

Kapitel 6

Zusammenfassung

Freie Aerosolpartikel wurden mit Synchrotronstrahlung im weichen Röntgenbereich untersucht. Die Untersuchungen gelangen aufgrund eines neuen Ansatzes zur Überführung von freien Aerosolpartikeln ins Vakuum unter Verwendung eines Nanopartikelstrahl-Experimentes. Im einzelnen wurden elektronische Strukturen von Salzen und Kristallwasser untersucht und es konnten NEXAFS-Spektren von einfachen und strukturierten Nanopartikeln aufgenommen und analysiert werden. Detailinformationen zur Größe und Oberflächenbeschaffenheit von Nanopartikeln konnten durch Streuung von weicher Röntgenstrahlung an SiO_2 -Nanopartikeln gewonnen werden. Die grundlegende Analyse der Streuspektren und Streuverteilungen gelang mit umfangreichen Simulationen auf Basis der Miestreuung. Im einzelnen konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

1. Es wurde ein Nanopartikelstrahl-Experiment entworfen und erstellt, bestehend aus einer Partikelerzeugung, einer Partikelselektion, einer aerodynamischen Linse zur Fokussierung des Nanopartikelstrahls, einer differentiellen Druckstufe und einem modularen Detektor.
2. Erste Experimente im Labor mit Multiphotonenanregung durch einen 308 nm Excimer-Laser konnten die Funktion des Experimentes zeigen. Es gelang der Nachweis von Elektronen aus NaCl-Aerosolen, sowie von ionisierten Aerosolfragmenten.
3. NEXAFS-Spektren von Aerosolen verschiedener Salze konnten mit Synchrotronstrahlung von einem Nanopartikelstrahl aufgenommen und untersucht werden. Es konnte gezeigt werden, dass elektronische Strukturen sowohl von polydispersen als auch von größenselektierten Aerosolen ohne Strahlenschäden und

ohne Kontakt zu einem Substrat in relativ kurzen Messzeiten aufgenommen werden können.

4. Durch Variation der *in situ*-Aerosolproduktion und sofortiger Untersuchung der Aerosole konnten erstmals NEXAFS-Spektren der O *K*-Kante von Wasser in freien Glaubersalz- und Natriumchloridaerosolen aufgenommen werden. Der Vergleich mit theoretischen Ergebnissen zeigt deutliche Unterschiede zu Eis sowie gasförmigem und flüssigem Wasser. Aus verschiedenen theoretischen Modellen konnte eine Präferenz für ein Modell aus Na⁺-Ionen mit angelagerten H₂O-Molekülen ermittelt werden.
5. Nasschemisch präparierte Nanopartikel konnten in großer Anzahl in die Gasphase überführt und als Nanopartikelstrahl mit weicher Röntgenstrahlung untersucht werden. Vergleiche mit Literaturspektren erlaubten Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Nanopartikel.
6. In strukturierten Multikernpartikeln konnten durch verschiedene Schichten hindurch NEXAFS-Spektren der einzelnen Substanzen aufgenommen werden. Einflüsse der umliegenden Schichten konnten in den Spektren festgestellt werden. Eine unbekannte Schicht konnte aufgrund von NEXAFS-Spektren verschiedener Kanten gut analysiert und einer Mischung aus APS, PVP und Ethanol zugeordnet werden.
7. Miestreueung von weicher Röntgenstrahlung an freien Nanopartikeln konnte in Streuspektren von SiO₂-Sphären erstmals nachgewiesen werden. Aus den Streuspektren an der Si *L*_{3,2}-Kante konnte trotz einer Polydispersität der Nanopartikel durch Vergleiche mit der Mietheorie die Größe der Nanopartikel auf 1 nm genau festgestellt werden. Gleichzeitig wurde die Polydispersität der Nanopartikel auf 3% genau ermittelt.
8. Durch Analyse der Streuspektren von SiO₂-Nanopartikeln konnte in einigen Spektren eine Oberflächenbedeckung ($d < 1$ nm) ermittelt werden. Die Oberflächenbedeckung zeigt sich in einer starken Miestreueung, die die Miestreueung der SiO₂-Nanopartikel überlagert. Aus der geringen Schichtdicke und der starken Miestreueung ergibt sich für die Streueung weicher Röntgenstrahlung an Nanopartikeln eine besonders hohe Oberflächenempfindlichkeit.
9. Die winkelaufgelöste Verteilung der Streueung von weicher Röntgenstrahlung an SiO₂-Nanopartikeln wurde untersucht. Die Simulationen zeigen, dass winkelaufgelöste Streuverteilungen sehr empfindlich auf Störungen in der Oberflächenstruktur reagieren. Es wurden Modelle zur Beschreibung einer rauen

Oberfläche entwickelt, die die Streuverteilungen gut wiedergeben. Bei bekanntem Brechungsindex der Nanopartikel lassen sich aus den Streuverteilungen die Oberflächenrauigkeiten ermitteln.

10. Die Maxima und Minima der Streuverteilungen wurden auf Ihre Form und Winkelposition hin untersucht. Es zeigen sich verschiedene Verschiebungen in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Die Maxima und Minima konnten mit einem Modell zur diffusen Streuung der Miestreuung an einer rauen Oberfläche beschrieben werden. Bei bekannter Dicke und Form der rauen Oberflächenschicht lassen sich aus den gemessenen Streuverteilungen, dem aufgestellten Modell und den Streuspektren die optischen Konstanten der Nanopartikel ermitteln.

Die erzielten Ergebnisse bilden eine gute Basis für Anwendungen aus verschiedenen Bereichen. Insbesondere die Möglichkeit der *in situ*-Präparation der Aerosole eröffnet ein weites Feld an Anwendungen aus Chemie (z.B. Serienmessungen an Nanopartikeln mit schnellen Probenwechseln), Biologie (z.B. Untersuchungen an Aminosäure-Nanopartikeln) und Materialwissenschaften (z.B. Untersuchungen der elektronischen Struktur von Quantenpunkten in bestimmten Umgebungen).

Conclusion

Free aerosol particles were examined using synchrotron radiation within the soft x-ray regime. The investigations succeeded due to a new approach of transferring the free aerosol particles in vacuum using a nanoparticle jet experiment. In detail, the electronic structures of salts and crystal water were examined and NEXAFS spectra of simple and structured nanoparticles could be recorded and analyzed. Detailed information about the size and surface structure of nanoparticles could be gained through the scattering of soft x-ray on SiO₂ nanoparticles. The fundamental analysis of the scattering spectra and distributions was done through simulations based on the Mie scattering theory. In detail, the following results could be obtained:

1. A nanoparticle jet experiment was designed and built up, consisting of a particle production part, a particle selection stage, an aerodynamic lens for the focusing of the nanoparticle jet, a differential pumping stage and a modular detector.
2. First experiments in the laboratory using multiphoton excitation by a 308 nm excimer laser showed the basic functionality of the experiment. Electrons from NaCl aerosols, as well as from ionized aerosol fragments were successfully recorded.
3. NEXAFS spectra of aerosols of different salts could be examined using synchrotron radiation crossed with a nanoparticle jet. It could be proved that electronic structures can be recorded both by polydisperse and by size-selected aerosols without radiation damage and without contact to a substrate within a short measuring time.
4. By the variation of the *in situ* aerosol production and the immediate investigation of the aerosols the NEXAFS spectra of the O *K*-edge of water in free Glaubers-salt and sodium chloride aerosols could be recorded for the first time. The comparison with theoretical results shows clear differences to ice as well

as gaseous and liquid water. From different theoretical models a preference for a model of Na^+ ions with attached H_2O -molecules could be obtained.

5. Wet-chemically prepared nanoparticles could be transferred with high concentration into the gas phase and examined, using soft x-ray, as a nanoparticle jet. Comparisons with literature spectra allowed the drawing of conclusions regarding the electronic structure of the nanoparticles.
6. In structured multi-core particles, the NEXAFS spectra of the individual substances could be achieved through different layers. Influences of the surrounding layers could be determined in the spectra. An unknown layer was analyzed due to the NEXAFS spectra at different edges and was assigned to a mixture of APS, PVP and ethanol.
7. The Mie scattering of soft x-ray on free nano-particles was evidenced for the first time in the scattering spectra of SiO_2 -spheres. From the scattering spectra at the Si $L_{3,2}$ -edge through the comparison with the Mie theory, we could achieve the size of the nanoparticles with an error of ± 1 nm, despite the polydispersity of the nanoparticles. At the same time the polydispersity of the nanoparticles could be determined with an error of 3%.
8. By analyzing the scattering spectra of SiO_2 nanoparticles in some spectra a surface coverage ($d < 1$ nm) could be determined. The surface coverage shows up in a strong Mie scattering, which overlays the Mie scattering of the SiO_2 nanoparticles. From the small layer thickness and the strong Mie scattering there is evidence for a high surface sensitivity of soft x-ray scattering on nanoparticles.
9. The angle resolved distribution of the scattering of soft x-ray on SiO_2 nanoparticles was examined. The simulations show that angle resolved scattering distributions react very sensitively to disturbances in the surface structure. Models were developed for the description of rough surfaces, which describe well the scattering distributions. With a known refractive index of the nanoparticles, the surface roughness can be determined from the scattering distributions.
10. The maxima and minima of the scattering distributions were examined regarding their shape and angle position. Different shifts show up depending on the photon energy. The maxima and minima could be described with a model for the diffuse scattering of the Mie scattering by a rough surface. For a known

thickness and shape of the rough surface it is possible to determine the optical constants of nanoparticles from the measured scattering distribution and the theoretical model.

The obtained results form a good basis for applications in different fields. In particular the possibility of *in situ* preparation of the aerosols opens a wide field of applications in chemistry (e.g. series measurements of nanoparticles with fast sample change), biology (e.g. investigations on amino acid nanoparticles) and material sciences (e.g. investigations of the electronic structure of quantum dots in well defined environments).

