigt, wobei die selbe Anzahl an Photonen für jede Energie in beide Kristalle eingestrahlt wird. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit Ausnahme der beiden niedrigsten Energien die Strahleneinwirkung im Diamant stärker ist als im Myoglobin. Bei 100 keV Photonenenergie ist die Anzahl an erzeugten Ionen um einen Faktor 3 größer.

In Abbildung 5.40 sind die Ausbreitungsvolumina der Kaskade nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung von Myoglobin und Diamant gezeigt. Das mittlere Ausbreitungsvolumen der Kaskaden aus den beiden inelastischen Wechselwirkungen ist beim Diamant um zwei Größenordnungen kleiner. Es zeigt bei Diamant und Myoglobin dieselbe Energieabhängigkeit. Auch beim Ausbreitungsvolumen ist der höhere Absorptionskoeffizient des Diamants erkennbar, welcher um einen Faktor 2 bis 3 je nach Energie größer ist als bei Myoglobin.

### Abhängigkeit von der Kristallgröße

In Abbildung 5.41 sind die Ergebnisse aus den Simulationsrechnungen für Diamant und Myoglobin pro inelastisch wechselwirkendes Photon dargestellt. Es zeigt sich, dass aufgrund der höheren Dichte des Diamants die Verkleinerung der Kristallgröße erst bei kleineren Volumina Auswirkungen auf die Strahleneinwirkung zeigt. Die Ergebnisse sind relativ ähnlich. Dabei ist der Diamant bei 20 keV vergleichbar mit Myoglobin bei niedrigeren Photonenenergien, da diese ähnliche makroskopische Absorptionskoeffizienten haben (siehe Abschnitt 5.1.4 und Tabelle 5.5). In Abbildung 5.41 wird der um einen Faktor zwei höhere Absorptionskoeffizient des Diamantkristalls für den Vergleich nicht berücksichtigt. In Abbildung 5.42 sind die Ergebnisse daher so dargestellt, dass für gleiche Kristallgrößen die selbe Anzahl an Photonen in beiden Kristallen eingestrahlt werden. Bei dieser Betrachtung ist zu erkennen, dass die Anzahl der den Kristall verlassenden Elektronen in beiden Kristallen ähnlich mit der Kristallgröße abfällt. Bei beiden verlassen bei der kleinsten Größe fast zwei Elektronen pro inelastisch wechselwirkendes Photon den Kristall. Für eine Kantenlänge von  $5 \mu\text{m}$  ist es nur noch das Photoelektron, welches den Kristall verlässt. Wie schon in der Einleitung dieses Abschnittes erwähnt, verlassen bei  $300 \mu\text{m}$  Kantenlänge nahezu keine Elektronen mehr den Kristall. Die Anzahl der erzeugten Ionen, die der angeregten Atome und die der erzeugten Auger-Elektronen sind für Diamant größer und steigen schneller mit der Kantenlänge an als bei Myoglobin. Bei den Kristallen mit einer Kantenlänge größer als  $10 \mu\text{m}$  sind bei Diamant und Myoglobin

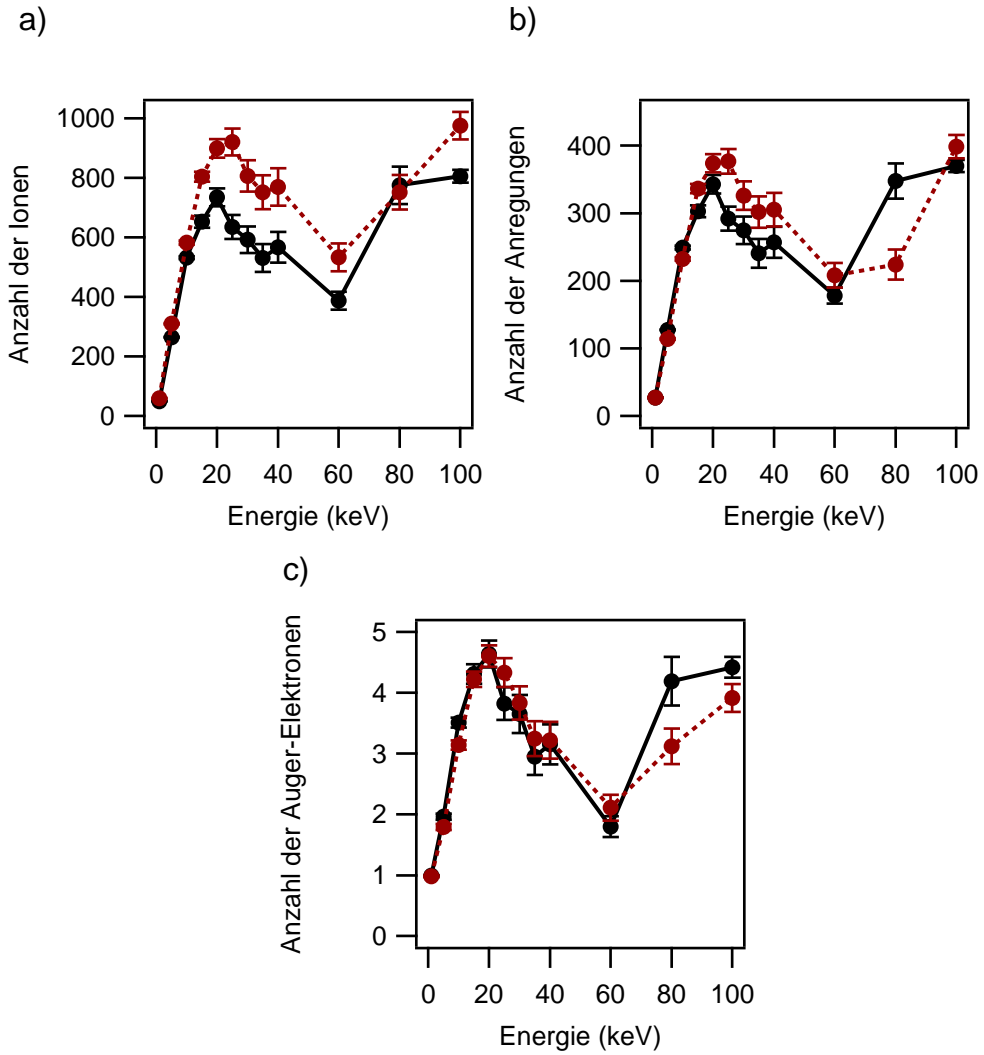


Abbildung 5.38: Die Abhängigkeit der Mittelwerte der Anzahl der Ionen (a), der Anzahl der Anregungen (b) und der Anzahl der Auger-Elektronen (c) von der Photonenenergie für den Diamantkristall (durchgezogene Linie) und für den Myoglobinkristall (rot gepunktete Linie) pro inelastisch wechselwirkendes Photon.

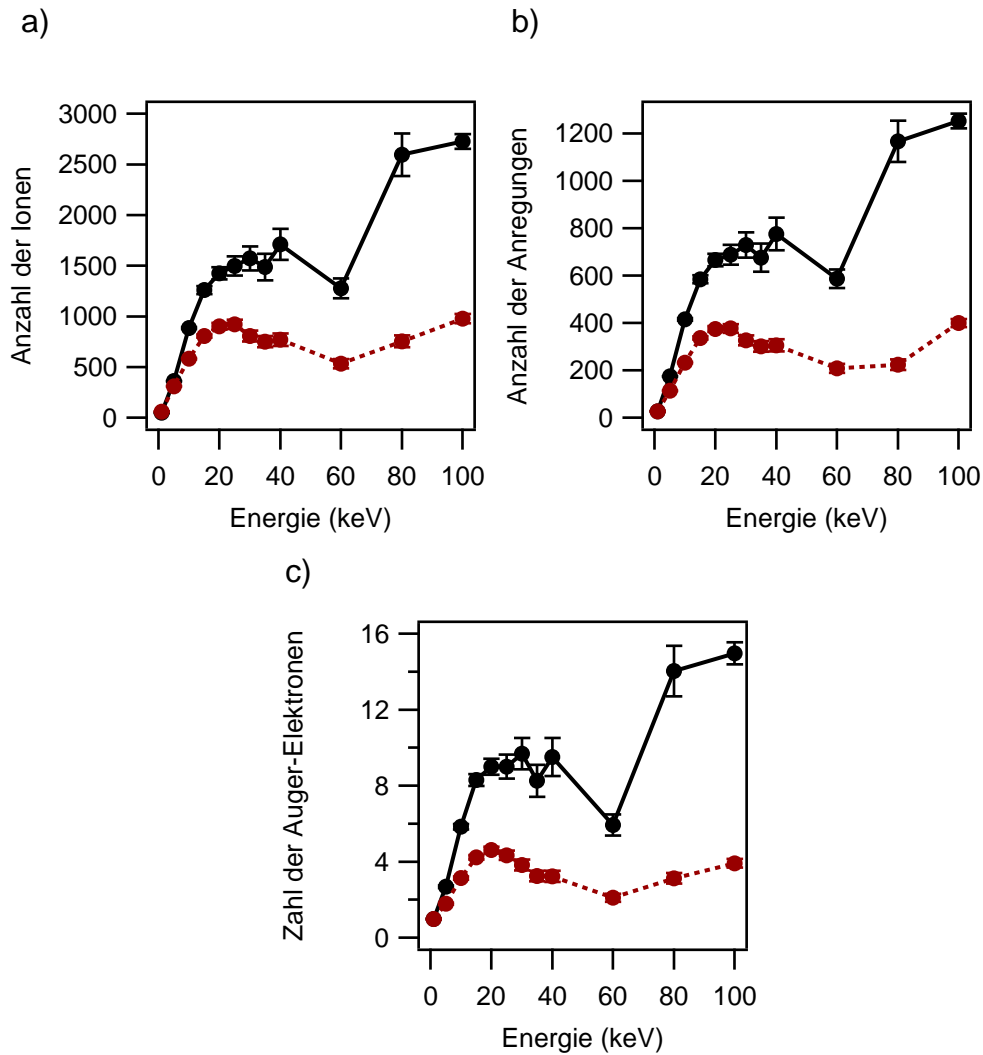


Abbildung 5.39: Die Abhängigkeit der Mittelwerte der Anzahl der Ionen (a), der Anzahl der Anregungen (b) und der Anzahl der Auger-Elektronen (c) von der Photonenenergie für den Diamantkristall (durchgezogene Linie) und für den Myoglobinkristall (rot gepunktete Linie). Die eingestrahelte Anzahl an Photonen wurde so gewählt, dass bei Myoglobin ein Photon inelastisch wechselwirkt.

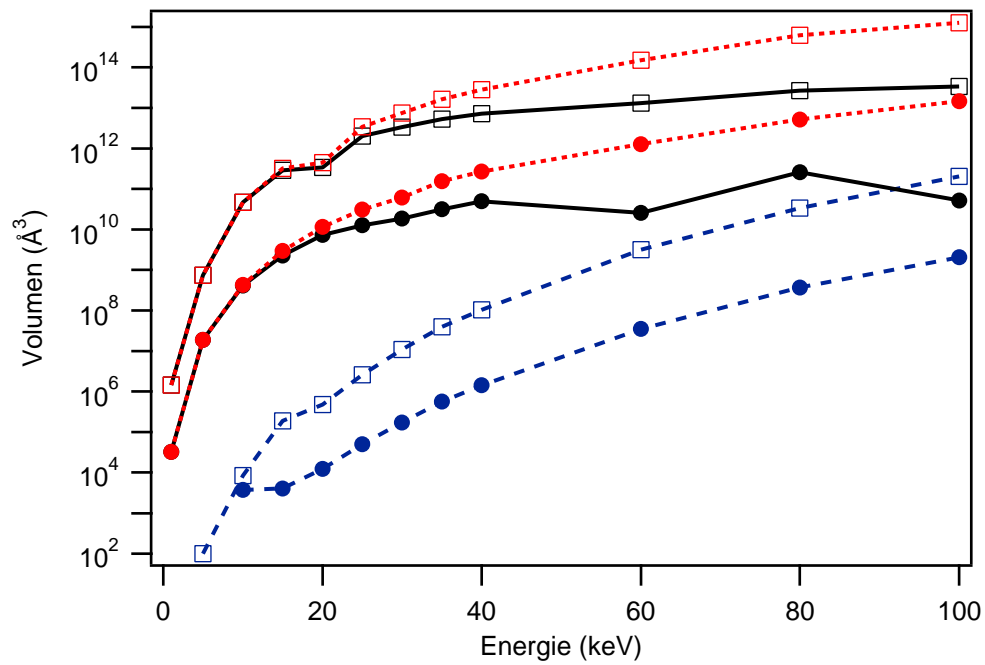


Abbildung 5.40: Das Ausbreitungsvolumen der Kaskade nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung in Abhängigkeit von der Energie. Dabei ist der Myoglobinkristall durch offene Vierecke gekennzeichnet und der Diamantkristall durch geschlossene Kreise. Das durch die Elektronenkaskade nach einem photoelektrischen Effekt entstehende Kaskadenvolumen ist rot gepunktet, das durch die Elektronenkaskade nach einem Compton-Streuprozess Kaskadenvolumen ist blau gestrichelt und der Mittelwert der Kaskadenvolumina nach beiden Wechselwirkungen ist mit einer durchgezogenen Linie dargestellt.

Tabelle 5.13: Die Lebensdauer einer Elektronenkaskade für Diamant und Myoglobin ohne Eisenatome.

	Diamant (fs)	Myoglobin ohne Eisen (fs)
300 $\mu\text{m}$	$46 \pm 2$	$171 \pm 5$
100 nm	$8,5 \pm 0,3$	$15,9 \pm 0,7$

die Einschränkungen durch ein reduziertes Kristallvolumen aufgehoben. Die Anzahl der erzeugten Ionen ist fast doppelt so groß für Diamant im Vergleich zu Myoglobin entsprechend des doppelt so großen Absorptionskoeffizienten des Diamants.

Die Lebensdauer einer Elektronenkaskade nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung von Diamant und Myoglobin ohne Eisenatome werden in Tabelle 5.13 verglichen. Dabei zeigt sich, dass die Lebensdauer einer Elektronenkaskade im Diamant sehr viel kürzer als im Myoglobin ist. Die kürzere Lebensdauer lässt sich mit der höheren Dichte und dem dadurch geringeren Abstand der Nachbaratome erklären.

In Abbildung 5.43 sind die Ausbreitungsvolumina der Kaskade nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung für Diamant und Myoglobin aufgetragen. Wie bei Myoglobin in Abschnitt 5.1.4 ist die dominierende Wechselwirkung beim Diamant bei 20 keV Photonenenergie der photoelektrische Effekt. Da zusätzlich die Ausbreitungsvolumina nach einem Compton-Streuprozess um mehrere Größenordnungen kleiner sind, weicht das aus beiden Wechselwirkungen gemittelte Volumen kaum von dem nach einem photoelektrischen Effekt ab. Die Kaskadenvolumina nach dem Compton-Streuprozess unterscheiden sich zwischen dem Diamant- und Myoglobin um zwei Größenordnungen. Es zeigt sich, dass sie bei beiden Kristallen konstant bei Änderung der Kristallgröße sind. Die Kaskaden nach dem Compton-Streuprozess werden somit durch die Verringerung der Kantenlänge in beiden Kristallen nicht beeinflusst. Dies gilt nicht für die Ausbreitungsvolumina der Kaskade nach einem photoelektrischen Effekt. Bis unterhalb 1  $\mu\text{m}$  Kantenlänge verlaufen die Kurven für beide Kristalle sehr ähnlich, danach steigt aber nur noch das Ausbreitungsvolumen der Kaskaden des Myoglobins weiter an, da beim Diamant das maximale Ausbreitungsvolumen erreicht ist. Da bei 20 keV der photoelektrische Effekt dominiert, verlaufen die Kurven der Mittelwerte aller Wechselwirkungen nur minimal unter denen des photoelektrischen Effekts.

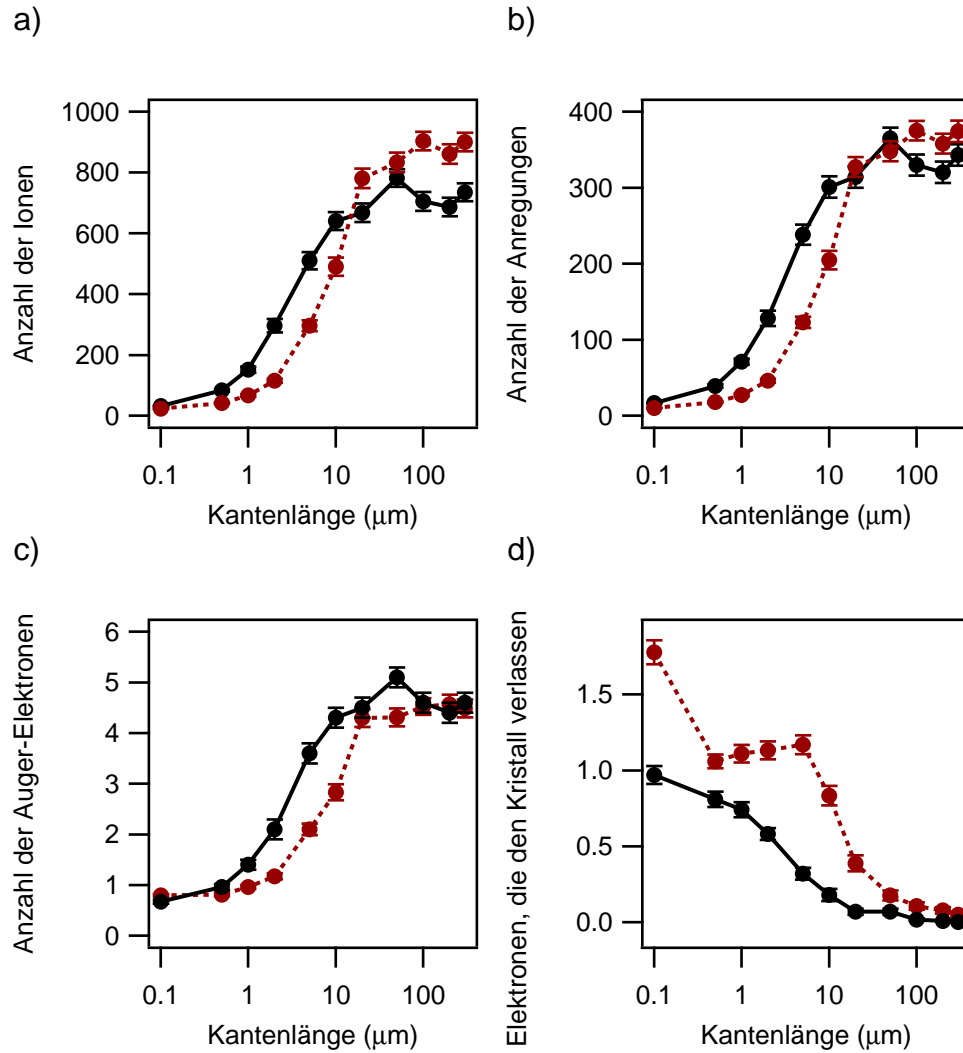


Abbildung 5.41: Die Abhängigkeit der Mittelwerte der Anzahl der Ionen (a), der Anzahl der Anregungen (b), der Anzahl der Auger-Elektronen (c) und der Anzahl der Elektronen, die den Kristall verlassen (d) von der Kristallgröße für Diamant (durchgezogene Linie) und für Myoglobin (rot gepunktete Linie) pro inelastisch wechselwirkenden Photon für eine Photonenenergie von 20 keV.

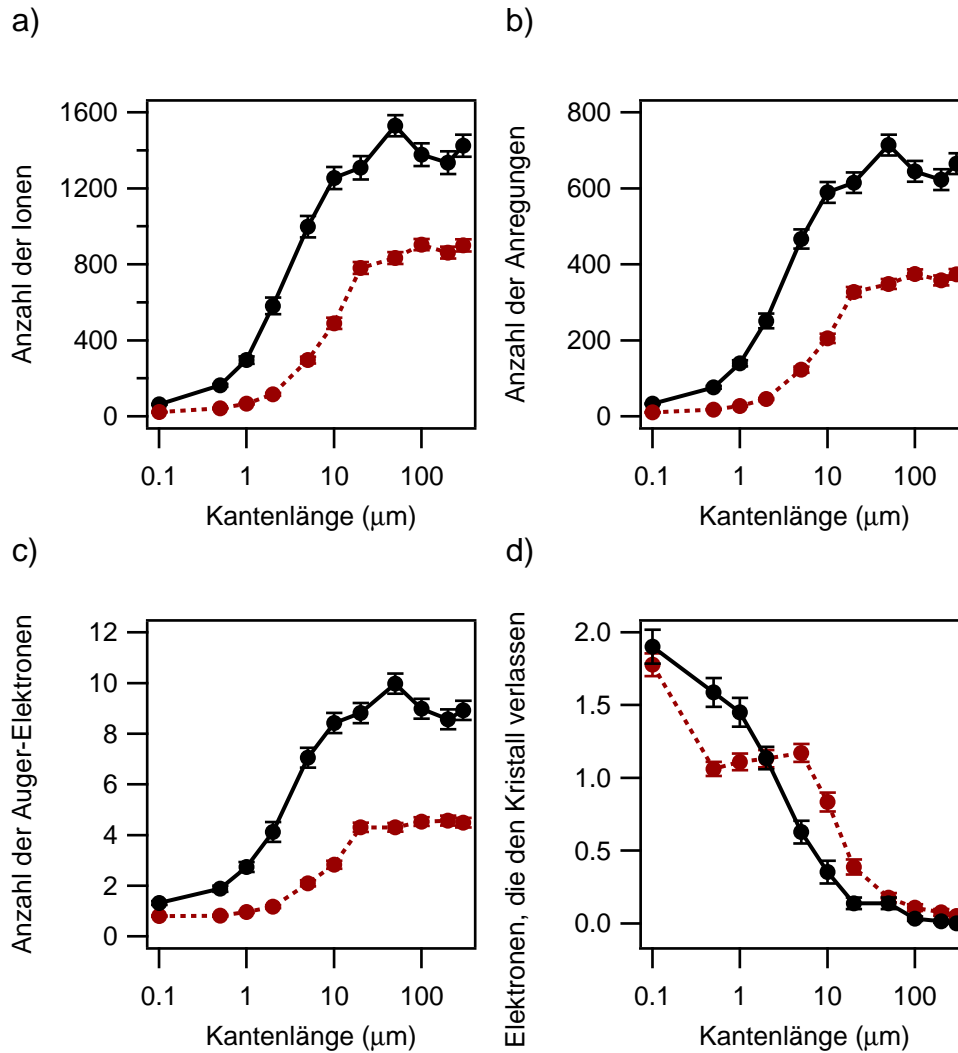


Abbildung 5.42: Die Abhängigkeit der Mittelwerte der Anzahl der Ionen (a), der Anzahl der Anregungen (b), der Anzahl der Auger-Elektronen (c) und der Anzahl der Elektronen, die den Kristall verlassen (d) von der Kristallgröße für Diamant (durchgezogene Linie) und für Myoglobin (rot gepunktete Linie). Die eingestrahelte Anzahl an Photonen wurde so gewählt, dass bei Myoglobin ein Photon inelastisch wechselwirkt.

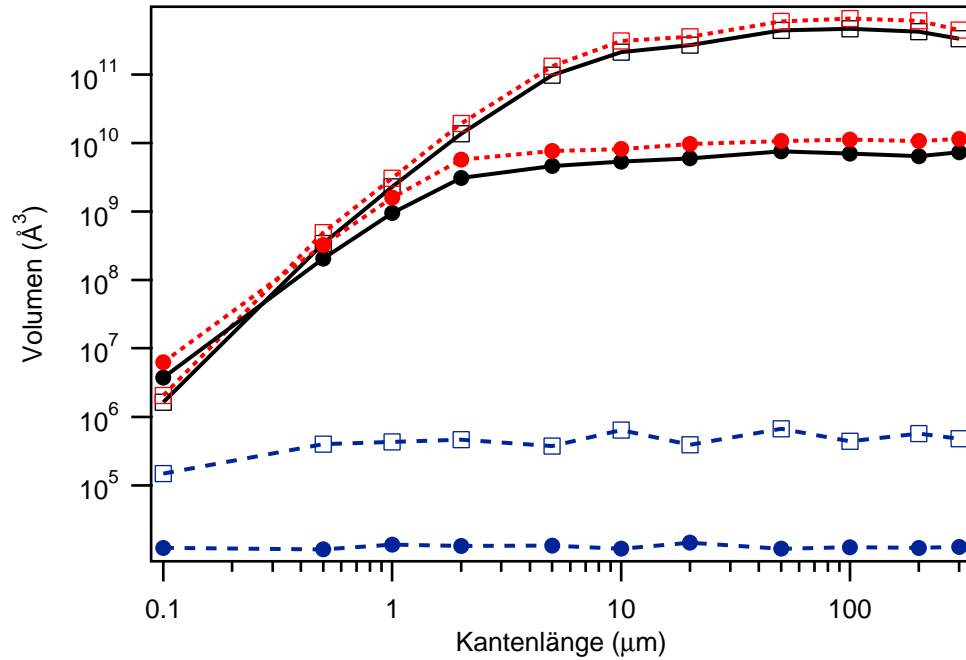


Abbildung 5.43: Das Ausbreitungsvolumen der Kaskade nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung in Abhängigkeit von der Kristallgröße bei einer Photonenenergie von 20 keV. Dabei ist der Myoglobinkristall durch offene Vierecke gekennzeichnet und der Diamantkristall durch geschlossene Kreise. Das durch die Elektronenkaskade nach einem photoelektrischen Effekt entstandene Kaskadenvolumen ist rot gepunktet, das durch die Elektronenkaskade nach einem Compton-Streuprozess entstandene Kaskadenvolumen blau gestrichelt und der Mittelwert der Kaskadenvolumina nach beiden Wechselwirkungen mit einer durchgezogen Linie dargestellt.



# Kapitel 6

## Diskussion

Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen werden in diesem Kapitel diskutiert und deren Bedeutung für Intensitätsdatensammlung analysiert. Dafür sollen zuerst die Annahmen, die bei der Bestimmung der Strahlenschäden gemacht wurden, zusammengefasst werden.

### 6.1 Annahmen bei der Abschätzung der Strahlenschäden

Die Atome des Proteinmoleküls wurden in den Simulationsrechnungen als freie Atome angenommen, da verlässliche Wechselwirkungsquerschnitte für Moleküle dieser Komplexität nicht vorlagen. Dabei wurde die exakte Position der Atome im Molekül berücksichtigt, aber nicht die Bindungen zu ihren Nachbarn und der mögliche Einfluss auf die Ionisierungsenergie und die Wechselwirkungsquerschnitte. Ein Vergleich der bestimmten, mittleren freien Weglänge im kristallinen Myoglobin gibt trotz dieser Vereinfachung eine gute Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten, mittleren freien Weglänge der Base Adenin [Tan94] (siehe Abbildung 2.15). Adenin ist als Bestandteil der DNS aus leichten Atomen aufgebaut wie Myoglobin, so dass ein Vergleich beider Substanzen einen brauchbaren Anhaltspunkt bietet.

Bei den Simulationsrechnungen wurden nur die physikalischen Prozesse der Strahlenschädigung durch inelastische Photon- und Elektronenwechselwirkungen mit den Proteinatomen betrachtet. Chemische Reaktionen, wie Radikalbildung, Aufbrechen und Bildung von Bindungen und Rekombination von Elektronen mit Ionen, wurden vernachlässigt. Zusätzlich wurde bei den Simulationsrechnungen eine Temperatur von 0 K angenommen. Die Berechnungen stellen jedoch für höhere Temperaturen eine gute Näherung dar, da die Schwingungen der Kristallatome (Phononen) bei den betrachteten sehr

kurzen Zeitintervallen vernachlässigt werden können ebenso wie chemische Prozesse.

Bei den inelastischen Photonenwechselwirkungen wurde für die Winkelverteilung des Elektrons beim photoelektrischen Effekt angenommen, dass ein zentrosymmetrisches Potential und ein Grundzustand im s-Orbital vorliegt, sowie relativistische Effekte vernachlässigt werden können, damit der Asymmetrieparameter  $\beta = 2$  gerechtfertigt ist (siehe Gleichung (2.20)). Wie schon in Abschnitt 2.3 beschrieben, sind die Abweichungen für leichte Atome und Anregungen der K-Schale (1s) auch unter Berücksichtigung relativistischer Effekte minimal. Für Eisenatome ist dies eine grobe Näherung, die zur Vereinfachung des Programmes benutzt wurde. Es kann allerdings davon ausgegangen werden, dass die Auswirkungen dieser Vereinfachung auf die Ergebnisse der Arbeit nicht groß sein werden, da bei dem Monte-Carlo-Algorithmus am Ende über alle durch Zufallszahlengeneratoren erzeugten Werte gemittelt wird.

Für die Compton-Streuprozesse wurden als Näherungen die Klein-Nishina Formel für Photonenenergie kleiner als 100 keV, den Einfall unpolarisierter Photonen und die an die Atome gebundenen Elektronen wurden als frei betrachtet. Dabei ist der erste Punkt für diese Simulationsrechnungen erfüllt, da nur Energien bis 100 keV betrachtet wurden. Die Beziehung für unpolarisierte Photonen wurde trotz einfallender polarisierter Photonen gewählt, da sie die Simulationsrechnungen vereinfacht. Eine zweite Näherung für Compton-Streuprozesse besteht in der Nutzung nur einer mittleren Energie für das Compton-Elektron und für das gestreute Photon aus der EPDL Datenbank. Ein realistischeres Modell müsste die Verteilung der Energien und Richtungen um diese Werte berücksichtigen. Allerdings handelt es sich bei den Simulationsrechnungen um statistische Betrachtungen, so dass die Mittelwerte eine anwendbare Näherung darstellen. Der genaue Einfluss dieser Näherung wird in späteren Untersuchungen behandelt werden.

Bei den Elektronenwechselwirkungen werden die Daten aus der EEDL-Datenbank [Per94] übernommen, bei denen die Elektronen nach einer elektronischen Anregung eines Atomes oder einer Ionisation keine Richtungsänderung erfahren.

Aus den Wirkungsquerschnitten kann nur ein makroskopischer Absorptionskoeffizient (Gleichung (2.27)) für eine gegebene Substanz bestimmt werden. Bei Proteinkristallen ist die lokale Umgebung oft stark anisotrop und Elektronen mit ihrer kurzen mittleren freien Weglänge wechselwirken nur in einem Ausschnitt der Einheitszelle. Da eine quantenmechanische Lösung des Problems den Simulationsaufwand der Monte-Carlo-Simulation sprengen würde, wurde ein lokaler, positionsabhängiger makroskopischer Absorptionskoeffizient für ein Zylindervolumen in Ausbreitungsrichtung des Elektrons

bestimmt (siehe Abschnitt 3.5).

Für die winkelabhängige Absorptionskorrektur zur Berücksichtigung der Intensitätsverluste des reflektierten Strahls in den Berechnungen wurden die Kristalle durch einen kugelförmigen Kristall mit dem selben Volumen angenähert (siehe Kapitel 4).

## 6.2 Vergleich mit anderen Theorien

Von großem Interesse ist der Vergleich zwischen den Ergebnissen des in dieser Arbeit entwickelten Monte-Carlo-Algorithmus mit anderen Ansätzen. Dazu wurde der Ansatz von Ziaja *et. al.* [Zia01] herangezogen, bei dem Auger-Elektronen und ihre Elektronenkaskaden betrachtet werden, die nach einem photoelektrischen Effekt erzeugt werden. Der dort verwendete Monte-Carlo-Algorithmus berücksichtigt auch die Bandstruktur des Diamants.

Für einen besseren Vergleich mit der Arbeit von Ziaja *et. al.* [Zia01] wurde mit Hilfe des Berechnungsalgorithmus für Elektronen des RADDAM-Programms ein Auger-Elektron in der Mitte eines Kristalls mit 300  $\mu\text{m}$  Kantenlänge erzeugt und die darauf folgende Elektronenkaskade verfolgt. Bei dieser Anordnung können die Elektronen der Kaskade nach diesem simulierten Auger-Elektron wegen ihrer kurzen mittleren freien Weglänge den Kristall nicht verlassen. Ein Vergleich der Kaskaden nach einem Auger-Elektron mit einer Energie von 279 eV nach einer Zeit von 7,5 fs ergibt eine gute Übereinstimmung in der Anzahl der erzeugten Ionen. Die Maximalwerte der mittleren Anzahl der erzeugten Ionen aus der Arbeit von Ziaja *et. al.* [Zia01] zeigen die gleiche Abhängigkeit von der Energie wie die mittlere Anzahl der Ionen aus den Simulationsrechnungen der hier vorgestellten Arbeit. Allerdings ist die mittlere Anzahl der Ionen in der hier vorgestellten Arbeit abhängig vom Modell der Arbeit von Ziaja *et. al.* um einen Faktor 1,2 bis 2,6 niedriger. Eine experimentelle Überprüfung der theoretischen Arbeiten steht nach aus.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Simulationsrechnungen an Diamant mit denen am Protein Myoglobin verglichen werden, um zu überprüfen, in wie weit die Strahleneinwirkung vergleichbar ist. Hierbei soll die Energieabhängigkeit der Strahleneinwirkung und die Abhängigkeit der Strahleneinwirkung von der Kristallgröße betrachtet werden. Es wird von einer Strahleneinwirkung gesprochen, da Diamant aus einem starren dreidimensionalen Gitter aus kovalenten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zwischen den Atomen aufgebaut ist. Durch die Bandstruktur des Diamanten werden durch inelastische Wechselwirkungen Elektronen-Loch-Paare erzeugt, die wieder rekombinieren können, so dass selten irreversible Schäden entstehen. Daher ist in diesem Fall der Begriff Strahlenschäden verfehlt. Im Gegensatz dazu wer-

den in Proteinkristallen die schwachen Bindungen zerstört und es entstehen irreversible Schäden. Es zeigt sich aus den Simulationsrechnungen, dass Diamant sich als „Modellkristall“ für Proteinkristalle unter Berücksichtigung des größeren makroskopischen Absorptionskoeffizienten nur bedingt eignet. So sind zwar die Anzahl der erzeugten Ionen, Anregungen und Auger-Elektronen pro inelastisch wechselwirkendes Photon sehr ähnlich (siehe Abbildung 5.38 und Abbildung 5.41). Bei der Energieabhängigkeit entstehen allerdings durch die unterschiedliche Zusammensetzung der Kristalle ein unterschiedliches relatives Verhältnis der Anzahl der inelastischen Wechselwirkungen, so dass der relative Anteil von photoelektrischen Effekt und Compton-Streuung bei niedrigeren Energien (22,5 keV zu 28,5 keV) gleich ist. Daher liegt beim Diamant das erste Maximum der mittlere Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon (siehe Abbildung 5.38a) schon bei niedrigeren Energien. Aufgrund der höheren Dichte von Diamant können hochenergetische Elektronen den Kristall nur bei kleineren Kristallvolumina als bei Myoglobin verlassen. Das Wechselwirkungsvolumen und auch die Lebensdauer nach Definition aus Abschnitt 5.1.1 sind wegen der höheren Dichte deutlich kleiner. Wegen eines um den Faktor 2 bis 3 höheren Absorptionskoeffizienten im Vergleich zu Myoglobin ist die Anzahl der entstanden Ionen, Anregungen und Auger-Elektronen beim Diamant bei gleicher Anzahl einfallender Photonen um einen Faktor 2 bis 3 höher (siehe Abbildung 5.39a-c und Abbildung 5.42a-c). Die Anzahl der den Kristall verlassenden Elektronen ist bei einer gleichen Anzahl einfallender Photonen für die verschiedenen Kristallvolumina in beiden Substanzen ungefähr gleich groß (siehe Abbildung 5.42d).

Bei den Betrachtungen der Elektronenkaskaden nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung kann die Annahme von Ziaja *et. al.* [Zia01], dass das Photoelektron den Kristall nach der Entstehung ohne Wechselwirkungen verlässt, weder im Diamant noch im Myoglobin bestätigt werden. Selbst bei einem Kristall mit 100 nm Kantenlänge wechselwirkt das Photoelektron noch im Kristall. Dabei entstehen oft noch weitere Elektronen, die im Kristall wechselwirken.

Ein Vergleich der deponierten Energie mit der Arbeit von Nave und Hill [Nav05b] ergibt ebenfalls eine gute Übereinstimmung. In dieser Arbeit werden die transmittierten Energien von Photoelektronen betrachtet. Diese werden durch eine mittlere Energieverlustrate bestimmt. Für ein Photoelektron von 20 keV ergibt sich dabei, dass bei Kristallen mit Kantenlängen über  $8 \mu\text{m}$  die gesamte Energie des Photoelektrons im Kristall verbleibt, während bei einer Kantenlänge von 500 nm 95% der Energie des Photoelektrons den Kristall verlässt. In der vorliegenden Arbeit wurden die deponierten Energien von Photoelektronen nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung eines Photons mit einer Energie von 20 keV für einen Kristall von  $300 \mu\text{m}$  und

100 nm Kantenlänge bestimmt. Dabei verläßt bei dem großen Kristall unter Berücksichtigung von Randeffekten 4% der Energie der einfallenden inelastisch wechselwirkenden Photonen den Kristall und bei dem kleinen 97%.

### 6.3 Bedeutung der Berechnungen für das Experiment

Aus den Simulationsrechnungen wurde die Anzahl der erzeugten Ionen in Myoglobin pro inelastisch wechselwirkendes Photon als Maß für die Strahlenschäden ermittelt. Nach O'Neill et al. [O'N02] ist die Anzahl erzeugter Ionen als besonders wichtig für den Schädigungsprozess zu erachten und wird auch in dieser Arbeit als ein quantitatives Maß für die Strahlenschädigung herangezogen. Um diese Werte auf ein reales Experiment anwenden zu können, wurden aus Messungen von A. Meents an Myoglobin [Mee05] die experimentellen Intensitäten verschiedener Auflösungsbereiche berechnet. Es handelt sich dabei um die Bereiche von 1,0-1,1 Å, 1,5-1,6 Å, 2,0-2,1 Å und 2,5-2,6 Å. Für die weiteren Berechnungen wurden Intensitäten aller messbaren Reflexe des jeweiligen Auflösungsbereiches gemittelt. Um  $I/\sigma(I)$  möglichst genau zu bestimmen, wurde der Untergrund für den jeweiligen Auflösungsbereich direkt aus den Beugungsbildern bestimmt. Des Weiteren wird der Untergrund als proportional zum Kristallvolumen angenommen. Mit diesem Untergrund, der nahezu konstant in einem Auflösungsbereich ist, kann nun die Intensität für  $I/\sigma(I) = 3$  unter der Annahme einer Poissonverteilung berechnet werden. Bei einer Poissonverteilung der gestreuten Intensität  $I$  gilt für  $\sigma$ :

$$\sigma = \sqrt{I}. \quad (6.1)$$

Für die Reflexintensität  $I_{hkl}$  gilt:

$$I_{hkl} = I_{Mess} - I_B, \quad (6.2)$$

wobei  $I_{Mess}$  die gemessene Intensität und  $I_B$  der Untergrund ist. Damit ergibt sich für die Standardabweichung

$$\begin{aligned} \sigma_{hkl} &= \sqrt{\sigma_{Mess}^2 + \sigma_B^2} \\ &= \sqrt{I_{Mess} + I_B} \\ &= \sqrt{I_{hkl} + 2 \cdot I_B}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Für eine Intensität mit  $I/\sigma(I) = 3$  und mit Gleichung (2.12) wird der dafür notwendige einfallende Photonenfluss abgeschätzt. Zusätzlich wird die

in Kapitel 4 diskutierte Absorptionskorrektur angewendet. Aus dem Photonfluss wird mit Gleichung (2.13) die Anzahl der absorbierten Photonen bestimmt. Mit dieser Anzahl und der Anzahl der erzeugten Ionen pro absorbiertes (inelastisch wechselwirkendes) Photon aus den Simulationsrechnungen mit dem RADDAM-Programm kann bestimmt werden, wie viele Ionen bei einer Messung eines Intensitätsdatensatzes erzeugt werden. Dabei wird ein Kristalldrehwinkelbereich von  $180^\circ$  gewählt, mit welchem für alle Kristallsymmetrien ein fast vollständiger Intensitätsdatensatz gemessen werden kann.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse aus Kapitel 5 diskutiert werden. Desweiteren sollen die beschriebenen Berechnungen für vier maximale Auflösungen eines Intensitätsdatensatzes zwischen  $2,5 \text{ \AA}$  und  $1 \text{ \AA}$  betrachtet werden.

### 6.3.1 Energieabhängigkeit

Für einen Myoglobin kristall wurde für Photonenenergien von 1 keV bis 100 keV die Energieabhängigkeit der Strahlenschäden untersucht. Aus Abbildung 5.22a wird deutlich, dass die Anzahl der ionisierten Atome pro absorbiertes Photon stark vom dominierenden Wechselwirkungsprozess abhängt. Dies gilt auch für die Lebensdauer der Elektronenkaskaden (Abbildung 5.22c), die Anzahl der Anregungen (Abbildung 5.22b) und die Auger-Elektronen (Abbildung 5.22d). Bei allen vier Größen steigen die Werte mit der Energie so lange der photoelektrische Effekt dominiert. Ist der relative Anteil beider inelastischen Wechselwirkungen gleich, beginnen die Werte zu sinken, bis bei 60 keV der Compton-Streuprozess die fast alleinige inelastische Wechselwirkung darstellt. Ab dieser Energie beginnen die Werte der vier Größen wieder zu steigen. Eine Untersuchung der inelastischen Wechselwirkungen der Elektronen und Photonen mit den einzelnen Atomen nach Atomarten ergibt, dass besonders die Eisenatome und danach folgend die Schwefelatome bevorzugt vom Photon und der nachfolgenden Elektronenkaskade geschädigt werden. Der Schaden an den Schwefelatomen kann auch in Messungen durch das Aufbrechen der Disulfidbrücken beobachtet werden [Wei02]. Die Eisen- und Schwefelatome sind zwar nicht die häufigsten Wechselwirkungspartner, was an ihrer geringen Anzahl liegt, aber die Photonen und Elektronen wechselwirken überproportional oft mit der geringen Anzahl an schwereren Atomen. Die extrem geringe Anzahl an Elektronen, die den Kristall bei einer Kantenlänge von  $300 \mu\text{m}$  verlässt, zeigt, dass die Kristalle, an denen die Energieabhängigkeit studiert wird, so groß gewählt wurden, dass keine zusätzliche Einflüsse der Kristallgröße die Untersuchung stören.

Für einen Intensitätsdatensatz ( $180^\circ$ -Drehung um eine Drehachse) ergibt sich aus den oben beschriebenen Berechnungen der Anzahl der ionisierten

Tabelle 6.1: Anzahl der auf einen Kristall bei einer Intensitätsdatensammlung (180°-Drehung um eine Drehachse) einfallenden Photonen  $P_t$ , die dabei entstehenden Ionen  $I$  und das Verhältnis dieser Ionen zur Gesamtzahl der Atome  $I/A$  bei einer maximalen Auflösung eines Intensitätsdatensatzes von 1,5 Å.

Energie (keV)	$P_t$	$I$	$I/A$
5	$1,95 \pm 0,05 \cdot 10^{12}$	$3,69 \pm 0,10 \cdot 10^{14}$	$2,92 \pm 0,07 \cdot 10^{-4}$
10	$2,53 \pm 0,07 \cdot 10^{12}$	$1,85 \pm 0,05 \cdot 10^{14}$	$1,46 \pm 0,04 \cdot 10^{-4}$
15	$5,01 \pm 0,14 \cdot 10^{12}$	$1,66 \pm 0,06 \cdot 10^{14}$	$1,31 \pm 0,05 \cdot 10^{-4}$
20	$8,72 \pm 0,25 \cdot 10^{12}$	$1,73 \pm 0,08 \cdot 10^{14}$	$1,37 \pm 0,06 \cdot 10^{-4}$
25	$1,35 \pm 0,04 \cdot 10^{13}$	$1,53 \pm 0,09 \cdot 10^{14}$	$1,21 \pm 0,07 \cdot 10^{-4}$
30	$1,93 \pm 0,06 \cdot 10^{13}$	$1,43 \pm 0,10 \cdot 10^{14}$	$1,13 \pm 0,08 \cdot 10^{-4}$
35	$2,63 \pm 0,08 \cdot 10^{13}$	$1,51 \pm 0,12 \cdot 10^{14}$	$1,20 \pm 0,10 \cdot 10^{-4}$
40	$3,43 \pm 0,10 \cdot 10^{13}$	$1,13 \pm 0,16 \cdot 10^{14}$	$1,42 \pm 0,12 \cdot 10^{-4}$
60	$7,73 \pm 0,23 \cdot 10^{13}$	$1,80 \pm 0,21 \cdot 10^{14}$	$1,73 \pm 0,16 \cdot 10^{-4}$
80	$1,37 \pm 0,04 \cdot 10^{14}$	$5,06 \pm 0,41 \cdot 10^{14}$	$4,00 \pm 0,33 \cdot 10^{-4}$
100	$2,15 \pm 0,06 \cdot 10^{14}$	$9,56 \pm 0,52 \cdot 10^{14}$	$7,56 \pm 0,42 \cdot 10^{-4}$

Atome, dass die Schädigung im Energiebereich von 10 keV bis 40 keV um maximal 40% variiert, bei den Intensitätsdatensätzen bis zu der maximalen Auflösungen von 1 Å, 1,5 Å und 2 Å sind es maximal 30%, falls die Detektoreffizienz als unabhängig von der Photonenenergie angenommen wird. Die berechneten Größen, die zu diesem Ergebnis geführt haben, sind in Tabelle 6.1 für eine maximale Auflösung eines Intensitätsdatensatzes von 1,5 Å dargestellt. Die relativen Anteile der ionisierten Atome sind in Abbildung 6.1 aufgetragen. Es existiert ein Minimum bei ungefähr 30 keV, welches in Abbildung 6.2 gut zu erkennen ist. Zu höheren Auflösungen steigt die Anzahl der erzeugten Ionen und damit die Strahlenschädigung, da eine höhere primäre Intensität für ein mittleres  $I/\sigma(I) = 3$  benötigt wird. Der Absorptionskoeffizient fällt besonders bei den niedrigen Energien stark mit zunehmender Energie ab. Dies bedeutet, dass bei niedrigen Energien zwar weniger Ionen nach einer inelastischen Wechselwirkung entstehen, es aber viele inelastische Photonenwechselwirkungen pro gemessenen Photon gibt. Bei höheren Energien, ab 10 keV, sinkt der Absorptionskoeffizienten nur noch leicht mit zunehmender Energie. Daher sinkt die Wahrscheinlichkeit für inelastische aber auch für elastische Wechselwirkungen im Kristall und es werden mehr einfallende Photonen benötigt, um dieselbe Intensität zu messen.

Die gleichen Betrachtung für die Messung eines einzelnen Reflexes in dessen Maximum wurde für Reflexe, die einer Auflösung von 1 Å, 1,5 Å und 2 Å entsprechen, durchgeführt (siehe Abbildung 6.3). Dafür wurden die

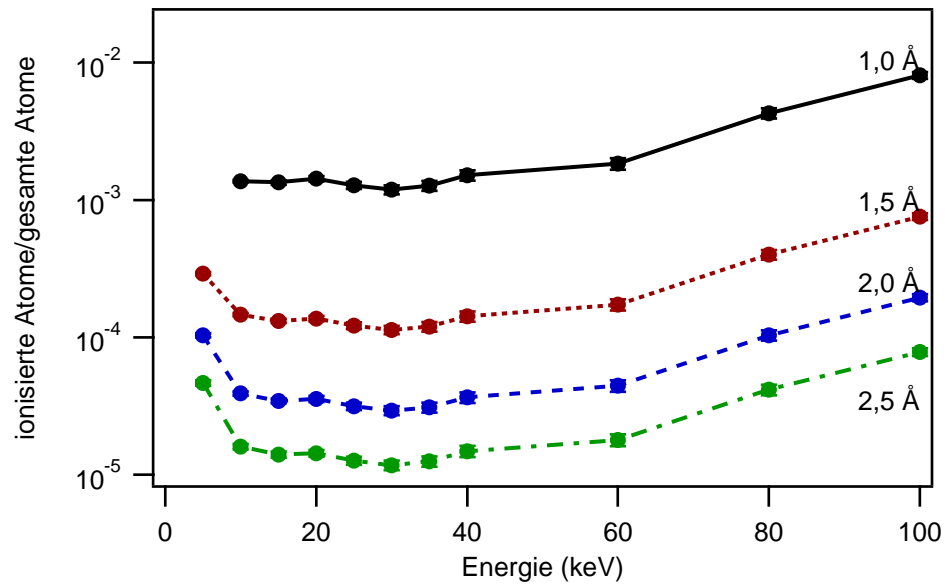


Abbildung 6.1: Relativer Anteil ionisierter Atome bei einer Intensitätsdatensammlung (Winkelbereich von  $180^\circ$ ) in Abhängigkeit der Photonenenergie für Datensätze bei maximalen Auflösungen von 1,0 Å, 1,5 Å, 2,0 Å und 2,5 Å und für eine Kristallgröße von  $300 \mu\text{m}$ .



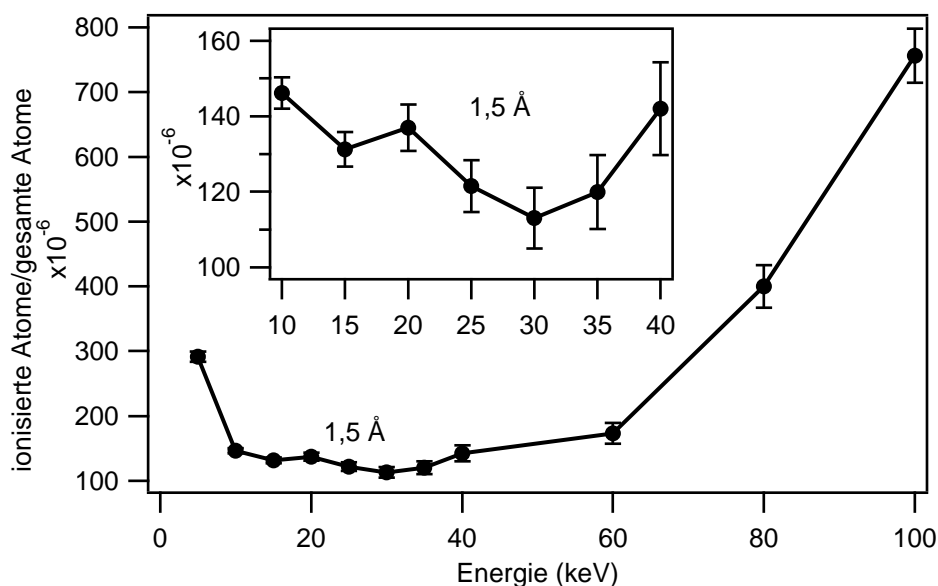


Abbildung 6.2: Ausschnitt aus Abbildung 6.1 für eine maximale Auflösung des Intensitätsdatensatzes von  $1,5 \text{ \AA}$ .

mittlere Anzahl der ionisierten Atome pro detektiertes Photon nach Gleichung (4.10) bestimmt. Auch in dieser Berechnung wird die Absorptionskorrektur aus Kapitel 4 angewendet. Es zeigt sich, dass der Schaden in diesem Fall eine ähnliche Energieabhängigkeit wie bei der Messung eines Intensitätsdatensatzes besitzt. Je höher die Auflösung des Reflexes ist, um so stärker ist die Schädigung durch Ionisation pro detektiertes Photon.

### 6.3.2 Größenabhängigkeit

Um die Kristallgrößenabhängigkeit der Strahlenschäden untersuchen zu können, wurden Simulationsrechnungen an würfelförmigen Kristallen mit Kantenlängen von  $100 \text{ nm}$  bis  $300 \mu\text{m}$  bei einer Energie von  $10 \text{ keV}$ ,  $20 \text{ keV}$  und  $40 \text{ keV}$  durchgeführt und ausgewertet (Abschnitt 5.1.4). Je kleiner ein Kristall wird, um so mehr Elektronen können den Kristall verlassen und die Anzahl der Wechselwirkungen der Elektronen mit den Kristallatomen sinkt (siehe Abbildung 5.28). Damit sinkt auch die Anzahl erzeugter Ionen, elektronischer Anregungen und Auger-Elektronen pro inelastisch wechselwirkendes Photon, sowie die mittlere Lebensdauer der Kaskade und das mittlere Volumen, in dem die Schädigungen durch Röntgenphotonen und ihrer Elektronenkaskade entstehen. Die Kristallgröße, ab der bei kleineren Kristallvolumina

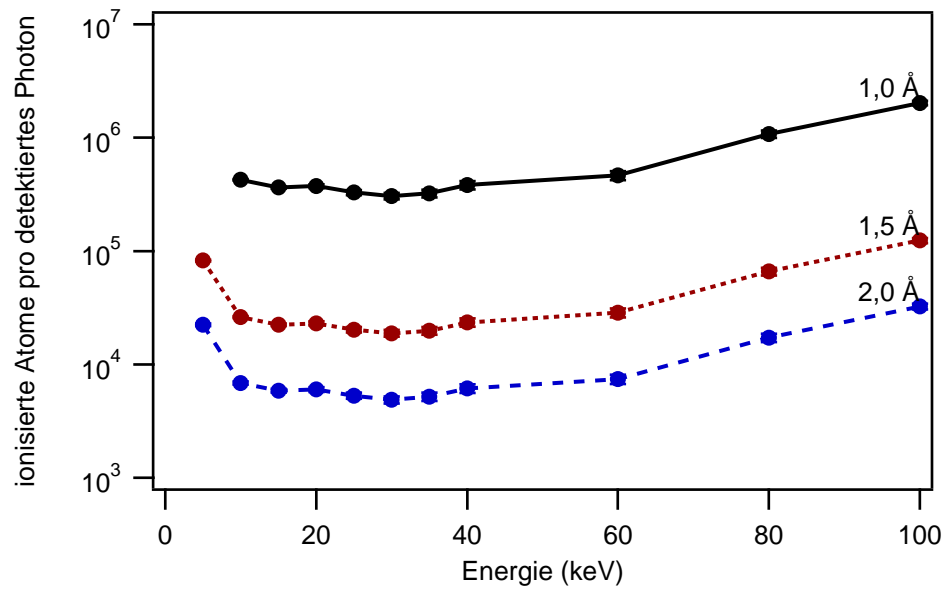


Abbildung 6.3: Anzahl ionisierter Atome pro detektiertes Photon bei der Messung eines Reflexes in dessen Maximum in Abhängigkeit der Photonenenergie, für eine Auflösung von 1 Å, 1,5 Å und 2 Å von 5 keV bis 100 keV bei einer Kantenlänge von 300  $\mu\text{m}$ . Als Strukturfaktor wurde der Mittelwert von Reflexen um die jeweilige Auflösung herangezogen.

Tabelle 6.2: Anzahl der auf einen Kristall bei einer Intensitätsdatensammlung (180°-Drehung um eine Drehachse) einfallenden Photonen  $P_t$ , die dabei entstehenden Ionen  $I$  und das Verhältnis dieser Ionen zur Gesamtzahl der Atome  $I/A$  bei einer maximalen Auflösung eines Intensitätsdatensatzes von 1,5 Å.

Kantenlänge ( $\mu\text{m}$ )	$P_t$	$I$	$I/A$
300	$8,72 \pm 0,25 \cdot 10^{12}$	$1,73 \pm 0,08 \cdot 10^{14}$	$1,37 \pm 0,06 \cdot 10^{-4}$
200	$7,00 \pm 0,20 \cdot 10^{12}$	$8,89 \pm 0,42 \cdot 10^{13}$	$2,37 \pm 0,11 \cdot 10^{-4}$
100	$4,82 \pm 0,14 \cdot 10^{12}$	$3,23 \pm 0,14 \cdot 10^{13}$	$6,89 \pm 0,30 \cdot 10^{-4}$
50	$3,28 \pm 0,09 \cdot 10^{12}$	$1,01 \pm 0,05 \cdot 10^{13}$	$1,73 \pm 0,08 \cdot 10^{-3}$
20	$1,79 \pm 0,05 \cdot 10^{12}$	$2,08 \pm 0,10 \cdot 10^{12}$	$5,55 \pm 0,27 \cdot 10^{-3}$
10	$1,78 \pm 0,05 \cdot 10^{12}$	$6,48 \pm 0,43 \cdot 10^{11}$	$1,38 \pm 0,09 \cdot 10^{-2}$
5	$3,56 \pm 0,10 \cdot 10^{12}$	$3,91 \pm 0,26 \cdot 10^{11}$	$6,68 \pm 0,45 \cdot 10^{-2}$
2	$8,89 \pm 0,25 \cdot 10^{12}$	$1,52 \pm 0,10 \cdot 10^{11}$	$4,06 \pm 0,27 \cdot 10^{-1}$

die Verringerung der physikalischen Schäden durch inelastische Photonen- und Elektronenwechselwirkungen einsetzt, ist von der Energie der einfallenden Photonen abhängig. Der Grund dafür ist die mittlere freie Weglänge der Photo- und Compton-Elektronen, die mit der Energie ansteigen. Der Effekt der Verringerung der Strahlenschäden pro inelastisch wechselwirkendes Photon setzt daher bei einer Photonenenergie von 40 keV bei größeren Kristallvolumina ein als zum Beispiel bei 10 keV.

Für verschiedene maximale Auflösungen eines Intensitätsdatensatzes wurde als Funktion der Kristallgröße der relative Anteil ionisierter Atome abgeschätzt. Dabei nimmt die relative Anzahl der erzeugten Ionen bei einer Intensitätsdatensammlung deutlich mit wachsendem Kristallvolumen ab (siehe Abbildung 6.4). Die absoluten Zahlen der erzeugten Ionen bei einer maximalen Auflösung von 1,5 Å sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Die gesamte Anzahl der Atome im Kristall sinkt dabei von  $1,26 \cdot 10^{18}$  bei 300  $\mu\text{m}$  bis zu  $4,68 \cdot 10^7$  bei 100 nm. Es ist davon auszugehen, dass der Kristall bereits bei einer Anzahl erzeugter Ionen, die unter der Gesamtzahl der Atome im Kristall liegt, für eine Strukturbestimmung nicht mehr geeignet ist. Daher wurde in dieser Arbeit willkürlich eine Grenze für die maximale Schädigung durch ionisierten Atome auf 10% der Gesamtatome gesetzt. Für eine erwünschte maximale Auflösung von 1,0 Å beträgt die Kantenlänge des kleinsten messbaren Kristalls 20  $\mu\text{m}$ , für 2,5 Å sind es 2  $\mu\text{m}$ . Die Züchtung möglichst großer Kristalle ist daher für die Vermeidung von Strahlenschäden durch physikalische Wechselwirkungen von Vorteil.

Aus der in den Simulationsrechnungen ermittelten Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon bei fester Orientierung

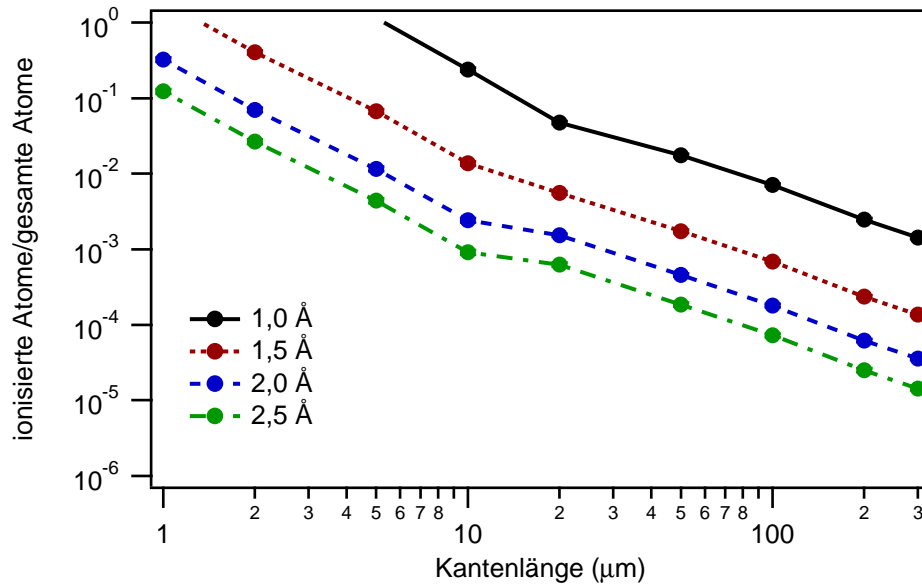


Abbildung 6.4: Intensitätsdatensammlung: Relative Anzahl ionisierter Atome in Abhängigkeit der Kantenlänge für die maximale Auflösung von 1,0 Å, 1,5 Å, 2,0 Å und 2,5 Å bei einer Photonenenergie von 20 keV.

wird mit Gleichung (4.10) unter Berücksichtigung der Absorptionskorrektur aus Kapitel 4 die Anzahl der erzeugten Ionen pro detektiertes Photon bestimmt. Mit dieser Anzahl und den experimentell bestimmten Intensitäten für die Auflösung wird für  $I/\sigma(I) = 3$  der Anteil der ionisierten Atome für diese gebeugte Intensität bestimmt. Ähnlich wie bei der Messung eines Intensitätsdatensatzes fällt der relative Anteil an ionisierten Atome bei einer festen Orientierung mit steigender Kristallgröße ab.

### 6.3.3 Formabhängigkeit

Um die Abhängigkeit der Schädigung von der Kristallform und der Polarisation der einfallenden Photonen untersuchen zu können, wurden Simulationsrechnungen an platten- und stabförmigen Kristallen bei einer Photonenenergie von 20 keV durchgeführt. Da für diese Energie der dominierende Wechselwirkungsprozess der photoelektrische Effekt ist, bei dem das Photoelektron bevorzugt in Polarisationsrichtung abgestrahlt wird, zeigt sich eine deutlich Abhängigkeit der Schädigung der Proben von der Polarisationsrichtung der Photonen. Bei der Untersuchung wurden plattenförmige Kristalle in der Dimension senkrecht zur Einstrahlungsrichtung des Photons zwischen 2 µm und

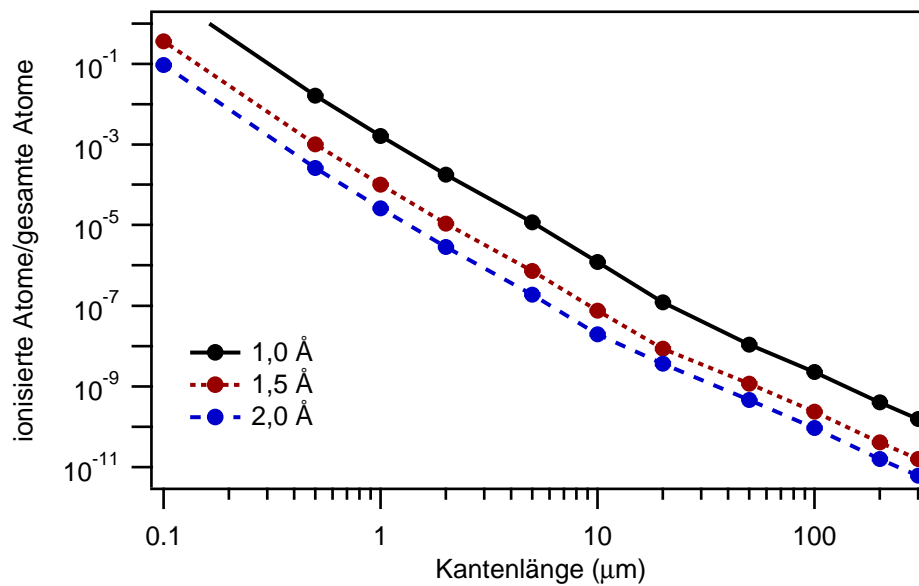


Abbildung 6.5: Intensitätsmessung bei fester Orientierung: Relative Anzahl ionisierter Atome bei einer Messung im Maximum eines Reflexes im Verhältnis zur gesamten Anzahl der Atome im Kristall in Abhängigkeit der Kantenlänge für eine Auflösung von 1,0 Å, 1,5 Å, 2,0 Å bei einer Energie von 20 keV, berechnet mit Gleichung (4.10) und der Reflexintensität für ein  $I/\sigma = 3$  aus der Intensitätsdatensammlung.

300  $\mu\text{m}$  variiert, so dass sich ein Volumen von  $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m} \times x \mu\text{m}$  ergibt. Für stabförmige Kristalle wurde zusätzlich zur Dimension senkrecht zur Einstrahlungsrichtung des Photons die Dimension in Einstrahlungsrichtung variiert, so dass das Volumen in diesem Fall  $300 \mu\text{m} \times x \mu\text{m} \times x \mu\text{m}$  beträgt. Die platten- oder stabförmigen Kristalle, für die in Polarisationsrichtung die Dimension variiert wurde, zeigen daher bei der Anzahl der erzeugten Ionen, der Anregungen und der Auger-Elektronen pro inelastisch wechselwirkendes Photon, sowie der Lebensdauer der Elektronenkaskade nach Definition aus Abschnitt 5.1.1 dasselbe Verhalten wie würfelförmige Kristalle mit einer Kantenlänge (siehe Abbildung 5.32a-d und Abbildung 5.34a-d), die der eingeschränkten Dimension des stabförmigen beziehungsweise des plattenförmigen Kristalls entspricht. Die Kristalle, die senkrecht zur Polarisationsrichtung in ihrer Dimension eingeschränkt werden, zeigen im Gegensatz dazu kaum Änderungen in den Werten der Kenngrößen durch die Verringerung der Kantenlänge, da die Ausbreitungsrichtung der Elektronen kaum beeinflusst wird. Die Reduzierung der Anzahlen pro inelastisch wechselwirkendes Photon sind bei den stabförmigen Kristallen durch die zweite in Einstrahlrichtung verkürzte Dimension größer als bei plattenförmigen Kristallen.

Aus der Ionisation pro inelastisch wechselwirkendes Photon (Abbildung 6.6) wurde das relative Verhältnis der Ionen über das Kristallvolumen für einen kompletten Intensitätsdatensatzes berechnet und in Abbildung 6.7 aufgetragen. Verglichen zu dem würfelförmigen Kristall zeigen die stabförmigen und plattenförmigen Kristalle bei kleinen Volumina einen kleineren Anteil ionisierter Atome. Der Unterschied zwischen den verschiedenen platten- und würfelförmigen Kristallen ist dabei am größten. Oberhalb von einem Volumen von  $10^6 \mu\text{m}^3$  dagegen ist der Unterschied aller Formen nicht vorhanden oder vernachlässigbar klein. Bei den kleinen Volumina ergibt sich ebenfalls ein geringerer Schaden für in Polarisationsrichtung eingeschränkte Kristalle (Platte B und Stab B im Vergleich zu Platte A und Stab A). Bei den plattenförmigen Kristallen, die in ihrer Dimension in Polarisationsrichtung eingeschränkt werden, sinkt der Anteil an ionisierten Atomen zu kleineren Volumina wieder, da die Anzahl an erzeugten Ionen schneller abfällt als die gesamte Anzahl an Atomen.

## 6.4 Schweratome im Proteinkristall

Neben den für Proteine bekannten leichten Atomen ist die Einheitszelle des Myoglobins auch aus zwei Eisenatomen aufgebaut, die den Schweratomanteil bilden. Betrachtungen ohne Berücksichtigung der Eisenatome (Abschnitt 5.1.6) ergeben, dass bei der gleichen Anzahl einfallender Photonen die An-

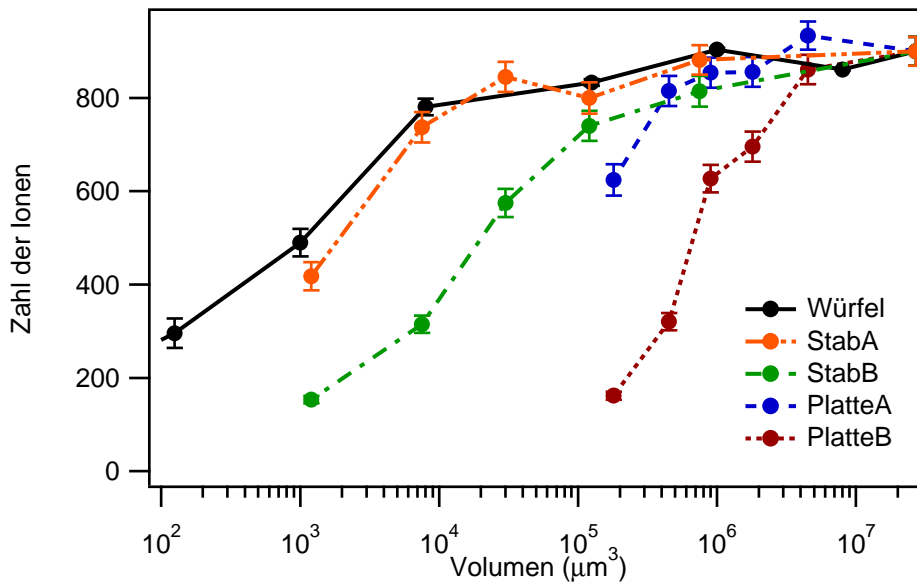


Abbildung 6.6: Die Anzahl der ionisierten Atome pro inelastisch wechselwirkendes Photon bei einer Photonenenergie von 20 keV. Die Kurve für den würfelförmigen Kristall ist als durchgezogene Linie, die Platte mit der variierten Seite in Polarisationsrichtung (Platte B) gepunktet, die Platte mit der variierten Seite senkrecht zur Polarisationsrichtung (Platte A) gestrichelt, der Stab mit der variierten Seite in Polarisationsrichtung (Stab B) strichpunktet und der Stab mit der variierten Seite senkrecht zur Polarisationsrichtung (Stab A) mit  $\cdot\cdot-$  gezeichnet. Die verschiedenen Kristallformen sind in Abbildung 5.31 gezeigt.

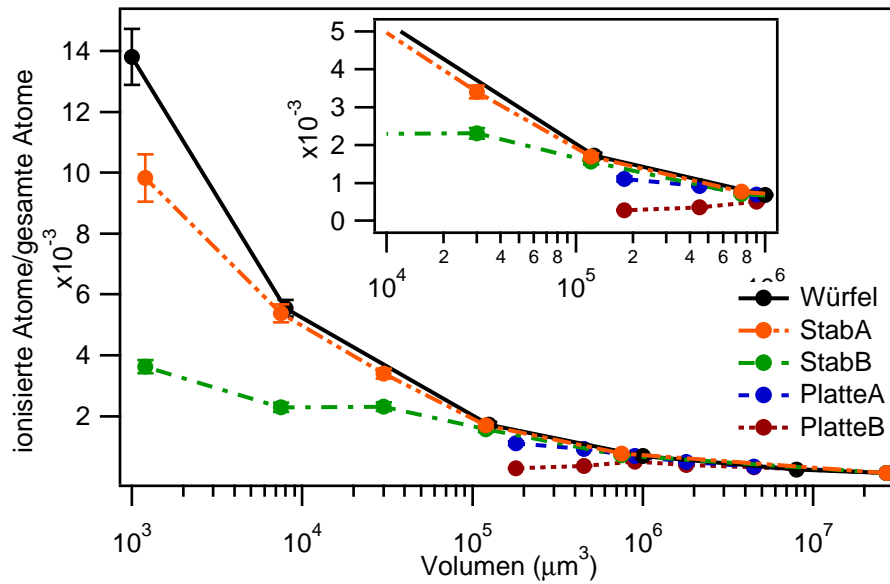


Abbildung 6.7: Intensitätsdatensammlung: Relative Anzahl ionisierter Atome in Abhängigkeit des Volumens für die maximale Auflösung von  $1,5 \text{ \AA}$  bei einer Energie von  $20 \text{ keV}$ . Die Kurve für den würfelförmigen Kristall ist als durchgezogene Linie, die Platte mit der variierten Seite in Polarisationsrichtung (Platte B) gepunktet, die Platte mit der variierten Seite senkrecht zur Polarisationsrichtung (Platte A) gestrichelt, der Stab mit der variierten Seite in Polarisationsrichtung (Stab B) strichpunktiert und der Stab mit der variierten Seite senkrecht zur Polarisationsrichtung (Stab A) mit  $\cdot\cdot-$  gezeichnet. Die verschiedenen Kristallformen sind in Abbildung 5.31 gezeigt.



zahl der erzeugten Ionen, Anregungen und Auger-Elektronen kleiner als bei einem Kristall mit Eisenatomen ist. Dies liegt an dem hohen inelastischen Wechselwirkungsquerschnitt der Eisenatome für Photonen und Elektronen und den damit verbundenen leicht höheren Absorptionskoeffizienten.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals systematisch und quantitativ Strahlenschäden an Proteinkristallen in Hinblick auf Photonenenergie, Kristallform, Kristallvolumen und dem Einfluss von Schweratomen theoretisch untersucht. Dafür wurden mittels Monte-Carlo-Simulationsrechnungen die primären Prozesse der Strahlenschädigung bei Röntgenstrukturuntersuchungen von Proteinkristallen betrachtet. Hierfür wurden aus bekannten makroskopischen Wechselwirkungsquerschnitten der Photonen und Elektronen mit Atomen die Schäden durch Prozesse unmittelbar nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung bestimmt. Die in dieser Arbeit angewendete Methode, welche in ein Computerprogramm (RADDAM) implementiert wurde, betrachtet die Wechselwirkungen der entstandenen Photo-, Compton- und Auger-Elektronen mit den Atomen des Kristalls. In Ermangelung realistischer, zur Verfügung stehender Wechselwirkungsquerschnitte für die untersuchten Moleküle wurden die bekannten Werte für freie Atome für die Berechnungen herangezogen. In den Simulationsrechnungen wurde die gesamte durch eine inelastische Photonenwechselwirkung ausgelöste Elektronenkaskade verfolgt, bis die Elektronen entweder eine Energie unter der niedrigsten Ionisierungsenergie erreicht haben oder sie den Kristall verlassen. Die bei diesen Prozessen entstehenden Photonen wurden auf die gleiche Weise behandelt. Die typischen Lebensdauern für die Elektronenkaskade, die sich aus diesem Abbruchkriterium ergeben, liegen bei maximal 1 ps. Da nur Prozesse auf diesen Zeitskalen betrachtet wurden, spielt die Temperatur des Kristalls keine Rolle. Weiterhin wurden die Atome in den Simulationsrechnungen auf ihren Positionen fixiert betrachtet. Dies entspricht Bedingungen wie bei einer Temperatur von 0 K, unter Vernachlässigung von Nullpunktsfluktuationen.

In der Literatur sind bis jetzt nur wenige theoretische Untersuchungen zu Strahlenschäden beschrieben. Vergleichbare Untersuchungen von Ziaja *et al.* [Zia01] liegen für die Elektronenkaskaden im Diamant vor, die durch

Auger-Elektronen ausgelöst werden. Die Anwendung der in der vorliegenden Arbeit angewendeten Methode auf Diamant ergab innerhalb der gemachten Näherungen vergleichbare Ergebnisse mit der Arbeit von Ziaja *et al.* [Zia01]. Beide Methoden zeigen einen ähnlichen Anstieg der Anzahl der Ionen mit der Energie des Auger-Elektrons und eine gute Übereinstimmung bei der mittleren Anzahl der Ionen in Abhängigkeit der Zeit nach der Entstehung des Auger-Elektrons.

Ein Vergleich der Anzahl der erzeugten Ionen nach einer inelastischen Photonenwechselwirkung als Maß für die Strahleneinwirkung im Diamant und in einem Proteinkristall (zum Beispiel Myoglobin) zeigt, dass Diamant als „Modellkristall“ nur mit Einschränkungen herangezogen werden kann. Die Anzahl erzeugter Ionen wird nach O’Neill *et al.* [O’N02] als besonders wichtig für den Schädigungsprozess erachtet. Diese Anzahl ist sehr ähnlich in beiden Kristallen, aber durch die höhere Dichte und dem daraus folgenden höheren Absorptionskoeffizienten ist die Anzahl der erzeugten Ionen für die gleiche Anzahl eingestrahelter Photonen im Diamant ungefähr doppelt so groß wie im Myoglobin. Da Diamant ein starres Gerüst aus kovalenten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zwischen den Atomen besitzt, ist das Verhalten unter Strahleneinwirkung vollständig unterschiedlich zu den nur sehr schwach gebundenen Proteinmolekülkristallen. Die einer inelastisch Photonenwechselwirkung nachfolgende Elektronenkaskade erzeugt in der Diamant-Bandstruktur eine große Anzahl von Elektronen-Loch-Paaren, die wieder rekombinieren können; das heißt, ein irreversibles Aufbrechen der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen findet kaum statt. Bei einem schwach gebundenen Molekülkristall hingegen werden viele inelastische Wechselwirkungen, die eine Ionisation eines Atoms hervorrufen, das irreversible Aufbrechen einer Bindung zur Folge haben. Wegen dieses unterschiedlichen Verhaltens sind die Untersuchungen von Ziaja wenig geeignet, Aussagen über Strahlenschäden in Proteinkristallen zu machen.

Eine genauere Betrachtung der Ergebnisse der Simulationsrechnungen am Protein Myoglobin ergab, dass, wie zu erwarten, die Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon nach einem photoelektrischen Effekt auf Grund der höheren Energie des Photoelektrons größer ist als nach einem Compton-Streuprozess. Mit der Photonenenergie steigt daher auch die Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon nach beiden Wechselwirkungen an. Wird daher die mittlere Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon betrachtet, spiegelt diese das relative Verhältnis der Wechselwirkungsquerschnitte wider. Bei leichten Atomen, aus denen Proteine bestehen, sinkt der Wechselwirkungsquerschnitt des photoelektrischen Effekts als Funktion der Energie im Röntgenstrahlungsbereich, während der des Compton-Streuprozesses nahezu

konstant bleibt. Die Simulationsrechnungen ergaben, dass die mittlere Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon ansteigt, bis sich im Mittel die relativen Verhältnisse der beiden inelastischen Wechselwirkungsquerschnitte von Compton-Streuung und photoelektrischen Effekt bei einer Photonenenergie von ungefähr 28,5 keV angleichen. Bei einer weiter ansteigenden Photonenenergie sinkt die Anzahl der erzeugten Ionen, bis der Compton-Streuprozess den fast alleinigen inelastischen Wechselwirkungsprozess darstellt.

Um einen direkten Zusammenhang mit Röntgenstrukturexperimenten herzustellen, ist das in dieser Arbeit benutzte Maß für Strahlenschäden, die Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon, ein experimentell schwer bestimmbares Kriterium. Aus diesem Grund wurde die Anzahl der Ionen bestimmt, die bei der Sammlung eines vollständigen Intensitätsdatensatzes mit einem mittleren Signifikanzlevel für die Intensität der Reflexe mit der höchsten räumlichen Auflösung von  $I/\sigma(I) = 3$  erzeugt wurde. Insgesamt wurde diese Berechnungen für vier verschiedene maximale Auflösungen zwischen 1 Å und 2,5 Å unter Zuhilfenahme von experimentellen Daten von Meents [Mee05] und der kinematischen Beugungstheorie durchgeführt. Zusätzlich wurde die Schädigung an Hand der erzeugten Ionen und Elektronen bei der Messung eines einzelnen Reflexes in dessen Maximum für verschiedene maximale Auflösungen betrachtet. Diese Berechnungen ergaben, dass die auf die gebeugten Reflexintensitäten normierten Strahlenschäden in Form von erzeugten Ionen in einem Photonenenergiebereich von 10 keV bis 40 keV sich maximal um 40% ändert. Die günstigste Photonenenergie für Myoglobin liegt bei ungefähr 30 keV.

Eine Verkleinerung des Kristallvolumens führt ab einer von der Energie der eingestrahnten Photonen abhängigen Kristallgröße zu einer Reduzierung der Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon, da unterhalb dieser Kristallgröße ein Teil der erzeugten Elektronen den Kristall verlassen können und keinen weiteren Schaden anrichten können. Bei höheren Energien der eingestrahnten Photonen beginnt die Reduzierung der Anzahl der erzeugten Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon aufgrund der mit der steigenden Elektronenenergie ansteigenden mittleren freien Weglänge bereits bei größeren Kristallvolumina.

Auch für die Volumen- oder Größenabhängigkeit der Schädigung in Form von erzeugten Ionen und Elektronen ist der Zusammenhang zum Experiment von Interesse. Daher wurden die gleichen Berechnungen wie bei der Energieabhängigkeit für Kristallgrößen zwischen 100 nm und 300  $\mu\text{m}$  Kantenlänge bei 20 keV Photonenenergie angestellt. Auch in diesem Fall wurde die Anzahl der erzeugten Ionen für eine Intensitätsdatensammlung und die Messung im Maximum eines Reflexes betrachtet. Für kleine Kristalle nimmt

auf der einen Seite das Gesamtstreuvermögen mit dem Volumen ab. Auf der anderen Seite reduzieren sich die spezifischen durch eine inelastische Photonenwechselwirkung ausgelösten Strahlenschäden durch entstehende Ionen bei sehr kleinen Kristallen. In Intensitätsdatensammlungen an Proteinkristallen bei einer Temperatur von 100 K und sehr intensiver Bestrahlung ist eine vollständige Zerstörung, die eine Auflösung des bestrahlten Kristalls bei Erwärmung auf Zimmertemperatur zur Folge hat, zu beobachten. Für die weiteren Betrachtungen wurde daher willkürlich eine Grenze für die maximale ertragbare Schädigung eines Kristalls bei tiefen Temperaturen von 10% ionisierter Atome angenommen. Unter dieser Annahme sollten maximale Auflösungen in einer Intensitätsdatensammlung für Myoglobin von bis zu 1 Å ab einer Kantenlänge von ungefähr 20  $\mu\text{m}$  und bis zu 2,5 Å bei 2  $\mu\text{m}$  erreichbar sein.

Da das Photoelektron bevorzugt in Richtung der Polarisierung des eingestrahlten Photons vom Atom emittiert wird, wurde der Einfluss der Polarisierung der eingestrahlten Röntgenphotonen auf die Strahlenschädigung an plattenförmigen und stabförmigen Kristallen untersucht. Die Untersuchungen wurden bei einer Photonenenergie von 20 keV durchgeführt. Bei dieser Energie stellt der photoelektrische Effekt die dominierende inelastische Wechselwirkung dar. In platten- und stabförmigen Kristallen, die in Polarisationsrichtung des Photons in ihrer Dimension eingeschränkt sind, wird die gleiche Anzahl an Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon erzeugt wie in einem würfelförmigen Kristall mit Kantenlängen, die der eingeschränkten Dimension entsprechen. Eine Einschränkung der Dimension des Kristalls in Richtung senkrecht zur Polarisations- und Einstrahlrichtung des Photons zeigt einen deutlich geringeren Rückgang bei der Anzahl der Ionen pro inelastisch wechselwirkendes Photon. Dieser Effekt bei deutlicher Reduktion der Kristallgröße in ein oder zwei Dimensionen ist für kleine Kristalle derart signifikant, dass plattenförmige Kristalle selbst für beliebige Orientierung bezüglich der Richtung der einfallenden Strahlung bei einer Intensitätsdatensammlung ein niedrigeres Verhältnis von Ionen zu der Gesamtzahl der Atome als würfelförmige Kristalle gleichen Volumens zeigen. Bei den stabförmigen Kristallen ist dies nur bei den kleinsten untersuchten Volumen für beliebige Orientierung der Fall.

Der Einfluss von schwereren Atomen auf die Strahlenschädigung wurde am Beispiel des Myoglobins mit und ohne Eisenatomen betrachtet. Wie erwartet, erhöhen Schweratome durch ihren größeren Wirkungsquerschnitt den Absorptionskoeffizienten und damit die Anzahl an erzeugten Ionen im Kristall. Die zwei Eisenatome in Myoglobin erhöhen die Anzahl an erzeugten Ionen um ungefähr 7%. Ein noch deutlicherer Effekt ist zum Beispiel für MAD-Experimente (Multiple wavelength anomalous dispersion)

an der Selen-K-Kante für die Aminosäure Selenomethionin in Proteinen zu erwarten.

Für ein weitergehendes Verständnis von Strahlenschäden in Proteinkristallen ist die Betrachtung der sekundären Effekte wie Radikalbildung, Rekombination und weiterer chemischer Prozesse notwendig. Für diese Betrachtungen müssen zusätzliche Annahmen über die Bindungen der Atome im Molekül gemacht werden, um zu entscheiden, welche Bindungen brechen und wo sich Rekombinationsmöglichkeiten ergeben. Die Ergebnisse dieser Arbeit stellen den Ausgangspunkt für derartige Untersuchungen dar. Diese stellen eine untere Grenze für den zu erwartenden Gesamtschaden dar, da durch chemische Prozesse in der Regel die Schädigung des Kristalls weiter steigen wird.

# Anhang A

## Simulationsdetails

### A.1 Zufallszahlen

Da eine Monte-Carlo-Simulation auf einen Algorithmus beruht, der physikalische Aussagen über statistische Prozesse mit Hilfe von zufällig verteilten Ausgangsparametern und zahlreichen Wiederholungen trifft, werden geeignete Zufallszahlen benötigt. Diese Zufallszahlen werden in dieser Arbeit computerunterstützt mit dem Pseudo-Zufallszahlengenerator *drand48* erzeugt. Er generiert eine Folge von Zahlen zwischen 0 und 1, die sich erst nach  $2^{48}$  Zahlen wiederholt. Daher kann während einer Simulationsrechnung davon ausgegangen werden, dass es sich bei den erzeugten Zahlen um Zufallszahlen handelt. Ein weiterer Vorteil von *drand48* ist die Möglichkeit, die Anfangszahl der Folge an die Startuhrzeit der Simulationsrechnung zu koppeln, um so einzelne Simulationsläufe unabhängig zu machen. Für Tests ist es allerdings auch möglich, dem Zufallszahlengenerator einen festen Startwert vorzugeben. Dies ist besonders sinnvoll um zu überprüfen, ob die Simulationsalgorithmen auf verschiedenen Computern gleiche Ergebnisse liefern.

## A.2 Programmstruktur

Einlesen der Benutzerangaben, wie der Filename des zu untersuchende Proteinkoordinatenfiles, der Name, unter dem die Simulationsrechnung gespeichert werden soll, und die Kantenlängen des Kristalls.



Einlesen der Koordinaten und Wechselwirkungsquerschnitte aus den Datenbanken (endl und pdb).



<b>Verfolgung des Photons</b>					
Bestimmung des Eintrittspunktes in den Kristall. Bestimmung der Eindringtiefe. Ist der Wechselwirkungspunkt im Kristall?					
ja		nein			
Bestimmung des Wechselwirkungspartners Bestimmung der Wechselwirkungsart		Ist es das erste Photon?			
		ja	nein		
Compton-Streuung	photoelektrischer Effekt	Hochsetzen des Zählers der nicht wechselwirkenden Photonen. Photonenverfolgung neu beginnen.	Berechnung des nächsten Photons. Beim letzten Photon beginnen mit der Verfolgung der Elektronen.		
Bestimmung der Elektronenenergie und des Winkels; Bestimmung der Photonenenergie und des Winkels. Verfolgung der Elektronen.	Bestimmung der Schale; Bestimmung der Elektronenenergie und des Winkels Gibt es Relaxationen?			ja	nein
				Ist es der Auger-Effekt?	Verfolgung der Elektronen
	ja			nein	



ja	nein
Bestimmung der Elektronenenergie und des Winkels. Simulation der Elektronen	Es ist ein Fluoreszenzphoton.
	Verfolgung des Photons durch Photonenprozedur





Verfolgung des Elektrons					
Einlesen der Daten des zu untersuchenden Elektrons. Bestimmung der mittleren freien Weglänge des Elektrons. Bestimmung des Fresnel-Radius. Bestimmung aller Atome im Zylindervolumen aus der mittleren freien Weglänge und des Fresnel-Radius. Bestimmung des lokalen makroskopischen Absorptionskoeffizienten. Bestimmung der Weglänge des Elektrons. Bestimmung der Atomart des Wechselwirkungspartners. Bestimmung des Atoms der Atomart, welches am dichtesten am berechneten Wechselwirkungspunkt liegt. Das Atom wird der neue Wechselwirkungspartner und seine Koordinaten beschreiben die Wechselwirkungsposition. Ist die Wechselwirkungsposition im Kristall?					
ja				nein	
Bestimmung der Wechselwirkungsart.				Verfolgung des nächsten Elektrons. Beim letzten Elektron Überprüfung auf neue Photonen und deren Verfolgung.	
Ionisation		Anregung	elastische Streuung		Bremsstrahlung
Bestimmung der Schale Bestimmung der Energie Gibt es Relaxationen?		Berechnung der neuen Energie des Elektrons.	Bestimmung der neuen Richtung.		Bestimmung der Energie des Photons und des Elektrons. Speichern des Photons.
ja	nein				
Ist es der Auger-Effekt?					
ja	nein				
Bestimmung der Energie und des Winkels	Es ist ein Fluoreszenzphoton. Speichern des Photons				
Ist die Energie des Elektrons höher als die niedrigste Ionisierungsenergie?					
ja		nein			
Weitere Verfolgung des Elektrons mit der Routine. Einstieg bei der Bestimmung der mittleren freien Weglänge mit der neuen Energie.		Gibt es noch weitere Elektronen?			
		ja	nein		
		Berechnung des nächsten Elektrons in der Verfolgungsprozedur der Elektronen	Überprüfung auf neue Photonen und deren Simulation.		

## Anhang B

# Wirkungsquerschnitte der Atome

Graphen der Wirkungsquerschnitte von Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Eisen für die Photonen und Elektronenwechselwirkungen. Die Graphen für Kohlenstoff sind in Abbildung 2.9 und Abbildung 2.13 zu sehen.

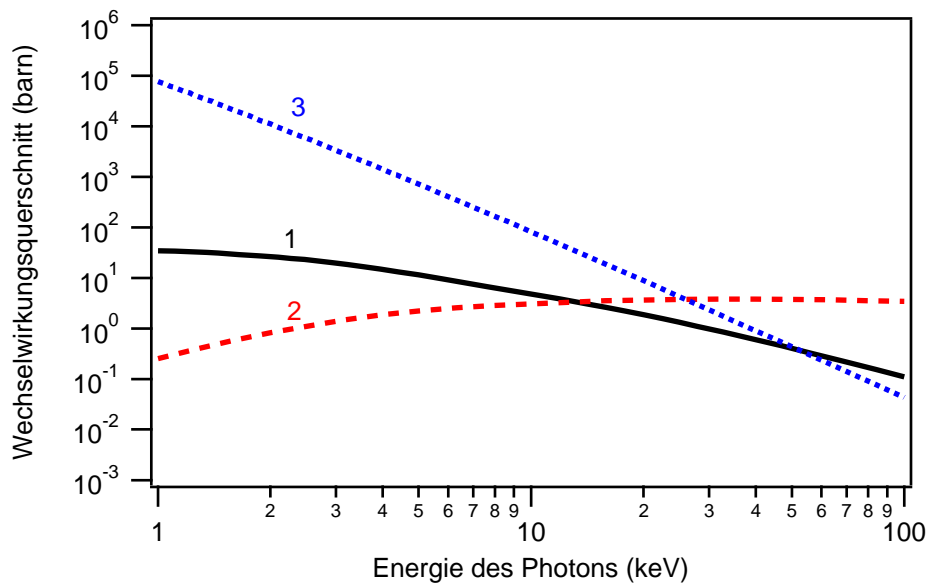


Abbildung B.1: Dargestellt ist der Photonenwechselwirkungsquerschnitt von Stickstoff unter Verwendung der Daten aus der EPDL Datenbank [Per94] im für diese Arbeit relevanten Energiebereich von 1 keV bis 100 keV. Die schwarze Kurve (1) stellt dabei den elastischen Wirkungsquerschnitt, die rote (2) den Compton-Streuquerschnitt und die blaue (3) den photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitt dar.

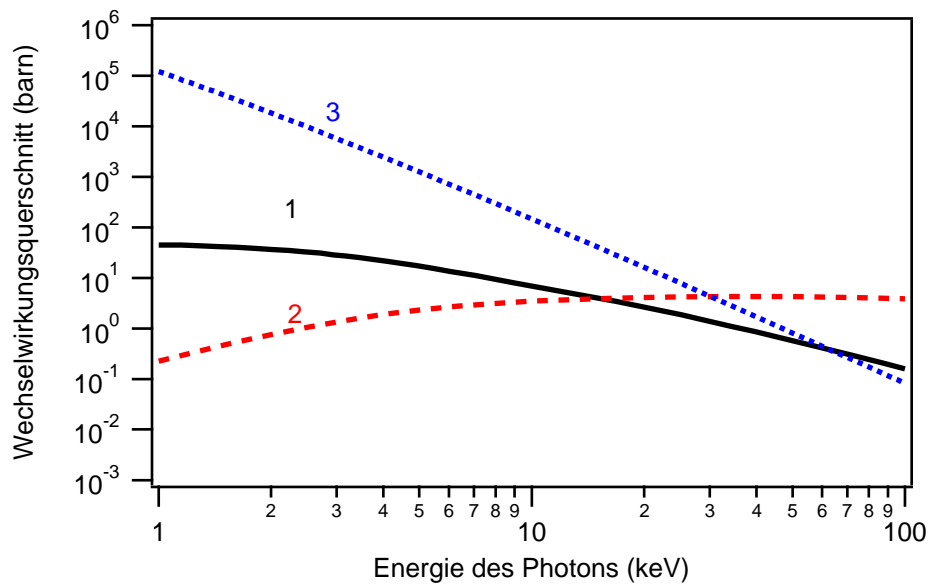


Abbildung B.2: Dargestellt ist der Photonenwechselwirkungsquerschnitt von Sauerstoff unter Verwendung der Daten aus der EPDL Datenbank [Per94] im für diese Arbeit relevanten Energiebereich von 1 keV bis 100 keV. Die schwarze Kurve (1) stellt dabei den elastischen Wirkungsquerschnitt, die rote (2) den Compton-Streuquerschnitt und die blaue (3) den photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitt dar.

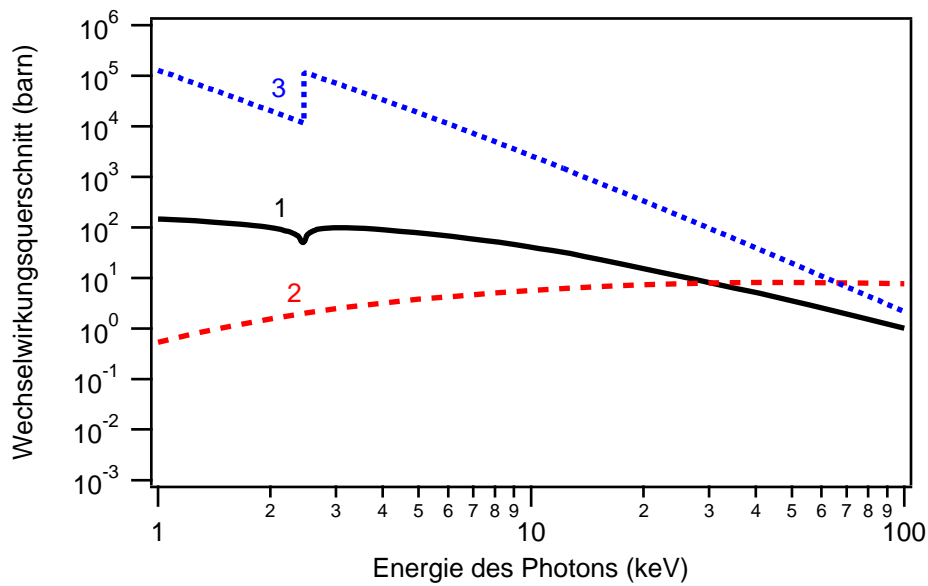


Abbildung B.3: Dargestellt ist der Photonenwechselwirkungsquerschnitt von Schwefel unter Verwendung der Daten aus der EPDL Datenbank [Per94] im für diese Arbeit relevanten Energiebereich von 1 keV bis 100 keV. Die schwarze Kurve (1) stellt dabei den elastischen Wirkungsquerschnitt, die rote (2) den Compton-Streuquerschnitt und die blaue (3) den photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitt dar.

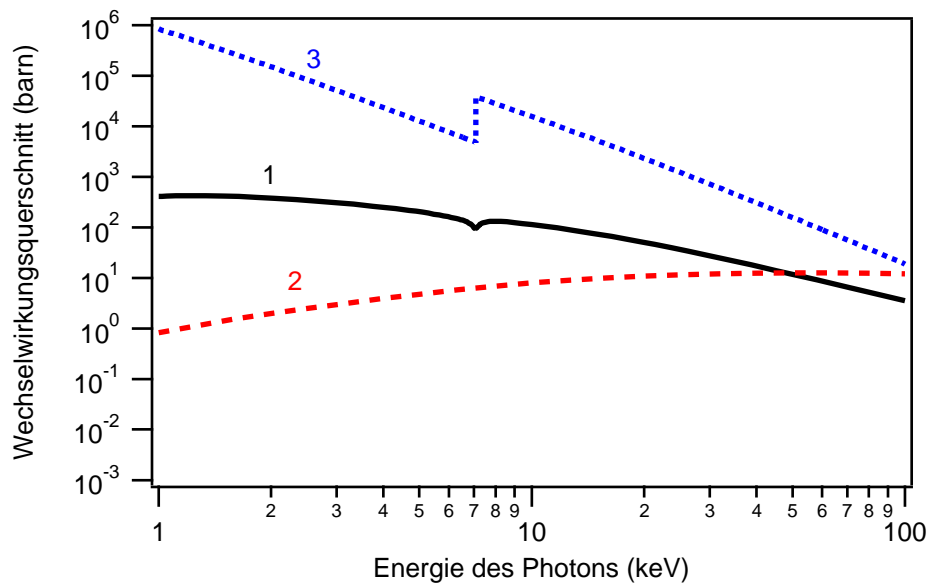


Abbildung B.4: Dargestellt ist der Photonenwechselwirkungsquerschnitt von Eisen unter Verwendung der Daten aus der EPDL Datenbank [Per94] im für diese Arbeit relevanten Energiebereich von 1 keV bis 100 keV. Die schwarze Kurve (1) stellt dabei den elastischen Wirkungsquerschnitt, die rote (2) den Compton-Streuquerschnitt und die blaue (3) den photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitt dar.

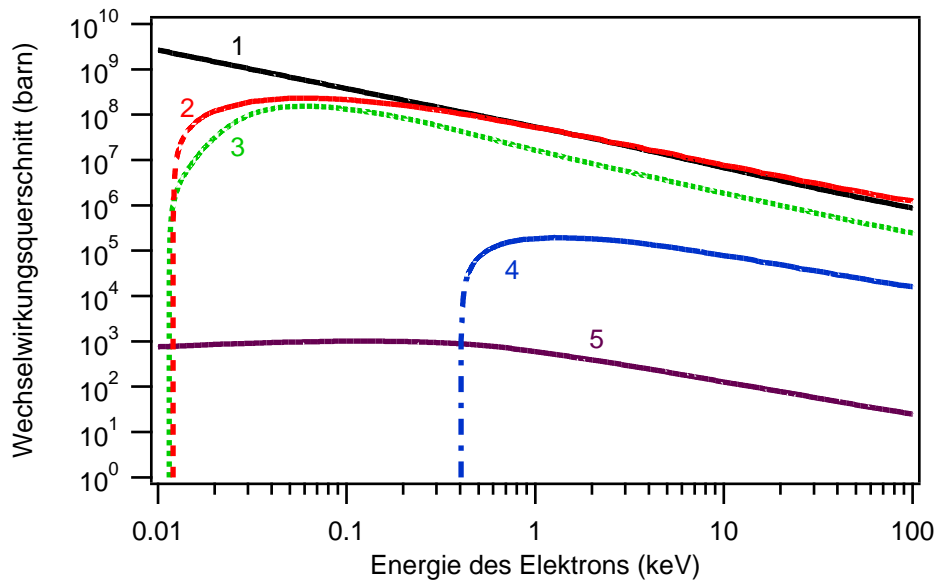


Abbildung B.5: Der Elektronenwechselwirkungsquerschnitt für Stickstoff mit Werten aus der EEDL Datenbank [Per94] im in den für die Simulationsrechnungen benutzten Energiebereich. Die Ionisationswirkungsquerschnitte sind für jede Schale einzeln aufgetragen. Die Daten liegen für Werte ab 10 eV vor. Bei der Ionisation sind als untere Grenze die Werte der niedrigsten Ionisierungsenergie gegeben, auch wenn der Wert kleiner als 10 eV ist. Die schwarze Kurve (1) zeigt den elastischen Streuquerschnitt, rot (2) ist der L-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt, grün (3) der Anregungswirkungsquerschnitt, blau (4) der K-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt und violett (5) der Bremsstrahlungswirkungsquerschnitt gezeichnet.

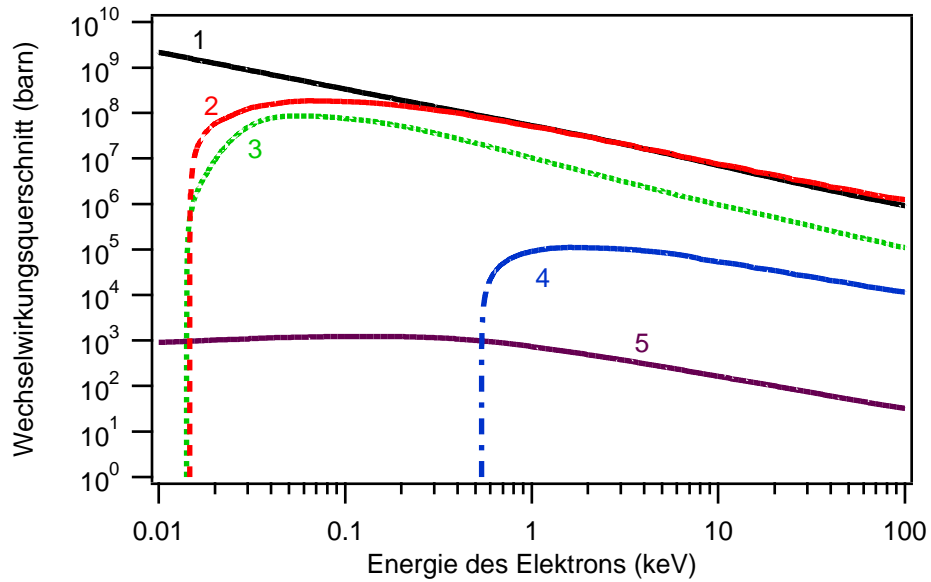


Abbildung B.6: Der Elektronenwechselwirkungsquerschnitt für Sauerstoff mit Werten aus der EEDL Datenbank [Per94] im in den für die Simulationsrechnungen benutzten Energiebereich. Die Ionisationswirkungsquerschnitte sind für jede Schale einzeln aufgetragen. Die Daten liegen für Werte ab 10 eV vor. Bei der Ionisation sind als untere Grenze die Werte der niedrigsten Ionisierungsenergie gegeben, auch wenn der Wert kleiner als 10 eV ist. Die schwarze Kurve (1) zeigt den elastischen Streuquerschnitt, rot (2) ist der L-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt, grün (3) der Anregungswirkungsquerschnitt, blau (4) der K-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt und violett (5) der Bremsstrahlungswirkungsquerschnitt gezeichnet.



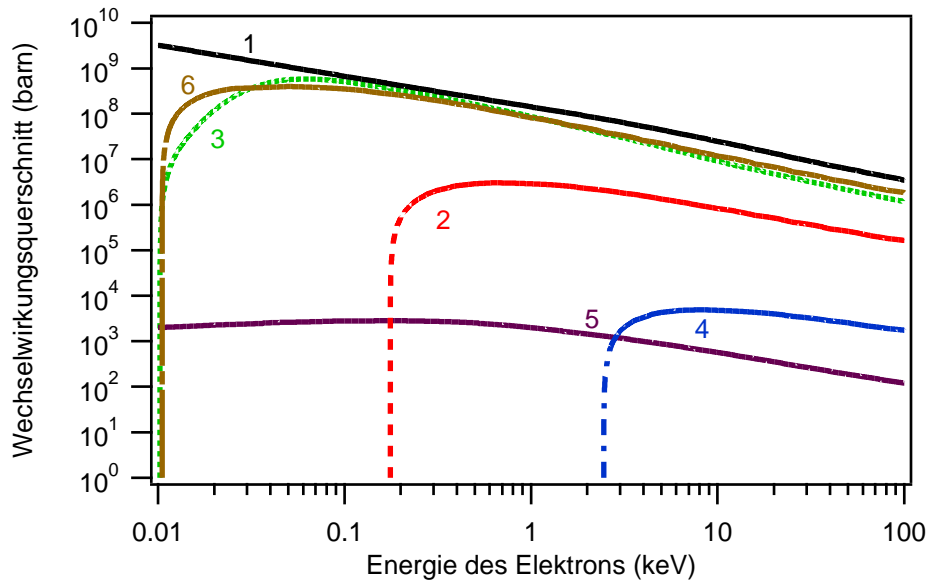


Abbildung B.7: Der Elektronenwechselwirkungsquerschnitt für Schwefel mit Werten aus der EEDL Datenbank [Per94] im in den für die Simulationsrechnungen benutzten Energiebereich. Die Ionisationswirkungsquerschnitte sind für jede Schale einzeln aufgetragen. Die Daten liegen für Werte ab 10 eV vor. Bei der Ionisation sind als untere Grenze die Werte der niedrigsten Ionisierungsenergie gegeben, auch wenn der Wert kleiner als 10 eV ist. Die schwarze Kurve (1) zeigt den elastischen Streuquerschnitt, rot (2) ist der L-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt, grün (3) der Anregungswirkungsquerschnitt, blau (4) der K-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt, violett (5) der Bremsstrahlungswirkungsquerschnitt und braun (6) der M-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt gezeichnet.

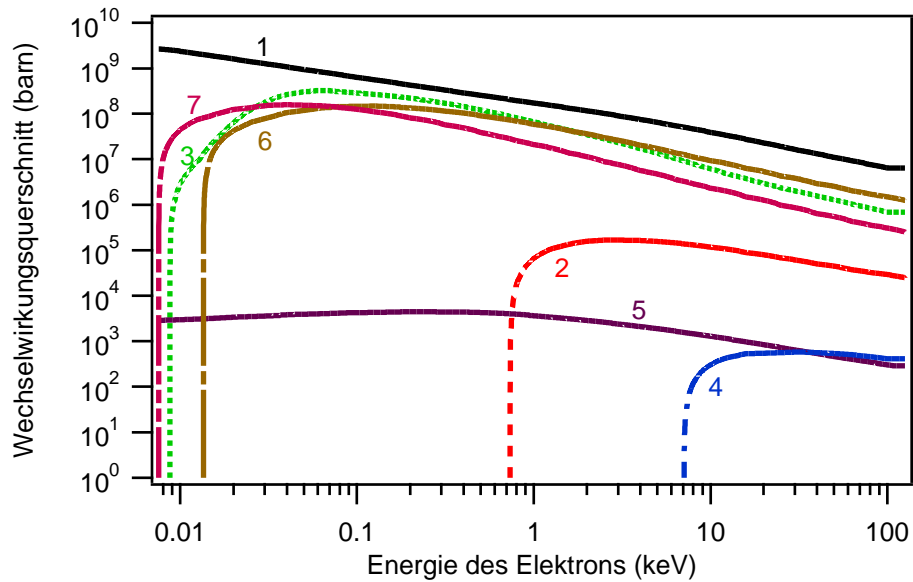


Abbildung B.8: Der Elektronenwechselwirkungsquerschnitt für Eisen mit Werten aus der EEDL Datenbank [Per94] im in den für die Simulationsrechnungen benutzten Energiebereich. Die Ionisationswirkungsquerschnitte sind für jede Schale einzeln aufgetragen. Die Daten liegen für Werte ab 10 eV vor. Bei der Ionisation sind als untere Grenze die Werte der niedrigsten Ionisierungsenergie gegeben, auch wenn der Wert kleiner als 10 eV ist. Die schwarze Kurve (1) zeigt den elastischen Streuquerschnitt, rot (2) ist der L-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt, grün (3) der Anregungswirkungsquerschnitt, blau (4) der K-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt, violett (5) der Bremsstrahlungswirkungsquerschnitt, braun (6) der M-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt und magenta (7) der N-Schalen-Ionisationswirkungsquerschnitt gezeichnet.

# Literaturverzeichnis

- [AN01] J. Als-Nielsen und D. McMorrow. *Elements of Modern X-Ray Physics*, Kap. Kinematical diffraction, S. 107. Wiley, 2001.
- [Ash90] J. C. Ashley. *Energy loss rate and inelastic mean free path of low-energy electrons and positrons in condensed matter*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **50**, 323 (1990).
- [Ash91] J. C. Ashley. *Energy-loss probability for electrons, positrons and protons in condensed matter*. J. Appl. Phys. **69**, 674 (1991).
- [Bou05] S. Boutet und I. K. Robinson. *Radiation driven collaps of protein crystals*. J. Synchrotron Rad. **13**, 1 (2005).
- [CCP94] *Collaborative Computational Project*, 1994.
- [Cre92] D. C. Creagh. *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kap. X-ray absorption spectra, S. 182. Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [Dad03] E. Dadson. *Is it jolly sad?* Acta Cryst. D **59**, 1958 (2003).
- [Dre99] J. Drenth. *Principles of Protein X-ray Crystallography*. Springer, 1999.
- [Erm75] S. M. Ermakov. *Die Monte-Carlo-Methode und verwandte Fragen*. Oldenbourg, 1975.
- [Eva58] R. D. Evans. *Compton effect*. In: S. Flügge, Hrsg., *Handbuch der Physik*, Vol. 34, S. 218. Springer Verlag, 1958.
- [Eva90] S. V. Evans und G. D. Brayer. *High-resolution study of three-dimensional structure of horse heart metmyoglobin*. Mol. Biol. **213**, 885 (1990).

- [Gar02] E. Garman und C. Nave. *Radiation damage to crystalline biological molecules: current view*. J. Synchrotron Rad. **9**, 327 (2002).
- [Gia94] C. Giacovazzo, H. L. Monaco und D. Viterbo. *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press, 1994.
- [Gon05] A. González, F. von Delft, R. C. Liddington und C. Bakolitsa. *Two-wavelength MAD phasing and radiation damage: a case study*. J. Synchrotron Rad. **12**, 276 (2005).
- [Hen90] R. Henderson. *Cryo-protection of protein crystals against radiation damage in electron and X-ray diffraction*. Proc. R. Soc. Lond. B **241**, 6 (1990).
- [Hen95] R. Henderson. *The potential and limitation of neutrons, electrons and X-rays for atomic resolution microscopy of unstained biological molecules*. Quarterly Reviews of Biophysik **28**, 171 (1995).
- [Hub75] J. H. Hubbell, Wm. J. Veigle, E. A. Brigg, R. T. Brown, D. T. Cromer und R. J. Howerton. *Atomic Form Factors, Incoherent Scattering Function and Photon Scattering Cross Section*. J. Phys. Chem. Ref. Data **4**, 471 (1975).
- [Kar88] P. Karlson. *Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler*. Georg Thieme Verlag, 13. Auflage, 1988.
- [Knu97] D. E. Knuth. *Seminumerical Algorithms: The art of computerprogramming*, Vol. 2. Addison-Wesley, 3. Auflage, 1997.
- [Mas92] E. N. Maslen. *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kap. X-ray absorption, S. 520. Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [Mee05] A. Meents. *Zum Einfluss magnetischer Felder auf das Wachstum und die Qualität von Proteinkristallen*. Dissertation, Universität Hamburg, 2005.
- [MK94] T. Mayer-Kuckuk. *Atomphysik*. B. G. Teubner, 4. Auflage, 1994.
- [Mül02] R. Müller, E. Weckert, J. Zellner und M. Drakopoulos. *Investigation of radiation-dose-induced changes in organic light-atom crystals by accurate d-spacing measurements*. J. Synchrotron Rad. **9**, 368 (2002).

- [Mur02] J. Murray und E. F. Garman. *Investigation of possible free-radical scavengers and metrics for radiation damage in protein cryocrystallography*. J. Synchrotron Rad. **9**, 347 (2002).
- [Mur04] J.W. Murray, E. F. Garman und R. B. Ravelli. *X-ray absorption by macromolecular crystals: the effects of wavelength and crystal composition on absorbed dose*. J. Appl. Cryst. **37**, 513 (2004).
- [Mur05] J. Murray, E. Rudiño-Piñera, R. L. Owen, M. Grninger, R. B. Ravelli und E. F. Garman. *Parameters affecting the X-ray dose absorbed by macromolecular crystals*. J. Synchrotron Rad. **12**, 268 (2005).
- [Nav05a] C. Nave und E. Garman. *Towards an understanding of radiation damage in cryocooled macromolecular crystals*. J. Synchrotron Rad. **12**, 257 (2005).
- [Nav05b] C. Nave und M. A. Hill. *Will reduced radiation damage occur with very small crystals?* J. Synchrotron Rad. **12**, 299 (2005).
- [Nor96] C. Nordling und J. Österman. *Physics Handbook for Science and Engineering*. Studentlitteratur, 5. Auflage, 1996.
- [O’N02] P. O’Neill, D. L. Stevens und E. F. Garman. *Physical and chemical consideration of damage induced in protein crystals by synchrotron radiation: a radiation chemical perspective*. J. Synchrotron Rad. **9**, 329 (2002).
- [pdb] *RCSB protein data bank*. [www.rcsb.org/pdb/](http://www.rcsb.org/pdb/).
- [Per91] S.T. Perkins, D.E. Cullen und S.M. Seltzer. *Tables and Graphs of Electron-Interaction Cross Sections from 10 eV to 100 GeV Derived from the LLNL Evaluated Electron Data Library (EEDL), Z = 1-100*, Vol. 31. Lawrence Livermore National Laboratory, 1991.
- [Per94] S. T. Perkins und D. E. Cullen. *ENDL Type Formats for the LLNL Evaluated Atomic Data Library, EADL, for the Evaluated Electron Data Library, EEDL, Evaluated Photon Data Library, EPDL*. University of California, Lawrence Livermore National Laboratory, 1994.
- [Per01] P. Persson, S. Lunell, A. Szöke, B. Ziaja und J. Hajdu. *Shake-up and shake-off excitations with associated electron losses in X-ray studies of proteins*. Phys. Rev. B **10**, 2480 (2001).

- [Pow00] C. J. Powell und A. Jablonski. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg; MD, 1.1 Auflage, 2000.
- [Rav02] R. B. G. Ravelli, P. Theveneau, S. McSweeney und M. Caffrey. *Unit-cell volume change as a metric of radiation damage in crystals of macromolecules*. *J. Synchrotron Rad.* **9**, 355 (2002).
- [Sam82] J. A. R. Samson. *Handbuch der Physik*, Vol. 31, Kap. Atomic Photoionisation, S. 123. Springer Verlag, 1982.
- [SB05] C. Schulze-Briese, A. Wagner, T. Tomizaki und M. Oetiker. *Beam-size effects in radiation damage in insulin and thaumatin crystals*. *J. Synchrotron Rad.* **12**, 261 (2005).
- [Sch92] V. Schmidt. *Photoionisation of atoms using synchrotron radiation*. *Rep. Prog. Phys.* **55**, 1483 (1992).
- [Shr92] D. F. Shriver, P. W. Atkins und C.H. Langford. *Anorganische Chemie*. VCH, 1992.
- [Sta82] A. F. Starace. *Handbuch der Physik*, Vol. 31, Kap. Theory of Atomic Photoionisation, S. 1. Springer Verlag, 1982.
- [Tan88] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn. *Calculations of electron inelastic mean free path for 31 materials*. *Surf. Interface Anal.* **11**, 577 (1988).
- [Tan94] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn. *Calculations of electron inelastic mean free paths. V. data for 14 organic compounds over 50 -2000 eV range*. *Surf. Interface Anal.* **21**, 165 (1994).
- [Tim04] N. Timneanu, C. Caleman, J. Hajdu und D. van der Spoel. *Auger electron cascades in water and ice*. *J. Chemical Physics* **299**, 277 (2004).
- [Trz01] M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov und V. G. Yarzhevsky. *Photoelectron angular distribution parameters for elements  $Z=1$  To  $Z=54$  in the photoelectron energy range 100-5000 eV*. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **77**, 97 (2001).
- [Var00] I. A. Vartanyants und J. Zegenhagen. *Photoelectric scattering from an X-ray interference field*. *Solid State Commun.* **113**, 299 (2000).
- [vdS] D. van der Spoel. *Molecular dynamics simulation of water*.

- [vL60] M. von Laue. *Röntgenstrahlinterferenzen*, Kap. Lorentz-Faktoren, S. 189. Akademische Verlagsgesellschaft, 1960.
- [Vol90] K. P. C. Vollhardt. *Organische Chemie*. VCH, 1. Auflage, 1990.
- [War90] B. E. Warren. *X-Ray Diffraction*, Kap. The integrated intensity, S. 41. Dover Publications, 1990.
- [Wat69] H. C. Watson. *The stereochemistry of the protein myoglobin*. Prog. Stereochem. **4**, 299 (1969).
- [Wei02] M. Weik, J. Bergès, M. L. Raves, S. McSweeney P. Gros, I. Silman, J. L. Sussman, C. Housée-Levin und R. B. G. Ravelli. *Evidence for the formation of disulfide radicals in protein crystals upon X-ray irradiation*. J. Synchrotron Rad. **9**, 342 (2002).
- [Wei05] M. S. Weiss, S. Panjekar, C. Mueller-Dieckmann und P. A. Tucker. *On the influence of the incident photon energy on the radiation damage in crystalline biological samples*. J. Synchrotron Rad. **12**, 304 (2005).
- [Wöl81] E. R. Wölfel. *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*, Kap. Die Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallgittern (wellenkinematische Theorie), S. 50. Vieweg, 1981.
- [Woo99] M. M. Woolfson und G. J. Pert. *An Introduction to Computer Simulation*. Oxford University Press, 1999.
- [Zia01] B. Ziaja, D. van der Spoel, A. Szöke und J. Hajdu. *Auger-electron cascades in diamond and amorphous carbon*. Phys. Rev. B **64**, 214104 (2001).
- [Zia02] B. Ziaja, A. Szöke, D. van der Spoel und J. Hajdu. *Space-time evolution of electron cascades in diamond*. Phys. Rev. B **66**, 024116 (2002).

# Danksagung

Ich möchte allen danken, die für das erfolgreiche Gelingen dieser Arbeit einen Beitrag geleistet haben.

Insbesondere geht mein Dank an:

- Prof. Dr. Edgar Weckert für die Möglichkeit an diesem spannenden Thema zu arbeiten, für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit, dafür, dass er trotz PETRA III immer mehr als genug Zeit für Fragen und Diskussionen hatte, und für die Ideen und Ratschläge beim Programmieren
- Prof. Dr. Bernd Sonntag für die Übernahme des Zweitgutachtens der Dissertation, die Betreuung von Seiten der Universität Hamburg und die anregenden Diskussionen
- Prof. Dr. Wilfried Wurth für die Übernahme des Zweitgutachtens der Disputation
- Prof. Dr. Jochen R. Schneider für die Einstellung am HASYLAB, in dessen Rahmen diese Arbeit möglich war und für die Ermöglichung des Besuches so vieler interessanter Tagungen
- Dr. Ivan Vartanians für die zahlreichen Diskussionen und die Unterstützung in theoretischen Fragen
- Prof. Dr. Christian Schroer für die hilfreichen Diskussionen über C und Physik
- Dr. Beata Ziaja-Motyka für die Diskussionen über ihre Arbeit zu den Strahlenschäden am Diamant
- Dr. Christian Brinkmann, Sebastian Dochow, Jan Flügge, Simone K. J. Johnas, Dr. Daniel Lübbert, Dr. Alke Meents, Bernd Reime, Prof. Dr. Christian Schroer, Andreas Schropp, Dr. Ivan Vartanians, Dr. Beate Ziaja-Motyka und Dr. Alexsej Zozulya für die nette Zusammenarbeit in der Arbeitsgruppe



- Den Mitarbeitern des HASYLAB und EMBL für das nette Arbeitsklima und die Diskussionen
- Dr. Daniel Lübbert und Dr. Alke Meents für die Möglichkeit die experimentelle Seite kennen zu lernen und so ein paar Erfahrungen zu gewinnen.
- Allen Korrekturlesern dieser Arbeit
- Meiner Familie und besonders Carsten für ihre Unterstützung