



Marc Kunzmann (Autor)
**Infrarot-Spektroskopie an molekular aufgebauten
Nanopartikeln**

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

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3462>

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

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 (OH \cdots O)-Wasserstoffbrücke ausbilden, auch solche mit einer (OH \cdots 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.