Forschungsbericht über einen Auslandsaufenthalt in Oslo, Norwegen, 01.02. - 28.02.2003

Ramanspektroskopie an kryogenen Salpetersäurehydraten

Gastwissenschaftler: Dr. H. Grothe, Institut für Materialchemie, Veterinärplatz 1, A-1210 Wien

Gastgeber / Institution: Prof. Claus J. Nielsen / University of Oslo, Department of Chemistry, 1033 Blindern, N-0315 Oslo, Norway.

Zweck und Ziel des Auslandsaufenthalts:
Salpetersäurehydrate spielen eine wichtige Rolle beim Verständnis der meteorologischen Prozesse, die zum "Ozonloch" führen. In röntgendiffraktometrischen Labor-Messungen konnte von uns die Kristallisation von zwei neuen Salpetersäurehydraten beobachtet werden (PCCP 2002, 4, 5128-5134). Um die Interpretation von Feldmessungen zu ermöglichen, sind Schwingungsspektren notwendig. Von uns aufgenommene Infrarotspektren weisen Unsicherheiten auf. Eine ideale Ergänzung sind Ramanspektren. Der Gastgeber verfügt über entsprechende Ausstattung und Erfahrung.

Resultate / Forschungsergebnisse:
Vom Antragsteller wurde ein spezieller Tieftemperaturkryostat für diese Messungen entwickelt (siehe Photos). Der Gastgeber verfügt ebenfalls über einen Tieftemperaturkryostaten, der sich bereits mehrfach bewährt hat (siehe Zeichnung). Mit beiden Systemen wurde unter unterschiedlichen Bedingungen gemessen. Variiert wurden die Konzentration der Probe (25 - 50 mol%), die Abkühlrate (>1000 K s^{-1}) und die Temperatur der Probe (77 - 230 K).
Ziel war es durch schnelles Abkühlen der flüssigen Probe einen amorphen Festkörper zu erzeugen, der durch geeignete Temperung kristallisiert wird. Auf diesem Wege ist es möglich metastabile Hydratphasen darzustellen, die auf anderem Wege nicht zugänglich sind. Dazu wurden entweder sehr geringe Flüssigkeitsmengen (4 µl) in flüssigem Stickstoff gequencht oder die Flüssigkeit wurde zu einem Aerosol vernebelt und die Aerosoltropfen wurden dann auf einem kalten Probenträger (77 K) schockartig ausgefroren.
An beiden Tieftemperatureinheiten wurden Ramanspektren von Salpetersäurehydraten aufgezeichnet. Das verwendete Ramanspektrometer war ein Dilor RTI 30 mit CCD Kamera und Trippel-Monochromator. Der Anregungslaser war ein Helium-Neon Laser, der die Probe bei 514.5 nm mit 100 mW anregt. Die Anregungswellenlänge und die Spaltbreite begrenzen die verfügbare nominale Auflösung auf 3.5 cm^{-1}. Die Integrationszeit wurde auf 4s gesetzt, um ein ausreichendes Signal-zu-Rausch Verhältnis zu gewährleisten. Als Spektralbereich ergibt sich der ganze Wellenzahlenbereich von 4000 cm^{-1} bis 25 cm^{-1}. Im Gitterschwingungsbereich 175 - 25 cm^{-1} lassen sich jedoch besonders charakteristische Veränderungen beobachten, die im Einklang stehen mit den

entsprechenden Infrarotspektren und Röntgendiffraktogrammen (siehe Abbildung und beigelegte Publikation). Es wurden die Ramanspektren von fünf verschiedenen Salpetersäurehydraten (α-NAT, β-NAT, α-NAD, β-NAD und NAM) aufgezeichnet. Die Ramanspektren der beiden Salpetersäuredihydrate Modifikationen (NAD) wurde bei diesen Messungen zum ersten Mal überhaupt beobachtet. Die entsprechenden Spektren werden demnächst in referierten internationalen Zeitschriften veröffentlicht.

Geplante zukünftige Aktivitäten:
Es wurde eine gemeinsame Publikation an *Vibrational Spectroscopy* übersendet. In diesem paper werden die Infrarotspektren diskutiert und durch erste Raman-Ergebnisse ergänzt (siehe Anlage).
Eine weitere Publikation der Ramanspektren ist geplant, sobald alle Ergebnisse ausgewertet sind. Ergänzend werden theoretische Berechnungen der Schwingungsspektren durchgeführt. Eine Veröffentlichung ist in Phys. Chem. Chem. Phys. geplant.
Die Technische Universität Wien und die Österreichische Forschungsgemeinschaft werden als Förderer dieser Arbeiten in allen Publikationen namentlich erwähnt.

…… ……..
Datum Dr. Hinrich Grothe