

Infrarot–Spektroskopie an molekular aufgebauten
Nanopartikeln

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Marc Kunzmann
aus Hanau am Main

Göttingen 2001

Kunzmann, Marc:

Infrarot-Spektroskopie an molekular aufgebauten Nanopartikeln /
vorgelegt von Marc Kunzmann. -

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2001

Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2002

ISBN 3-89873-365-3

D 7

Referent: Prof. Dr. M. A. Suhm

Korreferent: Prof. Dr. H. Gg. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 30.01.2002

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2002

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2001

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-365-3

*Man mache es sich zum Gesetz,
keinen Teil eines Satzes,
jedenfalls aber keinen ganzen Satz zu lesen,
ohne dass der Kopf dabei tätig wird.*

HÉRAULT DE SÉCHELLES

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeine Eigenschaften von Nanopartikeln und theoretische Grundlagen	4
2.1	Beweglichkeit von schwebenden Partikeln	5
2.2	Die Wechselwirkung von Infrarotstrahlen mit Partikeln	7
2.2.1	Einfluss der Partikelform auf das Infrarot-Spektrum	9
3	Experimenteller Teil	17
3.1	Die Hüllstromkühlzelle	17
3.1.1	Die Optik	18
3.1.2	Das Optikgehäuse und die Halterung	21
3.2	Das Spektrometer Bruker IFS 66v	25
3.3	Temperieren der Zelle	25
3.4	Flüssiges Helium als Kühlmedium	26
3.5	Die Probenzuführung	27
3.6	Experimenteller Ausblick	28
3.7	Zubehör	28
3.7.1	Pumpe	28
3.7.2	Magnetventil	29
3.7.3	Pulserzeugung	29
3.8	Verwendete Chemikalien	29
3.8.1	Helium	29
3.8.2	Gasmischungen in Helium	29
3.8.3	$^{13}\text{CO}_2$	30
3.8.4	Sonstige Chemikalien	30
4	CO₂- und N₂O-Nanopartikel	31
4.1	Die Partikelspektren von N ₂ O und CO ₂ bei 78 K	32
4.2	Die molekulare Ordnung der Partikel bei 78 K	35
4.3	Die Bandenfeinstruktur in den Partikelspektren	38
4.3.1	Abschätzung der Partikelgröße	44
4.3.2	Simulierte Infrarot-Spektren für verschiedene CO ₂ -Partikelformen	47
4.4	N ₂ O-Partikel zwischen 78 K und 109 K	52
4.5	N ₂ O-Partikel zwischen 4 und 80 K	55
4.5.1	Messungen mit 1000 ppm N ₂ O	55
4.5.2	Messungen mit 100 ppm N ₂ O	70
4.5.3	Bandenformanalyse des ν_1 -Überganges	75
4.5.4	Das Schalenmodell	76
4.5.5	Messungen mit 10 und 1 ppm N ₂ O	80
4.5.6	N ₂ O-Partikel: Vergleich zwischen Kollisionskühlung und <i>Ragout</i> -Jet	81
4.6	CO ₂ -Partikel zwischen 4 und 78 K	90
4.6.1	Das Fermi-Resonanzsystem der ν_1 und $2\nu_2$ -Übergänge	93
4.7	CO ₂ -Partikel aus Isotopomeren bei 78 K	98

5	Wasserstoffbrückengebundene Partikel	110
5.1	Wasser-Eis-Partikel bei 78 K	110
5.2	Partikel aus Methanol	118
5.3	Das Spektrum von Methanol-Partikeln bei 78 K	119
5.3.1	Die Größe von Methanol-Partikel bei 78 K	121
5.4	Methanol-Nanopartikel zwischen 78 und 184 K	126
5.5	Ausblick: Heterogene Partikel aus Methanol und CO ₂	128
5.6	Hexafluorisopropanol	131
5.6.1	Monomerspektren von Hexafluorisopropanol	134
5.6.2	Partikelspektren von Hexafluorisopropanol	142
5.6.3	Die molekulare Ordnung der Hexafluorisopropanol-Partikel	144
5.6.4	Einfluss der Temperatur auf das Spektrum von HFIP-Partikeln	145
6	Zusammenfassung und Ausblick	147
7	Literaturverzeichnis	150
	Anhang	160
A	Danksagung	161
B	Verwendete Abkürzungen	163
C	Tabellarischer Lebenslauf	167

Abbildungsverzeichnis

1	Diffusion in einem Zylinder	8
2	Streuung durch ein Partikel	8
3	Nomenklatur koppelter Übergangsdipolmomente	12
4	Absorptionen von ellipsoidalen Partikeln	16
5	Schematischer Aufbau	18
6	Optik und Strahlverlauf	19
7	Optische Weglänge der White-Optik	20
8	Signal und optische Durchgänge	21
9	Frontansicht des Aufbaues	23
10	Seitenansicht des Aufbaues	24
11	Übersichtsspektrum von CO ₂ - und N ₂ O-Partikeln	32
12	Phononenseitenbande der ν_3 -Schwingung von CO ₂ - und N ₂ O-Partikeln	37
13	Feinstruktur in CO ₂ - und N ₂ O-Banden	39
14	Zeitabhängigkeit im Spektrum von N ₂ O-Partikeln	40
15	ν_3 -Bande von N ₂ O-Partikeln für verschiedene Badgasdrücke	41
16	Zeitabhängigkeit der Bandenstrukturen im IR-Spektrum von N ₂ O-Partikeln	42
17	ν_3 -Bande von CO ₂ -Partikeln für verschiedene Badgasdrücke	44
18	Übersichtsspektrum CO ₂ bei 15 und 800 mbar Badgasdruck	46
19	Simulierte und experimentelle Form der ν_3 -Bande von CO ₂ -Partikeln	48
20	Simuliertes Spektrum aus dem Kugel-Nadel-Modell	50
21	Spektrum von N ₂ O-Partikeln und Monomer	53
22	Zeitliches Verhalten der Partikel- und Monomerkonzentration zwischen 79 und 109 K	54
23	$2\nu_1$ -Bande in N ₂ O-Partikeln bei 8 und 80 K	57
24	Halbwertsbreite und Bandenposition von N ₂ O-Partikeln zwischen 4 und 80 K	60
25	Temperaturabhängigkeit der $\nu_1 + \nu_3$ -Bandenposition bei N ₂ O-Partikeln	61
26	ν_3 -Bande von N ₂ O-Partikeln zwischen 4 und 80 K	63
27	ν_3 -Bande in N ₂ O-Partikel zwischen 4 und 80 K	64
28	ν_1 -Bande in N ₂ O-Partikeln zwischen 4 und 78 K	65
29	Seitenbanden von verschiedenen Übergängen im N ₂ O-Partikelspektrum bei 14 K	68
30	$\nu_1 + \nu_3$ -Bande zwischen 4 und 80 K	69
31	Bande des ν_3 -Überganges zwischen 4 und 80 K, 100 ppm N ₂ O	72
32	Bande des ν_1 -Überganges zwischen 4 und 80 K, 100 ppm N ₂ O	73
33	Bande des $\nu_1 + \nu_3$ -Überganges zwischen 4 und 80 K, 100 ppm N ₂ O	74
34	Bandenformanalyse ausgewählter 1000 ppm Messungen	75
35	Amorphe Seitenbande und Schalenmodell	79
36	Bande des ν_3 -Überganges der 1, 10 und 100 ppm Messungen bei 4 K	80
37	Jet-Hüllstrom: Vergleich der ν_1 -, ν_3 - und $\nu_1 + \nu_3$ -Banden von N ₂ O-Aggregate I	87
38	Jet-Hüllstrom: Vergleich der ν_1 -, ν_3 - und $\nu_1 + \nu_3$ -Banden von N ₂ O-Aggregate II	88
39	Jet-Hüllstrom: Vergleich der ν_1 -, ν_3 - und $\nu_1 + \nu_3$ -Banden von N ₂ O-Aggregate III	89
40	ν_3 -Bande in CO ₂ -Partikeln zwischen 4 und 80 K	94
41	Kombinationsschwingungen des ν_3 -Überganges mit Gittermoden	95
42	$\nu_1 + \nu_3$ - und $2\nu_2 + \nu_3$ -Bande von CO ₂ -Partikeln bei 4 und 78 K	96

43	Bereich des Fermi-Resonanzsystem ($\nu_1/2\nu_2$)	97
44	ν_2 - und ν_3 -Bande von $^{12}\text{CO}_2$ und ^{13}CO -Partikeln bei 80 K	102
45	ν_3 -Bande von CO_2 -Partikeln mit verschiedenen $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ -Verhältnissen . . .	103
46	ν_2 -Bande von CO_2 -Partikeln mit verschiedenen $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ -Verhältnissen . . .	104
47	2D-Spektrum in Abhängigkeit vom Isotopomerenverhältnis im ν_3 -Bereich	105
48	$\nu_1+\nu_3$ - und $2\nu_2+\nu_3$ -Bande von CO_2 -Partikeln in Abhängigkeit vom $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ - Verhältnis	106
49	Anwendung des Zwei-Pulssystems auf das System $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$	109
50	Übersichtsspektrum von Wasser-Eis-Partikeln	111
51	OH-Streckschwingung von Eis-Partikeln aus verschiedenen Konzentrationen . . .	115
52	Zeitabhängige, integrierte Absorbanz von Eis-Partikeln	118
53	Übersichtsspektrum von Methanol-Partikeln	120
54	Abhängigkeit des mittleren Partikelradius von der breite der Radienverteilung . .	123
55	Gemessenes Spektrum und Abweichung zum simulierten Spektrum	124
56	Integral über die Absorbanz und Abweichungen zur Simulation	125
57	Bereich der OH- und CH-Streckschwingungen in Methanol-Partikeln	127
58	Radien von Methanol-Partikeln in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur	128
59	Gemischte Methanol/ CO_2 -Partikel	129
60	Zeitliches Verhalten von gemischten Methanol- CO_2 -Partikeln	131
61	Molekülstruktur von Hexafluorisopropanol	132
62	Übersichtsspektrum von Hexafluorisopropanol	135
63	Gleichgewichtskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur	140
64	Van't Hoff-Auftragung für HFIP	141
65	Partikelspektrum von HFIP in dem Bereich um die OH-Bande	143
66	Partikelspektrum von HFIP bei verschiedenen Temperaturen	146

Tabellenverzeichnis

1	Radius und Molekülzahl in N ₂ O-Nanopartikeln	4
2	Typische Beweglichkeiten von Partikeln	7
3	Das Spektrometer Bruker IFS 66v	25
4	Übergänge von CO ₂ und N ₂ O in verschiedenen Zuständen	34
5	Feinstrukturen im Spektrum von N ₂ O- und CO ₂ -Partikeln	38
6	Parameter bei den Messungen mit Flüssig-Helium-Kühlung	56
7	Temperaturen von <i>Ragout</i> -Jet N ₂ O-Clustern	85
8	Schwingungen von CO ₂ -Partikeln bei 4 und 78 K	91
9	Übergänge in ¹³ CO ₂ -Partikeln	99
10	Absorptionen an Wasser-Eis-Partikeln	112
11	Absorptionen von Methanol-Partikeln bei 78 K	121
12	Absorptionen von Hexafluorisopropanol in der Gasphase	136
13	Integrierte Absorptionsintensitäten $\bar{A}$ für HFIP	138
14	Experimentelle Werte von ΔH° und ΔS° für die HFIP-Konformere	142
15	Übergänge in HFIP-Partikeln bei 78 und 170 K	144

1 Einleitung

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften feinverteilter kondensierter Materie spielen in unterschiedlichen Bereichen eine wichtige Rolle. Sie reichen bei molekular aufgebauten Systemen von medizinischen Anwendungen [1,2] über verschiedene physikalische und chemische Prozesse in der Atmosphäre [3,4] bis hin zu interstellaren Stäuben [5]. Dabei sind es vor allem die hohe spezifische Oberfläche und die hohe Mobilität, die diese besondere Form der Materie auszeichnen. Für die Untersuchung und Charakterisierung von Partikeln bieten sich spektroskopische Methoden an. Damit rücken die optischen Eigenschaften dieser Teilchen in den Vordergrund. Bei molekular aufgebauten Systemen ist insbesondere der für die Molekülschwingungen charakteristische infrarote Spektralbereich aussagekräftig. In ihren spektroskopischen Eigenschaften unterscheiden sich Partikel nicht nur von der Gasphase sondern auch vom Festkörper. Der Unterschied zur Gasphase wird vor allem durch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen bestimmt. Die begrenzte Ausdehnung und die Form der Partikel verändert das Spektrum aber auch gegenüber dem ausgedehnten Festkörper. Das resultiert nicht allein aus der hohen spezifischen Oberfläche und deren Form. Vielmehr können bei der Partikelbildung auch „neue“ Phasen oder eine innere Strukturierung der Teilchen (z.B. Schichtaufbau) entstehen.

Obwohl die spektroskopischen Eigenschaften molekular aufgebauter Partikel damit von grundlegendem Interesse sind, fehlen entsprechende systematische Untersuchungen bis heute weitgehend. Als erster Schritt in diese Richtung sollen in dieser Arbeit Systeme untersucht werden, die sich durch Stärke und Art der zwischenmolekularen Wechselwirkung unterscheiden. Für diese Untersuchungen bietet sich besonders die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie aufgrund des breiten Spektralbereichs an. Über die Variation der Bildungsbedingungen sollen Größe, Form und Phase der Teilchen gezielt beeinflusst werden.

Für die Erzeugung von molekular aufgebauten Partikeln stehen verschiedene Techniken zur Verfügung. Wird eine gasförmige Probe schnell abgekühlt, bilden sich Kondensationskeime, die je nach Versuchsbedingungen weiter wachsen können. Eine besonders schnelle Abkühlung gasförmiger Proben wird durch eine adiabatische Expansion erreicht. Hierbei können Aggregate im Subnanometer-Bereich gebildet werden. Diese werden unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen beobachtet und charakterisiert [6]. Eine andere Art der Abkühlung erfolgt durch das Einbringen der Probe in ein kaltes Badgas aus Helium. Dabei wird die Probe durch das Badgas über molekulare Stöße abgekühlt, dieser Vorgang wird auch als Kollisionskühlung bezeichnet.

Für Substanzen mit geringem Dampfdruck müssen die Partikel auf andere Weise erzeugt werden. Bei den Sprayverfahren wird eine Lösung der Probe versprüht, und nach Verdampfen des flüchtigen Lösemittels bleiben nicht-flüchtige Partikel zurück [7,8]. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass schwerflüchtige Substanzen durch chemische Reaktion aus der Gasphase gebildet werden. Ein Beispiel hierfür ist die atmosphärisch relevante Reaktion von H_2O mit SO_3 zu H_2SO_4 .

In dieser Arbeit wurden Partikel, die in einer Kollisionskühl-Zelle erzeugt wurden, mittels Infrarot-Spektroskopie untersucht. Ein wesentlicher Vorteil des Kollisionskühlungs-Experiments liegt darin, dass die physikalischen Parameter Druck und Temperatur definiert sind. Dies bietet die Möglichkeit den Einfluss dieser Größen auf die Partikelbildung und die Eigenschaften der Partikel zu untersuchen. Außerdem gelingt es mit dieser Kühltechnik Teilchen über einen

weiten Temperaturbereich von 290 K bis hinunter zu 4 K zu erzeugen. Die tiefen Temperaturen sind von besonderem Interesse, da hier durch die rasche Abkühlung besonders kleine Partikel gebildet werden.

Ein Vorteil der verwendeten Kollisionskühl-Zelle besteht darin, dass sie mit einer Langweg-Optik (White-Optik) ausgestattet ist. Daher steht eine hohe Nachweisempfindlichkeit zur Verfügung, welche vielseitige Untersuchungen gestattet. Die einmal erzeugten Partikel können einige Minuten beobachtet werden, bevor sie verdampft oder aufgrund der hohen Beweglichkeit aus dem Infrarotstrahlprofil gewandert sind. Mit dem verwendeten Spektrometer besteht die Möglichkeit die Änderung der spektralen Eigenschaften mit einer Zeitauflösung im Sekunden- bis Millisekundenbereich zu untersuchen.

Mit Kohlendioxid (CO_2) und Distickstoffoxid (Lachgas, N_2O) wurden zwei Substanzen mit vorwiegend dispersiven Wechselwirkungen untersucht. Eine Charakterisierung der CO_2 - bzw. N_2O -Partikel beinhaltet Aussagen über die molekulare Ordnung, die Partikelgröße, die Partikelform und deren Dynamik bei verschiedenen Temperaturen in der Zelle. Hier kann gezeigt werden, dass die Partikel bei 78 K um 50 nm groß sind, dass sie einen kristallinen Aufbau haben, der auch bei makroskopischen Proben beobachtet wird, und dass die Partikel nicht kugelförmig sind.

Ferner werden die ersten Messungen von N_2O -Partikeln, die bei Temperaturen unterhalb 78 K erzeugt wurden, vorgestellt. Diese wurden in einer von Bauerecker *et al.* weiterentwickelten Zelle, die Badgas-Temperaturen bis zu 4 K erlaubt [9], erzeugt. Die Charakterisierung dieser Partikel zeigt, dass es sich um Aggregate handelt, die um 1 nm groß sind. Die Moleküle in den Partikeln sind nur noch teilweise entsprechend der makroskopischen Kristallstruktur angeordnet. Das Spektrum wird vielmehr durch die hohe spezifische Oberfläche der Teilchen dominiert. Diese 4 K-Messungen schliessen in Hinblick auf die Partikelgröße an die kürzlich durchgeführten N_2O -Messungen in einer Überschallexpansion an [6]. Trotz einer vergleichbaren Größe zeigen die Kollisionskühlungs-Partikel und die Cluster in der adiabatischen Expansion unterschiedliche Eigenschaften, die aus den jeweiligen Entstehungsbedingungen resultieren.

Als typische Substanzen, die eine Wasserstoffbrücke ausbilden können, wurden Wasser (H_2O), Methanol (CH_3OH , MeOH) und Hexafluorisopropanol ($(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, HFIP) untersucht.

Das IR-Spektrum von Wasser-Eis-Partikeln wird durch ein drei-dimensionales Netzwerk aus Wasserstoffbrücken bestimmt. Bei diesem Molekül kann die Partikeloberfläche direkt anhand von „freien“ OH-Gruppen nachgewiesen werden. Weiterhin kann gezeigt werden, dass in diesen Partikeln in Abhängigkeit von der Größe verschiedene Anteile von amorphen und kristallinen Strukturen vorliegen. Das zeitliche Verhalten der Partikel wurde ebenfalls charakterisiert und zeigt die hohe Beweglichkeit der Eis-Partikel, deren Größe zwischen 2 und 10 nm liegt.

Methanol ist eine organische Verbindung, welche Wasserstoffbrücken bilden kann. Da makroskopische Proben von festem Methanol gut charakterisiert sind, ist es möglich eine Größenbestimmung mit Hilfe von Mie-Simulationen für Partikel um 100 nm durchzuführen. Einen Einblick in die Eigenschaften von heterogenen Partikeln ergeben Messungen an dem unreaktiven Gemisch CO_2 /Methanol.

Mit HFIP wurde ein fluorierter Alkohol untersucht. Im Vergleich mit Methanol hat diese Verbindung zwei (CF_3) -Gruppen, die das Verhalten der $(\text{OH}\cdots\text{O})$ -Wasserstoffbrücke verändern. Des weiteren ist HFIP eine Modellsubstanz für Inhalationsanästhetika. Aus spektroskopischer Sicht ist von Interesse, dass für HFIP zwei Torsions-Konformere bezüglich der C–O-Bindung

im IR-Spektrum unterschieden werden können. Anhand der ersten temperaturabhängigen Messungen unterhalb Zimmertemperatur wurde der Enthalpieunterschied zwischen diesen beiden Konformeren ermittelt. Die HFIP-Partikel bei 78 K zeigen, dass hier neben Molekülen, die eine $(\text{OH} \cdots \text{O})$ -Wasserstoffbrücke ausbilden, auch solche mit einer $(\text{OH} \cdots \text{F})$ -Wasserstoffbrücke vorliegen.

2 Allgemeine Eigenschaften von Nanopartikeln und theoretische Grundlagen

Bei Betrachtung von Partikeln steht die Frage der Größe im Vordergrund. Handelt es sich um ein molekular aufgebautes Teilchen, ist die Frage verknüpft mit der Anzahl der Moleküle in diesen Partikeln und die Unterteilung in Oberflächen- und in Kern-Moleküle. Am Beispiel von N_2O sollen diese Aspekte im folgenden für kugelförmige Partikel diskutiert werden.

Unter Verwendung der kristallographischen Dichte des N_2O -Kristalls, in dem sich 4 Moleküle in einer kubischen Elementarzelle der Länge $a_0=0.5656$ nm [10] befinden, kann aus geometrischen Überlegungen die Anzahl der Moleküle aus denen das Partikel aufgebaut ist, erhalten werden. Um ein ungefähres Maß für die Anzahl der Oberflächen-Moleküle zu erhalten, wird angenommen, dass hierzu diejenigen Moleküle zählen, die sich in einer Kugelschale am Partikelrand befinden. Für die Dicke der Kugelschale wird die Länge der Elementarzelle a_0 angenommen. Dieses entspricht etwa zwei bis drei „Molekülschichten“. Tabelle 1 fasst die Ergebnisse für einige Partikelgrößen zwischen einem und 1000 nm zusammen. Partikel mit einem Radius ab etwa

Tabelle 1 Berechnete Werte für den Radius, die Molekülzahl und die Oberflächenmoleküle in N_2O -Nanopartikeln. Angenommen wurde die kristallographische Dichte, eine kugelförmige Partikelform und eine Dicke der Oberflächenschicht von 0.5656 nm.

Radius/ nm	Moleküle	Oberflächenmoleküle rel. Anteil/ %
1	93	91
5	11 580	30
10	92 600	16
50	1.16×10^7	3.4
100	9.26×10^7	1.7
1000	9.26×10^{10}	0.2

1 μm enthalten nur einen geringen Anteil an Oberflächenmolekülen. Daher ist zu erwarten, dass Partikel dieser Größenordnung und größer die entsprechenden physikalischen Eigenschaften der makroskopischen Materie zeigen.

2.1 Beweglichkeit von schwebenden Partikeln

Beobachtet man das zeitliche Verhalten von freischwebenden Partikeln, so kann unter anderem eine Abnahme innerhalb einiger Minuten festgestellt werden. Für N_2O -Partikel um 100 K wird dieses in Abschnitt 4.4 (Seite 52 ff.) und für Wasser-Eis-Partikel bei 78 K wird dieses in Abschnitt 5.1 (Seite 110 ff.) diskutiert. Diese Abnahme ist zumindest teilweise auf die relativ hohe Beweglichkeit der Partikel, die sich durch Diffusion und Sedimentation zeigt, zurückzuführen. Die Moleküle der Gaspkase führen ungeordnete Bewegungen, sogenannte Brownsche Bewegungen durch. Die thermische Energie kT entspricht bei Zimmertemperatur einem Wert von etwa 2.5 kJ/mol. Aufgrund dieser Energie bewegen sich zum Beispiel N_2 -Moleküle mit einer mittleren Geschwindigkeit von etwa 1700 km/h. Die ungerichtete Bewegung führt zur Diffusion von Molekülen, die durch einen Fluß von Materie J beschrieben wird. Dieser Fluß ist proportional zu einem Konzentrationsgradienten (dc/dx). Das Erste Ficksche Gesetz verknüpft Fluß und Konzentrationsgradienten und führt den Diffusionskoeffizienten D ein,

$$J = -D (dc/dx). \quad (1)$$

Es ist offensichtlich, dass der Diffusionskoeffizient ein Ausdruck für die Beweglichkeit von Teilchen gibt. Für die theoretische Beschreibung von D existieren verschiedene Modelle. Ganz allgemein kann vermutet werden, dass Abhängigkeiten von der Temperatur T , dem Druck p , dem umgebenden Medium sowie von der Teilchen-Masse m und Teilchen-Größe, die in dem Stossquerschnitt σ enthalten ist, existieren. Für Moleküle in der Gasphase eignet sich die Beschreibung aus der kinetischen Gastheorie [11],

$$D = (2k^{3/2}/3\pi^{1/2}) \times \left(\frac{T^{3/2}}{\sigma m^{1/2} p} \right). \quad (2)$$

In Gleichung 2 steht k für die Boltzmann Konstante. Betrachtet man auf der anderen Seite eine makroskopische Kugel mit dem Radius r in einem kontinuierlichen Medium mit der Viskosität η , so kann die Diffusionskonstante mit dem Gesetz von Stokes und Einstein beschrieben werden,

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \quad (3)$$

Die Gleichung 3 ist gültig für Partikel, deren Durchmesser d deutlich größer ist als die mittlere freie Weglänge λ der umgebenden Gasmoleküle. Eine allgemeine Beschreibung für die Diffusionskonstante von Partikeln ergibt sich aus einer Summe der Gleichungen 2 und 3 [12],

$$D = D_{\text{Gaskinetik}} + D_{\text{Stokes}}. \quad (4)$$

Für Partikel mit kleinen Radian ($r \ll \lambda$) wird die Gleichung 4 durch $D_{\text{Gaskinetik}}$ bestimmt und umgekehrt. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Einführung eines Korrektur-Terms für die Beschreibung aus Gleichung 3. Diese Korrektur berücksichtigt die Diskontinuität des umgebenden Mediums und wird als Cunningham-Korrektur C_C bezeichnet [2],

$$D = C_C \times D_{\text{Stokes}}, \quad (5)$$

$$C_C = 1 + \frac{1.26\lambda}{r} \quad (6)$$

In die Cunningham-Korrektur geht das Verhältnis zwischen der mittleren freien Weglänge des umgebenden Gases λ und dem Partikelradius r ein. Der Cunningham-Faktor aus der Gleichung 5 kann verwendet werden für Partikel mit einem Durchmesser von mindestens $0.1 \mu\text{m}$ (etwa $\frac{\lambda}{r} = \frac{1}{2}$). Für kleinere Partikel kann der Faktor C_C durch aufwendigere Formeln ermittelt werden [2].

Zusätzlich zu der ungerichteten Diffusions-Bewegung unterliegen größere Teilchen der Sedimentation im Schwerfeld der Erde. Aus den obigen Formeln ist zu erkennen, dass mit zunehmender Masse und Radius eines Partikels die Diffusion geringer wird. Dafür nimmt der Einfluß der Gravitation zu und es erfolgt eine schnellere Sedimentation. Die Geschwindigkeit für die Sedimentation kann aus dem Verhältnis zwischen der Gravitationskraft und der entgegengewirkenden Kraft durch die Stokes Reibung erhalten werden,

$$v_S = C_C \times \frac{mg}{6\pi\eta r}. \quad (7)$$

Die Gleichungen 5 und 7 können verwendet werden um Diffusionskoeffizienten und Sedimentationsgeschwindigkeiten für Partikel zu errechnen. Tabelle 2 enthält einige Werte für kugelförmige N_2O -Partikel bei 78 K in Helium. Weiterhin sind einige Literaturwerte zum Vergleich aufgeführt. Wie zu erwarten nimmt mit zunehmendem Partikelradius die Diffusion der Partikel in Helium bei 78 K ab, während die Sedimentationsgeschwindigkeit zunimmt. Dennoch haben die Diffusionskoeffizienten von Nanopartikeln bei 78 K in Helium eine ähnliche Größenordnung wie sie für Makromoleküle bei 298 K in Wasser beobachtet werden. Für 100 nm CO_2 -Partikel in Argon wurden von Disselkamp und Ewing [13] vergleichbare Werte berechnet.

Bei den Untersuchungen mit der Hüllstromzelle wurde eine Abnahme der Partikel-Absorptionen mit der Beobachtungszeit festgestellt. Dies ist auf Seite 54 (Abbildung 22) für N_2O -Partikel und auf Seite 118 (Abbildung 52) für Wasser-Eis-Partikel gezeigt. Da die Probe durch das Injizieren eine turbulente Durchmischung erfährt, ist die Zelle nur bedingt für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten geeignet. Des weiteren ist zu erwarten, dass es aufgrund der Spiegelheizungen zu Konvektionen kommt. Dennoch kann zumindest ein Teil der Partikelabnahme auf Diffusion zurückgeführt werden. Das 2. Ficksche Gesetz (in eindimensionaler Form),

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (8)$$

macht eine Aussage über das zeitliche Verhalten der Konzentration in differentieller Form. Die Lösung für ein System mit axialer Symmetrie, also für einen unendlich langen Zylinder, in deren Mittelpunkt sich an dem Zeitpunkt $t=0$ s ein unendlich langer und verschwindend dünner Faden der Substanz befindet, lautet [17],

$$c = \frac{s}{4\pi Dt} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right). \quad (9)$$

Hier ist c die Probenkonzentration, r der radiale Abstand vom Mittelpunkt und s ist eine Konstante, die ein Maß für die gesamte Substanzmenge ist. Aufgrund der eindimensionalen Anfangsbedingung hat s die Einheit $[\text{mol}/\text{cm}]$. Abbildung 1 zeigt einige Schnappschüsse für die Diffusion einer Substanz mit dem Diffusionskoeffizienten $D=0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ (vgl. auch Tabelle 2). Für den Parameter s wurde ein Wert von $1 \text{ mol}/\text{cm}$ angenommen. Mit zunehmender Zeit wird eine Substanzverteilung beobachtet, die entsprechend der Gleichung 9 die Form einer Glocke zeigt.

Tabelle 2 Typische Beweglichkeiten ausgedrückt durch den Diffusionskoeffizienten D und die Sedimentationsgeschwindigkeit v_S . Dargestellt sind berechnete Werte von N_2O -Partikeln (siehe Text) im Vergleich mit einigen Literaturdaten.

System	$D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{ }^e$	$v_S / \mu\text{m/s}$
N_2O Partikel, $r=$		
1 nm	4.2×10^{-2}	0.3
10 nm	4.3×10^{-4}	2.7
100 nm	4.7×10^{-6}	29
1 μm	1.0×10^{-7}	622
100 nm CO_2 Partikel in Ar ^a	5.6×10^{-6}	14
Makromoleküle in H_2O		
Rohrzucker ($M_r = 342$) ^b	4.6×10^{-6}	
Myosin ($M_r = 493\,000$) ^c	1.2×10^{-7}	
Hämoglobin ($M_r = 68\,000$) ^c	6.9×10^{-7}	
CO_2 in He (200 K) ^d	0.3	
CO_2 in He (293 K) ^d	0.51	

^a Berchnete Werte aus Ref. [13], ^b Ref. [11], ^c Ref. [14], ^d Ref. [15].

^e Berechnet unter Verwendung von Gleichung 5. Für die Viskosität von Helium wurde der Wert $\eta = 6.20 \times 10^{-6} \text{Pa s}$ [16] und für die mittlere freie Weglänge wurden $\lambda = 363 \text{nm}$ verwendet. Dieses entspricht einem Druck von 100 mbar bei 78 K.

2.2 Die Wechselwirkung von Infrarotstrahlen mit Partikeln

Elektromagnetische Strahlung kann von einem Partikel absorbiert oder gestreut werden. Die Absorption erfolgt proportional zu dem Volumen der Partikel. Streuung ist dann wichtig, wenn die Teilchengröße vergleichbar mit der Lichtwellenlänge ist. Die Abbildung 2 skizziert ein Extinktionsexperiment¹. Sowohl Streuung als auch Absorption führen zu einer Abnahme der Intensität. Daher wird die Summe aus Absorption und Streuung als Extinktion bezeichnet.

$$-\ln \frac{I_{tr}}{I_0} = N C_{ext} l. \quad (10)$$

Hier bezeichnen I_0 und I_{tr} die einfallende bzw. transmittierte IR-Intensität, N ist die Teilchenzahldichte und l gibt die optische Weglänge an. Der Extinktionsquerschnitt C_{ext} setzt sich zusammen aus dem Absorptions- C_{abs} und dem Streuquerschnitt C_{sca} ,

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}. \quad (11)$$

¹Das Streulicht kann direkt durch eine winkelabhängige Positionierung des Detektors gemessen werden.

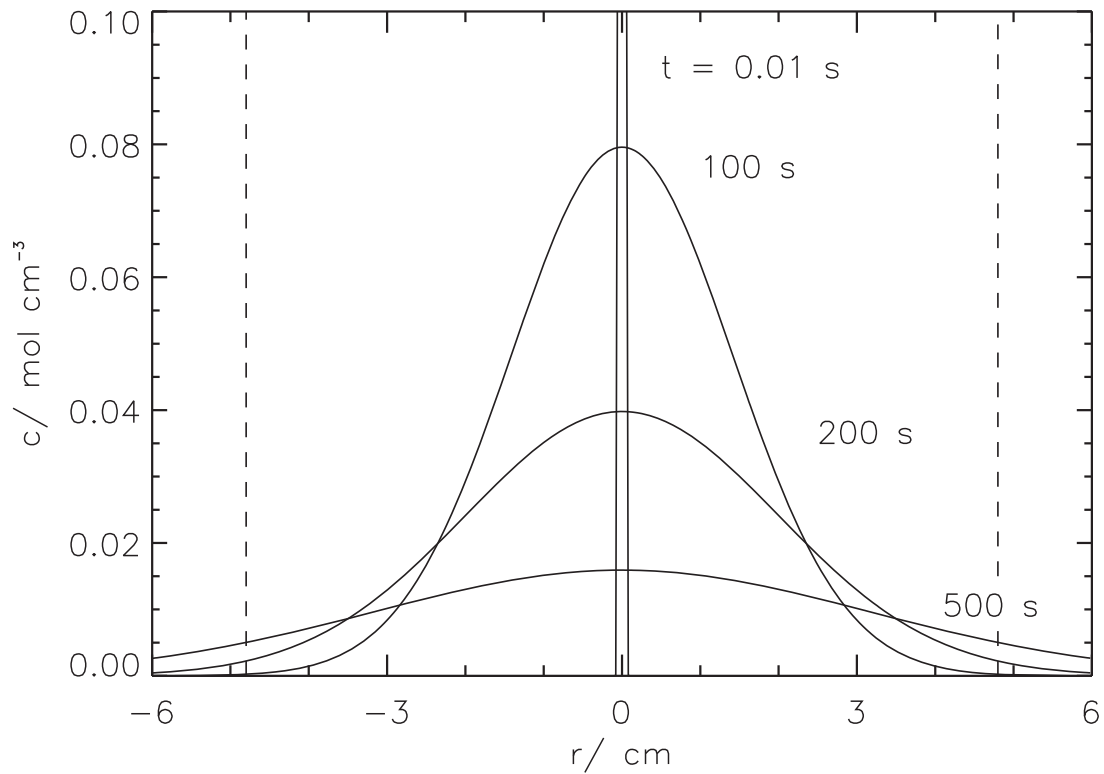


Abbildung 1 Diffusion in einem unendlich langen Zylinder, wenn zu dem Zeitpunkt $t=0$ s die Substanz als Faden mit einer verschwindenden Dicke in der Mitte positioniert ist. Aufgetragen ist die radiale Konzentrationsverteilung bei verschiedenen Beobachtungszeiten. Die gestrichelten Linien symbolisieren die innere Zellwand der Hüllstromzelle.

In vielen Fällen wie zum Beispiel in der Molekülspektroskopie ist die Streuung viel kleiner als die

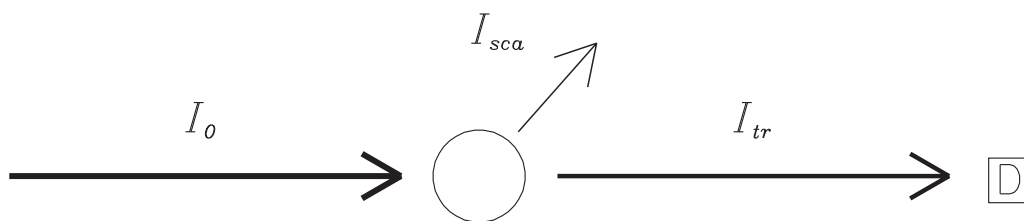


Abbildung 2 Wechselwirkung eines Partikels mit elektromagnetischer Strahlung. Am Detektor „D“ wird die Extinktion beobachtet.

Absorption und wird deshalb vernachlässigt. Diese Näherung gilt für Partikel nicht mehr. Das Extinktionsspektrum von Partikeln ist von vielen Parametern wie zum Beispiel der Größe, der Form, der Orientierung der Teilchen relativ zum Licht, der Anzahl der Partikel und den optischen Eigenschaften des Mediums abhängig. Die in dieser Arbeit verwendete Infrarot-Strahlung hat Wellenlängen zwischen 2 und 20 μm , was Wellenzahlen von 4000 bzw. 500 cm^{-1} entspricht. Daher

ist zu erwarten, dass für Partikel, die kleiner sind als etwa 100 nm nur ein sehr geringer Einfluß der Streuung im Spektrum beobachtet wird. Partikel mit einem Radius oberhalb ~ 200 nm zeigen hingegen starke Streuung im Infrarotspektrum.

Kugelförmige Partikel

Eine erste Näherung für Partikelspektren liefert die Annahme von homogenen, kugelförmigen Partikeln. Die exakte Lösung aus der klassischen Elektrodynamik wird als Mie-Theorie bezeichnet. Die Mie-Theorie berechnet das elektromagnetische Feld für jeden Punkt inner- und außerhalb des Partikels. Hierbei müssen die einfallende und die gestreute Welle sowie die Welle in dem Partikel die Maxwell Gleichungen der Elektrodynamik erfüllen. Weiterhin fordert die Energieerhaltung, dass die tangentialen Komponenten des E- und des H-Feldes an der Partikeloberfläche kontinuierlich sind. Die Lösung dieses Problems ist kompliziert und ist in dem Standardwerk von Bohren und Huffman zu finden [18]. Die Mie-Koeffizienten a_n und b_n aus denen die gesuchten Streu- und Absorptionsquerschnitte (Gleichung 11) berechnet werden, setzen sich unter anderem aus unendlichen Reihen von Legendre Polynomen und Bessel Funktionen zusammen. Daher wurden Mie-Rechnungen erst durch Computer praktikabel anwendbar.

Für die Berechnung der Querschnitte wird das Verhältnis zwischen den komplexen Brechungsindizes des Partikels $N_P = n_P + ik_P$ und der Umgebung $N_U = n_U + ik_U$,

$$m = \frac{N_P}{N_U}, \quad (12)$$

benötigt. Weiterhin geht das Verhältnis aus der Wellenlänge der Strahlung und dem Partikelradius ein,

$$x = 2\pi N_U \frac{r}{\lambda}. \quad (13)$$

Für ein Partikel, das klein im Vergleich mit der Wellenlänge der Strahlung ist, können die Reihen der Bessel-Funktionen nach wenigen Termen abgebrochen werden und es kann die relative Intensität des Streulichtes I_{sca} als Funktion von r und λ sowie von dem Winkel der Streuung θ beschrieben werden,

$$\frac{I_{sca}}{I_0} = \frac{8\pi^4 r^6}{\lambda^4 d^2} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 (1 + \cos^2 \theta). \quad (14)$$

Hierbei ist I_0 die Intensität der einfallenden, unpolarisierten Strahlung. Der Abstand des Detektors ist mit d angegeben. Die Streuung durch kleine Teilchen oder Moleküle wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Geht man davon aus, dass in Gleichung 14 der Bruch, welcher die optischen Konstanten enthält nicht von der Wellenlänge abhängt, so nimmt die Streuung mit der abnehmenden Wellenlänge zur vierten Potenz zu. Weiterhin geht der Radius des Partikels zur sechsten Potenz ein. Dies bedeutet, dass die Streuung quadratisch von dem Partikelvolumen ($V \propto r^3$) abhängt. Ein bekanntes Beispiel für Rayleigh-Streuung ist die blaue Farbe des Himmels. Aufgrund der kürzeren Wellenlänge von blauem (~ 400 nm) im Vergleich mit rotem Licht (~ 700 nm) wird die blaue Strahlung des Sonnenlichtes etwa zehnfach stärker gestreut als rote Strahlung.

2.2.1 Einfluss der Partikelform auf das Infrarot-Spektrum

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Streuung von kugelförmigen Partikeln qualitativ diskutiert. Die Mie-Theorie liefert zwar eine komplizierte aber im Rahmen der Kontinuitätsnähe-

rung allgemeingültige Lösung für dieses Problem. Im folgenden soll der Einfluss der Partikelform auf das Infrarotspektrum untersucht werden. Zunächst einmal sollen die Partikel anhand ihres Durchmessers d_P im Hinblick auf die Wellenlänge der Strahlung λ und die Länge der Elementarzelle a_0 , in verschiedene Größenbereiche eingeteilt werden [19],

$$a_0 \approx d_P \quad , \quad (15)$$

$$a_0 \ll d_P \ll \lambda, \quad (16)$$

$$d_P \approx \lambda. \quad (17)$$

Gleichung 15 zeigt den Größenbereich von kleinen Clustern wie Dimere, Trimere, usw. an. Aufgrund der geringen Anzahl an Molekülen in diesen Aggregaten ist die Bezeichnung „Partikel“ nicht mehr zutreffend, da die Moleküle weiterhin individuelle Eigenschaften besitzen. Die Infrarotspektren dieser Aggregate sind abhängig von der Anzahl der Moleküle und deren Anordnung [6, 20]. Die theoretische Beschreibung der Spektren kann unter Umständen mit *ab initio*-Rechnungen durchgeführt werden.

Der Bereich aus Beziehung 16 ist für die in dieser Arbeit gemachten Untersuchungen von besonderem Interesse. Im Gegensatz zu dem Bereich in Gleichung 15 liegt hier ein Aggregat vor, das aus sehr vielen Molekülen gebildet wird und als Partikel bezeichnet werden kann. Da die Partikel deutlich kleiner sind als die Wellenlänge der Strahlung haben Streueffekte nur eine untergeordnete Bedeutung. Die Auswirkung der Partikelgröße auf das Spektrum zeigt sich in erster Näherung durch den trivialen Effekt der Verstärkung der Absorption. Neben diesen Effekt kann das Spektrum aber auch von der Form der Partikel stark beeinflusst werden. Die Ursachen für diese Formabhängigkeit werden im nächsten Kapitel diskutiert.

In dem Bereich, der durch die Gleichung 17 beschrieben wird, liegt eine Abhängigkeit von der Größe und von der Form vor. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Partikel beobachtet, die in diesen Bereich fallen. Eine Behandlung von kugelförmigen Teilchen kann mit der oben angesprochenen Mie-Theorie erfolgen. Für die Behandlung der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Partikeln beliebiger Form stehen verschiedene Näherungs-Methoden zur Verfügung [18, 21–23]. „Partikel“, die über den Bereich aus Gleichung 17 hinausgehen und die Bedingung $d_P \gg \lambda$ erfüllen sind als makroskopische Proben anzusehen. Als Beispiel für derartige Untersuchungsobjekte seien Filme² genannt.

Formeffekte aufgrund der Kopplung von Übergangsdipolmomenten

Es ist nicht auf den ersten Blick einleuchtend, dass die Partikelform einen Einfluss auf das Infrarot-Spektrum haben kann. Im Alltag sind Beispiele bekannt, bei denen ähnliche Phänomene beobachtet werden. Bläst man an den Rand einer leeren Getränkeflasche, so hört man einen Ton, dessen Frequenz von der Flaschengröße und Form abhängt. Dieser Vergleich ist zwar nicht sehr treffend im Hinblick auf die Infrarot-Spektroskopie, er zeigt aber, dass die Wechselwirkung von Wellen mit einem Resonanzkörper durch die Morphologie des Körpers beeinflusst werden kann.

²Bei einem Film mit der Dicke d , die vergleichbar ist mit der Größenordnung der Wellenlänge λ , handelt es sich um eine „spezielle Probenform“. In diesem Fall liegt eine Scheibe mit definierter Orientierung zum IR-Strahl vor.

Auf mikroskopischer Ebene können die Formeffekte nur auftreten, wenn langreichende Wechselwirkungen vorhanden sind. Diese sind notwendig, damit die einzelnen Moleküle etwas von der Partikelform „merken“ können. Eine weitreichende Wechselwirkung wird durch das Modell der „Kopplung von Übergangsdipolmomenten“ beschrieben. Diesem Modell liegt folgende Vorstellung zugrunde: Wird ein Molekül in einem Partikel zur Schwingung angeregt, dann stellt diese Schwingung ein oszillierendes Dipolmoment dar (Übergangsdipolmoment). Dieses Molekül strahlt daher ein Dipolfeld aus. Da die Schwingungen der umliegenden Moleküle resonant in Hinblick auf die Frequenz sind, können sie durch das oszillierende Dipolfeld ebenfalls zur Schwingung angeregt werden, sofern die Dipolvektoren parallel liegen oder eine parallele Komponente haben. Die Kopplung der Schwingungen äußert sich durch eine Frequenzverschiebung. Da es sich um ein „Kollektiv“ aus sehr vielen Molekülen handelt, bei dem jede Schwingung eine gewisse Verschiebung erfährt, resultiert eine Bandstruktur. Die Feldstärke des resultierenden Dipol-Feldes nimmt mit dem Abstand von der Quelle zur dritten Potenz ab ($1/r^3$), gleichzeitig nimmt in kondensierter Materie die Zahl der Kopplungspartner mit r^3 zu. Damit liegt eine weitreichende Wechselwirkung vor, die formal unabhängig vom Radius ist. Für eine Normalschwingung, die durch die Koordinaten $Q = \sum_r a_r q_r$ beschrieben wird und die im ungekoppelten Fall bei der Frequenz ω_0 erscheint, bewirkt die Dipol-Kopplung eine Verschiebung und es wird die Frequenz ω_Q beobachtet [24],

$$\omega_Q^2 = \omega_0^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{d\mu}{dq} \right)^2 \sum_{r,r'} a_r a_{r'} \left[\frac{(\vec{n}_r \cdot \vec{n}_{r'})}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} - 3 \frac{(\vec{n}_r \cdot (\vec{r} - \vec{r}'))(\vec{n}_{r'} \cdot (\vec{r} - \vec{r}'))}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} \right]. \quad (18)$$

Hierbei ist $\left(\frac{d\mu}{dq} \right)$ das Übergangsdipolmoment, $\vec{n}_r$ und $\vec{n}_{r'}$ sind die Orientierungsvektoren der Übergangsdipolmomente und $\vec{r} - \vec{r}'$ ist der Abstandsvektor zwischen den Molekülen.

Die Abbildung 3 zeigt dieses am Beispiel von zwei Übergangsdipolmomenten, die miteinander wechselwirken. Die Kopplung dieser Vektoren wird maximal, wenn sie parallel zueinander und senkrecht zur Molekülverbindungsachse $\vec{r} - \vec{r}'$ stehen. In diesem Fall nimmt ω_Q ein Maximum ein. Sind die Übergangsdipolmomente senkrecht angeordnet und steht die Molekülverbindungsachse $\vec{r} - \vec{r}'$ senkrecht auf einem der beiden Dipolvektoren, dann kann keine Kopplung erfolgen und es wird die Frequenz ω_0 beobachtet. Auch eine Kopplung mit einer negativen Frequenzverschiebung ist möglich. Als Beispiel hierfür seien zwei Übergangsdipolmomente genannt, die zwar parallel ausgerichtet sind, aber bei denen die Molekülverbindungsachse $\vec{r} - \vec{r}'$ auch parallel angeordnet ist.

In einem kristallinen Festkörper liegt nun eine große Zahl von Molekülen vor. Das Ergebnis der Summe in Gleichung 18 ist von der Anordnung der Übergangsdipolmomente im Kristallgitter abhängig. Dennoch kann man ohne hierüber eine nähere Aussage machen zu müssen, die maximale und minimale Frequenz aus Filmspektren ermitteln [25,26]. Hierbei handelt es sich um die longitudinal-optische Mode ω_{LO} und die transversal-optische Mode ω_{TO} , die beide experimentell aus Filmspektren bestimmt werden können. Die Probenmorphologie geht in die Gleichung 18 mit ein. Da die Summe über alle Moleküle durchgeführt wird, wird sie durch die Form begrenzt und es resultieren unterschiedliche Ergebnisse für kugel-, nadel- oder scheibenförmige Proben. Die Gleichung 18 zeigt weitere Eigenschaften, die aus der Kopplung der Übergangsdipolmomente resultieren. Es ist zu erkennen, dass die Partikelformabhängigkeit in Prinzip an jeder infrarot-aktiven Bande zu beobachten sein sollte. Da dieser Effekt aber proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmomentes auftritt, ist sie für starke Banden besonders signifikant, während die

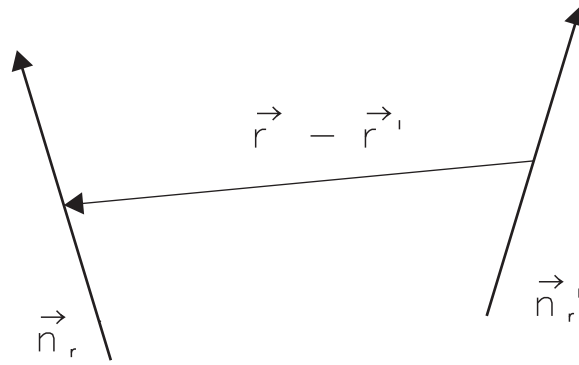


Abbildung 3 Beispiel für die Kopplung zweier beliebiger Übergangsdipolmomente $(\frac{d\mu}{dq}) \vec{n}_r$ und $(\frac{d\mu}{dq}) \vec{n}_{r'}$.

Formeffekte bei schwachen Banden nicht aufgelöst werden können. Für Schwingungsmoden, die kein Übergangsdipolmoment haben, wird im Raman-Spektrum keine Verbreiterung aufgrund Übergangsdipol-Übergangsdipol-Kopplung beobachtet [27].

Für die Simulation von Absorptionsbanden mit diesem Modell muss neben der Probenform auch die Position der Übergangsdipolmomente bekannt sein. Unter Umständen genügen einfache Annahmen zum Beispiel für die Position und Orientierung der Übergangsdipolmomente für erfolgreiche Rechnungen [28]. Amorphe Proben lassen sich beschreiben, indem ein Gitter mit zufällig orientierten Übergangsdipolmomenten verwendet wird [24, 29]. Neben Simulationen für Partikelspektren kann das Modell der Dipol-Kopplung auch für kleine Cluster verwendet werden. Für das nicht-cyclische CO_2 -Trimer werden sehr gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten erhalten [20]. Hier liefert das Modell ohne weitere Annahmen Rot- bzw. Blauverschiebungen der Schwingungen.

Die Beschreibung von Formeffekten mit dem elektrostatischen Modell für ein Ellipsoid

Bei dem elektrostatischen Modell handelt es sich um eine makroskopische Behandlung für die Wechselwirkung von Partikeln mit Infrarot-Strahlung. Das Modell geht zurück auf die Arbeit von Fuchs über die optischen Eigenschaften von würfelförmigen Partikeln [30]. Eine Erweiterung auf ellipsoidale Formen mit beliebigen Hauptachsenverhältnissen ist bei Bohren und Huffman zu finden (Kapitel 5 in Ref. [18]). Die im folgenden dargelegte Herleitung bezieht sich auf diese Referenz. Das Modell der elektrostatischen Näherung wird in Kapitel 4.3.2 verwendet für die Spektren-Simulation für CO_2 -Partikel mit unterschiedlichen Formen.

Aufgrund des oben genannten Größenbereiches für kleine Partikel (Beziehung 16) sind zwei wichtige Voraussetzungen für das elektrostatische Modell gegeben. Zum Einen wird angenommen, dass die Partikel die Struktur des makroskopischen Festkörpers einnehmen und daher durch die optischen Konstanten des Festkörpers beschrieben werden können. Zum Anderen sind die vorliegenden Partikel aber immer noch deutlich kleiner als die Wellenlänge der Strahlung. In diesem Fall kann die Wechselwirkung der Strahlung mit dem Partikel vereinfacht werden, indem das

elektrische und magnetische Feld als homogen über die Ausdehnung eines Partikels betrachtet werden. Aufgrund dieser Näherungen kann die Fragestellung mit den Gesetzen der Elektrostatik behandelt werden. Ein Partikel mit dielektrischen Eigenschaften bildet in einem homogenen, elektrischen Feld $\vec{E}_0$ ein induziertes Dipolmoment $\vec{p}$ aus, das proportional zur Polarisierbarkeit α ist,

$$\vec{p} = \varepsilon_m \alpha \vec{E}_0. \quad (19)$$

Hierbei ist ε_m die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums. Für freischwebende Teilchen ist dieser Wert eins und wird im folgenden nicht weiter berücksichtigt. Die Polarisierbarkeit ist also die entscheidende Größe, mit der die Wechselwirkung des Partikels mit der Strahlung beschrieben werden kann. Anschaulich gesprochen, wird durch das vorhandene Feld ein Dipolmoment in dem Partikel induziert. Das Dipolmoment, nicht zu verwechseln mit dem Übergangsdipolmoment aus obigen Abschnitt, ist abhängig von der Form und der relativen Lage der Partikel zu der Einfallsrichtung der Strahlung. Ist α bekannt, so kann hieraus der Absorptions- und der Streuquerschnitt C_{abs} und C_{sca} erhalten werden,

$$C_{abs} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}\{\alpha\}, \quad (20)$$

$$C_{sca} = \frac{16\pi^4}{6\pi\lambda^4} |\alpha|^2. \quad (21)$$

Die Summe aus Absorptions- und Streuquerschnitt³ ergibt den gesuchten Extinktionsquerschnitt. Bei der Umrechnung der Querschnitte auf die Absorption werden über die Weglänge und die Partikelkonzentration nur die Anzahl der durchstrahlten Partikel berücksichtigt. Da hierbei keine relativen Änderungen im Spektrum auftreten, können die Querschnitte direkt mit Absorptionen verglichen werden, da die absoluten Intensitäten nur eine Skalierung darstellen.

In Hinblick auf α sind einige Anmerkungen zu machen. Wie in Gleichungen 20 zu sehen ist, handelt es sich um eine komplexe Größe. Dieses ist der Fall, da die Partikel Streuung und Absorption aufweisen. Weiterhin ist zu beachten, dass es sich bei dieser Größe um einen Tensor handelt. Da hier ellipsoidale Körper mit bis zu drei verschiedenen Hauptachsen, die mit den Indices 1, 2 und 3 bezeichnet werden, behandelt werden sollen, kann man für α im Hauptachsensystem schreiben,

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Eine weitere Eigenschaft der Polarisierbarkeit ist, dass es sich hier um eine frequenzabhängige bzw. wellenzahlabhängige Größe handelt. Das Verhalten des makroskopischen Festkörpers in Hinblick auf die Wellenzahlabhängigkeit wird durch den komplexen Brechungsindex N beschrieben. Im folgenden wird gezeigt, dass man die einzelnen Elemente des Tensors α aus N ermitteln kann. Dieses erfolgt über die Berechnung der Dielektrizitätskonstante ε . Die Zusammenhänge werden schematisch in den Gleichungen 23, 24 und 25 gezeigt,

$$\alpha_i(\tilde{\nu}) = f(\varepsilon(\tilde{\nu}), L_i), \quad (23)$$

$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = g(N). \quad (24)$$

$$N = n + ik \quad (25)$$

³Oben wurde erwähnt, dass die Streuung durch die Partikel nur einen geringen Einfluss haben. Dennoch wurde auch der Streuquerschnitt nach Gleichung 21 bei den Simulationen berücksichtigt.

In Gleichung 23 steht der Formfaktor L_i , durch den die Polarisierbarkeit verändert wird. Über diesen Faktor geht die Partikelform in die Polarisierbarkeit ein.

Für die Simulation des Spektrums müssen also der komplexe, wellenzahlabhängige Brechungsindex N und die Formfaktoren L_1 , L_2 und L_3 vorliegen. Im Idealfall kann man N als Datentabellensammlung der Literatur entnehmen. Die Berechnung des Formfaktors ist unten aufgeführt. Liegen also N und die L_i vor, so berechnet man über die Maxwell-Relation die komplexen Dielektrizitätskonstanten des Partikels,

$$\varepsilon = N^2 \quad (26)$$

Wie schon erwähnt, dienen die Werte von ε der Berechnung der Elemente des Polarisierbarkeitsensors,

$$\alpha_i = V \frac{\varepsilon - 1}{1 + L_i(\varepsilon - 1)}. \quad (27)$$

Hierbei ist V das Volumen des Partikels. Für den nun vorliegenden Fall von zufällig orientierten, ellipsoidalen Partikeln müssen die Gleichungen 20 und 21 leicht geändert werden,

$$\langle C_{abs} \rangle = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im} \left\{ \frac{1}{3} \alpha_1 + \frac{1}{3} \alpha_2 + \frac{1}{3} \alpha_3 \right\}, \quad (28)$$

$$\langle C_{sca} \rangle = \frac{16\pi^4}{6\pi\lambda^4} \left(\frac{1}{3} |\alpha_1|^2 + \frac{1}{3} |\alpha_2|^2 + \frac{1}{3} |\alpha_3|^2 \right). \quad (29)$$

Die eckigen Klammern zeigen an, dass es sich in den Gleichungen 28 und 29 um gemittelte Querschnitte handelt. Die Formfaktoren L_i , die für die Berechnung der Polarisierbarkeiten benötigt werden, können für ausgewählte Geometrien aus einfachen Überlegungen erhalten werden. Für ellipsoidale Körper kann für jede Hauptachse ein Faktor zugeordnet werden. Zunächst seien einige allgemeine Eigenschaften erwähnt. Es ist sinnvoll, dass die Summe der drei Formfaktoren normiert ist, also eins ergibt,

$$L_1 + L_2 + L_3 = 1. \quad (30)$$

Weiterhin sollen die drei Werte aufsteigend angeordnet sein,

$$L_1 \leq L_2 \leq L_3. \quad (31)$$

Für einfache Formen ergeben sich aus diesen Beziehungen die Werte der einzelnen L_i . So muss aufgrund der drei gleichen Hauptachsen für eine Kugel gelten,

$$L_1 = L_2 = L_3 = \frac{1}{3}. \quad (32)$$

Weiterhin existieren bei den Ellipsoiden die beiden Grenzfälle von Nadeln und Scheiben. Bei einer Nadel werden zwei Hauptachsen null und für eine Scheibe wird eine Hauptachse null. Es sind die folgenden Beziehungen erfüllt,

$$\text{Nadel} : L_1 = 0; L_2 = L_3 = 0.5, \quad (33)$$

$$\text{Scheibe} : L_1 = L_2 = 0; L_3 = 1. \quad (34)$$

Für allgemeine Ellipsoide mit den Hauptachsen a , b und c folgen die Formfaktoren aus

$$L_1 = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{1}{(a^2 + q)f(q)} dq, \quad (35)$$

$$L_2 = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{1}{(b^2 + q)f(q)} dq, \quad (36)$$

$$L_3 = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{1}{(c^2 + q)f(q)} dq, \quad (37)$$

$$\text{mit } f(q) = ((q + a^2)(q + b^2)(q + c^2))^{\frac{1}{2}}.$$

Diese Formfaktoren werden erhalten, indem man das Feld ausserhalb und innerhalb des Partikels betrachtet. Die Feldlinien müssen an der Grenzfläche kontinuierlich verlaufen. Die Integrale müssen für Ellipsoide mit drei verschiedenen Hauptachsen numerisch gelöst werden. Für symmetrische Körper, also Körper, die zwei verschiedenen Hauptachsen haben, kann eine analytische Lösung erhalten werden. Die symmetrischen Körper werden in prolata und oblate unterteilt. Für einen prolata Körper gilt $a > b = c$. Die Lösung für das Integral aus Gleichung 35 ist

$$L_1 = \frac{1 - e^2}{e^2} \left(-1 + \frac{1}{2e} \ln \frac{1 + e}{1 - e} \right), \quad (38)$$

$$L_2 = L_3 = (1 - L_1)/2, \quad (39)$$

$$e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2}. \quad (40)$$

Die Größe e wird auch als Azentrizität bezeichnet und ist ein Maß für die Abweichung von der Kugelform. Im Falle einer Kugel ist e null und für eine maximale Abweichung (Nadel) wird e eins. Im Falle oblater Teilchen mit den Hauptachsen $a = b > c$ gilt,

$$L_1 = \frac{g(e)}{2e^2} \left(\frac{\pi}{2} - \arctan g(e) \right) - \frac{g(e)^2}{2}, \quad (41)$$

$$L_2 = L_1 \quad (42)$$

$$L_3 = 1 - 2L_1 \quad (43)$$

$$g(e) = \left(\frac{1 - e^2}{e^2} \right)^{\frac{1}{2}}, e^2 = 1 - \frac{c^2}{a^2}. \quad (44)$$

Die Absorptionsbanden, die für kleine Partikel mit beliebigen Formen beobachtet werden, werden auch als „Oberflächenmoden“ bezeichnet. Dies ist der Fall, da die Ladungen in dem Partikel, die aufgrund des äußeren, elektrischen Feldes resultieren, sich an der Oberfläche befinden (vgl. Kapitel 12 in Ref. [18]). Dadurch beeinflusst die Form der Oberfläche das Absorptionsspektrum. Dieses zeigt eine gewisse Äquivalenz zu dem Modell der Kopplung von Übergangsdipolmomenten, denn auch dort ergeben sich die Formeffekte aufgrund der Oberfläche, die die Kopplungen begrenzen.

Es ist zu erwarten, dass sowohl die elektrostatische Näherung, als auch das Modell der Kopplung von Übergangsdipolen vergleichbare Ergebnisse liefern. Dieses soll im folgenden skizziert, aber nicht bewiesen werden. Bei dem Modell für die Kopplungen zwischen Übergangsdipolen kann ein Dipol-Shift-Parameter Ω_α definiert werden. Hierfür wird die Summe in Gleichung 18 in ein

Doppelintegral umgewandelt. Nach Wight und Ovchinnikov gilt für diesen Parameter [31],

$$\Omega_\alpha = \frac{1}{4\pi V} \iint_{\text{Partikel}} a_r a_{r'} \left[\frac{(\vec{n}_r \cdot \vec{n}_{r'})}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} - 3 \frac{(\vec{n}_r \cdot (\vec{r} - \vec{r}'))(\vec{n}_{r'} \cdot (\vec{r} - \vec{r}'))}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} \right] d^3\vec{r} d^3\vec{r}'. \quad (45)$$

Wenn nun die Schwingungsamplituden a_r normiert werden, führt dies dazu, dass Ω_α zwischen 0 und 1 liegt und die Dipol-Verschiebung der Mode α angibt. Für ellipsoide Körper existiert für jede Hauptachse ein Dipol-Shift-Parameter Ω_i ($i = 1, 2, 3$). Es ist offensichtlich, dass für einfach Geometrien die Werte von Ω_i „erraten“ werden können. Dies ist der Fall für eine Kugel ($\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega_3 = 1/3$), für eine Scheibe ($\Omega_1 = 1, \Omega_2 = \Omega_3 = 0$) und für eine Nadel ($\Omega_1 = \Omega_2 = 0.5, \Omega_3 = 0$). Für ellipsoide Partikel werden also zwei Absorptionen für jede Schwingung beobachtet außer im Fall der Kugel, bei der nur eine Absorption auftritt. Abbildung 4 zeigt ein Schema, das diesen Zusammenhang skizziert. In dieser Abbildung ist zu erkennen, dass die Frequenzverschiebungen auf den LO-TO-Bereich skaliert sind. Die relativen oder absoluten

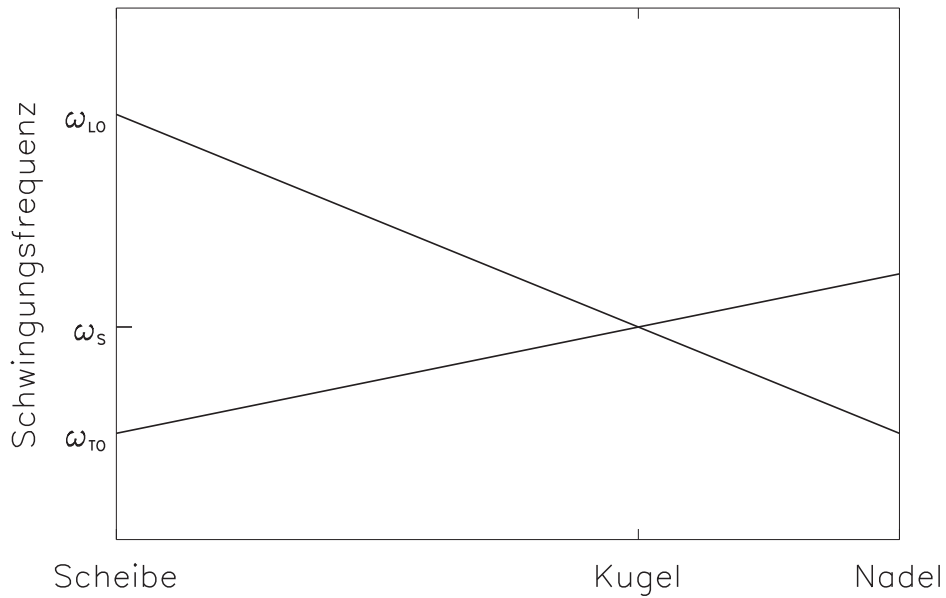


Abbildung 4 Schema für die IR-Absorptionen von ellipsoidalen Partikeln (entnommen aus Ref. [27]). ω_{TO} : transversal-optische Frequenz, ω_{LO} : longitudinal-optische Frequenz und ω_S : Frequenz einer Kugel.

Intensitäten hängen von verschiedenen Faktoren wie zum Beispiel Orientierung der Probe oder Polarisation der IR-Strahlung ab.

Die Ähnlichkeit zu den Simulationen mit der elektrostatischen Näherung ist deutlich zu erkennen. Die Form der Partikel geht dort über die Formfaktoren L_i , die eine ähnliche Funktion haben wie die Parameter Ω_i , ein. Bei dem elektrostatischen Modell werden die simulierten Spektren über den makroskopischen Brechungsindex N , der die Informationen über ω_{LO} und ω_{TO} enthält, „skaliert“.

3 Experimenteller Teil

Die durchgeführten infrarot-spektroskopischen Untersuchungen an Nanopartikeln wurden erst durch die Kombination einer Tieftemperaturzelle mit einem Infrarotspektrometer möglich. Eine Skizze des gesamten experimentellen Aufbaues ist in Abbildung 5 zu sehen. Prinzipiell besteht der Aufbau aus der Zelle, in der die Partikel erzeugt werden, dem optischen System für Nachweis und Charakterisierung und dem Zubehör, welches für den Betrieb der Zelle notwendig ist.

In den folgenden Abschnitten wird die Tieftemperaturzelle (Hüllstromkühlzelle) mit dem notwendigen Zubehör und die Optik beschrieben. Des weiteren werden die Optimierung und der Betrieb diskutiert. Abschliessend wird ein Ausblick gegeben, der weitere experimentelle Möglichkeiten aufzeigt.

3.1 Die Hüllstromkühlzelle

Die Hüllstromkühlzelle wurde von Bauerecker et al. entwickelt [9, 32–36] und patentiert. Die zugrunde liegende Idee war eine Zelle zu entwickeln, mit der gekühlte Substanzen in der Gasphase untersucht werden können. Um die störende Kondensation der Probe an den Spiegeln oder den Fenstern zu verhindern, wird sie in einem Gasstrom eingehüllt. Das Einhüllen setzt eine kontinuierliche Probenzu- und Abfuhr voraus. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die gasförmige Probe in Form eines Pulses in die temperierte Zelle injiziert wird (diskontinuierliche Messung). In beiden Fällen wird die Probe über molekulare Stösse mit dem Hüllgas bzw. Badgas abgekühlt.

Die vorliegende Zelle weist verschiedene Verbesserungen gegenüber der ursprünglich entwickelten Zelle auf. In Hinblick auf die Nachweisempfindlichkeit wurde diese durch die Verwendung einer Multireflexionsoptik (White-Optik) um ein Vielfaches erhöht [36]. Die Herstellung der Zelle erfolgte durch die Firma KGW (Karlsruher Glastechnisches Werk).

Da es sich um eine Einzelanfertigung handelt, konnten Sonderwünsche berücksichtigt werden; bei den verwendeten Materialien wurde darauf geachtet, dass die Zelle gegenüber den meisten Chemikalien beständig ist. Entgegen der Konstruktion der ursprünglichen Zelle wurden vergrösserte Fensterhalterungen sowie ein vergrösserter Einlass für das Probengas realisiert.

Die Zelle besteht aus einem äusseren und einem inneren Zylinder, die beide aus V4A-Stahl angefertigt sind. Der innere Zylinder hat kleine Löcher in regelmässiger Anordnung. Im kontinuierlichen Betrieb wird durch diese Löcher das Hüllgas von aussen nach innen gedrückt, und es entsteht das charakteristische Strömungsprofil, in dem die gasförmige Probe eingebettet wird [32]. Umwickelt man ein Teil des inneren Zylinders mit Teflonband, werden einige Löcher verschlossen, was dazu führt, dass das Strömungsprofil optimiert wird. Hierzu werden von oben nach unten zunehmend mehr Löcher abgedeckt [32, 37]. Der äussere Zylinder trennt die Zelle von der Umgebung ab. Hierfür wird eine Dichtung benötigt, welche auch bei Temperaturen von 78 K nicht undicht ist. Dichtungen aus Elastomeren scheiden aus. Daher wird ein Indiumdraht verwendet, der in eine Nut gelegt wird und durch eine Feder angedrückt wird.

Die Temperatur in der Zelle kann in fünf Heizzonen geregelt werden. Bei den beheizbaren Zonen handelt es sich um den oberen Spiegel und den unteren Spiegel, sowie um den oberen, mittleren und unteren Teil des inneren Zylinders. Die Temperaturmessung in jedem Bereich erfolgt durch NiCr/Ni-Thermoelemente. Über die Thermoelemente können Temperaturinhomogenitäten in der Zelle erkannt und über eine manuelle Einstellung der Spannungen, die an den einzelnen

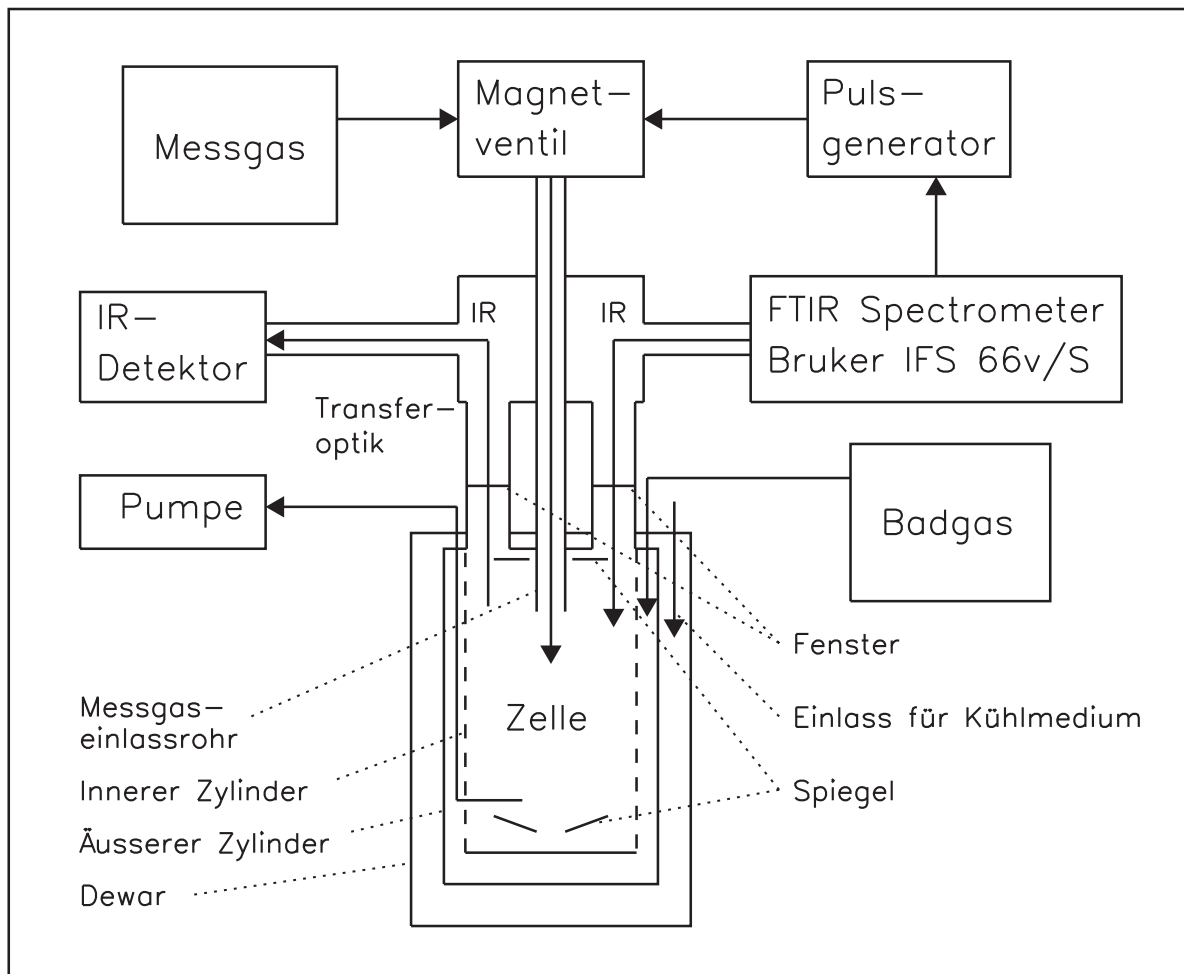


Abbildung 5 Schema des experimentellen Aufbaues.

Heizungsdrahten anliegen, kann die Heizleistung verändert werden.

Auf der Oberseite der Zelle befinden sich die Durchführungen für die Thermoelemente und die Heizungen, sowie zwei Zuleitungen für das Zuführen von Probengas und Badgas. Eine Ableitung steht zum Evakuieren zur Verfügung. Des weiteren ermöglicht eine Welle, dass man bei geschlossener Zelle die Neigung des zweiten unteren Spiegels der White-Optik verstellen kann. Hierüber wird die Anzahl der optischen Durchgänge eingestellt. Der Infrarotstrahl wird an der Oberseite der Zelle durch zwei Fenster ein- und ausgekoppelt. Die Fenster trennen den Probenraum der Zelle von der Transferoptik.

3.1.1 Die Optik

Die Anordnung der Spiegel in der Zelle entspricht einer White-Optik [38] mit mehrfachen Durchgängen. Die optische Anbindung der White-Optik an das Spektrometer wurde hier am Institut entworfen. Der Entwurf wurde von Bauerecker und Taraschewski auf die Funktionsfähigkeit geprüft [39].

Der Strahlverlauf zwischen Spektrometer und Detektor ist in Abbildung 6 gezeigt. Am Spektro-

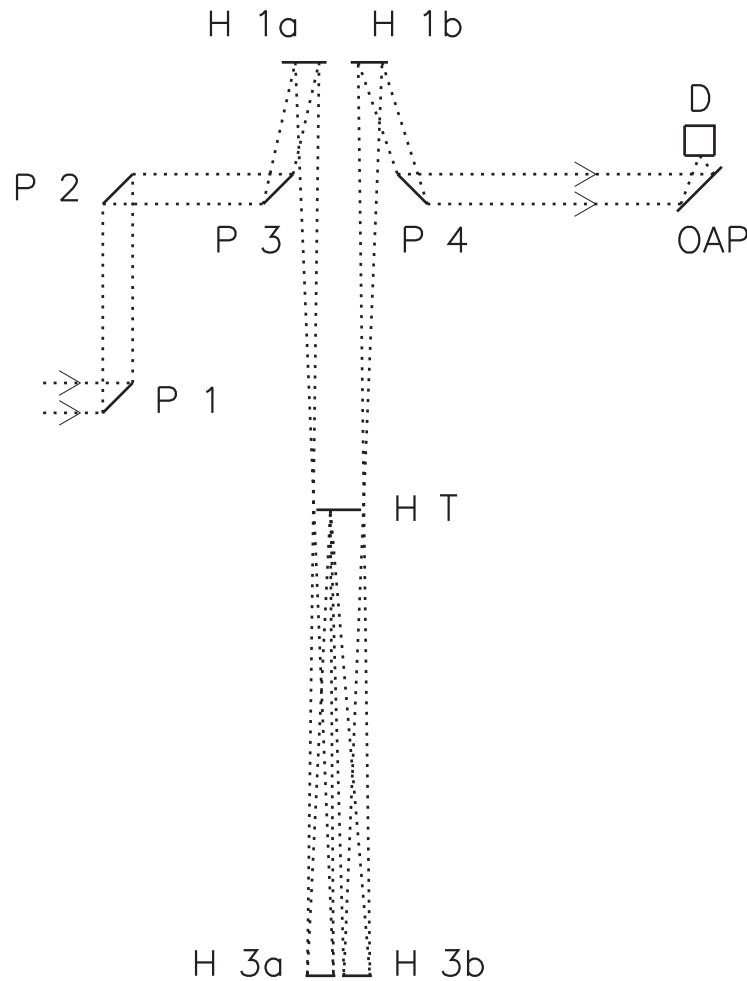


Abbildung 6 Optik und Strahlverlauf (ohne Spektrometeroptik). Der eingezeichnete, parallele Strahl stammt von dem Spektrometer. H 3a, H 3b, H T: White-Optik (in der Zelle), H 1a, H 1b, P 1, P 2, P 3, P 4: Transferoptik. D: Detektor, H: Hohlspiegel, OAP: Parabolspiegel, P: Planspiegel.

meter wird ein paralleler Strahl ausgekoppelt. Dieser wird über drei Planspiegel (P 1–P 3) auf den einkoppelnden Hohlspiegel (H 1a) mit der Brennweite von 600 mm gelenkt. Dieser Spiegel lenkt den Strahl in die Zelle hinein. Der Brennpunkt liegt auf der Höhe des oberen White-Spiegels (Topspiegel, H T) Dieser Spiegel ermöglicht den Strahlein- und Auslass, da er zwei rechteckige Einkerbungen am Rand hat. Um den optischen Fehler gering zu halten wurde die Optik so konstruiert, dass der Winkel zwischen dem parallelen Strahl und dem einkoppelnden Strahl mit $\sim 17^\circ$ klein bleibt⁴. Daher wurde an den Planspiegeln P3 und P4 die äussere Kante des etwa 1 cm dicken Spiegelkörpers abgenommen.

⁴In der Optik wird ein paralleler Strahl durch einen Hohlspiegel in einen fokussierten Strahl umgewandelt, wenn der Einfallswinkel 0° beträgt. Je größer der Winkel von 0° abweicht, desto größer wird der optische Fehler.

Die Spiegel der White-Optik (H T, H 3a, H 3b) haben eine Brennweite von 312.5 mm. Die Anzahl der Zelldurchgänge kann über die Neigung des zweiten White-Spiegels (H 3b) eingestellt werden. Der austretende Strahl trifft wieder auf einen Hohlspiegel (H 1b) mit 600 mm Brennweite und wird in einen parallelen Strahl umgewandelt. Dieser wird über einen Planspiegel (P 4) und über einen 90°-Parabolspiegel (OAP) auf den Detektor fokussiert.

Die optische Weglänge der Zelle wurde mit Lachgas kalibriert. Hierzu wurde 200 mbar einer

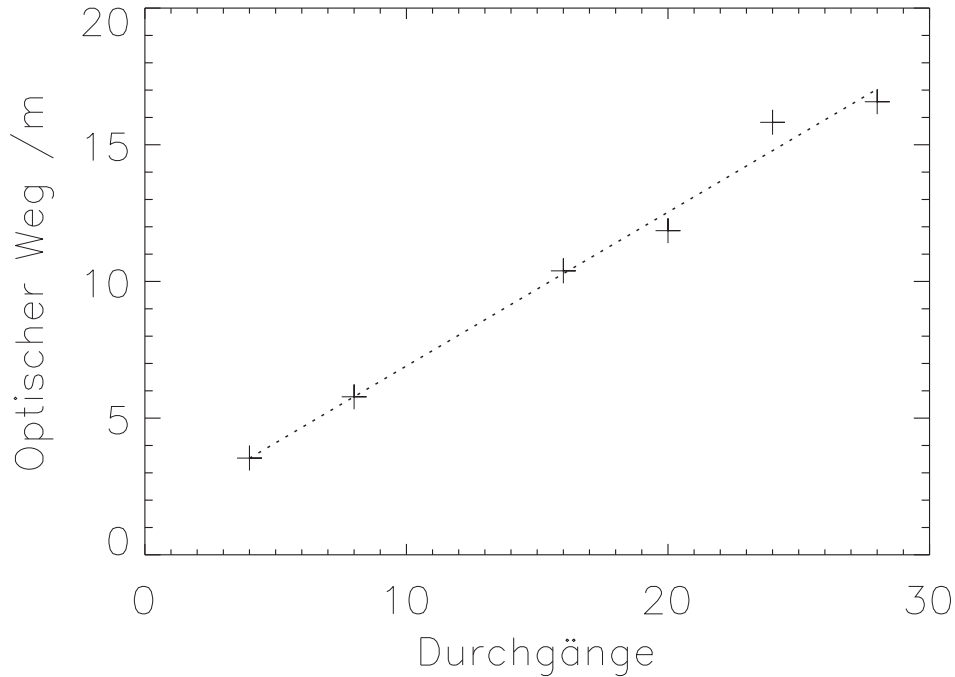


Abbildung 7 Optische Weglängen der White-Optik, die aus den integrierten Intensitäten der Banden ν_1 , $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$ und $\nu_1 + 2\nu_2$ von Lachgas (N_2O) ermittelt wurden. Die gezeigte Ausgleichsgerade lautet $y/\text{m} = 0.563 * x + 1.284$, mit y : Optischer Weg in [m] und x : Anzahl der Strahldurchgänge durch die Zelle.

Mischung von 0.05% N_2O in Helium zusammen mit 600 mbar Helium in die Zelle eingefüllt und Spektren bei 4, 8, 16, 20, 24 und 28 Durchgängen aufgenommen. Anhand der integrierten Intensitäten der Schwingungsübergänge ν_1 (1285 cm^{-1}), $\nu_1 + \nu_3$ (3481 cm^{-1}), $2\nu_1$ (2563 cm^{-1}) und $\nu_1 + 2\nu_2$ (2462 cm^{-1}) und der von Kagann ermittelten Intensitäten [40], wurde die optische Weglänge in Abhängigkeit von der Anzahl der Durchgänge bestimmt. Für 4 und 8 Durchgänge war die Intensität des Schwingungsüberganges $\nu_1 + 2\nu_2$ zu gering und wurde daher nicht verwendet. Zusätzlich wurde über die Obertonbande $2\nu_2$ (1168 cm^{-1}) integriert. Diese zeigte jedoch gegenüber den übrigen Banden eine konstante Abweichung von etwa 30% und wurde daher nicht berücksichtigt. Die graphische Auftragung der gemittelten Weglängen (y in [m]) gegen die Anzahl der Durchgänge (x) zeigt einen linearen Zusammenhang und ist in Abbildung 7 dargestellt. Die Ausgleichsgerade ist gegeben durch $y/\text{m} = 0.563 * x + 1.284$. Die Steigung von 56.3 cm/Durchgang ist vergleichbar mit dem geometrischen Abstand von 62.9 cm zwischen dem oberen und einem der unteren Spiegel der White-Optik (Spiegel H T und H 3a bzw. H 3b). Nimmt man einen ma-

ximalen Fehler für die Gaskonzentration von 0.01% N_2O an, so ergeben sich optische Weglängen von 70.3 cm für 0.04% Probenkonzentration beziehungsweise 46.9 cm für 0.06% pro Durchgang. Inzwischen sind die unteren Spiegel im Rahmen einer Wartungsarbeit um etwa 3 cm nach oben versetzt worden. Der Abstand zwischen den Fenstern und dem oberen Spiegel beträgt 25 cm. Bei Messungen mit gekühlter Zelle mit Temperaturen um 80 K ist zu beachten, dass die optische Weglänge mindestens um den „toten“ Weg des IR-Strahls, der durch die Hälse hervorgerufen wird, geringer ist. Die Zentrierung der Probe im Hüllstrom bedeutet einen weiteren Verlust an realen optischen Weg. Mit zunehmender Anzahl an Durchgängen wird das detektierte Signal

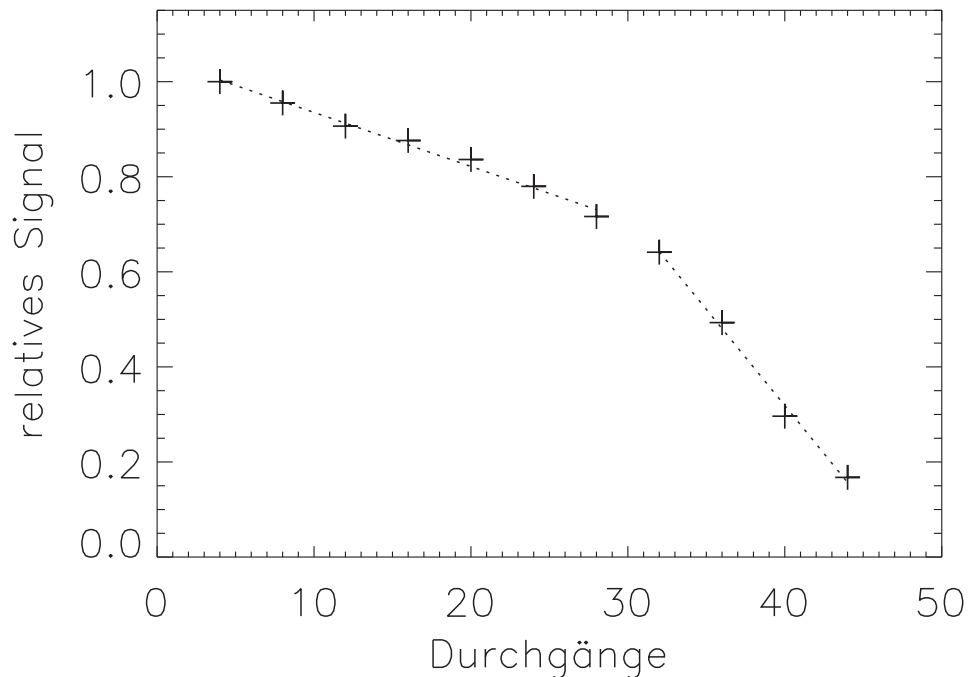


Abbildung 8 Relatives Detektorsignal in Abhängigkeit von der Anzahl der Durchgänge in der White-Optik.

aufgrund optischer Fehler kleiner (Abbildung 8). In der Praxis erwiesen sich 28 Durchgänge als ein akzeptabler Kompromiss zwischen Weglänge und Signalintensität.

3.1.2 Das Optikgehäuse und die Halterung

Die Spiegel H1a, H1b, P1, P2, P3 und P4 in Abbildung 7 sind in einem Gehäuse für die Transferoptik untergebracht. Dieses Gehäuse und die Verbindungen zwischen der Transferoptik und dem Spektrometer, der Zelle und der Detektorkammer wurden von der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Göttingen angefertigt. Die Konstruktionszeichnung des gesamten mechanischen Aufbaues sind in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt. Abbildung 9 zeigt die Frontansicht mit Zelle, Dewar und Transferoptik in der Mitte und der externen Detektorkammer an der linken Seite. Das Spektrometer ist an der rechten Seite angebracht. Um störende Absorptionen von atmosphärischem Kohlendioxid und Wasser zu vermeiden bestand der Anspruch an das Gehäuse, dass es evakuierbar ist. Hier war neben

der Dichtigkeit für technisches Vakuum die Vakuumstabilität der Optik sehr wichtig. Da sich zwischen der Transferoptik und der Spektrometeroptik kein Fenster befindet, wird das Gehäuse über die Druckregelung des Spektrometers evakuiert oder belüftet. Insbesondere plane Flächen sind im Vakuumbetrieb starken Kräften ausgesetzt und können gebogen werden. Um Verkippen der besonders empfindlichen Spiegel H1a, H1b, P3 und P4 zu vermeiden, sind die Spiegel auf einem doppeltem Boden befestigt. Zusätzlich wurde der Aufbau nachträglich durch Stahlwinkel versteift. Die einzelnen Bauteile sind über Faltenbälge verbunden. Hierdurch werden Fertigungstoleranzen ausgeglichen und auftretende Hebelwirkungen im Vakuumbetrieb unterbunden. Die Faltenbälge werden über Gewindestangen stabilisiert um ein Zusammendrücken durch das Vakuum zu vermeiden.

Das Gehäuse und die Verbindungen sind an einer Halterung angebracht. Die Zelle samt Dewar wird über zwei Vierkantstahlträger gehalten, die auf drei Positionierungsschrauben liegen; drei Gegenschrauben fixieren die Zelle.

Die Seitenansicht der Halterung ist in Abbildung 10 dargestellt. Die Halterung sieht zwei Positionierungen der Zelle vor. Zur Durchführung von Messungen wird die Zelle auf der rechten Seite plziert. Die Verbindung zur Transferoptik erfolgt über zwei Faltenbälge. Zur Demontage der Zelle sind die Faltenbälge zu lösen und die Schrauben zu entfernen. Durch das Entfernen der Positionierungsschrauben wird die Zelle abgesenkt und liegt schliesslich auf zwei Schienen, die es gestatten, dass die Zelle auf die linke Seite verschoben wird. Hier besteht die Möglichkeit, dass Zelle und/oder Dewar über eine Seilwinde angehoben und auseinandergebaut werden.

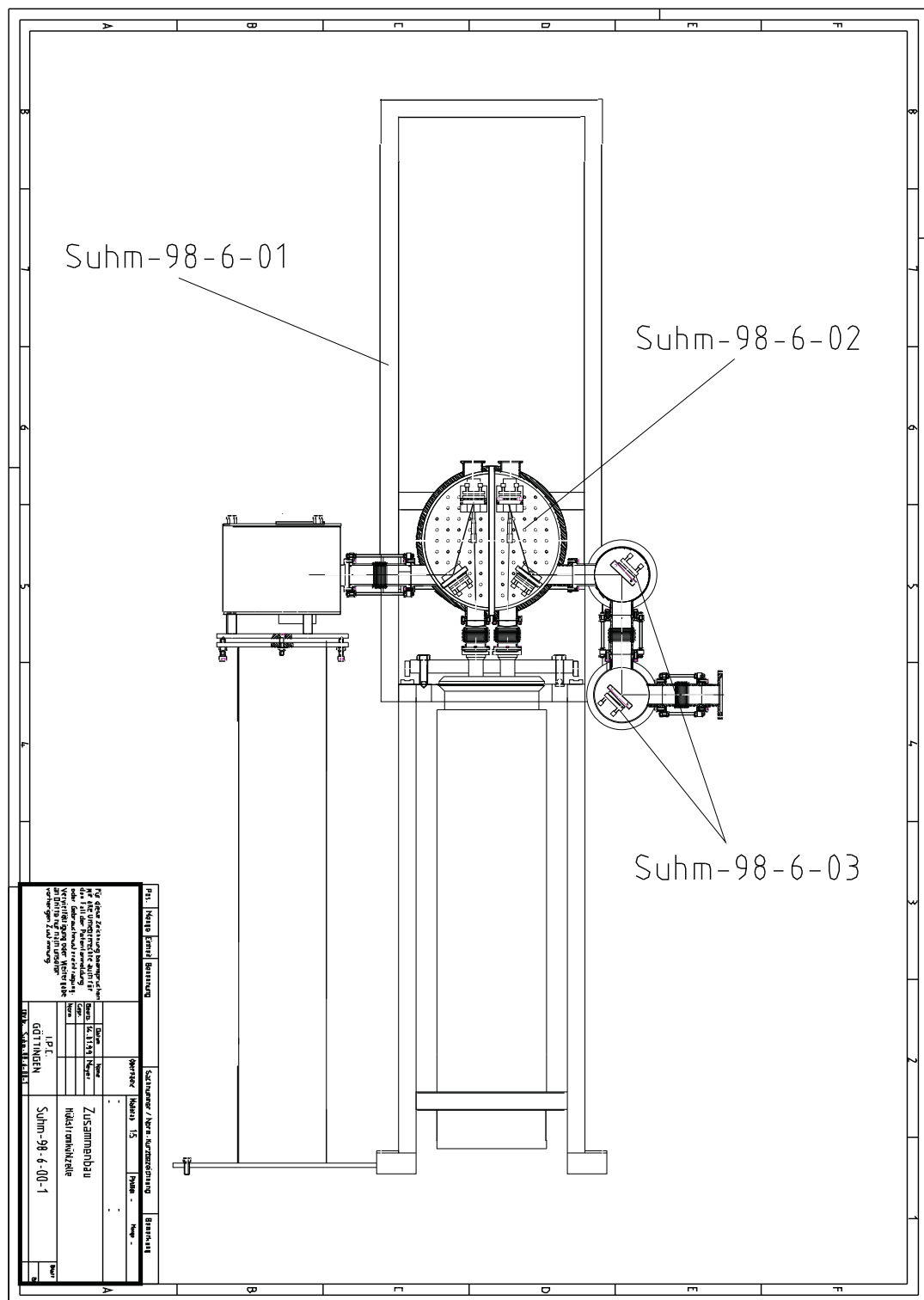


Abbildung 9 Konstruktionszeichnung des gesamten Aufbaues in der Frontansicht.
Angefertigt von Herrn V. Meyer.

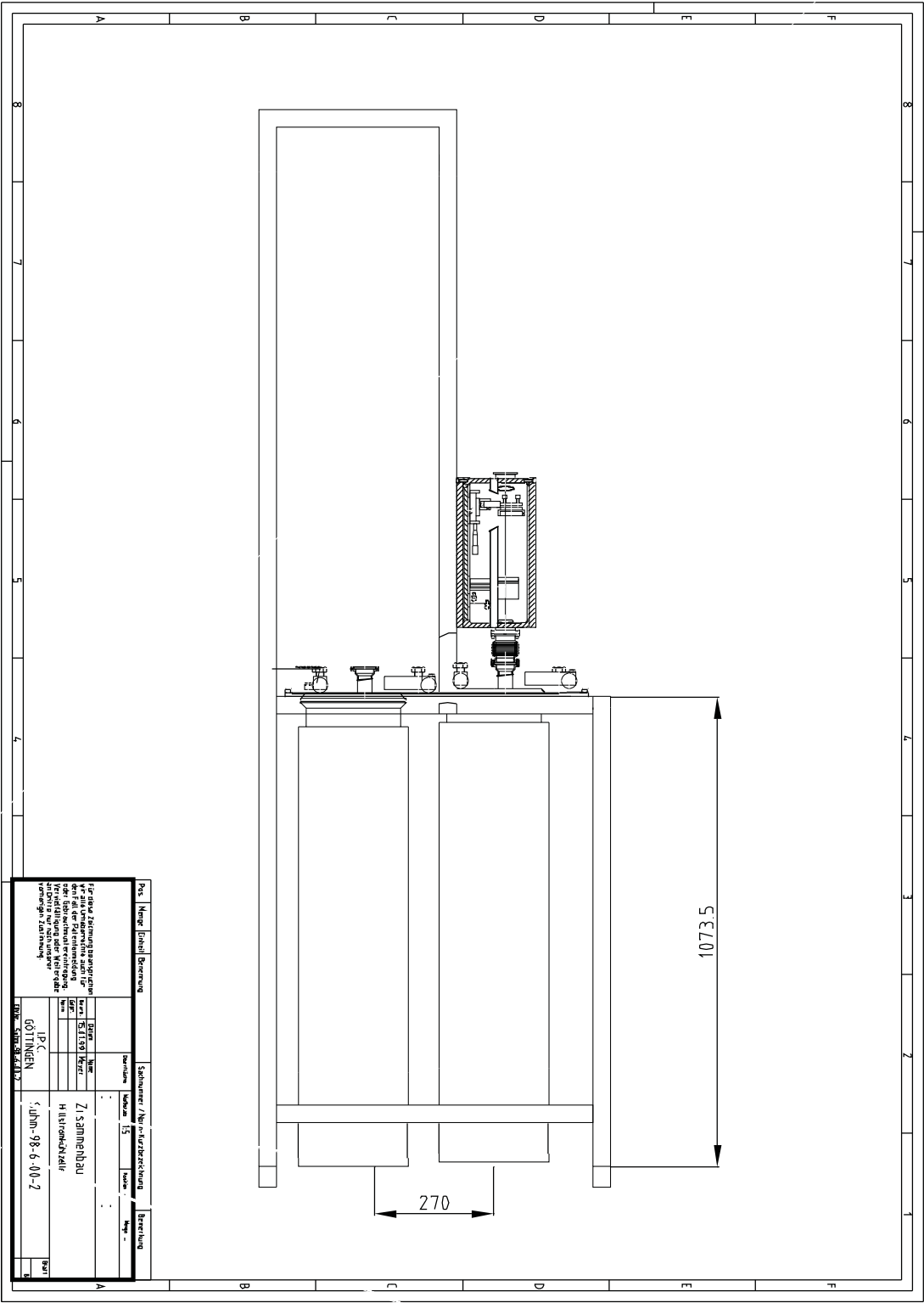


Abbildung 10 Konstruktionszeichnung des gesamten Aufbaues in der Seitenansicht.
Angefertigt von Herrn V. Meyer.

3.2 Das Spektrometer Bruker IFS 66v

Bei dem Spektrometer Bruker IFS 66v handelt es sich um ein modular aufgebautes Gerät. Das Signal-Rausch-Verhältnis im jeweiligen Spektralbereich kann durch die Verwendung verschiedener optischer Komponenten optimiert werden. Im Experiment können die Lichtquelle, die Blende, der Strahlteiler, optische Filter und der Detektor variabel eingesetzt werden. Die verschiedenen Komponenten sowie einstellbare Parameter sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Anwendung in der Praxis können der Bedienungsanleitung des Spektrometers [41] bzw. der Bedienungssoftware OPUS [42] und der Literatur [43, 44] entnommen werden.

Tabelle 3 Komponenten am Spektrometer Bruker IFS 66v.

Optik-Parameter	
Quelle	SiC-Globar, Wolframlampe
Strahlteiler	CaF ₂ , 6 μ m-Mylar, KBr
Detektor	DTGS(MIR), DTGS(FIR), InSb, MCT
Spiegelgeschwindigkeit	0.05 – 10 cm/s
Maximale Auflösung	0.1 cm ⁻¹
Blende	16 Blenden: 0.25 – 12 mm
Optische Filter	5 Filter: 4000 – 2860 cm ⁻¹ , 3300 – 2000 cm ⁻¹ , 1300 – 600 cm ⁻¹ , 2260 – 1100 cm ⁻¹ , 1175 – 980 cm ⁻¹

3.3 Temperieren der Zelle

Als Kühlmedium für Temperaturen bis zu 78 K (–195 °C) kann flüssiger Stickstoff verwendet werden. Dieser wird über eine isolierte Leitung in das Dewargefäß, in dem sich die Zelle befindet, gepumpt. Insbesondere zu Beginn der Abkühlung ist der Stickstoff langsam zuzuführen, da beim Verdampfen eine große Gasmenge frei wird. Die Öffnungen, die für das Entweichen des Gases vorgesehen sind, sind durch geeignete Maßnahmen vor dem Zufrieren oder Verschliessen zu schützen. Durch ein Sichtfenster am Dewar kann der Füllstand beobachtet werden. Für eine gleichmäßige Kühlung der Zelle ist es ausreichend, wenn die maximale Füllhöhe einige Zentimeter unter dem Sitz der Indiumdichtung, die sich am oberen Rand der Zelle befindet, liegt. Wird die Zelle ausgehend von Zimmertemperatur gekühlt, dann wird eine bessere Abkühlung innerhalb der Zelle erreicht, wenn gasförmiges Helium in die Zelle eingefüllt wird. Die Zeit für die Abkühlung der gesamten Zelle auf 78 K beträgt 1–2 h.

Für Temperaturen über 78 K kann ebenfalls flüssiger Stickstoff als Kühlmedium verwendet werden. Hierbei wird über die fünf unabhängige Heizzonen die Temperatur eingeregelt. Sofern die Temperatur nicht zu weit von der Siedetemperatur von Stickstoff entfernt ist, beträgt die relative Genauigkeit etwa 1 K. Über ~180 K wirft das Arbeiten mit flüssigem Stickstoff zunehmend Probleme auf, da durch die hohe Heizleistung, die benötigt wird, eine große Menge gasförmigem

Stickstoff entsteht. Hierdurch kann es zu problematischen Siedeverzügen kommen. Des weiteren ist es bei diesen relativ hohen Temperaturen schwierig die gewünschte Temperaturkonstanz und Temperaturhomogenität in der gesamten Zelle zu erreichen. Hier kommt zu zunehmend zu Inhomogenitäten der Temperatur, da durch die großen Temperaturunterschiede von über 100 K vermehrte Konvektionsströme in der Zelle auftreten und das manuelle Einstellen der Heizungsleistungen zunehmend schwieriger wird. Beim Einstellen der Temperaturen über die fünf Heizungen sollten die Spiegel einige Kelvin wärmer als die übrigen Bereiche sein. In der Praxis zeigte sich, dass dies eine adäquate Arbeitsweise ist, bei der Probenkondensation auf den Spiegeln verhindert wird.

Für Untersuchungen bei Temperaturen von ~ 180 K bis 290 K besteht die Möglichkeit die Zelle mit einem kalten Gasstrom („Kaltgas“) zu kühlen. Ein einfaches zusammen mit Dr. P. Raveendran konstruiertes Kaltgassystem konnte aufgebaut und getestet werden. Bei dieser Art der Zellkühlung strömt gasförmiger Stickstoff aus einer Druckgasflasche durch eine flüssigstickstoffgeköhlte Spirale aus Kupfer. Das so abgekühlte Gas strömt in den Dewar und nimmt dort Wärme vom äußeren Zylinder auf. Diese Art der Kühlung ist besonders interessant, da die Kombination Kühlung mit flüssigem Stickstoff und Kühlung mit Kaltgas den gesamten Temperaturbereich zwischen 78 K und Zimmertemperatur zugänglich macht. Als Nachteil der Kaltgas-Kühlung hat sich der hohe Verbrauch von gasförmigem Stickstoff von etwa $10 \text{ m}^3/\text{Messtag}$ ⁵ erwiesen. Dies kann umgangen werden, wenn ein geschlossenes System mit gasförmigen Stickstoff gefüllt wird und dieser Stickstoff in einem Kreislauf verwendet wird.

Ein Nachteil der Kaltgas-Kühlung ist eine Temperatur-Inhomogenität in der Zelle, da die Zelle von der unteren Seite abgekühlt wird. An dieser Stelle nämlich strömt der kalte, gasförmige Stickstoff an die Zelle. Sofern das in den Dewar strömende, kalte Gas durch einen verbesserten Einlaß gleichmäßiger an der Zellenoberfläche entlang geführt wird, kann die Inhomogenität in der Zelle verringert werden. Dieses könnte durch Verwirbelung des Gases beim Einlaß erfolgen. Von der sicherheitstechnischen Seite besteht die Pflicht zum besonders sorgsam Arbeiten mit der selbstgebauten Kaltgasanlage. Besonders kritisch ist das Zufrieren der Kühlfalle durch eingedrungene Feuchtigkeit oder gar das Verflüssigen von Sauerstoff. Daher sind unter anderem geeignete Überdruckventile zu verwenden.

3.4 Flüssiges Helium als Kühlmedium

Für Untersuchungen bei Temperaturen unterhalb 78 K kann flüssiges Helium als Kühlmedium verwendet werden. Hiermit werden Temperaturen bis zu 4 K erreicht. Das Arbeiten mit flüssigem Helium erfordert ein Dewargefäß, bei dem der Vakuummantel über einen Anschluss evakuiert werden kann. Ein ausreichend gutes Vakuum wird zum Beispiel durch eine Turbomolekularpumpe erzeugt. Das Evakuieren ist notwendig, da das Helium durch das Glas diffundieren kann und sich im Vakuummantel anreichert. Bei dem Arbeiten mit flüssigem Helium als Kühlmittel kann ein normaler Dewar daher unter Umständen beim Erwärmen bersten oder seine Fähigkeit zur Wärmeisolation verlieren.

Im Messbetrieb wird die Zelle zunächst mit flüssigem Stickstoff auf 78 K gekühlt. Nachdem der Stickstoff aus dem Dewar entfernt worden ist, kann die Zelle mit flüssigem Helium gekühlt werden. Hierfür wird immer nur die benötigte Menge Helium zugeführt bis die gewünschte Tem-

⁵Die $10 \text{ m}^3 \text{ N}_2$ beziehen sich auf Standardbedingungen und entsprechen einer 50 l Druckgasflasche, die mit 200 bar gefüllt ist.

peratur erreicht ist. Ohne Zufuhr von Kühlmittel bleibt die Temperatur zumindest für einige Minuten konstant. Für längere Messungen wird das Helium stoßweise in den Dewar gefüllt um die Temperaturkonstanz zu erhalten. Aufgrund der abnehmenden Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen wird die Zelle in weniger als einer Stunde von 78 K bis 4 K abgekühlt.

Für die Messung von Temperaturen unter etwa 60 K sind die NiCr/Ni-Thermoelemente nicht geeignet. Hierfür kann z. B. ein Rhodium/Eisen-Widerstandsthermometer verwendet werden oder auch der Druck des Heliumgases bei geschlossener Zelle, sofern die Werte für Druck und Temperatur an einem Punkt z.B. 0.2 bar und 78 K ermittelt wurden (Gasthermometer).

3.5 Die Probenzuführung

Für die Untersuchungen gasförmiger Stoffe mit der Hüllstromzelle stehen mit dem kontinuierlichen Betrieb und dem diskontinuierlichen Betrieb zwei verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, die sich ergänzen.

Im kontinuierlichen Betrieb wird die gasförmige Probe mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit der Zelle zugeführt. Dies erfolgt durch das Messgaseinlassrohr. Die Probe gelangt je nach Position des Rohres einige Zentimeter unterhalb des oberen Spiegels in die Zelle. Von der Firma KGW wurden zwei Messgaseinlassrohre geliefert. Ein Rohr aus Edelstahl und ein Rohr aus Glas. Beide Rohre verfügen über einen Vakuummantel und ein Heizkabel. Leider ist das Einbringen von Substanzen deren Siedepunkt weit über 80 K (-193°C) liegt schwierig; insbesondere der untere Teil des Rohres wird aufgrund ungenügender Heizleistung sehr kalt und es kommt zur Kondensation der Probe an der Rohrwand. Abgesehen von diesem Nachteil, der sich durch ein verbessertes Zuführungssystem beheben läßt, haben Messungen mit einer kontinuierlichen Zuführung einen höheren Zeitbedarf, da sich erst nach einer Anlaufzeit ein stationäres Gleichgewicht einstellt. Hierdurch kann es im IR-Spektrum zu unerwünschten Basislinien-Effekten kommen, wenn sich das Einkanalspektrum ändert.

Da im kontinuierlichen Fall eine Probenflussgeschwindigkeit von typischerweise 10–1000 ml/min eingestellt wird, ist die eingebrachte Probenmenge größer als bei der diskontinuierlichen Methode, bei der ein einmaliger Probeneintrag in die Zelle erfolgt. Daher sind kontinuierliche Messungen zum Erzeugen von Spektren mit besonders großen Teilchen bzw. zur Untersuchung von verdünnten Proben oder schwerflüchtigen Substanzen geeignet.

Im diskontinuierlichen Betrieb hingegen wird ein Gaspuls in ein Kältebad aus Heliumgas eingebracht. In einem Gasreservoir, das durch ein Magnetventil von der Kühlzelle getrennt ist, wird ein Überdruck relativ zum Zelldruck eingestellt. Durch einen Spannungspuls öffnet sich das Magnetventil und die Probe wird durch ein Messgaseinlassrohr in die Zelle injiziert. Hierfür ist eine Heizung des Rohres nicht notwendig, da das Einbringen der Probe schnell ist, erfolgen Kondensationen an der Wand des Zuführungsrohres nur in geringem Ausmaß. Wird die Probenzufuhr mit dem Spektrometer gekoppelt, können zeitlich exakte Messungen durchgeführt werden. Mit der Rapid-Scan-Option des Spektrometers [42] ist die technische Voraussetzung dazu gegeben. Eine Möglichkeit der Rapid-Scan-Option besteht in dem Verarbeiten von TTL-Signalen⁶, die ausgegeben und eingelesen werden können. Damit kann zu einem definiertem Zeitpunkt der Messung z.B. nach der Aufnahme des Hintergrundspektrums ein TTL-Signal an ein externes Gerät abgeben werden. Über einen Pulsgenerator (vgl. Abschnitt 3.7.3) wird dann das Öffnen des Magnetventils gesteuert.

⁶TTL: Transistor-Transistor-Logik

Bei dem gepulsten Einbringen der Probe in die Zelle wird das Experiment durch den Druck der Probe bzw. die Differenz zum Zelldruck und die Öffnungszeit des Magnetventils beeinflusst. Mit diesen Parametern wird primär die eingebrachte Substanzmenge verändert. Einen apparativen Einfluss auf die Messung hat das Probenvolumen und der Durchmesser des Probeneinlassrohres. Da bei den verwendeten Magnetventilen der Probendurchsatz hoch und das Probenvolumen klein ist, gleicht sich bei einem Probenpuls der Druck in der Probenzuführung fast dem Zelldruck an.

Eine Weiterentwicklung der Pulszuführung stellt das 2-Puls-System dar. Hierbei können zwei verschiedene Gase gleichzeitig oder mit einer variablen Zeitverzögerung durch zwei Kapillaren in die Zelle eingebracht werden. Die Probenzuführung wird über zwei Magnetventile gesteuert, und die Synchronisation erfolgt ebenfalls über einen Pulsgenerator. Der für das Zwei-Pulssystem verwendete Generator mit der Kennzeichnung „su05“ (vgl. Abschnitt 3.7.3) kann diese beiden Ventile gleichzeitig oder zeitverzögert ansteuern.

3.6 Experimenteller Ausblick

Da die Art der Probenzufuhr das Kondensationsverhalten der Probe beeinflusst, ermöglichen weiterentwickelte Einlassrohre neue Möglichkeiten für die Erzeugung von Nanopartikeln. Eine weitere Probenzuführung besteht darin, dass man eine Probe in die Zelle diffundieren lässt. Dieses setzt voraus, dass das Messgaszuführungsrohr gleichmässig geheizt wird und dass bis zum Ende des Rohres, das in das kalte Badgas hineinragt, die Temperatur auf etwa Zimmertemperatur gehalten werden kann. Ein derartiges Einlassrohr wird zur Zeit von M. Jetzki und R. Signorell angefertigt. Es ist zu erwarten, dass die Partikelbildung auch bei der gepulsten Probenzufuhr durch ein geheiztes Zuführungsrohr beeinflusst wird.

Einen weiteren interessanten Ausblick stellt das „Nanopartikel-hole-burning“ dar. Bei der Untersuchung von oligomeren Molekülaggregationen wird das hole-burning-Verfahren schon erfolgreich angewendet. Durch Einkoppeln eines Laserstrahls parallel zum IR-Strahl könnten Partikel angeregt werden. Durch Variation der Versuchsbedingungen können diese ganz verdampft oder selektiv über z. B. Oberflächenmoden angeregt werden.

Durch einige Änderungen im Aufbau könnte die Zelle an einen durchstimmbaren Diodenlaser (TDL) angeschlossen werden. Hierfür wurde an der Transferoptik Verbindungen für externe Einkopplungen angebracht. Entsprechende Untersuchungen an Methan, Trifluormethan und Acetaldehyd wurden von Taucher durchgeführt [45].

3.7 Zubehör

3.7.1 Pumpe

Zum Evakuieren der Zelle steht eine zweistufige Membranpumpe der Firma Ilmvac zur Verfügung. Der erreichbare Enddruck liegt bei ~ 0.1 mbar. Bei den Messungen mit flüssigstickstoff-gekühlter Zelle wurde zwischen Zelle und Pumpe eine Kühlfalle eingesetzt. Die Leistung der Pumpe kann über ein Nadelventil gedrosselt werden. Dieses gestattet, dass bei der kontinuierlich betriebenen Zelle der Druck eingestellt werden kann.

3.7.2 Magnetventil

Die Magnetventile wurden von der Firma Bürkert bezogen. Es wurden Ventile mit einem Edelstahlkörper und Viton-Dichtungen gewählt. Die Ventile benötigen zur Öffnung eine Spannung von 24 V und eine Leistung von 8.5 W. Die Zeit für das Öffnen und Schliessen beträgt nach Herstellerangabe 15–20 ms. Über geeignete Rohr-Verbinder (z.B. Swagelok) sind die Ventile an Metallkapillaren angebracht.

3.7.3 Pulserzeugung

Als Pulsgeneratoren stehen drei, von der Elektronikwerkstatt des Instituts angefertigte Geräte mit den Kennzeichnungen „su02“, „su03“ und „su05“ zur Verfügung. Das Gerät „su02“ gibt nach einem einstellbaren Zeitenintervall einen 24 V Spannungspuls und gleichzeitig einen TTL-Impuls, der vom Spektrometer verarbeitet werden kann. Mit diesem Generator erfolgt die Synchronisation zwischen Probenpuls und Start der Messung mit statistischer Schwankung, die von der Position und Geschwindigkeit des bewegten Spiegels abhängt wenn die Probe injiziert wird.

Gerät „su03“ wartet bis es einen TTL-Puls vom Spektrometer erhält und gibt dann mit einer einstellbaren Zeitverzögerung einen Spannungspuls an das Magnetventil. Gerät „su05“ arbeitet analog hierzu, es können aber zwei Magnetventile angesteuert werden, die synchron oder mit einer Zeitverzögerung zueinander von 0.4 s bis 28 s gestartet werden können.

3.8 Verwendete Chemikalien

3.8.1 Helium

Aufgrund der grossen Weglängen der White-Optik können auch geringe Konzentrationen von IR-aktiven Substanzen gut nachgewiesen werden. Beim Arbeiten mit sehr verdünnten Gasproben ist darauf zu achten, dass keine Verunreinigungen auftreten. Im IR-Spektrum zeigen sich Luft-Verunreinigungen durch die Anwesenheit von Wasser-Eis bzw. Kohlendioxid. Da selbst Gase wie 99.999% Helium nach Herstellerangabe Wasser und CO₂ in ppm-Konzentrationen enthalten, ist eine besondere Handhabung der Gase unerlässlich. Verunreinigungen von sauberen Proben werden vermieden, indem nur Metallkapillaren und Rohr-Verbinder der Marke „Swagelok“ verwendet werden. Bei der Anwendung von Kunststoffschläuchen kann es zur Permeation von Verunreinigungen durch den Schlauch kommen. Um das verwendete Helium (Messer-Griesheim mit Reinheiten von 4.6 und 5.0) von Verunreinigungen zu reinigen wurde es durch eine Kühlfalle geführt, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Des weiteren wurde eine Gasnachreinigungspatrone „Hydrosorb“ von Messer-Griesheim angewandt.

3.8.2 Gasmischungen in Helium

Die verwendeten Probengase wurden an einer Vakuumlinie gemischt. Hierfür wurde zunächst der Druck der Probe eingestellt und anschliessend mit Helium aufgefüllt. Nach dem Abwarten der Temperatureinstellung wurde bei Bedarf weiteres Helium zugefüllt. Als Probengefäß hat sich aufgrund des geringen Probenbedarfes bei den diskontinuierlichen Messungen ein 0.5 l-

Edelstahlbehälter, der bis zu einem Druck von 50 bar befüllt werden kann⁷, bewahrt. Für größere Probenmengen stehen Mischgasflaschen mit 50 l Volumen zur Verfügung.

Für die Erstellung reiner Proben besteht die Möglichkeit gereinigtes Helium (vgl. Abschnitt 3.8.1) für die Mischung zu verwenden. Dies kann an einer Vakuumlinie, die sich direkt bei der Zelle befindet, erfolgen.

Für die Untersuchung von Substanzen, die bei Zimmertemperatur als Flüssigkeit vorliegen, kann Helium über einen Sättiger beladen werden. Für leichtflüchtige Substanzen ist dieses nur bedingt geeignet, da die entstehende Konzentration relativ groß ist und es zu Sättigungseffekten im Spektrum kommt. Des Weiteren besteht die Möglichkeit die Mischung direkt vor der Messung in der Vakuumlinie zu erzeugen, indem der über einer Flüssigkeit stehende Dampf eingeleitet wird und mit gereinigtem Helium aufgefüllt wird.

Bei den externen Messungen, die in Geesthacht zusammen mit Dr. Sigurd Bauerecker durchgeführt wurden, wurden vorgefertigte Gasmischungen verwendet.

3.8.3 $^{13}\text{CO}_2$

$^{13}\text{CO}_2$ wurde aus Natriumcarbonat- ^{13}C (99 Atom-% ^{13}C , Aldrich) hergestellt. Hierzu wurde 1 g Natriumcarbonat in einen Glaskolben gegeben und tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, bis sich eine Gasentwicklung einstellte. Zur Trocknung wurde das entstehende Gas durch Phosphorpentoxid geleitet und in einem Aufbewahrungskolben bei 77 K ausgefroren. Aus den integrierten Intensitäten des $^{13}\text{CO}_2$ -Clusterspektrums ergibt sich ein Anteil an $^{12}\text{CO}_2$ von 2.4 %.

3.8.4 Sonstige Chemikalien

Weitere Chemikalien, die verwendet wurden, sind Hexafluorisopropanol (Fluka, $\geq 99\%$), Methanol (Riedel-deHaën, getrocknet (max. 0.005% H_2O)), Wasser (Fluka, p.a.), N_2O (Gerling Holz und Co., $>99.5\%$) und CO_2 (AGA Gas GmbH, 99.5 %).

⁷Der Druck wird hier durch das Reduzierventil an der Heliumdruckgasflasche beschränkt.

4 CO₂- und N₂O-Nanopartikel

Im folgenden sollen die Eigenschaften von CO₂- und N₂O-Partikeln mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie untersucht werden. Die Partikel werden in einer Kollisionskühlzelle erzeugt, indem eine gasförmige Probe von N₂O bzw. CO₂ in ein temperiertes Helium-Badgas eingebracht wird. Bei den Messungen wurden Badgas-Temperaturen von 4 bis 120 K verwendet. Die Abkühlung der Probe durch das Badgas bewirkt eine Herabsetzung des Dampfdruckes der zu untersuchenden Substanz. Ist die Probenkonzentration in der Gasphase dadurch größer als der Dampfdruck, liegt eine Übersättigung vor, und es setzt Keimbildung ein. Dieser Vorgang wird als homogene Nukleation bezeichnet [12, 46]. Die gebildeten Keime wachsen bis die Übersättigung abgebaut ist. Frühere Untersuchungen an CO₂- und N₂O-Partikeln in Kollisionskühlzellen bei einer Temperatur von 78 K zeigen, dass die Partikel etwa 10⁹ Moleküle⁸ beinhalten [13, 47]. Da die Partikel eine begrenzte Ausdehnung haben, befinden sie sich in dem Bereich der Materie zwischen dem isolierten Molekül in der Gasphase und dem unendlich ausgedehnten Festkörper („bulk“). Die Größe der entstehenden Partikel wird durch die experimentellen Bedingungen wie Badgastemperatur, Probenkonzentration usw. bestimmt.

Verursacht wird die Aggregation von CO₂ oder N₂O durch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Diese kann hauptsächlich auf Van-der-Waals Kräfte zurückgeführt werden. Im Gegensatz zu CO₂, das kein Dipolmoment aber ein Quadrupolmoment hat, hat das N₂O-Molekül ein kleines, permanentes Dipolmoment von 0.161 D, das vom Sauerstoff zum terminalen Stickstoff (⁺NNO⁻) zeigt [48]. Dennoch haben die beiden isoelektronischen Moleküle ähnliche physikalische Eigenschaften. Daher bietet es sich an, CO₂- und N₂O-Partikel zusammen zu untersuchen. Obwohl N₂O- und CO₂-Partikel in Kühlzellen Gegenstand zahlreicher infrarot-spektroskopischer Untersuchungen waren [13, 47, 49–54], sind die Eigenschaften und das dynamische Verhalten nicht vollständig verstanden. Wichtige Eigenschaften sind die Größe, die innere Struktur sowie die Morphologie. Unklar sind die Auswirkungen der experimentellen Parameter auf diese Partikeleigenschaften. Ebenso wirkt das spektrale Verhalten der Schwingungsübergänge der Partikel noch Fragen auf.

Betrachtet man die innere Struktur, so kann eine kristalline oder amorphe Anordnung der Moleküle vorliegen. Weiterhin ist es möglich, dass die Moleküle eine kristalline Struktur annehmen, die bei identischem Druck und identischer Temperatur im ausgedehnten Festkörper nicht existent ist. Abgesehen von diesem homogenen Aufbau können die Partikel auch heterogen strukturiert sein. In diesem Fall sind innerhalb der Partikel Grenzflächen vorhanden. Dies ist zum Beispiel bei polykristalliner Materie, bei der ein Verbund von einzelnen Kristalliten vorliegt, der Fall.

Bei der Vielzahl der möglichen Eigenschaften ist zu erwarten, dass die alleinige Untersuchung mittels Infrarot-Spektroskopie nicht ausreicht um die CO₂- und N₂O-Partikel vollständig zu charakterisieren. Dennoch soll in den folgenden Abschnitten versucht werden möglichst viel über die Eigenschaften und das dynamische Verhalten dieser Van-der-Waals-Aggregate auszusagen.

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von begrenzten Molekülaggregaten steht mit der adiabatischen Expansion (Überschallexpansion) zur Verfügung. Die Aggregate, die in einer Expansion gebildet werden, werden als Cluster bezeichnet. Aufgrund der geringeren Stoßzahl, der größeren Abkühlgeschwindigkeit und der kürzeren Existenzdauer im Vergleich zu den Partikeln, die in einer Kollisionskühlzelle bei 78 K gebildet werden, entstehen in der Expansion kleinere Aggregate.

⁸Unter Verwendung der kristallographischen Dichte für kugelförmige Partikel aus 10⁹ N₂O-Molekülen ergibt ein Radius von 224 nm (vgl. auch Abschnitt 4.5.4 oder Abschnitt 2).

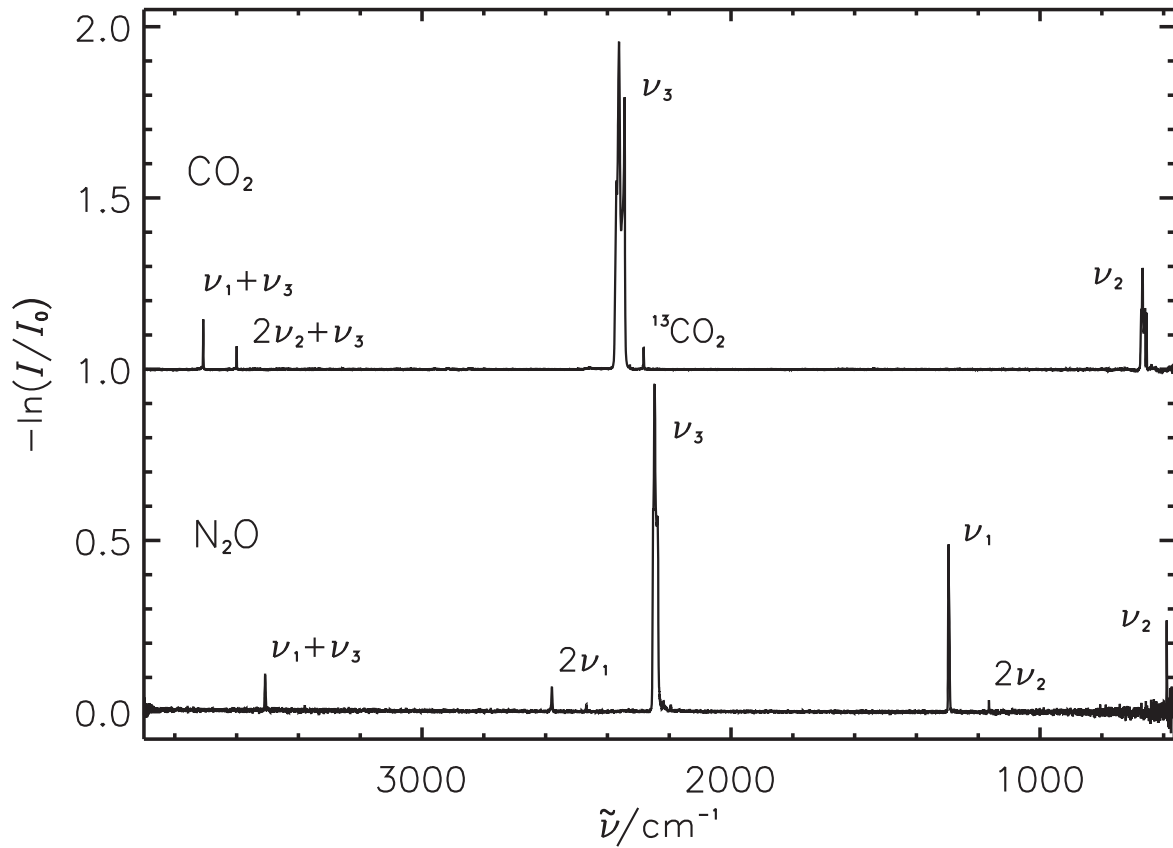


Abbildung 11 Übersichtsspektrum von CO₂- (vergrößert mit dem Faktor 2.47 und entlang der Y-Achse verschoben) und von N₂O-Partikeln bei 78 K. Die Wellenzahlen der Übergänge aus diesen Spektren sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Je nach Versuchsbedingungen haben die Cluster Radien im unteren Nanometer- und Subnanometerbereich und die Molekülzahl in den Clustern kann bis in den Bereich der Oligomere (Dimer, Trimer, Tetramer, usw.) reduziert werden. Mit der kürzlich entwickelten *Ragout-Jet* Apparatur wurde N₂O ausführlich untersucht [6]. Bei dem *Ragout-Jet* Experiment handelt es sich um eine Überschallexpansion mit hoher Nachweisempfindlichkeit im Mittleren und Nahen Infrarot. Der Vergleich von N₂O-Clustern, die in einer adiabatischen Expansion gebildet werden, mit den Partikeln in der Kollisionskühlzelle gibt Aufschluß über den Einfluß der Aggregationsbedingungen auf die Eigenschaften der molekularen Zusammenlagerungen.

4.1 Die Partikelspektren von N₂O und CO₂ bei 78 K

Zunächst soll eine Übersicht über die Absorptionen von CO₂- und N₂O-Partikeln bei 78 K gegeben werden. Aufgrund der Hierarchie der Kräfte bleiben in einem molekularen Festkörper die Molekülschwingungen in Form der intramolekularen Schwingungen erhalten. Allerdings werden die Absorptionen dieser Schwingungen relativ zu den Übergängen in der Gasphase verschoben. Lagern sich die Moleküle aus der Gasphase zu einem festen Körper zusammen, werden

die Freiheitsgrade der Rotation und Translation in die Gitterschwingungen des Molekülkristalls überführt. Diese Schwingungen werden auch als intermolekulare Schwingungen oder als Phononen bezeichnet. Aufgrund der schwachen Kräfte zwischen den Molekülen im Vergleich mit den chemischen Bindungen erscheinen die Übergänge der Gitterschwingungen im Fernen Infrarot. CO_2 und N_2O haben als dreiatomige, lineare Moleküle vier Normalschwingungen. Bei dem CO_2 -Molekül sind die beiden Schwingungen ν_2 (entartete Knickschwingung) und ν_3 (anti-symmetrische Streckschwingung) IR-aktiv. Die symmetrische Streckschwingung ν_1 bildet mit dem Oberton $2\nu_2$ ein Fermi-Resonanzsystem. Aufgrund des Inversionszentrums ist dieses Fermi-Dublett in der Gasphase und im Kristall nicht IR- aber Raman-aktiv. Im amorphen Festkörper sind diese Übergänge hingegen schwach IR-aktiv [55]. Auch an CO_2 -Partikeln kann das Fermi-Dublett im Infrarot-Spektrum schwach beobachtet werden. Eine Diskussion der Auswahlregeln für die Übergänge (ν_1 , $2\nu_2$) für CO_2 -Partikeln ist in Abschnitt 4.6 zu finden.

Beim N_2O -Molekül sind alle Normalschwingungen (entartete Knickschwingung ν_2 , NO-Streckschwingung ν_1 , NN-Streckschwingung ν_3) IR-aktiv. Die Knickschwingung konnte nicht quantitativ untersucht werden, da sie im unteren Bereich des Mittleren Infraroten, in dem mit der verwendeten Spektrometerkonfiguration kein akzeptables Signal-zu-Rausch-Verhältnis erzielt wird, liegt. Die Übersichtsspektren von CO_2 - und N_2O -Partikeln bei 78 K sind in Abbildung 11 dargestellt.

Das CO_2 -Spektrum zeigt neben den Fundamentalschwingungen die Kombinationsbanden $\nu_1 + \nu_3$ und $2\nu_2 + \nu_3$, sowie die ν_3 -Bande des $^{13}CO_2$ -Isotopomeres. Im N_2O -Spektrum sind die Kombinationsbanden $\nu_1 + \nu_3$ und $\nu_1 + \nu_2$, sowie die Obertöne $2\nu_2$ und $2\nu_1$ und die beiden ^{15}N -Isotopomerenabsorptionen des ν_3 -Überganges zu sehen.

Auf der höherfrequenten Seite der intensiven ν_3 -Bande kann sowohl bei CO_2 -, als auch bei N_2O -Messungen die Kombination des ν_3 -Überganges mit Gittermoden beobachtet werden. Diese Absorptionen sind in der Abbildung 11 nicht zu erkennen. Abbildung 12 stellt den Bereich dar, in dem bei CO_2 und bei N_2O diese Banden erscheinen. Die Kenntnis der Kombination aus dem ν_3 -Übergang und Gitterschwingungen ist von großer Bedeutung, da sich die Absorption der Gitterschwingungen aus der intermolekularen Potentialfläche ergibt. Daher stellen diese Schwingungen einen Anhaltspunkt für die Bindungsverhältnisse in den Partikeln dar.

Tabelle 4 zeigt eine Zusammenfassung der beobachteten Übergänge an N_2O - und CO_2 -Partikeln im Vergleich mit Literaturdaten von kristallinen und amorphen Filmen sowie mit den Schwingungsübergängen im Monomer. Vergleicht man die Werte von N_2O und CO_2 , so fällt auf, dass die Monomerabsorptionen im N_2O abgesehen von der tiefliegenden Knickschwingung ν_2 und deren Oberton $2\nu_2$ rotverschoben sind gegenüber den Absorptionen im Kristall. Im Falle des CO_2 hingegen zeigen die Monomer-Übergänge eine Blauverschiebung relativ zum kristallinen Zustand.

Der Vergleich der Absorptionen von Partikeln mit den Absorptionen des kristallinen Filmes zeigt, dass in der Regel die entsprechenden Wellenzahlen sehr ähnlich sind. Die Übereinstimmungen der Absorptionen bei den schwächeren Banden wie Kombinationsbanden, Obertöne und Isotopenabsorptionen liegen im Rahmen der Ablesegenauigkeit bzw. der Genauigkeit der Literaturwerte. Deutliche Unterschiede bestehen bei den intensiven Normalschwingungen. Leider ist der Datensatz in Hinblick auf die Absorptionen an amorphen N_2O -Filmen unvollständig.

Tabelle 4 Wellenzahlen der Übergänge in den Partikelspektren von CO₂ und N₂O bei 78 K im Vergleich mit dem kristallinen und amorphen Film sowie den Monomeren in der Gasphase.

	Partikel ^j	Kristalliner Film ^{j,k}	Amorpher Film ^j	Gasphase
CO ₂				
ν_2	655 668 ^l	655 ^a 660 ^a	661.0 ^b	667.3 ^c
ν_3	2362.5 ^l	2345 ^a	2342.3 ^b	2349.3 ^c
$(\nu_1, 2\nu_2)$ ^m	1279 ⁿ	1274 ^{d,o}	1280.0 ^b	1285.5 ^{c,o}
$(\nu_1, 2\nu_2)$ ^m	1385 ⁿ	1383 ^{d,o}	1384.5 ^b	1388.3 ^{c,o}
$\nu_1 + \nu_3$ ^m	3708	3708 ^a	3708 ^e	3716 ^c
$2\nu_2 + \nu_3$ ^m	3599.5	3600 ^a	3602.5 ^e	3609 ^c
ν_3 (¹³ CO ₂) ^p	2282.5	2283 ^a	2280.6 ^b	2283.5 ^f
ν_3 (¹⁸ O ¹² C ¹⁶ O) ^p	2327	2327 ^a	2328.6 ^b	2332.1 ^f
N ₂ O				
ν_1	1296	1292.5 ^g		1285.0 ^c
ν_2	(590)	586 ^g 588.5 ^g		588.8 ^c
ν_3	2247 ^l	2237 ^g	2222 ^h	2223.5 ^c
$\nu_1 + \nu_3$	3507.5	3507 ^g		3481.2 ^c
$2\nu_2 + \nu_3$	3379	3378.5 ^g		3365.6 ^c
$2\nu_1$	2579.5	2579 ^g		2563.5 ^c
$2\nu_2$	1165	1164.5 ^g		1167.0 ^c
ν_3 (¹⁵ N ¹⁴ N ¹⁶ O) ^p	2218.5	2218.5 ^g		2202.5 ⁱ
ν_3 (¹⁴ N ¹⁵ N ¹⁶ O) ^p	2194.5	2195 ^g		2177.6 ⁱ

^a Ref. [56], ^b Ref. [55], ^c Ref. [57], ^d Ref. [58], ^e Ref. [59], ^f Ref. [60], ^g Ref. [61], ^h Ref. [27], ⁱ Ref. [62].

^j Position der maximalen Absorption. Dampfdrücke der Festkörper bei 78 K, CO₂: 1.8×10^{-8} mbar, N₂O: 3.7×10^{-7} mbar [63].

^k Infrarot-Spektren von Filmen zeigen bei senkrechtem Einfall der Strahlung nur transversal-optische Absorptionen (TO). Bei einem schrägen Einfall der Strahlung werden zusätzlich die longitudinal-optischen Absorptionen (LO) beobachtet (vgl. Ref. [25, 61]). In dieser Tabelle sind die TO-Werte angegeben. Da das Quadrat der LO-TO-Aufspaltung proportional ist zum Quadrat des Übergangsdipolmoment, können nur bei den intensiven Banden die LO- und die TO-Absorption getrennt beobachtet werden.

^l Position des Hauptpeaks („M“ vgl. Abschnitt 4.3). Daneben erscheinen weitere Absorptionen, die diesem Übergang zugeordnet werden können.

^m Fermi-Resonanz-System.

ⁿ CO₂-Partikel bei 9 K (vgl. auch Abschnitt 4.6).

^o Aus Raman-Messungen. Dieser Übergang ist nicht IR-aktiv.

^p Absorption des Isotopomeren mit natürlicher Häufigkeit.

4.2 Die molekulare Ordnung der Partikel bei 78 K

Für die verschiedenen, molekularen Ordnungszustände, die für Materie vorkommen, wird der Begriff *Phase* verwendet. Kondensierte Substanzen können als flüssige oder feste Phase vorliegen und im Falle der festen Phase können von einem Stoff mehrere Zustandsformen bekannt sein. Dieses wird als Polymorphie bezeichnet. Die jeweils stabilste Phase ist diejenige, bei der das chemische Potential bei vorgegebenem Druck und vorgegebener Temperatur ein Minimum hat.

Im Falle der vorliegenden Partikel sollte aufgrund der begrenzten Maße nicht von einer einheitlichen Phase gesprochen werden, vielmehr wird der Begriff *molekulare Ordnung* verwendet, um den Zustand der Partikel zu beschreiben. Ein erster Schritt in Richtung Partikelcharakterisierung soll mit der Angabe der molekularen Ordnung in den Partikeln bei 78 K erfolgen. So soll anhand der Infrarot-Spektren untersucht werden, ob die Moleküle in den Partikeln kristallin angeordnet sind, oder ob es Hinweise auf ein Ausbleiben der Ordnung gibt. In diesem Fall würden amorphe Partikel vorliegen.

Die Phasendiagramme von N_2O und CO_2 sind in Abbildung 5 in Ref. [64] dargestellt und werden im folgenden diskutiert. Von kristallinem N_2O sind zwei Phasen bekannt, eine kubische Phase ($\alpha\text{-N}_2\text{O}$, Raumgruppe Pa3) und eine orthorhombische Phase ($\beta\text{-N}_2\text{O}$, Raumgruppe Cmca). Die Phasengrenze zwischen $\alpha\text{-N}_2\text{O}$ und $\beta\text{-N}_2\text{O}$ befindet sich im Temperaturbereich von etwa 50 K bis 300 K bei einem Druck von etwa 4.8 GPa (48 kbar). Flüssiges N_2O existiert oberhalb von 200 K. Beim CO_2 bildet sich die analoge Tiefdruckphase der Raumgruppe Pa3 bis zu Drücken von 4 GPa (40 kbar) aus und darüber werden zwei Hochdruckphasen ($\text{CO}_2\text{-IV}$ und $\text{CO}_2\text{-III}$) vermutet (vgl. Ref. [64] und dort zitierte Referenzen). Bei Temperaturen oberhalb 240 K soll eine unbestätigte $\text{CO}_2\text{-II}$ Struktur existieren.

Weiterhin können CO_2 und N_2O als amorphe Festkörper vorliegen. Diese entstehen bei der schnellen Kondensation und sind metastabil bei tiefen Temperaturen. Beim Abscheiden von N_2O aus der Gasphase auf eine kalte Fläche bildet sich bei Temperaturen unterhalb 30 K ein amorpher Festkörper aus [27]. Dieser ist metastabil unterhalb 30 K und bei höheren Temperaturen erfolgt die Umwandlung zum kristallinen Festkörper. Im Gegensatz hierzu bildet sich beim Abscheiden von CO_2 aus der Gasphase bei Temperaturen zwischen 15 und 70 K und Abscheidungsgeschwindigkeiten von 2 bis 30 nm/s immer die kristalline Phase [27]. Für die Darstellung eines amorphen CO_2 -Filmes nach Falk wird die gasförmige Probe in Form von Pulsen auf eine Fläche bei 10 K aufgebracht [55]. Bei Temperaturen über 35 K erfolgt die irreversible Umwandlung zum kristallinen Festkörper [55].

Die Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden

In Hinblick auf die Halbwertsbreiten⁹ ist bei den Partikelspektren zwischen den intensiven Normalschwingungen und den schwächeren Absorptionen wie Kombinations- oder Isotopenbanden zu unterscheiden. Die schwächeren Banden erscheinen im Spektrum als schmale Absorptionen. Die intensiven Übergänge hingegen zeigen Absorptionen und Feinstrukturen über einen großen Wellenzahlbereich. So absorbiert die ν_3 -Bande von CO_2 zwischen etwa 2326 und 2383 cm^{-1} . Da

⁹Mit der Halbwertsbreite ist hier die volle Breite der Bande auf halber maximaler Höhe (FWHM) gemeint. Ermittelt wurden die Halbwertsbreiten in den Partikelspektren durch manuelle Bestimmung der Breiten der Banden.

sich in diesen Bereichen nicht vollständig aufgelöste Feinstrukturen zeigen, können keine sinnvollen Halbwertsbreiten ermittelt werden (vgl. auch Abbildung 13). Die Feinstrukturen und deren Ursache werden in Abschnitt 4.3 diskutiert.

Im Spektrum von CO₂-Partikeln haben die Banden der beiden Kombinationsschwingungen $\nu_1 + \nu_3$ und $2\nu_2 + \nu_3$ eine Halbwertsbreite von 1.3 cm^{-1} . Die ν_3 -Bande des ¹³CO₂-Isotopomers hat eine Breite von 2.1 cm^{-1} . Die N₂O-Partikel zeigen im Spektrum Halbwertsbreiten zwischen $\sim 1.3 \text{ cm}^{-1}$ ($2\nu_2$ -Bande) und 6 cm^{-1} ($\nu_1 + \nu_3$ -Bande).

Diese Halbwertsbreiten entsprechen etwa den Werten, die für einen kristallinen N₂O-Film beobachtet wurden [61]. Hier liegen die Breiten zwischen etwa 1 und 4 cm^{-1} .

Die Knickschwingung ν_2

Da es sich bei CO₂ und N₂O um lineare Moleküle handelt, ist die Knickschwingung bei beiden Molekülen entartet. Im kristallinen Festkörper erfolgt eine Aufhebung der Entartung im kubischen Kristallfeld und es resultieren sowohl im CO₂-, als auch im N₂O-Kristall zwei IR-aktive Übergänge [61, 65]. Die Aufspaltung ist im kristallinen CO₂ mit einem Peakabstand von 5 cm^{-1} ausgeprägter als im Fall des N₂O. Hier beträgt die Aufspaltung etwa 2 cm^{-1} . Das Spektrum von amorphem CO₂ zeigt anstelle der Aufspaltung eine breite Absorption [55].

Wie in der Abbildung 13 d zu erkennen ist, zeigt die Bande des ν_2 -Überganges für CO₂-Partikel bei 78 K diese Aufspaltung. Bei 655 cm^{-1} wird eine schmale Absorption beobachtet und im Bereich von etwa 658 bis 676 cm^{-1} erscheint eine breite Absorption mit einer Feinstruktur, die der Struktur der ν_3 -Bande ähnelt. Im Falle des N₂O ist der Bereich der Knickschwingung leider mit einem hohen Rauschen belegt, so dass über diese Absorption keine verlässliche Aussage gemacht werden kann.

Die Phononenseitenbande zum ν_3 -Übergang

Die Absorptionen der reinen Gitterschwingungen für den CO₂- und den N₂O-Festkörper liegen im Fernen Infrarot und wurden nicht beobachtet. Im Bereich des ν_3 -Überganges konnte aber die Kombination dieser Normalschwingung mit Gittermoden beobachtet werden. Die Abbildung 12 zeigt diesen Bereich des Spektrums für CO₂- und N₂O-Partikel bei 78 K. Im Falle des CO₂ ist die Bandenstruktur der Partikelspektren identisch zu der Bandenstruktur des kristallinen Festkörper (vgl. Fig. 5 in Ref. [66]). Für N₂O gibt es nach bestem Wissen keine Abbildung dieser Seitenbande von kristallinen Spektren in der Literatur. Allerdings sind die Seitenbanden des ν_1 - und des ν_2 -Überganges von kristallinen N₂O-Filmen publiziert (Fig. 1 in Ref. [67] bzw. Fig. 5 in Ref. [61]). Diese Seitenbanden haben eine vergleichbare Bandenform wie sie bei der vorliegenden Seitenbande des ν_3 -Überganges für N₂O-Partikel beobachtet wird.

Aus den Partikelspektren bei 78 K kann entnommen werden, dass sowohl die N₂O-, als auch die CO₂-Moleküle in den Partikeln kristallin geordnet sind. So stimmt die Phononenseitenbande der ν_3 -Übergänge bei den beiden Molekülen mit entsprechenden Literaturdaten überein. Diese schließen auch das Vorhandensein einer anderen kristallinen Phase für die Partikel aus.

Weiterhin zeigen die geringen Halbwertsbreiten der Kombinations- und Isotopenbanden an, dass die Partikel nicht amorph vorliegen. Für amorphes N₂O zeigen die Banden eine inhomogen Verbreiterung von mindestens 12 cm^{-1} [24, 27]. Auch für amorphes CO₂ ist davon auszugehen, dass die Banden deutlich verbreitert sind [59]. So wird die Halbwertsbreite der ν_3 -Absorption

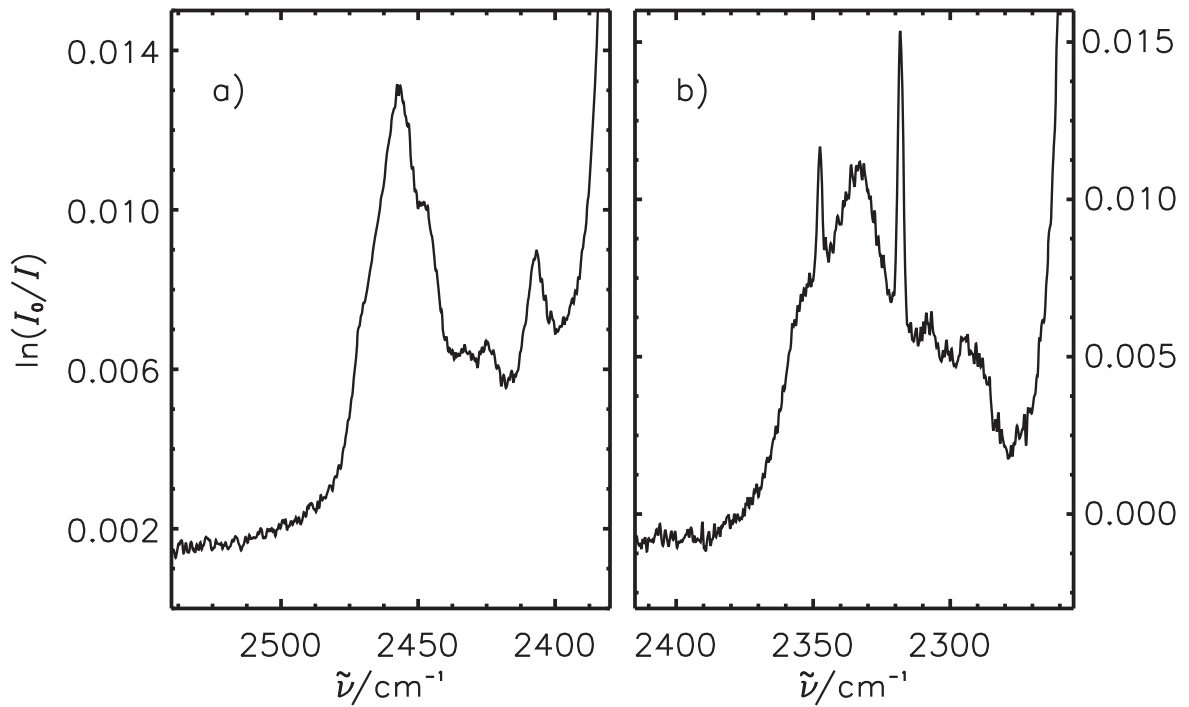


Abbildung 12 Bereich der Phononenseitenbande der ν_3 -Schwingung von CO_2 - (Bild a) und N_2O -Partikeln (Bild b). Die beiden scharfen Absorptionen bei den N_2O -Partikeln zeigen den Oberton $4\nu_2$ bei 2318 cm^{-1} und eine CO_2 -Verunreinigung (ν_3) bei 2348 cm^{-1} .

des ^{13}C -Isotopomers im amorphen Film mit 8 cm^{-1} angegeben [55] und ist damit fast viermal breiter als die entsprechende Bande bei den 78 K-Partikelspektren.

Ein zusätzlicher Beleg für den kristallinen Zustand der CO_2 -Partikel ist die beobachtete Aufspaltung der Knickschwingung ν_2 in den Spektren. Auch stimmen die Bandenpositionen der schwächeren Absorptionen in den N_2O - und CO_2 -Partikelspektren im Rahmen der Ablesegenauigkeit mit den Literaturwerten der kristallinen Festkörper überein (vgl. Tabelle 4).

Obwohl viele Belege für das Vorliegen kristalliner Partikel vorliegen, gibt es markante Unterschiede zwischen den Partikelspektren und den Spektren von kristallinen Filmen. Für die intensiven Normalschwingungen unterscheiden sich die Absorptionsbereiche im Spektrum. Die Partikelspektren zeigen bei diesen Übergängen Absorptionen, die etwa in dem TO-LO-Bereich liegen. Die Beobachtung von LO- und TO-Absorptionen an kristallinen Filmen ist abhängig von der Positionierung des Filmes relativ zu dem (unpolarisierten) IR-Strahl. Bei einem senkrechten Einfall der Strahlung erscheinen schmale Absorptionen des transversal-optischen Überganges. Bei einem schrägen Einfall zeigen sich im Spektrum zwei schmale Absorptionen, nämlich die transversal-optische (TO) und die longitudinal-optische (LO) Mode der entsprechenden Schwingung. Bei einer hypothetischen Einstrahlung vertikal zum Film würde nur die LO-Mode absorbieren. Das Vorliegen von ausgeprägter Feinstruktur in den Partikelspektren zeigt keine inhomogene Verbreiterung an, wie sie bei amorphen Festkörper auftritt. Vielmehr umfasst der Absorptionsbereich von kristallinen Substanzen den Bereich zwischen der LO- und der TO-Position. Genau in diesem Bereich werden auch die Absorptionen der Partikel beobachtet. Ein ähnliches spektrales Ver-

halten zeigen polykristalline N₂O- bzw. CO₂-Filme [27]. Bei diesen Filmen liegen Absorptionen in dem gesamten TO-LO-Bereich vor. Allerdings zeigen die Banden keine Feinstrukturen. Die Feinstrukturen, die bei den intensiven Banden der 78 K Partikelspektren vorkommen, werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

4.3 Die Bandenfeinstruktur in den Partikelspektren

Im vorherigen Abschnitt wurde eine Feinstruktur in den 78 K Partikelspektren angesprochen. Über diese oder ähnliche Bandenstrukturen in N₂O- bzw. CO₂-Partikelspektren wurde schon früher berichtet [13, 49–51]. Die Abbildung 13 stellt die Absorptionsbanden für die Übergänge ν_1 und ν_3 in N₂O-Partikeln und ν_2 und ν_3 in CO₂-Partikeln einander gegenüber. Im Gegensatz zu den abgebildeten Fundamentalschwingungen von N₂O und CO₂ ist die Feinstruktur in den Absorptionsbanden der schwächeren Übergänge wie Kombinationsbanden, Obertönen oder Isotopenbanden nicht zu beobachten.

N₂O und CO₂ zeigen in den abgebildeten Partikelspektren bei 78 K ähnliche Bandenstrukturen. Diese Strukturen lassen sich in drei Elemente untergliedern. Deutlich zu erkennen ist eine Schulter auf der blauen Seite, eine breite Schulter auf der roten Seite und ein Hauptpeak. Im folgenden werden diese drei Strukturelemente entsprechend der Kennzeichnung in Abbildung 13 mit B, R und M bezeichnet. Tabelle 5 fasst die Maxima für der B-, M- und R-Absorptionen für die beiden Substanzen zusammen.

Es liegt nahe, die Unterschiede in den Bandenformen der Fundamentalschwingungen zwischen

Tabelle 5 Feinstrukturen im Spektrum von N₂O- und CO₂-Partikeln. B, M und R kennzeichnen die Strukturen in der Bandenform von N₂O- und CO₂-Partikeln (vgl. Abbildung 13). LO und TO kennzeichnen die longitudinal-optische und die transversal-optische Mode im kristallinen Festkörper.

		Wellenzahl/ cm ⁻¹				
		B	M	R	LO	TO
N ₂ O	ν_3	2252	2247	2237.5	2258 ^a	2237 ^a
	ν_1	1297.5	1296	1293.5	1298.5 ^a	1292.5 ^a
CO ₂	ν_3	2370.5	2362.5	2344.5	2381 ^b	2344 ^b
	ν_2	672.5	668.5	660	676 ^b	660 ^b

^a Ref. [61], ^b Ref. [27].

den Filmspektren und den Partikelspektren auf eine spezielle Eigenschaft der Partikel zurückzuführen. Es kann sich um einen Effekt der Partikelgröße oder der Partikelform handeln. Das Vorliegen einer anderen Kristallstruktur im Vergleich mit der Struktur des makroskopischen Festkörpers konnte in Abschnitt 4.2 ausgeschlossen werden.

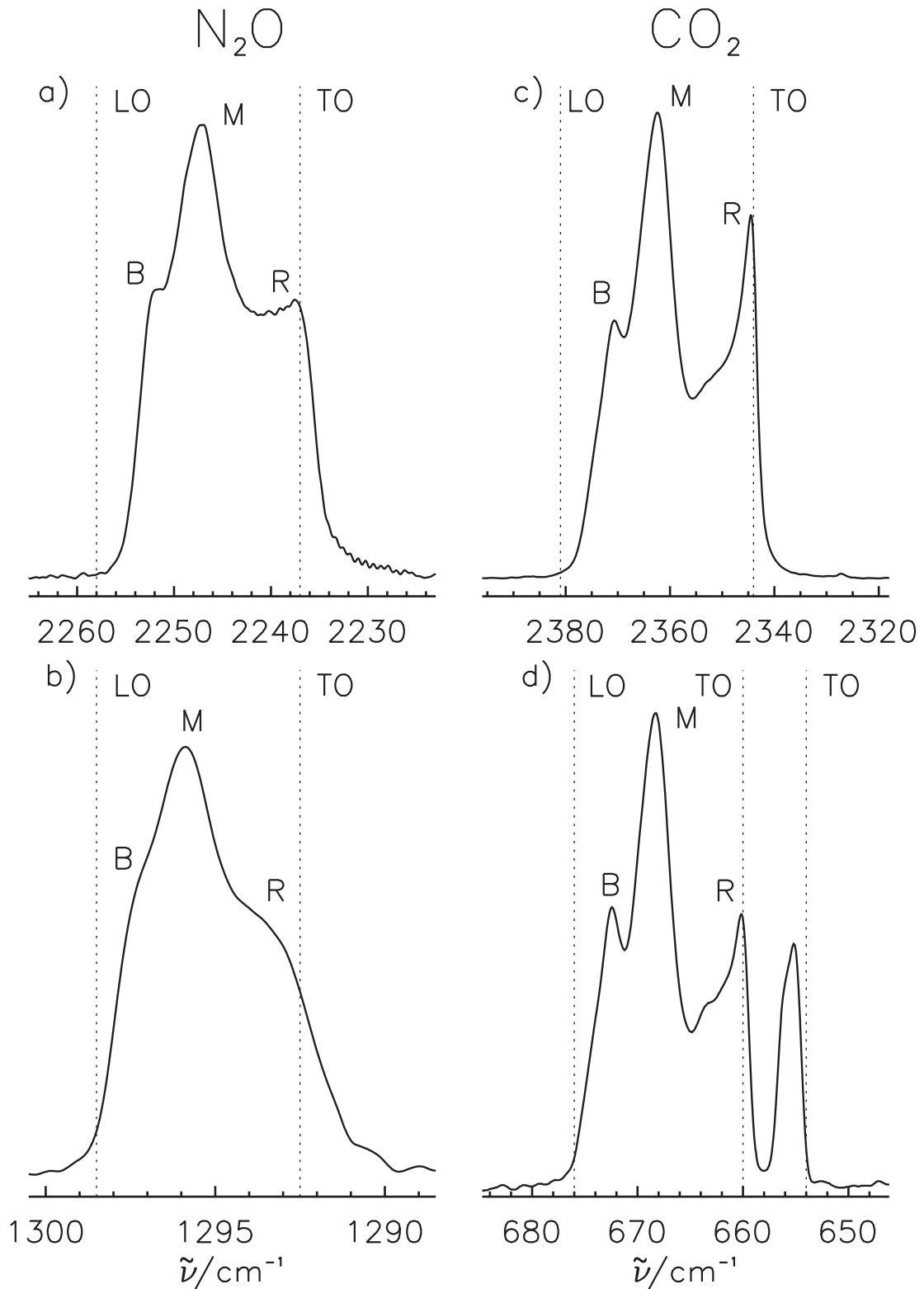


Abbildung 13 Feinstruktur in a) ν_3 N_2O , b) ν_1 N_2O , c) ν_3 CO_2 und d) ν_2 CO_2 bei 78 K in „nicht-streuenden“ Partikelspektren. B, M und R kennzeichnen Strukturmerkmale in den Bandenformen. Die Wellenzahlen sind entsprechend der TO-LO Aufspaltungen skaliert. Der ν_2 -Übergang von CO_2 (Bild d) zeigt eine Aufspaltung im Kristallfeld.

Abhängigkeit der Bandenform von der Zeit und vom Badgasdruck

Aufgrund der Rapid-Scan-Option des Spektrometers kann die zeitliche Entwicklung der Spektren verfolgt werden¹⁰. Die zeitliche Entwicklung der ν_3 -Bande von N₂O-Partikeln bei 78 K ist in der Abbildung 14 für zwei verschiedene Badgasdrücke aufgeführt. Bei beiden Serien ist eine Abnahme der Gesamt-Absorption mit der Zeit zu beobachten. Dieser Effekt wird in Abschnitt 4.4 diskutiert. In Hinblick auf die Bandenstruktur ist zu erkennen, dass bei 60 mbar Badgasdruck innerhalb der ersten Sekunden eine starke Änderung zu beobachten ist. Kurz nach dem Einbringen der Probe zeigen die Partikel einen starken M-Peak. Die B- und die R-Struktur sind als Schultern vorhanden. Mit der Zeit gewinnen die B- und R-Strukturen an Intensität relativ zur M-Absorption. Nach dieser Anlaufzeit, die etwa eine halbe Minute dauert, ändern sich die relativen Intensitäten nur noch geringfügig. Bei der Messung mit 800 mbar Badgasdruck,

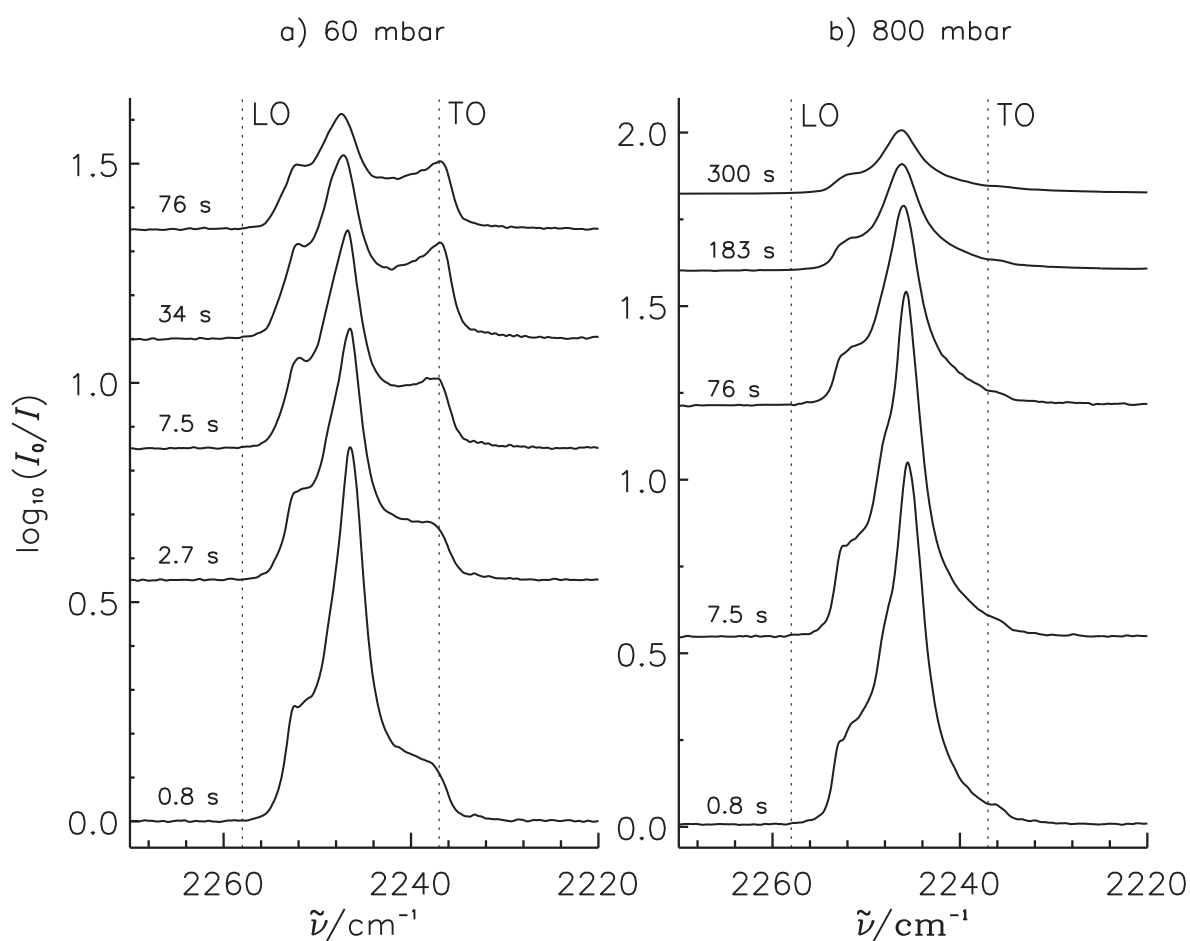


Abbildung 14 Zeitabhängigkeit im IR-Spektrum von N₂O-Partikeln bei 78 K und 60 mbar bzw. 800 mbar Badgasdruck.

¹⁰Die Zeitaufösung ist abhängig von der Zeit, die für die Aufnahme eines Scans benötigt wird. Diese Zeit hängt zusammen mit der spektralen Auflösung, die bedingt ist durch den Weg, den der Interferometer-Spiegel zurücklegen muß und durch die Geschwindigkeit des Spiegels. Ein typischer Zeitbedarf für die Dauer eines Scans ist 0.3 s bei einer Auflösung von 0.6 cm⁻¹ und einer Spiegelgeschwindigkeit von 80 kHz.

unter ansonsten vergleichbaren experimentellen Bedingungen, erfolgt kein Ausbilden der BMR-Struktur. Hier sind die relativen Änderungen im Spektrum mit der Zeit deutlich geringer.

Die Abbildung 15 zeigt die Spektren von N_2O -Partikeln bei vier verschiedenen Badgasdrücken

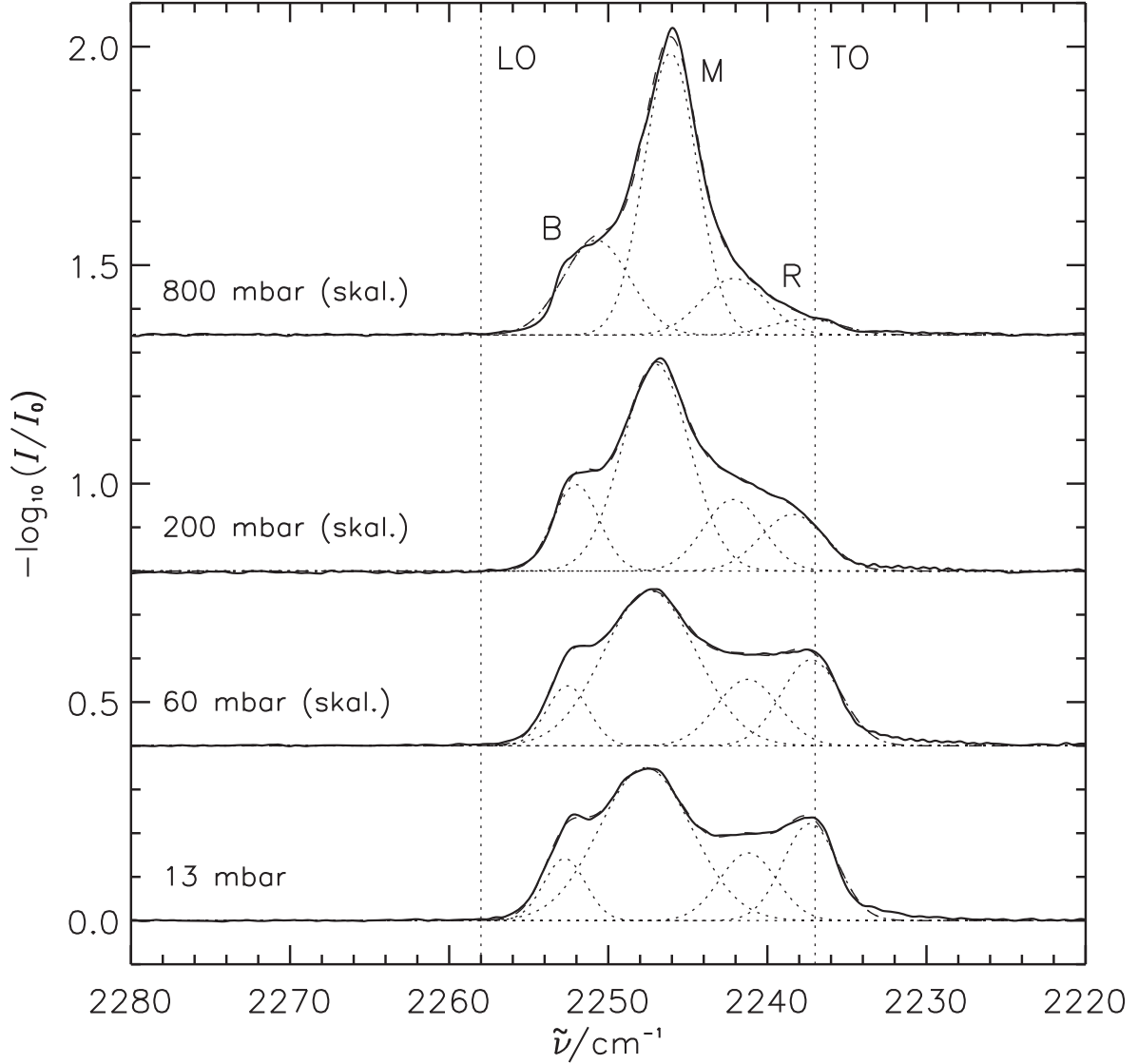


Abbildung 15 Bereich der ν_3 -Bande von N_2O -Partikeln bei 78 K für verschiedene Badgasdrücke. Die Spektren bei 60, 200 und 800 mbar Badgasdruck wurden entsprechend der integrierten Absorbanz des 13 mbar Spektrums skaliert. Verwendet wurde eine Probe aus 0.2% N_2O in Helium. Die Spektren wurden 76 s nach dem Einbringen der Probe aufgenommen. B kennzeichnet die Schulter auf der blauen Seite, M den Hauptpeak und R die beiden Gauss-Peaks auf der roten Seite. Linien: experimentelle Spektren; gepunktete Linien: Angepasste Gauss-Kurven; gestrichelte Linien: Summe der Gauss-Kurven.

zwischen 13 mbar und 800 mbar, bei denen es mit zunehmender Beobachtungszeit nicht mehr zu relativen Änderungen in der Bandenform kommt.

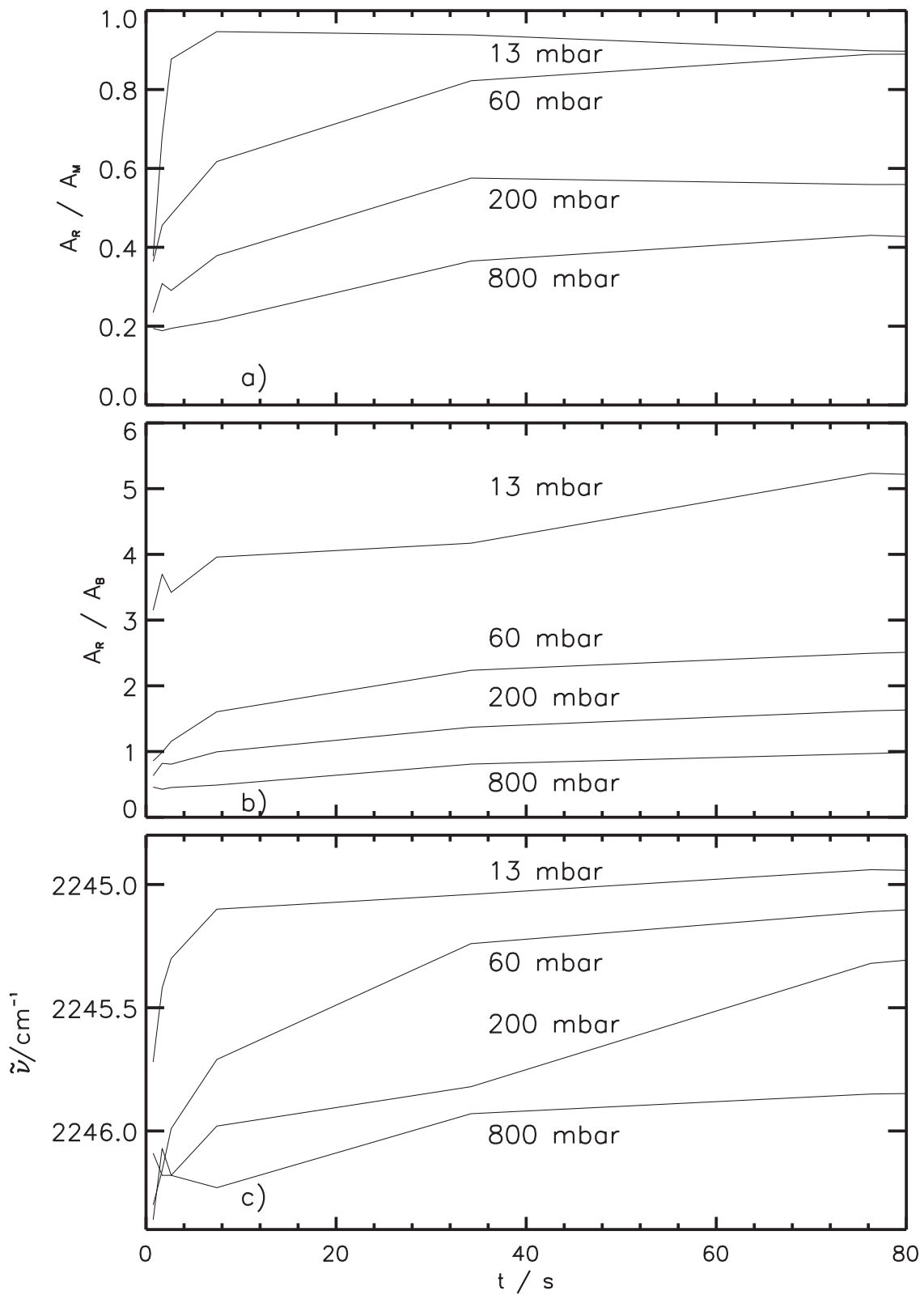


Abbildung 16 Zeitabhängigkeit der einzelnen Bandenstrukturen im IR-Spektrum von N_2O -Partikeln. a) Fläche der R-Bande skaliert zur M-Bande; b) Verhältnis R-Bande zur B-Bande; c) Bandenschwerpunkt.

Bei diesen Banden wurde eine Bandenformanalyse durchgeführt. Für das B- und das M-Strukturelement wurde jeweils eine Gauss-Kurve und für das R-Strukturelement wurden zwei Gauss-Kurven verwendet. Die einzelnen Gauss-Kurven sind mit gepunkteten Linien und die Summe der angepassten Kurven sind mit gestrichelten Linien abgebildet. Aufgrund der Übereinstimmung zwischen dem Spektrum und der Anpassung wurden die Bandenformanalysen verwendet um die relativen Anteile der integrierten Bandenstärken A_i für die einzelnen Strukturen zu ermitteln. Die integrierte Bandenstärke folgt aus der Integration über die gesamte Bande,

$$A_i = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) d\tilde{\nu}. \quad (46)$$

Bei der Anpassung der Gauss-Kurven wurde die Variation der Peakbreiten innerhalb von $\pm 30\%$ und die Position des Maximums innerhalb von $\pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$ begrenzt. Dieses verhindert, dass einzelne Kurven unsinnig große Breiten einnehmen und damit über die gesamte Absorptionsbande laufen und nicht mehr einem der Strukturelemente zugeordnet werden können. Jede Gauss-Kurve wird durch die Parameter „Position“ und „Breite“ und zusätzlich noch durch die „Höhe“ beschrieben. Damit hat die Anpassung 12 Freiheitsgrade.

Abbildung 16a zeigt den Anteil der R-Absorptionen relativ zur M-Absorption in der zeitlichen Entwicklung. Zu erkennen ist die schon oben erwähnte relative Zunahme der R-Struktur und das Erreichen eines Grenzwertes. Dieser Effekt ist bei den niedrigen Drücken von 13 und 60 mbar stärker ausgeprägt als bei 200 und 800 mbar. Abbildung 16b zeigt die zeitliche Entwicklung für das Verhältnis der R-Struktur zur B-Struktur. Hier ist die Zeitabhängigkeit geringer als in Bild a gezeigt, allerdings ist auch hier eine Zunahme der R-Struktur relativ zur B-Struktur zu beobachten. Weiterhin wurde aus der Bandenanalyse der Schwerpunkt der Absorptionsbande ermittelt. Hierfür wurden die Positionen der einzelnen Gauss-Peaks mit dem jeweiligen relativen Flächenanteil skaliert,

$$\tilde{\nu}^{SP} = \sum_i \frac{A_i}{A_{ges}} \tilde{\nu}_i. \quad (47)$$

Der Schwerpunkt, der in Abbildung 16c dargestellt ist, zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit vom Badgasdruck und von der Zeit nach dem Einbringen der Probe. Mit zunehmender Beobachtungszeit ist eine Rotverschiebung des Bandenschwerpunktes zu beobachten. Hier ist diese Verschiebung besonders deutlich bei den Badgasdrücken von 13 und 60 mbar zu beobachten.

Da die Ursache für die Strukturen in den Absorptionsbanden noch nicht geklärt ist, fällt es schwer eine Erklärung für die beobachtete Druckabhängigkeit zu geben. In Kapitel 4.3.2 wird eine mögliche Erklärung diskutiert. Interessanterweise liegt die mittlere freie Weglänge des Helium-Badgases bei 78 K und 800 mbar bei 45 nm. In dieser Größenordnung liegen Schätzungen für die untersuchten Partikelradien (siehe auch Abschnitt 4.3.1). Bei einer Temperatur von 78 K und einem Druck von 13 mbar hingegen hat Helium eine mittlere freie Weglänge von 2800 nm, ist also deutlich größer als die Partikel.

Für CO_2 -Partikel wird eine ähnliche Abhängigkeit vom Badgasdruck beobachtet. Die Abbildung 17 zeigt die Spektren von CO_2 -Partikeln bei Badgasdrücken zwischen 15 und 800 mbar. Auch für das CO_2 -Molekül nehmen das B- und das R-Strukturelement relativ zum M-Element mit steigendem Badgasdruck in der relativen Intensität ab. Im Vergleich zu den Spektren von N_2O -Partikeln unterscheiden sich die Bandenformen bei der Messung mit 800 mbar Badgasdruck. Bei dieser Messung erscheinen die B- und die R-Struktur fast separiert von der M-Struktur. Dieses ist

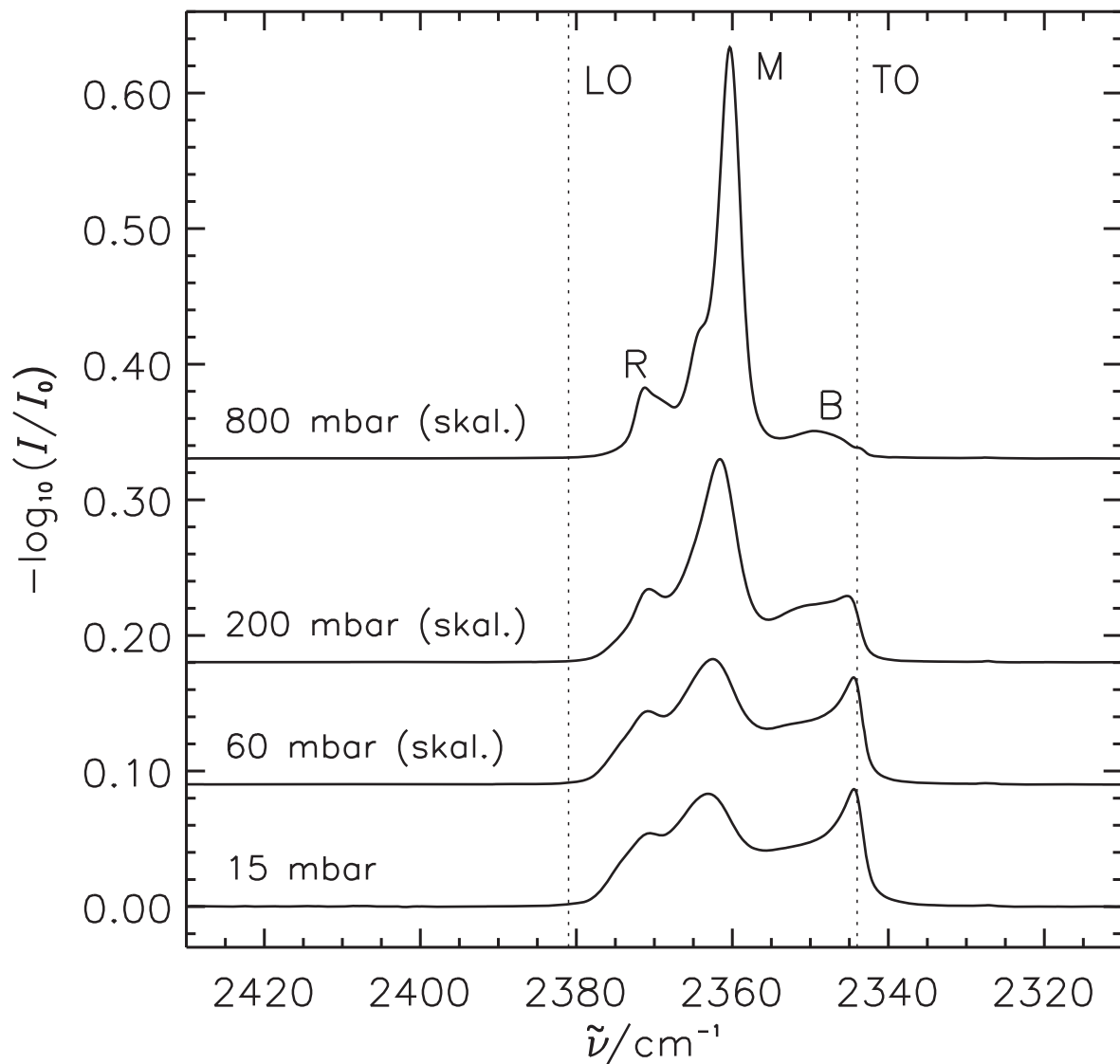


Abbildung 17 Bereich der ν_3 -Absorptionsbande von CO₂-Partikeln bei 78 K für verschiedene Badgasdrücke. Hierfür wurden 0.25% CO₂ in Helium in ein Helium-Badgas injiziert. Die gezeigten Spektren wurden 170 s (15 und 60 mbar) bzw. 200 s (200 und 800 mbar) nach dem Probenpuls aufgenommen. B kennzeichnet die Schulter auf der blauen Seite, M ist der Hauptpeak und R kennzeichnet die beiden Peaks auf der roten Seite.

möglicherweise auf den größeren LO-TO-Bereich von CO₂ im Vergleich mit N₂O zurückzuführen.

4.3.1 Abschätzung der Partikelgröße

In Abbildung 18 werden zwei verschiedene Spektren von CO₂-Partikeln bei 78 K einander gegenübergestellt. Bei beiden Messungen wurde eine Probenkonzentration von 2 % CO₂ in Helium

in das Badgas injiziert. Bild a zeigt das Spektrum, das aus der Messung mit einem Badgasdruck von 15 mbar resultiert und Bild b das, das aus einer Messung mit einem Badgasdruck von 800 mbar erhalten wurde. Neben dem Übersichtsspektrum ist auch die Bandenfeinstruktur dargestellt. In den Abbildungen werden neben den experimentellen Partikelspektren simulierte Spektren mit gestrichelten Linien gezeigt. Bei dem Spektrum mit 800 mbar Badgasdruck sind Streueffekte zu erkennen. Die Streuung zeigt sich im Spektrum durch das Ansteigen der Basislinie bei den hohen Wellenzahlen („Streurampe“) und durch die flach abfallende Flanke auf der roten Seite der ν_3 -Bande (kleines Bild). In dem Spektrum mit 15 mbar Badgasdruck sind bei dieser Vergrößerung keine Streueffekte zu erkennen.

Bei den beiden Messungen wurde die gleiche Probe (2% CO₂ in He) verwendet, allerdings wurde bei der Messung mit 800 mbar ein größeres Probenvolumen und damit eine größere Stoffmenge CO₂ in die Zelle eingebracht. Dieses zeigt sich in der Bildung von größeren Partikeln. Im Vergleich zur injizierten Probenmenge ist der Einfluss des Badgasdruckes auf die Partikelgröße ungewiss da hierfür im Rahmen der durchgeführten Messungen kein eindeutiger Zusammenhang gefunden wurde.

Aus einer Analyse der Streueffekte kann die Partikelgröße abgeschätzt werden. Die Mie-Theorie liefert eine Beschreibung für die Streuung und Absorption in Partikelspektren. Bei der Mie-Theorie wird angenommen, dass die Partikel kugelförmig sind und dass der makroskopisch bestimmte Brechungsindex gültig ist. Da für N₂O der Brechungsindex nicht bekannt ist [69], konnten nur für CO₂ Mie-Simulationen durchgeführt werden. In der vorliegenden Simulation wurde angenommen, dass die Partikelradien entsprechend einer Log-Normalverteilung

$$df = \frac{1}{\sqrt{2\pi}(r/u) \ln \sigma} \exp\left(-\frac{(\ln(r/u) - \ln(r_0/u))^2}{2(\ln \sigma)^2}\right) d(r/u) \quad (48)$$

verteilt sind [2]. (r/u) ist der dimensionslose Partikelradius und df gibt den Anteil der Partikel zwischen (r/u) und $(r/u) + d(r/u)$ an. Die Verteilung wird durch die geometrische Standardabweichung σ und den mittleren geometrischen Radius r_0 charakterisiert.

Der Vergleich zwischen den simulierten und den experimentellen Spektren zeigt Übereinstimmung im Verlauf der Basislinien. Die Struktur in der Bande des ν_3 -Überganges kann nicht mit dem Mie-Model beschrieben werden. Die gezeigten simulierten Spektren entsprechen mittleren Partikelradien von $r_0=55$ nm (15 mbar) bzw. $r_0=182$ nm bei einer Standardabweichung von $\sigma=1.6$. Eine direkte Anpassung mit dem Mie-Model für CO₂-Partikel hat sich als schwierig herausgestellt, da die Parameter für die Größenverteilung σ und r_0 korrelieren [70], daher dienen die angegebenen Radien nur als Anhaltspunkt. Aus der gezeigten Streuung wird aber ersichtlich, dass die Partikel, deren Spektrum in Abbildung 18b dargestellt ist, größer sind als diejenigen aus dem Spektrum a. Für Partikel, die im Spektrum keine „Streurampe“ zeigen, lässt sich aus den Simulationen eine obere Grenze für den Radius bestimmen. Diese liegt bei etwa 50 nm für $\sigma=1.6$. Für kleinere N₂O-Partikel kann die Größe über den Anteil der „amorphen Oberfläche“ abgeschätzt werden („Schalenmodel“ vgl. Kapitel 4.5.4). Das Ausbleiben der signifikanten Bandenform in Bild b zeigt, dass diese Bandenform nicht durch die zunehmende Größe der Partikel bedingt wird, wie zum Teil in der Literatur vermutet wird. Barnes und andere ordnen die blaue Schulter und den roten Seitenpeak aufgrund durchgeführter Mie-Simulationen der dominanten elektrischen Mode a_1 und der dominanten magnetischen Mode b_1 zu. Diese Moden nehmen mit steigender Partikelgröße an Intensität zu [51].

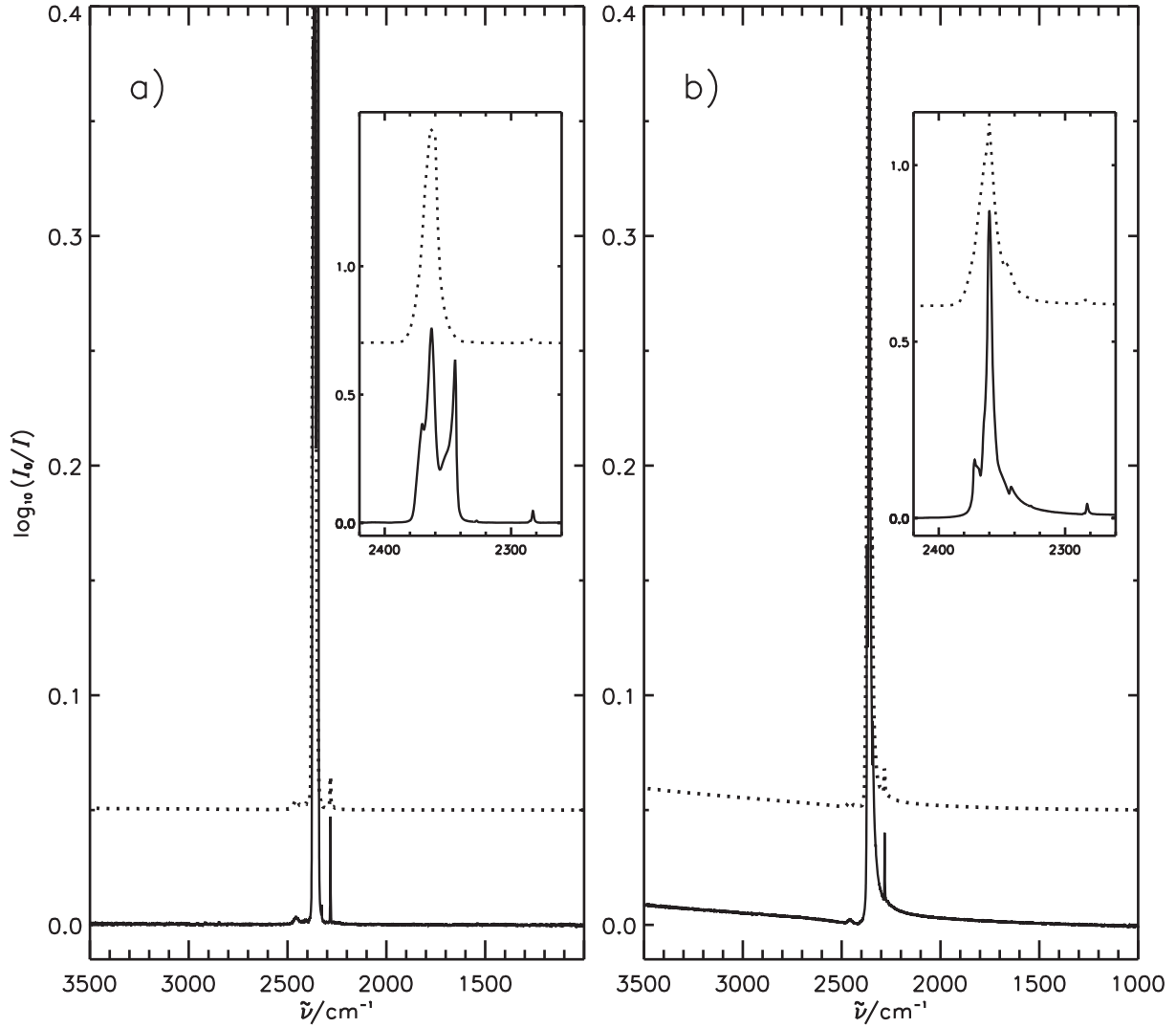


Abbildung 18 Spektrum von CO₂ bei 15 mbar (Bild a) und 800 mbar (Bild b) Badgasdruck. Neben dem experimentellem Partikelspektrum bei 78 K (durchgezogene Linien) sind simulierte Spektren gezeigt, diese sind entlang der Y-Achse verschoben. Für die Simulation wurden Mie-Rechnungen durchgeführt mit den Brechungsindexdaten von Roux und anderen [68]. Die Simulationen entstanden unter Verwendung einer Log-Normalverteilung mit $r_0=55$ nm und $\sigma=1.6$ für die 15 mbar Messung bzw. $r_0=182$ nm und $\sigma=1.6$ für die 800 mbar Messung. Bei beiden Messungen wurden 2% CO₂ in Helium in die Zelle injiziert. Der Druck der Probe betrug 100 mbar bzw. 1.1 bar bei gleichen Pulsvolumina, so dass etwa die gleiche Probenmenge eingebracht wurde.

4.3.2 Simulierte Infrarot-Spektren für verschiedene CO₂-Partikelformen

Es ist bekannt, dass die Partikelform einen Einfluss auf die Feinstruktur von Absorptionsbanden hat [18, 19, 71]. Nach Fox und Hexter werden die Absorptionen in Spektren von Partikeln stark von der Partikelform beeinflusst, wenn die Partikeldurchmesser zum einen deutlich größer als die Länge der Elementarzelle und zum anderen deutlich kleiner als die Wellenlänge der Strahlung sind [19]. In diesem Größenbereich besteht für die Bandenformen keine Abhängigkeit von der Partikelgröße. Experimentelle Beispiele finden sich bei nicht-flüchtigen Proben, die man sowohl spektroskopisch, als auch (elektronen-)mikroskopisch untersuchen kann. Derartige Untersuchungen gibt es unter anderem für Partikel aus Kaliumchlorid, Polymere oder Kohlenstoff [28, 72, 73]. Für N₂O- bzw. CO₂-Partikel wird vermutet, dass die Feinstruktur der Absorptionsbanden durch die Form der Teilchen bestimmt wird [13, 31, 50].

Im folgenden soll der Einfluss der Partikelform auf das Spektrum anhand der elektrostatischen Näherung untersucht werden. Eine ausführliche Beschreibung des Modells ist in Abschnitt 2.2.1 zu finden. Für die Simulation der Spektren werden der makroskopische Brechungsindex und die richtungsabhängige Polarisierbarkeit der Probenkörper verwendet [18]. Dieses Modell bezieht sich auf Ellipsoide mit den drei Halbachsen a , b , c , wobei hier nur die Spezialfälle mit einer oder zwei unabhängigen Halbachsen (Sphäroide) untersucht werden. Wenn die Halbachsen der Beziehung $a > b = c$ folgen handelt es sich um einen prolaten Körper und für den Fall $a = b > c$ liegen oblate Körper vor. Die beiden Grenzfälle $b = c = 0$ und $c = 0$ werden als Nadel und Scheibe bezeichnet. Den Grenzfall der Kugel wird erreicht, wenn alle Halbachsen den selben Wert annehmen. Neben den prolaten, oblaten und kugelförmigen Körpern wurde das Spektrum auch für würfelförmige Proben simuliert. Für die optischen Konstanten von CO₂ wurden die Daten von Roux et al. [68] verwendet.

Die zunächst vorgestellten Spektren beziehen sich auf den idealisierten Fall bei dem nur eine Probengeometrie betrachtet wird. Eine mögliche Verteilung über verschiedene Partikelformen oder Halbachsenverhältnisse verändert die Absorptionsbanden des Spektrums. Ein weiterer Effekt auf das Spektrum kann durch Orientierung der Partikel relativ zum IR-Strahl auftreten. Dies sollte besonders für Partikel auftreten, die stark von der Kugelgeometrie abweichen. Zum Beispiel ist zu erwarten, dass oblate Körper in der Zelle eine horizontale Ausrichtung bevorzugen.

Die einfachste Probengeometrie für die ein Spektrum simuliert wurde ist die Kugel. Aufgrund der isotropen Eigenschaften erscheint im Spektrum von Kugeln, das in Abbildung 19c dargestellt ist, nur eine Absorption mit einem symmetrischen Peak. Zwei Absorptionen werden im Spektrum der anderen Sphäroide beobachtet. Besonders deutlich ist dies an den Spektren von Nadeln und Oblaten zu sehen. Die Absorptionen von zufällig orientierten Oblaten erfolgen bei ω_{LO} und ω_{TO} . Mit zunehmender Dicke einer oblaten Scheibe bei konstantem Durchmesser wird der Abstand zwischen den beiden Absorptionen geringer. So liegt bei einem oblaten Körper mit einem Halbachsenverhältnis von 1:3:3 eine Absorption mit einer Schulter auf der blauen Seite vor (Bild f). Für zufällig orientierte Nadeln liegen auch zwei Absorptionen vor, eine Absorption bei ω_{TO} und eine Absorption rotverschoben zu ω_{LO} (Bild a). Auch hier laufen die beiden Absorptionen aufeinander zu wenn die Dicke der Körper zunimmt. Bild b zeigt einen prolaten Körper mit einem Halbachsenverhältnis von 1:1:3.

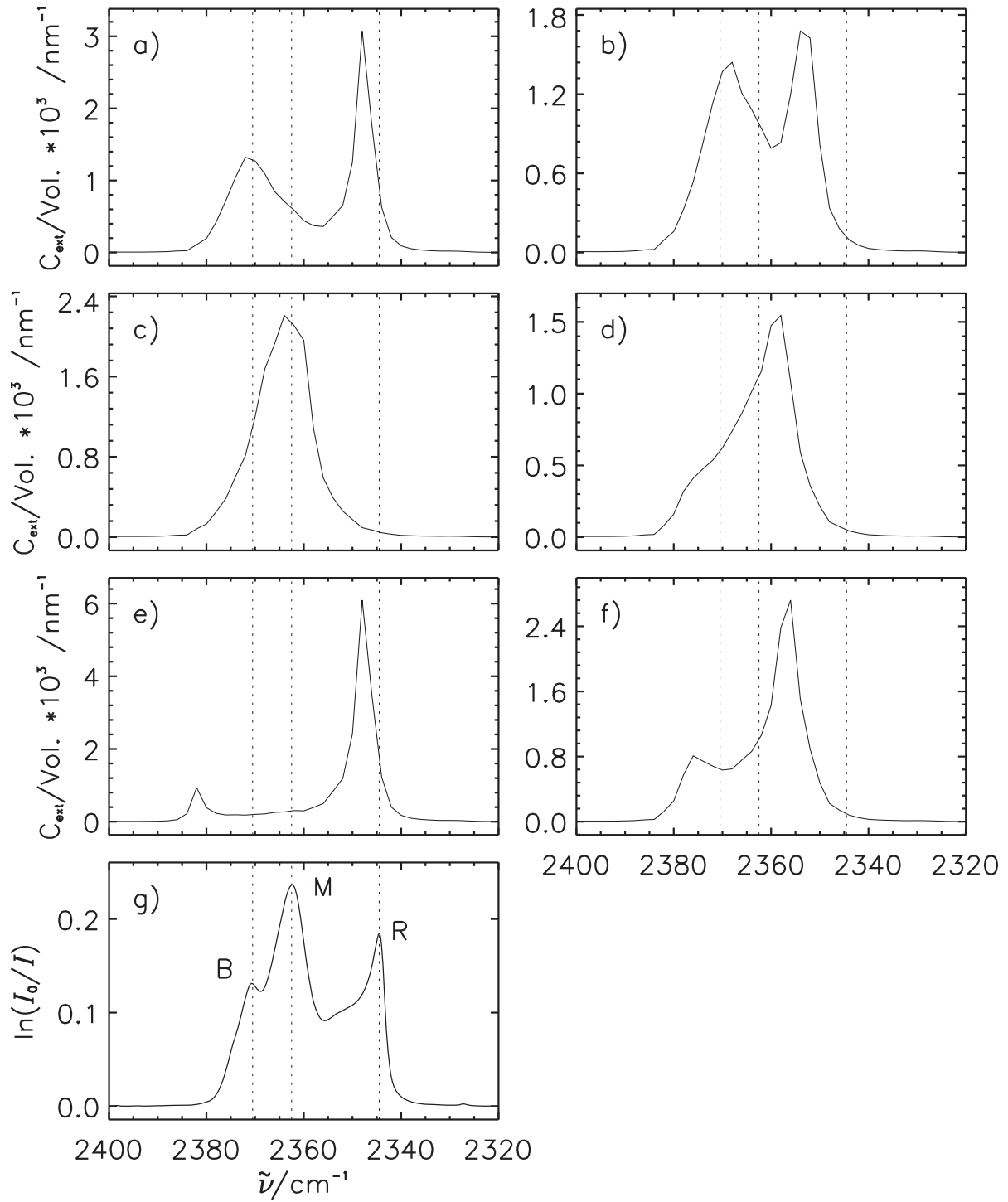


Abbildung 19 Simulierte (a-f) und experimentelle (g) Bandenform der ν_3 -Absorption von CO₂-Partikeln. a) Nadel, b) Nadelförmiger Ellipsoid mit dem Halbachsenverhältnis 3:1:1, c) Kugel, d) Würfel, e) Scheibe, f) Scheibenförmiger Ellipsoid mit dem Halbachsenverhältnis 3:3:1, g) Experiment. Die Simulationen wurden unter Anwendung der elektrostatischen Näherung durchgeführt und es wurde eine zufällige Orientierung der Partikel angenommen. Die Auftragung der simulierten Spektren zeigt den volumenskalierten Extinktions-Querschnitt. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die experimentell ermittelte Position der B-, M- und R-Strukturelemente.

Für würfelförmige Probengeometrien wurde die elektrostatische Näherung nach Fuchs angewandt [30]. Es werden hauptsächlich sechs Absorptionen beobachtet. Bei Würfeln aus festem CO₂ fallen diese Absorptionen allerdings so dicht zusammen, dass ein Peak mit einer abfallenden Flanke auf der blauen Seite resultiert, wie in der Abbildung 19 d zu erkennen ist.

Der Vergleich zwischen den simulierten Spektren für die verschiedensten Probengeometrien (Bilder a-f) mit dem experimentellen Spektrum (Bild g) zeigt keine zufriedenstellende Übereinstimmung für eine Probengeometrie. Dennoch finden sich einige Merkmale des experimentellen Spektrums in den simulierten Spektren wieder. So gleicht der R-Peak den Absorptionen von Nadeln oder Scheiben auf der roten Seite, die bei ω_{TO} erscheinen [18]. Die Verschiebung um etwa 3 cm^{-1} gegenüber dem Experiment liegt vermutlich an Ungenauigkeiten in den verwendeten optischen Konstanten. Diese TO-Absorptionen in den Nadeln und Scheiben resultieren aus der schmalen Ausdehnung an der einen bzw. den beiden Halbachsen. Der Vergleich zwischen den simulierten Absorptionen von Nadeln mit den experimentellen Absorptionen zeigt daneben auch das vermeintliche B-Strukturelement, allerdings fehlt der Hauptpeak (M) in der Simulation von nadelförmigen Probengeometrien. Erstaunlicherweise erscheint der Hauptpeak M an der Stelle, an der Kugeln absorbieren. Werden die Spektren von Kugeln und Nadeln überlagert, kann eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum erhalten werden.

Schon oben wurde der Einfluss von Orientierungseffekten der Partikel auf das Infrarot-Spektrum angesprochen. Mit der vorliegenden Simulation kann dieser Effekt überprüft werden. Durch eine Orientierung der Proben werden die relativen Intensitäten der einzelnen Absorptionen verändert. Für die Nadeln zum Beispiel nimmt die Absorption bei 2348 cm^{-1} (ω_{TO}) mit zunehmender senkrechter Orientierung relativ zum IR-Strahl zu. Bei einer zunehmenden parallelen Ausrichtung nadelförmiger Proben zur IR-Strahlung nimmt die Absorption bei 2371 cm^{-1} zu. Aber es werden keine Verschiebungen der Peakpositionen beobachtet. Ein analoges Verhalten der relativen Intensitäten ist auch für die Oblaten zu beobachten.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass die Simulation bei den weniger intensiven Übergängen $\nu_1 + \nu_3$ und $2\nu_2 + \nu_3$ keinen Einfluss der Partikelform zeigen. Dieses ist im Einklang mit dem Modell der „Übergangsdipol-Übergangsdipol-Kopplung“ die einen quadratischen Zusammenhang zwischen dem Übergangsdipolmoment und den Formeffekten beinhalten (vgl. Abschnitt 2.2.1).

Verteilung von Sphäroiden

Da das experimentelle Spektrum Merkmale sowohl von prolaten Sphäroiden als auch von Kugeln aufweist, soll eine Erklärung für die Form der Absorptionsbande mit möglichst wenig Annahmen gegeben werden. Hierfür wird ein Kugel-Nadel-Modell aufgestellt, in diesem wird eine kontinuierliche Verteilung über verschiedene Kugeln und prolata Sphäroide verwendet. Es wird angenommen, dass die Partikel bis zu einer gewissen Größe die Form einer Kugel einnehmen. Erreicht der Kugelradius diese Grenze, erfolgt weiteres Partikelwachstum durch die Zunahme einer Halbachse und es resultieren prolata Geometrien, die mit zunehmendem Volumen einen höheren Nadelcharakter besitzen. Abbildung 20 zeigt eine Simulation, bei der dieses Modell verwendet wurde. Für die Verteilung über den Kugelradius bzw. den Radius einer volumengleichen Kugel wurde eine Lognormal-Verteilung mit $\sigma=1.6$ und einem mittleren Radius von 32 nm ver-

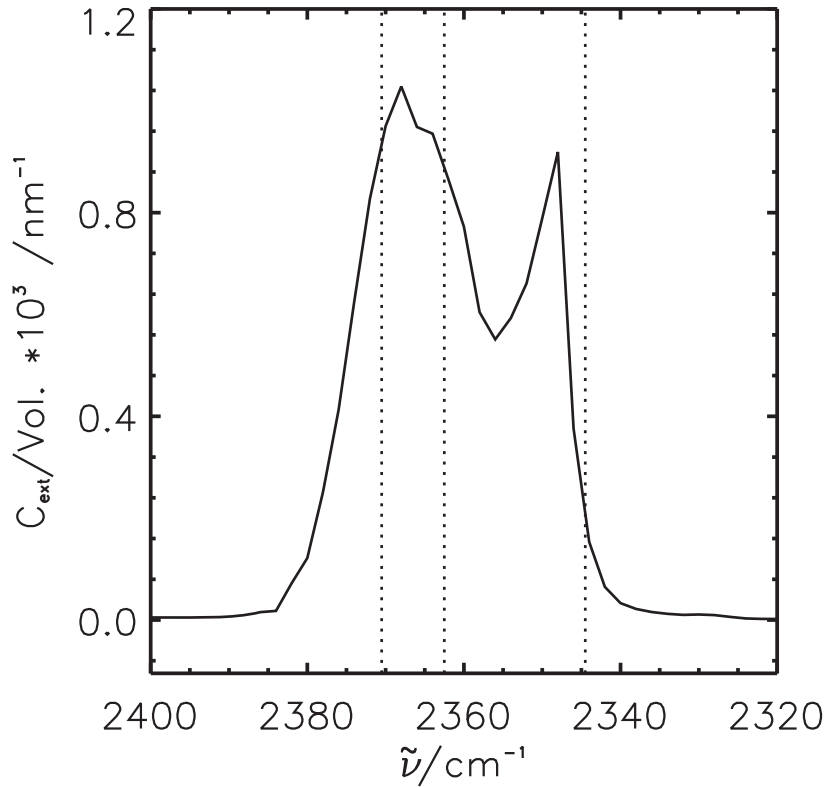


Abbildung 20 Bereich der ν_3 -Absorption im simulierten Spektrum von CO₂-Partikeln aus dem Kugel-Nadel-Modell. Die Partikelgrößen sind entsprechend einer kontinuierlichen Lognormalfunktion ($\sigma=1.6$, $r_0=32$ nm) verteilt. Bis zu einem Kugelradius bzw. Radius einer volumengleichen Kugel von 40 nm liegen die Partikel als Kugeln vor und bei größeren Teilchen resultieren prolate Geometrien, die mit zunehmenden Abstand von diesem Grenzwert einen höheren Nadelcharakter haben. Die drei gestrichelten Linien zeigen die experimentelle Position der B-, M- und R-Absorptionen.

wendet. Für Radien bis 40 nm ¹¹ liegen die Partikel als Kugeln vor. Größere Partikel nehmen eine prolate Form an. Statt einer Kugel mit Radien von 45, 50 oder 55 nm sind Ellipsoide mit zwei Halbachsen von 40 nm und der dritten Halbachse von 57, 78 und 104 nm vorhanden. Dieses Beispiel zeigt, dass das Halbachsenverhältnis a/b mit dem Wachsen der Partikel schnell größer wird als eins.

Das simulierte Spektrum zeigt sowohl eine schlanke Absorption auf der roten Seite, als auch eine breitere Absorption in der Mitte. Allerdings kann nicht wie im experimentellen Spektrum zwischen dem B- und dem M-Strukturelement unterschieden werden. Dennoch deutet die Simulation an, dass hier zwei Strukturelemente vorhanden sind. Weiterhin reagiert die simulierte

¹¹Die hier angegebenen Radien für die Verteilung bzw. für die Grenze zwischen Kugeln und prolaten Körpern sind willkürlich. Da sich die relativen Intensitäten mit der Partikelgröße nicht ändern, ist die durchgeführte Simulation auch für größere oder kleinere Radien gültig. Auf keinen Fall soll damit eine Aussage über die absolute Größe der Partikel gemacht werden.

Bandenform empfindlich gegenüber den Simulationsbedingungen, so haben die geometrische Standardabweichung und der mittlere Radius der Größenverteilung einen starken Einfluss auf die Bandenform. Geringe Änderungen der Parameter σ und r_0 für die Größenverteilung verschieben die Verteilung zwischen den Kugeln und prolaten Körpern. Dieses würde zwanglos die relativ große Abhängigkeit der Bandenform von den experimentellen Bedingungen erklären.

Das Ausbilden des Peaks auf der roten Seite und der Schulter auf der blauen Seite mit zunehmender Beobachtungszeit zeigt das Wachsen der Partikel an. Dieses erklärt die beobachtete Druck- und Zeitabhängigkeit bei N_2O - und CO_2 -Partikeln (Abschnitt 4.3). Zwischen den Partikeln und den Molekülen in der Gasphase besteht ein dynamisches Gleichgewicht (vgl. Gleichung 52). Entsprechend der Kelvin-Gleichung haben kleinere Partikel einen höheren Dampfdruck als größere. Gasphasen-Moleküle hingegen kondensieren vermehrt auf den großen Partikeln („die Großen fressen die Kleinen“). Erfolgt also das Wachsen der Partikel über die Gasphasen-Moleküle, dann handelt es sich um einen diffusions-kontrollierten Prozeß. Die Diffusionskonstante ist entsprechend Gleichung 49 vom Druck abhängig [11],

$$D = \text{konst} * T^{3/2} / p. \quad (49)$$

Liegt also diffusions-kontrolliertes Wachstum vor, dann ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel vom Badgasdruck abhängig. Die Partikel haben in dem vorliegenden Experiment eine Lebens- und Beobachtungsdauer in der Größenordnung von einigen Minuten. Da das Anlagern von Molekülen aus der Gasphase bei den höheren Drücken von 200 und 800 mbar langsamer erfolgt, so bilden sich während der Beobachtungsdauer keine oder nur wenige prolaten Formen aus, die im Spektrum die charakteristischen B- und R-Seitenbanden verursachen.

Trotz der Stimmigkeit des aufgeführten Kugel-Nadel-Modells kann keine eindeutige Aussage über die Partikelgeometrien aus den Absorptionen im IR-Spektrum gemacht werden. Dafür sind zu viele unbekannte Größen vorhanden, über die nur spekuliert werden kann, z.B. ist es fragwürdig, ob ein Molekülkristall mit einer kubischen Kristallstruktur eine Morphologie mit geringerer Symmetrie einnimmt. Idealerweise sollten die Untersuchung der Partikelform durch elektronenmikroskopische Aufnahmen ergänzt werden. Dieses ist aber zur Zeit experimentell nicht möglich¹².

Aus der Untersuchung von nicht-flüchtigen Partikeln ist bekannt, dass diese koagulieren können [18]. Von „ SiO_2 -Rauch“ ist bekannt, dass dieser kugelförmige Partikel enthält, die sich zu Ketten zusammenlagern [74]. Sofern sich CO_2 - bzw. N_2O -Partikel zu einer Art „Perlenkette“ zusammenlagern, könnte dies einen Zylinder bzw. eine Nadel in Hinblick auf die optischen Eigenschaften vortäuschen.

Aus den gemachten Untersuchungen wird deutlich, dass die Partikelmorphologie einen starken Einfluss auf die Form der Absorptionsbanden hat. Bei den Untersuchungen der molekularen Ordnung in den Partikeln (siehe Abschnitt 4.2) und der Partikelgröße (siehe Abschnitt 4.3.1) konnte kein Hinweis gefunden werden, dass diese beiden Parameter auf die Form der Absorptionsbanden eine signifikante Auswirkung haben. Daher ist es plausibel, dass die beobachtete Form der Absorptionsbande aus der Partikelgeometrie resultiert. Dennoch bleibt offen, ob das vorgestellte Kugel-Nadel-Modell die Wirklichkeit beschreibt oder ob andere Partikelmorphologien ausgebildet werden.

¹²Es bleibt auch offen, ob eine elektronenmikroskopische Aufnahme von CO_2 - oder N_2O -Partikeln überhaupt möglich ist, oder ob die Probe bei der Untersuchung mit einem Elektronenstrahl zu stark erwärmt wird.

Das Kugel-Nadel-Modell erklärt zwar plausibel die Zusammensetzung des Spektrums unter der Anwendung möglichst wenig Annahmen. Dennoch ist es nicht endgültig bewiesen.

4.4 N₂O-Partikel zwischen 78 K und 109 K

In dem Temperaturbereich von 78 bis 109 K wurde die Kondensation und das zeitliche Verhalten von N₂O-Partikeln untersucht. Mit steigender Badgastemperatur wird im Spektrum Monomer sichtbar und schließlich dominant. Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs liegen überwiegend Partikel vor, bei 109 K hingegen ist die Übersättigung in der Zelle durch das Injizieren einer Probe von 1% N₂O in Helium für die Partikelbildung zu gering, so dass nur Monomer vorhanden ist. In Abbildung 21 ist das Spektrum im Bereich des ν_3 -Schwingungsüberganges dargestellt. Neben den Absorptionen von Partikeln sind die Absorptionen von Monomeren zu erkennen. Die jeweilige Menge dieser beiden N₂O-Formen ist abhängig von der Temperatur und von der Zeit nach dem Probeneintrag. Die Absorptionen der Partikel zeigen die charakteristische BMR-Bandenform und das Monomer ist durch die Rotations-Schwingungsübergänge, die den P- und den R-Zweig bilden, zu erkennen. Obwohl sich die Absorptionen von Partikel und Monomer überlagern, können die jeweiligen quantitativen Anteile aus dem Spektrum erhalten werden. Hierzu werden die integrierten Absorbanzen der Monomere und der Partikel bestimmt. Für die Integration der Partikel-Absorptionen wurde in den Spektren die Absorptionen des Monomers durch Subtraktion eines reinen Monomerspektrums eliminiert. Der quantitative Anteil des Monomers wurde über die Integration der P-Zweig-Absorptionen bestimmt, dieser Wert wurde auf die Gesamtabsozanz hochgerechnet. Hierbei wurde berücksichtigt, dass die integrale Absorbanz des R-Zweiges größer ist als die des P-Zweiges.

In Abbildung 22 sind die integrierten Absorbanzen für Monomer und Partikel bei sechs verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Im Prinzip lässt sich das zeitliche Verhalten der Monomer- und der Partikelkonzentration durch ein kinetisches Gleichungssystem beschreiben [12]. Im folgenden sollen die einzelnen Prozesse diskutiert werden, die das Verhalten der Konzentrationen erklären. Die Bildung eines Partikels aus mehreren Monomeren wird als Nukleation bezeichnet,



Dieser Vorgang läuft so schnell ab, dass er in dem vorliegenden Experiment nicht beobachtet werden kann. Die Menge der beobachteten Partikeln zeigt eine zeitliche Abnahme, die durch verschiedene Prozesse bedingt wird. Der Abnahmekurve hat etwa eine exponentielle Form. Die Beobachtung der Partikel bei 79 K erstreckt sich über eine Zeit von etwa vier Minuten. Bewegt sich ein Partikel aus dem Lichtweg, so wird es nicht mehr nachgewiesen. Als endgültige, physikalische Senke für diese Teilchen ist die kalte Wand anzusehen,



Die Bewegung resultiert durch Diffusion oder Konvektion der Partikel oder durch die Schwerkraft (Sedimentation). Eine weitere Möglichkeit für eine Abnahme der Partikel besteht in dem Abdampfen einzelner Moleküle, da N₂O auch bei 79 K noch als flüchtige Substanz anzusehen

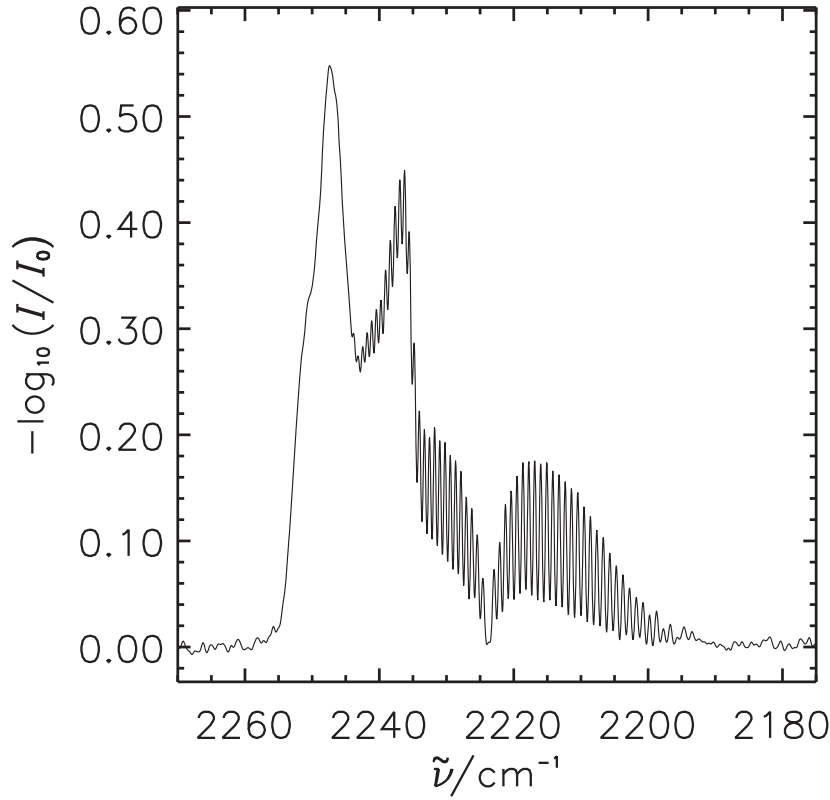


Abbildung 21 Bereich des ν_3 -Schwingungsüberganges von N_2O . Neben N_2O -Partikeln sind auch Monomere vorhanden. Die Temperatur beträgt 103 K (Dampfdruck N_2O : 3.5×10^{-3} mbar [63]) und das Spektrum wurde 4 s nach dem Einbringen einer Probe von 1 % N_2O in Helium aufgenommen. Die N_2O -Partikel zeigen die charakteristische Bandenform und das Monomer ist durch die Rotations-Schwingungsübergänge des P- und des R-Zweiges zu erkennen. Der reine Schwingungsübergang des Monomeres liegt bei 2223.5 cm^{-1} [57].

ist ¹³,



Die Rückreaktion entspricht der Kondensation von Gasphasen-Molekülen auf einem Partikel und ist ebenso möglich. Diese Verdampfungs- und Kondensationsprozesse sind in den Messungen bei 86 und 95 K in Abbildung 22 zu erkennen. So kommt es zu Beginn der Messungen durch Verdampfen zu einer stärkeren Abnahme der Partikel, die zu einer Zunahme des Monomeres führt. Die Sättigung der Gasphase an Monomer ist durch ein Plateau zu erkennen, mit dem eine reduzierte Abnahme der Partikelkonzentration einher geht. Das Monomer zeigt ebenso wie die Partikel eine zeitliche Abnahme. Bei Temperaturen von 107 und 109 K ist fast nur noch eine

¹³Der Dampfdruck von N_2O beträgt bei 79.0 K $5.0 \cdot 10^{-7}$ mbar [63] ist aber für kleine Partikel aufgrund der Kelvin-Gleichung höher.

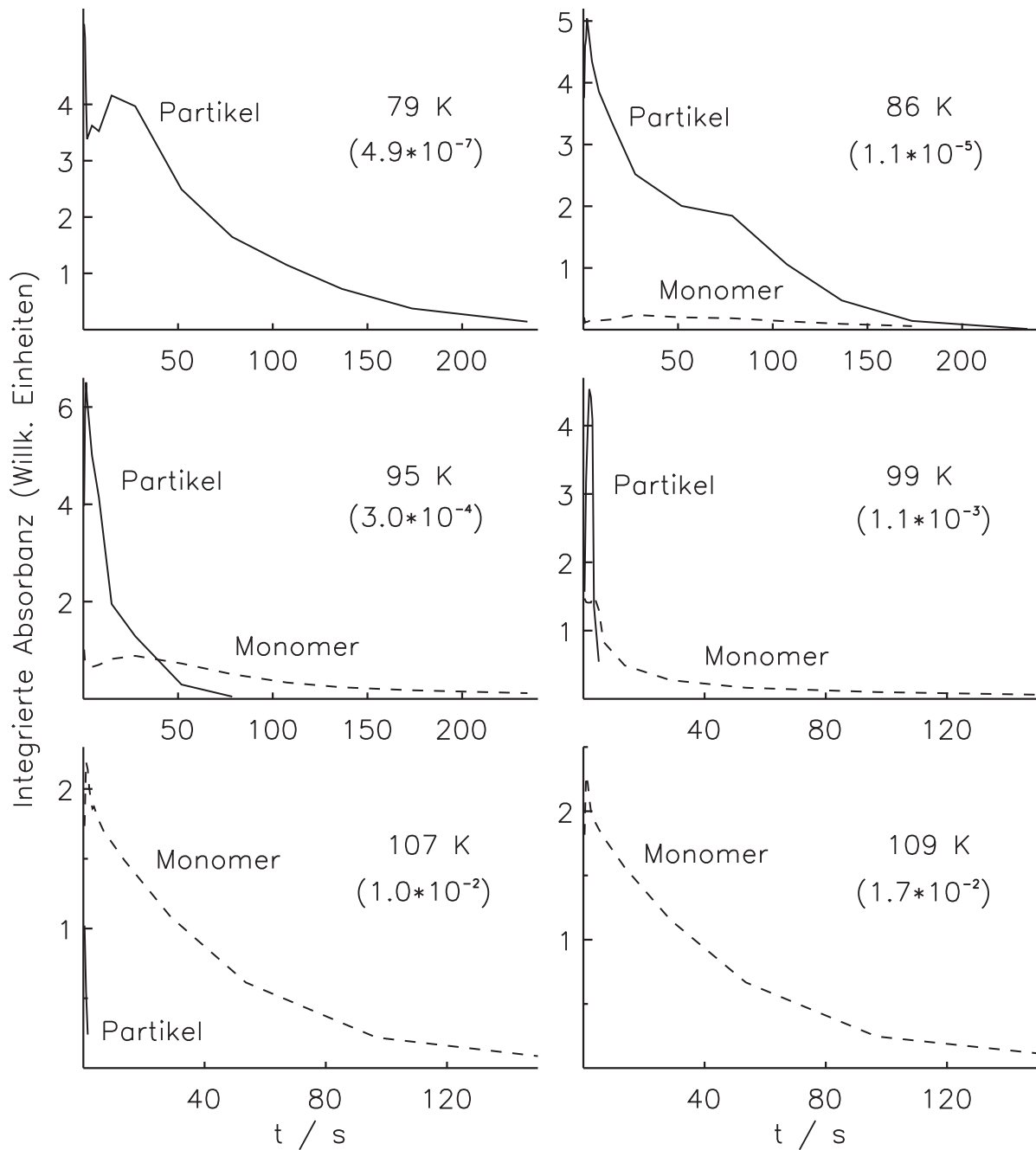


Abbildung 22 Zeitliches Verhalten der Konzentrationen von N₂O-Partikeln und N₂O-Monomer in Abhängigkeit von der Temperatur. Dargestellt sind die integrierten Absorbanzen von N₂O-Partikeln und N₂O-Monomere bei 79, 86, 95, 99, 107 und 109 K. Die Messungen wurden durch das Einbringen von 1% N₂O in Helium in das temperierte Badgas (p=60 mbar) gestartet. Die Zahlen in den Klammern geben den Dampfdruck des festen N₂O's bei der entsprechenden Temperatur an (in [mbar]) [63, 75].

Abnahme der Monomerkonzentration zu sehen. Diese folgt aus der Diffusion oder Konvektion der Moleküle. Aufgrund des Massenunterschiedes zwischen einem Monomer und einem Partikel aus $\sim 10^8$ Molekülen erfolgt die Diffusion der Gasphasen-Moleküle schneller als die Diffusion der Partikel (vgl. Ref. [13]). Trifft das Monomer auf die 78 K kalte Zellwand¹⁴, dann bleibt es dort haften



und ist für das Experiment verloren.

Es bleibt festzuhalten, dass schon geringe Temperaturerhöhungen ausgehend von 78 K ausreichen, um N₂O-Partikel zu verdampfen und damit eine entsprechende Menge an Monomer zu erzeugen. Sowohl die Partikel als auch das Monomer zeigen zeitliche Konzentrationsabnahmen und können je nach Bedingungen einige Minuten beobachtet werden.

4.5 N₂O-Partikel zwischen 4 und 80 K

Bei Verwendung von flüssigem Helium als Kühlmedium können Temperaturen bis 4.2 K erreicht werden. Bei einer tieferen Badgas-Temperatur erfährt die Probe eine größere Abkühlrate und es bilden sich mehr kleinere Partikel. Bei Temperaturen deutlich unter 80 K sind die N₂O-Partikel als nicht-flüchtige Substanzen zu betrachten. Da kleinere Partikel eine höhere spezifische Oberfläche haben, ist zu erwarten, dass im Spektrum den Oberflächenphänomenen eine zunehmende Bedeutung bekommen. Neben der höheren spezifischen Oberfläche haben die Partikel bei tieferen Temperaturen vermutlich einen stärkeren amorphen Charakter.

Die im folgenden diskutierten Spektren entstanden im Rahmen einer Zusammenarbeit mit Dr. Sigurd Bauerecker. Die Messungen wurden im Januar 2001 (Messungen #1) und im Juni 2001 (Messungen #2) bei GKSS in Gesthaacht aufgenommen. Tabelle 6 gibt einen Überblick über die verschiedenen Messungen mit Flüssig-Helium-Kühlung. Sofern es nicht anders vermerkt ist, wurde die Teilchenzahldichte des Badgases im Rahmen der Einstellmöglichkeiten konstant gehalten,

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = \text{konst.} \quad (54)$$

Als Bezugspunkt wurde ein Zelldruck von 200 mbar bei 78 K gewählt. Dieses entspricht der Gasdichte von 30.8 mmol/l bzw. einem Molvolumen von 32 l/mol.

4.5.1 Messungen mit 1000 ppm N₂O

Sowohl bei den #1-Messungen als auch bei den #2-Messungen wurden aus einer Probe von 1000 ppm N₂O in Helium Partikel bei Badgastemperaturen zwischen 4 und 80 K erzeugt. Ein Vergleich der beiden Messserien dient der Prüfung der Reproduzierbarkeit. So kann der Einfluss der leicht geänderten Messbedingungen, die in Tabelle 6 aufgeführt sind, extrahiert werden.

Die ν_3 -Bande zeigt aufgrund des starken Einflusses der Partikel-Formeffekte eine komplexe und schwer zu interpretierende Bandenform (vgl. Abschnitt 4.3.2). Die beiden Kombinationsbanden

¹⁴Die Einstellung der Badgastemperatur erfolgt über Heizungen, die an dem inneren Zylinder angebracht sind. Demgegenüber ist die äußere Wand der Zelle aufgrund des thermischen Kontaktes mit flüssigem Stickstoff auf 78 K temperiert (vgl. auch Abschnitt 3).

Tabelle 6 Vergleich der Messungen mit Flüssighelium-Kühlung, die bei GKSS/ Geesthacht im Januar (Messungen #1) sowie im Juni 2001 (Messungen #2) durchgeführt wurden.

	Messungen #1	Messungen #2
Spektrometer	Nicolet Magna-550	Nicolet Magna-550
Detektor	InSb	MCT/A
Quelle	Globar	Globar
Strahlteiler	KBr	KBr
Optischer Weg/ m	15	20
Spektralbereich/ cm ⁻¹	5000–2000	5000–1000
N ₂ O-Konzentrationen/ ppm	1060, 9.5, 1.0	1060, 97
Probeneintrag	gepulst	gepulst
Badgastemperatur /K	4–80	4–80
Einlassrohr (Edelstahl)	Innen-Ø 9 mm	Innen-Ø 5 mm
Probenvordruck/ bar	3	2
Pulsvolumen/ ml	100	100
lfd. Nummer der Msg.	01–21	22–46

$\nu_1 + \nu_3$ und $2\nu_2 + \nu_3$ zeigen in den Simulationen keine Formeffekte, daher kann davon ausgegangen werden, dass die Formeffekte bei den schwächeren Banden nicht auftreten. Zunächst werden die Banden $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_2$ und ν_3 des Isotopomers $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ untersucht. Von besonderem Interesse ist die molekulare Ordnung der Partikel bei den verschiedenen Temperaturen. In Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, dass die Partikel bei 78 K kristallin sind.

Wie schon in Abschnitt 4.2 erläutert, werden die Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden als Indikator für den Ordnungszustand der Partikel verwendet. Abbildung 23 vergleicht die Bande des Schwingungsüberganges $2\nu_1$ in N₂O-Partikeln bei 80 und 8 K Badgastemperatur. Die Halbwertsbreiten (FWHM) bei diesen Messungen, sind durch die doppelköpfigen Pfeile dargestellt. Bei der 8 K-Messung sind im Spektrum neben dem Haupt-Partikelpeak, der als C-Peak bezeichnet wird, noch weitere Absorptionen auf der roten Seite, die als S-Peaks bezeichnet werden [6], zu sehen. Eine ausführliche Diskussion der C- und S-Peaks ist im übernächsten Abschnitt zu finden. Der Vergleich zwischen den $2\nu_1$ -Banden bei 8 K- und der 80 K-Messung zeigt deutlich, dass die C-Peaks mit abnehmender Badgastemperatur eine größere Halbwertsbreite einnehmen. In Abbildung 22 sind die Bandenmaxima, die bei den beiden Messungen beobachtet wurden, durch vertikale, gestrichelte Linien angedeutet. Deutlich zu erkennen ist, dass die Bandenposition bei tieferen Badgastemperaturen eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen erfährt.

Dieser Zusammenhang zwischen den Halbwertsbreiten bzw. den Positionen der Schwingungsbande und der Badgastemperatur ist auch bei anderen Übergängen zu beobachten. Die Abbildungen 24a und b stellen die Halbwertsbreiten der C-Absorptionen für die Übergänge $2\nu_2$, $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$

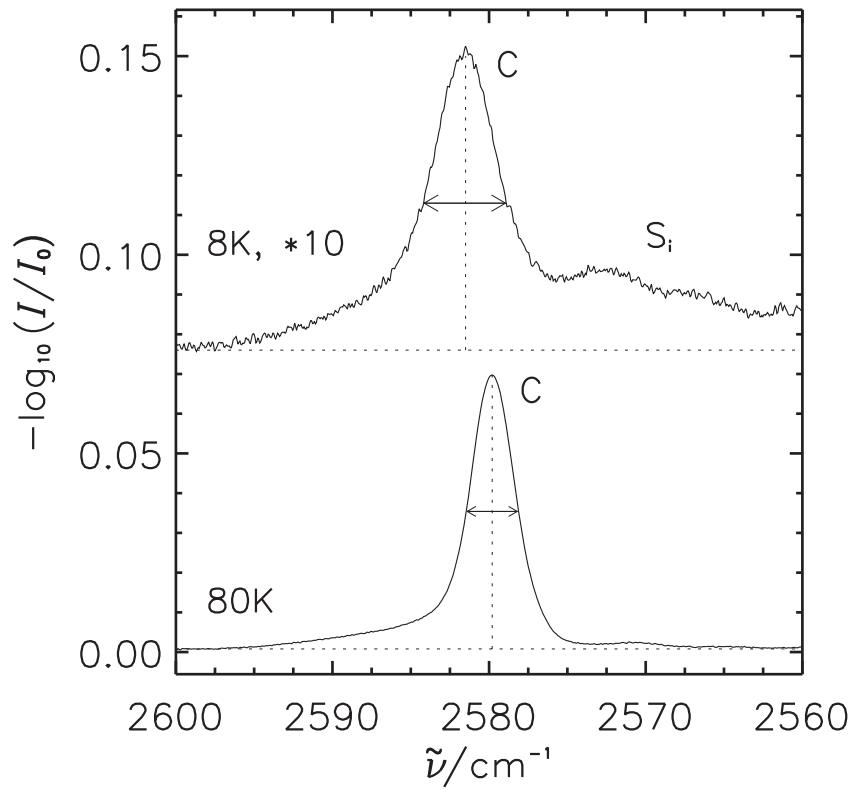


Abbildung 23 Bande des Schwingungsüberganges $2\nu_1$ in N_2O -Partikeln bei 80 bzw. 8 K Badgastemperaturen. In dem 8 K-Spektrum, welches entlang der Y-Achse verschoben und mit einem Faktor 10 multipliziert wurde, erscheinen neben dem C-Peak noch sogenannte S-Peaks. Die vertikale, gestrichelte Linie deutet die Position der C-Bande an und die doppelköpfigen Pfeile zeigen deren Halbwertsbreite (FWHM). Die Zunahme der Halbwertsbreite mit abnehmender Temperatur sowie eine Verschiebung der Bandenposition ist zu erkennen. Die unsymmetrische Bandenform in dem 80 K-Spektrum wird vermutlich durch „Reflektionseffekte“ hervorgerufen [61].

und ν_3 von $^{14}N^{15}N^{16}O$ in $^{14}N^{14}N^{16}O$ zusammen. Die Abbildungen 24c und d zeigen die entsprechenden Positionen der Bandenmaxima. Die Grafiken a und c beziehen sich auf die Messungen #1 und die Darstellungen b und d stammen aus den Messungen #2. Bei allen untersuchten Banden zeigt der C-Peak mit abnehmender Badgastemperatur eine Zunahme der Halbwertsbreite. Dies deutet auf die vermehrte Bildung von Fehlstellen im Kristallgitter hin. Die Zunahme der Halbwertsbreiten mit abnehmender Badgastemperatur erfolgt nicht-linear und ist besonders ausgeprägt bei den Temperaturen unter etwa 30 K. Halbwertsbreiten der Schwingungsübergänge in N_2O -Clustern, die in einer adiabatischen Expansion erzeugt wurden, sind von Gauthier dokumentiert worden [76].

Es ist bekannt, dass die Absorptionen von amorphen Filmen deutlich größere Halbwertsbreiten aufweisen, als von kristallinen Filmen. Eine typische Breite, die im amorphen Zustand zu beobachten ist, beträgt 12 cm^{-1} [24,27]. Abgesehen von der ν_3 -Bande, die eine Bandenverbreite-

rung aufgrund von Formeffekten zeigt, wurde an keiner anderen beobachteten Bande eine derart große Halbwertsbreite beobachtet. Daher ist davon auszugehen, dass die Partikel überwiegend kristallin sind.

Der Vergleich zwischen den in Geesthacht durchgeführten Messungen zeigt, dass unterhalb von 50 K die Banden der #2-Messungen um etwa 1 cm⁻¹ breiter sind. Der kleinere Innendurchmesser des Einlassrohres, der von 9 mm bei den #1-Messungen auf 5 mm bei den #2-Messungen reduziert ist, bewirkt ein schnelleres Einbringen der Probe. Dadurch erfolgt eine schnellere Abkühlung, die vermutlich in einem höheren Anteil des amorphen Charakters resultiert. Dieses zeigt sich im Spektrum an den etwas größeren Halbwertsbreiten.

Der Einfluss der Temperatur auf die Bandenpositionen

Neben den Halbwertsbreiten zeigt die Abbildungen 24 (c + d) die relativen Positionen der Absorptionsmaxima, die aus den Messungen mit Flüssighelium-Kühlung erhalten wurden. Abgesehen von dem ν_1 - und dem $2\nu_2$ -Übergang, bei denen keine eindeutige Temperaturabhängigkeit der Peakpositionen festgestellt wurden, zeigen die übrigen Banden eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen mit abnehmender Badgastemperatur. Tendenziell nimmt diese Abhängigkeit bei den höherfrequenten Übergängen zu, und die größte beobachtete Verschiebung zeigt die Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_3$. Um weitere Informationen über die Verschiebung dieses Überganges in den Partikelspektren zu erhalten, wurden in Göttingen Messungen zwischen 78 und 120 K Badgastemperatur durchgeführt. Abbildung 25 fasst die beobachteten Wellenzahlen der $\nu_1 + \nu_3$ -Bande in Abhängigkeit von der Badgastemperatur zusammen. Die Auftragung enthält neben den 100 und 1000 ppm Messungen aus Geesthacht auch die Messungen, die in Göttingen durchgeführt wurden. Die mit „PCP2“ gekennzeichneten Messungen wurden im Rahmen des Abteilungsversuches des Fortgeschrittenen Praktikums für Physikalische Chemie zusammen mit den Praktikanten Matthias Hollerbach und Arne Ringe durchgeführt. Hierbei handelt es sich um N₂O-Proben von 0,2, 1,0 und 5,0 % (2000, 10 000 und 50 000 ppm) in Helium. Es konnte keine Abhängigkeit der Bandenposition von der verwendeten Probenkonzentration festgestellt werden.

In der Literatur finden sich Hinweise auf temperaturabhängige Bandenpositionen der N₂O-Molekülschwingungen im Festkörper [77]. Olijnyk *et al.* berichten aus Raman-Messungen von einer Temperaturabhängigkeit der ν_3 - und der ν_1 -Bande von $\sim -0,02$ cm⁻¹/K, allerdings liegt die verwendete Auflösung bei ihrer Arbeit bei 2 cm⁻¹ und damit in der Größenordnung der erwarteten Verschiebung über einen Temperaturbereich von etwa 100 K.

Die Librationsschwingungen im N₂O-Kristall sind stärker von der Temperatur abhängig und zeigen mit Proportionalitätskonstanten von $-0,07$ cm⁻¹/K bis $-0,11$ cm⁻¹/K eine Blauverschiebung mit fallender Temperatur [77]. Da intermolekulare Schwingungen mit abnehmender Packungsdichte verschwinden, reagieren sie empfindlicher auf Druck- und Temperaturänderungen als intramolekulare Schwingungen. Prinzipiell kann eine Temperaturabhängigkeit der Absorptionsfrequenzen im Festkörper in einen expliziten temperaturabhängigen und einen impliziten druckabhängigen Term aufgespalten werden,

$$\left(\frac{d\nu_j}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial\nu_j}{\partial T}\right)_V - \alpha_p B_T \left(\frac{d\nu_j}{dp}\right)_T. \quad (55)$$

Der Koeffizient α_p gibt die thermische Volumenausdehnung an, und B_T stellt das isotherme Festkörpermodul dar ($B_T = (\frac{\delta p}{\delta V/V})_T$). Der explizite Term enthält eine direkte Temperatu-

abhängigkeit der Schwingungsfrequenz. Für den betrachteten Schwingungsübergang $\nu_1 + \nu_3$ in N_2O -Partikeln kann angenommen werden, dass dieser Term sehr klein ist und vernachlässigt werden kann. Dieses ist der Fall, da davon auszugehen ist, dass die Bindungslängen in den Molekülen (und damit auch die Schwingungsfrequenzen) sich kaum mit der Temperatur ändern [78]. Diese Aussage ist nicht mehr gültig für intermolekulare Schwingungen.

Der indirekte Einfluss der Temperatur ist an dem impliziten Term von Gleichung 55 zu erkennen, durch eine Temperaturerhöhung wird auch das Festkörpervolumen vergrößert. Im Gedankenexperiment kann ausgehend vom Molekulkristall mit einer schrittweisen Vergrößerung der intermolekularen Abstände schließlich die Gasphase erreicht werden. Dieser Temperatureffekt ist bei N_2O so ausgeprägt, da es sich hier um einen Molekulkristall mit relativ schwachen intermolekularen Wechselwirkungen handelt.

Der implizite Term leitet sich von dem Grüneisen-Parameter¹⁵ γ ab,

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial \ln V} = \frac{1}{\nu_i} B_T \left(\frac{d\nu_i}{dp} \right). \quad (56)$$

Dieser wird verwendet um die Druckabhängigkeit von Schwingungsübergängen im Festkörper zu beschreiben. Für N_2O werden die Grüneisen-Parameter der Schwingungen $2\nu_2$, ν_1 und ν_3 mit 6×10^{-3} , 2.8×10^{-3} bzw. 2.2×10^{-2} angegeben [77]. Es ist wahrscheinlich, dass die Positionen der Banden im Nahen IR also mit größeren Wellenzahlen stärker von der Temperatur abhängen.

An N_2O -Clustern aus einer adiabatischen Expansion von N_2O/Ar -Proben wurden ebenfalls Verschiebungen der Bandenpositionen beobachtet [76]. Dieses wird von Gauthier durch die verschiedenen Clustergrößen erklärt. Die fehlende Konzentrationsabhängigkeit der Partikelposition spricht jedoch nicht für einen Größeneffekt. Eine ausführlichere Diskussion dieses Effekts, der von der Badgastemperatur hervorgerufen wird, ist in Abschnitt 4.5.6 beim Vergleich mit den *Ragout-Jet*-Messungen zu finden.

Auch an anderen Molekulkristallen kann unter Umständen eine Temperaturabhängigkeit von Bandenpositionen beobachtet werden. So ist in Wasser-Eis die OH-Streckschwingung stark von der Temperatur abhängig. Hier scheint ein linearer Zusammenhang mit einer Steigung von $0.23 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ vorzuliegen [79]. Bei dem Eis-Molekulkristall kommt es mit steigender Temperatur zu einer stärkeren Bandenverschiebung als im festen N_2O . Weiterhin ist die Richtung entgegengesetzt zu derjenigen die im N_2O beobachtet wird. Dieses Verhalten von Wasser-Eis wird von Sivakumar und anderen auf die Volumenausdehnung des Festkörpers und die damit einhergehende Änderung der Molekülabstände zurückgeführt [80]. Es sei aber erwähnt, dass Wasser-Eis sich aufgrund starker „Kopplungen“ und „Protonen-Unordnung“ des Gitters in den spektroskopischen Eigenschaften deutlich von kristallinem N_2O unterscheidet (vgl. Kapitel 5.1). In diesem Abschnitt wurde die (Badgas-)Temperaturabhängigkeit der Bandenpositionen im Spektrum von N_2O -Partikeln diskutiert. In Abschnitt 4.5.6 wird im Zusammenhang mit den *Ragout-Jet* Messungen untersucht, inwieweit die Position der $\nu_1 + \nu_3$ -Bande als Sensor für die Temperatur von Teilchen verwendet werden kann.

¹⁵ Eduard Grüneisen (1877-1949), Professor in Marburg.

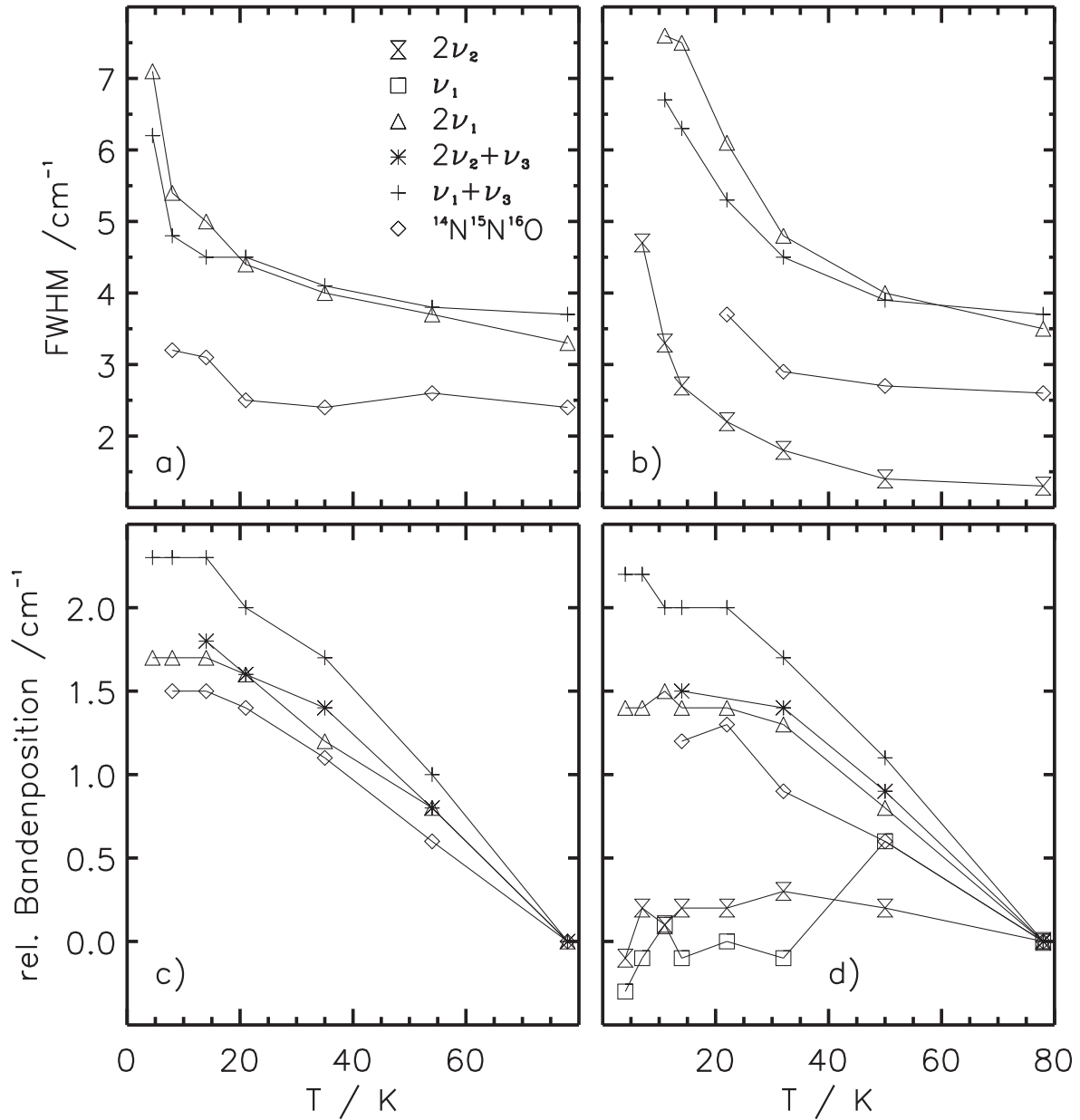


Abbildung 24 Abhängigkeit der Halbwertsbreiten (Grafik a und b) und der Positionen der Bandenmaxima (Grafik c und d) von N₂O-Partikeln von der Badgastemperatur. Die linke Seite beinhaltet die Werte aus den #1-Messungen, demgegenüber stehen auf der rechten Seite die Daten aus den #2-Messungen. Die Bandenpositionen sind als Verschiebungen relativ zur Messung bei Flüssig-Stickstoff-Temperatur aufgetragen. Verwendet wurde jeweils die Halbwertsbreite und Position des Maxima der C-Bande. Die Bezeichnung „ $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ “ bezieht sich auf die ν_3 -Schwingung dieses Isotopomers, das in natürlicher Häufigkeit vorliegt. Die 78 K-Bezugspunkte für die Partikelabsorptionen in cm^{-1} sind: $2\nu_2$ (1165.2), ν_1 (1296.2), $2\nu_1$ (2579.8), $\nu_1 + \nu_3$ (3507.8), $2\nu_2 + \nu_3$ (3379.1), ν_3 $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ in $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ (2195.1). Ein positiver Wert entspricht einer Blau-Verschiebung und ein negativer Wert einer Rot-Verschiebung. Geringfügige Abweichungen zu Tabelle 4 sind möglich, da die Wellenzahlen dort auf 0.5 cm^{-1} gerundet sind.

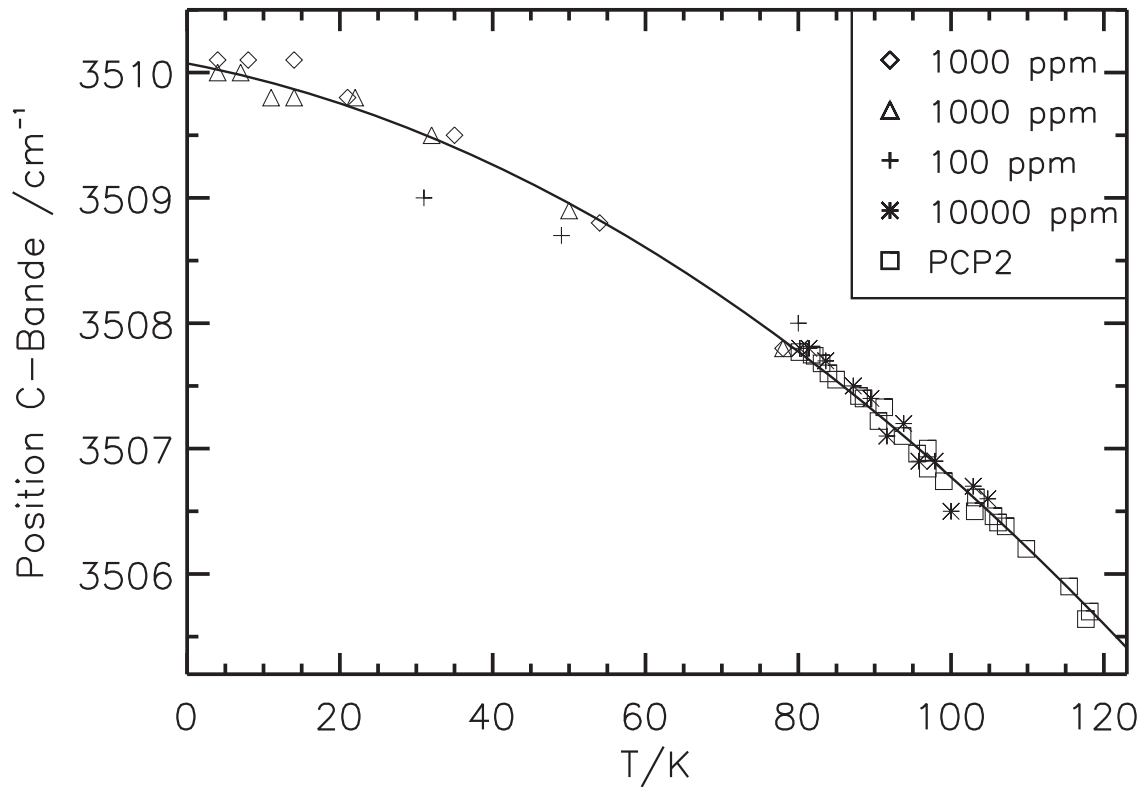


Abbildung 25 Temperaturabhängigkeit der Position der $\nu_1 + \nu_3$ -Bande bei N_2O -Partikeln, die aus Proben verschiedener Konzentrationen erzeugt wurden. Die 1000 ppm und 100 ppm Messungen stammen aus den #1- und #2-Messungen in Geesthacht. Die 10 000 ppm Daten wurden in Göttingen aufgenommen. Die mit „PCP2“ gekennzeichneten Daten beinhalten Messungen im Rahmen des PCP2-Abteilungsversuches mit 0.2, 1.0 und 5.0 % N_2O in Helium. Die Funktion für die Linie wurde aus der Anpassung eines quadratischen Polynomes erhalten (Gleichung 61).

Die ν_3 -Bande von N₂O-Partikeln

Die Abbildungen 26 und 27 zeigen die ν_3 -Bande bei verschiedenen Badgastemperaturen zwischen 4 und 80 K aus den #1- und #2-Messungen. Die Bandenform bei der 78 bzw. 80 K Messungen zeigt die in Kapitel 4.3.2 diskutierte BMR-Struktur, die wahrscheinlich aus einer nadelförmigen Form der kristallinen Teilchen resultiert. Bei etwas geringerer Badgastemperatur geht zuerst die Schulter auf der blauen Seite (B-Element) verloren, aber das M- und das R-Strukturelement sind noch stark ausgeprägt. Bei weiterer Temperaturerniedrigung werden auch diese beiden Elemente nicht mehr aufgelöst und die relativen Intensitäten verändern sich. Daneben nimmt die Absorption auf der roten Seite außerhalb des LO-TO-Bereiches mit abnehmender Temperatur deutlich zu. Absorptionen außerhalb des LO-TO-Bereiches, der aus dem kristallinen Festkörper resultiert, sind deutliche Hinweise auf amorphe Strukturen oder auf die höhere spezifische Oberfläche in den Partikeln.

Der Vergleich zwischen den Spektren aus den beiden Messserien zeigt eine qualitative Übereinstimmung. Allerdings hat die Bandenform des ν_3 -Überganges, die im Juni beobachtet wurde, eine geringer ausgeprägte Feinstruktur unterhalb von 50 K. So sind bei dem 4.5 K-Spektrum, das im Januar aufgenommen wurde, noch einige Schultern und Erhebungen zu erkennen. Das Spektrum bei der entsprechenden Temperatur, das im Juni aufgenommen wurde, zeigt hingegen fast keine Feinstrukturen der Banden mehr. Die Unterschiede in den Spektren der beiden Messserien sind auf die leicht veränderten Versuchsbedingungen, die in Tabelle 6 aufgeführt sind, zurückzuführen. So ist offensichtlich, dass die Partikel, die bei den #2-Messungen erzeugt wurden, einen höheren amorphen Charakter haben.

Wie schon angesprochen, ist eine Interpretation der einzelnen Strukturen, die an dieser Banden beobachtet werden schwierig. Dieses gilt sowohl für die BMR-Strukturelemente als auch für die Strukturen, die bei den tieferen Temperaturen im Spektrum erscheinen. Wie in Abschnitt 2.2.1 gezeigt wurde, ist dies der Fall, weil starke Übergangsdipol-Übergangsdipol-Kopplungen auftreten. Daher reagiert die Bandenstruktur empfindlich auf die molekulare Ordnung und die Form der Partikel. Das Verschwinden der BMR-Struktur im Bereich zwischen 80 und etwa 30 K zeigt vermutlich, dass die Formen, die sich bei 80 K ausbilden mit abnehmender Temperatur nicht mehr ausgebildet werden. Eventuell resultieren die Partikelformen bei den tieferen Temperaturen aus einem zufälligen Prozess, also derart, dass alle aufeinandertreffenden Moleküle zusammenbleiben und ein Partikel mit einer fraktalen Geometrie bilden [81]. Dies hängt aber davon ab, ob bei den Versuchsbedingungen zuerst die Gasphasenmoleküle abgekühlt werden und dann Nukleation einsetzt, oder ob die Nukleation schon während der Abkühlung einsetzt. Oder die Partikel sind so klein, dass die Form keine Auswirkungen auf das Spektrum hat. Vielmehr werden wie schon vorher angesprochen die Eigenschaften von Teilchen im unteren Nanometer-Bereich durch die Oberfläche vorgegeben. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass mit abnehmender Badgastemperatur auch die Größe der Partikel reduziert wird; dieses kann nicht alleine aus der Bandenform der ν_3 -Bande gefolgert werden. Letztendlich bleibt festzuhalten, dass die Ursache der vorliegenden Bandenformen bei Temperaturen unter 80 K zum Teil unklar bleiben. Allerdings deuten die Absorptionen, die auf der roten Seite relativ zu der TO-Mode erscheinen, auf eine amorphe Anordnung der Moleküle, z.B. durch zunehmende Oberfläche, hin.

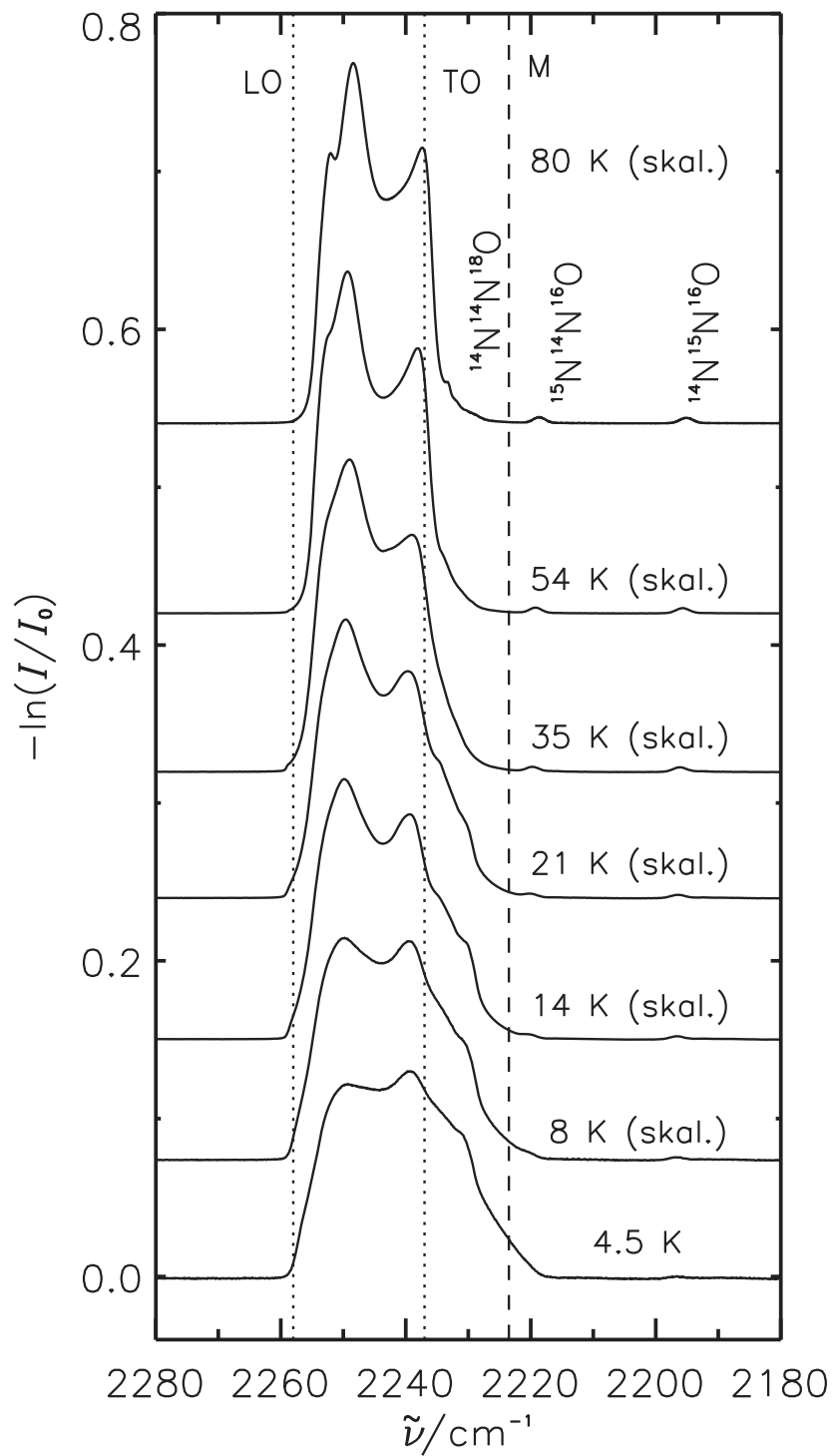


Abbildung 26 Bereich der ν_3 -Bande von N_2O -Partikeln, die zwischen 4 und 80 K erzeugt wurden (Messungen #1 bei GKSS, 1000 ppm N_2O). LO: Longitudinal-optische Mode, TO: Transversal-optische Mode, M: Position des Monomerüberganges.

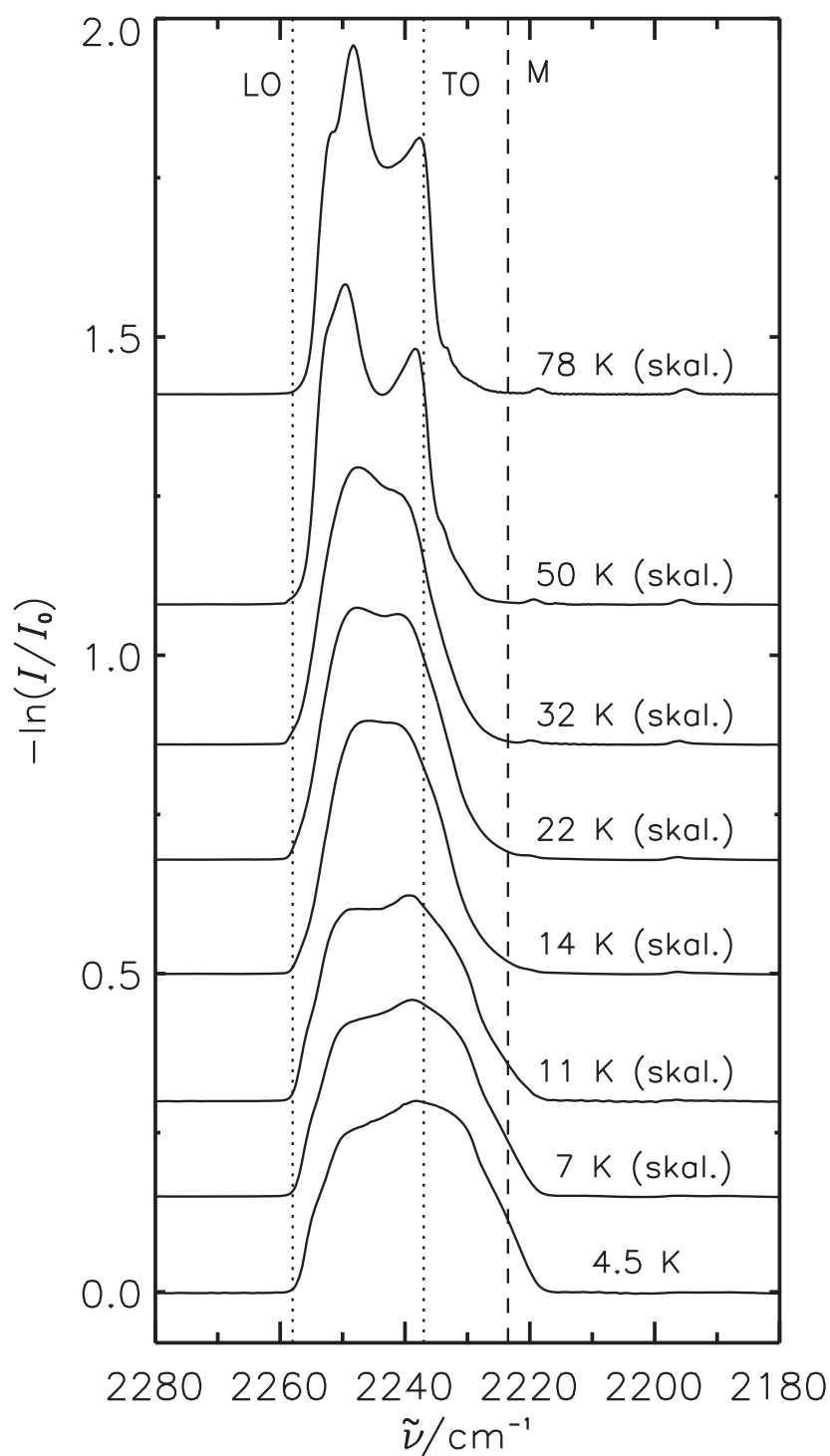


Abbildung 27 Bereich der ν_3 -Bande in N₂O-Partikel, die zwischen 4 und 80 K erzeugt wurden (#2-Messungen bei GKSS, 1000 ppm N₂O). LO: Longitudinal-optische Mode, TO: Transversal-optische Mode, M: Position des Monomerüberganges.

Die ν_1 -Bande von N₂O-Partikeln

Die Bande des ν_1 -Überganges ist besonders gut für die Auswertung der N₂O-Partikelspektren geeignet. Zum einen handelt es sich um eine relativ starke Normalschwingung, die auch bei geringen Probenkonzentrationen ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis aufweist. Zum anderen wird die Feinstruktur der Bande deutlich weniger durch Formeffekte beeinflusst. Dies ist der Fall, da die Formeffekte entsprechend Gleichung 18 proportional zu dem Quadrat des Übergangsdipolmoments zunehmen. Die Abbildung 28 zeigt einige der Spektren in diesem Bereich zwischen

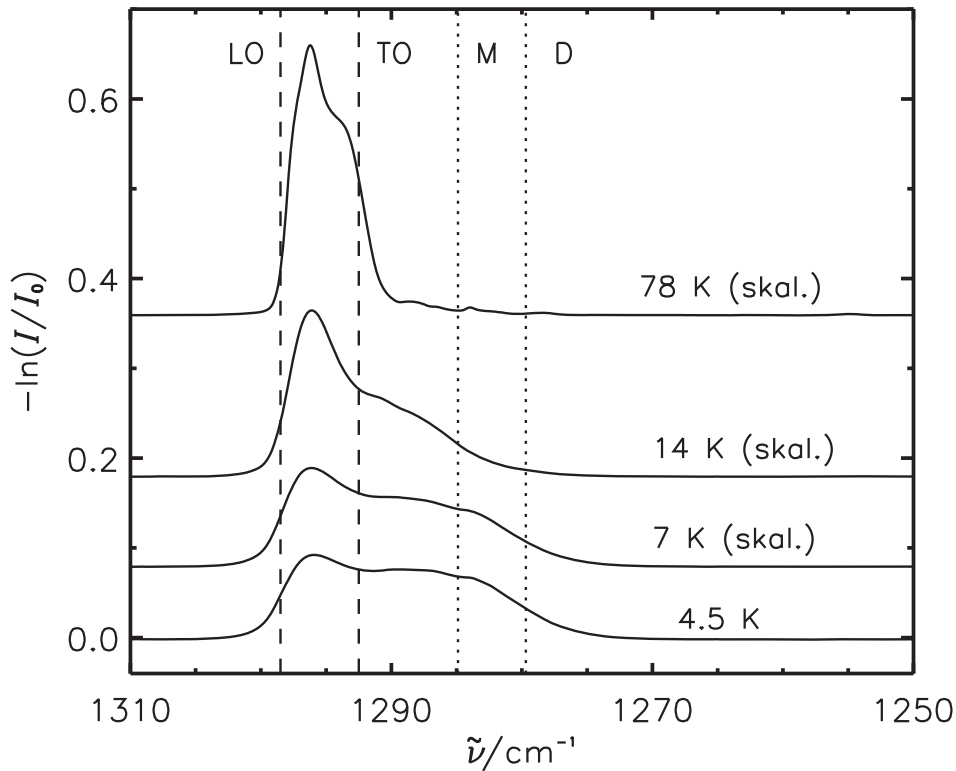


Abbildung 28 Bereich der ν_1 -Bande in N₂O-Partikel, die zwischen 4 und 78 K erzeugt wurden (#2-Messungen bei GKSS, 1000 ppm N₂O). LO: Longitudinal-optische Mode, TO: Transversal-optische Mode, M: Position des Monomerüberganges.

Temperaturen von 4 und 78 K. Bei 78 K ist eine Schulter auf der roten Bandenseite zu erkennen. Diese ist auf die Formeffekte zurückzuführen. Hier wird deutlich, dass die Formeffekte nur eine geringe Feinstruktur in der Bande erzeugen. Da der LO-TO-Bereich nicht so groß ist wie im Fall des ν_3 -Überganges, kann an dieser Bande auf der nieder-frequenten Seite mit abnehmender Temperatur eine Seitenbande beobachtet werden. Diese lässt entweder auf amorphe Partikel oder auf eine amorph ausgebildete Oberfläche rückschließen. Aufgrund ihrer idealen spektroskopischen Eigenschaften wird die Bande des ν_1 -Überganges in dem Abschnitt 4.5.3 ausführlicher diskutiert.

Seitenbanden

Neben den diskutierten Auswirkungen der Badgastemperatur auf die Halbwertsbreiten in den Spektren und die Bandenpositionen bewirkt eine Absenkung der Badgastemperatur, dass Seitenbanden auftreten. Diese Seitenbanden erscheinen auf der roten Seite relativ zur Hauptbande, die auch als C-Bande bezeichnet wird. Die Unterstrukturen in den Seitenbanden werden S_i -Bande (mit $i = 1, 2, 3, \dots$) benannt. Abbildung 29 zeigt die C-Bande und einige Seitenbanden der Übergänge $\nu_1 + \nu_3$, $\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1$, $\nu_1 + 2\nu_2$ und ν_3 ($^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$), die bei einer Badgastemperatur von 14 K beobachtet wurden. Ähnliche Seitenbanden sind aus Jet-Untersuchungen bekannt (vgl. Ref. [6] und dort zitierte Literatur), wurden aber bei N₂O noch nicht in Kollisionskühlzellen beobachtet. Aus experimentellen Hinweisen und Rechnungen mit der AM1 Methode folgerte Häber, dass es sich bei den Seitenbanden um Schwingungen von Molekülen an oder in der Nähe der Oberfläche handelt.

Die Seitenbanden erscheinen bei jeder beobachteten Schwingung außer bei dem ν_3 -Übergang. Dieses spektrale Verhalten unterscheidet sich damit deutlich von den in Abschnitt 4.3.2 diskutierten Formeffekten. Diese beeinflussen nur die Bandenstruktur der intensiven Normalschwingungen. Bei dem ν_3 -Übergang werden die Seitenbanden vermutlich durch den großen LO-TO-Bereich überlagert. Zwar ist das Auftreten von Seitenbanden von der $\nu_1 + \nu_3$ -Bande bekannt, aber für die übrigen Banden, die in der Abbildung 29 gezeigt werden, wurde dieses Verhalten noch nicht beobachtet. Auch bei der Fundamentalschwingung ν_1 ist das Auftreten der Seitenbande in kleinen Clustern, die in einer adiabatischen Expansion erzeugt werden, bekannt [6]. Allerdings wurde der spektrale Bereich, in dem dieser Übergang erscheint, in der #1-Messung nicht aufgenommen. Die #2-Messungen, die auch diesen Übergang beinhalten, werden im folgenden Kapitel besprochen.

Die in Abbildung 29 gezeigten Spektren resultieren alle aus der selben Messung und eignen sich daher zum direkten Vergleich. Alle Seitenbanden haben eine Unterstruktur mit zwei bis vier Maxima. Diese werden mit S_1 , S_2 , usw. (in aufsteigender Wellenzahl) bezeichnet [6]. Der Vergleich zwischen den Schwingungen, die in Abbildung 29 dargestellt sind, zeigt, dass die Seitenbanden eine Ausdehnung von etwa 10 bis 25 cm⁻¹ haben. Für die Übergänge $\nu_1 + \nu_3$, $\nu_2 + \nu_3$ und ν_3 ($^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$) liegt der Bereich, in dem diese Banden absorbieren zwischen der C-Bande der Partikel und der Monomerabsorption. Für den $2\nu_1$ - und den $\nu_1 + 2\nu_2$ -Übergang hingegen liegt die Position der entsprechenden Monomerabsorption in dem Bereich, in dem die Seitenbanden vorkommen. Aus den gezeigten Übergängen kann kein einheitliches Schema für die Ausdehnung der Seitenbanden abgeleitet werden. Auch die Anzahl der beobachteten Strukturen scheint eher aus der Eigenschaft der Schwingung zu resultieren, als dass hier ein gemeinsamer Trend zu erkennen ist. Allerdings ist bei allen Schwingungen der relative Anteil der Seitenbanden an der Absorbanz der Bande etwa konstant.

Die relative Zunahme dieser Seitenbanden mit abnehmender Badgastemperatur wird am Beispiel der $\nu_1 + \nu_3$ -Bande in Abbildung 30a gezeigt. Die gepunktete Linie zeigt die Position des Bandenmaximus der C-Bande bei 78 K und damit auch die Verschiebung dieser Bande mit einer Änderung der Badgastemperatur, die oben diskutiert wurde. Bei dem Absenken der Badgastemperaturen von 80 auf 35 K ist das Wachsen der Seitenbanden-Anteile aus einem leichten Anstieg der Flanke auf der roten Seite zu erkennen. Die Messungen bei 21 K und bei tieferen Temperaturen zeigen Seitenbanden mit Unterstrukturen. Leider ist bei den 8 und 4.5 K Messungen das Signal-Rausch-Verhältnis zu gering, so dass hier keine Unterstrukturen festgestellt wurden. Aus

den Messungen zwischen 21 und 4 K wird deutlich, dass zwar die Seitenbanden mit abnehmender Temperatur an relativer Intensität zunehmen, aber gleichzeitig bleibt der Bereich, in dem die Absorptionen auftreten, etwa konstant.

Abbildung 30b zeigt die Absorptionen des gleichen Überganges in Abhängigkeit von der Badgastemperatur wie sie bei den #2-Messungen erhalten wurden. Ebenso wie bei der ν_3 -Bande zeigt dieser Übergang eine qualitative Übereinstimmung zwischen den beiden Messserien. So ist auch bei den #2-Messungen mit abnehmender Temperatur eine Zunahme der Seitenbanden zu beobachten. Allerdings sind die hier auftretenden S-Banden strukturlos und es ist kein Hinweis auf die im Januar beobachteten S_i -Strukturen zu erkennen. Übereinstimmend mit der oben diskutierten Bandenform des ν_3 -Überganges deuten die im Juni beobachteten Spektren vermutlich auf amorphe Eigenschaften der Partikel hin. Dennoch stimmen insbesondere die spektralen Bereiche, in denen die Seitenbanden auftreten, bei den beiden Messserien überein.

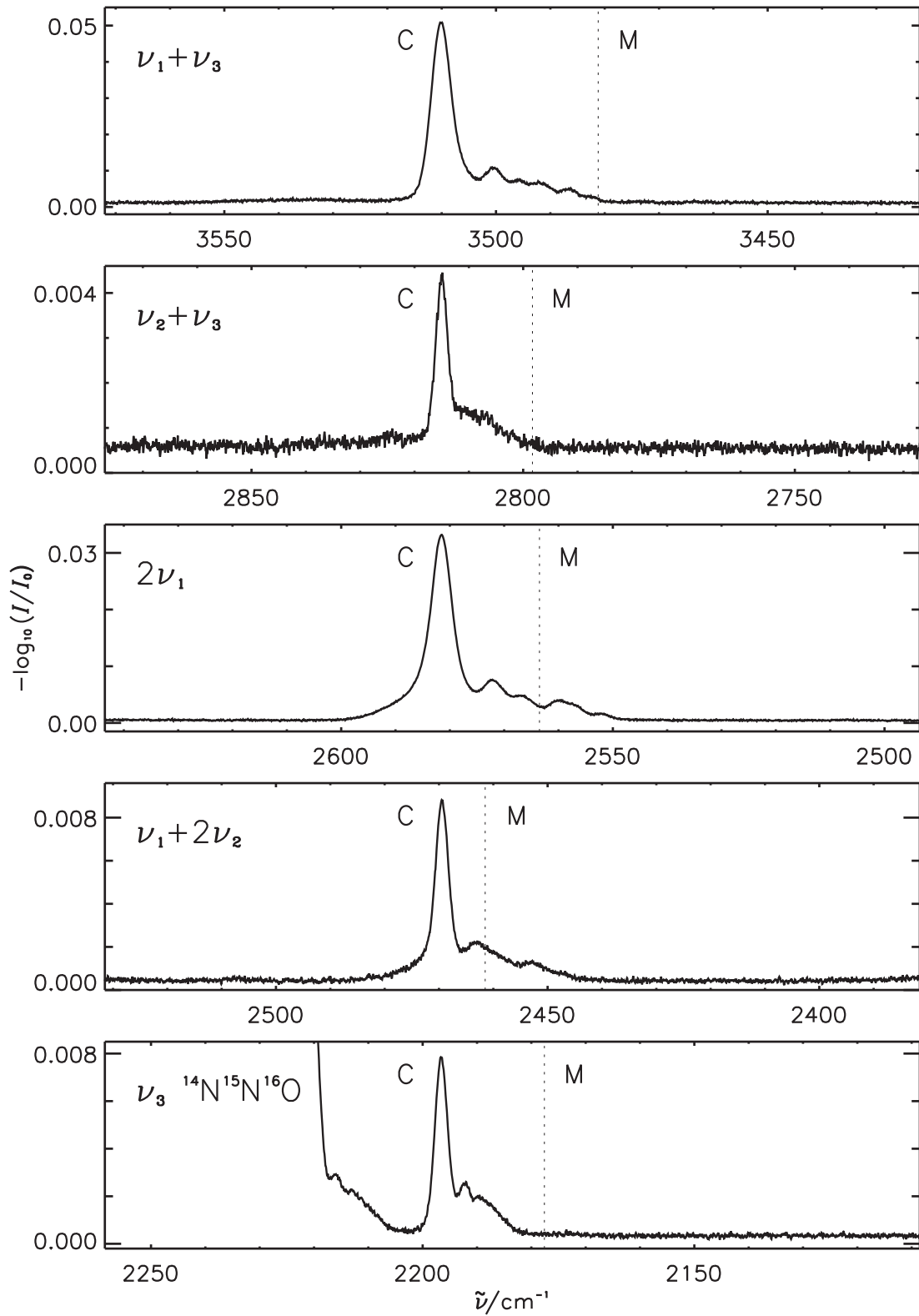


Abbildung 29 Spektren im Bereich der $\nu_1 + \nu_3$ -, $\nu_2 + \nu_3$ -, $2\nu_1$ -, $\nu_1 + 2\nu_2$ - und ν_3 ($^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$)-Übergänge bei 14 K Badgastemperatur. Auf der niederfrequenten Seite relativ zu der Partikelabsorption (C) werden Seitenbanden im Spektrum beobachtet. Die Partikel wurden aus einer Probe von 1000 ppm N₂O in Helium erzeugt. Die gepunktete Linie zeigt den Bereich, an dem die entsprechende Absorption des Monomeres (M) der Gasphase liegt.

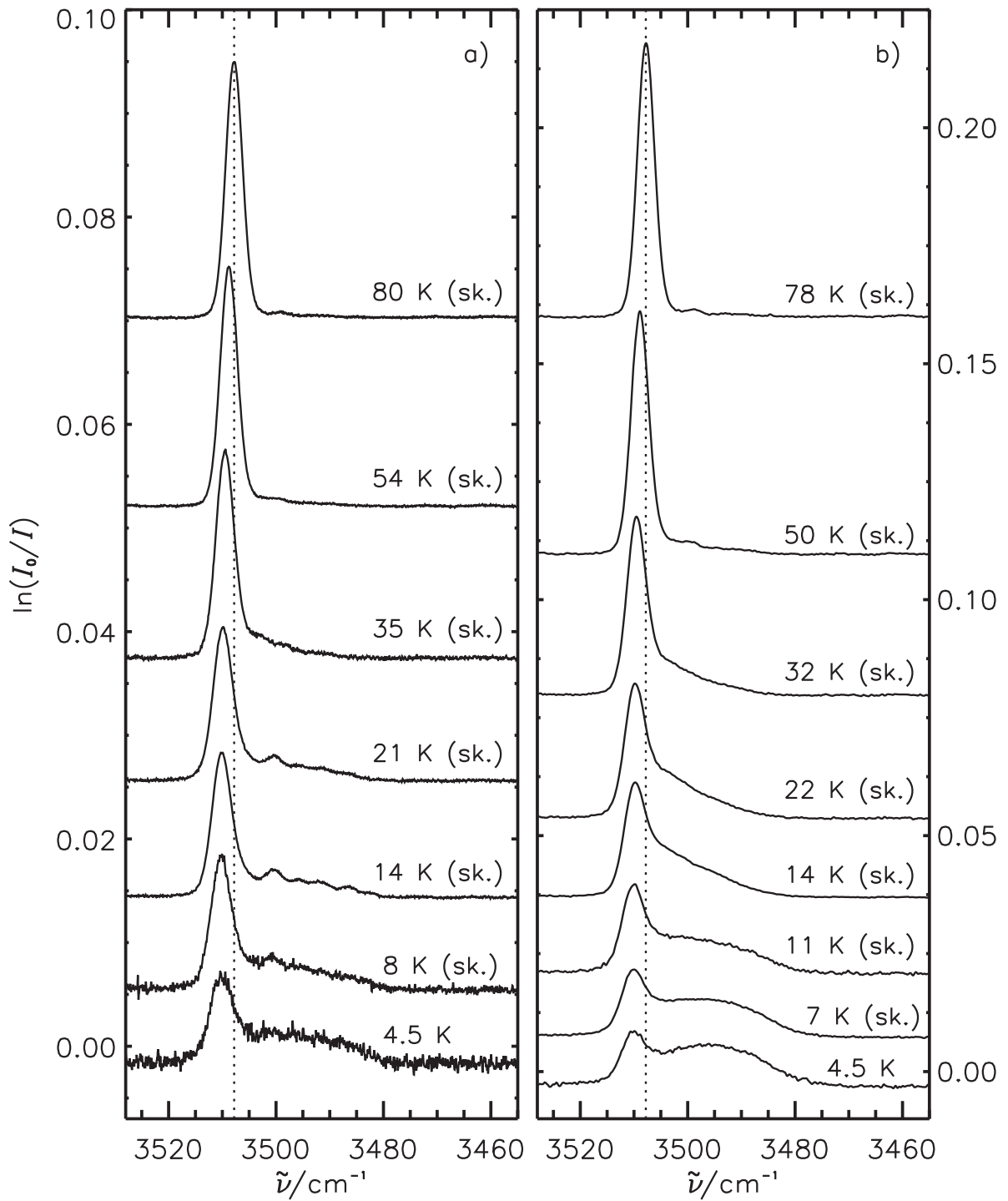


Abbildung 30 Bande des $\nu_1 + \nu_3$ -Überganges zwischen 4 und 80 K Badgastemperatur. Abbildung a zeigt die Spektren, die im Rahmen der #1-Messungen mit 1000 ppm N_2O aufgenommen wurden. Die Spektren in Abbildung b stammen aus den #2-Messungen mit 1000 ppm N_2O . Die gekennzeichneten Spektren sind entsprechend dem Integral über die C- und die S-Banden skaliert.

4.5.2 Messungen mit 100 ppm N₂O

Um die Größe der Partikel, die bei dem Einbringen von 1 000 ppm N₂O in Helium in das Badgas entstehen, weiter herabzusetzen, wurden bei den #2-Messungen eine N₂O Konzentration von 100 ppm verwendet. Weiterhin wurden im Rahmen der #1-Messung Partikel aus 10 und 1 ppm N₂O-Mischungen erzeugt. Diese Mischungen werden aufgrund der hohen Verdünnungen zunehmend durch Verunreinigungen von CO₂ und Wasser, die in ppm-Größenordnung vorliegen, beeinflusst¹⁶. Außerdem ist das Signal von N₂O bei der 10 bzw. 1 ppm Mischung trotz der großen Weglänge so gering, dass nur die intensive ν_3 -Bande beobachtet werden kann.

Bei den Messungen mit 100 ppm und Kühlung der Zelle bis zu Temperaturen von 4 K haben die Banden im Infrarotspektrum der drei intensivsten Schwingungen ν_1 , ν_3 und $\nu_1 + \nu_3$ ein akzeptables Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Wie schon an den oben diskutierten Messungen zu beobachten war, zeigt die ν_3 -Bande eine komplexe, durch die Partikelform beeinflusste Bandenform, die schwierig zu interpretieren ist. Die Abhängigkeit dieser Bande von der Badgastemperatur ist in der Abbildung 31 dargestellt. Ein eindeutiger Trend in der Bandenform ist aber nur schwer zu erfassen. Dennoch ist zu erkennen, dass die Bande mit abnehmender Temperatur eine geringere Struktur aufzeigt. Dieses ist insbesondere bei den Temperaturen von 22, 11 und 4 K der Fall. Weiterhin verschiebt sich das Bandenmaximum und der Bandenschwerpunkt zu roten Absorptionen mit sinkender Temperatur. Die Absorptionen der Partikel, die bei 4 K entstehen, sind den Absorptionen von amorphen Filmspektren sehr ähnlich (vgl. Fig. 2 in Ref. [24]). Allerdings liegt das Maximum der ν_3 -Bande des amorphen Filmes bei 2222 cm⁻¹.

Die Bande der Normalschwingung ν_1 , die für 100 ppm und bei Badgastemperaturen zwischen 4 und 80 K beobachtet wurde, ist in der Abbildung 32 gezeigt. Auch dieser Übergang zeigt bei den tieferen Temperaturen eine Zunahme der Seitenbanden. Im Vergleich mit den Messungen mit 1000 ppm N₂O erfolgt eine deutlich stärkere Zunahme der S-Banden und bei 4 K ist keine Hinweis mehr auf die C-Bande im Spektrum enthalten. Eine Bandenformanalyse für die quantitative Bestimmung der C- und der S-Banden wird im nächsten Abschnitt durchgeführt.

Die Bande des $\nu_1 + \nu_3$ -Überganges, die ebenfalls bei diesen Messungen beobachtet wurde, ist in der Abbildung 33 dargestellt. Der Einfluss der Badgastemperatur auf die Bandenform deckt sich mit den Beobachtungen für den ν_3 -Übergang.

Hier bietet sich ein Vergleich zwischen den Messungen mit 100 und mit 1000 ppm N₂O, die in den Abbildungen 31 und 27 gezeigt werden, an. Zwischen 80 und etwa 30 K haben die ν_3 -Banden der beiden Proben ein ähnliches Aussehen. Bei 1000 ppm wird mit abnehmender Temperatur eine geringer ausgeprägte BMR-Struktur beobachtet. Dieses ist bei 100 ppm in etwa auch der Fall, allerdings ist hier schon bei 80 K die BMR-Struktur nicht besonders markant. Unterhalb etwa 30 K erscheinen in dem Spektrum der 100 ppm Probe keine Feinstrukturen mehr in der ν_3 -Bande. Es ist offensichtlich, dass mit der 100 ppm Probe kleinere Partikel gebildet werden. Eine Größenabschätzung, die in folgenden Kapiteln erhärtet wird, liefert eine Größe von unter 1 nm bzw. weniger als 100 N₂O-Moleküle für die 4.5 K/ 100 ppm-Messung. Für Partikel dieser Größe ist es ungünstig ein Kristallgitter zu bilden, daher sind sie amorph. Auf der anderen Seite entstehen mit 1000 ppm bei 4.5 K Partikel mit einem Radius von etwa 2 nm bzw. ~ 750 Mo-

¹⁶Der Lieferant für Gase die Messer Griesheim GmbH gibt für Helium 5.0 (>99.999 Vol. %) den Wassergehalt mit ≤ 3 vpm (CO₂ wird nicht angegeben) an. Für Helium 5.6 (>99.9996 Vol. %) werden Wasser mit ≤ 2 vpm und CO/ CO₂ mit ≤ 0.1 vpm spezifiziert [82]. Die in Geesthacht verwendeten Mischungen wurden von Messer Griesheim unter Verwendung von Helium 5.0 angefertigt.

leküle. Diese Partikel können aufgrund ihrer Größe kristalline Bereiche ausbilden, daher werden im Spektrum zumindest geringe Unterstrukturen beobachtet. Die Grenze von 100 Molekülen, die für eine zumindest teilkristalline Probe benötigt werden, scheint hier willkürlich gewählt, aber an CO_2 in einer Überschallexpansion wurde beobachtet, dass Cluster aus 100 Molekülen kristallin gebildet werden [85]. Damit überstreichen die Messungen mit 1000 und 100 ppm bei 4.5 K den Größenbereich, in dem die Partikel bei Badgaskühlung kristalline Strukturen bilden können.

Diese Interpretationen werden durch die Banden der $\nu_1 + \nu_3$ -Übergänge, die in den Abbildungen 30 und 33 dargestellt sind, gestützt. Diese Banden zeigen den oben angesprochenen C-Peak, der auf kristalline Partikel zurückgeführt werden kann und S-Banden, die einen amorphen Charakter besitzen. So wird bei der 1000 ppm/4 K-Messung sowohl der C-Peak, als auch die S-Banden beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum der 100 ppm Probe für diesen Übergang nur Absorptionen durch die S-Banden. Damit liegen hier amorphe Partikel vor, die aufgrund ihrer geringen Größe keine kristallinen Bereiche ausbilden. Dieses gilt auch für die ν_1 -Bande, die aufgrund des äußerst guten Signal/Rausch-Verhältnis im nächsten Abschnitt ausführlich untersucht wird.

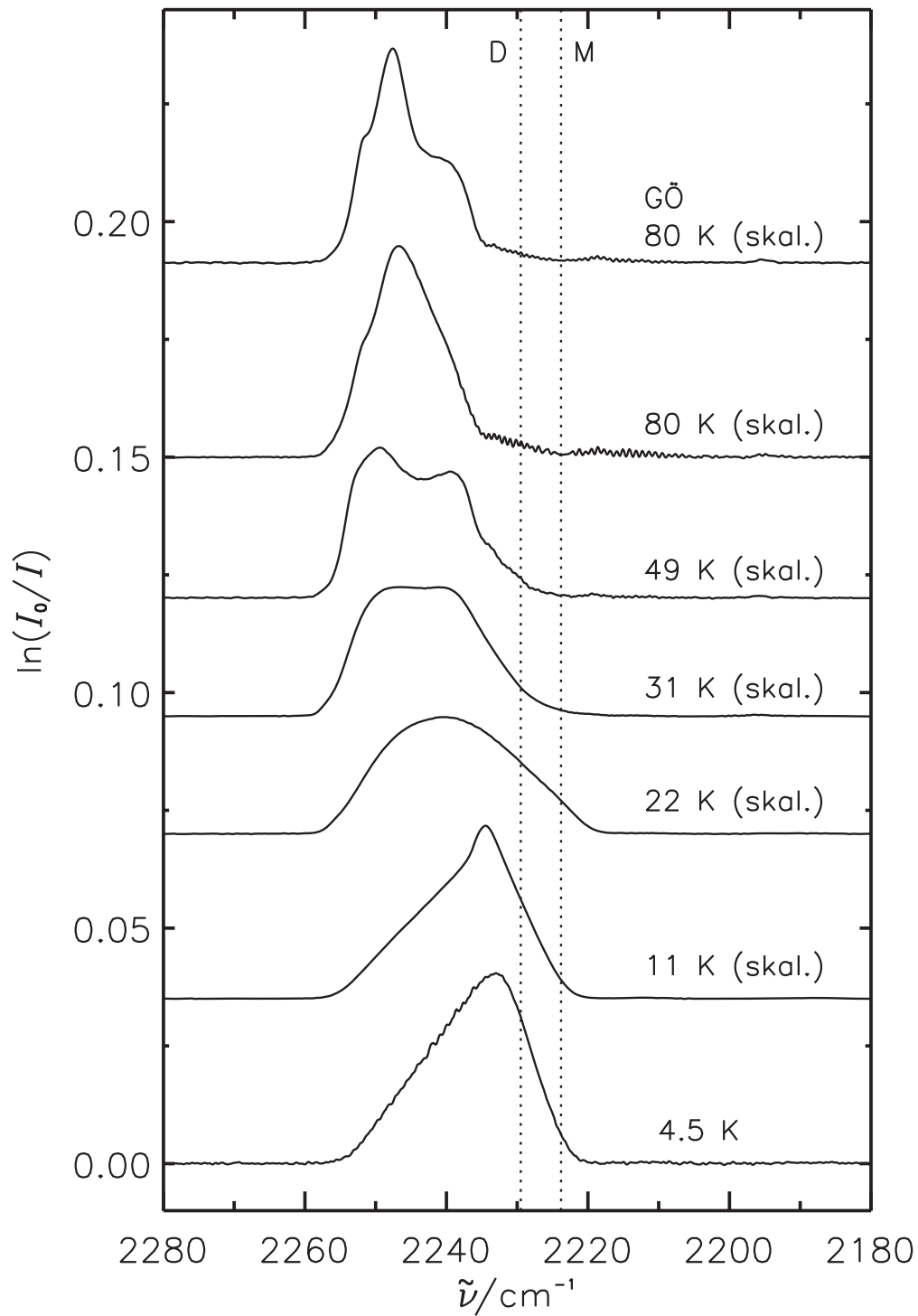


Abbildung 31 Bande des ν_3 -Überganges zwischen 4 und 80 K für 100 ppm N_2O . Die Messungen sind entsprechend dem gesamten Integral skaliert. Die Markierungen bei M und D zeigen die Position des Monomers [57] und des Dimers [83] an (#2-Messungen bei GKSS). Das mit „GÖ“ gekennzeichnete Spektrum wurde in Göttingen aufgenommen und ist zum Vergleich abgebildet.

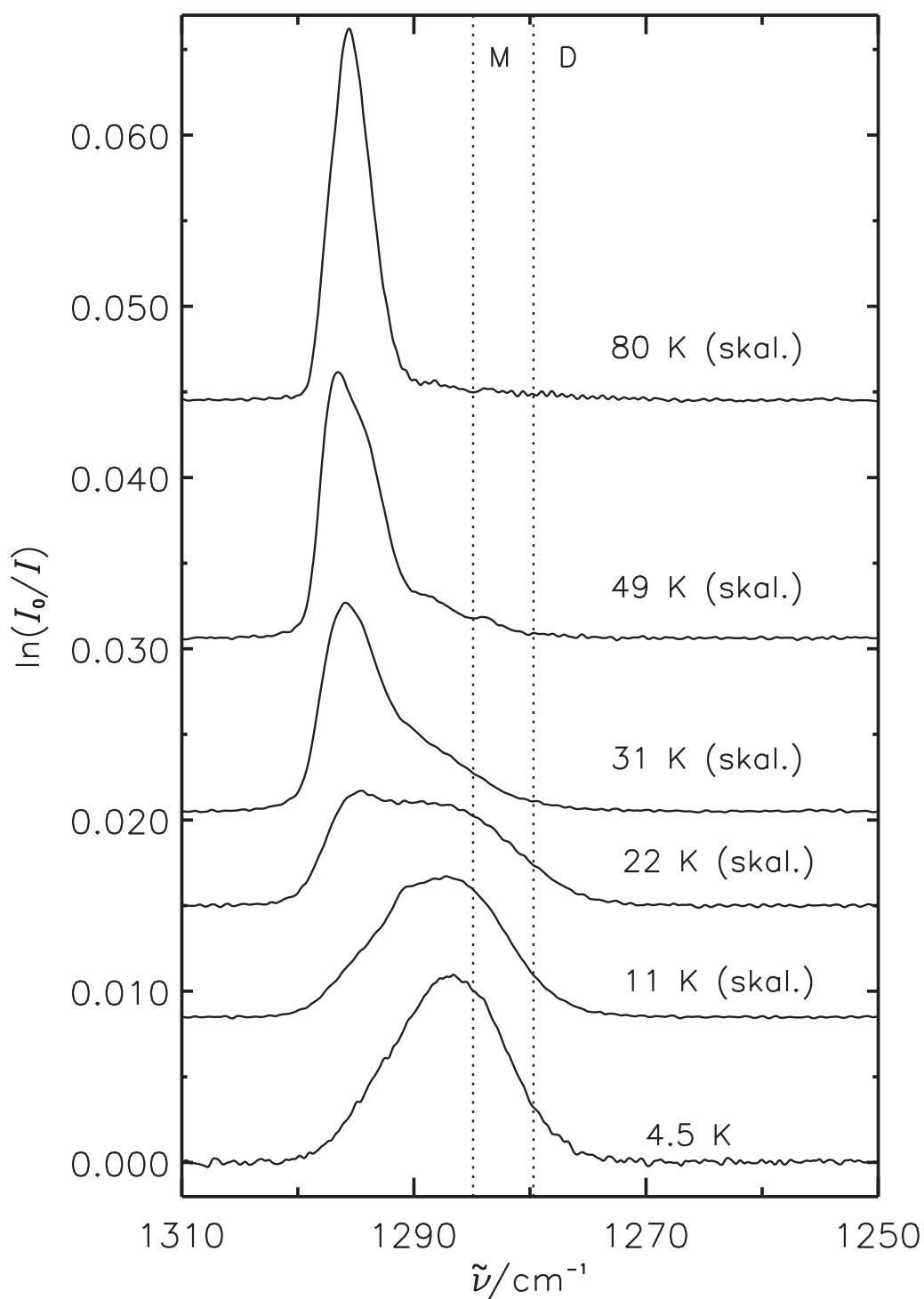


Abbildung 32 Bande des ν_1 -Überganges zwischen 4 und 80 K für 100 ppm N_2O . Die Messungen sind entsprechend dem Integral über die gesamte Absorbanz skaliert. M: Monomerposition [57], D: Dimerposition [84] (#2-Messungen bei GKSS).

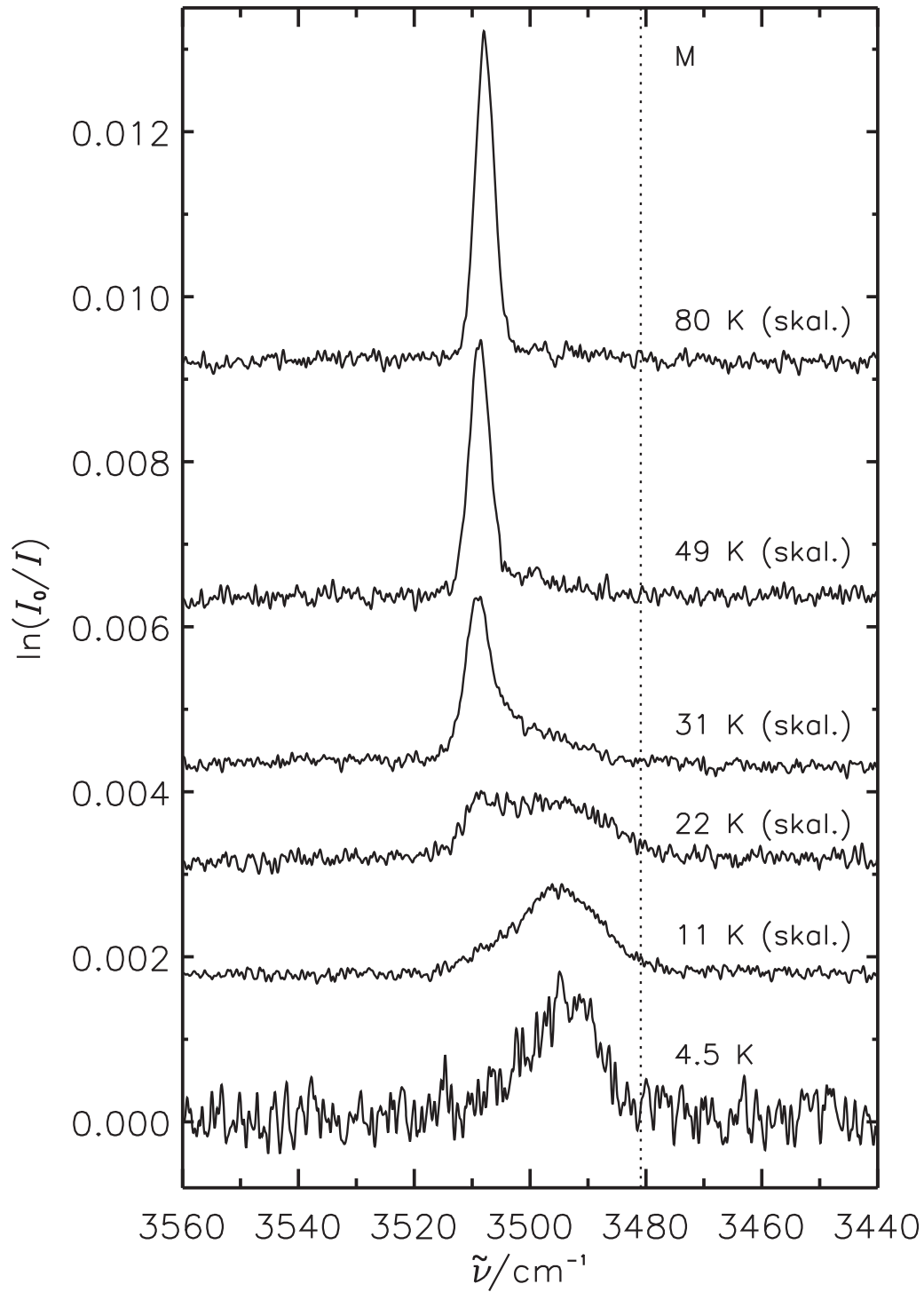


Abbildung 33 Bande des $\nu_1 + \nu_3$ -Überganges zwischen 4 und 80 K für 100 ppm N_2O . Die Messungen sind entsprechend dem gesamten Integral skaliert (#2-Messungen bei GKSS).

4.5.3 Bandenformanalyse des ν_1 -Überganges

Um den Anteil der S- und der C-Banden quantitativ zu bestimmen, wurde für den ν_1 -Übergang eine Bandenformanalyse durchgeführt. Hierbei wurden die Banden aus den Messungen mit 100 und 1000 ppm N_2O in Helium untersucht. Für die Anpassungen wurden Gauss-Kurven verwendet. Die Spektren von 1000 ppm N_2O bei 78 K und 50 K Badgastemperatur wurden mit drei Gauss-Kurven und die übrigen Banden wurden mit zwei Gauss-Kurven angepasst. Aus den Analysen wurden Halbwertsbreiten für die Seitenbanden zwischen 9 und 14 cm^{-1} ermittelt. In Abbildung 34 sind die Spektren aus den Messungen mit 1000 ppm N_2O bei den Badgastemperaturen von 50, 22, 11 und 4 K zusammen mit den angepassten Banden gezeigt. Im Gegensatz zu

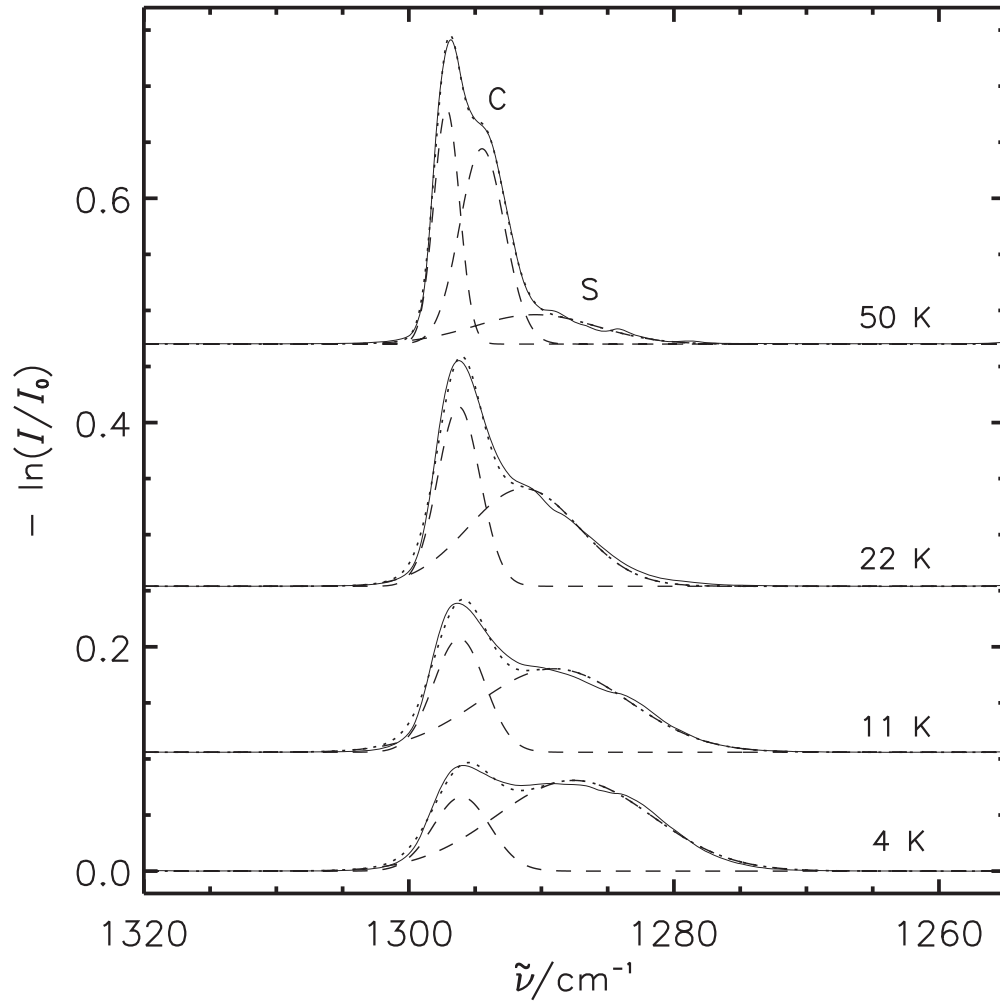


Abbildung 34 Bandenformanalyse der ν_1 -Bande (1000 ppm/ #2-Messungen) bei 4, 11, 22 und 50 K. Verwendet wurden je zwei Gauss-Kurven für die 4, 11 und 22 K Messung, sowie drei Gauss-Kurven für die 50 K Messung. Die gestrichelt dargestellten Banden zeigen die einzelnen Gauss-Kurven und die gepunktet dargestellten Banden stellen die gesamte Anpassung dar. In Abbildung 35 sind die einzelnen Anteile der roten Seitenbande aus der Bandenformanalyse zusammengefasst.

den Bandenformanalysen in Abschnitt 4.3 wurden bei dieser Analyse die Parameter der Gauss-Funktionen bei der Anpassung nicht begrenzt.

Die Seitenbande auf der niederfrequenten Seite ist von besonderem Interesse. Sie könnte durch eine amorphe Anordnung der Molekül bedingt sein. Dieser amorphe Charakter kann aus einer ungeordneten Struktur des gesamten Partikels resultieren. Weiterhin ist denkbar, dass es sich um Moleküle in der Nähe der Oberfläche handelt, die aufgrund ihrer ausgezeichneten Position gegenüber den Molekülen im Inneren der Partikel eine weniger geordnete Struktur einnehmen müssen. Auch ein Partikel-Aufbau, der verschiedene Schichten enthält ist denkbar. Dieses könnte aus der Entstehung der Partikel resultieren.

Eine eindeutige Erklärung für die Seitenbanden kann nicht gegeben werden, dennoch spricht einiges dafür, dass sie auf die Bildung kleinerer Partikel hindeuten. So wurden im Januar bei Messungen mit 1000 ppm N₂O markante Unterstrukturen beobachtet. Diese Strukturen sind vergleichbar mit Strukturen in den Spektren von Clustern aus einer adiabatischen Expansion. Hierbei entstehen N₂O-Aggregate mit typischen Radien im Subnanometer-Bereich. Weiterhin ist es offenkundig, dass bei tieferen Badgastemperaturen, die eine schnellere Abkühlung bewirken, kleinere Partikel gebildet werden. Das Argument, dass die Seitenbanden einen amorphen Anteil anzeigen und weniger Ausdruck von kleineren Partikeln sind, bleibt aber bestehen, da in der Literatur nur Auszüge über das Spektrum eines amorphen N₂O-Filmes vorhanden sind und daher ein Vergleich aller beobachteten Übergänge nicht möglich ist. Ein weiterer Hinweis auf kleinere Partikel sind die Spektren mit 100 ppm N₂O. Es ist offensichtlich, dass mit dieser Probe kleinere Partikel als mit einer 1000 ppm Mischung erzeugt werden und daher erscheint bei 4.5 K fast ausschliesslich die S-Bande im Spektrum.

An Wasser-Eis-Partikeln, die in einer Kollisionszelle bei 100 K erzeugt wurden, wurde von Devlin und anderen ein Aufbau mit einem kristallinen Kern, einer ungeordneten Oberfläche und einer Zwischenschicht beobachtet [86] (vgl. auch Abschnitt 5.1). Der kristalline Kern existiert nur bei Eispartikeln, die größer als 4 nm sind; kleinere Partikel haben eine vollständig amorphe Struktur. Im folgenden wird ein solches Schalenmodell auf N₂O-Partikel, die bei Temperaturen zwischen 4 und 80 K erzeugt werden, übertragen.

4.5.4 Das Schalenmodell

Um den möglichen Aufbau und die Größe der entstehenden N₂O-Partikel zu beschreiben, wird ein einfaches Schalenmodell angewendet. Hierbei wird angenommen, dass sich die Moleküle im Kern der Nanopartikel kristallin anordnen und dass sie an der Oberfläche eine Schale mit ungeordneter Struktur ausbilden. Die Dicke dieser Oberflächenschale wird mit 0.566 nm (5.66 Å) angenommen, dies entspricht der Länge der kubischen Elementarzelle im Kristall [10]. Damit sind Partikel, für die eine runde Geometrie angenommen wird, mit Radien kleiner als 0.566 nm vollständig amorph. Der entsprechende Anteil des kristallinen Kernes und der amorphen Schale für größere Partikel ergibt sich aus den einzelnen Volumenanteilen. Unter Verwendung der kristallographischen Dichte von 4 Molekülen N₂O in einer Elementarzelle wird zusätzlich eine Abschätzung für die Molekülzahl in Abhängigkeit vom Partikelradius erhalten. Abbildung 35a zeigt das verwendete Schalenmodell. Hier ist der Partikelradius in Abhängigkeit von dem Volumenanteil, den die amorphe Kugelschale einnimmt, aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen

dem Partikelradius r und dem Volumen V_O der amorphen Oberfläche ist nicht-linear,

$$V_O = \frac{4}{3}\pi (r^3 - (r - 0.566 \text{ nm})^3). \quad (57)$$

Der relative Anteil der Oberfläche ergibt sich durch r^3 -Skalierung,

$$V_r = (r^3 - (r - 0.566 \text{ nm})^3) / r^3. \quad (58)$$

Für Partikel, die kleiner sind als ~ 10 nm, ist eine deutliche Zunahme des amorphen Volumenanteiles mit abnehmenden Partikelradius zu erkennen. Zum Vergleich ist in Abbildung 35 a eine zweite Y-Achse, die nicht den Partikelradius sondern die Anzahl an N_2O -Moleküle angibt, aufgetragen. Da die Molekülzahl mit dem Radius zur dritten Potenz skaliert steigt die Anzahl der Moleküle deutlich schneller, als der Radius. Die aufgetragenen Zahlen zeigen dieses, so bestehen Partikel mit Radien von 10, 5 und 1 nm aus $\sim 69\,000$, $\sim 8\,700$ bzw. ~ 70 Molekülen.

Die Abbildung 35b zeigt den Flächenanteil der Seitenbande aus der Bandenformanalyse, die für die Messungen mit 100 und mit 1000 ppm N_2O zwischen 4 und 80 K durchgeführt wurde. Wendet man nun das Schalenmodell auf die Messungen an, so sind zunächst folgende Annahmen zu machen: die C-Bande wird einem kristallinen Kern zugeordnet, da es sich hier um schmale Banden handelt, die vergleichbar sind mit den Absorptionen an kristallinen Filmen. Die S-Banden hingegen werden den Absorptionen durch die amorphe Oberflächenschale der Partikel zugeordnet. Über den Anteil der integrierten Stärke der Seitenbande relativ zu dem Integral über die gesamte Absorption kann den Teilchen mit Hilfe des Schalenmodells ein Radius zugeordnet werden. Für die Messung mit 1000 ppm N_2O bei 4 K Badgastemperatur ergibt sich aus der Bandenformanalyse ein Anteil der Seitenbande von 77 % und ein Partikelradius um 1 nm. Diese Größe deckt sich mit früheren Abschätzungen [70]. Bei der Messung mit 100 ppm N_2O bei 4 K hingegen werden Partikel mit Radien im Subnanometer-Bereich gebildet. Partikel dieser Größe enthalten weniger als 100 Moleküle.

Die Simulationen von Häber [6] an einem $(N_2O)_{79}$ Cluster zeigen, dass die C-Bande eher im Clusterinneren und die S-Banden eher an der Clusteroberfläche lokalisiert sind. Allerdings ist die gewählte Dicke der Kugelschale, innerhalb derer die Oberflächeneffekte beobachtet werden, willkürlich und begrenzt daher auch die Genauigkeit des Modells. Umso erstaunlicher ist die gute Übereinstimmung mit früheren Abschätzungen. So betragen die Größen, die aus dem Schalenmodell erhalten werden, für eine Probe von 1000 ppm N_2O und 4 K Badgastemperatur 1 bis 2 nm. Für eine Badgastemperatur von 80 K unter Verwendung derselben Probe kann der Radius mit 20–25 nm abgeschätzt werden. Hier ist zu beachten, dass die Anpassung der S-Bande eventuell durch vorhandenes Gasphasen-Monomer oder Isotopomeren-Absorptionen fehlerbehaftet ist. Dennoch erscheint diese Größe im Zusammenhang mit den Kenntnissen aus Streumessungen, die in Abschnitt 4.3.1 diskutiert wurden, vernünftig. Weiterhin zeigt der Vergleich zwischen den Messungen mit 100 ppm und 1000 ppm, dass bei den Messungen mit geringerer Konzentration bei gleicher Badgastemperatur kleinere Partikel gebildet werden. Daher gibt es Messungen, bei denen mit 100 bzw. 1000 ppm Partikel erzeugt werden, die eine vergleichbare Größe aufweisen. Dieses ist der Fall für 80 K/ 100 ppm - 50 K/ 1000 ppm, 31 K/ 100 ppm - 22 K/ 1000 ppm und 22 K/ 100 ppm - 4 K/ 1000 ppm (vgl. Abbildungen 32, 34 und 35b). Dies ist der Fall, da hier zwei Parameter wirken, die die resultierende Partikelgröße bestimmen. Einen direkten Einfluss hat die Probenkonzentration C , so ist zu erwarten, dass bei einer niedrigeren Konzentration kleinere Partikelradien gebildet werden. Eine erste Näherung lässt aufgrund der dreidimensionalen

Ausdehnung der Partikel einen kubischen Zusammenhang vermuten,

$$r \propto C^{1/3} \quad (59)$$

Wird also die Probenkonzentration um den Faktor 10 verkleinert, so sollten Partikel gebildet werden, die einen Radius haben, der um den Faktor 2 bis 3 kleiner ist. Es ist schwierig den Einfluss der Badgastemperatur zu quantifizieren. Dieser hängt mit der Anzahl der gebildeten Keime zusammen und diese wiederum ergibt sich aus der Übersättigung der Gasphase [12]. Mit dem Schalenmodell wird deutlich, dass ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen der Badgastemperatur T und dem Radius r besteht. Sofern man eine ausreichende Anzahl von Messdaten zur Verfügung hätte, bietet es sich an, diese mit einem Polynom-Ansatz,

$$r \propto aT + bT^2 + cT^3, \quad (60)$$

zu beschreiben.

Wie im vorherigen Abschnitt diskutiert wurde, kann die S-Bande auch aus einem teilweisen amorphen Aufbau des gesamten Partikels und nicht nur der Oberfläche resultieren, dieses sollte besonders unterhalb von 20 bis 30 K auftreten, da N₂O bei diesen Temperaturen zur Bildung eines amorphen Festkörpers neigt [27]. Aus der Auftragung der Badgastemperatur gegen den S-Bandenanteil ergibt sich hierauf kein Hinweis, wie zum Beispiel eine markante Stufe in diesem Bereich. Da für N₂O-Partikel keine detaillierte Informationen über die Radien vorliegen, ist es möglich, dass die Partikelgröße nicht so stark mit der Badgastemperatur abnimmt wie es aus dem vorgetragenen Modell folgt. Trotz dieser Unsicherheit gibt das Modell zumindest eine Idee für die Größenordnungen der Radien. Für genauere Informationen über die Partikelgrößen müssen die Partikel mit einem Experiment, welches direkt die Größe detektiert, untersucht werden.

Weiterhin bietet sich ein Vergleich mit den Arbeiten von Devlin *et al.* an Wasser-Eispartikeln [86] an. Die Partikelgrößen wurden durch die Adsorption einer Monolage von CF₄ auf der Partikeloberfläche bestimmt. Die molekulardynamischen Simulationen in dieser Literaturstelle geben den Aufbau der Wasserpartikel in Übereinstimmung mit den Infrarotspektren mit dem Schalenmodell „Oberfläche“, „Sub-Oberfläche“ und „Kern“ wieder. Zwar sind H₂O und N₂O vom physikalisch-chemischen Standpunkt zwei sehr verschiedene Substanzen und nur bedingt vergleichbar. Dennoch zeigt die Betrachtung der relativen Temperaturen bei denen die Partikel gebildet werden, dass sie unter vermutlich ähnlichen Umständen entstehen. Die diskutierten Eis-Nanopartikel im Größenbereich von 2 bis 16 nm entstehen bei 100 K, also 173 K unterhalb des Festpunktes. Für N₂O ist man bei Temperaturen von 4 K 181 K vom Festpunkt¹⁷ entfernt, und eine Partikelgröße von 1–2 nm (1000 ppm 4 K) erscheint plausibel.

¹⁷Der Festpunkt von N₂O beträgt bei einem Druck von 1013 mbar 184.6 K.

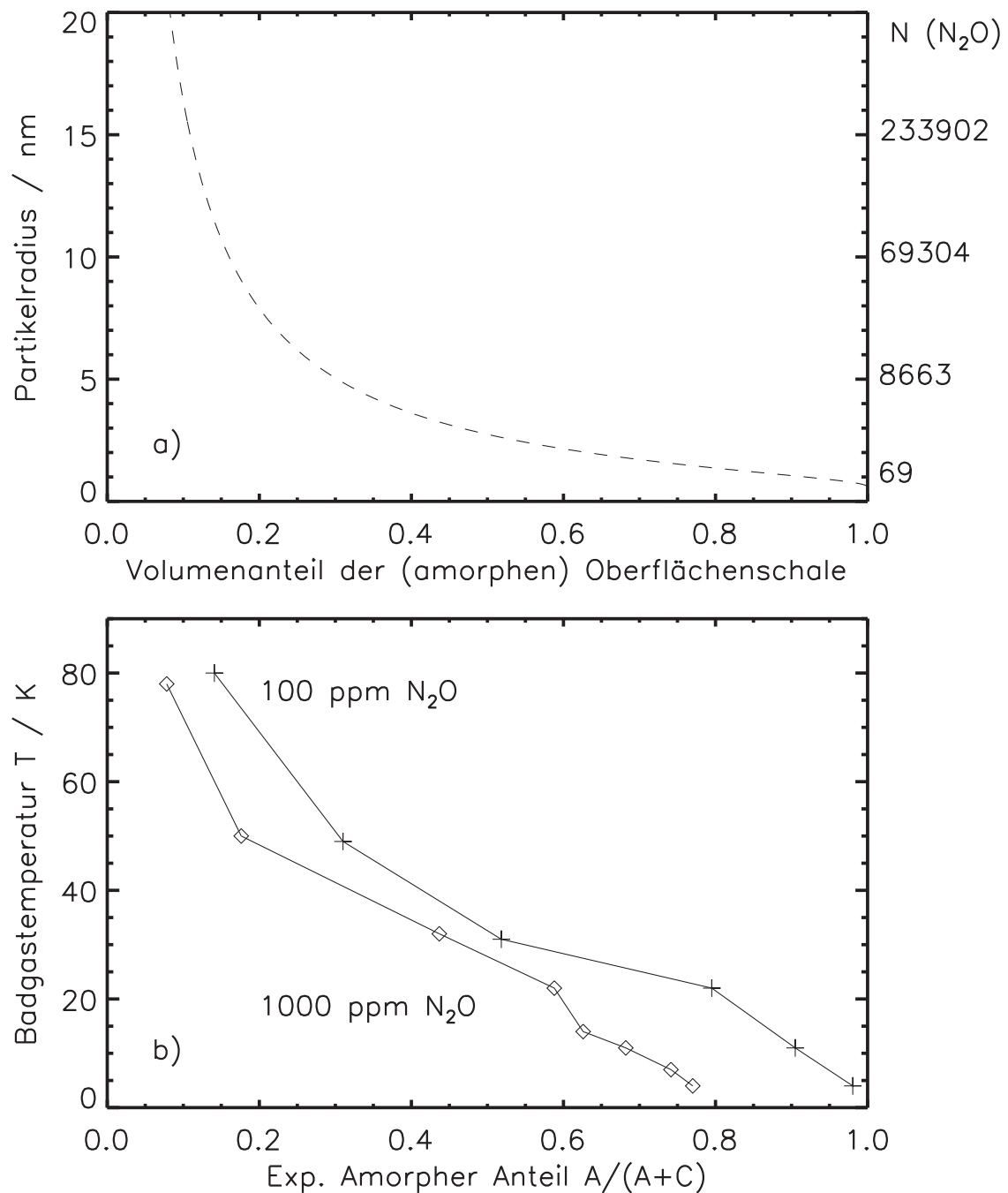


Abbildung 35 a) Relatives Volumen einer Kugelschale der Dicke 0.566 nm in Bezug auf das gesamte Kugelvolumen gegen den Radius (vgl. Gleichung 58). Entsprechend dem Schalenmodell wird angenommen, dass die Moleküle in dieser Oberflächenschale amorph angeordnet sind. b) Aus den Spektren ermittelter Anteil der Seitenbande von der gesamten Bande (C-Peak und Seitenbande) in Abhängigkeit von der Badgastemperatur. Der C-Peak ist ein Maß für den kristallinen Zustand in den Partikeln und die S-Banden können auf amorphe Strukturen zurückgeführt werden (A: Fläche der S-Banden aus der Bandenformanalyse, vgl. Abbildung 34, C: Fläche des C-Peaks aus der Bandenformanalyse).

4.5.5 Messungen mit 10 und 1 ppm N₂O

Bei den #1-Messungen wurden Mischungen mit 10 und 1 ppm N₂O in Helium bei 4 K Badgas-temperatur untersucht. Die Bande des ν_3 -Schwingungsüberganges ist die einzige Bande, die mit einem ausreichendem Signal zu beobachten ist. Dadurch, dass nur diese Bande vorliegt, wird die Interpretation der Spektren zusätzlich erschwert. Die Abbildung 36 zeigt die Spektren der ν_3 -Bande, die unter Verwendung der beiden Konzentrationen beobachtet wurde, im Vergleich mit der Messung von 100 ppm N₂O in Helium. Bei der Messung mit 1 ppm N₂O wurden ent-

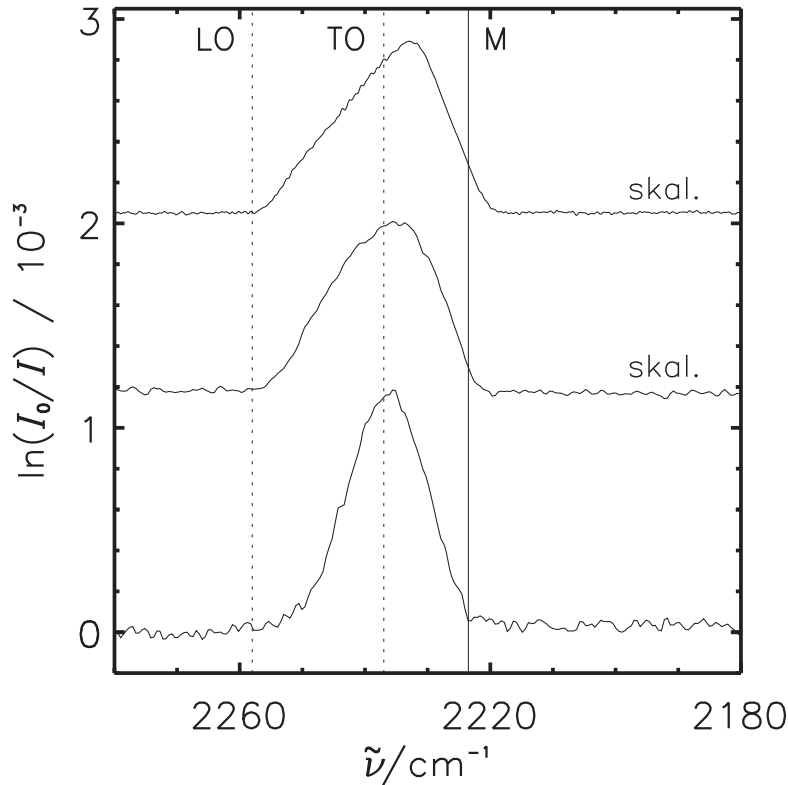


Abbildung 36 Bande des ν_3 -Überganges von N₂O der 100, 10 und 1 ppm Messungen (von oben) bei 4 K Badgastemperatur. Bei der 1 ppm Probe wurden 10 Pulse in die Zelle eingebracht, und bei den beiden anderen Messungen jeweils ein Puls. Die Spektren aus 10 und 100 ppm sind entsprechend dem Integral skaliert. M kennzeichnet die Position, an der der Monomerübergang liegt, LO und TO kennzeichnen den longitudinal-optischen und transversal-optischen Übergang des Kristalles bei 78 K.

gegen den anderen Messungen 10 Pulse in die Zelle eingebracht. Anhand der Absorption des ν_3 -Überganges von CO₂ ist zu erkennen, dass mit abnehmender N₂O-Konzentration die CO₂-Verunreinigung der Probe zunimmt. So beträgt die CO₂-Absorbanz bei der 10 ppm Mischung etwa 2% der N₂O-Absorbanz und bei der Messung mit 1 ppm N₂O beträgt die CO₂-Absorption 40% der N₂O-Absorbanz. Da die Übergangsdipolmomente für diese beiden Moleküle von vergleichbarer Größe sind [26,87], kann das Bandenintegral als direktes Mass für die Konzentration

verwendet werden.

Durch die Verunreinigung kommt es zur Bildung von gemischten Partikeln. Da die beiden Moleküle vergleichbare Eigenschaften haben, ist zu erwarten, dass es zu einer statistischen Anordnung kommt. Daher verlieren die gezeigten Spektren leider an Aussagekraft, obwohl es sich vermutlich um „sehr kleine“ Partikel handelt.

Die Bandenformen für die drei Mischungen unterscheiden sich geringfügig. Das Bandenmaximum verschiebt sich mit abnehmender N₂O-Konzentration zur blauen Seite (100 ppm: 2233 cm⁻¹, 10 ppm: 2235 cm⁻¹ und 1 ppm: 2236 cm⁻¹). Weiterhin ist zu beobachten, dass die Halbwertsbreite (FWHM) von 20 und 21 cm⁻¹ bei 100 und 10 ppm auf 15 cm⁻¹ bei der Messung mit 1 ppm N₂O abnimmt.

4.5.6 N₂O-Partikel: Vergleich zwischen Kollisionskühlung und *Ragout-Jet*

Die kürzlich durchgeführten infrarot-spektroskopischen Untersuchungen an N₂O-Partikeln, die im *Ragout-Jet* erzeugt wurden [6], bieten sich an für einen Vergleich mit den Spektren der Partikel, die durch Kollisionskühlung entstehen. Ein solcher Vergleich ist von besonderem Interesse, da bei beiden Experimenten Aggregate mit einer vergleichbaren Größe erzeugt werden können. Weiterhin wird ein Einblick in die Auswirkungen der Entstehungsbedingungen und der physikalischen Parameter möglich.

Bei dem *Ragout-Jet* Experiment wird eine Schlitzdüse für eine gerichtete, adiabatische Expansion des Probengases verwendet. Während der Expansion kommt es zu einer starken Abkühlung des Gases, und Clusterbildung setzt ein. Die Detektion der Cluster erfolgt in der Expansionszone. Aufgrund der geringen Stoßzahlen und der kurzen Existenzzeiten der Cluster nehmen diese Größen im Nanometer- und Subnanometerbereich ein. Unter Umständen entstehen kleinere Zusammenlagerungen wie zum Beispiel Dimere, Trimere oder Tetramere. Die so gebildeten Aggregate können die Energie, die durch die Aggregation frei wird, zum Teil durch Stöße an das Trägergas (z.B. He oder Ar) abgeben. Dennoch ist zu erwarten, dass eine hohe Temperatur für die Cluster resultiert. Durch Abdampfen von Molekülen aus der Oberfläche wird die Clustertemperatur wieder abgesenkt. Es ist zu vermerken, dass der Temperaturbegriff in einer adiabatischen Expansion vorsichtig zu verwenden ist, da kein thermisches Gleichgewicht besteht. Dennoch kann für einzelne Freiheitsgrade wie Rotation oder Vibration bei Molekülen eine Temperatur aus der Besetzung der Zustände abgeleitet werden. Die in Kapitel 4.5.1 beobachtete Temperaturabhängigkeit für die Bandenposition des $\nu_1 + \nu_3$ -Überganges wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels verwendet um die Temperatur der Cluster in der adiabatischen Expansion zu ermitteln.

Zunächst sollen einige Spektren aus *Ragout-Jet* Messungen mit den Spektren aus Messungen mit Kollisionskühlung verglichen werden. Hierfür werden die Spektren der ν_1 -, ν_3 - und $\nu_1 + \nu_3$ -Übergänge verwendet.

0.5% N₂O in Ar im *Ragout-Jet*

Zunächst werden die Spektren, bei denen die kleinsten Zusammenlagerungen von N₂O-Molekülen gebildet werden, verglichen. Dieses ist beim *Ragout-Jet* der Fall für die Messung von 0.5% N₂O/ Ar. Im Falle der Kollisionskühlung wird die Messung der 100 ppm Probe bei 4 K Badgastemperatur betrachtet. Abbildung 37 stellt die Banden der Übergänge ν_1 , ν_3 und $\nu_1 + \nu_3$ gegenüber. Bei den Jet-Spektren erscheint neben den Clustern noch kaltes N₂O-Monomer im Spektrum, dieses ist

in der Kollisionskühlzelle unterhalb ~ 80 K aufgrund des geringen Dampfdruckes nicht der Fall (vgl. auch Abschnitt 4.4). Die Bande des ν_3 -Überganges zeigt in den *Ragout*-Jet Spektren eine unsymmetrische Bandenform mit einem Bandenmaximum, das zufällig in den Bereich der Dimer-Absorption fällt [6]. Der Bereich über den hier Absorption beobachtet wird ist etwa identisch mit dem Bereich, den die Absorptionsbande im Fall der Kollisionskühlung einnimmt. Eine gute Übereinstimmung des Absorptionsbereiches findet sich auch bei der Bande der ν_1 -Schwingung. Hier zeigen die Banden sowohl bei dem Jet-, als auch bei dem Kollisionskühlungs-Spektrum keine Unterstrukturen. Mögliche Unterstrukturen, die im Jet-Experiment vorliegen könnten, werden durch das überlagerte Monomer verdeckt. Das Maximum der Jet-Bande liegt um etwa 7 cm^{-1} zur niederfrequenten Seite verschoben. Bei der Kombinationsschwingung $\nu_1 + \nu_3$, ist die gesamte Jet-Bande deutlich zur roten Seite verschoben. Die Nähe der Jet-Absorptionen zu dem Bereich der Monomer- und Dimerabsorptionen insbesondere bei der Kombinationsbande ist ein Hinweis, dass die Cluster, die in der Expansion gebildet werden, kleiner sind als die Badgas-Partikel. Oben wurde gezeigt, dass die Position der C-Bande des $\nu_1 + \nu_3$ -Überganges im Gegensatz zu den Positionen der ν_1 - und der ν_3 -Bande empfindlich auf die (Badgas-)Temperatur reagiert. Daher liegt es nahe, dass es sich hier um einen Temperatureffekt handelt. Zwar ist die C-Bande in diesen Spektren nicht vorhanden, aber es ist zu erwarten, dass diese Schwingung generell empfindlich auf äussere Einflüsse reagiert. Allerdings ist der Unterschied zwischen den Absorptionsbereichen der beiden Banden mit $\sim 8\text{ cm}^{-1}$ zu groß, als dass hierfür ein Temperatureffekt die alleinige Ursache sein kann.

2.0% N₂O in Ar im *Ragout*-Jet

Die Jet-Messung mit 2.0% N₂O in Argon soll hier mit der Messung von 1000 ppm N₂O bei 4 K Badgastemperatur verglichen werden. In Abbildung 38 sind die drei intensivsten Banden des IR-Spektrums gezeigt. Die Ähnlichkeit der Spektren wird bei den Banden des ν_1 - und des $\nu_1 + \nu_3$ -Überganges am deutlichsten. Hier erscheinen die schmalen C-Banden, die auf einen kristallinen Kern hindeuten, auf der blauen Absorptionsseite. Weiterhin sind die ausgedehnten Seitenbanden (S_i -Banden) im Spektrum vorhanden. Die Absorptionsbereiche, die durch die Seitenbanden abgedeckt werden, sind bei den beiden Experimenten deckungsgleich. Der auffälligste Unterschied ist die Unterstruktur in den Spektren der Jet-Cluster. So zeigen die Seitenbanden, die auf Oberflächenmoden zurückgeführt werden können, in der Jet-Messung die S_i -Unterstrukturen. Diese sind im Fall der Badgas-Partikel nicht immer zu beobachten, sondern hängen von den Bedingungen ab, unter denen die Probe in das Badgas eingebracht wird (vgl. auch Abbildung 30). Bei den hier gezeigten Spektren handelt es sich um Messungen bei denen unstrukturierte Seitenbanden vorhanden sind.

Auch die Bandenform des ν_3 -Überganges zeigt eine geringere Strukturierung für die Partikel, die in der Kollisionskühlzelle beobachtet wurden. In der Expansion werden zwei Maxima beobachtet, im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum der Kollisionskühlungs-Partikel nur eine breite, fast unstrukturierte Absorption. Dennoch stimmen die Absorptionsbereiche bei beiden Messungen gut überein.

Es bleibt festzuhalten, dass die Badgas-Partikel vergleichbare Oberflächenmoden wie die Jet-Cluster zeigen. Da der relative Anteil zwischen den C- und den S-Banden bei beiden Experimenten etwa gleich groß ist, kann man davon ausgehen, dass die Aggregate eine vergleichbare Größe haben. Da bei den Absorptionsbanden der Hüllstrom-Messung deutlich weniger Struk-

turen beobachtet werden, sind die Moleküle in diesen Partikeln vermutlich weniger geordnet (amorpher). Geht man davon aus, dass die Jet-Cluster siedend-warm entstehen, dann haben die Moleküle im Cluster eine ausreichend hohe Energie für eine kristalline Anordnung. Partikel die hingegen durch Stoßkühlung erzeugt werden, unterliegen einer ständigen Temperierung durch das Badgas. Daher können einmal gebildete amorphe Anteile nicht mehr kristallisieren, wenn keine dynamischen Prozesse wie Auf- und Abdampfen von Molekülen vorliegen.

10% N_2O in He im *Ragout*-Jet

Als letzter direkter Vergleich sollen die Messungen von 10% N_2O im Jet und 1000 ppm N_2O bei einer Badgastemperatur von 11 K diskutiert werden. Die Banden der drei Übergänge ν_1 , ν_3 und $\nu_1 + \nu_3$ sind in Abbildung 39 einander gegenübergestellt.

Bei der Expansion in Helium ist aufgrund der geringeren Kühlrate ein höherer Monomeranteil im Vergleich mit Argon-Expansionen vorhanden. Die Spektren der ν_1 - und $\nu_1 + \nu_3$ -Übergänge zeigen eine C-Bande, die aus der Absorption kristalliner großer Cluster resultiert und die Seitenbande (S_i -Bande) auf der niederfrequenten Seite. Die Seitenbande des ν_1 -Überganges der Jet-Messung zeigt eine Unterstruktur in Form zweier Maxima. Bei der Messung mit der Kühlzelle hingegen ist die Seitenbande im Spektrum unstrukturiert. Bei der Bande des ν_3 -Überganges findet man bei den Jet-Messungen wieder die beiden Maxima während die Messung in der Kühlzelle eine breite, schwach-strukturierte Absorptionsbande hervorbringt.

Die Absorption der C-Bande des $\nu_1 + \nu_3$ -Überganges zeigt eine Rotverschiebung gegenüber dem Spektrum der Kollisions-Partikel, obwohl die Bandenformen, abgesehen von dem hohen Monomeranteil im Jet, vergleichbar sind. Die Verschiebung ist mit einer Größe von 3 cm^{-1} deutlich geringer als zwischen den Messungen mit 2% N_2O /Ar und 1000 ppm/4 K Badgastemperatur; dort beträgt die Verschiebung etwa 10 cm^{-1} . Aus Spektren von N_2O -Partikel, die bei verschiedenen Badgastemperaturen erzeugt wurden, konnte eine Abhängigkeit der Position der C-Bande von der Badgastemperatur beobachtet werden (vgl. Abschnitt 4.5.1). Diese Temperaturabhängigkeit der Position der Clusterabsorptionen ist in dem unteren Spektrum von Abbildung 39 zu sehen. Dieses Phänomen wird im folgenden näher untersucht.

Im Hinblick auf den Vergleich zwischen Partikel, die im Jet und in der Hüllstromzelle erzeugt wurden, bleibt festzuhalten, dass eine qualitative Übereinstimmung erreicht werden kann. Die Jet-Cluster lassen sich in Hinblick auf ihre Größe als Subnanometer-Partikel charakterisieren. Eine obere Grenze, die in der Arbeit von Häber [6] apparativ gegeben war liegt bei einigen Nanometern. Auf der anderen Seite decken die Partikel in der Kollisionskühlung den gesamten Nanometerbereich ab. Weiter Unterschiede liegen in der Temperatur der Cluster bzw. Partikel und im Ordnungsgrad der Moleküle. So sind die Jet-Cluster als kristallin anzusehen, während die Partikel in der Hüllstromzelle kristalline, teilkristalline oder amorphe Eigenschaften besitzen.

Die Position der $\nu_1 + \nu_3$ -Bande als Temperatursonde

Bei den *Ragout*-Jet Spektren wurde eine Verschiebung der C-Bande des $\nu_1 + \nu_3$ -Überganges mit der Probenkonzentration beobachtet [6]. Dieses wurde schon an früheren N_2O -Untersuchungen im Überschallstrahl festgestellt und als Größeneffekt interpretiert [76]. In den Spektren von Partikeln, die in der Kühlzelle erzeugt wurden, kommt es ebenfalls zu einer Abhängigkeit der Position der C-Bande von der Badgastemperatur (vgl. Abschnitt 4.5.1 und Abbildung 25). Als

mögliche Ursache für die Verschiebung der Bandenposition mit den experimentellen Bedingungen wurde neben der Clustergröße auch die Temperatur in Betracht gezogen. In Abbildung 25 sind experimentelle Werte aus Badgas-Untersuchungen von N₂O, die einen Konzentrationsbereich von zwei Größenordnungen überstreichen, aufgetragen. Es besteht keine Abhängigkeit der C-Bandenposition von der Probenkonzentration.

Um zu prüfen, ob die Bandenposition von der Partikel- bzw. Clustergröße abhängig ist, kann ein Vergleich zwischen den Jet- und den Hüllstrom-Messungen gemacht werden. Bei den Jet-Messungen von N₂O in Helium werden Positionen für die C-Bande von 3505.3 bis 3510.0 cm⁻¹ für die Proben von 50% N₂O/He bzw. 3% N₂O/He beobachtet. Bei den Badgas-Partikeln wurden Bandenpositionen von 3505.7 bis 3510.1 cm⁻¹ beobachtet. Diese Positionen stammen aus den Messungen von 50 000 ppm N₂O und 118 K Zelltemperatur bzw. 1000 ppm N₂O und 4 K Zelltemperatur. Die Größen der Cluster, die im *Ragout*-Jet Experiment erzeugt werden, liegen im Bereich von Nano- und Subnanometern. Für Partikel oder Cluster in diesem Größenbereich gibt die Seitenbande einen Hinweis auf die vorliegende Größe. Liegen nun Messungen vor, bei denen zum einen die Position der C-Bande in den Spektren identisch ist und zum anderen der relative Anteil der Seitenbande an der Absorbanz sich deutlich unterscheidet, dann kann die C-Bandenposition nicht von der Clustergröße abhängen. Dieses ist der Fall für die Messungen mit der Kühlzelle zwischen 50 und 118 K. Bei diesen Messungen werden nur sehr geringe bis keine Anteile der Seitenbanden im Spektrum beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigen die Jet-Spektren mit 5, 7.5, 10 und 20% N₂O Seitenbanden-Absorptionen (vgl. Abbildung 5.3 in Ref. [6]).

Damit ist die Position der C-Bande von der Temperatur der N₂O-Aggregate abhängig. Eine endgültige Bestätigung wären temperaturabhängige Spektren von kristallinen und amorphen N₂O-Filmen. Mögliche Ursachen für diesen Temperatureffekt wurden in Abschnitt 4.5.1 diskutiert. Im folgenden soll die Position der C-Banden zur Bestimmung der Clustertemperatur in der adiabatischen Expansion verwendet werden. Nach einem ähnlichen Verfahren ermittelten Barth und Huiskens die Temperatur von CO₂-Cluster in Abhängigkeit vom Abstand der Expansionsdüse [88]. Hierfür verwendeten sie die temperaturabhängige Position der E_g -Librationsmode in den Clustern.

Da die Temperaturabhängigkeit der Position des $\nu_1 + \nu_3$ -Überganges aus den Messungen in der Kollisionskühlzelle bekannt ist, können Temperaturen für die Cluster, die im *Ragout*-Jet erzeugt werden, ermittelt werden. Hierfür werden die von Häber bestimmten Positionen der C-Bande und die Ausgleichskurve, die in Abbildung 25 eingezeichnet ist, verwendet. Diese Kurve wurde aus einer Anpassung eines Polynomes zweiten Grades in T mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten. Es ergibt sich folgende Abhängigkeit für die Wellenzahl der C-Bandenposition von der Temperatur,

$$\tilde{\nu}(T) = 3510.06(45) \text{ cm}^{-1} - 0.012(18) \text{ cm}^{-1}/\text{K} * T - 2.2(15) * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{K}^2 * T^2. \quad (61)$$

Die Werte in den Klammern geben die Standardabweichungen der Parameter aus der Anpassung wieder. Mit der bekannten Abhängigkeit zwischen der Wellenzahl der Bande und der Cluster- oder Partikeltemperatur kann den Clustern in der Expansion eine Temperatur zugeordnet werden. Diese Clustertemperaturen sind in der Tabelle 7 aufgeführt.

Für eine sinnvolle Fehlerabschätzung für diese Temperaturen wird angenommen, dass die Positionen der Clusterbanden eine Genauigkeit von $\pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$ haben. Diese großzügige Schätzung für die Ungenauigkeit der Bandenposition soll gleichzeitig die Fehler der Ausgleichskurve berücksichtigen.

sichtigen. Aufgrund des nicht-linearen Zusammenhanges nimmt der relative Fehler bei mit abnehmender Temperatur zu. Dieses folgt aus der nichtlinearen Form der Ausgleichskurve und gerade bei niedrigen Temperaturen hat die Ungenauigkeit der Bandenposition einen starken Einfluss auf das Ergebniss.

Neben den Clustern sind in den *Ragout*-Jet Spektren auch N_2O -Monomere, die an den Rotations-Schwingungsübergängen zu erkennen sind, vorhanden. In Abbildung 39 ist dieses für die Messung mit 10 % N_2O in Helium zu sehen. Aus den Intensitäten dieser Rotationsübergänge wurden unter Annahme einer Boltzmann-Verteilung die Rotationstemperaturen bestimmt [6]. Diese Daten liefern eine weitere Temperaturinformation für das System der adiabatischen Expansion von N_2O -Moleküle. Aufgrund der schwachen Equilibrierung zwischen der Clustertemperatur und der Monomertemperatur ist nicht zu erwarten, dass diese beiden Temperaturen übereinstimmen. Diese Monomertemperaturen sind ebenfalls in der Tabelle 7 aufgeführt. Der Vergleich

Tabelle 7 Temperaturen von N_2O -Clustern im *Ragout*-Jet Experiment in Abhängigkeit von der Probenkonzentration. Die Werte in den Klammern enthalten eine Fehlerabschätzung (siehe Text). Zum Vergleich sind die von Häber bestimmten Rotationstemperaturen der Monomere aufgeführt [6].

	C-Bande/ cm^{-1} ^a	T(N_2O -Cluster)/K	T(N_2O -Monomer) ^b
50% N_2O / He	3505.3	125 (7) ^c	142
40% N_2O / He	3505.4	123 (7) ^c	137
30% N_2O / He	3505.6	120 (7) ^c	126
20% N_2O / He	3505.8	117 (7)	120
10% N_2O / He	3506.6	103 (8)	91
7.5% N_2O / He	3507.2	92 (9)	72
5% N_2O / He	3508.6	60 (12)	61
4% N_2O / He	3509.4	35 (18)	55
3% N_2O / He	3510.0	6 (21) ^d	52
3% N_2O / Ar	3509.1	45 (15)	

^a Bandenpositionen in *Ragout*-Jet-Spektren (Abbildung 5.3 in Ref. [6]).

^b Beobachtete Rotationstemperaturen der N_2O -Monomere bei den entsprechenden *Ragout*-Jet-Messungen (vgl. Abbildung 5.7 in Ref. [6]).

^c Bandenposition liegt außerhalb des Bereiches in dem Vergleichswerte aus den Messungen mit der Kühlzelle vorliegen. In der Kühlzelle wurden Bandenpositionen zwischen 3505.7 und 3510.1 cm^{-1} beobachtet dieses entspricht einem Temperaturbereich von 4 bis 118 K.

^d Temperatur bleibt unbestimmt.

zwischen der Temperatur der Cluster und der Monomere zeigt, dass diese beiden unabhängig bestimmten Temperaturen in etwa übereinstimmen. So wird in beiden Fällen eine Zunahme mit steigender N_2O -Konzentration beobachtet. Eine detaillierte Aussage über die Zusammenhänge

zwischen den beiden Temperaturen ist aus den Daten nur schwer möglich, da die Werte insbesondere für die Messungen mit niedriger Probenkonzentration einen großen Fehler aufweisen. So ist es fragwürdig, ob die Änderung der Konzentration von 3 auf 4% N₂O/He einen Temperaturanstieg für die Cluster von 6 auf 35 K bewirken kann. In Hinblick auf die Fehler für diese beiden Messungen können die Clustertemperaturen deutlich näher zusammenliegen. Auch die Rotationstemperaturen sind aufgrund verschiedener möglicher Fehlerquellen nur als Anhaltspunkte zu betrachten [6]. Eine Arbeit über CO₂-Cluster, die in einer adiabatischen Expansion erzeugt wurden, deutet auf eine annähernde thermische Gleichgewichtseinstellung hin [88]. Zusammenfassend sei vermerkt, dass mit der $\nu_1 + \nu_3$ -Bande von N₂O ein System vorliegt, mit dem es möglich ist Temperaturen von Cluster oder Partikeln zu ermitteln. In Hinblick auf die Eigenschaften einer Überschallexpansion ist dieses von Interesse, da die Clusterbildung in dem idealen, isentropischen Modell vernachlässigt wird [89]. Für den realen Fall kann die Temperatur der Aggregate eine wichtige Rolle für weitere theoretische Modelle einnehmen.

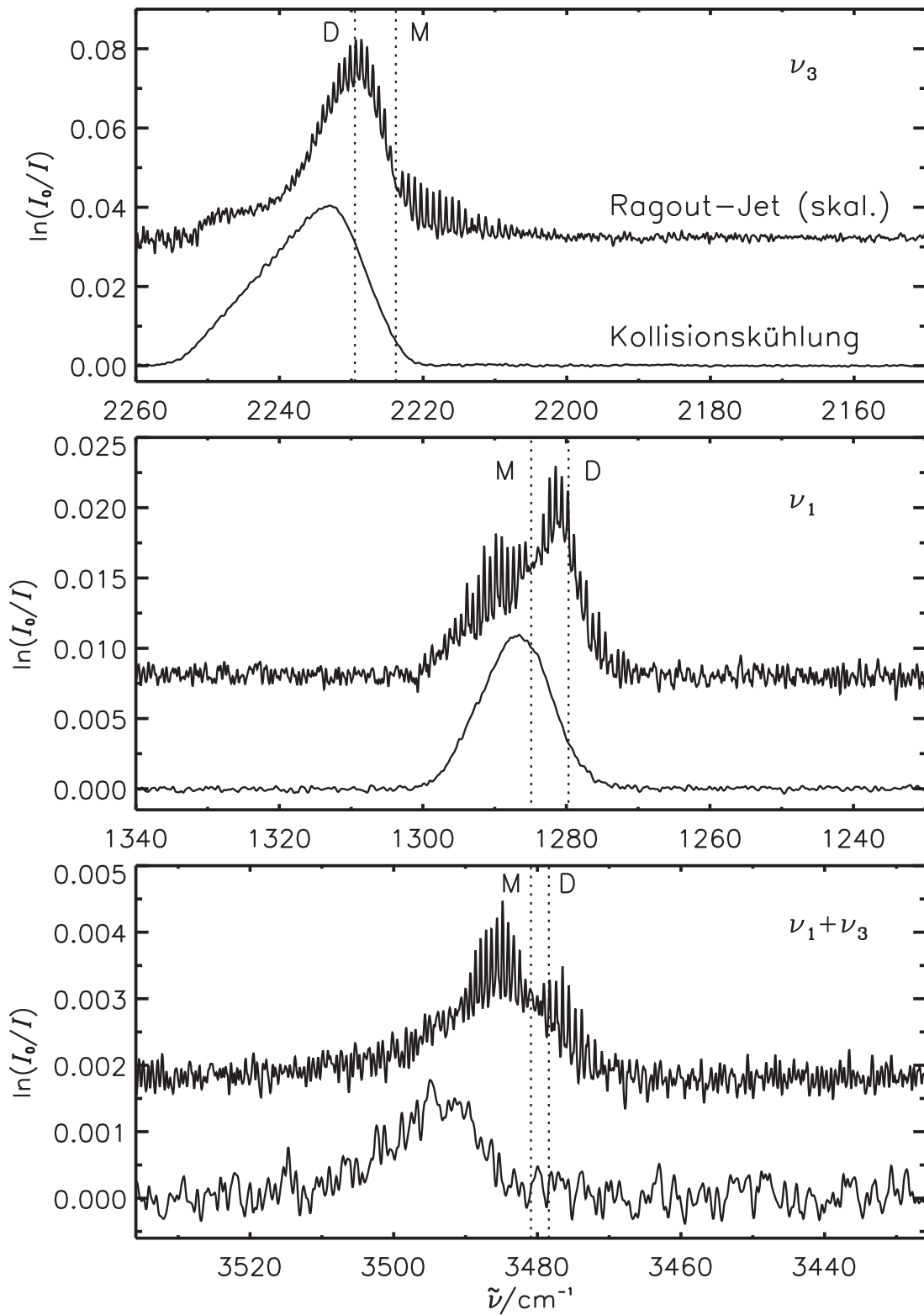


Abbildung 37 Gegenüberstellung von *Ragout-Jet*- (0.5% N_2O in Ar) und Hüllstrom-Messungen (100 ppm N_2O bei 4 K Badgastemperatur): Vergleich der ν_1 -, ν_3 - und $\nu_1 + \nu_3$ -Banden von N_2O . M und D kennzeichnen die Positionen der Monomer- und der Dimerübergänge.

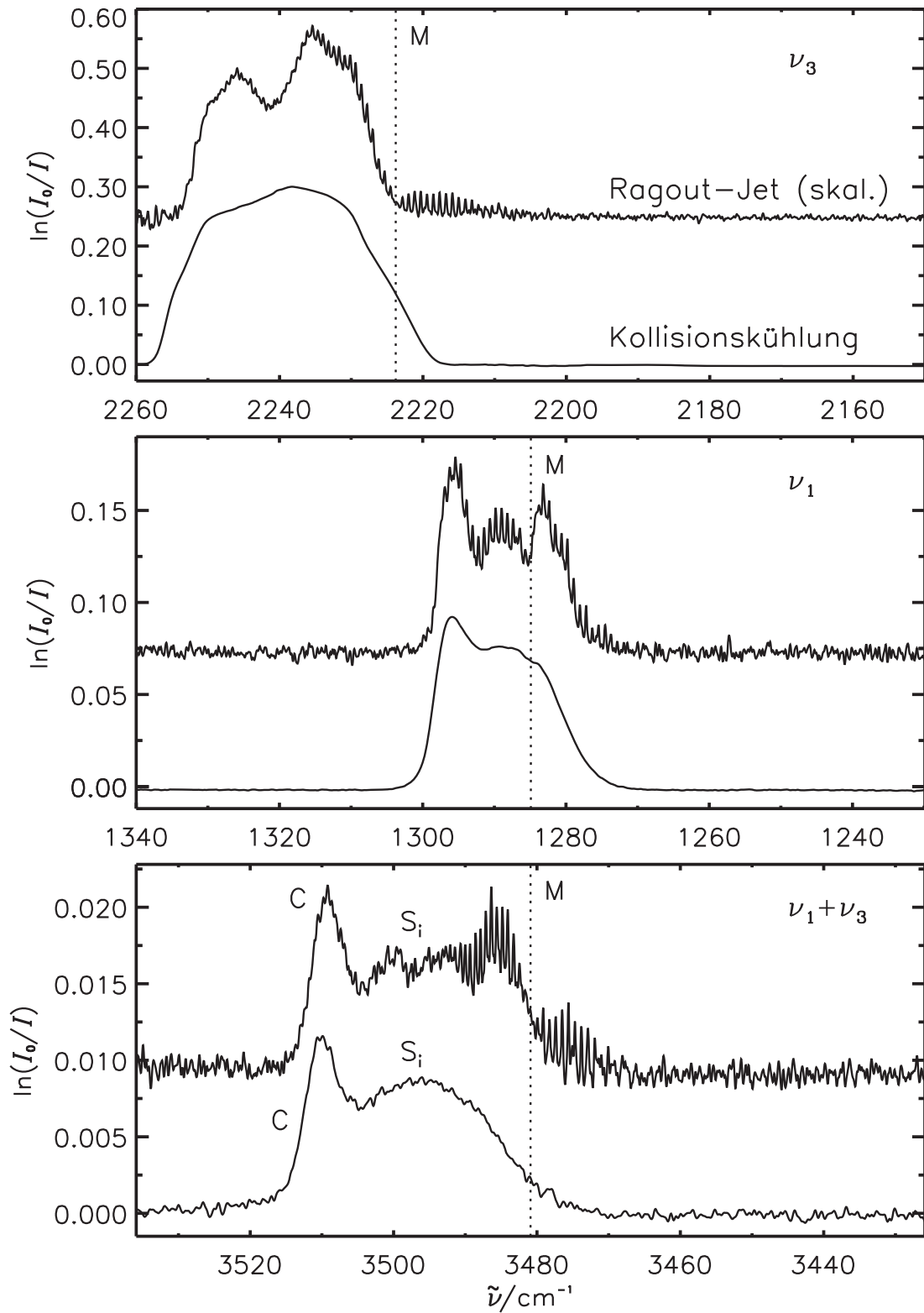


Abbildung 38 *Ragout-Jet* (2.0 %N₂O in Ar), Hüllstromzelle (1000 ppm N₂O bei 4 K Badgastemperatur): Vergleich der Banden der ν_3 -, ν_1 - und $\nu_1 + \nu_3$ -Übergänge von N₂O. M kennzeichnet die Position an der die Schwingung des Monomeres liegt.

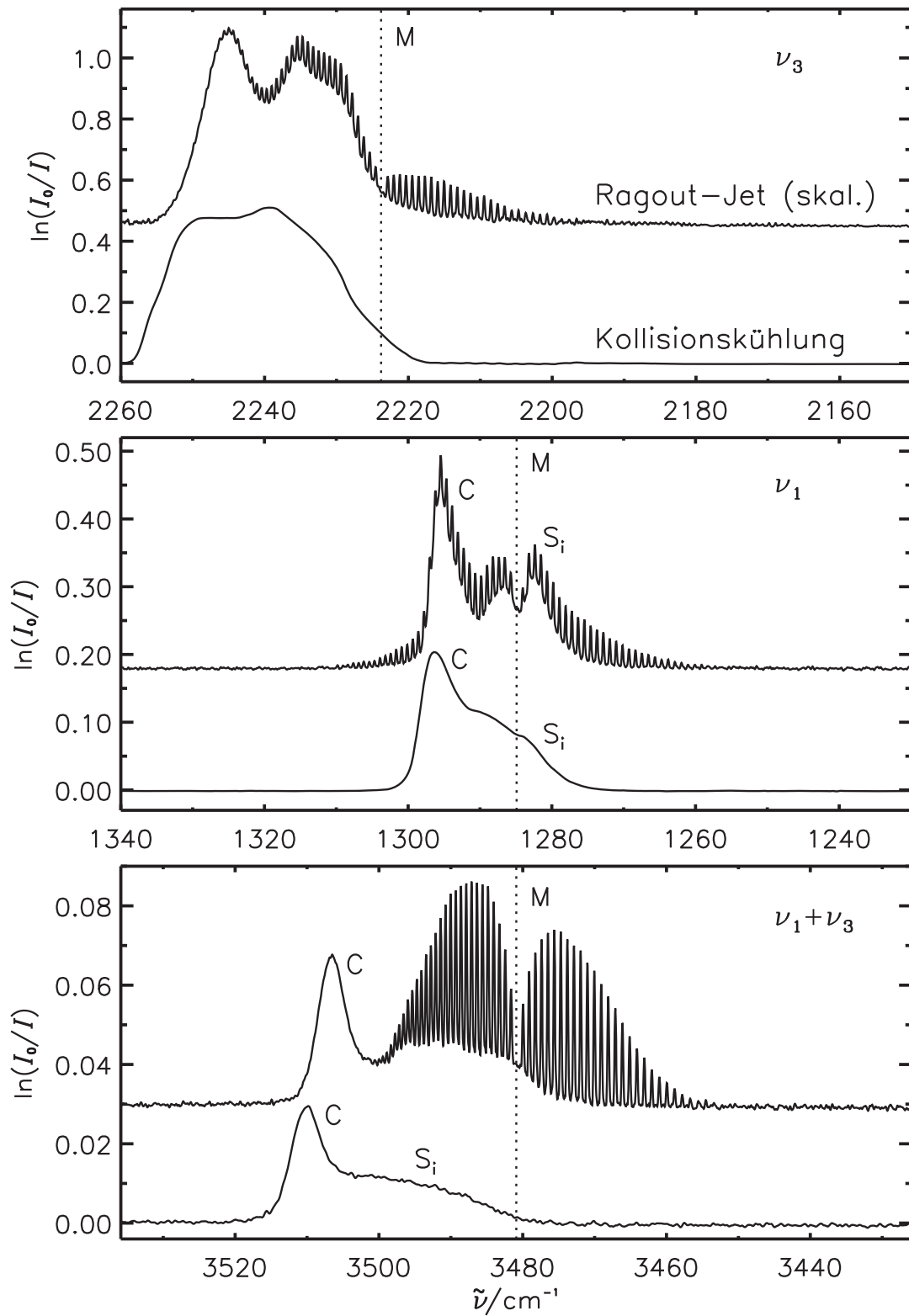


Abbildung 39 Ragout-Jet (10 % N_2O in He), Hüllstromzelle (1000 ppm N_2O bei 11 K Badgastemperatur): Vergleich der Banden der ν_3 -, ν_1 - und $\nu_1 + \nu_3$ -Übergänge von N_2O

4.6 CO₂-Partikel zwischen 4 und 78 K

Im Anschluss an die Messungen von N₂O in Geesthacht wurde von Sigurd Bauerecker CO₂ verwendet, um hiermit Partikel zwischen 4 und 78 K in der Geesthachter Kollisionskühlungszelle zu erzeugen. Im Gegensatz zum N₂O-Molekül weist das CO₂-Molekül Inversionssymmetrie auf. Daher ist die symmetrische Streckschwingung ν_1 nicht IR-aktiv. Dieser Übergang bildet zusammen mit dem Oberton $2\nu_2$ ein Fermi-Resonanzsystem. Für die Monomere in der Gasphase und für die Moleküle im kristallinen Festkörper führt die Symmetrie zu einem verschwindenden Übergangsdipolmoment und daher werden hier im Infrarot-Spektrum keine Absorptionen beobachtet. In der Gasphase gibt es bei leicht erhöhtem Druck und bei Zimmertemperatur eine Ausnahme und zwar erscheinen kollisions-induzierte Absorptionen (CIA) dieser Übergänge im IR-Spektrum [90, 91]. Auch im Festkörper sind diese Übergänge unter bestimmten Umständen IR-aktiv. Fehler im Kristallgitter bzw. der amorphe Zustand führen dazu, dass die Banden eine geringe Absorption zeigen [55, 92]. Im kristallinen Festkörper kann die Kombination der $\nu_1/2\nu_2$ -Übergänge mit den Gittermoden im Spektrum beobachtet werden [66].

Für Untersuchungen an CO₂-Partikeln ist die IR-Aktivität des Fermi-Dubletts $\nu_1/2\nu_2$ von besonderem Interesse. Das Auftreten dieser Banden im Spektrum kann von Kristallbaufehlern oder von Molekülen an der Partikeloberfläche verursacht werden. Moleküle, die an der Oberfläche positioniert sind, haben eine stark anisotrope Umgebung. Dieses ist der Fall für ein CO₂-Molekül an einer Oberfläche, welches senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Für die symmetrische Streckschwingung kommt es bei diesen Molekülen nicht zu einem Verschwinden des Übergangsdipolmomentes. Wie hier deutlich wird, bieten die Übergänge dieses Dubletts vermutlich keine Unterscheidung, ob amorphe Partikel oder Partikel mit einer besonders hohen spezifischen Oberfläche vorliegen.

Des weiteren wurden im Spektrum die Banden der ν_3 -, $\nu_1 + \nu_3$ - und $2\nu_2 + \nu_3$ -Übergänge beobachtet. Im Bereich des intensiven ν_3 -Überganges konnten mehrere Banden auf Isotopenabsorptionen zurückgeführt werden. Der Bereich der beiden Kombinationsbanden $\nu_1 + \nu_3$ und $2\nu_2 + \nu_3$ (~ 3580 und 3730 cm^{-1}) zeigt eine ausgeprägte Unterstruktur an Isotopen- und Zwei-Phononenabsorptionen, die in der Literatur beschrieben ist (vgl. Fig. 4 in Ref. [56]) und hier nicht näher untersucht wird.

Die Tabelle 8 fasst die Übergänge, die an CO₂-Partikeln bei 4 und 78 K beobachtet wurden zusammen. Zum Vergleich sind auch bekannte Übergänge des Monomers, Dimers und Trimers aufgeführt. Die Daten für den kristallinen und amorphen Festkörper sind in Tabelle 4 (Seite 34) zu finden.

Die ν_3 -Bande in CO₂-Partikel

In Abbildung 40 ist die Bande der ν_3 -Schwingung für CO₂-Partikel in Abhängigkeit von der Badgastemperatur dargestellt. Bei 78 K zeigt die Bande dieses Überganges die in Abschnitt 4.3 diskutierte, dreiteilige BMR-Struktur. Wie schon bei der Temperaturserie mit N₂O, die in den Abbildungen 26 und 27 gezeigt werden, verschwindet die Schulter auf der blauen Seite (B-Strukturelement) als erstes beim Absenken der Badgastemperatur. Die beiden signifikanten Maxima (M- und R-Strukturelemente) sind bis zu Temperaturen von etwa 30 K vorhanden. Bei tieferen Temperaturen verschmelzen diese Peaks, dafür erscheint auf der blauen Absorptionsseite wieder eine Bandenschulter.

Im Vergleich mit der ν_3 -Bande aus den N₂O-Messungen, die in den Abbildungen 26 und 27 dar-

Tabelle 8 Schwingungen von CO₂-Partikeln bei 4 und 78 K im Vergleich mit Monomer-, Dimer- und Trimer-Absorptionen von CO₂.

	78 K-Partikel $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	4 K-Partikel $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Monomer $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Dimer $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Trimer $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
CO ₂					
$(\nu_1, 2\nu_2)^{\text{h}}$		1278.9 ⁱ	1285.5 ^{a,j}		
$(\nu_1, 2\nu_2)^{\text{h}}$	(1384.6)	1384.6 ⁱ	1388.3 ^{a,j}		
ν_3	2344.2 ^k	2347.5	2349.3 ^a	2350.8 ^b	2351.7 ^c
	2363.0 ^k	2362 (S)			2343.3 ^d
	2370.5 (S) ^k	2371.5 (S)			2352.7 ^d
$\nu_1 + \nu_3^{\text{h}}$	3708.0	3708.8	3716 ^a	3713.9 ^e	
$2\nu_2 + \nu_3^{\text{h}}$	3599.7	3600.1	3609 ^a	3611.5 ^e	3613.8 ^f
		3605 (S)			
$\nu_3(^{13}\text{CO}_2)^{\text{l}}$	2282.6 ^m	2283.3	2283.5 ^g		
$\nu_3(^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O})^{\text{l}}$	2327.1	2329 ⁿ	2332.1 ^g		

^a Ref. [57], ^b Ref. [93], ^c Cyclisches Trimer, Ref. [94], ^d Nicht-Cyclisches Trimer, Ref. [20],^e Ref. [95], ^f cyclisches Trimer, Ref. [96], ^g Ref. [60].^h Fermi-Resonanz-System.ⁱ Aus 9 K-Messung, da bei der 4 K-Messung das Signal-Rausch-Verhältnis für diese Bande zu klein ist.^j Übergang ist nicht IR-aktiv.^k BMR-Struktur, vgl. Abschnitt 4.3.^l Isotopomer mit natürlicher Häufigkeit.¹³ Zusätzlich erscheinen zwei Schultern bei 2280.3 und 2285.1 cm⁻¹, die aus einer dimeren Anordnung im Kristall resultieren [97,98].ⁿ Aus 18 K-Messung, da bei der 4 K-Messung dieses Isotop nicht beobachtet werden konnte.

S: Schulter.

gestellt sind, zeigt sich, dass die Absorptionen bei 4.5 K auf der niederfrequenten Seite außerhalb des LO-TO-Bereiches nicht so ausgeprägt sind. Bei den N₂O-Partikeln bei 4.5 K erscheint ein nicht unerheblicher Anteil der Absorbance auf der roten Seite außerhalb des LO-TO-Bereiches. Bei den CO₂-Partikeln, die bei 4.5 K erzeugt werden, liegt dort eine steil abfallende Flanke. Da der LO-TO-Bereich aus der Eigenschaft des Kristalles resultiert, könnte diese Beobachtung auf einen höheren kristallinen Anteil bei dieser Temperatur in CO₂-Partikeln hindeuten. Abgesehen von diesem Unterschied sind die Bandenformen von N₂O- und CO₂-Partikeln, die bei 4.5 K erzeugt werden, ähnlich. Bei beiden Molekülen handelt es sich um eine breite Absorptionsbande, die nur gering strukturiert ist. Die ν_3 -Bande im CO₂ ist wie in Abschnitt 4.3.2 gezeigt wurde

stark von der Partikelform abhängig, was eine eindeutige Erklärung der Bandenform erschwert. Es ist zu vermuten, dass die CO₂-Partikel unterhalb etwa 30 K ihre spezifische, bei 78 K gebildete Form nicht mehr ausbilden. Bei den tiefen Temperaturen ist wieder eine Bandenstruktur zu erkennen. Vermutlich bildet sich diese, da die Absorption durch die Oberfläche relativ zu der Absorption in kristallinen (Kern)-Bereichen zunimmt.

In Abbildung 40 ist auch die Absorption des ν_3 -Überganges des Isotops $^{13}\text{CO}_2$ zu erkennen. Dieses Isotopomer ist hilfreich bei der Interpretation, da es mit der natürlichen Häufigkeit von 1.1 % vorliegt, und somit ohne die „störenden“ Effekte, die sich durch die Partikelform ergeben, erscheint. Diese Isotopenabsorption zeigt auf der roten und auf der blauen Seite jeweils eine Schulter, die einer dimeren Anordnung dieses Isotopomers im Festkörper zugeordnet werden [97]. Unterhalb von 18 K erscheinen im Spektrum keine Hinweise mehr auf diese Dimer-Schultern, vermutlich weil die Halbwertsbreite der ^{13}C -Absorption mit abnehmender Temperatur zunimmt. Bei geringerer Badgastemperatur verschiebt sich das Bandenmaximum der Isotopenabsorption um $\sim 0.6 \text{ cm}^{-1}$ zur blauen Seite. Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite (FWHM) von 1.2 cm^{-1} bei 78 K auf 2.8 cm^{-1} zu. Bei Festkörperspektren wird die Absorption von diesem Isotop in kristallinen Filmen bei einer Temperatur von 78 K bei 2282.6 cm^{-1} beobachtet und stimmt damit im Rahmen der Genauigkeiten mit der Position in den 78 K CO₂-Partikeln überein. Im Fall eines amorphen Filmes bei einer Temperatur von 10 K erfolgt eine Rot-Verschiebung um 2.0 cm^{-1} relativ zum Kristall und eine Verbreiterung der Bande auf eine Halbwertsbreite von 3.6 cm^{-1} [55]. Der Vergleich den Peakpositionen des $^{13}\text{CO}_2$ im kristallinen und im amorphen Festkörper mit den Positionen die an 78 K- und 4 K-Partikel beobachtet werden, ist ein starker Hinweis, dass selbst bei der tiefsten Temperatur keine vollständig amorphen Partikel gebildet werden. Allerdings deutet die Zunahme der Halbwertsbreite auf eine Zunahme der Fehlstellen im Kristallgitter hin. Des weiteren werden bei den Badgastemperaturen zwischen 18 und 78 K die Absorptionen der Isotopomere $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ und $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ beobachtet.

Die Kombination des ν_3 -Überganges mit Gittermoden wurde ebenfalls im Spektrum beobachtet (vgl. auch Abschnitt 4.2). Diese Kombinationsschwingungen bei 78 und 4 K sind in der Abbildung 41 dargestellt. Das 78 K-Spektrum entspricht dem Spektrum eines kristallinen CO₂-Filmes (vgl. Fig. 5 in Ref. [66]). Die Kombinationschwingungen des ν_3 -Überganges mit den Gittermoden zeigen sich durch die Absorptionen bei 2407 cm^{-1} ($\nu_3 + F_u$ -Mode) und bei 2457 cm^{-1} ($\nu_3 + F_u$ -Mode) sowie durch weitere schwächere Unterstrukturen. Bei 4.5 K zeigt dieser Spektralbereich hingegen nur eine unstrukturierte Absorption mit einem Maximum, das an analoger Position im Spektrum zu dem Hauptmaximum der 78 K-Messung absorbiert. Leider ist das Signal/ Rausch-Verhältnis deutlich kleiner als bei der 78 K Messung und mögliche schwächere Strukturen bleiben verborgen. Für die unstrukturierte Bandenform bei der 4 K Messung kommen mehrere Möglichkeiten als Ursache in Frage. Zum einen ist es möglich, dass die unstrukturierte Absorption auf einen amorphen Zustand hindeutet. Im Zusammenhang mit den Beobachtung an dem $^{13}\text{CO}_2$ Isotopomer, die gegen amorphe Partikel sprechen, erscheint dieses als unwahrscheinlich. Weiterhin ist vorstellbar, dass diese Bandenform daraus resultiert, dass hier feste Materie mit begrenzten Ausmaßen (Rand) untersucht wird. Inwieweit die Positionen und Linienbreiten von Gitterschwingungen durch das Vorliegen von Partikeln anstelle eines unendlichen Festkörpers verändert werden ist derzeit noch unklar [99]. Ein Vergleich zwischen den Gitterschwingungen, die an CO₂-Clustern aus einer Überschallexpansion beobachtet wurden, mit den Gitterschwingungen, die an kristallinen Filmen beobachtet wurden, zeigt, dass es zu Intensitätsverschiebungen

zwischen dem Film- und dem Clusterspektrum kommen kann [99]. So beträgt im Clusterspektrum das Verhältnis zwischen den CSRS-Signalen¹⁸ der E_g- und der F_g-Mode etwa 10:1. Im kristallinen Film haben die Signale dieser beiden Moden ein Verhältnis von etwa 3.5:1.

Die Kombinationsbanden der $\nu_1 + \nu_3$ - und $2\nu_2 + \nu_3$ -Übergänge

Abbildung 42 vergleicht die Spektren der beiden Kombinationsbanden für Partikel, die bei 78 und bei 4 K Badgastemperaturen entstehen. Die Absorptionen bei 78 K sind gekennzeichnet durch schmale Banden mit Halbwertsbreiten von 0.9 cm^{-1} bei dem $\nu_1 + \nu_3$ -Übergang bzw. 0.7 cm^{-1} bei dem $2\nu_2 + \nu_3$ -Übergang. Bei 4.5 K hingegen werden deutlich breitere Banden mit Halbwertsbreiten von 4.7 cm^{-1} bzw. 3.3 cm^{-1} beobachtet. Im Gegensatz zu den Messungen mit N₂O, die in den Abbildungen 29 und 30 gezeigt werden, erscheinen im Spektrum bei den tiefen Badgastemperaturen keine Seitenbanden auf der niederfrequenten Seite. Allerdings wird bei beiden Banden eine Schulter auf der blauen Seite beobachtet. Bei der $2\nu_2 + \nu_3$ -Bande ist diese Schulter stärker ausgeprägt als im Falle der $\nu_1 + \nu_3$ -Bande. Bei beiden Übergängen erscheinen die Schultern auf der Seite auf der auch die Schwingung des CO₂-Monomers liegt (vgl. Tabelle 8 und Abbildung 29 für N₂O-Partikel). Bei allen untersuchten Banden von CO₂ und N₂O zeigen sich die Seitenbanden bei den tiefen Temperaturen auf der blauen Seite zur Clusterbande wenn das Monomer auf der blauen Seite absorbiert, bzw. auf der roten Seite wenn das Monomer auf der roten Seite absorbiert. Weiterhin kommt es bei 4.5 K zu einer geringen Verschiebung des Maximums zu höheren Wellenzahlen im Vergleich mit dem Experiment bei 78 K. Diese Verschiebungen sind mit Werten von 0.9 bzw. 0.5 cm^{-1} für den $\nu_1 + \nu_3$ - bzw. $2\nu_2 + \nu_3$ -Übergang in den CO₂-Partikeln gering. Die beobachteten Bandenpositionen sind konsistent mit den Absorptionswellenzahlen für CO₂-Cluster, die in einem Überschallstrahl gebildet werden [100].

4.6.1 Das Fermi-Resonanzsystem der ν_1 und $2\nu_2$ -Übergänge

Wie schon oben erwähnt bilden die beiden Übergänge ν_1 und $2\nu_2$ ein Fermi-Resonanzsystem und sind im kristallinen Festkörper nicht IR-aktiv. Das Auftreten dieser Schwingungen im Infrarotspektrum ist ein Hinweis auf eine gewisse Unordnung der z.B. Oberflächenmoleküle, die vertikal zu der Oberfläche ausgerichtet sind. Die Bande bei 1385 cm^{-1} ist bei allen Messungen im Spektrum vorhanden. Über alle Spektren betrachtet, nimmt die Absorption dieses Fermi-Dubletts relativ zur Gesamtmenge an CO₂ mit geringer werdender Badgastemperatur zu. Abbildung 43 zeigt die Absorptionen dieses Fermi-Dubletts im Spektrum der 9 K-Messung. Für dieses Spektrum beträgt die integrierte Intensität des ($\nu_1/2\nu_2$)-Dubletts etwa $1/3\,500$ relativ zu der Intensität des ν_3 -Überganges und ist damit etwa dreimal intensiver, als an amorphen Filmen bei einer Temperatur von 10 K. Hier wurde von Falk die Intensität mit $1/12\,000$ relativ zu der ν_3 -Absorption angegeben [55]. Dies läßt den Schluß zu, dass die beobachtete Intensitätszunahme des Fermi-Dubletts im Infrarot-Spektrum nicht aus einer vollständig amorphen Anordnung des Molekülverbandes resultiert. Vielmehr spiegelt sich in den in Abbildung 43 dargestellten Banden die hohe spezifische Oberfläche der vorliegenden CO₂-Partikel wieder. Dieses steht in Einklang mit den Beobachtungen, die für die ν_3 -Bande des Isotops ¹³CO₂ gemacht wurden (Seite 92). Aus den Bandenpositionen des ¹³CO₂-Isotopomers wurde das Vorhandensein eines mehrheitlich amorphen Clusterkerns in den Partikeln ausgeschlossen.

¹⁸CSRS: Coherent Stokes Raman scattering.

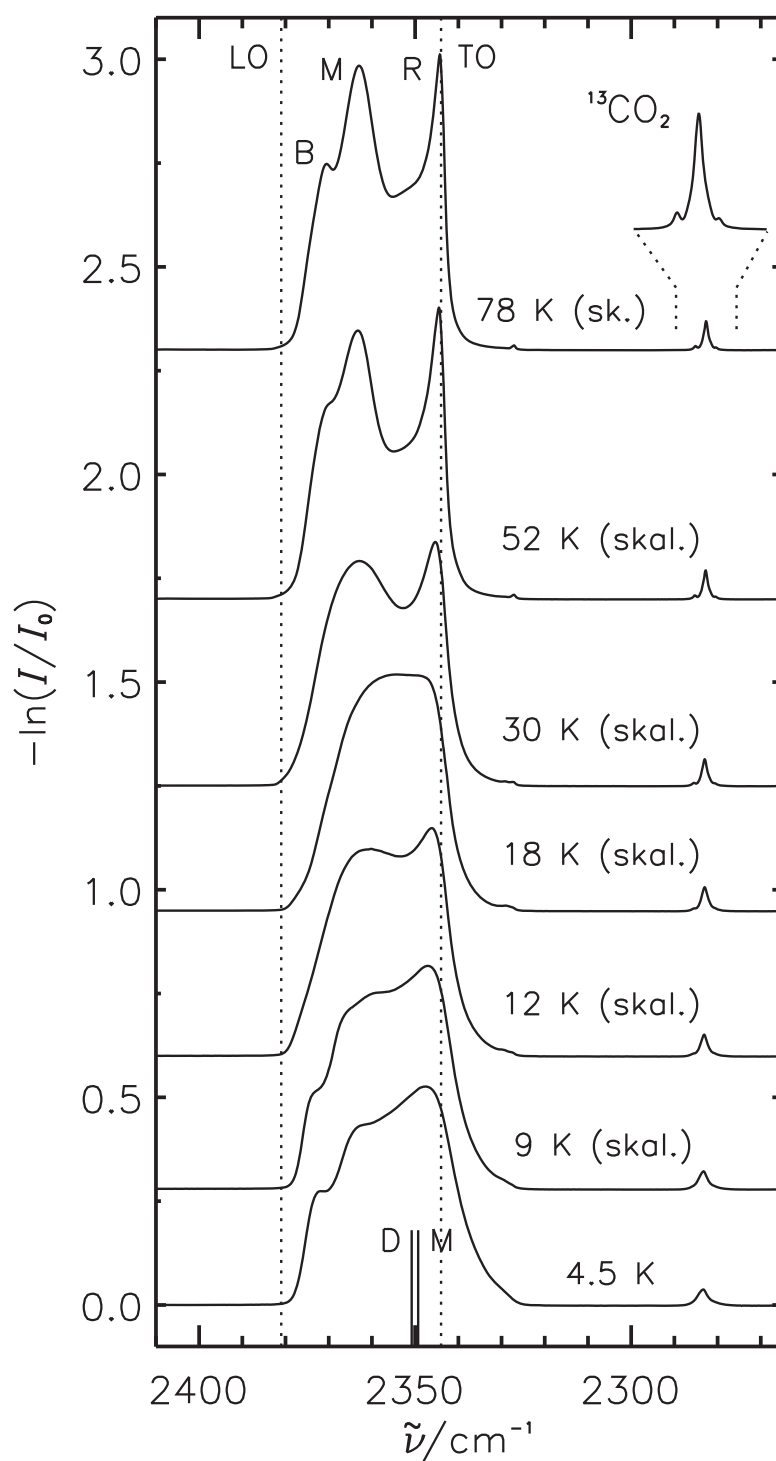


Abbildung 40 Bereich der ν_3 -Bande in CO₂-Partikeln, die zwischen 4 und 80 K Badgastemperatur erzeugt wurden (GKSS Messungen). Die Versuchsbedingungen sind entsprechend der „N₂O-#2-Messungen“, die in der Tabelle 6 aufgeführt sind. Die Striche, die mit „M“ bzw. „D“ gekennzeichnet sind, zeigen die Position der Monomer- und Dimerabsorption an.

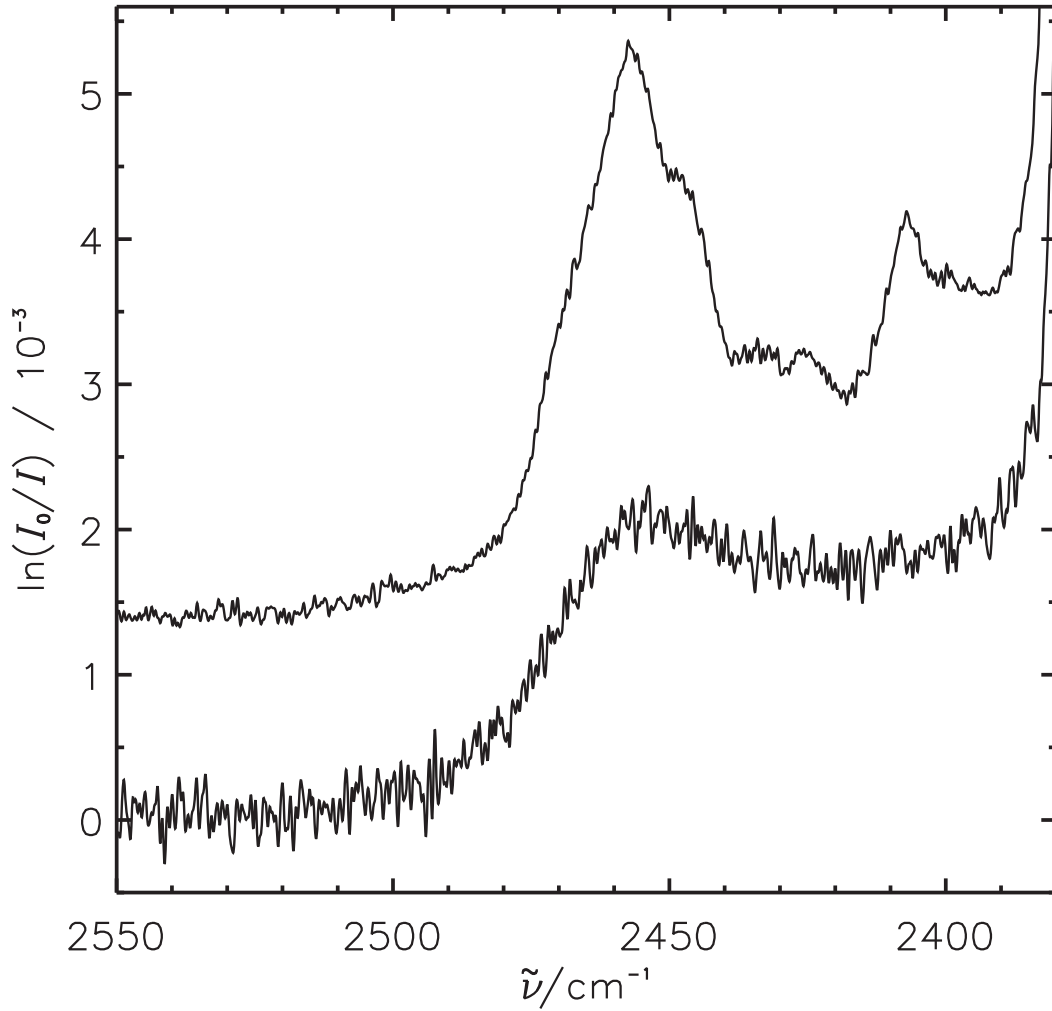


Abbildung 41 Kombinationsschwingungen des ν_3 -Überganges mit Gittermoden von CO₂-Partikeln. Verglichen werden die Messung bei 4 (unten) und 78 K (oben). Das 78 K-Spektrum ist entsprechend dem Integral der ν_3 -Bande skaliert. Die Bandenstruktur im 78 K für diese Kombinationsbanden entspricht der Messung an kristallinen Filmen [66].

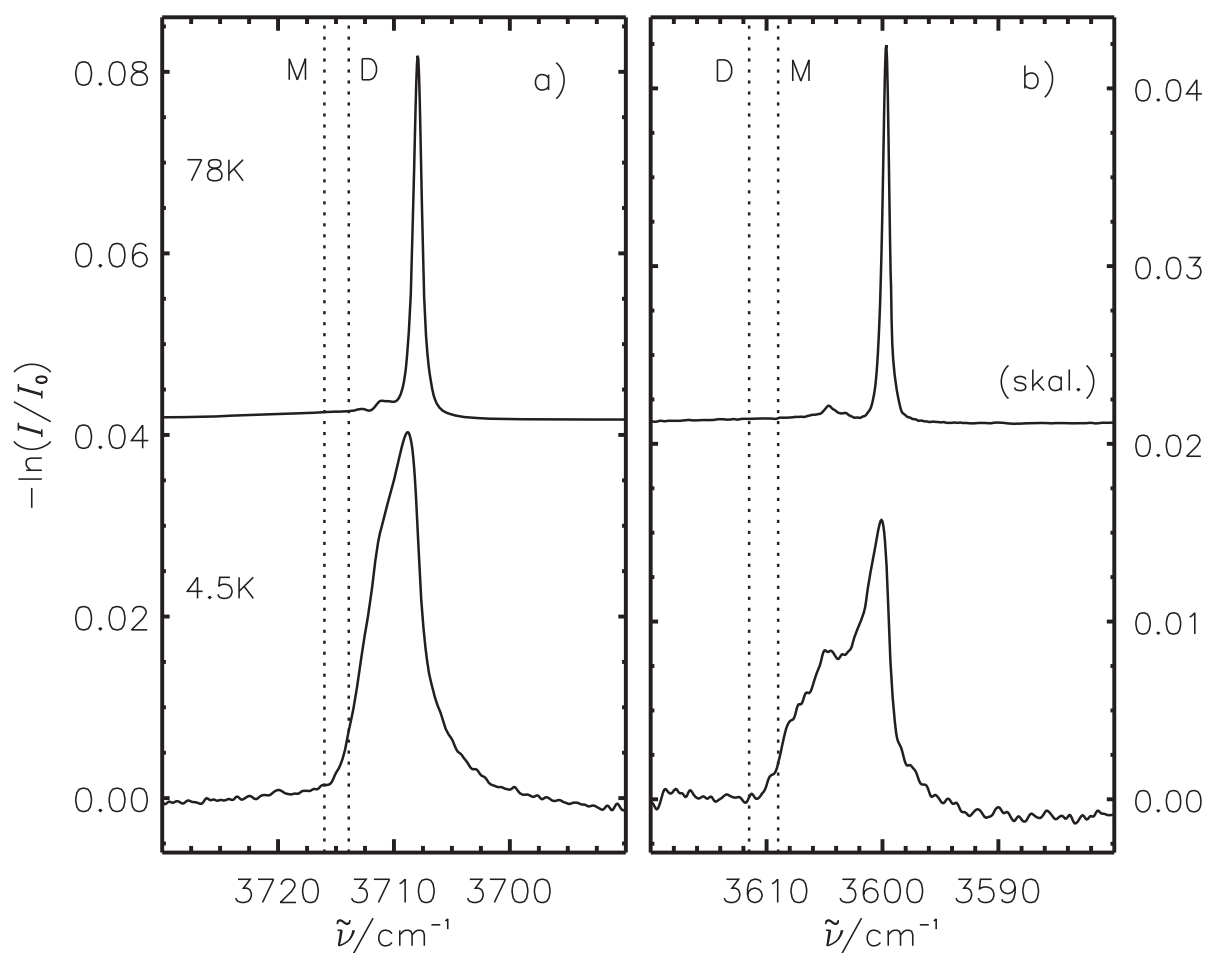


Abbildung 42 $\nu_1 + \nu_3$ -Bande (a) und $2\nu_2 + \nu_3$ -Bande (b) von CO₂-Partikeln, die bei 4.5 und 78 K Badgastemperatur erzeugt wurden. Die gepunkteten Linien kennzeichnen die Positionen des Monomers (M) und des Dimers (D). Das Spektrum aus der 78 K Messung wurde für die bessere Vergleichbarkeit verkleinert.

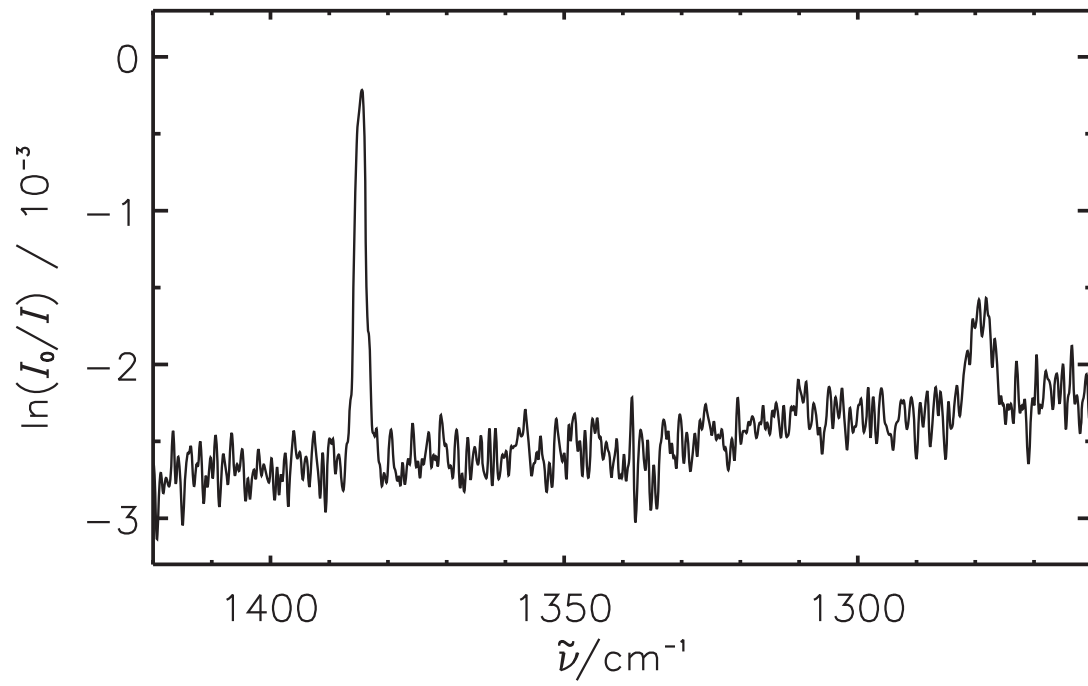


Abbildung 43 Spektrum von CO₂-Partikeln, die bei 9 K gebildet werden, im Bereich des Fermi-Resonanzsystem ($\nu_1/2\nu_2$).

4.7 CO₂-Partikel aus Isotopomeren bei 78 K

Für das Kohlenstoffatom sind zwei stabile Isotope bekannt, nämlich das ¹³C- und das ¹²C-Isotop. Kohlenstoff mit einem natürlichen Isotopenverhältnis enthält 98.90% ¹²C und 1.10% ¹³C [101]. Abgesehen von kinetischen Isotopeneffekten, die für das Paar ¹²C/¹³C gering sind, haben isotopen-substituierte Moleküle die gleichen chemischen Eigenschaften. Die physikalischen Eigenschaften können sich zum Teil beträchtlich unterscheiden. Allerdings bleiben die für die Partikelbildung verantwortlichen zwischenmolekularen Wechselwirkungen nahezu unverändert¹⁹. Das geringfügig unterschiedliche Attraktionsverhalten von ¹²CO₂ und ¹³CO₂ spiegelt sich in den Dampfdrücken wieder. Die Differenz zwischen den Dampfdrücken dieser beiden Isotopomere beträgt in dem Temperaturbereich von 154 bis 217 K 0.02 bis 0.05% vom absoluten Dampfdruck [102]. Da Isotopomere die gleiche Molekülgeometrie haben²⁰, können sie sich im Kristall unbeschränkt substituieren. Ein wichtiger Unterschied zwischen den Isotopen sind die unterschiedlichen Massen sowie unterschiedliche Kernspins. Das ¹²C-Atom hat per Definition eine Masse von 12 u und keinen Kernspin, das ¹³C-Isotop hat eine Masse von 13.003 u und einen Kernspin von 1/2 [101].

Im folgenden werden die Auswirkungen der Isotopensubstitution auf die Partikelspektren bei 78 K untersucht. Hierfür wurden Partikel aus einer ¹³CO₂-Probe erzeugt. Des weiteren wurden die Spektren von Partikeln untersucht, die aus Mischungen von ¹²CO₂ und ¹³CO₂ gebildet werden. Die Messungen wurden durchgeführt, um weitere Hinweise auf die aus der Partikelform resultierende BMR-Struktur in der ν_2 - und der ν_3 -Bande zu erhalten. Auch in Hinblick auf den Mechanismus der Bildung der CO₂-Partikel bei 78 K ist die Verwendung von isotopensubstituierten CO₂ von Interesse.

Die Absorptionsfrequenzen eines Moleküls werden durch eine Isotopensubstitution stark beeinflusst. Dieses gilt vor allem für Schwingungs- und Rotationsübergänge [104]. Die Schwingungen im ¹³CO₂ sind rotverschoben gegenüber dem ¹²C-Isotopomer, wie es für ein Molekül mit einer höheren Masse erwartet wird. Für die Messungen mit ¹²CO₂, die in den obigen Kapiteln beschrieben wurden, wurde eine Probe mit natürlichem Isotopenverhältnis verwendet. Diese enthält 98.4% ¹²C¹⁶O₂. Die ¹³CO₂-Probe wurde entsprechend der Beschreibung in Kapitel 3.8.3 aus Natriumcarbonat-¹³C erzeugt. Sowohl die ¹²CO₂- als auch die ¹³CO₂-Probe enthalten Spuren von anderen Isotopomeren. Dennoch werden diese Proben im folgendem als „reine“ Proben bezeichnet, da es sich um die isotopen-reinsten verwendeten Proben handelt. Die Tabelle 9 fasst die beobachteten Übergänge in ¹³CO₂-Partikeln zusammen.

In Abbildung 44 sind die ν_2 - und die ν_3 -Bande von ¹²CO₂- und ¹³CO₂-Partikeln einander gegenübergestellt. Die ν_3 -Bande von ¹³CO₂-Partikeln zeigt eine analoge Bandenform wie die der ¹²CO₂-Partikel, die in Kapitel 4.3 diskutierte wurden, allerdings ist die Bande der ¹³CO₂-Partikel um $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben gegenüber den Partikeln mit natürlicher Isotopenverteilung. Zu erkennen sind die B-, M- und R-Strukturmerkmale, die auf den Einfluss der Partikelform zurückzuführen sind. Neben dem mit etwa 97% vorliegendem Isotopomer ¹³CO₂ können für weitere CO₂-Isotopomer die ν_3 -Übergänge identifiziert werden. Im Fall des ¹²CO₂ erscheinen auch

¹⁹Nach der Born-Oppenheimer-Näherung werden die Atomkerne als stationär betrachtet und die Bewegung von Kernen und Elektronen können „separiert“ werden. Damit bewegen sich die Elektronen in dem Feld der Atomkerne. Eine Änderung der Neutronenzahl hat fast keine Auswirkungen auf die resultierende Elektronendichte des Moleküls. Die Elektronendichteverteilung aber gibt die Eigenschaften des intermolekularen Wechselwirkungspotentials vor.

²⁰Kraitichman-Näherung, vgl. Ref [103].

Tabelle 9 Übergänge in CO₂-Partikeln, die aus einer Probe von $\sim 97\%$ ¹³CO₂ erzeugt wurden.

	Partikel	Kristalliner Film
¹³ CO ₂		
ν_2^I ^a	636.5	636.4 ^b
ν_2^{II} ^a	641.5 ^c	641.2 ^b
	649.5 ^c	
	652.5 ^c	
ν_3	2278.5 ^c	2280.5 ^b
	2296.5 ^c	
	2303.5 ^c	
$(\nu_1, 2\nu_2)$ ^d	n.b.	IR-inaktiv
$(\nu_1, 2\nu_2)$ ^d	n.b.	IR-inaktiv
$\nu_1 + \nu_3$ ^d	3629	
$2\nu_2 + \nu_3$ ^d	3511	
ν_2 (¹² C ¹⁶ O ₂)	660.5	660.3 ^b
ν_2 (¹⁸ O ¹³ C ¹⁶ O)	(633)	632.9 ^b
ν_3 (¹² C ¹⁶ O ₂)	2352	2351.8 ^b
ν_3 (¹⁸ O ¹² C ¹⁶ O)	2335.5	2335.3 ^b
ν_3 (¹⁸ O ¹³ C ¹⁶ O)	2261.5	2261.1 ^b
ν_3 (¹² C ¹⁶ O ₂)	660.5	660.3 ^b

^a Nomenklatur siehe Text und Abbildung 44.^b Ref. [97] für 98.4% ¹³CO₂.^c BMR-Struktur vgl. Abschnitt 4.3.^d Fermi-Resonanz-System.

n.b.: nicht beobachtet.

die Übergänge der Isotopomere ¹⁸O¹²C¹⁶O und ¹⁸O¹³C¹⁶O im Spektrum. Die Positionen dieser Isotopomer in den Partikelspektren stimmen mit den Positionen, die an kristallinen Filmen beobachtet werden [97] im Rahmen der Messgenauigkeiten überein. Bei den Absorptionen der ν_2 -Schwingungsbande in ¹³CO₂-Partikeln ist die Aufhebung der Entartung, die im kristallinen Festkörper auftritt, zu erkennen. Daher zeigt dieser Übergang zwei Banden. Eine der Banden ist als schmale Absorption bei 636.5 cm⁻¹ zu erkennen, diese wird im folgenden mit ν_2^I bezeichnet und die zweite, mit ν_2^{II} bezeichnete Bande erstreckt sich über den Bereich von 640 bis 656 cm⁻¹. Die Bandenform der breiten Absorption zeigt ebenfalls die BMR-Struktur. Auch für die ν_2 -Bande ist kein Unterschied in den Bandenformen der fast reinen Isotopomere zu erkennen. Isotopomere, die in verdünnter Form vorliegen, erscheinen im Spektrum als schmale Absorptionen. Diese Absorptionen werden nur geringfügig durch die Form der CO₂-Partikel beeinflusst.

Daher besteht die Möglichkeit beim $^{12}\text{CO}_2$ und beim $^{13}\text{CO}_2$ einen Vergleich zwischen den Absorptionen anzustellen, die auftreten wenn ein Isotopomere mit einem hohen und wenn es mit einem geringen Isotopen-Anteil vorliegt. Bei dem ν_3 -Übergang absorbieren die Isotopomere, die in verdünnter Form vorliegen, zwischen den M- und den R-Strukturen, die bei dem reinem Isotopomer beobachtet wird. Diese Positionen stimmen überein mit den Positionen, die an kristallinen Filmen zu beobachten sind (vgl. die Tabellen 4 und 44). Bei der Knickschwingung ν_2 absorbiert das verdünnte $^{13}\text{CO}_2$ bei 639 cm^{-1} und liegt damit unter der ν_2^I -Bande, die bei reinem $^{13}\text{CO}_2$ beobachtet wird. Ein etwas anderes Verhalten findet man für das Molekül $^{12}\text{CO}_2$. Hier beobachtet man im verdünnten Fall die Absorption unter der ν_2^{II} -Bande an der Position, an der sich das R-Strukturelement befindet.

Partikel mit verschiedenen $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ -Verhältnissen

Neben den fast isotonen-reinen CO₂-Partikeln wurden auch Partikel mit verschiedenen $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Verhältnissen untersucht. Hierzu wurde eine vorgemischte Probe aus $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$ in Helium in die Zelle bei einer Badgastemperatur von 78 K eingebracht. Aufgrund der schnellen Abkühlung und der fast identischen Wechselwirkungen entsteht eine statistische Verteilung der Isotopomere in den Partikeln.

In Abbildung 45 ist die ν_3 -Bande für verschiedene Isotopenverhältnisse gezeigt. Das oberste und das unterste Spektrum zeigen die schon diskutierten fast isotonen-reinen Messungen mit den ausgeprägten BMR-Bandenformen, die in Abbildung 44 gezeigt werden. Aus den integrierten Absorbanzen der ν_3 -Bande wurden die relativen Anteile an $^{13}\text{CO}_2$ und $^{12}\text{CO}_2$ ermittelt, da sich die Intensitäten verschiedener CO₂-Isotopomere in der Regel proportional zur Isotopen-Konzentration verhält [97].

Eine Verringerung des $^{13}\text{CO}_2$ -Anteils von 98 auf 80% hat einen starken Einfluß auf die Bandenform, die für das $^{13}\text{CO}_2$ beobachtet wird. Allgemein wird die BMR-Form der Absorptionsbanden nicht mehr so stark ausgebildet. So erscheint die Schulter auf der blauen Seite (B) nur noch schwach, und das R- und das M-Element sind schlechter aufgelöst. Bei einer weiteren Verdünnung auf 49% $^{13}\text{CO}_2$ können das R- und das M-Element nicht mehr aufgelöst werden. Es liegt nur noch eine breite Bande mit geringer Feinstruktur vor. Simultan mit der Abnahme der Strukturierung in der $^{13}\text{CO}_2$ -Bande wird die $^{12}\text{CO}_2$ -Bande zunächst breiter und gewinnt an Struktur. In dem Spektrum, bei dem die beiden Isotopomere fast mit gleichem Verhältnis vorliegen, sind beide Banden nur sehr wenig strukturiert. Die Bandenformen, die im Spektrum dieser 49:51-Mischung zu beobachten sind, könnten den Eindruck vermitteln, dass hier eine maximale Unordnung vorliegt. Dennoch ist es höchst unwahrscheinlich, dass Partikel mit amorpher Molekülanordnung vorliegen. Dagegen spricht zum Beispiel die mit 2 cm^{-1} geringe Halbwertsbreite (FWHM) des Isotopomers $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. Wie schon zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, erwartet man durch diese Isotopensubstitution keinen Einfluss auf die Molekulare Ordnung. Es ist davon auszugehen, dass die vorliegenden Partikel ebenso wie die fast isotonen-reinen Partikel kristallin sind. Durch die Isotopenmischung (Isotopenunordnung) wird die Resonanzbedingungen der Excitonenkopplung (vermittelt durch Übergangsdipolmomente) nicht mehr erfüllt. Somit erwartet man, dass sich z.B. Formeffekte nicht mehr so deutlich in Spektrum äussern. Das stimmt überein mit dem beobachteten Verschwinden der BMR-Struktur bei zunehmender Verdünnung eines Isotopomers.

Die ν_2 -Bande für die isotonen-gemischten CO₂-Partikel ist in der Abbildung 46 dargestellt. Auch

hier scheint bei der Messung mit 49% $^{13}\text{CO}_2$ eine maximale Unordnung vorzuliegen. Bei dieser Messung kann die Aufspaltung, die im kristallinen, isotonenreinen Fall zu beobachten ist, nicht mehr im Spektrum ausgemacht werden. Dieses wurde auch an kristallinen Filmen beobachtet. Die Aufspaltung für das CO_2 resultiert aus dem kubischen Kristallfeld, welches jedes Molekül umgibt. Ist der Kristall aus einer statistischen Isotopenmischung aufgebaut, so kann die Aufspaltung im Kristallfeld nicht mehr beobachtet werden. Für die beiden ν_2 -Banden der Isotopomere $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$ wird eine „Lücke“ zwischen den Banden der beiden Isotopomere im Spektrum beobachtet. Bei den durchgeführten Messungen ist kein Spektrum vorhanden, in dem es zu einer Überlappung der $^{12}\text{CO}_2$ - und $^{13}\text{CO}_2$ -Absorptionen kommt. Diese Lücke findet sich auch in Filmspektren [97].

Neben den Auswirkungen des Isotopenverhältnisses auf die Bandenformen kann es zu Verschiebungen der Bandenpositionen kommen. In Abbildung 47 ist die spektrale Veränderung im Bereich des ν_3 -Überganges mit dem Anteil an $^{13}\text{CO}_2$ aufgetragen. Neben den breiten $^{12}\text{CO}_2$ - und $^{13}\text{CO}_2$ -Absorptionen sind die Absorptionen durch $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ und $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ zu sehen. Diese Isotopomere, die über den untersuchten Bereich nur in geringer Konzentration vorliegen, zeigen eine Abhängigkeit der Bandenpositionen, in der Form, dass sie durch die benachbarten, im Überschuss vorliegenden Isotopomere „verschoben“ werden. Im Rahmen der Messgenauigkeiten stimmen die Positionen mit den Werten, die an kristallinen Filmen beobachtet wurden [97], überein.

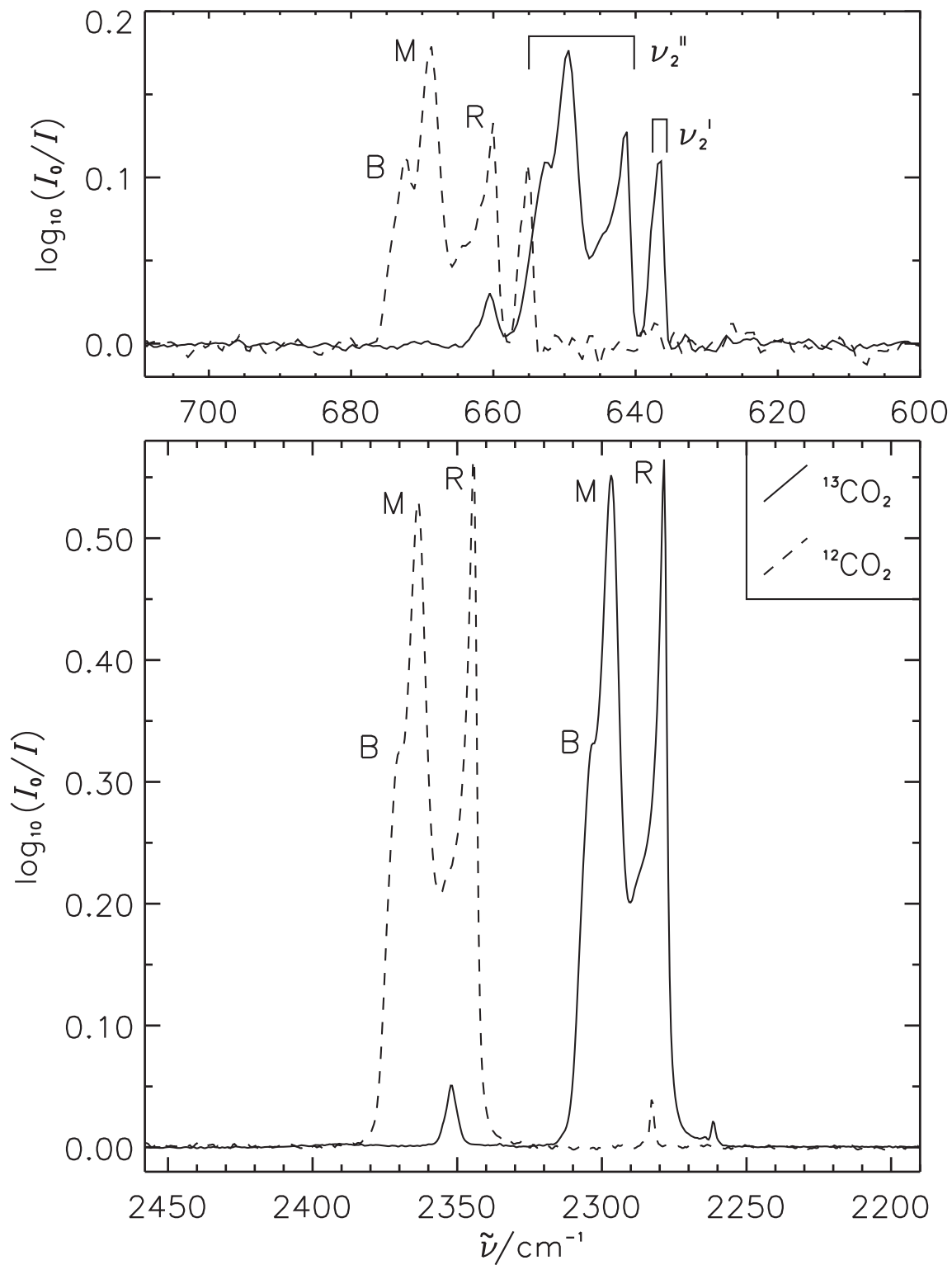


Abbildung 44 ν_2 - (oben) und ν_3 -Bande von $^{12}\text{CO}_2$ - (98.4%, gestrichelte Linie) und $^{13}\text{CO}_2$ -Partikeln (97%, durchgezogene Linie) bei 78 K. Im Fall des ν_2 -Überganges von $^{13}\text{CO}_2$ -Partikeln werden die beiden Banden, die im kristallinen Festkörper beobachtet werden, mit ν_2^I und ν_2^{II} bezeichnet. B, M und R kennzeichnet die entsprechenden Strukturelemente in den Bandenformen.

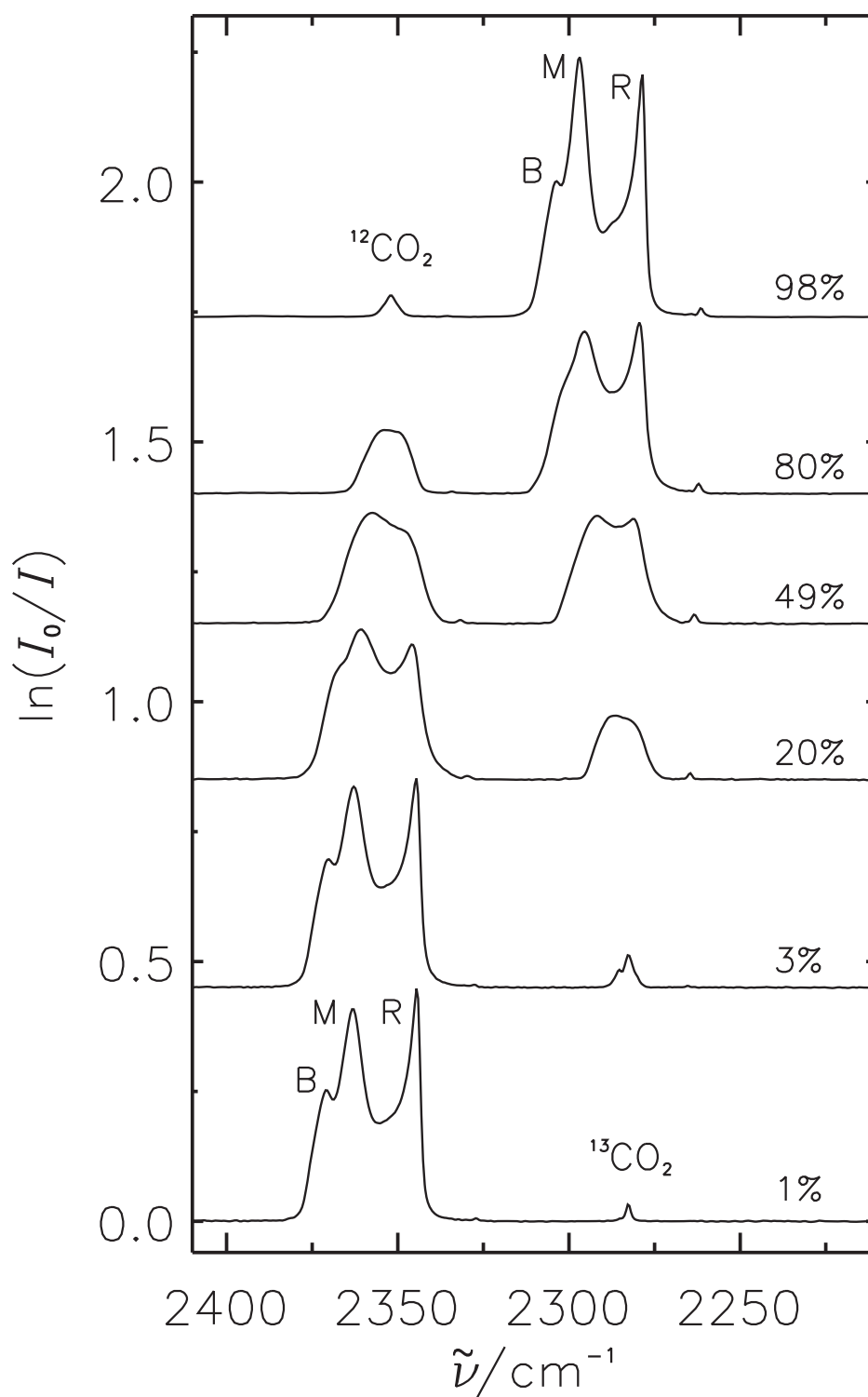


Abbildung 45 Bereich der ν_3 -Bande von CO₂-Partikeln. Abgebildet sind die Spektren von CO₂-Partikeln bei 78 K für verschieden ¹²CO₂/¹³CO₂-Zusammensetzungen. Angegeben ist der relative ¹³CO₂-Anteil. Diese Werte wurden aus den integrierten Absorbanzen erhalten. B, M und R kennzeichnen die einzelnen Strukturelemente in den Bandenformen.

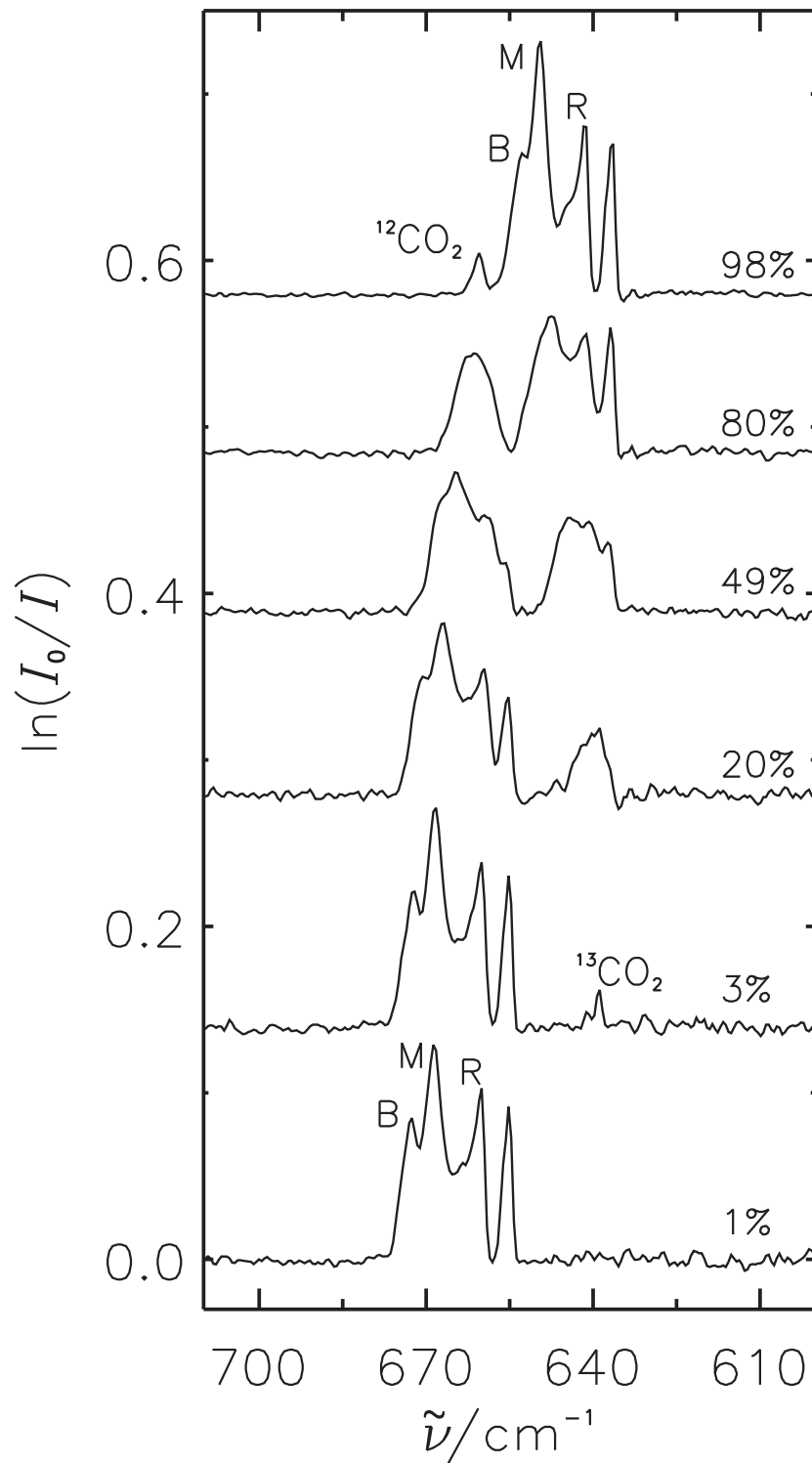


Abbildung 46 Bereich der ν_2 -Bande von CO₂-Partikeln. Abgebildet sind die 78 K-Spektren für verschieden $^{12}\text{CO}_2$ / $^{13}\text{CO}_2$ -Zusammensetzungen. Angegeben ist der relative $^{13}\text{CO}_2$ -Anteil. Diese Werte wurden aus den integrierten Absorbanzen der ν_3 -Banden erhalten. B, M und R kennzeichnen die einzelnen Strukturelemente in den Bandenformen.

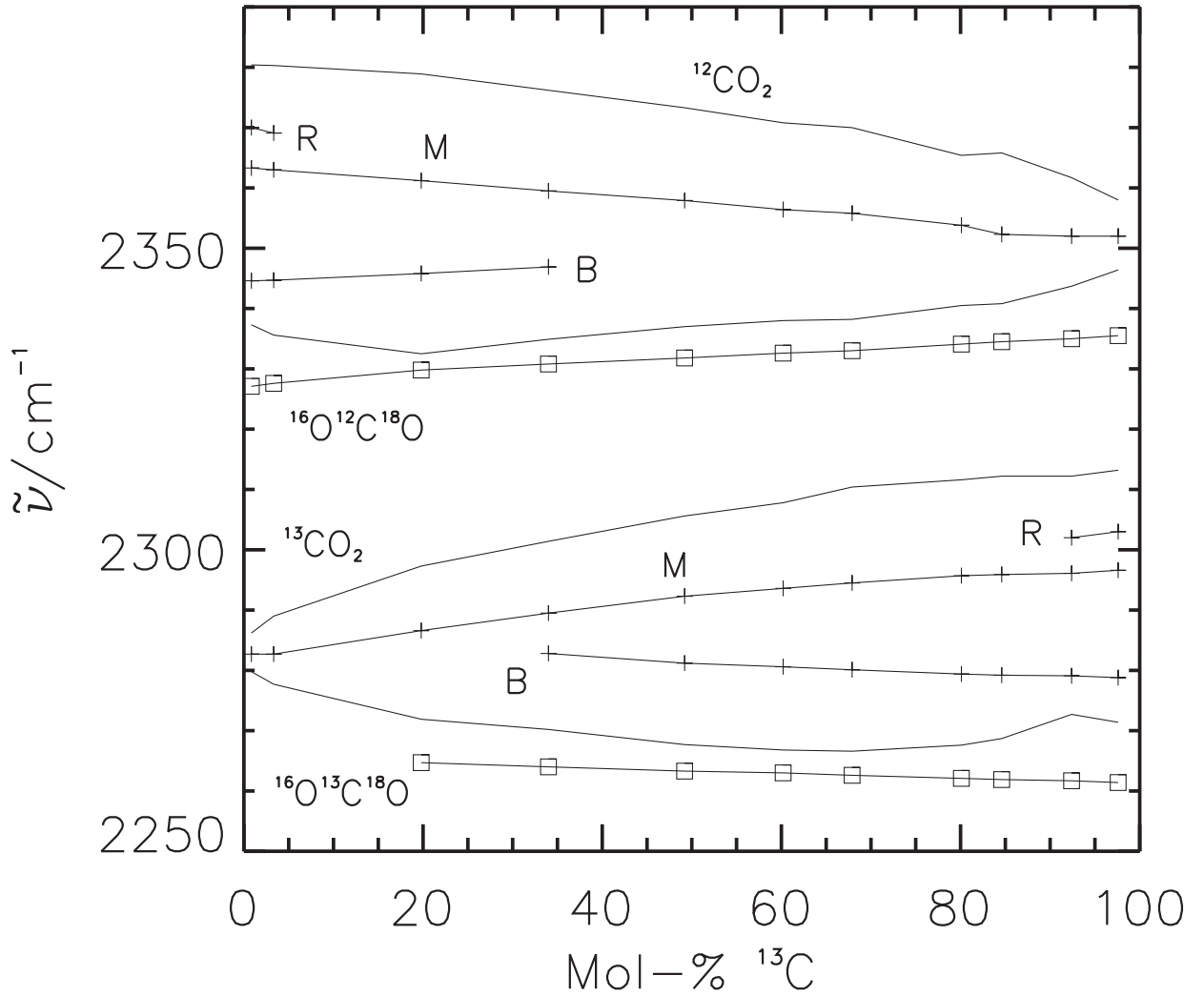


Abbildung 47 2D-Spektrum in Abhängigkeit vom Isotopomerenverhältnis im Bereich der ν_3 -Bande. Die Bandenpositionen und Bandenschultern, die an CO₂-Partikeln bei 78 K beobachtet wurden, sind durch Kreuze bzw. Quadrate gekennzeichnet. Für die $^{12}\text{CO}_2$ - und $^{13}\text{CO}_2$ -Absorptionen ist zusätzlich die Bandenausdehnung eingezeichnet. Bei den Absorptionen durch die beiden Isotopomere $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ und $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ist zu erkennen, dass die Positionen im Spektrum von dem $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Verhältnis abhängen.

Einfluss des Isotopenverhältnisses auf die Kombinationsbanden $\nu_1 + \nu_3$ und $2\nu_2 + \nu_3$

Bei den beiden Kombinationsbanden $\nu_1 + \nu_3$ und $2\nu_2 + \nu_3$ in den CO₂-Partikeln wird im Spektrum kein Einfluss der Partikelmorphologie auf die Bandenform beobachtet (vgl. Abschnitt 4.3.2). Daher erscheinen diese Übergänge im Gegensatz zu dem ν_2 - und dem ν_3 -Übergang als schmale Banden. Es war bisher unbekannt, ob diese Banden durch das Isotopomeren-Verhältnis $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ beeinflusst werden. Dieses soll an Spektren von CO₂-Partikeln, die bei 78 K aufgenommen wurden, untersucht werden. Abbildung 48 zeigt die Abhängigkeit der Banden-

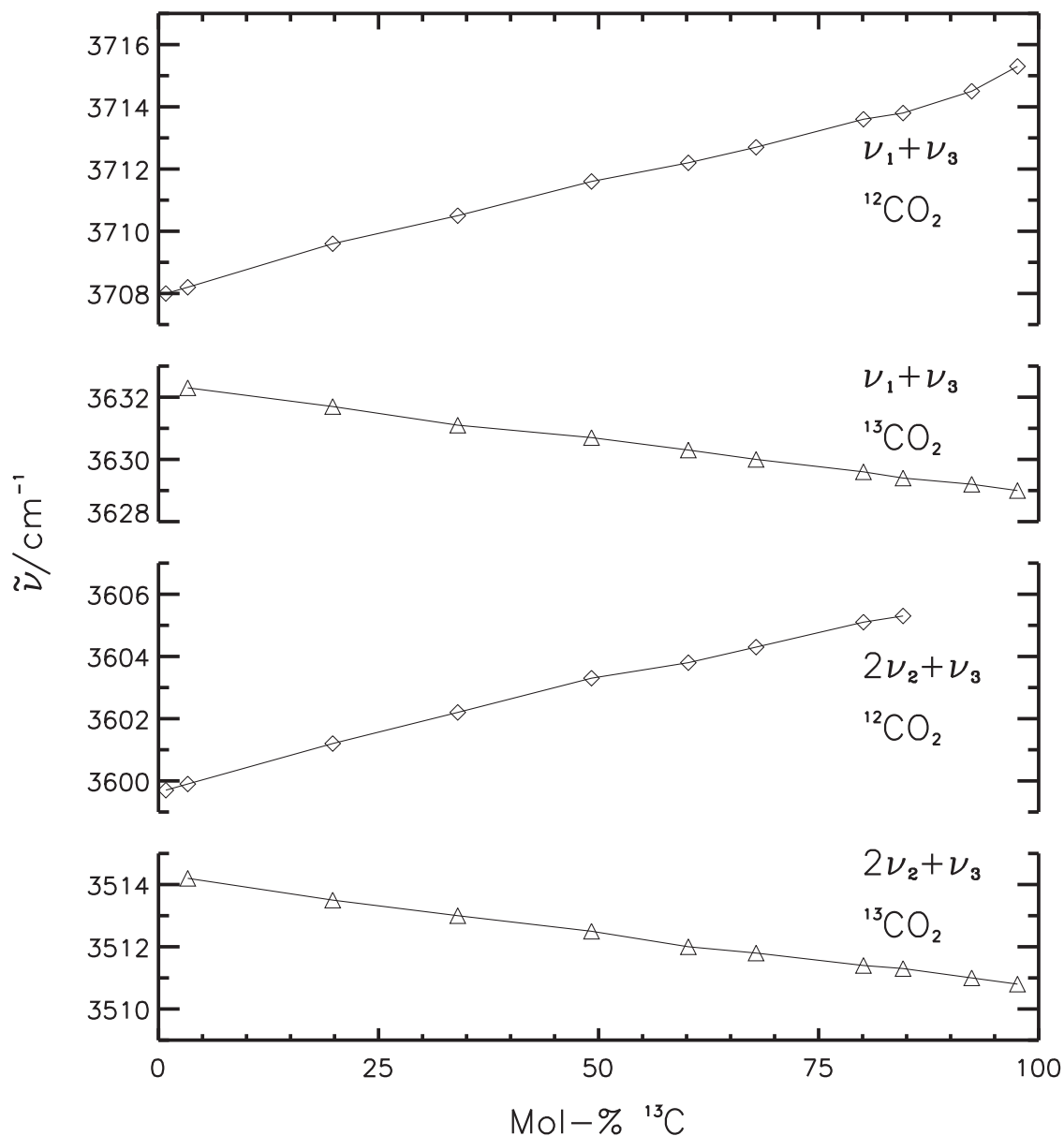


Abbildung 48 $\nu_1 + \nu_3$ - und $2\nu_2 + \nu_3$ -Bande von CO₂-Partikeln bei 78 K in Abhängigkeit vom relativen ¹³C-Anteil ($^{13}\text{C}/(^{12}\text{C}+^{13}\text{C})$).

positionen für diese beiden Übergänge, die für ¹²CO₂ und ¹³CO₂ beobachtet werden, von dem Isotopomeren-Verhältnis. Für die Übergänge $\nu_1 + \nu_3(^{12}\text{CO}_2)$, $\nu_1 + \nu_3(^{13}\text{CO}_2)$, $2\nu_2 + \nu_3(^{12}\text{CO}_2)$ und $2\nu_2 + \nu_3(^{13}\text{CO}_2)$ wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Bandenposition und dem Isotopomeren-Anteil in den Partikeln beobachtet. Da die allgemeine Tendenz als Rotverschiebung der Absorption mit der Anreicherung des eigenen Isotopomeres beschrieben werden kann, erfahren die Banden der beiden Isotopomere einen gegenläufigen Verlauf. Bei allen vier Übergängen erfolgt die Verschiebung von den isoto-pen-reinen Partikeln zu den isoto-pen-verdünnten Partikeln in die Richtung in der die Absorption des Gasphasen-Monomers liegt. Das ¹²CO₂ wird mit einer Verschiebung der $\nu_1 + \nu_3$ -Peakposition von etwa 7 cm⁻¹ stärker von der Isotopomerenzusammensetzung beeinflusst als das ¹³CO₂; bei diesem Isotopomer verschiebt sich die Absorption um etwa 3.5 cm⁻¹.

Die Bandenpositionen der beiden Kombinationsbanden können daher für die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung in freischwebenden Partikeln verwendet werden. Die beobachtete Verschiebung ergibt sich aus einem Excitonenmodell, wenn die Isotopomere statistisch verteilt sind.

Zwei-Pulssystem

Mit dem Zwei-Puls-Probensystem, welches in Kapitel 3.5 beschrieben wurde, besteht die Möglichkeit zwei Proben örtlich getrennt in die Zelle einzuführen. Bei der Anwendung des Zwei-Pulssystems zur Erzeugung von CO₂-Partikeln bestand die Hoffnung, dass hier weitere Hinweise auf die Ursache für die Bandenformen der ν_2 - und ν_3 -Übergänge gefunden werden. Weiterhin sind Zwei-Puls-Messungen in Hinblick auf den Kondensationsprozess von Interesse.

Bei den durchgeführten Messungen wurde durch eine Kapillare der Zwei-Puls-Zuführung ein 200 mbar Puls von 2% ¹²CO₂ in die Zelle eingebracht. Durch die zweite Kapillare wurde eine ¹³CO₂-Probe, deren Konzentration deutlich geringer war (0.01%, 0.04% und 0.08%), in die Zelle injiziert. Bei dem gleichzeitigen Einbringen der Proben durch die beiden Kapillaren werden Spektren beobachtet, die den Spektren von vorgemischten Proben entsprechen. Dieses ist ein deutlicher Hinweis, dass in der Zelle isoto-pen-gemischte Partikel gebildet werden. Daher ist für CO₂ bei 78 K Badgastemperatur davon auszugehen, dass die Partikelbildung erst in der Zelle erfolgt und nicht schon während der Zuführung in der Kapillare.

Bei der zeitlich verzögerten Zuführung wurde zuerst die Probe mit 2% ¹²CO₂ in die Zelle eingebracht und nach einer Zeitdifferenz wurde die ¹³CO₂-Probe in die Zelle gepulst. Die Abbildung 49 zeigt einige Spektren. Bei diesen Spektren bestand zwischen den beiden CO₂-Pulsen eine Zeitdifferenz von 0.6 s. Die Aufnahme der Spektren erfolgte 0.3 s nach dem zweiten Puls. Das im deutlichen Überschuss vorliegende ¹²CO₂ ist an den Absorptionen im Bereich von ~2340 bis ~2378 cm⁻¹ zu erkennen. Es wird die charakteristische BMR-Struktur ausgebildet. Der mit dem Stern („*“) gekennzeichnete kleine Peak resultiert aus ¹³CO₂ in ¹²CO₂ und ist vollständig auf den natürlichen ¹³CO₂-Anteil in der ¹²CO₂-Probe zurückzuführen. Daneben ist vermutlich die Bildung von isoto-pen-reinen ¹³CO₂-Partikeln zu beobachten. Insbesondere bei der Messung mit 0.08% ¹³CO₂ ergibt sich eine Bandenform die vergleichbar ist mit Messungen bei denen kein ¹²CO₂ vorgelegt wurde.

Eine Zuführung von ¹³CO₂ und ¹²CO₂ durch zwei Kapillaren wurde auch von Bauerecker für die Untersuchung der Partikelbildung verwendet [105]. Nach diesen Messungen entstehen isoto-pen-gemischte Partikel sofern die Zeitdifferenz zwischen den beiden Pulsen kleiner als 0.1 s ist. Dieses

ist daher als eine typische Zeit, die für die Partikelbildung von CO₂ bei 78 K benötigt wird, anzusehen. Damit liegt der Zeitbedarf der Partikelbildung deutlich unter der kleinsten zeitlichen Auflösung, die mit dem vorhandenen Pulsgeber erreicht wird. Die kleinste Zeitdifferenz zwischen den beiden Pulsen beträgt 0.4 s.

Die gezeigten Spektren wurden 0.3 s nach dem zweiten Puls aufgenommen. Dieses zeigt an, dass die Substanzen homogene Partikel gebildet haben. Bei einer längeren Beobachtung der Partikel kommt es zu einer teilweisen Durchmischung der Isotopomere. Im Bereich der ν_3 -Bande zeigt sich dieses durch die Verschiebung des Maximums für die ¹³CO₂-Absorption. Hier verschiebt sich das Maximum zu niedrigeren Wellenzahlen, also zu der Position an der ¹³CO₂ in ¹²CO₂ erscheint. Das Durchmischen der Isotope ist deutlicher im Bereich der Kombinationsbanden $\nu_1 + \nu_3$ und $2\nu_2 + \nu_3$ zu beobachten. Hier wird die $\nu_1 + \nu_3$ (¹³CO₂)-Absorption zur blauen Seite verschoben. Gleichzeitig kommt es bei den ¹²CO₂-Absorptionen zu einer Schulterbildung auf der blauen Seite. Aus der Position der $\nu_1 + \nu_3$ -Bande von ¹³CO₂ und dem bekannten Zusammenhang zwischen dieser Bandenposition und den Isotopen-Verhältnissen (vgl. Abbildung 49) ergibt sich für das ¹²CO₂ nach 4.5 Minuten ein Anteil von 20 Mol-% ¹³C. Da das Isotopomer mit ¹²C aber in deutlichem Überschuss vorliegt, ist davon auszugehen, dass die Durchmischung nur an den Randschichten der Partikel erfolgt. Dieses ist in Übereinstimmung mit den ¹²CO₂-Banden, die eine Hauptbande für isotopen-reine ¹²CO₂ sowie eine Schulter für 80 Mol-% ¹²CO₂ zeigen. Dennoch belegen diese Messung, dass es mit der Zeit zu einem Austausch der Moleküle kommt. Es ist anzunehmen, dass dieses über Gasphasenmoleküle erfolgt, auch wenn das Monomer bei 78 K nicht im Spektrum erscheint.

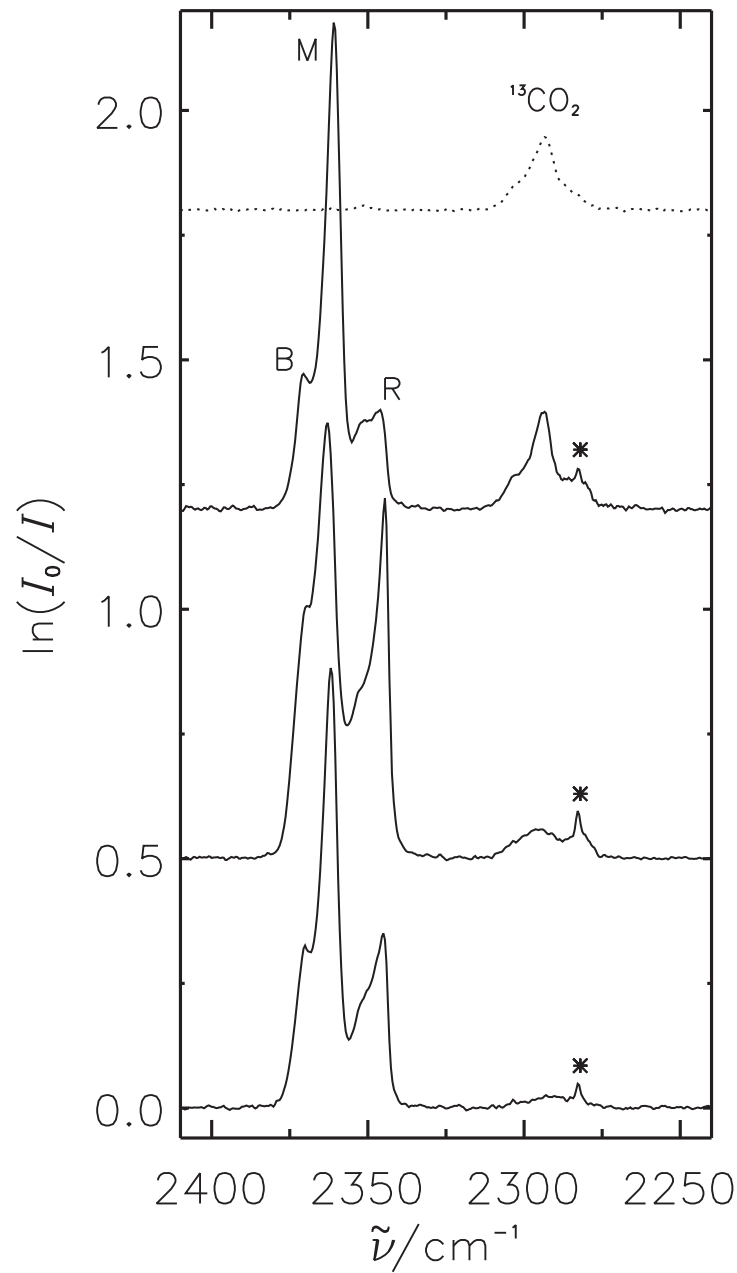


Abbildung 49 Verwendung des Zwei-Pulssystems für $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ -Messungen. Bei den gezeigten Spektren wurde eine Probe von 2% $^{12}\text{CO}_2$ in die Zelle eingebracht und 0.6 s später wurde 0.01%, 0.04% bzw. 0.08% (von unten) $^{13}\text{CO}_2$ in die Zelle injiziert. Das Spektrum mit der gepunkteten Linie zeigt eine Messung von 0.02% $^{13}\text{CO}_2$ ohne $^{12}\text{CO}_2$ -Vorlage. Die Spektren wurden 0.3 s nach dem zweiten Puls aufgenommen. Sie zeigen, dass die Proben vermutlich getrennt kondensieren. Daher liegen zu Beginn $^{12}\text{CO}_2$ - und $^{13}\text{CO}_2$ -Partikel vor. Mit zunehmender Beobachtungszeit wird das $^{13}\text{CO}_2$ in die Randbereiche der $^{12}\text{CO}_2$ -Partikel eingebaut. B, M und R kennzeichnen die einzelnen Strukturmerkmale in der $^{12}\text{CO}_2$ -Bandenform. Das Zeichen „*“ zeigt die Absorptionen, die durch $^{13}\text{CO}_2$ in $^{12}\text{CO}_2$ hervorgerufen werden.

5 Wasserstoffbrückengebundene Partikel

Als Wasserstoffbrücke wird eine spezielle inter- oder intramolekulare Wechselwirkung bezeichnet. Im allgemeinen bildet sich eine Wasserstoffbrücke zwischen den funktionellen Gruppen AH und B aus. In der Darstellung wird eine schwache, gerichtete Bindung zwischen beiden Gruppen formuliert: $AH \cdots B$. Hierbei sind A und B elektronegative Elemente, wie zum Beispiel F, O oder N. Die Gruppe AH wird als Protonendonator und B als Protonenakzeptor bezeichnet. Aufgrund ihrer Eigenschaften nimmt die Wasserstoffbrücke eine Schlüsselstellung ein zwischen den starken chemischen Bindungen und den schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Daher werden im folgenden Partikelspektren von einigen Substanzen, die Wasserstoffbrücken bilden, untersucht. Hierfür wurden aus Wasser, Methanol und Hexafluorisopropanol bei 78 K und höheren Temperaturen Partikel erzeugt und IR-spektroskopisch charakterisiert.

5.1 Wasser-Eis-Partikel bei 78 K

Die Spektren von Wasser-Eis-Partikeln, die in einer Kollisionskühlungszelle gebildet werden, wurden spektroskopisch ausführlich charakterisiert und sind gut verstanden [79, 86, 106]. Die Abbildung 50 zeigt das Partikelspektrum, das beobachtet wird, wenn eine Mischung von 0.2% H_2O in Helium in ein Helium-Badgas bei 78 K eingebracht wird. Das Spektrum zeigt auffällig breite Banden.

In dem Druckbereich um 1 bar sind aus thermodynamischer Sicht für ausgedehnte Festkörper („bulk Materie“) die beiden Eisphasen Ih und Ic, welche dem hexagonalen bzw. dem kubischen Kristallsystem zugeordnet werden können, stabil [107]. Diese beiden Phasen unterscheiden sich nicht in ihren Infrarot-Spektren [108]. Ein Vergleich des Partikelspektrums mit dem Festkörperspektrum von Wasser-Eis I [108–111] zeigt im Überblick eine gute Übereinstimmung. Ein Vergleich des Spektrums mit den Normalschwingungen des H_2O -Moleküls, nämlich 3657 cm^{-1} (ν_1 , „symmetrische Streckschwingung“), 1595 cm^{-1} (ν_2 , „Knickschwingung“) und 3756 cm^{-1} (ν_3 , „anti-symmetrische Streckschwingung“) [57] lässt nur wenig Rückschlüsse auf die Ursache der Absorptionen im Partikelspektrum zu. Schon früh wurde erkannt, dass die Beschreibung des Wasser-Eis-Festkörperspektrums mit den molekularen Schwingungen des isolierten Moleküls nicht sehr hilfreich für das Verständnis ist [108]. Vielmehr ordnet man den einzelnen Absorptionsbereichen Schwingungen zu, die aus dem gesamten Molekülverband resultieren. Die Tabelle 10 fasst die Absorptionen der Wasser-Eis-Partikel zusammen.

Zwischen etwa 400 und 1050 cm^{-1} liegt der Bereich, in dem die Librationsschwingungen erscheinen. Das Maximum für die Absorptionen ist bei $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Diese Schwingungen entsprechen der gehinderten Rotationsbewegung der Moleküle. Somit handelt es sich formal um eine Gitterschwingung. Ein anderer Typ von Gitterschwingungen erscheint in dem nicht untersuchten Bereich von ~ 0 – 360 cm^{-1} . Bei diesen Wellenzahlen treten die gehinderten Translationsbewegungen im Wasser-Eis auf. Der nächste Bereich im Spektrum überstreicht die Wellenzahlen von 1300 bis 1800 cm^{-1} . In diesem Bereich liegt die Knickschwingung des Moleküls. Da hier auch der erste Oberton der Libration erscheint, kommt es zu einer Resonanz zwischen diesen beiden Moden. Da die Knickschwingung in reinem H_2O - oder D_2O -Eis nicht beobachtet wird, so werden diese Übergänge den „Absorptionen in dem Bereich der Knickschwingung“ und nicht der „Knickschwingungs-Bande“ zugeordnet [115]. Auch für die Absorption, die sich in dem Bereich von etwa 1800 bis 2800 cm^{-1} erstrecken, kommen mehrere Schwingungen in Frage. Hierbei han-

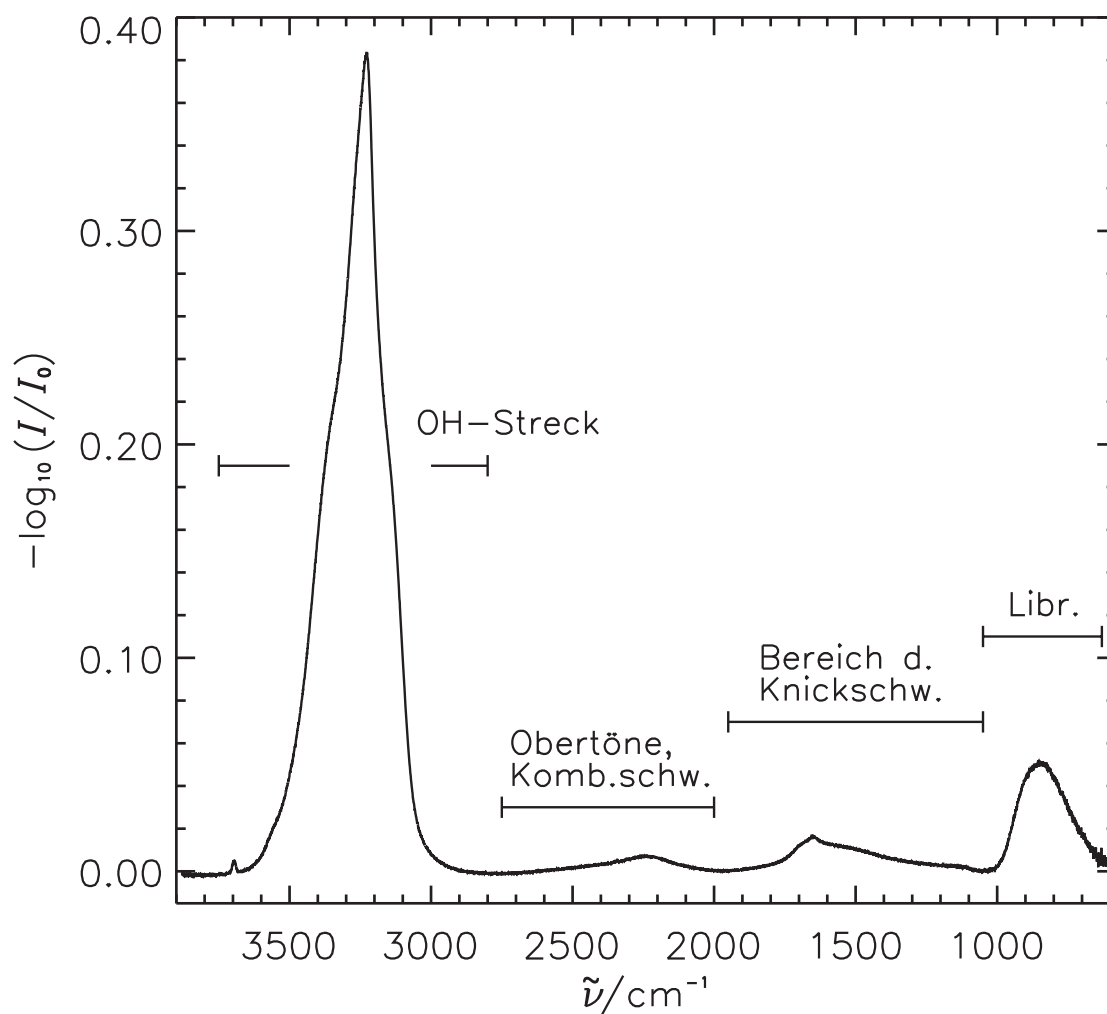


Abbildung 50 Übersichtsspektrum von Wasser-Eis-Partikeln, die bei der Injektion von 0.2% H_2O /Helium in ein Helium-Badgas bei 78 K entstehen.

delt es sich um die Kombination der Knickschwingung mit der Libration, sowie der zweite Oberton der Libration. In dem Bereich von ~ 2800 bis 3800 cm^{-1} dominiert die OH-Streckschwingung. Hier kann nicht mehr zwischen der symmetrischen und der anti-symmetrischen Streckschwingung unterschieden werden.

Bevor die spektralen Hinweise auf den Partikelcharakter der Probe diskutiert werden, sollen die Besonderheiten im Spektrum des festen Wassers herausgestellt werden. In Abschnitt 4.1 wurden die Spektren der molekular aufgebauten N_2O - bzw. CO_2 -Partikel untersucht. Die Eigenschaften dieser Partikelspektren, die in der Abbildung 11 auf Seite 32 dargestellt sind, sollen hier noch einmal rekapituliert werden. Die einzelnen Molekülschwingungen können, sofern sie IR-aktiv sind, identifiziert werden und in Hinblick auf die Schwingungen der Moleküle in der Gasphase gibt es Verschiebungen der Schwingungsübergänge. Weiterhin sind die absoluten Intensitäten in den Partikelspektren und den Gasphasenspektren von vergleichbarer Größenordnung. Die Absorptionsbanden erscheinen als relativ schmale Banden mit Halbwertsbreiten von einigen Wellenzahlen

Tabelle 10 Absorptionen im Spektrum von Eis-Partikeln im Vergleich mit kristallinem Eis I und Wasser-Clustern $(\text{H}_2\text{O})_{10-100}$ in einer Überschallexpansion. Für eine ausführliche Diskussion über die Zuordnung der Banden siehe Text. Angegeben sind die Positionen der Maxima. Für die Partikelabsorptionen ist zusätzlich die ungefähre Ableseungenauigkeit in Klammern angegeben. Die Spalte „FWHM“ gibt die ungefähre Halbwertsbreite der Banden im Partikelspektrum an.

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Partikel ^e FWHM/ cm^{-1}	Cluster $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Eis I $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung
850 (20)	210	779 ^a	840 ^c	Libration
1650 (5)	300	1658 ^a	1650 ^c	Bereich der Knickschwingung
2235 (15)	300		2266 ^c	Obertöne, Kombinationsbanden
3227 (4)	230	3335 ^a	3220 ^c	OH-Streckschwingung
3350 S			3380-30 S ^c	
3150 S			3150-10 S ^c	
3695 (3)	15	3703 ^a , 3710 ^b	(3686 ^d)	OH-Dangling

^a Ref. [112], Cluster, die in einer Überschallexpansion gebildet werden und aus etwa 10 bis 100 Wassermolekülen bestehen.

^b Ref. [113], $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ -Expansion mit $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster ($n=2,3,4,5,\dots$).

^c Ref. [108], die Spektren stammen aus Filmen von Eis-Pulver eingebettet in einen Hilfsstoff („mulling agent“). Hierfür wurde Isopentan oder Perfluorpropan verwendet.

^d Ref. [114], amorphes, mikroporöses Eis mit einer hohen spezifischen Oberfläche.

^e Partikel mit etwa 10 nm Durchmesser aus der Messung von 0.2% H_2O in Helium bei 78 K (Abbildung 50).

S: Schulter.

mit den Ausnahmen der ν_3 -Banden von CO_2 und N_2O , die sich mit Breiten von etwa 40 bzw. 20 cm^{-1} deutlich von den anderen Banden unterscheiden. Die Gitterschwingungen dieser Partikel werden nicht im Bereich des Mittleren Infrarot²¹ beobachtet, kommen aber in Form von sehr schwachen Kombinationsbanden im Spektrum vor. Weitere schwache Absorptionen, die im Spektrum auftauchen, sind die Übergänge der Isotopomere $^{13}\text{CO}_2$, $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, die mit natürlicher Häufigkeit und statistischer Verteilung in den Proben vorliegen. In Hinblick auf das Spektrum von Wasser-Eis-Partikeln in Abbildung 50 sind alle diese Beobachtungen nur bedingt oder gar nicht zutreffend. Die Ursache liegt vor allem in den Eigenschaften der Wasserstoffbrücke. Zunächst einmal ist es auffällig, dass die Librationsschwingung in einem „ungewöhnlich“ hohen Wellenzahlenbereich erscheint. Dieses zeigt, dass die Wasserstoffbrücke im Vergleich mit Van-der-Waals Wechselwirkungen eine starke intermolekulare Wechselwirkung dar-

²¹Der Mittlere Infrarot-Bereich erstreckt sich etwa von 400 bis 4000 cm^{-1} [116].

stellt und dass die reduzierte Masse dieser Schwingungsmoden klein ist. In dem schwer fassbaren spektralen Bereich von etwa 1300 bis 2800 cm^{-1} sind zwei schwache und sehr breite Absorptionen zu erkennen. Hierfür werden vor allem zwei Eigenschaften von festem Eis herangezogen. Zum einen handelt es sich bei Wasser-Eis um einen „ungeordneten“ Kristall mit einer „Orientierungs-Unordnung“ [110, 117]. Diese Unordnung wird auch als Protonen-Unordnung bezeichnet. Bei amorphem Eis ist zusätzlich eine „Positions-Unordnung“, die aus einer Verzerrung des tetraedrischen Wasserstoffbrücken-Netzwerkes resultiert [118], vorhanden. Neutronenbeugung an Eis Ic liefert Hinweise auf eine Protonen-Unordnung [119]. Untersuchungen mit hoch-auflösender Neutronenbeugung zeigen, dass das Proton sich für eine „beobachtbare“ Zeit in der Mitte zwischen den beiden Sauerstoffatomen befindet [120].

Durch die fehlende Symmetrie im kristallinen Eis I aufgrund der „Protonen-Unordnung“ sind strenge Auswahlregeln, die im Falle einer hypothetischen Ordnung vorlägen, nicht gültig und alle Schwingungen sind IR-aktiv. Weiterhin kommt es zu starken „Kopplungen“ zwischen den Schwingungen [110]. Das Resultat sind die beobachteten Absorptionsbanden. Aufgrund der „Kopplungen“ werden die Intensitäten zwischen den Schwingungen verteilt, so dass es hier nicht zu einigen wenigen starken und vielen schwachen Absorptionen kommt, vielmehr sind alle Übergänge erlaubt und „bekommen“ etwas von der gesamten IR-Intensität ab.

Im Falle von Proben, die einen Isotopengehalt von etwa 5% H und 95% D oder vice versa enthalten, liegt hauptsächlich HOD in H_2O bzw. D_2O vor. Dieses erleichtert die Zuordnungen der einzelnen Übergänge [108, 109, 121]. Da das Isotopomer, welches in verdünnter Form vorliegt, relativ schmale Banden aufweist, spricht man hier von „entkoppelten“ Schwingungen.

Die sehr intensive Bande im Bereich von etwa 2800 bis 3800 cm^{-1} ist der OH-Streckschwingung zuzuordnen. Das beobachtete Maximum, sowie die Schultern auf der roten und die Schulter auf der blauen Flanke erscheinen an Positionen, die im Rahmen der Ablesegenauigkeit vergleichbar sind mit den Strukturelementen, die bei makroskopischen Proben auftreten [108] (vgl. auch Tabelle 10). Dennoch gibt diese Bande einen Einblick in den Aufbau der Partikel und es werden feine Unterschiede zu den Spektren des Festkörpers beobachtet. Die im folgenden geschilderten Erkenntnisse basieren hauptsächlich auf den ausführlichen theoretischen und experimentellen Arbeiten von Buch, Devlin und anderen. Der auffälligste Unterschied zwischen dem Partikelspektrum, das in der Abbildung 50 gezeigt wird und dem Festkörperspektrum ist die Bande bei 3695 cm^{-1} , die im Vergleich mit den anderen Banden sehr schmal ist. Hier handelt es sich um eine sogenannte „Dangling-Schwingung“ [114, 122]. Verursacht wird diese Absorption durch OH-Gruppen, die nicht in das dreidimensionale Netzwerk aus Wasserstoffbrücken einbezogen sind. Diese freien OH-Gruppen stammen von H_2O -Molekülen, die sich an der Oberfläche der Teilchen befinden. Für diese Moleküle besteht die Möglichkeit nicht, dass sie vollständig über Wasserstoffbrücken abgesättigt werden. Die breite und sehr intensive Bande mit dem Maximum bei 3227 cm^{-1} hingegen ist den OH-Streckschwingungen assoziierter Gruppen ($\text{OH}\cdots\text{O}$) zuzuordnen.

Die Bandenposition der Dangling-Schwingung liegt in der Nähe der Schwingungen freier OH-Gruppen in kleinen Wasser-Clustern. Für Cluster $(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n=2, 3, 4, 5, 6$ und >6 erscheint die freie OH-Streckschwingung etwa zwischen 3710 und 3750 cm^{-1} [123]. Bei Wasser-Clustern mit Molekülzahlen zwischen 10 und 100 erscheint die freie OH-Streckschwingung bei 3703 cm^{-1} [112]. Ein Vergleich mit den Wellenzahlen der symmetrischen und anti-symmetrischen Streckschwingung des Gasphasen-Monomers zeigt, dass die Position der Dangling-Schwingung in den Eis-

Partikeln zwischen diesen beiden Übergängen liegt. Da die Dangling-Mode auf die Moleküle an der Oberfläche zurückzuführen ist, kann theoretisch aus dem Verhältnis der Integrale über die beiden Banden die Partikelgröße ermittelt werden. Hierbei ist die Bande der assoziierten OH-Gruppen ein Mass für die Anzahl an wasserstoffbrücken-gebundenen Molekülen im Inneren des Partikels. Es ist aber zu beachten, dass die Intensität der Streckschwingung einer wasserstoffbrücken-gebundenen OH-Gruppe ($\text{OH}\cdots\text{O}$) höher ist, als für eine freie OH-Gruppe. Aus den Verhältnissen zwischen den integrierten Intensitäten für Eis I I_{Eis} und für die Gasphase I_{Gas} ergibt sich ein Faktor von $(\frac{I_{Eis}}{I_{Gas}})=220$ [124]. Für die vorliegenden Partikel ist dieser Faktor vermutlich zu groß, dennoch sollte er im Rahmen der angegebenen Größenordnung liegen. Dieser Aspekt wird nach der Ermittlung der Partikelgrößen durch Vergleichsspektren im folgenden Abschnitt noch einmal aufgegriffen. Für das in der Abbildung 50 gezeigte Spektrum folgt damit für das Verhältnis von (OH-Dangling)/(OH $\cdots$ O) unter Berücksichtigung der relativen Bandenstärken: $220 * 0.09 / 86 \cong 23 / 100$. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass ein Dangling-Molekül eine freie OH-Gruppe hat und eine OH-Gruppe, die in das Wasserstoffbrücken-Netzwerk eingebunden ist. Die Kern-Moleküle hingegen tragen mit zwei OH-Gruppen zur Absorbanz der assoziierten Streckschwingung bei. Damit ergibt sich folgendes Verhältnis für die Anzahl an Molekülen: $N_{Dangling} / N_{Kern} \propto 6 / 10$. Dieses zeigt, dass sich bei den vorliegenden Partikeln etwa 38% der Moleküle an der Oberfläche befinden und eine freie OH-Gruppe haben. Zusätzlich sollten an der Oberfläche auch „abgesättigte“ H_2O -Moleküle vorliegen, die nicht zur Intensität der Dangling-Bande beitragen. Bestätigt wird diese Annahme durch die Größe der Partikel, die unten ermittelt werden.

Spektren von Eis-Partikeln verschiedener Größe

Die Abbildung 51 zeigt die Spektren von Eis-Partikeln bei 78 K, die aus verschiedenen Probenkonzentrationen gebildet werden. Von unten nach oben nimmt die Konzentration ab. Als Probengas wurden folgende Konzentrationen verwendet, 0.2% (Spektrum A), $\sim 0.04\%$ (Spektrum B) bzw. $\sim 0.02\%$ (Spektrum C) von H_2O in Helium. Da die Probenkonzentration ein wichtiger Parameter ist, der Einfluss auf die Größe der Partikel nimmt, so ist es offensichtlich, dass die Partikelgrößen von den Spektren A über B zu C kleiner werden. Dieses wird hier ohne nähere Überprüfung festgestellt. Wie aus Bild C zu erkennen ist, liegt bei der Messung im Bereich der OH-Streckschwingung ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis vor. Dennoch konnten keine Proben mit einer geringeren Konzentration untersucht werden. Die Ursache hierfür liegt an den Probenzuleitungen, die zum Teil aus Edelstahl- und zum Teil aus Kupferkapillaren bestehen. In diesen Leitungen kommt es zu Ad- und Desorption von Wasser an der Metallwand und es war deshalb nicht möglich, eine genau definierte Probenverdünnung vorzunehmen. Zwar ist zu erwarten, dass diese Wandeffekte bei der Verwendung von Kunststoffzuleitungen kleiner sind, allerdings wird selbst bei der Verwendung von qualitativ hochwertigen Kunststoffleitungen eine Permeation von Verunreinigungen (CO_2 , Luftfeuchtigkeit) in die Probe beobachtet (vgl. auch Abschnitt 3.8). Diese Wandeffekte sollen an den Spektren A und A' demonstriert werden. Für das Spektrum A wurde ein Druck von 2 mbar H_2O in den Zuleitungen eingestellt und schließlich auf 1000 mbar mit Helium aufgefüllt. Im Gegensatz dazu wurde die Probe, die für die Messung von Spektrum A' verwendet wurde, auf folgendem Weg erzeugt: 2 mbar Wasser wurden in die Zuleitungen eingefüllt und auf 100 mbar mit Helium aufgefüllt, danach wurde der Druck wieder auf 10 mbar

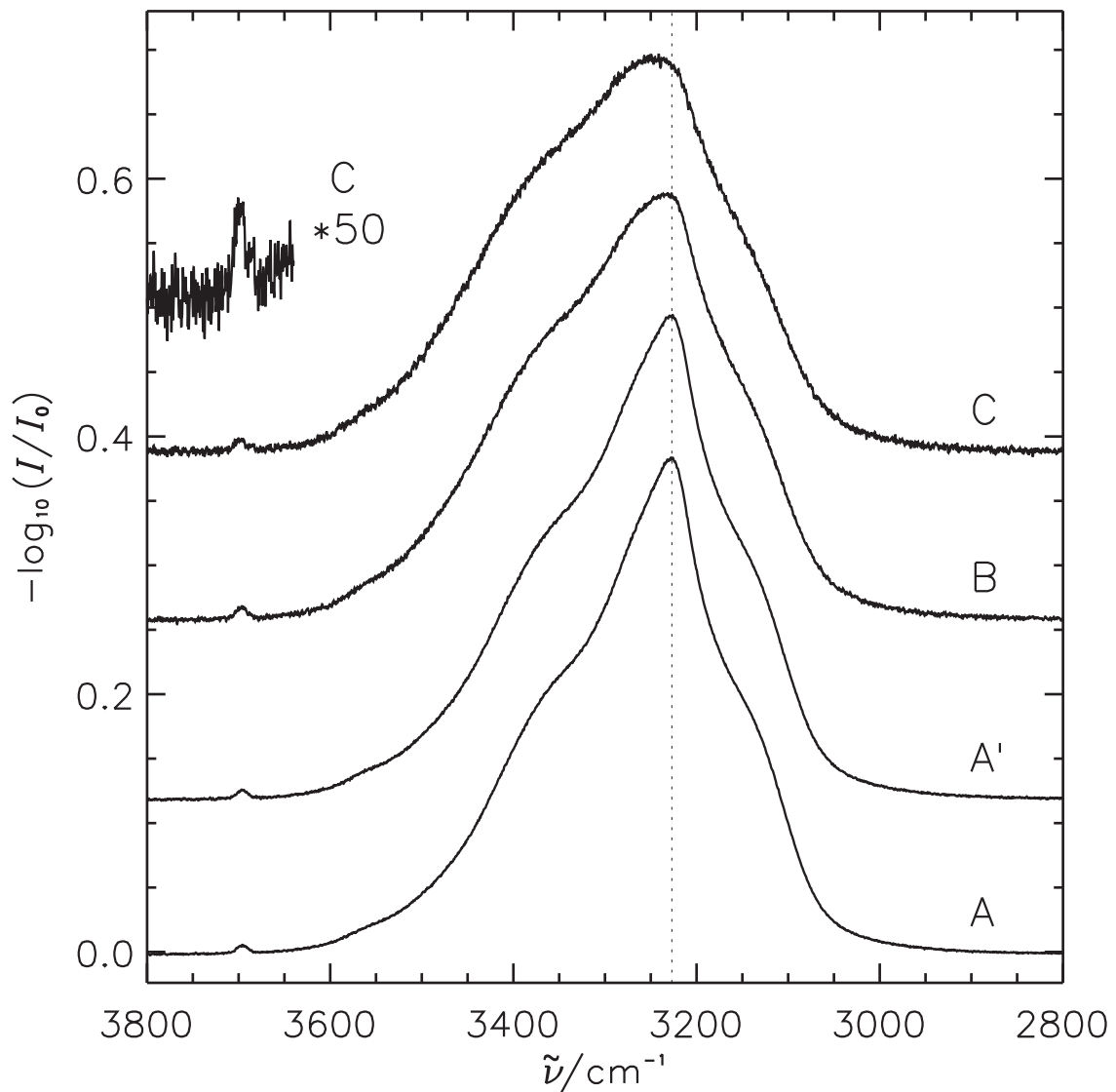


Abbildung 51 OH-Streckschwingung von Eis-Partikeln aus verschiedenen Konzentrationen. Es wurden folgende Proben für die Erzeugung der Partikel verwendet, 0.2% (Bild A), 0.04% (Bild B) bzw. 0.02% H₂O/ Helium (Bild C). Bild A' siehe Text. Die Spektren A', B und C sind für den besseren Vergleich vergrößert dargestellt. Bei allen Messungen war die Badgastemperatur 78 K.

reduziert und anschließend wurde mit Helium auf einen Druck von 1000 mbar aufgefüllt. Rein rechnerisch ergibt dieses eine Mischung von 0.02% Wasser in Helium. Das Spektrum einer 0.02% Probe, die analog wie die Probe von Spektrum A erstellt wurde, ist in Bild C zu sehen²². Die Spektren von Bild A und A' unterscheiden sich nur geringfügig, daher ist davon auszugehen,

²²Zwar werden in dem vorliegenden Fall Wandeffekte („Memory-Effekte“) verantwortlich gemacht, aber es kann nicht ganz ausgeschlossen werden, dass die Effekte aufgrund mangelnder Durchmischung in den Zuleitungen auftreten.

dass die Edelstahl- bzw. Kupferkapillaren für niedrige Konzentrationen von Wasser nur bedingt geeignet sind. Dieses ist bedauerlich, da das Signal/Rausch-Verhältnis eine weitere Absenkung der Wasser-Konzentration zuliesse. Im Hinblick auf die Partikelgröße, die weiter unten ermittelt wird, zeigt sich, dass die Partikel, die bei geringeren Konzentrationen gebildet werden, vermutlich aus weniger als 100 Wassermolekülen aufgebaut sind. In der Literatur findet man Eis-Partikel aus Kollisionskühlung mit bis zu 100 Molekülen pro Teilchen [106]. Bei Badgastemperaturen bis zu 4.5 K, die mit Kühlung durch flüssiges Helium erreicht werden, werden sogar Aggregate aus einer minimalen Anzahl von etwa 10 Wassermolekülen beobachtet [105].

Für die wasserstoffbrücken-gebundene OH-Streckschwingung wird mit abnehmender Probenkonzentration eine Verschiebung des Maximums zu größeren Wellenzahlen beobachtet. Für die Spektren A, B und C in der Abbildung 51 wird die maximale Absorption bei 3227, ~ 3234 bzw. $\sim 3248 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Gleichzeitig wird das Maximum breiter und flacher. Insgesamt wird die Bande breiter. Es wird eine Zunahme der Halbwertsbreite (FWHM) von $\sim 230 \text{ cm}^{-1}$ bei Spektrum A bis zu $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ für Spektrum C festgestellt. Dies resultiert vor allem aus einer Intensitätszunahme auf der blauen Flanke. Einhergehend damit sind die Schultern auf der roten und der blauen Seite nicht mehr so deutlich ausgeprägt.

Auch bei den anderen drei Banden, die nicht in der Abbildung 51 dargestellt sind, kann der Einfluss der Partikelgröße im Spektrum beobachtet werden. Allerdings ist das Signal/Rausch-Verhältnis hier ungünstiger und die Bestimmung der maximalen Absorption wird durch das Vorliegen von flachen, breiten Bandenmaxima erschwert. Im Bereich der Oberton- und Kombinationsbanden ($\sim 2000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$) kommt es vermutlich zu einer geringen Verschiebung des Maximums zu niederfrequenten Wellenzahlen von Spektrum A zu Spektrum C. Im Bereich der Knickschwingung kann keine eindeutige Aussage im Rahmen der vorliegenden Ablesegenauigkeit getroffen werden. Für die Librationsbande tritt eine Rotverschiebung mit abnehmender Partikelgröße ein. Bei dem Vergleich der Spektren A und C für diesen Übergang wird das Maximum von A nach C um etwa 30 cm^{-1} verschoben. Der Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Position des Maximums für die OH-Streckschwingung ist konsistent mit den Beobachtungen von Devlin und anderen [86, 106]. Dies gilt auch für die Maxima im Bereich der Knickschwingung [106]. Die Librationsschwingungen bei Clustern aus 10 bis 100 Wasser-Molekülen erscheint bei 779 cm^{-1} im Infrarot-Spektrum [112]. Dies deckt sich mit der Rotverschiebung für eine abnehmende Partikelgröße.

Die Abhängigkeit der Bandenform der OH-Streckschwingung von der Partikelgröße wird in der Literatur mit dem Vorhandensein eines kristallinen Kernes, einer teilkristallinen Zwischenschicht und einer amorphen Oberflächenschicht beschrieben werden [86]. Da die Dicke der Oberflächen- und der Zwischenschicht konstant ist und nicht von dem Partikelradius abhängt, werden mit der Änderung der Partikelgröße verschiedene relative Anteile von Kern, Zwischenschicht und Oberflächenschicht im Spektrum beobachtet. Da sich die spektralen Eigenschaften dieser drei Bereiche unterscheiden, wird die Bandenform abhängig von der Partikelgröße. Spektrum C ist vergleichbar mit dem Spektrum eines Partikels mit $\sim 2 \text{ nm}$ Durchmesser, dieses enthält etwa 125 Moleküle und kann als vollständig amorph angesehen werden (vgl. Fig. 3 in Ref. [106]), da hier nur Moleküle vorliegen, die die sogenannte Oberfläche bilden. Spektrum B entspricht dem Spektrum eines 4 nm Partikels (~ 1000 Moleküle). Bei diesen Partikeln sind die Oberfläche und die Zwischenschicht ausgebildet. Die Größe der Partikel in Spektrum A liegt bei etwa 10 nm (~ 15600 Moleküle). In diesem Größenbereich wird der Vergleich mit den Spektren in Fig. 3 in

Ref. [106] schwierig, da die Unterschiede gering sind. Das liegt daran, dass der kristalline Kern zunehmend das Spektrum dominiert. Für die Partikel in Spektrum A' wird der mittlere Durchmesser mit etwa 8 nm (~ 8000 Moleküle) abgeschätzt.

Aus der Größenabschätzung für die Partikel der Spektren A bis C folgt eine deutliche Abnahme der mittleren Anzahl an Molekülen pro Partikel und damit eine Zunahme der spezifischen Oberfläche. Daher wäre zu erwarten, dass die Dangling-Schwingung deutlich an relativer Intensität zu der Bande der wasserstoffbrücken-gebundenen OH-Gruppen gewinnt. In Abbildung 51 sind die Spektren A', B und C vergrößert dargestellt, so dass alle Spektren die gleiche integrierte Absorptionsintensität für die OH-Streckschwingung aufweisen. Da mit abnehmender Teilchengröße der relative Anteil an Oberflächenmolekülen zunimmt, so erwartet man, dass die Dangling-Bande relativ zu der assoziierten OH-Bande zunimmt. Dieses ist nicht der Fall in den Spektren, vielmehr wird ein etwa konstantes Verhältnis zwischen der integrierten Dangling- und der integrierten OH-Intensität beobachtet. Die Oberflächen von Kugeln mit den Radien von 2, 4, 8 und 10 nm sind 50, 201, 804 und 1257 nm². Die Volumina dieser Kugeln betragen 34, 268, 2145 bzw. 4189 nm³. Damit vergrößert sich die spezifische Oberfläche der Partikel aus der Messung A zu den Partikeln in Messung C etwa um den Faktor 5. Die relative Zunahme der Anzahl von „Dangling-Molekülen“ um den Faktor 5 wird dadurch ausgeglichen, dass die integrierte IR-Intensität dieser Schwingung mit abnehmender Partikelgröße abnimmt [86].

Die Änderung der Eis-Partikel mit der Zeit

Wie schon bei den CO₂- und N₂O-Partikeln wurde auch bei den Eis-Partikeln die Veränderung des Spektrums mit der Zeit nach dem Einbringen der Probe beobachtet. Hierbei kam es nicht zu Änderungen in den Bandenformen. Allerdings wird auch an Wasser-Eis-Partikeln eine Abnahme der „Intensität“ festgestellt. In Abbildung 52 ist die Zeitabhängigkeit für die Integrale über die OH-Streckschwingungsbande für die Spektren A, A', B und C dargestellt. Das zeitabhängige Verhalten der Wasser-Eis-Partikel, das aus dem Integral über die OH-Streckschwingung folgt, wurde mit einer abfallenden Exponentialfunktion,

$$I = I_0 * \exp(-k * t), \quad (62)$$

angepasst. Hierbei wurden die Messpunkte, die bis zu 5 s nach dem Einbringen der Probe aufgenommen wurden, nicht berücksichtigt. Die übrigen Messpunkte wurden mit der Quadratwurzel der Anzahl der Scans gewichtet. Für die Messungen A, A', B und C wurden aus der Anpassung folgende Werte für die Abklingkonstante k erhalten, 0.0060 (1), 0.00457 (4), 0.00386 (8) und 0.0040 (2) s⁻¹. Es wird also von Messung A zu Messung C eine Tendenz zu einer kleineren Abklingkonstante beobachtet. Dieses ist vermutlich auf die kleineren Partikel zurückzuführen. Allerdings ist der Effekt gering. Im Gegensatz zu N₂O- oder CO₂-Partikeln kann ein Verdampfen von Eis-Partikeln bei 78 K ausgeschlossen werden²³. Daher wird die Abnahme der Eis-Partikel nicht durch Verdampfungs-/Kondensationsprozesse beeinflusst. Die Ursache für die Abnahme der Wasser-Eis-Partikel ist auf die hohe Beweglichkeit zurückzuführen (vgl. auch Abschnitt 2.1). Die Beweglichkeit äußert sich in Form der Diffusion und Sedimentation. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Partikel letztendlich an den kalten Zellwänden kondensieren. Bei keiner

²³Der tiefste nach bestem Wissen bekannte Dampfdruck von Wasser-Eis wird bei 131.8 K mit 8.4×10^{-10} mbar angegeben [63]. Aufgrund des logarithmischen Zusammenhanges zwischen dem Dampfdruck und dem reziproken der Temperatur ist der Dampfdruck bei 78 K um Größenordnungen kleiner.

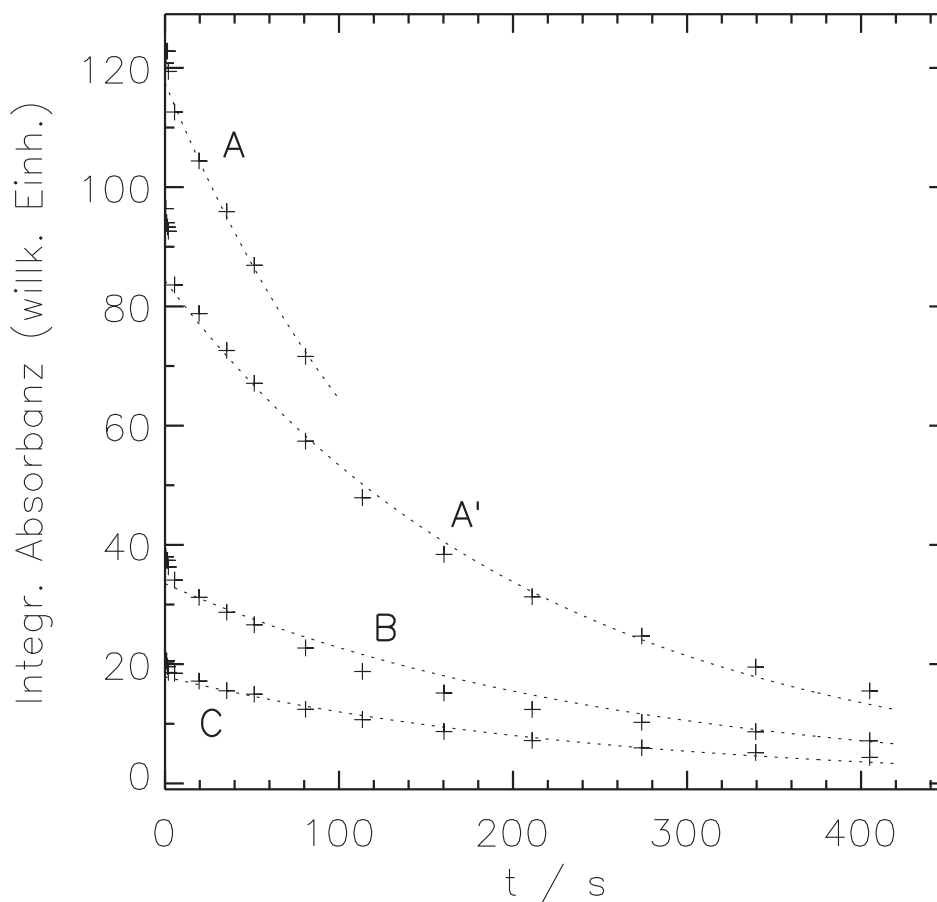


Abbildung 52 Zeitabhängige „Intensität“ der Eis-Partikel aus den Spektren A, A', B und C (vgl. Abbildung 51). Aufgetragen ist die integrierte Absorption (vgl. Gleichung 46 auf Seite 43) der OH-Streckschwingung. Die gepunktete Linie zeigt angepasste Exponential-Funktionen (Gleichung 62).

Messung wurde ein Niederschlag der Eis-Partikel auf den waagrechten Spiegeln der White-Optik beobachtet. Eine zusätzliche Bewegung der Partikel erfolgt durch Konvektionsströme des Badgases. Konvektionen erfolgen aufgrund von Temperaturdifferenzen, die an den geheizten Spiegeln auftreten. Dies könnte erklären, warum für die Abklingkonstanten in den Messungen A, A', B und C ähnliche Werte gefunden werden.

5.2 Partikel aus Methanol

Methanol (CH_3OH) ist der einfachste Vertreter aus der Gruppe der Alkohole und eines der kleinsten organischen Moleküle, die Wasserstoffbrücken ausbilden können. Im Gegensatz zu dem oben diskutierten Wasser hat das Methanol nur ein Wasserstoffatom, welches in die Wasserstoffbrücke eingebunden wird. Daher bildet sich im kristallinen Festkörper kein dreidimensionales Netzwerk aus Wasserstoffbrücken aus. Vielmehr bilden die OH-Gruppen der Moleküle eine polymere Zickzack-Kette. Aus den beobachteten IR-Absorptionen kann gefolgert werden, dass die

Kette nicht planar vorliegt. Vielmehr scheint sie leicht gefaltet zu sein [125].

Für den Methanol-Kristall sind eine Tieftemperatur- (α) und eine Hochtemperatur-Phase (β) bekannt. Die Infrarotspektren dieser beiden Phasen zeigen keine auffälligen Unterschiede [125]. In beiden Phasen liegen unendliche Ketten von Wasserstoffbrücken vor. Im Gegensatz dazu können der amorphe und der kristalline Festkörper IR-spektroskopisch unterschieden werden. Im allgemeinen ist der amorphe Zustand durch breitere, weniger strukturierte Banden gekennzeichnet. Besonders signifikant sind die Schwingungen bei denen die OH-Gruppe in die Bewegung involviert ist. Dieses ist der Fall für die OH-Streckschwingung, die CO-Streckschwingung, die in-plane OH-Biegeschwingung und die out-of-plane OH-Biegeschwingung, die einer Libration entspricht. Bei diesen Übergängen wird eine Aufspaltung der Banden im kristallinen Fall beobachtet. Die irreversible Umwandlung eines amorphen Filmes zu einem kristallinen Film erfolgt bei etwa -140°C (133 K). Des weiteren sind die Positionen einiger Bandenmaxima von der Temperatur abhängig.

Bei Wasser-Eis, welches im vorherigen Abschnitt diskutiert wurde, zeigt sich eine „Auflösung“ der drei H_2O -Normalschwingungen im Festkörper- bzw. Partikelspektrum. Die Kennzeichen sind sehr breite, wenig strukturierte Banden, die aus der Mischung der Normalschwingungen mit Gitterschwingungen resultieren. Dieses ist in diesem Ausmass für das größere Methanol nicht zu erwarten. CH_3OH hat als sechs-atomiges Molekül 12 Normalschwingungen. Es kann davon ausgegangen werden, dass einige dieser Schwingungen stark durch die Wasserstoffbrücke beeinflusst werden. Dieses ist der Fall für die OH-Streck- und die OH-Knickschwingung. Geringere Änderungen zwischen den Schwingungen des Moleküls in der Gasphase und im (kristallinen) Festkörper treten zum Beispiel für die CO-Streck- und die CH-Streckschwingungen auf.

Im Hinblick auf die begrenzten Dimensionen der Methanol-Partikel sind insbesondere zwei Fragestellungen von Interesse. So wurde an Wasser-Eis-Partikel für die OH-Streckschwingung mit der „Dangling-Schwingung“ eine Oberflächenmode beobachtet. Im Gegensatz dazu ist nicht zu erwarten, dass an Methanol-Partikeln eine Dangling-Schwingung vorkommt. Größere Partikel, bei denen Streueffekte im Spektrum auftreten, sollten für Spektrensimulationen unter Verwendung der Mie-Theorie geeignet sein. Dieses ist der Fall, da es zu erwarten ist, dass die amorphen CH_3OH -Aggregate vermutlich annähernd kugelförmig sind. Daher können solche Simulationen hilfreich bei der Bestimmung der Größe sein.

5.3 Das Spektrum von Methanol-Partikeln bei 78 K

Die Abbildung 53 zeigt das Übersichtsspektrum von Methanol-Partikeln bei 78 K. Die Positionen der Bandenmaxima sind in der Tabelle 11 zusammen mit den entsprechenden Werten von kristallinen und amorphen Filmen aufgeführt. Der Vergleich mit den Festkörperspektren lässt den Schluss zu, dass die Moleküle in den Partikeln eine amorphe Ordnung einnehmen. Es wird keine der von Falk und Whalley beschriebenen Aufspaltungen einzelner Schwingungen, die im kristallinen Festkörper auftreten, beobachtet [125]. Besonders ausgeprägte Aufspaltungen treten bei den beiden OH-Knickschwingungen (ip und oop²⁴) und der OH-Streckschwingung auf. Im Falle der OH-Knickschwingung (oop), die bei 727 cm^{-1} erscheint, und der OH-Streckschwingung könnte die Aufspaltung durch Absorptionen, die durch Spuren von Wasser bedingt sind, verdeckt sein. Allerdings zeigt das Spektrum keine Hinweise auf Wasserspuren. So liefert zum Beispiel die Intensität der OH-Streckschwingung keinen Anhaltspunkt, dass sich unter dieser Bande auch

²⁴ip: in-plane, oop: out-of-plane

die OH-Streckschwingung von H_2O verbirgt.

Ein Unterschied zu dem Filmspektrum ist die Streuung der Infrarot-Strahlung durch die Par-

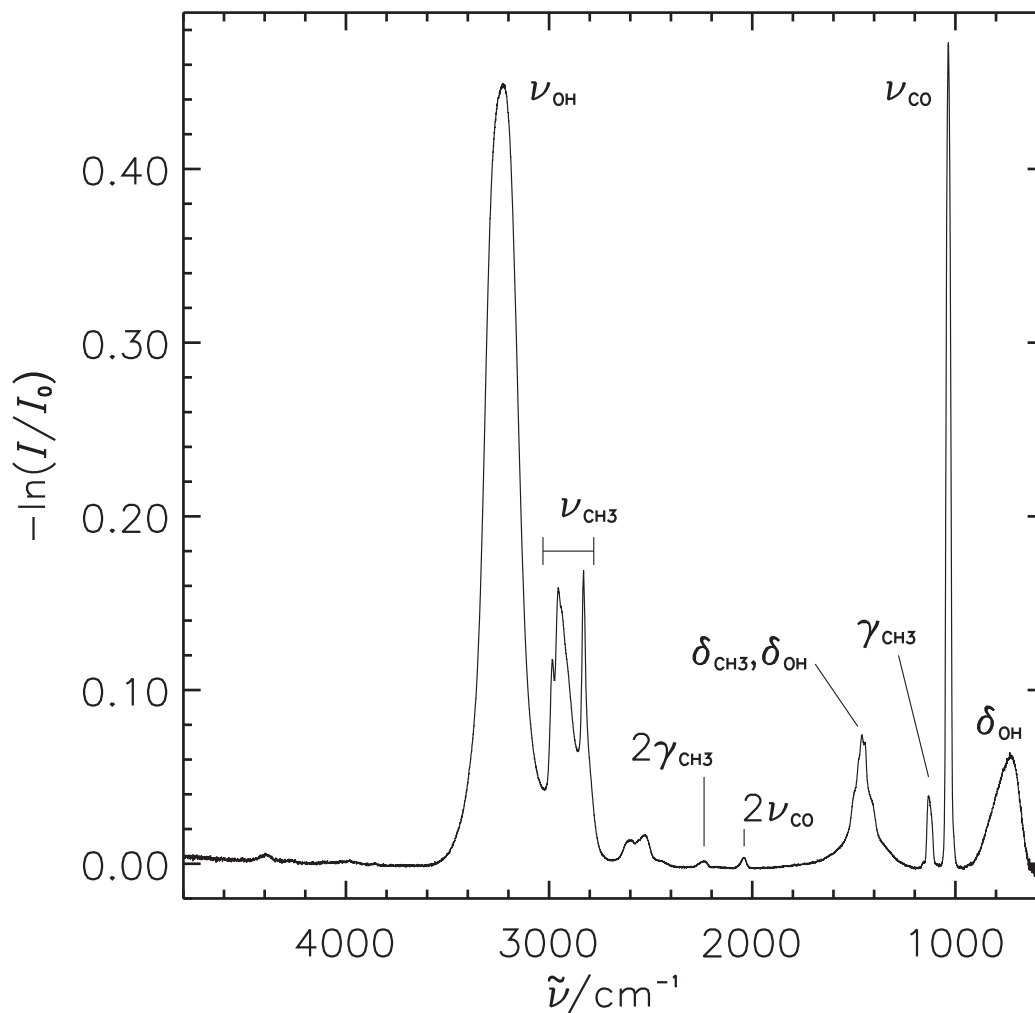


Abbildung 53 Übersichtsspektrum von Methanol-Partikeln, die beim Einbringen einer Probe von 7% Methanol in Helium in ein 78 K Helium-Badgas entstehen. Das Ansteigen der Basislinie bei Wellenzahlen oberhalb von etwa 3600 cm^{-1} ist auf Streuung der IR-Strahlung durch die Partikel zurückzuführen. ν : Streckschwingung, δ : Knickschwingung, γ : Pendelschwingung.

tikel. Diese resultiert, da die Radien der Partikel eine vergleichbare Größenordnung wie die Wellenlänge der Strahlung einnehmen. Die Streuung ist im Spektrum an dem Ansteigen der Basislinie bei den hohen Wellenlängen zu erkennen. Da es in dem Spektrum zu Streueffekten kommt, ist zu erwarten, dass Anpassungen mit dem Mie-Model eine Vorstellung von den Partikelgrößen liefern. Dieses soll im nächsten Abschnitt für Methanol-Partikel bei 78 K untersucht werden.

Tabelle 11 Bandenmaxima von Methanol-Partikeln mit Ableseungenauigkeit im Vergleich mit den Bandenmaxima in amorphen und kristallinen Filmen.

Zuordnung ^b	Partikel $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Amorpher Film ^a $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Kristalliner Film ^a $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
δ_{OH} (oop)	727 (6)	730	790 685
ν_{CO}	1034 (2)	1032	1046 1029
γ_{CH_3}	1132 (2)	1124	1162 1142
δ_{OH} (ip)	1445 (2)	~ 1450	1514 1470
δ_{CH_3}	1414 S 1459 (2)	1415 S 1452	1426 S ~ 1445 S
$2 \times \nu_{\text{CO}}$	2040 (2)	2040	2040
$2 \times \gamma_{\text{CH}_3}$	2237 (4)	2230	
Kombinationsbande ^c	2529 (4)	2537	2538
Kombinationsbande ^c	2602 (6)	2607	2457
Sym. ν_{CH_3}	2830.2 (0.5)	2828	2829
Asym. ν_{CH_3}	2954 (1)	2951	2955
Asym. ν_{CH_3}	2984 (2)	2982 S	2982
ν_{OH}	3225 (10)	3235	3284 3187

^a Ref. [125], amorpher bzw. kristalliner Film jeweils bei 93 K.

^b ν : Streckschwingung, δ : Knickschwingung, γ : Pendelschwingung.

ip: in-plane, oop: out-of-plane.

^c Zuordnung unsicher, vgl. Ref. [125].

S: Schulter.

5.3.1 Die Größe von Methanol-Partikel bei 78 K

Mie-Simulationen und Anpassungen von beobachteten Spektren können mit dem Programmpaket „MIE“ [126] durchgeführt werden. Für die Berechnung eines Spektrums werden der makroskopische, komplexe Brechungsindex $N = n + ik$ verwendet. Daher besteht für die Anwendung von Mie-Simulationen oder Anpassungen die Forderung, dass diese Daten zugänglich sind. Im Falle des Methanols wurde der komplexe Brechungsindex im Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} von Hudgins und anderen [127] veröffentlicht. Daher steht für die Anpassung der Streurampe leider

nur ein kleiner Wellenzahlbereich oberhalb von etwa 3600 cm^{-1} zur Verfügung. Hier wäre es wünschenswert, wenn die optischen Konstanten für höhere Wellenzahlen bekannt wären. Für die Verteilung der Partikelradien wird eine Lognormal-Funktion angenommen. Diese wird durch die Standardabweichung σ und dem mittleren Radius r_0 charakterisiert. Eine Beschreibung der Mie-Theorie ist in Kapitel 2.2 zu finden.

Für die Anpassung von gemessenen Methanol-Spektren wurde die gesamte integrierte Absorption normiert, da weder die effektive Weglänge der White-Optik (vgl. Kapitel 3.1.1) noch die Partikeldichte bekannt sind. Die Anpassung der Partikeldichte in unnormierten Spektren liefert Werte, die nur eine geringe Aussagekraft besitzen. Dieses würde aber die Anpassung unnötig erschweren. In Hinblick auf die Parameter r_0 und σ ist zu beachten, dass zwischen diesen Parametern vermutlich eine starke Korrelation besteht. Daher können r_0 und σ unter Umständen nicht separat ermittelt werden. Mit dem MIE-Programmpaket können die Spektren über zwei Routinen angepasst werden. Zum Einen besteht die Möglichkeit, dass das beobachtete Spektrum direkt angepasst wird. Weiterhin kann das Integral über die Absorbanz verwendet werden,

$$A_i(\tilde{\nu}) = \int_{\tilde{\nu}_0}^{\tilde{\nu}} -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) d\tilde{\nu}. \quad (63)$$

Die Abbildung 56 A zeigt dieses Integral in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ für das Methanol-Partikelspektrum. Deutlich zu erkennen ist, dass für die gesamte IR-Absorbanz der Methanol-Partikel hauptsächlich die CO-Streckschwingung, die CH-Streckschwingungen sowie die OH-Streckschwingung verantwortlich sind.

Für das Spektrum aus Abbildung 53 ergibt sich aus der „direkten“ Anpassungen von r_0 und σ Werte von 151 nm bzw. 1.05. Bei der Anpassung des Integrals aus der Gleichung 63 werden für r_0 und σ Werte von 189 nm bzw. 1.02 erhalten. Um zu überprüfen, ob zwischen σ und r_0 eine Korrelation besteht, wurden mehrere Anpassungen mit verschiedenen Startwerten vollzogen. Hierbei wurde bei keiner der beiden Methoden ein Minimum mit anderen Werten für r_0 und σ gefunden. Auch die Standardabweichungen für r_0 und σ sind nicht auffällig groß, so dass sie auf ungenau bestimmte Werte hinweisen würden. Allerdings fällt auf, dass die gefundenen Minima zu einer ausgesprochen schmalen Verteilungen der Partikelradien gehören. Gerade in Zusammenhang mit den erwarteten Komplikationen erscheint dieses fragwürdig und so wurde eine nähere Untersuchung beschlossen. Daher wurden zunächst Anpassungen des mittleren Partikelradius r_0 bei einem festem Wert für die Standardabweichung der Verteilungsfunktion σ durchgeführt. Hierbei wurden Werte für σ zwischen 1.0 und 3.0 vorgegeben. Die Abbildung 54 zeigt in der unteren Grafik die resultierenden mittleren Partikelradien bei den entsprechenden Werten für σ . Aufgetragen sind sowohl die Anpassungen des Spektrums, als auch Anpassungen über das Integral der Absorbanz. Die beiden Anpassungen zeigen einen einheitlichen Trend, so wird wie es zu erwarten ist mit zunehmender Breite der Radien-Verteilungsfunktion der mittlere Radius kleiner. Allerdings liegen die Werte für r_0 aus der Anpassung des Spektrums bis zu 20% unter den Werten, die bei der Anpassung des Integrals gefunden werden. Die obere Abbildung zeigt die jeweilige Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung, die auch als „RMS“ (root-mean-square) bezeichnet wird. Dieser Wert ist ein Mass für die Güte der Anpassung, und je geringer der RMS-Wert ist, desto besser stimmen simuliertes und beobachtetes Spektrum überein. In der Abbildung sind die RMS-Werte auf das jeweilige Maximum skaliert. Auch hier ist wieder ein übereinstimmender Verlauf zu erkennen. Sowohl im Spektrum-Fit, als auch im Integral-Fit liegt in der Nähe von $\sigma=1$ ein Minimum für den RMS-Wert. Um $\sigma=2.2$ haben die Werte ein

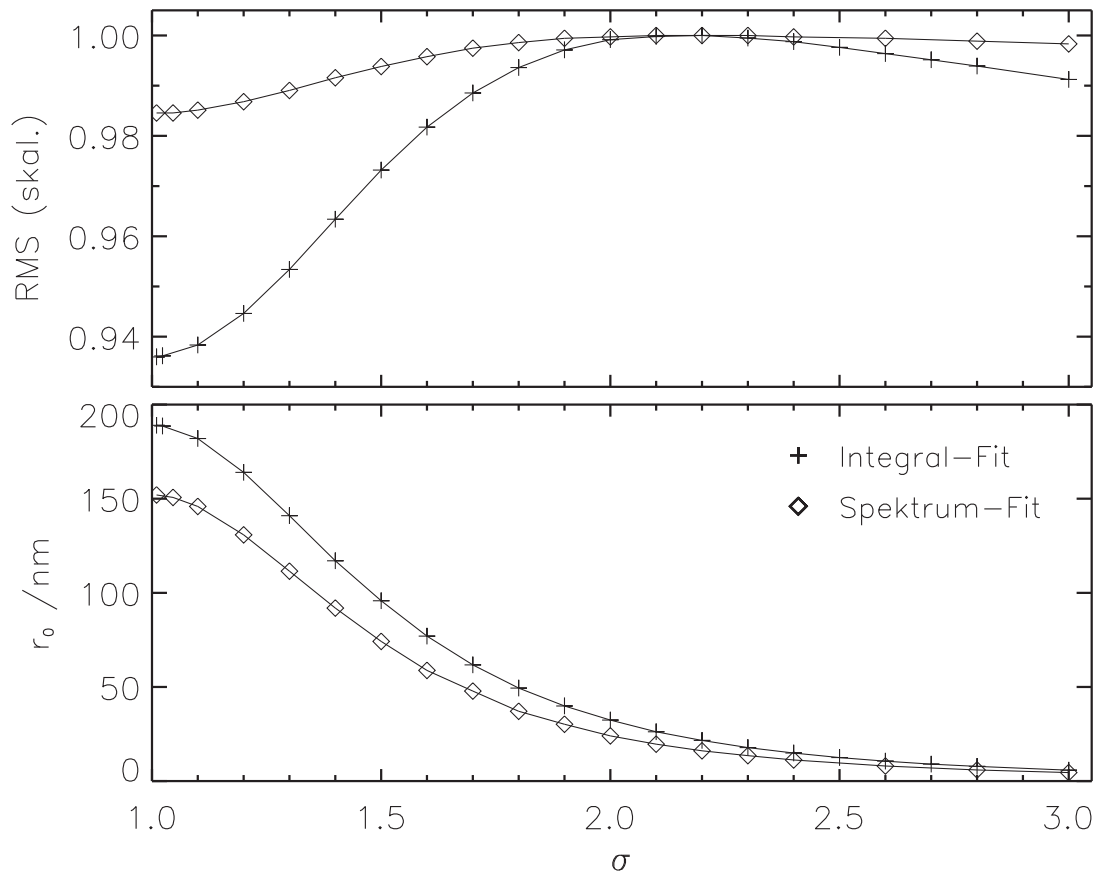


Abbildung 54 Werte des mittleren Partikelradius r_0 bei festen Werten für die Breite der Lognormal-Verteilung σ (untere Grafik). Die obere Grafik enthält die entsprechenden auf eins skalierten RMS-Werte (RMS: Wurzel aus der mittleren Abweichung zwischen dem simulierten und dem beobachteten Spektrum).

breites Maximum und für größere Werte wird eine geringe Abnahme beobachtet. Das aus einer Anpassung von σ und r_0 bestimmte Minimum scheint also tatsächlich aus einem globalen minimalen RMS-Wert zu resultieren. Allerdings sind die Unterschiede zwischen den Maxima und den Minima mit etwa 2 bzw. 6% klein. So besteht die Möglichkeit, dass die gefundenen Minima nicht unbedingt die vorliegende Verteilungsfunktion der Methanol-Partikel widerspiegeln. Für eine weitere Betrachtung dieses Problems werden in den Abbildungen 55 und 56 das gemessene Spektrum bzw. das Integral aus Gleichung 63 und die Differenz zu der jeweils „besten“ Anpassung verglichen. Im idealen Fall sind die Abweichungen zwischen einem gemessenen und einem beobachteten Spektrum statistisch über den Bereich der Wellenzahl-Achse verteilt, sofern es sich um eine Messung mit viel Signal und kleinen Abweichungen handelt. Aus der Abbildung 55 B und 56 ist zu erkennen, dass dieses hier nicht der Fall ist. Besonders große Abweichungen liegen in der Nähe der CO-Streckschwingung (um 1034 cm^{-1}), der CH-Streckschwingungen (um 2900 cm^{-1}) und der OH-Streckschwingung (um 3230 cm^{-1}) vor. Zweifelsohne liegen systematische Fehler vor, die mit der Mie-Anpassung nicht beschrieben werden können.

Weiterhin zeigt die Abbildung 55 C die Differenz zwischen dem Partikelspektrum und dem

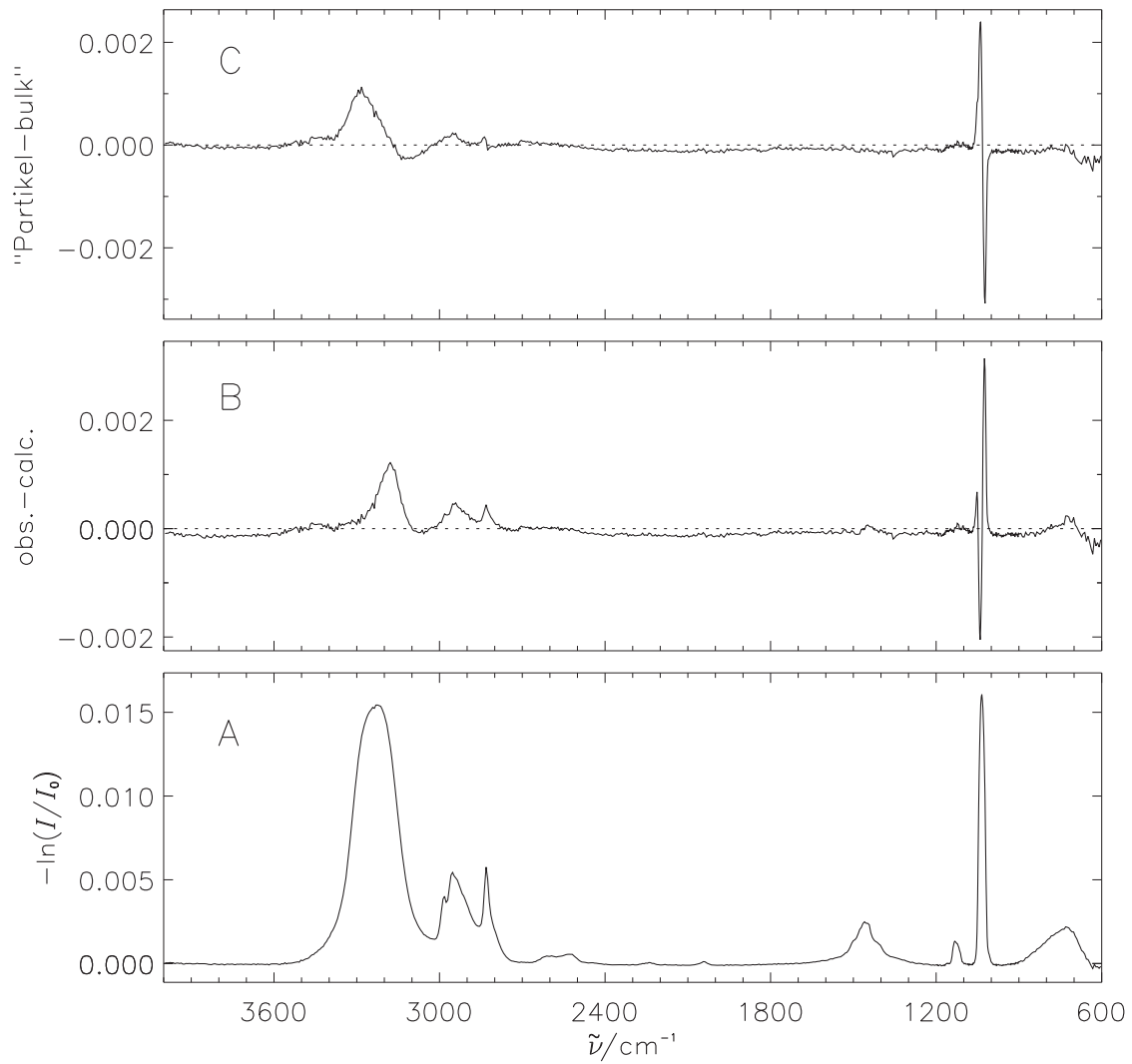


Abbildung 55 Gemessenes Partikel-Spektrum (A), welches für die Anpassung verwendet wurde. Bild B zeigt die wellenzahlabhängigen Abweichungen zwischen dem beobachteten und dem simulierten Spektrum. Hierfür wurde das Spektrum, welches aus der Anpassung erhalten wurde ($r_0=151$ nm, $\sigma=1.05$), verwendet. Bild C hingegen zeigt die Differenz zwischen dem gemessenen Partikel-Spektrum und einem Filmspektrum, welches aus den Brechungsindex-Daten einer amorphen Schicht generiert wurde.

Filmspektrum, welches aus den Brechungsindex-Daten $N = n + ik$ über

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \propto \frac{k}{\lambda/u}, \quad (64)$$

generiert wurde. Hier entspricht (λ/u) der dimensionslosen Wellenlänge der Strahlung. Der Unterschied zwischen dem Partikelspektrum und dem Festkörperspektrum zeigt, dass in den „kritischen“ Bereichen Differenzen auftreten. Dieses ist ein starker Hinweis, dass die Banden, an denen die Abweichungen auftreten, nicht optimal mit den vorliegenden makroskopischen Daten

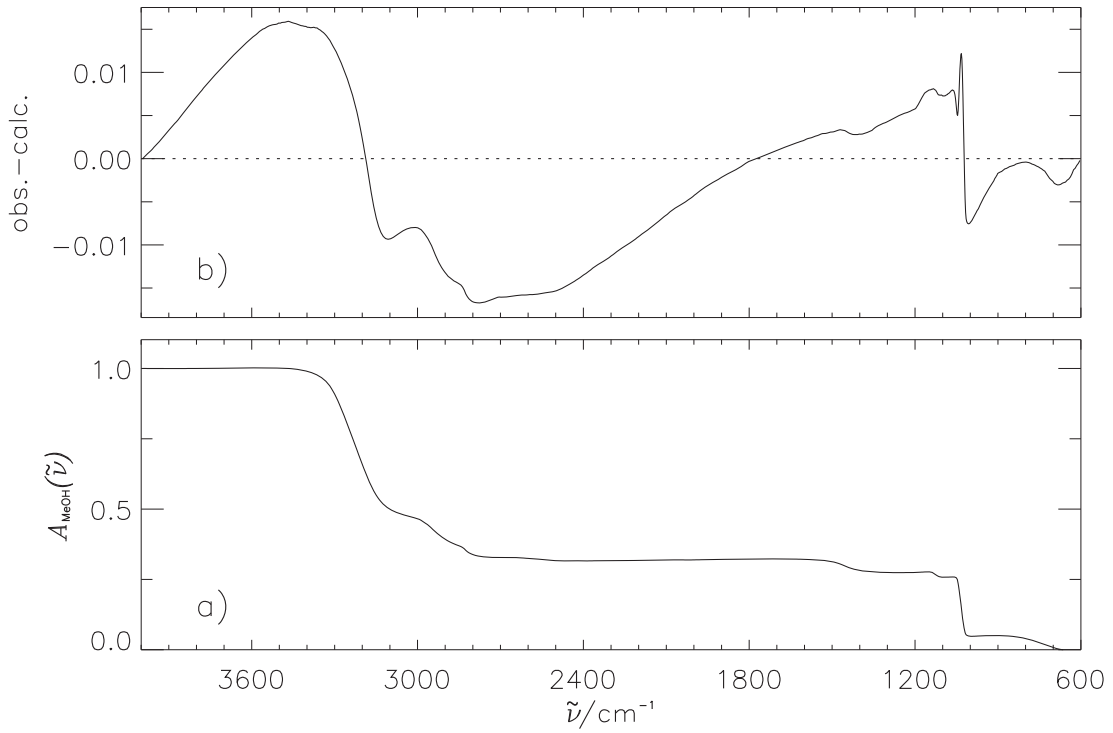


Abbildung 56 Integral über die Absorptionen $A_{MeOH}(\tilde{\nu})$ (vgl. Gleichung 63), welche aus dem gemessenen Partikel-Spektrum folgt (Bild a). Bild b zeigt die Abweichungen, die erhalten werden, wenn das Integral A_{MeOH} aus dem simulierten Spektrum ($r_0=189$ nm, $\sigma=1.02$) von dem Integral des gemessenen Spektrum abgezogen wird.

beschrieben werden. Prinzipiell sind zwei Fehlerquellen möglich. Zum Einen kann der verwendete Brechungsindex, der auch aus Messungen stammt, fehlerbehaftet sein. Weiterhin ist denkbar, dass die optischen Eigenschaften der Methanol-Partikel nur ungenau durch die makroskopischen Daten von Schichten beschrieben werden. Zum Beispiel wurde bei den Wasser-Eis-Partikeln diskutiert, dass dort die Intensität der OH-Streckschwingung von der Partikelgröße abhängt. Möglicherweise liegt hier ein ähnlicher Effekt vor. Es liegen keine Hinweise vor, die darauf deuten, dass die Unterschiede durch eine Verunreinigung in den Partikeln oder in der Schicht hervorgerufen werden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass aus einer gemeinsamen Anpassung von r_0 und σ an das beobachtete Spektrum nicht die tatsächlich vorliegende Verteilungsfunktion für die Partikelradien erhalten wird. Vielmehr versucht die Anpassung die systematischen Fehler zu beheben. Ob im Falle von Methanol-Partikeln eine Korrelation zwischen r_0 und σ vorliegt kann nicht eindeutig geklärt werden. Für den mittleren Radius der vorliegenden Partikel kann zwar keine konkrete Angabe gemacht werden, nimmt man aber an, dass σ zwischen etwa 1.2 und 1.8 liegt, so ergibt sich ein Bereich für den mittleren Radius von etwa 170 nm bis 40 nm. Partikel, die deutlichere Streueffekte zeigen konnten bei 78 K nicht erzeugt werden, da es bei der Verwendung von höheren Konzentrationen zu einer Übersättigung der intensiven Banden im Spektrum kommt, derartige Spektren sind für Mie-Anpassungen natürlich nicht geeignet. Es ist aber zu erwarten, dass An-

passungen mit dem Mie-Modell für größere Partikel, also Partikel, die ausgeprägte Streueffekte im IR-Spektrum zeigen, eine höhere Aussagekraft in Hinblick auf r_0 und/oder σ besitzen.

5.4 Methanol-Nanopartikel zwischen 78 und 184 K

Ausgehend von der 78 K Studie wurden Methanol-Partikel in dem Temperaturbereich von 78 bis 184 K untersucht. Wie im obigen Abschnitt festgestellt wird, entstehen bei dem Einbringen einer Probe von 7% Methanol in Helium in ein 78 K-Badgas amorphe Partikel. An einem Film des amorphen Festkörpers kann bei etwa 130 K die Umwandlung zur kristallinen Struktur beobachtet werden [125]. Daher besteht die Möglichkeit, dass in dem untersuchten Temperaturbereich kristalline Partikel gebildet werden oder dass die Kristallisation im Rahmen der Beobachtungszeit nach der Partikelbildung festgestellt werden kann.

In den Spektren, die bei Temperaturen zwischen 78 und 184 K aufgenommen wurden, konnten keine Hinweise auf kristalline Methanol-Partikel gefunden werden. An keiner Absorptionsbande wurde eine Aufspaltung oder eine Verkleinerung der Bandenbreite beobachtet. Die Abbildung 57 zeigt den Bereich der OH- und der CH-Streckschwingungen aus den Partikelspektren, die bei 78, 128 und 184 K aufgenommen wurden. Auch mit zunehmender Zeit nach der Teilchenbildung wird kein Hinweis auf eine Auskristallisation der Partikel im Spektrum beobachtet. Allerdings ist die Beobachtungszeit aufgrund der Abnahme der Partikel in der Zelle auf maximal etwa drei Minuten beschränkt.

Für das Methanol erscheinen bei Temperaturen ab etwa 170 K neben den Partikel- auch Monomerabsorptionen im Spektrum. Wie schon an N_2O -Partikeln beobachtet wurde, ist das Verhältnis zwischen den Partikel- und den Monomerabsorptionen, die die entsprechenden Konzentrationen widerspiegeln, unter anderem von der Temperatur abhängig. So kommt es mit zunehmender Temperatur zu einem stärkeren Verdampfen der Partikel. Einhergehend mit der erhöhten Monomerkonzentration wird eine schnellere zeitliche Abnahme der Partikel beobachtet.

Auch im Hinblick auf die Partikelgrößen sind Messungen bei verschiedenen Badgastemperatur von Interesse. Zwar ist es nicht möglich, dass die Radien absolut bestimmt werden. Dennoch sind Mie-Simulationen zur Ermittlung von relativen Radien geeignet. Für die Anpassung der Spektren mit der Mie-Theorie sind die optischen Konstanten von amorphem Methanol bei 75 und 100 K bekannt, und für den kristallinen Festkörper liegen diese Daten für eine Temperatur von 120 K vor [127]. Zusammen mit den zeitaufgelösten IR-Spektren kann damit eine Vorstellung von dem Zusammenhang des Partikelradius mit der Existenzzeit und der Temperatur gewonnen werden.

Die Abbildung 58 zeigt die mittleren Partikelradien, die aus Anpassungen mit dem Mie-Modell erhalten wurden, für die Messungen bei Temperaturen von 90, 99 und 110 K. Bei den Anpassungen wurde der Parameter σ in Anlehnung an die obige Diskussion auf dem Wert 1.4 festgehalten. Als optische Konstanten wurden die Daten von Hudgins und anderen [127] verwendet. Dieser Datensatz bezieht sich auf eine Temperatur von 100 K. Mit zunehmendem Abstand der Messtemperatur zu 100 K werden die Ergebnisse verfälscht. Die Ursache hierfür liegt in der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex. Die in der Abbildung 57 dargestellten experimentellen Spektren zeigen zum Beispiel die Verschiebung für das Maximum der OH-Streckschwingungsbande. So wird die Position des Bandenmaximums bei einer Temperaturänderung von 78 zu 184 K um etwa 60 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dieses entspricht etwa $0.566 \text{ cm}^{-1} / \text{K}$. Diese Verschiebung kann nicht auf die Partikelgröße zurückgeführt werden. Simulierte Spektren zeigen

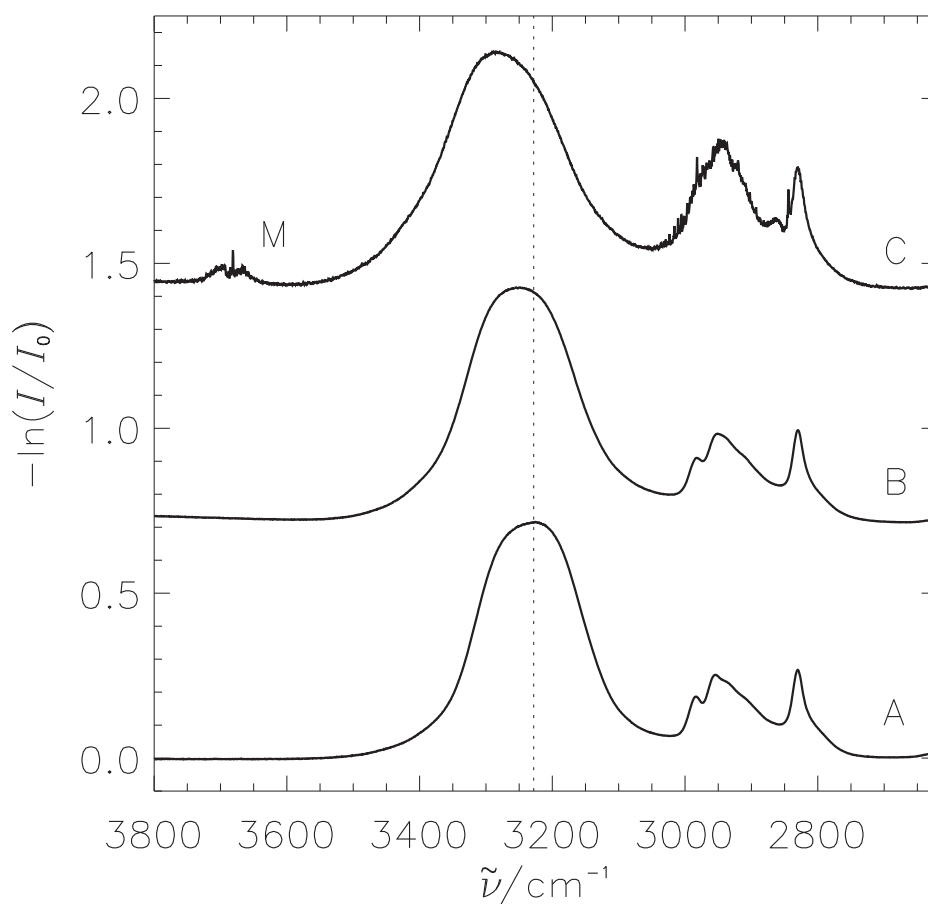


Abbildung 57 Bereich der OH- und CH-Streckschwingungen in Methanol-Partikeln bei 78, 128 und 184 K (Grafik A, B und C). Mit zunehmender Temperatur wird kein Hinweis auf eine kristalline Ordnung in den Partikeln beobachtet. Hinweise wären die Aufspaltung der OH-Streckschwingung, eine Abnahme der Bandenbreite oder eine zunehmende Strukturierung der CH-Banden. In Spektrum C sind neben den Partikelabsorptionen auch Absorptionen durch Methanol-Monomer zu erkennen. Die Rotations-Schwingungsbande der OH-Streckschwingung ist mit „M“ gekennzeichnet. Deutlich kann die PQR-Struktur ausgemacht werden. Auch im Bereich der CH-Schwingungen sind Monomer-Absorptionen zu erkennen.

nämlich mit zunehmendem Radius eine Rotverschiebung der Bande.

Aus den mittleren Partikelradien, die für die Messungen in der Abbildung 58 bestimmt wurden, zeigt sich, dass die Partikel mit der Zeit wachsen. Bis zu einer Existenzzeit von etwa einer Minute wird ein steiler Anstieg des Partikelradius beobachtet. Danach erfolgt in etwa ein linearer Anstieg für den Radius. Weiterhin ist zu erkennen, dass bei einer höheren Temperatur größere Radien vorliegen.

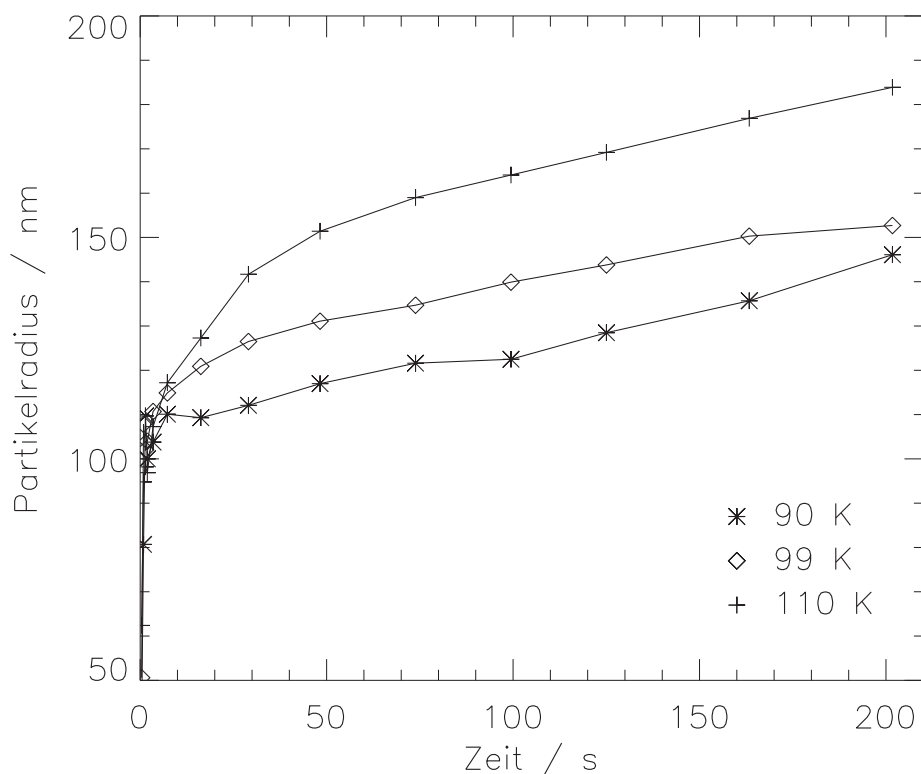


Abbildung 58 Zeitabhängige Entwicklung des mittleren Partikelradius bei verschiedenen Temperaturen. Die Radien stammen aus einer Mie-Anpassung der gemessenen Spektren. Bei der Anpassung wurde der Parameter σ , der die Breite der Lognormal-Verteilung beschreibt, auf dem Wert 1.4 festgehalten.

5.5 Ausblick: Heterogene Partikel aus Methanol und CO₂

Im folgenden sollen am Beispiel von Methanol und CO₂ die Bildung und spektroskopischen Eigenschaften von binären Partikel untersucht werden. Für die Erzeugung der Partikel wird der 2-Puls Probeneinlass verwendet. Hier können zwei Proben durch zwei verschiedene Kapillaren in die Zelle eingebracht werden. Da Methanol und CO₂ unter Normalbedingungen nicht miteinander reagieren, so kommt es nicht zu Störungen durch Reaktionsprodukte. Dennoch können die in diesem Kapitel dargestellte Anwendung der 2-Puls-Probenezuführung ohne weiteres auf reaktive Substanzen wie zum Beispiel Wasser/Chlorwasserstoff übertragen werden. Weiterhin sind die Spektren von binären Methanol/CO₂-Partikeln von astrophysikalischem Interesse [128–130].

Im Hinblick auf binäre Partikel aus A und B existieren mehrere mögliche Partikelstrukturen, die sich in den Spektren unterscheiden sollten. Zum einen können Partikel entstehen, in denen die Moleküle eine kondensierte Mischung darstellen. Inwieweit dieses erfolgen kann, hängt von den zwischenmolekularen Wechselwirkungen ab. Bei Untersuchung von zum Beispiel verschiedenen Isotopomeren sind die zwischenmolekularen Kräfte fast identisch. Daher können bei dem gemeinsamen Einbringen der Probe statistische Mischungen entstehen. Dieses wurde bei der Mischung aus ¹²CO₂/¹³CO₂ beobachtet (vgl. Abschnitt 4.7). Sind hingegen die Wechselwirkungen zwischen A und B geringer als für den Fall A und A oder B und B, dann ist das Ausbilden

einer festen Mischung „ungünstig“. Im allgemeinen ist zu erwarten, dass die Regeln, die für feste Mischungen gültig sind, auch auf Partikel übertragen werden können (vgl. Ref. [131]).

Im Hinblick auf die Erzeugung von Partikeln, die aus einem Kern aus A und einer Oberfläche aus der Substanz B bestehen, ist zu beachten, dass dieses unter Umständen schwierig sein kann. Derartige heterogene Partikel werden erzeugt, indem zunächst Partikel aus A entstehen und diese anschließend mit B „überzogen“ werden. Hier kann die homogene Nukleation von B als Konkurrenzreaktion auftreten. Dieses kann umgangen werden, indem flüchtige Proben verwendet werden. Beispiele hierfür sind CF₄ auf Eis [132] und CH₄ oder CO auf Eis [133].

Hier sollen einige Methanol/CO₂-Partikel, die mit dem 2-Pulssystem in der Hüllstromzelle erzeugt wurden, diskutiert werden. Die Abbildung 59 A zeigt das Spektrum von CO₂-Molekülen auf der Oberfläche von Methanol-Partikeln. Diese Partikel wurden erzeugt, indem 1 % Methanol

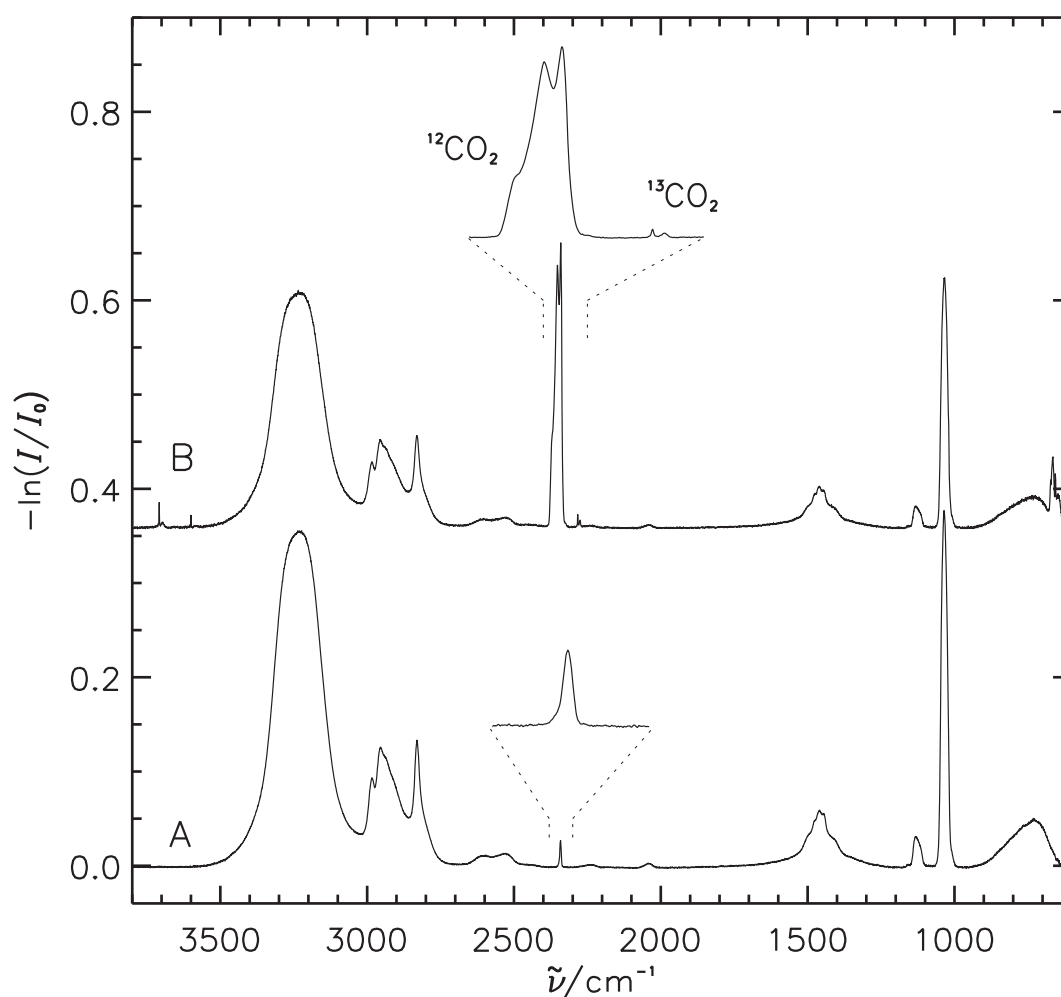


Abbildung 59 Gemischte Methanol/CO₂-Partikel bei 78 K. Spektrum A zeigt CO₂, das auf der Oberfläche der Methanol-Partikel adsorbiert ist. Spektrum B zeigt gemischte Partikel, die bei dem simultanen Einbringen der Substanzen gebildet werden.

in die Zelle eingebracht wurde und 0.6 s später wurden 40 ppm CO₂ injiziert. Für die verdünnte

CO₂-Probe stellen die vorliegenden Partikel Kondensationskeime da. Daher lagert es sich auf der Oberfläche an. Die Konzentration der CO₂-Probe wurde möglichst gering gewählt um zu verhindern, dass sich reine CO₂-Partikel bilden. Die asymmetrische Streckschwingung (ν_3) von CO₂ erscheint als schmale Absorption bei 2341.4 cm⁻¹. Diese Absorption liegt damit außerhalb des LO-TO-Bereiches, der sich von 2344 bis 2381 cm⁻¹ erstreckt und charakteristisch für den kristallinen Festkörper ist. Das Spektrum, das durch das Methanol hervorgerufen wird, zeigt keine auffälligen Unterschiede zu dem Spektrum reiner Methanol-Partikel (vgl. Abbildung 53). Für die Erzeugung von gemischten Partikeln wurde eine Gasmischung aus ~0.01% Methanol und 0.2 % CO₂ in das auf 78 K temperierte Badgas eingebracht. Erneut zeigen die Absorptionen des Methanols keine Änderungen im Spektrum. Bei dem CO₂ hingegen wird für die asymmetrische Streckschwingung eine dreigeteilte Bandenform beobachtet. Zwei Maxima erscheinen bei 2340.5 und 2352.0 cm⁻¹. Weiterhin ist eine Schulter bei 2369 cm⁻¹ zu erkennen. Vermutlich handelt es sich in den Spektren um Absorptionen von CO₂ in oder an festem Methanol, sowie um Absorptionen von CO₂ in einer CO₂-Umgebung. Dieses ist auch an den ¹³CO₂-Absorptionen zu erkennen. Für dieses Isotopomer werden eine schmale Absorption bei 2282.7 cm⁻¹ und eine breitere Absorption bei 2275.0 cm⁻¹ beobachtet. Die Absorption bei 2282.7 cm⁻¹ entspricht einem ¹³CO₂-Molekül in ¹²CO₂ (vgl. auch Tabelle 4). Die breite, rotverschobene Absorption dürfte auf ¹³CO₂ in oder an Methanol zurückzuführen sein. Die IR-Absorptionen von Methanol bei diesen Messungen zeigen hingegen keine Änderungen im Vergleich mit reinen Methanol-Partikel. Hier stellt sich die Frage, ob es weitere Hinweise gibt, ob tatsächlich gemischte Partikel vorliegen, oder ob hier nebeneinander Methanol-, CO₂- und/oder Methanol/ CO₂-Partikel vorhanden sind. Für eine Klärung dieser Frage eignet sich die Betrachtung der zeitlichen Änderung für die integrierten Absorptionen von Methanol und CO₂. Der Vergleich der CO₂- und der Methanol-Absorptionen steht in direktem Zusammenhang mit den relativen Konzentrationen. Die Abbildung 60 zeigt die zeitabhängigen, skalierten Absorbanzen von Methanol und CO₂ welche bei den Messungen A und B aus der Abbildung 60 beobachtet wurden. Für das Methanol wurde über die Bande der CO-Streckschwingung (1035 cm⁻¹) und für das CO₂ wurde über die ν_3 -Bande integriert.

Für die gemischten CO₂/Methanol-Partikel (Abbildung 59 B bzw. Abbildung 60 B) wird eine fast simultane Abnahme der beiden Substanzen beobachtet. Dieses zeigt eindeutig, dass die Substanzen bei gleichzeitigem Einbringen der Gasmischung nicht getrennt voneinander aggregieren, sondern gemischte Partikel bilden. Der Aufbau dieser Partikel ist vermutlich in der Weise, dass Sub-Bereiche existieren, die nur Methanol oder nur CO₂ beinhalten.

Die Methanol-Partikel mit adsorbiertem CO₂ auf der Oberfläche zeigen hingegen eine etwas unterschiedliche Abnahme für CO₂ und für Methanol. Hier nimmt die Methanol-Absorbanz etwas schneller ab, als die Absorbanz für CO₂. Obwohl man für beschichtete Partikel ein entgegengesetztes Verhalten erwartet.

Zusammenfassend sind für das Zwei-Pulssystem folgende Anwendungen denkbar. Für nicht-reaktive Substanzen kann die Bildung und die Eigenschaften heterogener Partikel untersucht werden. Durch die relativen Zeitpunkte der Probenzuführungen wird unter Umständen der Aufbau der Partikel beeinflusst. Für reaktive Mischungen kann die Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur, von der Zeit oder von dem Aufbau der Partikel untersucht werden. Es ist zu erwarten, dass eine Reaktion drastische Änderungen im Infrarot-Spektrum verursacht.

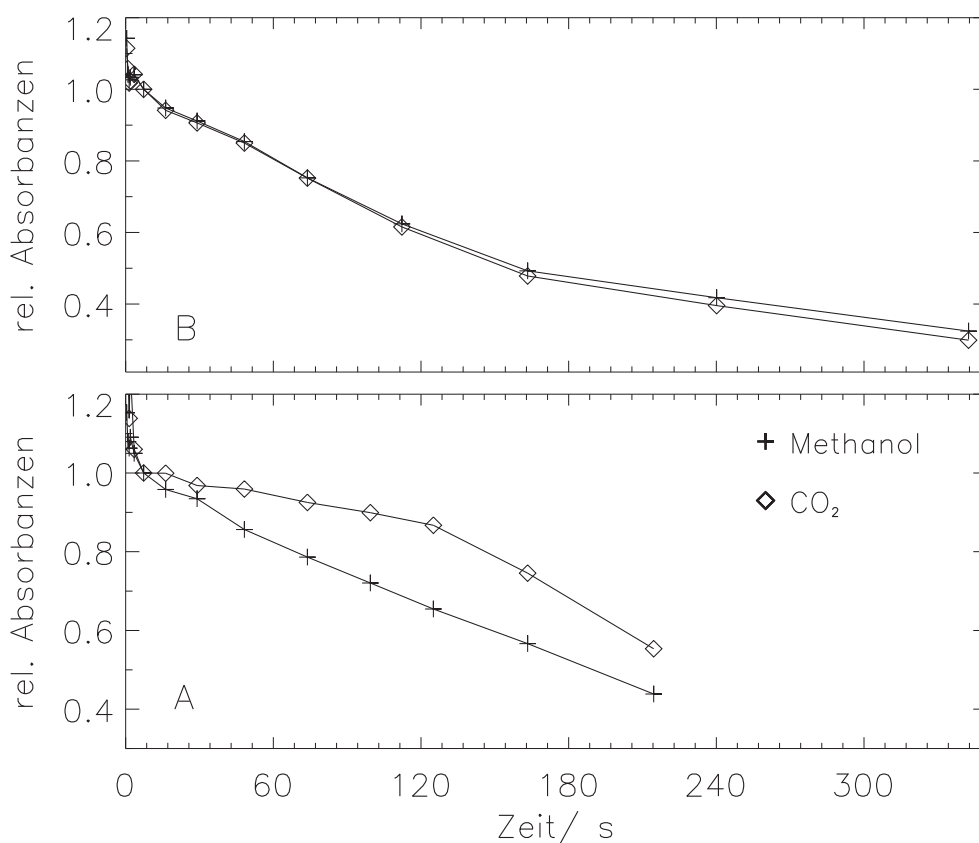


Abbildung 60 Relativer Anteil von Methanol und CO₂ in den gemischten Partikeln, deren Spektren in der Abbildung 59 dargestellt sind. Aufgetragen sind die integrierten Absorptionen (skaliert) für Methanol (CO-Streckschwingung) und für CO₂ (ν_3). Bei der Grafik A handelt es sich um CO₂ auf der Oberfläche von Methanol-Partikel. Die Grafik B zeigt das Verhalten für Partikel, die gebildet werden, wenn eine Mischung aus CO₂ und Methanol simultan in die Zelle eingebracht wird.

5.6 Hexafluorisopropanol

Bei 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol, im folgenden als HFIP bezeichnet, handelt es sich um einen sekundären Alkohol, der hervorragend geeignet ist für eine infrarotspektroskopische Untersuchung. Die linke Grafik in der Abbildung 61 zeigt die Strukturformel von HFIP. Analog zum Methanol wurden für diese Verbindung Partikelspektren gemessen. Des weiteren wurden kürzlich die Spektren von gasförmigem, flüssigem und festem HFIP, sowie die der kleineren Cluster im *Ragout*-Jet untersucht [134, 135]. Im Gegensatz zu Methanol hat das HFIP-Molekül zwei CF₃-Molekülgruppen. Daher sind aufgrund der Torsionsbewegung der OH-Gruppe je nach Diederwinkel HO-CH verschiedene Konformere möglich. Das große Interesse an den Eigenschaften des HFIP's spiegelt sich an der Zahl der bisher durchgeführten IR-spektroskopischen Untersuchungen wieder. Neben Gasphasen-Messungen existieren Untersuchungen der flüssigen Phase und der festen Phase von HFIP - weiterhin wurde das Molekül in überkritischen Lösungen und in Matrix spektroskopiert [136–142]. Da HFIP ein gutes H-Donor Molekül darstellt, werden in

Lösung und in der Gasphase wasserstoffverbrückte Komplexe mit guten H-Akzeptoren wie zum Beispiel Ethern beobachtet [143–145]. Demgegenüber ist die Affinität zur Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen HFIP-Molekülen im Vergleich mit unfluorierten oder geringer fluorierten Alkoholen herabgesetzt [135].

Dennoch ist die Konzentration wasserstoffverbrückter Dimere bei 298 K in der Gasphase groß genug für einen spektroskopischen Nachweis. Für die Dimerisierung,



wurde die Gleichgewichtskonstante $K_{p,2}$

$$K_{p,2} = \frac{p_D}{p_M^2} \times p^\ominus \quad (66)$$

mit den Partialdrücken des Dimer bzw. Monomeres p_D , p_M und dem Standarddruck $p^\ominus=1$ bar, zu $K_{p,2} \geq 0.003$ bestimmt [135]. Bei Zimmertemperatur beträgt der Dampfdruck für HFIP etwa 200 mbar [134]. Damit liegen in der gesättigten Gasphase etwa 0.1% der Moleküle in Form des Dimers vor.

Zwar existiert nach bestem Wissen keine veröffentlichte Arbeit über die Festkörperstruktur dieses Moleküles, dennoch ist zu erwarten, dass für HFIP im festen Zustand in Analogie zu Methanol Ketten aus Wasserstoffbrücken vorliegen. Eine Besonderheit ist in den Spektren der festen und flüssigen Phasen zu finden. In dem Bereich zwischen 2600 und 2900 cm^{-1} werden sogenannte „Finger“ beobachtet. Hierbei handelt es sich um Kombinationsbanden und Obertöne, die aufgrund von Resonanzen mit der breiten OH-Streckschwingung eine ungewöhnlich hohe IR-Intensität besitzen.

Um den Einfluss der Fluorierung auf die Eigenschaften der Wasserstoffbrücke zu ermitteln, wur-

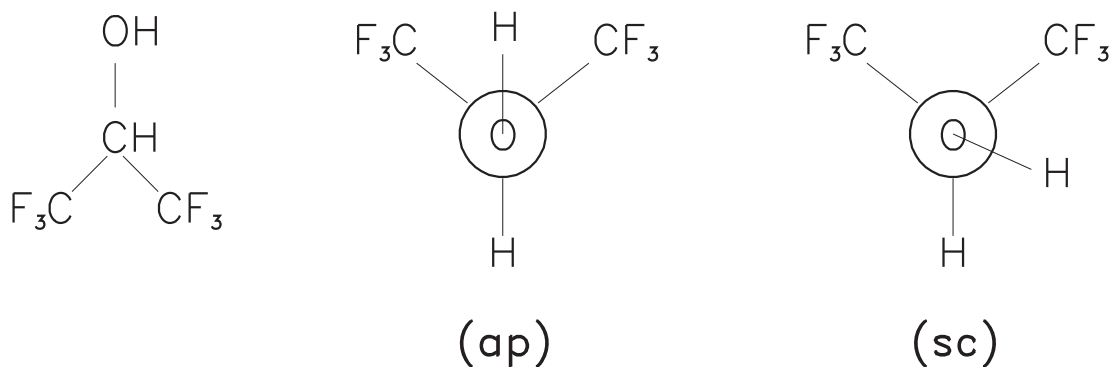


Abbildung 61 Molekülstruktur von Hexafluorisopropanol (HFIP). Links: Strukturformel von HFIP. Mitte: Newmann-Projektion mit Blick auf die O–C-Bindung. Dargestellt ist das Konformer mit anti-periplanarer Anordnung (ap). Rechts: Newmann-Projektion mit Blick auf die O–C-Bindung für das Konformer mit synclinaler Anordnung ($\pm$ sc). Bei dem (+sc) bzw. (-sc)-Konformer liegt eine chirale Verbindung vor.

den von Schaal und anderen die Systeme Isopropanol, 1,1,1-Trifluorisopropanol und Hexafluorisopropanol untersucht [135]. Für diese drei Alkohole wird mit zunehmendem Fluorierungsgrad,

eine abnehmende Bereitschaft zur Bildung von langen Wasserstoffbrücken-Ketten beobachtet. Daher liegen in flüssigem HFIP bei Zimmertemperatur terminale OH-Gruppen vor. Dieser Effekt beruht zum Einen auf der abnehmenden Basizität des Sauerstoffes, die nicht durch die zunehmende H-Donorfähigkeit kompensiert werden kann. Eine weitere Stabilisierung dieser terminalen Moleküle erfolgt durch die Wechselwirkung zwischen der OH-Gruppe und CF₃-Gruppen von benachbarten Molekülen (OH...F-Wasserstoffbrücke). Im Festkörperspektrum werden nur OH-Gruppen, die in einer OH...O-Wasserstoffbrücke eingebunden sind, beobachtet [137].

Auch aus molekülspektroskopischer Sicht hat das gasförmige HFIP interessante Eigenschaften. Wie in Abbildung 61 zu erkennen ist, existieren für das Monomer zwei verschiedene Konformere. Die Nomenklatur für diese Konformere bezieht sich auf die Ausrichtung der OH-Gruppe relativ zu der CH-Bindung. Hieraus ergibt sich die Bezeichnung anti-periplanar (ap) bzw. synclinal ($\pm$ sc). Bei den zwei synclinalen Konformationen handelt es sich um Enantiomere und bei Zimmertemperatur liegt aufgrund der Torsionsbewegung ein „racemisches“ Gemisch der ap, +sc und -sc Konformere²⁵ vor. Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP 6-31+G*) geben die Barriere zwischen den beiden enantiomeren Konformeren mit etwa 2.5 kJ/mol an (vgl. Fig. 4 in Ref. [135]). Der Unterschied zwischen den Nullpunktsenergie-korrigierten Grundzustandsniveaus aus diesen Rechnungen für (ap)-HFIP und für ($\pm$ sc)-HFIP beträgt 4.5 kJ/mol. Die Energiebarriere zwischen dem (ap)- und dem ($\pm$ sc)-Konformer beträgt etwa 11 kJ/mol ausgehend von der (ap)-Anordnung, welche das globale Minimum für HFIP darstellt. Aus dem Energieunterschied zwischen dem (ap)- und dem ($\pm$ sc)-HFIP und unter Berücksichtigung, dass zwei ($\pm$ sc)-Konformere möglich sind, folgt aus der Boltzmann-Verteilung, dass bei Zimmertemperatur etwa 32% der Moleküle die ($\pm$ sc)-Konformation und 68% die (ap)-Konformation einnehmen. Als Ursache für diesen für Torsions-Konformere recht hohen energetischen Unterschied ist die intramolekulare Wechselwirkung zwischen der OH-Gruppe und den CF₃-Gruppen anzusehen. Hierdurch wird das (ap)-HFIP energetisch abgesenkt.

Das Besondere im Hinblick auf die beiden Konformer ist, dass sie eine Aufspaltung einzelner Schwingungen im IR-Spektrum der Monomere in der Gasphase hervorrufen. So kann für die OH- und die CH-Streckschwingung eine Bande der (ap)- und eine Bande der ($\pm$ sc)-Konformation zugeordnet werden. Sowohl für die OH-Streckschwingung als auch für die CH-Streckschwingung liegen die Banden der beiden Konformere mit Abständen von 40 bzw. 41 cm⁻¹ fast vollständig separiert im Spektrum vor [137]. Interessanterweise befindet sich bei der OH-Schwingung die Bande des (ap)-Konformeres auf der niederfrequenten Seite, während bei der CH-Schwingung das ($\pm$ sc)-Konformer auf der roten Seite absorbiert. Als Ursache für diese ungewöhnlich große Aufspaltung können intramolekulare Wechselwirkungen, durch die die Stärke der OH-Bindung beeinflusst wird, herangezogen werden. Weiterhin ist vorstellbar, dass es sich hier um elektrostatische Effekte handelt. So haben die beiden Konformere stark unterschiedlich Dipolmomente. Aus B3LYP-Rechnungen wird für (ap)-HFIP ein Dipolmoment von $\mu = 0.6$ D und für ($\pm$ sc)-HFIP wird ein Dipolmoment von $\mu = 2.7$ D erhalten [134].

Die Hüllstromzelle eignet sich für Gasphasenmessungen von HFIP bei tiefen Temperaturen. Mit den vorhandenen Heizungen können auch Messungen oberhalb 298 K durchgeführt werden. Dieses wurde allerdings für HFIP nicht durchgeführt. Bei den Untersuchungen unterhalb Zimmertemperatur kommt es zu einer Erniedrigung der Gasphasenkonzentration durch die Abnahme des Dampfdruckes. Dennoch konnte aufgrund der White-Optik Gasphasen-Spektren bis

²⁵ +sc und -sc bezieht sich auf das Vorzeichen des Torsionswinkels.

zu Temperaturen von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen werden. Aus den Spektren kann sowohl aus der CH- als auch aus der OH-Bande über eine van't Hoff-Auftragung ein experimenteller Wert für den Enthalpie-Unterschied der beiden Konformere erhalten werden.

Auch in Hinblick auf die Partikelspektren bei 78 K hat das HFIP interessante spektroskopische Eigenschaften. So können die Spektren der festen und flüssigen Substanz gut anhand der oben angesprochenen terminalen OH-Gruppen im flüssigen Zustand unterschieden werden. Auch für HFIP-Partikel wurde der Einfluss der Temperatur auf das IR-Spektrum untersucht.

5.6.1 Monomerspektren von Hexafluorisopropanol

Bei der Aufnahme der Monomerspektren wurde das Augenmerk auf das Gleichgewicht zwischen dem (ap)-Konformer und den ($\pm$ sc)-Konformeren, die in der Abbildung 61 gezeigt werden, gerichtet. Die Abbildung 62 zeigt einen Ausschnitt von dem aufgenommenen Infrarot-Spektrum von gasförmigem HFIP. Zu erkennen sind die CH- (um 2900 cm^{-1}) und die OH-Streckschwingung (um 3700 cm^{-1}) der beiden Konformere. Aufgrund der relativ großen Differenz der Wellenzahlen zwischen den Banden der OH-Schwingungen, wird der Bande bei 3666 cm^{-1} einer „freien“ OH-Gruppe zugeordnet, obwohl eine intramolekulare ($\text{OH}\cdots\text{F}$)-Wasserstoffbrücke gebildet wird. Dementsprechend kann die Bande, deren Maximum bei 3626 cm^{-1} erscheint, durch das Ausbilden zweier intramolekularer Wasserstoffbrücken erklärt werden. Da auch für die Banden der CH-Schwingung eine Aufspaltung, die aus den beiden Konformere resultiert, beobachtet wird, gibt es neben Wasserstoffbrücken auch andere Verschiebungsmechanismen. Einige der beobachteten Übergänge des Monomers in der Gasphase sind in der Tabelle 12 zusammengefasst.

HFIP hat als 12-atomiges Molekül insgesamt 30 Schwingungsfreiheitsgrade. Die meisten dieser Schwingungen absorbieren in dem Bereich unterhalb von 2000 cm^{-1} . Dieser Bereich kann mit dem verwendeten InSb-Detektor nicht gemessen werden. In dem spektralen Bereich, der aufgenommen wurde erscheinen von den Normalschwingungen nur die OH- und die CH-Streckschwingung. Des weiteren sind einige schwache Kombinationsbanden und Obertöne bekannt [137, 140], die nicht weiter diskutiert werden sollen. Die Tabelle 12 führt einige ausgewählte Obertöne, die im Nahen IR beobachtet wurden, auf.

Die Zuordnung der Konformere zu den Dublett-Absorptionen

Das Vorliegen eines Dubletts für die OH-Streckschwingung wurde von Purcell und anderen auf verschiedene Konformere zurückgeführt [143]. Als Ursache für diese Aufspaltung wurde das Vorhandensein einer „freien“ OH-Gruppe und einer OH-Gruppe, die intramolekular gebunden ist, angegeben. Diese Zuordnung wurde in späteren Arbeiten von Murto und anderen bestätigt [136–138]. Durig und andere verwendeten eine Bandenformanalyse der OH-Streckschwingung für die Zuordnung [140]. Zwar war die Simulation für die Bande auf der blauen Seite nicht eindeutig, dafür konnten sie die Zuordnung für die niederfrequente Bande relativ sicher mit der (ap)-Konformation angeben. Die kürzlich durchgeführte Arbeit von Schaal und anderen kann dieses mit Dichtefunktionalrechnungen stützen [135]. Diese Rechnungen ergeben einen Energieunterschied für die beiden Konformere von 4.5 kJ/mol . Da das (ap)-Konformere die niedrigere Energie aufweist, kann diesem die intensivere Bande zugeordnet werden. Allerdings besteht die Möglichkeit, dass die Bandenstärken der beiden Konformere sich stark unterscheiden, so dass die Intensitäten der beiden Banden sich umgekehrt zu den relativen Anteilen der Konformere in der Gasphase verhalten. Auch im Hinblick auf das Auftreten des (ap)- bzw. des ($\pm$ sc)-Konformeres

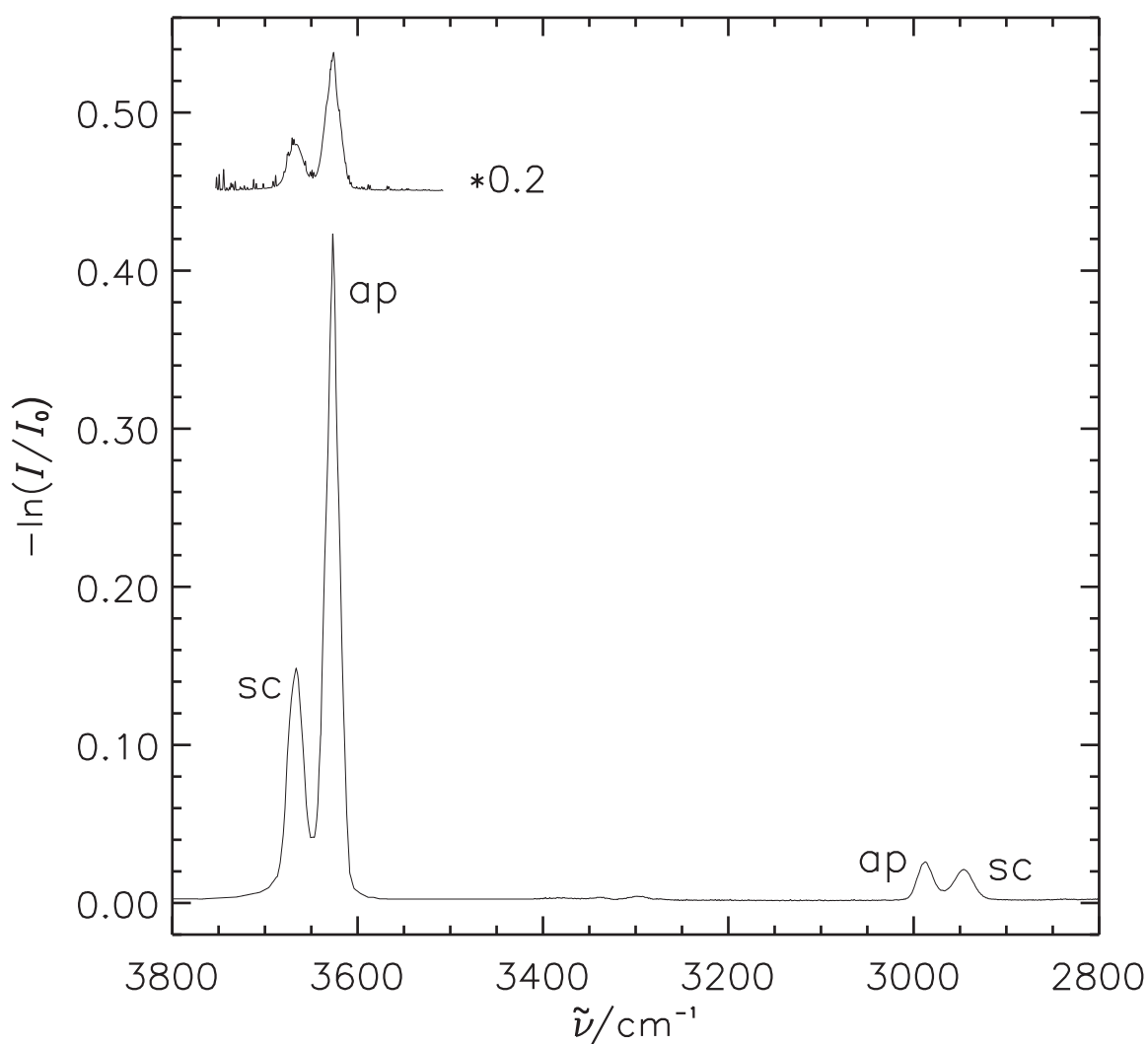


Abbildung 62 Übersichtsspektrum von Hexafluorisopropanol. Zu erkennen sind die Banden der OH-Streckschwingung (links) und der CH-Streckschwingung (rechts). Die Kennzeichnungen „ap“ und „sc“ ordnen die einzelnen Banden den beiden Konformeren zu. Bei dem gezeigten Spektrum wurden im Bereich der OH-Banden Absorptionen von Wasser nachträglich subtrahiert. Das unkorrigierte Spektrum ist zum Vergleich oben abgebildet. Da das Spektrum mit einem InSb-Detektor aufgenommen wurde, steht der Bereich unterhalb 2000 cm^{-1} nicht zur Verfügung.

in dem IR-Spektrum von Isopropanol sind die Zuordnungen stimmig [146].

Aus den in dieser Arbeit durchgeführten temperaturabhängigen Gasphasen-Messungen kann für jede Bande angegeben werden, ob sie dem energetisch höheren oder dem energetisch tieferen Konformer zugeordnet werden kann.

Tabelle 12 Streckschwingungs-Absorptionen (ν_i) von Hexafluorisopropanol in der Gasphase bei 25°C im Vergleich mit Literaturwerten. Es ist jeweils das Maximum der nicht rotationsaufgelösten Banden mit den Ableseungenauigkeiten in den Klammern angegeben.

	Diese Arbeit $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Literatur $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
ν_{CH} , ap	2988 (1)	2984 ^a
ν_{CH} , sc	2946 (1)	2943 ^a
ν_{OH} , ap	3626 (1)	3626 ^a
ν_{OH} , sc	3666 (2)	3666 ^a
$2\times\nu_{\text{CH}}$, ap ^c	5872 (2)	
$2\times\nu_{\text{OH}}$, ap	7084 (2)	~ 7080 ^b
$2\times\nu_{\text{OH}}$, sc	7164 (3)	~ 7165 ^b

^a Ref. [137], ^b Fig. 3 in Ref. [142],

^c Zuordnung noch unbestätigt.

Die temperaturabhängigen Monomerspektren

Das Monomerspektrum von HFIP wurde in dem Temperaturbereich zwischen 220 und 298 K untersucht. Für diese Messungen wurde zunächst ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Anschließend wurde die Probe in die Hüllstromzelle gefüllt und bei verschiedenen Temperaturen wurde jeweils ein Spektrum bestehend aus 400 Scans aufgenommen. Die Zelle wurde mit gasförmigem Stickstoff, welcher durch eine 78 K kalte Kühlfalle geleitet wurde, gekühlt. Eine Beschreibung dieser sogenannten „Kaltgas-Kühlung“ ist in Abschnitt 3.3 zu finden. Da der Bereich der OH-Bande von HFIP durch Absorptionen von Wasser überlagert ist, wurden die Spektren korrigiert, um systematische Fehler zu vermeiden. Die OH-Schwingungen des Alkohols erscheinen im Spektrum als breite Banden, da deren Rotationsstruktur nicht aufgelöst wird. Wasser zeigt hingegen schon bei mittlerer Auflösung schmale Rotations-Vibrations-Absorptionen im Spektrum. Dadurch ist eine Separation der Banden beider Moleküle im Spektrum gut möglich. Hierfür wurden zunächst die OH-Banden des Alkohols mit der Basislinienkorrektur-Funktion, die in der Software OPUS enthalten ist [42], aus dem Spektrum entfernt. Dieses ergibt das reine Wasserspektrum, welches wiederum von dem Original-Spektrum subtrahiert wurde. Die Abbildung 62 zeigt das unkorrigierte (oben) und das korrigierte Spektrum für die Messung bei 298 K. Aus der Temperaturabhängigkeit der integrierten Absorption, die für die (ap)- bzw. ($\pm$ sc)-Schwingungsbanden erhalten wird, kann der Energieunterschied zwischen den beiden HFIP-Konformere ermittelt werden. Schon früher wurden temperaturabhängige spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Murto und andere untersuchten das IR-Spektrum des gasförmigen HFIP bis zu 200°C, beobachteten aber keine Intensitätsänderungen [137]. Dennoch zitieren sie

eine „Private Kommunikation“ mit Millen (Ref. [22] zitiert in Ref. [137]), und geben hieraus den Enthalpieunterschied der beiden Konformere in der Gasphase mit 4.6 kJ/mol an. In einer späteren Arbeit von Durig und anderen wurden die Raman-Intensitäten in dem Temperaturbereich von 23 bis 84°C ausgewertet. Für die OH-Streckschwingung wurde ein Wert von 4.0 (1.6) kJ/mol ermittelt. Der Enthalpieunterschied, der aus dem Verhalten der CH-Bande folgt, beträgt 6.0 (2.8) kJ/mol und stimmt relativ gut mit dem Wert aus der OH-Bande überein.

Damit handelt es sich bei der vorliegenden Studie um die erste Arbeit, bei der die temperaturabhängigen Intensitäten der beiden Konformere im IR-Spektrum beobachtet und ausgewertet werden. Im IR-Spektrum wird üblicherweise die Absorbanz A_{10} gemessen. Entsprechend dem Lambert-Beer-Gesetz ist die Absorbanz proportional zur Probenkonzentration c , zum optischen Weg l und zu dem wellenzahlabhängigen, molaren Absorptionskoeffizient $\epsilon(\tilde{\nu})$,

$$A_{10} = -\lg_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon(\tilde{\nu})cl. \quad (67)$$

Das Integral S über eine Bande mit den Grenzen $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ folgt damit zu,

$$S = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A_{10} d\tilde{\nu} = cl \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = cl \bar{A}. \quad (68)$$

Das Integral über den molaren Absorptionskoeffizienten $\epsilon(\tilde{\nu})$ wird auch als integrierte Absorptionsintensität $\bar{A}$ oder Bandenstärke bezeichnet. Es folgt für die gesuchten relativen Konzentrationen $\frac{p_{sc}}{p_{ap}}$ der beiden Konformere,

$$\frac{p_{sc}}{p_{ap}} = \frac{S_{sc}}{S_{ap}} \times \frac{\bar{A}_{ap}}{\bar{A}_{sc}}. \quad (69)$$

Sofern die integrierten Absorptionskoeffizienten der beiden Konformere identisch sind, fällt auch dieser Term weg. Man kann zwar vermuten, dass die Werte für $\bar{A}_{sc}$ und $\bar{A}_{ap}$ eine vergleichbare Größenordnung besitzen, aber eine Vernachlässigung ist hier nicht möglich. Eine experimentelle Ermittlung der integrierten Absorptionskoeffizienten ist schwierig. Daher werden die integrierten Absorptionskoeffizienten aus *ab initio* Rechnungen verwendet. Bei der Bestimmung der Enthalpie-Differenz, die zwischen den beiden Konformeren besteht, haben die integrierten Absorptionskoeffizienten nur eine untergeordnete Rolle, da sie als in erster Näherung konstanter Faktor nicht in die Steigung der van't Hoff-Auftragung eingehen. Die Tabelle 13 stellt einige Werte für die integrierten Absorptionskoeffizienten zusammen. Zwar sind gerade die Bandenstärken aus *ab initio*-Rechnungen aufgrund der „doppelten harmonischen Näherung“²⁶ mit relativ hohen Fehlern behaftet. Wie der Tabelle 13 zu entnehmen ist, zeigen Hartree-Fock-, B3LYP- und MP2-Rechnungen einen übereinstimmenden Trend in den Bandenstärken. Nur die Werte aus der Dichtefunktional-Rechnung stimmen mit den experimentell ermittelten Bandenstärken der OH-Streckschwingung im Rahmen der experimentellen Fehler überein. Der Vergleich der MP2-Rechnungen mit den experimentellen Daten für die OH-Schwingung lassen auf eine Abweichung von etwa 30% schliessen. Die Gleichung 69 zeigt aber, dass die Verhältnisse der Bandenstärken benötigt werden. Bei diesem Wert ist zu erwarten, dass es zu einer günstigen Fehlerkompensation kommt. Aus RHF/6-31+G^{*}-, B3LYP/6-31+G^{*}- und MP2/6-31+G^{*}-Rechnungen werden

²⁶Mit der doppelten harmonischen Näherung wird zum Ausdruck gebracht, dass bei der Rechnung zum einen ein harmonisches Potential verwendet und zum anderen ein linearer Zusammenhang zwischen der Änderung des Dipolmomentes $d\mu$ und der Änderung der Schwingungskordinate dq angenommen wird.

Tabelle 13 Integrierte Absorptionsintensitäten (Bandenstärken) $\bar{A}$ für HFIP für die Banden der OH-Streckschwingung und der CH-Streckschwingung. Werte aus verschiedenen *ab initio* Rechnungen im Vergleich mit experimentellen Daten.

	RHF/ dz $\bar{A}/\text{km mol}^{-1}$	B3LYP/ dz $\bar{A}/\text{km mol}^{-1}$	MP2/ dz $\bar{A}/\text{km mol}^{-1}$	Exp. ^b $\bar{A}/\text{km mol}^{-1}$
OH, ap	98	57 ^a	70	54 (11) ^a
OH, sc	117	69 ^a	82	
CH, ap	3.7	3 ^a	2.3	5 (2) ^a
CH, sc	12	11 ^a	6.1	

^a Ref. [135],

^b Bei Zimmertemperatur können nur die Bandenstärken über alle Konformere ermittelt werden. Unter Verwendung von 4.5 kJ/mol für den Energieunterschied werden für die Molenbrüche $x_{ap} = 0.68$ bzw. $x_{sc} = 0.32$ erhalten.

OH: Bande der OH-Streckschwingung, CH: Bande der CH-Streckschwingung, Basissatz, dz: 6-31+G*

für das Verhältnis zwischen den Bandenstärken der OH-Streckschwingungen $\frac{\bar{A}_{ap}}{\bar{A}_{sc}}$ folgende Werte erhalten: 0.84, 0.83 bzw. 0.85. Das Verhältnis der *ab initio*-Bandenstärken der CH-Schwingung zeigt eine ähnlich gute Übereinstimmung, allerdings sind die Abweichungen geringfügig größer.

Die Gleichgewichtskonstante für (ap)- und ($\pm$ sc)-HFIP

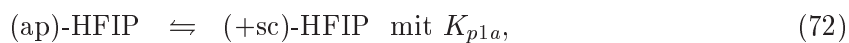
Die oben vorgestellten Infrarot-Spektren von HFIP beinhalten die Gleichgewichtskonstante für die beiden Torsions-Konformere des Hexafluorisopropanols. Betrachtet wird folgendes Schema,



Hier fasst „($\pm$ sc)-HFIP“ die beiden Enantiomere (+sc) und (−sc) zusammen. Damit ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante K_p aus den Partialdrücken p_{sc} bzw. p_{ap} zu,

$$K_p = \frac{p_{sc}}{p_{ap}}. \quad (71)$$

Betrachtet man die Torsionsbewegung unter Berücksichtigung der beiden chiralen Konformere, so müssen alle Torsionsbewegungen separat aufgeführt werden,



Es ist offensichtlich, dass diese Art der Betrachtung für die Gasphase nicht notwendig ist. Da folgende Beziehung gilt, $p_{\text{sc}} = p_{+\text{sc}} + p_{-\text{sc}} = 2^*p_{+\text{sc}}$. Daher ist die Gleichgewichtskonstante K_{p1a} halb so groß wie K_p ²⁷. Das Schema in den Gleichungen 72 bis 74 ist für eine chirale Umgebung wie zum Beispiel HFIP in einem chiralen Lösemittel von Interesse.

Die Abbildungen 63 a bis c zeigen experimentelle Gleichgewichtskonstanten K_p in Abhängigkeit von der Temperatur. Grafik a zeigt diese Werte ohne Berücksichtigung der verschiedenen Bandenstärken. Bei den Grafiken b und c ist die Gleichgewichtskonstanten unter Verwendung der B3LYP- bzw. MP2-Bandenstärken aufgetragen. Über die Gleichung 75 besteht ein Zusammenhang zwischen der Differenz der freien Standard-Enthalpien ΔG° und der Gleichgewichtskonstante,

$$\ln K = -\Delta G^\circ / RT. \quad (75)$$

Damit kann in Hinblick auf die Standard-Enthalpie- und die Standard-Entropie-Differenz folgendes formuliert werden,

$$\ln K = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R. \quad (76)$$

Aus der van't Hoff-Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ kann die Enthalpie-Differenz aus dem Wert für die Steigung, die sich aus $-\Delta H^\circ / R$ zusammensetzt, entnommen werden. Die Abbildung 64 zeigt die van't Hoff-Auftragungen unter Verwendung der B3LYP- bzw. MP2-Bandenstärken. Die eingezeichneten Geraden stellen gewichtete Ausgleichsgeraden da. Für die Wichtung wurden die Fehler ausgehend von den Fehlern der Integrale über die Banden unter Berücksichtigung der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung verwendet. Für die Fehler der Integrale wurde für alle Werte ein Absolutfehler bestimmt. Aufgrund der durchgeführten Wasser-Korrektur im Bereich der OH-Bande wurde hier ein vierfach höherer Absolutfehler angenommen. Aus diesen Absolutfehlern ergeben sich folgende Relativfehler; für die Messung bei 298 K haben die beiden OH-Banden Fehler von 3 bzw. 6% und für die beiden CH-Banden ergibt sich ein Wert von jeweils 10%. Da die Intensitäten bei den tieferen Temperaturen abnehmen, kommt es hier zu deutlich höheren Ungenauigkeiten. Dieses führt dazu, dass die Werte in Hinblick auf die Fehler zum Teil unbestimmt bleiben. Dies zeigen die drei „Ausreisser“ bei den tiefen Temperaturen.

Der Vergleich zwischen den CH- und den OH-Daten zeigt, dass durch die Entfernung der Wasser-Absorptionen der statistische Fehler der Daten deutlich erhöht wurde. Dieses zeigt sich auch in der Summe der quadratischen Abweichungen der experimentellen Daten von der angepassten Gerade χ^2 . Für die OH-Daten ist dieser Wert 15 mal größer als für die CH-Punkte. In Hinblick auf die Steigungen der Geraden ist anzumerken, dass diese durch die *ab initio*-Bandenstärken nicht verändert werden. Der relative Fehler der Steigungen ist für beide Datenpunkte etwa gleich. Bei den Achsenabschnitten hingegen bleiben die Ergebnisse aus den OH-Daten unbestimmt. In der Tabelle 14 sind die thermodynamischen Parameter, die sich aus den Anpassungen ergeben, aufgeführt und werden mit Literaturwerten verglichen. Die ermittelte Enthalpie-Differenz für die beiden Torsionsisomere des HFIP stehen im Einklang mit bisher veröffentlichten und unveröffentlichten Daten. Die Werte aus den relativen Intensitäten der beiden OH-Banden liegen etwas unter den Literaturwerten und die Daten aus den CH-Banden liegen etwas darüber. Leider

²⁷Dieses ist der Fall solange die Paritätsverletzung chiraler Moleküle nicht betrachtet wird [142]. Für das chirale Fluoroxiran zum Beispiel wurde die Gleichgewichtskonstante zwischen der R- und der S-Form bei 300 K zu $K^{R,S} \approx 1 + 8.2 \times 10^{-16}$ berechnet [147].

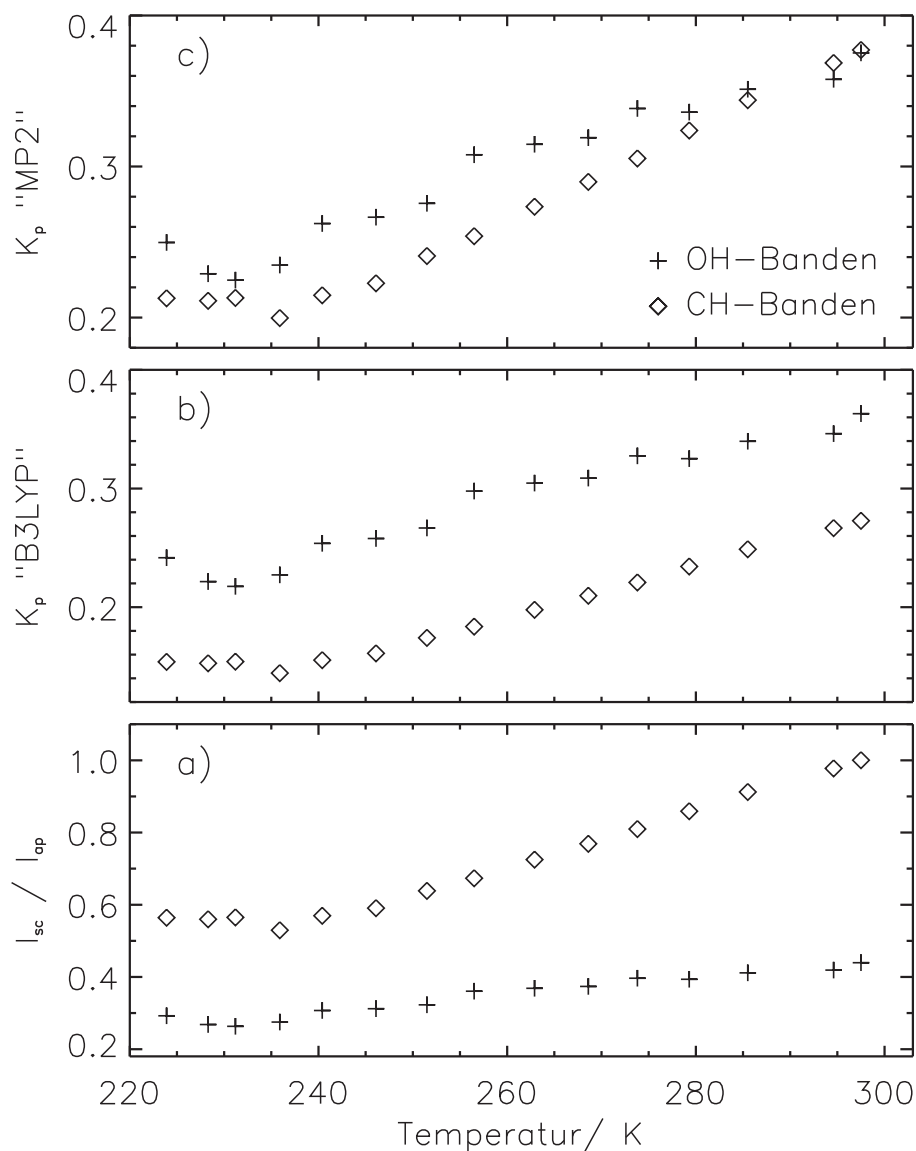


Abbildung 63 Verschiedene Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Grafik a zeigt die Gleichgewichtskonstanten K_p , die aus dem Verhältnis der integrierten Absorptionen (ohne Anwendung der Bandenstärken) im Spektrum erhalten werden. Bei den Grafiken b und c wurden zusätzlich Bandenstärken aus *ab initio*-Rechnungen verwendet (vgl. Gleichung 69).

sind beide Datensätze mit großen Fehlern behaftet. So musste wie schon oben erwähnt in Bereich um die OH-Banden das Spektrum aufgearbeitet werden. Bei den CH-Banden besteht der Nachteil, dass diese Banden eine geringere Intensität im Vergleich mit den OH-Banden aufweisen. Als weitere Fehlerquelle ist zu nennen, dass weder das CH- noch das OH-Dublett vollständig getrennt erscheint. Im Hinblick auf die Bandenstärke ist zu vermerken, dass diese von der Temperatur abhängig sein kann. Eventuell ist diese Temperaturabhängigkeit verantwortlich für den

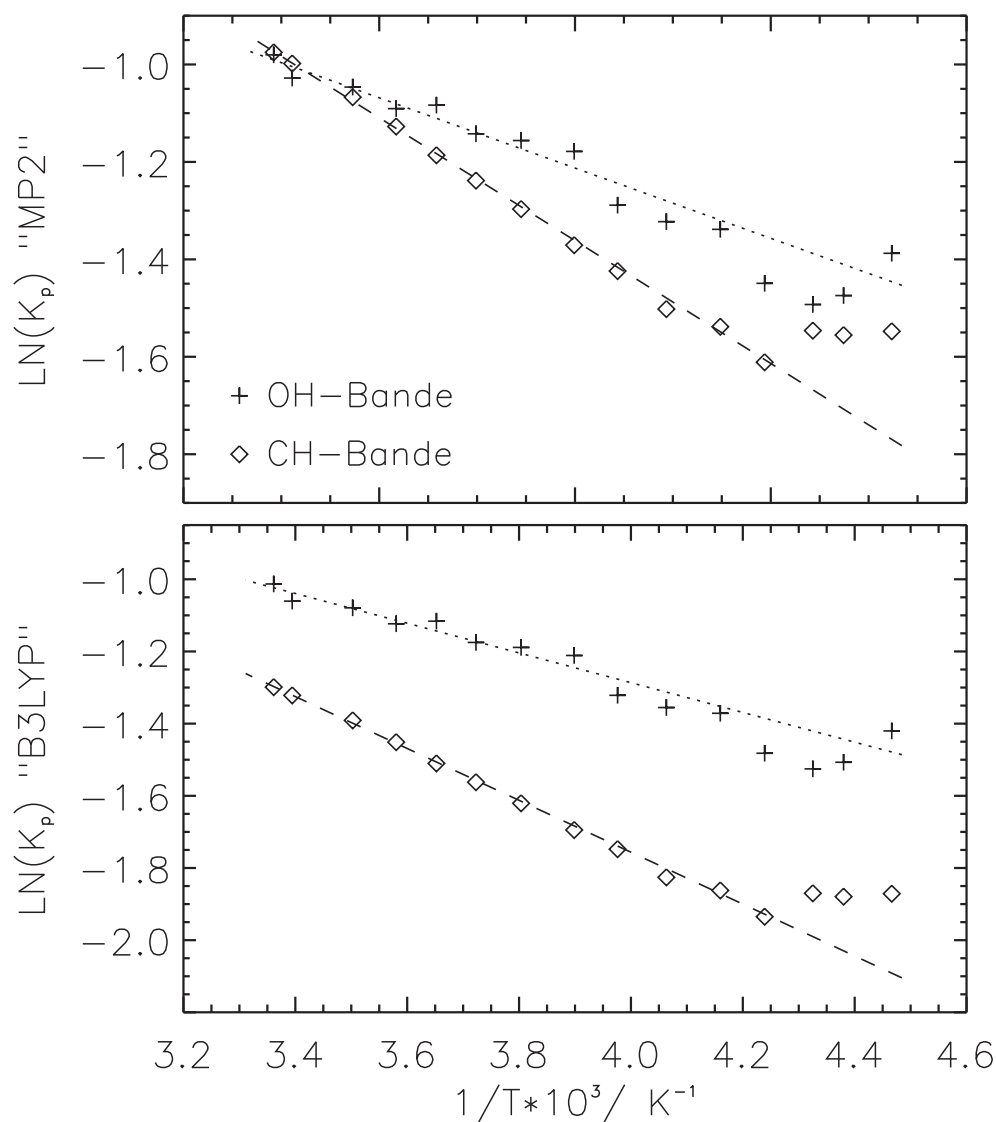


Abbildung 64 Van't Hoff-Auftrag für HFIP für die OH- und die CH-Banden mit den gewichteten Ausgleichsgeraden. Bei der oberen Grafik wurden die Bandenstärke aus MP2-Rechnungen verwendet. Die untere Grafik wurde unter Verwendung der B3LYP-Bandenstärken erstellt (vgl. Tabelle 13). An den Grafiken wird deutlich, dass die *ab initio*-Bandenstärken die Geraden verschieben aber die Steigung und damit den Wert für ΔH° nicht verändern.

Unterschied zwischen dem CH- und dem OH-Ergebnis. Ebenfalls von der Temperatur abhängig sollte die Enthalpie-Differenz sein. Interessanterweise zeigen die ΔH° -Werte, die von Durig und anderen veröffentlicht wurden, auch einen Unterschied in den Ergebnissen, die aus den beiden Fundamentalschwingungen erhalten wurden.

Für die Entropie-Differenz ΔS° zwischen den beiden Torsions-Konformer bleibt der Wert unbestimmt. Allerdings kann das Vorzeichen angegeben werden. Die Messungen ergeben eine höhere

Tabelle 14 Experimentelle Werte von $\Delta H^\ominus$ und $\Delta S^\ominus$ für die beiden HFIP-Konformere im Vergleich mit Daten aus der Literatur. Angaben in den Klammern entsprechen den Fehlern.

	OH-Bande	CH-Bande	Literatur
$\Delta H^\ominus{}^f / \text{kJ mol}^{-1}$	3.4 (1.3)	6.0 (2.9)	4.6 ^a 4.0 (1.6) ^b 6.0 (2.8) ^c 4.0 (1.0) ^d 4.5 (1.6) ^e
$\Delta S^\ominus{}^f / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	3.0 (4.2) ^g 3.3 (4.6) ^h	9.3 (10.3) ^g 12.0 (9.5) ^h	7.1 (2.5) ^b 8.9 (4.9) ^c

^a D. J. Millen, „Persönliche Mitteilung“ zitiert in Ref. [137].

^{b,c} Aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der OH-Ramanlinien unter Annahme gleicher Bandenstärken b: OH-Bande, c: CH-Bande. Ref. [140].

^d Spirig und andere, „Unveröffentlichte Arbeit“ zitiert in Ref. [135].

^e Aus B3LYP/6-31+G* Rechnungen, Ref. [135].

^f Aus der in Gleichung 71 festgelegten Gleichgewichtskonstante K_p folgt die Festlegung für ^h Verwendung der „MP2-Bandenstärken“.

Entropie für die ($\pm$ sc)-Konformation im Vergleich mit der (ap)-Konformation.

5.6.2 Partikelspektren von Hexafluorisopropanol

Auch von HFIP wurden Partikel erzeugt, indem eine gasförmige Probe in das 78 K kalte Badgas injiziert wurde. Die Abbildung 65 zeigt das Partikelspektrum bei 78 K in dem Bereich um die Bande der OH-Streckschwingung. Die Tabelle 15 fasst die beobachteten Übergänge zusammen und vergleicht diese mit Literaturwerten, die in den Spektren von flüssigem und festem HFIP vorkommen. Außer den in dieser Abbildung gezeigten Absorptionen wurden von HFIP-Partikeln keine weiteren Banden beobachtet. Bei den Absorptionen durch die OH-Streckschwingung wird eine intensive und breite Bande für assoziierte OH-Gruppen beobachtet. Daneben erscheinen auf der blauen Seite Absorptionen durch terminale OH-Gruppen. Bei diesen terminalen OH-Gruppen erscheinen zwei Peaks, die etwa 40 cm^{-1} auseinander liegen. Dieses kann auf die beiden Konformere zurückgeführt werden. Diese endständigen OH-Gruppen erfahren eine energetische Absenkung aufgrund von inter- oder intramolekularen Wechselwirkungen mit F-Atomen [135]. Dadurch wird der Enthalpie-Unterschied zwischen terminalen und den OH-Gruppen in einer ($\text{O} \cdots \text{HO}$)-Wasserstoffbrücke gesenkt. Das Verhältnis der integrierten Absorption von termina-

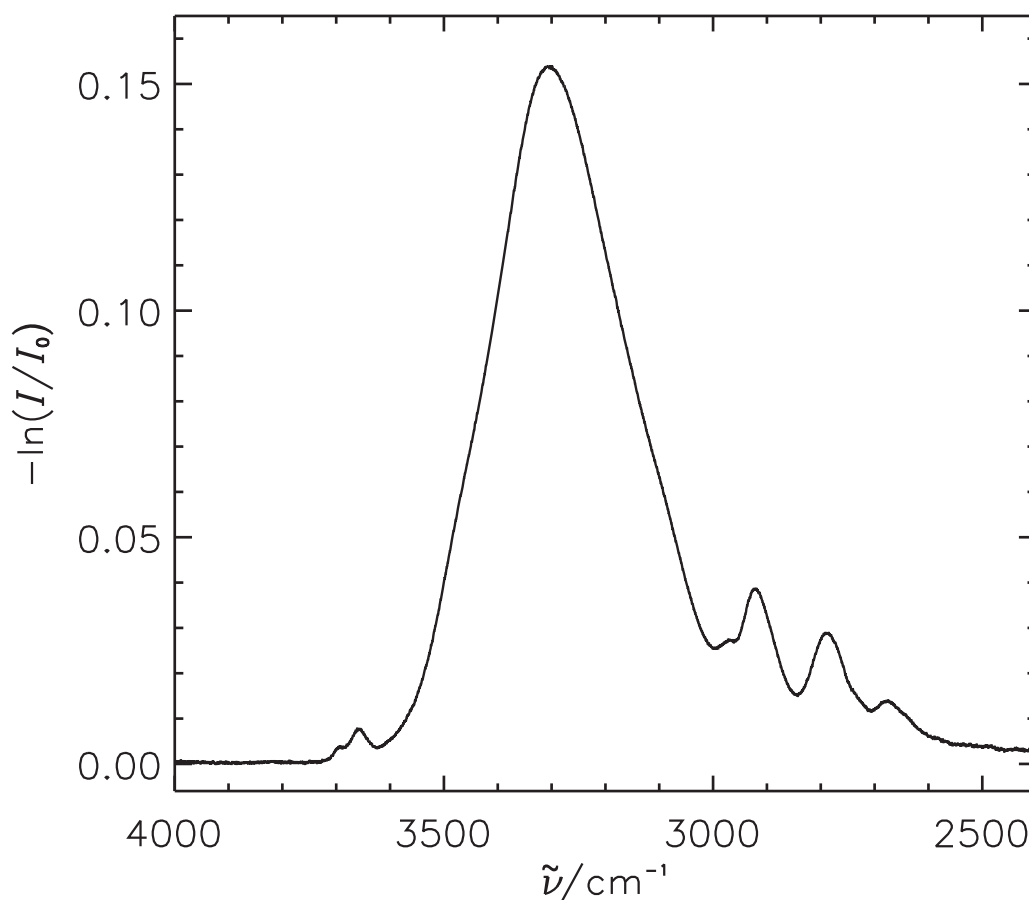


Abbildung 65 Spektrum von HFIP-Partikeln bei 78 K in dem Bereich um die OH-Bande. Die dominierende, breite Bande ist auf Absorptionen von assoziierten OH-Gruppen zurückzuführen. Auf der blauen Seite relativ zu dieser Bande sind Absorptionen durch HFIP-Moleküle mit terminalen OH-Gruppen zu sehen. Die Absorptionen auf der roten Seite entstehen durch Kombinationsbanden und Obertöne, die von der OH-Schwingung Intensitäten „stehlen“.

len und gebundenen OH-Gruppen beträgt $\sim 1:180$. Da es durch die Ausbildung der Wasserstoffbrücke zu einer Intensitätserhöhung der OH-Streckschwingung kommt, spiegelt dieser Wert nicht das entsprechende Verhältnis der Anzahl an Molekülen wieder. B3LYP-Rechnungen geben für das Dimer die Intensitätsverstärkung relativ zum Monomer mit einem Faktor von 11 wieder [135]. Dieser Faktor wird auch für die Intensitätsverstärkung der Flüssigkeit gefunden [135]. Für Cluster, die im *Ragout*-Jet erzeugt werden, wurde eine Verstärkung um den Faktor 20 beobachtet. Überträgt man dieses auf die vorliegenden Partikel, so liegen dort wasserstoffbrücken-gebundene HFIP-Ketten vor, die eine mittlere Molekülzahl in dem Bereich von 10 bis 20 Molekülen aufweisen.

Ordnet man die beiden Absorptionen durch terminale OH-Gruppen analog wie in der Gasphase zu, so resultiert die blaue Frequenz aus der synclinalen ($\pm sc$)-Anordnung und der rote Peak aus der antiperiplanaren (ap) Konformation. In der Gasphase wurde für die beiden Konformere

ein Enthalpieunterschied von 3.4 bzw. 6.0 kJ/mol beobachtet. Für einen Wert von 3.4 kJ/mol nehmen bei 78 K unter Berücksichtigung, dass es zwei ($\pm$ sc)-Konformere gibt, gerade 1% der Moleküle die ($\pm$ sc)-Konformation ein. Dieses lässt den Schluss zu, dass die Torsionsbewegung in der kondensierten Phase nicht mehr erfolgen kann. Unklar ist wie groß die Enthalpie-Differenz der Konformere innerhalb des kondensierten HFIP's ist. Vermutlich werden die Konformationen, die zum Zeitpunkt der Partikelbildung vorliegen, eingefroren. Bei den verschiedenen Messungen wurden Schwankungen in der relativen Intensität zwischen dem vermeintlichen ($\pm$ sc)- und dem (ap)-Peak beobachtet. Interessanterweise erscheinen die endständigen OH-Gruppen blauverschoben zu der Absorption des Gasphasen-Monomeres, dies könnte entweder auf dem Einfluss umgebender Moleküle oder auf der H-Brücke des vorletzten Kettenmoleküls beruhen.

Tabelle 15 Übergänge in HFIP-Partikeln bei 78 und 170 K mit Ablesungenauigkeiten in Klammern. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Absorptionen durch flüssiges und festes HFIP angegeben.

Zuordnung ^d	78 K Partikel $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	170 K Partikel $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Fest ^a $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Flüssig ^a $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
$\delta_{\text{CH}} + \delta'_{\text{CH}}$	2675 (3)	2671 (3)	2665 ^b	
$2 \times \delta_{\text{CH}}$	2788 (2)	2781 (2)	2760 ^b	2750
$2 \times \delta_{\text{OH}}$	2921 (2)	2917 (3)	2875 ^b	2890
ν_{CH}	2972 S	2973 S	2980 ^b	2965
ν_{OH} ass.	3306 (6)	3326 (8)	3230 ^c	3430
ν_{OH} t. (ap)	3657 (3)	3655 (3)		3592 S
ν_{OH} t. ($\pm$ sc)	3693 S	3695		3630 S

^a Ref. [137],

^b bei 198 K,

^c bei 83 K,

^d ass.: assoziierte OH-Gruppen, t.: terminale OH-Gruppen, S.: Schulter, ν : Streckschwingung, δ : Knickschwingung

5.6.3 Die molekulare Ordnung der Hexafluorisopropanol-Partikel

Ein Vergleich der Absorptionen durch HFIP-Partikel zeigen weder mit dem Spektrum der Flüssigkeit noch mit dem des Festkörpers eine perfekte Übereinstimmung. Vielmehr können einige Eigenschaften des Festkörperspektrums und einige Eigenschaften aus dem Flüssigkeitsspektrums erkannt werden. Dieses lässt vermuten, dass die Partikel glasartig (amorph) erstarrt sind. Eine markante Eigenschaft von flüssigem HFIP ist das Vorhandensein von terminalen OH-

Gruppen im Spektrum. Kühlt man die Flüssigkeit ab, so verschwinden die Absorptionen durch diese OH-Gruppen am Gefrierpunkt [148]. Ein weiterer Unterschied zwischen den Spektren der Flüssigkeit und des Festkörpers sind die Intensitäten der Obertöne bzw. Kombinationsbanden auf der roten Seite zur OH-Streckschwingung. In dem Spektrum der Flüssigkeit treten relativ schwache Absorptionen auf; in dem Festkörperspektrum hingegen haben diese Banden eine deutlich höhere Intensität (vgl. Figure 5 b und 5 d in Ref. [137]). Im Hinblick auf diese Banden zeigt das Partikelspektrum die Eigenschaften des Festkörpers oder einer unterkühlten Flüssigkeit.

Die Hinweise auf glasartige Partikel lassen unter Umständen auf den Mechanismus der Partikelbildung schließen. Es bieten sich folgende Vorgänge an. Zum Einen kann es sein, dass sich zunächst flüssige Partikel bilden, die durch weitere Abkühlung gefrieren. Da dieses sehr schnell erfolgt, ist es plausibel, dass amorphe Teilchen gebildet werden. Auch einleuchtend erscheint die Vorstellung von amorphen Partikel, die direkt aus der Gasphase gebildet werden. Auf jeden Fall zeigt das HFIP damit Eigenschaften, die es interessant machen im Hinblick auf grundlegende Untersuchungen über die Partikelbildung. Unter Umständen können die Versuchsbedingungen so geschickt gewählt werden, dass unterschiedliche Kettenlängen für die Wasserstoffbrücken resultieren.

Bei Methanol wurde nicht beobachtet, dass in den Partikeln begrenzte Wasserstoffbrücken-Aggregate vorliegen. Im HFIP ist dies der Fall, da zum einen die Bildung der OH $\cdots$ O-Bindung aufgrund der „elektronenziehenden“ CF₃-Gruppen nicht so stark ist wie in unsubstituierten Alkoholen. Weiterhin werden terminale OH-Gruppen durch die Wechselwirkung mit benachbarten C–F-Bindungen stabilisiert.

5.6.4 Einfluss der Temperatur auf das Spektrum von HFIP-Partikeln

Bei den temperaturabhängigen Partikelspektren von HFIP werden ähnliche Effekte, wie sie an Methanol-Partikeln auftreten, beobachtet. Die Abbildung 66 zeigt die Spektren von HFIP-Partikeln bei drei verschiedenen Badgas-Temperaturen. Das 85 K-Spektrum zeigt keine markanten Unterschiede zu dem oben diskutierten 78 K-Spektrum. Mit zunehmender Badgas-Temperatur kommt es zu einer Blauverschiebung der breiten OH-Streckschwingung. Eine temperaturabhängige Bandenposition der OH-Streckschwingung kann auch am Festkörper beobachtet werden [137]. Hier kommt es ebenfalls zu einer Blauverschiebung mit zunehmender Temperatur.

Da bei einer höheren Badgas-Temperatur größere Partikel erzeugt werden, zeigt das 170 K-Spektrum Streueffekte, die durch das Ansteigen der Basislinie bei hohen Wellenzahlen zu erkennen sind. Ab einer Badgastemperatur von etwa 175 K erscheinen Absorptionen des Gasphasen-Monomers im Spektrum. Da das Monomer für die OH-Streckschwingung eine reduzierte Bandenstärke aufweist, spiegeln die Flächen unter den Absorptionen nicht direkt das Verhältnis von HFIP-Monomer zu HFIP-Partikel wieder. Deutlich zu erkennen ist die Blauverschiebung der terminalen OH-Gruppen in den Partikeln zu dem Gasphasen-Monomer. Die Obertonbanden unterhalb 3000 cm⁻¹ nehmen mit zunehmender Temperatur ab und erweisen sich dadurch als stark von der OH-Bandenposition abhängig.

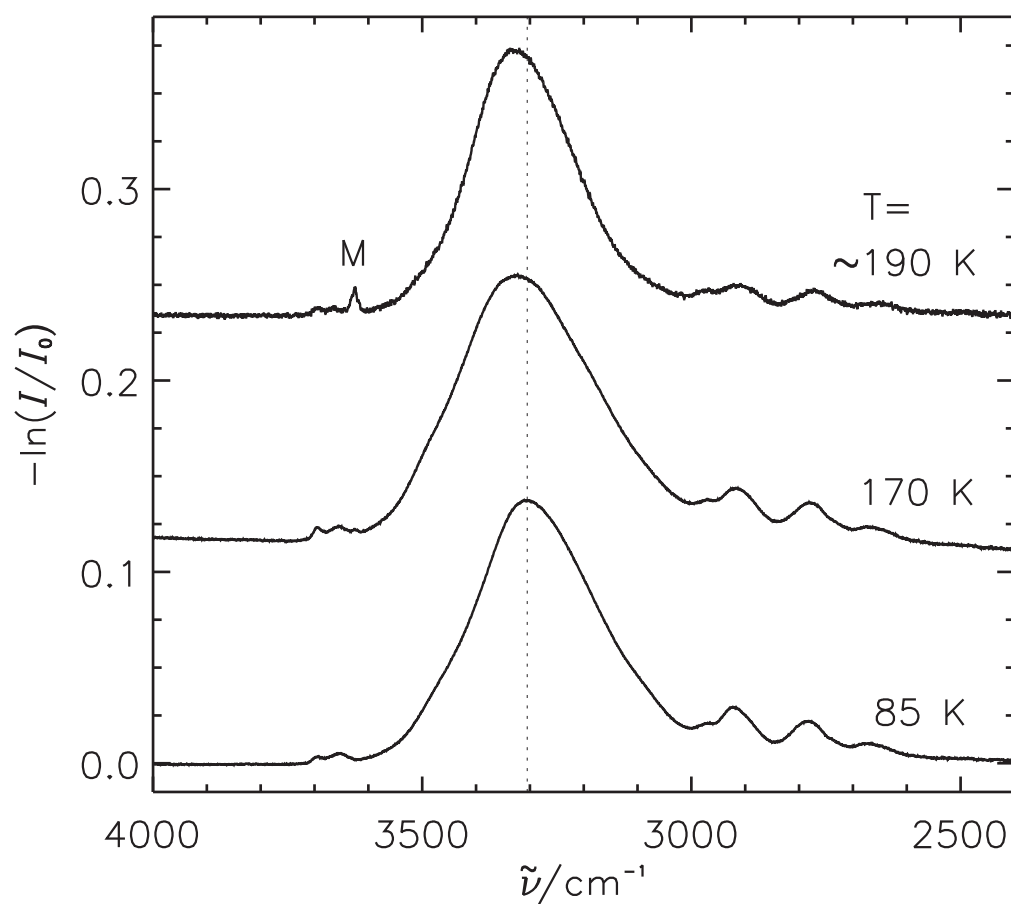


Abbildung 66 Spektrum von HFIP-Partikeln bei 85, 170 und $\sim 190 \text{ K}$ in dem Bereich um die OH-Bande. Mit zunehmender Temperatur wird eine Verschiebung des Maximums der assoziierten OH-Streckschwingung zur blauen Seite beobachtet. Weiterhin ist bei dem 170 K Spektrum eine leichte Streurampe zu erkennen. Bei dem Spektrum um etwa 190 K liegt neben HFIP-Partikeln auch HFIP-Monomer vor. Die entsprechende Absorption ist mit „M“ gekennzeichnet.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Eigenschaften von molekular aufgebauten Nanopartikeln mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie zu untersuchen. Im Mittelpunkt stand dabei die Frage, in wieweit die Teilcheneigenschaften durch Art und Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkungen bestimmt werden. Das betrifft einerseits die innere Struktur der Teilchen, andererseits aber auch Größen- und Formeffekte. Alle diese Effekte äußern sich unmittelbar in den optischen Eigenschaften der Partikel. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist daher eine systematische Untersuchung verschiedener molekular aufgebauter Systeme. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Teilcheneigenschaften durch Variation der Bildungsbedingungen gezielt verändern lassen.

Die experimentellen Grundlagen hierfür wurden mit dem Aufbau und der Inbetriebnahme einer Hüllstromzelle geschaffen. Der Anschluss dieser Zelle an das leistungsfähige, evakuierbare Spektrometer Bruker IFS/66v stellt eine Kombination dar, die vielseitige Untersuchungen ermöglicht. Als herausragende Eigenschaften des Experiments sind die hohe Sensitivität und für breitbandige IR-Spektroskopie eine hohe Zeitauflösung zu nennen. Mit diesem Aufbau ist ein außerordentlich großer Temperaturbereich von 4 bis 470 K zugänglich, um unter anderem Partikel durch Kollisionskühlung direkt aus der Gasphase zu bilden.

Ein Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Untersuchung dispersiv gebundener Partikel, die aus CO₂- oder N₂O-Molekülen aufgebaut sind. Hierbei handelt es sich um IR-spektroskopisch vielfach untersuchte Systeme. Das Infrarot-Spektrum von CO₂-Partikeln, die durch Stoßkühlung gebildet werden, wurde erstmals 1988 von Ewing und Sheng²⁸ veröffentlicht [49]. Weitere Untersuchungen über CO₂- und N₂O-Partikel in Kühlzellen folgten [13, 47, 50–54]. Die Ursache für die ungewöhnliche Feinstruktur der ν_3 -Banden bei 78 K in CO₂- bzw. N₂O-Partikeln blieb aber größtenteils ungeklärt. Daher wurden hier die ersten Untersuchungen, in denen die Parameter des Experiments (Temperatur, Badgasdruck, Probenkonzentration, ¹³C-Isotopenverhältnis der CO₂-Probe) über einen weiten Bereich systematisch verändert wurden, durchgeführt. Mehrere bisher diskutierte Möglichkeiten für die Ursache der Feinstruktur der ν_3 -Banden konnten eindeutig ausgeschlossen werden. Dies ist unter anderem für die Größe der Partikel der Fall. Es wird keine Zunahme der Feinstruktur mit zunehmendem Partikelradius beobachtet. Auch konnte gezeigt werden, dass die Moleküle in CO₂- und N₂O-Partikeln bei 78 K entsprechend der Kristallstruktur, die der makroskopische Festkörper einnimmt, geordnet sind. Damit kann eine andere Kristallstruktur oder ein amorpher Zustand in den Partikeln ebenfalls als Ursache verneint werden. Vielmehr zeigte sich, dass die Form der Partikel einen markanten Einfluss auf die Feinstruktur von Absorptionsbanden hat. Diese Beobachtung lässt sich mit einem einfachen Kontinuumsmodell (elektrostatische Näherung) deuten. Demnach resultiert die Bandenfeinstruktur aus einer Verteilung über verschiedene Partikelformen ausgehend von Sphäroiden bis hin zu nadelförmigen Teilchen.

Ein zusätzlicher experimenteller Beleg, dass die Bandenfeinstruktur von der Partikelform verursacht wird, kann den Spektren von gemischten ¹²CO₂/¹³CO₂-Partikeln entnommen werden. Hier wird in den Spektren von Partikeln, die aus fast gleichen Anteilen von ¹²CO₂ und ¹³CO₂ aufgebaut sind („maximale Isotopen-Unordnung“) beobachtet, dass die Feinstrukturen in der Bandenform verschwinden. Durch die statistische Isotopensubstitution wird die resonante Kopplung

²⁸Diese Veröffentlichung resultiert aus der D. T. Thesis von Sheng, die 1971 angefertigt wurde (Ref. [12] in Ref. [49]).

der Übergangsdipole (Excitonen-Kopplung) der Moleküle geschwächt. Da aber die Formeffekte auf diese weitreichenden Wechselwirkungen beruhen muss ihr Einfluss auf das Spektrum abnehmen, so wie es beobachtet wird.

Des weiteren wurden erstmals IR-Spektren von N_2O -Partikeln aufgenommen, die durch Kondensation bei Temperaturen zwischen 4 und 78 K gebildet wurden. Die Partikel, die bei 78 K erzeugt werden, nehmen einen Durchmesser von etwa 50 nm oder mehr ein und weisen die gleiche Kristallstruktur wie im makroskopischen Festkörpers auf. Durch die Anwendung einer tieferen Temperatur für die Nukleation werden die Partikel kleiner. Ein weiterer Effekt ist, dass die Partikel - je nach Probenkonzentration - teilkristallin oder amorph aufgebaut sind. Es ist davon auszugehen, dass der erhöhte amorphe Anteil in den Partikeln durch die hohe spezifische Oberfläche und die tiefen Temperaturen bedingt wird. Die 4 K-Partikel nehmen Größen um 1 nm ein und sind aus etwa 100 Molekülen aufgebaut. Damit ist es erstmals gelungen für N_2O den gesamten Bereich von der kondensierten Phase bis hin zu kleinen Molekülclustern abzudecken. Ein Vergleich mit kürzlich durchgeführten Messungen von N_2O -Clustern, die sich in einer adiabatischen Expansion (Jet) bilden [6], zeigt, dass die N_2O -Aggregate in der Kühlzelle und in der Expansion eine vergleichbare Größe einnehmen können. Aufgrund der unterschiedlichen Bedingungen haben die Cluster im Jet jedoch eine höhere Temperatur und haben somit einen höheren kristallinen Anteil.

Für die N_2O -Partikel konnte gezeigt werden, dass die Position der $\nu_1 + \nu_3$ -Bande von der Temperatur abhängig ist. Damit steht eine Temperatur-Sonde für N_2O -Aggregate zur Verfügung. Dieses wurde am Beispiel von Clustern, die unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen in einer adiabatischen Expansion entstanden, demonstriert.

Mit Wasser, Methanol und Hexafluorisopropanol wurden drei Verbindungen untersucht, die Wasserstoffbrücken in den Partikeln ausbilden können.

Für Wasser-Eis-Partikel, die durch Kondensation bei 78 K entstehen, wurde gefunden, dass bei moderater Verdünnung (um 0.1% H_2O in He) außergewöhnlich kleine Aggregate mit Radien zwischen 2 und 10 nm gebildet werden. Hier wurde der Aufbau der Wasser-Eis-Partikel durch Vergleich mit kürzlich veröffentlichten Messungen charakterisiert. In Abhängigkeit von der Partikelgröße kommt es zur Ausbildung verschiedener Schichten. Der Kern der Partikel hat einen hohen kristallinen Charakter, während die Oberflächenschicht und die Zwischenschicht amorph bzw. teilkristallin sind. Die „ungesättigte“ Eigenschaft der Oberfläche zeigt sich durch freie OH-Gruppen, die nicht in das Wasserstoffbrücken-Netzwerk eingebunden sind.

Methanol bildet bei 78 K Partikel, die deutlich größer sind (etwa 20-200 nm, je nach Probenkonzentration) als dies im Falle des Wassers beobachtet wird. Die Anordnung der Moleküle in den Methanol-Partikeln bei 78 K ist amorph. Auch bei höheren Badgastemperaturen war es nicht möglich Partikel mit einer kristallinen oder teilkristallinen Struktur zu beobachten, obwohl Temperaturen verwendet wurden, bei denen es im makroskopischen Festkörper zur Umwandlung der amorphen Struktur in die kristalline Struktur kommt.

Aufgrund des hohen Fluorierungsgrades wird zwischen den Molekülen des Alkohols Hexafluorisopropanol eine schwächere Wasserstoffbrücke gebildet [134, 135]. Dies führt in den Partikeln dazu, dass sich die Moleküle zu kurzen Ketten, die über Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden, anordnen. Die Kettenlänge in HFIP-Partikeln, die bei 78 K entstehen, kann mit etwa 10 Molekülen angegeben werden. Der Vergleich mit Flüssigkeitsspektren zeigt, dass es sich hier

ebenfalls um amorphe Strukturen handelt.

Die hohe Nachweisempfindlichkeit der Zelle konnte mit temperaturabhängigen Gasphasen-Messungen für das HFIP-Monomer demonstriert werden. Aus diesen Messungen wurde der Enthalpie-Unterschied für die Konformere (ap)- und (sc)-HFIP zu 3.4 (1.3) kJ/mol aus den OH-Banden und zu 6.0 (2.9) kJ/mol aus den CH-Banden bestimmt.

Mit diesen Untersuchungen ist es erstmals gelungen für sehr unterschiedliche molekulare Systeme einen weiten Bereich von Partikelgrößen abzudecken und den Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften systematisch zu charakterisieren. Gerade was die Systematik betrifft, ist hiermit nur ein erster Schritt getan. Offenbar ergeben sich für unterschiedliche zwischenmolekulare Wechselwirkungen in charakteristischer Weise unterschiedliche Teilcheneigenschaften. Daher wird es wichtig sein eine breite Palette von molekular aufgebauten Systemen zu untersuchen, die sich nach ihrer molekularen Struktur und Wechselwirkung unterscheiden.

Es ist zu erwarten, dass die *Chemie der Nanopartikel* ein weiteres spannendes Themengebiet darstellt, welches noch weitestgehend unerschlossen ist. So kann die Reaktion von Verbindungen in Partikeln oder an Partikeloberflächen untersucht werden. Durch die Temperatur kann die Reaktion unter Umständen gestoppt oder gestartet werden.

Bei dem unreaktiven Gemisch CO₂ und Methanol wurde gezeigt, dass nebeneinander CO₂- und Methanol-Partikel gebildet werden, wenn die Substanzen örtlich getrennt aber zur gleichen Zeit in die 78 K kalte Zelle eingebracht werden. Für reaktive Gemische bietet dies einen interessanten Ansatz. Eine Möglichkeit ist, dass die Partikel direkt eine Festkörperreaktion eingehen. Außerdem ist vorstellbar, dass eine oder beide Substanzen des reaktiven Gemischs bei 78 K einen (geringen) Dampfdruck haben, so dass eine Gasphasen-Reaktion oder eine heterogene Reaktion an den Partikeloberflächen beobachtet werden kann.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Kreuter, Editor. *Colloidal Drug Delivery Systems*. Marcel Dekker, Inc., New York (1994).
- [2] W. C. Hinds. *Aerosol Technology*. John Wiley & Sons, Inc., New York (1999).
- [3] J. H. Seinfeld und S. N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics, From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc, New York (1998).
- [4] R. Zellner. *Topics in Physical Chemistry, Vol. 6. Global Aspects of Atmospheric Chemistry*. Steinkopff Verlag, Darmstadt (1998).
- [5] P. Ehrenfreund und S. B. Charnley. Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **38**, 427–483 (2000).
- [6] T. Häber. *Ragout-Jet-FTIR-Spektroskopie – Eine neuartige Methode zur Untersuchung der Dynamik von Oligomeren und nanometer-grossen Molekülclustern*. Doktorarbeit, Universität Göttingen (2000).
- [7] D. D. Weis und G. E. Ewing. Infrared Spectroscopic Signatures of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Aerosols. *J. Geophys. Res.* **101**, 18709–18720 (1996).
- [8] S. L. Kaufman, R. Caldow, F. D. Dorman, K. D. Irwin und A. Pöcher. Conversion Efficiency of the TSI Model 3480 Electrospray Aerosol Generator using Sucrose. *J. Aerosol. Sci.* **30**, S373–S374 (1999).
- [9] S. Bauerecker, M. Taraschewski, C. Weitkamp und H. K. Cammenga. Liquid-helium temperature long-path infrared spectroscopy of molecular clusters and supercooled molecules. *Rev. Sci. Instr.* **72**, 3946–3955 (2001).
- [10] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures Vol I*. John Wiley & Sons, Inc., London (1963).
- [11] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1990).
- [12] J. Heicklen. *Colloid Formation and Growth - a Chemical kinetics Approach*. Academic Press, New York (1976).
- [13] R. Disselkamp und G. E. Ewing. Large CO_2 clusters studied by infrared spectroscopy and light scattering. *J. Chem. Phys.* **99**, 2439–2448 (1993).
- [14] C. Tanford. *Physical Chemistry of Macromolecules*. John Wiley & Sons, Inc., New York (1961).
- [15] D. R. Lide, Editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th Edition*. CRC Press, Boca Raton (1997).
- [16] J. Kestin, K. Knierim, E. A. Mason, B. Najafi, S. T. Ro und M. Waldman. Equilibrium and Transport Properties of the Noble Gases and their Mixtures at low Density. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, 229–303 (1984).

-
- [17] W. Jost. *Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung*. Steinkopff Verlag, Darmstadt (1957).
- [18] C. F. Bohren und D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, New York (1998).
- [19] D. Fox und R. M. Hexter. Crystal Shape Dependence of Exciton States in Molecular Crystals. *J. Chem. Phys.* **41**, 1125–1139 (1964).
- [20] M. J. Weida und D. J. Nesbitt. Geometric Isomerism in Clusters: High Resolution Infrared Spectroscopy of a Noncyclic CO₂ Trimer. *J. Chem. Phys.* **105**, 10210–10223 (1996).
- [21] M. I. Mishchenko, J. W. Hovenier und L. D. Travis. *Light Scattering by Nonspherical Particles*. Academic Press, San Diego (2000).
- [22] J. W. Hovenier, K. Lumme, M. I. Mishchenko, N. V. Voshchinnikov, D. W. Mackowski und J. Rahola. Computations of Scattering Matrices of four Types of Non-Spherical Particles using diverse Methods. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **55**, 695–705 (1996).
- [23] N. V. Voshchinnikov, V. B. Il'in, Th. Henning, B. Michel und V. G. Farafonov. Extinction and Polarization of Radiation by Absorbing Spheroids: Shape/ Size Effects and Benchmark Results. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **65**, 877–893 (2000).
- [24] M. A. Ovchinnikov und C. A. Wight. Dipole Mechanism of Line Broadening in Amorphous Solids. *J. Chem. Phys.* **102**, 67–74 (1995).
- [25] M. A. Parker und D. F. Eggers. Infrared Spectra of Carbon Dioxide Films at Nonnormal Incidence. *J. Chem. Phys.* **45**, 4354–4355 (1966).
- [26] L. H. Jones und B. I. Swanson. Transverse Optical to Longitudinal Optical splitting and Dipole Moment Derivatives form Infrared Spectra of thin Films of Molecular Solids. *J. Phys. Chem.* **95**, 2701–2707 (1991).
- [27] M. A. Ovchinnikov und C. A. Wight. Inhomogeneous Broadening of Infrared and Raman Spectral Bands of Amorphous and Polycrystalline thin Films. *J. Chem. Phys.* **99**, 3374–3379 (1993).
- [28] M. Kobayashi und M. Sakashita. Morphology Dependent Anomalous Frequency Shifts of Infrared Absorption Bands of Polymer Crystals: Interpretation in Terms of Transition Dipole-Dipole Coupling Theory. *J. Chem. Phys.* **96**, 748–760 (1992).
- [29] W. Breymann und R. M. Pick. Induced Dipole-Induced Dipole Interaction: A Numerical Calculation. *J. Chem. Phys.* **84**, 4187–4192 (1986).
- [30] R. Fuchs. Theory of the Optical Properties of Ionic Crystal Cubes. *Phys. Rev. B* **11**, 1732–1740 (1975).
- [31] M. A. Ovchinnikov und C. A. Wight. Infrared Line Shapes of Clusters and Microcrystals: Vibrational Modes Mixed by Dipole Interactions. *J. Chem. Phys.* **100**, 972–977 (1994).

- [32] S. Bauerecker. *Hüllstromkühlung - Ein Beitrag zur Tieftemperaturspektroskopie umwelt-relevanter Gase und Molekülcluster im Infraroten*. Doktorarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht (1995).
- [33] S. Bauerecker, F. Taucher, C. Weitkamp, W. Michaelis und H. K. Cammenga. *Enclosive Flow Cooling: Concept of a new Method for simplifying complex Molecular Spectra in: Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers*. Kluwer Academic Publishers (1992).
- [34] S. Bauerecker, F. Taucher, C. Weitkamp, W. Michaelis und H. K. Cammenga. Spectral Simplification by Enclosive Flow Cooling I - FT-IR Spectroscopy of Supercooled Gases at 100 K. *J. Mol. Struct.* **348**, 237–241 (1995).
- [35] F. Taucher, C. Weitkamp, W. Michaelis, H. K. Cammenga und S. Bauerecker. Spectral Simplification by Enclosive Flow Cooling II - Diode Laser Spectroscopy of Complex Molecules. *J. Mol. Struct.* **348**, 243–247 (1995).
- [36] F. Taucher, C. Weitkamp, H. K. Cammenga und S. Bauerecker. Infrared Spectroscopy and Enclosive Flow Cooling: Concept of an Integrated Multireflection Optics. *Spectrochim. Acta A* **52**, 1023–1027 (1996).
- [37] S. Bauerecker und M. Taraschewski. *Aufbauanleitung Hüllstromzelle*. GKSS, Geesthacht (1999).
- [38] J. U. White. Long Optical Paths of Large aperture. *J. Opt. Soc. Am.* **32**, 285–288 (1942).
- [39] S. Bauerecker. Persönliche Mitteilung (1998).
- [40] R. H. Kagann. Infrared Absorption Intensities for N₂O. *J. Mol. Spectrosc.* **95**, 297–305 (1982).
- [41] Bruker Optik GmbH. *IFS 66v/S User's Manual* (1998).
- [42] Bruker Analytische Messtechnik GmbH. *Spektroskopiesoftware OPUS* (1991).
- [43] P. R. Griffiths und J. A. deHaseth. *Fourier Transform Spectrometry*. John Wiley & Sons, New York (1986).
- [44] J. Coates. Vibrational Spectroscopy: Instrumentation for Infrared and Raman Spectroscopy. *Appl. Spectrosc. Rev.* **33**, 267–425 (1998).
- [45] F. Taucher. *Untersuchungen zum diodenlaserspektroskopischen Nachweis von Molekülen mit komplexen Infrarotspektren durch Einsatz der Hüllstromkühltechnik*. Doktorarbeit, Universität Hamburg, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht (1994).
- [46] F. F. Abraham. *Homogeneous Nucleation Theory*. Academic Press, New York (1974).
- [47] J. A. Barnes, T. E. Gough und M. Stoer. Infrared Absorption and Scattering of Large Clusters of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide. *J. Phys. Chem.* **97**, 5495–5498 (1993).
- [48] K. Mogi, T. Komine und K. Hirao. A Theoretical Study on the Dipole Moment of N₂O and the Weakly Bound Complexes formed by N₂O. *J. Chem. Phys.* **95**, 8999–9008 (1991).

-
- [49] G. E. Ewing und D. T. Sheng. Infrared Spectroscopy of CO₂ Ultrafine Particles. *J. Phys. Chem.* **92**, 4063–4066 (1988).
- [50] F. Fleyfel und J. P. Devlin. FT-IR Spectra of CO₂ Clusters. *J. Phys. Chem.* **93**, 7292–7294 (1989).
- [51] J. A. Barnes, T. E. Gough und M. Stoer. The Infrared Spectrum of Clustered Carbon Dioxide: An Interpretation via Bulk Optical Constants. *J. Chem. Phys.* **95**, 4840–4844 (1991).
- [52] T. E. Gough und T.-Y. Wang. The ν_2 bending mode infrared spectrum of clustered carbon dioxide. *Chem. Phys. Lett.* **207**, 517–520 (1993).
- [53] R. Disselkamp und G. E. Ewing. Infrared spectroscopy of Large CO₂ Clusters. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 2369–2373 (1990).
- [54] D. Newmham, J. Ballard und Page M. Doppler-Limited Spectroscopy at cryogenic Temperatures: Application of Collisional Cooling. *Rev. Sci. Instr.* **66**, 4475–4481 (1995).
- [55] M. Falk. Amorphous Solid Carbon Dioxide. *J. Chem. Phys.* **86**, 560–564 (1987).
- [56] D. A. Dows und V. Schettino. Two-Phonon Infrared Absorption Spectra in Crystalline Carbon Dioxide. *J. Chem. Phys.* **58**, 5009–5016 (1973).
- [57] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand Company, Inc., New York (1945).
- [58] A. Anderson und T. S. Sun. Raman Spectra of Molecular Crystals. Carbon Dioxide and Nitrous Oxide. *Chem. Phys. Lett.* **8**, 537–542 (1971).
- [59] M. Falk und P. F. Seto. Infrared Spectra of Solid Carbon Dioxide. *Can. J. Spectrosc.* **31**, 134–137 (1986).
- [60] L. S. Rothman und W. S. Benedict. Infrared Energy Levels and Intensities of Carbon Dioxide. *Appl. Opt.* **17**, 2605–2611 (1978).
- [61] V. Schettino und P. R. Salvi. Cooperative Excitations and Infrared Absorption in Nitrous Oxide Crystals. *Spectrochim. Acta A* **31**, 399–410 (1975).
- [62] G. M. Begun und W. H. Fletcher. Infrared Spectra of the Isotopic Nitrous Oxides. *J. Chem. Phys.* **28**, 414–418 (1958).
- [63] C. E. Bryson III, V. Cazcarra und L. L. Levenson. Sublimation Rates and Vapor Pressures of H₂O, CO₂, N₂O, and Xe. *J. Chem. Eng. Data* **19**, 107–110 (1974).
- [64] R. L. Mills, B. Olinger, D. T. Cromer und R. LeSar. Crystal Structures of N₂O to 12 GPa by X-ray Diffraction. *J. Chem. Phys.* **95**, 5392–5398 (1991).
- [65] D. A. Dows. Infrared spectrum of Solid Nitrous Oxide. *J. Chem. Phys.* **26**, 745–747 (1957).

- [66] H. W. Löwen, K. D. Bier und H.-J. Jodl. The Vibron-Phonon Sidebands in the Fourier-Transform Infrared Spectra of the Molecular Crystal CO₂. J. Chem. Phys. **90**, 5309–5314 (1989).
- [67] D. A. Dows. Torsional Vibrations in CO₂ and N₂O Crystals. Spectrochim. Acta **13**, 308–310 (1959).
- [68] J. A. Roux, B. E. Wood und A. M. Smith. IR Optical Properties of thin H₂O, NH₃, and CO₂ Cryofilms. Arnold Engineering Development Center, United States Air Force **AEDC-TR-79-57**, (1979).
- [69] B. E. Wood. Persönliche Mitteilung: Wood et al. untersuchten Infrarot-Spektren von N₂O-Filmen [149]. Aufgrund von Verdampfung konnte die genaue Filmdicke nicht ermittelt werden. Dieses verhinderte die Bestimmung der optischen Konstanten. (2000).
- [70] M. K. Kunzmann, R. Signorell, M. Taraschewski und S. Bauerecker. The Formation of N₂O Nanoparticles in a Collisional Cooling Cell between 4 and 110 K. Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 3742–3749 (2001).
- [71] T. E. Gough und T. Wang. The Influence of Morphology on the Vibrational Spectra of Crystalline Aerosols: SF₆ and CO₂. J. Phys. Chem. **105**, 4899–4904 (1996).
- [72] C. Reynaud, O. Guillois, N. Herlin-Boime, J.-N. Rouzaud, A. Galvez, C. Clinard, E. Balanzat und J.-M. Ramillon. Optical Properties of Synthetic Carbon Nanoparticles as Model of Cosmic Dust. Spectrochim. Acta A **57**, 797–814 (2001).
- [73] T. P. Martin. Infrared Absorption in small KCl Crystals. Phys. Rev. **177**, 1349–1350 (1969).
- [74] T. R. Steyer, K. L. Day und D. R. Huffman. Infrared Absorption by Small Amorphous Quartz Spheres. Appl. Opt. **13**, 1586–1590 (1974).
- [75] J. Bartels, P. T. Bruggencate, H. Hausen, K. H. Hellwege, K. Schäfer und E. Schmidt, Editors. *Landolt-Börnstein, Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, 2. Teil Bandteil a Gleichgewichte Dampf-Kondensat und osmotische Phänomene*. Springer-Verlag, Berlin (1960).
- [76] M. Gauthier. Spectra and Structure of Nitrous Oxide Dimers and Clusters. J. Chem. Phys. **88**, 5439–5449 (1988).
- [77] H. Olijnyk, H. Däüfer, H.-J. Jodl und H. D. Hochheimer. Effect of Pressure and Temperature on the Raman Spectra of Solid N₂O. J. Chem. Phys. **93**, 45–54 (1990).
- [78] R. Lu und A. M. Hofmeister. Infrared Fundamentals and Phase Transitions in CO₂ up to 50 GPa. Phys. Rev. B **52**, 3985–3992 (1995).
- [79] M. L. Clapp, R. E. Miller und D. R. Worsnop. Frequency-Dependent Optical Constants of Water Ice Obtained Directly from Aerosol Extinction Spectra. J. Phys. Chem. **99**, 6317–6326 (1995).

-
- [80] T. C. Sivakumar, S. A. Rice und M. G. Sceats. Raman Spectroscopic Studies of the OH Stretching Region of low Density Amorphous Solid Water and of polycrystalline ice Ih. *J. Chem. Phys.* **69**, 3468–3476 (1978).
- [81] M. E. Fogel und C. M. Leung. Modeling Extinction and Infrared Emission from Fractal Dust Grains: Fractal Dimensions as a Shape Parameter. *Astrophys. J.* **501**, 175–191 (1998).
- [82] Messer Griesheim GmbH, Krefeld. *Gase hoher Reinheit*, 3. Auflage (1997).
- [83] H.-B. Qian, W. A. Herrebout und B. J. Howard. Infrared Diode Laser Jet Spectroscopy of the van der Waals Complex (N₂O)₂. *Mol. Phys.* **91**, 689–696 (1997).
- [84] Y. Ohshima, Y. Matsumoto, M. Takami und K. Kuchitsu. Free-Jet Infrared Absorption Spectroscopy of the (N₂O)₂ van der Waals Complex in the 8 μ m Region. *Chem. Phys. Lett.* **152**, 294–298 (1988).
- [85] G. Torchet, H. Bouchier, J. Farges, M. F. de Feraudy und B. Raoult. Size Effects in the Structure and Dynamics of CO₂ Clusters. *J. Chem. Phys.* **81**, 2137–2143 (1984).
- [86] J. P. Devlin, C. Joyce und V. Buch. Infrared Spectra and Structures of Large Water Clusters. *J. Phys. Chem. A* **104**, 1974–1977 (2000).
- [87] H. Yamada und W. B. Person. Absolute Infrared Intensities of the Fundamental Absorption Bands in Solid CO₂ and N₂O. *J. Chem. Phys.* **41**, 2478–2487 (1964).
- [88] H.-D. Barth und F. Huysken. Investigation of Librational Motions in Gas-Phase CO₂ Clusters by Coherent Raman Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **169**, 198–203 (1990).
- [89] D. R. D. R. Miller. Free Jet Sources. In G. Scoles (Editor). *Atomic and Molecular Beam Methods. Vol. I*. Oxford University Press, New York (1988).
- [90] Y. I. Baranov und A. A. Vigasin. Collision-Induced Absorption by CO₂ in the Region of ν_1 , $2\nu_2$. *J. Mol. Spectrosc.* **193**, 319–325 (1999).
- [91] A. A. Vigasin. Intensity and Bandshapes of Collision-Induced Absorption by CO₂ in the Region of the Fermi-Doublet. *J. Mol. Spectrosc.* **200**, 89–95 (2000).
- [92] M. E. Jacox und D. E. Milligan. The Infrared Spectra of thick Films of CO₂ and CO₂ + H₂O at low Temperatures. *Spectrochim. Acta* **17**, 1196–1202 (1961).
- [93] M. A. Walsh, T. H. England, T. R. Dyke und B. J. Howard. Pulsed Molecular Beam Infrared Absorption Spectroscopy of CO₂ Dimer. *Chem. Phys. Lett.* **142**, 265–270 (1987).
- [94] M. J. Weida, J. M. Sperhac und D. J. Nesbitt. High-resolution Infrared Diode Laser Spectroscopy of (CO₂)₃: Vibrationally Averaged Structures, Resonant Dipole Vibrational Shifts, and Tests of CO₂-CO₂ Pair Potentials. *J. Chem. Phys.* **103**, 7685–7699 (1995).
- [95] K. W. Jucks, Z. S. Huang, R. E. Miller, G. T. Fraser, A. S. Pine und W. J. Lafferty. Structure and Vibrational Dynamics of the CO₂ Dimer from the sub-Doppler Infrared Spectrum of the 2.7 μ m Fermi Diad. *J. Chem. Phys.* **88**, 2185–2195 (1988).

- [96] G. T. Fraser, A. S. Pine, W. J. Lafferty und Miller R. E. Sub-Doppler Infrared Spectrum of the Carbon Dioxide Trimer. *J. Chem. Phys.* **87**, 1502–1508 (1987).
- [97] J. E. Cahill. Infrared Spectra of Isozopically mixed CO₂ Crystals. *J. Chem. Phys.* **66**, 4847–4853 (1977).
- [98] J. van der Elsken und S. G. Kroon. Infrared Absorption Spectra of Solid Solutions: Cluster Formation of Nitrate Ions in Alkali Halides. *J. Chem. Phys.* **41**, 3451–3452 (1964).
- [99] K. H. Lee, K. W. Brown, N. E. Triggs, A. D. Richardson, N. H. Rich und J. W. Nibler. Coherent Raman Observations of Factor Group Splittings and Lattice Vibrations in Nanocrystals Formed in Supersonic Expansions. *J. Chem. Phys.* **98**, 10100–10101 (1993).
- [100] J. A. Barnes und T. E. Gough. Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Molecular Clusters: The Structure and Internal Mobility of Clustered Carbon Dioxide. *J. Chem. Phys.* **86**, 6012–6017 (1987).
- [101] I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay und K. Kuchitsu. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1993).
- [102] Z. Bilkadi, M. W. Lee und J. Bigeleisen. Phase Equilibrium Isotope Effects in Molecular Solids and Liquids. Vapor Pressures of the Isotopic Carbon Dioxide Molecules. *J. Chem. Phys.* **62**, 2087–2093 (1975).
- [103] J. M. Hollas. *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. Vieweg, Braunschweig (1995).
- [104] E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross. *Molecular Vibrations*. Dover Publications, New York (1955).
- [105] S. Bauerecker. Persönliche Mitteilung (2001).
- [106] J. P. Devlin, J. Sadlej und V. Buch. Infrared Spectra and Structures of Large H₂O Clusters: New Understanding of the Elusive Bending Mode of Ice. *J. Phys. Chem. A* **105**, 974–983 (2001).
- [107] J. E. Bertie und E. Whalley. Infrared Spectra of Ices II, III, and V in the Range 4000 to 350 cm⁻¹. *J. Chem. Phys.* **40**, 1646–1659 (1964).
- [108] J. E. Bertie und E. Whalley. Infrared Spectra of Ices Ih and Ic in the Range 4000 to 350 cm⁻¹. *J. Chem. Phys.* **40**, 1637–1645 (1964).
- [109] C. Haas und D. F. Hornig. Inter- and Intramolecular Potentials and the Spectrum of Ice. *J. Chem. Phys.* **32**, 1763–1769 (1960).
- [110] J. E. Bertie, H. J. Labbé und E. Whalley. Absorptivity of Ice I in the Range 4000–30 cm⁻¹. *J. Chem. Phys.* **50**, 4501–4520 (1969).
- [111] M. S. Bergren, D. Schuh, M. G. Sceats und S. A. Rice. The OH Stretching Region Infrared Spectra of low Density Amorphous Solid Water and Polycrystalline Ice Ih. *J. Chem. Phys.* **69**, 3477–3482 (1978).

-
- [112] L. M. Goss, S. W. Sharpe, T. A. Blake, V. Vaida und J. W. Brault. Direct Absorption Spectroscopy of Water Clusters. *J. Phys. Chem. A* **103**, 8620–8624 (1999).
- [113] D. J. Nesbitt, T. Häber und M. A. Suhm. General Discussion. *Faraday Discuss.* **118**, 305–308 (2001).
- [114] B. Rowland und J. P. Devlin. Spectra of Dangling OH Groups at Ice Cluster Surfaces and within Pores of Amorphous Ice. *J. Chem. Phys.* **94**, 812–813 (1991).
- [115] J. Hernandez, N. Uras und J. P. Devlin. Molecular Bending Mode Frequencies of the Surface and Interior of Crystalline Ice. *J. Chem. Phys.* **108**, 4525–4529 (1997).
- [116] J. M. Hollas. *High Resolution Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Chichester (1998).
- [117] J. E. Bertie und E. Whalley. Optical Spectra of orientationally Disordered Crystals. I. Theory for Translational Lattice Vibrations. *J. Chem. Phys.* **46**, 1264–1270 (1967).
- [118] M. J. Xojcik, V. Buch und J. P. Devlin. Spectra of Isotopic Ice Mixtures. *J. Chem. Phys.* **99**, 2332–2344 (1993).
- [119] G. P. Arnold, E. D. Finch, S. W. Rabideau und R. G. Wenzel. Neutron-Diffraction Study of Ice Polymorphs. III. Ice Ic. *J. Chem. Phys.* **49**, 4365–4369 (1968).
- [120] W. F. Kuhs und M. S. Lehmann. The Structure of Ice Ih by Neutron-Diffraction. *J. Phys. Chem.* **87**, 4312–4313 (1983).
- [121] J. P. Devlin, P. J. Wooldridge und G. Ritzhaupt. Decoupled Isotopomer Vibrational Frequencies in Cubic Ice: A Simple Unified View of the Fermi Diads of Decoupled H₂O, HOD, and D₂O Interior of Crystalline Ice. *J. Chem. Phys.* **84**, 6095–6100 (1986).
- [122] B. Rowland, M. Fisher und J. P. Devlin. Probing Icy Surfaces with the Dangling-OH-Mode Absorption: Large Ice Clusters and Microporous Amorphous Ice. *J. Chem. Phys.* **95**, 1378–1384 (1991).
- [123] J. B. Paul, C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Scherer und A. O' Keefe. Direct Measurement of Water Cluster Concentrations by Infrared Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **101**, 5211–5214 (1997).
- [124] E. Whalley und D. D. Klug. Origin of the High Integrated Infrared Intensity of the OH Stretching Vibrations in Ice I relative to the Vapor. *J. Chem. Phys.* **84**, 4807–4809 (1986).
- [125] M. Falk. Infrared Spectra of Methanol and Deuterated Methanols in Gas, Liquids, and Solid Phases. *J. Chem. Phys.* **34**, 1554–1568 (1961).
- [126] R. Signorell. *Fortran-Programme MIE, MIESCAT und LININT*. Universität Göttingen (2001).
- [127] D. M. Hudgins, S. A. Sandford, L. J. Allamandola und A. G. G. M. Tielens. Mid- and Far-Infrared Spectroscopy of Ices: Optical and Integrated Absorbances. *Astrophys. J. Suppl. Series* **86**, 713–870 (1993).

- [128] E. Dartois, K. Demyk, L. d'Hendecourt und P. Ehrenfreund. Carbon dioxide-methanol intermolecular complexes in interstellar grain mantles. *Astron. Astrophys.* **351**, 1066–1074 (1999).
- [129] G. A. Baratta, M.E. Palumbo und G. Strazzulla. Laboratory and Astronomical IR Spectra: an Experimental Clue for their Comparison. *Astron. Astrophys.* **357**, 1045–1050 (2000).
- [130] M. E. Palumbo und G. A. Baratta. Infrared Spectra of CO₂ in H₂O:CH₃OH:CO₂ Icy Mixtures. *Astron. Astrophys.* **361**, 298–302 (2000).
- [131] Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München (1999).
- [132] V. Buch, L. Delzeit, C. Blackledge und J. P. Devlin. Structure of the Ice Nanocrystal Surface from Simulated versus Experimental Spectra of Adsorbed CF₄. *J. Phys. Chem.* **100**, 3732–3744 (1996).
- [133] C. Manca, P. Roubin und C. Martin. Volumetric and Infrared Co-Measurements of CH₄ and CO Isotherms on Microporous Ice. *Chem. Phys. Lett.* **330**, 21–26 (2000).
- [134] H. Schaal. *Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Kondensation von fluorierten Alkoholen*. Diplomarbeit, Universität Göttingen (1999).
- [135] H. Schaal, T. Häber und M. A. Suhm. Hydrogen Bonding in 2-Propanol. The Effect of Fluorination. *J. Phys. Chem. A* **104**, 265–274 (2000).
- [136] J. Murto und A. J. Barnes. Infra-red Cryogenic Studies Part 10.—Conformational Isomerism of 1,1,1,3,3,3-Hexafluoropropan-2-ol. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **68**, 1642–1651 (1972).
- [137] J. Murto, A. Kivinen, R. Viitala und J. Hyömäki. Fluoroalcohols-XX. Infrared and Raman Spectra of Hexafluoro-2-propanol and its Deuterated Analogues. *Spectrochim. Acta A* **29**, 1121–1137 (1973).
- [138] J. Murto, A. Kivinen, M. Näsäkkälä, R. Viitala und J. Hyömäki. Fluoroalcohols. Part 19. Infrared and Raman Spectra of Hexafluoro-2-propanol and its Deuterated Analogues in Solution. *Suomen Kemistilehti B* **46**, 76–83 (1973).
- [139] C. T. Lin, A. D. S. Marques und W. O. N. Guimarães. Spectral Evidence for a directional Molecular Rotation in Intermolecular Hydrogen Bonded Liquids. *Chem. Phys. Lett.* **64**, 108–112 (1979).
- [140] J. R. Durig, R. A. Larsen und F. O. Cox. Raman and Far-Infrared Spectra of Gaseous 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol, Conformational Stability and Barriers to Internal Rotation. *J. Mol. Struct.* **172**, 183–201 (1988).
- [141] S. G. Kazarian und M. Poliakoff. Can Conformational Equilibria be “Tuned“ in Supercritical Fluid Solution? An IR Spectroscopic Study of *Trans*/*Gauche* Isomerism of Hexafluoropropan-2-ol in Supercritical SF₆ and CHF₃ Solutions. *J. Phys. Chem.* **99**, 8624–8628 (1996).
- [142] M. Quack. General Discussion. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **102**, 104–107 (1995).

-
- [143] K. F. Purcell, J. A. Stikeleather und S. D. Brunk. Spectroscopic Studies of Hydrogen Bonding: Hexafluoroisopropanol. *J. Mol. Spectrosc.* **32**, 202–213 (1969).
- [144] O. Schrems, H. M. Oberhoffer und W. A. P. Luck. Hydrogen Bonding in Low-Temperature Matrices: 1. Proton Donor Abilities of Fluoroalkohols. Comparative Infrared Studies of $\text{ROH} \cdots \text{O}(\text{CH}_3)_2$ Complex Formation in the Gas Phase, in CCl_4 Solution, and in Solid Argon. *J. Phys. Chem.* **88**, 4335–4342 (1984).
- [145] A. Kolbe und M. Plass. Conformational Influence on Hydrogen Bond. *J. Mol. Struct.* **267**, 21–32 (1992).
- [146] B. J. Van der Veken und P. Coppens. Conformer Assignment of the O-H Stretches in Ethanol and Isopropanol. *J. Mol. Struct.* **142**, 359–362 (1986).
- [147] R. Berger, M. Quack und J. Stohner. Paritätsverletzung in Fluoroxiran. *Angew. Chem.* **113**, 1716–1719 (2001).
- [148] H. Schaal. Persönliche Mitteilung (2000).
- [149] J. A. Roux, B. E. Wood, A. M. Smith und R. R. Plyler. IR Optical Properties of thin CO, NO, CH_4 , HCl, N_2O , O_2 , N_2 , Ar, and Air Cryofilms. Arnold Engineering Development Center, United States Air Force **AEDC-TR-79-81**, (1980).

A Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Martin Suhm für sein stetiges Interesse am Vorankommen der Arbeit und für die persönliche und unkomplizierte Betreuung. Besonders möchte ich Ihm für den gewährten wissenschaftlichen Freiraum danken.

Frau Dr. Ruth Signorell danke ich für Ihre tatkräftige und motivierende Unterstützung bei Messungen und Auswertungen, sowie für die Übernahme der Co-Anleitung der Arbeit und für viele hilfreiche Diskussionen.

Herrn Dr. Ulrich Schmitt danke ich für die Hilfe bei Computer- und sonstigen Fragen.

Bei Herrn PD Dr. David Luckhaus möchte ich mich für aufschlußreiche Diskussionen, insbesondere in Hinblick auf den Kollisionskühlungs-Jet-Vergleich bedanken.

Ein großes Dankeschön möchte ich Herrn Dr. Sigurd Bauerecker für die Ermöglichung der fruchtbaren Zusammenarbeit GKSS/Göttingen übermitteln. Nicht nur dafür, dass er gerne ein paar Kannen Helium spendiert, sondern auch, dass er mich während den Messungen in Geesthacht aufgenommen hat.

Herrn Prof. Dr. H. Gg. Wagner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Allen ehemaligen und jetzigen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Suhm/Wagner, insbesondere Frau Nicole Borho, Frau Corinna Emmeluth, Frau Dr. Helga Jander, Frau Joséé Kupferschmid, Herrn Dr. Joachim Deppe, Herrn Dr. Gernot Friedrich, Herrn Dr. Thomas Häber, Herrn Martin Jetzki, Herrn Holger Schaal und Herrn Dr. Dietmar Tanke, gilt mein Dank für die freundliche Atmosphäre und anregenden Diskussionen.

Bei Herrn Milo Noack, Herrn Olly Dörge und Herrn Clemens Heymann möchte ich mich für die unzähligen praktischen und wertvollen Ratschläge und Tipps in Hinblick auf technische Probleme und Fragestellungen bedanken.

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt, der Elektrowerkstatt und der Glasbläserei des Instituts. Ein besonderer Dank gebührt Herrn Volker Meyer, der mit seinem Team wichtige Vorraussetzungen für das Gelingen der Messungen geschaffen hat.

Mein Dank gilt Frau Dr. Ruth Signorell, Herrn Dr. Thomas Häber und Frau Verena Liebau für die gewiß nicht einfache, aber dennoch gewissenhafte Durchsicht der Arbeit.

Herrn Dr. B. E. Wood danke ich für die Bereitstellung der Referenzen [68] und [149].

Zum Schluß möchte ich meiner Familie, besonders meinen Eltern und meiner Liebsten, Verena danken, die trotz meines engen Zeitplans und der Ablenkung durch meine Arbeit immer zu mir gehalten haben und mich motiviert haben. Danke.

B Verwendete Abkürzungen

Symbol	Bedeutung ^a	SI-Einheit
a	Länge einer Halbachse	m
a_0	Länge der Elementarzelle	m
a_r	Schwingungsamplitude	
A	Integrale Bandenstärke	m^{-1}
$\bar{A}$	Integrale Absorptionsintensität	m mol^{-1}
A_{10}	Dekatische Absorbanz: $\log(I/I_0)$	
b	Länge einer Halbachse	m
B_T	Isothermes Festkörpermodul	Pa
c	Länge einer Halbachse	m
c	Konzentration	mol m^{-3}
C_{abs}	Absorptions-Querschnitt	$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
C_{ext}	Extinktions-Querschnitt	$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
C_{sca}	Streu-Querschnitt	$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
C_c	Cunningham-Korrektur	
d	Abstand	m
d_P	Partikel-Durchmesser	m
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
e	Exzentrizität	
$\vec{E}_0$	Elektrisches Feld	V m^{-1}
g	Erdbeschleunigung: 9.806 65	m s^{-2}
$G^\ominus$	Freie Standardenthalpie	J mol^{-1}
$H^\ominus$	Standardenthalpie	J mol^{-1}
I, I_{tr}	Intensität der transmittierten Strahlung	W sr^{-1}
I_0	Intensität der einfallenden Strahlung	W sr^{-1}
I_{sca}	Intensität der gestreuten Strahlung	W sr^{-1}
J	Materie-Fluss	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
k	Boltzmann Konstante: $1.380\,658(12) \times 10^{23}$	J K^{-1}
k	Absorptionsindex	
K	Gleichgewichtskonstante	
l	Weglänge	m
L_i	Formfaktor der i -ten Halbachse	
m	Masse	kg
m	Verhältnis aus den komplexen Brechungsindices von Partikel zu Umgebung	
M_r	relative Molmasse	kg mol^{-1}

^a Naturkonstanten wurden der Ref. [101] entnommen.

Symbol	Bedeutung ^a	SI-Einheit
n	Brechungsindex	
$\vec{n}_r$	Einheitsvektor des Übergangsdipolmomentes	
N	Anzahl	mol
N	Teilchenzahldichte	mol m ⁻³
N	Komplexer Brechungsindex	
N_P	Komplexer Brechungsindex von Partikeln	
N_U	Komplexer Brechungsindex der Umgebung	
p	Druck	Pa
p_i	Dampfdruck der Komponente i	Pa
$\vec{p}$	Induziertes Dipolmoment	C m
q	Schwingungskordinate	
Q	Normalschwingung	
r, R	Radius	m
r	Abstand	m
r_0	Mittlerer Partikelradius	m
R	Gaskonstante: 8.314 510 (70)	J mol ⁻¹ K ⁻¹
s	Substanzmenge	mol m ⁻¹
S	Integrale Bandenstärke	m ⁻¹
S°	Standardentropie	J mol ⁻¹ K ⁻¹
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
v_S	Sedimentationsgeschwindigkeit	m s ⁻¹
V	Volumen	m ³
V_O	Volumen der Oberfläche	m ³
V_r	Volumenanteil der Oberflächenschicht	1
x	Ortskoordinate	m
α	Polarisierbarkeit	m ³
α_P	Thermische Volumenausdehnung	m ³ K ⁻¹
γ	Grüneisen-Parameter	
ϵ	Dielektrizitätskonstante	F m ⁻¹
$\epsilon(\tilde{\nu})$	Molarer, dekadischer Absorptionskoeffizient	m ² mol ⁻¹
ϵ_m	Dielektrizitätskonstante des Mediums	F m ⁻¹
η	Viskosität	Pa s
λ	Mittlere, freie Weglänge	m
λ	Wellenlänge der Strahlung	m
μ	Dipolmoment	

^a Naturkonstanten wurden der Ref. [101] entnommen.

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl der Strahlung	m^{-1}
$\tilde{\nu}_i^I, \tilde{\nu}_i^{II}$	Aufspaltung der Mode i im Kristallfeld	
$\tilde{\nu}(T)$	Temperaturabhängige Bandenposition	
$\tilde{\nu}^{SP}$	Wellenzahl des Bandenschwerpunktes	m^{-1}
σ	Stossquerschnitt	m^2
σ	geometrische Standardabweichung	
ω_0	Schwingungsfrequenz	s^{-1}
ω_{LO}	Frequenz der longitudinal-optischen Schwingung	s^{-1}
ω_{TO}	Frequenz der Transversal-optischen Schwingung	s^{-1}
ω_Q	Frequenz einer Schwingung mit Übergangsdipol-Übergangsdipol-Kopplung	s^{-1}
Ω_α	Dipol-Shift-Parameter	

C Tabellarischer Lebenslauf

Persönliche Daten

geboren am	12. Juli 1971 in Hanau am Main
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig
Eltern	Karl Kunzmann, Techniker Christiane Kunzmann geb. Richter

Schulbildung

1978–1982	Grundschule Süd, Bruchköbel
1982–1984	Förderstufe Otto-Hahn Schule, Hanau
1984–1988	Gymnasium Otto-Hahn Schule
1988–1991	Oberstufe Otto-Hahn Schule
Schulabschluß	Abitur

Wehrpflicht

1991–1992	Bundeswehr, Marburg
-----------	---------------------

Studium der Chemie

1992–1994	Grundstudium an der Justus-Liebig-Universität, Gießen
1994	Vordiplom
1994–1997	Hauptstudium an der Justus-Liebig-Universität
1997	Diplomprüfungen
1997–1998	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. M. Winnewisser Titel: „Hochaufgelöste Infrarot-Spektroskopie an Oxetan, Aufnahme und Auswertung der Ring-Puckering-Fundamentalbande“
ab 1998	Praktikumsassistent im Fortgeschrittenen-Praktikum für Physikalische Chemie
ab 1998	Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. A. Suhm Titel: „Infrarot-Spektroskopie an molekular aufgebauten Nanopartikeln“

Göttingen, den 11.12.2001

