

Diss. ETH No 14144

Electron spectroscopy on nanosized particles in a carrier gas

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
Alejandro Niels Keller Pérez
Lic. Ing. Física, UIA
born October 25th, 1970
citizen of Mexico

accepted on the recommendation of:
Prof. Dr. H. C. Siegmann, examiner
Prof. Dr. D. Pescia, co-examiner

2001

Abstract

The study of nanoparticles suspended in a carrier gas has gained a lot of attention over the last years. The reason for this is not only their increasing amount of applications, that extend to fields as diverse as materials physics, geology, biology, and medicine, but also the well documented effects that nanoparticles originating in combustion processes have on public health. Yet, up to now, disciplines like surface science have largely neglected the study of their characteristics. The purpose of this work is to show that the study of the surface properties of nanoparticles in a carrier gas is a rewarding new field of research with many important applications. In addition, we have also developed methods to study the surface of nanoparticles in applications as general as pollution concentration and as specific as surface magnetism, this last one being the first reported study of the magnetic properties of the surface of nanoparticles suspended in a carrier gas.

In the first chapter, we introduce the concept of active surface. The active surface is the surface on which transfer of momentum, energy, and mass from the gas to the particle takes place. The available experimental data shows that the active surface may be determined in physically very different *in situ* experiments such as measuring the mobility b , the diffusion constant D , or the mass transfer coefficient K of the particle. The concept of the active surface manifests itself in scaling laws $Kb = \text{const}$, $KD = \text{const}$ and $Yb = \text{const}$, found valid over a large range of particle shapes and sizes. Y is the yield of low energy photoelectrons from the particles upon irradiating the carrier gas with light of energy below the ionization energy

of the carrier gas molecules but above the photoelectric threshold of the particles. While K , D , and b are independent of the chemical nature of the particles as far as we know today, the simultaneous measurement of Y provides a chemical fingerprint of the particles and allows one to observe, in combination with pulsed lasers as sources of light, the dynamical changes of the active surface while the nanoparticle is interacting with the carrier gas.

In the second chapter, we present a general-purpose mathematical model for pollution concentration studies. The model is an approximate solution for the time dependence of size distribution that takes into account processes like aerosol coagulation and condensation among others. Our model is validated by representative experiments using standard aerosol monitoring devices that measure light scattering, particle cross section, particle bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PPAH) and number concentration, showing an excellent agreement with the experimental data. The results demonstrate that aerosol coagulation has to be taken into account when monitoring aerosol particles. We also show that the simultaneous application of different sensors reveals new information about the physical and chemical properties of the aerosol.

Finally, we present a new method capable of measuring the magnetic circular dichroism (MCD) in the photoionization of aerosol particles. This is the first device reported to be able to measure the magnetically induced optical anisotropy of nanoparticles in gas suspension. The method relies on the photoemission at energies near the threshold and is therefore sensible to the surface magnetization. The experimental setup was tested with magnetic Ni, Co and Fe_3O_4 nanoparticles. Ni showed a maximum MCD asymmetry of $0.253 \pm 0.096\%$, while no measurable asymmetry was detected for Co and Fe_3O_4 . Further analysis with a Scanning Electron Microscope with Polarization Analysis (SEMPA) confirmed that the surface of the Co particles was magnetically inactive.

Zusammenfassung

In den letzten Jahren haben Nanoteilchen in Trägergasen viel Beachtung gefunden nicht nur aufgrund der zahlreichen Anwendungen in Gebieten wie Materialwissenschaften, Geologie, Biologie und Medizin, sondern auch wegen der bekanntlich schädlichen Auswirkungen, die Nanoteilchen aus Verbrennungsprozessen auf den Menschen haben. Trotzdem wurden bis jetzt Nanoteilchen in Trägergasen in Disziplinen wie der Oberflächenphysik überhaupt nicht berücksichtigt. In dieser Arbeit zeigen wir, dass die Untersuchung von Nanoteilchen in Trägergasen ein interessantes neues Forschungsgebiet mit vielen Anwendungen ist. Ausserdem haben wir zum ersten Mal eine Messung von Oberflächenmagnetismus von Nanoteilchen in einem Trägergas durchgeführt.

Im ersten Kapitel führen wir das Konzept der aktiven Oberfläche ein. Die aktive Oberfläche ist der Teil der Oberfläche, auf den Impuls, Energie und Masse vom Gas auf das Teilchen übertragen wird. Die bereits durchgeführten Experimente zeigen, dass die aktive Oberfläche durch die Messung von verschiedenen physikalischen Grössen *in situ* bestimmt werden kann. Diese physikalischen Grössen sind: die Mobilität b , die Diffusionskonstante D , und der Massentransferkoeffizient K des Teilchens. Das Konzept der aktiven Oberfläche wird in den „scaling laws“ sichtbar: $Kb = \text{const}$, $KD = \text{const}$ und $Yb = \text{const}$, die über einen breiten Grössenbereich und für verschiedenste Formen der Teilchen gültig sind. Y ist die Ausbeute von niederenergetischen Photoelektronen aus den Teilchen. Dabei benützen wir UV-Licht, dessen Photonenenergie tiefer ist als die Ionisationsenergie des Trägergases,

aber grösser als die Austrittsarbeit des Teilchens. K , D , und b sind gemäss heutige Wissensstand unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Teilchen. Y hingegen hängt stark von der Austrittsarbeit der Teilchen ab und somit auch von der Oberflächenchemie. Die gleichzeitige Messung von Y und der aktiven Oberfläche liefert somit einen chemischen Fingerabdruck der Teilchen.

Im zweiten Kapitel präsentieren wir ein allgemeines mathematisches Modell für Schadstoffkonzentrationen in Gasen. Das Modell ist eine Näherungslösung für die Zeitabhängigkeit der Grössenverteilung des Aerosols, das unter anderem Prozesse wie Koagulation und Kondensation berücksichtigt. Wir haben unser Modell mit Messungen von Anzahlkonzentration, Lichtstreuung, Teilchenoberfläche, und partikelgebundenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PPAK) überprüft. Die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment ist hervorragend. Die Resultate zeigen, dass man Koagulationsprozesse berücksichtigen muss, wenn man die zeitliche Entwicklung der Eigenschaften von Aerosolen misst. Wir zeigen auch, dass die simultane Messung mit verschiedenen Sensoren zusätzliche Informationen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Aerosols bringt.

Zuletzt demonstrieren wir eine neue Methode, mit der der magnetische zirkulare Dichroismus (MCD) an Nanoteilchen in der Photoemission gemessen werden kann. Dies ist die erste Messung der magnetisch induzierten optischen Anisotropie von Nanoteilchen in einem Trägergas. Die Methode basiert auf der Photoemission bei Photonenenergien nahe an der Photoschwelle. Aufgrund der kleinen Austrittstiefe der Photoelektronen ist diese Methode nur auf die Magnetisierung der Oberfläche empfindlich. Wir haben das Experiment mit magnetischen Nanoteilchen aus Ni, Co und Fe_3O_4 durchgeführt. Bei Ni haben wir eine MCD Asymmetrie von $0.253 \pm 0.096\%$ gefunden, während bei Co und Fe_3O_4 kein Effekt gefunden wurde. Eine Analyse der Co-Teilchen mit einem Rasterelektronenmikroskop mit Polarisationsanalyse (SEMPA) hat gezeigt, dass ihre Oberfläche unmagnetisch ist.