

# Anhang A

## A.1 Das zeitabhängige photoakustische Signal

Nach Gleichung (4) in [76] gilt für das zeit- und temperaturabhängige Spannungssignal:

$$V(t, T) = kE_{abs} \sum_i \left( \Phi_i \frac{\beta(T)}{C_{p\rho}} + \frac{m_i}{h\nu} \right) M(t) * q_i(t) \quad (\text{A.1})$$

$\Phi_i$ : Teil der absorbierten molaren Lichtenergie, der im i-ten Prozess in Wärme umgesetzt wird.

$m_i$ : nicht-thermische Volumenänderung

$M(t)$ : Instrumentelle Antwort (hängt mit  $T(t)$  zusammen).

$q_i(t)$ : Impulsantwortfunktion

Die übrigen Größen in Gleichung A.1 sind wie in Kapitel 3 definiert. Der Vergleich von Gleichung A.1 mit Gleichung 3.6

$$S = kE_{abs} \left( \alpha \frac{\beta}{C_{p\rho}} + \frac{\varphi_c \Delta V_c}{h\nu} \right)$$

zeigt bereits, daß gelten muß  $\sum_i \Phi_i = \alpha$ . Die zeitunabhängigen Terme in Gleichung A.1 sind maßgebend für die Signalamplitude. Das zeitabhängige Faltungsprodukt bestimmt den zeitlichen Signalverlauf der Transienten.  $\sum_i \Phi_i = \alpha$  ergibt sich allein aus der Definition von  $\Phi_i$ , wenn  $\alpha$  als der Teil der Energie angesehen wird, der im Beobachtungsfenster in Wärme umgesetzt wird. Die Impulsantwortfunktion  $q_i(t)$  kann a priori nicht bestimmt werden. Man muß sie dem erwarteten theoretischen Modell anpassen. Üblicherweise geht man von einem konkurrierenden oder sequentiellen exponentiellen Abklingverhalten aus, das durch Gleichung

A.2 charakterisiert ist [76].

$$q_i(t) = \frac{1}{\tau_i} \exp -\frac{t}{\tau_i} \quad (\text{A.2})$$

Für eine Referenzsubstanz ist  $q_i(t)$  eine  $\delta$ -Funktion, so daß gilt:

$$R(t, T) = kE_{abs} \frac{\beta(T)}{C_p \varrho} M(t) = T(t) \quad (\text{A.3})$$

Werden nicht-thermische Volumenänderungen vernachlässigt, gilt für eine Untersuchungssubstanz

$$S(t, T) = kE_{abs} \sum_i \Phi_i \frac{\beta(T)}{C_p \varrho} M(t) * q_i(t) \quad (\text{A.4})$$

Mit der Definition

$$h(t) = \sum_i \Phi_i q_i(t) \quad (\text{A.5})$$

folgt aus Gleichung A.3 und Gleichung A.4

$$S(t) = R(t) * h(t)$$

was der Gleichung 3.11 entspricht.

An dem Beispiel eines sequentiellen 2-stufigen Wärmeprozesses sollen die obigen Gleichungen veranschaulicht werden:



**1. Schritt:**  $A^* \longrightarrow B$

$$\Delta H_1 = \left( \frac{dQ}{d\lambda} \right)_{1,p,T} \quad (\text{A.7})$$

Q: Wärme [J/mol]

$\lambda$ : Reaktionslaufzahl

$$\left( \frac{dQ}{dt} \right)_1 = \Delta H_1 \left( \frac{d\lambda}{dt} \right)_1 \quad (\text{A.8})$$

$dQ/dt$ : Wärmeproduktionsrate

$d\lambda/dt$ : Reaktionsgeschwindigkeit

$$\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_1 = -\frac{dn_{A^*}}{dt} \quad (\text{A.9})$$

$n_{A^*}$ : Molzahl von  $A^*$

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_1 = -\Delta H_1 \frac{dn_{A^*}}{dt} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{dn_{A^*}}{dt} = -k_1 n_{A^*} \quad (\text{A.11})$$

$$n_{A^*} = n_{A^*}^0 e^{-k_1 t} \quad (\text{A.12})$$

$n_{A^*}^0$ : Molzahl von  $A^*$  zur Zeit  $t=0$

$$\Rightarrow \left(\frac{dQ}{dt}\right)_1 = \Delta H_1 k_1 n_{A^*} = \Delta H_1 n_{A^*}^0 k_1 e^{-k_1 t} \quad (\text{A.13})$$

Mit  $k_1 = \frac{1}{\tau_1}$  folgt

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_1 = \Delta H_1 n_{A^*}^0 \frac{1}{\tau_1} e^{-\frac{t}{\tau_1}} = \Delta H_1 n_{A^*}^0 q_1(t) \quad (\text{A.14})$$

## 2. Schritt: $B \rightarrow C$

Für die Wärmeproduktionsrate im 2. Schritt darf nur die Zerfallsrate von B berücksichtigt werden, nicht aber die Bildungsrate aus dem 1. Schritt. Der Wärmeeffekt für die Bildung von B ist bereits durch Gleichung A.14 erfaßt. Analog zu Gleichung A.10 gilt:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_2 = -\Delta H_2 \left(\frac{dn_B}{dt}\right)_{\text{Zerf.}} \quad (\text{A.15})$$

$$\left(\frac{dn_B}{dt}\right)_{\text{Zerf.}} = -k_2 n_B \quad (\text{A.16})$$

Die Lösung der Differentialgleichung für die Bildungsgeschwindigkeit von B,

$$\frac{dn_B}{dt} = k_1 n_{A^*} - k_2 n_B \quad (\text{A.17})$$

mit der Anfangsbedingung  $n_B(t=0) = 0$  lautet:

$$n_B(t) = \frac{k_1 n_{A^*}^0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (\text{A.18})$$

$$\implies \left(\frac{dQ}{dt}\right)_2 = \Delta H_2 k_2 n_B = \Delta H_2 k_2 \frac{k_1 n_{A^*}^0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (\text{A.19})$$

Die gesamte Wärmeproduktionsrate aus dem ersten und zweiten Schritt ist:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right) = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_1 + \left(\frac{dQ}{dt}\right)_2 = \Delta H_1 n_{A^*}^0 k_1 e^{-k_1 t} + \Delta H_2 k_2 \frac{k_1 n_{A^*}^0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (\text{A.20})$$

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right) = \left(\Delta H_1 n_{A^*}^0 + \Delta H_2 \frac{k_2 n_{A^*}^0}{k_2 - k_1}\right) k_1 e^{-k_1 t} - \Delta H_2 \frac{k_1 n_{A^*}^0}{k_2 - k_1} k_2 e^{-k_2 t} \quad (\text{A.21})$$

Mit  $k_i = \frac{1}{\tau_i}$  folgt

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right) = \left(\Delta H_1 n_{A^*}^0 + \Delta H_2 \frac{\tau_1 n_{A^*}^0}{\tau_1 - \tau_2}\right) \frac{1}{\tau_1} e^{-\frac{t}{\tau_1}} - \Delta H_2 \frac{\tau_2 n_{A^*}^0}{\tau_1 - \tau_2} \frac{1}{\tau_2} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (\text{A.22})$$

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right) = \left(\Delta H_1 n_{A^*}^0 + \Delta H_2 \frac{\tau_1 n_{A^*}^0}{\tau_1 - \tau_2}\right) q_1(t) + \Delta H_2 \frac{\tau_2 n_{A^*}^0}{\tau_2 - \tau_1} q_2(t) \quad (\text{A.23})$$

$n_{A^*}^0$  wird aus der Anzahl absorbiertener Photonen ermittelt:

$$n_{A^*}^0 = \frac{E_{\text{abs}}}{N_A h \nu} \quad (\text{A.24})$$

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right) = E_{\text{abs}} \left( \left( \frac{\Delta H_1}{N_A h \nu} + \frac{\Delta H_2}{N_A h \nu} \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2} \right) q_1(t) + \frac{\Delta H_2}{N_A h \nu} \frac{\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} q_2(t) \right) \quad (\text{A.25})$$

Die Parameter  $\Phi_i$  wurden definiert als der Teil der Photonenenergie, der im i-ten Prozeß in Wärme umgesetzt wird:

$$\Phi_i = \frac{\Delta H_i}{N_A h \nu} \quad (\text{A.26})$$

Damit gilt

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right) = E_{\text{abs}} \left( \left( \Phi_1 + \Phi_2 \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2} \right) q_1(t) + \Phi_2 \frac{\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} q_2(t) \right). \quad (\text{A.27})$$

Mit

$$\Phi_1^i = \Phi_1 + \Phi_2 \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2} \quad (\text{A.28})$$

$$\Phi_2^i = \Phi_2 \frac{\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} \quad (\text{A.29})$$

ergibt sich

$$\left( \frac{dQ}{dt} \right) = E_{abs} (\Phi_1^i q_1(t) + \Phi_2^i q_2(t)) \propto V(t). \quad (\text{A.30})$$

Gleichung A.30 hat trotz der vorausgesetzten sequentiellen Reaktionen dieselbe Form, die man für parallele Reaktionen von  $A^*$  erhält. Allerdings haben die  $\Phi_i^i$  eine andere Bedeutung als bei parallelen Reaktionen, wo sie identisch mit den  $\Phi_i$  sind. Es gilt offensichtlich

$$\sum \Phi_i^i = \sum \Phi_i \quad (\text{A.31})$$

Auch wenn die Summe der scheinbaren Wärmeamplituden gleich Eins ist, wird alle absorbierte Lichtenergie in Wärme umgesetzt. Für den Fall  $\tau_2 \gg \tau_1$  gilt  $\Phi_i^i = \Phi_i$ . Wenn sich die Zeitkonstanten gut unterscheiden, sind die scheinbaren Wärmeamplituden mit den tatsächlichen Wärmeamplituden identisch. Bei den Ergebnissen der 20 nm Partikel konnte die erste Zeitkonstante nicht aufgelöst werden; sie wurde zu  $\tau_1 = 1$  ns angenommen. Für  $\tau_2$  wurden typischerweise  $\tau_2 \approx 500$  ns ermittelt, so daß in sehr guter Näherung gilt  $\Phi_i^i = \Phi_i$ . Das Schallanalysenprogramm liefert in jedem Fall die zutreffenden Werte der mittleren Lebensdauer der Zustände unabhängig davon, ob ein sequentieller oder ein paralleler Reaktionsweg vom System beschritten wird. Wird ein sequentieller Reaktionsweg fälschlicherweise durch ein paralleles Modell analysiert, können die tatsächlichen Wärmeamplituden aus den Gleichungen A.28 und A.29 berechnet werden. Wird ein sequentieller Reaktionsweg durch ein sequentielles Modell analysiert, werden von dem Schallanalysenprogramm die tatsächlichen Wärmeamplituden  $\Phi_i$  berechnet. An dem behandelten Beispiel erkennt man, daß LIOAC kinetische ( $\tau_i$ ) und kalorimetrische Informationen ( $\Delta H_1$  aus  $\Phi_1$  und  $\Delta H_2$  aus  $\Phi_2$  - Gleichung A.26) liefert.

## A.2 Wärmetransport in TiO<sub>2</sub>-Kolloiden

Im Kapitel 2 wurde vorausgesetzt, daß die in einem Titandioxidkolloid entstehende Wärme sehr schnell an das Lösungsmittel abgegeben wird. Dies ist eine Voraussetzung dafür, daß die kolloidalen Systeme mit einer externen Referenzsubstanz verglichen werden können. Nachfolgend wird deshalb die Wärmetransportzeit  $\tau_w$  aus dem Temperaturleitwert  $\xi$  nach einer Einstein-Smoluchowski-Beziehung abgeschätzt:

$$\tau_w \approx \frac{r^2}{2\xi} \quad (\text{A.32})$$

Nach [89] ist

$$\xi(\text{SiO}_2) = 0,009 \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \quad \text{bei 300K}$$

$$\xi(\text{ZrO}_2) = 0,0065 \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \quad \text{bei 300K}$$

Mit  $\xi = 0,006 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  als angenommenen Wert für TiO<sub>2</sub> ergibt sich für

$$r = 1 \text{ nm} : \quad \tau_w \approx 10^{-12} \text{ s}$$

$$r = 10 \text{ nm} : \quad \tau_w \approx 10^{-10} \text{ s}$$

Diese Zeiten sind ausreichend kurz, so daß keine Probleme beim Vergleich TiO<sub>2</sub>-Probe vs. LIOAC-Standard zu erwarten sind. Außerdem dürften die Elektron-Loch-Paar-Rekombination und der Ladungsdurchtritt Oberflächenprozesse sein, so daß die entstehende Wärme sofort auf das Lösungsmittel übergeht. Eine Ausdehnung der Partikel wird daher auch keinen Beitrag zum LIOAC-Signal leisten.

## A.3 Reaktionen zwischen Teilchen

In Kapitel 6.4.1 wurde gefolgert, daß sich kein Wasserstoffperoxid bildet, da pro Teilchen lediglich ein Radikalpaar entsteht. Denkbar wäre aber auch, daß sich Radikale von verschiedenen Partikeln finden. Deshalb werden die Zeiten für diffusionskontrollierte Reaktionen zwischen kugelförmigen TiO<sub>2</sub>-Teilchen im folgenden abgeschätzt. Für die Geschwindigkeitskonstante diffusionskontrollierter Reaktionen gilt [39]:

$$k_{\text{diff}} = 4\pi(D_A + D_B)(r_A + r_B)N_A 10^{-3} \frac{\delta}{e^\delta - 1} \quad [\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$$

$D_A, D_B$ : Diffusionskonstanten der Teilchen A und B

$r_A, r_B$ : Radien der Teilchen A und B

Der Term  $\delta/(e^\delta - 1)$  resultiert aus der Coulomb-Kraft zwischen geladenen Teilchen, wobei gilt:

$$\delta = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT (r_A + r_B)}$$

$z_A, z_B$ : Ladung der Teilchen A und B.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{diff}}$  wird für nicht hydratisierte  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit  $d=2,4$  nm berechnet. Die Stokes-Einstein-Beziehung ergibt bei Raumtemperatur:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = 2,04 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}.$$

Mit  $D = D_A = D_B$ ,  $r = r_A = r_B$  folgt

$$k_{\text{diff}} = 7,3 \cdot 10^9 \frac{\delta}{e^\delta - 1} \quad [\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}].$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{diff}}$  nimmt mit steigender Oberflächenladung der Kolloidpartikel stark ab. Bei einer Einwaage von 1 g/l beträgt die Partikelkonzentration etwa  $50 \mu\text{M}$ . Daraus ergibt sich für  $z_A = z_B = 0$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{\text{diff}} \cdot c^P} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

und für  $z_A = z_B = 5$ , was durchaus realistisch ist

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{\text{diff}} \cdot c^P} \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}.$$

Das heißt, auf der Zeitskala des LIOAC-Experiments dürften Reaktionen zwischen Radikalen, die auf verschiedenen  $\text{TiO}_2$  Partikeln sitzen, langsam sein.

## A.4 Querschnitt der Photoakustischen Zelle

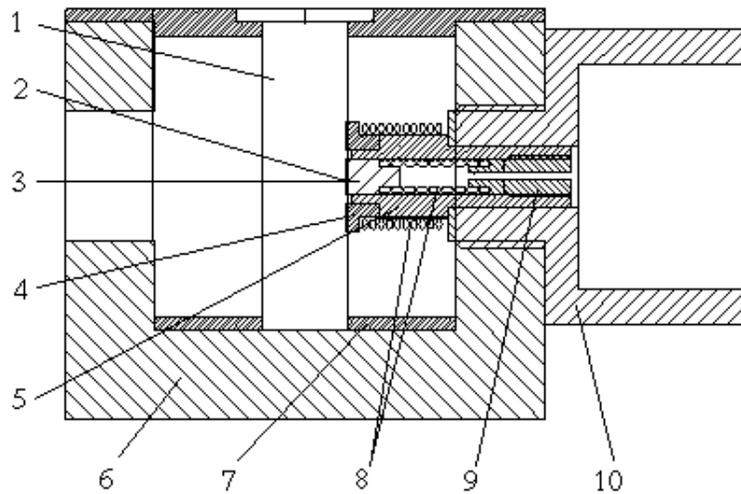


Abbildung A.1: Querschnitt der Photoakustischen Zelle. Legende: 1: Standard Quarzglaszuvette, 2: piezoelektrische Folie aus Polyvinylidendifluorid ( $\text{PVF}_2$ ) mit einer Dicke von  $28 \mu\text{m}$ , 3: Stempel aus Aluminium, 4: Ring aus Aluminium, 5: Hülse aus Kunststoff, 6: Gehäuse aus Aluminium, 7: Halterung aus Kunststoff, 8: Federn, 9: Hohlschraube aus Aluminium, 10: Flansch aus Messing. Erläuterungen: Das Gehäuse (6) ist auf einem Schlitten angebracht und kann horizontal durch eine Mikrometerschraube verschoben werden. Die Außenmaße der Zuvette (1) betragen  $12,5 \times 12,5 \times 46 \text{ mm}^3$ , was als Maßstab für die Zeichnung dienen kann. Die piezoelektrische Folie (2) besteht aus  $\text{PVF}_2$  und ist mit Silberleitkleber auf einem Stempel (3) aufgebracht. Zwischen der Zuvette und der  $\text{PVF}_2$ -Folie ist eine handelsübliche Aluminiumfolie zur Abschirmung angebracht. Zur Verbesserung der akustischen Ankopplung wurde an den Grenzflächen Glas-Aluminiumfolie und Aluminiumfolie-Piezofolie als Bond Thiokol Polysulfid Polymer verwendet. Die piezoelektrische Folie kann mit einer Hohlschraube (9) über eine Feder (8) und den Stempel (3) gegen die Zuvette (1) gedrückt werden. Die Spannungssignale der  $\text{PVF}_2$ -Folie werden über den Stempel (3) und ein Kabel, das durch die Hohlschraube (9) verläuft, an einen Impedanzwandler gegeben, der im Flansch (10) untergebracht ist.

## A.5 Schaltpläne

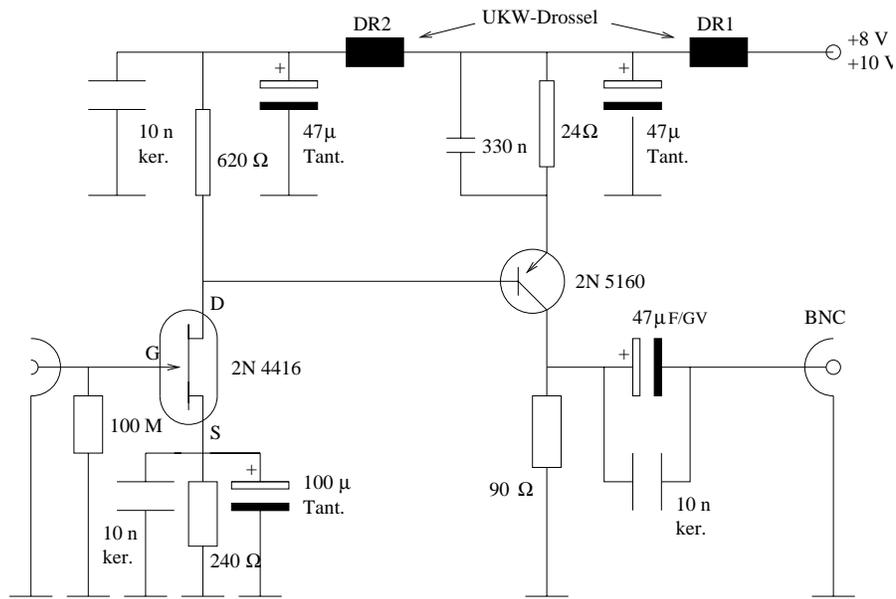


Abbildung A.2: Impedanzwandler für PVF<sub>2</sub> Piezofolie. (Nach Dr. M. Rohr, Prof. Dr. S. Braslavsky, MPI für Strahlenchemie, Stiftstr. 34-36, 45470 Mülheim a.d. Ruhr)

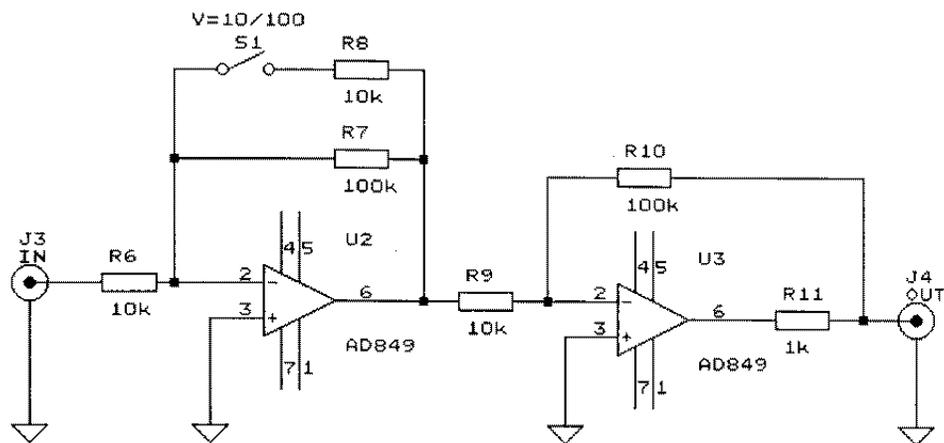


Abbildung A.3: Verstärker für photoakustische Signale. (Nach Dipl. Ing. P. Schwartz, Freie Universität Berlin, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Takustr. 3, 14195 Berlin)

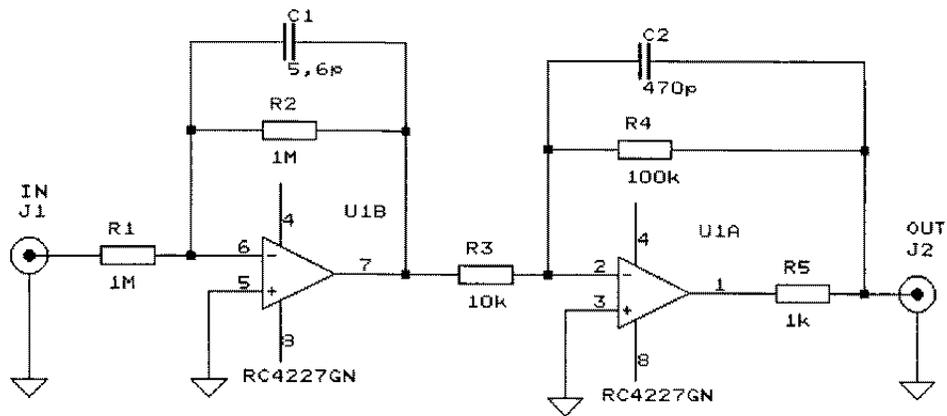


Abbildung A.4: Verstärker für Energiemeter. (Nach Dipl. Ing. P. Schwartze, Freie Universität Berlin, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Takustr. 3, 14195 Berlin)

## A.6 Verwendete Symbole

\* Faltungssymbol

$\alpha$  prompter Wärmeanteil

$\beta$  thermischer Expansionskoeffizient

$\varphi_i$  Quantenausbeute für die Bildung von  $i$

$\Phi_i$  Signalamplitude einer Schallanalyse für den  $i$ -ten Prozeß

$\gamma$  Absorptionskoeffizient

$\lambda$  Wellenlänge

$\tau_i$  Zeitkonstante einer Schallanalyse für den  $i$ -ten Prozeß

$\rho$  Dichte

$A$  optische Dichte

$c$  Lichtgeschwindigkeit, Konzentration

$C_p$  spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

$d$  Laserstrahldurchmesser

$e^-$  Leitungsbandelektron

$e_{tr}^-$  Getrapptes Elektron

$E_a$  absorbierte molare Energie

$E_{abs}$  absorbierte Gesamtenergie

$E_c$  Energie des Leitungsbands

$E_g$  Energie der Bandlücke

$E_i$  Molare Energie des Zustandes (kontextabhängig)

$E_v$  Energie des Valenzbands

$h$  Plancksche Konstante

- $h^+$  Valenzbandloch
- $h(t)$  Wärmefunktion
- $k$  Proportionalitätskonstante, Geschwindigkeitskonstante
- $n$  Molzahl absorbierter Photonen
- $N^P$  Anzahl von Molekülen pro Partikel
- $N^A$  Avogadrozahl
- $N_{abs}$  Anzahl absorbierter Photonen
- $R$  Partikelradius
- $R$  Signalamplitude einer Referenzsubstanz (reference)
- $R(t)$  zeitliches Signal einer Referenzsubstanz (reference)
- $S$  Signalamplitude einer Untersuchungssubstanz (sample)
- $S(t)$  zeitliches Signal einer Untersuchungssubstanz (sample)
- $t$  Zeit
- $V_E$  Volumen der Einheitszelle
- $V_M$  Molvolumen
- $V_M^P$  Partikelmolvolumen
- $\Delta V_{th}$  thermische Volumenänderung
- $\Delta V_{con}$  nicht-thermische Volumenänderung
- $\Delta V_c$  nicht-thermische molare Volumenänderung