

Kapitel 4

Innerschalenanregung freier Nanopartikel

4.1 Experiment

4.1.1 Experimenteller Aufbau

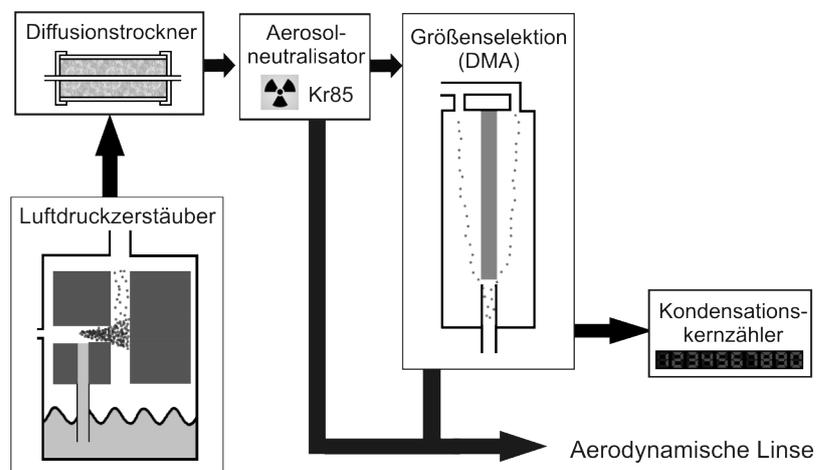


Abb. 4.1: Partikelerzeugung für Experimente zur Innerschalenanregung

In Abb. 4.1 und Abb. 4.2 ist schematisch der experimentelle Aufbau dargestellt. Die in einem Luftdruckzerstäuber erzeugten Nanopartikel werden in einem Diffusionstrockner nachgetrocknet und in einem Neutralisator mit einer definierten Ladungsverteilung versehen. Sofern erforderlich werden die Nanopartikel mit einem DMA größenselektiert. Der erhaltene Partikelstrom kann einem Kondensationskernzähler zugeführt werden, oder der Partikelstrom wird mit einer aerodynamischen Linse über

eine dreifache differentielle Druckstufe ins Hochvakuum überführt. Im Streuzentrum werden die Nanopartikel von der Synchrotronstrahlung im Bereich der Innerschalenanregung ionisiert, die herausgelösten Elektronen mit einer Elektronenlinse auf den Detektor beschleunigt und mit Hilfe eines Imaging-Detektors oder eines Detektors für totale Elektronenausbeuten detektiert. Um die Kontamination der Vakuumkammer mit freien Nanopartikeln so weit wie möglich zu reduzieren, wurde gegenüber dem Partikeleinlass noch ein Partikel auffänger angebracht.

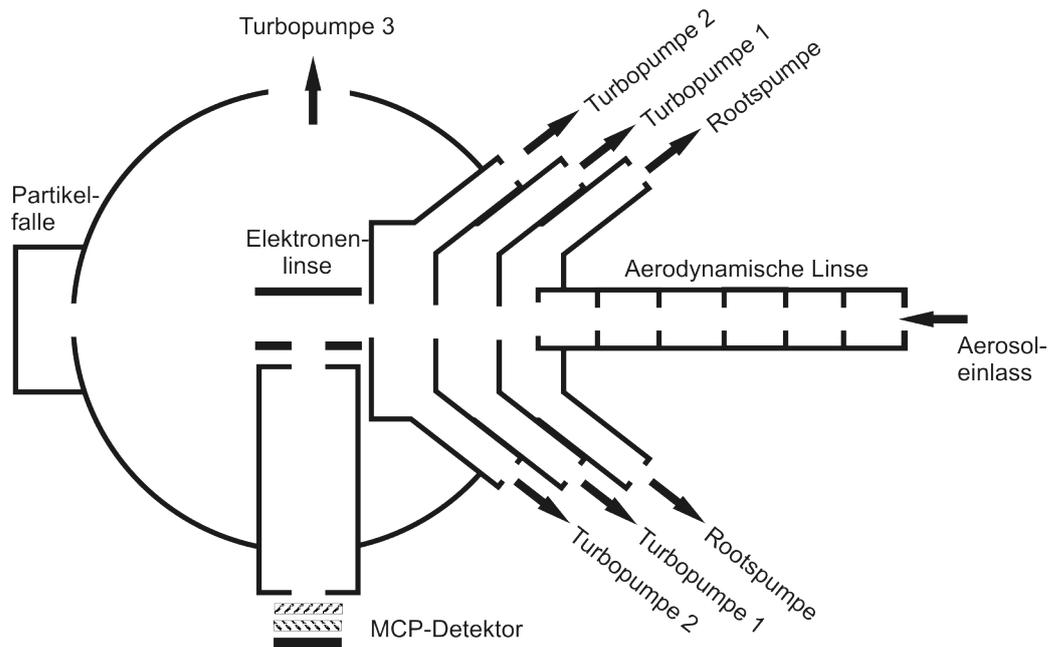


Abb. 4.2: Experimenteller Aufbau zur Innerschalenanregung von Nanopartikeln im Hochvakuum

Mobilitätsanalysator (SMPS)

Als Mobilitätsanalysator bezeichnet die Firma TSI die Kombination aus Klassifizierer und Kondensationskernzähler. Die Partikel werden dabei vom Auslass des DMA über einen Schlauch definierter Länge dem Einlass des CPC zugeführt. Die Geräte sind dabei über ein Koaxialkabel miteinander verbunden, über welches der CPC die Spannung am DMA kontrolliert. Über eine RS232-Schnittstelle kann eine automatische Veränderung der DMA-Spannung über einen vorgegebenen Zeitraum initiiert werden. Mit der DMA-Spannung ändert sich gleichzeitig die durch den DMA transmittierte Partikelgröße. Die Detektion der Partikel als Funktion ihrer Größe liefert die Größenverteilung. Die Partikel werden im Computer in 64 Kanäle pro Größen-dekade eingeteilt. Da die Partikel durch das Schlauchsystem eine zeitliche Verzögerung erfahren, ist eine Umrechnung der Verteilungen erforderlich. Weiter werden

in der Verteilungsfunktion berücksichtigt: Der Impaktor, die DMA-Flussraten, die CPC-Flussrate sowie der Cunningham-Korrekturfaktor. Des weiteren treten in der ermittelten Größenverteilung mehrfach geladene Partikel auf, die numerisch korrigiert werden können [66]. Dieses System dient in den durchgeführten Experimenten als Kontrolle für die zur Verfügung stehende Partikelanzahl, sowie für die Aufnahme von Partikelverteilungen bei polydispersen Partikelproben, wie z.B. Salzen.

Überführung der Nanopartikel ins Hochvakuum

Ein differentielles Druckstufensystem dient zur Entfernung des Trägergases am Ausgang der aerodynamischen Linse. Das System besteht aus drei Kammern, die so angeordnet sind, dass der von den Partikeln zurückgelegte Weg minimal ist. Um neben dem kurzen Partikelweg auch eine hohe Pumpleistung auf kleinem Raum zu erreichen, wurden aus jeder Kammer mehrere Rohre herausgeführt. In der ersten Pumpstufe wird der Druck mit Hilfe einer Rootspumpe (Pumpleistung $505 \text{ m}^3/\text{h}$) auf 0,1 mbar reduziert. Um den Pumpquerschnitt zu maximieren besteht die Möglichkeit, die erste Druckstufe über vier Rohre mit jeweils $12,6 \text{ cm}^2$ Pumpquerschnitt zu evakuieren. Da der Rohrquerschnitt der Rootspumpe nur 31 cm^2 beträgt, genügt es die erste Stufe über drei Rohre zu beumpfen. Der Auslass der aerodynamischen Linse befindet sich 2 cm vom Auslassskimmer der ersten Druckstufe entfernt.

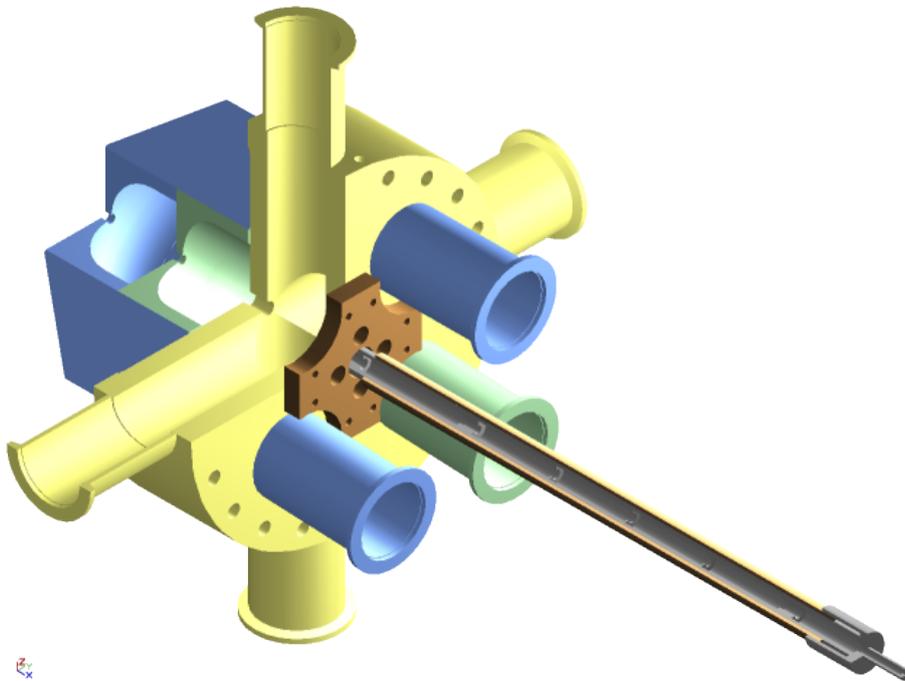


Abb. 4.3: Druckstufensystem zwischen Aerosoleinlass und Hochvakuum

Die zweite und dritte Druckstufe haben jeweils eine Tiefe von 4 cm und werden jeweils über zwei Rohre symmetrisch evakuiert. In der zweiten Stufe stellt sich ein Druck von $9 \cdot 10^{-3}$ mbar ein, in der dritten Stufe ein Druck von $7 \cdot 10^{-5}$ mbar. Der Druck in der Hauptkammer erreicht somit bei offener aerodynamischer Linse einen Wert von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Kammern wurden so ausgelegt, dass diese in die Hauptkammer hineinragen, und somit der Abstand zum Wechselwirkungszentrum minimiert wird. Von der Auslassöffnung der aerodynamischen Linse bis zum Wechselwirkungszentrum legen die Partikel in diesem Aufbau eine Distanz von 20 cm zurück, was eine Aufweitung des Strahldurchmessers einer klassischen aerodynamischen Linse um lediglich einen Faktor 2,5 zur Folge hat.

4.1.2 Abschätzung der Elektronenausbeute

Die erwartete Elektronenausbeute lässt sich gut abschätzen, indem man die Flussraten der Nanopartikel und der Photonen miteinander korreliert.

Der Fluss an Nanopartikeln ergibt sich aus der Flussrate des Trägergases, welche bei der in dieser Arbeit verwendeten klassischen aerodynamischen Linse bei ca. $0,3 \text{ L/min}$ liegt. Aus den Verteilungsmessungen mit dem SMPS-System ist bekannt, dass die Partikelanzahl etwa $1 \cdot 10^6 \text{ Partikel/cm}^3$ beträgt. Damit ergibt sich ein Partikelfluss durch die aerodynamische Linse von $5 \cdot 10^6 \text{ Partikel/s}$. Die mittlere Effizienz der aerodynamischen Linsen liegt bei etwa 95% [75], und kann hier vernachlässigt werden. Messungen haben ergeben, dass der Partikelstrahl im Ereigniszentrum einen Durchmesser von ca. 0,4 mm aufweist. Der Photonenstrahl des Strahlrohres beleuchtet je nach Einstellung des Austrittsspalt es einen Bereich dieses Partikelstrahles. Für Standardspaltgrößen von ca. $150 \times 70 \mu\text{m}$ ergibt sich eine beleuchtete Fläche von $10500 \mu\text{m}^2$, was über einen Strahldurchmesser von $400 \mu\text{m}$ ein bestrahltes Volumen von $4 \cdot 10^6 \mu\text{m}^2$ einschließt. Das Gesamtvolumen des Partikelstrahles über die horizontale Ausdehnung des Synchrotronstrahles beträgt $V = r^2 \cdot \pi \cdot 70 \mu\text{m}$, also $8,8 \cdot 10^6 \mu\text{m}^2$. Es werden also etwa 45% der Partikel von der Synchrotronstrahlung beleuchtet. Das entspricht in einer Sekunde $2,2 \cdot 10^6$ Partikel.

Der Querschnitt eines einzelnen Partikels mit 150 nm Durchmesser beträgt $0,017 \mu\text{m}^2$. Weiterhin kann der Photonenfluss der Synchrotronstrahlung bei $150 \mu\text{m}$ Spaltbreite einen maximalen Wert von $5 \cdot 10^{13} \text{ Photonen/s}$ pro 100 mA erreichen [91][84], die sich auf die beleuchtete Fläche von $10^4 \mu\text{m}^2$ verteilen. Das bedeutet, dass die Fläche eines Partikels mit dem Querschnitt $0,017 \mu\text{m}^2$ bei einem durchschnittlichen Ringstrom von 200 mA von $1,7 \cdot 10^7 \text{ Photonen/s}$ getroffen wird. Die Verweildauer eines Partikels im bestrahlten Volumen beträgt bei einer Geschwindigkeit von 200 m/s etwa $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}$

und somit wird jedes Partikel bei maximaler Photonenleistung von ca. 6 Photonen getroffen.

Pro Sekunde treffen der Abschätzung nach $1,3 \cdot 10^7$ Photonen auf die Nanopartikel im bestrahlten Volumen. Die Elektronenausbeute ergibt sich schließlich je nach Material aus der Eindringtiefe der Photonen und der mittleren freien Weglänge der Elektronen.

4.1.3 Datenaufbereitung

Zu jedem der folgenden Spektren wurden, sofern nicht explizit etwas anderes angegeben wird, jeweils drei bis vier Einzelspektren aufgenommen. Die ermittelten Spektren wurden jeweils additiv kombiniert und durch den entsprechend aufaddierten Lichtfluss des Strahlrohres (Spiegelstrom) dividiert. Anschließend wurde der identisch aufbereitete Restgashintergrund subtrahiert und gegebenenfalls zur weiteren Bearbeitung die Anzahl der Messpunkte interpoliert. Abweichungen von dieser Vorgehensweise sind im Folgenden jeweils vermerkt.

4.1.4 Probenpräparation

Siliciumdioxid

Die in dieser Arbeit verwendeten SiO_2 -Partikel wurden in einer Synthese nach Stöber hergestellt [92][93]. Dabei werden die Partikel aus einem Gemisch von 1 L Ethanol und 43 mL wässriger Ammoniaklösung gebildet, indem 37,96 mL Tetraethoxysilan (TES) zugegeben werden und die Dispersion 12 Stunden gerührt wird. Es bilden sich Silicapartikel von 52 nm Durchmesser. Die gewünschte Partikelgröße kann durch weitere, aufeinander folgende Wachstumsschritte erreicht werden. Nach jedem Wachstumsschritt wird dazu die Konzentration der Partikeldispersion so eingestellt, dass der Gehalt an Silicapartikeln 0,5% beträgt, die Ammoniakkonzentration 0,68 M und der Wassergehalt 1,74 M. Es werden dann je 30 mL TES pro Liter Dispersion zugegeben und die Mischung weitere 12 Stunden gerührt [94]. In jedem Wachstumsschritt wächst jeweils eine Schicht von ca. 20 nm auf den Partikeln auf, welche dadurch ihren Durchmesser um jeweils ca. 40 nm vergrößern.

Zinksulfid

Die Synthese der ZnS-Nanopartikel erfolgte nasschemisch durch Fällung von Zinkionen aus einer wässrigen Lösung. Die spontane Nukleation führt dann zur Bildung

kleiner Kristallite (5-80 nm), die sich anschließend in Ketten zusammenlagern und schließlich zu sphärischen Partikeln aggregieren [95][96]. Der Syntheseprozess hat zur Folge, dass sich ein großer Anteil an kleineren oder unregelmäßigen Partikeln in der Lösung befinden kann, durch Zentrifugieren kann die Verteilung allerdings optimiert werden.

4.2 Kristallwasser

4.2.1 Wasser

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich Kristallwasser in einem NEXAFS-Spektrum darstellt, und inwieweit es möglich ist, verschiedene Aggregatzustände von Wasser (gasförmig, Oberflächenwasser, Kristallwasser, Eis) zu unterscheiden. Dazu ist es zunächst erforderlich, die einzelnen Aggregatzustände zu charakterisieren.

Molekulares Wasser

Das in Abb. 4.4 dargestellte NEXAFS-Spektrum von Wasser wurde als Hintergrund-Gasspektrum bei $3 \cdot 10^{-7}$ mbar aufgenommen. Die sehr gute Qualität des Spektrums erlaubt eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Maxima zu O_2 und H_2O . Die Sauerstoffmaxima wurden mit Großbuchstaben gekennzeichnet, die Wassermaxima mit Kleinbuchstaben. Vergleiche mit Literaturspektren ergeben die in Tabelle 4.1 und 4.2 aufgelistete Zuordnung.

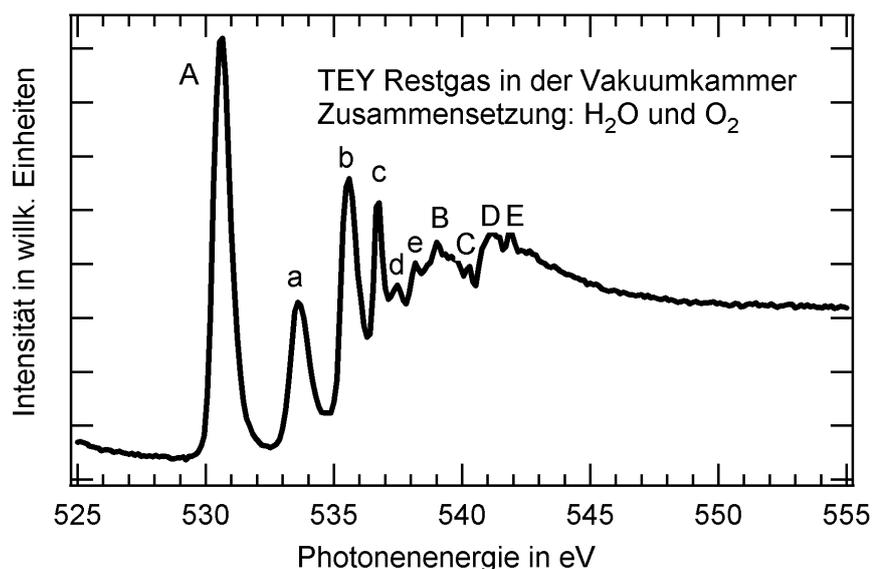


Abb. 4.4: TEY des Restgases in der Vakuumkammer an der O 1s-Kante

Maximum	Messwert	Kosugi[97][98]	Hitchcock[99]	Übergang
A	530,62 eV	530,5 eV	530,8 eV	$1s - 2p\pi$
B	539,00 eV	538,99 eV	539,2 eV	$1s - 3s\sigma$
C	540,28 eV	540,23 eV	- -	$1s - 3p\pi$
D	541,18 eV	541,12 eV	541,2 eV	$1s - 3p\sigma$
E	541,88 eV	541,80 eV	541,8 eV	$1s - 4p\sigma$

Tab. 4.1: Vergleich der gemessenen Sauerstoffresonanzen mit Literaturwerten

Maximum	Messwert	Schirmer[100]	Cavalleri[101][102]	Endzustand
a	533,62 eV	534,0 eV	533,70 eV	$3sa_1$
b	535,56 eV	535,9 eV	536,85 eV	$3pb_2$
c	536,73 eV	537,0 eV	537,03 eV	$3pb_1$
d	537,47 eV	537,8 eV	538,12 eV	$4sa_1$
e	538,20 eV	538,4 eV	538,51 eV	$4pb_1$

Tab. 4.2: Vergleich der gemessenen Wasserresonanzen mit Literaturwerten

Die Werte nach Schirmer et al. sind in guter Übereinstimmung mit den publizierten Werten von Dierksen[103], Kim[104] und Wilson[105].

Es gibt nur wenige Literaturspektren, die sowohl Sauerstoff als auch Wasser aufweisen. Dort lässt sich eine Energiedifferenz zwischen O_2 $O 1s \rightarrow \pi^*$ und H_2O $O 1s \rightarrow 3sa_1$ von 0,9 eV feststellen [106]. Dies entspricht in etwa den in dieser Arbeit ermittelten Werten, die eine Differenz von ca. 1,0 eV aufweisen.

Festes Wasser

Neben den NEXAFS-Spektren vom gasförmigem Wasser gibt es ein charakteristisches Spektrum für Eis.

In Abb. 4.5 sind vier AEY-Spektren von Eis bei verschiedenen Temperaturen nach Bluhm et al. dargestellt [107]. In Eis bildet sich eine tetraedrische Struktur aus, bestehend aus fünf Wassermolekülen. Das zentrale Wassermolekül bildet dabei zwei Wasserstoffbrückenbindungen am O-Atom aus, und je eine Bindung am Wasserstoff.

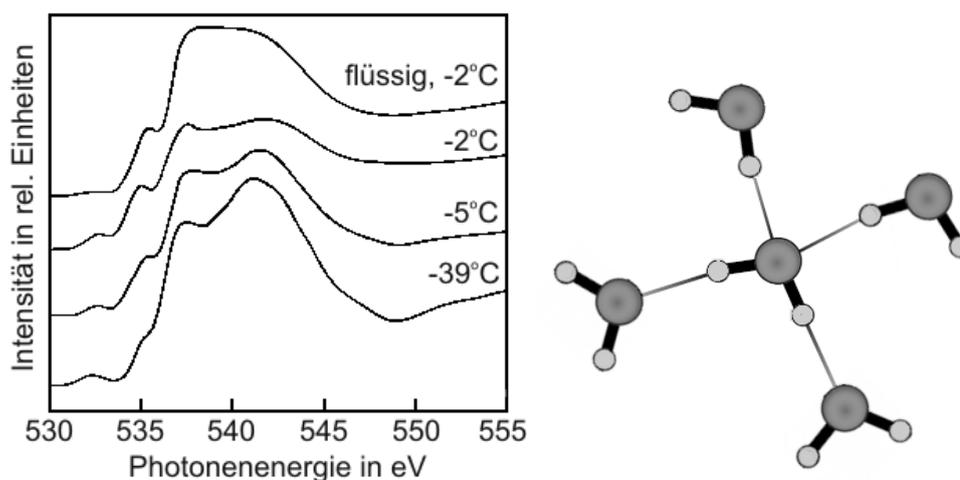


Abb. 4.5: Links: AEXAFS-Spektrum von Eis bei verschiedenen Temperaturen nach Bluhm et al. [107]; Rechts: Tetraedrische Eisstruktur nach Myneni [108]

Im AEXAFS-Spektrum macht sich diese Struktur bemerkbar, indem sich mit abnehmender Temperatur das Maximum bei 541 eV verstärkt. Das bei 535 eV auftretende Maximum wird von Bluhm et al. unterkühltem, flüssigem Oberflächenwasser zugeordnet [107]. Dieses Maximum verschwindet nach Parent et al., wenn die Temperatur weiter verringert wird, dafür gewinnt der O $1s - 4a_1$ -Übergang bei 534 eV stark an Intensität [109]. Das Maximum bei 536,5 eV wird dem O $1s - 2b_2$ -Übergang zugeordnet [101] und scheint unabhängig von der Temperatur eine konstante Intensität aufzuweisen.

Interessant ist eine Beobachtung bei festem Wasser, die von Näslund beschrieben wird [110]. In Abb. 4.6 ist im oberen Spektrum ein Maximum bei 531,5 eV zu sehen. Dieses verschwindet, wenn man die Probe auf einer rotierenden Scheibe anbringt, und somit Strahlenschäden minimiert. Es ist offensichtlich wichtig, bei Messungen an festen Proben oder auch Nanopartikeln, jegliche Möglichkeit von Strahlenschäden auszuschließen. Die in dieser Arbeit verwendete Methode des Nanopartikelstrahls bietet eine einfache und effektive Möglichkeit, NEXAFS Spektren ohne jede Form von Strahlenschäden aufzunehmen.

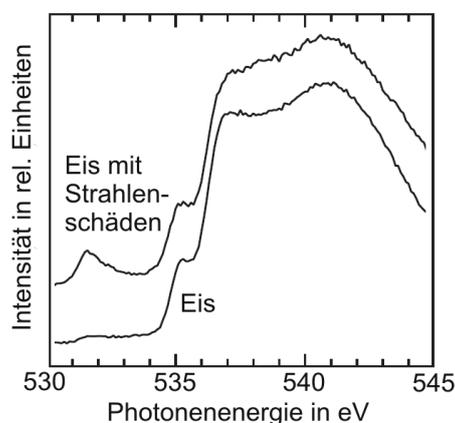


Abb. 4.6: Strahlenschäden durch XAS an Eis nach Näslund [110]

Flüssiges Wasser

Die Analyse von flüssigem Wasser mit weicher Röntgenstrahlung war lange Zeit problematisch. Erst in neuerer Zeit ist es gelungen, mittels eines Flüssigkeitsstrahles eine zeitlich stabile Wassermenge im Vakuum zu untersuchen. In Abb. 4.7 ist ein von Näslund et al. veröffentlichtes XAS-Spektrum abgebildet [111].

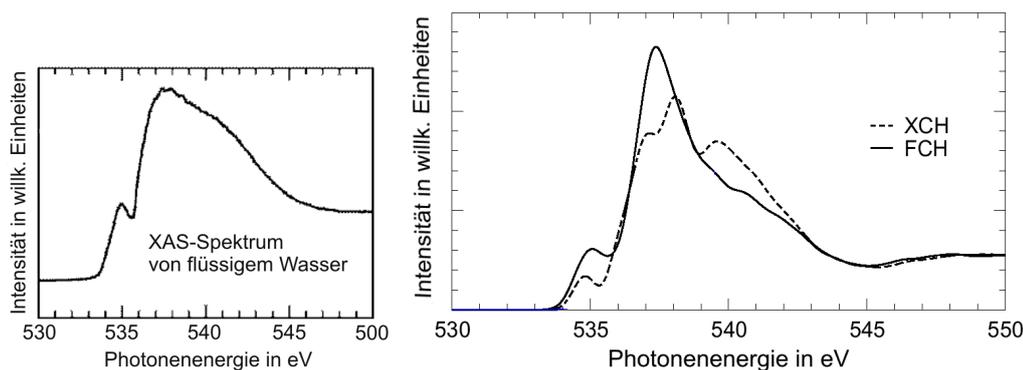


Abb. 4.7: Links: Flüssiges Wasser nach Näslund [111]; Rechts: Theoretische Rechnung nach Prendergast und Galli [112]

Im Gegensatz zu den Eis-Spektren ist bei Spektren von flüssigem Wasser kein intensives Maximum bei 540 eV zu beobachten. In Abb. 4.7 sind eine XAS-Messung von Näslund [111] und theoretische Rechnungen von Prendergast und Galli [112] dargestellt. Beide Modelle zeigen eine begrenzte Übereinstimmung mit dem Experiment. Da in den folgenden Abschnitten eine vergleichbare Methode für die Modellrechnungen verwendet wird und zum Teil auf diesem Modell aufbaut, sei hier kurz die prinzipielle Vorgehensweise erklärt:

Für die berechneten Spektren wurde zunächst die atomare Konfiguration nach der *ab initio* Methode zur Moleküldynamik nach Car und Parrinello ermittelt [113]. Im zweiten Rechenschritt wurden die unbesetzten Orbitale nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT)[114][115] unter Berücksichtigung eines Rumpfloches ermittelt (Full core hole (FHC)). Der letzte Rechenschritt ermittelt die Übergangsmatrix nach der bei Hetenyi et al. beschriebenen Methode [116]. Die von Prendergast im zweiten Schritt verwendete XHC-Methode (excited-state core hole) ist identisch mit der FCH-Methode, bezieht aber noch das angeregte Elektron mit ein.

Das von Prendergast und Galli berechnete Spektrum [112] basiert auf den bereits bei eisförmigem Wasser diskutierten Clustern aus fünf Wassermolekülen, enthält aber einen 80%-igen Anteil an Wasserclustern mit einer gebrochenen oder gestörten Wasserstoffbrückenbindung.

Die Annahme von gebrochenen Wasserstoffbrückenbindungen führt in erster Näherung auf drei mögliche Clusterkonfigurationen [108]:

1. Ungestörte symmetrische tetraedrische Wassercluster aus fünf Wassermolekülen (SYM)
2. Asymmetrische Wassercluster aus vier Wassermolekülen mit einer offenen Akzeptorbindung (A-ASYM)
3. Asymmetrische Wassercluster aus vier Wassermolekülen mit einer offenen Donatorbindung (D-ASYM)

In Abb. 4.8 sind die drei Strukturen des flüssigen Wassers zusammen mit den entsprechenden theoretischen Rechnungen nach Cavalleri dargestellt [117]. Für jede Konfiguration sind berechnete Spektren für vier verschiedene typische Distanzen und Winkel abgebildet. Während die A-ASYM Wassercluster keine große Veränderung im Vergleich zu den symmetrischen Wasserclustern aufweisen, gibt es bei den D-ASYM Wasserclustern deutliche Änderungen im Spektrum. Insbesondere die starke Rotverschiebung und die Zunahme des Maximums bei 537 eV charakterisieren diese Konfiguration.

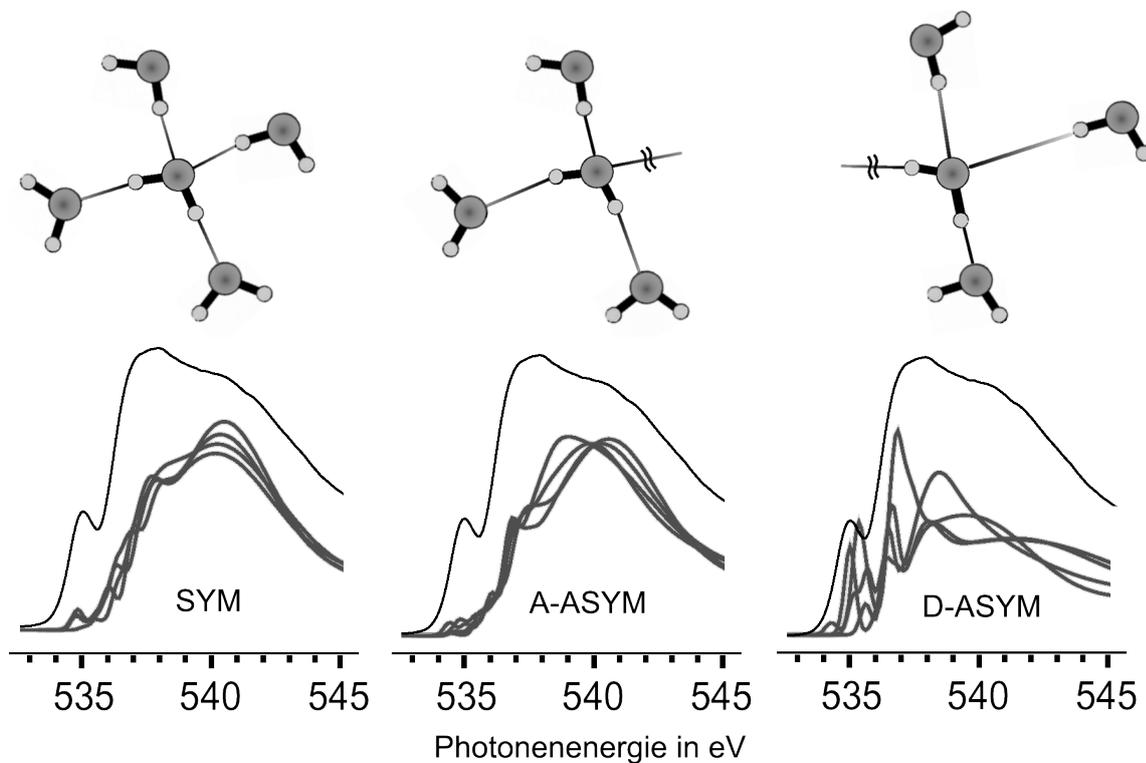


Abb. 4.8: Drei verschiedene Wasserstrukturen nach Myneni et al. [108] und berechnete Spektren für die drei Wasserstrukturen nach Cavalleri [117]

Wernet et al. konnten zeigen, dass eine einfache Summe aus D-ASYM und A-ASYM Wasserclustern unter verschiedenen Winkeln und Abständen einem Eis-Spektrum nahe kommen, aber das Spektrum von flüssigem Wasser von D-ASYM Clustern dominiert wird [118]. Erhöht man in den Berechnungen in Abb. 4.7 den Anteil an D-ASYM Wasserclustern auf 100%, so ergibt sich das Spektrum in Abb. 4.9, welches ein schärferes Maximum aufweist und ein intensiveres Nebenmaximum bei 535 eV.

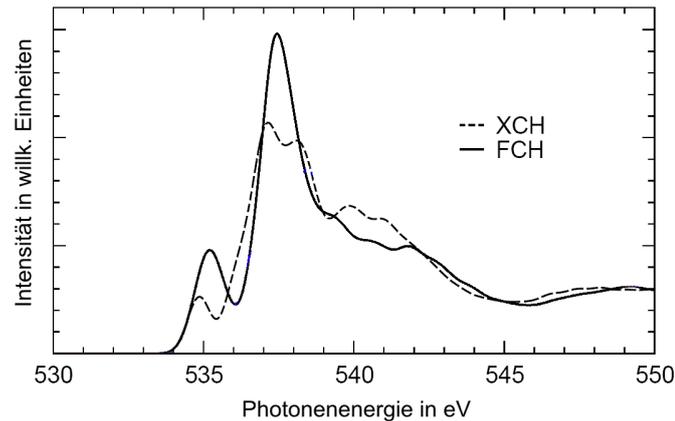


Abb. 4.9: Spektrum von 100% D-ASYM Wasserclustern nach Prendergast und Galli [112]

4.2.2 Glaubersalz

Natriumsulfat-Dekahydrat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ist ein Natriumsalz der Schwefelsäure und bildet an der Atmosphäre ein Dekahydrat. Es enthält also Kristallwasser. Benannt ist es nach dem Chemiker Johann Rudolph Glauber, der es 1655 entdeckte.

Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von Glaubersalz ist eine Raumgruppe mit der Raumgruppennummer 14 ($P2_1/c$), $Z=4$. Glaubersalz gehört damit zu der in der Natur am häufigsten vorkommenden monoklinen Kristallklasse $P2/m$ mit translaterter Spiegelebene c und zweizähliger Schraubenachse 2_1 . Nach Konvention ist der Gitterkonstantenvektor b die monokline Achse mit einem von 90° verschiedenen Winkel [119]. Die Achsenparameter für Glaubersalz sind $a = 11,512 \text{ \AA}$, $b = 10,370 \text{ \AA}$, $c = 12,206 \text{ \AA}$, $\beta = 107,789^\circ$ [120].

In Abb. 4.10 ist der Aufbau der Elementarzelle von Glaubersalz dargestellt. Man erkennt deutlich die Symmetrien. In der rechten Abbildung sind die einzelnen primitiven Elementarzellen noch einmal separiert dargestellt. Durch Rotation, Spiegelung und Translation lassen sich die einzelnen primitiven Elementarzellen ineinander

überführen. Für die Berechnung und Darstellung wurde das Programm JSV (Java Structure Viewer) verwendet [121].

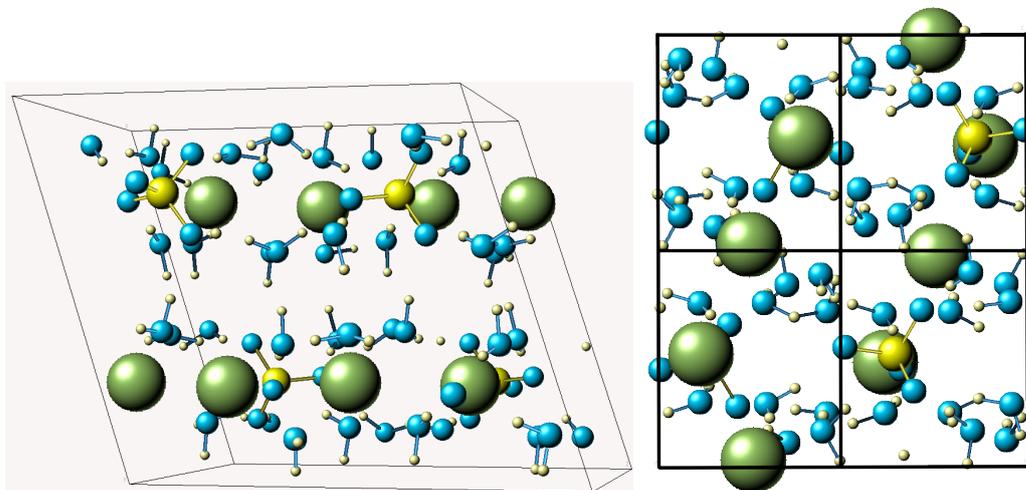


Abb. 4.10: Elementarzelle von Glaubersalz

NEXAFS-Spektren der S $L_{3,2}$ -Kante

Zur Ermittlung der NEXAFS-Spektren von Glaubersalz wurde eine wässrige Lösung mit 5 g/L Glaubersalz erstellt. Dieses wurde mit dem Luftdruckzerstäuber in die Gasphase überführt und die entstandenen Nanopartikel anschließend ins Vakuum injiziert.

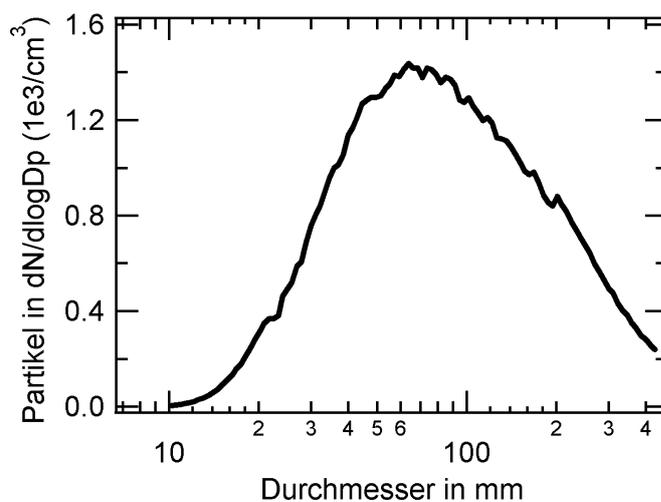


Abb. 4.11: Größenverteilung der injizierten Glaubersalzpartikel

Abb. 4.11 zeigt die Größenverteilung der in die aerodynamische Linse injizierten Glaubersalzpartikel. Die Größenverteilung ist ähnlich der schon diskutierten Verteilung von NaCl (siehe Abb. 3.19), und daher ist ein Detektionsoptimum im Vakuum bei ca. 180 nm-Partikeln zu erwarten.

Das in Abb. 4.12 dargestellte NEXAFS Spektrum der Schwefel $L_{3,2}$ -Kante von Glaubersalz wurde am Strahlrohr UE52 SGM bei BESSY II aufgenommen.

Alle Messwerte sind im Vergleich mit den Ergebnissen von Kasrai et al. [122] um 0,8 eV zu höheren Energien hin verschoben. Lediglich das Maximum d weicht weniger stark ab, weist aber eine geringere Intensität auf. Eine Vereicherung der Messung aufgrund von Variationen des Monochromatorgitters kann ausgeschlossen werden. Die Verschiebungen würden in einem solchen Fall maximal $\pm 0,15$ eV betragen. Die Abweichung der Spektren resultiert offensichtlich aus der unterschiedlichen Umgebung des Sulfat-Tetraeders welcher in den hier durchgeführten Experimenten in eine Dekahydratstruktur eingebaut war, wohingegen bei Sutherland und Kasrai trockenes Na_2SO_4 verwendet wurde.

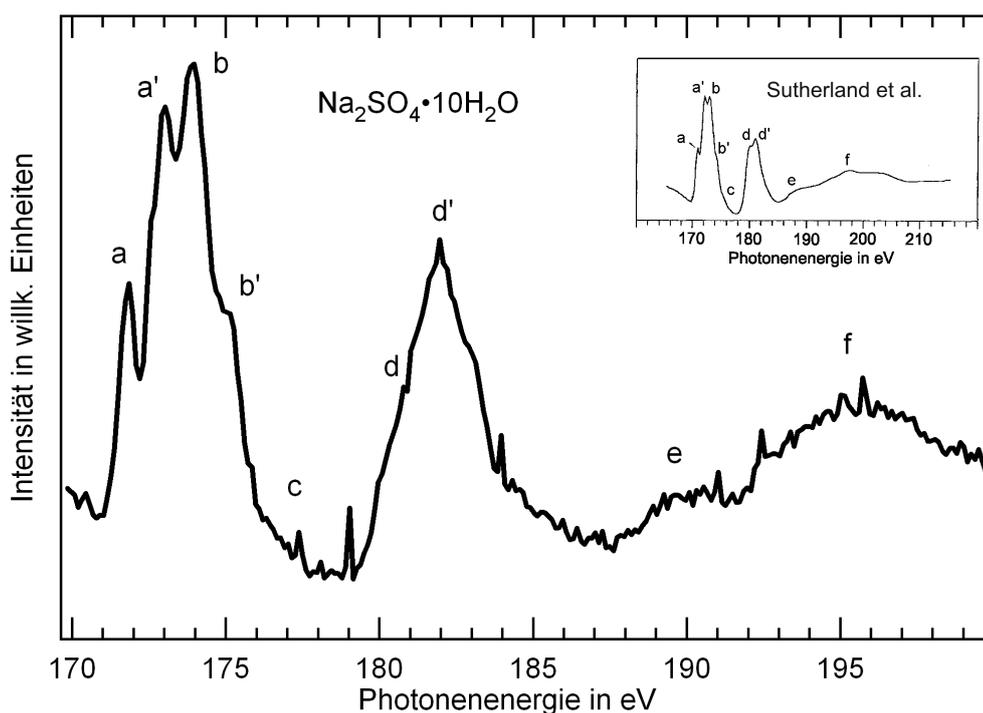


Abb. 4.12: NEXAFS-Spektrum von Glaubersalz an der Schwefel L -Kante und Absorptionsspektrum nach Sutherland et al. [123]

Bei Kasrai et al. wird gezeigt, dass das Maximum d nur vorhanden ist, wenn Schwefel an drei oder mehr elektronegative Atome gebunden ist [122]. Dies ist bei Sulfat der

Fall, jedoch kann die Dekahydratstruktur eine Variation in der Struktur hervorrufen, die zur Reduktion oder zu einer Verschiebung des Maximums führt. Insbesondere an Oberflächen oder bei einer anderweitig unterbrochenen Kristallstruktur wäre eine Änderung zu erwarten.

Max.	Messwert	Sutherland [123]	Kasrai [122]	Übergang [123]
a	171,72 eV	170,19 eV	170,9 eV	$p_{3/2} \rightarrow a_1^*$
a'	172,90 eV	171,46 eV	172,1 eV	$p_{1/2} \rightarrow a_1^*$
b	173,87 eV	172,13 eV	173,0 eV	$p_{3/2} \rightarrow t_2^*$
b'	175,01 eV	173,44 eV	174,2 eV	$p_{1/2} \rightarrow t_2^*$
c	177,25 eV	174,68 eV		Mehrere Anregungen
d	180,66 eV	179,20 eV	180,0 eV	$p_{3/2} \rightarrow d$ -Formresonanz
d'	181,84 eV	180,44 eV	181,0 eV	$p_{1/2} \rightarrow d$ -Formresonanz
e	190,47 eV	188,00 eV		t_2 -Formresonanz
f	195,60 eV	196,7 eV		Keine eind. Zuordnung

Tab. 4.3: Vergleich der gemessenen Schwefelresonanzen mit Literaturwerten

NEXAFS-Spektren der O *K*-Kante

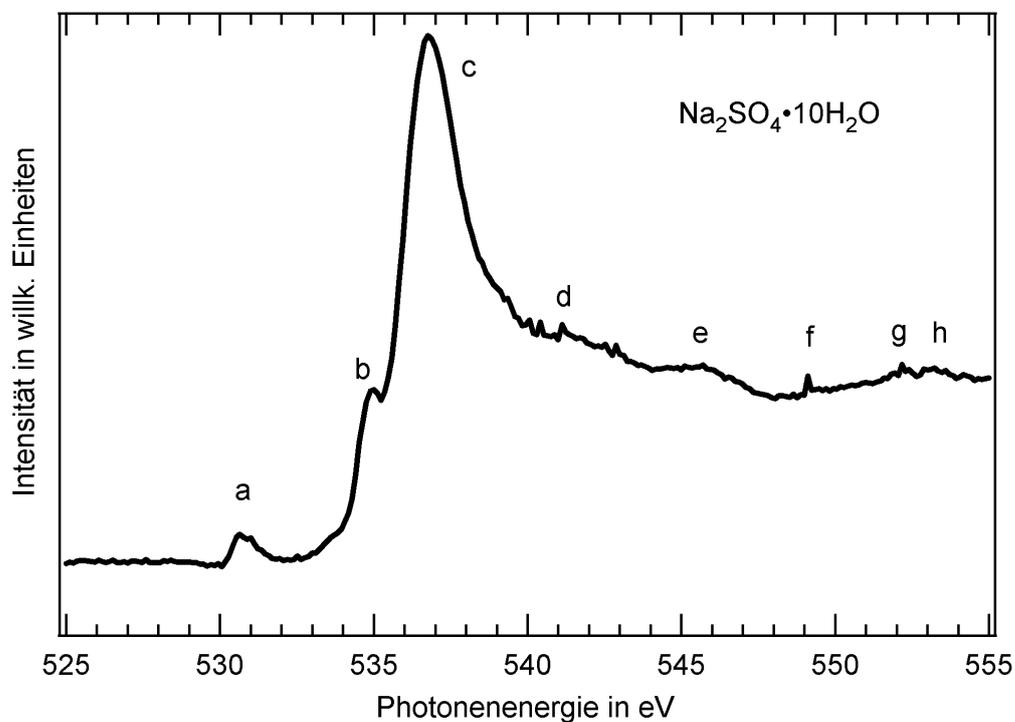


Abb. 4.13: NEXAFS-Spektrum von Glaubersalz an der Sauerstoff *K*-Kante

Das NEXAFS Spektrum von Glaubersalz an der O *K*-Kante weist ein besonders scharfes Maximum bei 536,8 eV auf, sowie zwei Nebenmaxima bei 530,7 eV und 535,0 eV. Weiterhin treten im Bereich 538-555 eV diverse kleinere Strukturen auf. NEXAFS-Messungen an der O *K*-Kante von Glaubersalz wurden nach derzeitigem Wissensstand bisher nicht veröffentlicht, und daher wurden Modellrechnungen mit dem Programm CPMD durchgeführt [124]. Modelliert wurde die Kristallstruktur auf Grundlage der Daten von Levy und Lisensky [120], wobei Atome mit mehreren möglichen Gitterpositionen jeweils dem Gitterplatz mit der höheren Wahrscheinlichkeit zugeordnet wurde. Für die Sauerstoffatome des Sulfates und die Sauerstoffatome des Dekahydrates ergeben sich die in Abb. 4.14 dargestellten mit einer Gaußfunktion verbreiterten Spektren.

Die aufsummierte Modellrechnung ist in Abb. 4.15 dargestellt. Die Energiekalibrierung erfolgte für Sulfat auf das Maximum bei 535 eV, die Modellrechnung für Wasser wurde auf Basis von molekularem Wasser kalibriert. Mit Ausnahme des Energiebereiches 534-540 eV zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. Das Fehlen des Maximums bei 536,8 eV zeigt, dass einige Atome offensichtlich eine andere Umgebung aufweisen, als in dem Modell angenommen.

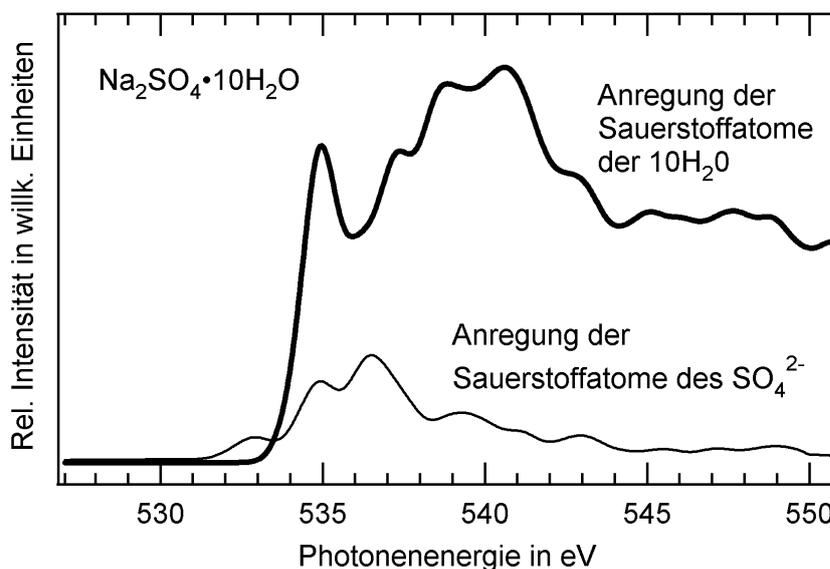


Abb. 4.14: Modellrechnung von Glaubersalz an der Sauerstoff *K*-Kante, getrennt nach Wassermolekülen und Sulfat

Die Atome des Sulfates sind stärker gebunden als die nur über Wasserstoffbrückenbindungen koordinierten Wassermoleküle und daher resultiert die Vermutung, dass die Positionen der Wassermoleküle nicht exakt der zu Grunde gelegten Kristallstruktur entsprechen, bzw. zusätzliches Wasser aus dem Erzeugungsprozess der Aerosole vorliegt.

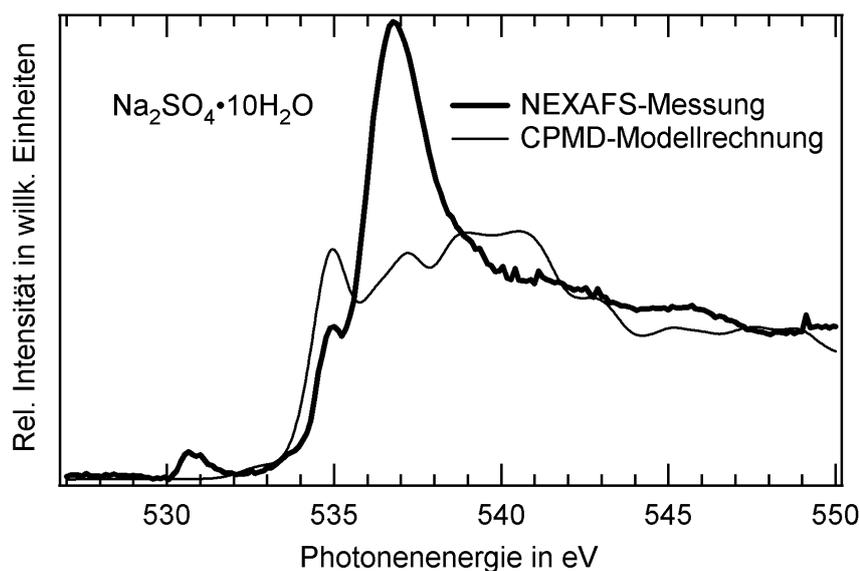


Abb. 4.15: Aufsummierte und mit einer Gaußfunktion verbreiterte Modellrechnung von Glaubersalz an der Sauerstoff *K*-Kante

Ob zusätzliches Wasser in oder auf den Nanopartikeln vorhanden ist, lässt sich durch einen Vergleich mit den bereits diskutierten Wasserspektren ermitteln. Ein Vergleich des NEXAFS-Spektrums mit dem Wasserspektrum aus Abb. 4.4 zeigt, dass molekulares Wasser hier nicht enthalten ist. Genauso kann Eis nach Abb. 4.5 ausgeschlossen werden. Das in Abb. 4.7 links dargestellte Wasserspektrum weist kein scharfes Maximum bei 536,8 eV auf, und kann daher ebenfalls nicht zur Erklärung der Abweichungen im NEXAFS-Spektrum herangezogen werden. Im Gegensatz dazu weist das Spektrum in Abb. 4.7 rechts und das Spektrum in Abb. 4.9 ein scharfes Maximum bei 538,3 eV auf. Als Erklärung wurden von Prendergast und Galli [112] sowie von Cavalleri [117] gebrochene Wasserstoffbrückenbindungen angenommen. Diese können sowohl in zusätzlichem Wasser vorliegen, oder als offene Bindungen im Kristallwasser, z.B. durch nicht vollständige Ausbildung der Kristallstruktur.

Nach Cappa et al. ergibt sich ein ähnliches Spektrum wie in Abb. 4.9, wenn sich Wassermoleküle in der ersten Solvatisierungsschale von Na^+ -Kationen anlagern [125]. Der Argumentation von Cappa et al. folgend, tritt dieses Spektrum für alle Kationen der Hofmeister-Serie auf (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$), und zeigt für alle genannten Kationen nur geringfügige Abweichungen.

In Abb. 4.16 wurden die O *K* NEXAFS-Spektren von Prendergast mit 80% gebrochenen Wasserstoffbrückenbindungen sowie 100% gebrochenen Wasserstoffbrückenbindungen und das Modellspektrum nach Cappa [125] jeweils auf das mit CPMD berechnete Sulfatmodell aufaddiert, und mit dem gemessenen NEXAFS Spektrum verglichen.

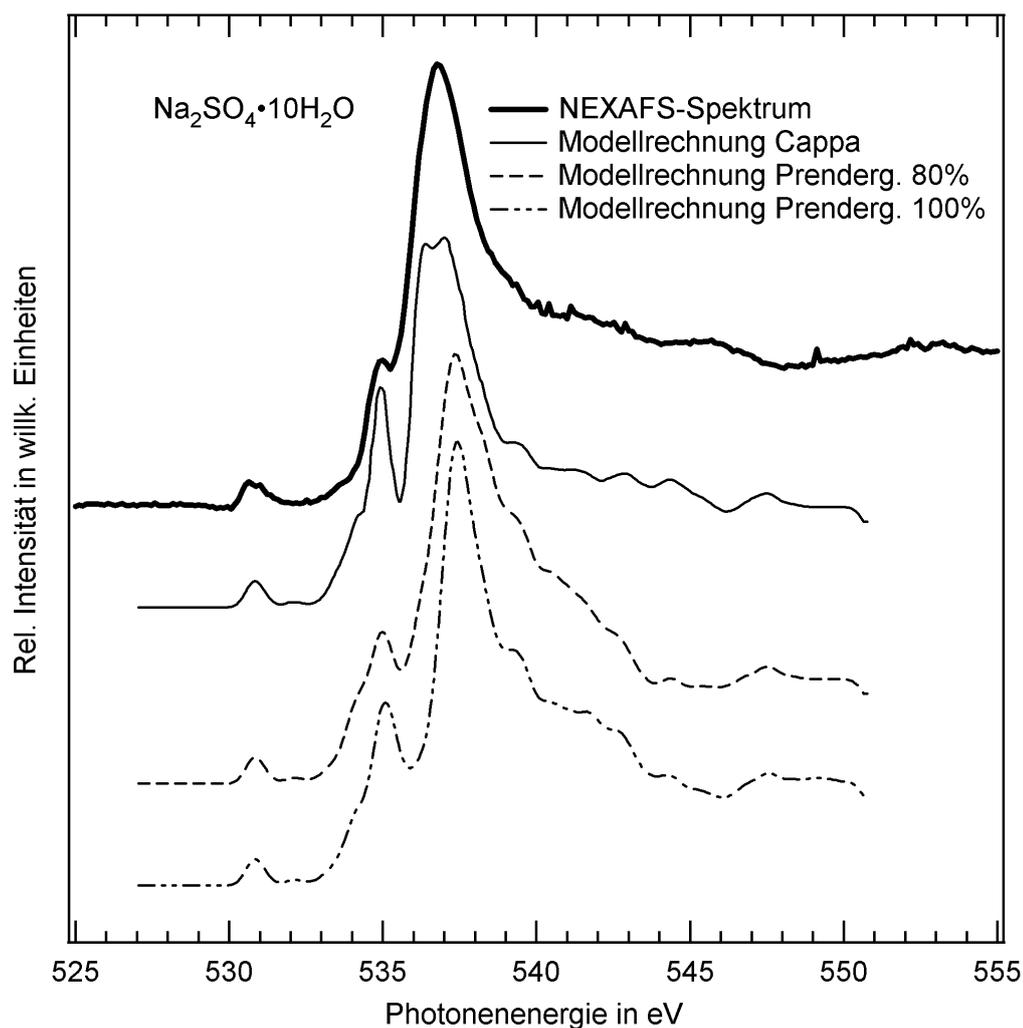


Abb. 4.16: Vergleich des NEXAFS-Spektrums mit Modellen von Prendergast und Galli [112] sowie Cappa et al. [125]

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung aller drei Modelle mit dem Verlauf des NEXAFS Spektrums. Bei den beiden Spektren nach Prendergast ergibt sich eine Verschiebung des Maximums um ca. 0,5 eV zu höheren Energien, während das Maximum im Spektrum nach Cappa genau mit dem NEXAFS-Spektrum übereinstimmt. Offensichtlich resultiert aus der Koordinierung der Wassermoleküle an die Na^+ -Kationen nach Cappa eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment, als aus dem Modell der freien Wassercluster nach Prendergast.

Andererseits ergibt sich aus der Änderung der Intensität des Maximums bei 535 eV eine erheblich bessere Übereinstimmung mit dem Modell von Prendergast bei 80% gebrochenen Wasserstoffbrückenbindungen, als mit dem Modell nach Cappa. Eine mögliche Schlussfolgerung aus diesen zwei gegensätzlichen Ergebnissen wäre, dass sich Wassercluster nach Prendergast an die Natriumatome anlagern und dieses in

einer Verschiebung des Maximums resultiert.

Eine andere Erklärung ergibt sich aus den Untersuchungen von Cappa et al. zur Abhängigkeit des Spektrums vom Winkel zwischen Wassermolekül und dem Na^+ -Kation [125]. Es zeigt sich, dass speziell die Intensität des 535 eV-Maximums vom Winkel zwischen den Wassermolekülen und dem Na^+ -Kation abhängt. Bei Glaubersalz beträgt dieser Winkel ca. 115° , was im Modellspektrum zu einer Verringerung der Intensität des 535 eV-Maximums führen müsste.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das scharfe Maximum des Glaubersalz Spektrums an der O *K*-Kante offensichtlich aus einer noch nicht gefestigten Kristallstruktur resultiert, in der viele Wasserstoffbrückenbindungen noch nicht vorhanden oder variabel sind. Die Modellrechnung des Festkörperspektrums von Glaubersalz ohne weitere Modifikationen zeigt kein Maximum bei 536,8 eV, zwei neuere theoretische Modelle zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung mit dem NEXAFS-Spektrum. Ein zusätzlicher Wassereinschluss oder eine zusätzliche Bedeckung mit Wasser ist aufgrund des beobachteten hohen Trocknungsgrades bei NaCl Nanopartikeln unwahrscheinlich. Wie oben gezeigt, liegen offensichtlich noch nicht vollständig koordinierte SO_4^{2-} -Moleküle und $\text{Na}^+/\text{H}_2\text{O}$ Cluster vor, wobei die Wassermoleküle bereits an das Natrium koordiniert sind. Weitergehende Modellrechnungen hierzu bestätigen bereits, dass eine nicht gefestigte Kristallstruktur mit noch nicht vollständig ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen das gemessene NEXAFS-Spektrum von Glaubersalz gut erklären kann.

In Abb. 4.17 wurden für den Dekahydratanteil gebrochene Wasserstoffbrücken angenommen, der Sulfatanteil ist identisch mit den obigen Spektren. Modell B des Dekahydratanteils von Glaubersalz wurde nicht weiter kalibriert, Modell A ist identisch zu Modell B, wurde aber durch Vergleiche mit dem Spektrum in Abb. 4.15 auf den Anstieg bei 534,5 eV kalibriert. Modell B zeigt eine gute Übereinstimmung des Maximums, aber Abweichungen im Bereich 532-536 eV. Modell A stimmt nicht mit dem Maximum überein, passt aber besser im Bereich 523-536 eV.

Die Optimierung der Modellrechnungen ist auf Grund der erforderlichen hohen Anzahl an Atomen noch nicht abgeschlossen, so dass Abb. 4.17 zwar die grobe Tendenz wiedergibt, aber noch keine gezielte Koordinierung von Wasser an die Na^+ -Kationen berücksichtigt.

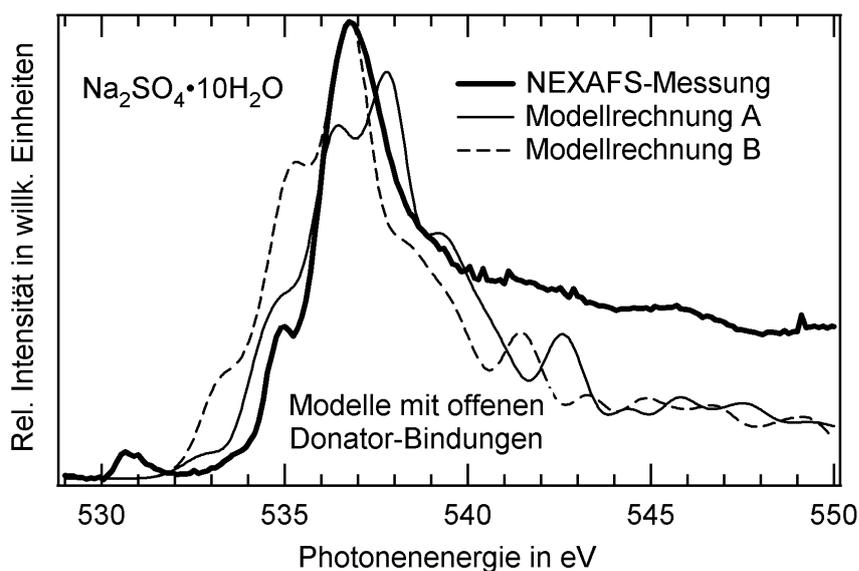


Abb. 4.17: Vergleich des Glaubersalz NEXAFS-Spektrums mit einer Modellrechnung bei unvollständigen Wasserstoffbrückenbindungen. Die Erklärung zu A und B ist im Text gegeben.

4.2.3 Ammoniumsulfat

Ammoniumsulfat (NH_4)₂SO₄ ist ein Sulfat, das in der Umwelt eine bedeutende Rolle spielt. Da Ammonium außerdem zu der im letzten Abschnitt genannten Hofmeister-Serie gehört, bietet es sich für vergleichende Experimente an. Ammoniumsulfat bildet im Gegensatz zu Glaubersalz kein stabiles Hydrat, daher gibt es nach aktuellem Wissensstand bisher auch keine spektroskopischen Untersuchungen an der O *K*-Kante.

Auch zu allen anderen Kantenstrukturen des Ammoniumsulfates gibt es bisher kaum Untersuchungen. Lediglich an der Stickstoff *K*-Kante wurde bereits eine Fluoreszenzmessung durchgeführt, zu allen anderen Kanten konnten keine Literaturspektren gefunden werden. Die folgenden Spektren wurden am Strahlrohr UE52SGM bei BESSY II aufgenommen. Die Partikel wurden mit dem Luftdruckzerstäuber aus einer wässrigen Lösung erzeugt. Die Konzentration der Lösung betrug 1 g/L.

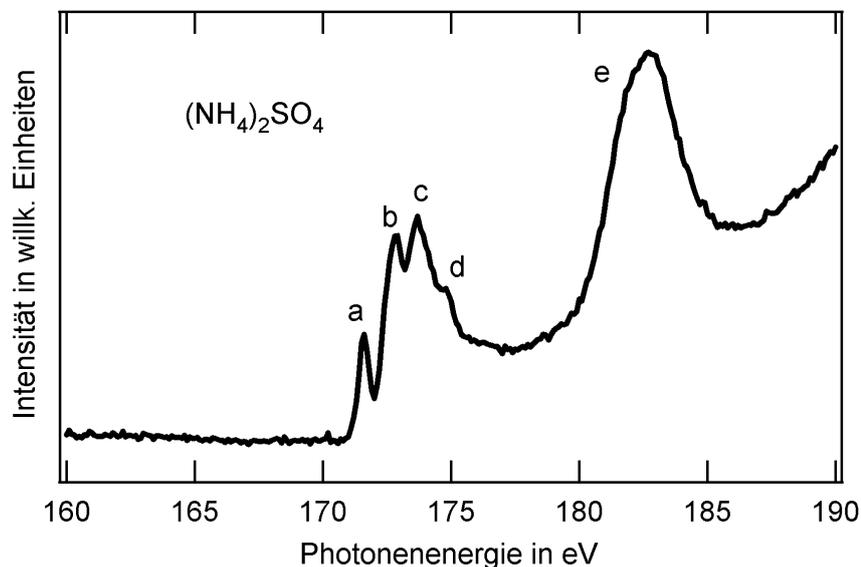
Ammoniumsulfat S $L_{3,2}$ -Kante

Abb. 4.18: NEXAFS-Spektrum von Ammoniumsulfat an der Schwefel $L_{3,2}$ -Kante

Die Schwefel $L_{3,2}$ -Kante von Ammoniumsulfat zeigt dieselbe NEXAFS-Struktur im Bereich 170-185 eV, wie Glaubersalz. Die Positionen der Maxima und die jeweilige Zuordnung sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Maximum	Messwert	Übergang [123]
a	171,6 eV	S $p_{3/2} \rightarrow a_1^*$
b	172,9 eV	S $p_{1/2} \rightarrow a_1^*$
c	173,7 eV	S $p_{3/2} \rightarrow t_2^*$
d	174,8 eV	S $p_{1/2} \rightarrow t_2^*$
e	182,7 eV	S $p_{3/2} \rightarrow d$ -Formresonanz

Tab. 4.4: Positionen und Zuordnung der gemessenen Schwefelresonanzen

Das Maximum e (bzw. d' bei Glaubersalz) weist bei Ammoniumsulfat eine breitere Struktur auf, vergleichbar mit trockenem Na_2SO_4 . Dies deutet bereits auf vollständig oder größtenteils trockene Partikel hin.

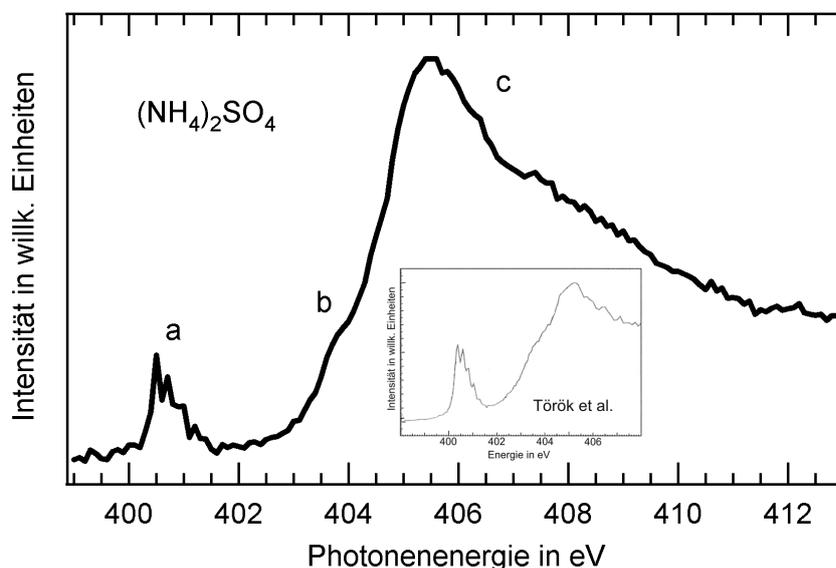
Ammoniumsulfat N *K*-Kante

Abb. 4.19: NEXAFS-Spektrum der Ammoniumsulfat Stickstoff *K*-Kante und Fluoreszenzmessung von Török et al. [126]

Zur Stickstoff *K*-Kante von Ammoniumsulfat gibt es ein veröffentlichtes Fluoreszenzspektrum von Török et al. [126]. Das NEXAFS Spektrum ist in guter Übereinstimmung mit dem Fluoreszenzspektrum. Lediglich die Auflösung des Fluoreszenzspektrums ist ein wenig besser als die Auflösung der NEXAFS Messung. Das Spektrum weist die typische π^* -Resonanz im Bereich 400-401,5 eV auf, sowie eine breite und intensive σ^* -Resonanz mit einer Schulter bei 403,5 eV und einem Maximum bei 405,5 eV.

Ammoniumsulfat O *K*-Kante

Der Verlauf des NEXAFS Spektrums der Ammoniumsulfat O *K*-Kante müsste aufgrund der ähnlichen Spektren von Glaubersalz und Ammoniumsulfat an der Schwefel $L_{3,2}$ -Kante auch eine Ähnlichkeit an der Sauerstoffkante aufweisen. Als einziger Unterschied sollte sich zeigen, dass der Wasseranteil nicht vorhanden ist, da Ammoniumsulfat kein stabiles Hydrat ausbildet. Wie aus dem Spektrum in Abb. 4.20 ersichtlich ist stimmen die Maxima des Sulfates gut mit den Messungen an Glaubersalz überein. Die Positionen der Maxima a, d und e weichen nur minimal von den Positionen bei Glaubersalz ab. Das Maximum b ist im Vergleich zu Glaubersalz stark reduziert, was als weiterer Hinweis auf trockene Partikel deutet.

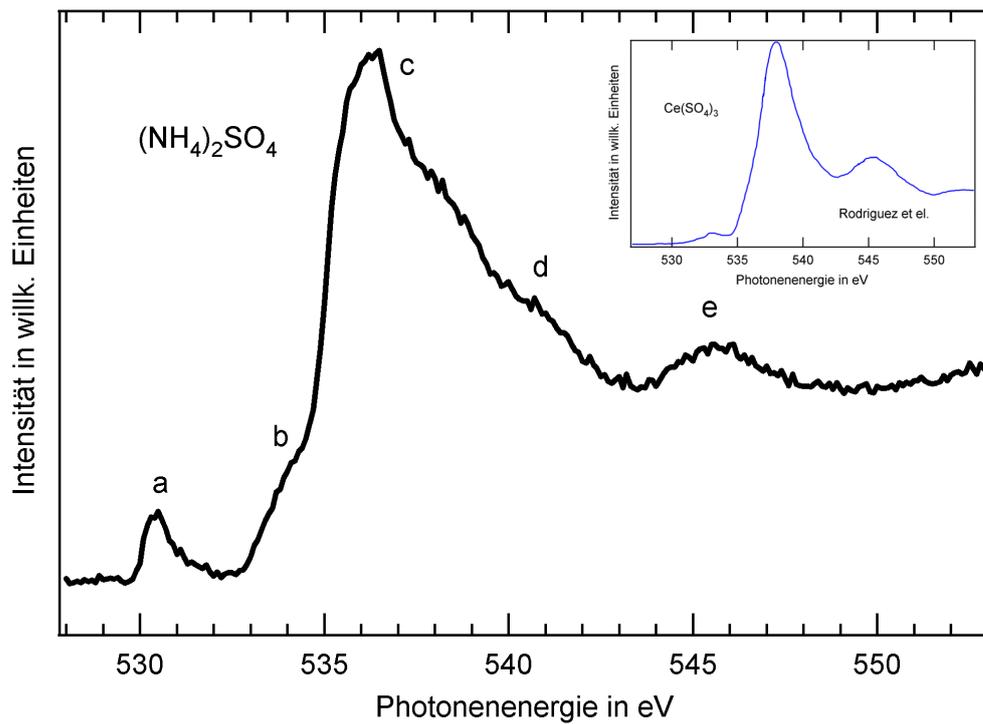


Abb. 4.20: NEXAFS-Spektrum der Ammoniumsulfat Sauerstoff K -Kante und Spektrum zu $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ nach Rodriguez et al. [127]

Nimmt man an, dass in grober Näherung alle Sulfate an der O K -Kante ein ähnliches Spektrum liefern, dann kann man das erhaltene Spektrum mit einem Referenzspektrum von $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ vergleichen. Das in Abb. 4.20 oben rechts dargestellte Spektrum weist ein Maximum bei 536 eV auf, welches identisch mit dem Maximum von Ammoniumsulfat ist. Dieses Maximum kann daher ebenfalls dem Sulfat zugeordnet werden.

4.2.4 Abschätzung zu den Wassermodellen

Offensichtlich liegt das untersuchte Ammoniumsulfat in einem festen Zustand vor, ohne oder mit vernachlässigbaren Wassereinflüssen. Aufgrund der Analysen von Cappa et al. [125] sind die Abweichungen zwischen den einzelnen Kationen der Hofmeister-Serie nur gering, und daher kann in erster Näherung angenommen werden, dass das komplette Spektrum der O K -Kante von Ammoniumsulfat mit dem Sulfatanteil der O K -Kante von Glaubersalz identisch ist. Zur Abschätzung, ob das Wassermodell nach Prendergast und Galli [112] oder das Modell nach Cappa et al. [125] das Glaubersalzspektrum besser beschreibt, kann man den Sulfatanteil des Glaubersalzes mit dem O K -Spektrum von Ammoniumsulfat beschreiben, und

den Dekahydratanteil von Glaubersalz mit den verschiedenen Wassermodellen von Prendergast und Galli [112] bzw. Cappa et al. [125]. Summiert man die Spektren entsprechend auf, so ergeben sich die in Abb. 4.21 und Abb. 4.22 dargestellten Spektren.

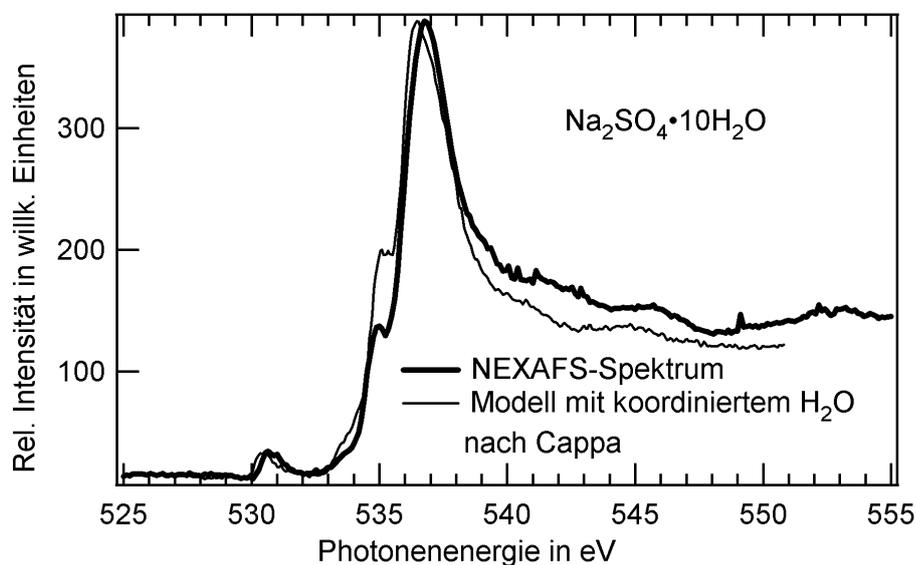


Abb. 4.21: Abschätzung von Glaubersalz auf Basis von Ammoniumsulfat und einem koordinierten Wassermodell nach Cappa [125]

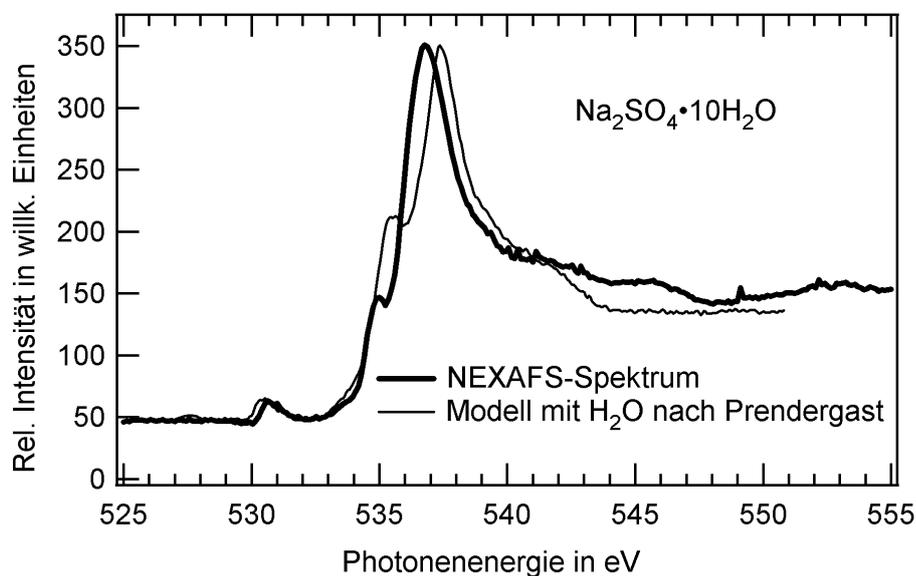


Abb. 4.22: Abschätzung von Glaubersalz auf Basis von Ammoniumsulfat und einem Wassermodell mit gebrochenen Bindungen nach Prendergast und Galli [112]

Das aufgestellte Modell führt zu guten Übereinstimmungen mit dem gemessenen NEXAFS Spektrum vom Glaubersalz. Die Abweichungen des Sulfatbeitrags aufgrund der verwendeten Ammoniumsulfatdaten sind gering.

Die Unterschiede zwischen den beiden Wassermodellen treten in den Spektren deutlich hervor. Zum einen ist das Maximum in Abb. 4.22 zu höheren Energien verschoben, und zum anderen ändert das Modell von Prendergast und Galli offensichtlich den Verlauf im Energiebereich 540-550 eV.

Das Modell mit koordinierten Wassermolekülen in der ersten Solvationsschale nach Cappa et al. scheint daher das NEXAFS Spektrum von Glaubersalz besser zu beschreiben, als das Modell mit gebrochenen Wasserstoffbrücken.

Nicht ausgeschlossen werden kann die Möglichkeit, dass eine Kombination aus beiden Modellen letztlich das optimale Modell darstellt. Ein solches Modell könnte z.B. von Na^+ -Ionen ausgehen, an die sich Wassermoleküle mit offenen Donator-Bindungen angelagert haben und andererseits Sulfat mit angelagerten H_2O -Molekülen und offenen Akzeptorbindungen.

Schlussfolgernd kann festgestellt werden, dass eine Abschätzung von Glaubersalz auf Basis von Ammoniumsulfat für das Modell von Cappa et al. spricht, da der Sulfatanteil von Glaubersalz aber Abweichungen von Ammoniumsulfat aufweisen wird, sind weitere Modellrechnungen nötig. In Abschnitt 4.2.2 wurde gezeigt, dass die Sulfat-Komponente als auch die Dekahydratkomponente des Glaubersalzespektrums in guter Näherung modellierbar sind. Weitere umfangreichere Modellrechnungen, mit mehr Atomen, werden letztlich eines der Modelle oder ein Mischmodell bestätigen.

4.2.5 Natriumchlorid

Im Gegensatz zu Glaubersalz und Ammoniumsulfat ist Natriumchlorid schon häufiger im Bereich der Innerschalenanregung untersucht worden. Auch von der Chlor $L_{3,2}$ -Kante und der Natrium K -Kante sind bereits NEXAFS Spektren veröffentlicht worden.

In dieser Arbeit sind beide Kanten mit dem bereits beschriebenen Aufbau spektroskopiert worden, um einerseits die Möglichkeiten, andererseits auch die Grenzen des Nanopartikelstrahl-Experimentes zu untersuchen.

Chlor $L_{3,2}$ -Kante

In Abb. 4.23 ist das Chlor $L_{3,2}$ -Spektrum von NaCl aufgenommen worden. Das NaCl lag in wässriger Lösung mit einer Konzentration von 0,5 g/L vor, und wurde mit dem Luftdruckzerstäuber in die Gasphase überführt.

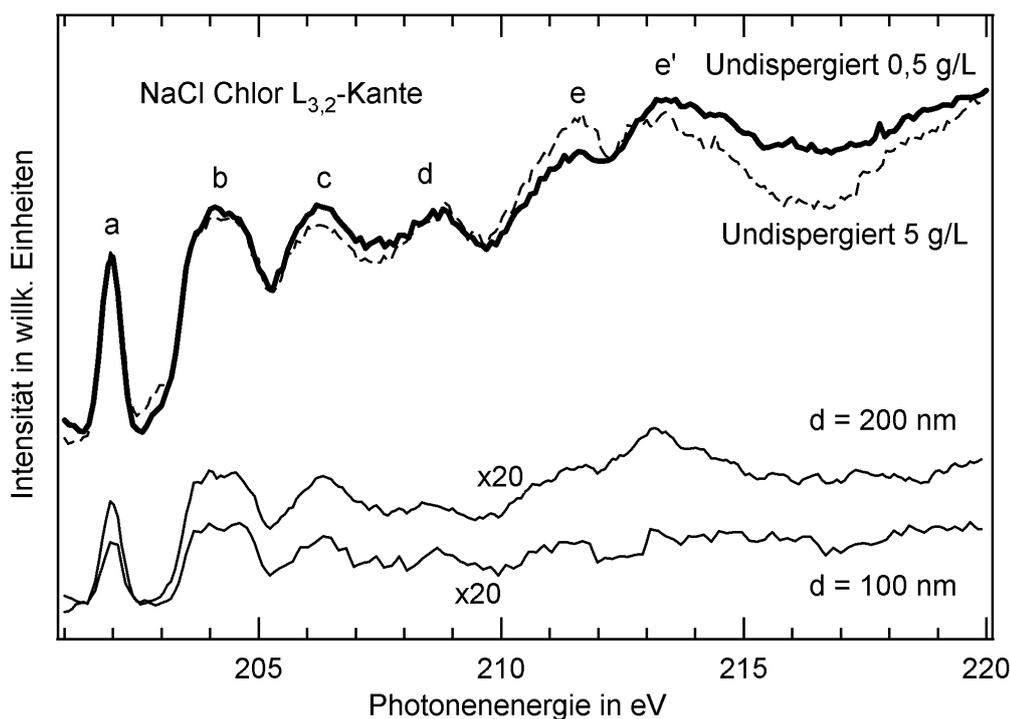


Abb. 4.23: NEXAFS-Spektrum von NaCl an der Chlor $L_{3,2}$ -Kante. Oben: Undispergierte Partikel. Unten: Mit DMA größenselektierte Partikel.

Max.	Messwert	Kasrai[128]	Iguchi[129]
a	202,0 eV	202,1 eV	201,8 eV
b	204,1 eV	204,3 eV	204,1 eV
c	206,2 eV	206,4 eV	206,1 eV
d	208,8 eV	208,6 eV	208,4 eV
e	211,6 eV	211,9 eV	211,5 eV
e'	213,6 eV	213,8 eV	213,6 eV

Tab. 4.5: Vergleich der gemessenen NaCl Chlor $L_{3,2}$ -Kante mit Literaturwerten

Die Zuordnung der einzelnen Maxima zu definierten Übergängen ist bei der NaCl Chlor $L_{3,2}$ -Kante ein viel diskutiertes Problem [130][129][131][132][128]. Maximum a wird von allen fünf zitierten Artikeln einem Exziton zugeordnet, welches beim Übergang vom L_3 -Niveau ins Leitungsband entsteht. Die Schulter vor Maximum b kann dann dem Exziton aus dem L_2 -Niveau ins Leitungsband zugeordnet werden [132]. Sugiura ordnet das Maximum a dem Übergang $2p_{3/2}$ ins Leitungsband zu. Die Schulter vor Maximum b ist nach Sugiura dem Exziton aus dem Übergang vom $1s$ -Niveau ins Leitungsband zuzuordnen [133]. Das Maximum b setzt sich aus drei Einzelübergängen zusammen, das Maximum c aus zwei Einzelübergängen [129].

Nach Watanabe können die Maxima c, b und d Übergängen in ein Zwischenband zugeordnet werden [132]. Qian et al. konnten zeigen, dass die Maxima oberhalb von 210 eV aus Übergängen Cl $2p \rightarrow d$ resultieren. Eine genaue Zuordnung wurde jedoch bisher nicht gegeben [134]. Nowak et al. ordnen die Maxima oberhalb von 210 eV der Mehrfachstreuung von Photoelektronen an Nachbaratomen mit anschließender Interferenz zu [135].

In Abb. 4.23 ist neben dem Spektrum mit 0,5 g NaCl auf 1 L Wasser auch ein Spektrum mit 8 g/L als gestrichelte Linie eingetragen. Es treten signifikante Abweichungen insbesondere im Bereich ab Maximum e auf. Ein Vergleich mit den Ionenausbeutemessungen an Clustern von Nowak et al. zeigt eine erstaunlich gute Übereinstimmung dieser Abweichungen mit Na_3Cl_2^+ -Clustern bzw. Na_2Cl^+ -Clustern [135] (vergl. Abb. 4.24). Insbesondere das Maximum bei 212 eV und das Minimum bei 217 eV zeigen deutlich den Verlauf des Spektrums bei Nowak et al., aber auch die Erhöhung bei 203 eV und die negative Abweichung bei 208 eV lassen sich im Verlauf des Cluster-Spektrums wiederfinden.

Zur Überprüfung dieses Effektes wurden Spektren für 200 nm und 100 nm Partikel aufgenommen. Diese sind am unteren Rand der Abb. 4.23 20-fach überhöht dargestellt. Eine Erhöhung des Maximums e konnte bei monodispersen 200 nm-Partikeln nicht beobachtet werden, bei 100 nm-Partikeln ist die Intensität bereits zu gering, um genauere Aussagen treffen zu können. Die Abweichung wird daher offensichtlich nicht von Nanopartikeln ≥ 100 nm verursacht. Experimente mit 70 nm Partikeln ergaben kein auswertbares Signal. Es liegt daher nur die Vermutung nahe, dass ein kleiner Anteil an kleinen Nanopartikeln bei undispergiertem NaCl-Partikelstrahl die aerodynamische Linse durchqueren kann, und eine Erhöhung des Maximums e verursacht. Die Vermutung wird von den Spektren an der Na K -Kante bestätigt.

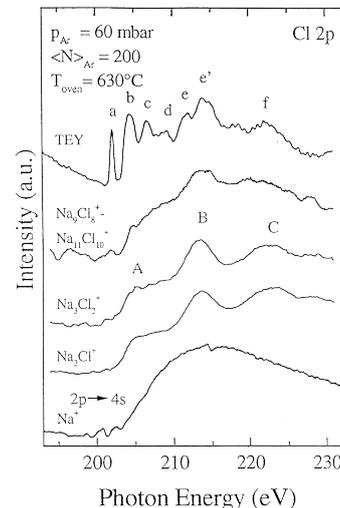


Abb. 4.24: NEXAFS-Spektrum von undispergierten NaCl Aerosolen an der Chlor $L_{3,2}$ -Kante nach Nowak et al. [135]

Natrium K-Kante

Genauso wie das Spektrum der Cl $L_{3,2}$ -Kante von NaCl ist das Spektrum der Na K -Kante von NaCl noch nicht eindeutig interpretiert worden. Alle gefundenen bisher veröffentlichten Arbeiten verweisen auf das experimentelle Spektrum von Murata [136][137], daher wurden die Vergleichswerte ebenfalls dem digitalisierten Spektrum entnommen.

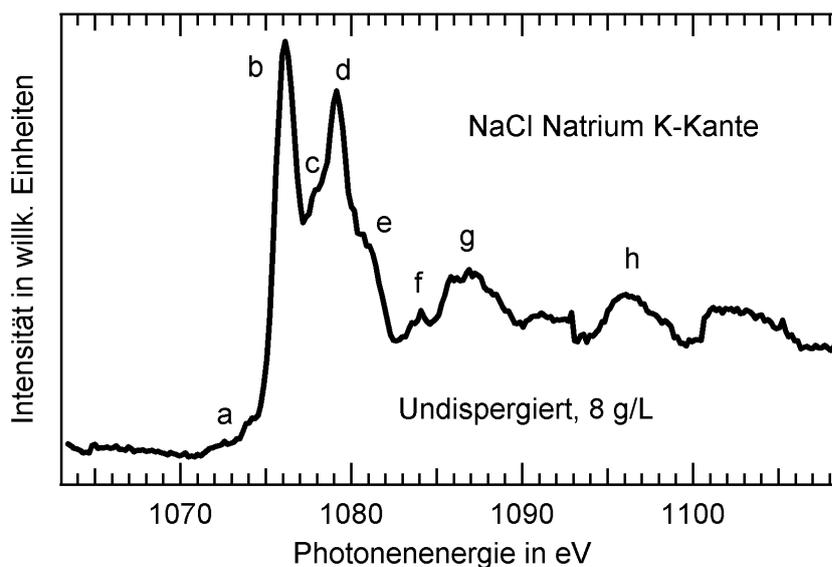


Abb. 4.25: NEXAFS-Spektrum von NaCl an der Natrium K -Kante

Max.	Messwert	Murata[136]
a	1074,2 eV	1074,5 eV
b	1076,2 eV	1076,7 eV
c	1078,1 eV	1078,3 eV
d	1079,0 eV	1079,7 eV
e	1080,8 eV	1081,7 eV
f	1084,0 eV	1084,4 eV
g	1086,8 eV	1087,6 eV
h	1096,0 eV	1096,4 eV

Tab. 4.6: Vergleich der gemessenen NaCl Na K -Kante mit Literaturwerten

Das Maximum b wird einheitlich dem Übergang Na $1s \rightarrow 3p$ zugeordnet, das Maximum a wird im molekularen NaCl-Spektrum besonders intensiv und wird von Murata dem verbotenen Übergang Na $1s \rightarrow 3s$ zugeordnet. Die Maxima e-h treten

in Clusterexperimenten nicht oder nur abgeschwächt auf, und können Übergängen von Elektronen in das Kontinuum zugeordnet werden [138]. Für die Maxima c und d gibt es bisher keine einheitliche Zuordnung. Das Maximum d wird von Murata et al. [136] und von Riedler [139] Resonanzeffekten aufgrund der Streuung der angeregten Elektronen zugeordnet.

Interessant ist im Zusammenhang mit den Spektren der Cl $L_{3,2}$ -Kante, dass bei 1090-1093 eV wiederum eine Struktur erhöht auftritt, die in den Literaturspektren nicht oder nur schwach vorhanden ist. Auffällig ist, dass bei Clusterexperimenten von Riedler et al. bei Clustern von $\langle N \rangle = 9$ bis $\langle N \rangle = 36$ eine Blauverschiebung von Maximum g auftritt (vergl. Abb. 4.26) [140]. Für $\langle N \rangle = 9$ -Cluster liegt das Maximum g nach Riedler bei 1090 eV, für $\langle N \rangle = 4$ -Cluster ist die Struktur nicht mehr nachweisbar. Es liegt die Vermutung nahe, dass sich beim Eintrocknen der NaCl-Nanopartikel auf der Oberfläche einzelne Nanokristalle $10 > N > 4$ angelagert haben. Dies würde auch die Ergebnisse an der Cl $L_{3,2}$ -Kante erklären. Da die NEXAFS Methode sehr oberflächenempfindlich ist, würden sich Anlagerungen von kleinen Kristallen wahrscheinlich im Spektrum wiederfinden.

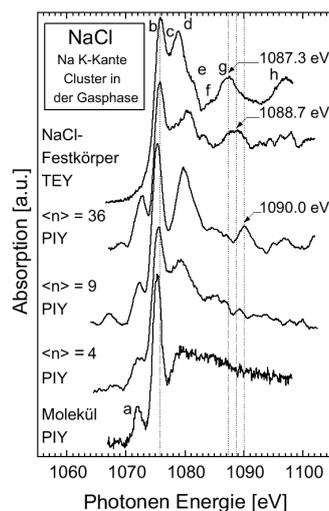


Abb. 4.26: NEXAFS-Spektrum von NaCl an der Natrium K -Kante nach Riedler et al. [138]

Sauerstoff K -Kante

Zur Analyse des Trocknungsgrades der Natriumchloridpartikel nach *in situ*-Bildung wurden Spektren an der Sauerstoff K -Kante aufgenommen. Der Verlauf der Spektren ist identisch mit den Restgasspektren an dieser Kante wie z.B. in Abb. 4.4 dargestellt. Dies zeigt eine extrem gute Leistungsfähigkeit des Diffusionstrockners.

In den beiden vorherigen Abschnitten wurden Wassereinschlüsse in Glaubersalz untersucht. Eine Frage die gestellt wurde ist, ob man auch in Natriumchlorid kurzzeitig Wassereinschlüsse nachweisen kann. Um dieses Frage zu beantworten, wurde versucht, den Trockenvorgang etwas ineffektiver zu gestalten. Der Diffusionstrockner wurde mit suboptimalem Trockenmittel (feuchtes Silicagel) betrieben und die Schlauchlänge zum Einlass der aerodynamischen Linse wurde stark verkürzt. Das

Ergebnis ist in Abb. 4.27 dargestellt. Es bildet sich eine deutliche Wasserstruktur aus, die zwar erst nach Subtraktion eines Spektrums von hochgradig trockenem NaCl erkennbar wird, dann aber eine eindeutige Struktur im Bereich der O *K*-Kante aufweist.

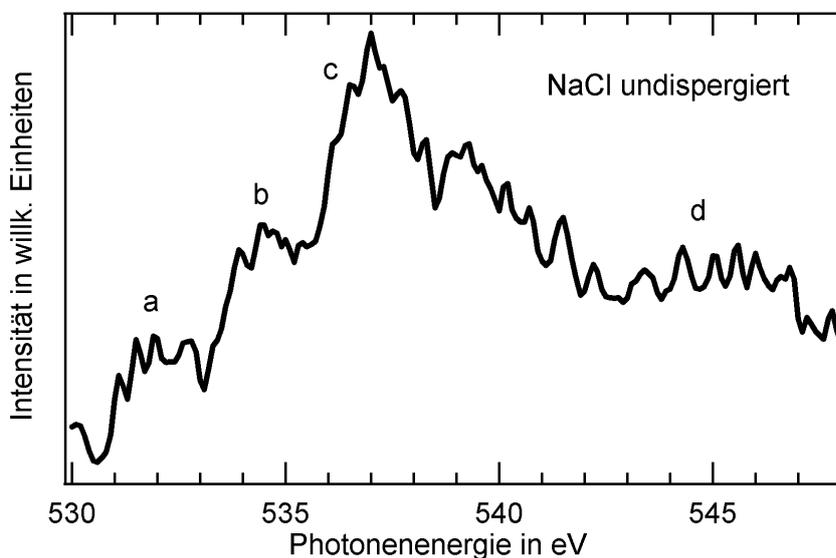


Abb. 4.27: Differenzspektrum zwischen optimal getrocknetem NaCl und suboptimal getrocknetem NaCl an der Sauerstoff *K*-Kante

Aufgrund der Ergebnisse wurden die bisherigen Messungen noch einmal genauer betrachtet, und es konnte in der Differenz zwischen allen NaCl O *K*-Kanten-Spektren und dem Restgashintergrund eine Struktur festgestellt werden, die dem Verlauf in Abb. 4.27 entspricht. Die Intensität ist allerdings 20 mal niedriger als in Abb. 4.27.

Ob es sich bei dem im Spektrum auftretenden Wasser um Kristallwasser handelt kann nicht eindeutig beantwortet werden. Das Maximum bei 537 eV und die Ergebnisse im Abschnitt über Ammoniumsulfat legen zwar die Vermutung nahe, dass es sich um Kristallwasser handelt, allerdings zeigt auch das in Abb. 4.7 gezeigte Spektrum zu flüssigem Wasser nach Näslund einen ähnlichen Verlauf [111]. Für Kristallwasser spricht die deutliche Überhöhung des Maximums, und die Position des Maximums bei 537 eV. Flüssiges Wasser mit gebrochenen Wasserstoffbrücken hätte das Maximum eher bei höheren Energien.

4.2.6 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass NEXAFS-Strukturen von Nanopartikeln verschiedener Salze gut mit einem Nanopartikelstrahl untersucht werden kön-

nen. NEXAFS-Strukturen lassen sich sowohl von polydispersen als auch von größenselektierten Aerosolen ohne Strahlenschäden in relativ kurzen Messzeiten aufnehmen.

Ein besonderer Vorteil der Nanopartikelstrahlen ist die Möglichkeit des schnellen Probenwechsels und die Möglichkeit die Proben noch Sekunden vor der Untersuchung zu beeinflussen. Mit dieser speziellen Eigenschaft konnte gezeigt werden, dass feuchtes Natriumchlorid ähnliche NEXAFS-Strukturen aufweist wie das Kristallwasser enthaltende Glaubersalz. Die spezielle Form der NEXAFS-Spektren von Glaubersalz und NaCl an der O *K*-Kante stimmen weder mit Eis noch mit flüssigem oder gasförmigem Wasser überein.

Aus CPMD-Simulationen und Arbeiten von Prendergast und Galli [112] sowie Cappa et al. [125] ergeben sich zwei mögliche Modelle zur Interpretation der O *K*-Spektren. Durch Vergleiche mit Ammoniumsulfat gibt es erste Hinweise, dass das Modell von Cappa et al. die spezielle NEXAFS-Struktur der O *K*-Kante von Glaubersalz und NaCl besser erklären kann, als das Modell von Prendergast und Galli.

Die noch offene Frage, ob die Na⁺-Ionen mit angelagerten H₂O-Molekülen eine noch flüssige Schicht repräsentieren, oder ob das Kristallwasser des Glaubersalzes selber ein ähnliches NEXAFS-Spektrum aufweist, werden erst detailliertere Simulationen zeigen. Die bei NaCl nachgewiesene Effektivität des Diffusionstrockners deutet eher auf den letzteren Fall.

4.3 Strukturierte Nanopartikel

4.3.1 Siliciumdioxid

Silicium $L_{3,2}$ -Kante

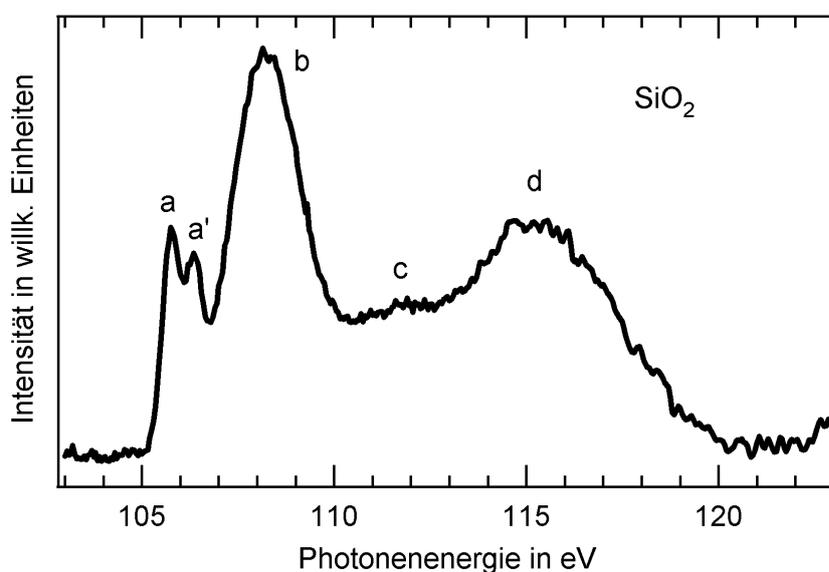


Abb. 4.28: NEXAFS-Spektrum von SiO_2 an der Silicium $L_{3,2}$ -Kante

Für die Arbeit wurden SiO_2 -Nanopartikel nach der in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen Methode hergestellt. Die fertigen Nanopartikel definierter Größe wurden mit dem Luftdruckzerstäuber aus einer ethanolischen Lösung mit 0,5 g SiO_2 pro Liter Ethanol in die Gasphase überführt.

Max.	Messwert	Li et al. [141]	Gilbert [142]	Übergang [123]
a	105,75 eV	105,4/105,6/104,8 eV	105,6 eV	$\text{Si } 2p_{3/2} \rightarrow a_1^*$
a'	106,35 eV	106,0/106,2/105,4 eV	106,2 eV	$\text{Si } 2p_{1/2} \rightarrow a_1^*$
b	108,15 eV	107,8/108,0/107,7 eV	107,9 eV	$\text{Si } 2p \rightarrow t_2^*$
c	111,75 eV	111,3/111,3/- eV	111,4 eV	Mehrfachstreuung
d	114,7 eV	114,5/114,2/114,8 eV	114,6 eV	$\text{Si } 2p \rightarrow e$

Tab. 4.7: Vergleich der gemessenen Resonanzen im Bereich der Si $L_{3,2}$ -Kante von SiO_2 mit Literaturwerten verschiedener Kristalle. In Spalte drei sind die Werte für α -Quarz/Cristobalit/ a - SiO_2 angegeben.

Die NEXAFS-Spektren der verschiedenen kristallinen Ausprägungen von SiO_2 sind bereits in mehreren Arbeiten untersucht und die Übergänge tabelliert worden [141][142].

Die nach Stöber et al. [93] präparierten Nanopartikel weisen eine amorphe Struktur auf, daher ist eine Übereinstimmung mit anderen Messungen an amorphem SiO_2 zu erwarten. Sutherland et al. haben ein Spektrum von amorphem SiO_2 aufgenommen, welches bereits sehr genau den Verlauf des hier verwendeten Spektrums aufweist, allerdings sind die Energien der Maxima bei Sutherland ca. 1,4 eV zu kleineren Energien verschoben [123]. Die beste Übereinstimmung ergibt sich mit den Quarz-Spektren von Gilbert et al. [142], welche trotz der kristallinen Struktur bis auf geringe Abweichungen den hier gemessenen Spektren entsprechen (siehe Abb. 4.29). Leider machen weder Sutherland noch Gilbert Angaben zum Herstellungsprozess der SiO_2 -Proben, so dass ein direkter Vergleich nicht möglich ist.

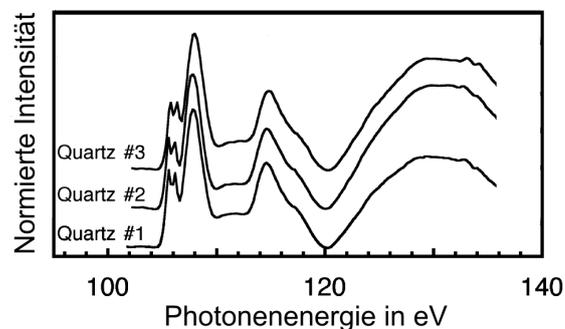


Abb. 4.29: SiO_2 Silicium $L_{3,2}$ -Kantenspektrum nach Gilbert [142]

Von besonderem Interesse ist an dieser Stelle ein Vergleich mit Reflexionsmessungen an amorphem SiO_2 von Filatova et al. [143][144], da diese Werte im nächsten Kapitel als Basis für die Berechnungen dienen. Eine Auftragung der Werte von n und k gegen die Photonenergie (vergl. Abb. 5.5) liefert folgende Werte für die Maxima:

Max.	Lokales Maximum(k) nach Filatova [144]
a	105,9 eV
a'	106,5 eV
b	108,3 eV
c	≈ 112 eV
d	≈ 115 eV

Tab. 4.8: Maxima der Reflexionsmessungen von Filatova et al. [144]

Alle Werte liegen exakt 0,15 eV höher als die TEY-Messungen der Nanopartikel. Die Werte für die Maxima c und d sind bei Filatova et al. nur sehr ungenau angegeben (± 1 eV), können aber in guter Näherung ebenfalls als 0,15 eV zu hoch angesetzt

werden. Auch der Verlauf der Kurve weist eine gute Übereinstimmung mit dem hier gemessenen Spektrum auf, lediglich oberhalb von 110 eV sind Abweichungen in der Intensität zu beobachten. Die genaue Übereinstimmung der relativen Maximadistanzen zwischen den Werten von Filatova et al. und den in dieser Arbeit ermittelten Werten bildet eine sehr gute Basis für die im folgenden Kapitel durchgeführten Simulationen zur Lichtstreuung an freien Nanopartikeln. Die verwendeten SiO_2 -Proben sind beide amorph und gut miteinander vergleichbar.

Sauerstoff K -Kante

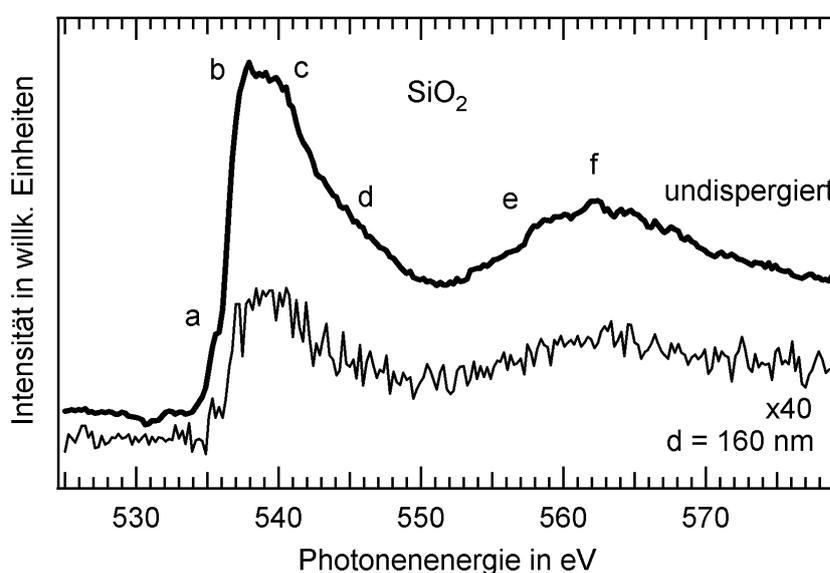


Abb. 4.30: NEXAFS-Spektrum der SiO_2 Sauerstoff K -Kante, undispergiert und 160 nm-Partikel

Die Sauerstoff K -Kante von SiO_2 weist nicht so viele scharfe unterscheidbare Maxima auf, wie die Si $L_{3,2}$ -Kante [145][146][147]. Trotz der recht breiten Strukturen im Bereich der K -Anregung gibt es einige Arbeiten, die eine Zuordnung der Maxima vorschlagen [148][149].

Maximum	Messwert	Poe [144]	Tanaka [149]	Übergang [149]
a	535,4 eV	- -	535,5 eV	$2p \rightarrow 6t_2$
b	537,9 eV	538,2 eV	538 eV	
c	539,1 eV	540,0 eV	541 eV	$2p \rightarrow e$
d	545 eV	543,5 eV	545 eV	$2p \rightarrow e$
e	559 eV	- -	557 eV	$2p \rightarrow 7t_2$
e	562 eV	560,4 eV	- -	

Tab. 4.9: Vergleich der gemessenen SiO_2 Sauerstoff K -Anregung mit Literaturwerten

Die O K -Kante von SiO_2 ist hervorragend für Intensitätsvergleiche geeignet. Wie in Abb. 4.30 dargestellt, kann relativ einfach der Wirkungsquerschnitt des DMA ermittelt werden. Da die Partikel eine vordefinierte Größe haben, ist eine Vorselektion nicht erforderlich. Im Idealfall sollten daher alle Partikel auch ungehindert den DMA passieren. Dies ist nicht der Fall, da der DMA keine neutralen Partikel und keine negativ geladenen Partikel transmittiert. Wie aus Abb. 4.30 sofort deutlich wird, ist die Transmissionswahrscheinlichkeit mit DMA für 160 nm Partikel ca. 80 mal schlechter als ohne DMA.

4.3.2 Zinksulfid

ZnS kommt in verschiedenen Modifikationen vor, die bekanntesten und häufigsten sind Sphalerit (Zinkblende) und Wurtzit. Die hier untersuchten Nanopartikel hatten laut SMPS-Messung einen Durchmesser von ca. 122 nm, wobei ein großer Hintergrund aus kleineren Partikeln festgestellt wurde, so dass von einer polydispersen Verteilung im Bereich 70-150 nm ausgegangen werden muss.

Die nach der Synthese entstandenen Partikel bilden keinen Einkristall, sondern sind polykristallin. XRD-Messungen zeigen eine eindeutige Zinkblendestruktur der Kristallite [95]. Die NEXAFS-Spektren sind im Gegensatz dazu nicht eindeutig und werden daher im Folgenden kurz diskutiert.

Schwefel $L_{3,2}$ -Kante

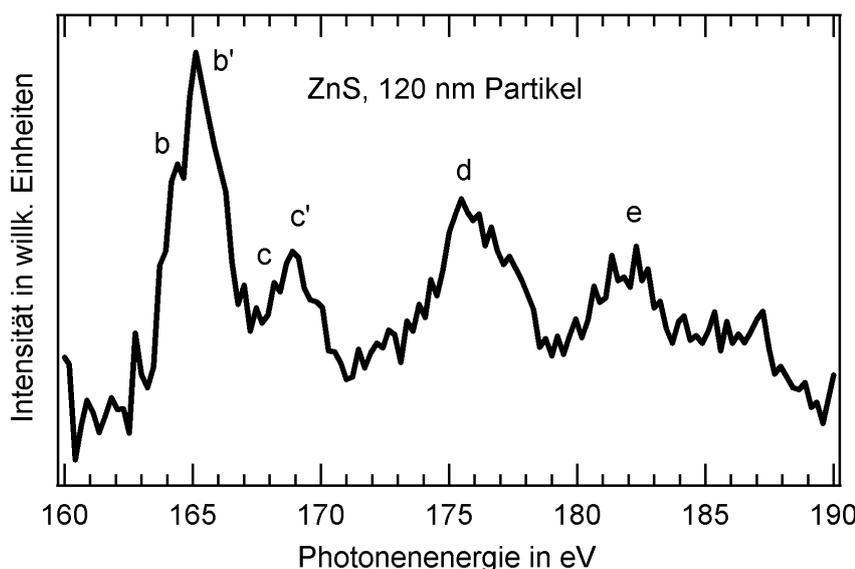


Abb. 4.31: NEXAFS-Spektrum der ZnS Schwefel $L_{3,2}$ -Kante für 122 nm Partikel

Maximum	Messwert	Sphalerit [150]	Wurtzit [150]
b	164,2 eV	163,0 eV	162,9 eV
b'	164,9 eV	164,2 eV	164,1 eV
c	168,0 eV	167,6 eV	167,5 eV
c'	168,7 eV	- -	168,7 eV
d	175,3 eV	174,6 eV	174,2 eV
e	182,2 eV	182,6 eV	184,6 eV

Tab. 4.10: Vergleich der gemessenen ZnS-Schwefelresonanzen mit Literaturwerten zu Zinkblende und Wurtzit

Das in Abb. 4.31 dargestellte Spektrum wurde aus acht Einzelmessungen mit je 1 s Messzeit pro Punkt zusammengestellt. Trotz der vergleichsweise hohen Messzeit war es sehr schwierig, ein deutliches Spektrum der Schwefel $L_{3,2}$ -Kante von ZnS zu erhalten. Die einzelnen Spektren weichen stark voneinander ab und ergeben erst in der Summe das Spektrum mit der bekannten Kantenstruktur. Die Unterscheidung, ob eine Zinkblende- oder eine Wurtzitstruktur vorliegt ist aufgrund des ermittelten Spektrums nur schwer zu treffen. Vergleicht man die Intensitäten der Maxima mit den Intensitäten nach Li et al. (vergl. Abb. 4.32) so spricht das Verhältnis von Maximum d zu Maximum e eher für die Wurtzit-Struktur. Andererseits ist die Doppelstruktur von Maximum c im in dieser Arbeit gemessenen Spektrum nicht eindeutig aufgelöst, und sowohl nach Li [150], als auch nach Gilbert [151] ist dies das deutlichste Kennzeichen für eine Zinkblende-Struktur.

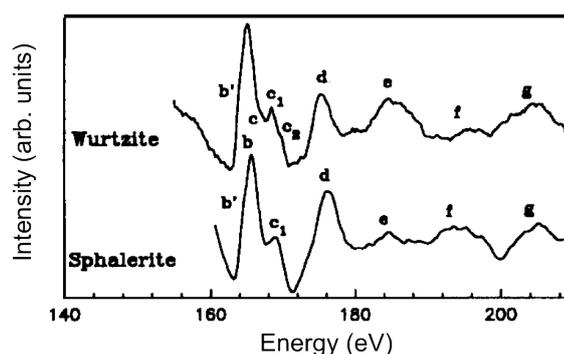


Abb. 4.32: Totale Elektronenausbeuten nach Li et al. [150]

Von besonderer Bedeutung für die Bestimmung der Kristallstruktur ist das Maximum e. Obwohl das Maximum bei Li et al. [150] mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,5$ eV angegeben ist, lässt sich keine Übereinstimmung mit Wurtzit finden. Aufgrund dieser Angaben bei Li et al. kann es sich demnach nur um eine Zinkblendestruktur handeln. Messungen in elektrodynamischen Fallen bestätigen dieses Ergebnis [94].

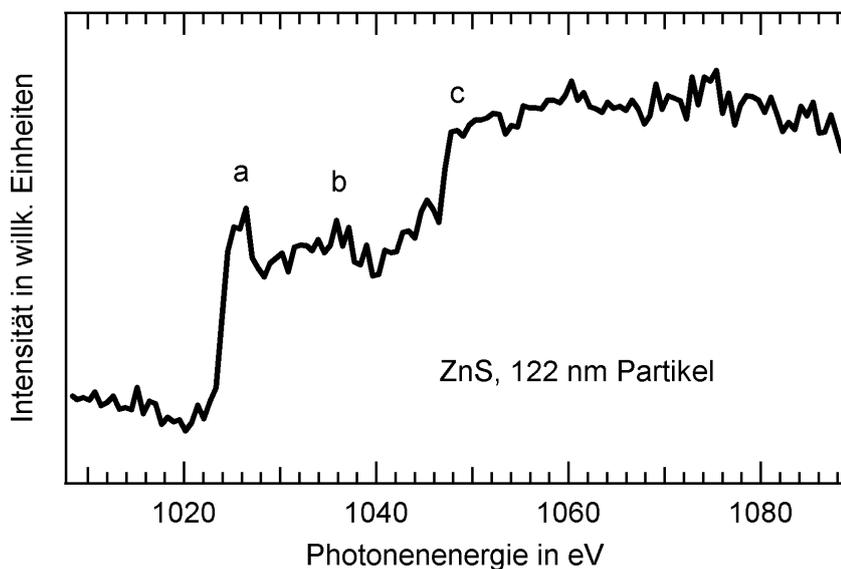
Zink $L_{3,2}$ -Kante

Abb. 4.33: NEXAFS-Spektrum der ZnS Zink $L_{3,2}$ -Kante für 122 nm Partikel

Das in Abb. 4.33 dargestellte Spektrum von ZnS an der Zn $L_{3,2}$ -Kante wurde aufgrund des weiten Energiebereichs mit einem Hochenergie-Imagingspektrometer aufgenommen [88]. Die Beschleunigungsspannungen betragen -6000 V und -2200 V, so dass auch Elektronen mit mehr als 30 eV als totale Elektronenausbeutekurve detektiert werden konnten.

Die Kantenstruktur von Zinksulfid an der Zink $L_{3,2}$ -Kante wurde noch nicht sehr häufig untersucht. Lediglich zwei Publikationen, die Spektren der Kantenstruktur präsentieren, konnten gefunden werden [151][152]. Die Fluoreszenzmessungen von Rosenberg et al. wurden als totale Ausbeuten (XRF) und partielle Ausbeuten bei 338/520/430 nm aufgenommen. Eine Zuordnung der einzelnen Maxima fand in diesen Publikationen nicht statt.

Beide Publikationen zeigen einen signifikanten Unterschied im Verlauf der Kantenstruktur für

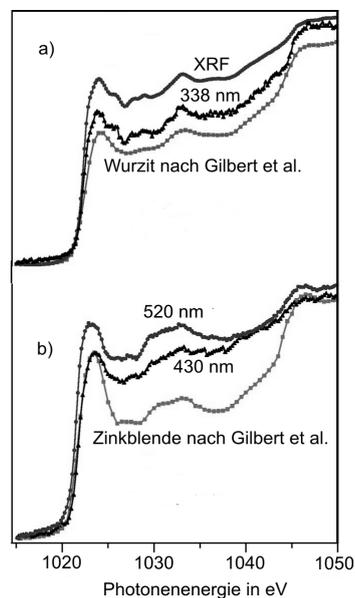


Abb. 4.34: ZnS Zink $L_{3,2}$ -Kante Fluoreszenzmessungen nach Rosenberg [152] und totale Elektronenausbeuten nach Gilbert [151]

Zinkblende und Wurtzit. In Abb. 4.34 sind die Spektren aus beiden Publikationen dargestellt. Man erkennt deutlich die Unterschiede im Bereich 1028-1038 eV. Wurtzit hat ein scharfes Maximum bei 1033 eV, während Zinkblende ein breites Maximum aufweist.

Trotz der deutlichen Übereinstimmung der beiden Literaturspektren ist eine eindeutige Zuordnung des aufgenommenen Spektrums der Zn *K*-Kante nicht möglich. Das breite Maximum im Bereich 1035-1040 eV und die hohe Intensität von Peak a deuten auf eine Zinkblendestruktur hin, aber die relativen Abstände der Maxima und insbesondere die schwache Intensität von Maximum b lassen eine eindeutige Zuordnung nicht zu.

Beide Kantenstrukturen von Zinksulfid lassen auf eine Zinkblendestruktur der Kristallite schließen, wobei die Zuordnung aufgrund der Zn $L_{3,2}$ -Kante nicht eindeutig war. Ursache dafür könnte ein von Zhang et al. beschriebener Effekt sein, bei dem Flüssigkeiten wie Wasser oder Methanol strukturelle Oberflächenveränderungen an ZnS-Nanopartikeln hervorrufen. Trocknen die Nanopartikel sehr schnell ein, so bleiben diese strukturellen Änderungen erhalten [153].

NEXAFS-Spektroskopie ist generell eine sehr oberflächenempfindliche Methode, was auch im nächsten Abschnitt zu Multikernpartikeln deutlich wird. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ist eine Grundvoraussetzung eine schnelle Eintrocknung der Partikel. Somit besteht die Möglichkeit, dass sich eine veränderte Oberflächenschicht ausgebildet hat.

4.3.3 Kern-Schale-System (ZnS/SiO₂)

Ziel des experimentellen Aufbaus ist es, strukturierte Nanopartikel zu untersuchen, und Änderungen in ihren elektronischen oder optischen Eigenschaften festzustellen. Nachdem die Kantenstrukturen von einfachen Nanopartikeln offensichtlich mit guter Genauigkeit messbar sind, ist der nächste Schritt der Übergang zu strukturierten Partikeln. Die einfachsten strukturierten Partikel sind Kern-Schale-Systeme aus zwei verschiedenen Substanzen. Aufgrund der Voruntersuchungen boten sich Partikel aus ZnS und SiO₂ für die weiteren Experimente an. Es wurden daher die bereits untersuchten ZnS-Partikel mit einer 20 nm Siliciumdioxidschicht versehen, und Spektren der beiden bereits untersuchten Zn und Schwefel L-Kanten aufgenommen. Das Aufwachsen der SiO₂-Schicht erfolgte auf dieselbe Weise, wie bereits bei der Herstellung der reinen SiO₂-Partikel beschrieben. SMPS-Messungen zeigen einen Durchmesser von 162 nm an, also eine Schichtdicke von 20 nm.

Änderung der elektronischen Struktur von ZnS an der S $L_{3,2}$ -Kante

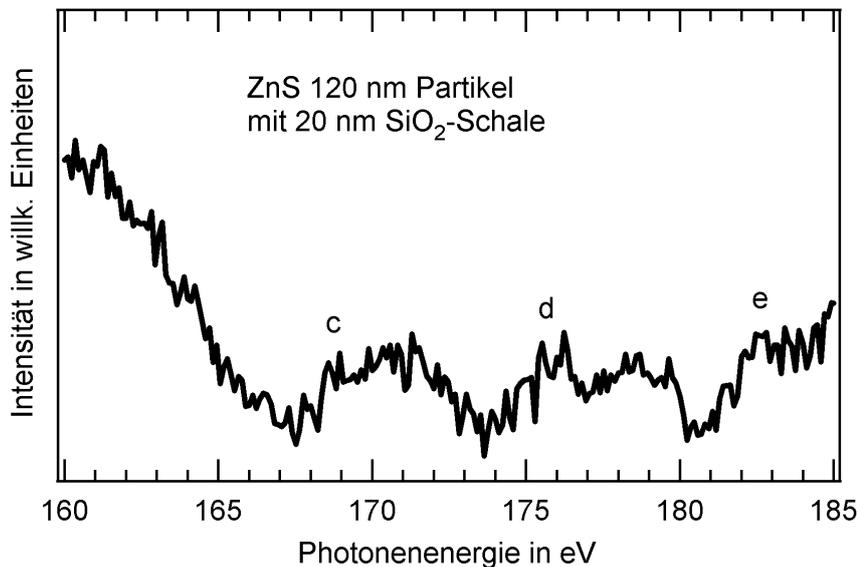


Abb. 4.35: NEXAFS-Spektrum der S $L_{3,2}$ -Kante eines Kern-Schale Partikels aus Zinksulfid und Siliciumdioxid

An der ZnS S $L_{3,2}$ -Kante wurde ein starker Abfall der Intensität festgestellt. Bedingt durch die 20 nm SiO₂-Schicht und das Kontinuum der Si $L_{3,2}$ -Kante war kein verwertbares Spektrum zu erhalten.

Die Maxima c,d und e sind zwar in verbreiterer Form vorhanden, aber die Maxima a und b fehlen. Elektronen können die Partikel offensichtlich erst verlassen, wenn sie dem dargestellten Spektrum folgend, eine kinetische Energie von mindestens 5 eV aufweisen, also eine Anregung oberhalb von 166 eV stattfindet.

Änderungen der elektronischen Struktur von ZnS an der Zn $L_{2,3}$ -Kante

Die Zn $L_{3,2}$ -Kante verliert genau wie die S $L_{3,2}$ -Kante an Intensität, allerdings weist diese Kante nicht so starke Schwankungen wie die S $L_{3,2}$ -Kante auf. Mit vier Messungen zu je 1 s Messzeit pro Punkt lässt sich bereits ein brauchbares Spektrum aufnehmen.

Das Maximum a tritt nicht mehr auf, und das durch das Maximum a verursachte Plateau ist ebenfalls nicht mehr vorhanden. Maximum b ist aufgrund der schwachen Intensität ebenfalls nicht mehr vorhanden. Maximum c ist zwar zu erkennen, weist aber nicht mehr den starken Anstieg bei 1043 eV auf, und das folgende Plateau weist einen kontinuierlichen Anstieg auf. Dies lässt sich leicht durch die 20 nm

Oberflächenbelegung erklären. Niederenergetische Elektronen erreichen die Oberfläche nicht mehr und höherenergetische Elektronen werden durch Kaskadenbildung stark abgebremst. Durch Unregelmäßigkeiten in der Dicke der SiO₂-Schicht kann sich zusätzlich eine Verbreiterung der Maxima ergeben.

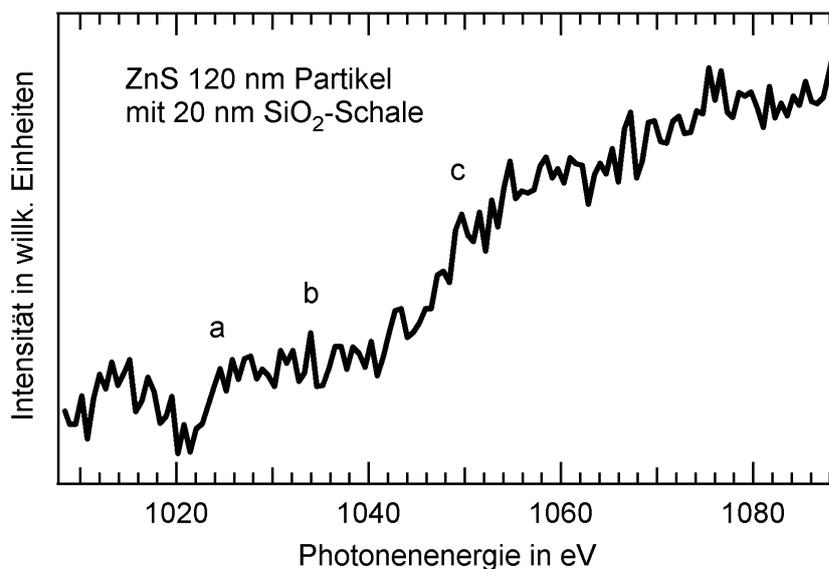


Abb. 4.36: NEXAFS-Spektrum der Zn $L_{3,2}$ -Kante eines Kern-Schale Partikels aus Zinksulfid und Sili- ciumdioxid

Trotz der großen SiO₂-Schichtdicke lässt sich noch die Grundstruktur der Zn $L_{3,2}$ -Kante erkennen, allerdings können aufgrund der Verbreiterungen keine Aussagen über Änderungen in der Kristallstruktur oder der Bindungsenergien erfolgen.

Schlussfolgernd kann man feststellen, dass für Untersuchungen von strukturierten Nanopartikeln die Schichtdicke nur sehr klein sein darf. Je kleiner die Schichtdicke, desto besser lassen sich strukturelle Änderungen in der Kristallstruktur nachweisen.

Gleichzeitig bedeutet die hohe Oberflächenempfindlichkeit, dass das in dieser Arbeit erstellte Experiment genau den Bereich von Nanopartikeln untersuchen kann, der mit bisherigen Methoden nicht zugänglich ist. Messungen in Flüssigkeiten verändern die Oberfläche und Messungen in elektrodynamischen Fallen können Strahlenschäden nicht vermeiden. Auf deponierte Proben trifft sogar beides zu. Die Methode der Nanopartikelstrahl NEXAFS-Spektroskopie schließt hier offensichtlich genau die Lücke, für die sie konzipiert wurde.

4.4 Multikern-Nanopartikel

Besondere elektronische und optische Eigenschaften von Nanopartikeln zeigen sich insbesondere bei II-VI-Halbleiternanopartikeln mit einer Größe von weniger als 10 nm Durchmesser, so genannten Quantenpunkten.

Eines der Ziele der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente ist die berührungsfreie Detektion von Quantenpunkten ohne Strahlenschäden. Quantenpunkte weisen einen sehr viel kleineren Querschnitt auf, als die im vorherigen Abschnitt untersuchten Partikel. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit nimmt quadratisch mit der Größe ab, und daher ist eine größere Anzahl an Partikeln erforderlich, um ein Messsignal zu detektieren. Eine direkte Überführung von Quantenpunkten ins Vakuum ist, wenn überhaupt, nur mit exakt berechneten und simulierten aerodynamischen Nanolinsen in ausreichender Anzahl möglich.

Nachdem im letzten Abschnitt die Analysierbarkeit von Kern-Schale Systemen gezeigt wurde, ist der nächste Schritt die Analyse von komplexeren strukturierten Nanopartikeln. Im Hinblick auf zukünftige Experimente an Quantenpunkten wurden komplexe Strukturen aus Quantenpunkten in größere Siliciumdioxidpartikel eingebaut. Vier Fragen sollten mit den im Folgenden beschriebenen Experimenten beantwortet werden:

1. Lassen sich NEXAFS-Spektren von komplexen kleineren Strukturen in einem Siliciumdioxidpartikel detektieren?
2. Zeigen sich Unterschiede, zwischen auf der Oberfläche der SiO_2 -Partikel liegenden Quantenpunkten und im Inneren liegenden Quantenpunkten?
3. Ist die Menge an Quantenpunkten ausreichend, um ein verwertbares Spektrum in der zur Verfügung stehenden Zeit zu erhalten?
4. Welchen Einfluss hat eine SiO_2 -Schicht auf die elektronische Struktur der CdSe/ZnS-Nanopartikel?

4.4.1 Aufbau der Partikel

Um möglichst viele Informationen aus den Messungen zu erhalten, wurden die Partikel aus drei verschiedenen Materialien erstellt. Zunächst wurden CdSe-Quantenpunkte nach der bei Qu et al. [154] und Dembski [94] beschriebenen Methode hergestellt.

Die erhaltenen ca. 3,5 nm großen Partikel wurden anschließend mit einer 0,5 nm dicken Schicht aus ZnS versehen, um zum einen bereits untersuchte Materialien mit den neuen Experimenten vergleichen zu können, zum anderen um eine größere Partikelvariante und somit einen größeren Querschnitt für die Photonen zu erzeugen. Abschließend wurden die Quantenpunkte mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) funktionalisiert.

Die CdSe/ZnS-Kern-Schale Partikel wurden anschließend mit Hilfe von Aminopropyltrimethoxysilan (APS) auf 192 nm großen SiO₂-Nanopartikeln angelagert [94]. Die Oberflächenbedeckung der SiO₂-Partikel mit CdSe/ZnS-Partikeln betrug ca. 16-30% der Gesamtoberfläche [94].

Um Unterschiede zwischen auf der Oberfläche liegenden Quantenpunkten und im Partikel liegenden Quantenpunkten zu ermitteln, wurde die Hälfte der Partikel abschließend noch mit einer 8 nm dicken SiO₂ Schicht bedeckt. Der Aufbau ist schematisch in Abb. 4.37 dargestellt.

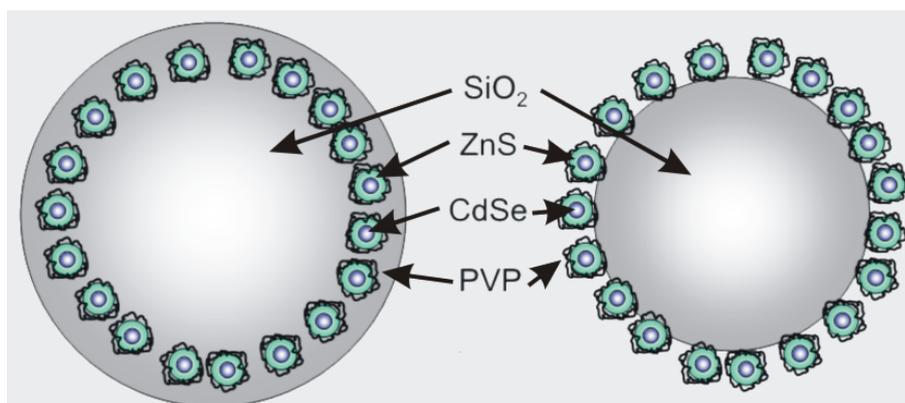


Abb. 4.37: Struktureller Aufbau der untersuchten Multikernpartikel

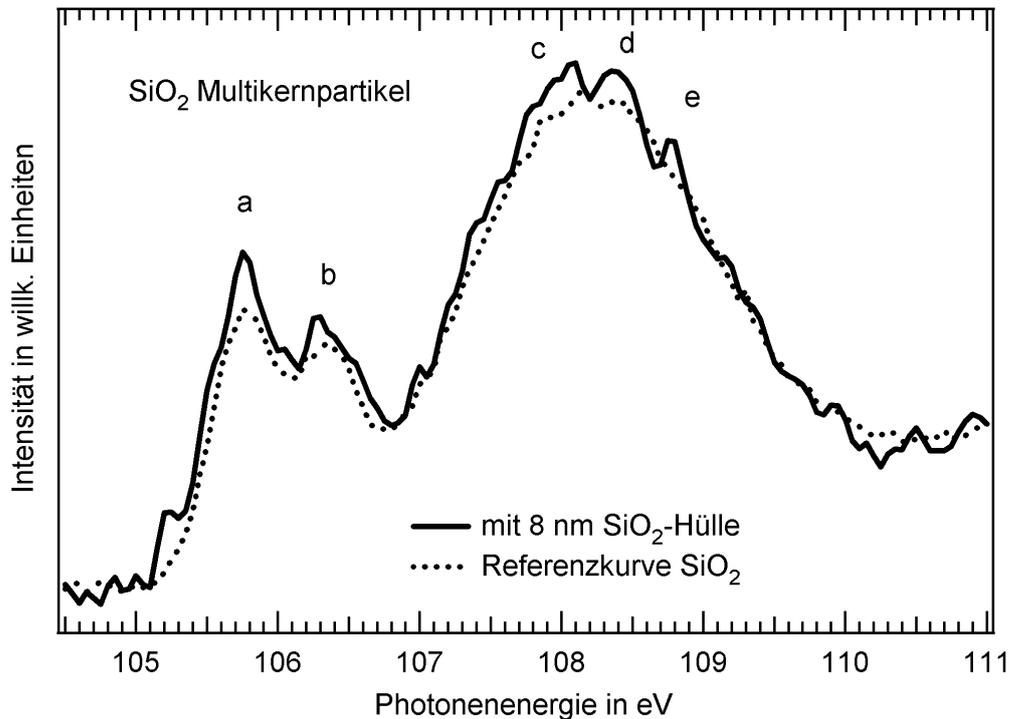
4.4.2 Silicium $L_{3,2}$ -Kante

Abb. 4.38: NEXAFS-Spektrum an der Si $L_{3,2}$ -Kante für Multikernpartikel mit und ohne SiO₂-Hülle

Das in Abb. 4.38 dargestellte Spektrum zeigt die Si $L_{3,2}$ -Kante von SiO₂ für Multikernpartikel mit SiO₂-Schale. Das Spektrum der Multikernpartikel ohne SiO₂-Schale weist im Gegensatz dazu kein auswertbares Spektrum auf. Dieser Unterschied kann nicht auf eine vollständige Belegung der Oberfläche mit Quantenpunkten zurückgeführt werden, da die Belegung maximal 30% beträgt [94].

Die Erklärung für die extrem schwache Intensität des Si $L_{3,2}$ -Spektrums von Multikernpartikeln ohne zusätzliche SiO₂ Bedeckung liegt in der Herstellungsweise der Partikel. Um die Quantenpunkte an die Oberfläche der SiO₂-Partikel zu binden, wurde auf der Oberfläche eine Schicht APS angelagert, und die Quantenpunkte mit einer Schicht aus PVP bedeckt. Offensichtlich sind diese zwei Schichten an den Multikernpartikeln ohne zusätzliche SiO₂ Bedeckung noch vorhanden, und verhindern die Detektion der darunter liegenden SiO₂-Schichten. Diese These wird durch die Spektren der weiter unten diskutierten anderen Kanten bestätigt.

Das Si $L_{3,2}$ -Spektrum in Abb. 4.38 weist einige Abweichungen von dem gestrichelt dargestellten Referenzspektrum aus Abb. 4.28 auf. Neben den Abweichungen in der Höhe der einzelnen Maxima fallen noch drei Abweichungen auf. Die Schulter vor Maximum a und das Maximum e sind im Referenzspektrum nicht enthalten, und die

Maxima b, c und d sind im Gegensatz zu Maximum a leicht rotverschoben. Leichte Verschiebungen der Maxima wurden bereits bei XEOL-Spektren von auf Graphit deponierten 160 nm SiO₂ Nanopartikeln beobachtet [155] und deuten auf Veränderungen in der lokalen elektronischen Umgebung hin. Die Schulter vor Maximum a kann der Bindung von Silicium an Kohlenstoff zugeordnet werden. Untersuchungen von Sutherland et al. zeigen ein ausgeprägtes Maximum für Si(CH₃)(OCH)₃ bei ca. 105,5 eV [123]. Ursache dieser Schulter sind wahrscheinlich Reste von APS in den Partikeln. Das Maximum e konnte nicht zugeordnet werden, es könnte aber aus der PVP-Funktionalisierung der Quantenpunkte resultieren. Eine genauere Analyse würde nur mit *ab initio*-Rechnungen zu in SiO₂ eingebetteten CdSe/ZnS-Partikeln möglich sein, was aber den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde.

4.4.3 Kohlenstoff K-Kante

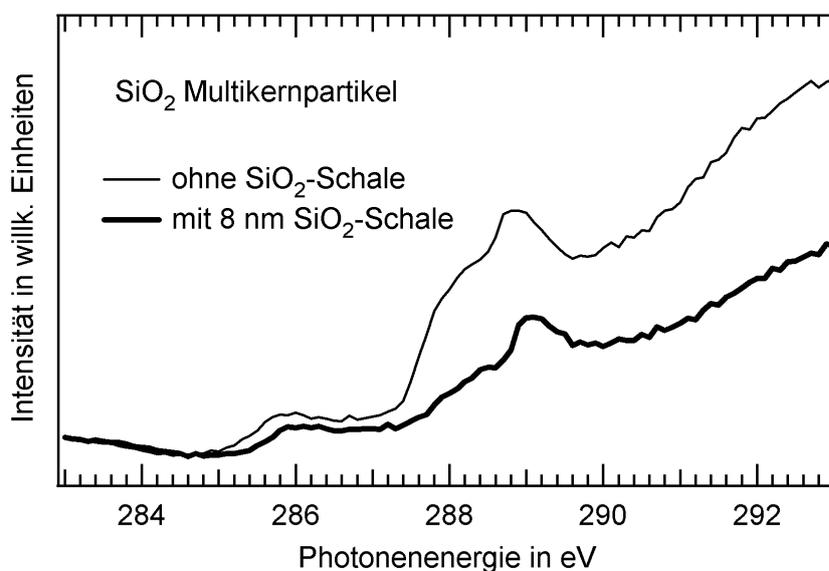


Abb. 4.39: NEXAFS-Spektrum an der C K-Kante für Multikernpartikel mit und ohne SiO₂-Hülle

Aufgrund der durch die Spektren an der Si L_{3,2}-Kante vermuteten starken Belegung der Oberfläche mit APS und PVP wurden Spektren der Kohlenstoff K-Kante aufgenommen (siehe Abb. 4.39). Wie erwartet, ist hier der Fall zu beobachten, dass das Spektrum für Multikernpartikel ohne zusätzliche Beschichtung deutlich mehr Intensität aufweist, als das Spektrum mit zusätzlicher SiO₂ Beschichtung.

Dies bestätigt die These, dass bei den Multikernpartikeln ohne zusätzliche Beschichtung die Freiräume zwischen den einzelnen Quantenpunkten mit APS und PVP gefüllt sind. Diese Schicht muss eine Dicke von mindestens 8-10 nm aufweisen, da die

Si $L_{3,2}$ -Kante der Trägerkugel praktisch nicht mehr detektierbar ist. Eine Schicht in dieser Dicke ist aufgrund der Präparation der Partikel unwahrscheinlich, und daher muss zusätzlich von einem Quelleffekt des PVP/APS-Gemisches ausgegangen werden. Einlagerungen von Ethanol könnten in großer Menge in PVP/APS vorhanden sein, und die Trocknung der in die Gasphase überführten Partikel würde dann unvollständig erfolgen. Eine mehrere Nanometer dicke Schicht aus PVP/APS/Ethanol wäre die Folge. In Abb. 4.40 sind die Spektren der C K -Kante für die drei Substanzen dargestellt.

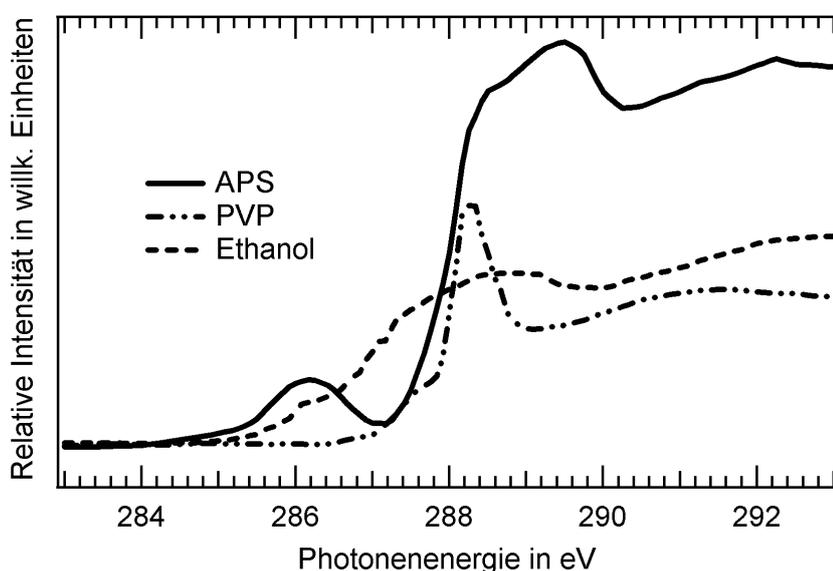


Abb. 4.40: NEXAFS-Spektren von PVP [156], APS [157] und Ethanol [158] an der C K -Kante

Der prinzipielle Verlauf des Spektrums in Abb. 4.39 stimmt gut mit dem Verlauf des Spektrums von APS überein, allerdings liegt das Maximum von APS bei 289,5 eV um 0,5-0,7 eV zu hoch. Das Maximum von PVP liegt mit 288,2 eV bei einer etwas zu niedrigen Energie. Das Maximum von Ethanol liegt bei 288,9 eV [158], welches sehr gut mit dem Maximum aus Abb. 4.39 übereinstimmt. Aufaddieren der Spektren von APS, PVP und Ethanol führt schließlich zu einem Spektrum welches sehr gut mit den gemessenen Spektren der Kohlenstoff K -Kante übereinstimmt, wobei eine Dominanz von Ethanol deutlich wird.

Die These der Oberflächenbelegung mit eine Mischung aus APS, PVP und Ethanol kann somit als nachgewiesen angesehen werden.

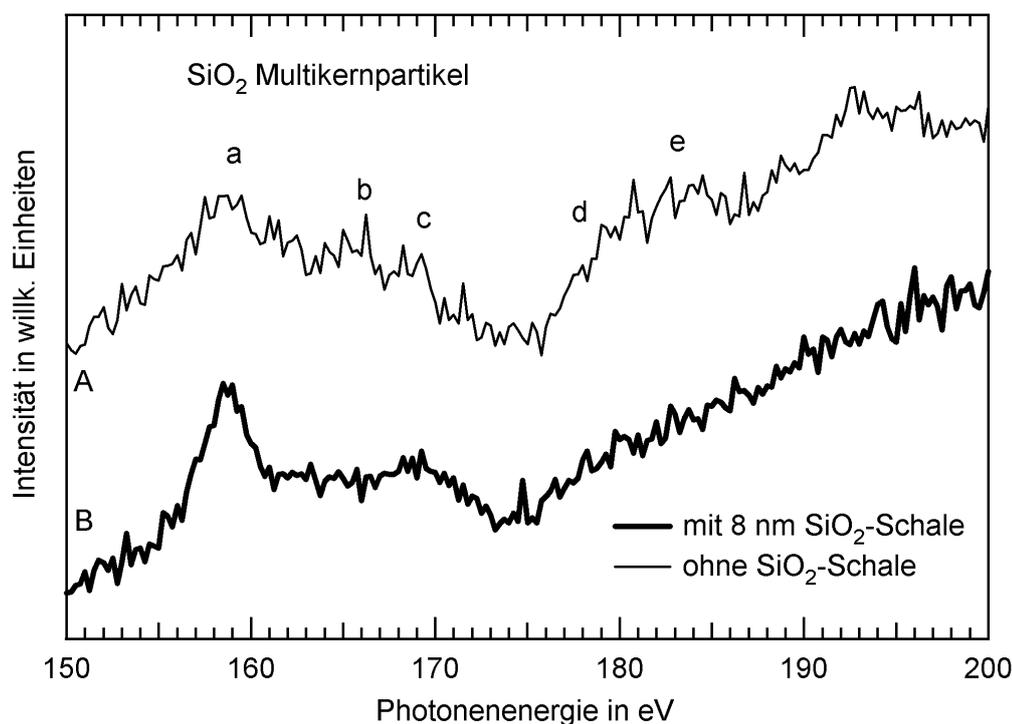
4.4.4 Schwefel $L_{3,2}$ -Kante und Selen $M_{3,2}$ -Kante

Abb. 4.41: NEXAFS-Spektrum an der S $L_{3,2}$ - und Se $M_{3,2}$ -Kante für Multikernpartikel mit und ohne SiO_2 -Hülle

Die Spektren der Schwefel $L_{3,2}$ -Kante erweisen sich als besonders informativ, da neben der Schwefel $L_{3,2}$ -Kante auch die Selen $M_{3,2}$ -Kante in diesen Energiebereich fällt. Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass die Spektren mit und ohne SiO_2 Beschichtung deutliche Unterschiede aufweisen.

Ein Vergleich mit dem Spektrum von reinen ZnS-Partikeln in Abb. 4.31 zeigt die Maxima b und c in Spektrum A bei denselben Photonenergien wie bei reinem ZnS. Maximum d und e deuten sich an, aber alle Maxima sind im Vergleich mit ZnS so stark abgeschwächt, dass ein eindeutiger Vergleich nicht möglich ist. Die starke Abschwächung des Spektrums deutet erneut auf eine Bedeckung mit dem APS/PVP/Ethnaol-Gemisch hin.

Das Spektrum B weist ein besonders intensives Maximum bei 158,75 eV auf, sowie ein Maximum bei 169,2 eV. Das erste Maximum ist in guter Übereinstimmung mit XEOL-Messungen an identischen Partikeln. Das zweite Maximum tritt im XEOL-Spektrum bei 168 eV auf [155]. Abweichend von den XEOL-Messungen ist oberhalb von 175 eV ein kontinuierlicher Anstieg zu beobachten. Da die Schwefel $L_{3,2}$ -Kante diesen Anstieg nicht aufweist, kann die Ursache nur der Selen-Anteil des Spektrums sein.

Die Interpretation der Spektren gestaltet sich schwierig, da nach bisherigem Erkenntnisstand keine NEXAFS Untersuchungen an der Selen $M_{3,2}$ -Kante durchgeführt wurden. Selen weist im untersuchten Energiebereich zwei Anregungsenergien auf: Se M_2 bei 166,5 eV und Se M_3 bei 160,7 eV [159]. Ein mögliches Interpretationsmodell ergibt sich aus den bisherigen Erkenntnissen zur Oberflächenbedeckung. Aufgrund der Spektren an der Si $L_{3,2}$ -Kante und der Spektren an der Kohlenstoff K -Kante ist davon auszugehen, dass bei den Multikernpartikeln ohne zusätzliche SiO_2 -Schicht eine Oberflächenbelegung mit APS/PVP/Ethanol vorliegt, und diese Schicht eine Dicke von ca. 10 nm aufweist. Weiterhin ist die Schalendicke der SiO_2 -Schale bei den Multikernpartikeln mit Oberflächenbelegung 8 nm, und die ZnS-Schale auf den Quantenpunkten kleiner als 0,5 nm. Ordnet man weiterhin das Maximum bei 158,75 eV dem NEXAFS-Spektrum von Selen zu, so lassen sich die Spektren folgendermaßen interpretieren:

Bei den Partikeln mit SiO_2 -Außenschale liegen die 4,0 nm dicken Quantenpunkte ca. 4,0 nm unter der Oberfläche. Ein NEXAFS-Spektrum dieser Partikel sollte eine Abschwächung der Maxima zur Folge haben. Neben der ZnS-Schale der Quantenpunkte sollte auch der CdSe-Kern spektroskopierbar sein, wobei das Verhältnis von CdSe zu ZnS sich mit der Tiefe der spektroskopierbaren Schicht ändert. Können Elektronen aus tieferen Schichten der CdSe-Sphären das Multikernpartikel verlassen, so müsste sich ein intensiveres Messsignal von CdSe ergeben. Betrachtet man das Spektrum unter diesen Gesichtspunkten, kann man schlussfolgern, dass das Spektrum mit zusätzlicher SiO_2 -Beschichtung von CdSe dominiert wird. Das Maximum bei 158,75 eV stammt dann von Selen, genauso wie das folgende Maximum bei 169,2 eV und der Anstieg des Spektrums ab 175 eV. ZnS-Strukturen lassen sich nicht nachweisen, da die Signalintensität im Vergleich zu CdSe zu klein wird.

Bei den Partikeln ohne SiO_2 -Außenschale liegt eine Belegung mit 10 nm APS/PVP/Ethanol vor, wobei das Gemisch sich nicht unbedingt sphärisch anlagert und die Belegung auf den CdSe/ZnS-Quantenpunkten ebenfalls 6-10 nm betragen kann. Elektronen aus tieferliegenden Schichten der sphärischen Quantenpunkte würden die Oberfläche der Multikernpartikel nicht mehr erreichen und das CdSe-Messsignal würde stark abgeschwächt werden. Andererseits würde das Signal von ZnS aber seine Intensität behalten und aufgrund des verminderten CdSe Untergrundes nun im Spektrum nachweisbar sein. Betrachtet man das Spektrum A, so ist sowohl das vermutete Selen-Maximum, als auch ansatzweise die Maxima b-e von ZnS erkennbar. Dies würde mit dem Modell übereinstimmen.

Ein Nachweis für das Modell wäre mit entsprechenden Modellrechnungen möglich, was aber den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde. Gefestigt wird das aufge-

stellte Modell allerdings zusätzlich durch die NEXAFS-Spektren an der Cadmium $M_{5,4}$ -Kante der Multikernpartikel.

4.4.5 Cadmium $M_{5,4}$ -Kante

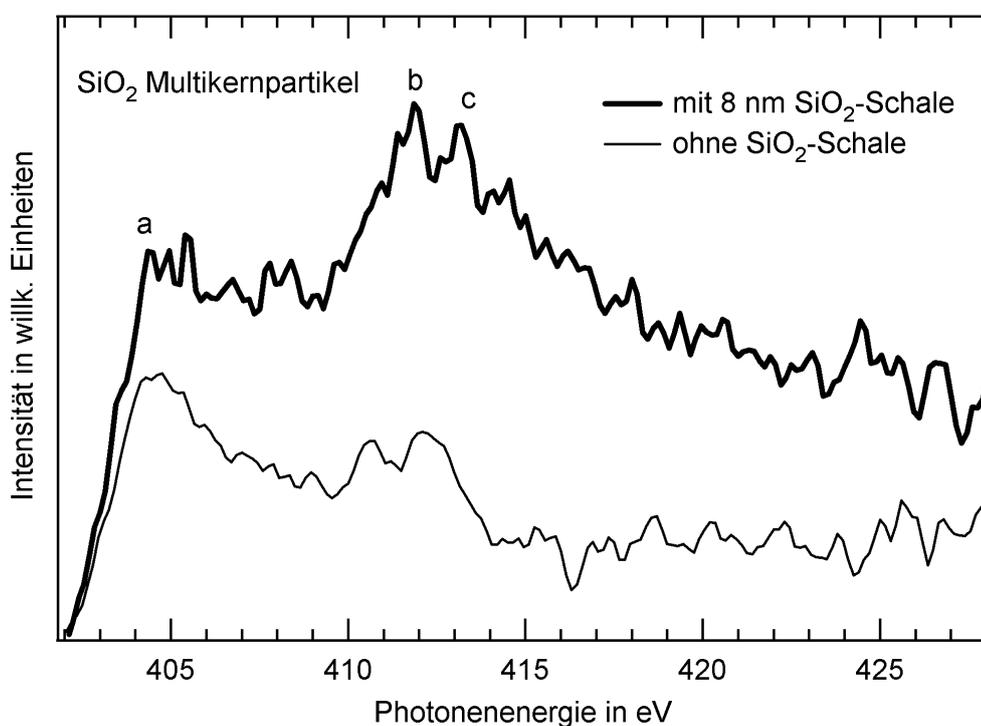


Abb. 4.42: NEXAFS-Spektrum an der Cd $M_{5,4}$ -Kante für Multikernpartikel mit und ohne SiO_2 -Hülle

Die Spektren an der Cd $M_{5,4}$ -Kante weisen einen Stickstoffuntergrund auf, der in den dargestellten Spektren bereits subtrahiert wurde. Die Spektren sind aufgrund der Bedeckung mit SiO_2 bzw. APS/PVP/Ethanol und ZnS nur sehr schwach detektierbar. Das Maximum der Messung mit SiO_2 -Schale weist das charakteristische Minimum bei ca. 412 eV auf, fällt dann aber stärker ab als bei vergleichbaren Experimenten [160][161]. Die Feinstruktur konnte in den Experimenten nicht ausreichend aufgelöst werden, oder ist aufgrund der Oberflächenbedeckung zu sehr verbreitert.

Das Spektrum der Partikel ohne SiO_2 -Schale ist erheblich schwächer ausgeprägt, was das aufgestellte Modell bestätigt. Das Maximum a bei 405 eV ist deutlich sichtbar, ebenso die Maxima b und c im Bereich 410-414 eV. Die leichte Rotverschiebung könnte verursacht werden durch Bindungen im Grenzbereich zwischen CdSe und ZnS. Die Elektronenemission könnte aus dieser Grenzschicht erfolgen und der Beitrag des CdSe-Kernes wäre durch die vermutete APS/PVP/Ethanol-Schicht sehr gering.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Unterschiede zwischen auf der Oberfläche liegenden Quantenpunkten und im Inneren liegenden Quantenpunkten nicht nachgewiesen werden konnten, da beide Variationen der Multikernpartikel eine Bedeckung aufweisen. Auch Unterschiede in der elektronischen Struktur konnten insbesondere aufgrund der intensiven Bedeckung mit APS/PVP/Ethanol nicht nachgewiesen werden, an der Cd $M_{5,4}$ -Kante zeigt sich aber eine mögliche Rotverschiebung der Maxima b und c. Auf der anderen Seite hat sich herausgestellt, dass die Untersuchung von strukturierten Nanopartikeln mit Nanopartikelstrahlen sehr gut und einfach durchführbar ist, und dass durch die Untersuchung verschiedener Kantenstrukturen auch komplexer strukturierter Nanopartikel eine umfassende Analyse dieser Partikel ermöglicht wird. Somit lassen sich für weitere Untersuchungen gezielte Optimierungen an den präparierten Partikeln vornehmen.