



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**28.10.2015 Patentblatt 2015/44**

(51) Int Cl.:  
**H01J 49/04 (2006.01) H05G 2/00 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **15001082.5**

(22) Anmeldetag: **15.04.2015**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**MA**

(72) Erfinder:  
• **Faubel, Manfred**  
**37077 Göttingen (DE)**  
• **Figul, Stephan**  
**37077 Göttingen (DE)**

(74) Vertreter: **v. Bezold & Partner Patentanwälte - PartG mbB**  
**Akademiestraße 7**  
**80799 München (DE)**

(30) Priorität: **25.04.2014 DE 102014006063**

(71) Anmelder: **Microliquids GmbH**  
**37077 Göttingen (DE)**

(54) **STRAHLERZEUGUNGSVORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG EINES FLÜSSIGKEITSSTRAHLS**

(57) Eine Strahlerzeugungsvorrichtung (100), die zur Erzeugung eines Flüssigkeitsstrahls (1) eingerichtet ist, umfasst eine Vakuumkammer (10), eine Düseneinrichtung (20) mit mindestens einer Düse (21, 22), die zum Flüssigkeitsaustritt in die Vakuumkammer (10) und zur Erzeugung des Flüssigkeitsstrahls (1) angeordnet ist, eine Flüssigkeitszufuhreinrichtung (30), die ein Flüssigkeitsreservoir (31) und eine erste Pumpe (32) umfasst und mit der Düseneinrichtung (20) gekoppelt ist, eine Auffangeinrichtung (40), die ein Auffanggefäß (41) mit einer Eintrittsöffnung (42) umfasst, die zum Auffangen des Flüssigkeitsstrahls (1) in der Vakuumkammer (10) angeordnet ist, und - eine Rückgewinnungseinrichtung (50), die für eine Rückgewinnung der aufgefangenen Flüssigkeit aus dem Auffanggefäß (41) angeordnet ist, wobei die Rückgewinnungseinrichtung (50) eine zweite Pumpe (52) umfasst, die zwischen dem Auffanggefäß (41) und dem Flüssigkeitsreservoir (31) angeordnet und zum Transport der aufgefangenen Flüssigkeit direkt in die Flüssigkeitszufuhreinrichtung (30) eingerichtet ist. Es wird auch ein Verfahren zur Erzeugung eines Flüssigkeitsstrahls (1) mit der Strahlerzeugungsvorrichtung (100) beschrieben.

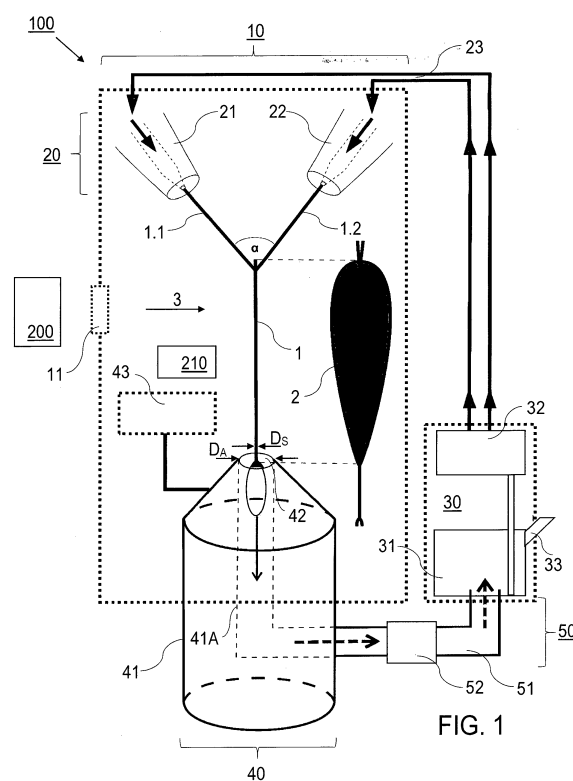


FIG. 1

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Strahlerzeugungsvorrichtung, die zur Erzeugung eines Flüssigkeitsstrahls in einer Vakuumumgebung eingerichtet ist, insbesondere eine Strahlerzeugungsvorrichtung zur Bereitstellung eines Targetmaterials in Gestalt eines kontinuierlichen oder intermittierenden Flüssigkeitsstrahls, z. B. für eine Wechselwirkung mit einer elektromagnetischen Bestrahlung, insbesondere Laser- oder Röntgenstrahlung, oder einer Teilchenbestrahlung. Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Erzeugung eines Flüssigkeitsstrahls, insbesondere mit der genannten Strahlerzeugungsvorrichtung. Anwendungen der Erfindung sind insbesondere bei der Bestrahlung von Flüssigkeiten mit elektromagnetischer Strahlung oder mit Teilchenstrahlung, zum Beispiel zur Untersuchung von Proben oder zur Erzeugung von kurzweiliger Strahlung gegeben.

**[0002]** Bei der Erläuterung des technischen Hintergrunds der Erfindung wird auf den folgenden Stand der Technik Bezug genommen:

- [1] A. Charvat et al. in "Rev. Sci. Instrum." Bd. 75, 2004, S. 1209 - 1218;
- [2] B. Winter et al. in "Chem. Rev." Bd. 106, 2006, S. 1176 - 1211;
- [3] WO 2004/110112 A;
- [4] B. A. M. Hansson et al. in "J. Phys. D: Appl. Phys." Bd. 37, 2004, S. 3233 - 3243;
- [5] L. Rymell et al. in "Optics Communications" Bd. 103, 1993, S. 105 - 110;
- [6] US 2011/0116604 A;
- [7] M. Faubel et al. in "Royal Soc. Chem." Edinburgh 1987, S. 133-136; und
- [8] US 2007/0158540 A.

**[0003]** Es ist allgemein bekannt, laminare Flüssigkeitsstrahlen als Targetmaterial, z. B. bei der Massenspektrometrie ([1]), der Photoelektronenspektroskopie ([2]) oder der Nanolithographie ([3]), Bestrahlungen mit Lasern und/oder anderen Strahlquellen für Photonen, Röntgenstrahlung oder Teilchenstrahlen auszusetzen. Als Flüssigkeit können nicht nur bei Raumtemperatur flüssige Substanzen wie Wasser oder Ethanol, sondern auch verflüssigte Metalle oder Gase verwendet werden. Die Bestrahlung kann vor ([4]) oder auch nach ([5]) dem Rayleigh'schen Zerfallspunkt des Flüssigkeitsstrahls in Strahlsegmente bzw. in eine Tröpfchenfolge auf die Flüssigkeit treffen. Typischerweise haben die Flüssigkeitsstrahlen einen Durchmesser von 0,002 mm bis 0,2 mm und Strömungsgeschwindigkeiten von bis zu mehreren hundert Metern pro Sekunde. Sind geringere Schichtdicken des Targetmaterials erwünscht, können mit Hilfe von zwei unter einem Winkel zusammengeführten, aufeinander prallenden Primärstrahlen schichtförmige Strömungsgebilde erzeugt werden [6], die wenigstens am Ort der Bestrahlung ein lokales Minimum des Krümmungsradius aufweisen.

**[0004]** M. Faubel et al. konnten erstmals im Jahr 1987 zeigen ([7]), dass auch im Vakuum (Umgebungsdruck kleiner als 1 bar) Flüssigkeitsstrahlen stabilisiert und bspw. Laserstrahlung ausgesetzt werden können. Wenn eine Flüssigkeit in eine Vakuumkammer eingebracht wird und die Flüssigkeit mindestens teilweise verdampft, steigt der Druck in der Vakuumkammer. Um einen dauerhaften, stabilen Betrieb des Flüssigkeitsstrahls bei niedrigem Druck zu gewährleisten, kann mit besonders starken Vakuumpumpen gearbeitet werden, die kontinuierlich Gase aus der Vakuumkammer entfernen. In diesem aufwändigen und kostenintensiven Fall kann die Flüssigkeit jedoch nicht wiederverwendet werden, da sie als Dampf abgepumpt wird.

**[0005]** Eine Wiederverwendung der Flüssigkeit ist jedoch häufig gewünscht, beispielsweise um den Verbrauch wertvoller Flüssigkeiten zu minimieren oder um ggf. eine wertvolle Probensubstanz in der Flüssigkeit zurückzugewinnen. Es wurde daher vorgeschlagen, die Flüssigkeit in einem Auffanggefäß in der Vakuumkammer zu sammeln [8]. Das Auffanggefäß erleichtert, den gewünschten Unterdruck in der Vakuumkammer aufrechtzuerhalten, und es ermöglicht zugleich eine kontinuierliche Rückgewinnung der Flüssigkeit aus der Vakuumkammer. Die herkömmliche Technik gemäß [8] hat jedoch den Nachteil, dass zur Rückgewinnung der Flüssigkeit aus der Vakuumkammer der Vakuumbetrieb unterbrochen werden muss, um das Auffanggefäß aus der Vakuumkammer zu entfernen oder um die Flüssigkeit aus dem Auffanggefäß zu entfernen. Des Weiteren ist eine Kühlung des Auffanggefäßes erforderlich, um den Dampfdruck der gesammelten Flüssigkeit zu reduzieren. Die Kühlung, z. B. mit flüssigem Stickstoff, stellt jedoch einen hohen Zusatzaufwand dar.

**[0006]** Die Aufgabe der Erfindung ist es, eine verbesserte Strahlerzeugungsvorrichtung und ein verbessertes Verfahren zur Erzeugung eines Flüssigkeitsstrahls bereitzustellen, mit denen Nachteile und Beschränkungen herkömmlicher Techniken vermieden werden. Die Strahlerzeugung soll insbesondere einen kontinuierlichen Betrieb der Strahlerzeugungsvorrichtung ohne eine Unterbrechung des Vakuums ermöglichen, einen vereinfachten Aufbau der Strahlerzeugungsvorrichtung ermöglichen und/oder Flüssigkeitsverluste minimieren.

**[0007]** Diese Aufgaben werden mit einer Strahlerzeugungsvorrichtung und einem Verfahren mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen und Anwendungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

**[0008]** Gemäß einem ersten Gesichtspunkt der Erfindung wird eine Strahlerzeugungsvorrichtung bereitgestellt, die zur Erzeugung eines Flüssigkeitsstrahls eingerichtet ist und eine Vakuumkammer, eine Düseneinrichtung mit mindestens einer Düse, eine Flüssigkeitszufuhrereinrichtung mit einem Flüssigkeitsreservoir und einer ersten Pumpe, und eine Auffangeinrichtung umfasst, die ein Auffanggefäß mit einer Eintrittsöffnung aufweist, die zum Auffangen des Flüssigkeitsstrahls in der Vakuum-

kammer angeordnet ist. Die mindestens eine Düse mündet in die Vakuumkammer. Die Flüssigkeitszufuhreinrichtung ist über mindestens eine Zufuhrleitung mit der mindestens einen Düse der Düseneinrichtung verbunden, so dass bei Betrieb der ersten Pumpe die Flüssigkeit über die mindestens eine Düse in die Vakuumkammer eingeführt wird und der Flüssigkeitsstrahl erzeugt wird. Zum Transport der Flüssigkeit zur Düseneinrichtung wird als erste Pumpe vorzugsweise eine Hochdruckpumpe, wie zum Beispiel eine HPLC-Pumpe, verwendet. Des Weiteren enthält die Strahlerzeugungsvorrichtung eine Rückgewinnungseinrichtung, die für eine Rückgewinnung der im Auffanggefäß gesammelten Flüssigkeit angeordnet ist. Gemäß der Erfindung umfasst die Rückgewinnungseinrichtung eine zweite Pumpe, mit der die Flüssigkeit vom Auffanggefäß direkt in die Flüssigkeitszufuhreinrichtung, insbesondere in das Flüssigkeitsreservoir, förderbar ist. Zwischen dem Auffanggefäß und dem Flüssigkeitsreservoir, das auch Vorratsgefäß genannt wird, ist eine Rückführleitung vorgesehen, welche die zweite Pumpe enthält.

**[0009]** Gemäß einem zweiten Gesichtspunkt der Erfindung wird ein Verfahren zur Erzeugung eines Flüssigkeitsstrahls, vorzugsweise mit der Strahlerzeugungsvorrichtung gemäß dem ersten Gesichtspunkt der Erfindung, bereitgestellt, bei dem die Flüssigkeit von der Flüssigkeitszufuhreinrichtung zu der Düseneinrichtung zugeführt wird, die Flüssigkeit aus der mindestens eine Düse in die Vakuumkammer austritt und den Flüssigkeitsstrahl, insbesondere einen laminaren und/oder einen schichtförmigen Flüssigkeitsstrahl bildet, der Flüssigkeitsstrahl im Auffanggefäß aufgenommen und die aufgenommene Flüssigkeit einer Rückgewinnung unterzogen wird. Gemäß der Erfindung umfasst die Rückgewinnung einen Transport der aufgenommenen Flüssigkeit vom Auffanggefäß über die zweite Pumpe unmittelbar in die Flüssigkeitszufuhreinrichtung. Vorzugsweise wird die Flüssigkeit mit der Flüssigkeitszufuhreinrichtung erneut der Düseneinrichtung zugeführt.

**[0010]** Vorteilhafterweise wird mit der Erfindung ein Kreislauf bereitgestellt, der eine Rückführung der aufgefundenen Flüssigkeit zur Düseneinrichtung im laufenden Betrieb ohne eine Unterbrechung des Vakuums ermöglicht. Flüssigkeitsverluste werden nahezu ausgeschlossen, da eine eventuelle Rückströmung von Flüssigkeitsdampf aus dem Auffanggefäß in die Vakuumkammer im Vergleich zur Flüssigkeitsströmung über die zweite Pumpe in die Flüssigkeitszufuhreinrichtung vernachlässigbar gering ist. Die mit dem Auffanggefäß, das auch als Flüssigkeitsfalle bezeichnet wird, gesammelte Flüssigkeit wird laufend oder mit vorbestimmten Betriebszyklen mit der zweiten Pumpe abgepumpt und zur Speisung der Strahlerzeugung an der Düseneinrichtung verwendet.

**[0011]** Ein besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass ein Flüssigkeitsstrahl, insbesondere ein schichtförmiges Strömungsgebilde, aus einem Flüssigkeitsvorratsvolumen kontinuierlich erzeugt werden kann, das im Vergleich zu dem bei herkömmlichen Techniken

erforderlichen Volumen erheblich vermindert ist. Bevorzugte Anwendungen ergeben sich daher, wenn die Flüssigkeit besonders wertvolle gelöste oder suspendierte Substanzen, wie zum Beispiel biologische Proben enthält, die nur in geringen Mengen verfügbar sind und/oder nur in bestimmten Grenzen verdünnt werden können. Vorteile ergeben sich daher insbesondere für analytische Untersuchungen, bei denen die Flüssigkeit mit einer darin enthaltenen Probe als Targetmaterial z. B. mit Röntgen- oder Laser-Strahlen bestrahlt wird, wie zum Beispiel für die Pump-Probe-Photospektroskopie oder Photoelektronenspektroskopie. Gemäß einer bevorzugten Anwendung der Erfindung umfasst daher das Verfahren zur Strahlerzeugung die kontinuierliche Erzeugung eines Flüssigkeitsstrahls, zum Beispiel mit einem schichtförmigen Strömungsgebilde, und die Bestrahlung des Flüssigkeitsstrahls mit elektromagnetischen Strahlen oder Teilchenstrahlen.

**[0012]** Vorteilhafterweise ist die Erfindung mit verschiedenen Flüssigkeiten anwendbar. Vorzugsweise umfasst die Flüssigkeit Wasser oder eine wässrige Lösung. Alternativ kann die Erfindung jedoch auch mit verflüssigten Substanzen, die bei Raumtemperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, oder mit verflüssigten Metallen, angewendet werden.

**[0013]** Der Typ der zweiten Pumpe der Strahlerzeugungsvorrichtung kann insbesondere in Abhängigkeit von der Anwendung der Strahlerzeugung und der verwendeten Flüssigkeit gewählt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst die zweite Pumpe eine Peristaltikpumpe (Schlauchquetschpumpe). Ein wichtiger Vorteil der Peristaltikpumpe besteht darin, dass sie einen zuverlässigen Flüssigkeitstransport über den Druckunterschied vom Unterdruck im Auffanggefäß (Druck unterhalb von 1 bar) zu einem erhöhten Druck in der Flüssigkeitszufuhreinrichtung, insbesondere zum Normaldruck (Luftdruck, Atmosphärendruck unter Normalbedingungen) ermöglicht. Die Peristaltikpumpe schließt gegenüber der Seite geringeren Druckes dicht ab, so dass sie sogar ein Vakuum aufbauen kann. Weitere Vorteile ergeben sich bei der Rückgewinnung von Flüssigkeiten, welche empfindliche Probenmoleküle enthalten. Mit der Peristaltikpumpe werden nur geringe Scherkräfte erzeugt, welche die Moleküle nicht zerstören können. Alternativ kann als zweite Pumpe der Strahlerzeugungsvorrichtung ein anderer Pumpentyp verwendet werden, wie z. B. eine (Mikro-)Kolbenspritzenpumpe oder eine Piezomembranpumpe.

**[0014]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die zweite Pumpe, insbesondere die Peristaltikpumpe, in Bezug auf die Vertikalrichtung (Gravitationsrichtung) auf gleicher Höhe wie das Flüssigkeitsreservoir der Flüssigkeitszufuhreinrichtung oder oberhalb des Flüssigkeitsreservoirs angeordnet. Vorzugsweise herrscht im Flüssigkeitsreservoir Normaldruck, so dass die von der zweiten Pumpe geförderte Flüssigkeit frei in das Flüssigkeitsreservoir fließen kann.

**[0015]** Das Auffanggefäß der Auffangeinrichtung kann

vollständig oder teilweise in der Vakuumkammer angeordnet sein. Zum Auffangen des Flüssigkeitsstrahls, z. B. nach einer Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Strahlung oder der Teilchenstrahlung genügt es, wenn eine Eintrittsöffnung des Auffanggefäßes in der Vakuumkammer angeordnet ist. Vorzugsweise wird der Flüssigkeitsstrahl in der Vakuumkammer sich in der Vertikalrichtung erstreckend erzeugt, so dass die Eintrittsöffnung vorzugsweise in einem unteren Bereich, zum Beispiel am Boden der Vakuumkammer vorgesehen ist. Die Umsetzung der Erfindung ist jedoch nicht auf eine vertikale Ausrichtung des Flüssigkeitsstrahls beschränkt. Alternativ kann der Flüssigkeitsstrahl auch horizontal oder anderweitig geneigt ausgerichtet sein.

**[0016]** Vorzugsweise wird der Innendurchmesser der Eintrittsöffnung in Abhängigkeit vom Außendurchmesser des Flüssigkeitsstrahls so gewählt, dass eine Rückströmung von Flüssigkeitsdampf vom Auffanggefäß in die Vakuumkammer minimiert wird. Besonders bevorzugt ist der Innendurchmesser der Eintrittsöffnung kleiner als der 10-fache, besonders bevorzugt der 5-fache Außendurchmesser des Flüssigkeitsstrahls. Der Außendurchmesser des Flüssigkeitsstrahls wird durch die Größe und Anordnung der mindestens einen Düse der Düseneinrichtung bestimmt. Vorteilhafterweise kann daher der Innendurchmesser der Eintrittsöffnung in Abhängigkeit von der Größe und Anordnung der mindestens einen Düse gewählt werden.

**[0017]** Ein weiterer Vorteil der Erfindung gegenüber herkömmlichen Techniken besteht darin, dass an die Form der Eintrittsöffnung keine besonderen Anforderungen gestellt werden. Die Eintrittsöffnung kann z. B. kreisförmig, elliptisch oder rechteckig sein. Ein Rückströmen von Flüssigkeitsdampf durch die Eintrittsöffnung kann aufgrund des Abtransports mit der Rückgewinnungseinrichtung nahezu vollständig verhindert werden, so dass auf die besondere Gestaltung der Eintrittsöffnung, die zum Beispiel in [8] beschrieben ist, und/oder die Bereitstellung einer Kühleinrichtung am Auffanggefäß verzichtet werden kann. Im Ergebnis kann die Gestalt des Auffanggefäßes in Abhängigkeit von der konkreten Anwendung der Erfindung, insbesondere in Abhängigkeit von den Platzverhältnissen frei gewählt werden. In der Praxis hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn das Auffanggefäß eine Zylinderform (Topfform) oder eine Schlauchform aufweist.

**[0018]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Strahlerzeugungsvorrichtung ohne eine Kühlung des Auffanggefäßes betrieben werden. Für spezielle Anwendungen der Erfindung kann es jedoch auch von Vorteil sein, wenn das Auffanggefäß gekühlt wird, um den Dampfdruck im Auffanggefäß zu reduzieren.

**[0019]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Auffanggefäß mit einer Heizeinrichtung ausgestattet. Besonders bevorzugt umfasst die Heizeinrichtung eine Wärmerohr-Heizeinrichtung (so genanntes "heat pipe"), mit der die Eintrittsöffnung

des Auffanggefäßes heizbar ist. Die Heizung der Eintrittsöffnung bietet den Vorteil, dass die Gefahr eines Ausfrierens der Flüssigkeit bei einem eventuellen Kontakt mit dem Rand der Eintrittsöffnung oder anderen Teilen des Auffanggefäßes und eine sich dabei ergebende Unterbrechung des Betriebs der Strahlerzeugungsvorrichtung vermieden wird. Vorzugsweise erfolgt eine Temperierung des Auffanggefäßes, insbesondere im Bereich der Eintrittsöffnung, auf eine Temperatur im Bereich von 0°C bis 250°C, insbesondere von 20°C bis 200°C, wie zum Beispiel von 40°C bis 150°C oder 60°C bis 120°C.

**[0020]** Die Wärmerohr-Heizeinrichtung umfasst vorzugsweise ein mit dem Auffanggefäß thermisch gekoppeltes Röhrchen aus einem nicht magnetischen Metall, insbesondere Kupfer, das von einem Heizmittel, zum Beispiel Öl oder Wasserdampf, durchströmt wird. Die Verwendung der Wärmerohr-Heizeinrichtung im Vergleich zu der zum Beispiel gemäß [8] vorgesehenen Widerstandsheizung den Vorteil, dass eine unbeabsichtigte Beeinflussung des Flüssigkeitsstrahls durch elektrische Felder vermieden wird.

**[0021]** Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung kann die Flüssigkeitszufuhreinrichtung mit einem Nachfüllanschluss ausgestattet sein. Der Nachfüllanschluss umfasst eine verschließbare Öffnung, durch die ein flüssiges Medium, z. B. die Flüssigkeit oder ein Lösungsmittel zum Verdünnen der Flüssigkeit, in das Flüssigkeitsreservoir eingefüllt werden kann. Vorteilhafterweise ermöglicht der Nachfüllanschluss, eventuelle Flüssigkeitsverluste beim Langzeitbetrieb der Strahlerzeugungsvorrichtung zu kompensieren und/oder die in der Strahlerzeugungsvorrichtung umlaufende Flüssigkeit zu variieren (zum Beispiel Verdünnung oder Lösungsmittelwechsel).

**[0022]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Flüssigkeitsstrahl in einer Vakuumumgebung mit einem Unterdruck gegenüber dem Normaldruck erzeugt. In der Vakuumkammer ist vorzugsweise ein Druck kleiner oder gleich 100 mbar, besonders bevorzugt kleiner oder gleich 10 mbar, wie zum Beispiel kleiner 6 mbar gegeben. Zur Aufrechterhaltung des Unterdrucks in der Vakuumkammer ist diese mit mindestens einer Vakuumpumpe, zum Beispiel mindestens einer Turbomolekularpumpe und/oder mindestens einer Kryopumpe ausgestattet, wobei vorzugsweise Drucke von rd.  $10^{-5}$  mbar erreicht werden können.

**[0023]** Die Düseneinrichtung der erfindungsgemäßen Strahlerzeugungsvorrichtung hat vorzugsweise eine einzige Düse, mit der der Flüssigkeitsstrahl erzeugt wird, oder eine Kombination von zwei Düsen, mit denen zwei zu einem schichtförmigen Strömungsgebilde kollidierende Primärstrahlen erzeugt werden, wie es zum Beispiel aus [6] bekannt ist.

**[0024]** Mit der einzelnen Düse wird ein einziger Flüssigkeitsstrahl in Vertikalrichtung, typischerweise mit einem kreisförmigen Querschnitt und einem Durchmesser kleiner als 2 mm, vorzugsweise geringer als 0,5 mm, besonders bevorzugt geringer als 0,1 mm, wie zum Beispiel

0,01 mm bis 0,1 mm, erzeugt.

**[0025]** Die Primärstrahlen werden vorzugsweise mit einem Winkel  $\alpha$  erzeugt, der im Bereich von  $1^\circ$  bis  $179^\circ$ , vorzugsweise  $10^\circ$  bis  $150^\circ$ , besonders bevorzugt  $15^\circ$  bis  $120^\circ$ , wie zum Beispiel  $20^\circ$  bis  $90^\circ$  gewählt ist. Vorteilhaft hat sich eine Strömungsgeschwindigkeit der Primärstrahlen im Bereich von 0,5 m/s bis 100 m/s, besonders bevorzugt 2 m/s bis 70 m/s, wie zum Beispiel 5 m/s bis 60 m/s oder 10 m/s bis 50 m/s erwiesen. Dabei ist der Durchmesser der Primärstrahlen vorzugsweise im Bereich von 0,01 mm bis 0,5 mm, besonders bevorzugt 0,05 mm bis 0,4 mm, wie zum Beispiel 0,02 mm bis 0,3 mm oder 0,03 mm bis 0,1 mm gewählt. Mit diesen Parametern lassen sich vorteilhafterweise schichtförmige Strömungsgebilde mit mindestens einem lokalen Krümmungsminimum erzeugen, die im weiteren Strahlverlauf nach der Bildung des schichtförmigen Strömungsgebildes eine Einschnürung aufweisen. Am Ort der Einschnürung kann der Durchmesser des Flüssigkeitsstrahls geringer als 2 mm, vorzugsweise geringer als 0,5 mm, besonders bevorzugt geringer als 0,1 mm, wie zum Beispiel 0,01 mm bis 0,1 mm sein. Besonders bevorzugt werden die Düsen der Düseneinrichtung und die Eintrittsöffnung des Auffanggefäßes so angeordnet, dass sich die Eintrittsöffnung am Ort der Einschnürung des Flüssigkeitsstrahls befindet.

**[0026]** Ein weiterer wichtiger Vorteil der Erfindung besteht darin, dass im Flüssigkeitsreservoir ein im Vergleich zum Druck in der Vakuumkammer erhöhter Druck, vorzugsweise Atmosphärendruck unter Normalbedingungen, gegeben ist. Damit werden der Transport der Flüssigkeit in das Flüssigkeitsreservoir und die Bereitstellung der Flüssigkeit an der Düseneinrichtung vereinfacht.

**[0027]** Gemäß der bevorzugten Anwendung der Erfindung bei der Bereitstellung eines Flüssigkeitsstrahls für eine Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung oder Teilchenstrahlung ist die Strahlerzeugungsvorrichtung vorzugsweise mit einer Bestrahlungseinrichtung ausgestattet. Die Bestrahlungseinrichtung umfasst zum Beispiel eine Röntgenquelle, eine Laserquelle oder eine Elektronenstrahlquelle. Die elektromagnetische Strahlung oder Teilchenstrahlung kann in der Vakuumkammer erzeugt und unmittelbar dem Flüssigkeitsstrahl zugeführt werden. Alternativ kann eine Einkopplung elektromagnetischer Strahlung von einer außerhalb der Vakuumkammer angeordneten Quelle in das Innere der Vakuumkammer vorgesehen sein.

**[0028]** Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung werden im Folgenden unter Bezug auf die beigefügte Zeichnung beschrieben. Es zeigt:

Figur 1 eine schematische Illustration bevorzugter Merkmale der erfindungsgemäßen Strahlerzeugung.

**[0029]** Merkmale bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Strahlerzeugungsvorrichtung und

des Verfahrens zur Erzeugung eines Flüssigkeitsstrahls werden unter beispielhaften Bezug auf die Strahlerzeugung mit zwei kollidierenden Primärstrahlen beschrieben. Es wird betont, dass die Umsetzung der Erfindung in der Praxis nicht auf diese Variante der Strahlerzeugung beschränkt, sondern entsprechend mit der Erzeugung des Flüssigkeitsstrahls mit einer einzigen Düse möglich ist. Des Weiteren wird betont, dass Figur 1 eine schematische Illustration ist, die insbesondere Merkmale der Rückgewinnungseinrichtung illustriert. Die konkrete Ausgestaltung der Strahlerzeugungsvorrichtung kann vom Fachmann in Abhängigkeit von der konkreten Anwendung der Erfindung gewählt werden, wie es beispielsweise von herkömmlichen Techniken bekannt ist.

**[0030]** Gemäß Figur 1 umfasst die Strahlerzeugungsvorrichtung 100 die Vakuumkammer 10, die Düseneinrichtung 20, die Flüssigkeitszufuhreinrichtung 30, die Auffangeinrichtung 40 und die Rückgewinnungseinrichtung 50. Schematisch sind auch eine Bestrahlungseinrichtung 200 und eine Detektoreinrichtung 210 gezeigt, die für bevorzugte Anwendungen der Erfindung mit der Strahlerzeugungsvorrichtung 100 gekoppelt sein können. Des Weiteren ist die Strahlerzeugungsvorrichtung 100 mit einer Steuereinrichtung und einer Sensoreinrichtung (nicht dargestellt) ausgestattet, um die Strahlerzeugung und die Rückgewinnung mit Sensoren zu überwachen und Betriebsparameter der Strahlerzeugungsvorrichtung und gegebenenfalls der Bestrahlungseinrichtung 200 und der Detektoreinrichtung 210 zu steuern.

**[0031]** Die Vakuumkammer 10 ist zum Beispiel ein Edelstahl-Rezipient, der mit einer Vakuumpumpe (nicht dargestellt) und einem Einkopplungsfenster 11, zum Beispiel zur Einkopplung von Laserstrahlung, ausgestattet ist. Die Vakuumkammer 10 ist für einen Betriebsdruck zum Beispiel unterhalb von 10 mbar ausgelegt.

**[0032]** Die Düseneinrichtung 20 umfasst zwei Düsen 21, 22, die in die Vakuumkammer 10 münden. Die Düsen 21, 22 sind über Hochdruck-Verbindungsleitungen 23 mit der Flüssigkeitszufuhreinrichtung 30 verbunden. Jede der Düsen 21, 22 hat eine axiale Strahlrichtung. Bei Beaufschlagung der Hochdruck-Verbindungsleitungen 23 mit der Flüssigkeit treten Primärstrahlen 1.1, 1.2 entlang der Strahlrichtungen aus den Düsen 21, 22 aus. Die Düsen 21, 22 sind so angeordnet, dass die Primärstrahlen 1.1, 1.2 mit der Vertikalrichtung den gleichen Winkel bilden und unter einem Winkel  $\alpha$  kollidieren. Bei der Kollision wird der Flüssigkeitsstrahl 1 gebildet, der sich in einer Ebene senkrecht zu der von den Primärstrahlen 1.1, 1.2 aufgespannten Ebene als flächiges Strömungsgebilde 2 (siehe schematische Draufsicht senkrecht zur Zeichenebene im eingefügten Teilbild von Figur 1) erstreckt. Das Strömungsgebilde 2 bildet einen Abschnitt des Flüssigkeitsstrahls 1 mit minimalem Krümmungsradius, der für eine besonders effektive Bestrahlung 3 mit der Bestrahlungseinrichtung 200 ausgelegt ist.

**[0033]** Die Flüssigkeitszufuhreinrichtung 30 umfasst ein Vorratsgefäß 31, das mit der ersten Pumpe 32 (Hochdruck-Pumpe) verbunden ist. Mit der ersten Pumpe 32

kann die Flüssigkeit aus dem Vorratsgefäß 31 über die Hochdruck-Verbindungsleitungen 23 zu den Düsen 21, 22 gepumpt werden. Die erste Pumpe 32 umfasst zum Beispiel eine HPLC-Pumpe, die zur Erzeugung eines Arbeitsdruckes in den Hochdruck-Verbindungsleitungen 23 von bis zu 50 MPa ausgelegt ist. Des Weiteren umfasst die Flüssigkeitszufuhreinrichtung 30 einen Nachfüllanschluss 33, über den flüssiges Medium, zum Beispiel die Flüssigkeit zur Erzeugung des Flüssigkeitsstrahls 1, zusätzliche Probensubstanz sind und/oder ein weiteres Lösungsmittel in das Vorratsgefäß 31 eingeführt werden können. Da in der Flüssigkeitszufuhreinrichtung 30, insbesondere im Vorratsgefäß 31 Normaldruck herrscht, kann der Nachfüllanschluss 33 eine einfache, verschleißbare Leitungskopplung umfassen.

**[0034]** Die Auffangeinrichtung 40 umfasst das Auffanggefäß 41 mit der Eintrittsöffnung 42 und der Wärmerohr-Heizeinrichtung 43. Das Auffanggefäß 41 hat zum Beispiel die Gestalt eines Hohlzylinders mit einem kegelförmigen Deckel, dessen offene Oberseite die Eintrittsöffnung 42 bildet. Das Auffanggefäß 41 ist vollständig oder teilweise in der Vakuumkammer 10 angeordnet, wobei mindestens die Eintrittsöffnung 42 im Inneren der Vakuumkammer 10 positioniert ist. Die Eintrittsöffnung 42 mit einem Durchmesser  $D_A$  von 0,05 mm bis 0,7 mm befindet sich in der verlängerten Strahlrichtung des Flüssigkeitsstrahls 1 an einer Position, an der das Strömungsgebilde 2 eine Einschnürung aufweist. Vorteilhafterweise hat der Flüssigkeitsstrahl 1 an der Position der Eintrittsöffnung 42 seinen minimalen Durchmesser  $D_S$ , der dem 1,5-fachen des Durchmessers der Primärstrahlen entspricht, was für Primärstrahlen von 0,01 mm bis 0,1 mm Werte zwischen 0,015 mm und 0,15 mm ergibt, so dass auch der Innendurchmesser der Eintrittsöffnung 42 minimiert werden kann. Im Auffanggefäß 41 ist ein Druck oberhalb von 6 mbar gegeben.

**[0035]** Das Auffanggefäß 41 ist aus einem nicht-magnetischen Material, zum Beispiel aus Kupfer, Titan, einem Kunststoff, insbesondere einem thermisch stabilen Kunststoff, oder Keramik hergestellt. Die Wärmerohr-Heizeinrichtung 43 umfasst einen Wärmerohr-Kreislauf und eine Heizquelle. Der Wärmerohr-Kreislauf wird zum Beispiel durch Kupfer-Röhrchen gebildet, die mit der Wand des Auffanggefäßes 41, vorzugsweise in der Umgebung der Eintrittsöffnung 42 fest verbunden sind. Als Heizmittel wird zum Beispiel ein Öl verwendet.

**[0036]** Die Rückgewinnungseinrichtung 50 umfasst eine Rückführleitung 51, die das Auffanggefäß 41 mit dem Vorratsgefäß 31 verbindet. Die Rückführleitung 51 enthält die zweite Pumpe 52, mit der Flüssigkeit vom Auffanggefäß 41 in das Vorratsgefäß 31 transportiert wird. Es wird beispielsweise eine Peristaltikpumpe 42 vom Typ MAXIFLOW (Hersteller: Lambda Instruments) verwendet.

**[0037]** Alternativ zu dem zylinderförmigen Auffanggefäß 41 kann ein schlauchförmiges Auffanggefäß 41 A (gestrichelt gezeigt) vorgesehen sein, dass direkt mit der Rückführungsleitung 51 verbunden ist. Bei dieser Aus-

führungsform der Erfindung sind die Auffangeinrichtung 40 und die Rückgewinnungseinrichtung 50 eine gemeinsame Baugruppe, umfassend einen biegsamen Schlauch oder ein Rohr, das sich von der Vakuumkammer 10 zur Flüssigkeitszufuhreinrichtung 30, insbesondere in das Flüssigkeitsreservoir 31 erstreckt und in das außerhalb der Vakuumkammer 10 die zweite Pumpe 52 integriert ist. Die Mündung des Schlauches oder Rohres auf Seiten der Vakuumkammer 10 bildet die Eintrittsöffnung 42 zur Aufnahme des Flüssigkeitsstrahls 1. Die aufgefangene Flüssigkeit wird durch den Schlauch oder das Rohr über die zweite Pumpe 52 direkt in das Vorratsgefäß 31 gepumpt.

**[0038]** In einer konkreten Anwendung ist die Strahlerzeugungsvorrichtung 100 für Photoelektronenspektroskopie-Untersuchungen an wässrigen Lösungen einer biologischen Probe ausgelegt. Die wässrige Lösung der biologischen Probe bildet die Flüssigkeit zur Erzeugung des Flüssigkeitsstrahls 1. Die Bestrahlungseinrichtung 200 umfasst eine Laserquelle, deren Strahlung durch das Einkopplungsfenster 11 in die Vakuumkammer 10 eingekoppelt und auf das Strömungsgebilde 2 des Flüssigkeitsstrahls 1 gerichtet wird. Mit der Detektoreinrichtung 210 werden die induzierten Photoelektronen detektiert und in an sich bekannter Weise ausgewertet. Der Flüssigkeitsstrahl 1 wird während des Betriebs der Strahlerzeugungsvorrichtung mit dem Auffanggefäß 41 aufgefangen und über die Rückführleitung 51 mittels der zweiten Pumpe 52 laufend oder intermittierend in das Flüssigkeitsreservoir 31 gepumpt, von dem die Flüssigkeit mit der ersten Pumpe 32 über die Hochdruck-Verbindungsleitungen 23 erneut zur Erzeugung des Flüssigkeitsstrahls 1 zu den Düsen 21, 22 geführt wird.

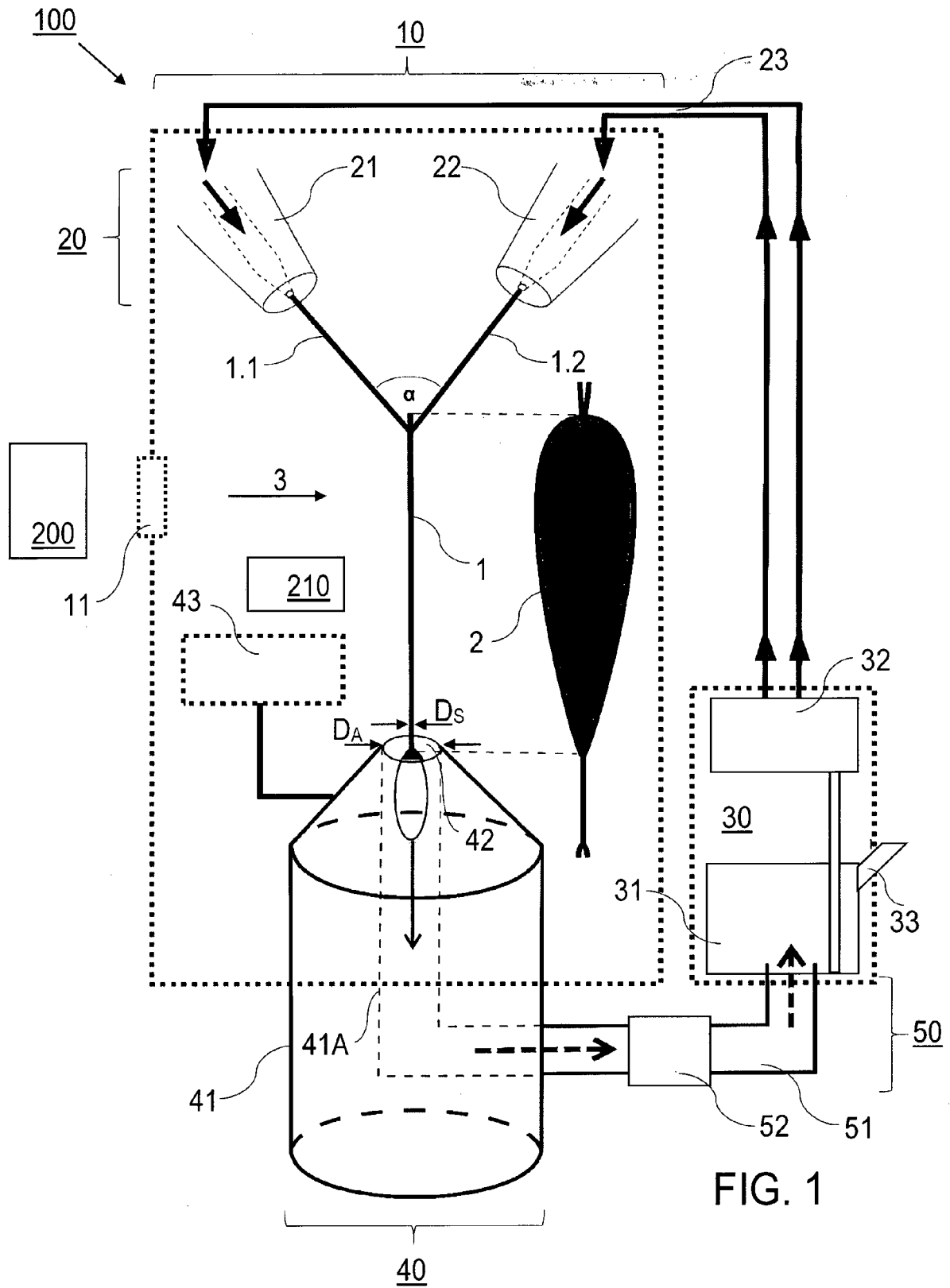
**[0039]** Die in der vorstehenden Beschreibung, der Zeichnung und den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in Kombination oder unter Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausgestaltungen von Bedeutung sein.

## Patentansprüche

1. Strahlerzeugungsvorrichtung (100), die zur Erzeugung eines Flüssigkeitsstrahls (1) eingerichtet ist, umfassend

- eine Vakuumkammer (10),
- eine Düseneinrichtung (20) mit mindestens einer Düse (21, 22), die zum Flüssigkeitsaustritt in die Vakuumkammer (10) und zur Erzeugung des Flüssigkeitsstrahls (1) angeordnet ist,
- eine Flüssigkeitszufuhreinrichtung (30), die ein Flüssigkeitsreservoir (31) und eine erste Pumpe (32) umfasst und mit der Düseneinrichtung (20) gekoppelt ist,
- eine Auffangeinrichtung (40), die ein Auffanggefäß (41) mit einer Eintrittsöffnung (42) um-

- fasst, die zum Auffangen des Flüssigkeitsstrahls (1) in der Vakuumkammer (10) angeordnet ist, und  
 - eine Rückgewinnungseinrichtung (50), die für eine Rückgewinnung der aufgefangenen Flüssigkeit aus dem Auffanggefäß (41) angeordnet ist,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
 - die Rückgewinnungseinrichtung (50) eine zweite Pumpe (52) umfasst, die zwischen dem Auffanggefäß (41) und dem Flüssigkeitsreservoir (31) angeordnet und zum Transport der aufgefangenen Flüssigkeit direkt in die Flüssigkeitszufuhreinrichtung (30) eingerichtet ist.
2. Strahlerzeugungsvorrichtung gemäß Anspruch 1, bei der - die zweite Pumpe (52) eine Peristaltikpumpe umfasst.
3. Strahlerzeugungsvorrichtung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der  
 - die zweite Pumpe (52) in Bezug auf die Gravitationsrichtung in gleicher Höhe oder oberhalb zum Flüssigkeitsreservoir (31) angeordnet ist.
4. Strahlerzeugungsvorrichtung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, mit mindestens einem der Merkmale  
 - ein Verhältnis eines Innendurchmessers ( $D_A$ ) der Eintrittsöffnung (42) zu einem Außendurchmesser ( $D_S$ ) des von der Düseneinrichtung (20) bereitgestellten Flüssigkeitsstrahls ( $D_A : D_S$ ) ist kleiner als 10, insbesondere kleiner als 5, und größer als 1, und  
 - das Auffanggefäß (41) hat eine Zylinder- oder Schlauchform.
5. Strahlerzeugungsvorrichtung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, mit mindestens einem der Merkmale  
 - das Auffanggefäß (41) ist mit einer Wärmerohr-Heizeinrichtung (43) verbunden ist, mit der die Eintrittsöffnung (42) temperierbar ist, und  
 - das Auffanggefäß (41) besteht aus einem nicht-magnetischen Material.
6. Strahlerzeugungsvorrichtung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der  
 - die Flüssigkeitszufuhreinrichtung (30) einen Nachfüllanschluss (33) aufweist, über den das Flüssigkeitsreservoir (31) mit einem flüssigen Medium, insbesondere der Flüssigkeit oder einem Lösungsmittel, nachgefüllt werden kann.
7. Strahlerzeugungsvorrichtung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die mit einer Bestrahlungseinrichtung (200) zur Beaufschlagung des Flüssigkeitsstrahls (1) mit elektromagnetischer Strahlung ausgestattet ist.
8. Verfahren zur Erzeugung eines Flüssigkeitsstrahls (1) mit einer Strahlerzeugungsvorrichtung (100) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend die Schritte  
 - Zufuhr einer Flüssigkeit von der Flüssigkeitszufuhreinrichtung (30) zu der Düseneinrichtung (20),  
 - Erzeugung des Flüssigkeitsstrahls (1) mit der Düseneinrichtung (20) in der Vakuumkammer (10),  
 - Auffangen des Flüssigkeitsstrahls (1) mit dem Auffanggefäß (41) der Auffangeinrichtung (40), und  
 - Rückgewinnung der aufgefangenen Flüssigkeit aus dem Auffanggefäß (41),  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
 - die Rückgewinnung einen Transport der aufgefangenen Flüssigkeit vom Auffanggefäß (41) mit der zweiten Pumpe (52) direkt in die Flüssigkeitszufuhreinrichtung (30) umfasst.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, bei dem  
 - die Eintrittsöffnung (42) des Auffanggefäßes (41) mit einer Wärmerohr-Heizeinrichtung (43) temperiert wird.
10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, bei dem  
 - ein flüssiges Medium, insbesondere die Flüssigkeit oder ein Lösungsmittel, über den Nachfüllanschluss (33) in das Flüssigkeitsreservoir (31) zugeführt wird.







## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 15 00 1082

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2010/112048 A1 (EXCILLUM AB [SE]; HEMBERG OSCAR [SE]; TUOHIMAA TOMI [SE]; OTENDAL MIKA) 7. Oktober 2010 (2010-10-07) * Abbildungen 1-3,5,6 * * Seite 1, Zeilen 2,3,26-29 * * Seite 2, Zeilen 2-6,14-22 * * Seite 3, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 24 * * Seite 6, Zeile 4 - Seite 7, Zeile 15 * * Seite 8, Zeile 18 - Seite 13, Zeile 31 * * Seite 15, Zeilen 4-23 * -----	1-6,8-10	INV. H01J49/04 H05G2/00
X	US 2002/015473 A1 (HERTZ HANS MARTIN [SE] ET AL) 7. Februar 2002 (2002-02-07) * Abbildung 1 * * Absätze [0010], [0015], [0022], [0025] - [0028], [0038] * -----	1-4,8	
X	US 2007/228298 A1 (KOMORI HIROSHI [JP] ET AL) 4. Oktober 2007 (2007-10-04) * Abbildungen 1,4b,5,8 * * Absätze [0040], [0042] - [0045], [0048], [0071] * -----	1,4,7,8	
A	US 2012/145930 A1 (KUWABARA HAJIME [JP] ET AL) 14. Juni 2012 (2012-06-14) * Abbildungen 3,4 * * Absätze [0031] - [0046], [0052], [0055] * -----	1-10	
A	WO 2010/083854 A1 (EXCILLUM AB [SE]; HERTZ HANS [SE]; HEMBERG OSCAR [SE]; TUOHIMAA TOMI [SE]) 29. Juli 2010 (2010-07-29) * Abbildung 4 * * Seite 1, Zeilen 2-4,12-20 * * Seite 13, Zeilen 3-23 * -----	5,9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>München</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>31. August 2015</b>	Prüfer <b>Giovanardi, Chiara</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 15 00 1082

31-08-2015

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010112048 A1	07-10-2010	CN 102369587 A	07-03-2012
		EP 2415065 A1	08-02-2012
		EP 2743963 A2	18-06-2014
		US 2012057680 A1	08-03-2012
		US 2014348302 A1	27-11-2014
		WO 2010112048 A1	07-10-2010
-----			
US 2002015473 A1	07-02-2002	KEINE	
-----			
US 2007228298 A1	04-10-2007	JP 4954584 B2	20-06-2012
		JP 2007273239 A	18-10-2007
		US 2007228298 A1	04-10-2007
		US 2012261596 A1	18-10-2012
		US 2014021376 A1	23-01-2014
-----			
US 2012145930 A1	14-06-2012	CN 102484937 A	30-05-2012
		EP 2475228 A1	11-07-2012
		JP 2011054376 A	17-03-2011
		KR 20120066002 A	21-06-2012
		TW 201130386 A	01-09-2011
		US 2012145930 A1	14-06-2012
		WO 2011027717 A1	10-03-2011
-----			
WO 2010083854 A1	29-07-2010	CN 102293061 A	21-12-2011
		EP 2389789 A1	30-11-2011
		JP 2012516002 A	12-07-2012
		KR 20110123751 A	15-11-2011
		US 2011317818 A1	29-12-2011
		WO 2010083854 A1	29-07-2010
-----			

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

## IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2004110112 A [0002]
- US 20110116604 A [0002]
- US 20070158540 A [0002]

### In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **A. CHARVAT et al.** *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, vol. 75, 1209-1218 [0002]
- **B. WINTER et al.** *Chem. Rev.*, 2006, vol. 106, 1176-1211 [0002]
- **B. A. M. HANSSON et al.** *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2004, vol. 37, 3233-3243 [0002]
- **L. RYMELL et al.** *Optics Communications*, 1993, vol. 103, 105-110 [0002]
- **M. FAUBEL et al.** *Royal Soc. Chem.*, 1987, 133-136 [0002]