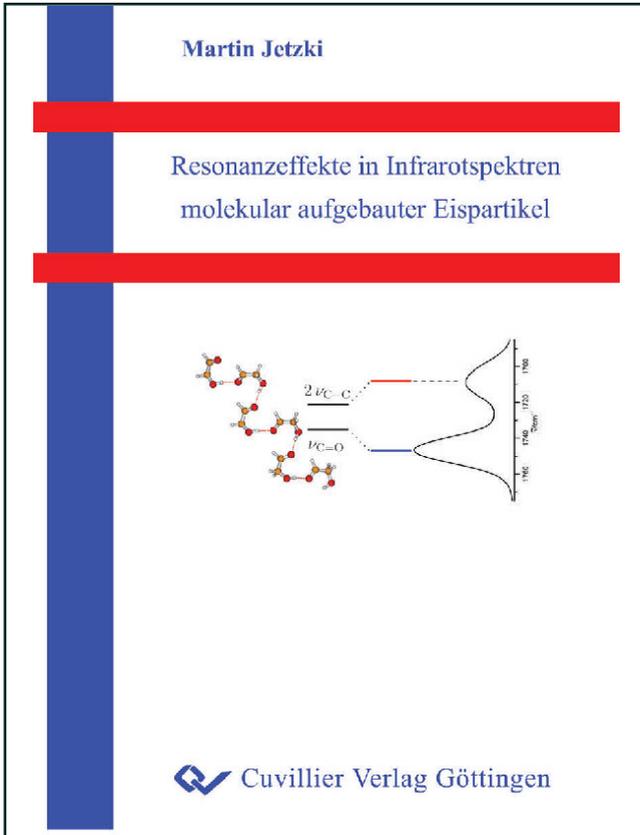




Martin Jetzki (Autor)  
**Resonanzeffekte in Infrarotspektren molekular  
aufgebauter Eispartikel**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2563>

Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Kapitel 1

## Einführung

Molekular aufgebaute Nanopartikel spielen in den unterschiedlichsten Gebieten eine zunehmende Rolle. So finden sich beispielsweise in der Atmosphäre oder auch in den interstellaren Stäuben feine Partikel [1, 2, 3, 4]. In der Pharmazie sind Aerosole, etwa in medizinisch wirksamen Sprays, von Bedeutung, und in der Technik spielt nanostrukturierte Materie beispielsweise bei der Miniaturisierung von elektrischen Schaltkreisen eine Rolle [5, 6, 7, 8].

Im Rahmen dieser Arbeit werden molekular aufgebaute Nanopartikel untersucht. Diese sind aus einzelnen Molekülen aufgebaut, zwischen denen vergleichsweise schwache intermolekulare Wechselwirkungen auftreten. Die Größen dieser Teilchen reichen vom Subnanometer- bis in den Mikrometerbereich. Sie liegen damit im Übergangsbereich zwischen kleinen Clustern und dem ausgedehnten Festkörper und bestehen aus einigen zehnt bis zu Milliarden von Molekülen. Die Bildung dieser Teilchen geschieht durch Abkühlen der Probensubstanz auf Temperaturen unterhalb des normalen Gefrierpunktes, sodass diese Systeme als molekulare Eispartikel bezeichnet werden können. Solche Eispartikel finden sich vor allem in der Atmosphäre oder in interstellaren Stäuben. Hier möchte man unter anderem Informationen über intrinsische Partikeleigenschaften wie die Größe und Form der Teilchen sowie deren Zusammensetzung gewinnen. Dazu sind geeignete Referenzmessungen im Labor erforderlich. Die Partikel müssen dafür auf geeignete Weise generiert und anschließend charakterisiert werden.

Die so genannte Kollisionskühlung hat sich zur Erzeugung von Eispartikeln im Labor als zweckmäßig erwiesen. Bei diesem Verfahren wird die gasförmige Probensubstanz in eine Messzelle eingebracht, in der sich ein gekühltes Badgas befindet. Die Abkühlung der Probenmoleküle führt zur Übersättigung der Gasphase und damit zur Partikelbildung. Dabei werden Abkühlraten von etwa  $10^4 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  erreicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Kollisionskühlzelle aufgebaut. In dieser können Partikel nicht nur erzeugt sondern auch Reaktionen an Eispartikeln oder Phasenübergänge innerhalb der Partikel untersucht werden.

Bei der Charakterisierung von Eispartikeln in der Atmosphäre oder im Weltall sind spektroskopische Verfahren von zentraler Bedeutung. Im Labor stehen zur Untersuchung von Nanoteilchen verschiedene Methoden zur Verfügung. Größenverteilungen sind beispielsweise mittels eines elektrostatischen Klassierers und eines Partikelzählers messbar. Informationen über Teilchenformen lassen sich durch Elektronenmikroskopie gewinnen. Da in dieser Arbeit aber flüchtige Substanzen untersucht werden, scheiden die gerade genannten Charakterisierungsverfahren aus. Für flüchtige Substanzen ist man also auch im Labor auf spektroskopische Methoden angewiesen. Zur Untersuchung molekular aufgebauter Systeme ist die Infrarotspektroskopie besonders geeignet. Diese liefert Informationen über die Phase und chemische Zusammensetzung der Eispartikel, zudem sind auch die intrinsischen Partikeleigenschaften wie Form und Größe zugänglich.

In dieser Arbeit werden molekulare Eispartikel aus Ammoniak, Schwefeldioxid, Kohlenstoffdioxid und Distickstoffmonoxid sowie Glycolaldehyd untersucht. Diese werden durch Kollisionskühlung generiert und *in situ* infrarotspektroskopisch untersucht. Dabei kommt das so genannte Rapid-Scan-Verfahren zum Einsatz, das die Untersuchung zeitlicher Veränderungen in den Schwingungsspektren ermöglicht. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen Resonanzeffekte in den Schwingungsspektren molekular aufgebauter Eispartikel. Dabei werden zwei Typen von Resonanzen untersucht, zum einen lokale und zum anderen nicht-lokale Resonanzeffekte. Als lokale Resonanzen werden Resonanzphänomene bezeichnet, die innerhalb einzelner Moleküle auftreten. Nicht-lokale Resonanzen hingegen entstehen erst durch das Zu-

sammenspiel vieler Moleküle in einem Partikel.

In den Schwingungsspektren von Glycolaldehydpartikeln wird eine Aufspaltung der Carbonylbande beobachtet (Kapitel 4). Als Erklärung hierfür kann man das Auftreten einer FERMI-Resonanz innerhalb der einzelnen Moleküle vermuten. Es soll hier geprüft werden, ob diese Vermutung verifiziert werden kann. Zudem sollen Informationen über die Konformationen der Moleküle in den Partikeln gewonnen werden. Dafür werden die spektroskopischen Untersuchungen mit anharmonischen quantenmechanischen Rechnungen kombiniert.

Bei den Nanopartikeln aus  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  sowie  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  sollen die nicht-lokalen Resonanzeffekte im Vordergrund stehen. In den Infrarotspektren von Eispartikeln dieser Substanzen zeigen bestimmte Schwingungsbanden ausgeprägte Strukturen, die stark von den experimentellen Bedingungen bei der Teilchenbildung abhängen. Als Ursache hierfür können Formeffekte vermutet werden. In dieser Arbeit soll mit Hilfe eines geeigneten Modells eine mikroskopische Erklärung für die gefundenen Strukturen gegeben werden, und geprüft werden, inwieweit sich diese auf Formeffekte zurückführen lassen. Für reine  $\text{CO}_2$ -Partikel ist dies schon in früheren Arbeiten durchgeführt worden [9, 10]. Formeffekte lieferten eine eindeutige Erklärung für die gefundenen Bandenstrukturen in den Schwingungsspektren.

Als erstes Beispiel dient hier Ammoniak (Kapitel 5).  $\text{NH}_3$  bildet – ebenso wie  $\text{CO}_2$  – kristalline Eispartikel mit einem kubischen Kristallgitter. Mittels detaillierter Simulationen soll geprüft werden, ob die gefundenen Bandenstrukturen in den Infrarotspektren auf Formeffekte zurückgeführt werden können. Beim  $\text{SO}_2$  (Kapitel 6) soll vor allem der Einfluss der Struktur der Eispartikel im Blickpunkt stehen. Dabei geht es zunächst um die Frage, ob sich kristalline oder amorphe Partikel bilden. Außerdem soll der Einfluss der Kristallstruktur näher betrachtet werden, da  $\text{SO}_2$  kein kubisches Kristallsystem besitzt. Dadurch sind nicht mehr alle Ausdehnungsrichtungen in einem Partikel gleichberechtigt.

Im Zusammenhang mit den Eispartikeln aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$  werden zusätzlich auch Mischpartikel aus der jeweiligen Substanz und  $\text{CO}_2$  untersucht. Dabei geht es vor allem um die Frage, wie sich der Einfluss einer zweiten Kompo-

nente auf die Bandenstrukturen in den Infrarotspektren auswirkt.  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  besitzen beide ein ähnliches kubisches Kristallgitter. Die Geometrien der Moleküle hingegen unterscheiden sich stark. Eine ähnliche Situation findet man auch für Mischungen aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}_2$ . Hier unterscheiden sich jedoch auch die Kristallstrukturen stark. Die Schwingungsspektren von Mischpartikeln, bei denen beide Komponenten eine ähnliche molekulare Geometrie zeigen und auch ein ähnliches Kristallgitter besitzen, werden am Beispiel von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  näher untersucht (Kapitel 7).