

Kapitel 5

Lichtstreuung an freien Nanopartikeln

5.1 Experiment

5.1.1 Aerosolpräparation

Die Partikelpräparation erfolgte analog zu der bereits im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Methode. Verwendet wurden sphärische Siliciumdioxidpartikel mit den Durchmessern 150 nm, 200 nm und 250 nm. Die Durchmesser wurden einmal mit Hilfe von TEM-Aufnahmen analysiert, andererseits mit Hilfe des SMPS-Systems (siehe 4.1.1):

	150 nm	200 nm	250 nm
TEM-Aufnahmen	147 nm \pm 4,8%	188 nm \pm 4,2%	251 nm \pm 3,4%
SMPS-System	151 nm \pm 15 nm	202 nm \pm 15 nm	250 nm \pm 15 nm

Tab. 5.1: Partikel-Größenfeststellung mit unterschiedlichen Analysesystemen

Es zeigen sich starke Abweichungen bei der Ermittlung der genauen Partikelgröße. Diese Abweichungen sind in erster Linie darauf zurückzuführen, dass die Partikel im TEM eintrocknen und sich daher der Durchmesser reduziert. Im SMPS-System sind die Messzeiten relativ kurz, so dass die Partikel ihre ursprüngliche Größe beibehalten, jedoch ist die Messgenauigkeit im SMPS-System konstruktionsbedingt sehr begrenzt. Im Folgenden wird sich zeigen, dass die tatsächliche Größe der Partikel im Vakuum erheblich genauer aufgrund von Vergleichen mit theoretischen Rechnungen ermittelt werden kann.

5.1.2 Experimenteller Aufbau

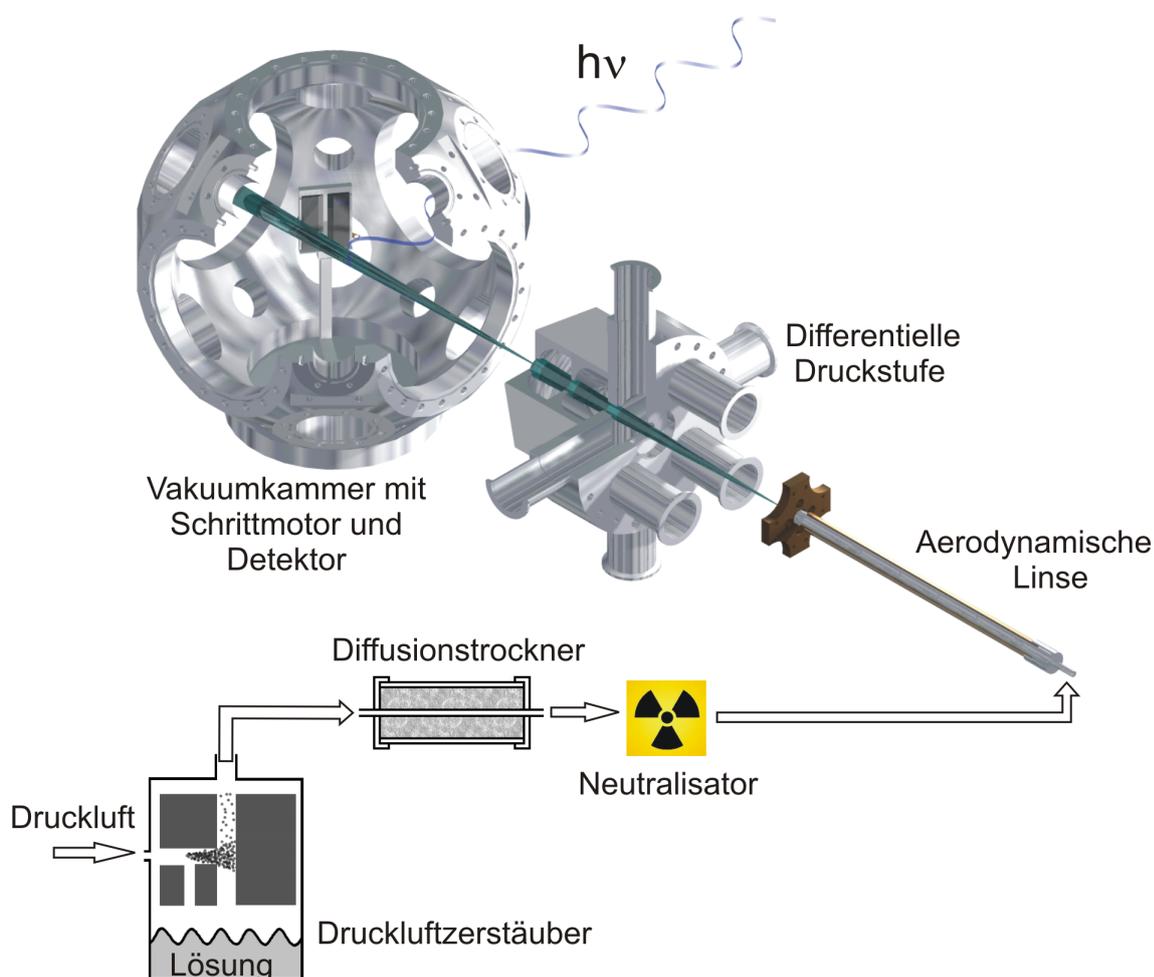


Abb. 5.1: Experimenteller Aufbau für Lichtstreuungsmessungen

Der experimentelle Aufbau ist vergleichbar mit dem Aufbau im vorangegangenen Kapitel. Die SiO_2 -Partikel werden durch einen Atomizer (TSI 3076) aus einer Ethanol-lösung versprüht, getrocknet (TSI 3062) und ladungsneutralisiert (TSI 3077). Die so erzeugten Aerosole werden durch eine aerodynamische Linse und ein dreistufiges Druckstufensystem in das Vakuum überführt. Da die Lichtstreuung an sphärischen Partikeln durch die Mie-theorie exakt beschrieben werden kann, finden lediglich vorgefertigte sphärische Partikel mit scharfer Größenverteilung Verwendung. Eine weitere Selektion über einen DMA kann für diese Probe unterbleiben, und somit treten auch keine weiteren Partikelverluste im DMA auf.

Die Nanopartikel werden nun mit monochromer, durchstimmbarer Synchrotronstrahlung beleuchtet und auf ihre optischen Eigenschaften bezüglich der eingestrahlten weichen Röntgenstrahlung untersucht. Die vertikalen Spaltbreiten des Strahlroh-

res wurden je nach Anwendung zwischen $6 \mu\text{m}$ bei Streumessungen unter kleinen Winkeln und $300 \mu\text{m}$ bei Streumessungen unter großen Streuwinkeln variiert.

Die Messungen wurden mit dem in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen schwenkbaren Photonendetektor aufgenommen.

Messteuerung

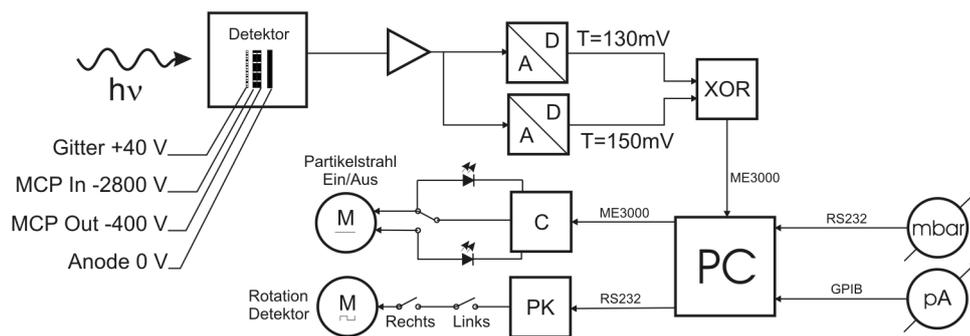


Abb. 5.2: Flussdiagramm der Ansteuerung bei Messungen zur Lichtstreuung

Zur Steuerung der Messungen wurde ein Labview-Programm entwickelt, welches es erlaubt, die meisten Funktionen zentral von einem Rechner aus zu bedienen.

Über die serielle Schnittstelle wird ein Schrittmotor angesteuert, welcher über eine Vakuumdurchführung mit dem Detektor verbunden ist. Der Schrittmotor setzt sich zusammen aus dem eigentlichen Schrittmotor (Vexta PK264AE-SG18) mit einem Getriebe das $0,1^\circ$ Schrittwinkel bei 3 Nm Haltelast erlaubt und einer elektronischen Ansteuerung (Trinamic TMC2130) . Die Welle für die Vakuumdurchführung ist über eine Wellenkupplung (Ruland Belflex) mit dem Motor verbunden, um Verkippungen auszugleichen. Zwei Anschlagsschalter bei 210° und -5° verhindern Kollisionen des Detektors mit anderen Bauteilen und eine Unterbrechung der Stromversorgungen des Detektors. Weiterhin dient einer der Anschlagsschalter als Referenzpunkt für die Winkeljustage.

Mit einer Multifunktions-Datenerfassungs-Karte (Meilhaus ME-3000) wird ein Gleichstrom-Getriebemotor (FTB 00-30, Übersetzung 916:1) angesteuert, welcher mit Hilfe einer Aluminiumplatte den Partikelstrahl im Vakuum blockiert oder freigibt. Eine Ansteuerelektronik regelt die Stromversorgung des Motors, so dass dieser stromfrei geschaltet wird, sobald die Aluminiumplatte gegen einen Anschlag fährt. Dies verhindert eine zu starke Wärmeentwicklung des Motors im Vakuum. Die Unterbrechung des Partikelstromes erfolgt etwa einen Zentimeter hinter dem Eintritt ins Vakuum.

Dies hat den Vorteil, dass das Trägergas weiterhin in das Vakuum eindringen kann, und die Variation der Messbedingungen klein gehalten wird.

Das Signal der Detektoranode wird mit einem Verstärker nachverstärkt und über ein 50 Ω -Kabel in zwei Diskriminatoren (CFDs) eingespeist. Die Diskriminatoren sind auf unterschiedliche Schwellwerte ($T=130$ mV bzw. 150 mV) eingestellt, und liefern für jeden Signalpuls einen TTL-Puls, welcher dann über eine Logic-Unit (Philips Scientific 752) XOR-verknüpft und über einen Zählerkanal der Multifunktions-Datenerfassungs-Karte im Messprogramm gezählt wird. Der Zähler der ME-3000-Karte hat eine Breite von 16 Bit, kann also 65536 Pulse zählen, und die Taktrate beträgt 6 MHz. Das 16 Bit-Limit kann durch häufiges Auslesen des Zählers egalisiert werden. Die Taktrate lässt sich aufgrund der Totzeit des Zählers nicht erhöhen, ist aber auch nicht der limitierende Faktor, da die minimale Pulslänge bei 250 ns liegt, also 4 MHz. Stellt man den CFD auf kürzere Pulse ein, so erhält man für jeden Eingangspuls mehrere Ausgangspulse, was die Statistik verfälscht. Es wurde bei den Experimenten darauf geachtet, einen Faktor 10 unter dem Zählratenlimit zu bleiben. Höhere Zählraten würden zu einer Sättigung führen.

Über eine GPIB-Schnittstelle erhält das Steuer- und Messprogramm Informationen über die Lichtintensität der Synchrotronstrahlung. Dazu wird der Photostrom am Refokussierspiegel des Strahlrohres mit einem Pikoamperemeter (Keithley 6514) gemessen, und steht anschließend zur Auswertung der Messdaten zur Verfügung.

Vier bis sechs Druckmessstellen werden zur Kontrolle des Hochvakuums und des Druckstufensystems eingesetzt. Alle Druckmessstellen werden über ein zentrales Steuergerät (Pfeiffer MaxiGauge) kontrolliert. Die gemessenen Drücke können über die serielle Schnittstelle vom Steuer- und Messcomputer registriert und überwacht werden, und bei Änderungen des Druckes kann eine entsprechende Alarmfunktion ausgelöst werden.

Zusätzlich kann die PartikelgröÙenselektion im DMA über eine serielle Verbindung mit dem elektrostatischen Klassifizierer erfolgen. In umgekehrter Richtung können Informationen über den Volumenfluss des Trägergases und weitere Daten wie z.B. die Polarität des DMA ermittelt werden.

5.2 PartikelgröÙenanalyse

Zur Ermittlung der PartikelgröÙenverteilung wurde der Partikelstrahl durch den Klassifizierer geleitet, und die Spannung am DMA stetig exponentiell gesteigert.

Der resultierende Partikelstrahl wurde in die Vakuumkammer überführt, und mittels Lichtstreuung unter 17° bei 85 eV detektiert. Eine anschließende Skalierung der zeitabhängigen Detektorzählrate auf den DMA-spannungs- und somit auch zeitabhängigen Durchmesser, den das SMPS-System liefert, führt auf die Graphen in Abb. 5.3.

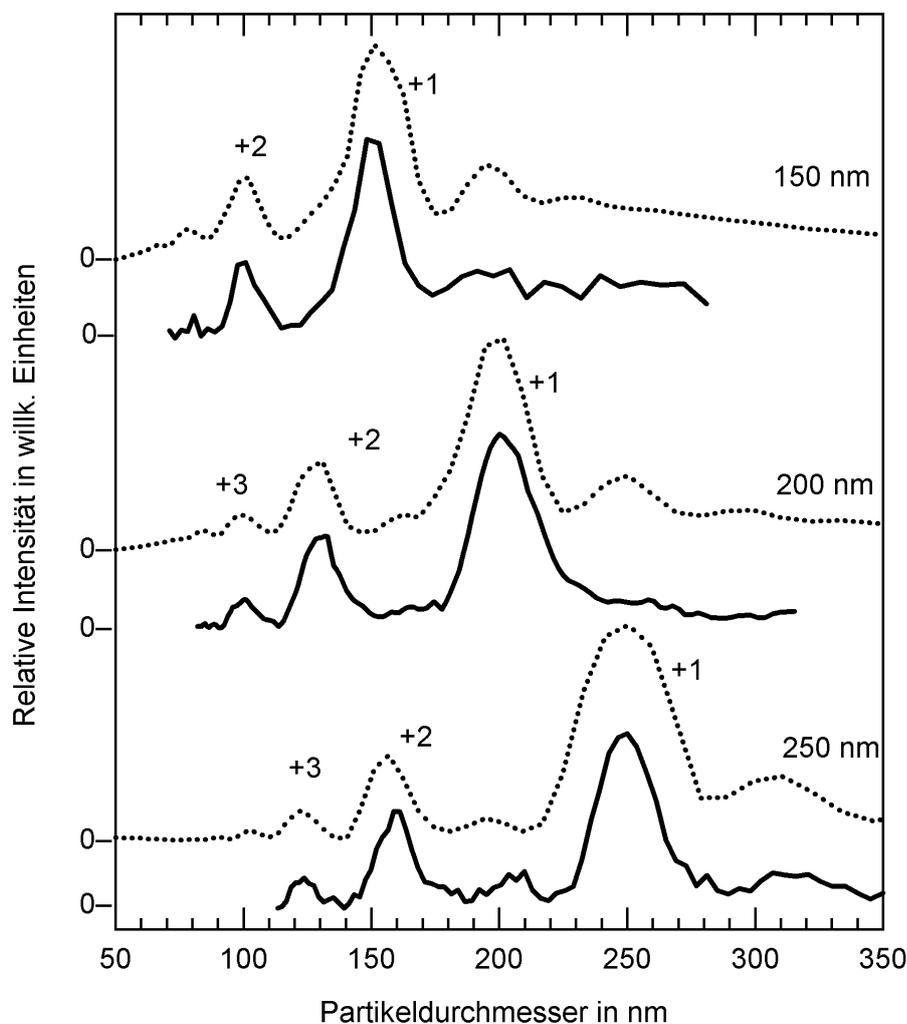


Abb. 5.3: Durch gestreute Synchrotronstrahlung ermittelte Größenverteilung im Vakuum für 150,200,250 nm-Partikel

Die Graphen wurden dabei auf eine einheitliche Intensität des Maximums skaliert und zum Teil fouriergeglättet. Man erkennt die bereits in Abschnitt 3.2.1 angesprochenen mehrfach geladenen Partikel bei den dort berechneten Partikeldurchmessern, sowie zum Teil aggregierte Partikel. In den gestrichelt eingezeichneten SMPS-Verteilungen sind deutlich mehr aggregierte Partikel sichtbar, als in den jeweils darunter dargestellten mittels Streuung von Synchrotronstrahlung ermittelten Verteilungen in der Vakuumkammer.

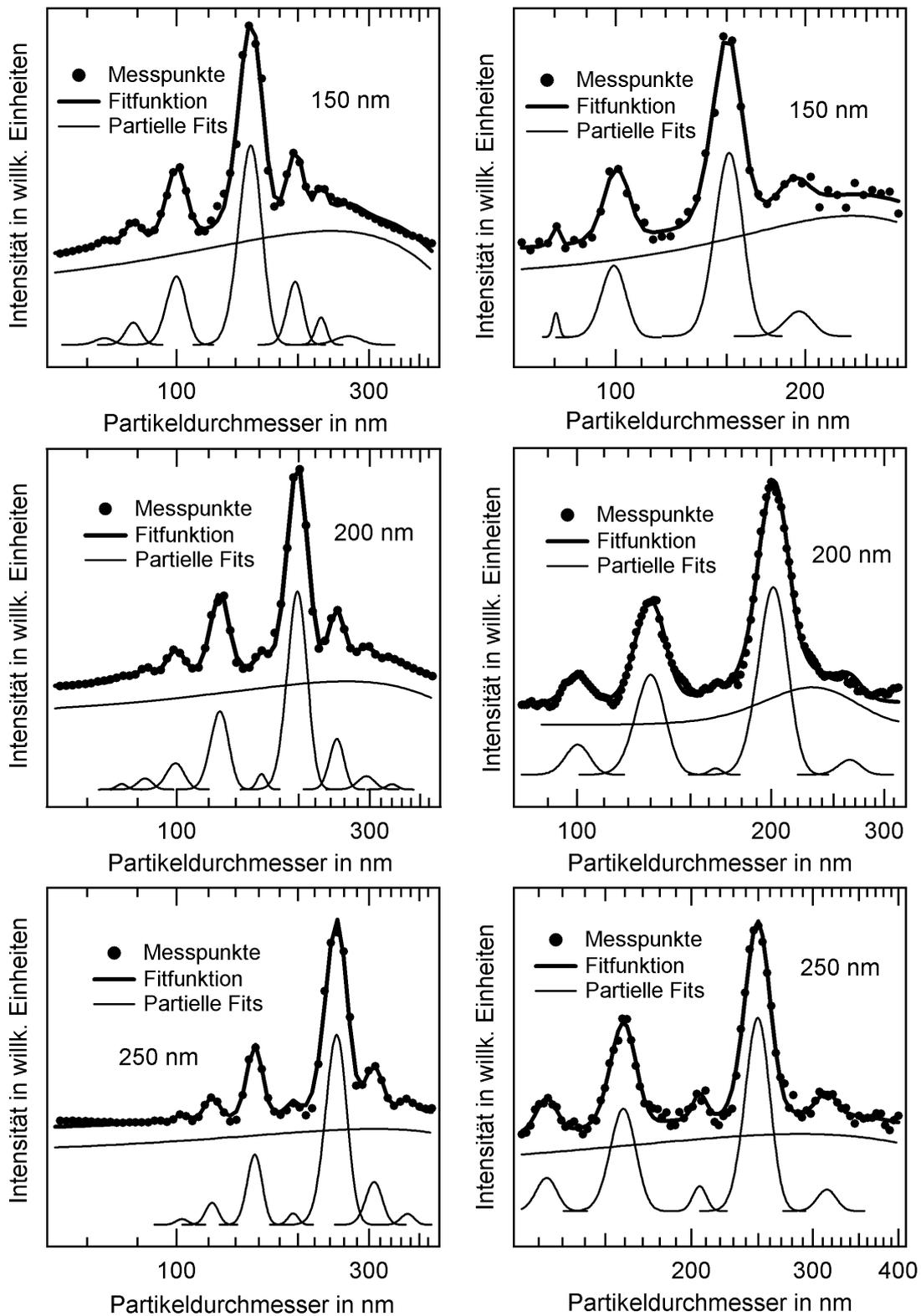


Abb. 5.4: Näherungen für die Partikelverteilungen; Links: SMPS-System; Rechts: Vakuumlichtstreuung unter 17°

Zur Feststellung des Anteils an Aggregaten in den Partikelverteilungen wurden die einzelnen Verteilungen unter Verwendung des Programmes Igor der Firma Wave-metrics mit einer Multipeak-Fitroutine angenähert. Es ergeben sich die in Abb. 5.4 dargestellten Funktionen. Die einzelnen Maxima lassen sich leicht mehrfach geladenen oder aggregierten Partikeln zuordnen. Zusätzlich ist in jeder Verteilung ein Untergrund vorhanden, der in erster Linie durch im Zuleitungssystem verbliebene Partikel entsteht. Insbesondere Partikel die sich in der Nähe einer Wand des Zuleitungssystems befinden haben eine kleinere Geschwindigkeit als zentrische Partikel, und verursachen während der kontinuierlichen Messung einen Untergrund.

Über eine Integralanalyse der einzelnen Maxima wurde das Verhältnis der Aggregate zu einzelnen Partikeln bestimmt und in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Partikelgröße	Einzelnes P.	Aggregat
150 nm SMPS	75%	25%
200 nm SMPS	79%	21%
250 nm SMPS	81%	19%
150 nm Vakuum	92%	8%
200 nm Vakuum	94%	6%
250 nm Vakuum	88%	12%

Tab. 5.2: Anteil von Aggregaten in der Partikeldistribution, gemessen bei Atmosphärendruck mit SMPS-System und im Vakuum unter 17° Streuwinkel

Durch einen Vergleich mit der Partikelverteilung, die im CPC aufgenommen wurde, wird offensichtlich, dass der Anteil der Aggregate im Vakuum wesentlich kleiner ist, als im SMPS-System. Dies ist in erster Linie auf die Transmissionsfunktion der aerodynamischen Linse zurückzuführen (vergl. Abb. 3.19), sowie auf die unterschiedliche Ladungsverteilung. Die Transmissionsfunktion des DMA berücksichtigt lediglich geladene Partikel, wohingegen durch die aerodynamische Linse auch die neutralen Partikel fokussiert werden. Neutrale Partikel bilden das Distributionsmaximum und da die Ladungskonzentration mit der Größe der Partikel abnimmt (siehe 3.2.1), besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass ein einzelnes Partikel elektrisch neutral ist, als ein Aggregat aus Partikeln. Sind in den neutralen Partikeln weniger Aggregate enthalten als in den geladenen Partikeln die vom DMA selektiert werden, so führt dieses bei Verwendung der aerodynamischen Linse ohne DMA zu einem prozentual geringeren Aggregatanteil.

Die aggregierten Partikel die die aerodynamische Linse durchqueren können sind, wie TEM-Auswertungen von mit dem Nanometer Aerosol Sammler deponierten Par-

tikeln gezeigt haben, zu über 90% Aggregate aus zwei Partikeln. Hier ergeben sich bei Lichtstreuung drei Möglichkeiten:

- Die Partikellängsachse ist 90° zur einfallenden Synchrotronstrahlung orientiert, dann tragen die beiden Einzelpartikel konstruktiv zur Lichtstreuung bei.
- Die Partikellängsachse ist parallel zur Ausbreitungsrichtung der Synchrotronstrahlung orientiert, dann ergibt sich Lichtstreuung wie an einem Einzelpartikel.
- Die Partikellängsachse ist beliebig anders orientiert, dann entsteht für jede Orientierung ein anderes Streumuster. Da die Orientierungen keine Vorzugsrichtung aufweisen, entsteht im Mittel ein diffuser Streuuntergrund.

In allen drei Fällen ist der Beitrag der Aggregate zum gestreuten Licht vernachlässigbar.

5.3 Energieabhängige Messungen

Aus den NEXAFS-Messungen an SiO_2 ergibt sich eine Resonanzstruktur zwischen 95 eV und 130 eV. Stellt man den Lichtstredetektor auf einen festen Wert ein und variiert die Photonenenergie, so sollte sich auch im Lichtstreupektrum eine Struktur in diesem Energiebereich abzeichnen.

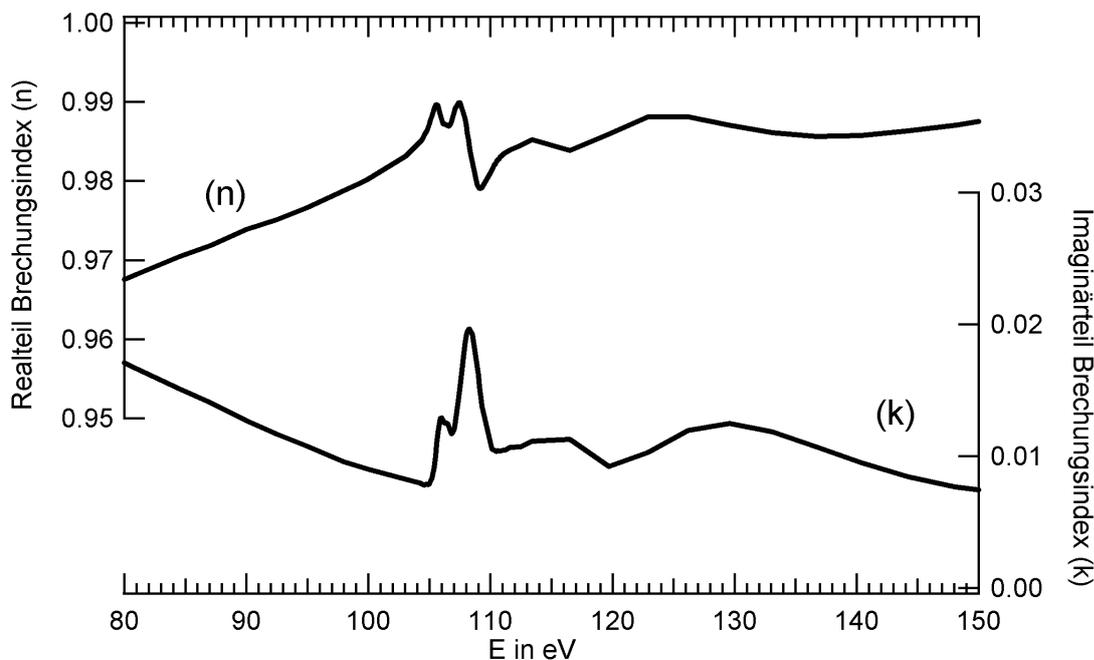


Abb. 5.5: Brechungsindex $N = n + ik$ für SiO_2 im Bereich 80-150 eV nach Filatova [144]

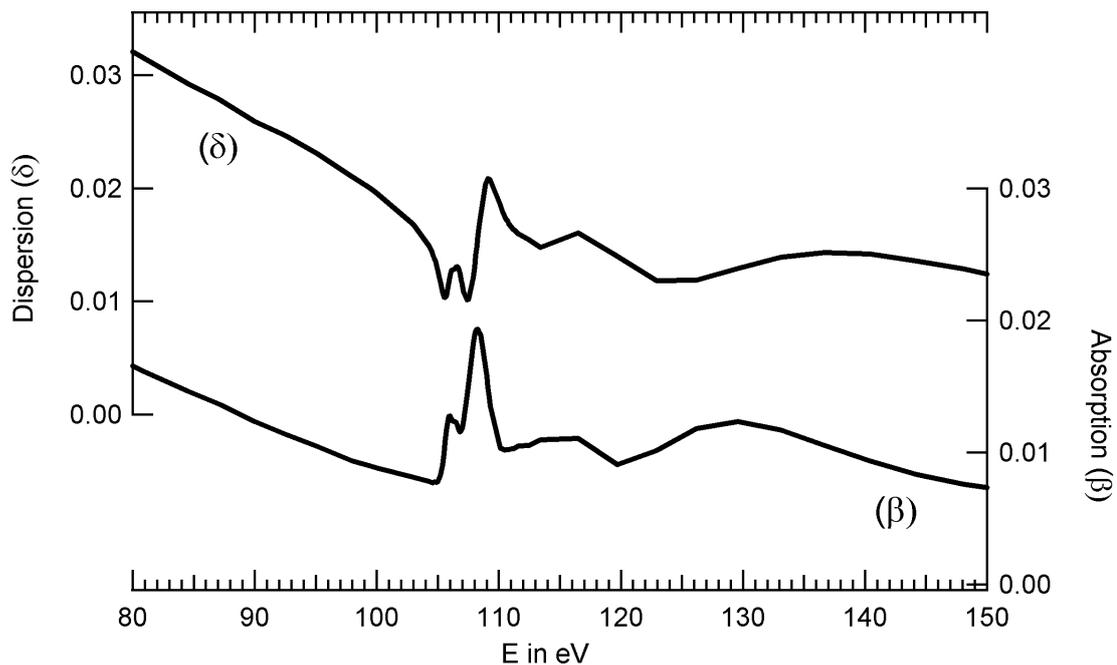


Abb. 5.6: Dispersionsfunktion für SiO_2 im Bereich 80-150 eV nach Filatova [144]

Messungen von Filatova et.al. [144] wurden an einer planen, polierten SiO_2 Oberfläche unter einem Winkel von $0,6^\circ$ durchgeführt und zeigen sowohl für die Phasengeschwindigkeit n , als auch für die Absorption k deutliche Strukturen.

In Abb. 5.5 und 5.6 fällt eine Ähnlichkeit der Absorption (k bzw. β) mit dem NEXAFS-Spektrum von SiO_2 auf (siehe Abb. 4.28). Dies entspricht der Erwartung, sei hier aber noch einmal explizit erwähnt.

Sowohl die Energie, als auch die Partikelgröße sollten einen Einfluss auf die Lichtstreuungsspektren in diesem Energiebereich haben. Es wurde daher für drei Partikelgrößen (150 nm, 200 nm, 250 nm) von nasschemisch präparierten sphärischen SiO_2 -Partikeln unter drei verschiedenen Streuwinkeln jeweils ein Streuspektrum im Energiebereich 85-130 eV aufgenommen. Der Volumenfluss des Trägergases betrug $0,3 \text{ L/min}$, die Partikelkonzentration in der Lösung betrug $0,5 \text{ g/L}$ und als Lösungsmittel wurde Ethanol verwendet. Die sich ergebenden Spektren weisen zwei scharfe Minima, sowie ein intensives Maximum auf, die direkt dem Realteil der Dispersionsfunktion δ zugeordnet werden können (siehe Abb. 5.7 und Abb. 5.6). Probemessungen ergaben keine winkel- oder größenabhängigen Energieänderungen der Minima und Maxima in den Spektren. Diese können daher als Referenzpunkte für die Auswertung verwendet werden. In der Dispersionsfunktion existiert ein Nebenmaximum bei ca. 116 eV, welches sich ebenfalls in den experimentellen Spektren konstant bei allen drei Partikelgrößen wiederfinden lässt.

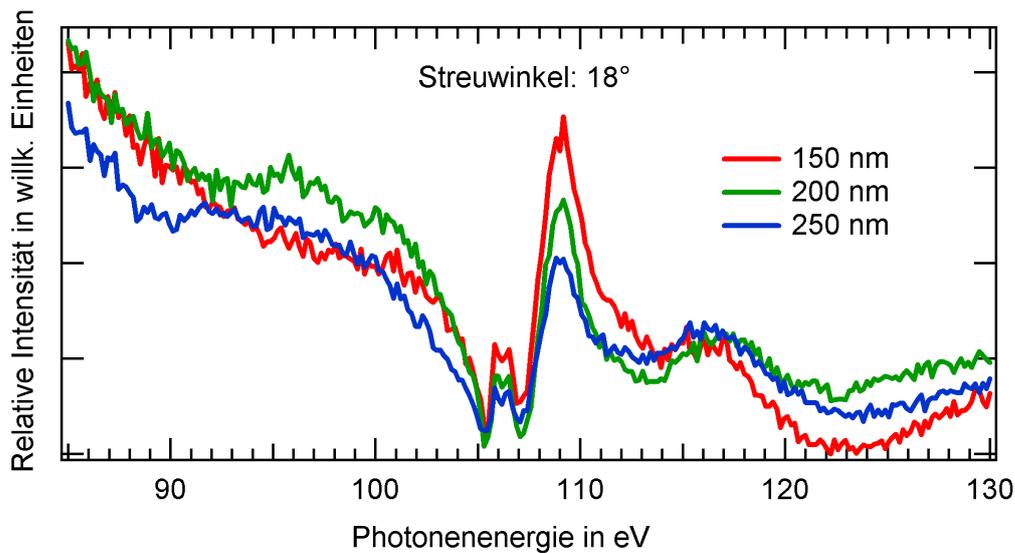


Abb. 5.7: Messungen der Energieabhängigkeit der Lichtstreuung an SiO_2 -Partikeln für drei verschiedene Partikelgrößen

Vergleicht man die 150 nm-Kurve in Abb. 5.7 mit der 200 nm-Kurve, so fällt auf, dass im Bereich 90-100 eV die 200 nm-Kurve am intensivsten ist, wohingegen im Bereich des Dispersionsmaximums die 150 nm-Partikel eine intensivere Streuung aufweisen. Die 250 nm-Kurve weist eine dritte Verlaufsvariante auf. Vergleiche unter anderen Streuwinkeln zeigen ähnlich komplexe Strukturen.

5.3.1 Miestreuung an Sphären

Zur Analyse der gewonnenen Spektren wurden Simulationsrechnungen auf Basis der Miestreuung nach Bohren und Huffman durchgeführt [36]. Dazu wurde ein Labview-Programm auf Basis der Bohren-Huffman-Implementierung von Nils Damaschke [162] (mit Modifikationen von Hermann Vortisch [163] und Thomas Leisner [164]) erstellt, und die Ergebnisse mit dem Programm Mieplot [49][165] überprüft. Als Basis für den Brechungsindex wurden in beiden Programmen die ermittelten Werte zu SiO_2 von Filatova et al. [144] verwendet.

Aus Abb. 5.7 geht eindeutig eine starke Abhängigkeit der Streuintensität von der Partikelgröße hervor. In Abb. 5.8 wurde daher die Streuintensität für den verwendeten Größenbereich simuliert.

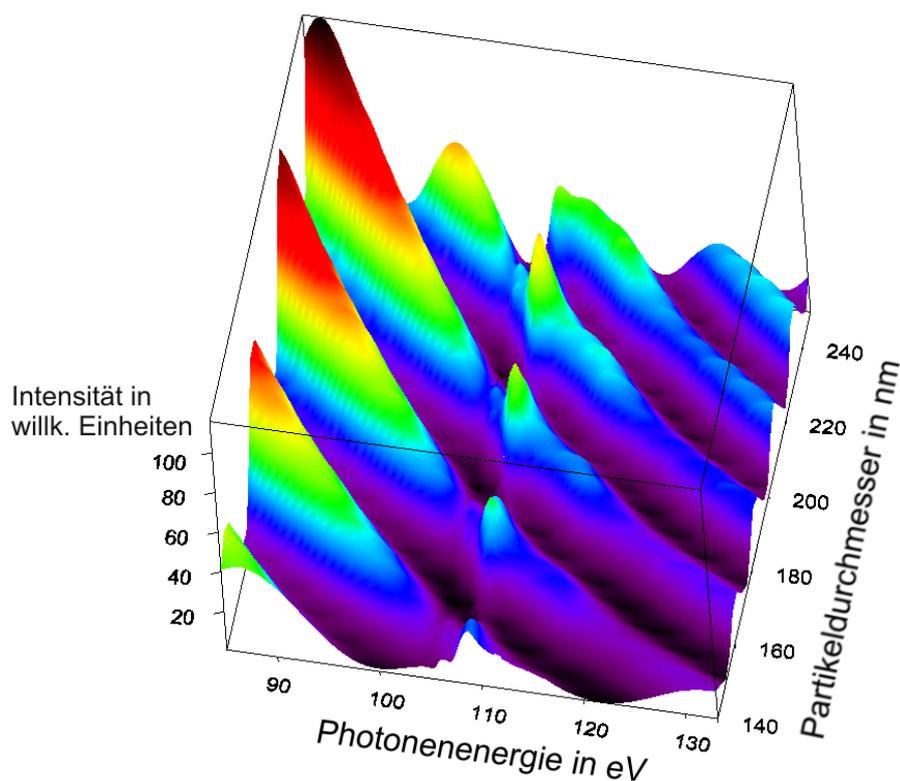


Abb. 5.8: Simulation der Streuintensität bei einem Streuwinkel von 23° in Abhängigkeit von der Partikelgröße und der Photonenenergie. Die Simulation wurde für monodisperse Partikel der Größe 140-240 nm in 2° Schritten gerechnet.

Man erkennt, dass sich die Maxima mit steigender Photonenenergie hin zu kleineren Partikeldurchmessern verschieben und an Intensität verlieren. Auffällig sind wieder die Minima bei 105 eV und 107 eV, welche zwar durchgängig für alle Partikeldurchmesser vorhanden sind, aber offensichtlich eine Intensitätsmodulation mit den einzelnen Streumoden erfahren. Betrachtet man die Verteilung für eine einzelne Partikelgröße, so erkennt man, dass mehrere Streumoden dieses Spektrum schneiden. Es sind also in jedem Spektrum ca. drei Moden zu erwarten. Dies entspricht der Beobachtung in Abb. 5.7.

Die im Experiment verwendeten Partikelgrößen können durch TEM und SMPS Messungen auf ± 15 nm genau eingegrenzt werden. Berechnet man die Streuspektren mittels Mieplot und variiert die Partikelgröße über den eingegrenzten Größenbereich, so wäre die Erwartung, dass sich eine grobe Übereinstimmung der Simulationen mit den gemessenen Spektren finden lässt. Dies ist zunächst nicht eindeutig der Fall. Erst wenn man die Dispersionsfunktion vom experimentell ermittelten Spektrum subtrahiert ergibt sich eine grobe Übereinstimmung zwischen errechneten und gemessenen Spektren.

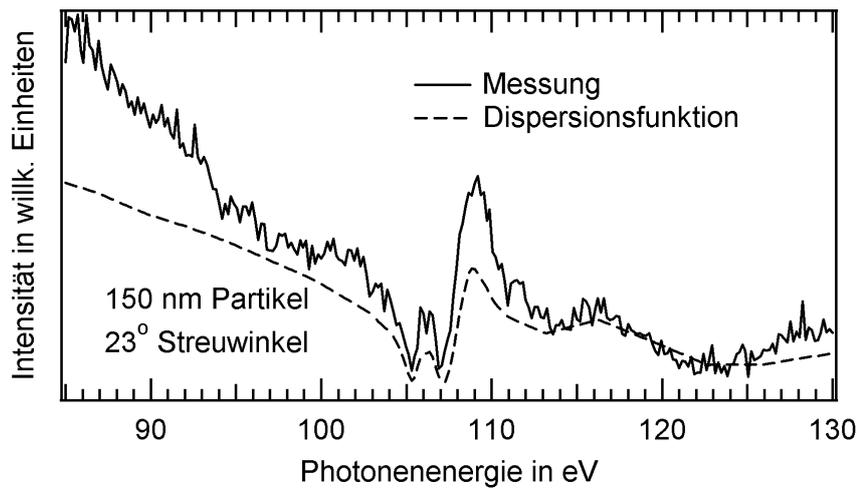


Abb. 5.9: Gemessenes 150 nm-Spektrum mit zu subtrahierender Dispersionsfunktion

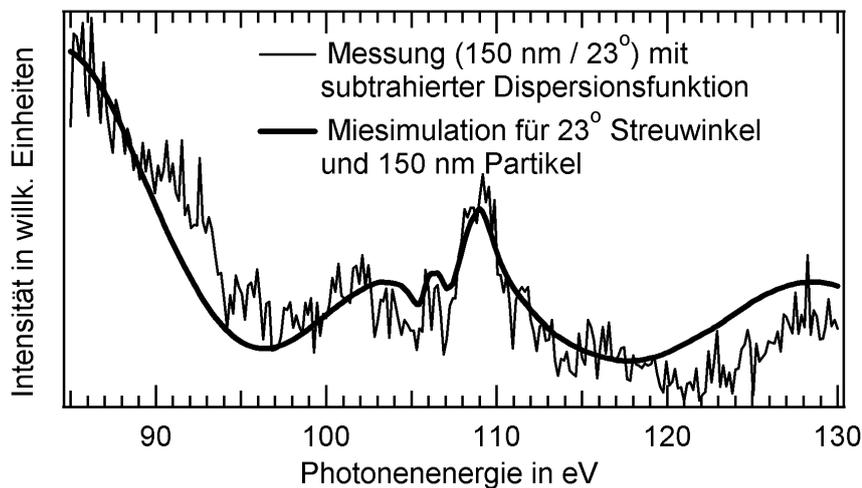


Abb. 5.10: Bereinigtes 150 nm-Spektrum mit theoretischer Simulation für 145 nm-Partikel

Ursache für dieses Verhalten ist die Größenverteilung der untersuchten Partikel. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, summieren sich die Partikelgrößen auf, wodurch die bei jeder Partikelgröße konstant auftretende Dispersionsfunktion überproportional stark gewichtet wird.

In Abb. 5.10 erkennt man deutlich, dass sich eine grobe Übereinstimmung ergibt. Dies ist die Ausgangsbasis für genauere Simulationen unter Berücksichtigung der Polydispersität der Partikel.

5.3.2 Miestreueung mit Partikelgrößenverteilung

Nasschemisch präparierte Nanopartikel besitzen schon aufgrund des Herstellungsprozesses eine vergleichsweise einheitliche Größe. Durch Zentrifugieren wurden für die hier verwendeten Proben noch Aggregate und fehlerhafte Partikel abgetrennt und so eine durch TEM-Aufnahmen kontrollierte einheitliche Partikelgröße mit einer Polydispersität von maximal $\pm 12\%$ erhalten. Dies ist immer noch ein endlicher Wert und daher muss bei der Auswertung der Partikelgröße dieser Faktor mit berücksichtigt werden. Das Herstellungsverfahren der Partikel beruht auf dem Aufwachsen molekularer Schichten. Da die Aufwachsdicke somit nicht von der Partikelgröße abhängt, ergibt sich zunächst eine Normal-Verteilung der Partikelgröße [92]. Das anschließende Zentrifugieren der Partikel führt allerdings zu einer größenabhängigen Aussonderung der Nanopartikel, so dass sich schließlich eine Log-Normal-Verteilung ergibt:

$$I(\ln d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(d/\bar{d})}{\sigma}\right)^2} \quad (5.1)$$

mit:

$$\begin{aligned} I &\hat{=} \text{ Intensität} \\ \sigma &\hat{=} \text{ Standardabweichung} \\ d &\hat{=} \text{ Partikeldurchmesser} \\ \bar{d} &\hat{=} \text{ Mittelwert der Distribution} \end{aligned}$$

Simuliert man die Streuspektren für eine derartige Verteilung und summiert die einzelnen Spektren auf, so ergibt sich eine Summenfunktion, die qualitativ einen anderen Verlauf annimmt. In Abb. 5.11 ist die Streufunktion für 150 nm-Partikel unter 23° bei 7% Polydispersität dargestellt, wobei verschiedene Partikelanzahlen zur Simulation verwendet wurden.

Man erkennt, dass mit steigender Partikelzahl die Maxima für Photonenenergien unterhalb von 105 eV eine stärkere Ausprägung aufweisen, wobei ab 10 Partikeln im Bereich um 92 eV bereits keine Änderung mehr zu verzeichnen ist. Oberhalb von 109 eV tritt der gegenteilige Effekt ein, die Strukturen mitteln sich mit steigender Partikelanzahl heraus. Bei einer Partikelanzahl von mehr als 50 Partikeln sind die Änderungen über die ganze Funktion nur noch gering.

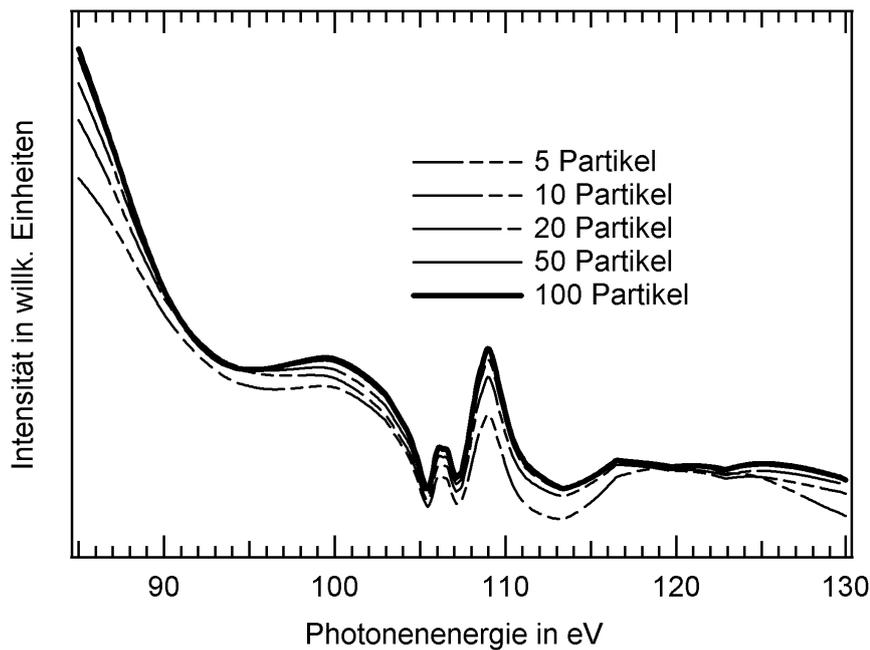


Abb. 5.11: Simulation der Streuintensität für 150 nm-Partikel unter 23° mit verschiedenen Partikelanzahlen für die Simulationsrechnung

Simulationen mit wenigen Partikeln sind weiterhin stark abhängig von der Verteilungsfunktion, insbesondere ergibt die Verwendung einer Normalverteilungsfunktion an Stelle der Log-Normalverteilung starke Abweichungen im Bereich um 92 eV. Bei Simulationen mit hohen Partikelzahlen ist der Einfluss der Verteilung sehr gering. Die Abweichungen liegen dann bei etwa 1%. Alle folgenden Simulationen wurden daher mit 100 Partikeln gerechnet.

In Abb. 5.12 ist die Abhängigkeit des Streuspektrums von der Polydispersität für 1-25% Polydispersität dargestellt.

Im Vergleich zu der Abhängigkeit von der Partikelgröße fällt zunächst auf, dass es keine Moden gibt, sondern offensichtlich ein kontinuierlicher Übergang von einer Funktion zu einer anderen stattfindet. Bei 0% Polydispersität erhält man das reine Streuspektrum, wie es aus der Mietheorie vorhergesagt wird. Bei 12% Polydispersität stellt sich eine Funktion ein, die große Ähnlichkeit mit der Dispersionsfunktion für SiO_2 aufweist.

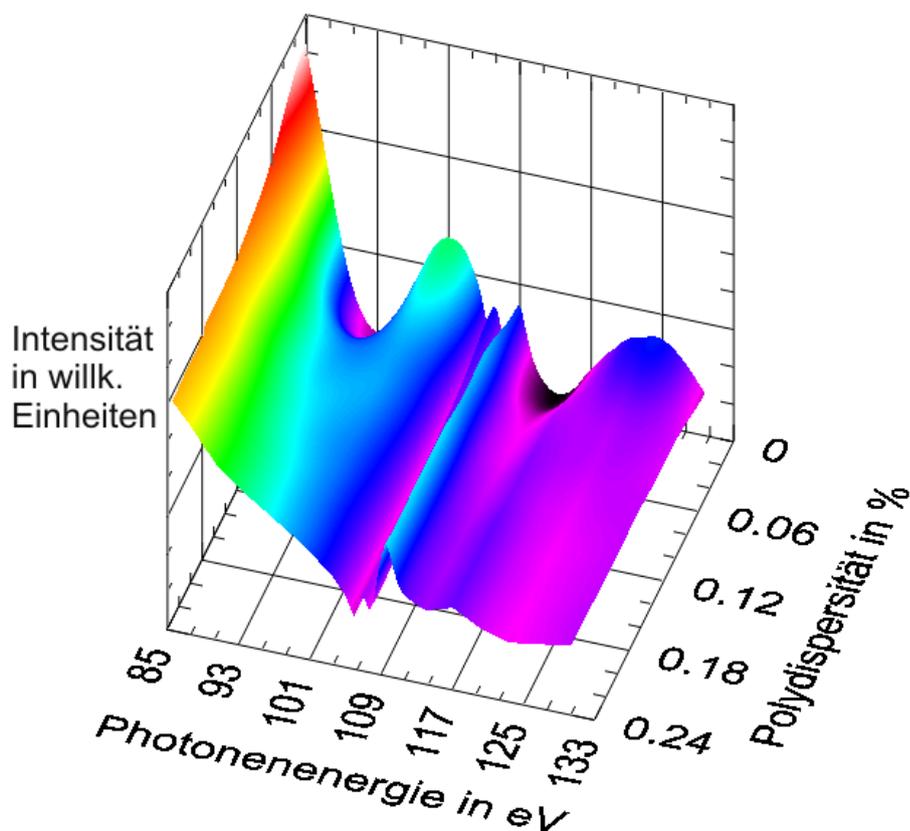


Abb. 5.12: Simulation der Streuintensität für 150 nm-Partikel unter 23° in Abhängigkeit von der Polydispersität der Probe und der Photonenergie

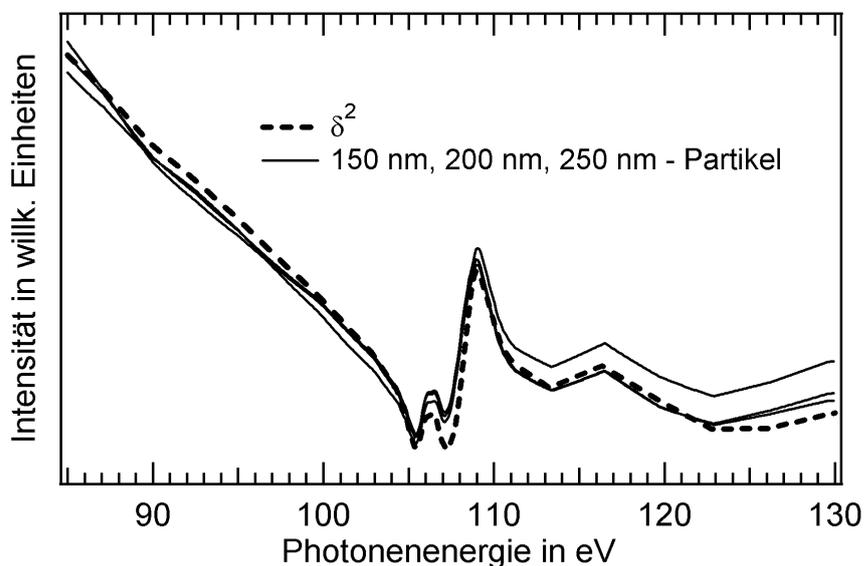


Abb. 5.13: Vergleich von 24% polydisperser 150, 200, 250 nm-Partikel mit dem Quadrat der Dispersionsfunktion δ

Eine genauere empirische Analyse zeigt (Abb. 5.13), dass sich die Funktion mit zunehmender Polydispersität nicht der δ -Funktion (Abb. 5.6) annähert, sondern δ^2 .

Dies resultiert vermutlich aus der Mietheorie, in der die Intensität aus dem Quadrat der vom Brechungsindex abhängigen Streufunktion gebildet wird.

Über den Energiebereich 85-105 eV ist eine sehr gute Übereinstimmung vorhanden, und daher kann dieser Bereich genutzt werden, um einen Startwert des Partikeldurchmessers für die iterative Annäherung an die Messwerte zu liefern. In Abb. 5.12 kann man weiterhin erkennen, dass sich bei einer höheren Polydispersität als ca. 12% keine wesentlichen Veränderungen mehr ergeben. Lediglich im Bereich 90-95 eV wächst die Intensität zu kleineren Energien hin mit zunehmender Polydispersität an.

Aus den Simulationen ergibt sich schließlich noch, dass sich das zweite scharfe Minimum bei ca. 107,2 eV geringfügig verschieben kann. Im Folgenden werden daher nur das erste Minimum bei ca. 105 eV und das Maximum bei 109 eV als konstant angesehen.

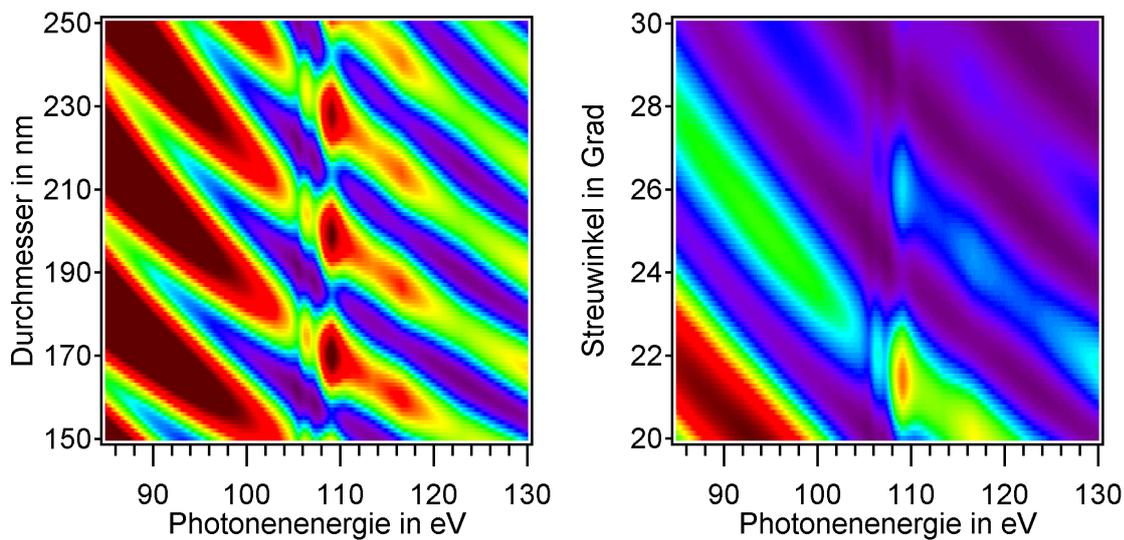


Abb. 5.14: Streuintensität für verschiedene Partikelgrößen unter 23° Streuwinkel und für verschiedene Streuwinkel bei 150 nm Partikeldurchmesser, unter Vernachlässigung der Polydispersität

In Abb. 5.14 sind die Streuintensitäten in Abhängigkeit von der Partikelgröße bzw. des Streuwinkels für monodisperse Nanopartikel dargestellt. Bei der Abhängigkeit vom Streuwinkel ist noch zu berücksichtigen, dass die Intensität zu kleineren Winkeln exponentiell zunimmt, und daher die Farbgebung variiert. Man erkennt deutlich, dass sich die Streumoden größenabhängig bei 130 eV alle 25 nm wiederholen, bei der Winkelabhängigkeit erfolgt die Wiederholung etwa alle 4° . Zu kleineren Anregungsenergien werden die Moden breiter und die Wiederholfrequenz reduziert sich. Rechnungen mit polydispersen Verteilungen zeigen lediglich Intensitätsvariationen, keine Variationen in der Modenanzahl oder -position.

5.3.3 Vergleich mit experimentellen Daten

Die theoretisch ermittelten Spektren wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate für die vier Parameter (Durchmesser, Streuwinkel, Polydispersität, Intensitätsskalierung) an die experimentell ermittelten Spektren angepasst, wobei für jeden Durchmesser jeweils nur ein Wert für die Polydispersität ermittelt wurde. Als Iterationsbereich wurde für die Durchmesser ± 10 nm gewählt, für die Streuwinkel $\pm 2^\circ$ und für die Polydispersität ein Bereich von 6-16%. Es zeigt sich, dass die Methode der kleinsten Quadrate für alle Simulationen einheitlich eine gekoppelte Abhängigkeit von Partikeldurchmesser und Streuwinkel aufweist. In Abb. 5.15 ist die Situation exemplarisch für 250 nm-Partikel bei 18° Streuwinkel dargestellt. Im Toleranzbereich des Streuwinkels ($18^\circ \pm 1^\circ$) fällt der Partikeldurchmesser mit steigendem Streuwinkel annähernd linear ab, wobei sich ein Minimum für eine Partikelgröße ergibt, die aufgrund von anderen Messmethoden (TEM, DMA) ausgeschlossen werden kann. Die Abhängigkeit von der Polydispersität ist in diesem Fall vernachlässigbar, kann aber recht genau ermittelt werden, und wird für die weiteren Rechnungen verwendet. Optimiert man also nur auf die kleinsten Quadrate, so kann man keine eindeutige Zuordnung der Partikelgröße und des Streuwinkels ermitteln.

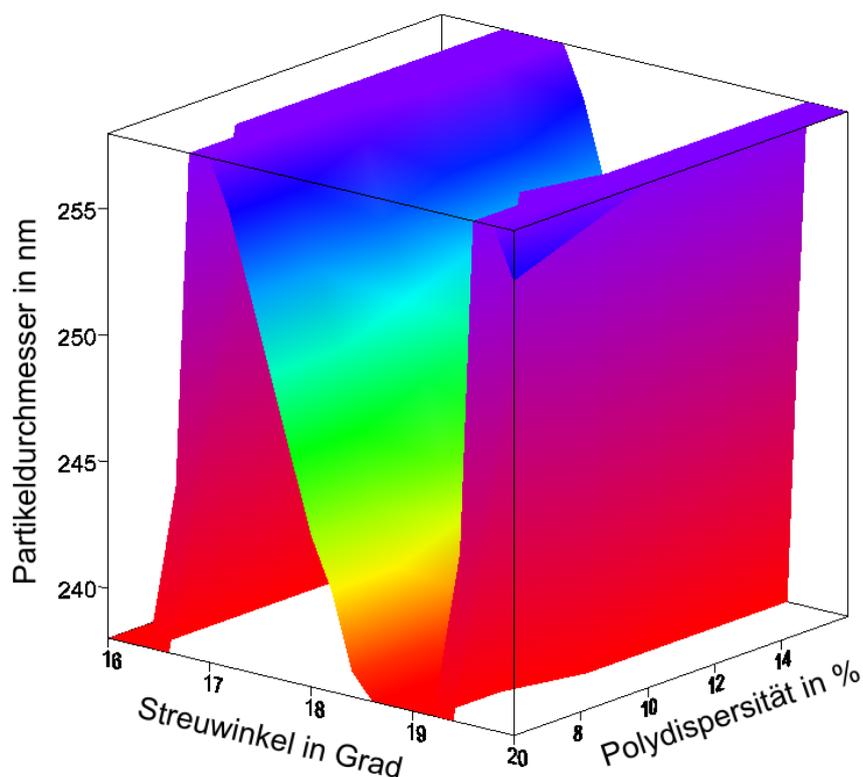


Abb. 5.15: Abweichung der simulierten Streuspektren von den Messdaten nach der Methode der kleinsten Quadrate

Die Änderungen der Modenmaxima für zwei Parameterpaare (Partikeldurchmesser/Streuwinkel) sind im Vergleich zur Messgenauigkeit mit dieser Methode nicht nachweisbar. Eine weitere Schwierigkeit kommt durch die Polydispersität und einen noch zu diskutierenden Untergrund hinzu, der die Spektren überlagert. Hier setzt nun die bereits beschriebene Methode ein, die Dispersionsfunktion vom Messspektrum zu subtrahieren. Man erhält dann ein Spektrum, in dem die Positionen der Maxima und Minima deutlich hervortreten. Die Positionen der Maxima lassen sich nun iterativ mittels Mieplot oder einem Näherungsprogramm zuordnen.

Partikeldurchmesser und Polydispersität für je drei Spektren (18° , 23° , 33°) müssen gleich sein. Da die Winkeleinstellung einen Fehler von maximal 1° aufweist, konnte über diese Methode eine Zuordnung der Partikeldurchmesser erfolgen. Die Ergebnisse sind für 200 nm-Partikel exemplarisch in Abb. 5.16 dargestellt.

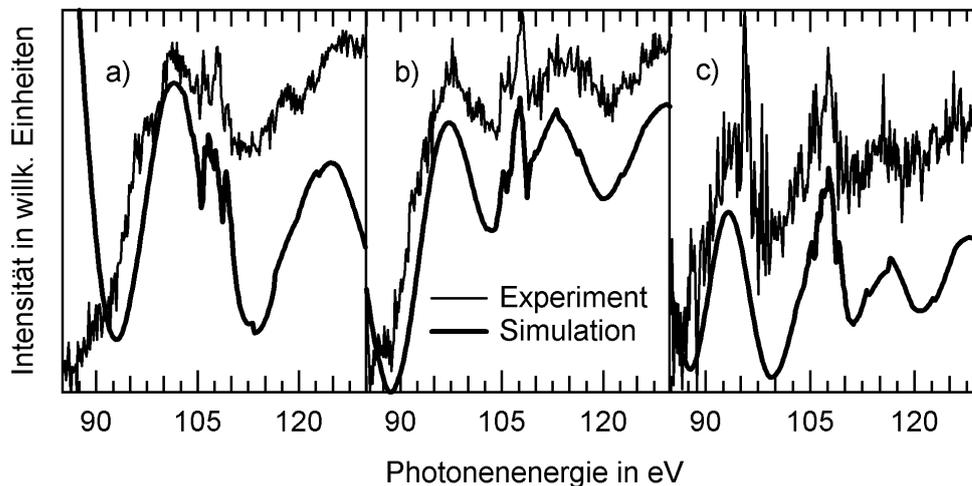


Abb. 5.16: Ermittlung der Streufunktion anhand der Modenabstände für 200 nm-Partikel und a) Θ_1 , b) Θ_2 , c) Θ_3

Unter ausschließlicher Berücksichtigung der Maxima und Minima und unter Vernachlässigung der Intensitäten ergeben sich aus den Simulationsrechnungen die in Tabelle 5.3 angegebenen Partikelgrößen und Streuwinkel. Die Werte weichen von den in Bresch et al. [166] angegebenen Werten geringfügig ab, da in dieser Auswertung zusätzlich noch der Streuwinkel variiert wurde.

Partikelgröße	Θ_1	Θ_2	Θ_3	Polydispersität
147 nm	$17,8^\circ$	$22,8^\circ$	$32,6^\circ$	12%
193 nm	$17,8^\circ$	$22,8^\circ$	$32,0^\circ$	8%
240 nm	$17,8^\circ$	$22,8^\circ$	$32,6^\circ$	8%

Tab. 5.3: Ermittelte Partikelgrößen und Streuwinkel

Die Partikelgrößen können mit dieser Methode auf ± 2 nm genau bestimmt werden, die Streuwinkel auf $\pm 0,2^\circ$, sofern die absolute Messgenauigkeit für die Streuwinkel unter 1° liegt und die Partikelgröße vorab auf mindestens ± 10 nm genau bekannt ist, was durch die SMPS-Messungen gewährleistet ist. Die Bestimmung der Polydispersität ist lediglich auf $\pm 3\%$ genau möglich.

Vergleicht man die optimierten Simulationen mit den gemessenen Spektren, so ergeben sich gute Übereinstimmungen, aber es bleiben einige Abweichungen in den Intensitäten. Tendenziell weisen die Simulationen im unteren Energiebereich eine zu hohe Intensität auf, im oberen Energiebereich eine zu niedrige Intensität. Insbesondere bei kleinen Streuwinkeln (18°) tritt dieser Effekt auf.

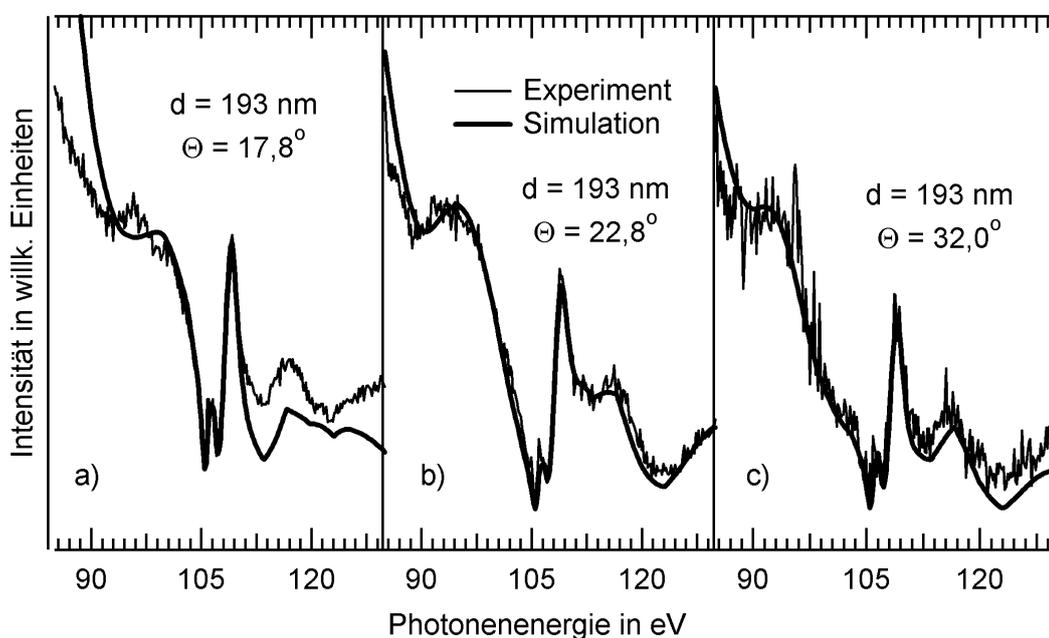


Abb. 5.17: Simulation der Streuspektren mit Miestreuung

Mehrere Erklärungsmöglichkeiten bieten sich an:

1. Es existiert eine raue Oberflächenschicht, die die Miestreuung behindert und in einer diffusen externen Reflexion resultiert.
2. Die Nanopartikel weisen einen Trocknungsgradienten auf, der den Brechungsindex radial verändert.
3. Es befindet sich eine Substanz auf der Oberfläche der Nanopartikel.

Jede dieser Möglichkeiten ist plausibel und bedarf einer näheren Betrachtung.

5.3.4 Optimierung der Simulationen

Raue Oberfläche

Eine raue Oberfläche würde bedeuten, dass die Brechungsindizes von SiO_2 und Vakuum sich vermischen und der resultierende Brechungsindex der Oberfläche vom Verhältnis Vakuum zu SiO_2 abhängt. Eine solche raue Schicht ist aufgrund des Herstellungsprozesses der Nanopartikel maximal 2 nm dick [167][92] und weist den Verlauf des Brechungsindex von festem SiO_2 auf. Mit steigendem Anteil an Vakuum ist eine Annäherung an den Brechungsindex von Eins zu erwarten. In Abb. 5.18 ist eine 2 nm dicke raue SiO_2 -Schicht auf einem 150 nm- SiO_2 -Partikel unter 18° Streuwinkel simuliert worden. Wie erwartet bleibt die Struktur erhalten, es ist lediglich eine Wanderung der Mie-Moden durch das Spektrum zu beobachten. Die Erklärung dieses Effektes wird sofort deutlich, wenn man die Grenzfälle 100%- SiO_2 und 0%- SiO_2 betrachtet. 0%- SiO_2 bedeutet einen effektiven Durchmesser des Partikels von 146 nm und somit auch eine Wanderung der Mie-Moden.

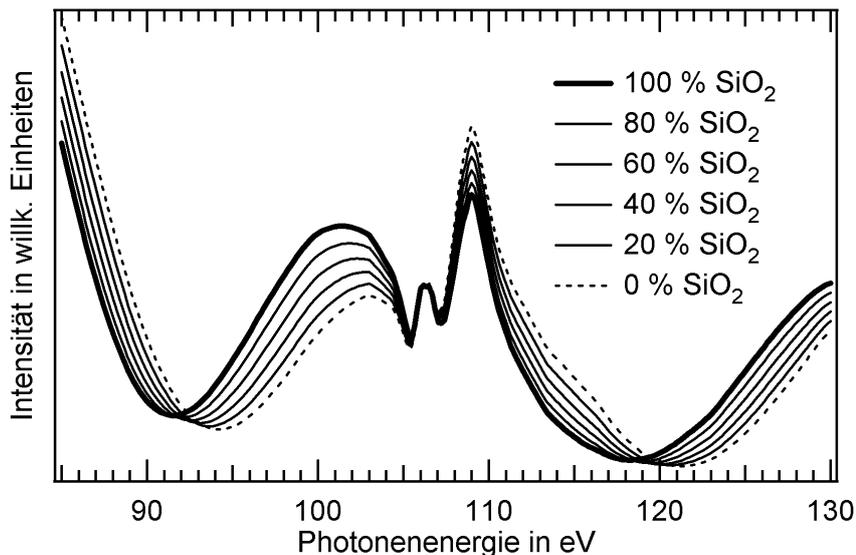


Abb. 5.18: Einfluss des Verhältnisses SiO_2 zu Vakuum in einer 2 nm dicken Oberflächenschicht auf monodispersen 150 nm Partikeln unter 18° Streuwinkel

Eine raue Oberfläche wäre im Streuspektrum nicht direkt nachweisbar, da die Verschiebung der Maxima lediglich zu einem Fehler in der Größenbestimmung führen würde. Andererseits würde sich eine diffuse Oberflächenstreuung im Streuspektrum in einer Erhöhung der Intensität bemerkbar machen, wobei die Erhöhung vom Brechungsindex und somit auch von der Energie abhängen würde. Entsprechende Simulationen mit der Annahme einer diffusen Streuung durch eine raue Oberfläche

wurden durchgeführt, es konnte allerdings mit realistischen Werten keine sichtbare Veränderung in den Spektren erzielt werden, im Gegensatz zu den später diskutierten winkelaufgelösten Streuverteilungen, die stark von der Oberflächenrauigkeit abhängen.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch die Simulation für eine dickere raue Oberflächenschicht angegeben.

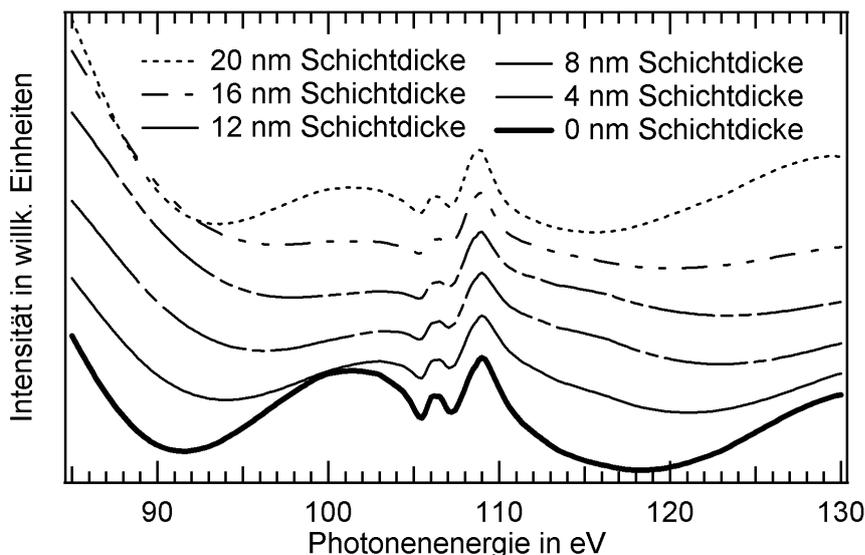


Abb. 5.19: Skalierter Einfluss einer porösen Oberflächenschicht auf das Streuspektrum von 150 nm Partikeln unter 18° Streuwinkel

Aus Abb. 5.19 ist klar zu erkennen, dass eine dickere raue Oberflächenschicht eine Änderung des Energiebereiches 85-90 eV zur Folge hat, was mit den experimentellen Streuspektren übereinstimmen würde. Bei Schichtdicken von 4-16 nm wäre auch eine Änderung des Energiebereiches 120-130 eV zu beobachten.

Der Produktionsprozess der Nanopartikel und die TEM-Aufnahmen sprechen gegen eine raue Oberflächenschicht die dicker als 2 nm ist und somit kann die Abweichung der Simulationen von den experimentellen Daten mit einer rauen Oberfläche nicht erklärt werden.

Trocknungsgradient

Ein bekannter Effekt bei SiO_2 -Nanopartikeln sind Quelleffekte [168][169]. Die Nanopartikel weisen verschiedene Größen auf, je nachdem ob sie in einer Lösung oder im Vakuum gemessen werden. Da die Zeit zwischen der Überführung der Partikel in die Gasphase und der Lichtstreuung an diesen Partikeln vergleichsweise gering ist

(< 15 s) kann es sein, dass Teile des Lösungsmittels noch in den äußeren Schichten des Partikels eingebunden sind. Es würde sich dann ein radialer Trocknungsgradient ergeben.

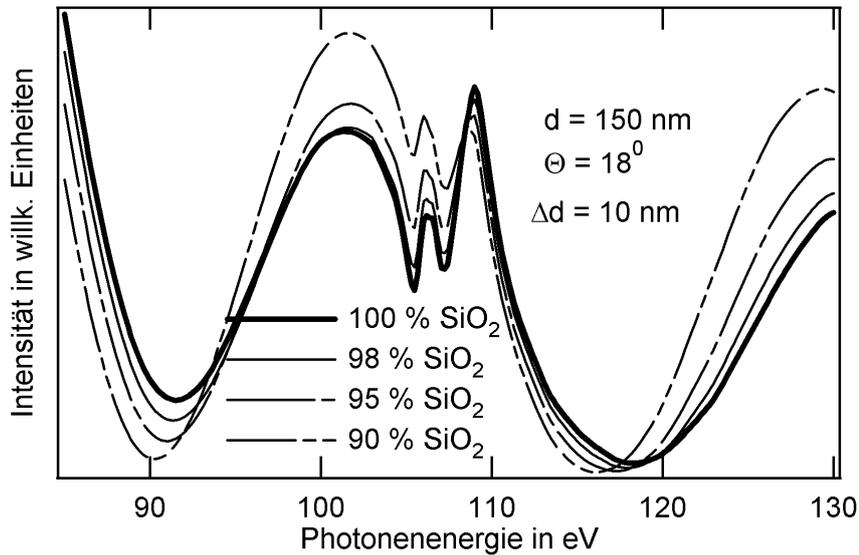


Abb. 5.20: Änderung des Streuspektrums in Abhängigkeit von einer feuchten 10 nm dicken Oberflächenschicht mit Ethanoleinschlüssen

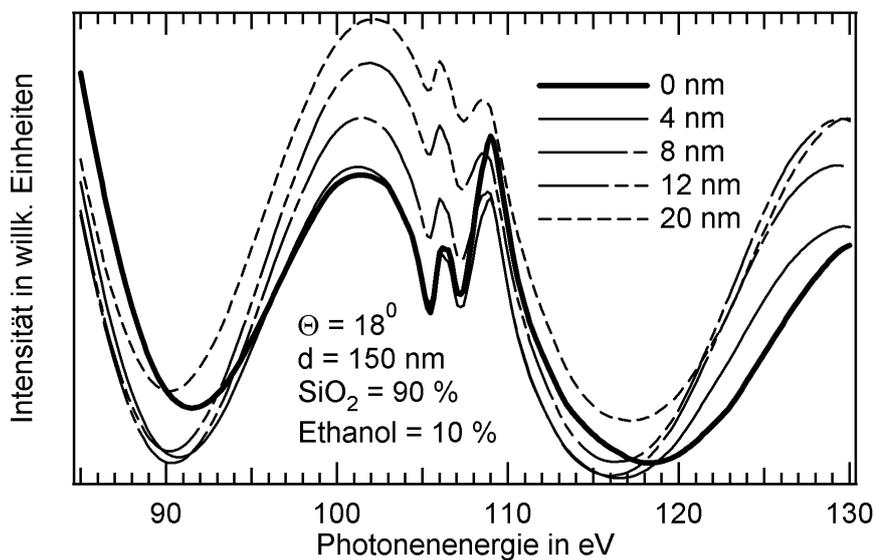


Abb. 5.21: Änderung des Streuspektrums in Abhängigkeit von der Dicke einer Oberflächenschicht mit Ethanoleinschlüssen

In Abb. 5.20 ist ein solcher Trocknungsgradient angenähert worden. Es wurde angenommen, dass die äußeren 10 nm des Partikels eine Restfeuchte aufweisen, und somit auch einen anderen Brechungsindex. Ermittelt man einen durchschnittlichen

Brechungsindex für diese Schicht, so ergeben sich die abgebildeten Spektren. Mit zunehmendem Anteil an Ethanoleinschlüssen verringert sich das Maximum bei 109 eV, und die Intensitäten der Miemoden ändern sich. Höhere Werte als 10% Ethanol sind nicht mit den gemessenen Spektren vereinbar.

Auch der Vergleich verschiedener Schichtdicken zeigt eine ähnliche Abhängigkeit wie die Variation der Anteile an Ethanol im SiO_2 . Die Spektren in Abb. 5.21 wurden bei 10% Ethanolanteil gerechnet, um die Abhängigkeiten möglichst deutlich darzustellen. Es zeigen sich die größten Abweichungen im Energiebereich 85-95 eV und im Energiebereich 120-130 eV bei Schichtdicken von 4-16 nm. Für 20 nm Schichtdicke erfolgt bereits wieder eine Annäherung an den ursprünglichen Kurvenverlauf.

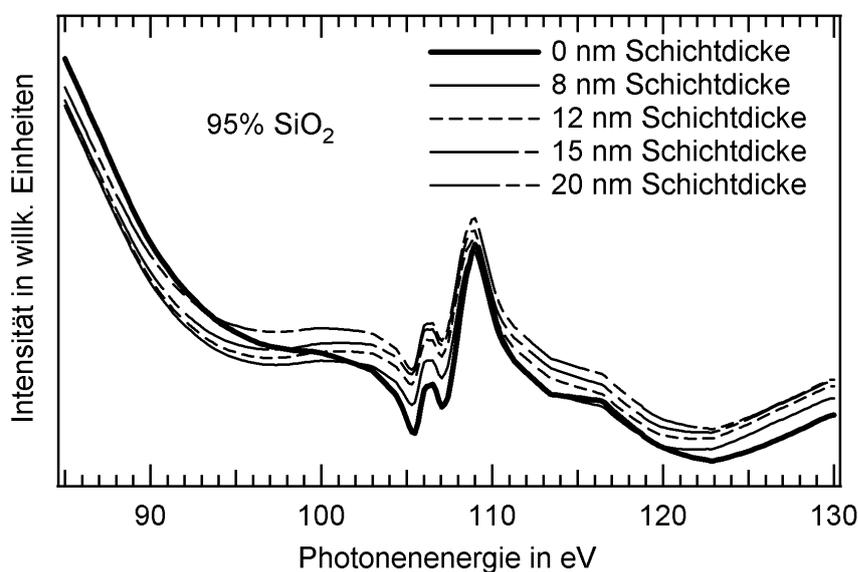


Abb. 5.22: Änderung des Streuspektrums in Abhängigkeit von der Dicke einer Oberflächenschicht mit Ethanoleinschlüssen bei einer polydispersen Partikelverteilung von 10%

Berücksichtigt man in den Simulationen eine Polydispersität der Partikel von 10% und einen realistischen Ethanolanteil von 5%, so treten die Änderungen im Spektrum nur noch abgeschwächt auf (siehe Abb. 5.22).

Auch wenn die Simulationen tendenziell zunächst die Abweichungen in den Spektren zu erklären scheinen, ergibt eine genauere Betrachtung ein anderes Bild. Während im Energiebereich 110-130 eV eine Anhebung des Kurvenverlaufs die Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren verbessern würde, ergibt sich im Bereich 85-95 eV nur für monodisperse Partikel eine gute Übereinstimmung mit den Spektren. Für polydisperse Partikel ist die Änderung zu gering, um die Abweichungen erklären zu können. Ein weiteres Problem stellt die Skalierung dar. Skaliert man die Spektren auf das Minimum bei 105 eV sowie auf das Maximum bei 109 eV, dann erfolgt auch

eine Skalierung des Bereiches 110-130 eV und es ergibt sich keine Verbesserung der Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren.

Obwohl hier aufgrund der Ergebnisse zunächst davon ausgegangen werden muss, dass ein Trocknungsgradient nicht die Ursache der Abweichungen in den Spektren ist, kann diese Möglichkeit jedoch nicht ausgeschlossen werden. Das aufgestellte Modell für einen Trocknungsgradienten ist sehr primitiv und umfangreichere mathematische Modelle könnten die eine oder andere Tendenz bestätigen. Insbesondere die Spektren für monodisperse Partikel zeigen deutlich einen erheblichen Einfluss des Trocknungsgradienten auf den Verlauf der Spektren.

Beschichtete Nanopartikel

Auf dem Weg der Nanopartikel von der Erzeugung bis zum Lichtstreuungszentrum bestehen vielfältige Möglichkeiten einer Oberflächenkontamination. Zwei Möglichkeiten wären z.B. Reste des Lösungsmittels und sehr kleine Partikelreste oder Salze in der Lösung, die sich bei der Trocknung auf den Partikeln festsetzen. Im Folgenden wird daher untersucht, welchen Einfluss eine Oberflächenbeschichtung auf die Streuspektren hat. Zur Berechnung der Simulationen wurde ein Programm auf Basis der Scatmech-Bibliothek erstellt [170].

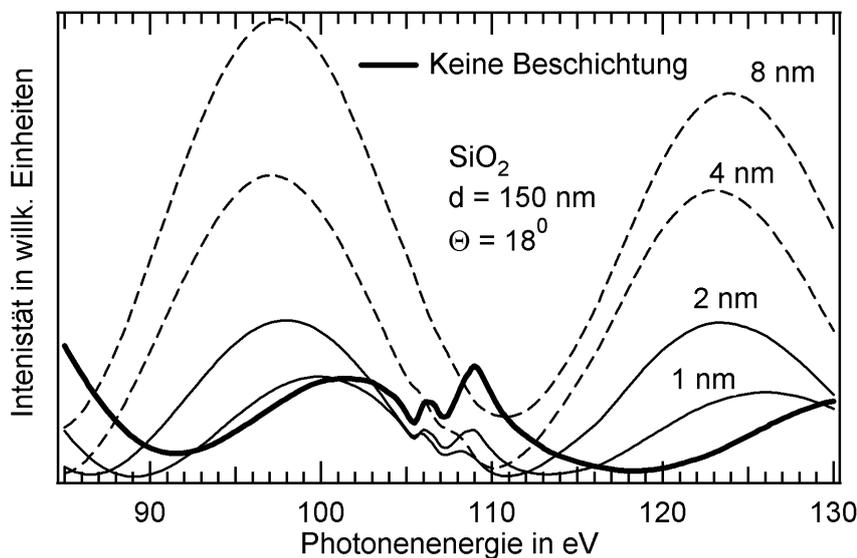


Abb. 5.23: Einfluss einer Ethanol-Schicht auf das Streuspektrum von monodispersen Partikeln

In Abb. 5.23 sind Streuspektren für eine Beschichtung mit Ethanol simuliert worden. Die Brechungsindizes wurden auf Basis der Henke-Tabellen erstellt [171][172].

Man erkennt sofort, dass für Schichtdicken > 2 nm die SiO_2 -Struktur im Bereich 105-109 eV verschwindet. Bei Schichtdicken bis zu 2 nm sind die Strukturen noch vorhanden, verlieren aber deutlich an Intensität. Dieser Verlauf der Spektren tritt sowohl mit, als auch ohne Polydispersität in derselben Intensität auf. In allen aufgenommenen experimentellen Streuspektren war eine deutliche und intensive Resonanzstruktur zu erkennen. Es ist daher offensichtlich, dass keine dickere Ethanolbeschichtung auf der Oberfläche verblieben ist. Auch andere Beschichtungen >1 nm können aufgrund der zu erwartenden Reduzierung der Resonanzstruktur ausgeschlossen werden.

Betrachtet man die berechneten Miestreusimulationen für nicht beschichtete Nanopartikel im Vergleich mit den gemessenen Spektren (siehe Abb. 5.17), so fällt insbesondere die scheinbare Zufälligkeit der Abweichungen auf. Subtrahiert man jedoch die Simulationen von den gemessenen Spektren, so ergeben sich die in Abb. 5.24 dargestellten Differenzspektren. Ein Vergleich mit den Simulationen in Abb. 5.23 zeigt eine gute Übereinstimmung der Maxima für 150 nm Partikel bei 18° Streuwinkel. Weitere Simulationen zu 200 nm und 250 nm Partikeln zeigen eine ähnlich gute Übereinstimmung.

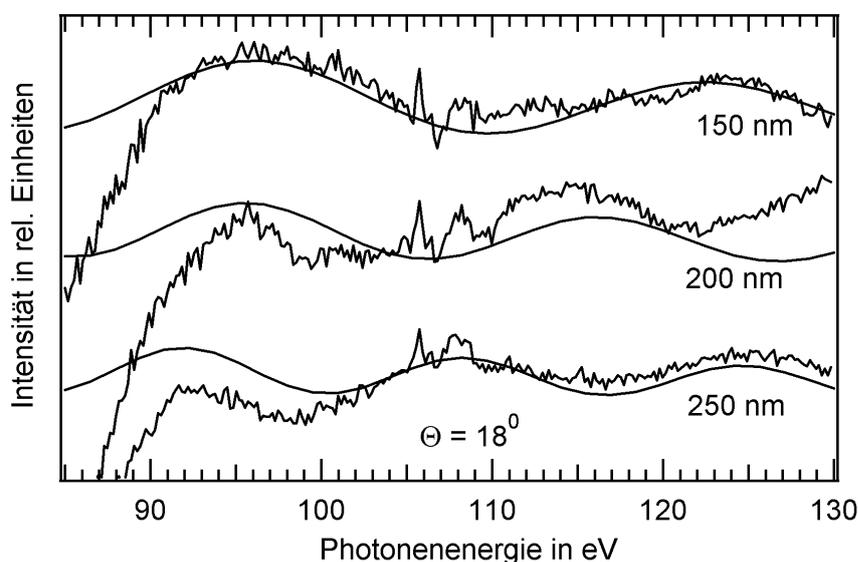


Abb. 5.24: Vergleich der Differenz zwischen Experiment und Simulation mit der Miestreuung von einer Ethanol-schicht auf den Nanopartikeln

Es kann somit als gesichert angenommen werden, dass einige der Messungen mit einer oder mehreren Moleküllagen Ethanol bedeckt sind. Die Bedeckung muss sehr dünn sein, da anderenfalls die SiO_2 -Struktur bei 105-109 nm an Intensität verlieren würde. In Abb. 5.25 sind die gemessenen Daten mit den Simulationen dargestellt.

Für die Streuspektren unter 18° wurde für alle Simulationen eine zusätzliche Ethanolbeschichtung angenommen. Die Simulationen ohne zusätzliche Ethanolsschicht sind gestrichelt eingezeichnet. Die Spektren für 200 nm und 250 nm Partikel unter 23° sowie 200 nm unter 33° weisen keinen sichtbaren Ethanoleinfluss auf, und wurden daher nicht korrigiert. Die Spektren für 150 nm und 250 nm unter 33° Streuwinkel konnten nicht ausreichend angenähert werden, da das Messsignal im Vergleich zum Untergrund zu schwach war.

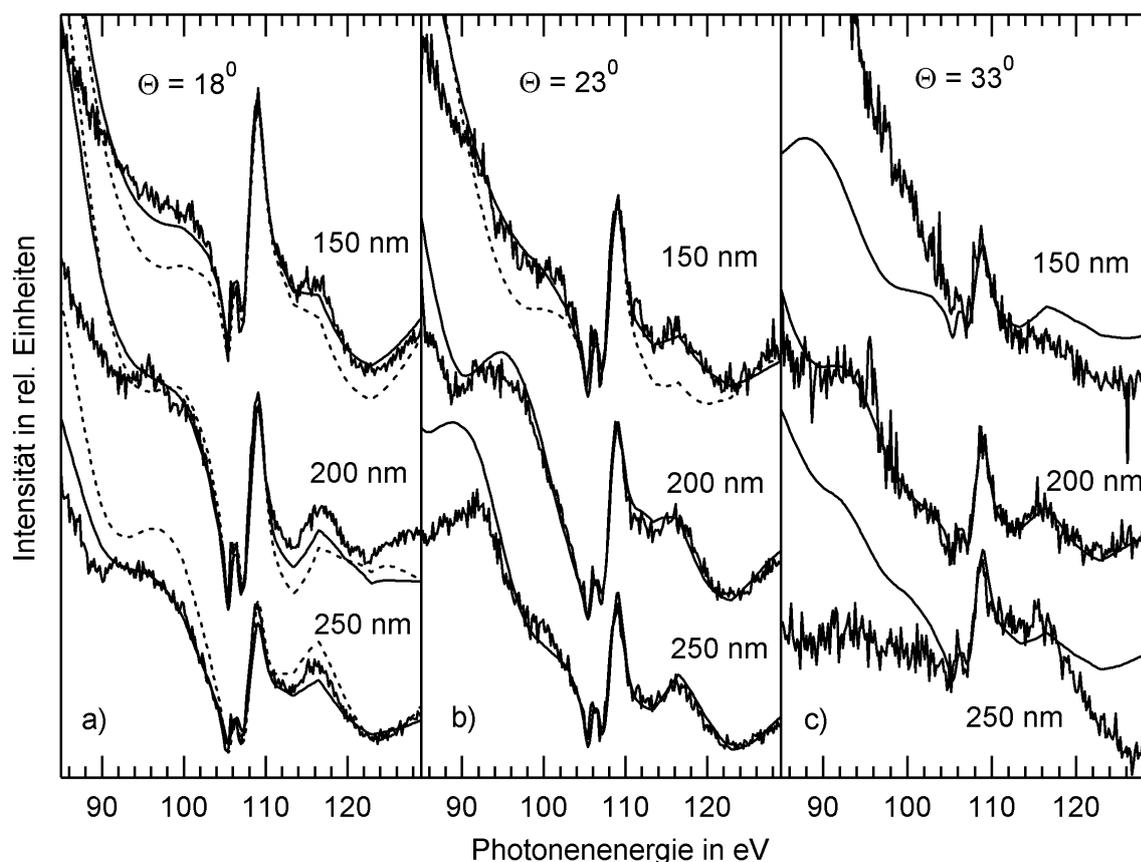


Abb. 5.25: Miesimulationen und Messdaten unter Berücksichtigung einiger Moleküllagen Ethanol auf der Oberfläche. Die Miesimulationen ohne Ethanolkorrektur sind gestrichelt eingezeichnet.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die zunächst sehr unregelmäßig und willkürlich erscheinenden Spektren der Lichtstreuung an freien SiO_2 -Partikeln einen hohen Anteil an Informationen enthalten. Aufgrund von Simulationen der Miestreuung kann eine sehr genaue Größenbestimmung vorgenommen werden und aufgrund der Abweichungen zwischen Theorie und Experiment kann zusätzlich eine Oberflächenbelegung festgestellt werden. Damit weist neben der Innerschalenanregung auch die Lichtstreuung an freien Nanopartikeln eine hohe Oberflächensensitivität auf und kann zur gezielten Analyse von Oberflächenbelegungen verwendet werden.

5.4 Winkelabhängige Messungen

Winkelabhängige Messungen sind eine Standardmessmethode für Miestreueung. Bei dieser Art von Messungen wird die Photonenenergie auf einen festen Wert eingestellt, und der Detektor in der x-y-Ebene um das Streuzentrum rotiert. Die hier diskutierten Streumessungen wurden, sofern nicht anders gekennzeichnet, mit einer Schrittweite von jeweils 2° über 20 Sekunden aufgenommen und durch die Intensität der Synchrotronstrahlung dividiert. Direkt im Anschluss wurde jeweils mit denselben Einstellungen eine Streumessung ohne Partikel aufgenommen und als Hintergrund von der Streumessung mit Partikeln abgezogen. Es wurden in dieser Messreihe für die drei Partikelgrößen 150 nm, 200 nm und 250 nm jeweils vier Streudiagramme aufgenommen. Ein Diagramm unterhalb der Si $2p$ Absorptionskante bei 95 eV, ein Diagramm im energetischen Streuminimum bei 107,2 eV, eines im Streumaximum bei 109 eV und eines oberhalb der Absorptionskante bei 150 eV.

5.4.1 Miestreueung an Sphären

In Abb. 5.26 ist eine typische Streumessung über den experimentell messbaren Winkelbereich dargestellt.

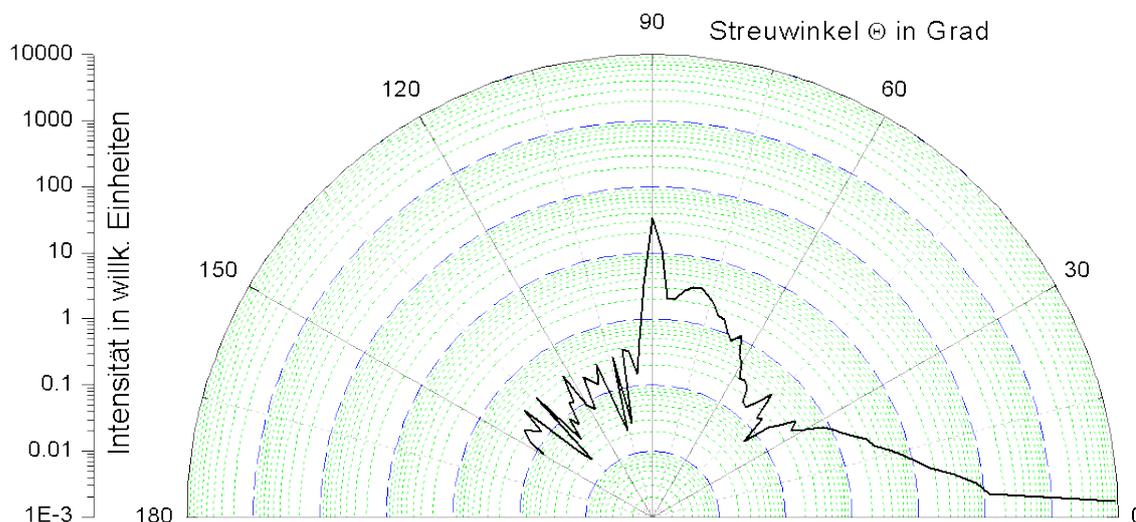


Abb. 5.26: Streumessung an 200 nm Partikeln bei 130 eV Photonenenergie

Im Winkelbereich $\Theta < 30^\circ$ erkennt man den für Streuung an Sphären typischen exponentiellen Anstieg der Intensität für keine Streuwinkel. Im Winkelbereich $30^\circ < \Theta < 60^\circ$ erreicht die Streustrahlung ein lokales Minimum, bei ca. 80° ein Nebenmaximum. Das scharfe Maximum bei $\Theta = 90^\circ$ rührt vom Partikelstrahl her, der an

dieser Stelle genau auf den Detektor trifft. Dieses scharfe Maximum eignet sich sehr gut zur Kalibrierung des Streuwinkels. Als letzter Abschnitt schließt sich zwischen $\Theta = 100^\circ$ und $\Theta = 150^\circ$ ein sehr intensitätsschwacher Bereich an, der nicht mehr auswertbar ist ($I < 0,5 \text{ Pulse/s}$). Bei Winkeln größer als 150° ist eine Messung experimentell bedingt nicht mehr möglich, da der Detektorkopf die Synchrotronstrahlung abschneidet. Bei kleinen Winkeln $\Theta < 4^\circ$ ist ebenfalls keine Messung mehr möglich, da die Zählrate das Sättigungslimit erreicht.

Für die Auswertung der experimentell ermittelten Streudiagramme wurde zunächst versucht, ähnlich wie im Abschnitt 5.3, diese mit Hilfe von Mie-Simulationsrechnungen anzunähern.

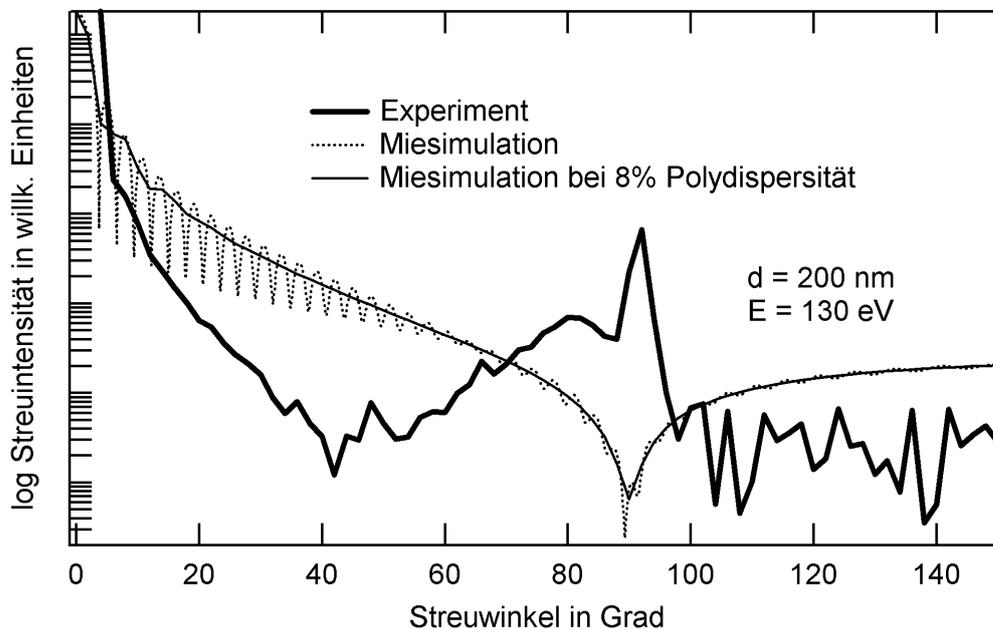


Abb. 5.27: Vergleich experimenteller Daten mit der Miesimulation

Aus Abb. 5.27 ist ersichtlich, dass die Miestreuung eines homogenen sphärischen Partikels den Verlauf der gemessenen Streuverteilung nicht erklären kann. Auch die Berücksichtigung des 2° Abstandes der Messpunkte und eine Polydispersität von 5% verändern den prinzipiellen Verlauf der Streukurve nicht.

5.4.2 Analyse der Verteilung der Streuzentren

Trägt man die experimentellen Ergebnisse gegen eine logarithmische Abszisse auf, so ergibt sich ein linearer Abfall der Intensität zu großen Winkeln. Im Bereich des Vakuum-UV-Lichtes lassen sich bei einer solchen Auftragung mehrere verschiedene

Steigungen im Graphen finden und interpretieren [12]. Bei der in dieser Arbeit verwendeten weichen Röntgenstrahlung ist lediglich ein linearer Abfall zu beobachten. Die verschiedenen Kurvenverläufe wurden ausführlich von Sorensen und Fischbach diskutiert [173]. Bezugnehmend auf Neutronenstreuung wird dort der Streuwellenvektor \vec{q} definiert als die Differenz der Wellenvektoren der gestreuten und der einlaufenden Welle $\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_e$, mit:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2} \quad (5.2)$$

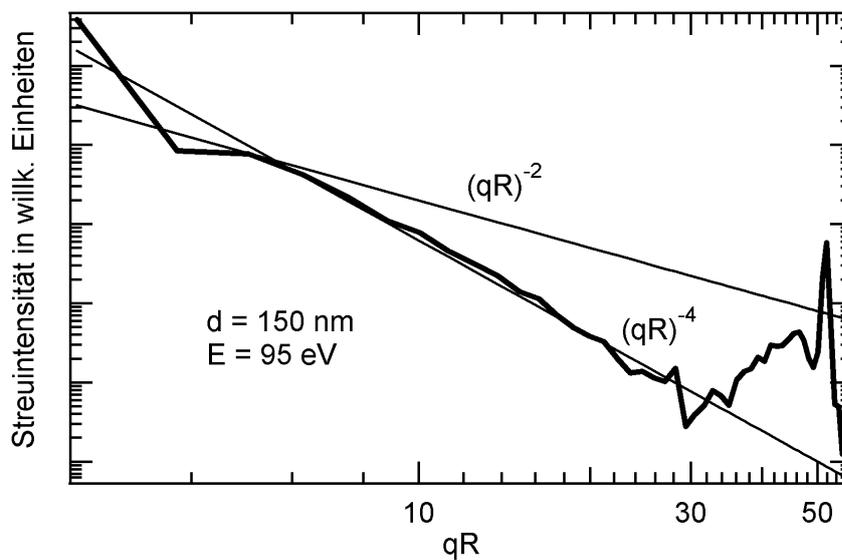


Abb. 5.28: Streumessungen in der Darstellung nach Sorensen und Fischbach [173]

In Abb. 5.28 ist die Streukurve für 150 nm-Partikel bei 95 eV Photonenenergie gegen qR aufgetragen worden. Aufgrund der ebenfalls eingetragenen linearen Steigungen $(qR)^{-4}$ und $(qR)^{-2}$ wird sofort erkennbar, dass die Streukurve über einen weiten Bereich die Steigung -4 aufweist. Diese Steigung wurde von Porod aus einer Taylorreihe der Korrelationsfunktion abgeleitet [34] und ergibt sich nach Sorensen und Fischbach als einhüllende Funktion bei der Streuberechnung auf Basis der Rayleigh-Gans-Theorie [173][174][175].

Van de Hulst hat 1957 die Tabelle 5.4 veröffentlicht, nach der sich die Anwendbarkeit verschiedener Streutheorien grob zuordnen lässt.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Partikeln und Wellenlängen ergeben sich für den Größenparameter x Werte zwischen 32 und 95. Der Brechungsindex nimmt Werte zwischen 0,968 und 0,999 an. Die aufgrund der $(qR)^{-4}$ -Steigung vermutete Anwendbarkeit der Rayleigh-Gans-Theorie wird hier also bestätigt. Da die Werte für

$x|N - 1|$ aber im Bereich 0,95 bis 1,8 liegen, ist die Rayleigh-Gans-Theorie nur als Grenzfall anwendbar. Gleichfalls als Grenzfall anwendbar ist die Theorie zu großen Sphären, welche große $x|N - 1|$ voraussetzt. Beugungseffekte, die ebenfalls in diesem Parameterbereich auftreten, können nur in Vorwärtsrichtung beobachtet werden und sind daher hier nicht zur Interpretation der aufgenommenen Streufunktionen geeignet.

Theorie	x	N-1	x(N-1)
Rayleigh-Gans	beliebig	$\ll 1$	$\ll 1$
Beugung	$\gg 1$	$\ll 1$	beliebig
Große Sphären	$\gg 1$	beliebig	$\gg 1$
Totalreflexion	beliebig	$\gg 1$	$\gg 1$
Optische Resonanzen	$\ll 1$	$\gg 1$	beliebig
Rayleigh Streuung	$\ll 1$	beliebig	$\ll 1$

Tab. 5.4: Anwendbarkeit verschiedener Streutheorien nach van de Hulst [35]. N beschreibt den Brechungsindex und x ist der in Gl. (2.179) definierte Größenparameter

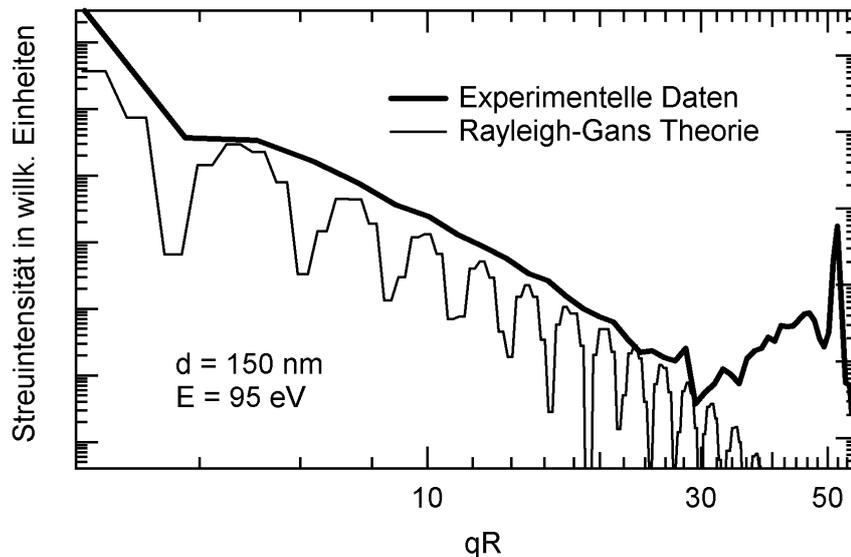


Abb. 5.29: Vergleich der experimentell ermittelten Streufunktion mit einer Rayleigh-Gans Simulation

Da die Rayleigh-Gans-Theorie eine Näherung der Mie-Theorie ist, ist die Erwartung die, dass die Rayleigh-Gans-Theorie die Messungen nicht erklären kann. Die Simulation in Abb. 5.29 zeigt im $(qR)^{-4}$ -Bereich eine gute Übereinstimmung der Messdaten mit der Einhüllenden der theoretischen Werte, aber in den äußeren Bereichen gibt es, wie erwartet, keine Übereinstimmung und insbesondere das Nebenmaximum bei $qR=45$ kann mit dieser Theorie nicht erklärt werden.

Sorensen und Fischbach geben weiter an, dass sich die Steigung der Funktion von $(qR)^{-4}$ zu $(qR)^{-2}$ ändert, wenn $kR|N - 1|$ größer als ≈ 2 wird. Dieser Parameter wird nach van de Hulst als Phasenverschiebung bezeichnet und ist definiert als [35]:

$$\rho = 2kR|N - 1| = 2x|N - 1| \quad (5.3)$$

Er beschreibt die Phasenverschiebung die sich zwischen zwei sich ausbreitenden Wellen ergibt, wobei die eine Welle Materie durchdringt, während die andere ungestört das Vakuum durchquert. Die in dieser Arbeit verwendeten Partikelgrößen und Photonenenergien führen mit den Werten für den Brechungsindex nach Filatova [144] zu Phasenverschiebungsparametern von 1,9 bis 3,6. Es ist daher keine große Abweichung von dem $(qR)^{-4}$ -Verlauf zu erwarten, und in allen gemessenen Streuverteilungen ist die $(qR)^{-4}$ -Steigung auch näherungsweise vorhanden. Der Schnittpunkt der $(qR)^{-4}$ -Geraden mit der Abszisse ist für konstanten Phasenverschiebungsparameter ρ ebenfalls konstant [173].

Die Erklärung für diesen Verlauf der Streuverteilungen ergibt sich aus der Theorie von Oh und Sorensen [176]. Das Partikel wird dabei in viele kleine Regionen mit Radius q^{-1} aufgeteilt. Die einzelnen Regionen enthalten N_q Streuzentren und die Streuung der einzelnen Streuzentren erfolgt in Phase, da die Abstände kleiner als q^{-1} sind. Es ergibt sich dann für jede q -Region eine Streuintensität $I_q \sim q^{-6}$ [173].

Aufgrund des Ewald-Oseen Extinktionstheorems [33] können Streuungen für endliche Winkel nur von Störungen ausgehen, und somit erfolgt die gesamte Streuung für eine perfekte Kugel aus der Oberfläche. Die Anzahl der q -Regionen an der Oberfläche ist dabei $(qR)^2$. Die Gesamtstreuintensität ergibt sich dann aus dem Produkt der Streuintensitäten der Oberflächenregionen zu:

$$I \sim (qR)^2 q^{-6} = R^2 q^{-4} \quad (5.4)$$

Normiert auf die Streuintensität in Vorwärtsrichtung mit $E \sim N_p$ und somit $I(0) \sim N_p^2 \sim R^2$:

$$\frac{I(q)}{I(0)} \sim (qR)^{-4} \quad (5.5)$$

Diese Erklärung der $(qR)^{-4}$ -Steigung gilt für kleine Werte von ρ . Für große Werte von ρ lokalisiert sich das innere Streufeld eines sphärischen Partikels an dessen Oberfläche [173][177][178]. Ist diese Oberflächenschicht dünner als q^{-1} und ρ groß, dann ist die Streuintensität in Vorwärtsrichtung proportional zu R^4 und mit dem Porod-Gesetz (Gl. 5.4) ergibt sich:

$$\frac{I(q)}{I(0)} \sim R^2 (qR)^{-4} \quad (5.6)$$

Dies bedeutet erneut eine $(qR)^{-4}$ -Steigung. Da die Steigung in jeder aufgenommenen Streuverteilung nachweisbar ist und die Werte für ρ immer größer als 1 sind, kann daraus geschlossen werden, dass der Großteil des gestreuten Lichtes an der Oberfläche der Nanopartikel gestreut wird.

Die exakte Intensitätsverteilung der Streuschichttheorie erhält man aus der Fourier-Transformation der dünnen beleuchteten Außenschicht des Partikels. Als Ansatz dient ein äußerer Radius R_a und ein innerer Radius R_i . Man erhält dann eine Linearkombination der Rayleigh-Gans-Streufunktion (2.198) [173]:

$$\frac{I(q)}{I(0)} = \left[\frac{3}{u^3 - v^3} (\sin u - u \cos u - \sin v + v \cos v) \right]^2 \quad (5.7)$$

mit:

$$u = qR_a \quad (5.8)$$

$$v = qR_i \quad (5.9)$$

5.4.3 Streudiagramm von beschichteten Sphären

Die soeben hergeleitete Oberflächenempfindlichkeit der untersuchten Partikel lässt sich leicht numerisch umsetzen, entweder in der Sorensen-Näherung oder als exakte Mietheorie einer beschichteten Sphäre. Eine Simulation der Oberflächenbedeckung mit der Sorensen-Näherung ist in Abb. 5.30 dargestellt und folgt dem Verlauf der experimentellen Streuverteilung.

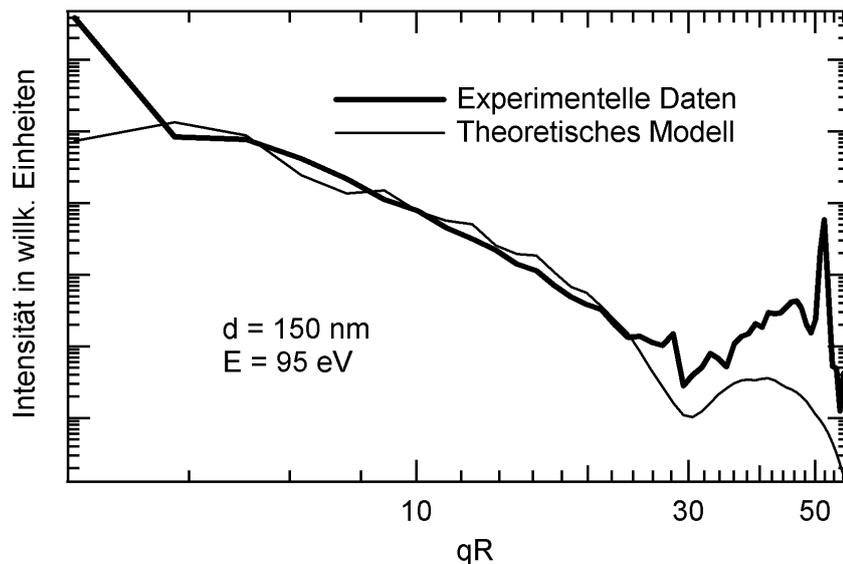


Abb. 5.30: Rayleigh-Gans-Simulation einer 16 nm dicken Streuschicht

Das Minimum tritt für verschiedene Größen unter demselben Winkel auf, sofern die Dicke der Beschichtung konstant gehalten wird. Eine Erhöhung der Photonenenergie bewirkt eine Verschiebung des Minimums zu kleineren Winkeln, was mit den durchgeführten Experimenten im Einklang ist. Die Schichtdicke für eine solche Streuverteilung muss für die durchgeführten Experimente im Bereich 10-17 nm liegen, was in etwa der Wellenlänge des Lichtes entspricht.

Trotz der guten Übereinstimmung mit den experimentellen Daten gibt es in diesem theoretischen Modell noch drei Probleme.

1. Die Übereinstimmung wurde nur erzielt, weil der Beitrag der Oberfläche überproportional gewichtet wurde. Die exakte Mietheorie lässt dies aber nicht zu.
2. Bei großen Streuwinkeln stimmt die Streuintensität nicht mit dem Experiment überein.
3. Eine Änderung des Brechungsindex hat keine Änderung der Streuverteilung zur Folge.

5.4.4 Raue Oberfläche

Die Mie-Theorie und auch die Rayleigh-Gans-Theorie beziehen sich jeweils auf den Idealfall einer perfekten glatten Sphäre. Dieser Idealfall wird in den hier diskutierten realen Experimenten aber nicht erreicht. Die Oberfläche weist eine gewisse Rauigkeit auf, und es kann ein radialer Trocknungsgradient auftreten. Beide Fälle werden nicht direkt in der Mietheorie berücksichtigt und müssen daher explizit modelliert werden.

In der Mietheorie beschreibt C_{sca} den gesamten gestreuten Anteil des Lichtes. Dies entspricht der Streuung an einer planen Oberfläche, wenn der Winkel der Totalreflexion erreicht ist oder der Lichtstrahl an einer spiegelnden Fläche reflektiert und die totale Streuung von der Oberfläche gemessen wird. Die gesamte reflektierte Lichtintensität wird dann beschrieben durch R_{tot} . Die Reflexion an einer planen rauen Oberfläche ist im Gegensatz zur Reflexion an rauen Sphären bereits Gegenstand umfangreicher Studien gewesen [179][180][181] und kann für die in dieser Arbeit untersuchten Experimente an den sphärischen Fall adaptiert werden. Neuere Veröffentlichungen, die mit diffusen Müller-Matrix-Streufunktionen (BSDF) arbeiten, bieten einen interessanten Ansatz für die Beschreibung der rauen Oberflächen, sind aber nicht problemlos an sphärische Oberflächen adaptierbar [182][183][184].

Die totale Reflektivität R_{tot} für raue Oberflächen setzt sich nach Elson [179] aus zwei Komponenten zusammen, der Spiegelreflexion R_{spie} und der diffusen Reflexion R_{diff} . Die Gesamtreflexion ergibt sich dann zu: $R_{tot} = R_{spie} + R_{diff}$. Überträgt

man diesen Ansatz auf den sphärischen Fall, so kann man R_{spie} mit der Mietheorie beschreiben und R_{diff} mit dem Ansatz für diffuse Streuung nach Elson [179].

Zur Berechnung einer rauen Oberfläche führt man eine Variable σ ein, die die mittlere Höhe der rauen Schicht beschreibt. Eine zweite Variable beschreibt die Korrelationslänge der rauen Schicht, also die durchschnittliche Entfernung zwischen zwei Punkten der rauen Oberfläche, die dieselbe Höhe aufweisen.

Nach Filatova et al. ist der Beitrag der Korrelationslänge bei großen Einfallswinkeln vernachlässigbar [144]. Bei kleinen Einfallswinkeln ist sowohl die mittlere Höhe der Rauigkeit σ als auch der Korrelationslänge zu berücksichtigen. Es ergibt sich dann für die Abschwächung der Spiegelreflexion:

$$R = R_{spie} e^{-\left(\frac{4\pi}{\lambda} \sigma \sin \Theta_e\right)^2} \text{ (große Einfallswinkel)} \quad (5.10)$$

$$R = R_{spie} e^{-\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{\sigma^2}{\sqrt{a}} \Theta_e} \text{ (kleine Einfallswinkel)} \quad (5.11)$$

mit:

$$\begin{aligned} R &= \text{Reflektivität einer rauen Oberfläche} \\ R_{spie} &= \text{Reflektivität einer perfekten Oberfläche} \\ \sigma &= \text{Mittlere Höhe der Rauigkeit (rms) in } m \\ a &= \text{Korrelationslänge in } m \end{aligned}$$

Große Einfallswinkel sind hier definiert als:

$$\frac{\pi a \Theta_e^2}{\lambda} \gg 1 \quad \frac{\pi a \Theta_{ec}^2}{\lambda} \gg 1 \quad (5.12)$$

mit:

$$\begin{aligned} \Theta_e &= \text{Einfallswinkel} \\ \Theta_{ec} &= \text{Grenzwinkel der Totalreflexion} \end{aligned}$$

Kleine Einfallswinkel sind hier definiert als:

$$\frac{\pi a \Theta_e^2}{\lambda} \ll 1 \quad \frac{\pi a \Theta_{ec}^2}{\lambda} \gg 1 \quad (5.13)$$

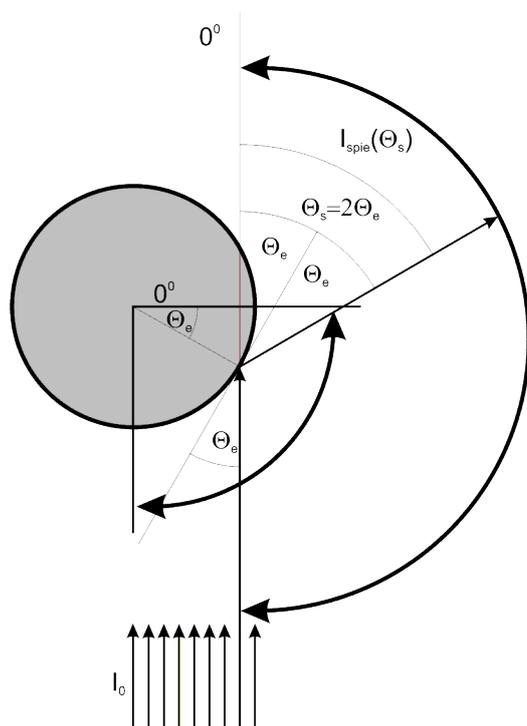


Abb. 5.31: Zuordnung des Einfallswinkels Θ_e zum Streuwinkel Θ_s

Da in den folgenden Abschnitten nur der sphärische Fall genauer betrachtet wird und der Einfallswinkel bei einer Sphäre fast überall auf einer mit parallelem Licht beleuchteten Halbkugel größer als Eins ist, ist hier der Fall für große Sphären anzuwenden.

Um eine Abhängigkeit der Spiegelreflektivität von Θ_s zu erhalten muss der Einfallswinkel dem entsprechenden Reflexionswinkel zugeordnet werden. Aus der Abb. 5.31 ist ersichtlich, dass die Reflexion in den doppelten Einfallswinkel $\Theta_s = 2\Theta_e$ erfolgt. Weiter ist ersichtlich, dass die Lichtintensität mit dem Sinus von Θ_e zu kleinen Winkeln abnimmt, die reflektierte Lichtintensität folgt also der Funktion $I_{spie} = I_0 \cdot \sin \frac{\Theta_s}{2}$.

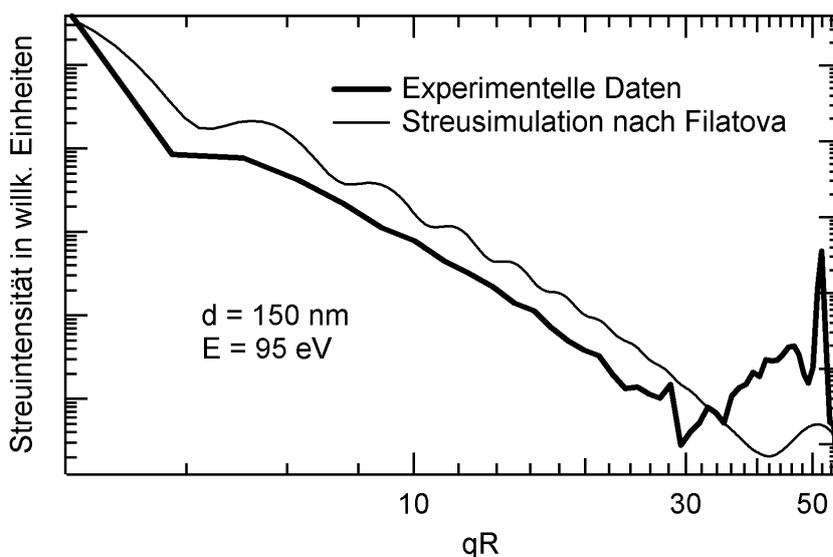


Abb. 5.32: Vergleich Experimenteller Daten mit einer Simulation unter Berücksichtigung einer rauen Oberfläche nach Filatova et al. [144]

In Abb. 5.32 ist eine Steuerverteilung mit $R_{tot} = R_{mie} + R_{diff}$ berechnet worden. Zur Berechnung von R_{diff} wurde R_{spie} nach Gl. (2.140) berechnet, in Gl. (5.10) eingesetzt und Θ_e auf Θ_s umgerechnet. Die dargestellte Streufunktion ergibt sich dann nach Addition einer mit 12% Polydispersität gerechneten Miesimulation für Nanopartikel mit 150 nm Durchmesser bei 95 eV Photonenenergie.

Neben dem $(qR)^{-4}$ -Abfall ergibt sich im Bereich größerer Winkel ($qR > 80$) ein Anstieg, der auch in den experimentellen Daten zu finden ist. Dieses Nebenmaximum ist eine Komponente, die direkt aus der Exponentialfunktion in der Reflektivität nach Filatova et al. (Gl. (5.10)) resultiert. Neben der tendenziell guten Übereinstimmung ergibt sich aber noch eine Diskrepanz bei der Position des Minimums der Funktion und bei der Intensität des neuen Maximums.

5.4.5 Optimierung der rauen Oberfläche

In dem Ansatz nach Filatova et al. wurde die sphärische Oberfläche nicht ausreichend berücksichtigt. Es ist daher erforderlich, die Gleichung für die diffuse Reflexion zu modifizieren.

Nach Bohren und Huffman setzt sich der Streuquerschnitt zusammen aus [36]: $C_{sca} = C_{beugung} + C_{reflektiert} + C_{transmittiert}$. Da in den durchgeführten Experimenten Winkel $\geq 4^\circ$ gemessen wurden, C_{beug} und C_{trans} aber nur bei kleinen Winkeln auftreten, kann $C_{sca} = C_{refl}$ gesetzt werden und R_{refl} entspricht dann R_{spie} im planaren Fall. Vernachlässigt man aber Beugung und direkte Transmission einer Kugel, dann kann man zur Berechnung der Reflexion R_{refl} geometrische Optik anwenden, und zur Berechnung der diffusen Streuung R_{diff} den Ansatz für diffuse Streuung nach Elson et al. [179].

Die Gleichung für die diffuse Reflexion nach Filatova et al. basiert auf der spektralen Leistungsdichte $g(k)$ nach Elson et al. [185][179][186]:

$$g(\vec{k}) = \int d^2\tau G(\tau) e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}} \quad (5.14)$$

mit:

- $\vec{k} \hat{=}$ Ausbreitungsvektor des Lichtes
- $\vec{\tau} \hat{=}$ Vektor zwischen zwei Korrelationspunkten
- $G(\tau) \hat{=}$ Autokovarianzfunktion der rauen Oberfläche

Diese Funktion kann nach Elson et al. aufgrund von experimentellen Daten modelliert werden [179]. Um eine sinnvolle Modellation zu finden, sind einige physikalische Überlegungen notwendig.

Während im Fall einer planen rauhen Oberfläche Korrelationslängen von 0,1-10 μm auftreten [180], tritt im speziellen Fall einer Sphäre keine Autokorrelation an der Oberfläche auf, sondern die Korrelationslänge ergibt sich aus der maximalen Distanz, die ein Lichtstrahl durch die raue Oberfläche zurücklegt. Der Maximalwert für die Korrelationslänge einer Sphäre ergibt sich dann zu $2R$ [187]. Die Richtung der Korrelationslänge $\vec{\tau}$ ergibt sich aus der Richtung des reflektierten Lichtstrahles. Die Laufzeit einer elektromagnetischen Welle ist $t = \frac{N \cdot s}{c}$ mit s als durchlaufene Strecke. Da N im Vakuum gleich Eins ist ergibt sich für die Laufzeitdifferenz einer Welle durch ein Medium mit dem Brechungsindex N :

$$c\Delta t = s(N - 1) \quad (5.15)$$

Setzt man für s die Korrelationslänge einer Sphäre ein und betrachtet die Ausbreitungsrichtung des reflektierten Lichtes als Korrelationsweg so erhält man:

$$\Delta \vec{s} = 2\vec{R}(N - 1) \quad (5.16)$$

Dies ist aber gerade die Definition von $\vec{\tau}$ in Gl. (5.14) woraus folgt:

$$g(\vec{\mathbf{k}}) = \int d^2\tau G(\tau) e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot 2\vec{R}(N-1)} \quad (5.17)$$

In den experimentell ermittelten Streufunktionen tritt eine Verschiebung des Minimums in Abhängigkeit vom Phasenverschiebungsfaktor ρ auf. Modelliert man die Funktion für die spektrale Leistungsdichte mit den obigen Überlegungen, verwendet eine Gaußsche Autokovarianzfunktion nach Elson et al. [179] sowie den Winkel Θ_s zwischen $\vec{\mathbf{k}}$ und $\vec{\tau}$ ergibt sich für eine Abhängigkeit der spektralen Leistungsdichte $g(\vec{\mathbf{k}})$ von ρ [188][166]:

$$g(\vec{\mathbf{k}}) = \pi\sigma^2(2R)^2 e^{-(\sigma 2kR|N-1| \cos \Theta_s)^2} = \pi\sigma^2(2R)^2 e^{-\sigma^2 \rho^2 \cos^2 \Theta_s} \quad (5.18)$$

$\sigma \hat{=}$ Oberflächenrauigkeit

$R \hat{=}$ Radius des Partikels

$N \hat{=}$ Komplexer Brechungsindex

$\Theta_s \hat{=}$ Winkel zwischen Ausbreitungsrichtung ($\vec{\mathbf{k}}$) und Streustrahlung

Die Oberflächenrauigkeit σ ist dabei der einzige frei wählbare Parameter.

Zur Berechnung der normalisierten differentiellen Strahlleistung kann nach Elson angesetzt werden [189]:

$$\frac{1}{P_0} \frac{dP}{d\Omega} = \frac{(\omega/c)^4}{\pi^2} \cos \Theta_e |1 - N|^2 g(\vec{\mathbf{k}} - \vec{\mathbf{k}}_0) \times f(\Theta_s) \quad (5.19)$$

$$= \frac{(\omega/c)^4}{\pi^2} |1 - N|^2 \pi \sigma^2 (2R)^2 e^{-\sigma^2 \rho^2 \cos^2 \Theta_s} \cos \Theta_e \times f(\Theta_s) \quad (5.20)$$

Für die Oberflächenfunktion $f(\Theta_s)$ kann bei einer rauen sphärischen Oberfläche die in Abschnitt 2.3.4 hergeleitete Gleichung nach Schönberg verwendet werden [51][188]. Der Einfallswinkel Θ_e ist für die durchgeführten Messungen in diesem Modell immer 180° , der Cosinus also Eins. Es ergibt sich:

$$\frac{1}{P_0} \frac{dP}{d\Omega} = \frac{(\omega/c)^4}{\pi} \sigma^2 (2R)^2 |N - 1|^2 e^{-\sigma^2 \rho^2 \cos^2 \Theta_s} \times \frac{1}{\pi} [\sin \Theta_s + (\pi - \Theta_s) \cos \Theta_s] \quad (5.21)$$

Die eingestrahelte Leistung P_0 ist mit der detektierten Strahlleistung über viele nur ungenau bekannte Faktoren verknüpft (Anzahl Partikel, Strahlbreiten, Effizienz des Detektors, ...), und kann daher am einfachsten empirisch ermittelt werden. Dazu wird ein dimensionsloser Faktor A auf der rechten Seite der Gleichung eingeführt.

Der Normierungsfaktor A ist unabhängig vom Streuwinkel. Da die Partikelanzahl für unterschiedliche Partikelgrößen nicht konstant ist, ist der Faktor A jedoch für jede Partikelgröße unterschiedlich. Weiterhin ist die Detektionswahrscheinlichkeit des Detektors nicht konstant, was in geringen energieabhängigen Abweichungen des Faktors A resultiert.

In Abb. 5.33 sind die mit Gl. (5.21) simulierten Streufunktionen dargestellt. Die Simulation der Streufunktionen bestätigt im Rahmen der Messgenauigkeit leichte Variationen von A mit der Partikelgröße:

$$R = 150 \text{ nm: } A = 0,2$$

$$R = 200 \text{ nm: } A = 0,3$$

$$R = 250 \text{ nm: } A = 0,3$$

Die Minima der gemessenen Streufunktionen weisen leichte Variationen auf. In Tabelle 5.5 sind diese zusammengestellt, wobei für 250 nm Partikel die Minima nicht eindeutig bestimmbar waren, da offensichtlich jeweils zwei Minima auftreten. Es besteht die Möglichkeit, dass mit steigender Partikelgröße ein weiteres Minimum in der Streufunktion auftritt, daher sind für 250 nm Partikel jeweils zwei Minima aufgeführt.

Weiterhin ist in jeder gemessenen Streufunktion ein lokales Maximum zwischen 70° und 82° zu beobachten. Diese Maxima sind ebenfalls in der Tabelle aufgeführt.

Energie	150 nm	200 nm	250 nm
95 eV	52° /79°	56° /82°	(42° /62°) /70°
107 eV	47° /80°	48° /76°	(44° /56°) /72°
109 eV	50° /74°	54° /80°	(44° /58°) /73°
150 eV	42° /77°	47° /77°	(46° /52°) /72°

Tab. 5.5: Position der lokalen Minima und der lokalen Maxima der winkelabhängigen Streufunktionen

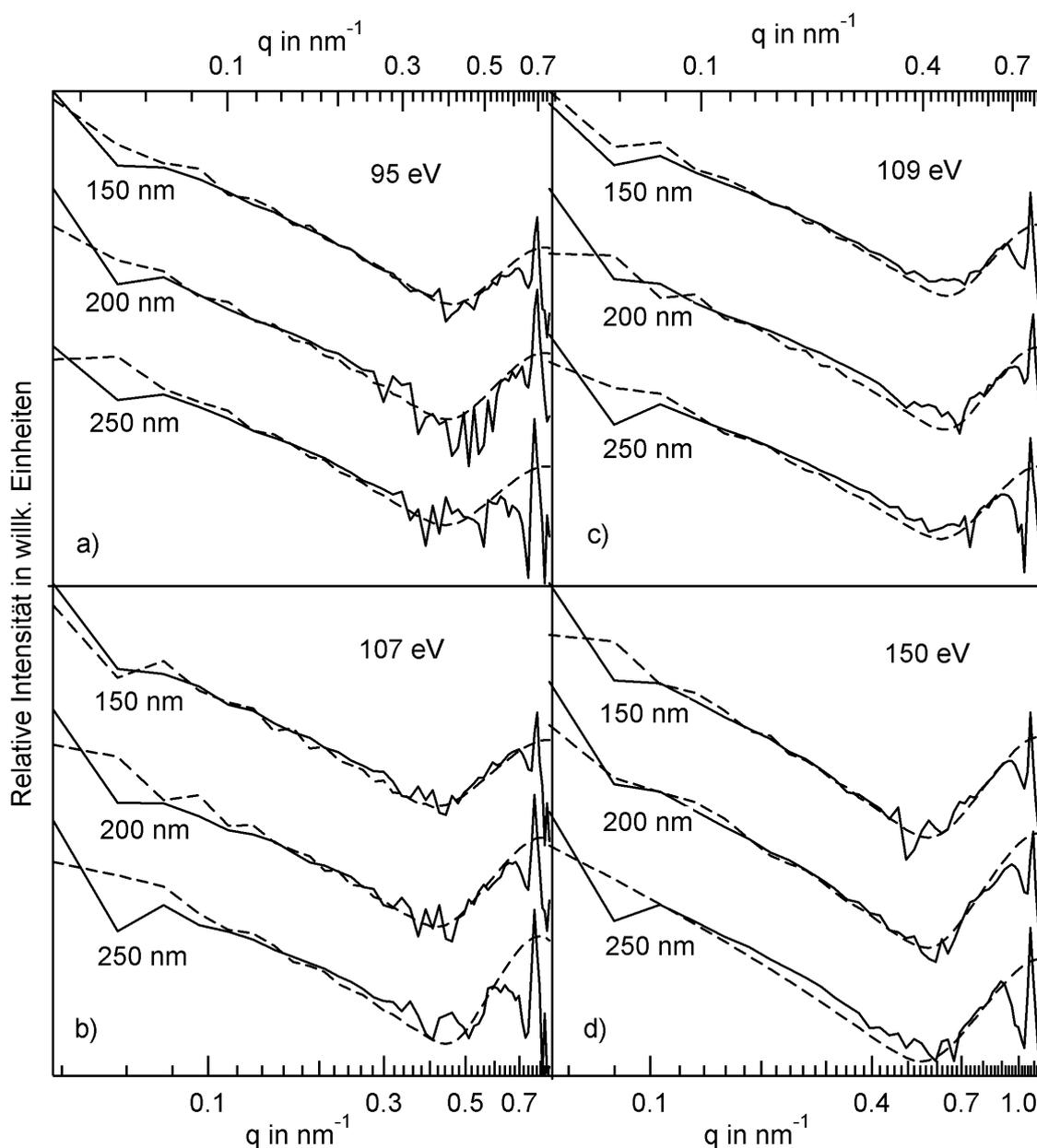


Abb. 5.33: Simulation der Messdaten mit einem kombinierten Modell aus Mietheorie und rauer Oberfläche

Abb. 5.33 zeigt eine gute Übereinstimmung der modellierten mit den gemessenen Streufunktionen. Die simulierten Streufunktionen weisen dieselben energie- und größenabhängigen Variationen der Minima auf, die auch in den gemessenen Streufunktionen auftreten, und die Steigungen der Funktionen sind in guter Übereinstimmung. Die angenäherten Streufunktionen liefern für die Oberflächenrauigkeit folgende Werte:

Energie	150 nm	200 nm	250 nm
95 eV	1,2 nm	1,0 nm	0,7 nm
107 eV	1,5 nm	1,5 nm	1,5 nm
109 eV	1,2 nm	1,0 nm	0,7 nm
150 eV	1,2 nm	1,0 nm	0,7 nm

Tab. 5.6: Oberflächenrauigkeit auf Basis der angenäherten Streufunktionen mit einem additiven diffusen Streuterm

Die Oberflächenrauigkeit sollte für jede Partikelgröße konstant sein, da die Partikel jeweils identisch waren. Dass die Rauigkeit mit steigender Partikelgröße abnimmt ist unwahrscheinlich, kann aber durch Variationen im Herstellungsprozess erklärt werden. Die Abweichungen der Rauigkeit bei den 107 eV Streufunktionen lässt sich nur durch ein unvollständiges Modell erklären. Die Simulationen zeigen, dass für 107 eV das Nebenmaximum einen stärkeren Anstieg aufweist, als für andere Photonenenergien. Bei 107 eV tritt aufgrund des Brechungsindex das Streuminimum für SiO₂ auf, und daher ist offensichtlich eine zusätzliche Abhängigkeit vom Brechungsindex gegeben.

Die Simulationen weisen drei weitere Abweichungen von den gemessenen Streufunktionen auf. Zum einen stimmen die Maxima bei ca. 0,08-0,1 nm⁻¹ nicht mit den Messdaten überein, weiterhin tritt bei den meisten Streuverteilungen eine lokale Intensitätserhöhung im Minimum der Verteilung bei 0,4-0,6 nm⁻¹ auf (siehe z.B. Streuverteilung für 250 nm und 107 eV), und als drittes haben alle Simulationen ein Maximum bei 90°, die gemessenen Streuverteilungen weisen aber Maxima im Bereich 70°-80° auf. Das aufgestellte Modell mit einer additiven diffusen externen Streuung kann den Verlauf der Streuverteilungen offensichtlich nur teilweise erklären.

Ein neuer Ansatz für die Simulationen ergibt sich aus der Überlegung, dass die miegestreute Synchrotronstrahlung durch die raue Oberfläche der Sphäre diffus gestreut wird. Aus der Sphäre austretende Synchrotronstrahlung wird dann an jedem Punkt der rauhen Oberfläche in einen Kegel emittiert. Es ergibt sich eine multiplikative

Komponente zur Miestreueung:

$$I_{tot} = I_{Mie} + I_{Mie} \cdot F(\sigma) \quad (5.22)$$

Für die Funktion $F(\sigma)$ kann in erster Näherung die bereits aus den vorherigen Simulationen bekannte Exponentialfunktion der rauen Oberfläche verwendet werden. Der exakte mathematische Zusammenhang ergibt sich aus der Diffusionsfunktion und der Greenschen Funktion [190][188]. Mit der Näherungsfunktion

$$I_{tot} = I_{Mie} + I_{Mie} \cdot A e^{-(\sigma \rho \cos \Theta)^2} \quad (5.23)$$

ergeben sich die in Abb. 5.34 dargestellten Streufunktionen.

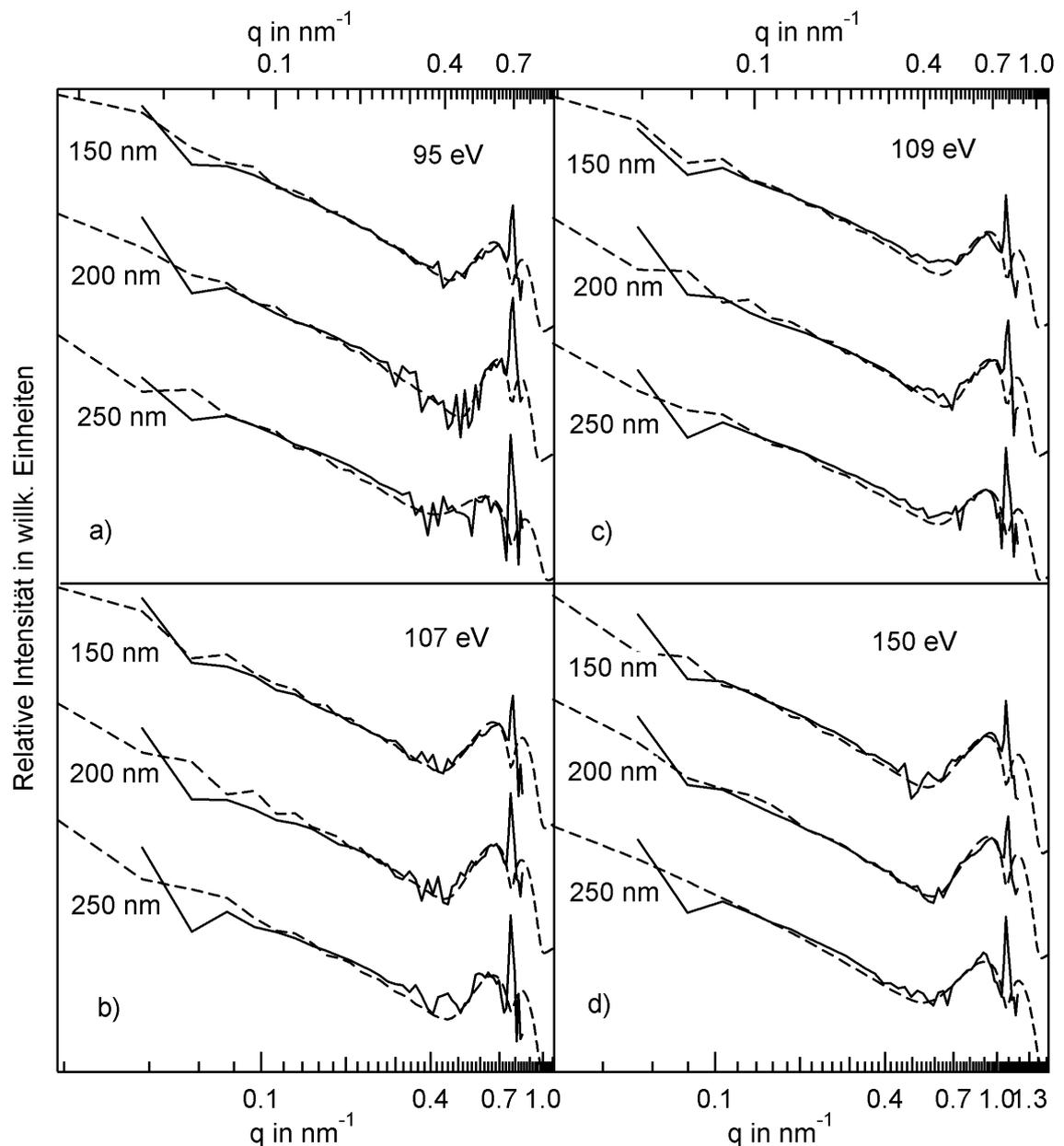


Abb. 5.34: Simulation der Messdaten mit einem erweiterten kombinierten Modell aus Mietheorie und rauer Oberfläche

Aus den in Abb. 5.34 dargestellten Streufunktionen wird deutlich, dass die simulierten Streuverteilungen insbesondere im Bereich 70° - 90° sehr gut mit den gemessenen Streuverteilungen übereinstimmen. Auch die Steigungen der Funktionen sind in guter Übereinstimmung. Die ermittelten Oberflächenrauigkeiten liegen im Bereich von 1,2-3,0 nm, wobei aber immer noch die schon beschriebenen Abweichungen für 107 eV-Streufunktionen auftreten. Offensichtlich liefert das neue Modell eine verbesserte Simulation der Messungen, kann aber noch nicht alle Effekte erklären. Einige mathematische Ansätze zur Integration einer rauen Oberfläche in die Mietheorie wurden bereits veröffentlicht, beziehen aber nicht den hier vorliegenden Fall mit ein [191][192][193]. Zur weiteren Verbesserung des hier vorgestellten Modells wäre es erforderlich die mathematischen Ansätze zu erweitern, was aber über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht.

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die winkelaufgelösten Streuverteilungen von an SiO_2 Partikeln gestreuter Synchrotronstrahlung in guter Näherung durch das soeben aufgestellte Modell aus Miestreuung und rauer Oberfläche beschrieben werden können. Es konnte gezeigt werden, dass ein großer Anteil der gestreuten Synchrotronstrahlung durch eine raue Oberflächenschicht verursacht wird, welche als diffuse Streuschicht für die miegestreute kohärente Synchrotronstrahlung fungiert. Die raue Oberflächenschicht liegt aufgrund der bisher vorliegenden Modelle im Bereich 1-3 nm, was auch mit den zu erwartenden Werten für sphärische SiO_2 Nanopartikel übereinstimmt. Weiterhin wurde deutlich, dass eine wellenlängen- und durchmesserabhängige Verschiebung der Maxima und Minima zu beobachten ist. Mit einem weiter entwickelten Modell zur Beschreibung der Streuverteilungen wäre es daher möglich Rückschlüsse auf Oberflächenbeschaffenheit oder optische Konstanten zu ziehen.