



GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT
GÖTTINGEN

Schwingungsspektroskopie nah- und überkritischer Lösungsmittel

vorgelegt von

Sascha Abraham

aus Hildesheim

Schwingungsspektroskopie nah- und überkritischer Lösungsmittel

Dissertation
zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen
Doktorgrades
“Doctor rerum naturalium”
der Georg-August-Universität zu Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie
der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von
Sascha Abraham
aus Hildesheim

Göttingen, 2013

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Martin A. Suhm, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie

PD. Dr. Thomas Zeuch, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: Prof. Dr. Martin A. Suhm, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie

Korreferent: PD. Dr. Thomas Zeuch, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Jun.-Prof. Dr. R. Mata, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie

Prof. Dr. P. Botschwina, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie

Prof. Dr. A. Wodtke, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie

Prof. Dr. A. Janshoff, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie

Tag der mündlichen Prüfung: 27.06.2013

*Πᾶσα τέχνη καὶ πᾶσα μέθοδος, ομοίως δὲ πράξις τε καὶ προαίρεσις, ἀγαθοῦ
τινὸς ἐφίεσθαι δοκεῖ διὸ καλῶς ἀπεφήναντο ταγαθόν, οὗ πάντ ἐφίεται.*

—Ἀριστοτέλης

Jede Kunst und jede Lehre, desgleichen jede Handlung und jeder Entschluß, scheint ein Gut zu erstreben, weshalb man das Gute treffend als dasjenige bezeichnet hat, wonach alles strebt.

—Aristoteles

An dieser Stelle möchte ich mich bei den vielen Menschen bedanken, die diese Arbeit überhaupt erst ermöglicht haben.

Zuvorderst gebührt mein Dank Prof. Martin A. Suhm für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, für das in mich gesetzte Vertrauen, die neue Apparatur aufzubauen, für seine Unterstützung und seine Erfahrung und für seine immer neuen Ideen, wie die Apparatur noch weiter verbessert werden kann.

Ich möchte den Werkstätten des Institutes für Physikalische Chemie, insbesondere Herrn V. Meyer, Herrn R. Hildebrandt, Herrn A. Knorr, Herrn G. Degenhard und Herrn F. Rustemeier, ohne die die Apparatur nicht so funktionieren würde, wie sie es heute tut, danken.

Ich bedanke mich bei der gesamten Suhm-Group für alles, was den Arbeitsalltag ein wenig bunter und schöner gemacht hat, ohne sie wäre die Zeit sehr trist gewesen. Darüber hinaus möchte ich Alexandra Domanskaya, Susanne Hesse, Franz Kollipost und Nils O. B. Lüttschwager danken, dass sie, zum Teil mit mir, zum Teil für mich, ergänzende Messungen an ihren Apparaturen durchgeführt haben.

Herrn Schluckebier von Profi-Foto-Technik Hensel möchte ich für die Bereitstellung von Hochleistungsfotoequipment danken und Matthias Heger für seinen Einsatz und sein Know-How bei der Erstellung der Fotos. Ich bedanke mich bei meinen „Lektoren“, Julia, Franz und Juhyon, für wertvolle Kommentare und weitere Sichtweisen auf die einzelnen Kapitel. Ein Dank gilt meinen Bürogenossen aus dem Isolab, Claudia, Christoph, Lennard und Richard, die mich mit dem wundervollen Getränk namens Kaffee zusammen gebracht haben.

Ein ganz besonderer Dank geht an meinen Bürokollegen Jonas, der mir ein Freund wurde, mit dem mich mehr verbindet als nur das gemeinsame Kaffee holen.

Meiner Familie möchte ich dafür danken, dass sie mir diesen Weg einzuschlagen ermöglichte und mich in all meinen Vorhaben unterstützt hat.

Zum Schluss möchte ich meiner Frau Stefanie für die Unterstützung, den Rückhalt und die Liebe danken, mit der sie mir immer zur Seite steht.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Streuung an Partikeln	5
2.2. Flüssigkeitsstrahlen und ihr Zerfall	16
3. Experimenteller Aufbau	23
3.1. Apparativer Aufbau	24
3.2. Ablauf einer Messung	40
3.3. Fotos von den Expansionen	41
4. Das Cluster-Verhalten von Nitrosyloxid	47
4.1. Das Phasendiagramm von Nitrosyloxid	47
4.2. Die N–N-Streckschwingung	48
4.3. Die Kombinationsbande	53
4.4. Expansionen von nah- und überkritischem Nitrosyloxid	59
5. Aggregatzustände von <i>tert</i> -Butylalkohol (TBA)	63
5.1. Thermodynamische Eigenschaften von TBA	63
5.2. Überkritisches TBA	65
5.3. TBA-Kristalle	65
5.4. TBA in der Gasphase	67
5.5. TBA in Trägergasexpansionen	70
5.6. Quantenchemische Rechnungen zu TBA-Oligomeren	73
6. Voruntersuchungen zu <i>n</i> -Pentan	81
6.1. Thermodynamische Eigenschaften von <i>n</i> -Pentan	81
6.2. Quantenchemische Rechnungen zu <i>n</i> -Pentan	81
6.3. <i>n</i> -Pentan in Trägergasexpansionen	85
7. FTIR-Spektroskopie an stark fluktuierenden Fluidexpansionen	93
7.1. Problematik	93

7.2. Ansätze zur Verringerung der Störeffekte	95
7.3. Zusammenfassung	115
8. Expansionen von nahkritischem TBA	117
8.1. Einfluss von Stagnationstemperatur und Düsenabstand	117
8.2. Zeitliche Verfolgung der Expansion	122
8.3. Zusammenfassung	140
9. Partikelbildung bei <i>n</i>-Pentan	145
9.1. Expansionen mit offenem Zugschieber	145
9.2. Expansionen mit unterschiedlichem Hintergrunddruck	147
10. Zusammenfassung und Ausblick	151
A. Abkürzungsverzeichnis	I
B. Optische Parameter (Grundeinstellungen)	V
C. Anhang	VII
C.1. Berechnete Schwingungswellenzahlen für TBA (B3LYP/6- 311++G**)	VII
C.2. Berechnung des Partikelanteils für TBA	XI
C.3. Spektrenvergleich bei TBA	XV
Literaturverzeichnis	XXVII

1 Einleitung

Schon LEONARDO DA VINCI hat sich mit Wassertropfen, die sich von einer Oberfläche lösen und zu Boden fallen, beschäftigt [1]. Nach über 500 Jahren sind Untersuchungen an Flüssigkeitsstrahlen, zu denen auch DA VINCIS Beobachtungen gezählt werden können, noch immer zahlreich. Nachdem gerade im vorangegangenen Jahrhundert und auch davor mit LORD RAYLEIGH hauptsächlich der Zerfall eines klar definierten und intakten Flüssigkeitsstrahls im Vordergrund der wissenschaftlichen Forschung stand [1–8], rückten in den letzten Jahren in Hinblick auf die Einspritzung von Kraftstoff in Motoren und die feine Verteilung bei der Wirkstoffapplikation in der Medizin auch immer mehr zerstäubte Flüssigkeitsstrahlen, im weiteren Verlauf auch Sprays genannt, in den Fokus der Forschung [9–20]. In dieser Arbeit sollen Sprays von Lösungsmitteln, hier *tert*-Butylalkohol (TBA) und *n*-Pentan, infrarotspektroskopisch untersucht werden, um mehr über den Aggregatzustand der zerstäubten Partikel zu erfahren.

Kürzlich veröffentlichte Untersuchungen zum Gefrieren von nanometergroßen Alkantröpfchen zeigen zum Beispiel für *n*-Oktan und *n*-Nonan, dass in Überschallexpansionen mit einem Trägergas in Lavaldüsen Partikel gebildet werden, die erst flüssig sind und dann an der Oberfläche beginnen zu kristallisieren, obwohl dieses Verhalten vorher nur für längerkettige Alkane bekannt war [21]. Die Kristallisation der ersten Oberflächenschicht vollzieht sich unter geeigneten Bedingungen innerhalb weniger Nanosekunden. In dieser Arbeit werden dagegen Messungen vorgestellt, die mehrere Millisekunden dauern. Sollten daher geeignete Bedingungen für die Kristallisation gefunden werden, scheint es durchaus möglich, die kristallinen Partikel nachweisen zu können.

1. Einleitung

In Kapitel 2 werden dafür zunächst ein paar wenige grundlegende Überlegungen zur Theorie von Streuung an Partikeln gemacht, wobei insbesondere die von MIE untersuchte und nach ihm benannte Mie-Theorie in groben Zügen nachgezeichnet werden soll. MIE hat durch seine Untersuchungen über die Beeinflussung elektromagnetischer Strahlung an kolloidalen Metalllösungen aus den Maxwell'schen Gleichungen eine Theorie entwickelt, die die Streuung des Lichtes an den Metallpartikeln erklärt hat [22]. Dabei gelang es ihm zusätzlich die vorher aufgestellte Theorie von LORD RAYLEIGH, die über die Wechselwirkungen des Lichtes mit kleinen atmosphärischen Partikeln Aussagen trifft [23–26], mit einzuarbeiten.

Darüber hinaus werden in Kapitel 2 die in dieser Arbeit untersuchten zerfallenden Flüssigkeitsstrahlen (flashing jets) an Hand bereits veröffentlichter Arbeiten etwas näher erläutert. Dies wird helfen, sie zwischen Flüssigkeitsstrahlen und Gasexpansionen besser eingrenzen und charakterisieren zu können. In diesem Zuge ist die Partikelgröße und ihre Abhängigkeit von dem Stagnationsdruck p_0 , der Stagnationstemperatur θ_0 und dem Düsendurchmesser d_n von Interesse.

Anschließend wird in Kapitel 3 der verwendete experimentelle Aufbau vorgestellt. Dabei sollen auch die Einzelkomponenten näher erläutert werden, da die Apparatur nach einiger Ruhezeit wieder in Betrieb genommen und stark modifiziert wurde, um die neuen an sie gestellten Anforderungen erfüllen zu können [16, 17, 27]. Im Vergleich zum damaligen Betrieb liegt der Fokus jetzt weniger auf hohen Stagnationsdrücken als vielmehr auf einer möglichst hohen Stagnationstemperatur, da TBA und n -Pentan relativ geringe kritische Drücke ($p_c < 40$ bar), aber hohe kritische Temperaturen ($T_c > 450$ K) besitzen [28–30]. Im vorangegangenen Aufbau war die Apparatur für die Co-Expansion von Polymilchsäure und Wirkstoff in überkritischem CO_2 konzipiert [18, 27]. Dafür waren höhere Drücke ($p_0 \leq 400$ bar), aber niedrigere Temperaturen ($T_c(\text{CO}_2) = 304$ K) nötig.

An dem CO_2 ähnlichen N_2O wurden erste Tests hinsichtlich des Einflusses des Stagnationsdruckes auf die Clusterbildung durchgeführt, die in Kapitel 4 diskutiert werden sollen. N_2O ist dafür ausgewählt worden, da es zahlreiche spektroskopische Daten in der Arbeitsgruppe gibt, auf die zum Verständnis zurückgegriffen werden kann [31–37]. Außerdem wird auch über-

kritisches N_2O , wie sein isoelektronischer Partner CO_2 , bereits vielfältig in der Lebensmittelindustrie und der pharmazeutischen Industrie als Lösungsmittel eingesetzt [38–44], weshalb am Ende von Kapitel 4 auch einige Spektren zu Expansionen aus dem nah- und überkritischen Bereich von N_2O gezeigt werden.

Daran anschließend werden in den Kapiteln 5 und 6 die im Fokus dieser Arbeit stehenden Substanzen TBA und n -Pentan grundlegend charakterisiert. Es werden zu diesem Zweck ihre thermodynamischen Eigenschaften, sowie schwingungsspektroskopischen Daten sowohl der festen als auch der flüssigen und der gasförmigen Phase vorgestellt, um als Ausgangspunkt für die Interpretation der Flüssigkeitsexpansionen zu dienen. Einen ersten Überblick über die Dampfdruckkurven und Messbereiche liefert Abbildung 1.1.

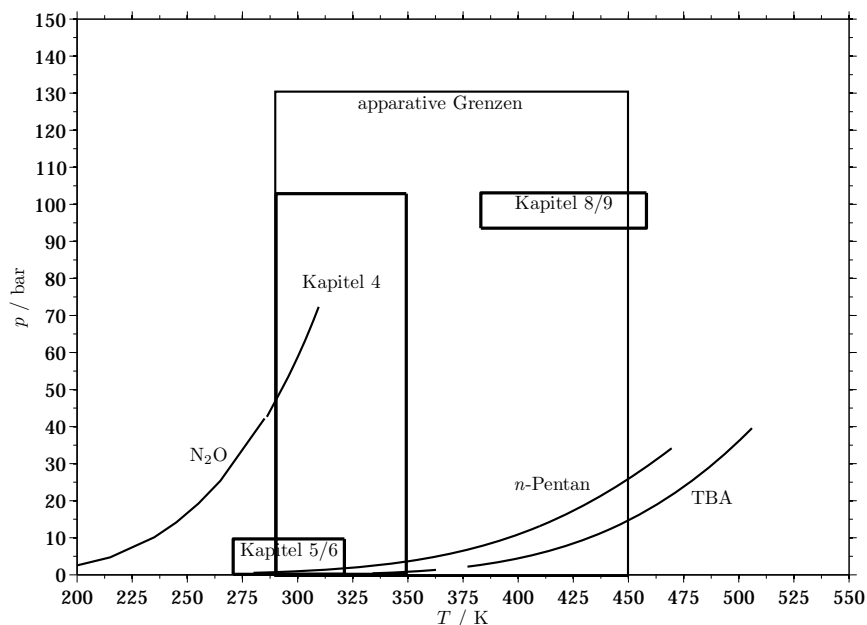


Abbildung 1.1.: Dampfdruckkurven für N_2O , TBA und n -Pentan. Die Box umgrenzt den mit der verwendeten Apparatur möglichen Messbereich. Für detailliertere Darstellungen sei auf die einzelnen Kapitel verwiesen (s. Kap. 4, Kap. 5 und Kap. 6).

Bevor sich den Ergebnissen der Flüssigkeitsexpansionen gewidmet wird, werden in Kapitel 7 die Probleme mit großen Rauschbeiträgen in den Spektren, die zum Teil nicht im Vorhinein antizipiert wurden und die die Analy-

1. Einleitung

se der Infrarotspektren erschwert haben, diskutiert und mögliche Lösungsansätze zur Verbesserung der Spektren vorgestellt. In diesem Zuge soll auch eine grobe Abschätzung über die während eines Scans im IR-Strahl befindlichen Partikel angestellt werden, um das Ausmaß der Probleme greifbar zu machen.

Kapitel 8 beschäftigt sich mit den Flüssigkeitsexpansionen von *tert*-Butylalkohol bei unterschiedlichen Messbedingungen und der übergeordneten Frage, ob die Partikel, die während der Messungen erfasst werden, flüssig, amorph erstarrt, oder kristallin sind und ob sich dieser Zustand im zeitlichen Verlauf der Expansion verändert. TBA wurde wegen seiner starken Wasserstoffbrückenbindungen im flüssigen und festen Aggregatzustand ausgewählt, zusätzlich ist die OH-Partikelbande sehr sensitiv auf die Temperatur und den Aggregatzustand [35, 45]. Mit sinkender Temperatur erfährt das Partikelsignal eine Blauverschiebung und bildet im Kristall unter 285 K eine Schulter aus, die auf einen Phasenwechsel zwischen unterschiedlichen Kristallphasen hindeutet [46]. Zur Klärung der oben gestellten Frage sollen insbesondere die Untersuchungen bei verminderter Saugleistung der Pumpen und einem daraus resultierenden ansteigenden Hintergrunddruck während einer Expansion im Zentrum der Diskussion stehen. Für *n*-Pentan werden in Kapitel 9 ähnliche Überlegungen wie für TBA angestellt, allerdings wird sich dabei auf den Fingerprintbereich, genauer auf den Bereich zwischen 750 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} konzentriert. Hierbei ist die Schwierigkeit, dass im angegebenen Bereich der Unterschied zwischen der Gasphase auf der einen Seite und der flüssigen wie auch der kristallinen Phase auf der anderen Seite sehr gering ist. Grundsätzlich sollte *n*-Pentan bei ähnlichen Messbedingungen durch seinen höheren Dampfdruck im Vergleich zu TBA kleinere Partikel ausbilden, welche zusätzlich eher flüssig denn kristallin oder amorph erstarrt sein sollten.

Abschließend werden in Kapitel 10 die Ergebnisse noch einmal kurz zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche Erweiterungen und Änderungen an der Apparatur soll vorgenommen werden. Die vorliegende Arbeit bildet lediglich den Anfang zu dieser neuen Möglichkeit, das Zerstäuben von Flüssigkeitsstrahlen zu untersuchen.

2 Grundlagen

2.1 Streuung an Partikeln

Wenn eine elektromagnetische Welle, im vorliegenden Falle IR-Strahlung, beim Ausbreiten auf eine Heterogenität im Ausbreitungsmedium trifft, so wird sie davon beeinflusst. Für diese Arbeit stellen diese Heterogenitäten Partikel dar, die bei der Fluidexpansion ins Vakuum entstehen. Trifft also die eingestrahlte IR-Strahlung mit der Intensität I_0 auf ein Partikel, so kann sie gestreut, reflektiert oder absorbiert werden. Diese Effekte können unter dem Oberbegriff Extinktion I_{ext} subsumiert werden. Die restliche Strahlung, die das Partikel passiert und detektiert wird, hat durch die Extinktion an Intensität verloren. Für die detektierte Intensität I gilt allgemein:

$$I = I_0 - I_{\text{ext}} \quad (2.1)$$

$$= I_0 - I_{\text{sca}} - I_{\text{ref}} - I_{\text{abs}}. \quad (2.2)$$

Dieser Abschnitt soll kurz die physikalischen Gesetzmäßigkeiten hinter dem Phänomen der Streuung nachzeichnen. In Hinblick auf die Zusammensetzung dieser Arbeit wird dabei bewusst auf eine gründliche Herleitung eines jeden Schrittes verzichtet. Die Darstellung orientiert sich zudem hauptsächlich an den Arbeiten von BOHREN, HUFFMAN und VAN DE HULST [47, 48]. Für eine detailliertere Darstellung sei auf deren Lehrbücher ebenso wie die Originalarbeiten von RAYLEIGH und MIE verwiesen [22–26]. Streuungsphänomene können allgemein in drei Kategorien in Bezug zum Verhältnis von Partikeldurchmesser d_p und Wellenlänge λ eingeteilt wer-

2. Grundlagen

den. Ist die eingestrahlte Wellenlänge wesentlich größer als der Partikeldurchmesser — als grober Richtwert wird in der Regel $\lambda \geq 20d_P$ angegeben —, handelt es sich um Rayleighstreuung. Ist $\lambda \approx d_P$, wird sie als Mie-Streuung bezeichnet und bei Partikeldurchmessern deutlich größer als die eingestrahlte Wellenlänge ($20\lambda \leq d_P$) wird von klassischer Streuung gesprochen.

2.1.1 Definitionen

Ausgehend von der makroskopischen Sichtweise können alle Streuungsarten aus den Maxwell'schen Gleichungen abgeleitet werden. Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im Vakuum kann mit ihrer Hilfe allgemein beschrieben werden durch

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_0 = 0, \quad (2.3)$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{H}_0 = 0, \quad (2.4)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0 = \omega \mu \mathbf{H}_0, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{H}_0 = -\omega \epsilon \mathbf{E}_0, \quad (2.6)$$

wobei \mathbf{k} der komplexe Wellenvektor und ω die Kreisfrequenz ist [47]. μ und ϵ stehen für die Permeabilität und die Permittivität im sich ausbreitenden Medium, \mathbf{E}_0 und \mathbf{H}_0 bezeichnen entsprechend das unbeeinflusste elektrische und magnetische Feld. Die ebene Welle, die sich in z -Richtung ausdehnt, kann in einfacher Weise als

$$\psi = e^{i\kappa m z + i\omega t} \quad (2.7)$$

beschrieben werden. Es ist m der komplexe Brechungsindex und κ die Kreiswellenzahl im Vakuum. Es ist

$$\kappa = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Der Poynting-Vektor \mathbf{S} einer solchen ebenen Welle ist

$$\begin{aligned}\mathbf{S} &:= \operatorname{Re} \left(\frac{\mathbf{E} \times (\mathbf{k}^* \times \mathbf{E}^*)}{2\omega\mu^*} \right) \\ &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left(\sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \right) |\mathbf{E}_0|^2 e^{-\alpha z} \hat{\mathbf{e}}_z,\end{aligned}\tag{2.8}$$

wobei $\hat{\mathbf{e}}_z$ der Einheitsvektor in z -Richtung ist und α der Absorptionskoeffizient, der wiederum gegeben ist nach

$$\alpha := \frac{4\pi m}{\lambda} = 2\kappa m.$$

Der Betrag des Poynting-Vektors ist als Bestrahlungsstärke (engl. *Irradiance*) oder Intensität I definiert.¹ Es folgt das Lambert-Beer'sche Gesetz mit

$$I := |\mathbf{S}| = I_0 e^{-\alpha z},$$

wodurch zum Ausdruck kommt, dass die Welle bei der Ausbreitung durch das Medium exponentiell abgeschwächt wird. I_0 stellt dabei die Ausgangsintensität dar. Für die weitere Betrachtung ist es sinnvoll, die Intensität in Polarkoordinaten vom streuenden Partikel aus anzugeben. Für einen beliebigen Punkt (r, ϑ, φ) gilt dann:

$$I = \frac{I_0 F(\vartheta, \varphi)}{\kappa^2 r^2},\tag{2.9}$$

hierbei stellt F eine dimensionslose Funktion dar, die nur von ϑ und φ abhängt, nicht aber von der Entfernung r des Punktes vom Partikel. Die Integration von Gleichung 2.9 über den gesamten Raum definiert den Streuquerschnitt C_{sca} als

$$C_{\text{sca}} := \frac{1}{\kappa^2} \int \int F(\vartheta, \varphi) \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi.\tag{2.10}$$

¹Es sei darauf hingewiesen, dass für I sowohl der Terminus der Bestrahlungsstärke als auch der Begriff der Intensität verwendet wird. Für eine detaillierte Unterscheidung sei auf die verwendete Literatur und die Anmerkungen darin verwiesen [47, 48]. In der vorliegenden Arbeit werden die Begriffe zur Vereinfachung synonym verwendet.

2. Grundlagen

Er gibt an, wie viel gestreute Energie auf einer Kugelfläche um das Partikel herum auftrifft. In gleicher Weise kann C_{abs} als der Absorptionsquerschnitt definiert werden, allerdings wird die Absorption hier erst einmal vernachlässigt. Zusammen ergeben sie den Extinktionsquerschnitt C_{ext} nach

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}}. \quad (2.11)$$

Für sphärische Partikel mit einem kreisförmigen geometrischen Querschnitt $G := \pi \frac{d_{\text{P}}^2}{4}$ können jeweils die Effizienzfaktoren Q_{ext} , Q_{sca} und Q_{abs} wie folgt definiert werden:

$$Q_{\text{ext}} := \frac{C_{\text{ext}}}{G}, \quad (2.12)$$

$$Q_{\text{sca}} := \frac{C_{\text{sca}}}{G}, \quad (2.13)$$

$$Q_{\text{abs}} := \frac{C_{\text{abs}}}{G}, \quad (2.14)$$

$$\Rightarrow Q_{\text{ext}} = Q_{\text{sca}} + Q_{\text{abs}}. \quad (2.15)$$

Für eine umfassende Beschreibung des Lichtes ist es zusätzlich nötig, sowohl die Phase als auch die Polarisation des Lichtes zu berücksichtigen. Die Polarisation des Lichtes kann über die Stokes Parameter (I, Q, U, V) beschrieben werden. Das elektrische Feld \mathbf{E} , das sich aus dem homogenen/angelegten elektrischen Feld \mathbf{E}_0 und dem elektrischen Feld des Partikels zusammensetzt, kann geschrieben werden als

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \text{Re}(E_1 \hat{\mathbf{e}}_1 + E_r \hat{\mathbf{e}}_r), & \text{mit} & & (2.16) \\ E_1 &= a_1 e^{-i\epsilon_1} e^{-ikz+i\omega t}, \\ E_r &= a_r e^{-i\epsilon_2} e^{-ikz+i\omega t}, \end{aligned}$$

wobei E_1 den parallelen (l) und E_r den senkrechten (r) Anteil am elektrischen Feld darstellen.² a_1 und a_r entsprechen den jeweiligen Amplituden.

²Die Notationen wurden von VAN DE HULST übernommen [48], der sich wiederum an CHANDRASEKHAR orientiert [49].

Dann sind die Stokes Parameter in der Weise definiert, dass

$$I := E_l E_l^* + E_r E_r^* \quad (2.17)$$

$$Q := E_l E_l^* - E_r E_r^* \quad (2.18)$$

$$U := E_l E_r^* + E_r E_l^* \quad (2.19)$$

$$V := i(E_l E_r^* - E_r E_l^*). \quad (2.20)$$

Damit erweitert sich $F(\vartheta, \varphi)$ im allgemeinen Fall auf eine Matrix F , so dass gilt:

$$(I, Q, U, V)^\dagger = \frac{1}{\kappa^2 r^2} F \cdot (I_0, Q_0, U_0, V_0)^\dagger. \quad (2.21)$$

Für die Intensität I ergibt sich daraus, dass

$$I = \frac{1}{\kappa^2 r^2} (F_{11} I_0 + F_{12} Q_0 + F_{13} U_0 + F_{14} V_0). \quad (2.22)$$

In dieser Arbeit wird näherungsweise unpolarisiertes Licht verwendet, womit

$$Q_0 = U_0 = V_0 = 0,$$

und somit Gleichung 2.9 weiterhin angewandt werden kann. Unter der Voraussetzung, dass das Medium optisch dünn ist, das heißt, die Partikel streuen nur das eingestrahlte Licht und es treten keine Doppel- und Mehrfachstreuungen auf, kann Gleichung 2.9 von einem auf viele Partikel erweitert werden, so dass, wenn für jedes Partikel i gilt

$$I_i = \frac{I_0 F_i(\vartheta, \varphi)}{\kappa^2 r^2}, \quad (2.23)$$

insgesamt folgt,

$$I = \sum_i \frac{I_0 F_i(\vartheta, \varphi)}{\kappa^2 r^2}. \quad (2.24)$$

Gleichung 2.24 beschreibt die Intensität in einem Punkt (r, ϑ, φ) mit der Entfernung r vom Ursprung aus. Nach Gleichung 2.2 ist dort neben der Streuung insbesondere auch die Absorption des Lichtes mit einbezogen. Die weiteren Betrachtungen seien zunächst auf die Streuintensität I_{sca} be-

³ † sei das transponierte eines Vektors bzw. einer Matrix.

2. Grundlagen

schränkt. Es sei $S(\vartheta, \varphi)$ die komplexe Amplitudenfunktion, die die gestreute Welle beschreibt. Unter Berücksichtigung von Gleichung 2.21 ist S wie F als Matrix zu betrachten. Es gilt für die Komponenten des elektrischen Feldes E (Gl. 2.16), dass

$$\begin{pmatrix} E_1 \\ E_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \cdot \frac{e^{-ir\kappa}}{ir\kappa} \begin{pmatrix} E_{1,0} \\ E_{r,0} \end{pmatrix}. \quad (2.25)$$

Über die Gleichungen 2.17 und 2.25 kann die Intensität bestimmt werden. Für natürliches unpolarisiertes Licht und sphärische Partikel gilt

$$S_3 = S_4 = 0,$$

und $S_1(\vartheta)$ und $S_2(\vartheta)$ sind nur von ϑ abhängig. Es gilt dann für die Intensität in alle Richtungen ($\vartheta \neq 0$), dass

$$I_{\text{sca}} = \frac{|S_1(\vartheta)|^2 + |S_2(\vartheta)|^2}{2\kappa^2 r^2} I_0. \quad (2.26)$$

Es wird später gezeigt, dass Gleichung 2.26 auch für $\vartheta = 0$ gilt und die detektierte Intensität für nicht absorbierende Partikel angibt. Für die Ausbreitungsrichtung ($\vartheta = 0$) kann der Extinktionsquerschnitt nach den Fresnelschen Formeln berechnet werden als

$$C_{\text{ext}} = \frac{4\pi}{\kappa} \text{Re}(S(0)), \quad (2.27)$$

wobei

$$S(0) = S_1(0) = S_2(0).$$

Daraus folgt nach der Definition 2.12 direkt

$$Q_{\text{ext}} = \frac{16}{\kappa^2 d_p^2} \text{Re}(S(0)). \quad (2.28)$$

2.1.2 Streueffekte in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers

Nachdem die grundlegenden Beziehungen grob nachgezeichnet wurden, sollen im Folgenden die unterschiedlichen Fälle vorliegender Streuung näher betrachtet werden. Wie bereits angemerkt, muss für die in dieser Arbeit untersuchten Flüssigkeitsexpansionen zwischen drei Fällen unterschieden werden.

Zunächst sei der Partikeldurchmesser d_P sehr viel kleiner als die einestrahlte Wellenlänge λ . Dieser Fall ist als Rayleighstreuung bekannt und kann folgendermaßen zusammengefasst werden [23–26, 48]. Zusätzlich zu der Voraussetzung, dass $d_P \ll \lambda/2\pi$, soll die Wellenlänge auch im Partikel größer sein als das Partikel, also

$$d_P \cdot |m| \ll \frac{\lambda}{2\pi}.$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit seien das elektrische und das magnetische Feld entlang der Hauptachsen des betrachteten Partikels orientiert, ihre Verhältnissfaktoren sind dann L_e und L_m .⁴ Damit lassen sich die elektrische α_e und die magnetische Polarisierbarkeit α_m bezüglich eines gegebenen Volumens V definieren als

$$\alpha_e = \frac{V}{4\pi L_e},$$

$$\alpha_m = \frac{V}{4\pi(L_m - 1)}.$$

Analog zu Gleichung 2.16 lassen sich die elektrischen E_e/E_m und magnetischen Felder H_e/H_m der entsprechenden Dipole in ihre Anteile auf ϑ und φ aufteilen,⁵ woraus mit Gleichung 2.25 folgt,

$$E_{\parallel} = E_{\vartheta} = \frac{E_0 \kappa^2}{r} e^{-ir\kappa} (\alpha_e \cos \vartheta + \alpha_m) \cos \varphi,$$

$$-E_r = E_{\varphi} = -\frac{E_0 \kappa^2}{r} e^{-ir\kappa} (\alpha_e + \alpha_m \cos \vartheta) \sin \varphi.$$

⁴Dies ist insbesondere für sphärische Partikel mit $L_e = L_m = 1/3$ gültig.

⁵Es ist in diesem Fall $E_e = H_e$ und $E_m = H_m$.

2. Grundlagen

Einsetzen in Gleichung 2.17 ergibt für die Streuintensität

$$I_{\text{sca}} = \frac{I_0 \kappa^4}{r^2} (\alpha_e^2 (1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) + \alpha_m^2 (1 - \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi) + 2\alpha_e \alpha_m \cos \vartheta). \quad (2.29)$$

Der Streuquerschnitt errechnet sich dann analog zu Gleichung 2.10 als

$$C_{\text{sca}} = \frac{8\pi\kappa^4}{3} (\alpha_e^2 + \alpha_m^2).$$

Dadurch lässt sich die Streueffizienz Q_{sca} wieder für den einfachsten Fall von sphärischen Partikeln nach Gleichung 2.13 berechnen als

$$Q_{\text{sca}} = \frac{32\kappa^4}{3d_{\text{P}}^2} (\alpha_e^2 + \alpha_m^2). \quad (2.30)$$

Da die Streuintensität für kleine Partikeldurchmesser d_{P} mit der vierten Potenz von λ steigt, reduziert sich nach Gleichung 2.2 die Intensität I ebenfalls mit der vierten Potenz der Wellenlänge. Das bedeutet, je kleiner die Wellenlänge des einfallenden Lichtes, beziehungsweise je größer die Wellenzahl κ , ist, desto kleiner ist die Intensität (Gl. 2.2 und Gl. 2.29).

Im anderen Grenzfall, wenn der Partikeldurchmesser d_{P} sehr viel größer als die Wellenlänge λ ist, kann davon ausgegangen werden, dass zum Einen mehrere Lichtwellen mit eigenem Lichtweg auf das Partikel treffen und zum Anderen das komplette Licht mit dem Partikel in irgendeiner Weise — Brechung, Streuung, Reflexion oder Absorption — wechselwirkt. Für sphärische Partikel (Gl. 2.26) können $S_1(\vartheta)$ und $S_2(\vartheta)$ dann über Bessel Funktionen erster Ordnung J_1 beschrieben werden. Es ist:

$$S_1(\vartheta) = S_2(\vartheta) = \frac{\kappa d_{\text{P}} J_1\left(\frac{\kappa d_{\text{P}}}{2} \sin(\vartheta)\right)}{2 \sin(\vartheta)}.$$

Dann ergibt sich die Streuintensität I_{sca} nach Gleichung 2.26

$$\begin{aligned}
 I_{\text{sca}} &= \frac{|S_1|^2 + |S_2|^2}{2\kappa^2 r^2} I_0 \\
 &= \frac{\left| \frac{\kappa^2 d_P^2 2 J_1\left(\frac{\kappa d_P}{2} \sin(\vartheta)\right)}{4\kappa d_P \sin(\vartheta)} \right|^2}{2\kappa^2 r^2} I_0 \\
 &= \frac{d_P^2 \left| J_1\left(\frac{\kappa d_P}{2} \sin(\vartheta)\right) \right|^2}{4|\sin(\vartheta)|^2 r^2} I_0 \\
 &= \frac{d_P^2}{4r^2 |\sin(\vartheta)|^2} I_0 \left| J_1\left(\frac{\kappa d_P}{2} \sin(\vartheta)\right) \right|^2.
 \end{aligned}$$

Für den Grenzfall eines Detektors $(r, 0, 0)$ gilt, dass

$$\frac{J_1\left(\frac{\kappa d_P}{2} \sin(\vartheta)\right)}{\frac{\kappa d_P}{2} \sin(\vartheta)} \stackrel{\frac{\kappa d_P}{2} \sin \vartheta = 0}{=} \frac{1}{2}. \quad (2.31)$$

$$\Rightarrow I = \frac{d_P^2}{16r^2} I_0 \quad (2.32)$$

$$\stackrel{r \gg d_P}{\approx} 0. \quad (2.33)$$

Der Extinktionsquerschnitt C_{ext} ist gerade $2G$, mit dem geometrischen Querschnitt $G (=d_P^2\pi/4)$. Dies folgt aus der Überlegung, dass, wie oben angedeutet, zum Einen die gesamte auf das Partikel treffende Strahlung absorbiert oder gestreut wird und somit den kompletten geometrischen Querschnitt G einnimmt und zum Anderen aus dem Babinetschen Prinzip, was besagt, dass aus der Brechung an der Oberfläche auch Lichtwellen, die sich eigentlich am Partikel vorbeibewegen müssten, beeinflusst werden und somit ein weiterer geometrischer Querschnitt G hinzuaddiert werden muss. Dadurch ergeben sich für den Extinktionsquerschnitt $2G$, wodurch die Extinktionseffizienz $Q_{\text{ext}} = 2$ annimmt [47, 48]. Somit wird das komplette einfallende Licht, das auf das Partikel trifft, unabhängig von λ ausgelöscht.

Nachdem sowohl sehr kleine als auch sehr große Partikel in Bezug auf die eingestrahlte Wellenlänge betrachtet wurden, sollen nun Partikel in der Größenordnung der eingestrahnten Wellenlänge mit Hilfe der alle Grö-

2. Grundlagen

Benbereiche überspannenden Mie-Theorie untersucht werden. MIE hat die Theorie durch Untersuchungen an Gold-Kolloidlösungen unterschiedlicher Konzentrationen entwickelt [22]. Für die folgenden Betrachtungen müssen noch einige Randbedingungen an die Maxwell'schen Gleichungen (Gl. 2.3-2.6) gestellt werden. Unter der Annahme, dass es eine eindeutige Grenze zwischen Partikel (1) und umgebendem Medium (2) gibt, folgt,

$$\mathbf{k} \cdot (m_2^2 \mathbf{E}_2 - m_1^2 \mathbf{E}_1) = 0, \quad (2.34)$$

$$\mathbf{k} \cdot (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) = 0, \quad (2.35)$$

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) = 0, \quad (2.36)$$

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) = 0. \quad (2.37)$$

Zusätzlich sollen die Betrachtungen auf Partikel beschränkt werden, die keine sich ändernden Oberflächenladungen besitzen. Gleichung 2.34 kann dann in folgender Form

$$\mathbf{k} \cdot (\epsilon_2 \mathbf{E}_2 - \epsilon_1 \mathbf{E}_1) = 4\pi\delta$$

formuliert werden, wobei δ die Oberflächenladungsdichte ist.

Für die eingestrahelte Welle gilt dann:

$$\mathbf{E}_0 = \hat{e}_x e^{ikz+i\omega t}, \quad (2.38)$$

$$\mathbf{H}_0 = \hat{e}_y e^{ikz+i\omega t}. \quad (2.39)$$

Es sind \hat{e}_x und \hat{e}_y die Einheitsvektoren in x - beziehungsweise y -Richtung. Alternativ ist es möglich die einfallende Welle über

$$u_0 = e^{i\omega t} \cos\varphi \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^{(1)}(\cos\vartheta) j_n(\kappa r), \quad (2.40)$$

$$v_0 = e^{i\omega t} \sin\varphi \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^{(1)}(\cos\vartheta) j_n(\kappa r), \quad (2.41)$$

mit den Legendre-Polynomen $P_n^{(1)}$ und den sphärischen Besselfunktionen j_n , die aus den Besselfunktionen erster Art $J_{n+1/2}$ entstehen, zu beschrei-

ben. Die gestreute Welle ist analog

$$u_{\text{sca}} = e^{i\omega t} \cos \varphi \sum_{n=1}^{\infty} -a_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^{(1)}(\cos \vartheta) h_n^{(2)}(\kappa r), \quad (2.42)$$

$$v_{\text{sca}} = e^{i\omega t} \sin \varphi \sum_{n=1}^{\infty} -b_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^{(1)}(\cos \vartheta) h_n^{(2)}(\kappa r), \quad (2.43)$$

mit den sphärischen Besselfunktionen zweiter Art $h_n^{(2)}$, die wiederum aus den Besselfunktionen zweiter Art $H_{n+1/2}^{(2)}$ abgeleitet sind, gegeben. Dies ist insbesondere deshalb sinnvoll, da $h_n^{(2)}$ für große Entfernungen r vom Partikel sich asymptotisch

$$h_n^{(2)} \underset{r \rightarrow \infty}{\propto} \frac{i^{n+1}}{\kappa r} e^{-i\kappa r}$$

annähert. Es bleibt die Koeffizienten a_n und b_n zu definieren. Sie sind durch die Randbedingungen in folgender Weise gegeben:

$$a_n = \frac{j_n' \left(\frac{m\kappa d_{\text{P}}}{2} \right) j_n \left(\frac{\kappa d_{\text{P}}}{2} \right) - m j_n' \left(\frac{m\kappa d_{\text{P}}}{2} \right) j_n \left(\frac{\kappa d_{\text{P}}}{2} \right)}{j_n' \left(\frac{m\kappa d_{\text{P}}}{2} \right) h_n^{(2)} \left(\frac{\kappa d_{\text{P}}}{2} \right) - m j_n \left(\frac{m\kappa d_{\text{P}}}{2} \right) h_n^{(3)} \left(\frac{\kappa d_{\text{P}}}{2} \right)},$$

$$b_n = \frac{m j_n' \left(\frac{m\kappa d_{\text{P}}}{2} \right) j_n \left(\frac{\kappa d_{\text{P}}}{2} \right) - j_n \left(\frac{m\kappa d_{\text{P}}}{2} \right) j_n' \left(\frac{\kappa d_{\text{P}}}{2} \right)}{m j_n' \left(\frac{m\kappa d_{\text{P}}}{2} \right) h_n^{(2)} \left(\frac{\kappa d_{\text{P}}}{2} \right) - j_n \left(\frac{m\kappa d_{\text{P}}}{2} \right) h_n^{(3)} \left(\frac{\kappa d_{\text{P}}}{2} \right)}.$$

Mit

$$\pi_n(\cos \vartheta) = \frac{P_n^{(1)}(\cos \vartheta)}{\sin \vartheta},$$

$$\tau_n(\cos \vartheta) = \frac{d}{d\vartheta} P_n^{(1)}(\cos \vartheta),$$

können aus u_{sca} und v_{sca} die Feldkomponenten

$$E_{\parallel} = E_{\vartheta} = H_{\varphi} = -\frac{i}{\kappa r} e^{-i\kappa r + i\omega t} \cos \varphi \cdot S_2(\vartheta), \quad (2.44)$$

$$E_{\perp} = -E_{\varphi} = H_{\vartheta} = -\frac{i}{\kappa r} e^{-i\kappa r + i\omega t} \sin \varphi \cdot S_1(\vartheta), \quad (2.45)$$

2. Grundlagen

gewonnen werden, wobei

$$S_1(\vartheta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n(\cos \vartheta) + b_n \tau_n(\cos \vartheta)), \quad (2.46)$$

$$S_2(\vartheta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (b_n \pi_n(\cos \vartheta) + a_n \tau_n(\cos \vartheta)), \quad (2.47)$$

$$(2.48)$$

sind. Diese können in Gleichung 2.26 eingesetzt werden, um die Intensität zu bestimmen. Für den Extinktionsquerschnitt C_{ext} und die Extinktionseffizienz Q_{ext} kann dann gefolgert werden, dass im Punkt $(r, 0, 0)$ gilt

$$\begin{aligned} \pi_n(1) &= \tau_n(1) \\ &= \frac{1}{2}n(n+1), \\ S_1(0) &= S_2(0) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(a_n + b_n). \\ \Rightarrow C_{\text{ext}} &= \frac{2\pi}{\kappa^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n), \\ Q_{\text{ext}} &= \frac{8}{\kappa^2 d_p^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n). \end{aligned}$$

An dieser Stelle sei darauf verzichtet nachzuweisen, dass die oben beschriebenen Grenzfälle für sowohl sehr kleine als auch sehr große Partikel ebenfalls durch die Mie-Theorie erfasst sind und es sei auf die Originalarbeit von MIE und Lehrbücher zur Streuung verwiesen [22, 47, 48].

2.2 Flüssigkeitsstrahlen und ihr Zerfall

Die ersten Flüssigkeitsstrahlen (liquid jets) finden bei MARIOTTE Erwähnung, dem auffiel, dass ein Wasserstrahl, der aus einem Behälter mit einem Loch im Boden austritt, in einiger Entfernung in einzelne Partikel zerfällt (flashing) [1, 8, 50]. Allerdings schrieb er ebenso wie DE LAPLACE und YOUNG diesen Effekt der Gravitation zu [1, 8, 51, 52] und erst PLATEAU hat den Zusammenhang zur Oberfläche und der Oberflächenspannung ent-

2.2. Flüssigkeitsstrahlen und ihr Zerfall

deckt und formuliert [1,8,53]. Auch RAYLEIGH hat sich mit dem Zerfall von Flüssigkeitsstrahlen in Partikel beschäftigt [2–5]. Neben Anderen hat RAYLEIGH den Einfluss von akustischen Störungen bestimmter Wellenlängen auf den Zerfall des Flüssigkeitsstrahles untersucht.

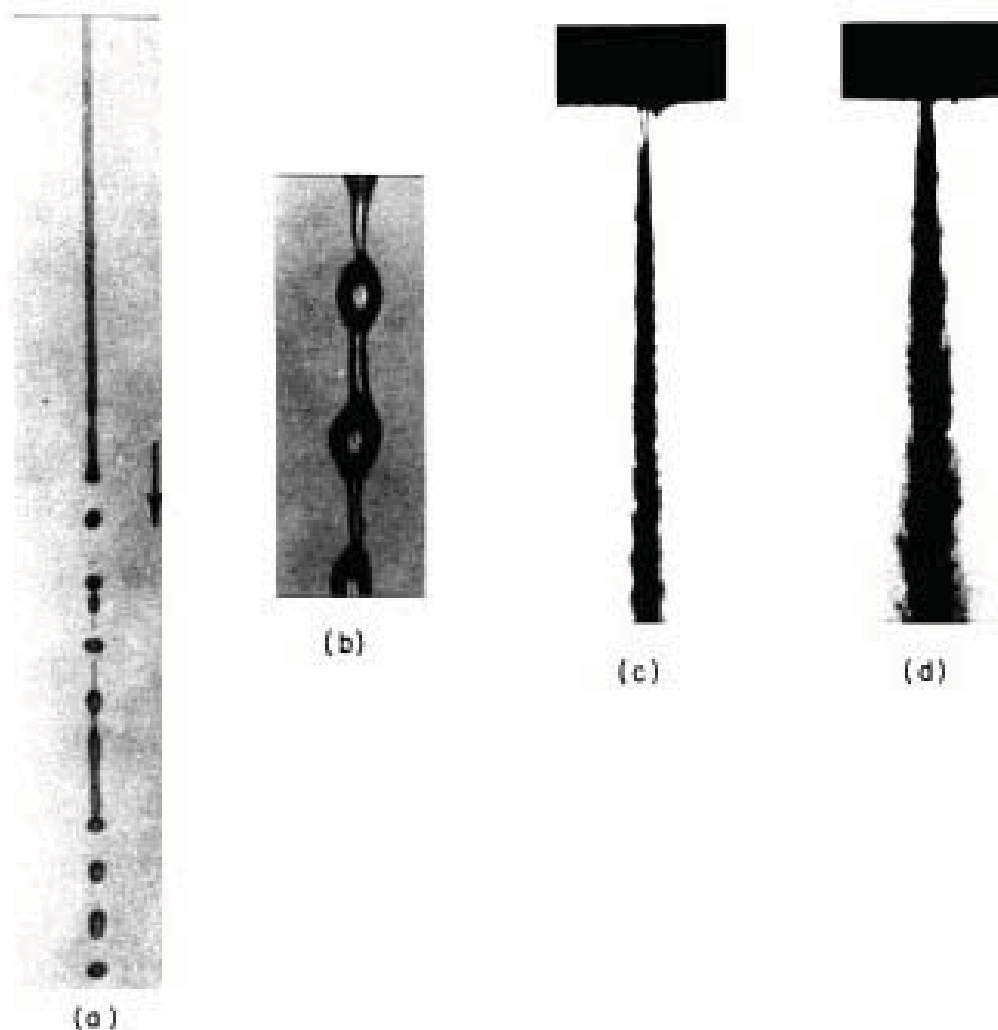


Abbildung 2.1.: Entnommen aus [10].

Allgemein wird zwischen vier unterschiedlichen Zerfallsarten unterschieden [10, 54].⁶ Abbildung 2.1 zeigt die unterschiedlichen Zerfallsarten, wie sie bei LIN dargestellt sind [10]. Die erste Art ist das Zertropfen (Rayleigh

⁶Das Abtropfen, wie DA VINCI es untersucht hat, wird hier nicht als Zerfallsart betrachtet, da ihm kein Flüssigkeitsstrahl vorangeht.

2. Grundlagen

breakup), bei dem ein kontinuierlicher Strahl in einiger Entfernung vom Austrittspunkt, der Düse, in einzelne Partikel zerfällt (Abb. 2.1a). Die dabei entstehenden Partikel sind größer als der Düsendurchmesser d_n [10]. Als zweite und dritte Zerfallsarten sind windinduzierte Aufbrüche (First and second wind-induced regime) zu nennen, bei denen der Flüssigkeitsstrahl früher seine Integrität verliert und näher an der Düse zerfällt. Der Partikeldurchmesser d_P wird in gleicher Weise kleiner und beim zweiten windinduzierten Aufbruch ist er bereits kleiner als d_n (Abb. 2.1b,c). Beide Zerfallsarten werden in der deutschsprachigen Literatur als Zerwellen bezeichnet [7, 54]. Die vierte Zerfallsart wird als Zerstäuben (atomization) bezeichnet (Abb. 2.1d). Der Flüssigkeitsstrahl zerfällt direkt hinter dem Düsenausgang, daher werden solche Flüssigkeitsstrahlen auch als Spray bezeichnet. Die entstehenden Partikel sind kleiner als der Düsendurchmesser. Zur Charakterisierung aller vier Zerfallsarten sind drei Kennzahlen zu nennen. Zum Einen die Weberzahl We , die gegeben ist nach

$$We := \frac{\rho \cdot d_j \cdot v_0^2}{2\sigma}, \quad (2.49)$$

mit der Dichte der Flüssigkeit ρ , dem Durchmesser des intakten Flüssigkeitsstrahles d_j , der Austrittsgeschwindigkeit v_0 und der Oberflächenspannung σ [1, 6, 8]. Die Weberzahl kann sowohl als Verhältnis zwischen Trägheit und Oberflächenspannung [54] als auch als Verhältnis der kinetischen Energie und der Oberflächenenergie eines Partikels verstanden werden [1]. Zum Anderen ist die Reynoldszahl Re von einiger Wichtigkeit, auch wenn sie problematisch ist, in der Hinsicht, dass bei hoch viskosen Flüssigkeiten die Geschwindigkeit nicht allein von der Oberflächenspannung σ und dem Durchmesser d_j sondern eben auch von der Viskosität η abhängt [8]. Sie ist gegeben als

$$Re := \frac{\rho \cdot d_j \cdot v_0}{2\eta}. \quad (2.50)$$

Etwas aussagekräftiger als Re ist die Ohnesorgezahl Oh ,

$$Oh := \frac{2\eta}{\sqrt{\sigma \cdot \rho \cdot d_j}} = \frac{\sqrt{We}}{Re}. \quad (2.51)$$

Wird Oh gegen Re bei festem We aufgetragen, können die unterschiedlichen Zerfallsbereiche voneinander abgetrennt werden (Abb. 2.2). Jedoch sind die markierten scharfen Übergänge umstritten und es gibt unterschiedliche Angaben für die Übergänge [10, 54–56].

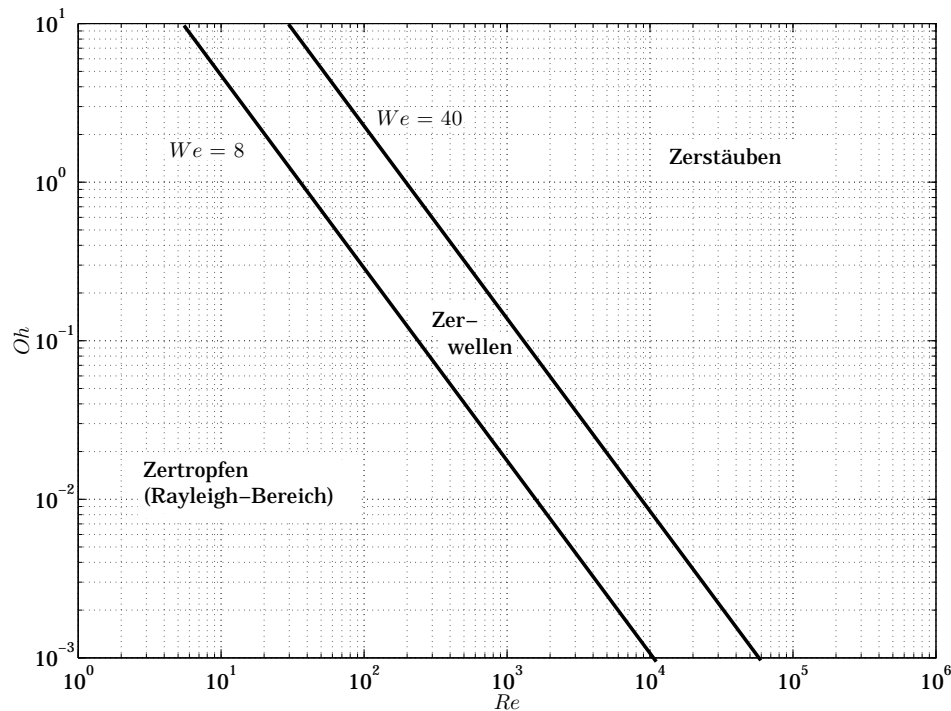


Abbildung 2.2.: Erstellt nach [7]. Die Trenngeraden stehen für Weberzahlen $We = 8$ und $We = 40$, die den jeweiligen Übergang markieren.

Mit diesen drei Kennzahlen ist es möglich die Flüssigkeitsstrahlen zu charakterisieren, allerdings werden sie im weiteren Verlauf der Arbeit nicht berücksichtigt. Dies liegt daran, dass zum Einen ohnehin nur zerstäubte Flüssigkeitsstrahlen untersucht werden und zum Anderen die Messbedingungen über die Stagnationstemperatur θ_0 , den Stagnationsdruck p_0 und den Düsendurchmesser d_n direkt variiert werden können und somit weniger fehlerbehaftet sind als die von ihnen abhängigen Größen ρ , σ , v_0 und η . Außerdem wird der Dampfdruck als wichtige Triebkraft für die Zerstäubung in der vorliegenden Arbeit nicht direkt durch die drei Kennzahlen beschrieben. Im Folgenden soll beschrieben werden, wie θ_0 , p_0 und d_n die

2. Grundlagen

Bildung von Partikeln in einem zerstäubten Flüssigkeitsstrahl oder Spray beeinflussen.

Wie bereits bei der Unterscheidung der einzelnen Zerfallsarten erwähnt wurde, ist ein wichtiger Parameter der Durchmesser der Düsenöffnung d_n . Es ist leicht einsehbar, dass bei gleicher Stagnationstemperatur θ_0 und gleichem Stagnationsdruck p_0 der Partikeldurchmesser d_P mit größerem d_n auch größer wird. Für eine isentrope Expansion ist die mittlere Anzahl der Moleküle \bar{N} pro Partikel gegeben durch

$$\bar{N} = \frac{80\pi \cdot \sigma}{3 \cdot m} \left(\frac{d_n}{v_s} \right)^2, \quad (2.52)$$

wobei m die Masse des Moleküls und v_s die Schallgeschwindigkeit ist [11]. Damit hängt die Anzahl der Moleküle pro Partikel und somit auch der Partikeldurchmesser d_P quadratisch vom Düsendurchmesser d_n ab. Im Rückblick auf den vorigen Abschnitt 2.1 bedeutet das, dass für die untersuchten Wellenlängenbereiche 2–4 μm und 7–15 μm die Partikel möglichst klein sein sollten, um störende Mie-Streuung zu minimieren, und somit auch der Düsendurchmesser d_n in der Größenordnung weniger Mikrometer liegen sollte. Dieser Befund wird im weiteren Verlauf der Arbeit wieder aufgegriffen (Kap. 3 und Kap. 7), wenn auch ohne Gleichung 2.52 explizit zu verwenden, da dort die Oberflächenspannung σ eingeht, die, wie bereits ausgeführt, nicht berücksichtigt werden soll. Sie ist jedoch sowohl für TBA als auch für n -Pentan für hinreichend viele Temperaturen aus der Literatur bekannt [57, 58].

Der Stagnationsdruck p_0 beeinflusst den Zerfall des Flüssigkeitsstrahls in mehrfacher Hinsicht. So wird der Öffnungswinkel des Sprays mit steigendem Druck größer, während die Länge des Flüssigkeitsstrahles kleiner wird. Insbesondere bei tiefen Temperaturen, wo im Spray noch ein intakter Flüssigkeitsstrahl vorhanden ist, wird dieser mit steigendem Druck verkürzt [20, 59].⁷ Die Veränderung der Spraygeometrie hängt unter anderem von der Partikelgeschwindigkeit v ab, die wiederum proportional zum Stagnationsdruck ist. Ist p_0 groß, beziehungsweise die Differenz zwi-

⁷Auch im vorgestellten Experiment können solche Flüssigkeitsstrahlen erzeugt werden, wie Fotos von n -Pentan-Expansionen im folgenden Kapitel zeigen werden (Abb. 3.19).

schen Stagnations- und Hintergrunddruck $p_0 - p_\infty$, sind die Partikel schneller [60,61]. Darüber hinaus scheint der Einfluss des Stagnationsdruckes auf den Partikeldurchmesser d_P nicht signifikant zu sein, obwohl es Indizien gibt, dass mit steigendem Stagnationsdruck auch der Partikeldurchmesser leicht steigt [62–64].

Auch die Stagnationstemperatur θ_0 beeinflusst sowohl den Zerstäubungsprozess des Flüssigkeitsstrahls als auch die Partikeleigenschaften. Aus θ_0 kann zusammen mit der Bläscentemperatur θ_b (bubble-point temperature) der Überhitzungsgrad $\Delta\theta$ (superheat degree) definiert werden

$$\Delta\theta := \theta_0 - \theta_b \quad [20].$$

θ_b kann anschaulich als die Temperatur verstanden werden, bei der bei konstantem Druck die erste Gasblase beobachtet wird und ist für Einstoffsysteme gleich der Siedetemperatur beim vorliegenden Hintergrunddruck. Mit steigendem $\Delta\theta$ wird der Zerstäubungseffekt stärker und der Flüssigkeitsstrahl gleicht mehr einem aufgefächerten Spray [20,65]. Der Übergang vom zweiten windinduzierten Zerfall des Flüssigkeitsstrahles (Abb. 2.1c) hin zum Zerstäuben in ein Spray (Abb. 2.1d) erfolgt ungefähr bei $\Delta\theta = 0$. Die Stagnationstemperatur θ_0 hat darüber hinaus Einfluss auf den Partikeldurchmesser d_P in der Weise, dass die Partikel kleiner werden, je größer θ_0 gewählt wird [20, 62, 64].

Damit sind die grundlegenden Einflüsse der Stagnationstemperatur θ_0 und des Stagnationsdruckes p_0 , sowie des Düsendurchmessers d_n erläutert. Sie werden wieder aufgegriffen, wenn in Kapitel 7 Lösungsansätze zur Streuungsreduzierung diskutiert werden.

3 Experimenteller Aufbau

Für diese Arbeit wurde eine existierende Apparatur zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung von nah- und überkritischen Lösungsmitteln in Überschallexpansionen (engl. Rapid Expansion of Supercritical Solutions — RESS), die mehrere Jahre ruhte, wieder aufgebaut und für neue Anwendungsgebiete modifiziert [16,17,27]. Die jeweils zu untersuchende Substanz wird in einem Reservoir komprimiert und erhitzt, bevor sie dann aus dem Reservoir über ein pneumatisches Ventil und eine Lochdüse expandiert. Eine schematische Zeichnung ist in Abbildung 3.1 gezeigt und soll zur groben Orientierung für die folgenden Ausführungen dienen.

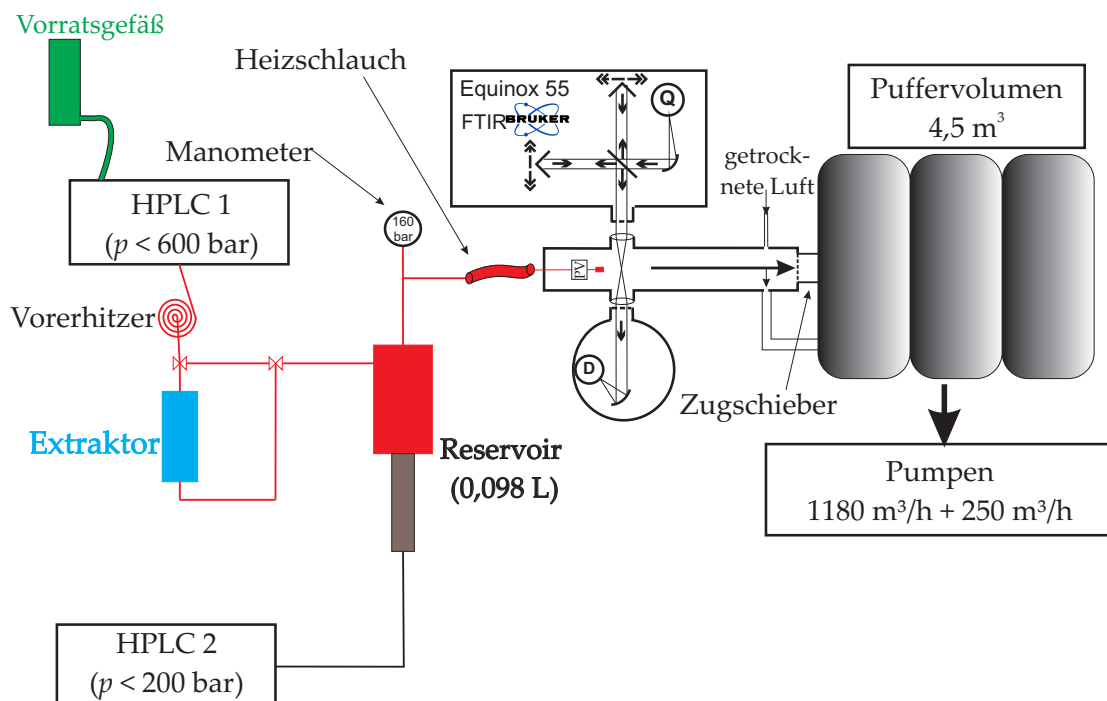


Abbildung 3.1.: Schematische Zeichnung der Apparatur.

3.1 Apparativer Aufbau

3.1.1 Substanzkomprimierung

Die Substanz wird in ein 1 L Vorratsgefäß aus Glas gefüllt, das unten eine seitliche Öffnung besitzt. Mit einer Füllung des Vorratsbehälters kann bis zu zwei Wochen gemessen werden. Über die Öffnung ist das Vorratsgefäß durch einen Teflonschlauch mit 10 mm Durchmesser mit einem Hochdruckflüssigkeitskompressor (Abb. 3.2), der nach dem Vorbild der High Pressure Liquid Chromatography (HPLC) entwickelt wurde, verbunden (HPLC 1). Er wurde von der hauseigenen Werkstatt sowohl entwickelt als auch gebaut. HPLC 1 bewegt über Druckluft und Mikrokapillaren einen Doppelkolben, der in zwei Kammern je abwechselnd die Flüssigkeit verdichtet, er wurde bereits in der Vorgängerapparatur eingesetzt [27].

Der Kompressor hat ein Umsetzungsverhältnis von 1:100 und wird mit der vorhandenen Hausdruckluftanlage betrieben, die bis zu 10 bar bereitstellt, so dass theoretisch bis zu 1000 bar erreicht werden können. Da die untersuchten Lösungsmittel deutlich kleinere kritische Drücke aufweisen, wird eine solch massive Umsetzung allerdings nicht benötigt. Für diese Arbeit war eine Kompression auf 100 bar ausreichend.

Für leicht flüchtige Substanzen oder bei Umgebungstemperatur feste Substanzen wie *tert*-Butylalkohol sind beide Kompressionskammern mit einem Mantel umgeben, in den mit Hilfe eines Kryostaten entweder Kühl- oder Wärmemittel geleitet werden kann. So ist es theoretisch auch möglich, CO₂ zu verflüssigen und zu komprimieren, wie das bereits mit der Vorgängerapparatur durchgeführt wurde [16, 17]. Bei TBA war es zum Teil notwendig zusätzlich mit Hilfe eines Heißluftgebläses den gesamten Kompressor zu erwärmen, damit die Substanz nicht an einer Stelle wieder erstarrt und die Kapillaren blockiert.

Anschließend wird die Substanz über eine SITEC-Hochdruckkapillare mit 1,6 mm Durchmesser in einen Vorerhitzer geführt. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass in ihm die Hochdruckkapillare spiralförmig weiterläuft und mit einem Edelstahlblock umfasst ist, der wiederum mit einer Spirale eines THERMOCOAX-Heizdrahtes umwickelt ist. Dieser Heizdraht hat eine

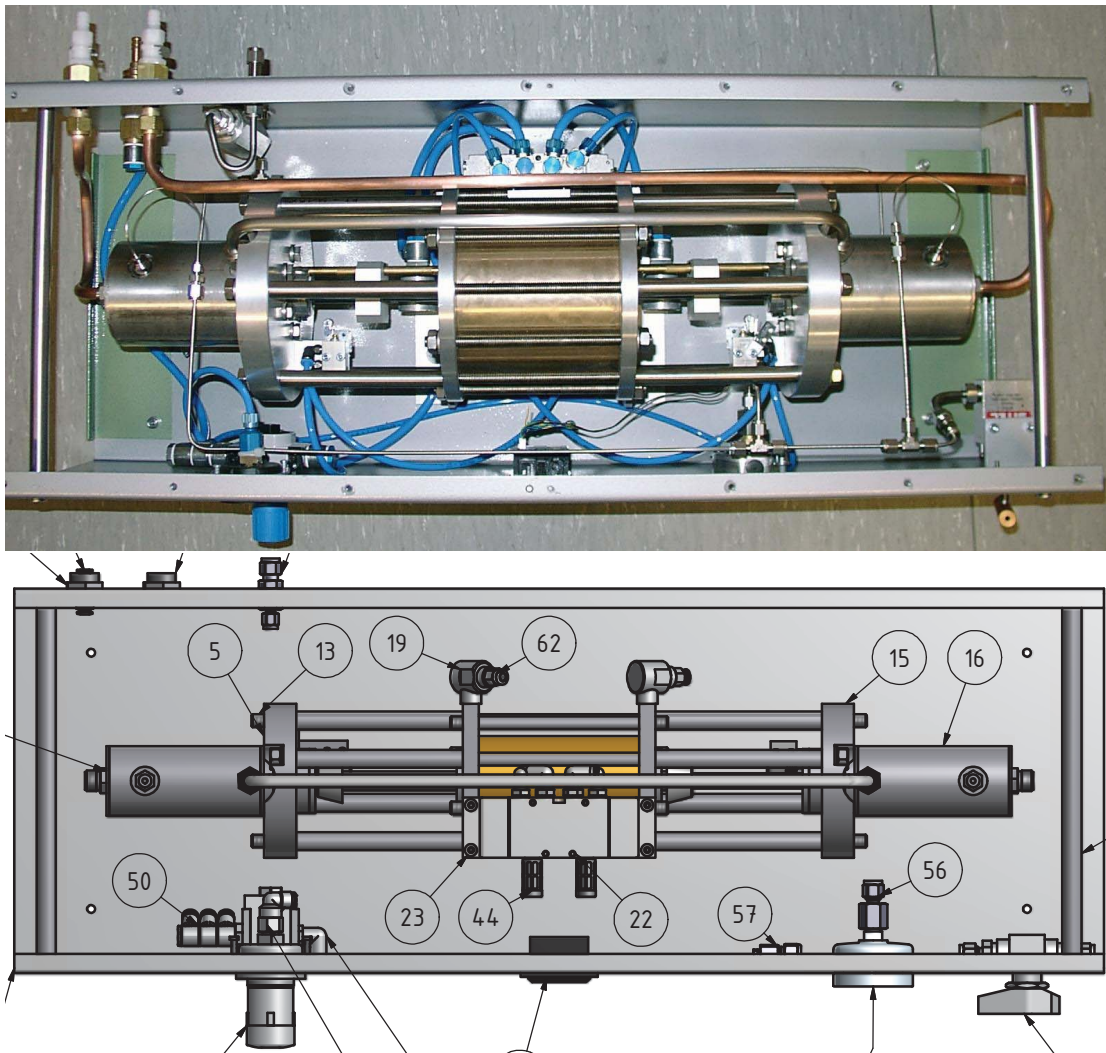


Abbildung 3.2.: HPLC-Pumpe: Foto (oben) und Konstruktionszeichnung (unten), angefertigt von Hr. V. Meyer und Hr. R. Hildebrandt.
Links oben ist der Einfüllstutzen für die Substanz. An der rechten Seite verlässt die Substanz den Kompressor.
Anm.: Die Pfeile und Nummerierungen beziehen sich auf eine nicht abgebildete Materialliste.

Leistung von 2300 W und wird wie alle anderen beheizbaren Teile über einen EURO THERM-Heizregler gesteuert. Dieser Teil der Apparatur dient, wie der Name schon andeutet, nur dazu, die Substanz auf ihrem Weg in das Reservoir vorzuheizen, damit später im Reservoir keine großen Temperaturdifferenzen entstehen und der Druck nachträglich durch das Aufheizen

3. Experimenteller Aufbau

im Reservoir nicht über die Belastungsgrenzen ansteigt.

Über weitere beheizte Hochdruckkapillaren, die mit Heizkabeln der Firma HORST GMBH mit 300 W Leistung umwickelt sind, wird die Substanz über ein Handventil in das Reservoir überführt. Dieser Teil der Apparatur wurde abgesehen von den Heizreglern komplett von der Vorgängerapparatur übernommen [27].

3.1.2 Das Reservoir

Das Reservoir (Abb. 3.3), welches ebenfalls bereits in der Vorgängerapparatur Verwendung fand [27], besteht aus einem großen Edelstahlblock mit einer Aussparung in der Mitte, die es ermöglicht, das Reservoir mit ungefähr 0,098 L Substanz zu befüllen. Die Einfüllöffnung befindet sich an der Seite des Deckels. Von unten wird das Reservoir über einen Kolben verschlossen, der sich über einen weiteren Kompressor bewegen lässt.

Reservoir und Kolben sind über eine Dichtungspackung gegeneinander abgedichtet, die von oben nach unten aus einem Kupferring, fünf Ringen graphierten Teflons und einem weiteren Kupferring besteht. Der Einsatz von normalem Teflon und Nylon als Dichtungsmaterial führte zu Dichtigkeitsproblemen bei TBA im Bereich von 200 °C. Auch mit graphiertem Teflon sollten Temperaturen oberhalb von 150 °C zurückhaltend eingesetzt werden. Wie bereits erwähnt, wird der Kolben über einen weiteren Kompressor (HPLC 2) bewegt. Dieser wird mit *n*-Heptan betrieben und besitzt ein geringeres Umsetzungsverhältnis als die erste HPLC-Pumpe von ungefähr 1:20, so dass mit ihm in der Spitze 160 bar erreicht werden können. Die Genauigkeit liegt bei ± 5 bar. Durch die Kompression des *n*-Heptans wird der Kolben von unten nach oben gegen die Substanz gedrückt und kann so den gewünschten Druck ohne Nachfüllen aufrecht erhalten. Im Schnitt reicht ein kompletter Kolbenhub für 50–60 Pulse von 120 ms Länge.

Als Heizung dient in diesem Fall wieder ein Heizkabel der Firma HORST GMBH mit 600 W Leistung. Auf Grund der dicken Edelstahlmantelung ist es wichtig, dass das Reservoir frühzeitig vorgeheizt wird, damit auch die Substanz innerhalb des Reservoirs die eingestellte Temperatur besitzt. Für die Temperatur wird ein Fehler von ± 1 K angenommen. Durch die Trägheit

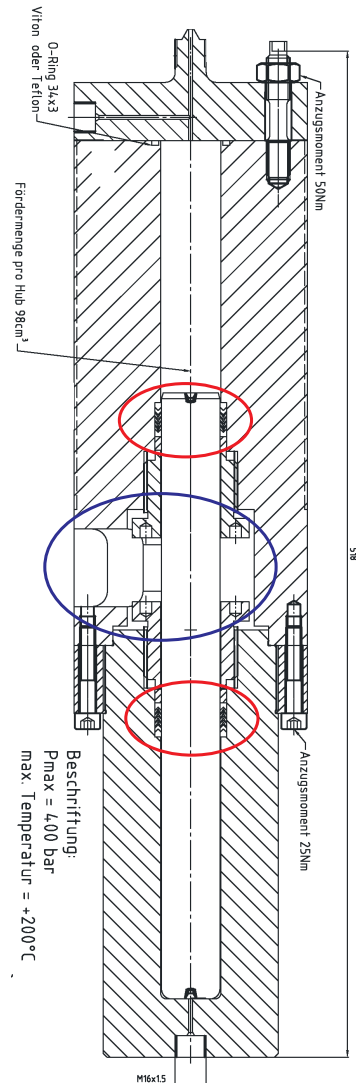


Abbildung 3.3.: Das Reservoir in einer schematischen Konstruktionszeichnung. In rot sind die Dichtungspackungen eingekreist, der blaue Kreis markiert ein Sichtfenster mit Anzugsschrauben für die Dichtungen. Angefertigt von Hr. V. Meyer und Hr. R. Hildebrandt.

des Reservoirs ist bei längeren Messkampagnen eine durchgängige Beheizung auch über Nacht von Vorteil.

3.1.3 Verbindung zum pneumatischen Ventil

Das Reservoir ist über ein Manometer, einen biegsamen Heizschlauch, SITEC-Kapillaren und SWAGELOK-Verschraubungen mit dem pneumatischen Ventil (PV) verbunden.

Das Manometer befindet sich an einem T-Stück aus SITEC-Kapillaren. Es handelt sich um ein Membranmanometer für bis zu 160 bar der Firma WIKA. Die Membran ist der eigentlichen Druckanzeige vorgeschaltet, da sie als Druckmittler zwischen dem Medium und der Druckmessseite dient. Diese Bauweise dient zur genauen Druckmessung bei Flüssigkeiten, insbesondere erwärmten, da so die Messanzeige und das Messmedium von der Substanz abgekoppelt sind und die variable Temperatur kaum Einfluss auf die Druckmessung hat. Das ist wichtig, weil Manometer üblicherweise bei 20 °C justiert und eingestellt werden.

Über das T-Stück wird auf der anderen Seite die Substanz in einen Heizschlauch der Firma HORST GMBH eingeleitet. Dieser kann laut Herstellerangaben Temperaturen von bis zu 250 °C erreichen und dabei dauerhaft 136 bar Substanzdruck aushalten. Der kurzzeitig mögliche Höchstdruck ist für verschiedene Temperaturen in Tabelle 3.1 aufgeführt.

$\theta / ^\circ\text{C}$	20	50	100	150	200	250
p / bar	380	342	277	251	228	209

Tabelle 3.1.: Zulässiger Höchstdruck des Heizschlauches bei unterschiedlichen Temperaturen unterhalb der maximalen Temperatur [66].

Der Heizschlauch besteht aus einem 1,5 m Metallwellschlauch mit einem Innendurchmesser von 4 mm, der mit einem Heizdraht umwickelt ist. Dieser hat eine Heizleistung von 150 W. An den Enden sind Swagelok-kompatible Rohrendstücke zur Verschraubung befestigt.

Vom Ende des Heizschlauches aus führen Swagelok- und SITEC-Kapillaren, die mit Heizbändern von HORST umwickelt sind, zum pneumatischen Ventil (PV). Das letzte Stück liegt bereits auf der Vakuumseite innerhalb der Jetkammer.

Das Ventil ist, wie Abb. 3.4 zeigt, von einem Gehäuse ummantelt, das es auch beim Verschieben der Linearverstellung in Position hält und vor der

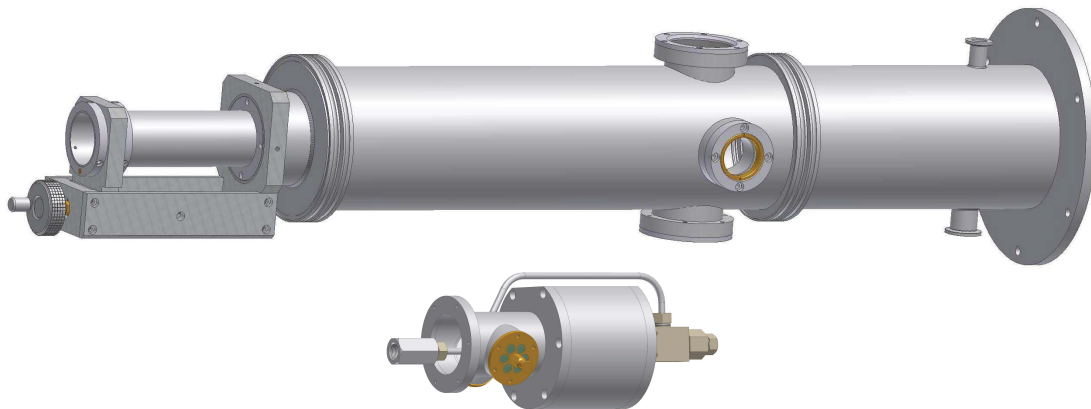


Abbildung 3.4.: Oben: Die Jetkammer mit Fenstern und Linsenhalterungen bis zum Zugschieber.
Unten: Pneumatisches Ventil mit Gehäuse und elektrischen Durchführungen.

Wärmestrahlung der Heizbänder schützt. Außerdem dient das Gehäuse dazu, das zum pneumatischen Öffnen des Ventils benutzte Gas abzuführen und verhindert somit, dass dieses in die Jetkammer eindringt. Das pneumatisch betätigte Ventil der Firma SITEC ist im Ausgangszustand geschlossen (Abb. 3.5). Es öffnet sich erst ab einem Druck von 6 bar und wird durch technischen Stickstoff aus einem Druckgasbehälter über ein Magnetventil angesteuert. Letzteres wird durch ein TTL-Signal des Spektrometers gesteuert, das von einem STANFORD Delay-Generator modifiziert wird. Das pneumatische Ventil ist ebenfalls noch von der Vorgängerapparatur erhalten [27] und ist für Medientemperaturen bis zu 200 °C ausgelegt. Es hat nominell eine Reaktionszeit von 400 ms bis zur vollständigen Öffnung, wird aber bereits ab 50 ms durchlässig. Der Substanzdurchsatz pro Zeiteinheit scheint allerdings kaum von der Öffnungszeit abzuhängen, wie ein Test mit unterschiedlichen Pulslängen zeigt (Abb. 3.6).

Zusammen mit dem Reservoir ergibt sich bis zu diesem Punkt ein Vorratsvolumen von ungefähr 0,125 L. Bei einer Pulslänge von 120 ms und einem Stagnationsdruck von 100 bar werden von der zu untersuchenden Substanz bis zu 2 mL pro Puls verbraucht. Dies erlaubt pro Befüllung des Reservoirs etwa 50–100 Pulse.

3. Experimenteller Aufbau

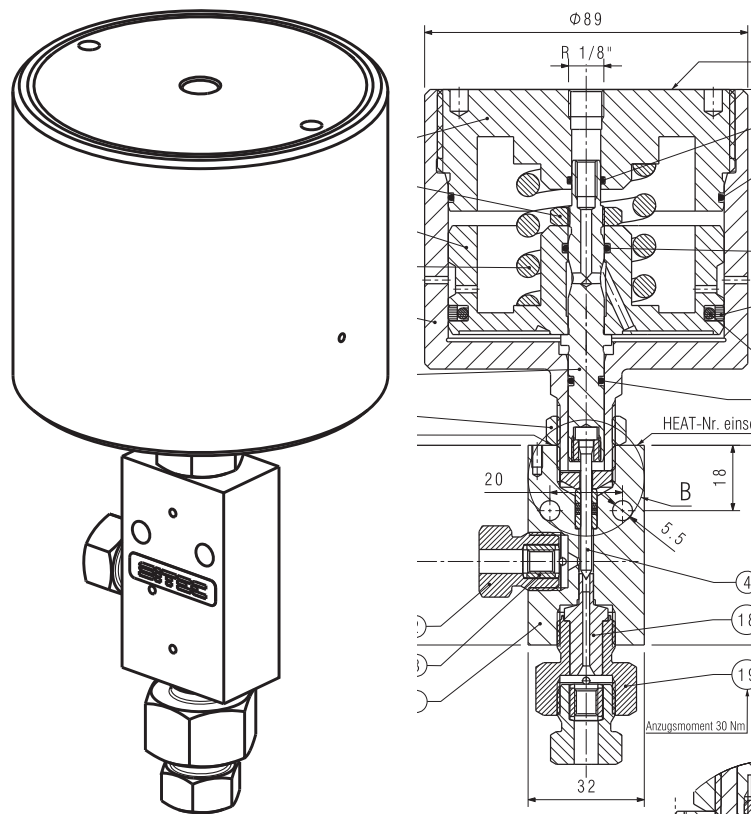


Abbildung 3.5.: Links: Isometrische Ansicht des pneumatischen Ventils.
Rechts: Technische Zeichnung des pneumatischen Ventils.
Entnommen der technischen Zeichnung der Firma SITEC [67].

3.1.4 Die Düse

Am Ventilausgang ist über ein Übergangsstück eine Kupferkappe aufgeschraubt, in die die Düsen eingelegt werden. Zwischen der Öffnungsnadel und der Düse entsteht dadurch ein Totvolumen von ungefähr 0,36 mL, das den Pulsverlauf verschmiert.

Zwei Düsentypen wurden eingesetzt. Zum Einen Lochdüsen der Firma MICROFLUIDS GMBH, die speziell für die Expansion von Flüssigkeiten entwickelt wurden und ebenfalls bereits in der Vorgängerapparatur Anwendung fanden [17, 27]. Diese Düsen sind mit unterschiedlichen Durchmessern d_n ($= 52 \mu\text{m}$, $103 \mu\text{m}$, $153 \mu\text{m}$ und $287 \mu\text{m}$) vorhanden und haben eine Länge von 0,25 mm. Sie sind in 6,25 mm lange Kunststoffhalterungen eingebettet. Eine Düse samt Kupferkappe ist beispielhaft in Abb. 3.7 abgebildet.

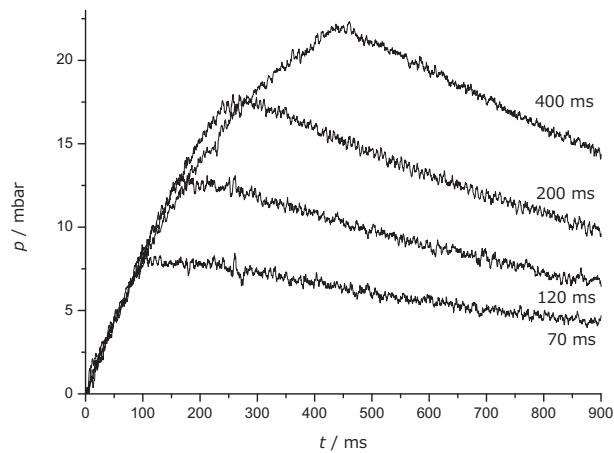


Abbildung 3.6.: Druckverlauf in der Kammer bei verschiedenen Öffnungsdauern des Ventils. Der Druckverlauf wurde bei TBA-Expansionen mit $\theta_0 = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p_0 = 100 \text{ bar}$ durch eine Düse mit $d_n = 150 \text{ }\mu\text{m}$ gemessen.

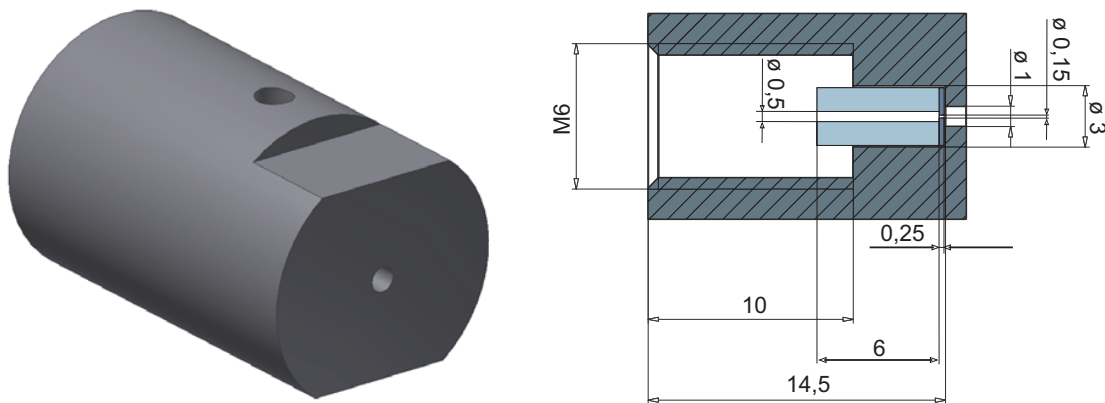


Abbildung 3.7.: MICROFLUIDS-Düse (blau) mit Kupferkappe (schraffiert) der ersten Generation.
Zeichnungen angefertigt von Hr. V. Meyer und Hr. R. Hildebrandt.
Alle Angaben in Millimetern.

Zum Anderen wurden in Zusammenarbeit mit der Mechanik-Werkstatt temperaturbeständige Ganzmetalldüsen entwickelt (Abb. 3.8). Die Kupferkappe wurde mit einer konischen Öffnung versehen. Der Düsenkörper besteht aus Aluminium, in das mittels Senkerosion eines Kupferdrahtes eine $150 \text{ }\mu\text{m}$ oder $200 \text{ }\mu\text{m}$ Bohrung eingebracht wurde. Kleine Düsendurchmesser wären mit Rückblick auf die Ausführungen des vorigen Kapitels wün-

3. Experimenteller Aufbau

schenswert, sind von der Werkstatt aber nicht mit diesem Verfahren herstellbar. Die Mehrzahl der Messungen und alle Spektren wurden mit einer MICROFLUIDS-Düse des Durchmessers $153 \mu\text{m}$ aufgenommen [17]. Lediglich einige Vergleichstests und die Mehrzahl der Expansionsphotographien (Kap. 3.3) wurde mit einer Metaldüse des Durchmessers $d_n = 150 \mu\text{m}$ aufgenommen. Dies ist jeweils explizit vermerkt.

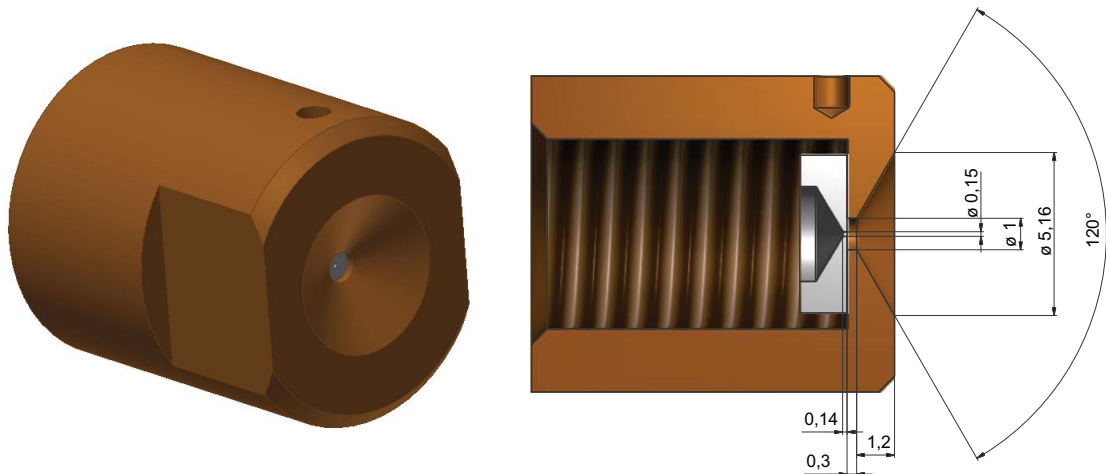


Abbildung 3.8.: Düsenplättchen (silber) mit Kupferkappe (orange) der zweiten Generation.

Zeichnungen angefertigt von Hr. V. Meyer und Hr. R. Hildebrandt.

Alle Angaben in Millimetern.

Durch die Kupferkappe wird die Düse beheizt. Über ein Thermoelement, das in die Kupferkappe gesteckt ist, kann die Temperatur der Düsen Spitze abgeschätzt werden. Die Temperaturregelung der Düse erfolgt über dasselbe Heizband, das den letzten Abschnitt vor dem pneumatischen Ventil und das Ventil selbst beheizt. Durch eine dichtere Wicklung und das Kappenmaterial wird sichergestellt, dass die Düse immer heißer ist als der Rest. Es wäre möglich, in einer weiteren Ausbaustufe der Apparatur die Kupferkappe über dünne Heizleiter (THERMOCOAX) separat zu heizen. Da die Erfahrungen in der Gruppe mit Heizbändern besser sind, wurde darauf bisher verzichtet.

Durch eine Linearverstellung, die auch in Abb. 3.4 erkennbar ist, kann der Abstand der Düse vom IR-Strahl d stufenlos verstellt werden. Somit ist es

möglich, direkt am Fokus des IR-Strahls oder bis zu 135 mm vom IR-Strahl entfernt die Düse zu positionieren und ganz unterschiedliche Bereiche der Expansion zu untersuchen.

3.1.5 Das FTIR-Spektrometer: Equinox 55

Als FTIR-Spektrometer wird ein Equinox 55 der Firma BRUKER OPTICS eingesetzt, das vorher am Filet-Jet verwendet wurde [68]. Es enthält ein Cube-Corner-Interferometer, dessen Weglängendifferenz mit einem HeNe-Laser bestimmt wird. Die Modulationsfrequenz des Lasers f_{HeNe} stellt ein Maß für die Geschwindigkeit v_m des Spiegels im Interferometer dar [68]. Es gilt

$$f_{\text{HeNe}} = 2v_m \tilde{\nu}_{\text{HeNe}}, \quad (3.1)$$

mit der Laserwellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{HeNe}}$. Da im Steuerungsprogramm OPUS nur f_{HeNe} eingestellt werden kann, sollen im weiteren Verlauf der Arbeit die Modulationsfrequenz f_{HeNe} und die Spiegelgeschwindigkeit v_m synonym verwendet werden. f_{HeNe} kann auf Werte zwischen 1,6 kHz und 320 kHz gesetzt werden.

Bis zu einer Spiegelgeschwindigkeit von 80 kHz verbessert sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) bei festgelegter Gesamtmesszeit mit steigender Geschwindigkeit, da bis zu diesem Zeitpunkt das Gain Ranging, welches die schwach modulierten Flanken der Interferogramme bei der Fourier-Transformation zur besseren Ausnutzung des AD-Wandlers verstärkt, funktioniert. Bei höheren Spiegelgeschwindigkeiten wird es allerdings automatisch abgeschaltet, weshalb bei Geschwindigkeiten schneller als 80 kHz das SNR tendenziell eher schlechter wird. Mit steigender Spiegelgeschwindigkeit verringert sich zudem das ADC-Signal. Während sich daher 80 kHz als Standard-Scangeschwindigkeit für FTIR-Jetmessungen von Trägergasexpansionen bewährt hat [68–73], ist für die Messung von stark fluktuierenden flüssigen und amorphen Expansionen eine höhere Geschwindigkeit von 280 kHz besser geeignet. Auf die Gründe wird in Kapitel 7 noch näher eingegangen.

Das Spektrometer ist in der Lage, Spektren mit einer spektralen Auflösung $\Delta\tilde{\nu}$ von maximal $0,5 \text{ cm}^{-1}$ aufzunehmen. Diese hat ebenso wie die Spiegelge-

3. Experimenteller Aufbau

schwindigkeit f_{HeNe} Einfluss auf die Scandauer t_s . Je nach zu untersuchendem System ist die Auflösung dementsprechend einzustellen. In Tabelle 3.2 sind verschiedene auch in dieser Arbeit benutzte Kombinationen von Spiegelgeschwindigkeit und spektraler Auflösung und ihre resultierenden Scanzeiten eingetragen. Die Scanzeiten t_s errechnen sich nach BORHO [68] mit der Phasenauflösung $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Ph}}$, der spektralen Auflösung $\Delta\tilde{\nu}$, der Modulationsfrequenz des Lasers f_{HeNe} und der Laserwellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{HeNe}}$ nach folgender Formel

$$t_{s, \text{ math.}} = \frac{\left(\frac{1}{\Delta\tilde{\nu}_{\text{Ph}}} + \frac{1}{\Delta\tilde{\nu}}\right)}{f_{\text{HeNe}}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{HeNe}} \cdot 0,9. \quad (3.2)$$

Zusammen mit Gleichung 3.2 kann die Anzahl der Interferogrammpunkte pro Scan ermittelt werden. Für ein Interferogramm, das im SingleSidedFastReturn-Modus (SSFR) aufgenommen wird, gilt

$$\begin{aligned} IP_{\text{SSFR}} &= t_s \cdot \frac{2f_{\text{HeNe}}}{HF} \\ &= \frac{\left(\frac{1}{\Delta\tilde{\nu}_{\text{Ph}}} + \frac{1}{\Delta\tilde{\nu}}\right) \cdot \tilde{\nu}_{\text{HeNe}} \cdot 1,8}{HF}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

während sich die Anzahl der Interferogrammpunkte für eines im DoubleSidedFastReturn-Modus (DSFR) über

$$IP_{\text{DSFR}} = \frac{\tilde{\nu}_{\text{HeNe}} \cdot 3,6}{\Delta\tilde{\nu} \cdot HF} \quad (3.4)$$

berechnen lässt. Hierbei ist HF der High-Folding-Faktor, der sich über den Quotienten der Laserwellenzahl und der eingestellten oberen Frequenzgrenze $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ errechnet. Es ist

$$HF = \frac{\tilde{\nu}_{\text{HeNe}}}{\tilde{\nu}_{\text{max}}}. \quad (3.5)$$

Da die Anforderungen an die spektrale Auflösung hier gering sind, können kurze Scandauern t_s realisiert werden und es empfiehlt sich der Einsatz starker Apodisierungsfunktionen wie Blackman-Harris 4-Term oder Norton-Beer-strong zur Verbesserung des SNR. Das Equinox 55 wird mit

$f_{\text{HeNe}} / \text{kHz (SSFR)}$	$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$t_{\text{s, math.}} / \text{ms}$	$t_{\text{s, emp.}} / \text{ms}$	$t_{1 \rightarrow 2} / \text{ms}$
80	0,5	366,6	367	279
80	1	188,9	189	171
80	2	100,0	100	117
80	3	70,4	70	98
80	4	55,5	56	89
80	5	46,7	47	84
280	1	54,0	54	94
280	2	28,6	29	69
280	3	20,1	20	60
280	4	15,9	16	56
280	5	13,3	13	55
320	1	47,2	47	89
320	2	25,0	25	67
320	3	17,6	18	59
320	4	13,9	14	57
320	5	11,7	11	55
$f_{\text{HeNe}} / \text{kHz (DSFR)}$	$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$t_{\text{s, math.}} / \text{ms}$	$t_{\text{s, emp.}} / \text{ms}$	$t_{1 \rightarrow 2} / \text{ms}$
80	0,5	711,0	710	489
80	1	355,5	355	272
80	2	177,8	177	164
80	3	118,5	118	128
80	4	88,9	89	110
80	5	71,1	71	99
280	1	101,6	102	142
280	2	50,8	51	92
280	3	33,9	34	75
280	4	25,4	25	66
280	5	20,3	20	61
320	1	88,9	89	130
320	2	44,4	44	87
320	3	29,6	30	72
320	4	22,2	22	65
320	5	17,8	18	60

Tabelle 3.2.: Berechnete $t_{\text{s, math.}}$ und empirisch bestimmte Scandauer $t_{\text{s, emp.}}$ und die Zeit zwischen zwei Scans $t_{1 \rightarrow 2}$ bei ausgewählten Kombinationen aus Spiegelgeschwindigkeit f_{HeNe} , Auflösung $\Delta\tilde{\nu}$, Scanmodus und einer Phasenauflösung von $\tilde{\nu}_{\text{Ph}} = 16 \text{ cm}^{-1}$.

3. Experimenteller Aufbau

wasser- und kohlenstoffdioxidreduzierter Luft gespült, so dass die Infrarotbanden der beiden atmosphärischen Störer deutlich vermindert sind. Die dafür benötigte Luft wird dem Hausanschluß bei 6–10 bar — je nach Verbrauch anderer Nutzer im Institut — entnommen und durch einen ZANDER-Lufttrockner von Wasser und CO₂ befreit.

Der Lichtstrahl durchquert, nachdem er ein KBr-Fenster am seitlichen Ausgang des Spektrometers passiert hat, eine ebenfalls durch den Lufttrockner gespülte Röhre und trifft danach auf eine plankonvexe KBr- oder CaF₂-Linse mit einer Brennweite f von 105 mm, die das Licht in der Jetkammer vor der Düse fokussiert. Die Linse ist über einen Flansch fixiert [32]. Am anderen Ende der Kammer befindet sich ebenfalls eine baugleiche Linse, die das Licht wieder parallelisiert. Der Abstand von Linse zu Linse beträgt 200 mm, während die Expansionkammer einen Durchmesser von 150 mm besitzt.

Hinter der zweiten Linse befindet sich die Detektorkammer, die wiederum mit getrockneter Luft gespült wird. Über einen goldbeschichteten Parabolspiegel wird das Licht auf den Detektor umgelenkt und fokussiert.

3.1.6 Detektoren

Für die Messungen von N₂O und dessen Heliumgemischen wurde ein InSb-Detektor (InSb 2 mm neu) eingesetzt. Die Messungen an TBA wurden mit einem zweiten InSb-Detektor (InSb 2mm II) vergleichbarer Güte durchgeführt. Für *n*-Pentan, das im Spektralbereich zwischen 1400 cm⁻¹ und 750 cm⁻¹ untersucht wurde, wurde ein MCT-Detektor (MCT 2 mm neu) verwendet.

Die besten Einstellungen für ein optimales Signal-zu-Rausch-Verhältnis werden am Equinox 55 mit einer Spiegelgeschwindigkeit von 80 kHz, dem in OPUS implementierten Gain Ranging und dem Einsatz von optischen Filtern erreicht. Allerdings funktioniert das Gain Ranging nicht mehr bei der für die Fluidexpansionen besser geeigneten hohen Spiegelgeschwindigkeit von 280 kHz. Durch Vergleichstests mit dem KBr-Strahlteiler bei 80 kHz im Bereich zwischen 2000 cm⁻¹ und 4000 cm⁻¹ wurde festgestellt, dass die InSb-Detektoren scheinbar vom Gain Ranging mehr profitieren

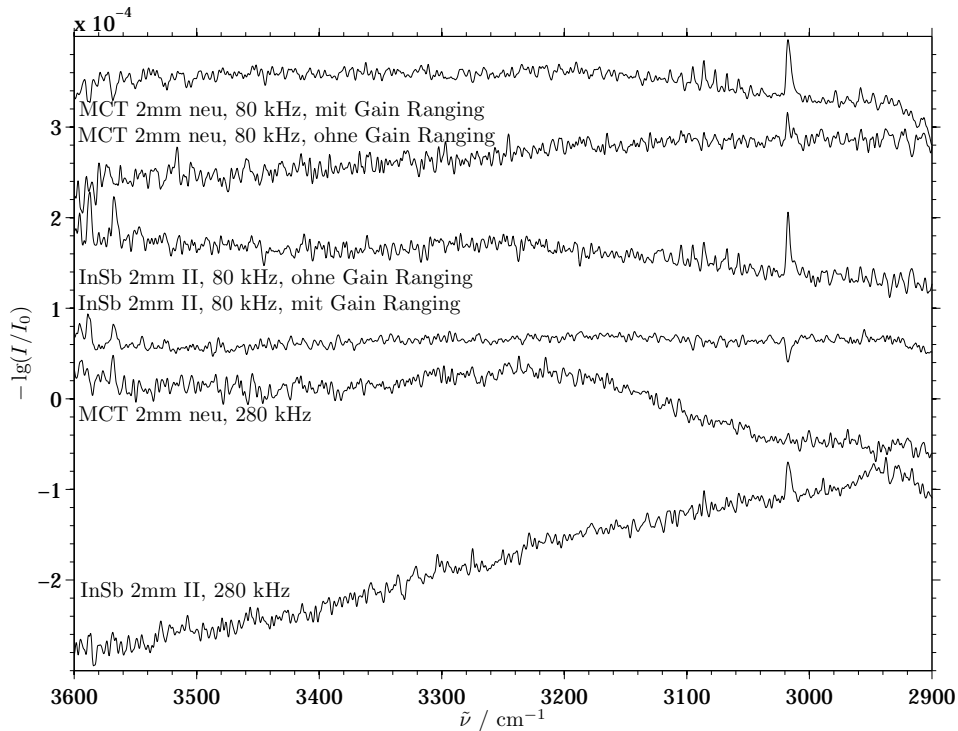


Abbildung 3.9.: Auswirkungen des Gain Rangings auf das SNR der Detektoren. Gemessen mit Filter 1 ($2800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) mit $\Delta\tilde{\nu} = 2\text{ cm}^{-1}$, Globar, KBr-Strahlteiler, $3,5\text{ mm}$ Apertur, bei 280 kHz mit Faltung ab $5266,7\text{ cm}^{-1}$, Proben- und Hintergrundmessdauer je 1 Minute .

als der MCT-Detektor (Abb. 3.9). Dieser ist bei ausgeschaltetem Gain Ranging vergleichbar bezüglich seines SNR mit den InSb-Detektoren ohne Gain Ranging, obwohl der MCT-Detektor eigentlich in diesem Messbereich den InSb-Detektoren klar unterlegen sein sollte. Mit aktiviertem Gain Ranging sind die InSb-Detektoren ungefähr einen Faktor zwei besser als der MCT-Detektor. Durch die Verwendung eines CaF_2 -Strahlteilers lässt sich dieser Faktor noch etwas weiter steigern.

3.1.7 Puffervolumen und Vakuum

Die Expansionskammer hat mit ihrem Durchmesser von 150 mm und einer Länge von 900 mm ein Volumen von $\approx 12\text{ L}$, wenn das Volumen für die Düsenhalterung in komplett zurückgefahrenem Zustand abgezogen wird.

3. Experimenteller Aufbau

Neben dem Flansch für die Düsenhalterung, der Verbindung zum Puffervolumen und den Linsenflanschen gibt es noch vier weitere Zugänge zur Jetkammer. Senkrecht zum Lichtweg ist von oben eine Aussparung in der Kammer, die über ein Glasfenster verschlossen ist, um die Expansion im Bedarfsfall beobachten zu können. Von unten ist ein 10 mbar Baratron zur Druckmessung innerhalb der Kammer befestigt. Für die Messungen der Druckverläufe, wie sie in Abbildung 3.6 dargestellt sind, wurde es durch ein 1000 mbar Baratron ausgetauscht.

Im hinteren Bereich der Expansionskammer kurz vor dem Zugschieber, der die Kammer vom Rest des Puffervolumens trennt, sind zwei weitere Flansche angebracht. Der Obere dient zur Zuführung von getrockneter Luft aus dem Lufttrockner. Damit ist es möglich, über Nadelventile unterschiedliche Hintergründrücke in der Kammer zu erzeugen und somit die Expansionsbedingungen über einen weiteren Parameter zu beeinflussen.

Dies funktioniert allerdings nur in geeigneter Weise, wenn der Zugschieber zwischen Kammer und Puffervolumen geschlossen ist. Um trotzdem während des Pulses die Kammer evakuieren zu können, ist von unten ein Bypass eingerichtet worden, mit dem über ein Nadelventil gesteuert weiterhin eine Verbindung zum Puffervolumen besteht. Die Öffnung ist allerdings wesentlich kleiner (KF16), so dass die Absaugleistung deutlich reduziert ist.

Das Puffervolumen dient zur Aufrechterhaltung des Vakuums während eines Substanzpulses. Im Wesentlichen besteht es aus drei Edelstahlbehältern, die zwischen Expansionskammer und Vakuumpumpen gebaut wurden, und einem Stahlrohr. Insgesamt besitzt es ungefähr ein Volumen von $4,5 \text{ m}^3$. Das Stahlrohr, das nach draußen führt, ermöglicht in einem zukünftigen Ausbau des Experiments die Vergrößerung des Puffervolumens durch einen weiteren Stahlbehälter, der im Innenhof platziert werden kann. Durch das im Vergleich zum expandierten Substanzvolumen ($\approx 1 \text{ cm}^3$) große Puffervolumen steigt der Druck während eines Pulses nur marginal, wie bereits in Abbildung 3.6 und Abbildung 3.10 deutlich wurde.

Abb. 3.10 zeigt den Druckverlauf in der Expansionskammer als Funktion des Stagnationsdruckes von CO_2 bei einem sehr langen Gaspuls ($t_p = 120 \text{ s}$). Durch das Puffervolumen ergibt sich hinreichend viel Spielraum für höhere Drücke.

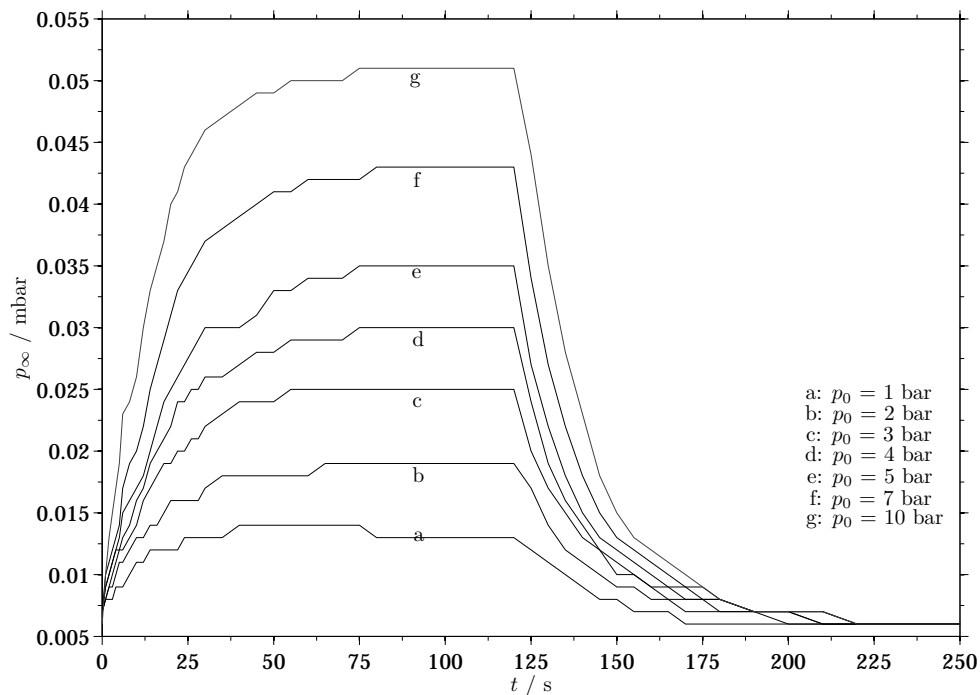


Abbildung 3.10.: Druckverlauf bei unterschiedlichen Stagnationsdrücken von CO_2 bei einem Düsendurchmesser von $d_n = 153 \mu\text{m}$, $t_p = 120 \text{ s}$.

3.1.7.1 Die Vakuumpumpen

Im Nebenraum des Labors befindet sich der Pumpstand. Er besteht aus einer Wälzkolbenpumpe (WKP), einer Kühlfalle und einer Sperrschieberpumpe. Die Kühlfalle dient zur Entlastung der Sperrschieberpumpe.

Die Wälzkolbenpumpe (WKP) ist eine OKTA1000A von PFEIFFER VACUUM, die eine Saugleistung (für N_2) von $1180 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ besitzt. Direkt über ihr ist ein Pirani-Element zur Druckmessung angebracht. Damit kann der Druck im Puffervolumen überwacht werden. Unterhalb der WKP befindet sich ein Absperrventil zur Abkoppelung des Puffervolumens und der WKP von der Kühlfalle und der Sperrschieberpumpe. Somit kann Substanz, die im Laufe eines Tages in der Kühlfalle aufgefangen wurde und während der Nacht verdampft, nicht das Puffervolumen kontaminieren. Die Kühlfalle kann $0,75 \text{ L}$ fassen und besitzt ein inneres Kühlmittelvolumen von $4,2 \text{ L}$. Das Kondensat kann abgelassen (je nach Substanzdurchsatz alle 3–7 Mess-

tage, aber vorzugsweise nach jedem Auftauen) oder über einen seitlichen Anschluss überdestilliert werden (Rückgewinnung wertvoller Substanzen). Die nachfolgende Sperrschieberpumpe (LEYBOLD-HERAEUS $250 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) ist mit einem aktiv entlüfteten Abgasrohr zum Dach verbunden.

Insgesamt erreicht der Pumpstand unter guten Bedingungen, also bei leerer gekühlter Kühlfalle und frischem Pumpenöl ein Endvakuum von ungefähr $2 \cdot 10^{-6}$ bar. Im laufenden Messbetrieb liegt der Hintergrunddruck p_∞ bei etwa 10^{-5} bar.

3.2 Ablauf einer Messung

Nach der Beschreibung des Aufbaus der Apparatur soll nun der Ablauf einer Messung und das Zusammenspiel der einzelnen Bestandteile erläutert werden. Es wird zu diesem Zweck davon ausgegangen, dass alle Teile, die beheizt werden müssen, bereits aufgeheizt sind, und dass die zu untersuchende Substanz bereits im Reservoir bei Solldruck und -temperatur vorliegt. Detektor und Kühlfalle sind gekühlt und die Pumpen sind auch warm gelaufen. Näheres zu diesen ersten Arbeitsschritten sei den Betriebsanweisungen im Laborordner entnommen.

Über das Programm OPUS wird das Spektrometer gesteuert und mit ihm können auch Messroutinen entworfen werden. Welche Einstellungen unter welchen Bedingungen zu bevorzugen sind, wird in Kapitel 7 diskutiert, die Standardeinstellungen sind, soweit nicht anders angegeben, Tabelle B.1 zu entnehmen. An dieser Stelle ist lediglich von Interesse, dass das Spektrometer durch das Makro JET2.MTX, nachdem es 20 Hintergrundscans aufgenommen hat, ein TTL-Signal aussendet, welches bis nach dem Probescan, der nach einem weiteren Vorscan der 22. Scan ist, andauert. Dieses Signal wird an den Delay-Generator übermittelt, der das Signal verzögert und den Puls auf die gewünschte Länge ändert. Das verzögerte Signal wird dann an eine TTL-Box, die das Magnetventil mit Strom versorgt, gesendet und bewirkt die Öffnung des pneumatischen Ventils. Zwischen dem Signal des Delay-Generators und dem Druckanstieg in der Kammer vergehen etwa 50 ms als Folge der verschiedenen Reaktionszeiten [17, 27].

An Hand eines Beispielen sollen diese Ausführungen verdeutlicht werden. Typische Messungen von *tert*-Butylalkohol wurden bei einer spektralen Auflösung $\Delta\tilde{\nu}$ von 5 cm^{-1} , einer Spiegelgeschwindigkeit f_{HeNe} von 280 kHz und einer Pulslänge t_p von 120 ms aufgenommen. Bei diesen Einstellungen dauert ein Scan (DSFR-Modus) 20 ms und zwischen zwei Scans liegen 60 ms (Tab. 3.2). Das TTL-Signal nach dem 20. Scan Hintergrundscan muss für den 22. Probescan also um $(60+20+60)$ ms verzögert werden, wegen der Reaktionszeit von 50 ms tatsächlich aber nur um 90 ms. Die Nachmessung belegt, dass bei einer Verzögerung von 85 ms der Beginn der Expansion mit dem Probescan aufeinanderfällt.

Durch sukzessives Verringern der Verzögerung kann der Probescan in Bezug auf den Puls zeitlich nach hinten geschoben werden, womit es möglich ist, die Beschaffenheit der Expansion mit Verlauf der Zeit zu untersuchen. Dies ist insbesondere von Bedeutung, wenn der Zugschieber geschlossen wird und die Expansion auf Grund der Veränderung des Hintergrunddruckes gestört wird (Kapitel 8.2.2).

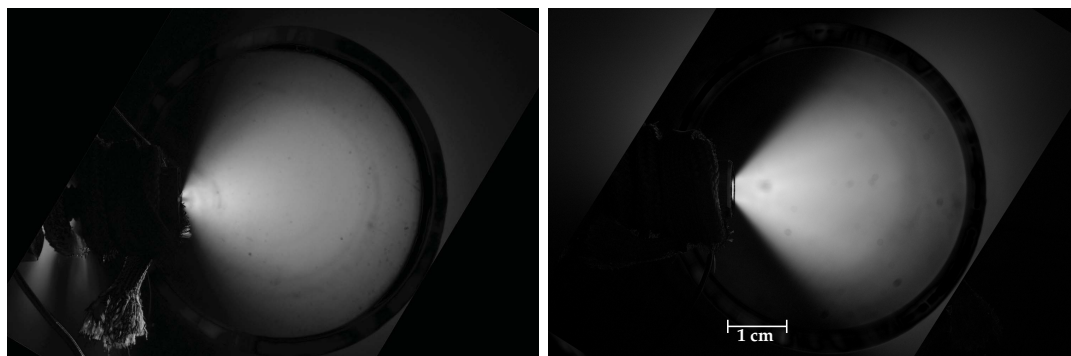


Abbildung 3.11.: Links: MICROFLUIDS-Düse. Rechts: Ganzmetalldüse.

3.3 Fotos von den Expansionen

Um eine bessere Vorstellung von der Art und Gestalt der Fluidexpansionen zu bekommen, wurden in Zusammenarbeit mit M. HEGER und mit Unterstützung von HR. SCHLUCKEBIER von der Firma HENSEL Digitalbilder von den Expansionen gemacht. Dazu wurde das Baratron, das unterhalb des IR-Strahls montiert ist, durch ein zweites Glasfenster ersetzt. Dadurch war es

3. Experimenteller Aufbau

möglich, die Kamera (NIKON D70, Objektiv: Sigma 17–70 mm, f/2,8–4,5) unterhalb des Lichtweges zu positionieren, während von oben ein Blitzgerät die Expansion ausgeleuchtet hat. Damit der Kontrast zwischen Hintergrundbild und der Expansion so groß wie möglich ist, wurde zum Einen ein Ringblitz verwendet, durch den in der Mitte gegen einen schwarzen Hintergrund durchfotografiert wurde, und zum Anderen wurde für sehr kurze Belichtungszeiten ($<1/1600$ s) ein nicht ringförmiger Hochleistungsblitz und ein Blitzformer zur Kontrastmaximierung benutzt. Dadurch sind die Expansionskerne in fast allen Bildern überbelichtet und etwaige Helligkeitsunterschiede auf den Bildern zumindest nicht allein auf unterschiedliche Partikeldichten in der Expansion zurückzuführen. Die Kamerablende war auf Grund der großen Lichtmengen geschlossen (f/16,0–36,0). Eine genaue Zuordnung der erhaltenen Bilder zu bestimmten Scanzeitpunkten t_{exp} ist allerdings nicht möglich, da die Synchronisation zwischen Computersteuerung und Kamera eine zeitliche Unschärfe von ungefähr 10 ms besitzt.

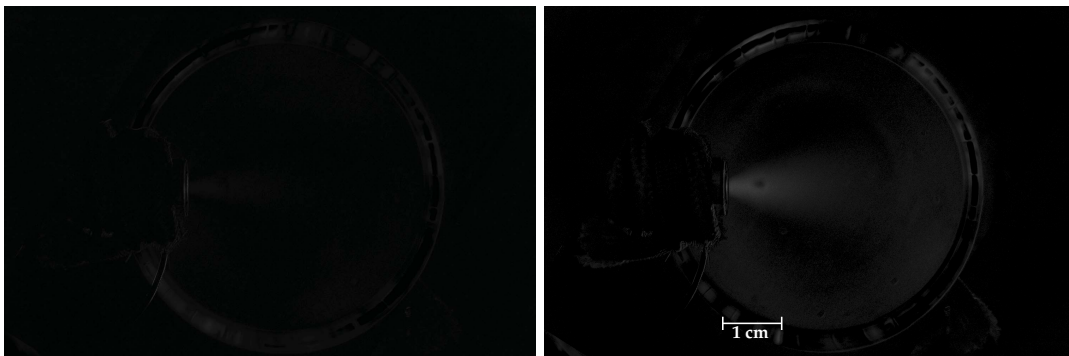


Abbildung 3.12.: Links: Hintergrund. Rechts: $t_{\text{exp}} \approx 0 \pm 10$ ms.

Alle gezeigten Bilder sind Differenzbilder, bei denen ein zeitnah aufgenommener Hintergrund ohne Expansion abgezogen wurde, damit der Kontrast größer wird und der Expansionskegel noch besser zu erkennen ist. Alle gezeigten Bilder besitzen eine Länge von ca. 9 cm und eine Breite von ca. 6 cm.

Abb. 3.11 zeigt den Unterschied zwischen beiden Düsendenerationen. Es zeigt sich, dass die Expansion durch die MICROFLUIDS-Düse etwas weiter auffächert (Öffnungswinkel $\alpha \approx 120^\circ$) als durch die Ganzmetalldüse ($\alpha \approx 100^\circ$). Dies hat seinen Ursprung in der Konstruktion der Düsenkap-

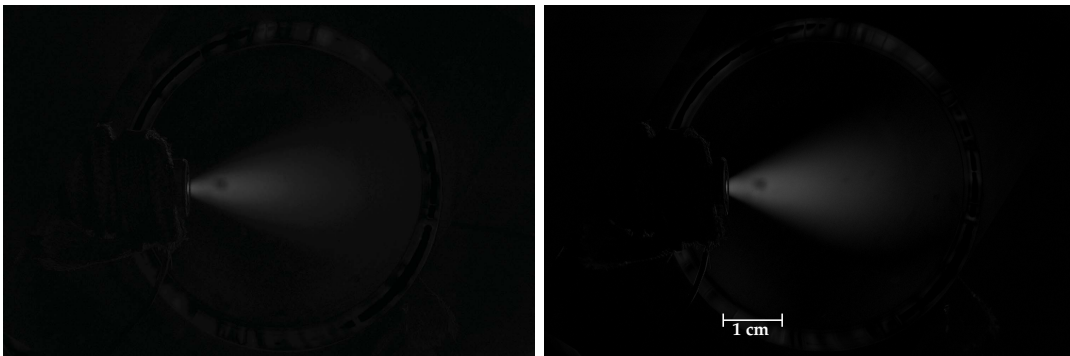


Abbildung 3.13.: Links: $t_{\text{exp}} \approx 0 \pm 10$ ms. Rechts: $t_{\text{exp}} \approx 0 \pm 10$ ms.

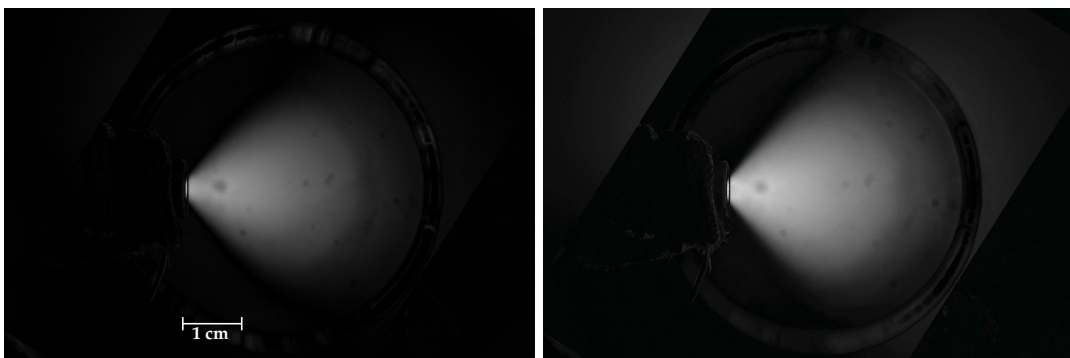


Abbildung 3.14.: Links: $t_{\text{exp}} \approx 5 \pm 10$ ms. Rechts: $t_{\text{exp}} \approx 5 \pm 10$ ms.



Abbildung 3.15.: Links: $t_{\text{exp}} \approx 30 \pm 10$ ms. Rechts: $t_{\text{exp}} \approx 125 \pm 10$ ms.

pe (vgl. Abb. 3.7 und Abb. 3.8), die in ihrer ursprünglichen Variante hinter der Düse noch einen 1 mm langen Öffnungszyylinder mit einem Durchmesser von 1 mm besitzt und dann endet, wodurch die Expansion beim Austritt aus der Kappe frei ist, während in der zweiten Variante durch die Einbohrung die Expansion konisch geführt wird.

3. Experimenteller Aufbau



Abbildung 3.16.: Links: $\theta_0 = 75\text{ °C}$. Rechts: $\theta_0 = 90\text{ °C}$.
 $t_{\text{exp}} \approx 30 \pm 10\text{ ms}$.

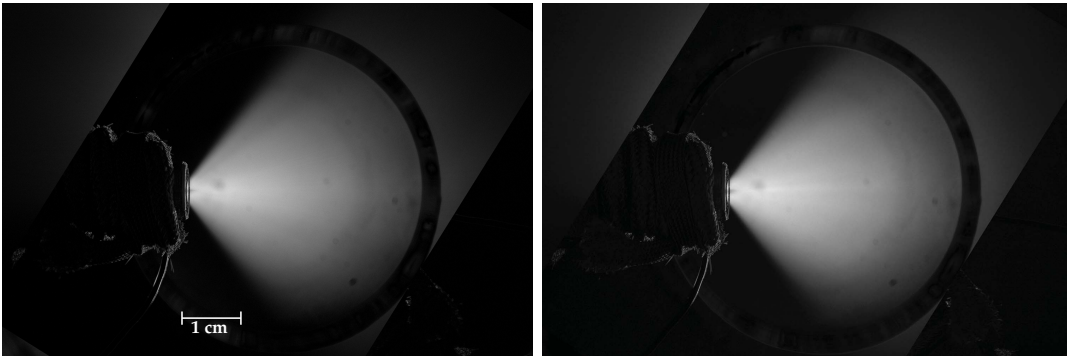


Abbildung 3.17.: Links: $\theta_0 = 105\text{ °C}$. Rechts: $\theta_0 = 120\text{ °C}$.
 $t_{\text{exp}} \approx 30 \pm 10\text{ ms}$.

Die Bildserie der Abbildungen 3.12–3.15 zeigt einen Expansionsverlauf von *n*-Pentan bei einer Stagnationstemperatur von $\theta_0 = 150\text{ °C}$ und einem Stagnationsdruck von $p_0 = 100\text{ bar}$ mit einer Pulslänge $t_p = 70\text{ ms}$ durch die Ganzmetalldüse bei offenem Zugschieber. Die Serie wurde mit einer Belichtungszeit von 5 ms aufgenommen, was für eine zusätzliche Unschärfe bei der Zeitpunktsbestimmung sorgt, sowie die Bilder verschmiert. Dennoch ist gut zu sehen, wie die Expansion zu Beginn des Pulses ($t_{\text{exp}} \approx 0\text{--}20\text{ ms}$) noch sehr eng ist, da sich das Totvolumen noch nicht komplett gefüllt hat. Der Öffnungswinkel α der Expansion beträgt ungefähr 40° (Abb. 3.13). Wenn das Totvolumen komplett gefüllt und auch dort annähernd ein Druck von 100 bar erreicht ist ($t_{\text{exp}} \geq 20\text{ ms}$), weitet sich der Expansionskegel auf bis zu 100° , näherungsweise dem Konus der Düsenkappe entsprechend, auf (Abb. 3.14). Nach dieser Aufweitung ist die Expansion stabil ($t_{\text{exp}} = 20\text{--}$

70 ms) und es können keine Unterschiede zwischen unterschiedlichen Expansionszeitpunkten erkannt werden, weshalb auf die Darstellung weiterer Bilder verzichtet wird. Dies kann auch an der Belichtungszeit von 5 ms liegen, die mögliche Unterschiede herausmittelt. Nach Ende des Pulses wird das Totvolumen langsam entleert und der Expansionskegel schrumpft ($\alpha \approx 60^\circ$) (Abb. 3.15 rechts). Bei den genannten Expansionsbedingungen ist die Expansion als diffuser Nebel abgelichtet, der deutlich über den Blitzbereich hinausgeht, wodurch der hintere Teil der Expansion — in den Bildern immer am rechten Rand — nur schwach ausgeleuchtet ist.

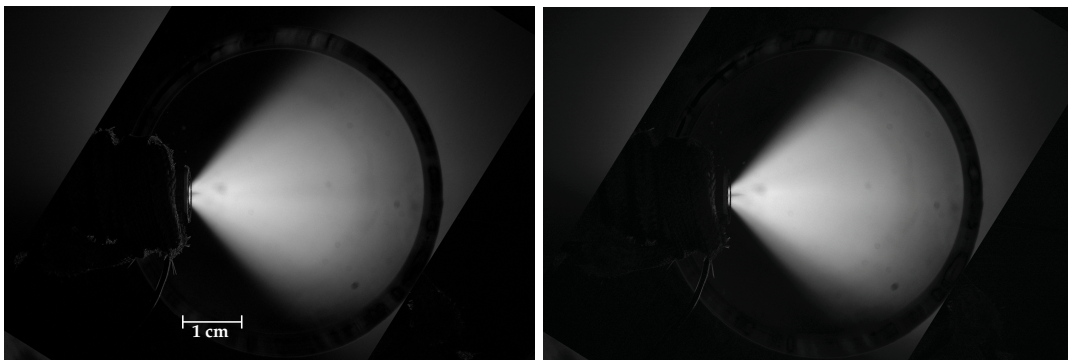


Abbildung 3.18.: Links: $\theta_0 = 135^\circ\text{C}$. Rechts: $\theta_0 = 150^\circ\text{C}$.
 $t_{\text{exp}} \approx 30 \pm 10$ ms.

Neben dem zeitlichen Verlauf wurde eine Fotoserie bei unterschiedlichen Stagnationstemperaturen ($\theta_0 = 50\text{--}150^\circ\text{C}$) aufgenommen (Abb. 3.16–3.19). Dabei wurde zusätzlich unter Erhöhung der Blitzleistung die Belichtungszeit auf 0,625 ms verkürzt. Bei kalten Expansionen (Abb. 3.19) kann im Kern ein dichter Flüssigkeitsstrahl erkannt werden, der mit steigender Temperatur immer stärker auffächert. Bei einer Stagnationstemperatur von $\theta_0 = 50^\circ\text{C}$ ist der Flüssigkeitsstrahl ungefähr einen Zentimeter lang (Abb. 3.19), bevor er divergiert. Zusätzlich wird die Expansion bei tiefen Temperaturen strukturierter in dem Sinne, dass der Expansionskegel nicht mehr diffus erscheint, sondern durchfliegende Partikel als Striche auf den Bildern sichtbar werden (Abb. 3.20). Aus der Mindeststrichlänge kann eine untere Schranke von etwa 10 m s^{-1} für die Partikelgeschwindigkeit v abgeleitet werden. Die tatsächliche Partikelgeschwindigkeit dürfte deutlich darüber liegen (s. Kap. 7.2.3).

3. Experimenteller Aufbau

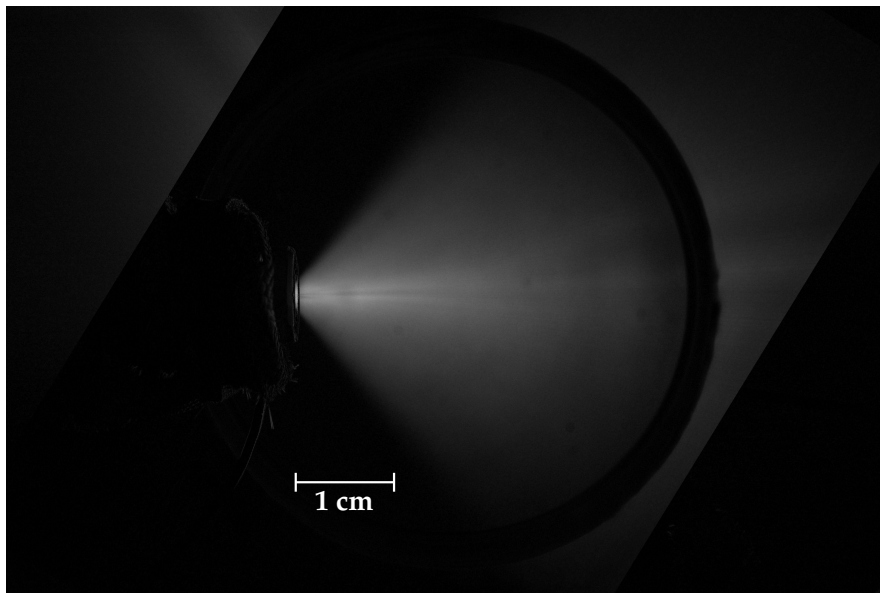


Abbildung 3.19.: $\theta_0 = 50\text{ }^\circ\text{C}$; Belichtungszeit: 0,125 ms; $t_{\text{exp}} \approx 30 \pm 10\text{ ms}$.

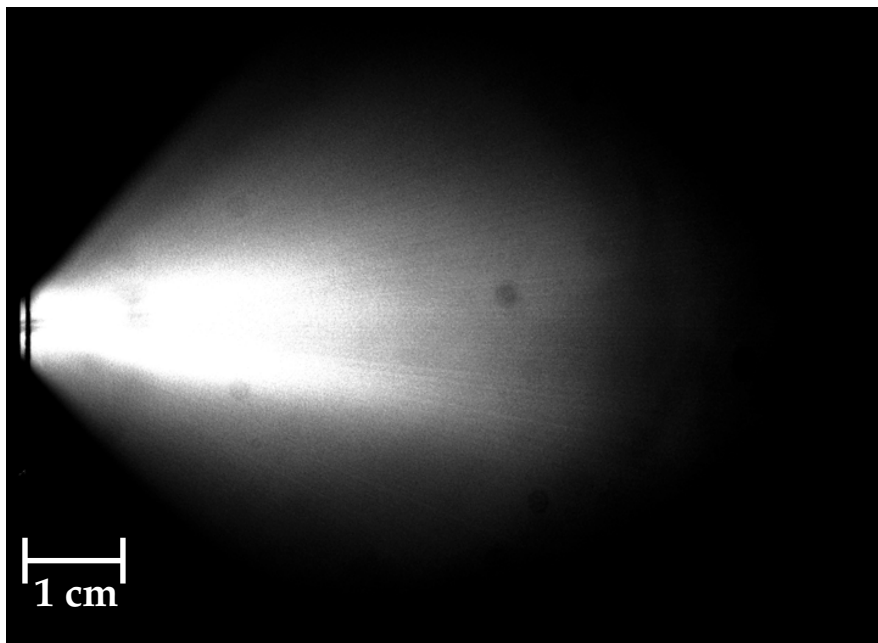


Abbildung 3.20.: entspricht Abb. 3.16 links mit erhöhtem Kontrast.

4 Das Cluster-Verhalten von N_2O

Die ersten Tests der in Kapitel 3 beschriebenen Apparatur wurden mit gepulsten Gasexpansionen durchgeführt. Dabei fiel die Wahl auf das gut charakterisierte N_2O [32, 34, 36, 74–90], um atmosphärische Interferenzen (CO_2) zu vermeiden. Unter den Schwingungsbanden hoher IR-Intensität wurde die N–N-Streckschwingung ν_3 und ihre Kombination mit der N–O-Streckschwingung ($\nu_1 + \nu_3$) ausgewählt. Expansionen von reinem N_2O bei Stagnationsdrücken bis zu 50 bar ($p_{\text{vap}}(T = 293 \text{ K}) \approx 51 \text{ bar}$) wurden durch $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$ -Mischungen bis zu 100 bar ergänzt.

Es wurden Mischungen in den Partialdruckverhältnissen ($\text{N}_2\text{O}:\text{He}$) 1:1, 1:3, 1:9, 1:19 und 1:99 in Edelstahlflaschen vorgelegt. Mit zunehmender Verdünnung nimmt die Rotationstemperatur der Monomere (T_{R}) und die Clustertemperatur (T_{Cl}) ab [32, 34], allerdings auch die Signalstärke.

Nach den Untersuchungen der Druck- und Verdünnungsreihen wurden als Abschluss der N_2O -Messungen Expansionen aus dem nah- und überkritischen Zustand durchgeführt, um auch die Temperatursteuerung adäquat testen zu können.

4.1 Das Phasendiagramm von N_2O

Für nah- und überkritische Messungen von Substanzen ist die Kenntnis der Dampfdruckkurve von großer Bedeutung. Bereits 1895 wurde die Dampfdruckkurve von N_2O für den Bereich zwischen 278 K und 310 K bestimmt [91] und in späteren Untersuchungen bestätigt [92–95]. Der kriti-

4. Das Cluster-Verhalten von Nitrosyloxid

sche Punkt liegt für N_2O bei $T_c = 309,56 \pm 0,15 \text{ K}$ und $p_c = 72,38 \pm 0,20 \text{ bar}$ (Abb. 4.1) [94].

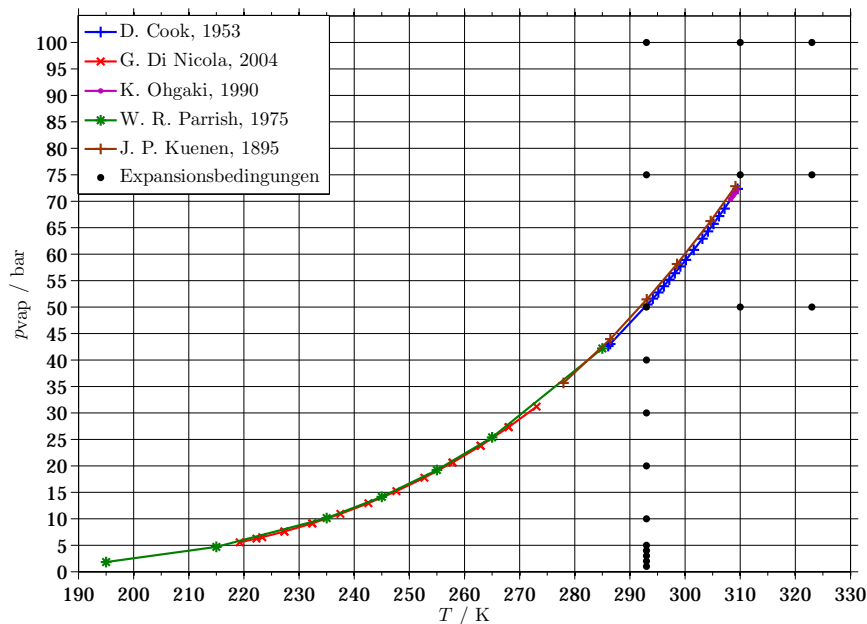


Abbildung 4.1.: Publierte Dampfdruckkurven von N_2O [91–95]. Zusätzlich sind die untersuchten Expansionsbedingungen zur Orientierung eingezeichnet.

4.2 N–N-Streckschwingung ν_3

Die N–N-Streckschwingung (ν_3) bei $2223,76 \text{ cm}^{-1}$ [82] dominiert das Infrarotspektrum. Sie liegt deutlich separiert von der antisymmetrischen Streckschwingung des CO_2 , so dass sie störungsarm untersucht werden kann.

Die Expansionen mit reinem N_2O bei niedrigen Stagnationsdrücken von 1–5 bar zeigen keinerlei Anzeichen für das Vorhandensein von Clustern. In den Spektren, die in Abbildung 4.2 (links) abgebildet sind, findet sich nur eine sehr breite Monomerbande wieder, die auf eine breite Besetzung der Rotationszustände hinweist.

Erst ab 10 bar beginnt die Clusterbande $\nu_{3,C}$ ($2244,3 \text{ cm}^{-1}$ [33]) bei etwa 2246 cm^{-1} zu wachsen. Ab 20 bar wird außerdem die mit dem R-Zweig

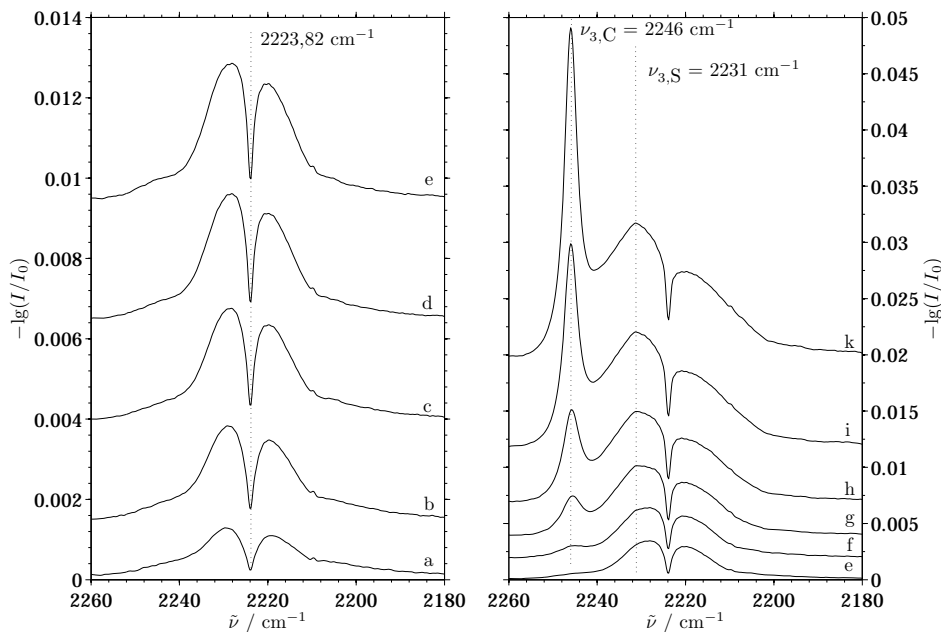


Abbildung 4.2.: N₂O-Expansionen bei Stagnationsdrücken: a: $p_0 = 1$ bar, b: $p_0 = 2$ bar, c: $p_0 = 3$ bar, d: $p_0 = 4$ bar, e: $p_0 = 5$ bar, f: $p_0 = 10$ bar, g: $p_0 = 20$ bar, h: $p_0 = 30$ bar, i: $p_0 = 40$ bar und k: $p_0 = 47$ bar. $\Delta\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$, $f_{\text{HeNe}} = 80 \text{ kHz}$, SSFR.

der Monomerabsorption überlappende $\nu_{3,S}$ -Bande ($2235,4 \text{ cm}^{-1}$ [32]) bei etwa 2231 cm^{-1} erkennbar (Abb. 4.2 rechts). Hierbei steht das 'S' für 'surface' und weist auf den Oberflächencharakter der zugehörigen Schwingung hin [89, 90]. $\nu_{3,C}$ wird hingegen eher von Molekülen im Clusterkern gebildet. In diesem Bandensystem ist sie ab 30 bar die dominierende Bande, woraus abgeleitet werden kann, dass ein signifikanter Anteil des N₂O in Clusterform erzeugt werden kann. Gleichzeitig wird an Hand von $\nu_{3,S}$ ersichtlich, dass auch bei höheren Drücken die Clustergröße begrenzt ist, da das $\nu_{3,S}$ -Signal andernfalls im Vergleich zum Signal der $\nu_{3,C}$ noch deutlicher an Intensität verlieren müsste. Für Cluster aus bis zu 79 N₂O-Molekülen ist belegt, dass das $\nu_{3,S}$ -Signal dominierend ist [33]. Bei den Expansionen mit den höchsten Stagnationsdrücken handelt es sich demnach um Cluster mit mehreren 100 Monomereinheiten.

Darüber hinaus zeigt sich, dass mit steigendem Stagnationsdruck erwartungsgemäß die Monomerbande breiter wird, was auf mehr besetzte Rota-

4. Das Cluster-Verhalten von Nitrosyloxid

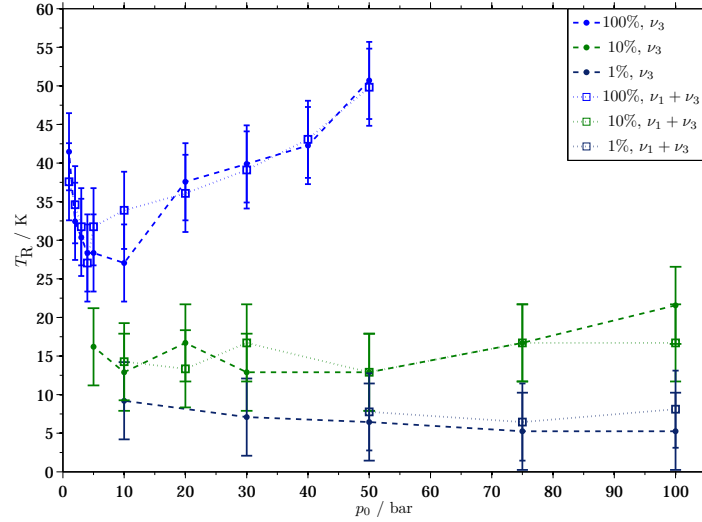


Abbildung 4.3.: Rotationstemperaturen von N_2O und He bei Konzentrationen von 100%, 10% und 1% N_2O berechnet für ν_3 und $\nu_1 + \nu_3$.

tionszustände und somit auf eine höhere Rotationstemperatur T_R hinweist. T_R lässt sich nach

$$T_R \approx \frac{hc(\Delta\tilde{\nu}_{\text{PRmax}})^2}{8k\tilde{B}} \quad (4.1)$$

über die Differenz zwischen dem Maximum des P-Zweiges und dem des R-Zweiges ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{PRmax}}$) grob abschätzen [96]. h ist das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und k die Boltzmann-Konstante. Die Rotationskonstante \tilde{B} beträgt $0,419 \text{ cm}^{-1}$ [30,97]. Neben anderen Näherungen ist die begrenzte Auflösung der vorliegenden Spektren in Zusammenhang mit der relativ großen Absorbanz zu erwähnen. Durch Vergleich mit einem Gasphasenspektrum bei Umgebungstemperatur ($T \approx 293 \text{ K}$) lässt sich die Formel empirisch korrigieren, so dass folgt:

$$T_R \approx 0.893 \frac{hc(\Delta\tilde{\nu}_{\text{PRmax}})^2}{8k\tilde{B}}. \quad (4.2)$$

Aus Abbildung 4.3 geht hervor, dass bei den Expansionen reinen N_2O s die Rotationstemperatur T_R zwischen 25 K und 50 K liegt, wobei sie mit steigendem Stagnationsdruck p_0 zuerst leicht abnimmt ($T_R(p_0 = 1 \text{ bar}) \approx 40 \text{ K} \rightarrow T_R(p_0 = 5 \text{ bar}) \approx 25 \text{ K}$), jedoch ab einem Stagnationsdruck von $p_0 = 5 \text{ bar}$

wieder zunimmt.

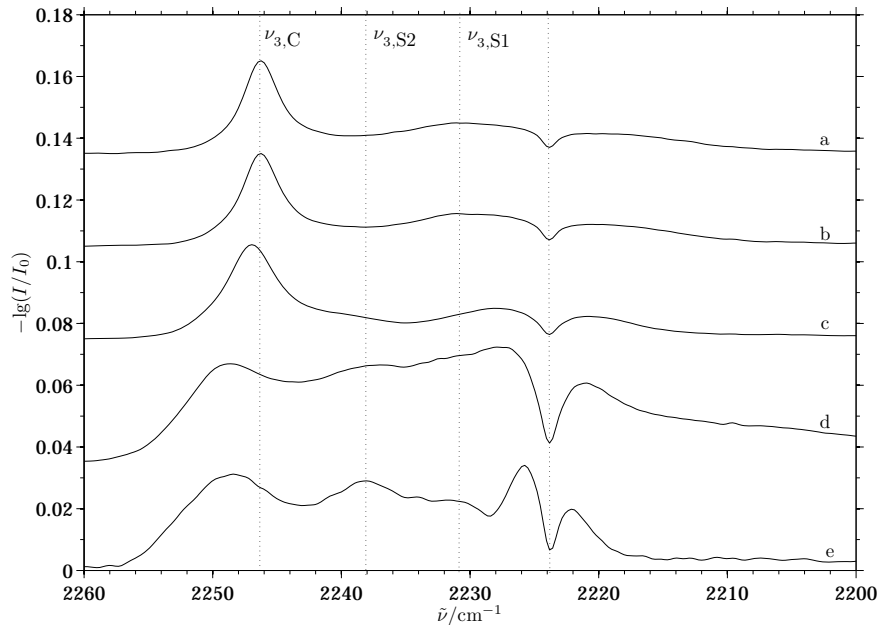


Abbildung 4.4.: Spektren der ν_3 -Bande aus Co-Expansionen bei $p_0 = 100$ bar von N_2O und He bei Konzentrationen von a = 50%, b = 25%, c = 10%, d = 5% und e = 1% N_2O . (Skaliert auf das Clustersignal $\nu_{3,C}$) $\Delta\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$, $f_{\text{HeNe}} = 80 \text{ kHz}$, SSFR.

Beim Vergleich der Rotationstemperaturen der beiden untersuchten Bandensysteme ν_3 und $\nu_1 + \nu_3$ zeigt sich, dass T_R bei gleichen Expansionsbedingungen innerhalb eines Fehlerintervalls von $\pm 5 \text{ K}$ meist übereinstimmt. Dies bestätigt die Zulässigkeit der gemachten Näherungen. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 4.3 für beide Bandensysteme die berechneten Rotationstemperaturen T_R ausgewählter $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$ -Mischungen abgebildet. Bei der Verdünnung mit Helium wird die Bandenstruktur komplexer (Abb. 4.4). Dies liegt an den $\nu_{3,S}$ -Signalen, die mit zunehmender Verdünnung an Bedeutung gewinnen. Durch die Konzentrationsverringerng wird die erzeugte Clustergröße kleiner. Mit kleinerer Clustergröße wird das Verhältnis zwischen Volumen und Oberfläche zu Gunsten der Oberfläche verschoben, so dass mehrere Oberflächenbanden auf Grund unterschiedlicher Orientierungsmöglichkeiten der N_2O -Moleküle nachgewiesen werden können (Abb. 4.5). Dieses Verhalten wurde schon beobachtet und diskutiert

4. Das Cluster-Verhalten von Nitrosyloxid

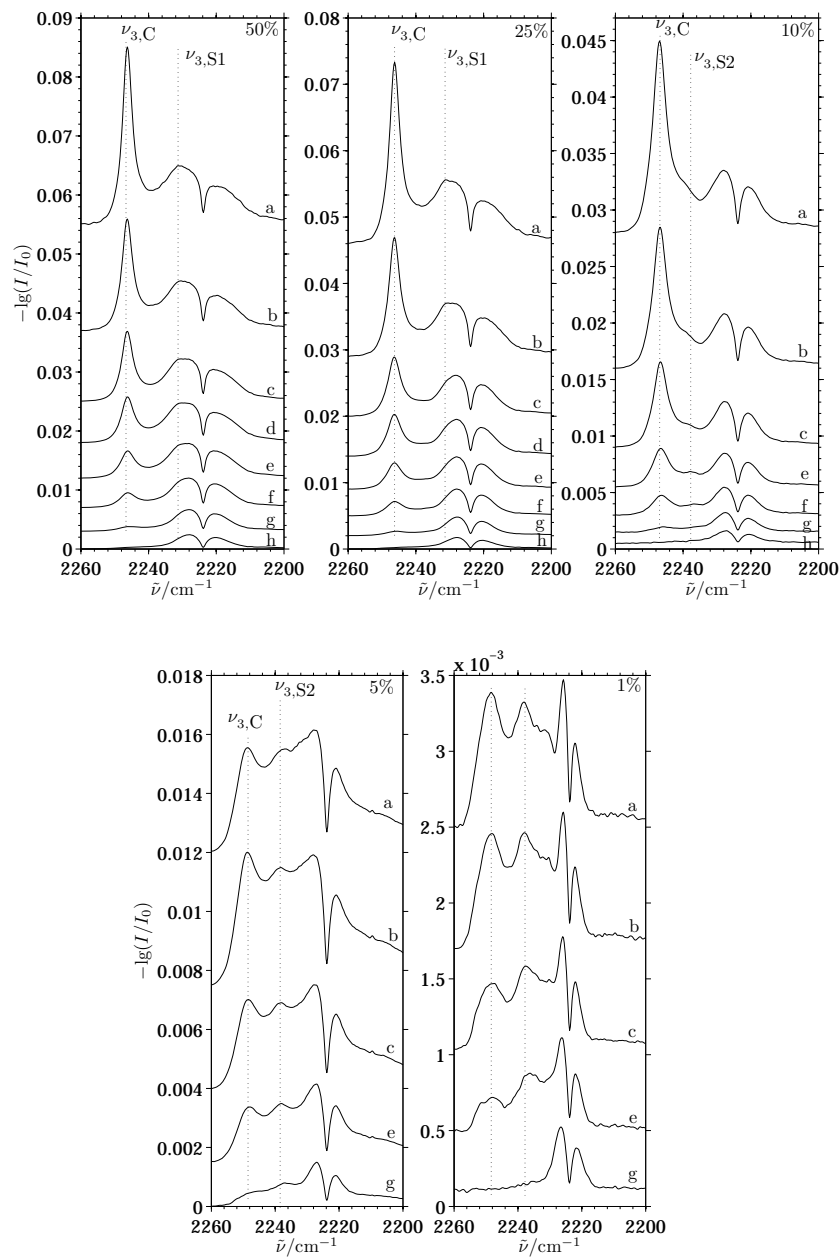


Abbildung 4.5.: Spektren der ν_3 -Bande aus Co-Expansionen von N_2O und He bei Konzentrationen von 50%, 25%, 10%, 5% und 1% N_2O und Stagnationsdrücken: a: $p_0 = 100$ bar, b: $p_0 = 75$ bar, c: $p_0 = 50$ bar, d: $p_0 = 40$ bar, e: $p_0 = 30$ bar, f: $p_0 = 20$ bar, g: $p_0 = 10$ bar und h: $p_0 = 5$ bar. $\Delta\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$, $f_{\text{HeNe}} = 80 \text{ kHz}$, SSFR.

[33, 37]. Gleichzeitig ist in Übereinstimmung mit diesen Untersuchungen auch eine Verschiebung des $\nu_{3,C}$ -Signals mit steigender Verdünnung zu erkennen, deren Ursprung bisher nicht bekannt ist. Eine Temperaturabhängigkeit, wie sie für das Clustersignal der Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_3$ bekannt ist [36], konnte nicht nachgewiesen werden. Wäre die Position von $\nu_{3,C}$ in einfacher Weise temperaturabhängig, müsste sich in Abbildung 4.6 ein mathematischer Zusammenhang zwischen der Position des Clustersignals $\nu_{3,S}$ und der Position des P-Zweigmaximums $\nu_{3,P_{\max}}$ ausbilden.

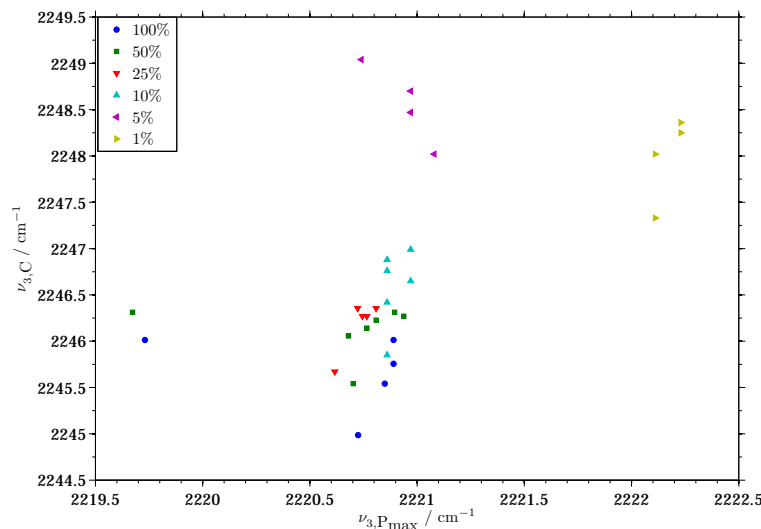


Abbildung 4.6.: Auftragung der $\nu_{3,C}$ -Bandenposition in Abhängigkeit von der $\nu_{3,P_{\max}}$ -Bandenposition.

4.3 Die Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_3$

Die Absorption der Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_3$ ist um eine Größenordnung schwächer als die der ν_3 -Fundamentale.

Ab 20 bar zeigt sich auch hier eine Clusterbande, die sich mit steigendem Stagnationsdruck leicht in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschiebt (Abb. 4.7). Im Gegensatz zu ν_3 ist bei der Kombinationsbande auch bei hohen Stagnationsdrücken (50 bar) das Monomersignal noch die dominierende Bande im Bandensystem. Außerdem wird deutlich, dass die $(\nu_1 + \nu_3)_C$ -

4. Das Cluster-Verhalten von Nitrosyloxid

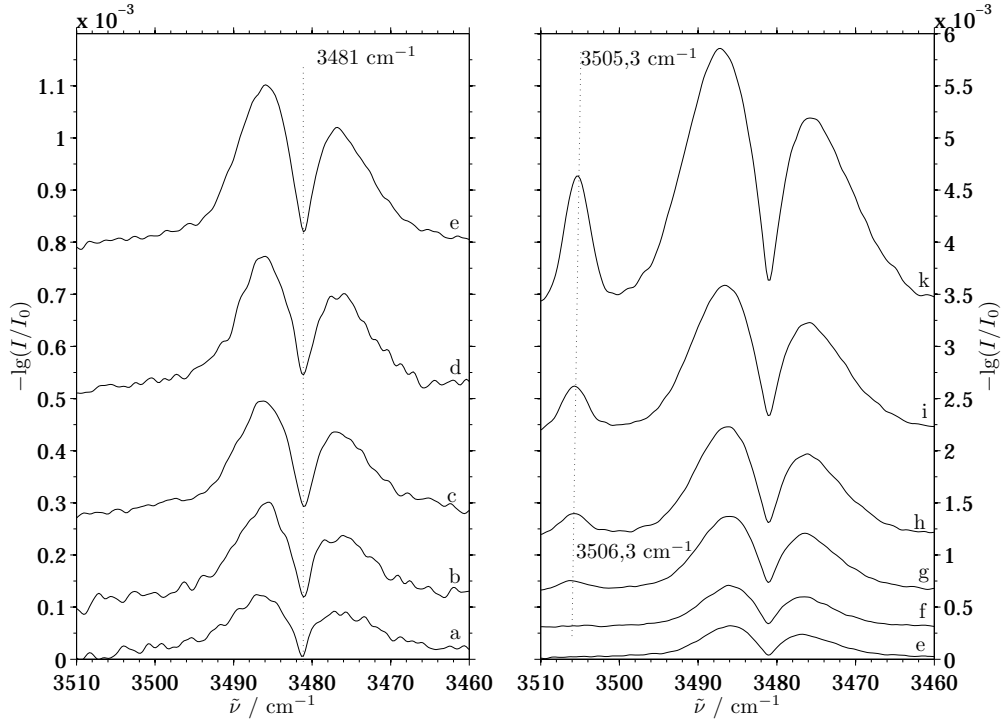


Abbildung 4.7.: Spektren der $\nu_1 + \nu_3$ -Bande aus Expansionen bei Stagnationsdrücken: a: $p_0 = 1$ bar, b: $p_0 = 2$ bar, c: $p_0 = 3$ bar, d: $p_0 = 4$ bar, e: $p_0 = 5$ bar, f: $p_0 = 10$ bar, g: $p_0 = 20$ bar, h: $p_0 = 30$ bar, i: $p_0 = 40$ bar und k: $p_0 = 50$ bar. $\Delta\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$, $f_{\text{HeNe}} = 80 \text{ kHz}$, SSFR.

Bande mit zunehmender Verdünnung stärker an Intensität gewinnt als die entsprechende $\nu_{3,C}$ -Bande (vgl. Abb. 4.2 und Abb. 4.7), während gleichzeitig die $(\nu_1 + \nu_3)_S$ -Signale erst unterhalb von 5%-Verdünnung als breite Bande im Spektrum erkennbar werden (Abb. 4.8). Einen ähnlichen Effekt konnte bereits HÄBER bei $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ -Mischungen feststellen [32].

Die Position des $(\nu_1 + \nu_3)_C$ -Maximums ist temperaturabhängig wie Messungen im thermischen Gleichgewicht zeigten [36]. Zwischen 0 K und 120 K konnte für nanometer- bis mikrometergroße Partikel folgende Abhängigkeit empirisch validiert werden [36]:

$$\tilde{\nu}_{\nu_1+\nu_3}(T)/\text{cm}^{-1} = 3510.06(45) - 0.012(18)(T/\text{K}) - 2.2(15) \times 10^{-4}(T/\text{K})^2. \quad (4.3)$$

4.3. Die Kombinationsbande

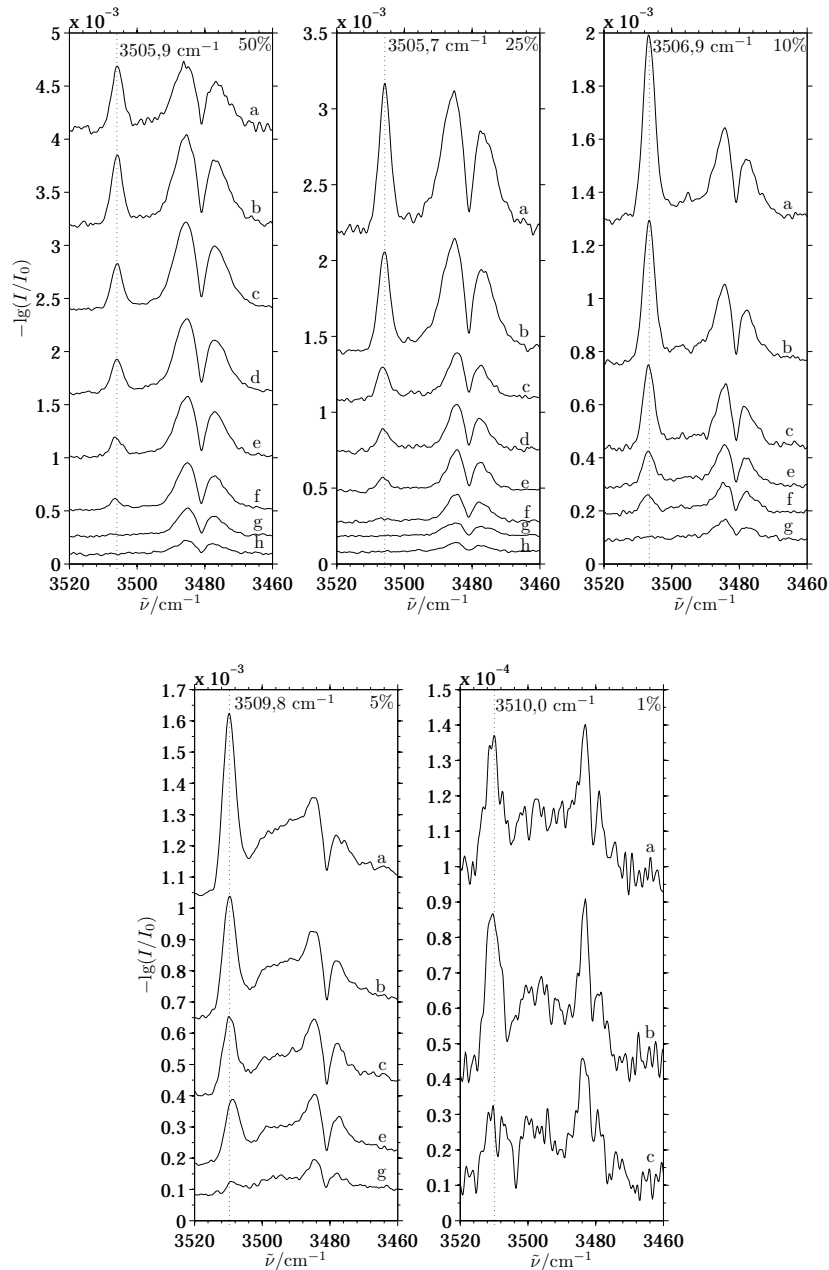


Abbildung 4.8.: Spektren der Kombinationsbande aus Co-Expansionen von N_2O und He bei Konzentrationen von 50%, 25%, 10%, 5% und 1% N_2O und Stagnationsdrücken: a: $p_0 = 100$ bar, b: $p_0 = 75$ bar, c: $p_0 = 50$ bar, d: $p_0 = 40$ bar, e: $p_0 = 30$ bar, f: $p_0 = 20$ bar, g: $p_0 = 10$ bar und h: $p_0 = 5$ bar. $\Delta\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$, $f_{\text{HeNe}} = 80 \text{ kHz}$, SSFR.

4. Das Cluster-Verhalten von Nitrosyloxid

Wird näherungsweise in der Expansion eine effektive Clustertemperatur T_{Cl} angenommen, so lassen sich über diese Gleichung einige Abschätzungen für die in der Expansion gebildeten Cluster machen. So liegt T_{Cl} bei der Expansion von reinem N_2O mit einem Stagnationsdruck von 50 bar bei ungefähr 120–130 K und damit ungefähr 60 K unter dem atmosphärischen Siede- ($T_{vap} = 185$ K), beziehungsweise dem atmosphärischen Schmelzpunkt ($T_m = 182$ K) [29]. Mit sinkendem Stagnationsdruck nimmt T_{Cl} geringfügig ab (Abb. 4.9). Hierbei sei angemerkt, dass der Fehler auf ± 5 K geschätzt wird und die Formel nur für Temperaturen unter 120 K gilt, so dass bei den hohen Stagnationsdrücken lediglich der Trend und die Größenordnung der Temperaturabhängigkeit signifikant ist.

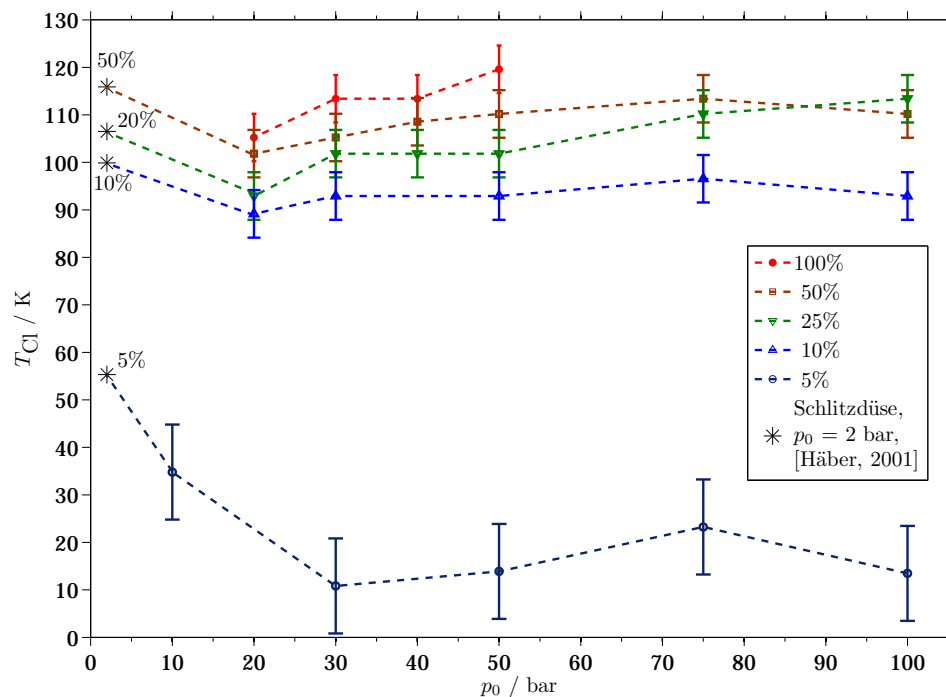


Abbildung 4.9.: Temperatur der N_2O -Cluster (T_{Cl}) für alle untersuchten Konzentrationen.

Mit sinkender Konzentration und damit einhergehender sinkender Signalintensität nimmt der Fehler zu (± 10 K bei 5% N_2O). Die Mischung aus 1% N_2O im Helium wird auf Grund des großen Fehlers nicht zur Auswertung

herangezogen.

Es wird deutlich, dass die Temperatur der Cluster T_{Cl} erst bei stärkerer Verdünnung, im vorliegenden Experiment unter 10%, signifikant sinkt. Bis zu 10% N_2O im Helium liegt die Temperatur T_{Cl} bei 90 K und höher (Abb. 4.9). Hier liegen vermutlich Cluster vor, die ihre Temperatur über die Abdampfung von Monomeren regulieren, was durch den stark mit der Temperatur abnehmenden Dampfdruck nur begrenzt möglich ist („evaporative ensemble“). In der 5%-Mischung wird die Kondensationswärme während des Clusterwachstums effizient durch das Helium abgeführt und T_{Cl} kann auf 20–30 K fallen. Bei einer festen Konzentration kann im Rahmen der Methodengenauigkeit von einer stagnationsdruckunabhängigen Temperatur T_{Cl} ausgegangen werden (Abb. 4.9).

Zum Vergleich sind neben den vorliegenden Daten auch die Ergebnisse von HÄBER *et al.* abgebildet [33], wobei eine leichte Verschiebung hin zu höheren Clustertemperaturen T_{Cl} deutlich wird. Dies könnte an den unterschiedlichen Düsen liegen. Beim Letztgenannten wurde eine Schlitzdüse verwendet, wodurch die Expansion auf zwei Raumrichtungen begrenzt ist, während im vorliegenden Experiment eine Lochdüse benutzt wird, die eine Expansion in alle Richtungen gleichermaßen ermöglicht.

Die Rotationstemperatur T_{R} wurde in Bezug auf die Verdünnung mit Helium an der Kombinationsbande genauer untersucht, da hierbei die Rotationsstruktur der Monomerbande nicht durch Clusteroberflächenbanden beeinträchtigt wird. Wie erwartet, wird mit steigender Verdünnung die Rotationstemperatur kleiner (Abb. 4.10). Bei hohen Konzentrationen durchläuft sie als Funktion des Stagnationsdruckes ein Minimum, weil bei hohem Druck Kondensationswärme der adiabatischen Abkühlung entgegenwirkt. Bei niedrigen Konzentrationen, unterhalb von 25%, wird dagegen ein Plateau erreicht, T_{R} ist dann nahezu druckunabhängig.

Um besser quantifizieren zu können, wie groß der Anteil an Clustern in der Expansion ist, wurden bei der Kombinationsbande die Integrale über die Clusterbande und die Monomerbande gebildet und nach

$$R = \frac{A_{\text{Cluster}}}{A_{\text{Monomer}}} \quad (4.4)$$

4. Das Cluster-Verhalten von Nitrosyloxid

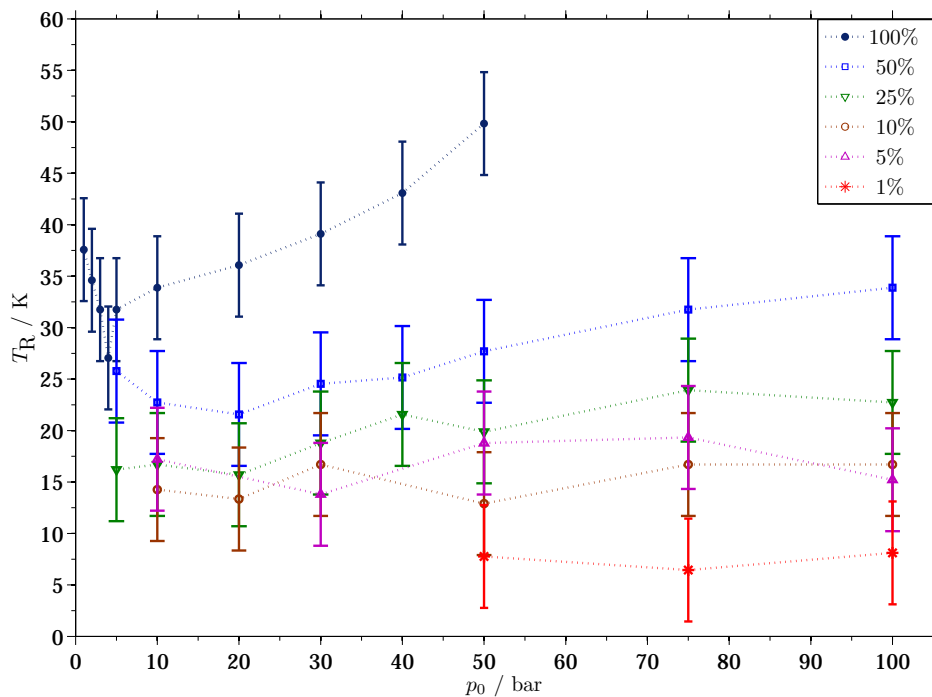


Abbildung 4.10.: Rotationstemperaturen von N_2O und He bei Konzentrationen von 100%, 50%, 25%, 10%, 5% und 1% N_2O berechnet für $\nu_1 + \nu_3$.

ins Verhältnis gesetzt. Hierbei wurden die am stärksten verdünnten Mischungen (5% und 1%) auf Grund ihrer geringen Intensität nicht ausgewertet. Ebenso wurden nur Expansionen mit einem signifikanten Anteil an Clustern, in vorliegendem Fall ab 30 bar, zur Auswertung herangezogen. Es fällt auf, dass das Verhältnis R zwischen Clustern und Monomeren bei fester Konzentration und steigendem Stagnationsdruck p_0 ansteigt (Abb. 4.11). Mit höherem Stagnationsdruck erhöht sich die Anzahl an Kollisionen und es werden folglich mehr Cluster gebildet. Innerhalb einer Konzentrationsreihe verdoppelt sich der Clusteranteil jeweils von 30 bar zu 100 bar beziehungsweise 50 bar bei reinem N_2O . Außerdem vergrößert sich R bei sinkender Konzentration. Insbesondere zwischen 25% und 10% ist ein deutlicher Anstieg zu erkennen. Bei direktem Vergleich dieser Konzentrationsreihen zeigt sich, dass der Clusteranteil der 10%-Mischung jeweils drei Mal so groß ist wie bei der 25%-Mischung.

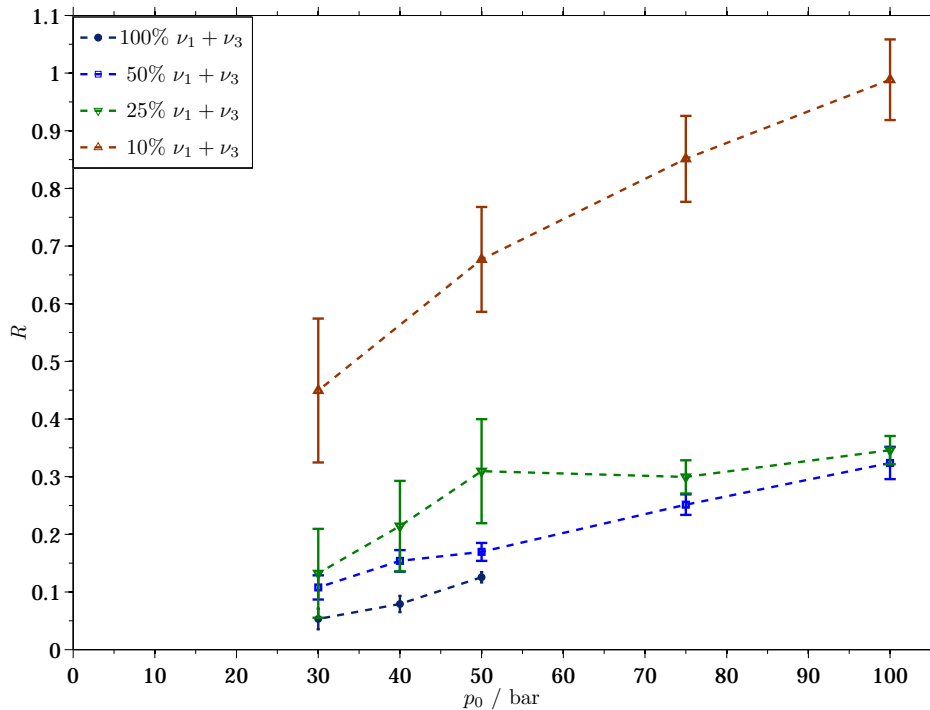


Abbildung 4.11.: Verhältnis von Molekülen in Clustern zu isolierten Monomeren in Abhängigkeit des Stagnationsdruckes p_0 für $\nu_1 + \nu_3$.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die Clusterbildung in reinem N_2O im vorliegenden Versuchsaufbau erst bei Drücken über 10 bar einsetzt (Abb. 4.2). Im Zuge der Clusterbildung wird die Expansion wärmer (Abb. 4.3). Mit steigender Verdünnung in Helium werden die gebildeten Cluster kleiner (Abb. 4.4) und kälter (T_R , Abb. 4.10).

4.4 Expansionen von nah- und überkritischem N_2O

Abschließend sollen Messungen von N_2O -Expansionen aus dem nah- und überkritischen Milieu vorgestellt werden. Dabei sollen etwaige Veränderungen durch den Übergang zur überkritischen Phase untersucht werden. Überkritisches N_2O ist neben überkritischem CO_2 ein verbreitetes Lösungs-

4. Das Cluster-Verhalten von Nitrosyloxid

mittel in der organischen Chemie und der Lebensmittelindustrie [38–44]. Für das nah- und überkritische Verhalten von N_2O wurden verschiedene Punkte des Phasendiagramms untersucht. Es wurden Messungen bei Umgebungstemperatur ($\approx 22\text{ °C} < T_c$), $37,5\text{ °C} (\approx T_c)$ und $50\text{ °C} (> T_c)$ mit Stagnationsdrücken von 50/55 bar ($< p_c$), 75 bar ($\approx p_c$) und 85/95 bar ($> p_c$) durchgeführt.

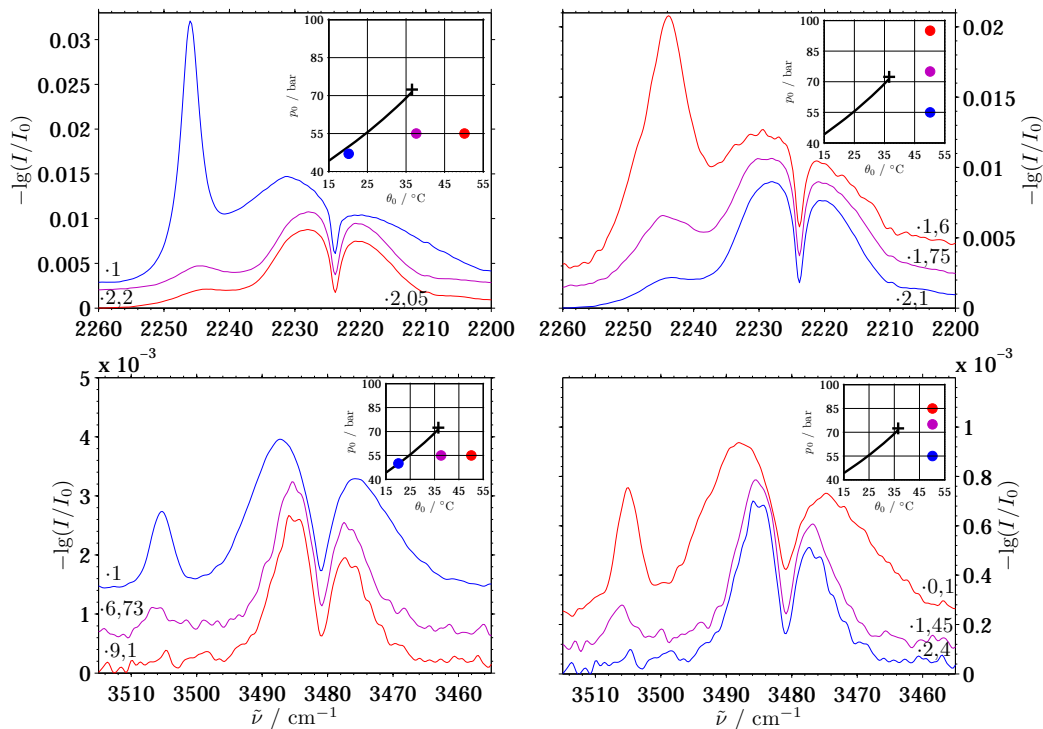


Abbildung 4.12.: Expansionen reinen N_2O s bei θ_0 und p_0 entsprechend der Phasendiagramme mit $\Delta\tilde{\nu} = 2\text{ cm}^{-1}$, $f_{\text{HeNe}} = 80\text{ kHz}$ und SSFR. (Spektren skaliert auf P-Zweig-Maximum des Monomersignals des jeweiligen Spektrums bei $\theta_0 = 20\text{ °C}$ und $p_0 = 47\text{ bar} / 50\text{ bar}$.)

An Hand der $\nu_{3,C}$ - und $(\nu_3 + \nu_1)_C$ -Banden wird deutlich, wie mit steigender Stagnationstemperatur θ_0 der Clusteranteil in der Expansion abnimmt (Abb. 4.12, links). Die Verringerung der Clustermenge hat zur Folge, dass weniger Kondensationswärme frei wird, wodurch die Monomere stärker abgekühlt werden, was an einer Verringerung der Differenz der P- und R-Maxima zu erkennen ist. Gleichzeitig gilt auch bei 50 °C , dass mit steigendem Stagnationsdruck der Clustergehalt in der Expansion zunimmt. Insbe-

4.4. Expansionen von nah- und überkritischem Nitrosyloxid

sondere im überkritischen Bereich, also bei 50 °C und 85 bar, beziehungsweise 95 bar, verzeichnet der Clustergehalt einen deutlichen Zuwachs im Vergleich zur Messung bei 75 bar (Abb. 4.12, rechts). Bei der Messung der Kombinationsbande (Abb. 4.12, rechts unten) ist er überproportional stark.¹

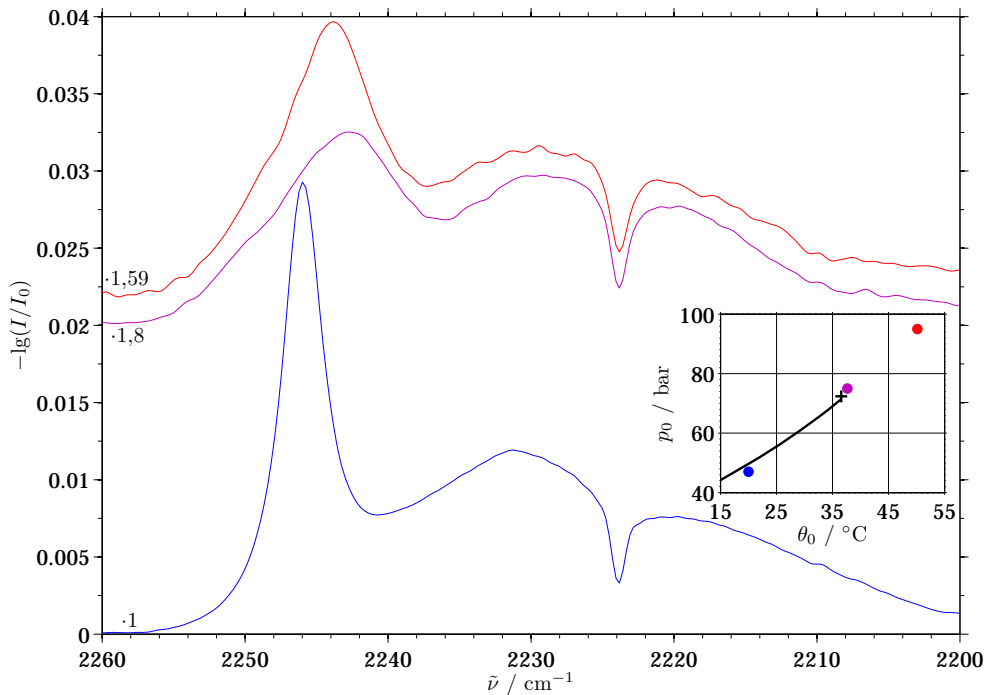


Abbildung 4.13.: Expansionen reinen N_2O s mit θ_0 und p_0 entsprechend des Phasendiagramms mit $\Delta\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$, $f_{\text{HeNe}} = 80 \text{ kHz}$ und SSFR. (Spektren skaliert auf P-Zweig-Maximum des Monomersignals des jeweiligen Spektrums bei $\theta_0 = 20 \text{ °C}$ und $p_0 = 47 \text{ bar}$.)

Abbildung 4.13 zeigt die N–N-Streckschwingungsbande ν_3 bei drei unterschiedlichen Bedingungen aufgenommen, je einmal knapp unterhalb der Dampfdruckkurve, am kritischen Punkt und darüber hinaus. Hierbei fällt auf, dass die Position des Clusterbandenmaximums $\nu_{3,\text{Cmax}}$ nicht-monoton variiert. Dies ist auf die gegenläufigen Auswirkungen der Erhöhung der

¹Diese Messungen wurden nach einer Reinigung der Düse im Ultraschallbad durchgeführt. Es ist daher nicht auszuschließen, dass vorher die Düse aus unbekanntem Gründen leicht verstopft war und nach der Reinigung von Fremdkörpern befreit wurde. Dadurch könnte sich der Substanzdurchsatz überproportional erhöht haben.

4. Das Cluster-Verhalten von Nitrosyloxid

Stagnationstemperatur θ_0 und des Stagnationsdruckes p_0 zurückzuführen. Wie in Abbildung 4.12 gezeigt wurde, verringert sich bei einer Erhöhung von θ_0 die Clustermenge, während sie sich bei größerem p_0 erhöht. In der Folge wird T_R der Monomere kleiner und die $\nu_{3,S}$ -Bande wird vom R-Zweig verdeckt. Dieses sind ebenfalls gegenläufige Effekte, da das Verschwinden der $\nu_{3,S}$ -Bande auf größere Cluster schließen lässt, während die Verringerung von T_R mit kleineren Clustern in Verbindung gebracht wurde.

Da N_2O nicht im Fokus dieser Arbeit steht, sondern nur als Testsubstanz verwendet wurde, wird an dieser Stelle eine genauere Untersuchung dieses Phänomens nicht vorgenommen, da sie nur mit Hilfe von weiteren Messungen an weiteren Punkten des Phasendiagramms sinnvoll durchgeführt werden kann.

Das Hauptziel der Untersuchungen an N_2O ist jedoch erreicht, denn die gewonnenen Daten belegen, dass mit der vorliegenden Apparatur Expansionen erzeugt werden können, die zu signifikanten Anteilen aus Clustern bestehen und diese auch bei Erhöhung der Stagnationstemperatur θ_0 erhalten bleiben.

5 Aggregatzustände von *tert*-Butylalkohol (TBA)

Nachdem am Beispiel des Nitrosyloxids die grundlegenden Möglichkeiten der in Kapitel 3 vorgestellten Apparatur gezeigt wurden und das Verhalten stark komprimierter Gase in Überschallstrahlexpansionen diskutiert wurde, soll im folgenden Kapitel *tert*-Butylalkohol an Hand von bekannten Daten charakterisiert werden. Da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der Messung von Fluidexpansionen nahkritischer Lösungsmittel liegt, werden zunächst die thermodynamischen Spezifikationen von TBA vorgestellt, bevor spektroskopische Ergebnisse zu den einzelnen Aggregatzuständen diskutiert werden.

5.1 Thermodynamische Eigenschaften von TBA

Die thermodynamischen Eckdaten sind für TBA bekannt und durch Kombination verschiedener bereits publizierter Arbeiten [46, 98–104] lässt sich ein relativ vollständiges Bild zeichnen. Unter Normaldruck schmilzt TBA bei 298,3 K und siedet bei 355,5 K [30]. Der Dampfdruck p_{vap} beträgt ≈ 50 mbar. Der kritische Punkt liegt bei $p_c = 39,7$ bar, $T_c = 506,2$ K und $V_{m,c} = 0,275$ L mol⁻¹ [28, 30]. Der überkritische Bereich von TBA ist durch die Arbeitsgrenzen der Apparatur daher nicht zugänglich (vgl. Kap. 3).

5.1.1 Phasendiagramm

In Abbildung 5.1 sind verschiedene publizierte Schmelzpunkt- und Dampfdruckkurven [98–101] sowie der kritische Punkt [28, 30] dargestellt, die einen wichtigen Anhaltspunkt dafür geben, welche Messbedingungen hinsichtlich Temperatur und Druck gewählt werden müssen. Während einer Expansion mit einer durchschnittlichen Dauer von 120 ms fällt der Stagnationsdruck ungefähr um 25–30 bar. Die Messungen an TBA wurden deshalb bei 100 bar durchgeführt, um die damit verbundenen Auswirkungen zu verringern und eine annähernd gleich gestaltete Expansion zu erfassen, auch wenn dadurch das streuungsbedingte Rauschen auf Grund der schnelleren Partikelgeschwindigkeit v größer ist (vgl. Kap. 3 und Kap. 7). Zur Orientierung sind die Messbereiche, die in diesem Kapitel und in Kapitel 8 diskutiert werden, farblich gekennzeichnet.

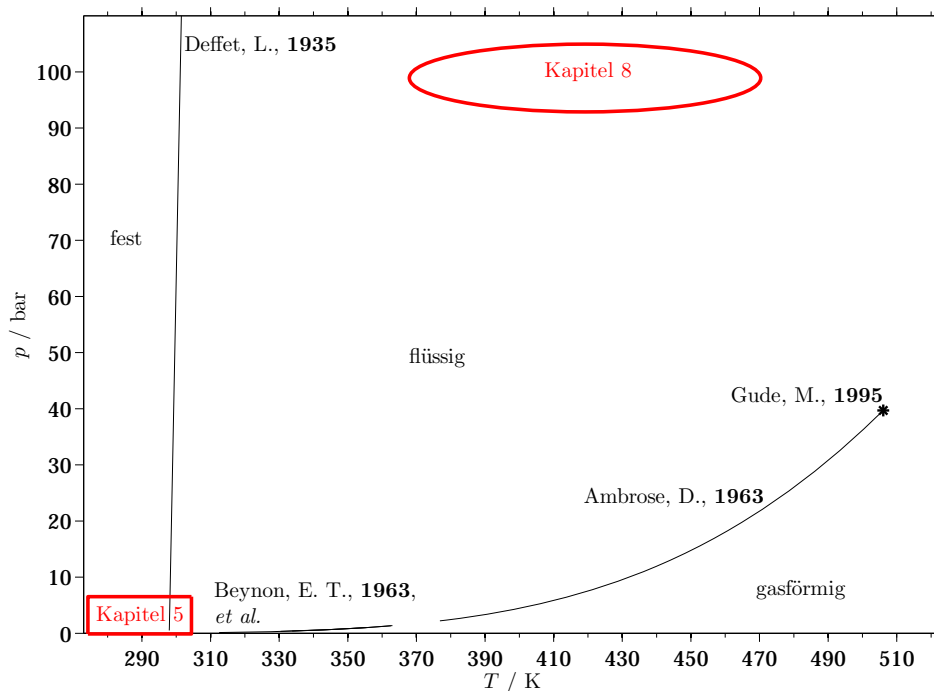


Abbildung 5.1.: Phasendiagramm für TBA aus Literaturdaten erstellt [28, 98–101, 105].

5.2 Überkritisches TBA

Auch wenn die apparativen Möglichkeiten nicht ausreichen, um überkritisches TBA zu präparieren und zu expandieren, sei kurz auch auf diesen Zustand des TBA eingegangen, da es mit weiteren Umbauten der Apparatur erstrebenswert sein kann, TBA erneut, dann aus dem überkritischen Zustand heraus, zu untersuchen.

Die kritischen Daten von TBA sind, wie in der Einleitung bereits erwähnt, $p_c = 39,7$ bar, $T_c = 506,2$ K und $V_c = 0,275$ L mol⁻¹ [28, 30]. Die Dichte reduziert sich um fast zwei Drittel von 0,789 g cm⁻³ bei 20 °C und 1 bar auf 0,270 g cm⁻³ am kritischen Punkt [28, 29]. Dies erklärt sich dadurch, dass in der flüssigen Phase Netzwerke von Clustern vorherrschen, sie aber in der überkritischen Phase zu Gunsten von Dimeren und Trimeren aufgegeben werden [106]. Damit verbindet die überkritische die flüssige mit der Gasphase, denn diese besteht bei Zimmertemperatur und nahe der Phasenkoexistenzlinie auch aus bis zu 4% TBA-Dimeren, wie im weiteren Verlauf (Kap. 5.4) noch deutlich wird.

5.3 TBA-Kristalle

Bei der mitteleuropäischen Durchschnittsumgebungstemperatur ($\theta \approx 20$ °C) und 1 bar ist TBA fest. Dabei sind bisher vier unterschiedliche kristalline Phasen (I–IV) gefunden und untersucht worden [46, 102–104]. Die Kristallstrukturen von Phase I, II und IV sind bereits bekannt [46, 102]. Phase I besteht aus ungeordneten spiralförmigen, wasserstoffbrückengebundenen Ketten und entsteht unter Normaldruck beim Abkühlen der Flüssigkeit vom Schmelzpunkt bis 282 K. Unterhalb von 282 K geht TBA in die Phasen II oder IV über. Erstere besteht aus zyklischen wasserstoffbrückengebundenen Hexameren, wie in Abb. 5.2 (links) gezeigt. Bei Normaldruck wird allerdings Phase IV bevorzugt, welche aus wasserstoffbrückengebundenen Helices entlang Achse a besteht.

Da zwischen beiden Phasen markante strukturelle Unterschiede vorliegen, ist ihr Enthalpieunterschied mit 3,9 kJ mol⁻¹ zu Gunsten von Phase IV

5. Aggregatzustände von *tert*-Butylalkohol (TBA)

bei Standardbedingungen vergleichbar mit der Schmelzenthalpie von $6,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Phase I \rightarrow flüssig) [46, 107]. Es scheint in diesem Fall sehr von den Kristallisationsbedingungen abzuhängen, in welcher Phase TBA kristallisiert [46].

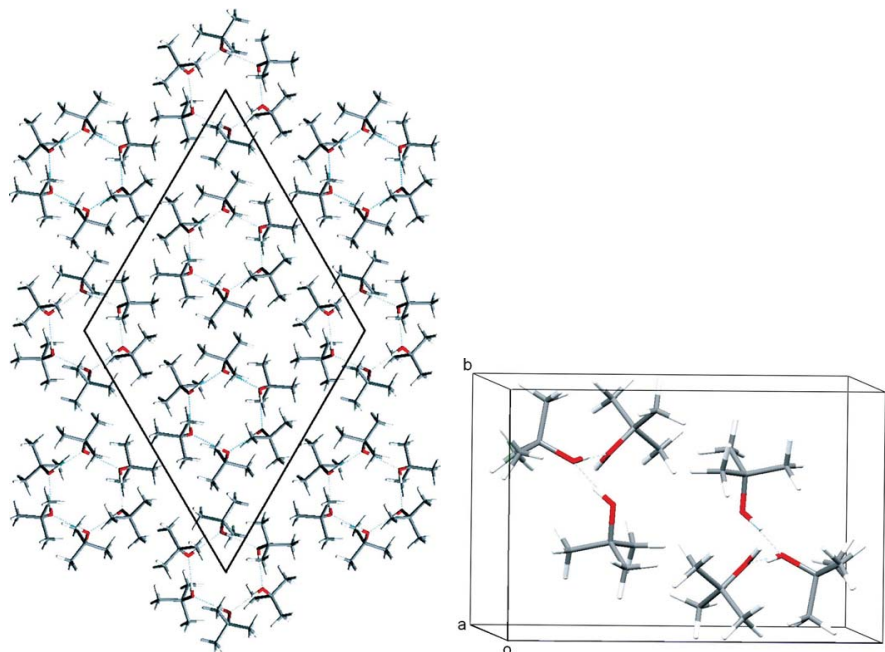


Abbildung 5.2.: Kristallphasen II (links) und IV (rechts) von TBA, entnommen aus [46].

Für eine spätere Analyse der Ergebnisse seien Spektren von TBA-Kristallen, die zwischen zwei CaF_2 -Fenstern, wie bei NEDIĆ [108] beschrieben ist, gezüchtet wurden, bei 1 bar und unterschiedlichen Temperaturen gezeigt (Abb. 5.3). Es wird deutlich, wie mit fallender Temperatur die OH-Bande unterhalb von 10°C eine Schulter bei 3245 cm^{-1} ausbildet. Wird dieser Befund mit den in der Literatur bekannten Daten verglichen [102], zeigt sich, dass die Schulter von Phase IV gebildet wird.

Frühere Untersuchungen mit Hilfe der IR-Spektroskopie an TBA-Kristallen unter Standardbedingungen haben gezeigt, dass sich die breite OH-Streckschwingungsbande mit der Schulter zu tiefen Temperaturen in sieben unterscheidbare Signale aufspaltet [45]. In teildeutierten Mischkristallen (3% $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{OD}$ in $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{OH}$) reduzieren sich diese sieben auf zwei Signale, nur die beiden intensivsten (3207 cm^{-1} und 3242 cm^{-1} bei

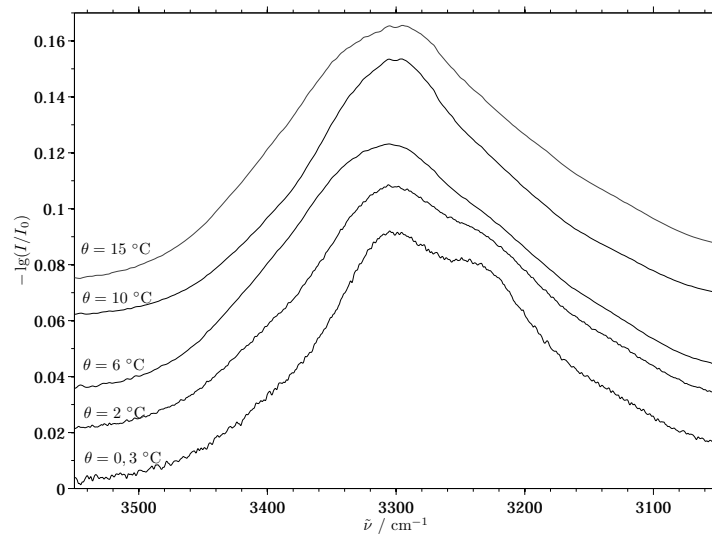


Abbildung 5.3.: TBA-Kristalle zwischen zwei CaF_2 -Fenstern bei 1 bar und unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Vor den jeweiligen Messungen wurde mit Hilfe eines Mikroskops [108] optisch der Aggregatzustand der Probe überprüft.

15 K) bleiben übrig [45]. Dabei zeigt sich, dass die Signale mit steigender Temperatur blau verschoben werden,

$$\begin{array}{ccc} 3207 \text{ cm}^{-1} & \xrightarrow{15 \text{ K} \rightarrow 200 \text{ K}} & 3247 \text{ cm}^{-1} \\ 3242 \text{ cm}^{-1} & \xrightarrow{15 \text{ K} \rightarrow 200 \text{ K}} & 3283 \text{ cm}^{-1}, \end{array}$$

bis ab 250 K nur noch ein Signal detektiert wird [45]. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Verschiebung der OH-Streckschwingung mit steigender Temperatur auch beim Schmelzen und im flüssigen TBA beobachtet werden kann [35, 109].

5.4 TBA in der Gasphase

Ein Beispielgasphasenspektrum ist in Abbildung 5.4a gezeigt. Das Infrarotspektrum von gasförmigem TBA ist schon mehrfach untersucht und relativ gut verstanden worden [110–113]. In den Spektren finden sich im Bereich von 3100 cm^{-1} bis 3450 cm^{-1} vier bis fünf breite Signale (s.

5. Aggregatzustände von *tert*-Butylalkohol (TBA)

Kasten I in Abb. 5.4) und ein zusätzliches bei 3550 cm^{-1} (s. Kasten II in Abb. 5.4).

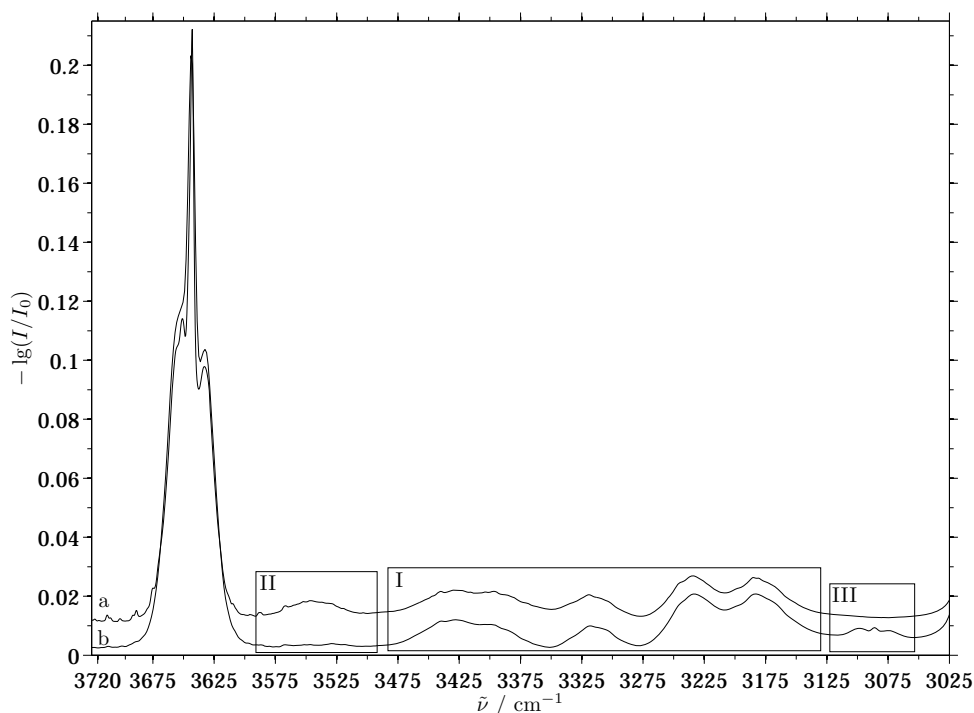


Abbildung 5.4.: a: Gasphase in der Probenkammer des Spektrometers mit DTGS-Detektor gemessen, $p \approx 50$ mbar (skaliert: /5,2) b: Gasphase nach Substanzpuls in die geschlossene Expansionskammer, $p \approx 17$ mbar.

Bei den erstgenannten Signalen ($3100\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$) könnte es sich um bis zu 79 binäre Kombinationsbanden handeln, die sich aus den CH-Streckschwingungen und den niederfrequenten CCC-Deformations- und den CH_3 -Schaukelschwingungen zusammensetzen. Diese Zuordnung wurde mit Hilfe von anharmonischen quantenchemischen Rechnungen auf Grundlage von schwingungsbezogener Störungstheorie zweiter Ordnung [114–118] mit dem B3LYP-Hybridfunktional und dem Basissatz 6-311++G** erhalten, eine genaue Auflistung sämtlicher Kombinationsbanden findet sich im Anhang (Tabelle C.2). Sie bestätigen damit eine frühere Arbeit, die einige dieser Banden auch Kombinationsbanden zugeordnet hat [113]. Da die anharmonischen quantenchemischen Rechnungen

keine Intensitäten für die einzelnen Kombinationsschwingungen liefern, wird im folgenden als Vereinfachung eine einheitliche Intensität aller Banden angenommen. Durch einen Fit mit Gaußkurven mit einer Linienbreite von 25 cm^{-1} kann ein Spektrum im betroffenen Bereich simuliert werden, das dem tatsächlichen Gasphasenspektrum qualitativ ähnelt (Abb. 5.5).

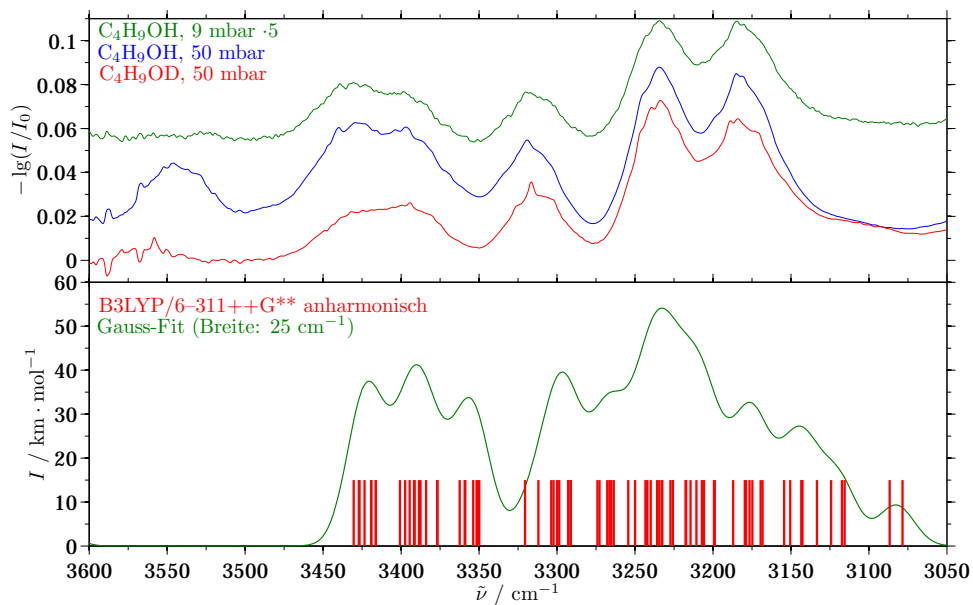


Abbildung 5.5.: Gasphasenspektren bei verschiedenen Drücken verglichen mit einer Simulation auf der Basis von anharmonischen Frequenzrechnungen.

Das zusätzliche Signal bei 3550 cm^{-1} (Kasten II) stammt vom TBA-Dimer, das sich bei hohen Konzentrationen in der Gasphase im Gleichgewicht mit dem Monomer bildet. Es kann durch Vergleichsmessungen mit O-deuteriertem TBA ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{OD}$, vgl. Abb. 5.5), durch weniger konzentrierte Gasphasen und einen Vergleich mit der Literatur eindeutig zugeordnet werden [35, 110].

Bei einem zweiten Gasphasenspektrum (Abb. 5.4b), das nach einem Substanzpuls in die geschlossene Expansionskammer aufgenommen wurde,

fällt auf, dass bei 3086 cm^{-1} eine Bande mit Rotationsstruktur zu sehen ist (Kasten III), die in anderen Gasphasen nicht beobachtet wurde [110, 111]. Diese Bande kann 2-Methyl-1-propen zugeordnet werden [30], welches durch Dehydratisierung des TBA entsteht. Da diese Gasphase in der geschlossenen Expansionskammer bei geheizter Düse aufgenommen wurde, entsteht das Produkt wahrscheinlich in Düsennähe und verteilt sich dann in der Kammer, womit es das Gasphasenspektrum beeinflusst.

Rechnungen zur Dehydratisierung von TBA bei 1100 K zeigen eine Entropieerhöhung ($\Delta_{\text{R}}S = 160\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$) und eine Reduzierung der Gibbs-Energie ($\Delta_{\text{R}}G \approx -110\text{ kJ mol}^{-1}$) zu Gunsten der Zerfallsprodukte (2-Methyl-1-propen und Wasser) [119]. Daher kann es während der Messung der Gasphase nachgewiesen werden. Untersuchungen zur Zerfallsgeschwindigkeit in Stoßwellen und statischen Reaktoren haben für die thermische Dehydratisierung von TBA Aktivierungsenergien E_{A} von ungefähr 65 kcal mol^{-1} ($\approx 270\text{ kJ mol}^{-1}$) zwischen 900 K und 2000 K gemessen [120–122]. Daraus folgt für den vorliegenden Temperaturbereich (298–450 K), dass die Zersetzung kinetisch nicht begünstigt ist.

5.5 TBA in Trägergasexpansionen

Am Filet-Jet wurden Messungen mit TBA in Helium von FRANZ KOLLPOST durchgeführt, die publizierte Ergebnisse kleiner Cluster mit großen Partikeln, wie sie in Kapitel 8 diskutiert werden, verbinden [35]. Der apparative Aufbau des Filet-Jets in seiner derzeit aktuellen Form ist bei HESSE zu finden [72, 123, 124], die publizierte Ergebnisse wurden am Ragout-Jet, der bei HÄBER *et al.* beschrieben ist [31], gemessen.

Expansionen in Helium und Argon haben gezeigt, dass die Clustersignale der OH-Streckschwingung für die einzelnen Clustergrößen bis zum Hexamer noch unterscheidbar sind [35, 111] und erst bei noch größeren Clustern eine breite OH-Clusterbande entsteht. Abbildung 5.6, die mit den Daten aus Referenz [35] erstellt wurde, zeigt, wie bei geringer Konzentration (ca. 0,3% TBA in He) mit steigendem Stagnationsdruck auch größere Cluster in

der Überschallexpansion entstehen, wobei gleichzeitig auch die kleineren Oligomere weiterhin detektiert werden können.

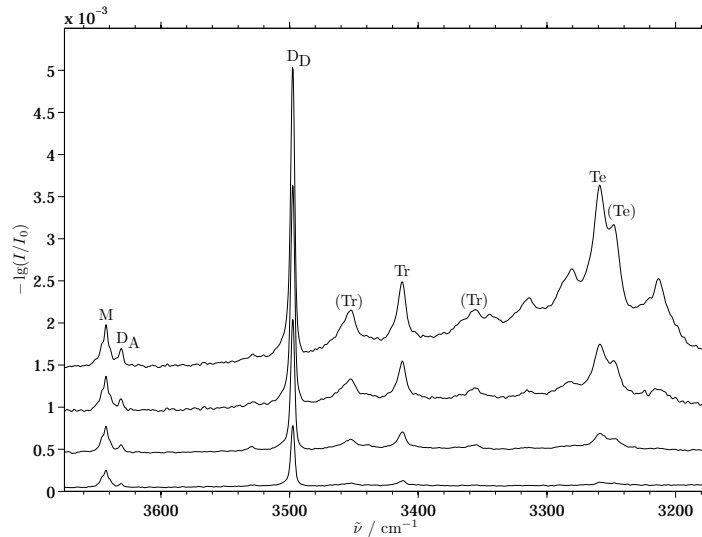


Abbildung 5.6.: Expansionen von TBA in He (ca. 0,3%) bei unterschiedlichen Stagnationsdrücken $p_0 = 0,5$ bar, 0,8 bar, 1,0 bar und 1,2 bar am Ragout-Jet [31] mit Zuordnungen für das Monomer (M), das Dimer (D_A/D_D), Trimere (Tr) und Tetramere (Te).
Anm.: Zuordnungen in Klammern sind nicht eindeutig.

Dafür sind bisher die folgenden Zuordnungen getroffen worden. Die Monomer-OH-Bande (M) liegt bei 3643 cm^{-1} , wohingegen das schwächere Signal bei 3630 cm^{-1} dem freien OH-Akzeptor-Signal des Dimers (D_A) zuzuschreiben ist. Das die Spektren dominierende Signal (D_D) bei 3497 cm^{-1} ist die OH-Donor-Bande des Dimers. Die Signale bei 3453 cm^{-1} , 3412 cm^{-1} und 3350 cm^{-1} gehören vermutlich zu Trimer-Strukturen, während die noch stärker rot verschobenen Banden zu größeren Oligomeren gehören. Eine genauere Zuordnung wird in Kapitel 5.6 mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen unternommen.

Mit steigender Konzentration erhöht sich die Clustergröße weiter bis sich die einzelnen Signale zu einer breiten Bande überlagern, wie die Messungen am Filet-Jet zeigen (Abb. 5.7). Da der Dampfdruck von TBA bei 28 °C mit ungefähr 55 mbar niedrig ist, wurde TBA in einen mit Helium durchspülten Sättiger gegeben und damit die in der Abbildung 5.7 angegebenen

5. Aggregatzustände von *tert*-Butylalkohol (TBA)

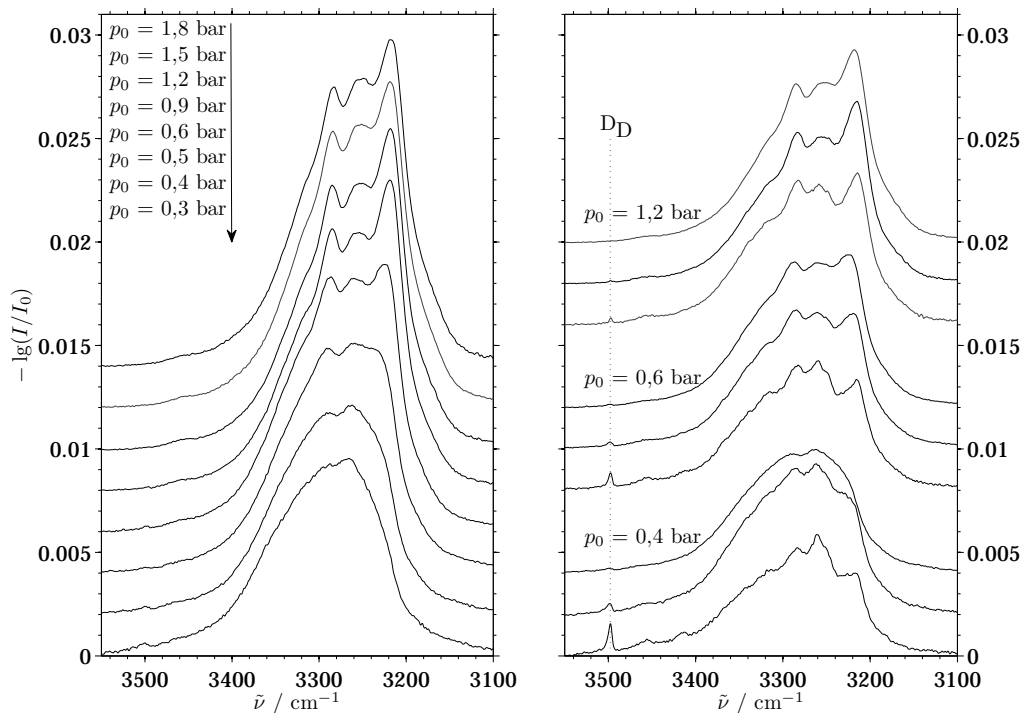


Abbildung 5.7.: Links: TBA bei $\theta_0 = 28\text{ °C}$ ($p_{\text{vap}} \approx 55\text{ mbar}$) über Sättiger mit He bei verschiedenen Stagnationsdrücken.

Rechts: TBA bei $\theta_0 = 28\text{ °C}$ ($p_{\text{vap}} \approx 55\text{ mbar}$) über Sättiger mit He mit zusätzlicher Helium-Beimischung bei verschiedenen Stagnationsdrücken. Jeweils von oben nach unten: TBA/He : He (100:0), TBA/He : He (66:33), TBA/He : He (50:50).

Anm.: Alle Spektren sind auf die CH-Streckschwingungsbande skaliert und zur besseren Darstellung verschoben.

Stagnationsdrücke realisiert. Somit spiegelt das Spektrum mit dem höchsten Stagnationsdruck im linken Teil der Abbildung den geringsten Stoffmengenanteil des TBAs wider. Wird die Konzentration durch Absenkung des Stagnationsdruckes erhöht, entstehen analog zu N_2O in der Expansion größere und wärmere Cluster (vgl. Kap. 4). Während bei N_2O die Überlagerung der $\nu_{3,S}$ -Bande durch den R-Zweig des Monomers einen Anhaltspunkt für große Cluster bietet (vgl. Kap. 4.2), weisen bei TBA die großen Cluster keine spektrale Feinstruktur mehr auf und formen eine breite Bande.

Mit einer zusätzlichen Beimischung von Helium über eine Druckgasflasche kann die Konzentration bei gleichbleibendem p_0 weiter verringert werden

(Abb. 5.7, rechts). Dabei bilden sich auch wieder kleinere kältere Cluster, deren einzelne Banden auf der breiten Clusterbande erkennbar werden. Es ergibt sich ein nahezu nahtloser Übergang von den stark verdünnten Expansionen am Ragout-Jet (Abb. 5.6), bei denen mit steigendem Stagnationsdruck Cluster mit wenigen Monomereinheiten gebildet werden, die an Hand ihrer unterschiedlichen spektralen Verschiebung der OH-Bande noch unterschieden werden können, über die Messungen am Filet-Jet (Abb. 5.7), bei denen diese Unterscheidbarkeit der einzelnen Signale mit steigender Konzentration langsam aufgehoben wird, bis schließlich die Cluster so groß und warm sind, dass nur noch eine breite Bande beobachtet werden kann. Abschließend ergänzen sich dazu die TBA-Flüssigkeitsexpansionen, die in Kapitel 8 ausführlich dargestellt und diskutiert werden, bei denen TBA-Partikel detektiert wurden, die mindestens mikrometergroß sind.

5.6 Quantenchemische Rechnungen zu TBA-Oligomeren

Oligomere von TBA zeigen ein Wechselspiel zwischen Wasserstoffbrücken, Dispersionskräften und sterischer Abstoßung [35, 110, 111].

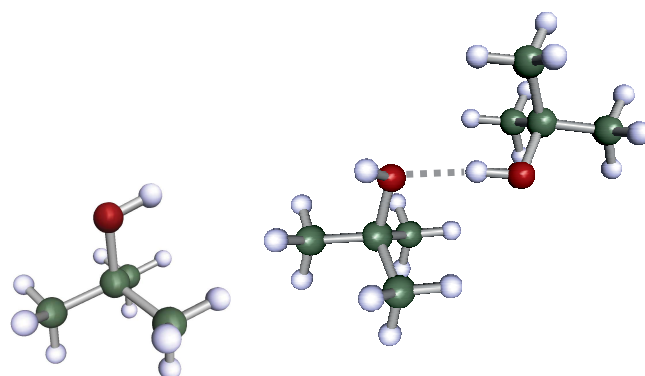


Abbildung 5.8.: Strukturen des Monomers (links) und des Dimers (rechts).

Durch die Fortschritte, die in den letzten Jahren mit der Implementierung von Dispersionswechselwirkungen in Dichtefunktionaltheorien gemacht wurden [125–129], ist es nun möglich, den Dispersionsanteil besser

5. Aggregatzustände von *tert*-Butylalkohol (TBA)

abzuschätzen. Im Folgenden sollen Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen mit dem Programmpaket TURBOMOLE 6.4 für das Monomer, das Dimer, zwei ringförmige Trimere und das stabilste Tetramer¹ vorgestellt werden.

Es wurde das B3LYP-Hybridfunktional [130, 131] mit der aktuellen Dispersionskorrektur von GRIMME (D3) [128] und dem erwähnten BJ-Damping benutzt und mit der Pople-Basis 6-311++G** ein mittelgroßer Basissatz verwendet. Die Abbildungen 5.8, 5.9, 5.10 und 5.11 zeigen dabei die optimierten Strukturen.

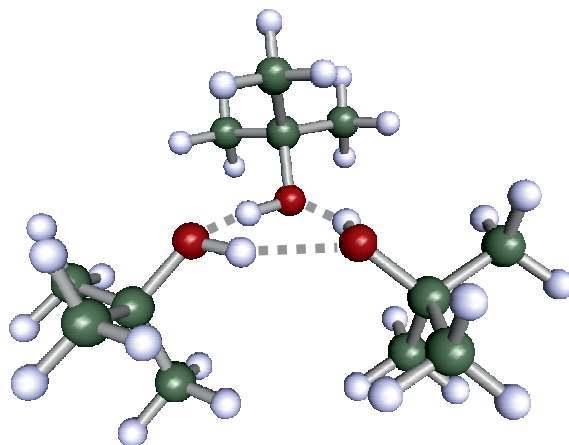


Abbildung 5.9.: Struktur des stabileren Trimers 1 (eine *tert*-Butyl-Gruppe steht nach oben und zwei nach unten).

Tabelle 5.1 listet die elektronischen Dissoziationsenergien D_e und die harmonischen schwingungsnulldpunktskorrigierten Werte D_0 der untersuchten Oligomere mit und ohne Dispersionskorrektur (D3) auf. Beim Vergleich des D_0 des Dimers zeigt sich der Einfluss der Dispersionskorrektur deutlich. Unter Berücksichtigung der Dispersion ist das Dimer über 10 kJ mol^{-1} ($\approx 70\%$) stabiler als in den Rechnungen ohne Dispersionskorrektur.

¹Es sind noch weitere Tetramere untersucht worden, allerdings konnten für diese bisher keine harmonischen Frequenzrechnungen ohne imaginäre Schwingungswellenzahlen erhalten werden, weshalb auf ihre Darstellung und Diskussion verzichtet wird.

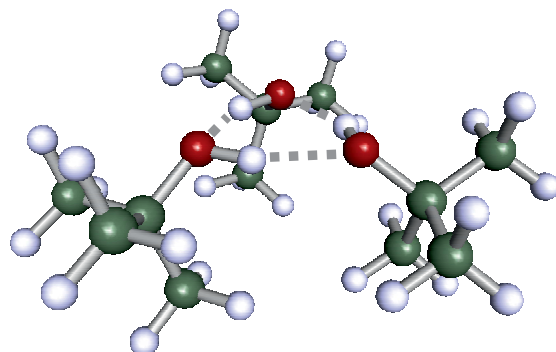


Abbildung 5.10.: Struktur des ungünstigeren Trimers 2 (alle *tert*-Butyl-Gruppen zeigen in die gleiche Richtung bzgl. des OH-Ringes).

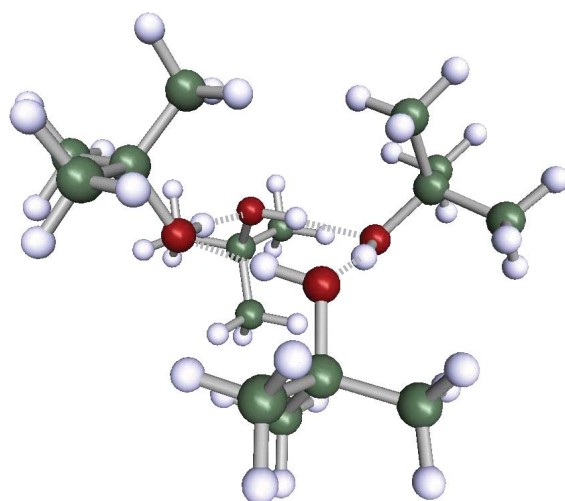


Abbildung 5.11.: Struktur des stabilsten Tetramers. Die *tert*-Butyl-Gruppen befinden sich alternierend oberhalb und unterhalb des OH-Ringes.

Neben dem bekannten zyklischen Trimer 1 [35], in dem zwei *tert*-Butyl-Gruppen auf der einen Seite des OH-Ringes und eine auf der anderen Seite sind (Abb. 5.9), konnte noch ein zweites zyklisches Trimer 2 gefunden werden, bei dem alle *tert*-Butyl-Gruppen auf derselben Seite des OH-Ringes

5. Aggregatzustände von *tert*-Butylalkohol (TBA)

B3LYP	$D_e /$ kJ mol ⁻¹	$D_e^{\text{step}} /$ kJ mol ⁻¹	$D_0 /$ kJ mol ⁻¹	$D_0^{\text{step}} /$ kJ mol ⁻¹
Monomer	0	0	0	0
Dimer	21,34	21,34	16,86	16,86
Trimer 1	60,97	39,63	50,45	33,59
Trimer 2	—	—	—	—
Tetramer	106,02	45,06	88,37	37,92
B3LYP-D3	$D_e /$ kJ mol ⁻¹	$D_e^{\text{step}} /$ kJ mol ⁻¹	$D_0 /$ kJ mol ⁻¹	$D_0^{\text{step}} /$ kJ mol ⁻¹
Monomer	0	0	0	0
Dimer	34,62	34,62	28,97	28,97
Trimer 1	92,67	58,05	80,27	51,30
Trimer 2	88,81	54,19	77,25	48,28
Tetramer	171,01	78,34	150,96	70,68

Tabelle 5.1.: Übersicht über die Gesamtdissoziationsenergien D_e (D_0 mit Nullpunktskorrektur) in kJ mol⁻¹ und die schrittweisen Dissoziationsenergien $D_e^{\text{step}}/D_0^{\text{step}}$ für die Entfernung eines Monomers, berechnet mit dem B3LYP-Hybridfunktional exklusive und inklusive Dispersionskorrektur (D3) [126–128] mit Becke-Johnson-Damping [129] und der Basis 6–311++G**.

sind (Abb. 5.10). Dieses konnte ohne Dispersionskorrektur nicht als Minimum der Potentialhyperfläche gefunden werden, da in dem Fall die sterische Abstoßung zu groß ist. Durch Berücksichtigung der attraktiven Dispersionswechselwirkungen der *tert*-Butyl-Gruppen wird es stabilisiert. Die beiden Trimere sind knapp 4 kJ mol⁻¹ voneinander getrennt. Die schwingungsnulldpunktskorrigierte Dissoziationsenergie D_0 ist in den Rechnungen mit D3-Korrektur für das Trimer 1 um ungefähr 30 kJ mol⁻¹ ($\approx 60\%$) größer als ohne Dispersionskorrektur.

Für das Tetramer zeigen die Rechnungen mit D3-Korrektur einen Anstieg von D_0 um mehr als 60 kJ mol⁻¹ ($\approx 70\%$) im Vergleich zu den Rechnungen ohne Dispersionskorrektur.

Abbildung 5.12 zeigt die schrittweise nullpunktskorrigierte Dissoziationsenergie D_0^{step} für das Abdampfen eines einzelnen Monomers aus dem stabilsten Cluster der Größe n . Sie erreicht bei $n = 4$ ihr Maximum, um danach (voraussichtlich ab $n = 5$ [35]) auf die Sublimationsenthalpie bei 0 K von

5.6. Quantenchemische Rechnungen zu TBA-Oligomeren

über 51 kJ mol^{-1} zu konvergieren [30]. Dies ist ohne Dispersionsenergie (Abb. 5.12 untere Kurve) nicht der Fall.

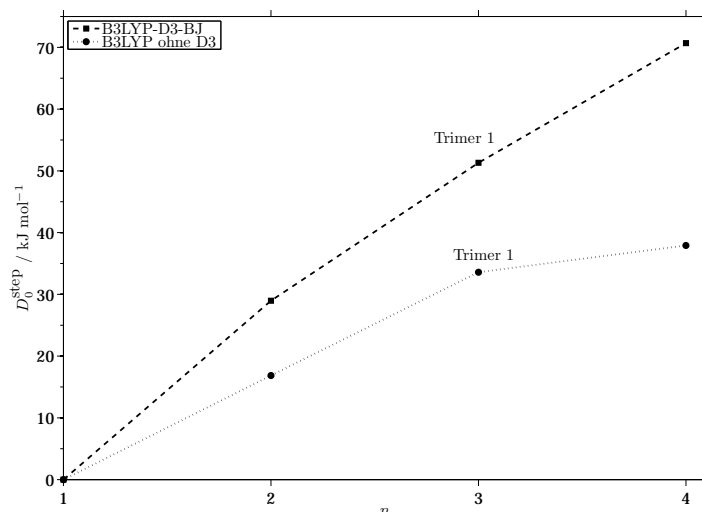


Abbildung 5.12.: Schrittweise Dissoziation eines TBA-Moleküls vom Cluster. Es gilt: $D_0^{\text{step}} = D_0(n) - D_0(n-1)$.

Neben den Dissoziationsenergien sollen auch die aus den dispersionskorrigierten Frequenzrechnungen erhaltenen Schwingungswellenzahlen mit den bisherigen Experimenten verglichen werden (Abb. 5.13), um die Zuordnung weiter voranzutreiben.

Datensatz	$\tilde{\nu}_{\text{OH-Donor}} / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{OH-Donor}} / \text{cm}^{-1}$
B3LYP	—	3656
B3LYP-D3-BJ	—	3636
Jet-gekühltes TBA in He [35]	3497	—
TBA _{sc} ($T = 523 \text{ K}$) [106]	3550	—
TBA _(g) ($T = 293 \text{ K}$) (Abb. 5.4)	3550	—

Tabelle 5.2.: Übersicht über die OH-Streckschwingungswellenzahl des Wasserstoffbrückendonors im Dimer aus harmonischen Rechnungen ω und verschiedenen Experimenten $\tilde{\nu}$.

Für das Dimer sind bereits einige Studien durchgeführt worden [35, 110]. Während MAJERZ mit dem Hybridfunktional B3LYP und der Basis 6-31++G** die wasserstoffverbrückende OH-Streckschwingung ω bei

5. Aggregatzustände von *tert*-Butylalkohol (TBA)

3506 cm^{-1} angibt [110] — nach Skalierung mit einem Korrekturfaktor von 0,9613 nach [132] —, gibt das Programmpaket Turbomole 6.4 mit B3LYP und dritter Dispersionskorrektur (D3) [127] und Becke-Johnson-Damping [129], und dem Basissatz 6-311++G** eine harmonische Schwingungsfrequenz von 3636 cm^{-1} aus. Experimentell wurde das Dimer-Signal in tränergasgekühlten Co-Expansionen mit Helium weiter rotverschoben bei $\tilde{\nu} = 3497 \text{ cm}^{-1}$ nachgewiesen [35]. Im überkritischen Zustand liegt es bei ungefähr 3550 cm^{-1} [106]. In Tabelle 5.2 sind die Werte direkt gegenüber gestellt.

n	$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{calc}} - 139 / \text{cm}^{-1}$
Dimer	3497	3497
Trimer 1	3453	3446
	3412	3419
	3350	3360
Tetramer		3298
	3259	3258
		3258
		3169

Tabelle 5.3.: Vergleich zwischen experimentellen Schwingungswellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ und deren Zuordnung mit berechneten harmonischen Schwingungswellenzahlen ω_{calc} .

Für die Zuordnung sind die harmonischen Schwingungswellenzahlen der OH-Streckschwingungen in Bezug zur Dimer-Donor-Bande um -139 cm^{-1} verschoben, da diese neben dem Monomer im IR-Spektrum eindeutig identifiziert werden kann. Mit Hilfe der neuen Rechnungen können die Banden bei 3453 cm^{-1} , 3412 cm^{-1} und 3350 cm^{-1} den Trimeren zugeordnet werden. Das Signal bei 3258 cm^{-1} stammt nach Verschiebung um die Dimer-Donor-Differenz eindeutig vom Tetramer, welches S4 symmetrisch ist und daher zwei entartete Schwingungen (3397 cm^{-1}) besitzt. Die Zuordnungen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Mit der neuen Dispersionskorrektur konnten somit die Trimerbanden eindeutig auf das Trimer 1 zurückgeführt werden.

5.6. Quantenchemische Rechnungen zu TBA-Oligomeren

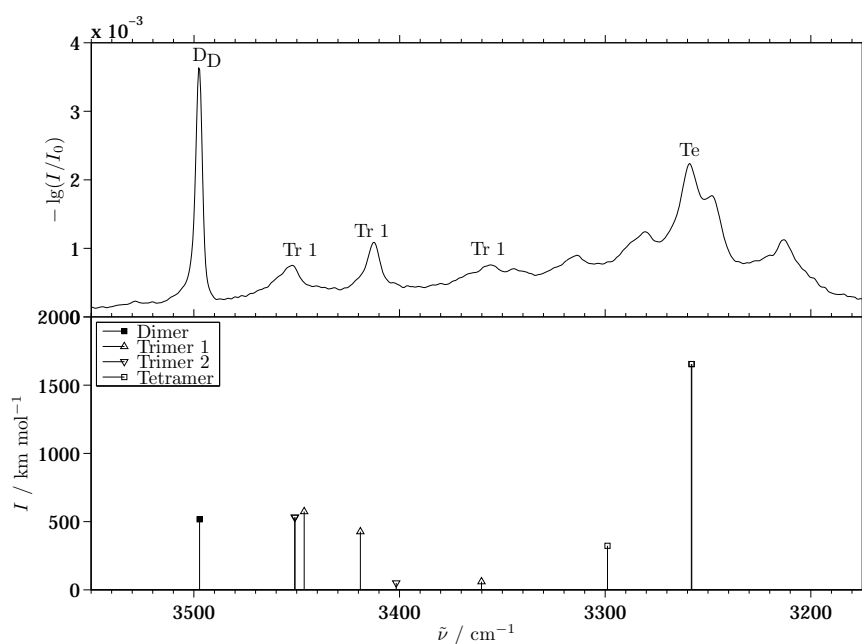


Abbildung 5.13.: Oben: wie Abb. 5.6, höchste Konzentration [35].
 Unten: Harmonische Schwingungswellenzahlen für Dimer, beide Trimere und das Tetramer linear um -139 cm^{-1} in Bezug auf die Dimer-Donor-Bande verschoben.

6 Voruntersuchungen zu *n*-Pentan

6.1 Thermodynamische Eigenschaften von *n*-Pentan

Der kritische Punkt von *n*-Pentan liegt mit $T_c = 469,8$ K und $p_c = 33,6$ bar tiefer als der von TBA. Zudem ist *n*-Pentan mit einem Dampfdruck $p_{\text{vap}}^{293,15\text{ K}} = 0,56$ bar wesentlich flüchtiger [30]. Durch manuelles Befüllen des Reservoirs wurde die Dampfdruckkurve des *n*-Pentans in der Apparatur gemessen und mit der Literatur verglichen [30, 133]. Dies diente zur Überprüfung der Homogenität der Temperaturverteilung im Reservoir-Segment (vgl. Kap. 3). Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.1 aufgetragen und reproduzieren die Dampfdruckkurve, wie sie in der Literatur bekannt ist [133].

6.2 Quantenchemische Rechnungen zu *n*-Pentan

Zur Konformerenzuordnung der einzelnen Banden in den Spektren wurden unterstützend quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Zur Bestimmung der Energien und der Schwingungsfrequenzen wurde das Dichtefunktional B3LYP für das *n*-Pentan-Monomer verwendet. Die Rechnungen wurden ebenfalls mit Turbomole 6.4 durchgeführt [134], das die bereits für TBA verwendete Dispersionskorrektur D3 [126–128] mit Becke-Johnson-

6. Voruntersuchungen zu *n*-Pentan

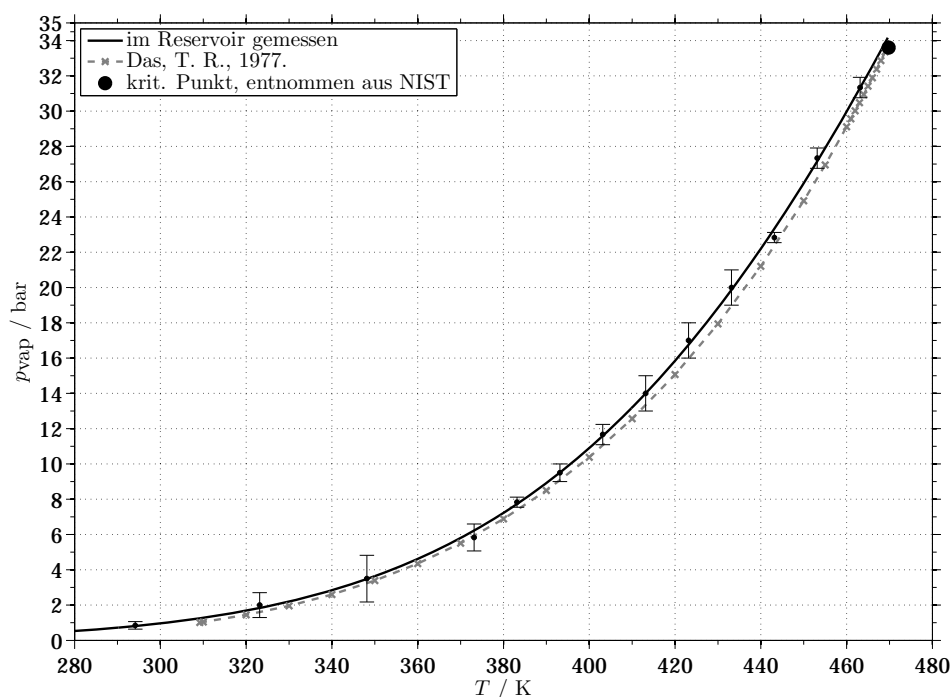


Abbildung 6.1.: Für die im Reservoir gemessene Dampfdruckkurve wurden drei Messreihen (Aufheizen, Abkühlen, Aufheizen) durchgeführt und an die Werte ein exponentieller Fit angelegt. Vergleichswerte sind der Literatur entnommen [30, 133].

Damping beinhaltet [129]. Als Basissatz wurde aufbauend auf 6–311++G** der Dunning-Basissatz aug-cc-pVTZ verwendet.

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass die *all-trans* Konfiguration um ca. $2,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ gegenüber der *gauche-trans*-Konfiguration begünstigt ist (Abb. 6.2) [135–140]. Das homochiral isomerisierte Doppel-*gauche*-Konformer *gg* liegt mit $4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ nur geringfügig darüber, während *gx*- energetisch nicht favorisiert ist ($\Delta E \approx 12,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) [135, 136, 139]. Dass das *gx*-Konformer so ungünstig ist, liegt am *syn*-Pentan-Effekt [141]. Durch die gegenseitige Abstoßung der endständigen Methylgruppen vergrößert sich ein Torsionswinkel auf ca. 90° [135]. Dieser wird üblicherweise mit *x*+/- bezeichnet [138]. Die zur Zeit besten quantenchemischen Ergebnisse sind mit dem W1-Funktional einer Doppelhybridmethode erzielt worden [138]. Es basiert auf relativ kostengünstigen SCF-Rechnungen, die nach-

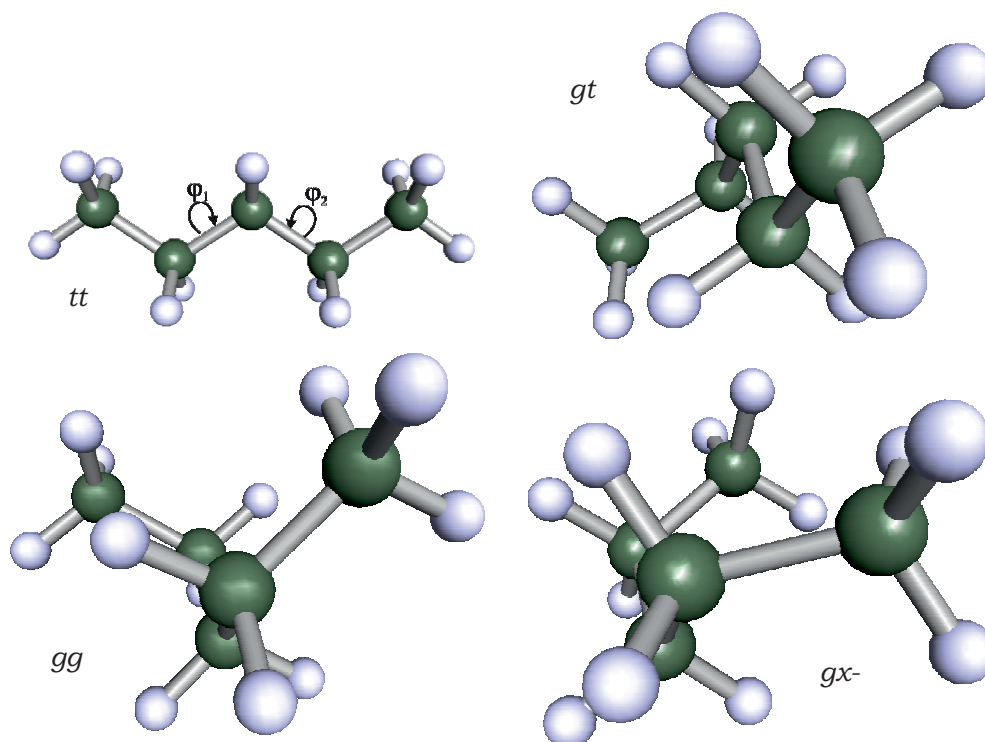


Abbildung 6.2.: Die möglichen Konformere von *n*-Pentan.

träglich durch punktweise CCSD/CCSD(T)-Rechnungen mit großen Basissätzen ergänzt und korrigiert werden [142]. Die Ergebnisse der oben beschriebenen Rechnungen sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Die Rechnungen mit B3LYP-D3 und Becke-Johnson-Damping reproduzieren die Werte aus dem Benchmark mit Abweichungen $\leq 0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Zusätzlich zu den Energieunterschieden sind insbesondere die errechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen wichtig, da sie eine spätere Zuordnung in den aufgenommenen Spektren erleichtern sollen.

Darüber hinaus wurde mit dem Programmpaket GAUSSIAN09 entlang der beiden Torsionswinkel φ_1 und φ_2 die Potentialhyperfläche mit dem Dichtefunktional B3LYP und dem etwas kleineren Pople-Basissatz 6-31G(d) abgescannt, um einen ungefähren Eindruck von den Barrierehöhen zwischen den unterschiedlichen Konformeren zu erhalten. In Abbildung 6.3 sind die relativen Energieunterschiede in Bezug auf das *tt*-Konformer entlang beider Torsionswinkel dargestellt. Es zeigt sich, dass die Energiebarriere zwischen *tt*- und *gt*-Konformer bei ungefähr 13 kJ mol^{-1} liegt, während der

6. Voruntersuchungen zu *n*-Pentan

Konformer	B3LYP-D3-BJ/aug-cc-pVTZ $\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$	MP2/aug-cc-pVTZ $\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$	Benchmark [138] $\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$
<i>tt</i>	0	0	0
<i>gt</i>	2,5	2,2	2,6
<i>gg</i>	4,0	2,9	4,0
<i>gx-</i>	11,2	11,3	11,8

Tabelle 6.1.: Vergleich der relativen Energien ΔE in kJ mol^{-1} ohne Nullpunktskorrektur bezogen auf das globale Minimum (*tt*-Konformer). Es wurde das Programmpaket Turbomole in der Version 6.4 verwendet [134]. Für die MP2-Rechnungen wurden die Kernorbitale der Kohlenstoffatome nicht berücksichtigt (Frozen Core).

Übergang vom *gt*- zu den Doppel-*gauche*-Konformeren ca. 16 kJ mol^{-1} benötigt.

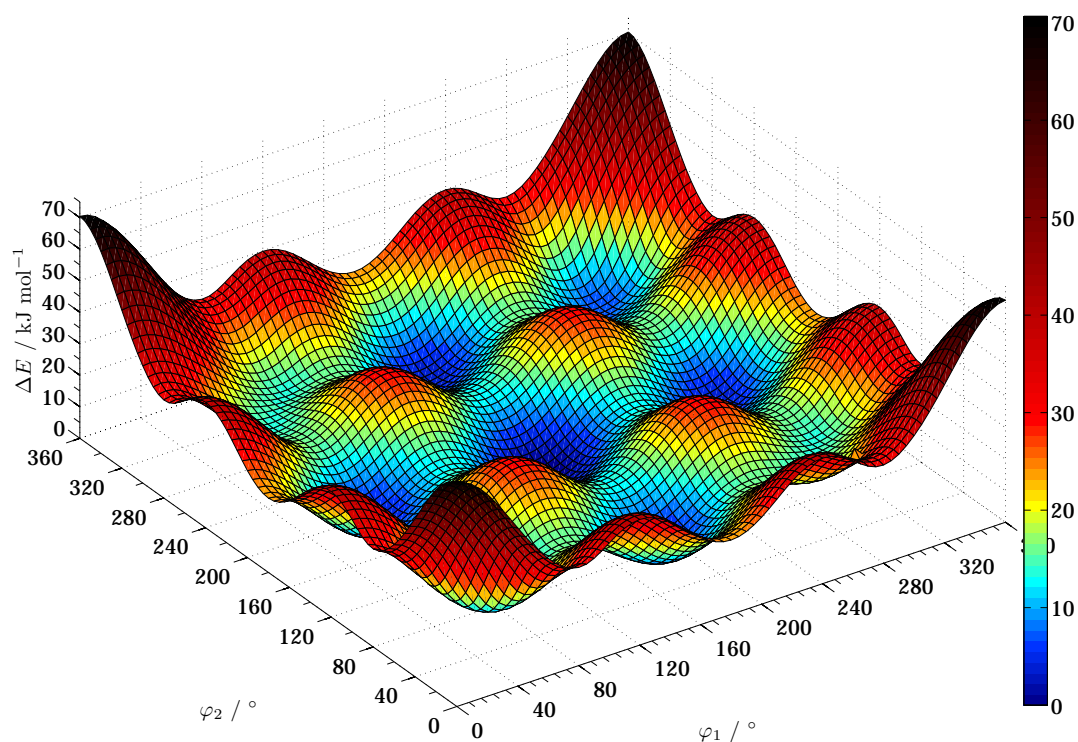


Abbildung 6.3.: Scan der Potentialhyperfläche entlang der Torsionswinkel φ_1 und φ_2 . Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian09 Rev.A02 und B3LYP/6–31G(d) durchgeführt [143]. Die Energie ΔE bezieht sich auf das globale Minimum *tt*.

Konformer	$\omega_1 / \text{cm}^{-1}$	$I_1 / \text{km mol}^{-1}$	$\omega_2 / \text{cm}^{-1}$	$I_2 / \text{km mol}^{-1}$	$x_{\text{GP}} [136]$ ($T = 275 \text{ K}$)
<i>tt</i>	874	0,9	926	2,2	0,162
<i>gt</i>	870	1,0	915	2,8	0,742
<i>gg</i>	865	0,3	905	3,5	0,078
<i>gx-</i>	877	0,9	900	2,5	0,019
Konformer	$\omega_3 / \text{cm}^{-1}$	$I_3 / \text{km mol}^{-1}$			
<i>tt</i>	1297	2,4			
<i>gt</i>	1297	0,4			
<i>gg</i>	1282	0,5			
<i>gx-</i>	1296	0,9			

Tabelle 6.2.: Vergleich ausgewählter harmonischer Schwingungsfrequenzen. Es wurde das Programmpaket Turbomole Version 6.4 mit B3LYP-D3-BJ/aug-cc-PVTZ verwendet [134]. Zusätzlich ist der Anteil an der Gasphase (x_{GP}) bei 275 K, der mit Hilfe einer Boltzmann-Analyse errechnet wurde, aus der Literatur angegeben [136].

Für die weitere Auswertung sind insbesondere drei Schwingungsmoden von Belang, so dass die Ergebnisse aus den Rechnungen in Tabelle 6.2 aufgelistet sind.

6.3 *n*-Pentan in Trägergasexpansionen

6.3.1 FTIR-Messungen

In Vorbereitung auf die Flüssigkeitsexpansionen wurden bei *n*-Pentan Trägergasexpansionen in Helium mit SUSANNE HESSE durchgeführt, um herauszufinden, welcher spektrale Bereich am vielversprechendsten für weitere Untersuchungen ist. Für *n*-Pentan hat sich der Wellenzahlbereich zwischen 700 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} als vielversprechend erwiesen, da in diesem Abschnitt des Fingerprintbereiches ein paar Signale entweder nur vom *tt*-Konformer oder vom *gt*-Konformer des *n*-Pentans verursacht werden. Das *gx-*-Konformer ist, wie oben beschrieben, energetisch so ungünstig, dass es während der edelgasgekühlten Expansionen zu *tt* und *gt* relaxiert. *gg* kann dagegen in den hochkonzentrierten Trägergasexpansionen (ca. 2%) noch ansatzweise detektiert werden. In Abbildung 6.4 sind Spektren mit verschie-

6. Voruntersuchungen zu *n*-Pentan

denen *n*-Pentan Konzentrationen abgebildet. Sie sind auf das dominierende Signal bei 920 cm^{-1} skaliert. Dieses kann an Hand der Rechnungen und der Literatur eindeutig dem *tt*-Konformer zugeordnet werden [144]. Die Banden bei 909 cm^{-1} und 904 cm^{-1} können über Vergleiche mit Spektren der flüssigen Phase jeweils dem *gt*- und dem *gg*-Konformer zugeordnet werden [145]. Bei geringerer Konzentration wird die Bande des *gg*-Konformers vom Rauschen überdeckt.

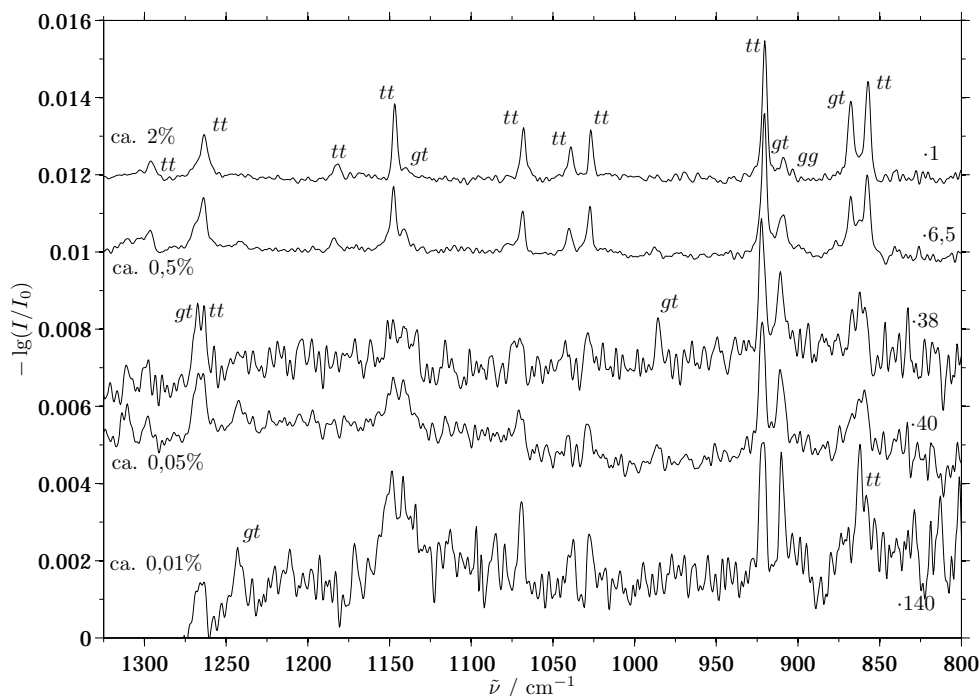


Abbildung 6.4.: *n*-Pentan in Helium. Jet-Expansionen am Filet-Jet [72, 124] bei unterschiedlichen Konzentrationen. $p_0 = 0,4\text{--}0,7\text{ bar}$, $\Delta\tilde{\nu} = 2\text{ cm}^{-1}$. Alle Spektren sind auf das *tt*-Signal bei 920 cm^{-1} skaliert.

Aus dem Bandenverhältnis der Banden bei 920 cm^{-1} (*tt*) und 909 cm^{-1} (*gt*) wird deutlich, dass sich das Konformerenverhältnis mit sinkender Konzentration in Richtung des *gt*-Konformers verschiebt. Das Verhältnis ändert sich von hoher zu niedriger Konzentration von ca. 1:10 auf 1:1. Das bedeutet, dass Stöße mit Heliumatomen nicht ausreichen, um das *gt*-Konformer in hohem Ausmaß zum günstigeren *tt*-Konformer zu relaxieren. Bei weiteren Experimenten mit einer Beimischung von Argon (ca. 5%) konnte

auch keine vollständige Relaxation des *gt*-Konformers beobachtet werden (Abb. 6.5). Die Relaxation bleibt durch Argon-Beimischung nahezu unverändert. Daraus folgt, dass nur bei Pentan-Pentan-Stößen genügend Energie übertragen wird, um die Relaxation vom *gt*- zum *tt*-Konformer durchzuführen. Alternativ könnten bei den Spektren mit hoher Konzentration noch

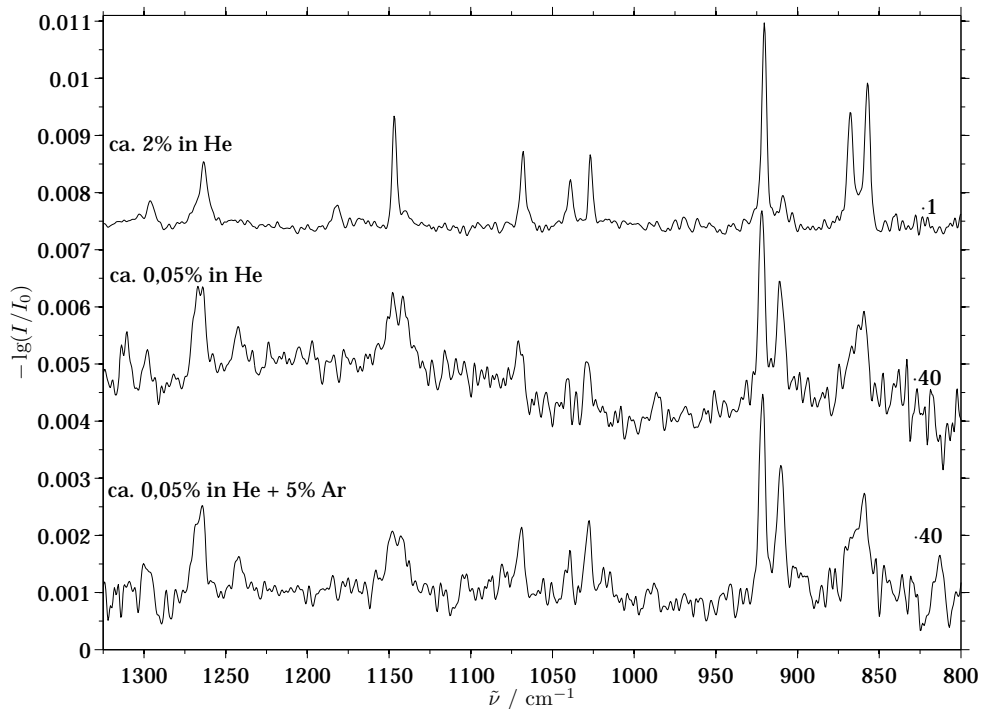


Abbildung 6.5.: *n*-Pentan in Helium und mit Argon Beimischung. $p_0 = 0,4\text{--}0,7$ bar, $\Delta\tilde{\nu} = 2\text{ cm}^{-1}$. IR-Alle Spektren sind auf das *tt*-Signal bei 920 cm^{-1} skaliert.

Cluster entstehen, die die all-*trans*-Konfiguration bevorzugen und deshalb das Signal bei 920 cm^{-1} so stark ist.

6.3.2 Raman Messungen

Zusätzlich zu den FTIR-Messungen sind in Zusammenarbeit mit NILS O. B. LÜTTSCHWAGER zur weiteren Zuordnungsunterstützung Raman Messungen am Curry-Jet durchgeführt worden. Eine detaillierte Beschreibung

6. Voruntersuchungen zu *n*-Pentan

des verwendeten Experimentes und seiner aktuellen Fassung sind bei WASERMANN und LÜTTSCHWAGER zu finden [139,146]. Die Spektren stimmen qualitativ mit publizierten Daten überein [139,147]. Sie bestätigen zudem die aus den FTIR-Messungen erhaltene Erkenntnis, dass auch bei starker Verdünnung mit Helium das *gt*-Konformer nicht zum all-*trans*-Konformer relaxiert, sondern das Verhältnis zwischen *tt* und *gt* sich zu Gunsten von *gt* verschiebt, wie das Verschwinden der Bande bei 920 cm^{-1} , welche zu *tt* gehört, bei 0,025% in He nahe legen.

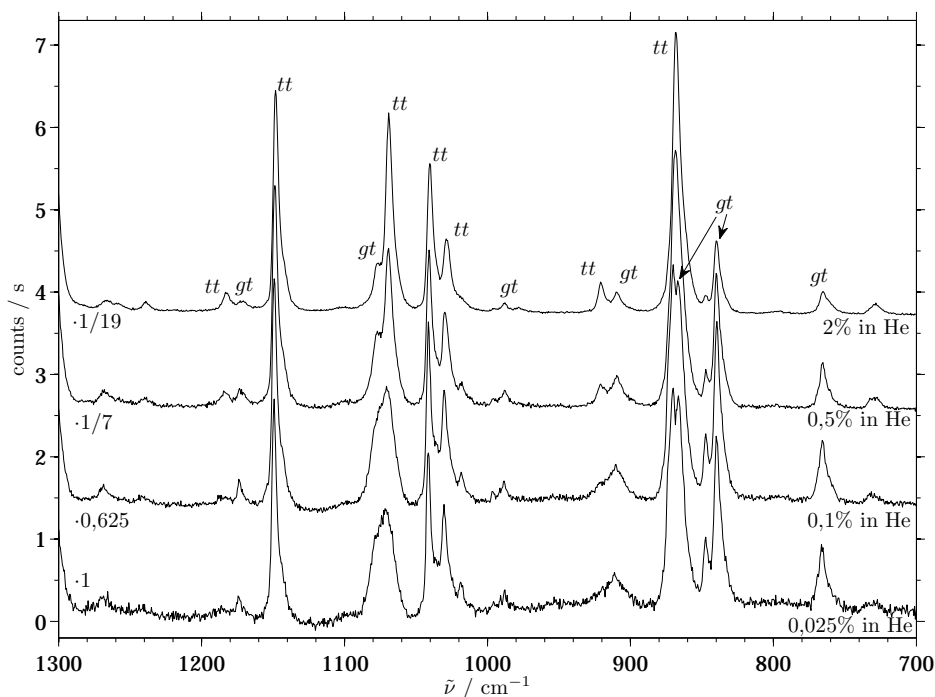


Abbildung 6.6.: *n*-Pentan in He (2% in Mischflasche) kontinuierlich expandiert. $d = 2\text{ mm}$, $p_0 = 0,7\text{ bar}$, $p_\infty = 1,5\text{ mbar}$, Aufnahmezeit: je 6 Scans à 60 s bei 2% und 0,5%, 180 s bei 0,1% und 300 s bei 0,025%, Monochromator: $\lambda = 560\text{ nm}$, Spaltbreite: $100\text{ }\mu\text{m}$.

6.3.3 Spektroskopische Verfolgung der Kristallisation in der Hüllstromzelle (CCC)

Durch eine Kooperation mit der Forschungsgruppe von Prof. SIGNORELL bestand die Möglichkeit *n*-Pentan in einer Hüllstromzelle (CCC – Collisional Cooling Cell) IR-spektroskopisch zu untersuchen. Dafür wurde *n*-Pentan in die Apparatur, die bei BAUERECKER *et al.* näher beschrieben ist [148, 149], eingebracht und in der CCC über einen Zeitraum von ungefähr 45 Minuten bei der Kristallisation beobachtet. Dies wurde bei Drücken von 200, 400 und 700 mbar durchgeführt, wobei, wie aus Abbildung 6.7 deutlich wird, in dieser Druckreihe keine Druckabhängigkeit festgestellt werden kann.

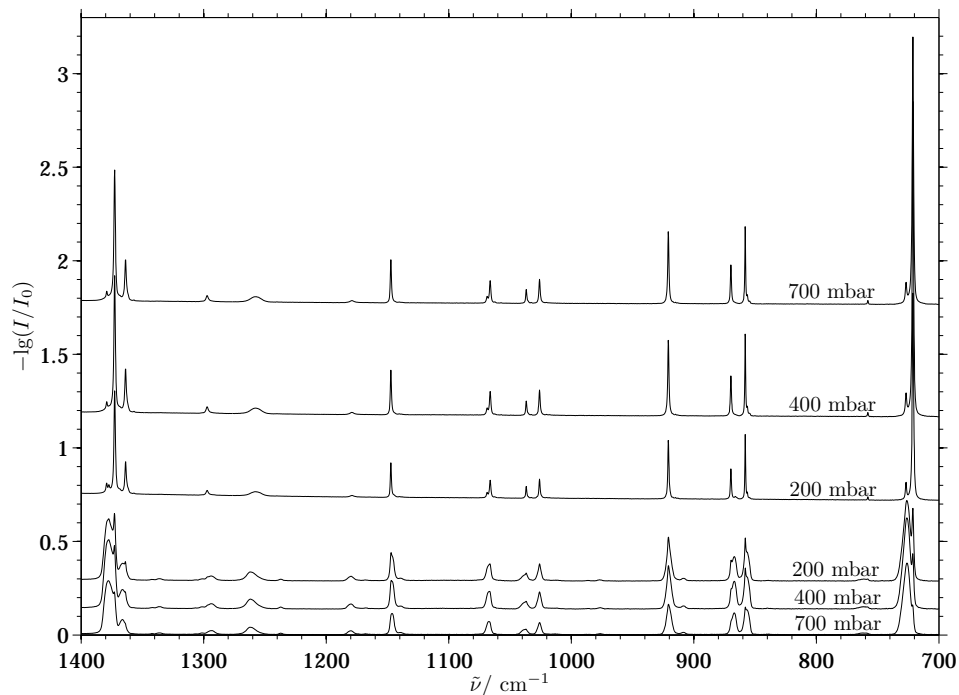


Abbildung 6.7.: *n*-Pentan in der CCC mit $\text{N}_{2(l)}$ gekühlt.

Unten: je 10 Spektren gemittelt, direkt nach der Injektion.

Oben: je 10 Spektren gemittelt, am Ende nach ca. 45 Minuten.

Im Verlauf des Experimentes kristallisieren die in die Zelle expandierten Pentanpartikel, die zu Beginn noch flüssig sind. Es ist bekannt, dass bei *n*-

6. Voruntersuchungen zu *n*-Pentan

Pentan sich dabei *gt*-Konformere, die sich an der Oberfläche der Tröpfchen befinden, zu *tt*-Konformeren umformen, da kristallines *n*-Pentan unter Normaldruck nur in der all-*trans*-Konfiguration vorliegt [150]. Die Spektren, die am Ende aufgenommen wurden, stimmen mit bekannten Spektren von kristallinem *n*-Pentan bei -196 °C überein (vgl. Tab. 6.3) [151].

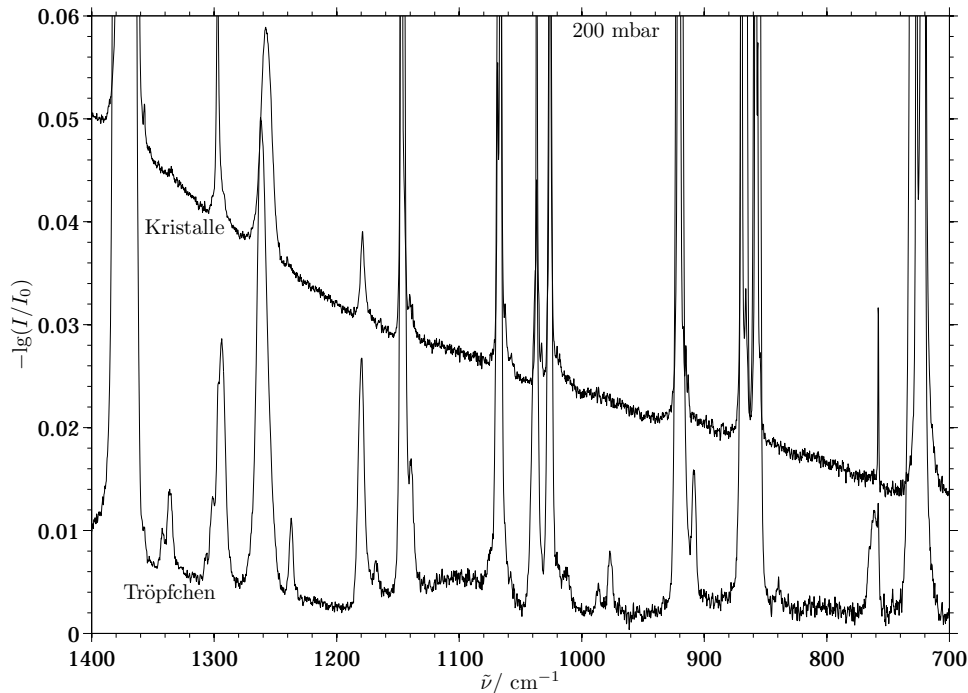


Abbildung 6.8.: *n*-Pentan mit $\text{N}_2(l)$ gekühlt bei $p = 200\text{ mbar}$.

Werden die Spektren vom Beginn der Messungen mit denen vom Ende verglichen (Abb. 6.8), so fällt auf, dass es einige Signale gibt, die im Zuge der Kristallisation verschwinden. Diese können unter Berücksichtigung der Rechnungen und der Filet- und Raman-Spektren mit wenigen Ausnahmen eindeutig dem *gt*-Konformer zugeordnet werden (909 cm^{-1} , 977 cm^{-1} und 986 cm^{-1}). Es sind insbesondere diese Banden, die für eine spätere Unterscheidung der Konformere und Aggregatzustände in den Partikeln wichtig sind.

In Tabelle 6.3 findet sich eine Auflistung aller in der CCC detektierten Signale im Untersuchungsbereich zwischen 700 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} . Außer-

dem sind zum Vergleich Zuordnungen aus der Literatur für flüssiges und festes *n*-Pentan aufgelistet [145,151]. Es zeigt sich, dass bis auf wenige Ausnahmen die hier vorgenommene Zuordnung mit der in der Flüssigkeit übereinstimmt. Die Unterschiede begründen sich unter anderem darin, dass in flüssigem *n*-Pentan auch Doppel-*gauche*-Konformere vorliegen, die insbesondere zum Ende der Hüllstrommessungen nicht mehr vorhanden sind. Es sei noch angemerkt, dass bei den Spektren, die am Ende der Messung aufgenommen wurden und nur noch *n*-Pentan-Kristalle enthalten, die Basislinie zu höheren Wellenzahlen linear nach oben verschoben wird. Dieses Phänomen ist auf die Größe der kristallisierten Partikel in der CCC und die kürzere Wellenlänge zurückzuführen. Es kommt zu Rayleighstreuung, die bereits in Kapitel 2 erläutert wurde und in Kapitel 7 noch einmal aufgegriffen wird.

6. Voruntersuchungen zu *n*-Pentan

$\tilde{\nu}_{\text{CCC}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{(\text{s})} / \text{cm}^{-1}$ [151] ^a	$\tilde{\nu}_{(\text{l})} / \text{cm}^{-1}$ [145]
722 (<i>tt</i>)	722 (<i>tt</i> , s)	722 (<i>tt</i>)
727 (<i>tt</i> / <i>gt</i>)	728 (<i>tt</i> , m)	734 (<i>gt</i>)
758 (<i>tt</i>)	759 (<i>tt</i> , w)	759 (<i>tt</i>)
840 (<i>gt</i>)	—	840 (<i>gt</i>)
858 (<i>tt</i>)	858 (<i>tt</i> , m)	858 (<i>tt</i>)
867 (<i>gt</i>)	—	863 (<i>gt</i>)
870 (<i>tt</i>)	870 (<i>tt</i> , m)	870 (<i>tt</i>)
909 (<i>gt</i>)	—	908 (<i>gt</i>)
921 (<i>tt</i>)	921 (<i>tt</i> , s)	922 (<i>tt</i>)
986 (<i>gt</i>)	—	987 (<i>gt</i>)
1011 (<i>gt</i>)	—	1013 (<i>gt</i>)
1026 (<i>tt</i>)	1026 (<i>tt</i> , m)	1026 (<i>tt</i>)
1037 (<i>tt</i>)	1037 (<i>tt</i> , m)	1037 (<i>tt</i>)
1067 (<i>tt</i>)	1066 (<i>tt</i> , m)	1067 (<i>tt</i>)
1069 (<i>tt</i>)	1069 (<i>tt</i> , w)	—
1075 (<i>gt</i>)	—	1075 (<i>gt</i>)
1140 (<i>gt</i>)	—	1140 (<i>gt</i>)
1147 (<i>tt</i>)	1149 (<i>tt</i> , m)	1149 (<i>tt</i>)
1168 (<i>gt</i>)	—	1167 (<i>gt</i>)
1180 (<i>tt</i>)	1180 (<i>tt</i> , w)	1180 (<i>tt</i>)
1237 (<i>gt</i>)	1236 (<i>tt</i> , vw)	1240 (<i>tt</i>) / 1238 (<i>gt</i>)
1258–1262 (<i>tt</i>)	1258 (<i>tt</i> , m, b)	1258 (<i>tt</i>)
1294–1297 (<i>tt</i>)	1299 (<i>tt</i> , m)	1299 (<i>tt</i>) / 1300 (<i>gt</i>)
1302 (<i>tt</i>)	1303 (<i>tt</i> , vw)	1303 (<i>tt</i>)
1307 (<i>gt</i>)	—	1307 (<i>gt</i>)
1336 (<i>tt</i> / <i>gt</i>)	1336 (<i>tt</i> , w)	1336 (<i>tt</i>) / 1335 (<i>gg</i>)
1343 (<i>gt</i>)	—	1343 (<i>gt</i>)
1364 (<i>tt</i>)	1365 (<i>tt</i> , m)	1365 (<i>tt</i>)
1373 (<i>tt</i>)	1374 (<i>tt</i> , s)	1374 (<i>tt</i>) / 1375 (<i>gg</i>)
1379 (<i>tt</i> / <i>gt</i>)	1380 (<i>tt</i> , m)	1380 (<i>tt</i>) / 1379 (<i>gt</i>)

Tabelle 6.3.: Banden und deren Zuordnung aus der CCC (vgl. Abb. 6.8) im Vergleich zu Literaturzuordnungen für flüssiges und festes *n*-Pentan [145, 151].

^a Das Spektrum wurde bei -196 °C aufgenommen. *n*-Pentan kristallisiert bei -130 °C in der *tt*-Konformation [152], weshalb davon ausgegangen wird, dass es vollständig in dieser Konformation vorliegt. Zusätzlich sind die Bandenstärken mit übernommen.

7 FTIR-Spektroskopie an stark fluktuierenden Fluidexpansionen

Gasexpansionen (s. Kapitel 4 und 5) sind in der Regel auf der IR-Wellenlängenskala homogen, während nahkritische Fluidexpansionen häufig zur Ausbildung von Phasengrenzen neigen (vgl. 2.2), deren rasche Bewegung ausgeprägte Fluktuationen mit sich bringt. Daher sollen in diesem Kapitel einige technische und apparative Besonderheiten erörtert werden, um die Herausforderungen solcher Expansionen und ihrer Deutungen besser nachvollziehen und für weitere Substanzen umgehen zu können. Abbildung 7.1 dient dabei als Anschauungshilfe.

7.1 Problematik

Anders als bei Überschallexpansionen von Gasen sind Expansionen von Flüssigkeiten insbesondere aus dem nah- und überkritischen Zustand heraus weitaus sensitiver bezüglich ihrer Stagnationsbedingungen. So verändert sich die Dichte in der Nähe des kritischen Punktes schon bei geringen Druck- und Temperaturunterschieden spürbar [153–156]. Mit der Apparatur, wie sie in Kapitel 3 beschrieben ist, ergeben sich von Puls zu Puls Temperaturschwankungen von $\Delta\theta_0 = \pm 1$ °C und Druckunterschiede von $\Delta p_0 = \pm 5$ bar, was sich auf die Zerstäubung des Flüssigkeitsstrahles auswirkt.

Ein weiteres Problem ist die anfänglich gewählte langsame Spiegel-

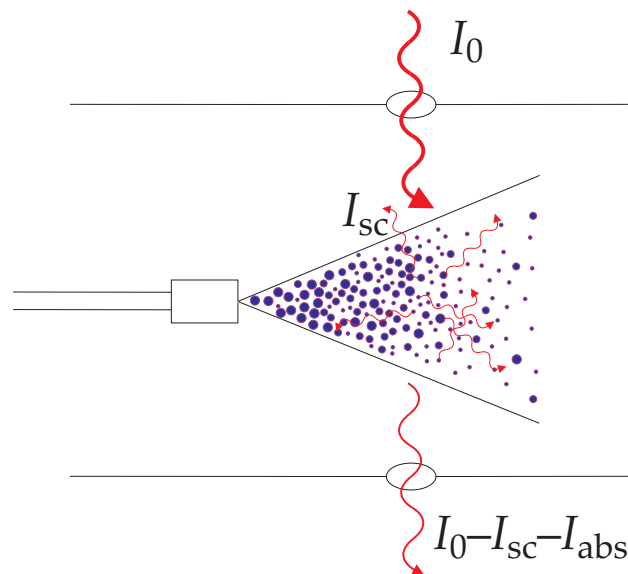


Abbildung 7.1.: Streuung durch Partikel.

geschwindigkeit, da ein Scan bei 80 kHz und 2 cm^{-1} Auflösung im SingleSidedFastReturn-Modus (SSFR) ungefähr 100 ms dauert, was bedeutet, dass während der Messung viele unterschiedliche Partikel den IR-Strahl passieren, das Licht absorbieren und/oder streuen und den IR-Strahl wieder verlassen (Abb. 7.1). Dadurch ist das Interferogramm starken Schwankungen unterworfen, wobei vor allem die raschen Fluktuationen zu einem hochfrequenten Rauschen im Fourier-transformierten Spektrum führen.

Zum Vergleich sind in Abb. 7.2 Beispielinterferogramme einer Expansion von TBA (links) und eines N_2O -Helium-Gasgemisches (rechts) gezeigt. Während die Unterschiede zwischen Hintergrund und Probe bei der Gasexpansion in den Seitenarmen mit bloßem Auge kaum zu erkennen sind, sind sie dagegen bei der Expansion flüssigen TBAs offensichtlich. Abb. 7.3 zeigt ein aus 190 einzelnen Scans gemitteltes Interferogramm, welches bereits besser auswertbar ist, wie an Hand der daneben abgebildeten Spektren deutlich wird. Der deutliche Signalanstieg am Ende des Interferogramms wird durch das Schließen des Ventils erzeugt, allerdings hat er keinen signifikanten Einfluss auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR).

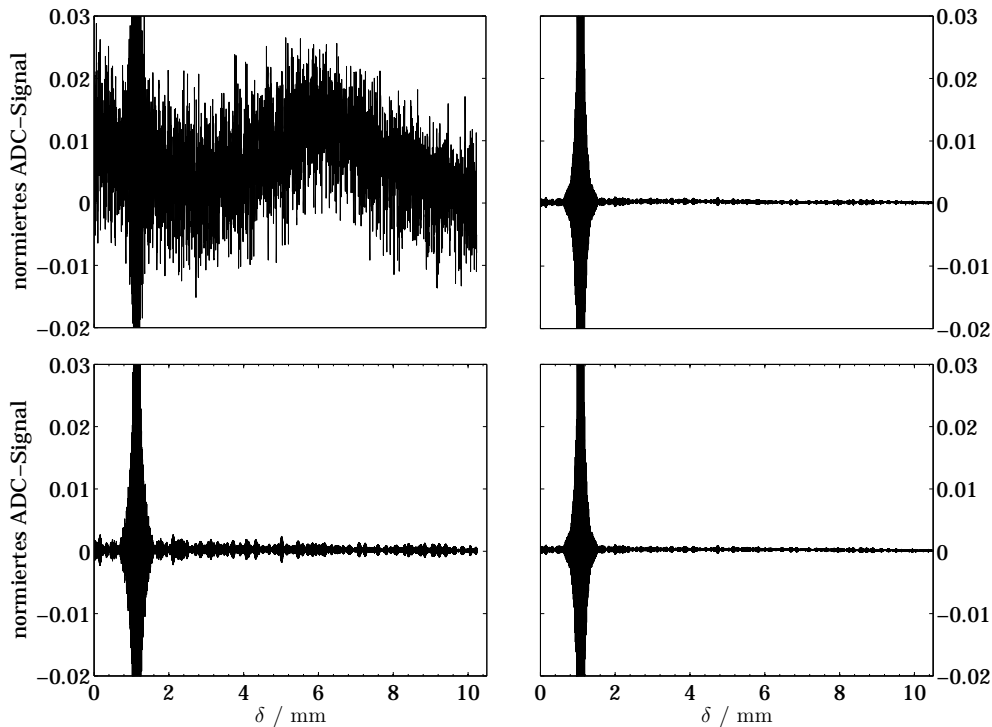


Abbildung 7.2.: Vergleich verschiedener Einzelinterferogramme zur Illustration des Partikeleffekts.

Links oben: TBA bei $\theta_0 = 150$ °C, $p_0 = 100$ bar, $d = 50$ mm, $\Delta\tilde{\nu} = 2$ cm⁻¹, 80 kHz, Filter 1.

Links unten: Hintergrundinterferogramm dazu.

Rechts oben: N₂O in He (50%) bei $\theta_0 = 25$ °C, $p_0 = 100$ bar, $d = 3$ mm, $\Delta\tilde{\nu} = 1$ cm⁻¹, 80 kHz, Filter 1.

Rechts unten: Hintergrundinterferogramm dazu.

Zur Untersuchung der Substanzen wurden unterschiedliche InSb-Detektoren benutzt.

7.2 Ansätze zur Verringerung der Störeffekte

Zunächst sollen die Störungen durch die gegenüber der Wellenlänge in ihrer Größe nicht vernachlässigbaren Partikel des Durchmessers d_P qualitativ betrachtet werden. Je nach Durchtrittsort der Partikel durch den Doppelkegel der fokussierten Infrarotstrahlung werden sie die eingestrahlte Lichtmenge auf den Detektor mehr oder weniger lang und stark durch Streuung und Grenzflächenreflexion verringern, selbst wenn sie die Strahlung nicht

7. FTIR-Spektroskopie an stark fluktuierenden Fluidexpansionen

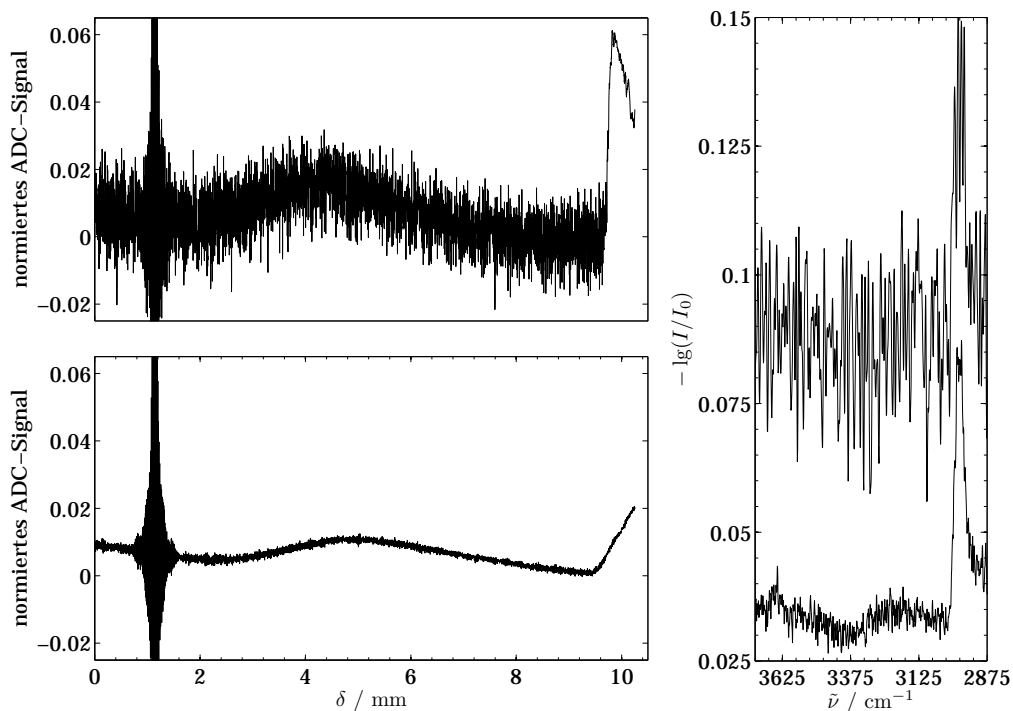


Abbildung 7.3.: Links oben: 1 Scan von TBA. Links unten: 190 Scans von TBA. Rechts: Spektrum von 1 bzw. 190 Scans TBA jeweils aufgenommen bei $\theta_0 = 150^\circ\text{C}$, $p_0 = 100\text{ bar}$, $d = 50\text{ mm}$, 80 kHz , $\Delta\tilde{\nu} = 2\text{ cm}^{-1}$.

absorbieren.

Der Einfluss rasch strömender Partikel auf ein Interferogramm lässt sich qualitativ wie folgt beschreiben. Beim Eintritt in den Lichtkegel erfolgt eine mehr oder weniger schlagartige Abschwächung der IR-Strahlung durch Streuung. Da die Interferogramme AC-gekoppelt registriert werden, führt dies zu einem transienten Signalausschlag, der dem Ausschlag direkt nach dem Nulldurchgang, in dem das Signal ebenfalls abnimmt, gleichgerichtet ist. In allen gezeigten Interferogrammen verläuft letzterer als positiver Ausschlag, daher wird auch das Eintrittssignal der Partikel positiv registriert. Beim Austritt aus dem Strahlkegel ergibt sich ein entgegengesetzter, negativer Ausschlag.

Dieses Verhalten wurde durch transiente Abschattungsexperimente mit bewegten Objekten im Strahlengang auf einer Zeitskala von 60–940 ms bestä-

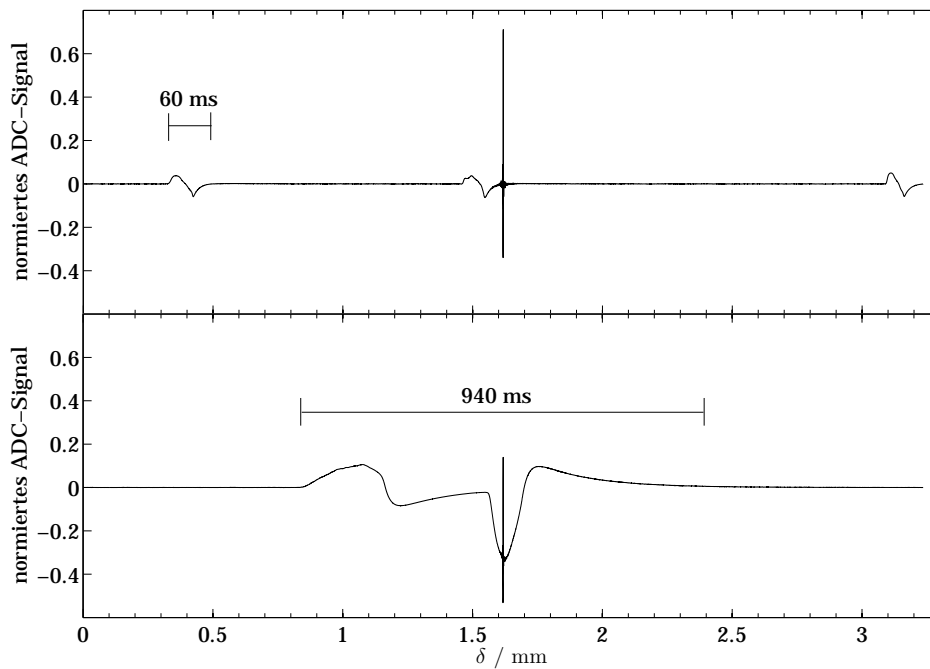


Abbildung 7.4.: Oben: Wiederholte Abschattung des IR-Strahls zwischen Jet- und Detektorkammer durch einen Wärmeisolationsschlauch (Durchmesser: 3 mm).

Unten: Abschattung des IR-Strahls zwischen Jet- und Detektorkammer durch langsames Durchziehen eines schwarzen Pappquadrats (Kantenlänge: 10 cm).

$f_{\text{HeNe}} = 10 \text{ kHz}$; $\Delta\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$; $t_s = 1,42 \text{ s}$; MCT 2mm neu ohne opt. Filter; Gain Ranging deaktiviert.

tigt (Abb. 7.4). Dabei wurde keine ausgeprägte Auswirkung der Geschwindigkeit auf die Amplitude des Ausschlags beobachtet. Diese kann allerdings auf der Zeitskala der Partikelbewegung ($\approx 0,1 \text{ ms}$) nicht ganz ausgeschlossen werden. Die Summe aller Ausschläge durch ein- und austretende Partikel sollte sich bei hinreichender Statistik wegheben, aber diese ist in der Partikelexpansion nicht gegeben, so dass insgesamt ein statistischer Rauschbeitrag resultiert. Bei düsennahen Messungen fällt auf, dass zusätzlich die Mittellinie des Interferogramms in positive Bereiche verschoben ist (Abb. 7.3, links). Dies lässt sich damit erklären, dass die Partikel beim Eintritt größer, zahlreicher, und daher stärker streuend sind, während sie beim

Austritt durch partielle Verdampfung schon geschrumpft sind und durch die Divergenz der Expansion auch stärker verteilt werden.

Die möglichen Spekularreflexionen beim Ein- und Austritt können zu höherfrequenten Oszillationen der Lichtintensität führen. Dies lässt sich durch langsame Partikelgeschwindigkeiten v (geringer Druckunterschied an der Düse), sanften Lichtintensitätsanstieg und -abfall (weiter Fokus durch großen Aperturdurchmesser r_{ap}) und insbesondere durch eine hohe Spiegelgeschwindigkeit v_{m} reduzieren. Letzteres folgt daraus, dass die hohe Spiegelgeschwindigkeit einen gegebenen Weglängenunterschied im Interferogramm in einen kürzeren Zeitabstand übersetzt, so dass die Störung der Partikel bezüglich der Wegdifferenz in Zeitlupe erfolgt. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass mit zunehmender Wellenzahl die Streueffekte der Partikelverteilung zunehmen, da immer mehr Mikrometer-Partikel das Kriterium der signifikanten Größe relativ zur Wellenlänge des Lichtes erfüllen. Im Folgenden wird jedoch davon ausgegangen, dass die Störeffekte durch wenige große Partikel am oberen Ende der Verteilung dominieren und das Problem mit abnehmender Wellenzahl generell abnimmt.

Ein idealisiertes Interferogramm besteht aus dem modulierten Hintergrundinterferogramm, überlagert durch zufällig positionierte Paare von positiven und negativen Ausschlägen einheitlicher Tiefe und Breite (siehe Abb. 7.4, oben). Jeder Ausschlag führt zu einer mit zunehmender Wellenzahl abklingenden Oszillation im Spektrum. Diese Oszillation hat eine besonders hohe Frequenz, wenn die Störung bei großer Weglängendifferenz auftritt. Sie hat eine besonders hohe Amplitude, wenn jeder Interferogrammpunkt ein völlig anderes Partikelbild registriert (Flimmergrenze), während die Amplitude deutlich zurückgeht, falls aufeinander folgende Interferogrammpunkte durch hohe Spiegelgeschwindigkeiten im Wesentlichen dieselben Ausschläge in leicht verschiedenem Stadium erfassen (Kontinuumsgrenzfall).

Daraus lassen sich folgende theoretische Kriterien für möglichst störungsarme Messungen der Absorbanzspektren zerstäubter Flüssigkeitsstrahlen mit hoher Translationsgeschwindigkeit ableiten, die in dieser Arbeit teilweise experimentell überprüft werden:

- Möglichst runde, also flüssige oder amorph erstarrte Partikel, um die Spekularreflexion zu minimieren.
- Möglichst kleine Partikel, um in den Bereich der Rayleighstreuung zu kommen, wo die oben diskutierten Effekte entfallen, da vom einzelnen Partikel keine messbare Auswirkung auf das Interferogramm ausgeht. Damit einher geht die Forderung nach möglichst vielen Partikeln, da sie zu einer Reduktion der statistischen Schwankungen führt.
- Möglichst monodisperse Partikel, da Ausreißer nach oben (besonders große Partikel) überproportional stören.
- Minimale Partikelgeschwindigkeit, zu erreichen durch einen kleinen Stagnationsdruck p_0 [61].
- Maximal mögliche Spiegelgeschwindigkeit v_m , selbst unter Einbuße von positionsabhängigen Verstärkungsschaltungen (Gain Ranging), die den dynamischen Bereich des Analog-Digital-Konverters optimieren (letzterer wird ohnehin bei den stark rausch-behafteten Spektren nicht ausgereizt).
- Sanft ansteigendes und abfallendes Strahlprofil als Funktion der Flugstrecke, wobei der Plateaubereich dazwischen beliebig groß sein darf, dies aber in Anbetracht der gewünschten räumlichen Auflösung an Grenzen stößt.
- Möglichst große IR-Wellenlänge, um in den Bereich der Rayleighstreuung zu kommen (vgl. 2.1).

- Möglichst starke Apodisierung, um die besonders hochfrequenten Störungen spät im Interferogramm auftretender Partikel abzuschwächen.

7.2.1 Partikeleigenschaften

Die Eigenschaften der Partikel können über die Wahl der Stagnationsbedingungen (θ_0 , p_0), die Variation des Hintergrunddruckes p_∞ und den Düsendurchmesser d_n beeinflusst werden.

Eine hohe Stagnationstemperatur θ_0 bewirkt, dass die entstehenden Partikel eher flüssig oder amorph erstarrt sind. Zusätzlich wird die Partikelgröße geringer, da beim Austritt aus der Düse der Zerstäubungseffekt auf Grund des größeren Überhitzungsgrades $\Delta\theta$ zunimmt [20,62] (vgl. 2.2). Die Erhöhung des Stagnationsdruckes p_0 bewirkt den gegenteiligen Effekt. Je größer p_0 gewählt wird, desto größer ist der Rauschbeitrag in den Spektren (Abb. 7.5). Dies kann mehrere Ursachen haben und wird im weiteren Verlauf näher erläutert werden (s. 7.2.4).

Eine Erhöhung des Hintergrunddruckes p_∞ kann durch die Schliessung des Zugschiebers und die Zufuhr getrockneter Luft, wie in Kapitel 3 beschrieben, erreicht werden. Es baut sich ein Gaspuffer aus verdampften Monomeren — und im Einzelfall der getrockneten Luft — auf, der die Verdampfung der Partikel beschleunigt und diese abbremst. Beides zusammen führt zur Reduktion des Rauschens um etwa eine Größenordnung (Abb. 7.6).

Des Weiteren hat der Düsendurchmesser d_n Einfluss auf den Partikeldurchmesser d_p . Durch den Düsendurchmesser wird die Partikelgröße beeinflusst. Bei zerstäubenden Flüssigkeitsexpansionen ist der Partikeldurchmesser d_p viel kleiner als der Düsendurchmesser d_n [10,60,157]. Die Anzahl der Moleküle pro Partikel hängt in diesem Fall quadratisch vom Düsendurchmesser d_n ab [11]. Daraus ergibt sich, dass mit möglichst kleinen Düsendurchmessern der angestrebte Bereich kleiner Partikel, die in Bezug auf ihre Größe nur Rayleighstreuung verursachen, erreicht werden kann. Allerdings wird durch kleinere Düsendurchmesser der Durchfluss und damit die Signalstärke mindestens quadratisch reduziert. Außerdem sind kleinere Düsendurch-

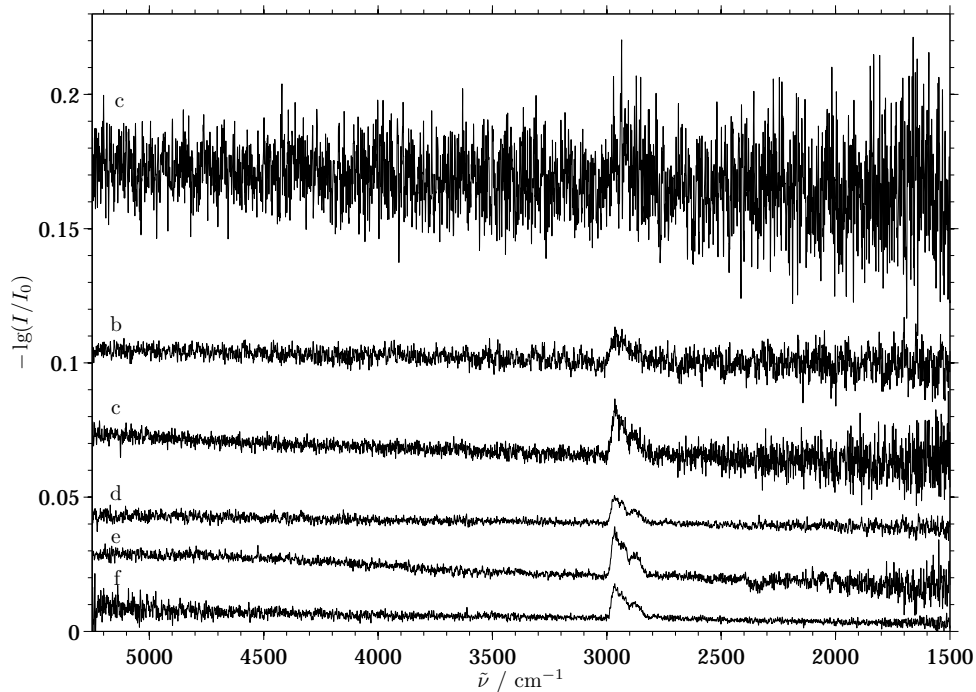


Abbildung 7.5.: *n*-Pentan: je ein Puls durch die Ganzmetalldüse ($d_n = 150 \mu\text{m}$) mit $\Delta\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$, ohne Gain Ranging, mit Faltungsgrenze ab $5266,7 \text{ cm}^{-1}$, $\theta_0 = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_p = 460 \text{ ms}$, $t_{\text{exp}} = 230 \text{ ms}$.
a: $f_{\text{HeNe}} = 80 \text{ kHz}$, $p_0 = 100 \text{ bar}$; b: $f_{\text{HeNe}} = 80 \text{ kHz}$, $p_0 = 50 \text{ bar}$; c: $f_{\text{HeNe}} = 160 \text{ kHz}$, $p_0 = 100 \text{ bar}$; d: $f_{\text{HeNe}} = 160 \text{ kHz}$, $p_0 = 50 \text{ bar}$; e: $f_{\text{HeNe}} = 240 \text{ kHz}$, $p_0 = 100 \text{ bar}$; f: $f_{\text{HeNe}} = 240 \text{ kHz}$, $p_0 = 50 \text{ bar}$.

messer ($d_n < 150 \mu\text{m}$) für die Ganzmetalldüsen nicht von der hauseigenen Werkstatt zu realisieren und bei den MICROFLUIDS-Düsen hat sich gezeigt, dass bei kleinem d_n der Durchsatz zu gering sein kann [17, 27].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass für möglichst viele kleine flüssige Partikel mit einer hohen Stagnationstemperatur θ_0 und einem kleinen Stagnationsdruck p_0 durch eine mittelgroße Düse, die in Bezug auf ihren Durchmesser d_n einen Kompromiss zwischen möglichst vielen aber kleinen Partikeln darstellt, in die geschlossene Expansionskammer expandiert werden sollte.

7. FTIR-Spektroskopie an stark fluktuierenden Fluidexpansionen

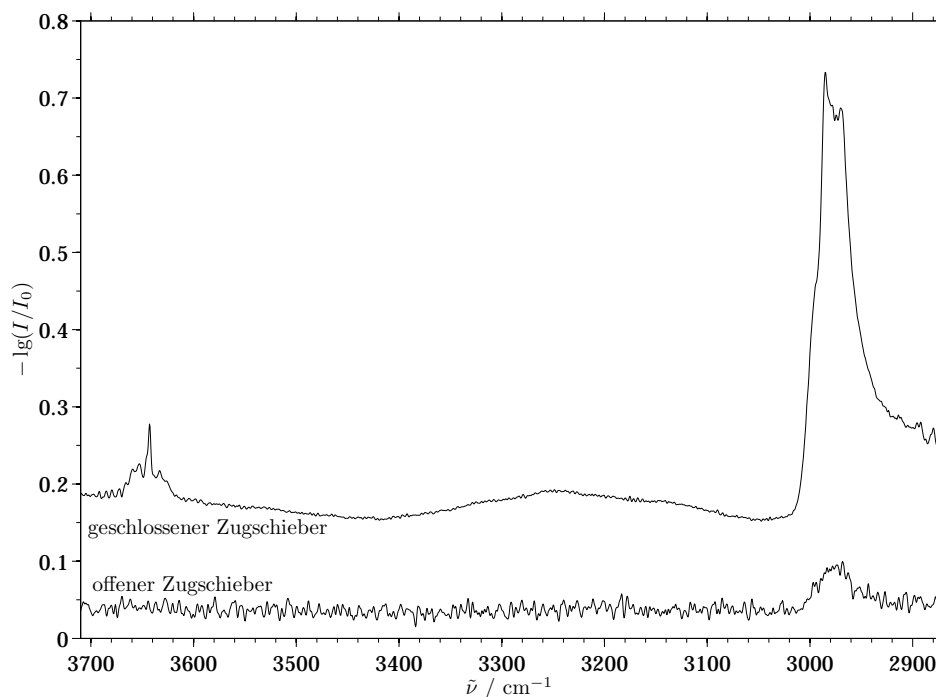


Abbildung 7.6.: Je 25 Scans von TBA bei offenem ($p_\infty \approx 5 \cdot 10^{-6}$ bar) und geschlossenem ($p_\infty \approx 1 \cdot 10^{-5}$ bar) Zugschieber.
 $f_{\text{HeNe}} = 80$ kHz, $\Delta\tilde{\nu} = 2$ cm $^{-1}$, SSFR, $d = 50$ mm, $t_{\text{exp}} \approx 11$ ms, $t_p = 120$ ms, $t_s = 100$ ms, F1.

7.2.2 Partikelgröße

Bei der adiabatischen isentropen Expansion von flüchtigen Flüssigkeiten bildet sich ein zerstäubter Flüssigkeitsstrahl oder ein Spray aus Partikeln, die nicht alle die gleiche Größe besitzen. In sehr grober Näherung kann von einer exponentiellen Verteilung ausgegangen werden [11]. Für das RESS-Verfahren gibt es bereits viele Studien zum Durchmesser erzeugter Sekundärpartikel, meist aus überkritischem CO₂ als Lösungsmittel. Dabei zeigt sich, dass mit der Methode Partikel erzeugt werden können, deren Durchmesser d_p je nach Messparametern vom Nanometerbereich [13, 15, 27, 158] bis zu mehreren Mikrometern [14, 19, 158–164] variiert. Modelle zur Unterschall-expansion von überkritischen Fluiden deuten auf Partikel hin, die 10–50 nm groß sind [165, 166]. Aber auch Partikel mit bis zu 400 μm Durchmes-

ser wurden nachgewiesen [158, 167].

Untersuchungen zu Primärpartikeln aus Flüssigkeitsexpansionen sind hier relevanter und zeigen auch Partikeldurchmesser d_P , die von wenigen Nanometern bis zu mehreren Hundert Mikrometern reichen [20, 168–173]. Aus den Überlegungen in Kapitel 2.1 zu verschiedenen Streuprozessen lassen sich auch Rückschlüsse auf die Partikelgröße in den vorgestellten zerstäubten Flüssigkeitsstrahlen anstellen.

Bei Partikeln, deren Durchmesser d_P wesentlich kleiner ($< \lambda/20$) sind als die eingestrahlte Wellenlänge λ , tritt Rayleighstreuung auf [48]. Dabei ist die Streuintensität I_{sca} in alle Richtungen proportional zu λ^{-4} [25], so dass mit steigender Wellenzahl $\tilde{\nu}$ I_{sca} mit der vierten Potenz zunimmt (s. Gl. 2.29). Das hat zur Folge, dass weniger Licht den Detektor erreicht und somit die Basislinie mit steigender Wellenzahl immer stärker angehoben wird. Abbildung 7.7 zeigt, dass weder bei TBA noch bei *n*-Pentan eindeutige Anzeichen für Rayleighstreuung zu erkennen sind. Die Basislinie verschiebt sich zwar merklich mit steigender Wellenzahl nach oben, jedoch ist dieser Anstieg eher linear und nicht proportional zur vierten Potenz.

Bei größeren Teilchen treten komplexere Streu- und Brechungseffekte innerhalb der Partikel auf, so dass sich der Einfluss der Streuung auf die Intensität verändert. Streuung durch kugelförmige Teilchen, deren Durchmesser im Bereich der eingestrahlten Wellenlänge ($\lambda/20 < d_P < 20\lambda$) liegen, kann nicht mehr alleine mit dem Rayleigh'schen Modell beschrieben werden, da die Brechung des Lichtes an der Partikeloberfläche immer größere Bedeutung erlangt [22]. Die Mie-Theorie, wie sie in Kapitel 2.1 beschrieben ist, integriert die Rayleighstreuung als Grenzfall. Hierbei sind insbesondere trigonometrische Terme für die Modulation der Streuintensität I_{sca} verantwortlich (s. Gl. 2.46 und 2.47).

Für ein Partikel mit einer festen Partikelgröße bedeutet dies, dass mit abnehmender Wellenlänge die Streuintensität zuerst entsprechend dem Rayleigh'schen Modell ansteigt, ein Maximum erreicht und dann über diverse immer kleiner werdende lokale Maxima oszilliert, bis sie schlussendlich unabhängig von λ ist und konstant bleibt (s. Gl. 2.31). In diesem Fall sind die Partikel sehr viel größer als die Wellenlänge ($d_P > 20\lambda$). Das eingestrahlte Licht unterliegt dann gewöhnlicher diffuser Streuung. Somit wird

7. FTIR-Spektroskopie an stark fluktuierenden Fluidexpansionen

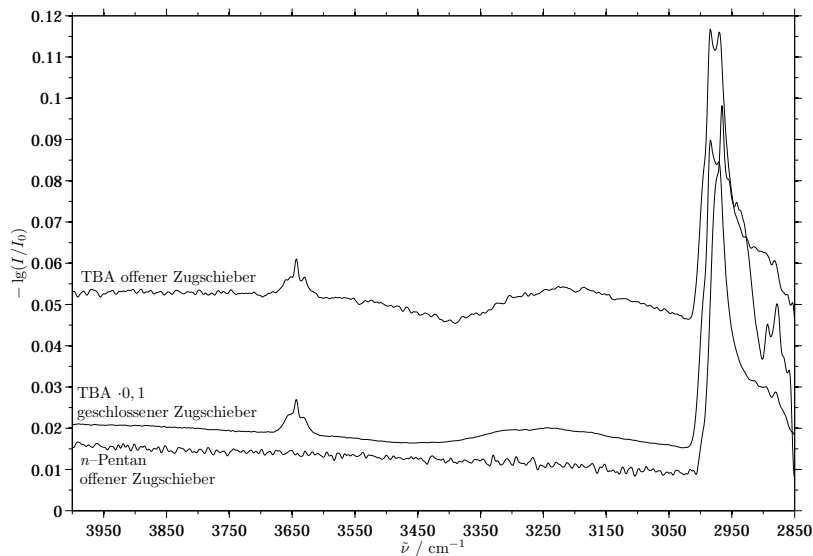


Abbildung 7.7.: Spektren mit sichtbarem Streubeitrag jeweils bei $\theta_0 = 150^\circ\text{C}$, $p_0 = 100\text{ bar}$, $d = 30\text{ mm}$, $\Delta\tilde{\nu} = 5\text{ cm}^{-1}$.
TBA: $t_{\text{exp}} = 60\text{ ms}$; n -Pentan: $t_{\text{exp}} = 55\text{ ms}$.

durch diverse Reflexionen an der Oberfläche und innerhalb der Partikel die Lichtintensität über den gesamten Wellenlängenbereich gleichmäßig abgeschwächt (s. Gl. ??). Dadurch verschiebt sich die Basislinie über den gesamten Messbereich in gleicher Weise nach oben. Diese Basislinienverschiebung kann in Abbildung 7.7 an Hand der TBA-Spektren gut erkannt werden.

Die Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, sind auf zwei Wellenlängenbereiche beschränkt (Abb. 7.7 und 7.8). Für *tert*-Butylalkohol wurden im Bereich zwischen $2800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, also zwischen $2,50\text{ }\mu\text{m}$ und $3,57\text{ }\mu\text{m}$, die OH- und CH-Streckschwingungsbanden untersucht. n -Pentan wurde zwischen $7,69\text{ }\mu\text{m}$ und $12,5\text{ }\mu\text{m}$ ($800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) gemessen.

Im Untersuchungsbereich der OH- und CH-Streckschwingung ($2800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ bzw. $2,5\text{--}3,6\text{ }\mu\text{m}$) bedeutet dies, dass alle Teilchen mit einem Durchmesser d_P kleiner als $\approx 0,1\text{ }\mu\text{m}$ Rayleighstreuung verursachen, während Partikel mit Durchmessern d_P zwischen $0,1\text{ }\mu\text{m} < d_P < 100\text{ }\mu\text{m}$ hauptsächlich für Mie-Streuung verantwortlich sind und größere Partikel die ein-

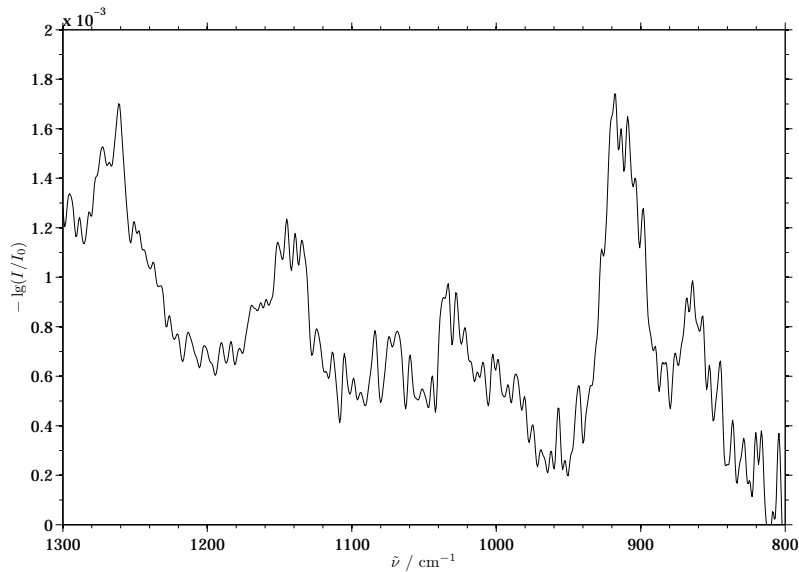


Abbildung 7.8.: Aus 50 Scans gemitteltetes Spektrum von *n*-Pentan bei $\theta_0 = 150^\circ\text{C}$, $p_0 = 100 \text{ bar}$, $d = 30 \text{ mm}$, $\Delta\tilde{\nu} = 3 \text{ cm}^{-1}$, offener Zugschieber.

fallende Strahlung diffus streuen. Zwischen 800 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} ($7\text{--}13 \mu\text{m}$) verschieben sich die Grenzen leicht, so dass Rayleighstreuung bereits von Partikeln mit Durchmessern kleiner als $0,3 \mu\text{m}$ verursacht wird, während für Partikel mit Durchmessern d_P bis zu $300 \mu\text{m}$ die infrarote Strahlung durch Mie-Streuung beeinträchtigt wird. Noch größere Partikel sorgen in diesem Untersuchungsbereich wieder für diffuse Streuung, die die Basislinie über den gesamten Bereich gleichmäßig verschiebt. Ein Vergleich mit den Spektren in den Abbildungen 7.7 und 7.8 legt die Vermutung nahe, dass bei den Expansionen von TBA und *n*-Pentan Partikel mit einer breiten Größenverteilung entstehen, deren Mittelwert in der Größenordnung von $10 \mu\text{m}$ liegt. Da der Streueffekt bei TBA wesentlich stärker zu Tage tritt, sind die Partikel bei TBA im Mittel eventuell noch etwas größer oder ihre Reflektivität ist größer im Vergleich zu der der *n*-Pentan-Partikel.

7.2.3 Partikelanzahl

Neben möglichst kleinen Partikeln ist außerdem die Forderung nach möglichst vielen Partikeln zur Rauschreduzierung aufgekommen, um so den Einfluss statistischer Ausreißer zu minimieren. Die folgende grobe Abschät-

7. FTIR-Spektroskopie an stark fluktuierenden Fluidexpansionen

zung soll einen Überblick über die Dichte der Partikel während einer Messung ermöglichen und so vielleicht bei der Quantifizierung der Störungsgründe helfen. Vereinfachend wird davon ausgegangen, dass die Expansion kegelförmig mit einem Öffnungswinkel α ($\approx 100^\circ$) ist. Das Volumen des Kegels lässt sich dann nach

$$V_{\text{Kegel}} = \frac{1}{3} \pi r_{\text{Kegel}}^2 h_{\text{Kegel}} \quad (7.1)$$

bestimmen, wobei r_{Kegel} der Radius des Kegelbodens ist und h_{Kegel} die Höhe des Kegels. Für bekannte Höhen h_{Kegel} kann r_{Kegel} über

$$r_{\text{Kegel}} = h_{\text{Kegel}} \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right), \quad (7.2)$$

berechnet werden. Für einen Kegelstumpf lässt sich das Volumen V_K mit

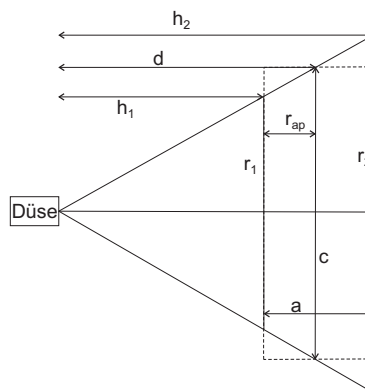


Abbildung 7.9.: Expansionskegel mit Öffnungswinkel $\alpha = 100^\circ$.

Hilfe des Radius' der Deckfläche r_1 , des Radius' der Bodenfläche r_2 und des Abstandes zwischen beiden Flächen Δh nach folgender Formel

$$V_K = \frac{1}{3} \Delta h \pi (r_1^2 + r_1 \cdot r_2 + r_2^2)$$

bestimmen.

Senkrecht zur Expansion verläuft der IR-Strahl, den die Teilchen passieren. Wie in Kapitel 3 beschrieben, fokussiert eine plankonvexe KBr-Linse den IR-Strahl vor der Düse, deren Abstand d vom IR-Fokus bekannt ist, so dass das IR-beleuchtete Volumen der Expansion V_{IR} aus einem doppel-

ten Stumpfkegel berechnet werden könnte, denn der Fokus wird durch die Apertur des Spektrometers begrenzt. Als Vereinfachung sei jedoch von einem Quader ausgegangen, dessen Kantenlängen a , b jeweils der doppelte Aperturdurchmesser $2r_{\text{ap}}$ und c der doppelte Radius eines Kegels mit dem Düsenabstand d seien. Abbildung 7.9 dient als Orientierungshilfe. Dann ergibt sich für den IR-Quader und den entsprechenden IR-Kegelstumpf $V_{\text{K,IR}}$

$$\begin{aligned}
 c &= 2 \cdot d \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) \\
 V_{\text{IR}} &= a \cdot b \cdot c \\
 &= 8r_{\text{ap}}^2 \cdot d \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) \tag{7.3} \\
 V_{\text{K,IR}} &= \frac{2}{3}r_{\text{ap}} \pi \left(\left(\tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)(d - r_{\text{ap}}) \right)^2 + \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)(d - r_{\text{ap}}) \cdot \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)(d + r_{\text{ap}}) + \left(\tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)(d + r_{\text{ap}}) \right)^2 \right) \\
 &= \frac{2}{3}r_{\text{ap}} \pi \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 \left((d - r_{\text{ap}})^2 + (d - r_{\text{ap}})(d + r_{\text{ap}}) + (d + r_{\text{ap}})^2 \right) \\
 &= \frac{2}{3}r_{\text{ap}} \pi \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 \left(3d^2 + r_{\text{ap}}^2 \right). \tag{7.4}
 \end{aligned}$$

Der Anteil der Expansion, der vom Detektor nachgewiesen werden kann, lässt sich demnach über das Verhältnis

$$\begin{aligned}
 \frac{V_{\text{IR}}}{V_{\text{K,IR}}} &= \frac{8r_{\text{ap}}^2 \cdot d \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\frac{2}{3}r_{\text{ap}} \pi \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 (3d^2 + r_{\text{ap}}^2)} \\
 &= \frac{1}{\pi \left(\frac{d}{4r_{\text{ap}}} + \frac{r_{\text{ap}}}{12d} \right) \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \tag{7.5}
 \end{aligned}$$

berechnen.

In Abhängigkeit der Pulsdauer t_p wird eine bestimmte Stoffmenge n_0 der Substanz expandiert. Bei abgeschlossener Expansionskammer ($V_{\text{Kammer}} \approx 12 \text{ L}$) kann sie über den entstehenden Druck p_{GP} in der Kammer mit Hilfe des Idealen Gasgesetzes näherungsweise bestimmt werden. Darüber kann zusammen mit der Molmasse M und der Dichte ρ_0 , für die näherungsweise die Dichte der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur angenommen wird, das expandierte Flüssigkeitsvolumen V_0 und deren Masse m_0 berech-

7. FTIR-Spektroskopie an stark fluktuierenden Fluidexpansionen

net werden. Es gilt folglich

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{p_{\text{GP}} \cdot V_{\text{Kammer}}}{RT} \\ m_0 &= n_0 \cdot M \\ &= \frac{p_{\text{GP}} \cdot V_{\text{Kammer}} \cdot M}{RT} \end{aligned} \quad (7.6)$$

$$\begin{aligned} V_0 &= \frac{m_0}{\rho_0} \\ &= \frac{p_{\text{GP}} \cdot V_{\text{Kammer}} \cdot M}{RT \rho_0}. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Für die mittlere Geschwindigkeit v der Partikel sei die Expansion vereinfacht als ein kontinuierlicher Flüssigkeitsstrahl angesehen, der nicht zerfällt oder zerstäubt und dessen Geschwindigkeit v über den gesamten Strahl konstant ist. Dann besitzt der Flüssigkeitsstrahl eine Zylinderform mit Düsendurchmesser d_n . Seine Höhe h_1 kann dann über

$$h_1 = \frac{4(V_0 - V_{\text{tot}})}{\pi d_n^2} \quad (7.8)$$

berechnet werden. Hierbei ist V_{tot} ($\approx 0,36 \text{ cm}^3$) das Totvolumen zwischen Ventil und Düse, wie in Kapitel 3 beschrieben. Dieses muss vom Ausgangsvolumen abgezogen werden, da es erst vollständig gefüllt sein muss, bevor sich ein Flüssigkeitsstrahl durch die Düse ausbilden kann. Bei bekannter Pulsdauer t_p kann die Geschwindigkeit der Partikel im Flüssigkeitsstrahl v bestimmt werden als

$$\begin{aligned} v &= \frac{h_1}{t_p} \\ &= \frac{4(V_0 - V_{\text{tot}})}{\pi d_n^2 \cdot t_p}. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Damit ergeben sich mittlere Geschwindigkeiten v für TBA von $\approx 200 \text{ m s}^{-1}$ und $\approx 130 \text{ m s}^{-1}$ für n -Pentan.¹ Die Höhe des gesamten Expansionskegels ist dann im Sinne der Näherung durch h_1 gegeben.

Unter den Annahmen, dass v über die gesamte Expansion konstant ist,

¹Diese Geschwindigkeiten erscheinen nach [64, 174–180] sinnvoll.

und dass die Expansion gleichmäßig sei — zu jedem Zeitpunkt verlasse die gleiche Stoffmenge Substanz die Düse —, befindet sich in jedem Kegelsegment derselben Länge Δh dieselbe Stoffmenge der Substanz. Bei oben genanntem Öffnungswinkel α ($\approx 100^\circ$) kann das Volumen des IR-Quaders V_{IR} ($\approx 3,5 \text{ cm}^3$, mit $h_{\text{IR}} \approx 34,6 \text{ mm}$ und $r_{\text{ap}} = 3,5 \text{ mm}$) nach Gl. 7.3 errechnet werden. Entsprechend berechnet sich dann das Volumen des Kegelstumpfes $V_{\text{K,IR}}$ ($\approx 28,2 \text{ cm}^3$, mit $r_{\text{ap}} = 3,5 \text{ mm}$ und $d = 30 \text{ mm}$), in dem sich der IR-Strahl befindet, nach Gl. 7.4.

Es ist zunächst interessant, wieviele Partikel sich in besagtem Kegelstumpf $V_{\text{K,IR}}$ befinden, wobei m_0 für den gesamten Kegel nach Gl. 7.6 bekannt ist. Unter obiger Annahme über die Gleichverteilung der Substanzmasse m_0 im Kegel kann mit Hilfe der mittleren Geschwindigkeit v und der Pulsdauer t_p (Gl. 7.8) die Masse $m_{\text{K,IR}}$, die sich in einem Kegelstumpf mit $\Delta h = 2r_{\text{ap}}$ befindet, bestimmt werden,

$$\begin{aligned} m_{\text{K,IR}} &= \frac{\Delta h \cdot m_0}{h_1} \\ &= \frac{2r_{\text{ap}} \cdot m_0}{t_p \cdot v}. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Es sei zur weiteren Vereinfachung angenommen, dass die komplette Substanz als Partikel vorliegt und deren Dichte ρ_P der makroskopischen Dichte der Flüssigkeit entspreche. Dann ist das Gesamtvolumen aller Partikel im Kegelstumpf V_P unter Beachtung von Gl. 7.10 nach

$$\begin{aligned} V_P &= \frac{m_{\text{K,IR}}}{\rho_P} \\ &= \frac{2r_{\text{ap}} \cdot m_0}{t_p \cdot v \cdot \rho_P} \end{aligned} \quad (7.11)$$

bestimmt. Da die Partikel eine breite Größenverteilung aufweisen (vgl. 7.2.2), sei ein mittlerer Partikelradius r_P ($\approx 5 \mu\text{m}$) von kugelförmigen Partikeln angenommen. Dann ist

$$V_{\text{Kugel}} = \frac{4}{3} \pi r_P^3 \quad (7.12)$$

7. FTIR-Spektroskopie an stark fluktuierenden Fluidexpansionen

das Volumen eines jeden Partikels und die Anzahl an Partikeln N_K kann mit Gl. 7.11 und Gl. 7.12 aus dem Quotienten

$$\begin{aligned} N_K &= \frac{V_P}{V_{\text{Kugel}}} \\ &= \frac{3r_{\text{ap}} \cdot m_0}{2\pi r_P^3 \cdot t_p \cdot v \cdot \rho_P} \end{aligned} \quad (7.13)$$

gewonnen werden.

Dies ergibt die Partikelzahl, die sich zu einem bestimmten Zeitpunkt innerhalb eines Kegelsegmentes mit $\Delta h = 2r_{\text{ap}}$ des Expansionskegels befinden. In einem weiteren Schritt lässt sich die Anzahl der Partikel N_{IR} , die sich im IR-Strahl befinden, berechnen. Es gilt,

$$\begin{aligned} N_{\text{IR}} &= \frac{N_K \cdot V_{\text{IR}}}{V_{\text{K,IR}}} \\ &= \frac{3r_{\text{ap}} \cdot m_0}{2\pi^2 r_P^3 \cdot t_p \cdot v \cdot \rho_P \left(\frac{d}{4r_{\text{ap}}} + \frac{r_{\text{ap}}}{12d} \right) \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \\ &= \frac{3m_0}{\pi^2 r_P^3 \cdot t_p \cdot v \cdot \rho_P \left(\frac{d}{2r_{\text{ap}}^2} + \frac{1}{6d} \right) \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)}. \end{aligned} \quad (7.14)$$

Der Partikelfluss Φ durch den Kegelabschnitt ist definiert als

$$\Phi := \frac{N}{t \cdot A}, \quad (7.15)$$

er lässt sich wie folgt errechnen:

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{N_K \cdot v}{V_{\text{K,IR}}} \\ &= \frac{3r_{\text{ap}} \cdot m_0 \cdot v}{2\pi r_P^3 \cdot t_p \cdot v \cdot \rho_P \frac{2}{3} r_{\text{ap}} \pi \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 (3d^2 + r_{\text{ap}}^2)} \\ &= \frac{9m_0}{4\pi^2 r_P^3 \cdot t_p \cdot \rho_P \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 (3d^2 + r_{\text{ap}}^2)}. \end{aligned} \quad (7.16)$$

Schlussendlich sollen die Partikelanzahlen berechnet und gegenüber gestellt werden. Für TBA sei in erster Näherung angenommen, dass sich mit

$t_p \approx 120$ ms und $r_{ap} = 3,5$ mm, $d = 30$ mm und $\alpha \approx 100^\circ$ die Abschätzungen $V_0 \approx 0,8$ cm³, $v \approx 200$ m s⁻¹, $r_P \approx 5$ μm und $\rho_0 = \rho_P = 0,778$ g cm⁻³ ergeben. Aus den Gleichungen 7.13, 7.14, 7.16 folgt

$$\begin{aligned}\frac{V_{IR}}{V_{K,IR}} &= 0,124, \\ N_K &\approx 4,3 \cdot 10^5, \\ N_{IR} &\approx 5,4 \cdot 10^4, \\ \Phi &\approx 3,1 \cdot 10^8 \frac{1}{\text{s cm}^2}.\end{aligned}$$

Somit befinden sich zu jedem Messzeitpunkt ungefähr 54.000 Partikel im IR-Strahl, während in jeder Sekunde ungefähr 300 Mio. Partikel durch einen Quadratzentimeter senkrecht zur Expansionsrichtung treten. Bei einer Erhöhung des Düsenabstandes ($d = 50$ mm) reduziert sich die Anzahl der Partikel im IR-Quader ($N_{IR} \approx 3,2 \cdot 10^4$) und der Partikelfluss ($\Phi \approx 1,1 \cdot 10^8$ s⁻¹ cm⁻²) verringert sich überproportional, da die Partikeldichte abnimmt. N_K bleibt dabei nach Definition unverändert.

Für *n*-Pentan ($t_p \approx 70$ ms, $r_{ap} = 3,5$ mm, $d = 30$ mm, $\alpha \approx 100^\circ$, $V_0 \approx 0,4$ cm³, $v \approx 130$ m s⁻¹, $r_P \approx 1$ μm, $\rho_0 = \rho_P = 0,626$ g cm⁻³) ergeben sich entsprechend $N_{IR} \approx 1,2 \cdot 10^7$ Partikel und $\Phi \approx 4,3 \cdot 10^{10}$ s⁻¹ cm⁻². Insgesamt bleibt die größte Unsicherheit in den Rechnungen die Partikelgröße (r_P), die mit der dritten Potenz im Nenner eingeht.

Unter der Annahme, dass nur Partikel mit $d_P > 5$ μm zu substantiellen Störungen im Interferogramm führen, muss demnach auf Grund der Ein- und Austrittsstörungen mit etwa 10^5 Störungen pro Sekunde gerechnet werden. Bei Abstraten in ähnlicher Größenordnung (80–280 kHz) ist damit zu rechnen, dass die Spiegelgeschwindigkeit einen großen Einfluss auf das SNR besitzt. Dies wird im Folgenden genauer untersucht.

Darüber hinaus wird aus Gleichung 7.16 noch einmal deutlich, dass ein geringer Stagnationsdruck (entsprechend einem kleineren m_0/t_p -Verhältnis), ein kleiner Düsendurchmesser d_n (entsprechend einer kleineren Partikelgröße [11]), sowie ein größerer Düsenabstand d zur Reduktion der Störungen führt. Alle drei Maßnahmen führen jedoch ebenso wie eine höhere Düsentemperatur zu einem reduzierten Absorptionssignal, so dass die Erhö-

hung der Interferogrammbastrate eine besonders sinnvolle Maßnahme darstellt.

7.2.4 Einfluss des Stagnationsdruckes p_0 auf die Partikelgeschwindigkeit v

Je größer der Stagnationsdruck p_0 gewählt wird, desto größer ist der Durchsatz m_0 . Bei gleichbleibender Pulsdauer t_p erhöht sich dadurch die Partikelgeschwindigkeit v . Folglich erhöhen sich die Streueignisse, wodurch die Interferogramme und somit auch die Absorbanzspektren stärker durch Partikelrauschen beeinträchtigt sind. In Abbildung 7.5 sind für Spiegelgeschwindigkeiten von 80 kHz, 160 kHz und 240 kHz jeweils Spektren bei Stagnationsdrücken von 50 bar und 100 bar abgebildet. Gerade bei langsamen Spiegelgeschwindigkeiten ist die Verringerung des Rauschens durch kleine Stagnationsdrücke p_0 besonders stark ausgeprägt.

7.2.5 Variation der Spiegelgeschwindigkeit v_m

Mit zunehmender Spiegelgeschwindigkeit v_m nimmt die Zeit zwischen zwei benachbarten Interferogrammpunkten ab, so dass Störereignisse durch in den Lichtkegel ein- und aus ihm austretende große Partikel weniger ausgeprägte transiente Signale verursachen.

Dieser Sachverhalt soll an wenigen Beispielen näher erläutert werden. Um die Zahlen aus dem vorigen Abschnitt 7.2.3 noch einmal aufzugreifen, wird zunächst eine TBA-Expansion bei $\theta_0 = 150$ °C und $p_0 = 100$ bar betrachtet. Hier wird die Geschwindigkeit v der TBA-Partikel auf ≈ 210 m s⁻¹ abgeschätzt. Für einen Lichtweg von 7 mm benötigen sie folglich 33 μ s.

Bei einer Spiegelgeschwindigkeit f_{HeNe} von 80 kHz und einer oberen Faltungsgrenze von 5300 cm⁻¹ beträgt der Abstand zwischen benachbarten Datenpunkten ≈ 18 μ s. Ein großes Partikel wird also im Extremfall bei einem Datenpunkt auftauchen und beim nächsten schon wieder aus dem Sichtfeld heraus geflogen sein, die Störung ist instantan und dadurch maximal (Flimmergrenzfall). Die Erhöhung der Spiegelgeschwindigkeit auf 280 kHz

verringert den Abstand zwischen den Datenpunkten auf $\approx 5 \mu\text{s}$. Die Störung tritt stetiger auf und führt daher im AC-gekoppelten Detektionsmodus zu weniger hochfrequentem Rauschen.

Zur Quantifizierung dieses Effektes wurden Testexpansionen von n -Pentan durch die Ganzmetalldüse, die mit dem MCT-Detektor ohne optischen Filter aufgenommen wurden, auf ihr Rauschen überprüft. Der Rauschverbesserungsfaktor f_n wird hier als Kenngröße für das Rauschen an unterschiedlichen Punkten des infraroten Spektrums in Bezug auf eine Spiegelgeschwindigkeit von 200 kHz eingeführt. Das Rauschen wurde jeweils bei drei Expansionen an den im Folgenden (Kap. 8 und 9) wichtigen Punkten bei 3500 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} verglichen. Dazu wurde in Abb. 7.10 $f_n - 1$ gegen das Quadrat des Spiegelgeschwindigkeitsverhältnisses $(f_{\text{HeNe}}/200 \text{ kHz})^2$ aufgetragen. Es wird deutlich, dass mit steigender Spiegelgeschwindigkeit das Rauschen bei 3500 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} näherungsweise quadratisch abnimmt. Bei 1000 cm^{-1} ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt. Ohne Partikel (Nach2 Scans) ist die Abhängigkeit von der Spiegelgeschwindigkeit vernachlässigbar.

7.2.6 Form des Strahlprofils

Der kollimierte IR-Strahl des Spektrometers bietet ein näherungsweise Gauss-förmiges Intensitätsprofil, das durch seine Flanken die Lichtabschattung durchfliegender Partikel glättet und so die Störungen minimieren sollte. Allerdings erlaubt dies nur eine Ortsauflösung von ca. 35 mm, zwingt also zur Mittelung über den stark divergenten Teil der Expansion. Nach Fokussierung durch die KBr-Eingangslinse verschmälert sich das Gaussprofil je nach Spektrometerapertur auf ca. 5 mm, mit den zuvor skizzierten Konsequenzen für die Störsignale durch die steilen Intensitätsflanken.

Tatsächlich treten im Abstand von 30 mm von der Düse einige Partikel durch den weniger fokussierten Bereich des Strahlenbündels, was den unterschied etwas abschwächt. Dennoch wäre zukünftig ein Experiment am kollimierten Strahl lohnend.

7. FTIR-Spektroskopie an stark fluktuierenden Fluidexpansionen

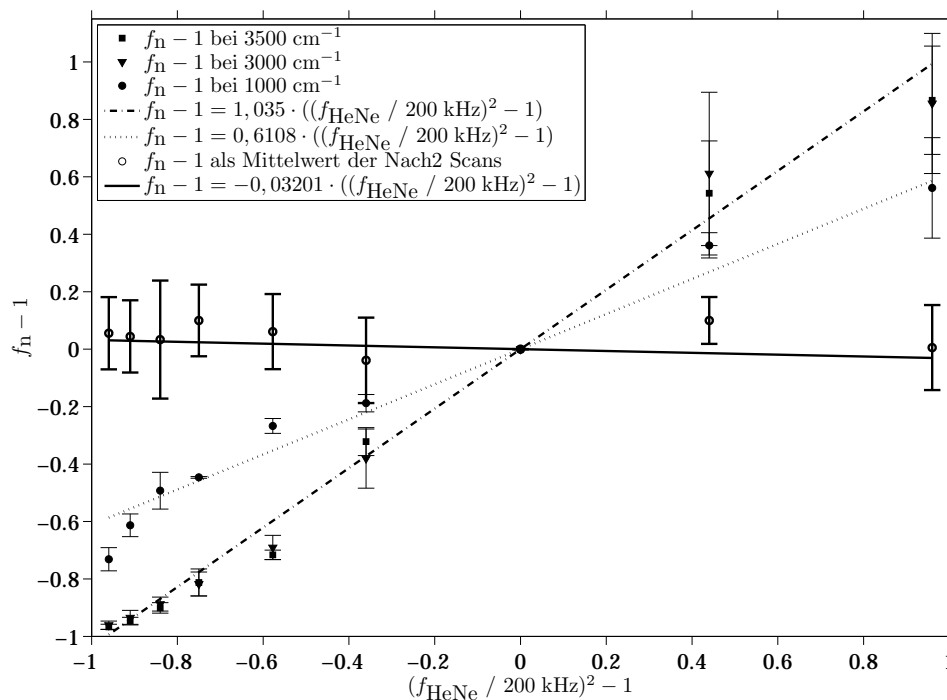


Abbildung 7.10.: MCT 2 mm neu ohne opt. Filter, $\Delta\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$, Gain Ranging deaktiviert, $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 5266,7 \text{ cm}^{-1}$.

7.2.7 Auswahl des Messbereiches

Aus Abbildung 7.10 wird deutlich, dass wie erwartet bei kleineren Wellenzahlen die Streuung an Partikeln weniger Einfluss auf das Rauschen hat als bei höheren Wellenzahlen. Daraus folgt, dass Messungen unterhalb von 1000 cm^{-1} gegenüber Messungen oberhalb von 3000 cm^{-1} störungstechnisch zu favorisieren sind.

Allerdings führt die Nähe zum Maximum der Planckschen Strahlungskurve (s. Abb. 7.11) bei Umgebungstemperatur hier zu verstärktem Rauschen. Zusätzlich sind im Fingerprintbereich die Unterschiede zwischen Aggregatzuständen insbesondere bei Wasserstoffbrückensystemen weniger ausgeprägt. Bei *n*-Pentan hingegen ist der Bereich um 1000 cm^{-1} vielversprechender als bei TBA, weil dort zwischen flüssigen Partikeln, die sowohl aus *gauche-trans*- als auch aus *all-trans*-Molekülen bestehen, und kristallinen Partikeln, in denen alle Moleküle in *all-trans*-Konfiguration vorliegen,

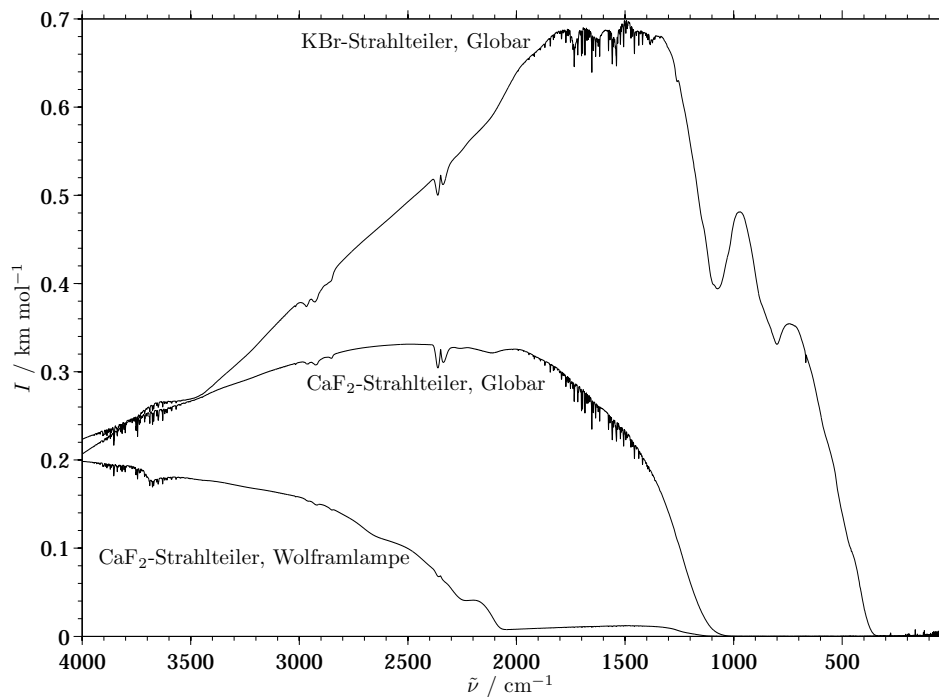


Abbildung 7.11.: Einkanalleerspektren mit dem internen DTGS-Detektor aufgenommen. Messdauer: 1 Minute, $\Delta\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$, $f_{\text{HeNe}} = 10 \text{ kHz}$.

spektrale Unterschiede erkennbar sind, wie in Kapitel 6 herausgearbeitet wurde.

7.3 Zusammenfassung

Mit Hilfe der oben beschriebenen Maßnahmen können sowohl die Expansionsbedingungen so verändert werden, dass die entstehenden Partikel klein und langsam sind, als auch die Messparameter so eingestellt werden, dass große, stark streuende Partikel weniger Einfluss auf die Interferogramme besitzen.

Für eine störungsarme Partikelverteilung sind eine möglichst hohe Stagnationstemperatur θ_0 , ein möglichst geringer Stagnationsdruck p_0 , ein möglichst kleiner Düsendurchmesser d_n und gegebenenfalls ein signifikanter

7. FTIR-Spektroskopie an stark fluktuierenden Fluidexpansionen

Hintergrunddruck p_∞ nützlich. Da diese Parameter aber auch unerwünschten Einfluss auf die Signalintensität und den Aggregatzustand der Partikel haben können, ist die diesbezüglich neutrale Wahl einer möglichst hohen Spiegelgeschwindigkeit v_m in jedem Fall empfehlenswert.

8 Expansionen von nahkritischem TBA

Auf der Grundlage der Erkenntnisse des vorigen Kapitels soll in diesem Kapitel die Partikelbildung aus nahkritischen TBA-Expansionen untersucht werden. Dafür eignet sich bei TBA der OH-Streckschwingungsbereich besonders gut, wie aus Kapitel 5 deutlich wurde, da die entsprechenden Spektren sensitiv hinsichtlich des Aggregatzustandes des TBA sind. Mit zerstäubten Flüssigkeitsstrahlen soll versucht werden herauszufinden, in welchem Aggregatzustand, flüssig, amorph erstarrt oder kristallin, die TBA-Partikel bei der Expansion vorliegen.

8.1 Einfluss von Stagnationstemperatur und Düsenabstand

Auch wenn die ersten Messungen mit TBA nicht unter optimalen Bedingungen hinsichtlich der Spektrometereinstellungen durchgeführt wurden, so sollen hier doch einige Ergebnisse aus der Anfangszeit diskutiert werden, um die späteren Messergebnisse besser nachvollziehen zu können. Durch anfängliche Überlegungen hinsichtlich des Stagnationsdruckes (vgl. 5.1.1) reduzierten sich die variierten Messparameter auf die Stagnationstemperatur θ_0 und den Düsenabstand d . Für die Stagnationstemperatur θ_0 der freien Expansion wurden 100 °C, 150 °C und 190 °C gewählt, während der Düsenabstand zwischen 50 mm, 100 mm und 135 mm variiert wurde. Die Pulslänge t_p beträgt für alle Expansionen 120 ms. In Abbildung 8.1 sind die Spektren der resultierenden neun Messpunkte dargestellt.

8. Expansionen von nahkritischem TBA

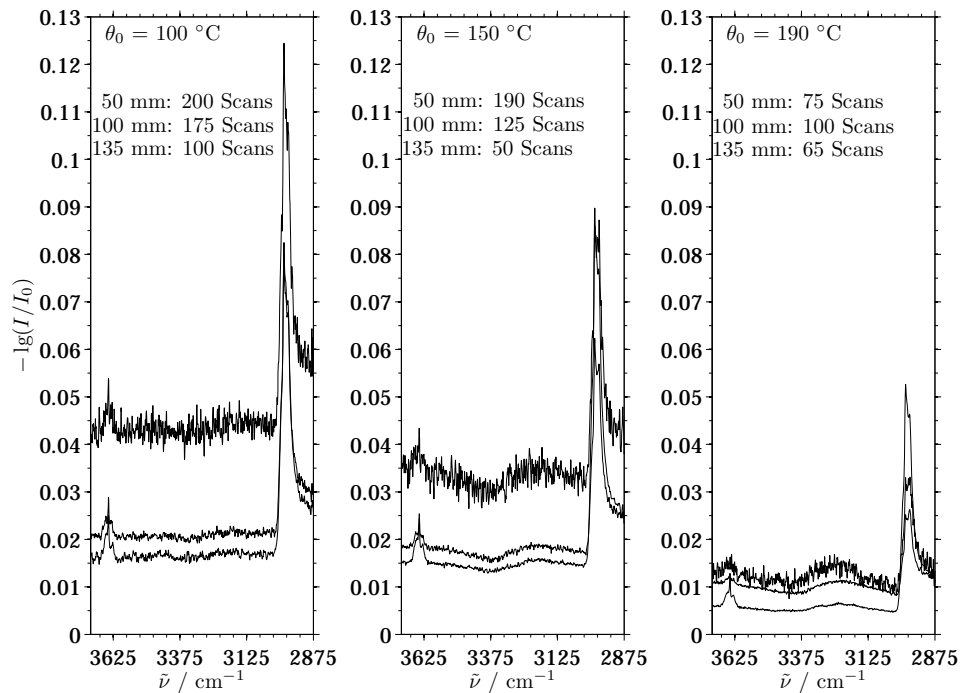


Abbildung 8.1.: Von unten nach oben jeweils: $d = 135$ mm, 100 mm und 50 mm, $p_0 = 100$ bar, $\Delta\tilde{\nu} = 2$ cm^{-1} , $f_{\text{HeNe}} = 80$ kHz, SSFR, $t_s = 100$ ms, $t_p = 120$ ms, $t_{\text{exp}} \approx 11$ ms. Die Spektren sind nicht verschoben. Anm.: Für alle Spektren, die in diesem Kapitel gezeigt werden, wurde der optische Filter F1 (2860–4000 cm^{-1}) verwendet.

An Hand der Verschiebung der Basislinie $A_{\text{Basislinie}}$ ist zu erkennen, dass mit sinkendem Düsenabstand die Streuung zunimmt (Abb. 8.2, links) und somit mehr und möglicherweise auch größere Partikel erfasst werden (vgl. 7.2.3). Gleichzeitig fällt auf, dass die Verschiebung mit steigender Temperatur abnimmt (Abb. 8.2, rechts). Entsprechend der Überlegungen des vorigen Kapitels 7 und den Ausführungen aus Kapitel 2 werden somit mit steigendem θ_0 weniger überproportional große Partikel, die eine Abschattung des IR-Strahls verursachen können, gebildet. Die Partikel werden mit steigender Temperatur kleiner und der Expansionskegel weitet sich auf [20].

Mit Hilfe des Integrals über die Partikelbande können die Partikelmengen unter den unterschiedlichen Bedingungen miteinander verglichen werden.

8.1. Einfluss von Stagnationstemperatur und Düsenabstand

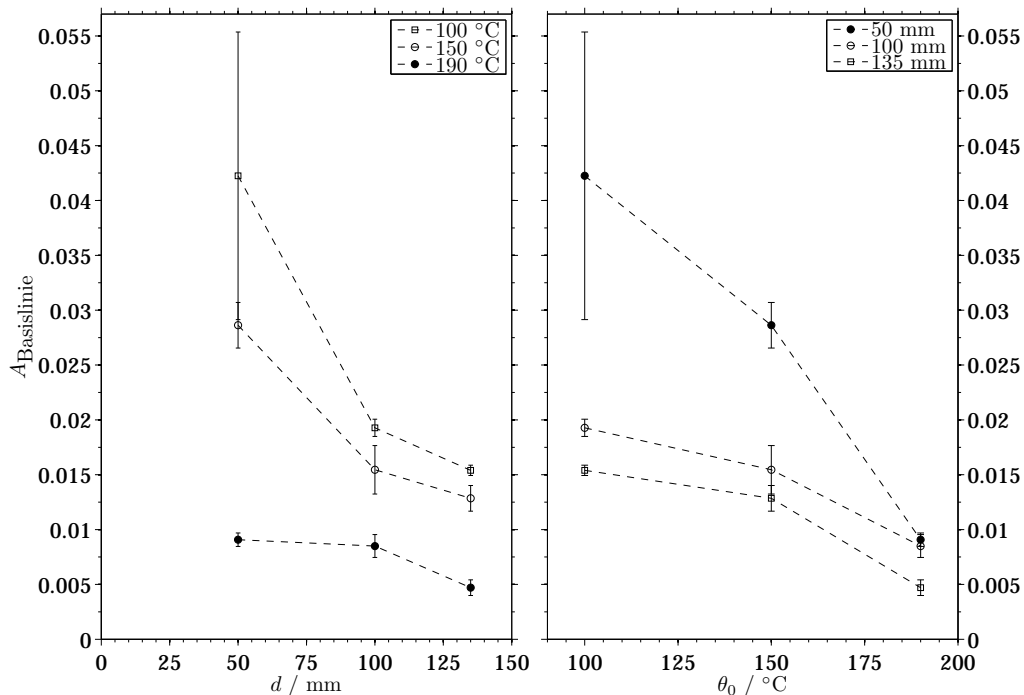


Abbildung 8.2.: Die Verschiebung der Basislinie $A_{\text{Basislinie}}$ als Funktion des Düsenabstands d (links) und der Stagnationstemperatur θ_0 (rechts).

Abbildung 8.3 (links) verdeutlicht, wie mit sinkendem Düsenabstand vom IR-Fokus die Partikelbande an Intensität gewinnt. Mit steigender Temperatur wird zunächst ein Anstieg der Partikelabsorption gemessen, während bei 190 °C das Signal etwas schwächer ist. Dies liegt möglicherweise am Aggregatzustand und der Aufweitung des Expansionskegels.

Der Anteil der Partikel an der Expansion, der in Abb. 8.3 (rechts) dargestellt ist, lässt sich an Hand eines Referenzflüssigkeits- und eines Referenzgasphasenspektrums abschätzen. Es werden in den Referenzspektren die Integrale der CH-Banden, der OH-Monomer-Bande und der OH-Flüssigkeitsbande gebildet. Für die Fluidexpansionen werden ebenfalls das OH-Monomer-Signal und die CH-Signale integriert. Das Integral der Partikelbande wird im Differenzspektrum gebildet. Im nächsten Schritt wurden die Integrale der CH-Banden auf die Gasphase skaliert, weil die CH-Banden als Maß für die Gesamtstoffmenge betrachtet werden können. An-

8. Expansionen von nahkritischem TBA

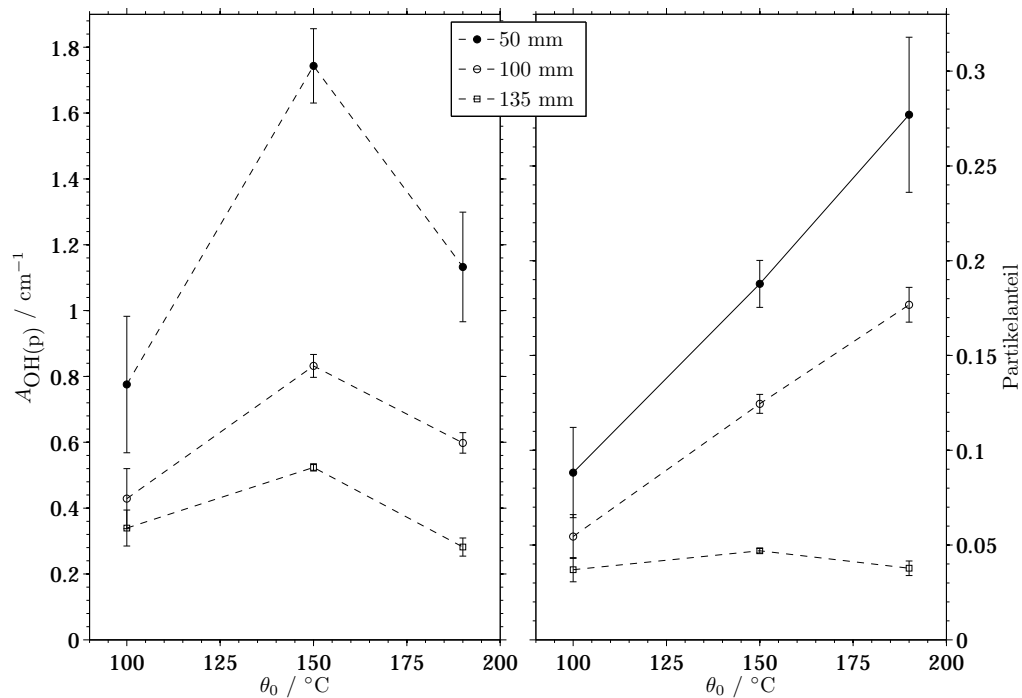


Abbildung 8.3.: Integral der Partikelbande aus den Differenzspektren erstellt (links), Partikelanteil (rechts).

schließlich werden die restlichen Integrale mittels des gewonnenen Skalierungsfaktors umgerechnet. Nachdem Jet- und Flüssigkeitsintegrale auf die Gasphase skaliert sind, kann über das Verhältnis der Flüssigkeits- und der Partikelbande, der Partikelanteil abgeschätzt werden.¹

Es kann festgehalten werden, dass der Partikelanteil mit steigender Temperatur und sinkendem Düsenabstand steigt. Letzteres ist trivial, da mit der Verringerung des Düsenabstandes den Partikeln weniger Zeit gegeben wird, um zu verdampfen.

Mit der Erhöhung der Temperatur vergrößert sich der Öffnungswinkel des Expansionskegels. Daraus resultiert ein größeres Kegelvolumen [20], das eine potentiell stärkere Verdrängung des Hintergrundes zur Folge hat. Dadurch könnten sich weniger warme Monomere im IR-Strahl befinden und somit würde der Anteil an Partikeln steigen.

¹Eine genaue Beschreibung findet sich im Anhang (s. C.2).

8.1. Einfluss von Stagnationstemperatur und Düsenabstand

Über die Position des Bandenmaximums der Partikelbande kann auf eine ungefähre Partikeltemperatur geschlossen werden. Zu diesem Zeitpunkt sei lediglich darauf hingewiesen, dass bei einer Betrachtung der Partikelbanden in den Differenzspektren auffällt, dass mit steigender Stagnationstemperatur θ_0 die gebildeten Partikel auch wärmer sind (Abb. 8.4). Dies kann aus den Bandenmaxima geschlossen werden. Bei 150 °C liegt $\tilde{\nu}_{\max}$ bei allen Düsenabständen unterhalb von 3200 cm^{-1} , während es bei 190 °C zwischen 3200 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} liegt. Alle hier ersichtlichen Bandenmaxima liegen unterhalb von 3295 cm^{-1} , dort besitzen TBA-Kristalle bei 290 K ihr Maximum, während flüssiges TBA bei 300 K sein Bandenmaximum bei 3365 cm^{-1} besitzt [35, 45].

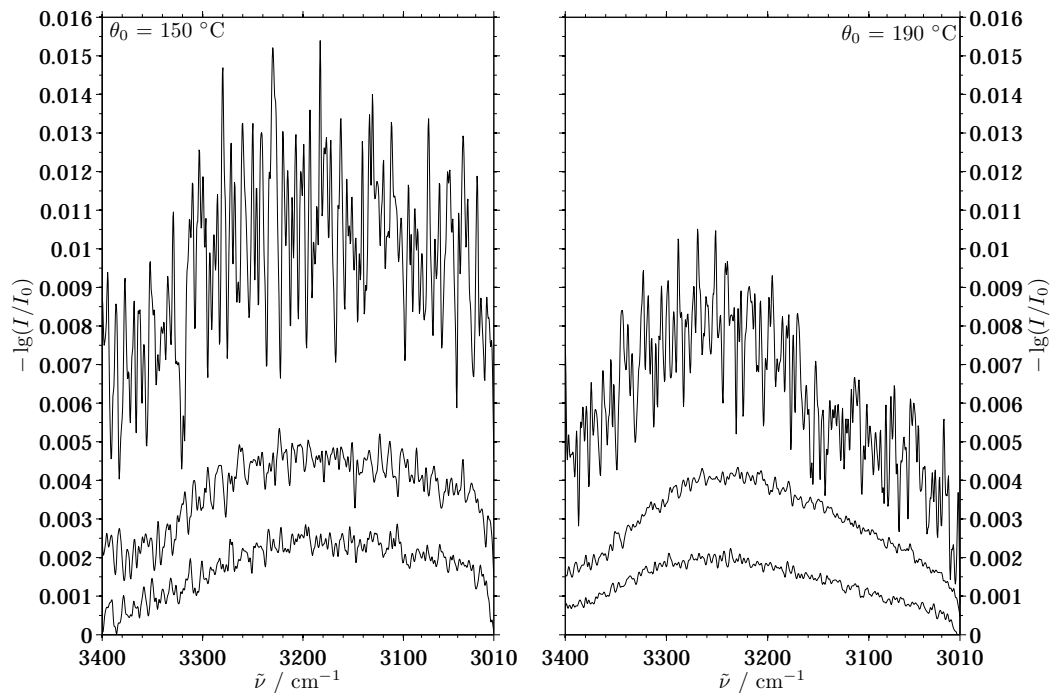


Abbildung 8.4.: Differenzspektren für $\theta = 150\text{ °C}$ und 190 °C aus Abb. 8.1.

Um auf die Leitfrage des Kapitels zurückzukommen, kann aufbauend auf Kapitel 7 das Bild gewonnen werden, dass mit zunehmender Stagnationstemperatur θ_0 die expandierten Partikel kleiner und wärmer werden. Während die Spektren bei 100 °C sehr stark durch Streuung gestört sind

und die Basislinie durch die Abschattung großer Partikel deutlich nach oben verschoben ist, verringert sich beides mit Erhöhung der Stagnationstemperatur.

Tendenziell weist Abbildung 8.4 für $\theta_0 = 190 \text{ °C}$ eine nicht monotone Verschiebung des Bandenmaximums $\tilde{\nu}_{\max}$ mit Veränderung des Düsenabstandes auf. Das Bandenmaximum verschiebt sich von $\approx 3260 \text{ cm}^{-1}$ (50 mm) über $\approx 3235 \text{ cm}^{-1}$ (100 mm) zurück in Richtung $\approx 3260 \text{ cm}^{-1}$ (135 mm). Dies könnte mögliche Kristallisationseffekte darstellen, allerdings erlauben die Spektren keine eindeutige Aussage.

8.2 Zeitliche Verfolgung der Expansion

Obwohl die Spektren aus dem vorigen Abschnitt bei 190 °C am wenigsten durch Störungen beeinträchtigt sind, konnte keine eindeutige Aussage hinsichtlich des Aggregatzustandes der TBA-Partikel in der Expansion getroffen werden. Mit Hilfe der in Kapitel 7 herausgearbeiteten Möglichkeiten zur Verbesserungen des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses sollen weitere Messreihen untersucht werden.

Für die folgenden Messungen wurde eine Spiegelgeschwindigkeit von 280 kHz , der Akquisitionsmodus `DoubleSidedFastReturn` und eine spektrale Auflösung von $\Delta\tilde{\nu} = 5 \text{ cm}^{-1}$ gewählt. Dadurch wurde die Scanzeit t_s , wie in Kapitel 3 ausgeführt, auf 20 ms reduziert, wodurch es möglich ist, unterschiedliche Zeitpunkte während der Expansion zu untersuchen. Zusätzlich wurde wegen der in Kapitel 3 beschriebenen Probleme mit den Reservoirdichtungen die Stagnationstemperatur θ_0 für alle weiteren Messungen auf 150 °C beschränkt, was einen geringeren Überhitzungsgrad $\Delta\theta$ zur Folge hat. Durch die Modifikationen war es möglich die Expansion bei Düsenabständen von 30 mm , 40 mm und 50 mm zu untersuchen.

8.2.1 Partikelbildung in Abhängigkeit des Düsenabstandes

Abbildung 8.5 zeigt exemplarisch einige Spektren, die zu verschiedenen Zeitpunkten der Expansion, bei einem Düsenabstand von 30 mm mit offe-

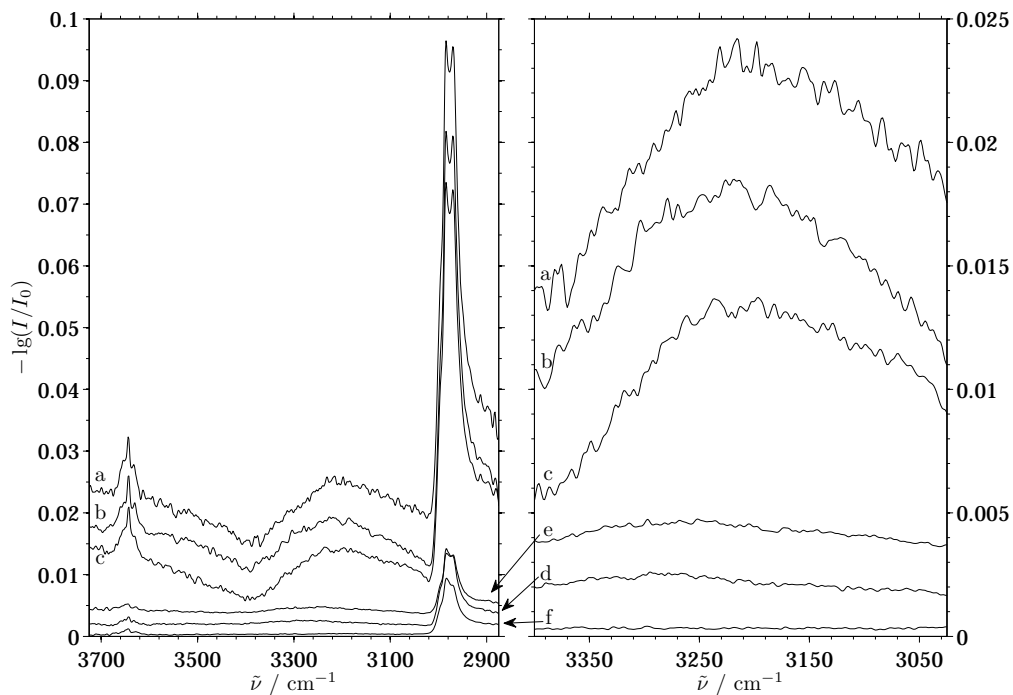


Abbildung 8.5.: TBA-Spektren zu unterschiedlichen Expansionszeitpunkten bei $d = 30$ mm und $t_p = 120$ ms. Originalspektren (links) und Differenzspektren (rechts), t_{exp} : a = 10 ms; b = 60 ms; c = 130 ms; d = 150 ms; e = 180 ms; f = 210 ms.

nem Zugschieber aufgenommen wurden. Dabei fällt auf, dass — abgesehen von statistischen Schwankungen — die Spektren qualitativ in zwei Kategorien eingeteilt werden können, den Pulszeitraum ($10 \text{ ms} < t_{\text{exp}} \leq 130 \text{ ms}$) und den Nach-Pulszeitraum ($140 \text{ ms} \leq t_{\text{exp}} \leq 210 \text{ ms}$). Es scheint daher legitim zur weiteren Verbesserung des SNR, die jeweiligen Spektren zu mitteln. Die gemittelten Spektren zeigen (Abb. 8.6, links), dass auch nach Ende des Pulses noch ein Rest an kleinen Partikeln vorhanden ist, die durch die langsame Entleerung des Totvolumens entstehen.

Während der Expansion ist die Basislinienverschiebung (Abb. 8.7, links oben) etwa proportional zum Partikelanteil (Abb. 8.8). Nach der Expansion ist sie kaum nachzuweisen. Die Partikelmenge (Abb. 8.7, rechts oben) zeigt den gleichen Verlauf wie die Basislinienverschiebung.

8. Expansionen von nahkritischem TBA

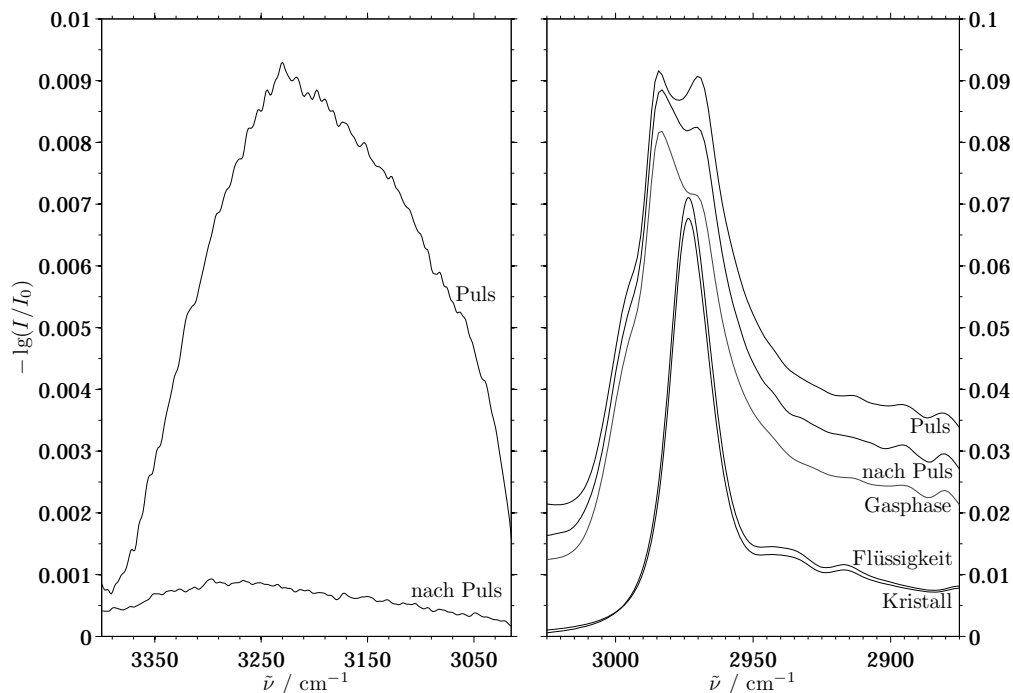


Abbildung 8.6.: OH- und CH-Bereich der gemittelten Spektren bei $d = 30$ mm: gemittelte Differenzspektren (links) und Originalspektren (rechts). Flüssigkeits- und Kristallspektrum sind zwischen NaCl-Fenstern von HÄBER *et al.* gemessen [35]. Referenzgasphase gemessen nach einem Puls in die geschlossene Expansionskammer ($p \approx 17$ mbar).

Der leichte Abfall der Basislinie zwischen $t_{\text{exp}} = 60$ ms und $t_{\text{exp}} = 100$ ms ist vermutlich auf einen Rückschlag der Öffnungsnadel im Ventil zurückzuführen, der kurzzeitig für eine Abnahme des Partikeldurchmessers sorgt.

Dieser Effekt hat jedoch keine erkennbaren Auswirkungen auf die Menge an TBA-Monomeren oder -Partikeln, wie Abb. 8.7 zeigt. Die Mengen bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit konstant, wie das bei der ungehinderten Expansion mit offenem Zugschieber zu erwarten ist. Das Integral über die OH-Partikelbande steigt mit sinkendem Düsenabstand (Abb. 8.7, rechts oben), während das Integral der OH-Monomerbande unabhängig vom Düsenabstand ist (Abb. 8.7, links unten).

Eine Analyse des Bandenmaximums der Partikelbande $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ ergibt, dass

8.2. Zeitliche Verfolgung der Expansion

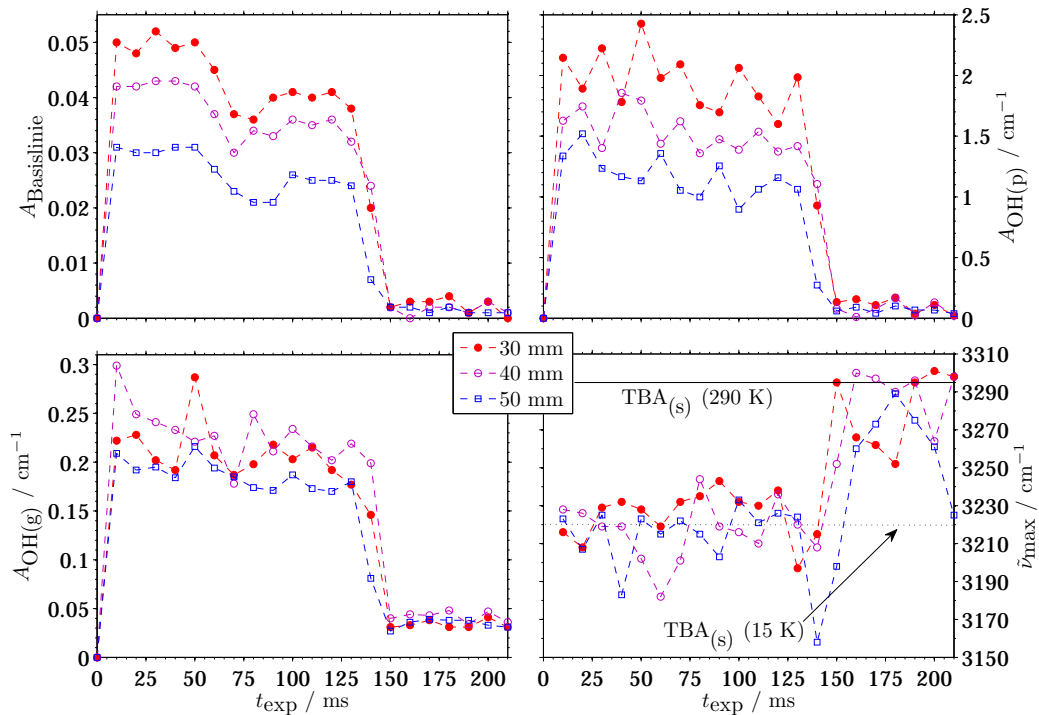


Abbildung 8.7.: Vergleich von TBA-Expansionen bei $\theta_0 = 150^\circ\text{C}$, $p_0 = 100 \text{ bar}$, $t_p = 120 \text{ ms}$ und offenem Zugschieber.
 Links oben: Verschiebung der Basislinie $A_{\text{Basislinie}}$.
 Rechts oben: Integral der OH-Partikelbande $A_{\text{OH(p)}}$.
 Links unten: Integral der OH-Monomerbande $A_{\text{OH(g)}}$.
 Rechts unten: Partikelbandenmaximum $\tilde{\nu}_{\text{max}}$.

während des Pulses das Maximum bei kleineren Wellenzahlen ($3200\text{--}3250 \text{ cm}^{-1}$) liegt als nach dem Puls ($3270\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$) (Abb. 8.7, rechts unten). In Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit der Partikelbande bedeutet dies, dass die Partikel, die am Ende der Expansion detektiert werden, wärmer sind. Insgesamt scheint die Position des Bandenmaximums und damit die Partikeltemperatur nur schwach vom Düsenabstand abhängig zu sein.

Wie in den Spektren angedeutet, zeigt eine zeitliche Auswertung des Partikelanteils (Abb. 8.8), dass während des Pulses der Partikelanteil nahezu konstant ist und nach Ende des Pulses kontinuierlich absinkt. Des Weiteren fällt der Partikelanteil mit zunehmendem Düsenabstand durch Verdamp-

8. Expansionen von nahkritischem TBA

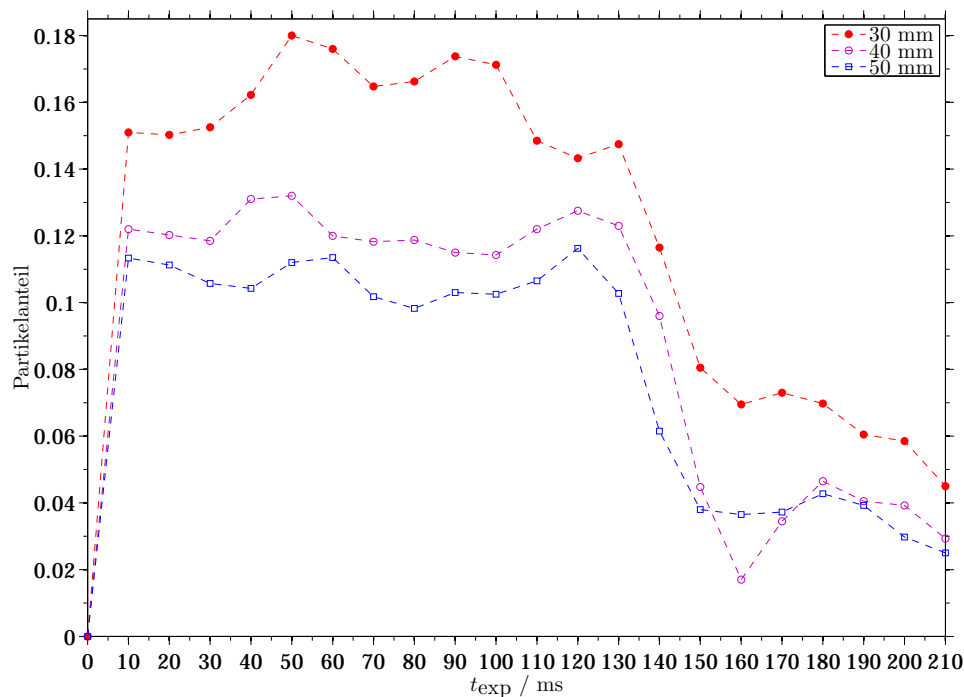


Abbildung 8.8.: Partikelanteil in TBA-Expansionen bei $\theta_0 = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_0 = 100 \text{ bar}$, $t_p = 120 \text{ ms}$ und offenem Zugschieber.

fung (s. Kap. 8.1).

Im Bereich der CH-Streckschwingungen können diese Veränderungen ebenfalls nachvollzogen werden (Abb. 8.6, rechts), obwohl hier durch die Überlagerung mit der Monomerbande das Ergebnis verzerrt ist. Das Signal bei 2970 cm^{-1} , das in den Jet-Spektren verstärkt wird, verliert nach dem Puls etwas an Intensität. Dieses Signal ist sowohl in der flüssigen als auch der kristallinen Phase von TBA dominant. Flüssiges und kristallines TBA unterscheiden sich in diesem Bereich nicht.

Bei einer Erhöhung des Düsenabstandes über 40 mm auf 50 mm zeigen sich, wie bereits erwähnt, keine großen Unterschiede zu 30 mm. Abbildung 8.9 stellt die jeweils gemittelten Differenzspektren gegenüber. Es kann festgehalten werden, dass mit steigendem Düsenabstand doch eine leichte Verschiebung des Bandenmaximum während des Pulses ($10 \text{ ms} \leq t_{\text{exp}} \leq 130 \text{ ms}$) von 3225 cm^{-1} zu 3215 cm^{-1} vorliegt. Hinweise auf eine

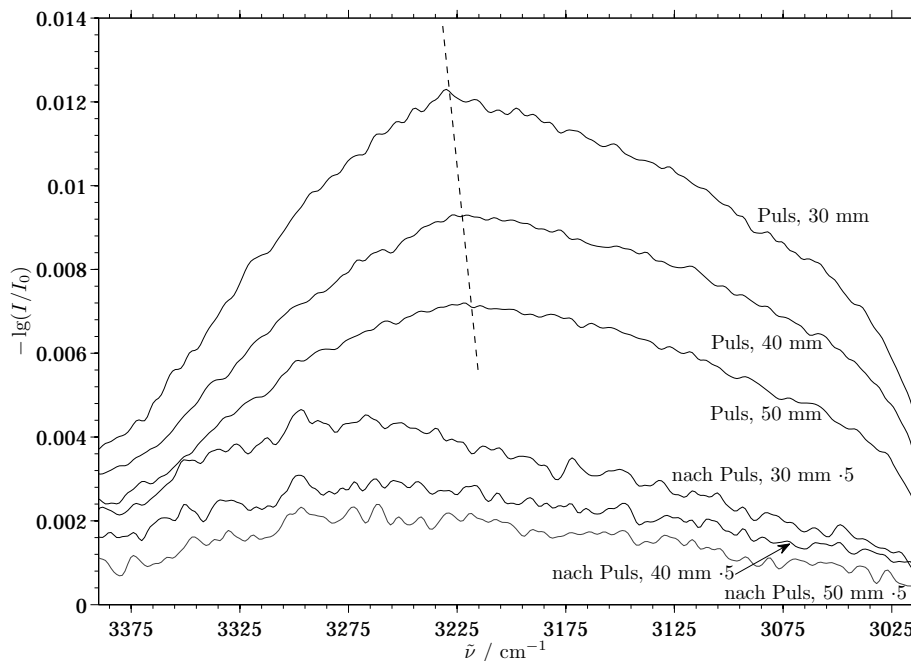


Abbildung 8.9.: OH-Partikelbande der gemittelten Differenzspektren bei $\theta_0 = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $p_0 = 100\text{ bar}$ und $d = 30\text{ mm}$, 40 mm und 50 mm .

Schulter, wie in kristallinem TBA, können allerdings nicht gefunden werden.

8.2.2 Einfluss des Hintergrunddruckes auf die Expansion

8.2.2.1 Unterschiede zwischen offenem und geschlossenem Zugschieber

Bei der Schließung des Zugschiebers wird durch die reduzierte Pumpleistung die Expansion verändert. Der Hintergrunddruck steigt über die gesamte Pulslänge und auch noch nach Ende des Pulses für 50 ms nahezu linear an (Abb. 8.10).

Dabei kommt es zu einer Anhäufung von TBA-Monomeren in der Expansionskammer, weshalb die Spektren bei geschlossenem Zugschieber der Gasphase des TBA ähneln (Abb. 8.11).

8. Expansionen von nahkritischem TBA

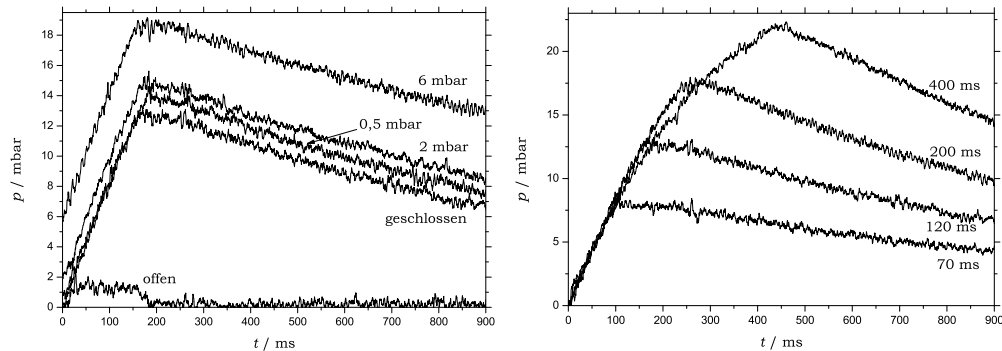


Abbildung 8.10.: Druckverlauf in der Jetkammer mit geschlossenem Zugschieber bei unterschiedlichen Hintergrunddrücken p_∞ (links, $t_p = 120 \text{ ms}$) und verschiedenen Pulslängen t_p (rechts, $p_\infty \approx 0,01 \text{ mbar}$).

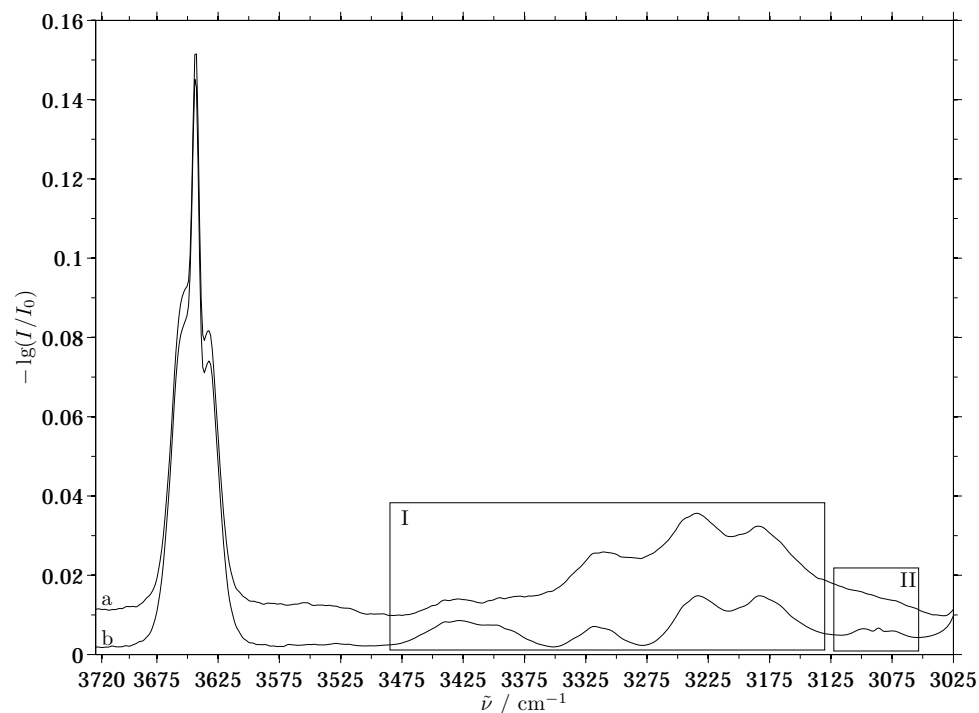


Abbildung 8.11.: a: Jet-Spektrum von TBA bei $\theta_0 = 150 \text{ °C}$, $p_0 = 100 \text{ bar}$, $d = 50 \text{ mm}$, $p_\infty = 6 \text{ mbar}$, $t_{\text{exp}} = 70 \text{ ms}$, $t_p = 120 \text{ ms}$; b: Gasphase nach Substanzpuls in die geschlossene Expansionskammer, $p \approx 17 \text{ mbar}$ (skaliert: /1,4).

Wegen des starken Überschusses an TBA-Monomeren während einer Expansion erfordert die Analyse des Clustersignals, das ebenso wie die Kombinationsbanden (Kasten I, vgl. Kap. 5.4) zwischen 3050 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} liegt und somit von ihnen überlagert wird, die Bildung eines Differenzspektrums mit der Gasphase, um die Kombinationsbanden abziehen. Dazu wird das Gasphasenspektrum b aus Abbildung 8.11 benutzt. Es wurde nach einem Puls in die geschlossene Expansionskammer aufgenommen. Es wird auf die freie OH-Streckschwingung in den Fluidspektren skaliert und anschließend subtrahiert.

In dieser Referenzgasphase kann 2-Methyl-1-propen nachgewiesen werden (Kasten II, vgl. Kap. 5.4), aber nicht in den Spektren der Fluidexpansionen. Dadurch wird bei einigen Jet-Spektren durch die Differenzbildung das Signal des 2-Methyl-1-propens mit abgezogen, obwohl 2-Methyl-1-propen nicht während der Expansion gebildet wird. Das Clustersignal kann dennoch relativ verlässlich analysiert werden (Abb. 8.12).

Im direkten Vergleich von Expansionen bei offenem und geschlossenem Zugschieber bei einem Düsenabstand von 40 mm werden die Unterschiede deutlich (Abb. 8.13). Die Spektren, die mit geschlossenem Schieber aufgenommen wurden, verändern sich zwischen den unterschiedlichen Zeitpunkten t_{exp} systematisch.

Zu Beginn der Expansion verschiebt sich die Basislinie immer weiter nach oben ebenso wie die Partikelbande immer größer wird (Abb. 8.13a–d), bis ab ca. 60 ms auf Grund des Ventiltrückschlags, der bereits bei den Expansionen mit offenem Zugschieber diskutiert wurde, die Basislinie absinkt, um anschließend wieder leicht anzusteigen. Die Partikelmenge bleibt, nachdem das Ventil wieder voll öffnet, bis zum Ende des Pulses annähernd konstant (Abb. 8.14, rechts oben). Das vermeintliche Zurückschlagen der Ventalnadel hat bei den Expansionen mit geschlossenem Zugschieber einen größeren Effekt. Der Einbruch in der Basislinienverschiebung und der Partikelmenge ist deutlich zu erkennen und in diesem Fall kann der Spraydichteverlust nicht kompensiert werden. Es handelt sich fast um eine Art zweiter Expansionsstufe, die in der zweiten Hälfte des Pulses stattfindet.

Die Verschiebungen der Basislinien können in Abbildung 8.14 (links oben)

8. Expansionen von nahkritischem TBA

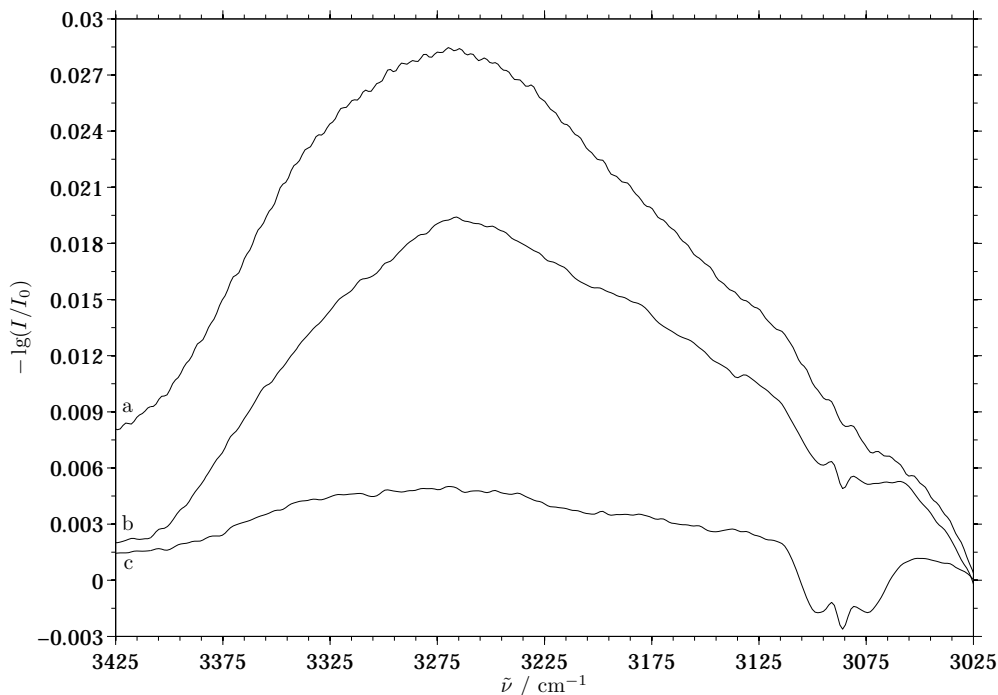


Abbildung 8.12.: Differenzspektren, die in verschiedenen Phasen des Substanzpulses nach Abzug eines am freien OH-Signal skalierten Gasphasenspektrums erhalten wurden.
a: $t_{\text{exp}} = 20$ ms, b: $t_{\text{exp}} = 70$ ms, c: $t_{\text{exp}} = 140$ ms;
jeweils bei $p_0 = 100$ bar, $\theta_0 = 150$ °C, $p_\infty = 6$ mbar mit $t_p = 120$ ms und $d = 50$ mm.

verglichen werden. Dabei fällt auf, dass mit geschlossenem Zugschieber auf Grund der Kumulation des TBA die Verschiebung bis zu vier Mal stärker ist als bei offenem Zugschieber. Durch die verringerte Abpumpleistung erhöht sich der Hintergrunddruck während der Expansion, was ein Abbremsen der Partikel zur Folge hat. Die Partikel werden langsamer und verbleiben länger im IR-Strahl. Eine Verringerung der Partikelgeschwindigkeit v hat eine Erhöhung der Partikelanzahl im IR-Fokus zur Folge (vgl. Kap. 7.2.3). Die Verschiebung der Basislinie (Abb. 8.14, links oben) verläuft parallel zur Partikelabsorption (Abb. 8.14, rechts oben). Wie in Abbildung 8.14 (links unten) gezeigt, nimmt die Menge an TBA-Monomeren kontinuierlich zu. Am Ende des Pulses sind ungefähr zehn Mal mehr TBA-Monomere in

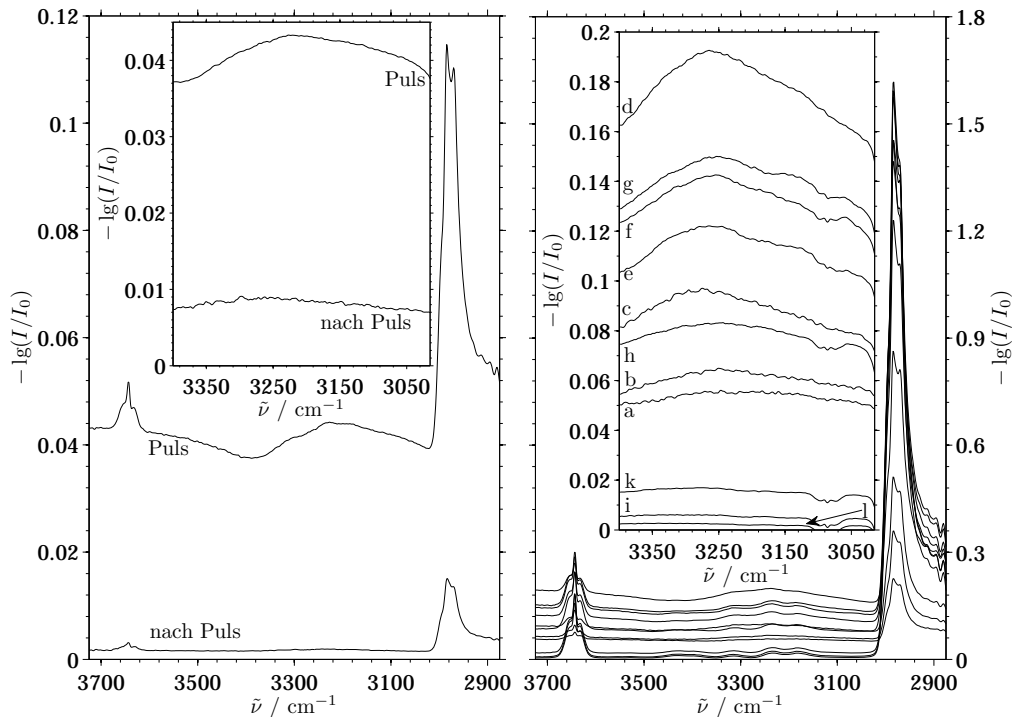


Abbildung 8.13.: Vergleich zwischen offenem (links) und geschlossenem (rechts) Zugschieber bei $d = 40$ mm und $t_p = 120$ ms. In der Vergrößerung sind jeweils die Differenzspektren nach Abzug der Referenzgasphase zu sehen.

a: $t_{\text{exp}} = 10$ ms; b: $t_{\text{exp}} = 20$ ms; c: $t_{\text{exp}} = 30$ ms; d: $t_{\text{exp}} = 60$ ms; e: $t_{\text{exp}} = 90$ ms; f: $t_{\text{exp}} = 120$ ms; g: $t_{\text{exp}} = 130$ ms; h: $t_{\text{exp}} = 140$ ms; i: $t_{\text{exp}} = 150$ ms; k: $t_{\text{exp}} = 180$ ms und l: $t_{\text{exp}} = 210$ ms.

der geschlossenen Kammer als in der offenen Kammer detektiert werden konnten. Das führt dazu, dass der Partikelanteil sich auf maximal 50% des Wertes mit offenem Zugschieber reduziert ($\approx 0,12 \rightarrow \approx 0,04\text{--}0,06$, s. Abb. 8.15).

Die Position des Bandenmaximums und somit die Temperatur der Partikel liegt während des Pulses beständig oberhalb des Wertes für die freie Expansion (Abb. 8.14 rechts unten). Der Ventilrückschlag hat hierauf scheinbar keinen Einfluss. Erst nach dem Puls gleichen sich die Positionen der Bandenmaxima etwas an.

8. Expansionen von nahkritischem TBA

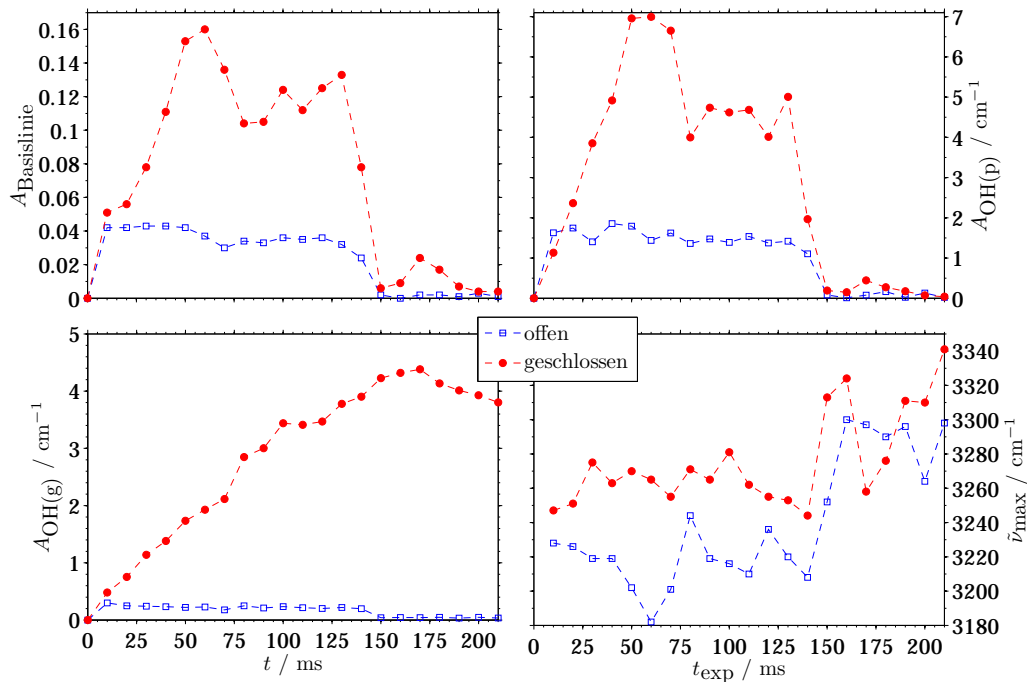


Abbildung 8.14.: Vergleich zwischen offenem und geschlossenem Zugschieber bei $\theta_0 = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_0 = 100 \text{ bar}$, $d = 40 \text{ mm}$ und $t_p = 120 \text{ ms}$.
 Links oben: Verschiebung der Basislinie $A_{\text{Basislinie}}$.
 Rechts oben: Integral der OH-Partikelbande $A_{\text{OH(p)}}$.
 Links unten: Integral der OH-Monomerbande $A_{\text{OH(g)}}$.
 Rechts unten: Partikelbandenmaximum $\tilde{\nu}_{\text{max}}$.

8.2.2.2 Der Einfluss von Badgas auf die Expansion

Nachdem gezeigt wurde, dass mit der Schließung des Zugschiebers die Expansion signifikant beeinträchtigt wird, sollen im Folgenden Messungen mit Anfangshintergrunddrücken p_∞ von 0,5 mbar, 2 mbar und 6 mbar diskutiert werden. Diese Hintergrunddrücke wurden, wie in Kapitel 3 beschrieben, durch die Schließung des Zugschiebers, das Hinzufügen von trockener Luft und das Abpumpen über den Bypass erreicht. Dadurch entsteht ein Badgasstrom in der Kammer.

Da auch in dieser Messreihe die Unterschiede zwischen den einzelnen Düsenabständen eher subtil sind (vgl. Abb. 8.16), werden die Spektren der beiden Düsenabstände $d = 30 \text{ mm}$ und 50 mm gemittelt. Dieses Vorgehen

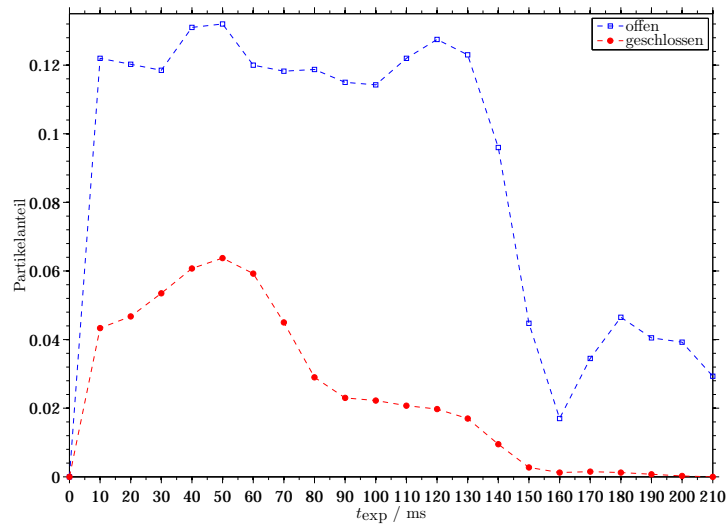


Abbildung 8.15.: Vergleich des Partikelanteils an den Expansionen mit offenem und geschlossenem Zugschieber bei $d = 40$ mm.

erscheint legitim, weil der Düsenabstand keinen Einfluss auf die Kumulation innerhalb der Expansionskammer hat. Im Anhang sind zur Verdeutlichung die Spektren mit $p_{\infty} = 0,5$ mbar bei $d = 30$ mm und 50 mm einzeln dargestellt (s. C.3).

Der Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Expansion zwischen den unterschiedlichen Badgasströmen (Abb. 8.17–8.20) macht deutlich, wie die Partikelbande in den ersten 60–70 ms der Expansion größer wird und dann annähernd konstant bleibt. Insbesondere fällt auf, dass mit steigendem Anfangshintergrunddruck p_{∞} die Partikelbande schneller wächst. Bei einem Anfangshintergrunddruck von 6 mbar ist die Partikelbande bereits beim Messzeitpunkt $t_{\text{exp}} = 10$ ms voll ausgebildet.

Ohne Badgasstrom (Abb. 8.17) finden die ersten Messungen noch statt, bevor der steigende Hintergrunddruck einen merklichen Einfluss auf die Expansion haben kann, während bei mittlerem und hohem Badgasstrom (Abb. 8.19, 8.20) alle Messpunkte durch den erhöhten Hintergrunddruck und den Badgasstrom beeinträchtigt sind. Bei einem geringen Badgasstrom ist die Beeinflussung zu Beginn des Pulses nicht so stark ausgeprägt (8.18). Gestützt wird dieser Befund dadurch, dass bei geschlossenem Zugschieber

8. Expansionen von nahkritischem TBA

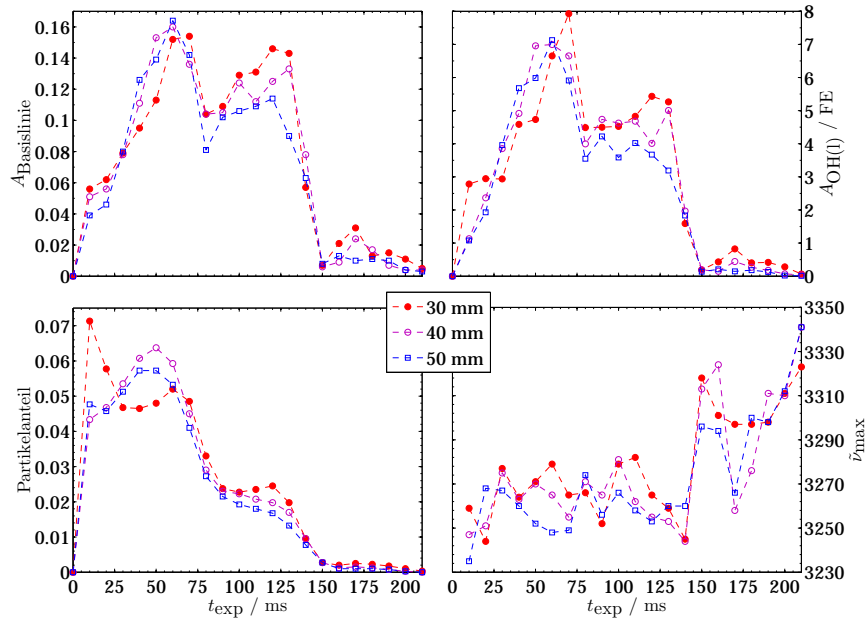


Abbildung 8.16.: Vergleich zwischen unterschiedlichen Düsenabständen $d = 30$ mm, 40 mm und 50 mm bei $\theta_0 = 150$ °C, $p_0 = 100$ bar, $t_p = 120$ ms und geschlossenem Zugschieber.
 Links oben: Verschiebung der Basislinie $A_{\text{Basislinie}}$.
 Rechts oben: Integral der OH-Partikelbande $A_{\text{OH}(p)}$.
 Links unten: Partikelanteil an der Expansion.
 Rechts unten: OH-Partikelbandenmaximum $\tilde{\nu}_{\text{max}}$.

und bei 0,5 mbar das Bandenmaximum $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ sich zu Beginn der Expansion bei kleineren Wellenzahlen (geschlossen: 3254 cm^{-1} , 0,5 mbar: 3228 cm^{-1}) befindet, was auf eine tiefere Temperatur zurückgeführt werden kann, und sich im Verlauf zu höheren Wellenzahlen verschiebt. $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ liegt dann im gleichen Bereich wie die Maxima der anderen beiden Expansionen, wie aus Abbildung 8.21 deutlich wird.

Das Bandenmaximum $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ der Partikelbande bleibt dann bis zum Ende des Pulses ($t_{\text{exp}} \leq 130$ ms) innerhalb eines Fensters von 3250 – 3280 cm^{-1} konstant. Zum Ende der Expansion verschiebt sich $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ erneut leicht hin zu höheren Wellenzahlen (3290 – 3350 cm^{-1}), was bedeutet, dass die restlichen in der Expansionskammer vorhandenen Partikel sich weiter erwärmen.

Bei geringem Anfangshintergrunddruck scheint in den Spektren in der zweiten Hälfte des Pulses ($t_{\text{exp}} = 80$ – 140 ms) eine Schulter an der rechten

8.2. Zeitliche Verfolgung der Expansion

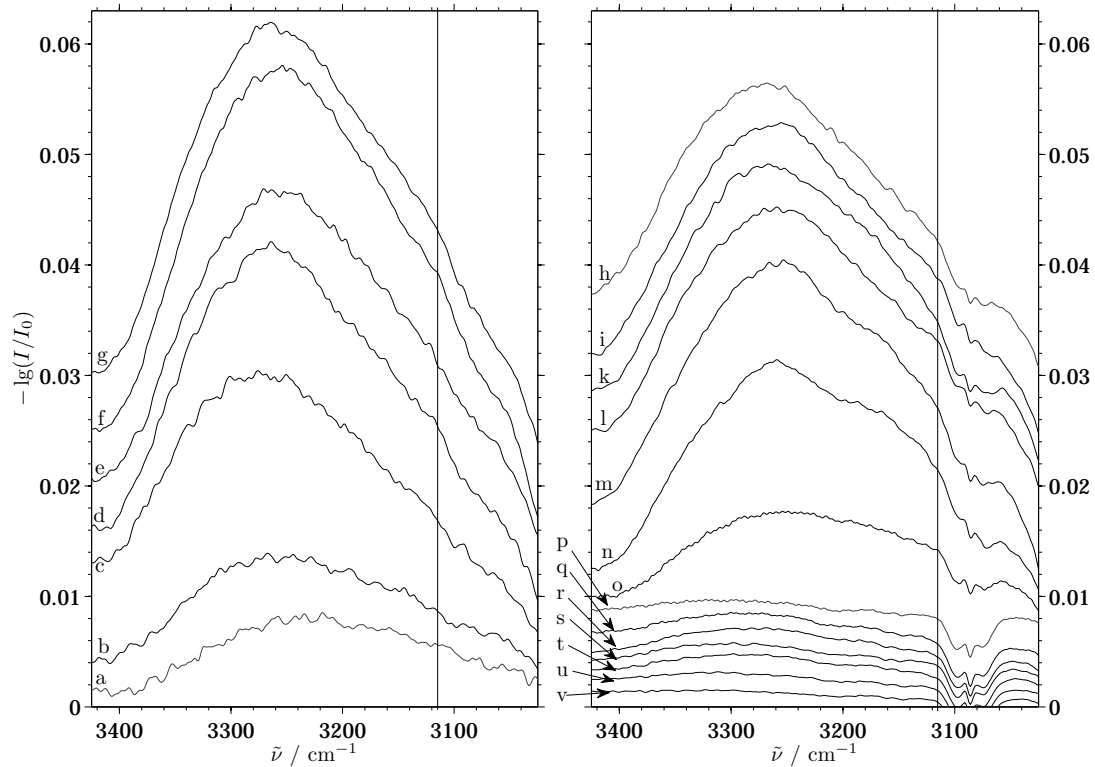


Abbildung 8.17.: Gemittelte Differenzspektren von TBA bei $d = 30$ mm und 50 mm.

$\theta_0 = 150$ °C, $p_0 = 100$ bar, $p_\infty \approx 0,01$ mbar (geschlossener Zugschieber).

Soweit nicht anders angegeben, gilt für alle folgenden Spektren:
a: $t_{\text{exp}} = 10$ ms, b: $t_{\text{exp}} = 20$ ms, c: $t_{\text{exp}} = 30$ ms, d: $t_{\text{exp}} = 40$ ms,
e: $t_{\text{exp}} = 50$ ms, f: $t_{\text{exp}} = 60$ ms, g: $t_{\text{exp}} = 70$ ms, h: $t_{\text{exp}} = 80$ ms, i:
 $t_{\text{exp}} = 90$ ms, k: $t_{\text{exp}} = 100$ ms, l: $t_{\text{exp}} = 110$ ms, m: $t_{\text{exp}} = 120$ ms, n:
 $t_{\text{exp}} = 130$ ms, o: $t_{\text{exp}} = 140$ ms, p: $t_{\text{exp}} = 150$ ms, q: $t_{\text{exp}} = 160$ ms,
r: $t_{\text{exp}} = 170$ ms, s: $t_{\text{exp}} = 180$ ms, t: $t_{\text{exp}} = 190$ ms, u: $t_{\text{exp}} = 200$ ms,
v: $t_{\text{exp}} = 210$ ms.

Anm.: Die Spektren sind ihrer zeitlichen Abfolge nach verschoben. Die vertikale Linie bei 3115 cm^{-1} markiert das Ende der Isobutenbande, die bei der Differenzbildung überschüssig abgezogen wird.

Flanke erkennbar zu werden (Abb. 8.17 h–o, 8.18 h–o). Bei $p_\infty = 2$ mbar und 6 mbar gibt es ebenfalls Anzeichen für eine solche Schulter (Abb. 8.19 h–o, 8.20 h–o), allerdings ist sie weniger deutlich ausgeprägt. Es könnte sich dabei um einen Hinweis auf das Vorhandensein von Kristallen in der

8. Expansionen von nahkritischem TBA

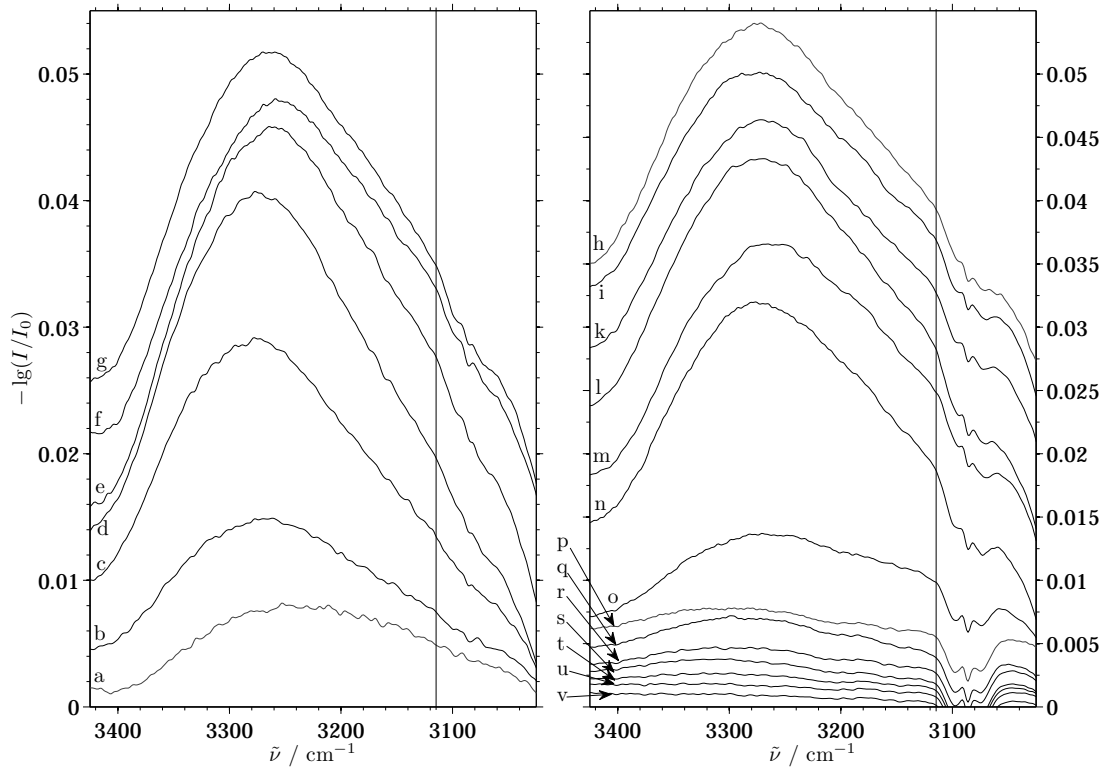


Abbildung 8.18.: Gemittelte Differenzspektren von TBA bei $d = 30$ mm und 50 mm und $p_\infty \approx 0,5$ mbar.

Anm.: Die Spektren sind ihrer zeitlichen Abfolge nach verschoben. Die vertikale Linie bei 3115 cm^{-1} markiert das Ende der Isobutenbande, die bei der Differenzbildung überschüssig abgezogen wird.

Kristallphase IV handeln, da die Ausbildung einer solchen Schulter ihr zugeordnet wurde (vgl. Kapitel 5). Für Kristalle von TBA ist bekannt, dass bei 290 K das Bandenmaximum bei 3295 cm^{-1} liegt [45]. Bei 15 K befindet sich das Maximum bei 3220 cm^{-1} [45]. Im Gegensatz zu kristallinem TBA befindet sich in flüssigem TBA bei $298,15 \text{ K}$ das Maximum der OH-Bande eher bei 3365 cm^{-1} [35].

Nach Abbildung 8.21 liegen die Bandenmaxima für die Spektren während des Pulses (a–o) unterhalb von 3295 cm^{-1} , aber deutlich über 3220 cm^{-1} . Die Partikel, die nach Ende des Pulses ($t_{\text{exp}} = 140\text{--}210 \text{ ms}$, p–v) noch vorhanden sind, weisen alle Partikelbanden mit Bandenmaxima zwischen 3290 cm^{-1} und 3330 cm^{-1} auf. Der Vergleich mit den Literaturwerten unterstützt die

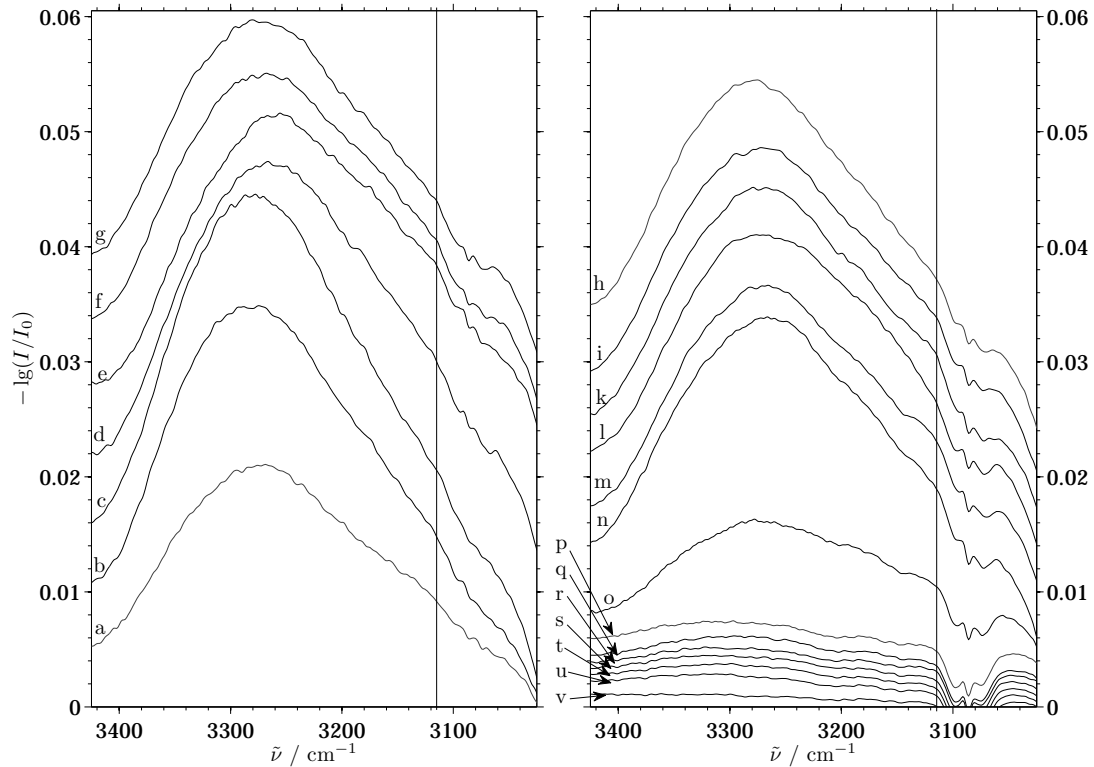


Abbildung 8.19.: Gemittelte Differenzspektren von TBA bei $d = 30$ mm und 50 mm und $p_\infty \approx 2$ mbar.
 Anm.: Die Spektren sind ihrer zeitlichen Abfolge nach verschoben. Die vertikale Linie bei 3115 cm^{-1} markiert das Ende der Isobutenbande, die bei der Differenzbildung überschüssig abgezogen wird.

durch die Schulter erwogene Vermutung, dass TBA-Partikel während des Pulses kristallisieren.

Bei genauerer Betrachtung der Spektren fällt auf, dass sie zum Zeitpunkt $t_{\text{exp}} = 150$ ms (p) eine merklich kleinere Partikelbande besitzen als ihre Vorgänger (o) und Nachfolger (q). An diesem Punkt ist möglicherweise die Entleerung des Totvolumens nach Ende des Pulses so weit vorangeschritten, dass kaum noch neue Partikel gebildet werden, aber die Verdrängung durch die Expansion gerade noch stattfindet, bevor danach die Expansion zusammenbricht und von außen mehr Partikel in den IR-Strahl eindringen. Dies ist eine mögliche Erklärung für die neuerliche leichte Zunahme ab $t_{\text{exp}} = 160$ ms (q), die auch an der Basislinienverschiebung sichtbar wird

8. Expansionen von nahkritischem TBA

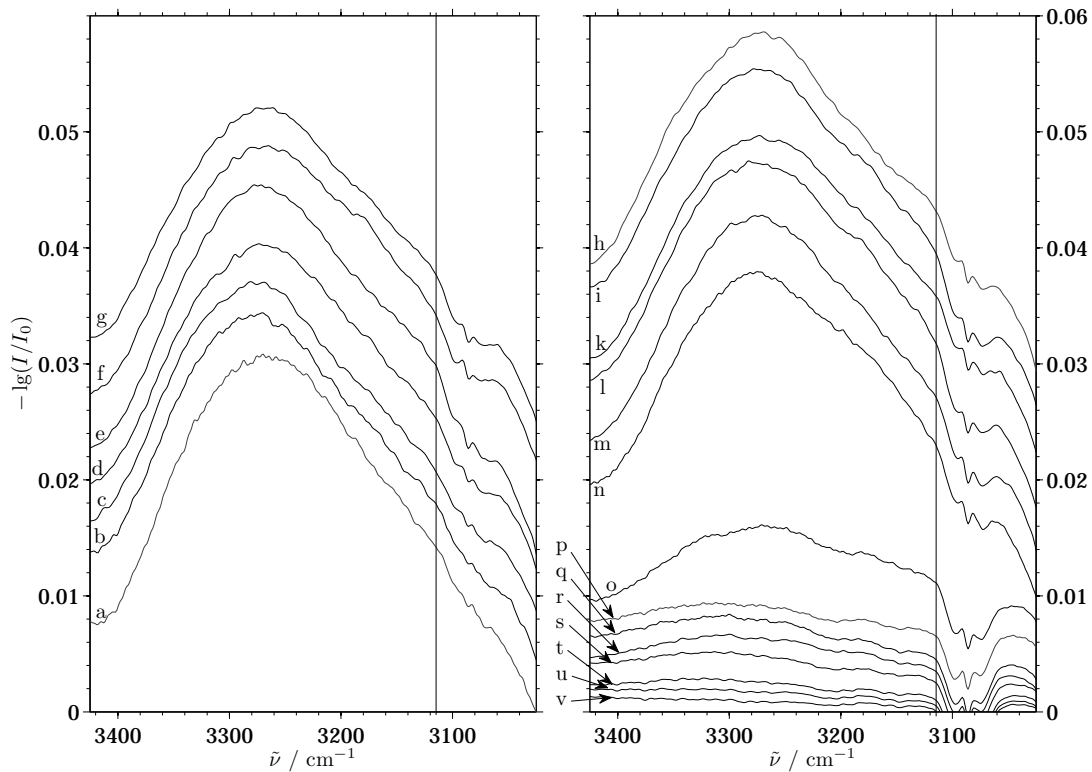


Abbildung 8.20.: Gemittelte Differenzspektren von TBA bei $d = 30$ mm und 50 mm und $p_\infty \approx 6$ mbar.

Anm.: Die Spektren sind ihrer zeitlichen Abfolge nach verschoben. Die vertikale Linie bei 3115 cm^{-1} markiert das Ende der Isobutenbande, die bei der Differenzbildung überschüssig abgezogen wird.

(Abb. 8.22).

Bei der Verschiebung der Basislinie wird mit zunehmendem Anfangshintergrunddruck die maximale Verschiebung immer früher in Bezug auf die Expansion erreicht (Abb. 8.22). Zusätzlich wird die maximale Basislinienverschiebung geringer. Bei dem Partikelintegral $A_{\text{OH}(p)}$ ist dieses Verhalten ebenfalls beobachtbar (Abb. 8.23), der maximale Wert wird mit zunehmendem Anfangshintergrunddruck geringer und früher erreicht. Dies ist aber nicht auf den Hintergrunddruck zurückzuführen, da sonst während eines Pulses mit stetig steigendem Hintergrunddruck (vgl. Abb. 8.10) die Basislinienverschiebung und das Partikelintegral kontinuierlich abnehmen müssten. Die Basislinienverschiebung nimmt jedoch in der zweiten Hälfte des

8.2. Zeitliche Verfolgung der Expansion

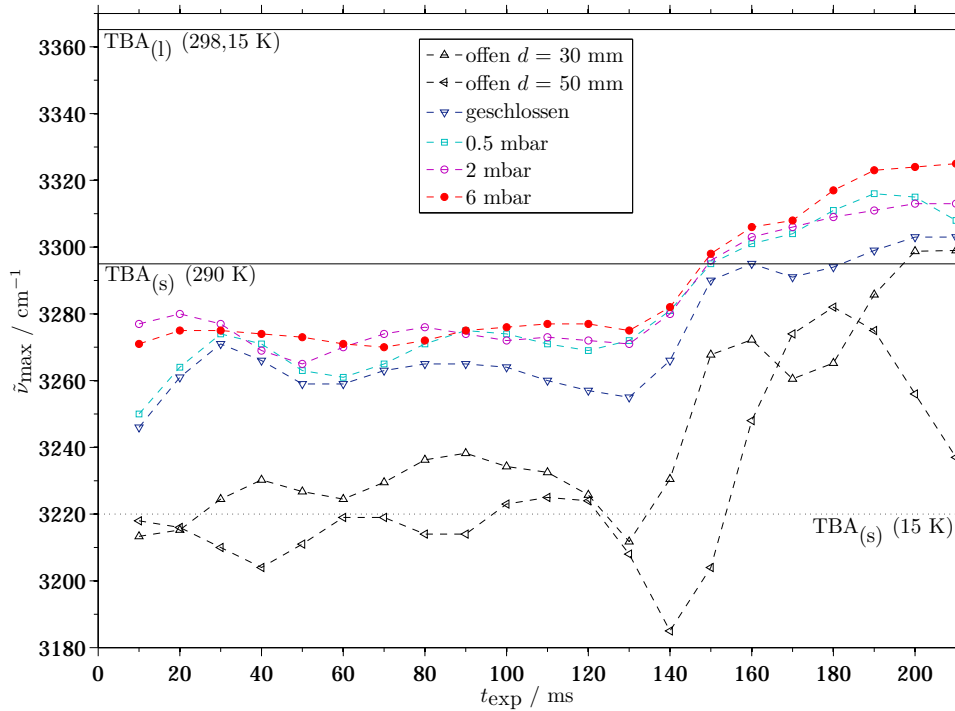


Abbildung 8.21.: Maximum der Partikelbande \tilde{v}_{\max} , Mittel aus $d = 30$ mm und 50 mm.

Pulses (80–130 ms) noch einmal leicht zu, während das Partikelintegral konstant bleibt. Der Effekt wird daher eher durch den Badgasstrom hervorgerufen, der sich mit steigendem Anfangshintergrunddruck erhöht.

Der Anteil der Partikel an der Expansion wird dagegen deutlich geringer (Abb. 8.24). Durch den jeweils ständig steigenden Hintergrunddruck wird eine Verdampfung der Partikel begünstigt, so dass verstärkt einzelne TBA-Moleküle in der Expansionskammer vorhanden sind (Abb. 8.25). Der Partikelanteil sinkt kontinuierlich. Im Vergleich zwischen den einzelnen Hintergrunddrücken zeigt sich, dass je höher der Hintergrunddruck bzw. der Badgasstrom, desto geringer ist der Partikelanteil und desto größer ist die Monomermenge, weil die Partikel verdampfen und die TBA-Monomere sich zusätzlich außerhalb des Expansionskegels im IR-Strahl anreichern.

Neben den Befunden über die Partikel selbst kann noch festgehalten werden, dass nach Ende des Pulses ($t_{\text{exp}} = 140\text{--}210$ ms) neben der Partikelban-

8. Expansionen von nahkritischem TBA

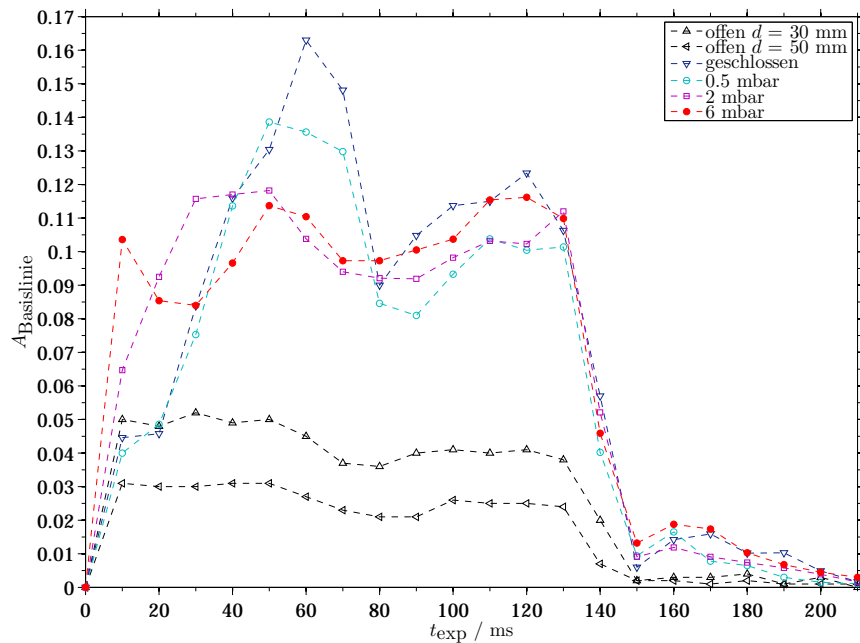


Abbildung 8.22.: Verschiebung der Basislinie $A_{\text{Basislinie}}$, Mittel aus $d = 30$ mm und 50 mm.

de ein weiteres Signal bei ca. 3550 cm^{-1} detektiert werden kann (Abb. 8.26, 8.27). Wie in Kapitel 5.4 beschrieben, ist dieses Signal dem TBA-Dimer zuzuordnen. Auf Grund des erhöhten Druckes in der Kammer ($p_{\infty} > 10 \text{ mbar}$, vgl. Abb. 8.10) bilden sich die Dimere vermutlich im Gleichgewicht mit den vorhandenen Monomeren.

8.3 Zusammenfassung

Um die Ausgangsfrage wieder aufzugreifen, kann festgehalten werden, dass unter bestimmten Messbedingungen ($\theta_0 = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_0 = 100 \text{ bar}$, $d_n = 150 \text{ }\mu\text{m}$ und $p_{\infty} \geq 0,01 \text{ mbar}$) Fluidexpansionen von TBA zu einem zerstäubten Flüssigkeitsstrahl und zu Partikeln führen. Es gibt Anzeichen dafür, dass diese Partikel teilweise während der Expansion amorph erstarren und beginnen zu kristallisieren ($t_{\text{exp}} = 80\text{--}130 \text{ ms}$).

Die Gesamtmenge an detektierten Partikeln verdoppelt sich im Vergleich zur freien Expansion mit offenem Zugschieber (Abb. 8.23). Der Monomerge-

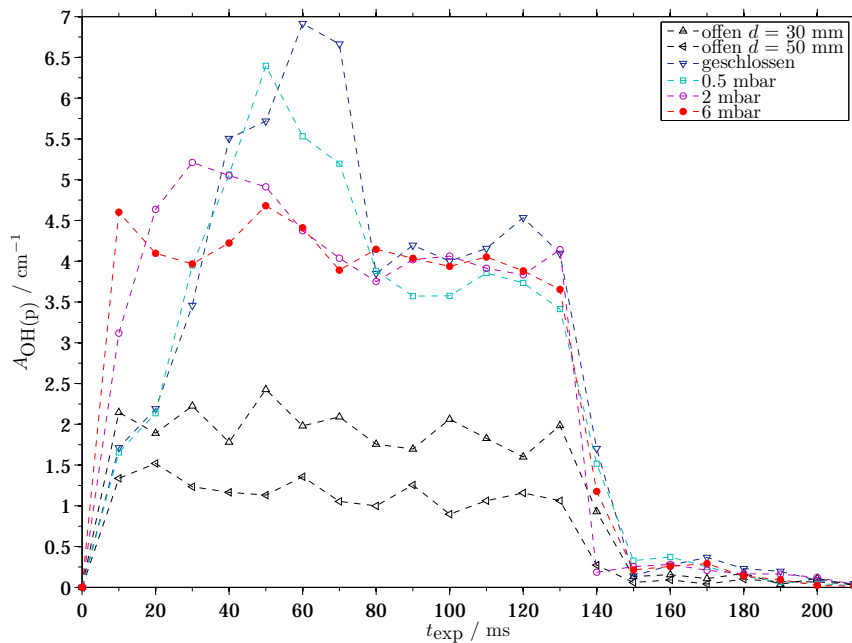


Abbildung 8.23.: Integral der OH-Partikelbande $A_{\text{OH}(p)}$, Mittel aus $d = 30$ mm und 50 mm.

halt $A_{\text{OH}(g)}$ steigt während des Pulses noch stärker an (Abb. 8.25). In Folge der steigenden Monomermenge $A_{\text{OH}(g)}$ sinkt der Partikelanteil (Abb. 8.24). Die Temperatur der Partikel kann über die jeweilige Position des Bandenmaximums der Partikelbande mit den Werten für kristallines und flüssiges TBA verglichen werden. Während des Pulses ($t_{\text{exp}} = 10\text{--}130$ ms) liegt die Temperatur in den beeinträchtigten Expansionen höher als bei der freien Expansion, allerdings liegt sie immer noch deutlich unter den bekannten Werten für flüssiges und kristallines TBA [35, 45]. Eine grobe Abschätzung über Werte für gekühlte teildeuterierte Kristalle ergibt, dass die Partikeltemperaturen in den vorliegenden Expansionen etwa 200 K betragen [45]. Nach Ende des Pulses ($t_{\text{exp}} = 140\text{--}210$ ms) lassen sich zusätzlich Dimere nachweisen (Abb. 5.4, Abb. 8.26 und Abb. 8.27).

8. Expansionen von nahkritischem TBA

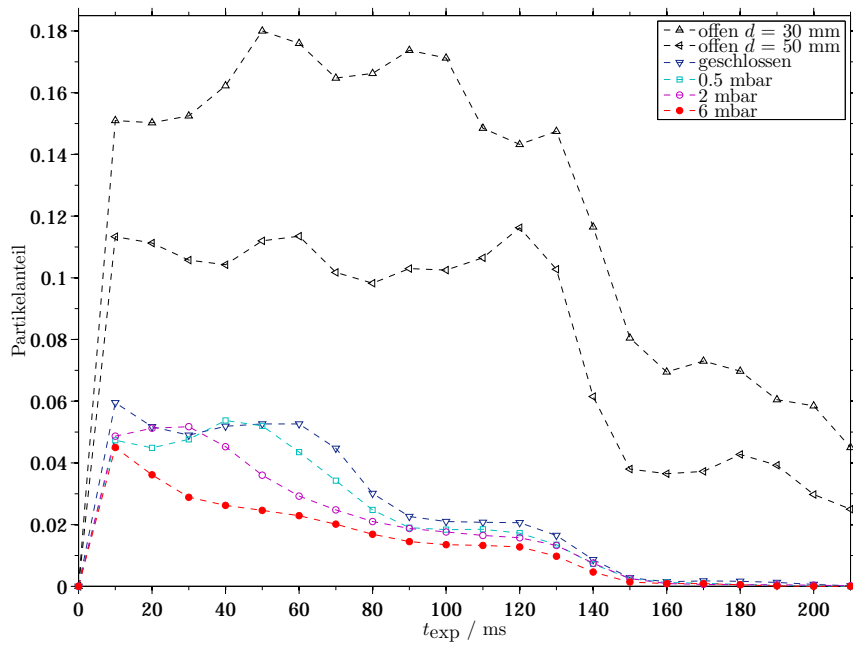


Abbildung 8.24.: Partikelanteil an den Expansionen, Mittel aus $d = 30 \text{ mm}$ und 50 mm .

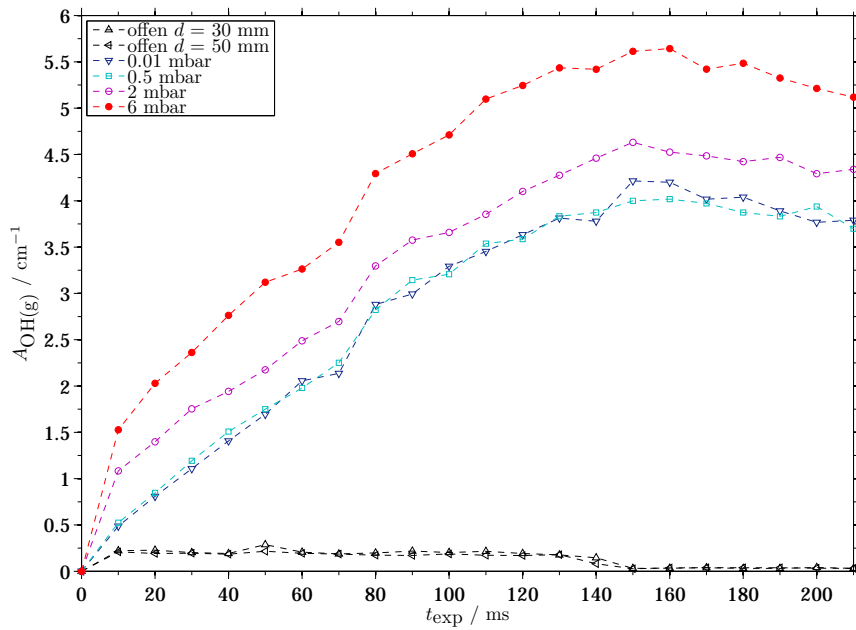


Abbildung 8.25.: Integral der OH-Monomerbande $A_{\text{OH(g)}}$, Mittel aus $d = 30 \text{ mm}$ und 50 mm .

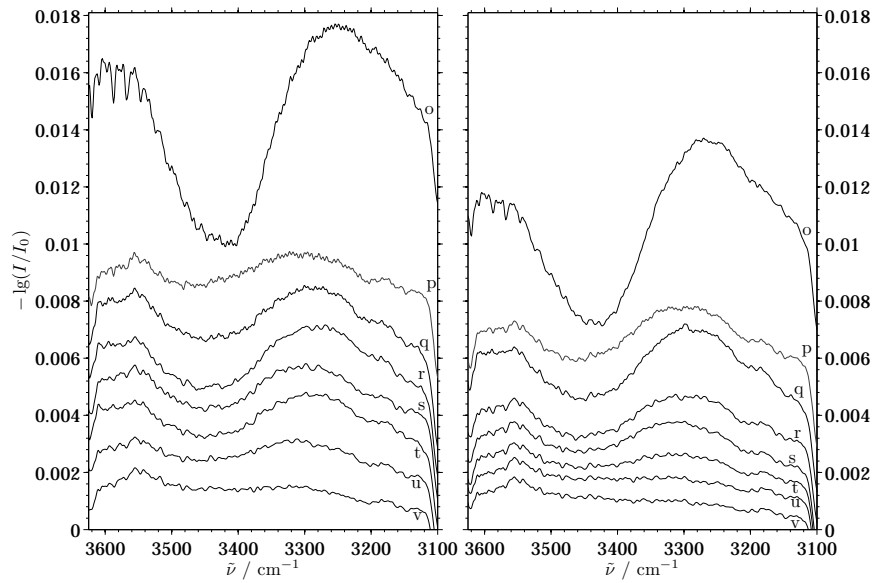


Abbildung 8.26.: Gemittelte Differenzspektren von TBA bei $d = 30$ mm und 50 mm.
Geschlossener Zugschieber (links) und $p_\infty = 0,5$ mbar (rechts).

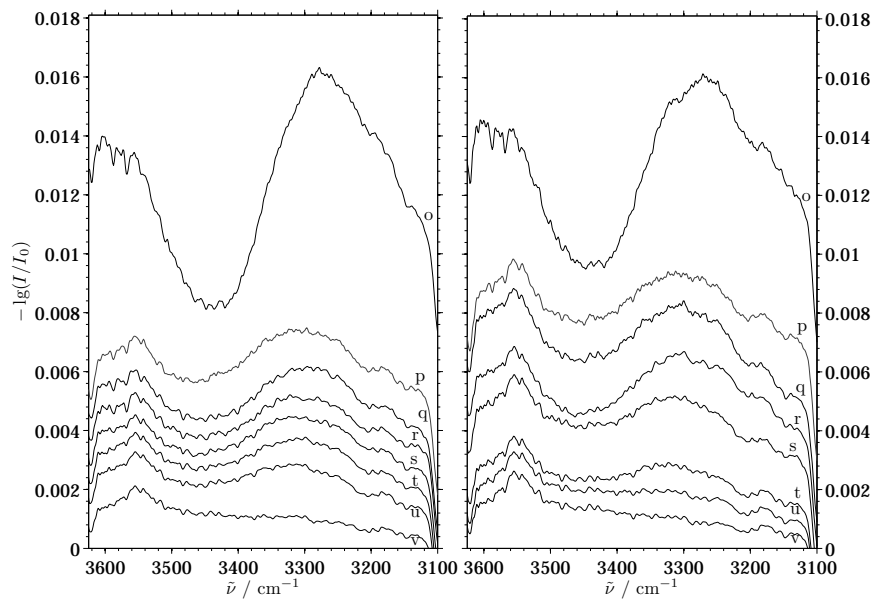


Abbildung 8.27.: Gemittelte Differenzspektren von TBA bei $d = 30$ mm und 50 mm.
 $p_\infty = 2$ mbar (links) und $p_\infty = 6$ mbar.

9 Partikelbildung bei *n*-Pentan

Anders als bei TBA, das zwischen 2800 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} untersucht wurde, wurde *n*-Pentan auf Grund der Überlegungen in Kapitel 6 im Fingerprintbereich zwischen 700 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} spektroskopisch erfasst. Allerdings ist hier das Problem, dass die auftretenden Signale, wie sie in Kapitel 6 beschrieben sind, durch Partikelbildung nahezu keine spektrale Verschiebung erfahren, weshalb es schwer ist, die schwachen Partikelsignale von den starken Monomersignalen zu unterscheiden.

9.1 Expansionen mit offenem Zugschieber

Für *n*-Pentan wurden gleiche Expansionsbedingungen gewählt wie bei TBA, eine Stagnationstemperatur θ_0 von 150 °C und ein Stagnationsdruck p_0 von 100 bar sowie ein Düsendurchmesser d_n von $150\text{ }\mu\text{m}$. Auf Grund der Erfahrungen mit TBA in Bezug auf den Ventilrückschlag und die damit verbundenen Auswirkungen auf die Expansion wurde die Pulsdauer t_p auf 70 ms reduziert (vgl. 8.2.2). Abbildung 9.1 zeigt den Einfluss des Düsenabstandes d bei offenem Zugschieber. Hieraus wird im Vergleich mit der Hüllstromzelle und der Gasphase deutlich, dass mit steigendem d die Spektren immer mehr der Gasphase ähneln. Dies spricht dafür, dass innerhalb des untersuchten Expansionsraumes die Partikel verdampfen.

Neben dem Signalverbund bei $925\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ sind insbesondere die Signalgruppen $850\text{--}875\text{ cm}^{-1}$ und $1260\text{--}1275\text{ cm}^{-1}$ Änderungen unterworfen. Bei geringem Düsenabstand $d = 3\text{ mm}$ ist eine Auftrennung in das Signal des *tt*-Konformers und das Signal des *gt*-Konformers zu beobachten, während bei größerem d das Signal dazwischen bei 920 cm^{-1} , das aus einer Überla-

9. Partikelbildung bei *n*-Pentan

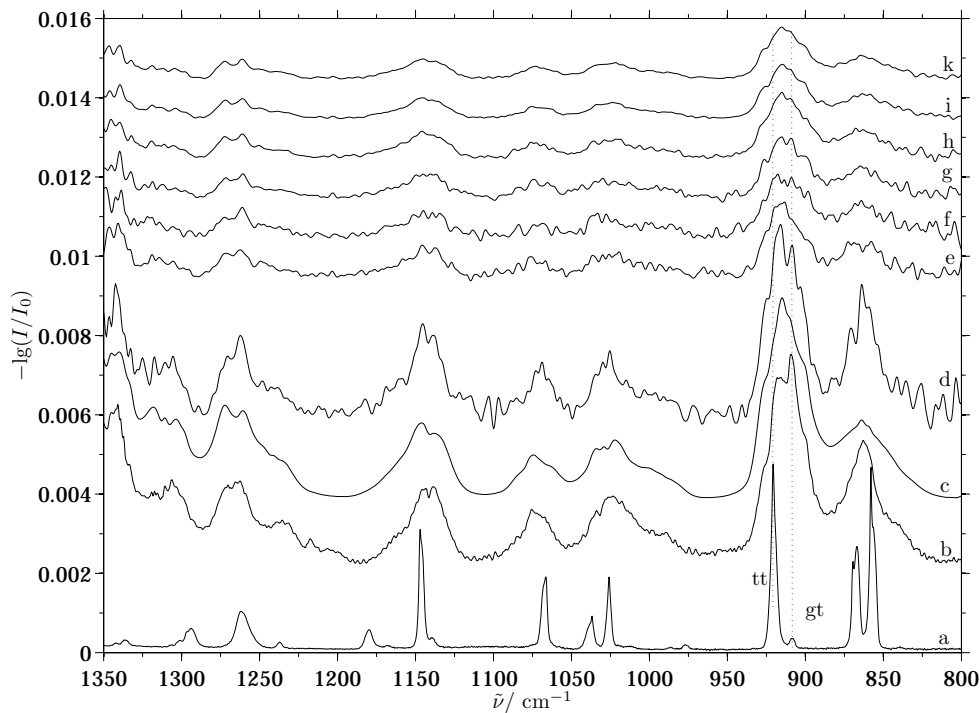


Abbildung 9.1.: *n*-Pentan-Spektren bei offenem Zugschieber (d–k) mit $\theta_0 = 150^\circ\text{C}$, $p_0 = 100\text{ bar}$, $t_{\text{exp}} = 30\text{ ms}$, $f_{\text{HeNe}} = 280\text{ kHz}$ und $\Delta\tilde{\nu} = 3\text{ cm}^{-1}$.
a: CCC-Startspektren bei $p = 200\text{ mbar}$ (/50, 10 Scans), b: ATR-Messung von flüssigem *n*-Pentan bei $\theta = 20^\circ\text{C}$ mit $\Delta\tilde{\nu} = 1\text{ cm}^{-1}$, $f_{\text{HeNe}} = 10\text{ kHz}$ (256 Scans), c: Gasphase ($\approx 9,5\text{ mbar}$) (/4,5, 20 Scans), d: $d = 3\text{ mm}$ (50 Scans), e: $d = 20\text{ mm}$ (100 Scans), f: $d = 30\text{ mm}$ (/3, 50 Scans), g: $d = 40\text{ mm}$ (80 Scans), h: $d = 50\text{ mm}$ (60 Scans), i: $d = 75\text{ mm}$ (25 Scans), k: $d = 100\text{ mm}$ (25 Scans). (a–c sind auf das Signal bei 920 cm^{-1} bei $d = 3\text{ mm}$ skaliert.)
Anm.: Die Basislinie wurde bei den Jet-Spektren für eine bessere Darstellung begradigt.

gerung der Übergänge bei höheren Rotationsquantenzuständen herrührt, stärker wird. Die Banden zwischen 850 cm^{-1} und 875 cm^{-1} weisen ein ähnliches Verhalten auf. Es gibt eine Aufspaltung in die einzelnen Signale bevor die Banden mit ihren Rotationsprofilen überlagern.

Mit zunehmendem d wächst das Signal bei 1270 cm^{-1} in Bezug auf die Nachbarbande bei 1262 cm^{-1} . Diese stammt von *tt*- und *gt*-Molekülen, während die Wachsende bei 1270 cm^{-1} eher den Doppel-*gauche*-Konformeren

zuzuordnen ist. Darüber hinaus lassen sich auf Grund der geringen Signalintensitäten und des relativ geringen SNR keine Aussagen treffen.

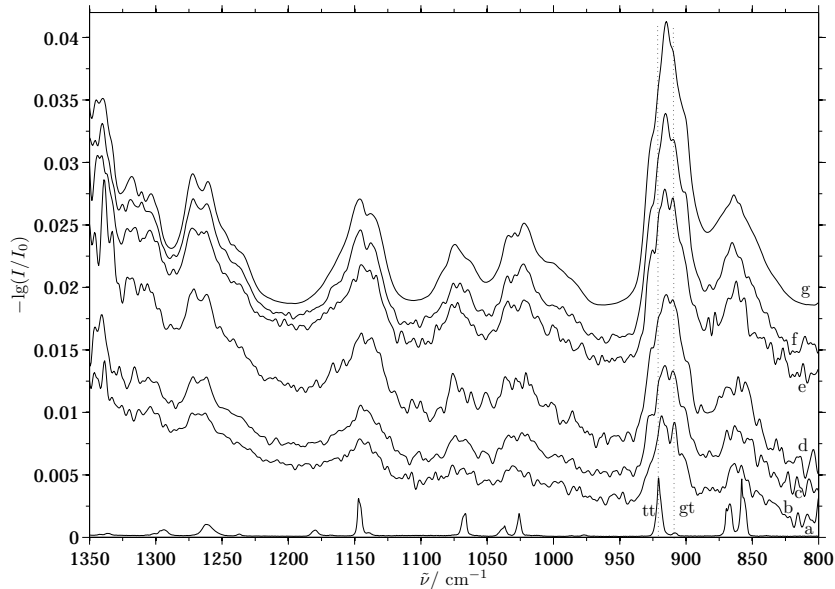


Abbildung 9.2.: *n*-Pentan-Spektren bei geschlossenem Zugschieber (b–f) mit $\theta_0 = 150$ °C, $p_0 = 100$ bar, $d = 3$ mm, $f_{\text{HeNe}} = 280$ kHz und $\Delta\bar{\nu} = 3$ cm^{-1} .

a: CCC-Startspektren bei $p = 200$ mbar ($/50$), b: $t_{\text{exp}} = 15$ ms, c: $t_{\text{exp}} = 30$ ms, d: $t_{\text{exp}} = 45$ ms, e: $t_{\text{exp}} = 60$ ms, f: $t_{\text{exp}} = 75$ ms, g: Gasphase ($\approx 9,5$ mbar).

(Anm.: Die Spektren sind ihrer zeitlichen Abfolge nach verschoben.)

9.2 Expansionen mit unterschiedlichem Hintergrunddruck

Auch mit geschlossenem Zugschieber und der Variation des Hintergrunddruckes p_∞ können keine Aussagen über die Art der Partikel gemacht werden. In Abbildung 9.2 ist der Verlauf der Expansion bei geschlossenem Zugschieber ohne zusätzliches Badgas dargestellt. Es zeigt sich dabei, dass im zeitlichen Verlauf die Expansion der Gasphase qualitativ mehr und mehr ähnelt. Es sind einige wenige Unterschiede zu Beginn der Expansion

9. Partikelbildung bei *n*-Pentan

($t_{\text{exp}} = 15$ ms) zu verzeichnen. So sind, wie auch schon in den Trägergasexpansionen (vgl. Kap. 6), die Intensitäten der Signale bei 920 cm^{-1} und 909 cm^{-1} nahezu gleich, was auf eine annähernd gleiche Anzahl von *tt*- und *gt*-Molekülen hindeutet. Dies liegt daran, dass in flüssigem *n*-Pentan neben dem *tt*-Konformer zur Volumenverringerung die Ausbildung von vielen *gt*-Konformeren begünstigt ist [150]. Zusätzlich nimmt in der Gasphase bei Umgebungstemperatur (Abb. 9.2g) unter den vier möglichen Konformeren das *gt*-Konformer mit bis zu 75% den größten Anteil ein [135, 136].

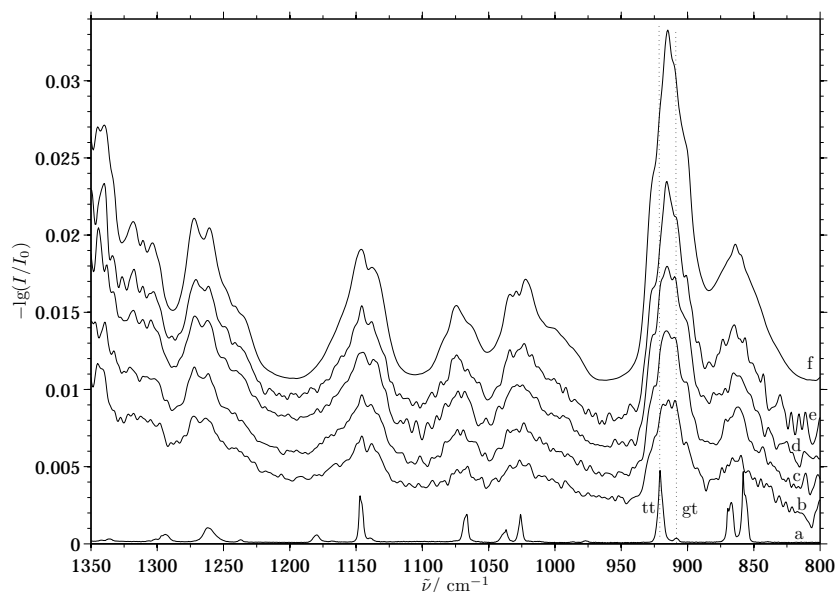


Abbildung 9.3.: *n*-Pentan-Spektren bei geschlossenem Zugschieber (b–e) mit $\theta_0 = 150$ °C, $p_0 = 100$ bar, $p_\infty = 0,5$ mbar, $d = 3$ mm, $f_{\text{HeNe}} = 280$ kHz und $\Delta\tilde{\nu} = 3\text{ cm}^{-1}$.
a: CCC-Startspektren bei $p = 200$ mbar ($/50$), b: $t_{\text{exp}} = 15$ ms, c: $t_{\text{exp}} = 30$ ms, d: $t_{\text{exp}} = 45$ ms, e: $t_{\text{exp}} = 60$ ms, f: Gasphase ($\approx 9,5$ mbar).
(Anm.: Die Spektren sind ihrer zeitlichen Abfolge nach verschoben.)

Diese Effekte überlagern sich so, dass zwischen warmen Partikeln auf der einen und Monomeren auf der anderen Seite nicht unterschieden werden kann.

Auch eine Bildung von Differenzspektren, wie sie bei TBA vorgenommen

9.2. Expansionen mit unterschiedlichem Hintergrunddruck

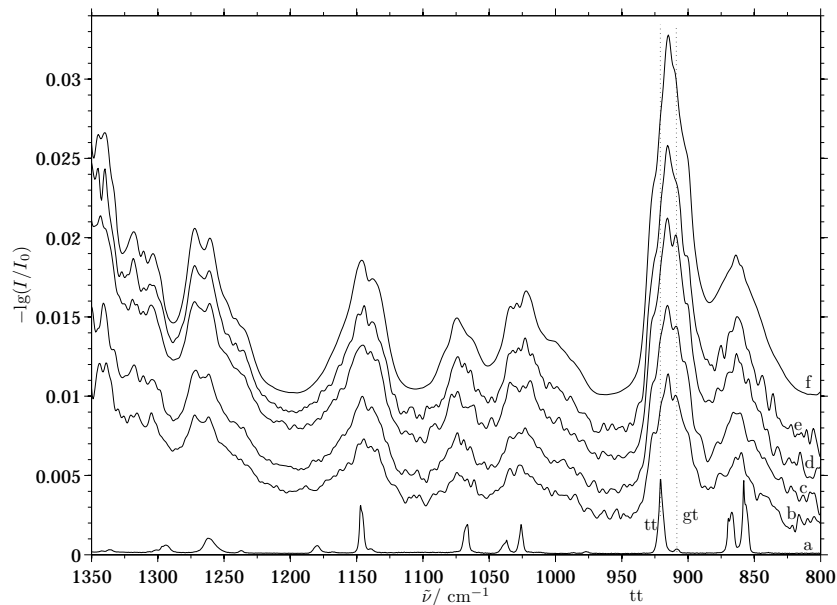


Abbildung 9.4.: *n*-Pentan-Spektren bei geschlossenem Zugschieber (b–e) mit $\theta_0 = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $p_0 = 100\text{ bar}$, $p_\infty = 2\text{ mbar}$, $d = 3\text{ mm}$, $f_{\text{HeNe}} = 280\text{ kHz}$ und $\Delta\tilde{\nu} = 3\text{ cm}^{-1}$.
a: CCC-Startspektren bei $p = 200\text{ mbar}$ ($/50$), b: $t_{\text{exp}} = 15\text{ ms}$,
c: $t_{\text{exp}} = 30\text{ ms}$, d: $t_{\text{exp}} = 45\text{ ms}$, e: $t_{\text{exp}} = 60\text{ ms}$, f: Gasphase ($\approx 9,5\text{ mbar}$).
(Anm.: Die Spektren sind ihrer zeitlichen Abfolge nach verschoben.)

wurde (vgl. Kap. 8), kann nicht zur Lösung des Problems beitragen, da kein Signal eindeutig *n*-Pentan-Partikeln oder aber den Monomeren zugeordnet werden kann, wodurch eine sinnvolle Differenzbildung nicht möglich ist. Mit Zuführung des Badgasstromes und der resultierenden Erhöhung des Hintergrunddruckes wird ein gasphasenähnlicher Zustand noch früher erreicht. Darüber hinaus lassen sich dabei allerdings keine neuen Erkenntnisse ableiten, wie in den Abbildungen 9.3–9.5 zu sehen ist. Es kann folglich festgehalten werden, dass durch die spektroskopische Untersuchung von flüssigen *n*-Pentan-Expansionen keine Erkenntnisse über die Eigenschaften der gebildeten Partikel gewonnen werden können. Dass überhaupt Partikel gebildet werden, folgt aus den mit *n*-Pentan aufgenommenen Fotos der Expansion in Kapitel 3.3, sowie aus dem stark *d*-abhängigen Rauschniveau.

9. Partikelbildung bei *n*-Pentan

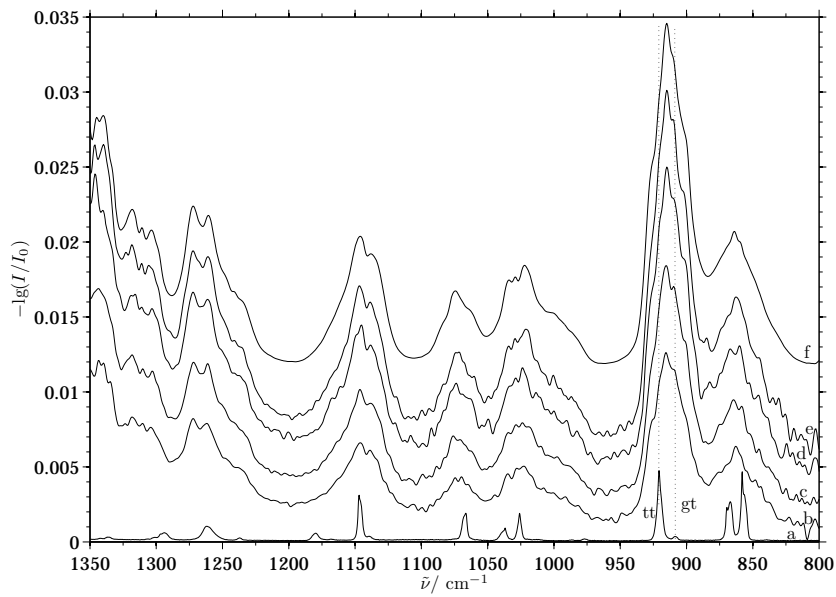


Abbildung 9.5.: *n*-Pentan-Spektren bei geschlossenem Zugschieber (b–e) mit $\theta_0 = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $p_0 = 100\text{ bar}$, $p_\infty = 6\text{ mbar}$, $d = 3\text{ mm}$, $f_{\text{HeNe}} = 280\text{ kHz}$ und $\Delta\tilde{\nu} = 3\text{ cm}^{-1}$.

a: CCC-Startspektren bei $p = 200\text{ mbar}$ ($/50$), b: $t_{\text{exp}} = 15\text{ ms}$, c: $t_{\text{exp}} = 30\text{ ms}$, d: $t_{\text{exp}} = 45\text{ ms}$, e: $t_{\text{exp}} = 60\text{ ms}$, f: Gasphase ($\approx 9,5\text{ mbar}$).

(Anm.: Die Spektren sind ihrer zeitlichen Abfolge nach verschoben.)

10 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde eine RESS-Apparatur zur Charakterisierung von freien Lösungsmittelexpansionen aus der flüssigen Phase eingesetzt und erweitert. Während in der ursprünglichen Fassung große Stagnationsdrücke ($p_0 \leq 400$ bar) und niedrige Stagnationstemperaturen ($\theta_0 \leq 65$ °C) zur Überschallexpansion von Polymilchsäure und anderem in überkritischem CO₂ verwendet wurden [16, 17, 27], lag in der modifizierten Fassung der Fokus auf höheren Stagnationstemperaturen ($\theta_0 \leq 190$ °C) und kleineren Stagnationsdrücken ($p_0 \leq 100$ bar) (vgl. Kap. 3).

Zunächst wurden Gasexpansionen mit N₂O und N₂O-Helium-Gemischen durchgeführt, um den Einfluss des Stagnationsdruckes p_0 auf die Partikelbildung zu untersuchen (vgl. Kap. 4). Es zeigte sich, dass mit steigendem p_0 mehr Partikel gebildet werden (Abb. 4.11). Bei reinem N₂O ergeben sich Partikel-Monomer-Verhältnisse R bis zu 0,15. Die Partikelgröße ist allerdings begrenzt, da neben Partikelbanden aus dem Partikelkern ($\nu_{3,C}$) auch Oberflächenbanden ($\nu_{3,S1}$, $\nu_{3,S2}$) in den Spektren bei hohen Drücken nachgewiesen werden konnten (Abb. 4.2 und 4.4).

Expansionen aus dem überkritischen Bereich des Nitrosyloxids zeigten bezüglich der Partikelbildung eine Konkurrenz zwischen hohen Stagnationstemperaturen θ_0 und großen Stagnationsdrücken p_0 . Bei steigendem θ_0 verringert sich der Partikelanteil. Bei gleichzeitiger Erhöhung von p_0 und θ_0 bleibt der Partikelanteil annähernd gleich (Abb. 4.13).

Für die anschließenden Expansionen von unterkritischen Lösungsmitteln war das Hauptuntersuchungsziel ein möglicher Phasenwechsel während

der Expansion sowie die Beherrschung der Fluktuationseffekte bei der Zerstäubung der Flüssigkeitsstrahlen.

Als wichtigste untersuchte Einflussgröße erweist sich die Modulationsfrequenz, deren Erhöhung von 80 kHz auf 280 kHz zu einer Empfindlichkeitsverbesserung um zwei Größenordnungen im OH- und CH-Streckschwingungsbereich führt. Aus zeitaufgelösten Messungen und theoretischen Überlegungen konnten weitere Vorschläge zur Empfindlichkeitsverbesserung abgeleitet, aber größtenteils noch nicht erprobt werden.

Es wurden Expansionen von *tert*-Butylalkohol unter verschiedenen Bedingungen vermessen und dabei die OH-Streckschwingungsbande untersucht. An Hand der Position des Bandenmaximums $\tilde{\nu}_{\max}$ kann die mittlere Temperatur der Partikel mit bekannten Werten für flüssiges und kristallines TBA verglichen werden [35, 45]. Die detektierten Partikel sind kälter als TBA-Kristalle bei 290 K (Abb. 8.7). Ein eindeutiger spektraler Hinweis auf kristalline Partikel konnte in diesen Messungen nicht gefunden werden.

Bei geschlossenem Zugschieber und erhöhtem Hintergrunddruck p_{∞} wird an der OH-Partikelbande eine Schulter erkennbar, die auf kristalline TBA-Partikel schließen lässt (Abb. 8.17–8.18). Die expandierten Partikel sind wärmer, die Position ihres Bandenmaximums ist rotverschoben (Abb. 8.21), allerdings liegt $\tilde{\nu}_{\max}$ während des Pulses immer noch unterhalb des Wertes für TBA-Kristalle bei 290 K.

Expansionen nahkritischen *n*-Pentans wurden im Fingerprintbereich gemessen. Dort sind keine spektralen Unterschiede, die eine eindeutige Aussage über flüssige oder kristalline Partikel zulassen, erkennbar (Abb. 9.2). Dies liegt unter anderem daran, dass sowohl flüssiges *n*-Pentan als auch die Gasphase zu großen Anteilen aus dem *gt*-Konformer bestehen.

Für weitere Untersuchungen ist es sinnvoll den Messbereich durch die Wahl thermisch stabiler Dichtungen am Reservoir auf Stagnationstemperaturen $\theta_0 > 200$ °C zu erweitern, um beide Substanzen aus dem überkritischen Bereich expandieren und Streueffekte reduzieren zu können.

Auf der anderen Seite wären Untersuchungen bei kleinen Stagnationsdrücken lohnend, da dies die Partikelgeschwindigkeit und damit die Streueffekte bei der Detektion reduziert. Für TBA könnte so die Nachweisempfindlichkeit für kristalline Partikel erhöht werden.

Neben TBA bietet sich Ethanol als weiterer Alkohol für eine Untersuchung an. Ethanol ist von seinen thermodynamischen Eigenschaften ($p_{\text{vap}}^{293,15\text{ K}} \approx 58\text{ mbar}$, $T_{\text{b}} = 352\text{ K}$, $T_{\text{c}} = 514\text{ K}$, $p_{\text{c}} = 61\text{ bar}$) dem TBA nicht unähnlich [28, 30], aber im Gegensatz zu TBA bei 293 K flüssig. Insbesondere durch seinen vielfältigen Einsatz als Solvens erscheint es lohnenswert, Ethanolpartikel hinsichtlich ihres Verhaltens in zerstäubten Flüssigkeitsstrahlen zu untersuchen.

n-Pentan eignet sich auf Grund seiner nahezu aggregationsunabhängigen Spektren besonders für die Co-Expansion von schwerflüchtigen gelösten Substanzen. Ein interessanter Kandidat wäre dafür 1-Dodecanol, da es wie TBA eine OH-Gruppe besitzt, die ohne Beeinträchtigung von Pentanbanden untersucht werden kann. Es schmilzt bei 297 K und ist vollständig mit *n*-Pentan mischbar [30, 181, 182]. Insbesondere in der zeitlichen Verfolgung der Expansion bei geschlossenem Zugschieber, wo sich die expandierten Partikel länger in der Expansionskammer aufhalten, könnten eventuell Mischungs- oder Entmischungseffekte an Hand der OH-Bande erkennbar werden.

Diese Arbeit stellt somit nur den Beginn, nicht aber das Ende der infrarotspektroskopischen Untersuchung zerstäubter Flüssigkeitsstrahlen dar.

A Abkürzungsverzeichnis

Bezeichnung	Zeichen	Einheit
Temperatur	T	K
Temperatur	θ	°C
Stagnationstemperatur	θ_0	°C
kritische Temperatur	T_c	K
Siedepunkt	T_{vap}	K
Schmelztemperatur	T_m	K
Bläschentemperatur	θ_b	°C
Überhitzungsgrad	$\Delta\theta$	°C
Rotationstemperatur	T_R	K
effektive Clustertemperatur	T_{Cl}	K
Druck	p	bar
Dampfdruck	p_{vap}	bar
Stagnationsdruck	p_0	bar
Hintergrunddruck	p_∞	bar
kritischer Druck	p_c	bar
Volumen	V	cm ³
kritisches Volumen	V_c	L mol ⁻¹
Masse	m	kg
Fluggeschwindigkeit der Partikel	v	m s ⁻¹
Austrittsgeschwindigkeit	v_0	m s ⁻¹
Schallgeschwindigkeit	v_s	m s ⁻¹
Lichtgeschwindigkeit	c	m s ⁻¹
Düsenabstand	d	mm
Düsendurchmesser	d_n	μm

A. Abkürzungsverzeichnis

Bezeichnung	Zeichen	Einheit
Abstand eines Partikels vom Fokus	d_f	mm
Partikeldurchmesser	d_p	μm
Durchmesser des Flüssigkeitsstrahles	d_j	μm
Partikelradius	r_p	μm
Aperturdurchmesser	r_{ap}	mm
Weglängendifferenz	δ	mm
Scanzeitpunkt	t_{exp}	ms
Pulsdauer	t_p	ms
Scandauer	t_s	ms
Zeit zwischen 2 Scans	$t_{1 \rightarrow 2}$	ms
Wellenlänge	λ	μm
Wellenzahl	$\tilde{\nu}$	cm^{-1}
Kreiswellenzahl	κ	cm^{-1}
harmonische Wellenzahl	ω	cm^{-1}
Differenz zwischen P- und R-Zweig-Maximum	$\Delta\tilde{\nu}_{PRmax}$	cm^{-1}
Rotationskonstante	\tilde{B}	cm^{-1}
spektrale Auflösung	$\Delta\tilde{\nu}$	cm^{-1}
Laserwellenzahl	$\tilde{\nu}_{HeNe}$	cm^{-1}
Phasenauflösung	$\Delta\tilde{\nu}_{Ph}$	cm^{-1}
obere Frequenzgrenze	$\tilde{\nu}_{max}$	cm^{-1}
Modulationsfrequenz des Lasers	f_{HeNe}	kHz
Spiegelgeschwindigkeit	v_m	m s^{-1}
Brennweite	f	mm
Interferogrammpunkte	IP	
High-Folding-Faktor	HF	
Rauschverbesserungsfaktor	f_n	
Öffnungswinkel	α	°
Torsionswinkel	φ	°
Weberzahl	We	
Reynoldszahl	Re	
Ohnesorgezahl	Oh	
Dichte	ρ	g cm^{-3}

Bezeichnung	Zeichen	Einheit
Oberflächenspannung	σ	kg s^{-2}
Viskosität	η	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Permeabilität	μ	N A^{-2}
Permittivität	ϵ	F m^{-1}
Oberflächenladungsdichte	δ	A s m^{-2}
Intensität	I	km mol^{-1}
Absorptionskoeffizient	α	$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
Streuquerschnitt	C_{sca}	m^2
Extinktionsquerschnitt	C_{ext}	m^2
Absorptionsquerschnitt	C_{abs}	m^2
geometrischer Querschnitt	G	m^2
Streueffizienzfaktor	Q_{sca}	
Extinktionseffizienzfaktor	Q_{ext}	
Absorptionseffizienzfaktor	Q_{abs}	
Energiedifferenz	ΔE	kJ mol^{-1}
nullpunktskorrigierte Energiedifferenz	ΔE_0	kJ mol^{-1}
Dissoziationsenergie	D_e	kJ mol^{-1}
nullpunktskorrigierte Dissoziationsenergie	D_0	kJ mol^{-1}
schrittweise Dissoziationsenergie	D_e^{step}	kJ mol^{-1}
schrittweise nullpunktskorrigierte Dissoziationsenergie	D_0^{step}	kJ mol^{-1}
Aktivierungsenergie	E_A	kJ mol^{-1}
Reaktions-Gibbs-Energie	$\Delta_R G$	kJ mol^{-1}
Reaktionsentropie	$\Delta_R S$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Planksches Wirkungsquantum	h	J s
Boltzmann-Konstante	k	J K^{-1}

B Optische Parameter (Grundeinstellungen)

Spektrometer-Parameter			
Lichtquelle	Globalar	Strahlteiler	KBr
Fenster	KBr	Linsen	KBr ($f = 105 \text{ mm}$)
Blende	3,5 mm	opt. Filter	F1 (2860–4000 cm^{-1})
			F2 (2000–3300 cm^{-1})
			F3 (600–1350 cm^{-1})
			F9 (2000–3600 cm^{-1})
			F14+F7 (2950–3900 cm^{-1})
			F15 (800–2000 cm^{-1})
FT-Parameter			
Phasen-Korrektur	Mertz	Phasenauflösung	16 cm^{-1}
Zero-Filling-Faktor	4	Apodisierung	Norton-Beer, Medium

Tabelle B.1.: Optische Parameter.

C Anhang

C.1 Berechnete Schwingungswellenzahlen für TBA (B3LYP/6-311++G**)

Fundamentale	ω / cm^{-1}	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
1	3818	3634
2	3108	2963
3	3100	2955
4	3082	2937
5	3038	2943
6	3020	2893
7	1516	1468
8	1506	1462
9	1487	1450
10	1428	1390
11	1403	1362
12	1356	1315
13	1228	1195
14	1154	1134
15	1028	1006
16	925	900
17	915	887
18	745	733
19	458	460
20	417	422

Fundamentale	ω / cm^{-1}	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
21	340	336
22	274	244
23	3110	2966
24	3099	2955
25	3075	2928
26	3015	2857
27	1499	1462
28	1482	1451
29	1474	1424
30	1397	1368
31	1256	1219
32	1044	1021
33	961	945
34	908	892
35	464	461
36	341	337
37	285	288
38	247	278
39	208	189

Tabelle C.1.: Harmonische und anharmonische Schwingungswellenzahlen von TBA berechnet mit dem Programmpaket Gaussian 09 [143], dem Dichtefunktional B3LYP, dem Basissatz 6-311++G** und schwingungsbezogener Störungstheorie zweiter Ordnung [114–118].

Fundamentale 1	Fundamentale 2	$\omega_{1+2} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{1+2} / \text{cm}^{-1}$
39	25	3283	3116
39	5	3246	3117
39	4	3290	3124
26	22	3289	3133
22	6	3295	3143
39	24	3307	3143

C.1. Berechnete Schwingungswellenzahlen für TBA (B3LYP/6-311++G**)

Fundamentale 1	Fundamentale 2	$\omega_{1+2} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{1+2} / \text{cm}^{-1}$
39	3	3308	3143
39	2	3316	3151
39	23	3319	3154
38	26	3262	3168
25	22	3349	3169
22	5	3312	3175
38	6	3267	3177
37	26	3300	3179
22	4	3357	3180
37	6	3306	3187
24	22	3373	3199
22	3	3374	3199
38	25	3322	3206
22	2	3382	3207
38	5	3285	3207
23	22	3385	3211
38	4	3329	3214
37	25	3360	3217
37	5	3323	3218
26	21	3355	3226
37	4	3368	3226
36	26	3356	3227
38	3	3347	3232
38	24	3346	3233
21	6	3361	3234
36	6	3361	3236
38	2	3355	3240
37	3	3385	3242
37	24	3384	3242
38	23	3358	3243
37	2	3393	3250
37	23	3396	3254

C. Anhang

Fundamentale 1	Fundamentale 2	$\omega_{1+2} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{1+2} / \text{cm}^{-1}$
25	21	3415	3264
36	25	3416	3265
21	5	3378	3266
36	5	3379	3268
21	4	3423	3273
36	4	3423	3274
24	21	3439	3291
21	3	3440	3291
36	3	3441	3293
36	24	3440	3293
21	2	3448	3299
36	2	3449	3300
23	21	3451	3302
36	23	3451	3304
26	20	3432	3312
20	6	3437	3320
25	20	3492	3350
35	26	3479	3351
20	5	3454	3352
26	19	3473	3354
20	4	3499	3359
35	6	3484	3359
19	6	3478	3362
20	3	3516	3377
24	20	3516	3377
20	2	3524	3384
23	20	3527	3388
35	25	3539	3389
35	5	3502	3391
25	19	3533	3392
19	5	3496	3395
35	4	3546	3397

Fundamentale 1	Fundamentale 2	$\omega_{1+2} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{1+2} / \text{cm}^{-1}$
19	4	3540	3401
35	3	3564	3416
35	24	3563	3416
24	19	3557	3419
19	3	3558	3419
35	2	3572	3423
19	2	3566	3427
35	23	3575	3427
23	19	3569	3430

Tabelle C.2.: Harmonische und anharmonische Kombinationsbanden zwischen 3100 cm^{-1} und 3450 cm^{-1} von TBA berechnet mit dem Programmpaket Gaussian 09 [143], dem Dichtefunktional B3LYP, dem Basissatz 6-311++G** und schwingungsbezogener Störungstheorie zweiter Ordnung [114–118].

C.2 Berechnung des Partikelanteils für TBA

Zur Berechnung des Partikelanteils bei TBA (vgl. Kap. 8) während der einzelnen Expansionszeitpunkte wurde eine Referenzgasphase durch einen Puls in die geschlossene Expansionskammer aufgenommen und ein Flüssigkeitsspektrum, das zwischen zwei NaCl-Fenstern gemessen wurde, verwendet. Es werden die Integrale A_1 bis A_6 aus den Spektren berechnet (Abb. C.1, Abb. C.2 und Abb. C.3). Für die Berechnung der Partikelmenge im Jet-Spektrum wird ein Differenzspektrum aus Jet-Messung und auf die OH-Monomerbande skalierte Referenzgasphase gebildet. Im Differenzspektrum wird das Integral über die Partikelbande A_7 berechnet (Abb. C.3).

Im nächsten Schritt werden die Integrale der CH-Streckschwingungsbanden im Flüssigkeits- und im Jet-Spektrum (A_3

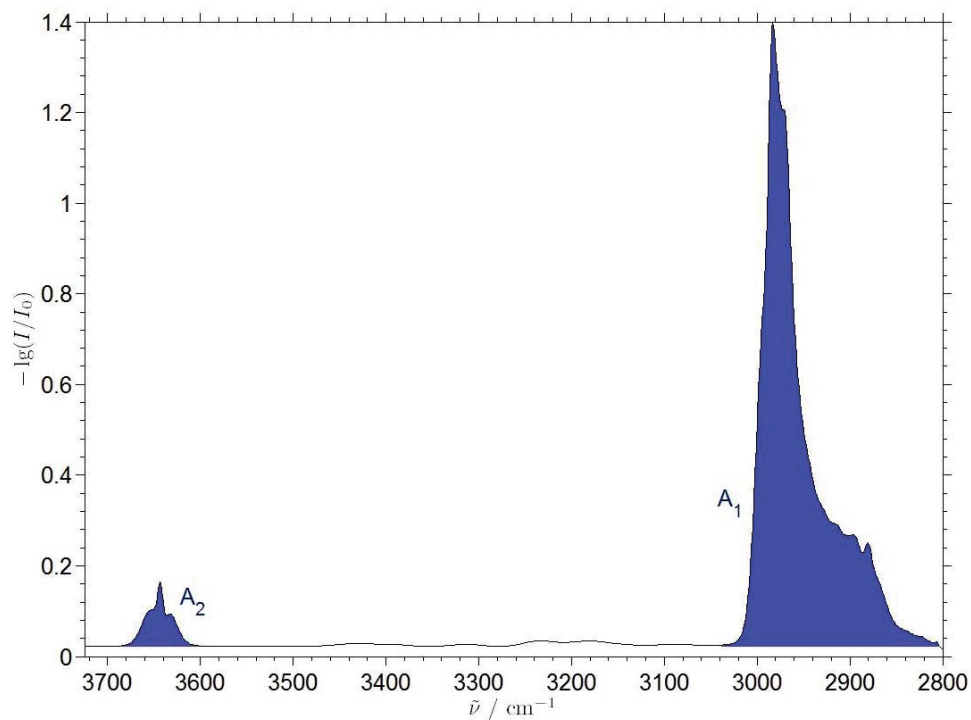


Abbildung C.1.: Referenzgasphase von TBA aufgenommen nach einem Puls in die geschlossene Expansionskammer. $p \approx 17$ mbar.

und A_5) auf A_1 skaliert. Es ergeben sich

$$x_1 = \frac{A_3}{A_1} \quad \text{und} \quad x_p = \frac{A_5}{A_1}.$$

Mit Hilfe von x_1 und x_p werden die OH-Monomerbande bzw. -Partikelbande des Jet-Spektrums (A_6 und A_7) und die Flüssigkeitsbande A_4 in der Weise umgerechnet, dass

$$y_l = \frac{A_4}{x_1}, \quad y_m = \frac{A_6}{x_p},$$

$$y_p = \frac{A_7}{x_p}.$$

Unter der Annahme, dass während der Flüssigkeitsmessung alle OH-

C.2. Berechnung des Partikelanteils für TBA

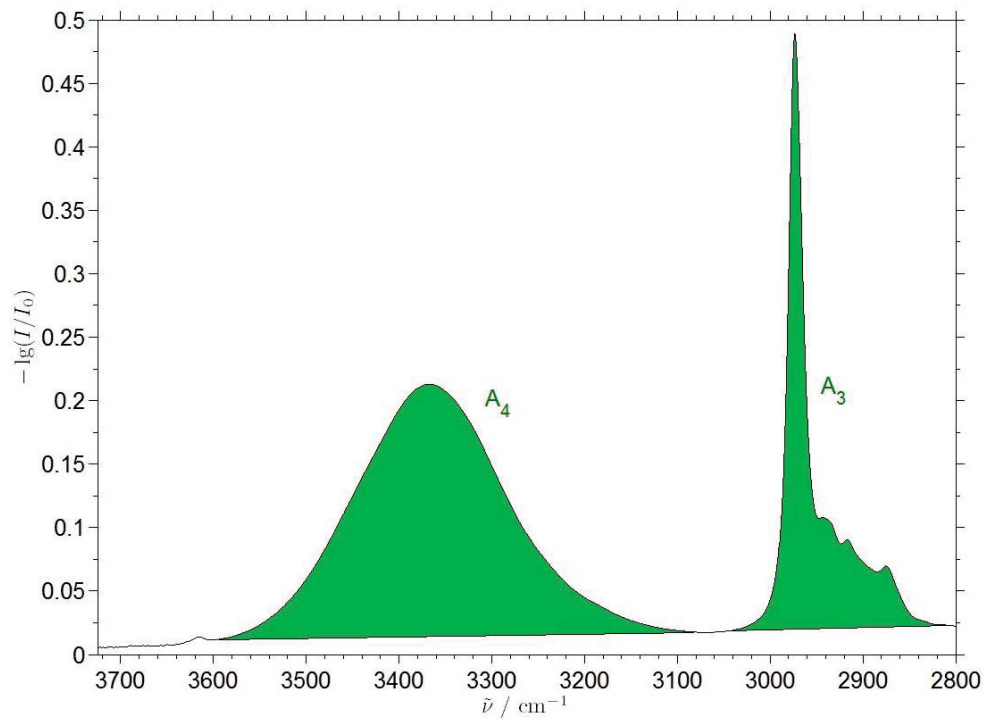


Abbildung C.2.: Flüssigkeitsspektrum aufgenommen zwischen zwei NaCl-Fenstern [35].

Gruppen in Wasserstoffbrückennetzwerken gebunden sind, kann

$$z_1 = \frac{y_1}{A_2}.$$

berechnet werden. In gleicher Weise, ergibt sich

$$z_p = \frac{y_p}{A_2}.$$

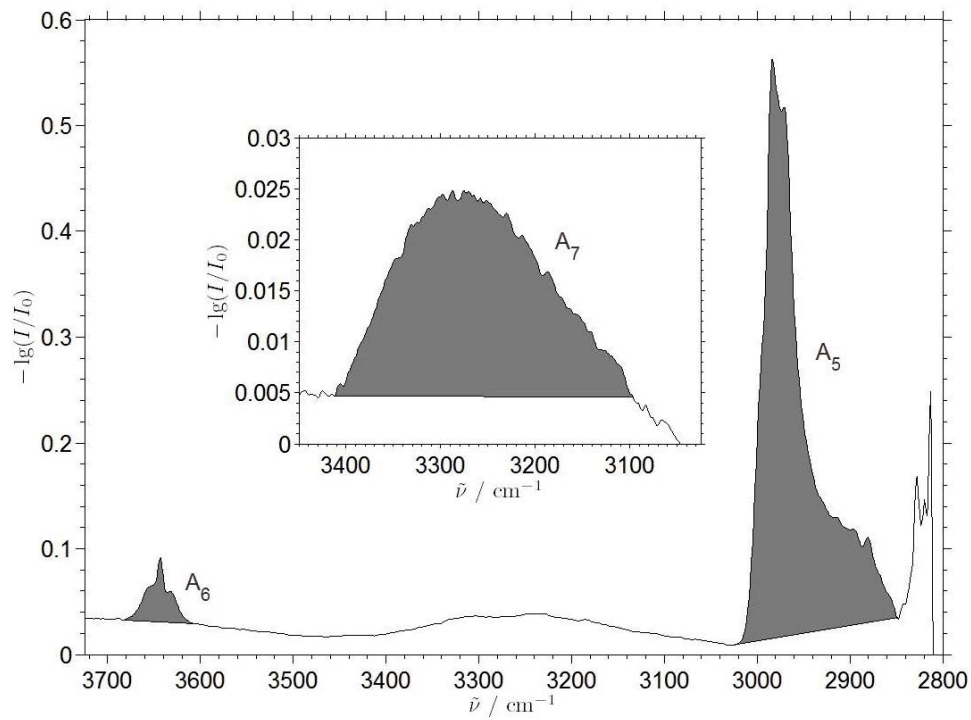


Abbildung C.3.: TBA bei $\theta = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_0 = 100 \text{ bar}$, $d = 30 \text{ mm}$, $f_{\text{HeNe}} = 280 \text{ kHz}$,
 $t_{\text{exp}} = 10 \text{ ms}$, $p_\infty = 6 \text{ mbar}$.

Abschließend kann der Partikelanteil als Quotient,

$$\begin{aligned} \frac{z_p}{z_1} &= \frac{y_p \cdot A_2}{A_2 \cdot y_1} \\ &= \frac{A_7 \cdot x_1}{x_p \cdot A_4} \\ &= \frac{A_7 \cdot A_3 \cdot A_1}{A_5 \cdot A_4 \cdot A_1} \\ &= \frac{A_7 \cdot A_3}{A_5 \cdot A_4}, \end{aligned}$$

bestimmt werden.

C.3 Spektrenvergleich bei TBA

In Kapitel 8.2.2 wurden die Spektren der Düsenabstände $d = 30$ mm und 50 mm gemittelt, da bei geschlossenem Zugschieber und der starken Anhäufung des TBAs während der Expansion der Düsenabstand nur geringen Einfluss auf die Art der Expansion hat. Insbesondere bei hohen Anfangshintergrunddrücken und dem daraus resultierenden starken Badgasstrom sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Zur Verdeutlichung sind in den Abbildungen C.4–C.6 die Expansionen bei 30 mm, 50 mm und die gemittelten Spektren bei $p_\infty = 0,5$ mbar dargestellt. Die Abbildungen C.7–C.9 zeigen die Expansionen bei einem Anfangshintergrunddruck von 6 mbar.

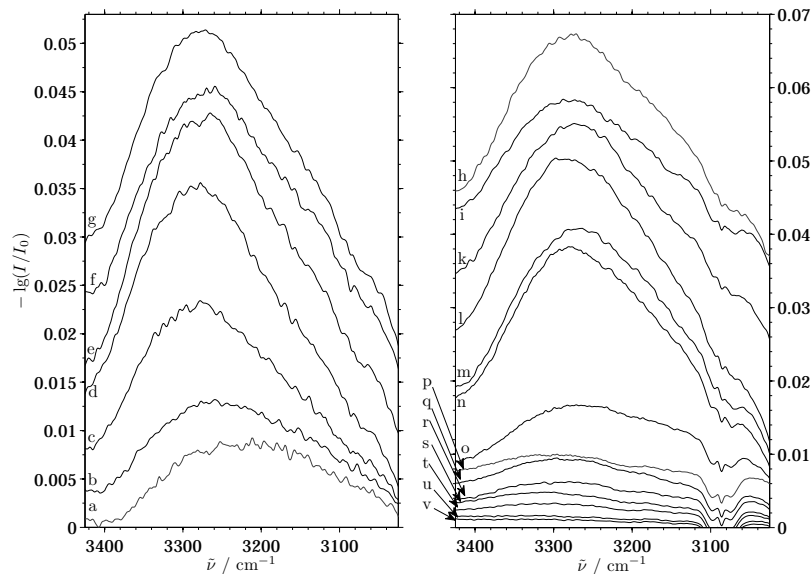


Abbildung C.4.: Differenzspektren von TBA bei $d = 30$ mm und $p_\infty \approx 0,5$ mbar. (Anm.: Die Spektren sind ihrer zeitlichen Abfolge nach verschoben.)

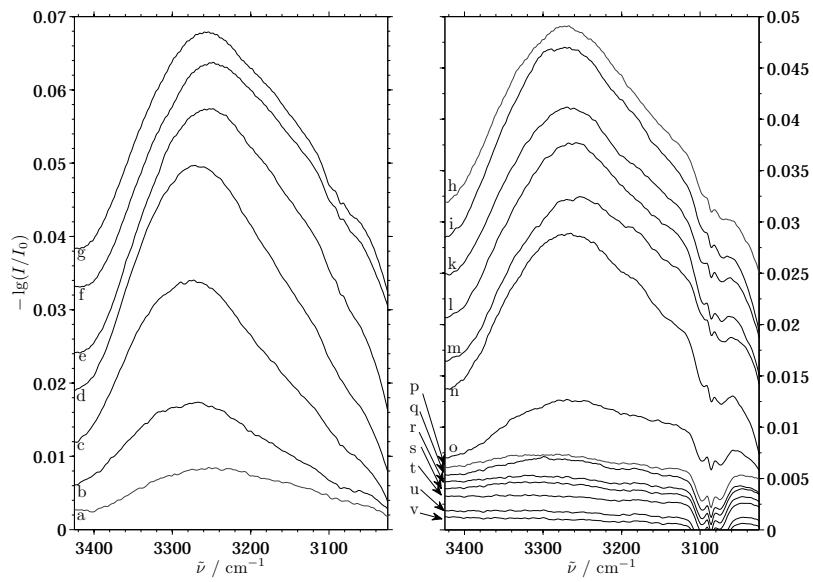


Abbildung C.5.: Differenzspektren von TBA bei $d = 50$ mm und $p_\infty \approx 0,5$ mbar.
 (Anm.: Die Spektren sind ihrer zeitlichen Abfolge nach verschoben.)

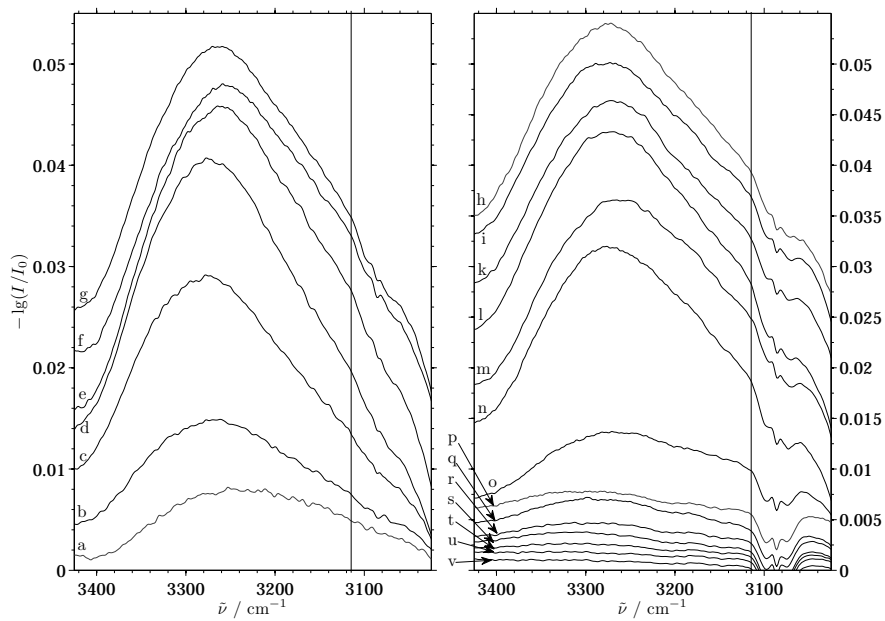


Abbildung C.6.: Gemittelte Differenzspektren von TBA bei $d = 30$ mm und 50 mm.
 $p_\infty \approx 0,5$ mbar
 (Anm.: Die Spektren sind ihrer zeitlichen Abfolge nach verschoben.)

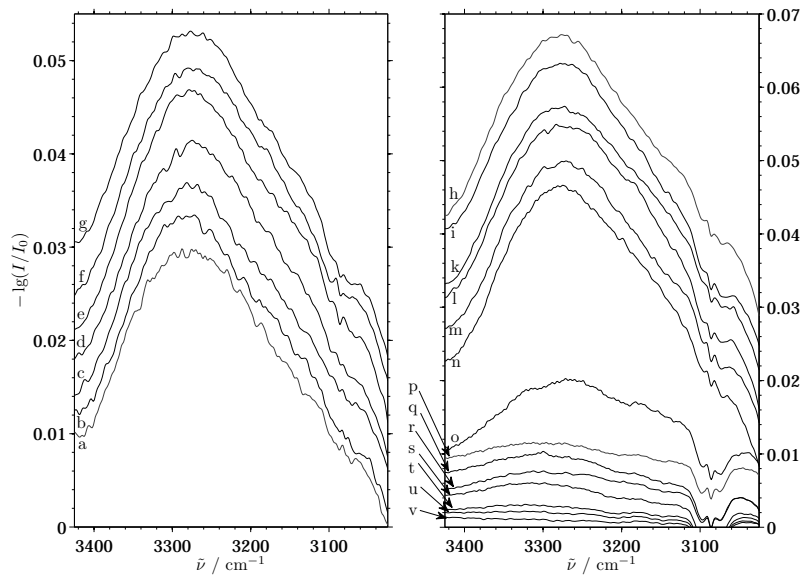


Abbildung C.7.: Differenzspektren von TBA bei $d = 30 \text{ mm}$ und $p_\infty \approx 6 \text{ mbar}$.
(Anm.: Die Spektren sind ihrer zeitlichen Abfolge nach verschoben.)

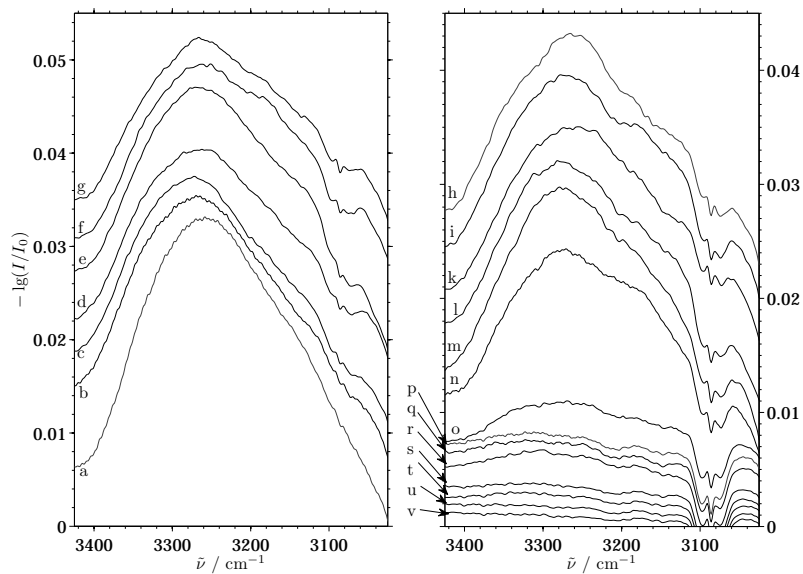


Abbildung C.8.: Differenzspektren von TBA bei $d = 50 \text{ mm}$ und $p_\infty \approx 6 \text{ mbar}$.
(Anm.: Die Spektren sind ihrer zeitlichen Abfolge nach verschoben.)

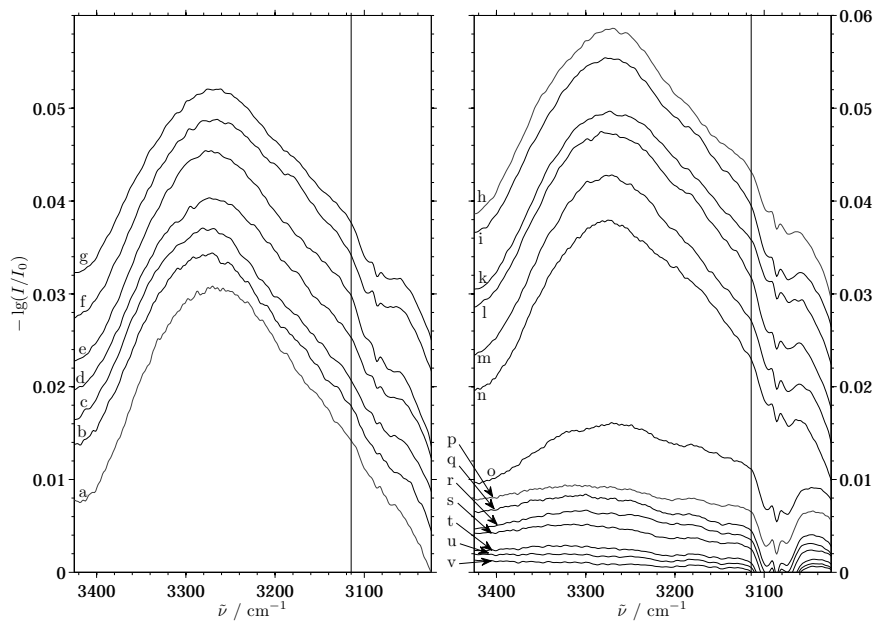


Abbildung C.9.: Gemittelte Differenzspektren von TBA bei $d = 30$ mm und 50 mm.
 $p_{\infty} \approx 6$ mbar
 (Anm.: Die Spektren sind ihrer zeitlichen Abfolge nach verschoben.)

Tabellenverzeichnis

3.1. Zulässiger Höchstdruck des Heizschlauches.	28
3.2. Scandauer bei ausgewählten f_{HeNe}	35
5.1. Übersicht über die Dissoziationsenergien.	76
5.2. Übersicht über die OH-Streckschwingungswellenzahl.	77
5.3. Vergleich zwischen Experiment und Rechnung.	78
6.1. Vergleich der relativen Energien.	84
6.2. Vergleich ausgewählter harmonischer Schwingungsfrequenzen.	85
6.3. Banden und deren Zuordnung aus der CCC.	92
B.1. Optische Parameter.	V
C.1. Berechnete Schwingungswellenzahlen von TBA.	VIII
C.2. Berechnete Kombinationsbanden von TBA.	XI

Abbildungsverzeichnis

1.1. Übersicht über die Dampfdruckkurven.	3
2.1. Entnommen aus [10].	17
2.2. <i>Oh</i> gegen <i>Re</i>	19
3.1. Schematische Zeichnung der Apparatur.	23
3.2. HPLC-Pumpe.	25
3.3. Das Reservoir.	27
3.4. Jetkammer und Ventil in Gehäuse.	29
3.5. pneumatisches Ventil.	30
3.6. Druckverlauf in der Kammer.	31
3.7. MICROFLUIDS-Düse.	31
3.8. Düsenplättchen.	32
3.9. Auswirkungen des Gain Rangings.	37
3.10. Hintergrunddruck und Druckverlauf.	39
3.11. Links: MICROFLUIDS-Düse. Rechts: Ganzmetalldüse.	41
3.12. Links: Hintergrund. Rechts: $t_{\text{exp}} \approx 0 \pm 10$ ms.	42
3.13. Links: $t_{\text{exp}} \approx 0 \pm 10$ ms. Rechts: $t_{\text{exp}} \approx 0 \pm 10$ ms.	43
3.14. Links: $t_{\text{exp}} \approx 5 \pm 10$ ms. Rechts: $t_{\text{exp}} \approx 5 \pm 10$ ms.	43
3.15. Links: $t_{\text{exp}} \approx 30 \pm 10$ ms. Rechts: $t_{\text{exp}} \approx 125 \pm 10$ ms.	43
3.16. Links: $\theta_0 = 75$ °C. Rechts: $\theta_0 = 90$ °C. $t_{\text{exp}} \approx 30 \pm 10$ ms.	44
3.17. Links: $\theta_0 = 105$ °C. Rechts: $\theta_0 = 120$ °C. $t_{\text{exp}} \approx 30 \pm 10$ ms.	44
3.18. Links: $\theta_0 = 135$ °C. Rechts: $\theta_0 = 150$ °C. $t_{\text{exp}} \approx 30 \pm 10$ ms.	45
3.19. $\theta_0 = 50$ °C; Belichtungszeit: 0,125 ms; $t_{\text{exp}} \approx 30 \pm 10$ ms.	46
3.20. entspricht Abb. 3.16 links mit erhöhtem Kontrast.	46

4.1. Publierte Dampfdruckkurven von N ₂ O.	48
4.2. reine N ₂ O-Expansionen, ν_3	49
4.3. Rotationstemperaturen von N ₂ O.	50
4.4. Spektren der ν_3 -Bande aus Co-Expansionen.	51
4.5. Spektren der ν_3 -Bande aus Co-Expansionen.	52
4.6. $\nu_{3,C}$ gegen $\nu_{3,P_{max}}$	53
4.7. Reinspektren der $\nu_1 + \nu_3$ -Bande.	54
4.8. Spektren der Kombinationsbande aus Co-Expansionen.	55
4.9. Clustertemperatur.	56
4.10. Rotationstemperaturen von N ₂ O.	58
4.11. Verhältnis von Molekülen in Clustern zu isolierten Monomeren.	59
4.12. Expansionen reinen N ₂ O _s	60
4.13. Expansionen überkritischen N ₂ O _s	61
5.1. Phasendiagramm für TBA.	64
5.2. Kristallphasen von TBA.	66
5.3. Spektren von TBA-Kristallen.	67
5.4. Gasphase von TBA.	68
5.5. Gasphase von TBA bei verschiedenen Drücken.	69
5.6. Expansionen von TBA in He, Ragout-Jet.	71
5.7. Expansionen von TBA in He, Filet-Jet.	72
5.8. Strukturen des Monomers (links) und des Dimers (rechts).	73
5.9. Struktur des stabileren Trimers 1.	74
5.10. Struktur des stabileren Trimers 2.	75
5.11. Struktur des stabilsten Tetramers.	75
5.12. Schrittweise Dissoziation eines TBA-Moleküls.	77
5.13. Zuordnungen am Ragout-Jetspektren.	79
6.1. Dampfdruckkurve von <i>n</i> -Pentan.	82
6.2. Die möglichen Konformere von <i>n</i> -Pentan.	83
6.3. Scan der Potentialhyperfläche entlang der Torsionswinkel.	84
6.4. <i>n</i> -Pentan in Helium, Filet-Jet.	86
6.5. <i>n</i> -Pentan in Helium und Argon, Filet-Jet.	87
6.6. <i>n</i> -Pentan in He, Raman.	88

6.7. <i>n</i> -Pentan in der CCC.	89
6.8. <i>n</i> -Pentan mit N _{2(l)} gekühlt bei <i>p</i> = 200 mbar.	90
7.1. Streuung durch Partikel.	94
7.2. Vergleich verschiedener Interferogramme.	95
7.3. 1 Scan gegenüber 190 Scans.	96
7.4. abgedunkelte Interferogramme.	97
7.5. Auswirkungen des Stagnationsdruckes.	101
7.6. Auswirkungen von <i>p</i> _∞ auf das Rauschen.	102
7.7. Spektren mit sichtbarem Streubeitrag.	104
7.8. Streuung im Fern-Infrarot.	105
7.9. Expansionskegel mit Öffnungswinkel $\alpha = 100^\circ$	106
7.10. Rauschverbesserungsfaktor.	114
7.11. Einkanalleerspektren.	115
8.1. TBA-Expansionen mit unterschiedlichem <i>d</i>	118
8.2. Die Verschiebung der Basislinie.	119
8.3. Integral der Partikelbande.	120
8.4. Differenzspektren für $\theta = 150^\circ\text{C}$ und 190°C aus Abb. 8.1.	121
8.5. TBA-Spektren zu unterschiedlichen Expansionszeitpunkten.	123
8.6. OH- und CH-Bereich der gemittelten Spektren.	124
8.7. Vergleich von TBA-Expansionen.	125
8.8. Partikelanteil in TBA-Expansionen.	126
8.9. OH-Partikelbande der gemittelten Differenzspektren.	127
8.10. Druckverlauf in der Jetkammer.	128
8.11. Vergleich Jet-Spektrum mit der Gasphase.	128
8.12. Differenzspektren.	130
8.13. Vergleich zwischen offenem und geschlossenem Zugschieber.	131
8.14. Vergleich zwischen offenem und geschlossenem Zugschieber.	132
8.15. Vergleich des Partikelanteils.	133
8.16. Vergleich zwischen unterschiedlichen Düsenabständen.	134
8.17. Gemittelte Differenzspektren von TBA.	135
8.18. Gemittelte Differenzspektren von TBA.	136
8.19. Gemittelte Differenzspektren von TBA.	137

8.20. Gemittelte Differenzspektren von TBA.	138
8.21. Maximum der Partikelbande $\tilde{\nu}_{\max}$	139
8.22. Verschiebung der Basislinie $A_{\text{Basislinie}}$	140
8.23. Integral der OH-Partikelbande $A_{\text{OH(p)}}$	141
8.24. Partikelanteil an den Expansionen.	142
8.25. Integral der OH-Monomerbande $A_{\text{OH(g)}}$	142
8.26. Gemittelte Differenzspektren von TBA, Dimer.	143
8.27. Gemittelte Differenzspektren von TBA, Dimer.	143
9.1. <i>n</i> -Pentan-Spektren bei offenem Zugschieber.	146
9.2. <i>n</i> -Pentan-Spektren bei geschlossenem Zugschieber.	147
9.3. <i>n</i> -Pentan-Spektren bei $p_{\infty} = 0,5$ mbar.	148
9.4. <i>n</i> -Pentan-Spektren bei $p_{\infty} = 2$ mbar.	149
9.5. <i>n</i> -Pentan-Spektren bei $p_{\infty} = 6$ mbar.	150
C.1. Referenzgasphase von TBA.	XII
C.2. Flüssigkeitsspektrum.	XIII
C.3. Jet-Spektrum von TBA.	XIV
C.4. Differenzspektren von TBA bei $d = 30$ mm und $p_{\infty} \approx 0,5$ mbar.	XV
C.5. Differenzspektren von TBA bei $d = 50$ mm und $p_{\infty} \approx 0,5$ mbar.	XVI
C.6. Gemittelte Differenzspektren von TBA bei $p_{\infty} \approx 0,5$ mbar.	XVII
C.7. Differenzspektren von TBA bei $d = 30$ mm und $p_{\infty} \approx 6$ mbar.	XVIII
C.8. Differenzspektren von TBA bei $d = 50$ mm und $p_{\infty} \approx 6$ mbar.	XVIII
C.9. Gemittelte Differenzspektren von TBA bei $p_{\infty} \approx 6$ mbar.	XIX

Literaturverzeichnis

- [1] J. Eggers and E. Villermaux, Physics of liquid jets, *Rep. Prog. Phys.* **2008**, *71*, 036601.
- [2] Lord Rayleigh, F. R. S., On the Instability of Jets, *Proc. London Math. Soc.* **1878**, *s1-10*, 4–13.
- [3] Lord Rayleigh, F. R. S., On the Stability, or Instability, of certain Fluid Motions, *Proc. London Math. Soc.* **1879**, *s1-11(1)*, 57–72.
- [4] Lord Rayleigh, F. R. S., On the Stability, or Instability, of certain Fluid Motions II, *Proc. London Math. Soc.* **1887**, *s1-19(1)*, 67–75.
- [5] Lord Rayleigh, F. R. S., On the Stability, or Instability, of certain Fluid Motions III, *Proc. London Math. Soc.* **1895**, *s1-27(1)*, 5–12.
- [6] C. Weber, Zum Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles, *Z. Angew. Math. Mech.* **1931**, *11(2)*, 136–154.
- [7] W. V. Ohnesorge, Die Bildung von Tropfen an Düsen und die Auflösung flüssiger Strahlen, *Z. Angew. Math. Mech.* **1936**, *16(6)*, 355–358.
- [8] J. Eggers, Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows, *Reviews of Modern Physics* **1997**, *69(3)*, 865–929.
- [9] S. P. Lin and D. J. Kang, Atomization of a liquid jet, *Phys. Fluids* **1987**, *30(7)*, 2000–2006.
- [10] S. P. Lin and R. D. Reitz, Drop and spray formation from a liquid jet, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **1998**, *30*, 85–105.

- [11] E. L. Knuth and U. Henne, Average size and size distribution of large droplets produced in a free-jet expansion of a liquid, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*(5), 2664–2668.
- [12] M. Türk, Influence of thermodynamic behaviour and solute properties on homogeneous nucleation in supercritical solutions, *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *18*, 169–184.
- [13] M. Türk, B. Helfgen, P. Hils, R. Lietzow, and K. Schaber, Micronization of Pharmaceutical Substances by Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS): Experiments and Modeling, *Part. Part. Syst. Character.* **2002**, *19*(5), 327–335.
- [14] M. Türk, P. Hils, R. Lietzow und K. Schaber, Herstellung und Funktionalisierung von nanoskaligen organischen Wirkstoffen mit überkritischen Fluiden, *Chemie Ingenieur Technik* **2003**, *75*(8), 1076.
- [15] M. Türk, Untersuchungen zum Coating von submikronen Partikeln mit dem CORESS-Verfahren, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, *76*(6), 835–838.
- [16] D. Hermsdorf, A. Bonnamy, M. A. Suhm, and R. Signorell, Infrared spectra of phenanthrene particles generated by pulsed rapid expansion of CO₂ solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4652–4657.
- [17] A. Bonnamy, D. Hermsdorf, R. Ueberschaer, and R. Signorell, Characterization of the rapid expansion of supercritical solutions by Fourier transform infrared spectroscopy *in situ*, *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*(5), 053904 – 053904–8.
- [18] D. Hermsdorf, S. Jauer, and R. Signorell, Formation and stabilization of ibuprofen nanoparticles by pulsed rapid expansion of supercritical solutions, *Mol. Phys.* **2007**, *105*(8), 951–959.
- [19] A. Chen, S. Wang, Z. Zhao, Y. Li, Y. Liu, A new method using continuous supercritical fluid rapid expansion techniques to produce polymer or drug particles, *Patent 201110269946.4*, **2011**.

- [20] Z. Fan, W. Fan, L. Zhao, H. Song, and C. Yan, Experimental study on flash atomization of aviation kerosene, *Atomization and Sprays* **2012**, 22(2), 163–183.
- [21] V. P. Modak, H. Pathak, M. Thayer, S. J. Singer, and B. E. Wyslouzil, Experimental evidence for surface freezing in supercooled *n*-alkane nanodroplets, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15(18), 6783–6795.
- [22] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Physik* **1908**, 330(3), 377–445.
- [23] Lord Rayleigh, F. R. S., On the Light from the Sky, its Polarization and Colour, *Phil. Mag.* **1871**, 41(271), 107–120.
- [24] Lord Rayleigh, F. R. S., On the Scattering of Light by small Particles, *Phil. Mag.* **1871**, 41(275), 447–454.
- [25] Lord Rayleigh, F. R. S., On the electromagnetic theory of light, *Phil. Mag.* **1881**, 12(73), 81–101.
- [26] Lord Rayleigh, F. R. S., On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky, *Phil. Mag.* **1899**, 47(287), 375–384.
- [27] D. Hermsdorf, Schnelle Expansion von überkritischen Lösungen zur Herstellung von organischen Nanopartikeln, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2006**.
- [28] M. Gude and A. S. Teja, Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 4. Aliphatic Alkanols, *J. Chem. Eng. Data* **1995**, 40(5), 1025–1036.
- [29] D. R. Lide (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics - 82th Edition*, CRC Press LLC, Boca Raton u.a., **2001**.
- [30] NIST Chemistry Webbook, (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).
- [31] T. Häber, U. Schmitt, and M. A. Suhm, FTIR-spectroscopy of molecular clusters in pulsed supersonic slit-jet expansions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1(24), 5573–5582.

- [32] T. Häber, *Ragout-Jet-FTIR-Spektroskopie — Eine neuartige Methode zur Untersuchung der Dynamik von Oligomeren und nanometergroßen Molekülclustern*, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2000**.
- [33] T. Häber, U. Schmitt, C. Emmeluth, and M. A. Suhm, Ragout-jet FTIR spectroscopy of cluster isomerism and cluster dynamics: from carboxylic acid dimers to N₂O nanoparticles, *Faraday Discuss.* **2001**, *118*, 331–359.
- [34] M. K. Kunzmann, *Infrarot-Spektroskopie an molekular aufgebauten Nanopartikeln*, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2001**.
- [35] D. Zimmermann, Th. Häber, H. Schaal, and M. A. Suhm, Hydrogen bonded rings, chains and lassos: the case of *t*-butyl alcohol clusters, *Mol. Phys.* **2001**, *99*(5), 413–425.
- [36] M. K. Kunzmann, S. Bauerecker, M. A. Suhm, and R. Signorell, Spectroscopic characterization of N₂O aggregates: from clusters to the particle state, *Spectrochim. Acta Part A* **2003**, *59*, 2855–2865.
- [37] T. Häber, R. Kevorkiants, W. Thiel, and M. A. Suhm, The performance of the semi-empirical AM1 method on small and nanometre-sized N₂O clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4939–4949.
- [38] M. Ashraf-Khorassani, L. T. Taylor, and P. Zimmerman, Nitrous Oxide versus Carbon Dioxide for Supercritical Fluid Extraction and Chromatography of Amines, *Anal. Chem.* **1990**, *62*(11), 1177–1180.
- [39] T. A. Betts, J. Zagrobelny, and F. V. Bright, Spectroscopic Determination of Solute-Fluid Cluster Size in Supercritical N₂O, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*(21), 8163–8171.
- [40] V. Vandana and A. S. Teja, The solubility of paclitaxel in supercritical CO₂ and N₂O, *Fluid Phase Equilibria* **1997**, *135*, 83–87.

- [41] S. Poh, R. Hernandez, M. Inagaki, and P. G. Jessop, Oxidation of Phosphines by Supercritical Nitrous Oxide, *Org. Lett.* **1999**, 1(4), 583–585.
- [42] J. A. R. Renuncio, A. Cabañas, and C. Pando, Calorimetry in the near-critical and supercritical regions. Nitrous oxide + hydrocarbon mixtures, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71(7), 1197–1205.
- [43] S. Wang and F. Kienzle, The Syntheses of Pharmaceutical Intermediates in Supercritical Fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39(12), 4487–4490.
- [44] S. Spilimbergo and L. Ciola, Supercritical CO₂ and N₂O pasteurisation of peach and kiwi juice, *International Journal of Food Science & Technology* **2010**, 45(8), 1619–1625.
- [45] A. V. Iogansen and M. Sh. Rozenberg, Hydroxyl and deuteroxyl group IR bands. Hydrogen bonds and structural features of *tert*-butanol crystals at 15–350 K, *J. Struct. Chem.* **1989**, 30(1), 76–83.
- [46] P. A. McGregor, D. R. Allan, S. Parsons, and S. J. Clark, Hexamer formation in tertiary butyl alcohol (2-methyl-2-propanol, C₄H₁₀O), *Acta Cryst.* **2006**, 599–605.
- [47] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley–Interscience Publications, New York u.a., **1983**.
- [48] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover Publications, Inc., New York, **1981**.
- [49] S. Chandrasekhar, *Radiative Transfer*, Oxford, Oxford Univ. Press, **1950**.
- [50] E. Mariotte, *Traité du Mouvement des Eaux et Des Autres Corps Fluides*, Paris, **1686**.
- [51] P. S. de Laplace, *Mechanique Celeste Supplement au X Livre*, Paris, Courier, **1805**.

- [52] T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1805**, 95, 65–87.
- [53] J. A. F. Plateau, *Statique Expérimentale et Théorique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moléculaires vol 2*, Paris, Gauthier Villars, **1873**.
- [54] M. Rothenwöhler, Einfluss thermodynamisch metastabiler Zustände auf den Zerfall und das Mischverhalten von Flüssigkeitsstrahlen, Dissertation, Technischen Universität München, **2004**.
- [55] C. C. Miesse, Correlation of Experimental Data on the Disintegration of Liquid Jets, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **1955**, 47(9), 1690–1701.
- [56] R. S. Brodkey, *The Phenomena of Fluid Motions*, Addison-Wesley Publishing Company, **1975**.
- [57] J. Gliński, G. Chavepeyer, and J. Platten, Surface properties of diluted aqueous solutions of tertbutyl alcohol, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102(5), 2113–2117.
- [58] A. P. Frōba, L. P. Pellegrino, and A. Leipertz, Viscosity and Surface Tension of Saturated *n*-Pentane, *Int. J. Thermophys.* **2004**, 25(5), 1323–1337.
- [59] J. R. Simões-Moreira, M. M. Vieira, and E. Angelo, Highly Expanded Flashing Liquid Jets, *Journal of Thermophysics and heat transfer* **2002**, 16(3), 415–424.
- [60] R. D. Reitz and F. V. Bracco, Mechanism of atomization of a liquid jet, *Phys. Fluids* **1982**, 25(10), 1730–1742.
- [61] R. E. Grisenti and J. P. Toennies, Cryogenic microjet source for orthotropic beams of ultralarge superfluid helium droplets, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90(23), 234501.
- [62] R. Brown and J. L. York, Sprays Formed by Flashing Liquid Jets, *AIChE Journal* **1962**, 8(2), 149–153.

- [63] W. Lu, J. Huang, Phase and size control of nanometer-size materials synthesized in supersonic jet expansions, *Materials Science and Engineering* **1995**, *204*, 205–210.
- [64] E. Parra, S. J. McNaught, and H. M. Milchberg, Characterization of a cryogenic, high-pressure gas jet operated in the droplet regime, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*(2), 468–475.
- [65] Th. Kurschat, H. Chaves, and G. E. A. Meier, Complete adiabatic evaporation of highly superheated liquid jets, *J. Fluid Mech.* **1992**, *236*, 43–59.
- [66] M. Helfert, Korrespondenz mit der Firma HORST GMBH, **2012**.
- [67] B. Möller, Korrespondenz mit der Firma DIECKERS GMBH & CO. KG, **2012**.
- [68] N. Borho, Chirale Erkennung in Molekülclustern: Maßgeschneiderte Aggregation von α -Hydroxyestern, Dissertation, Georg–August–Universität Göttingen, **2004**.
- [69] C. Emmeluth, Donor-/Akzeptorisomerie in wasserstoffbrückengebundenen Dimeren, Dissertation, Georg–August–Universität Göttingen, **2004**.
- [70] T. Scharge, Schwache Bindungen mit starker Wirkung: Konformation und Aggregation von halogenierten Alkoholen, Dissertation, Georg–August–Universität Göttingen, **2007**.
- [71] M. Albrecht, Biologisch relevante Wasserstoffbrückensysteme im Überschallstrahl: Steuerung der Aggregation durch Substitution, Dissertation, Georg–August–Universität Göttingen, **2009**.
- [72] S. Hesse, Schwache Wechselwirkungen zwischen organischen Molekülen: Strukturelle Vielfalt und ihre schwingungsspektroskopischen Auswirkungen, Dissertation, Georg–August–Universität Göttingen, **2009**.

- [73] J. J. Lee, Adaptive Aggregation über starke Wasserstoffbrücken in der Gasphase, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2012**.
- [74] E. K. Plyler, and E. F. Barker, The infrared spectrum and the molecular configuration Of N_2O , *Phys. Rev.* **1931**, *38*, 1827–1836.
- [75] E. F. Barker, Constants of the N_2O molecule, *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 369–370.
- [76] K. B. Rhodes and E. E. Bell, The ν_3 -Fundamental of Nitrous Oxide **1949**, *76*, 1273.
- [77] D. A. Dows, Infrared Spectrum of Solid Nitrous Oxide, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*(4), 745–747.
- [78] S. A. Clough, D. E. McCarthy, and J. N. Howard, $4\nu_2$ Band of Nitrous Oxide, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1359–1360.
- [79] J. Plíva, Infrared Spectra of Isotopic Nitrous Oxides, *J. Mol. Spec.* **1961**, *12*, 360–386.
- [80] J. L. Griggs, Jr. and K. N. Rao, ν_3 Band of $^{15}N_2^{18}O$, *J. Mol. Spec.* **1965**, *18*, 212–221.
- [81] J. L. Griggs, Jr., K. N. Rao, L. H. Jones, and R. M. Potter, Vibration Rotation Bands of $^{15}N_2^{18}O$: Determination of Precise Values of Internuclear Distances, *J. Mol. Spec.* **1968**, *25*, 34–61.
- [82] I. Suzuki, General Anharmonic Force Constants of Nitrous Oxide, *J. Mol. Spec.* **1969**, *32*, 54–73.
- [83] P. Varanasi and F. K. Ko, Intensity and transmission measurements in the ν_3 -fundamental of N_2O at low temperatures, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1977**, *18*, 465–470.
- [84] T. E. Gough, R. E. Miller, and G. Scoles, Photo-induced vibrational predissociation of the van der Waals molecule $(N_2O)_2$, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*(4), 1588–1590.

- [85] R. H. Kagann, Infrared Absorption Intensities for N₂O, *J. Mol. Spec.* **1982**, *95*, 297–305.
- [86] M. Gauthier, Spectra and structure of nitrous oxide dimers and clusters, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*(9), 5439–5449.
- [87] A. R. W. McKellar, Infrared spectra of helium clusters seeded with nitrous oxide, ⁴He_N-N₂O, with *N* = 1–80, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 044315.
- [88] M. Bryant, S. W. Reeve, and W. A. Burns, Observation and Analysis of N₂O Rotation-Vibration Spectra, *Journal of Chemical Education* **2008**, *85*(1), 121–124.
- [89] Y. Inokuchi, R. Matsushima, Y. Kobayashi, and T. Ebata, Ion core structure in (N₂O)_n⁺ (*n* = 2–8) studied by infrared photodissociation spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 044325.
- [90] R. Matsushima, T. Ebata, and Y. Inokuchi, Formation of Semi-Covalent Bond in [(N₂O)_nH₂O]⁺ (*n* = 2–7) Cluster Ions Studied by IR Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*(42), 11037–11042.
- [91] J. P. Kuenen, On the condensation and the critical phenomena of mixtures of ethane and nitrous oxide, *Phil. Mag.* **1895**, *40*(243), 173–194.
- [92] D. Cook, The vapour pressure and orthobaric density of nitrous oxide, *Trans. Faraday Soc.* **1953**, *49*(7), 716–723.
- [93] W. R. Parrish and W. G. Steward, Vapor-Liquid Equilibria Data for Helium-Carbon Monoxide and Helium-Nitrous Oxide Systems, *J. Chem. Eng. Data* **1975**, *20*(4), 412–416.
- [94] K. Ohgaki, S. Umezono, and T. Katayama, Pressure-Density-Temperature (*p* – *ρ* – *T*) Relations of CHF₃, N₂O, and C₃H₆ in the Critical Region, *J. Supercrit. Fluids* **1990**, *3*(2), 78–84.
- [95] G. Di Nicola, G. Giuliani, R. Ricci, and R. Stryjek, *PVT* Properties of Dinitrogen Monoxide, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*(5), 1465–1468.

- [96] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc. , New York, **1945**.
- [97] B. A. Andreev, A. V. Burenin, E. N. Karyakin, A. F. Krupnov, and S. M. Shapin, Submillimeter wave spectrum and molecular constants of nitrous oxide, *J. Mol. Spec.* **1976**, 62(2), 125–148.
- [98] D. Ambrose and R. Townsend, Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. IX. The critical properties and vapor pressures, above five atmospheres, of six aliphatic alcohols, *J. Chem. Soc.* **1963**, (21), 3614–3625.
- [99] I. Brown, W. Fock, and F. Smith, The thermodynamic properties of solutions of normal and branched alcohols in benzene and *n*-hexane, *J. Chem. Thermodynamics* **1969**, 1(3), 273–291.
- [100] E. T. Beynon, Jr. and J. J. McKetta, The thermodynamic properties of 2-Methyl-2-propanol, *J. Phys. Chem.* **1963**, 67(12), 2761–2765.
- [101] D. P. Biddiscombe, R. R. Collerson, R. Handley, E. F. G. Herington, J. F. Martin, and C. H. S. Sprake, Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part VIII. Purification and vapor pressures of the propyl and butyl alcohols, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1954–1957.
- [102] R. Steininger, J. H. Bilgram, V. Gramlich, and W. Petter, Crystal growth, crystal optics, and crystal structure of the phase IV of tertiary-butyl-alcohol, *Z. Kristallogr.* **1989**, 187, 1–13.
- [103] J.-M. Neu, Étude dilatométrique d'un changement de phase du premier ordre dans l'alcool butylique tertiaire solide, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **1968**, 267(17), 1025–1028.
- [104] E. Ściesińska and J. Ściesiński, Far infrared study of solid tert-butanol, *Acta Phys. Pol. A* **1980**, A58, 361–368.
- [105] L. Deffet, Piezometric researches. I. The effect of high pressures on the freezing temperature and the transformation temperature of or-

- ganic compounds, *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* **1935**, *44*, 41–80.
- [106] J-M. Andanson, J-C. Soetens, T. Tassaing, and M. Besnard, Hydrogen bonding in supercritical *tert*-butanol assessed by vibrational spectroscopies and molecular-dynamics simulations, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 174512.
- [107] F. L. Oetting, The heat capacity and entropy of 2-methyl-2-propanol from 15 to 330°K, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2757–2761.
- [108] M. Nedić, Adaptive Aggregation and Chirality Recognition of Neuroactive Substances and their Building Blocks: A Vibrational Spectroscopic and Microscopic Study, Dissertation, Georg–August–Universität Göttingen, **2012**.
- [109] U. Liddel and E. D. Becker, Infra-red spectroscopic studies of hydrogen bonding in methanol, ethanol, and *t*-butanol, *Spectrochim. Acta* **1957**, *10*, 70–84.
- [110] I. Majerz and I. Natkaniec, Vibrations of the OHO hydrogen bond in *t*-butanol, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *465*, 86–91.
- [111] R. Wugt Larsen and M. A. Suhm, The benefits of alternation and alkylation: large amplitude hydrogen bond librational modes of alcohol trimers and tetramers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*(29), 8152–8157.
- [112] F. Perzl and H. Moser, Absolute Intensities of Raman Lines of Gaseous, Liquid, and Solid *t*-Butanol, *J. Mol. Spec.* **1968**, *26*, 237–240.
- [113] J. Korppi-Tommola, *Tert*-butyl alcohol — matrix i.r. spectra and vibrational assignment, *Spectrochim. Acta Part A* **1978**, *34*(11), 1077–1085.
- [114] C. Adamo, M. Cossi, N. Rega, and V. Barone, *New Computational Strategies for the Quantum Mechanical Study of Biological Systems*

- in Condensed Phases*, Elsevier Science B.V., New York, Bd. 9, Kap. 12, **2001**, S. 467–538.
- [115] V. Barone, Characterization of the potential energy surface of the HO₂ molecular system by a density functional approach, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10666–10676.
- [116] C. Minichino and V. Barone, From concepts to algorithms for the characterization of reaction mechanisms. H₂CS as a case study, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 3717–3741.
- [117] V. Barone and C. Minichino, From concepts to algorithms for the treatment of large-amplitude internal motions and unimolecular reactions, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, *330*, 365–376.
- [118] V. Barone, M. Cossi, N. Rega, and G. Scalmani, Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669–681.
- [119] F. Dubnikova and A. Lifshitz, Formation of van der Waals complexes in concerted unimolecular elimination processes, *ISRN Physical Chemistry* **2012**, *2012*, 431367.
- [120] J. A. Barnard, The pyrolysis of *tert.*-Butanol, *Trans. Faraday Soc.* **1959**, *55*, 947–951.
- [121] D. Lewis, M. Keil, and M. Sarr, Gas Phase Thermal Decomposition of *tert.*-Butyl Alcohol, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*(14), 4398–4004.
- [122] T. K. Choudhury, M. C. Lin, C.-Y. Lin, and W. A. Sanders, Thermal Decomposition of *t*-Butyl Alcohol in Shock Waves, *Combust. Sci. Tech.* **1990**, *71*(4–6), 219–232.
- [123] N. Borho, M. A. Suhm, K. Le Barbu-Debus, and A. Zehnacker, Intra- vs. Intermolecular Hydrogen Bonding: Dimers of alpha-Hydroxyesters with Methanol, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*(38), 4449–4460.

- [124] F. Kollipost, Spektroskopische Untersuchungen zur Schwerflüchtigkeit von Lactonen und cyclischen Carbonaten, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2009**.
- [125] S. Grimme, Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [126] S. Grimme, *Density functional theory with London dispersion corrections*, Wiley: Hoboken, New Jersey, **2010**, S. 211–228.
- [127] L. Goerigk and S. Grimme, Assessment of TD-DFT methods and of various spin scaled CIS(D) and CC2 versions for the treatment of low-lying valence excitations of large organic dyes, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*(18), 184103.
- [128] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*(15), 154104.
- [129] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*(7), 1456–1465.
- [130] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*(6), 3098–3100.
- [131] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*(2), 785–789.
- [132] I. Majerz and I. Natkaniec, Experimental and theoretical IR, R, and INS spectra of 2,2,4,4-tetramethyl-3-t-butyl-pentane-3-ol, *J. Mol. Struct.* **2006**, *788*(1–3), 93–101.
- [133] T. R. Das, C. O. Reed, Jr., and P. T. Eubank, PVT Surface and Thermodynamic Properties of *n*-Pentane, *J. Chem. Eng. Data* **1977**, *22*(1), 3–9.

- [134] TURBOMOLE V6.4 2012, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [135] A. Salam and S. M. Deleuze, High-level theoretical study of the conformational equilibrium of *n*-pentane, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*(4), 1296–1302.
- [136] S. Knippenberg, Y. R. Huang, B. Hajgató, J.-P. François, J. K. Deng, and M. S. Deleuze, Probing molecular conformations in momentum space: The case of *n*-pentane, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 174306.
- [137] R. M. Balabin, Enthalpy Difference between Conformations of Normal Alkanes: Raman Spectroscopy Study of *n*-Pentane and *n*-Butane, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*(6), 1012–1019.
- [138] D. Gruzman, A. Karton, and J. M. L. Martin, Performance of Ab Initio and Density Functional Methods for Conformational Equilibria of C_nH_{2n+2} Alkane Isomers ($n=4-8$), *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*(43), 11974–11983.
- [139] T. N. Wassermann, Umgebungseinflüsse auf die C–C- und C–O-Torsionsdynamik in Molekülen und Molekülaggagaten: Schwingungsspektroskopie bei tiefen Temperaturen, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2009**.
- [140] J. M. L. Martin, What Can We Learn about Dispersion from the Conformer Surface of *n*-Pentane?, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 3118–3132.
- [141] J. B. Klauda, B. R. Brooks, A. D. MacKerell, Jr., R. M. Venable, and R. W. Pastor, An ab Initio Study on the Torsional Surface of Alkanes and Its Effect on Molecular Simulations of Alkanes and a DPPC Bilayer, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*(11), 5300–5311.

- [142] J. M. L. Martin and G. de Oliveira, Towards standard methods for benchmark quality ab initio thermochemistry — W1 and W2 theory, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*(5), 1843–1856.
- [143] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [144] A. J. LaPlante, H. D. Stidham, G. A. Guirgis, and H. W. Dukes, Vibrational spectra, ab initio calculations, and assignments of the fundamentals of the C_{2v} conformer of *n*-pentane, *J. Mol. Spec.* **2012**, *1023*, 170–175.
- [145] R. G. Snyder, Vibrational Study of the Chain Conformation of the Liquid *n*-Paraffins and Molten Polyethylene, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*(4), 1316–1360.
- [146] N. O. B. Lüttschwager, T. N. Wassermann, R. A. Mata, and M. A. Suhm, The Last Globally Stable Extended Alkane, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*(1), 463–466.
- [147] D. A. Cates, H. L. Strauss, and R. G. Snyder, Vibrational Modes of Liquid *n*-Alkanes: Simulated Isotropic Raman Spectra and Band Pro-

- gressions for C_5H_{12} - $C_{20}H_{42}$ and $C_{16}D_{34}$, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*(16), 4482–4488.
- [148] S. Bauerecker, M. Taraschewski, C. Weitkamp, and H. K. Cammen-
ga, Liquid-helium temperature long-path infrared spectroscopy of mo-
lecular clusters and supercooled molecules, *Rev. Sci. Instrum.* **2001**,
72(10), 3946–3955.
- [149] M. K. Kunzmann, R. Signorell, M. Taraschewski, and S. Bauerecker,
The formation of N_2O nanoparticles in a collisional cooling cell bet-
ween 4 and 110 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*(17), 3741–3749.
- [150] G. Kavitha and C. Narayana, Pressure-Induced Structural Transition
in *n*-Pentane: A Raman Study, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*(25), 7003–
7008.
- [151] R. G. Snyder and J. H. Schachtschneider, Vibrational analysis of the
n-paraffins — I Assignments of infrared bands in the spectra of C_3H_8
through *n*- $C_{19}H_{40}$ **1963**, *19*, 85–116.
- [152] H. Mathisen, N. Norman, and B. F. Pedersen, The Crystal Structure of
Lower Paraffins. IV. Refinement of the Crystal Structures of Pentane
and Octane, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 127–135.
- [153] J. W. Tom and P. G. Debenedetti, Particle formation with supercritical
fluids — a review, *J. Aerosol Sci.* **1991**, *22*(5), 555–584.
- [154] G. R. Shaub, J. F. Brennecke, and M. J. McCready, Radial Model for
Particle Formation from the Rapid Expansion of Supercritical Soluti-
ons, *J. Supercrit. Fluids* **1995**, *8*, 318–328.
- [155] C. Domingo, E. Berends, and G. M. van Rosmalen, Precipitation of
ultrafine organic crystals from the rapid expansion of supercritical
solutions over a capillary and a frit nozzle, *J. Supercrit. Fluids* **1997**,
10, 39–55.
- [156] J. Jung and M. Perrut, Particle design using supercritical fluids: Lite-
rature and patent survey, *J. Supercrit. Fluids* **2001**, *20*(3), 179–219.

- [157] R. D. Reitz and F. V. Bracco, Erratum: Mechanism of atomization of a liquid jet, *Phys. Fluids* **1983**, 26(5), 1376.
- [158] U. Teipel, H. Krause, H. Kröber und U. Förter-Barth, Verfahren zur Herstellung feinpartikulärer Explosivstoffe, *Patent 00121747.0*, **2001**.
- [159] J. W. Tom and P. G. Debenedetti, Formation of Bioerodible Polymeric Microspheres and Microparticles by Rapid Expansion of Supercritical Solutions, *Biotechnol. Prog.* **1991**, 7(5), 403–411.
- [160] S.-D. Yeo, G.-B. Lim, P. G. Debenedetti, and H. Bernstein, Formation of Microparticulate Protein Powders Using a Supercritical Fluid Antisolvent, *Biotechnology and Bioengineering* **1993**, 41(3), 341–346.
- [161] J. W. Tom and P. G. Debenedetti, Precipitation of Poly(L-lactic acid) and Composite Poly(L-lactic acid)-Pyrene Particles by Rapid Expansion of Supercritical Solutions, *J. Supercrit. Fluids* **1994**, 7(1), 9–29.
- [162] M. A. Winters, P. G. Debenedetti, J. Carey, H. G. Sparks, S. U. Sane, and T. M. Przybycien, Long-Term and High-Temperature Storage of Supercritically-Processed Microparticulate Protein Powders, *Pharmaceutical Research* **1997**, 14(10), 1370–1378.
- [163] E. Reverchon and G. Della Porta, Supercritical fluids-assisted micronization techniques. Low-impact routes for particle production, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73(8), 1293–1297.
- [164] A. Sarfraz, A. Simo, R. Fenger, W. Christen, K. Rademann, U. Panné, and F. Emmerling, Morphological diversity of caffeine on surfaces. Needles and hexagons, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12(2), 583–588.
- [165] X. Kwauk and P. G. Debenedetti, Mathematical modeling of Aerosol formation by rapid expansion of supercritical solutions in a converging nozzle, *J. Aerosol Sci.* **1993**, 24(5), 445–469.
- [166] M. Weber, L. M. Russell, and P. G. Debenedetti, Mathematical modeling of nucleation and growth of particles formed by the rapid expansion

- sion of a supercritical solution under subsonic conditions, *J. Supercrit. Fluids* **2002**, 23(1), 65–80.
- [167] J. Leiterer, F. Emmerling, U. Panne, W. Christen, and K. Rademann, Tracing Coffee Tabletop Traces, *Langmuir* **2008**, 24(15), 7970–7978.
- [168] L. P. Chin, P. G. LaRose, R. S. Tankin, T. Jackson, J. Stutrud, and G. Switzer, Droplet distributions from the breakup of a cylindrical liquid jet, *Phys. Fluids A* **1991**, 3(8), 1897–1906.
- [169] G. Artana, H. Romat, and G. Touchard, Study of a high-velocity liquid jet stressed by an electric field, *Phys. Fluids* **1998**, 10(11), 2922–2931.
- [170] R. Signorell, Infrared spectroscopy of particulate matter: between molecular clusters and bulk, *Mol. Phys.* **2003**, 101(23–24), 3385–3399.
- [171] A. B. Moussa, H. Ksibi, and M. Baccar, Simulation of particles transport and coagulation during the RESS process, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2008**, 43(2), 253–261.
- [172] H. Chiou, H.-K. Chan, R. K. Prud’homme, and J. A. Raper, Evaluation on the Use of Confined Liquid Impinging Jets for the Synthesis of Nanodrug Particles, *Drug Development and Industrial Pharmacy* **2008**, 34(1), 59–64.
- [173] T. Yamada, N. Sasagawa, and K. Sakai, Accurate determination of volume and evaporation rate of micron-size liquid particle, *J. Appl. Phys.* **2010**, 108(6), 063523.
- [174] W. Christen, K. Rademann, and U. Even, Efficient cooling in supersonic jet expansions of supercritical fluids: CO and CO₂, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125(17), 174307/1.
- [175] W. Christen, T. Krause, and K. Rademann, Precise thermodynamic control of high pressure jet expansions, *Int. J. Mass Spectrosc.* **2007**, 78(7), 073106/1.
- [176] W. Christen and K. Rademann, Cooling and slowing in high-pressure jet expansions, *Phys. Rev. A* **2008**, 77(1 Pt. A), 012702/1.

- [177] W. Christen and K. Rademann, Probing free jet expansions of supercritical fluids, *Physica Scripta* **2009**, 80(4), 048127/1.
- [178] W. Christen, K. Rademann, and U. Even, Supersonic Beams at High Particle Densities: Model Description beyond the Ideal Gas Approximation, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114(42), 11189–11201.
- [179] W. Christen, T. Krause, B. Kobin, and K. Rademann, Precision Velocity Measurements of Pulsed Supersonic Jets, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115(25), 6997–7004.
- [180] W. Christen and K. Rademann, Quantitative study of ^4He real gas effects using supersonic beams, *Z. Phys. Chem.* **2011**, 225(5), 517–524.
- [181] N. V. Sastry and M. K. Valand, Densities, Viscosities, and Relative Permittivities for Pentane + 1-Alcohols (C_1 to C_{12}) at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* **1998**, 43(2), 152–157.
- [182] E. D. Totchasov and G. A. Al'per, The Influence of Intermolecular Interactions in *n*-Pentane–Alkane-1-ol Systems on Their Physicochemical Properties, *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 82(1), 71–74.