

Stochastische Modellierung der Nanopartikelbildung in Mikroemulsionen

von Diplom-Ingenieurin
Lourdes Rodríguez Hernández
aus Berlin

Von der Fakultät II - Fachgruppe Chemie -
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Schoen

Berichter: Prof. Dr. R. Schomäcker

Berichter: Prof. Dr. M.A. López Quintela

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27. August 2002

Berlin 2002

D 83

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	5
2	Stochastische Prozesse	8
2.1	Modellierung chemischer Reaktionen	8
2.1.1	Deterministische und stochastische Modelle	11
2.1.2	Zufallszahlen und Zufallsvariablen	13
2.2	Markov-Prozesse	16
2.2.1	Die Markov-Bedingung zur Beschreibung stochastischer Prozesse	17
2.2.2	Die Master-Gleichung	18
2.2.3	Anwendungen der Master-Gleichung	20
2.3	Numerische Lösungsverfahren	23
2.3.1	Simulation von Trajektorien	23
2.3.2	Anwendung der stochastischen Formulierung chemischer Reaktionen	27
3	Feststoffbildung	30
3.1	Fällungsreaktionen in homogenen Medien	31
3.1.1	Keimbildung	32
3.1.2	Partikelwachstum	37
3.1.3	Partikelcoagulation	39
3.2	Fällungsreaktionen in Mikroemulsionen	45
3.2.1	Eigenschaften von Mikroemulsionen	46
3.2.2	Fällungsmodell nach Hirai	52

4	Optische Eigenschaften von Metallclustern	54
4.1	Mie Theorie und ihre Erweiterungen	54
4.2	Eigenschaften der Mie Plasmon Resonanzen	56
5	Experimenteller Teil	59
5.1	Verwendete Chemikalien	59
5.2	Verwendete Messapparaturen	60
5.3	Synthese von Palladium- und Silberpartikeln	61
5.3.1	Laborreaktor	61
5.3.2	Herstellung wässriger Lösungen des Palladiumsalzes und des Reduktionsmittels	62
5.3.3	Herstellung der Mikroemulsionen mit Reduktionsmittel	63
5.4	Probenpräparation für TEM-Aufnahmen	64
5.5	Dynamische Lichtstreuung	66
6	Modellierung der Nanopartikelsynthese	69
6.1	Programm-Code-Entwicklung	69
6.2	Modellierung in homogenem Medium	72
6.2.1	Chemische Reaktion	72
6.2.2	Keimbildung	78
6.2.3	Wachstum	81
6.2.4	Coagulation	84
6.3	Ergebnis der Modellierung im homogenen Medium	87
6.4	Modellierung der Fällung in Mikroemulsionen	89
6.5	Ergebnisse der Modellierung der Fällung in Mikroemulsion	92
6.5.1	Einfluss der Reaktionstechnik	93
6.5.2	Variation der eingesetzten Palladiummenge	98
6.5.3	Variation des Parameters w_0	100

7	Abschätzung der Wachstumskonstante k_{growth}	103
7.1	Simulationsergebnisse der Fällungsreaktion von Silber	104
7.2	UV/VIS-Messungen an wachsenden Partikeln	107
7.3	Berechnungen zur Abschätzung von k_{growth}	115
7.4	Dynamische Lichtstreuung	118
7.4.1	Dynamische Lichtstreuung in Mikroemulsion	119
7.4.2	Dynamische Lichtstreuung von Palladiumpartikeln	121
8	Zusammenfassung	126
9	Symbolverzeichnis	130

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

“Die Welt der vernachlässigten Dimensionen” nannte 1915 Ostwald [1] in seinem gleichnamigen Buch die Kolloidchemie. Er war der Auffassung, dass die Kolloidchemie eine Wissenschaft für sich sei und hatte damit sicherlich recht, hängen doch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kolloide wesentlich von der Grösse und Gestalt der Teilchen ab. Die beiden letztgenannten Parametern spielen jedoch in vielen Bereichen der Chemie eine mehr als untergeordnete Rolle.

Trotz der rasanten Entwicklung, die die Kolloidchemie in den folgenden Jahrzehnten nahm, blieb die Welt der nanometergrossen Teilchen für lange Zeit vernachlässigt. Ostwald bemerkte schon, dass in diesem Grössenbereich ein allmählicher Übergang von kondensierter Materie zu molekularen Strukturen stattfindet.

Erst seit einigen Jahren betreiben Chemiker und Physiker Grundlagenforschung auf dem Gebiet der “Nanotechnologie”. Einige Beispiele sind: Synthese von Clusterverbindungen [2][3][4], Untersuchungen an nanostrukturierten Keramiken und Metallen [5] und Untersuchungen zur Photochemie und dem optischen und katalytischen Verhalten von Metall- und Halbleiterteilchen mit Grössen im Nanometerbereich in Lösung und in dünnen Schichten [6][7][8].

Das Auftreten von Grösseneffekten bei physikalischen Eigenschaften von nanometergrossen Teilchen hängt meistens neben der Grösse auch von der Grössenverteilung der Teilchen ab. So treten beispielsweise bei quantum dots (auch Q-Teilchen genannt)

in kolloidalen Halbleitern eine Reihe von interessanten Eigenschaften auf, die sich nur beobachten lassen, wenn die untersuchten Proben nahezu monodispers sind [9]. Ein weiteres Beispiel ist der Einsatz von unltrafeinen Edelmetallpartikeln, die zur Herstellung von neuartigen Katalysatoren verwendet werden. Die Aktivität und Selektivität eines Katalysators steigt um ein Vielfaches je kleiner und monodisperser die Metallpartikel im Katalysator sind [10] [11][12].

Eine Methode zur Herstellung kleiner Metallpartikel, die eine enge Partikelgrößenverteilung aufweisen, ist die Verwendung von Mikroemulsion als Reaktionsmedium. Wasser in Öl Mikroemulsionen (w/o Mikroemulsionen) bestehen aus nanometergrossen Wassertröpfchen bzw. inverse Mizellen, die als Mikroreaktoren für die Partikelbildung dienen [13][14][15]. Von der Mikroemulsionstechnik erwartet man, zum einem kleine Partikelgrößen (bis ca. 10 nm Partikeldurchmesser) und zum anderen enge Partikelgrößenverteilungen. Zudem ist es wünschenswert, diese Größen gezielt zu kontrollieren bzw. zu steuern. Es gelingt zwar vielen Wissenschaftlern, kleine Partikel mit engen Partikelgrößenverteilungen herzustellen, allerdings sind diese Erkenntnisse nur auf experimentellen Befunden beschränkt. Meistens fehlen Informationen, wie es zur Entstehung von Partikeln mit genau dieser Grösse und Grössenverteilung gekommen ist und wie man eventuell Nanopartikel anderer Art oder Grösse herstellen kann. Um solche Angaben machen zu können, ist eine genaue Kenntnis des Mechanismus der Partikelbildung erforderlich. Erst mit diesem Wissen ist man in der Lage, etwa durch die Wahl der Reaktionsbedingungen, gezielt Einfluss auf die Grösse und Grössenverteilung der Nanopartikel zu nehmen.

Ziel dieser Arbeit ist es, Beiträge zum Verständnis des Mechanismus der Partikelbildung zu leisten. Dazu sollte zunächst ein Modell entwickelt werden, das die experimentellen Befunde erklärt. Als Modellreaktion wurde die Reduktion von Palladiumchlorid durch Natriumhypophosphit zu elementarem Palladium ausgewählt. Palladium besitzt besonders interessante katalytische Eigenschaften mit hohen Aktivitäten [12]. Ein besonders hohes Potential besteht in der Immobilisierung von Pd-Nanopartikeln auf speziellen Polymerträgern, die Porendiffusionslimitierungen innerhalb von porö-

sen Katalysatoren vermindern sollen. Als Trägermaterial werden Polymernetzwerke mit verbesserten und kontrollierbaren Diffusionseigenschaften verwendet [16][17][18]. Die Reduktionsreaktion von Palladiumchlorid durch Natriumhypophosphit wurde im Rahmen der Promotionsarbeit von J. Schmidt [19] näher untersucht. U.a. hat er zahlreiche experimentelle Untersuchungen durchgeführt, die signifikante Einflussparameter auf den Herstellungsprozess von Nanopartikeln in Mikroemulsionen identifizierten. Dabei spielte sowohl der Einfluss der Zusammensetzung der verwendeten Mikroemulsionen als auch die Reaktionstechnik eine entscheidende Rolle auf die Eigenschaften der hergestellten Nanoteilchen.

Die Modellierung des Fällungsprozesses soll stochastisch erfolgen. Eine deterministische Modellierung ist nicht in der Lage, eine Partikelgrößenverteilung zu beschreiben. Die stochastische Modellierung soll nach sorgfältiger Sichtung der Literatur erfolgen, nachdem bekannte oder selbst entwickelte Bildungsmodelle dahingehend überprüft worden sind, ob sie die experimentell erhaltenen Beobachtungen qualitativ beschreiben können. Kinetische Konstanten und Parameter der zugrunde gelegten Modelle sollen durch unabhängige Untersuchungen oder durch Anpassung an die experimentellen Daten bestimmt werden. Hierbei wird sich die Bestimmung der Wachstumskonstanten als ein besonderes Problem darstellen, denn TEM-Aufnahmen erlauben es nicht, die zunehmende Partikelgröße zeitlich zu verfolgen. Bei metallischen Partikeln besteht die Möglichkeit, über die ausgeprägte Plasmonenresonanz, die beispielsweise über UV/VIS-Spektroskopie beobachtet werden kann, Rückschlüsse auf die momentane mittlere Partikelgröße zu ziehen. Da Palladium eine schwache Plasmonenresonanz aufweist und diese obendrein bei sehr kurzen Wellenlängen auftritt, soll für die Untersuchung der Wachstumskinetik ein besser geeignetes Modellsystem verwendet werden: die Bildung von Silberpartikeln durch Reduktion von Silbernitrat mit Ascorbinsäure. Ferner soll zum Vergleich die Wachstumskonstante durch Lichtstreuexperimente an wachsenden Partikeln abgeschätzt werden.

Kapitel 2

Stochastische Prozesse

In diesem Kapitel werden zunächst grundlegende Modellierungsansätze chemischer Reaktionen (hauptsächlich deterministische Ansätze) vorgestellt. Weiterhin werden relevante Begriffe zum Verständnis stochastischer Prozesse erläutert. Ein Vergleich zwischen deterministischen und stochastischen Prozessen soll deutlich machen, warum man oft nicht auf die verbreitete deterministische Betrachtungsweise chemischer Reaktionen zurückgreifen kann. Einige stochastische Konzepte zur Modellierung chemischer Reaktionen werden vorgestellt.

2.1 Modellierung chemischer Reaktionen

Die fundamentalen Grundgleichungen, die der chemischen Reaktionskinetik zugrunde liegen, sind gewöhnliche oder partielle Differentialgleichungen für die Größen (in den meisten Fällen ist dies die Konzentration), die den Zustand eines chemischen Systems beschreiben. Mit angemessenen Anfangs- und Randbedingungen ist man in der Lage, die Konzentrationen der beteiligten chemischen Komponenten zu jedem Zeitpunkt zu bestimmen. Diese klassische, deterministische Betrachtungsweise chemischer Reaktionen ist so verankert, dass eine stochastische Interpretation ungewöhnlich erscheint.

Motivation für kinetische Untersuchungen ist es, die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten in einem chemischen System aufzuklären. Das chemische System kann durch die Anzahl der beteiligten Komponenten beschrieben werden. Während ei-

ner Reaktion zwischen den Komponenten verändert sich ihre Anzahl. Eine chemische Reaktion versteht man als einen Prozess in dem chemische Komponenten in andere umgewandelt werden. Die Stöchiometrie untersucht die statische Struktur eines Reaktionsnetzwerkes. Sie bestimmt die Änderung der Zusammensetzung im Laufe der Reaktion.

Die Reaktionskinetik bestimmt die Geschwindigkeit, mit der sich die Komponenten umsetzen. Sie ordnet jeder Reaktion innerhalb eines Reaktionsnetzwerkes eine Geschwindigkeitsfunktion zu. Wichtig ist es hier tatsächlich nur von Kinetik und nicht von Dynamik zu sprechen, denn hier treten keine physikalischen Kräfte auf, die mit einem entsprechenden Gesetz beschrieben werden können. Das am häufigsten verwendete Modell ist das Massenwirkungsmodell. Die Geschwindigkeit der Reaktion



wird wie folgt formuliert:

$$r(t) = -\frac{1}{a} \left(\frac{dc_A}{dt} \right) = -\frac{1}{b} \left(\frac{dc_B}{dt} \right) = \frac{1}{c} \left(\frac{dc_C}{dt} \right) = \frac{1}{d} \left(\frac{dc_D}{dt} \right) = k(c_A(t))^a (c_B(t))^b \quad (2.2)$$

Wenn eine Komponente einen Zustand erreicht, der wiederum als separate chemische Komponente angesehen werden kann, dann spricht man von Komplexreaktionen. Alle anderen können als Elementarreaktionen, sofern die stöchiometrischen Koeffizienten identisch mit den Reaktionsordnungen sind, oder als einfache Reaktionen bezeichnet werden. Die obige Definition einer Elementarreaktion birgt die Vorstellung, dass eine bestimmte Anzahl an Eduktmolekülen zusammenstossen müssen, um erfolgreich miteinander zu reagieren (Stosstheorie).

Die Molekularität einer Elementarreaktion ist die Anzahl an Molekülen, die zusammenstossen müssen, um miteinander zu reagieren. Eine bimolekulare Reaktion hat dann stattgefunden, wenn zwei Moleküle zusammengestossen sind. Das Zusammenstossen von drei oder mehr Molekülen ist sehr unwahrscheinlich; eine anscheinend trimolekulare Reaktion ist oftmals eine monomolekulare und eine bimolekulare Elementarreaktion. Im obigen Beispiel sind die Molekularitäten von A, B, C und D a, b, c und d.

Die Reaktionsordnung bezüglich einer Komponente in einer Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung ist der Exponent über der Konzentration eben dieser Komponente (im Beispiel: a, b). Die gesamte Reaktionsordnung ist die Summe aller Reaktionsordnungen bezüglich der an der Reaktion jeweils beteiligten Komponenten (a+b).

Gleichung 2.2 ist ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen:

$$\frac{dc(t)}{dt} = f(c(t)); \quad c(0) = c_0; \quad (2.3)$$

wobei $c(t)$ die Konzentrationen der jeweiligen Komponente zu einer bestimmten Zeit t darstellt, f ist das Geschwindigkeitsgesetz der Elementarreaktion und c_0 ist die Anfangskonzentration der Komponenten zum Zeitpunkt $t=0$.

Bei dieser Betrachtungsweise kommen viele Fragen auf. Wie kann man ein Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz aufstellen und interpretieren? Ist das postulierte Gesetz tatsächlich allgemein gültig, egal in welchem Medium, unter welchen Bedingungen (Druck, Temperatur, etc.) die Reaktion stattfindet? Wie sieht die mathematische Struktur der kinetischen Gleichungen aus? Welche Aussagen können über die Eigenschaften der Lösungen dieser Gleichungen gemacht werden? Ist es möglich andere Modelle zu definieren oder herzuleiten?

Das kinetische Massenwirkungsgesetz wurde erstmals von Wilhelmy [20] (s. auch [21]), der die Mutarotationsgeschwindigkeit von Zucker gemessen hat, aufgestellt. Es war allgemein gültig und beschränkte sich nicht nur auf diese Reaktion. 1867 entwickelte Guldberg und Waage [22] das Gesetz weiter, indem sie die Annahme machten, dass jede Elementarreaktion reversibel sei. Eine Elementarreaktion besteht immer aus einer Hin- und Rückreaktion (nur auf molekularer Ebene).

Die Herleitung des Massenwirkungsgesetzes mit Modellreaktionen, die wie Elementarreaktionen behandelt werden können (reversible bimolekulare Gasphasenreaktion) erfolgte 1961 durch Ross und Mazur [23]. Sie gingen von der modifizierten Boltzmann-Gleichung (erweitert durch einen Term, der Reaktion durch Kollision zweier Moleküle beschreibt) aus und leiteten das Massenwirkungsgesetz mit einer Näherungsmethode nach Chapman-Enskog her.

Modelle zur chemischen Reaktion sind im diesem Sinne nur mikroskopische zu be-

trachten. Eine chemische Reaktion ...ndet nicht in einem Raum, sondern nur in einem Punkt statt. Die Komponenten be...nden sich und reagieren am selben Ort. Mit "selben Ort" ist ein Bereich gemeint, der genügend gross für eine Kollision ist, aber dennoch so klein ist, dass man von einem Punkt ausgehen kann. Da eine chemische Reaktion kein räumliches Phänomen darstellt, ist es schwierig, ein (makro)physikalisches Modell aufzustellen. Die räumliche Bewegung der Komponenten obliegt transportphänomenologischer Gesetzmässigkeiten, d.h., dass chemische Reaktionen und Transportprozesse immer zusammenhängen. Eine getrennte Betrachtung ist nur dann möglich, wenn man Reaktion oder Transport vernachlässigen kann. Die Zusammengehörigkeit von chemischer Reaktion und Transportprozesse spiegelt sich in kinetischen Modellen von Reaktionen, die in bestimmten Medien wie Polymere, Enzyme, Gase etc. statt...nden.

2.1.1 Deterministische und stochastische Modelle

Trotz verschiedener chemischer Reaktionen, die in den unterschiedlichsten Medien ablaufen, kann das Geschwindigkeitsgesetz erstaunlich allgemein gehalten werden. Kinetik-Modelle, die nur die rein chemische Reaktion betrachten, haben die Eigenschaft, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration bzw. von den Konzentrationen abhängig ist. Eine örtliche Abhängigkeit der Konzentrationen liegt nicht vor.

Wie schon oben erwähnt wurde, könnten deterministische Modelle chemischer Reaktionen mit Gleichung 2.2 beschrieben werden. Nicht alle Sätze an Differentialgleichungen können als Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen angesehen werden. Betrachtet man den Fall $r(t) = \sum_j k_j c_2(t)c_3(t)$, so kann direkt keine Reaktionsgeschwindigkeit für c_1 formuliert werden, da direkt die Veränderung der Konzentration der Komponente 1, c_1 , mit der Zeit in einer Reaktion nicht bestimmt werden kann, an der sie nicht teilnimmt. Also muss eine notwendige und hinreichende Bedingung aufgestellt werden, die Gleichung 2.2 in ein gültiges Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz überführt [24].

Gemäss den Annahmen, die in der klassischen Reaktionskinetik gemacht werden, erscheinen deterministische Modelle nur dann sinnvoll, wenn sie Werte (z.B Konzentrations-Zeit-Verkäufe) ergeben, die nur wenig von den makroskopischen Mittelwerten abwei-

chen. Es gibt eine Reihe von Fällen, in denen Fluktuationen in chemischen Systemen nicht vernachlässigt werden können:

1. Das chemische System ist extrem klein. In diesem Fall kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Zeitentwicklung eines chemisch reagierenden Systems ein kontinuierlicher, vorherbestimmter Prozess ist (Beispiel: Enzymkinetik in Zellen)
2. Das chemische System befindet sich an einem instabilen Punkt eines deterministischen Modells. Dies führt dazu, dass selbst kleinste Fluktuationen eine erhebliche Wirkung im System haben, die selbst makroskopisch einen Effekt zeigen. Das deterministische Modell jedoch, vernachlässigt diese Tatsache (keine Instabilitäten), während ein stochastisches Modell Instabilitäten zeigen kann.

Um Fluktuationsphänomene beschreiben zu können, muss ein stochastisches Modell aufgestellt werden. Statt mit Konzentrationen rechnet man nun mit diskreten Variablen (Molekül- bzw. Atomzahlen). Hierzu ist es notwendig in Gleichung 2.3 die Konzentration $c(t)$ durch folgenden Ausdruck zu ersetzen:

$$\mathbf{c}(t) = V^{-1} \mathbf{n}(t); \quad \frac{1}{V} \frac{d\mathbf{n}(t)}{dt} = \mathbf{f} \left(\frac{\mathbf{n}(t)}{V} \right) \quad (2.4)$$

V ist das Volumen des chemischen Systems, $\mathbf{c}(t)$ ist der Konzentrationsvektor und $\mathbf{n}(t)$ ist die Anzahl an Molekülen bzw. Atomen der jeweiligen Komponente zu einem bestimmten Zeitpunkt.

Wenn \mathbf{n} ein stochastischer Vektorprozess, dessen Dimension gleich dem Konzentrationsvektor $\mathbf{c}(t)$ ist, so folgt:

$$P_n(t) = P(\mathbf{n}(t)) \quad (2.5)$$

$P_n(t)$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Vektor für die Anzahl an Molekülen gleich \mathbf{n} ist, also eine Verteilungsfunktion. Die zeitliche Entwicklung der Verteilung wird durch die Annahme bestimmt, dass die chemische Reaktion ein Markov-Prozess (s. Kapitel 2.2) ist.

2.1.2 Zufallszahlen und Zufallsvariablen

Die Begriffe Zufallszahlen und Zufallsvariablen sollen anhand eines konkreten Beispiels - Werfen eines Würfels - erklärt werden.

Wirft man einen Würfel, so erzielt man als Resultate, die Augenzahl 1, 2 oder 3 etc. Es sind nur 6 Ereignisse möglich, nämlich die Augenzahlen von 1 bis 6. Möchte man nun wissen, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, eines der Augenzahlen zu würfeln, so bezeichnet man jedes Ereignis (eine von den sechs Augenzahlen) als Zufallsvariable. Das einmalige Würfeln (allg.: die einmalige Ausführung eines Experimentes) bezeichnet man als Realisierung. In diesem Fall kann man mit Bestimmtheit sagen, dass man jeder der sechs Zufallsvariablen eine Wahrscheinlichkeit von $1/6$ zuordnen kann. Bezeichnet man die sechs möglichen Ereignisse mit f_1, \dots, f_6 , dann wird die Wahrscheinlichkeit mit

$$P(f_i) = p_i$$

Für das Werfen des Würfels mit $f_i = i; (i = 1; 2; \dots; 6)$ gilt, dass

$$P(f_i) = 1/6$$

Die Wahrscheinlichkeit für das Ereignis $f_2 \cup f_6$ (d.h. die Augenzahl ist 2 oder 6) ist dann

$$P(f_2) + P(f_6) = 1/3$$

Die Summe aller möglichen Ereignisse ergibt immer eins.

$$\int_{i=1}^6 p(x) dx = 1 \quad \text{und} \quad p(x) \geq 0 \quad (2.6)$$

Die Wahrscheinlichkeit für ein Ereignis $f_x \in g$ wäre

$$P(f_x \in g) = \int_{i=1}^R p(x) dx \quad (2.7)$$

Für alle Ereignisse im Intervall $f_{x_1} \leq x \leq x_2$ gilt

$$P(f_{x_1} \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx \quad (2.8)$$

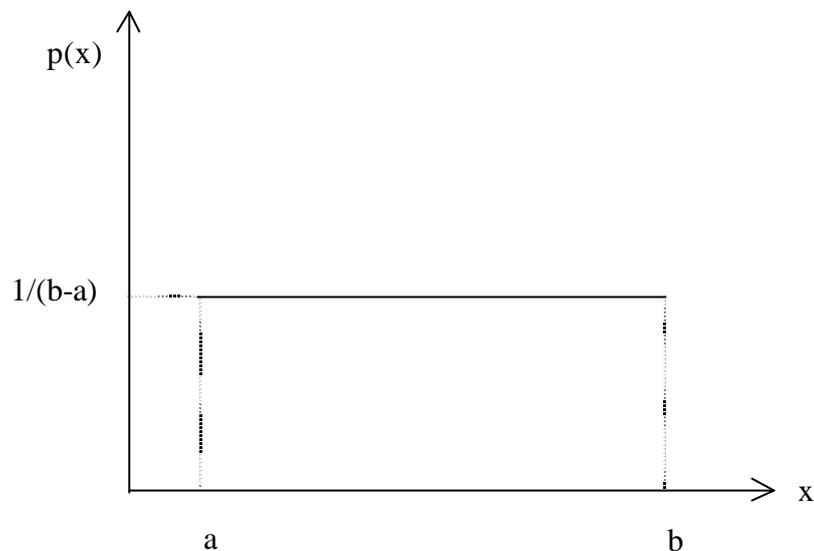
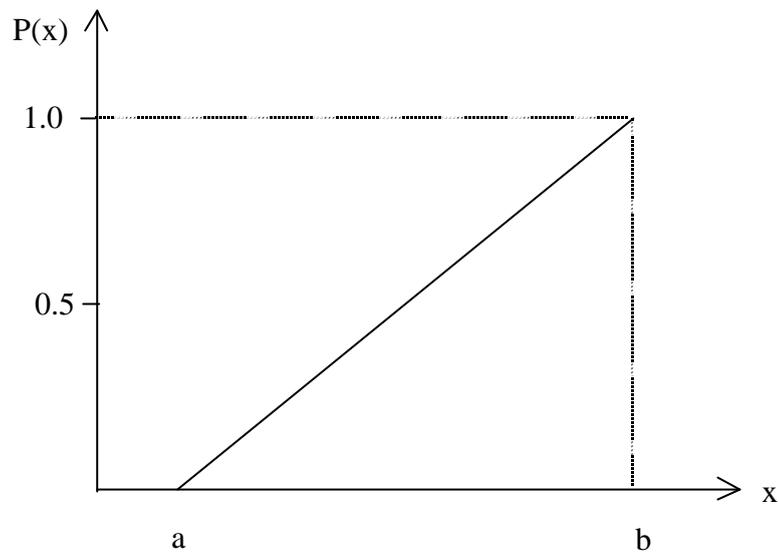


Abbildung 2.1: Dichtefunktion von Zufallszahlen

Für genügend kleine dx ist $p(x)dx$ die Wahrscheinlichkeit für das Ereignis $(x; x + dx)$. $p(x)dx$ ist die Wahrscheinlichkeit, bei der Realisierung (einmaliges Werfen des Würfels) einen Wert $x^0 \in (x; x + dx)$ zu erhalten. Man nennt $p(x)$ die Dichtefunktion oder Dichteverteilung (siehe Abbildung 2.1).

$P(x \leq g)$ nennt man die Verteilungsfunktion (siehe Abbildung 2.2). Die Funktion $P(x \leq g)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, einen Wert x kleiner oder gleich g bei der Realisierung zu erhalten. $P(x \leq g)$ kann nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wenn x von $-\infty$ und $+\infty$ wächst. Eine Zufallsvariable X ist eine Zuordnung zu einem Ereignis ω , das zu einer Menge an möglichen Ereignissen gehört. Wenn eine Menge von Ereignissen aus Ereignissen besteht, die absehbar sind (man kann bei einem Würfel nur die Zahlen eins bis sechs würfeln, oder man hat Meßresultate aus Experimenten), dann kann man für ω auch x schreiben und die Zuordnung X als Identität ausdrücken. Es gilt dann $X(\omega) = x$ mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeit $P(x \leq g)$.

Eine Zufallsvariable, manchmal auch stochastische Variable genannt, ist charakterisiert durch eine Grundgesamtheit (beim Würfel: die Zahlen eins bis sechs würfeln), der Menge der möglichen Werte, und durch eine Verteilungsfunktion $P_X(x)$, die die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, dass bei einer Realisierung sich ein Wert $x \leq g$ ergibt.

Abbildung 2.2: Verteilungsfunktion $P(x)$ von Zufallszahlen

Betrachtet man einen n -dimensionalen Zufallsvektor $X = (X_1; X_2; \dots; X_n)$ mit Werten in $[a_1; b_1] \in [a_2; b_2] \in \dots \in [a_n; b_n]$, so ist die Dichte durch eine Funktion von n Variablen $x_1; x_2; \dots; x_n$ gegeben. Die Wahrscheinlichkeit, für ein X_1 einen Wert aus dem Intervall $[x_1; x_1 + dx_1]$ und für $X_2; \dots; X_n$ jeweils Werte aus den entsprechenden Intervallen zu ...nden, ist dann

$$p(x_1; x_2; \dots; x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (2.9)$$

Integriert man über bestimmte Variablen, so ergeben sich die Dichten von sogenannten Randverteilungen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass einer Zufallsvariable eine ganz bestimmte Wahrscheinlichkeit zugeordnet werden kann, wenn sie nicht voneinander abhängig sind. Sind die Zufallsvariablen voneinander abhängig, z.B. bei stochastischen Prozessen (Zufallsvariablen wären die Zustände eines dynamischen Systems), dann muss man jeder Zufallsvariable eine bestimmte Wahrscheinlichkeitsverteilung zuordnen. Welche Wahrscheinlichkeitsverteilung vorliegt ist von Fall zu Fall verschieden. Das Werfen eines Würfels hat Zufallsvariablen (Augenzahlen) mit einer gleichmässigen Verteilung. Bei einer chemischen Reaktion wäre eine Zufallsvariable der Zeitschritt,

mit der eine Reaktion voranschreitet. Diese Zufallsvariablen sind voneinander abhängig und zeigen eine exponentielle Wahrscheinlichkeitsverteilung.

Welche Rolle spielen nun die Zufallszahlen? Wenn man von Zufallszahlen spricht, dann liegt eine andere Sichtweise vor, als danach zu fragen, wie hoch die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines Ereignisses ist, sondern man simuliert eine Reihe von Ereignissen, indem Zufallszahlen erzeugt werden, die der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zufallsvariablen gerecht werden. Im Falle des Würfels würde man Zufallszahlen zwischen 1 und 6 erzeugen und könnte jeder Zufallszahl eine Wahrscheinlichkeit zuordnen.

2.2 Markov-Prozesse

Oft benötigt man zur Behandlung stochastischer Differentialgleichungen Zufallszahlen einer bestimmten Dichteverteilung. Die Grundmenge und die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion sind also fest vorgegeben. Jetzt können Grundmenge und Dichtefunktion von der Zeit abhängen. Für den Fall, dass die Grundmenge konstant bleibt und nur die Dichtefunktion von der Zeit abhängig ist, dann ergibt sich eine Folge von Zufallsvariablen $X_{t_1}; \dots; X_{t_i}; \dots$ bei diskreten aufeinanderfolgenden Zeiten $t_1; \dots; t_i; \dots$. Bei einer Realisierung ergibt sich eine Folge von Zahlen $x_{t_1}; \dots$; im kontinuierlichen Fall ein Pfad oder eine Trajektorie [25]. Die Dichtefunktionen $p_{t_i}(x)$ für jedes X_{t_i} können verschieden sein. Man kann also die Funktion $p_1(x; t)$ definieren, wobei gilt

$$p_{t_i} = p_1(x; t_i) \quad (2.10)$$

Eine solche Folge von Zufallsvariablen $X(t)$ mit einer zeitabhängigen Dichtefunktion $p_1(x; t)$ nennt man stochastischen Prozess.

Die Zufallsvariablen X_{t_i} , mit $i = 1, \dots$, sind nicht voneinander unabhängig, denn sie macht ja gerade die Dynamik der Zufallsvariablen $X(t)$ aus. Dies macht sich u.a. in der Form der gemeinsamen Verteilungen

$$p_{t_i; t_j}(x_1; x_2); \quad p_{t_i; t_j; t_k}(x_1; x_2; x_3)$$

bemerkbar. Dabei ist z.B. $p_{t_1; t_2}(x_1; x_2) dx_1 dx_2$ die Wahrscheinlichkeit, dass sich für X_{t_1} ein Wert im Intervall $[x_1; x_1 + dx_1]$ und für X_{t_2} ein Wert im Intervall $[x_2; x_2 + dx_2]$

ergibt. Für die weitere Schreibweise der jeweiligen Dichtefunktionen gilt, dass

$$p_{t_1; t_2}(x_1; x_2) = p_2(x_1; t_1; x_2; t_2)$$

(s. 2.10) und entsprechend gilt für die höheren gemeinsamen Verteilungen

$$p_n(x_1; t_1; \dots; x_n; t_n):$$

Zusammenfassend kann man sagen, dass ein stochastischer Prozess eine Zufallsvariable $X(t)$ ist, die von der Zeit abhängt. Eine Realisierung eines stochastischen Prozesses ist eine Trajektorie $x(t)$, eine Funktion der Zeit.

2.2.1 Die Markov-Bedingung zur Beschreibung stochastischer Prozesse

Ein Markov-Prozesse sind zeitlich korrelierte stochastische Prozesse. Diese sind dadurch charakterisiert, dass für die bedingten Wahrscheinlichkeiten gilt

$$p_n(x_n; t_n | x_{n_i-1}; t_{n_i-1}; \dots; x_1; t_1) = p_2(x_n; t_n | x_{n_i-1}; t_{n_i-1}): \quad (2.11)$$

Was bedeutet nun dieser Ansatz? Betrachtet man X_t als den Ort eines Teilchens zur Zeit t , dann ist

$$p_2(x_n; t_n | x_{n_i-1}; t_{n_i-1}) dx_n \quad (2.12)$$

die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen zur Zeit t_n sich im Intervall $(x_n; x_n + dx_n)$ aufhält, wenn es zur Zeit t_{n_i-1} am Orte x_{n_i-1} war, also die Wahrscheinlichkeit, dass es gerade die Strecke $x_n - x_{n_i-1}$ in der Zeit $t_n - t_{n_i-1}$ zurücklegt. Andererseits ist

$$p_3(x_n; t_n | x_{n_i-1}; t_{n_i-1}; x_{n_i-2}; t_{n_i-2}) \quad (2.13)$$

die Wahrscheinlichkeit, dass es das gleiche tut, wenn es aber zusätzlich noch zur Zeit t_{n_i-2} bei x_{n_i-2} war und in der Zeit $t_{n_i-1} - t_{n_i-2}$ die Strecke $x_{n_i-1} - x_{n_i-2}$ überwunden hat. Die Markov-Bedingung sagt nun, dass die Wahrscheinlichkeit für den Übergang von x_{n_i-1} nach x_n in der Zeit $t_{n_i-1} - t_n$ unabhängig ist von der Vorgeschichte, wie

das Teilchen nach x_{n_i-1} gekommen ist. Wenn das Teilchen erst einmal bei x_{n_i-1} zur Zeit t_{n_i-1} ist, ist die Vergangenheit vergessen und es bewegt sich von dort mit einer Wahrscheinlichkeit nach x_n , die nur von $x_{n_i-1}; t_{n_i-1}$ und $x_n; t_n$ abhängt. Die gesamte für die Zukunft relevante Information ist in der Gegenwart enthalten. Wie es zu dem in der Gegenwart erreichten Zustand kam, ist nicht mehr wesentlich. Die Markov-Eigenschaft ist eine Idealisierung, die es erlaubt, mit nur wenigen Bestimmungsgrößen den gesamten stochastischen Prozess zu definieren.

Man nennt die bedingte Wahrscheinlichkeit $p_2(x; t | x^0; t^0)$ auch Übergangswahrscheinlichkeit. Ein Markov-Prozess, dessen Übergangswahrscheinlichkeit nur von der Zeitdifferenz abhängt, heisst auch homogen.

Die Markov-Eigenschaft ist eine Idealisierung, um einen stochastischen Prozess mit nur wenigen Bestimmungsgrößen beschreiben zu können. Stochastische Prozesse werden sich dann als Markovsche Prozesse beschreiben lassen, wenn die Vorgeschichte in einer vorgegebenen Zeitspanne kaum noch Einfluss hat.

2.2.2 Die Master-Gleichung

Die Master-Gleichung ist eine stochastische Differentialgleichung für die Übergangswahrscheinlichkeit bzw. die Dichtefunktion. Sie beschreibt die Änderung der Übergangswahrscheinlichkeiten mit der Zeit und gibt bei ihrer Lösung an, welchen Zustand man zur Zeit t vorfindet.

Auf die aufwendige mathematische Herleitung der Master-Gleichung soll an dieser Stelle verzichtet werden. Diese können in Lehrbüchern (Stochastische Dynamische Systeme, Angewandte Statistik,...) nachgelesen werden.

Die Master-Gleichung erhält man, wenn man von einer Übergangswahrscheinlichkeit eines Markov-Prozesses für kleine Übergangszeiten ausgeht

$$p_2(x; t + \Delta t | x^0; t); \text{ wobei } \Delta t \text{ klein ist:}$$

Die obige Beziehung besagt, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, dass sich nach $t + \Delta t$ das Teilchen bei x aufhält, wenn es sich zur Zeit t bei x^0 befindet. Zur vollständigen

Beschreibung spielt jedoch die Übergangswahrscheinlichkeit

$$p_2(x^0; t | x^0; t^0);$$

dass es sich davor (zur Zeit t^0) bei x^0 aufgehalten hat ebenfalls eine Rolle. Hierbei gilt, dass $t + \Delta t > t > t^0$ und das Teilchen dem entsprechend die Zustände $x^0 \neq x^0 \neq x$ (es müssen mindestens drei sein) durchläuft. Die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit lautet

$$p_2(x; t + \Delta t | x^0; t^0):$$

Aus den o.g. Erläuterungen lässt sich folgende Gleichung aufstellen

$$p_2(x; t + \Delta t | x^0; t^0) = \int_I p_2(x; t + \Delta t | x^0; t) p_2(x^0; t | x^0; t^0) dx^0 \quad (2.14)$$

Diese Gleichung bezeichnet man in der Literatur auch als Chapman-Kolmogorov-Gleichung.

Bildet man nun den Grenzwert $\Delta t \rightarrow 0$, so erhält man die Master-Gleichung:

$$\frac{\partial p_2(x; t | x^0; t^0)}{\partial t} = \int_I w(x; x^0; t) p_2(x^0; t | x^0; t^0) dx^0 - \int_I w(x^0; x; t) p_2(x; t | x^0; t^0) dx^0: \quad (2.15)$$

Eine identische Gleichung ergibt sich, wenn man mit $p_1(x^0; t^0)$ multipliziert und über x^0 integriert:

$$\frac{\partial p_1(x; t)}{\partial t} = \int_I w(x; x^0; t) p_1(x^0; t) dx^0 - \int_I w(x^0; x; t) p_1(x; t) dx^0: \quad (2.16)$$

Der Term $w(x; x^0; t)$ bedeutet die Übergangsrate von Zustand x in x^0 . Ist die Variable x eine diskrete Zahl n , nennt man $p_1(x; t)$ dann $p_n(t)$ und schreibt für $w(x; x^0; t)$ $w_{nn^0}(t)$, so erhält man auch

$$\frac{dp_n}{dt} = \dot{p}_n(t) = \sum_{n^0} [w_{nn^0}(t)p_{n^0}(t) - w_{n^0n}(t)p_n(t)]: \quad (2.17)$$

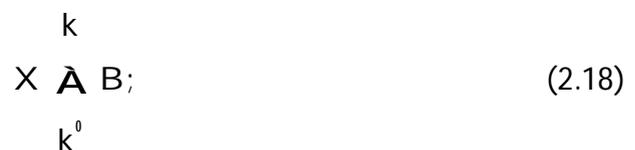
Die Änderung der Wahrscheinlichkeit zur Zeit t den Wert n vorzuwenden, setzt sich zusammen aus einem Gewinnterm (Übergänge von $n^0 \rightarrow n$) und einem Verlustterm (Übergänge von $n \rightarrow n^0$).

Mit Gleichung 2.17 hat man eine Differentialgleichung für die Übergangswahrscheinlichkeit bzw. die Dichtefunktion aufgestellt.

2.2.3 Anwendungen der Master-Gleichung

Es gibt viele Anwendungen der Master-Gleichung [26]. Im folgenden sollen kurz drei Bereiche angeführt werden.

1. Entspricht die Zufallsvariable X einem Ort, so bezeichnet man die stochastischen Sprünge von einem Ort zum anderen auch als "random walk" oder Zufallswege. Jede Art von Diffusion kann in diesem Sinne als ein Zufallsweg aufgefasst werden.
2. Diskrete Zustände $n = 0; 1; \dots$ können auch die Anzahl einer Sorte von Lebewesen kennzeichnen. Das ist häufig bei Anwendungen in der Populationsdynamik der Fall. Dann entspricht die Übergangsrate von $n \rightarrow n + 1$ einer Geburtenrate, die von $n \rightarrow n - 1$ einer Todesrate.
3. Steht die Variable n , die den Zustand charakterisiert, für die Anzahl einer Sorte von Molekülen, so beschreibt die Master-Gleichung chemische Prozesse. Bei dem einfachen chemischen Prozess



in dem X -Moleküle zu B -Molekülen umgesetzt werden können und umgekehrt, ist die Wahrscheinlichkeit für eine Umwandlung $X \rightarrow B$ für alle Moleküle gleich. Wenn n die Anzahl an X -Molekülen ist, so ist die Rate für den Übergang $n \rightarrow n - 1$ (die X -Moleküle verschwinden)

$$w_{(n-1)n} \gg n \quad \text{oder} \quad w_{(n-1)n} = k^0 V c_X; \quad (2.19)$$

wobei V das Volumen, in dem sich die Teilchen befinden können, und $c_X = \frac{n}{V}$ die Konzentration der X -Moleküle. Analog gilt für den Übergang $n \rightarrow n + 1$, mit c_B und n_B gleich der Konzentration bzw. der Anzahl der B -Moleküle [27]

$$w_{(n+1)n} = kV c_B = kn_B \quad (2.20)$$

Dabei sind k und k^0 die Geschwindigkeitskonstanten der Rück- bzw. Hinreaktion. Bei der chemischen Reaktion



ändert sich die Anzahl n der X-Moleküle auch jeweils um eine Einheit, nur dass jetzt im Gegensatz zu ?? ein X-Molekül entsteht und nicht verschwindet. Ein A-Molekül reagiert mit Paaren von X-Molekülen mit einer Übergangsrate oder in diesem Fall mit einer Reaktionsgeschwindigkeit

$$w_{(n+1)n} \gg n(n-1)c_A; \quad (2.22)$$

da es $\frac{n(n-1)}{2!}$ solche Paare für n X-Moleküle gibt. Auf der anderen Seite gibt es $\frac{n(n-1)(n-2)}{3!}$ Dreier-Gruppen von X-Molekülen, so dass für die Reaktion $3X \rightarrow 2X + A$ gilt

$$w_{(n-1)n} \gg n(n-1)(n-2); \quad (2.23)$$

Berücksichtigt man die Faktoren V (Volumen des Systems), so erhält man

$$w_{(n+1)n} = k_1 c_A \frac{n(n-1)}{V^2}; \quad (2.24)$$

$$w_{(n-1)n} = k_2 \frac{n(n-1)(n-2)}{V^3}; \quad (2.25)$$

wobei k_1 und k_2 wiederum die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten sind. Auf diese Weise stellt man für allgemeine chemische Prozesse die Master-Gleichung auf, auch für solche, in denen mehrere Reaktionen stattfinden und die Teilchenzahlen mehrerer Molekülsorten berücksichtigt werden müssen.

Einen durch die Master-Gleichung beschriebenen Prozess kann man sich auf zwei Arten veranschaulichen

- a) Man denkt an ein Teilchen, das zur Zeit $t=0$ an irgendeinem Orte startet und dann in jedem Zeitschritt mit den entsprechenden Wahrscheinlichkeiten an einen

anderen möglichen Ort springt oder am Orte verbleibt. $p_n(t)$ ist dann die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen zur Zeit t am Orte n ist. Entsprechendes gilt, wenn die Menge fng den möglichen Zuständen eines Systems entspricht. Dann ist $p_n(t)$ die Wahrscheinlichkeit, dass das System sich zur Zeit t im Zustand n befindet.

- b) Man denke an einen Schwarm von Teilchen, die sich zur Zeit $t = 0$ in irgendeinem Zustand befinden. Jedes Teilchen springt für $t > 0$ mit den entsprechenden Wahrscheinlichkeiten, es gibt dabei keinerlei Wechselwirkung zwischen den Teilchen. In diesem Fall kann man $p_n(t)$ auch als Anzahl der Teilchen (bezogen auf die Gesamtzahl) betrachten, die zur Zeit t am Orte n ist.

Im Grunde sind beide Betrachtungsweisen äquivalent, die erstgenannte entspricht der Realisierung einer Trajektorie des stochastischen Prozesses. In der zweiten Betrachtungsweise werden gleichzeitig viele Realisierungen erzeugt. Jedes Teilchen steht für eine Realisierung und es kann somit keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen geben.

Unter den Master-Gleichungen für eine diskrete Variable n

$$\frac{dp_n}{dt} = \dot{p}_n(t) = \sum_{n^0} \mathbf{P} [w_{nn^0}(t)p_{n^0}(t) - w_{n^0n}(t)p_n(t)] \quad (2.26)$$

nehmen solche eine besondere Stellung ein, bei denen die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit nur für Übergänge zu benachbarten Plätzen nicht verschwindet. Bei einem diskreten Prozess gilt dann also

$$w_{n^0n} : \begin{matrix} & \mathbf{8} \\ & < \\ & \in 0 \end{matrix} \text{ für } n^0 = n \pm 1 \quad (2.27)$$

$$= 0 \quad \text{sonst:}$$

Aus

$$\frac{dp_n}{dt} = \dot{p}_n(t) = w_{n(n+1)}p_{n+1} + w_{n(n-1)}p_{(n-1)} - [w_{(n+1)n}p_n + w_{(n-1)n}p_n]$$

erhält man mit $w_{n(n+1)} = r(n+1)$; $w_{n(n-1)} = g(n-1)$:

$$\frac{dp_n}{dt} = \dot{p}_n(t) = r(n+1)p_{n+1}(t) + g(n-1)p_{n-1}(t) - [r(n) + g(n)]p_n(t) \quad (2.28)$$

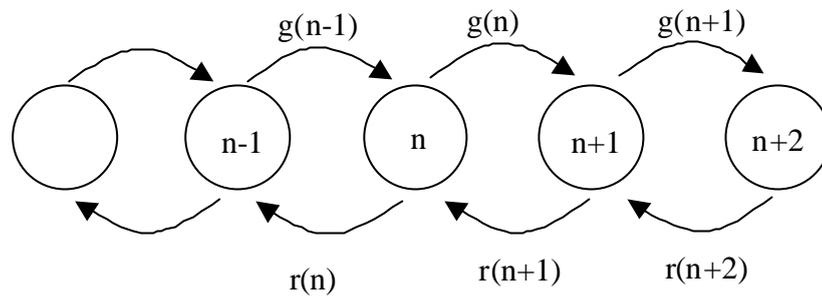


Abbildung 2.3: Mögliche Übergänge und Übergangsraten bei einem Einschritt-Prozess

Die Funktionen $r(n)$ und $g(n)$ heissen auch Übergangsraten (2.3). Für die weitere Vorgehensweise beim stochastischen Simulieren einer chemischen Reaktion wird der Übersichtlichkeit und Einfachheit halber nur solche Einschritt-Prozesse betrachtet.

2.3 Numerische Lösungsverfahren

Es gibt grundsätzlich zwei Wege, die Master-Gleichung numerisch zu lösen. Man versucht entweder die Master-Gleichung direkt, d.h. die Gleichung für die Dichteverteilungen zu lösen, oder man simuliert den stochastischen Prozess, d.h. man lässt ein Teilchen mit den gegebenen Übergangsraten von Zustand zu Zustand springen. Aus genügend vielen Realisierungen kann man dann die gewünschten statistischen Grössen berechnen. Im folgenden werden lediglich Verfahren behandelt, die sich mit der Simulation des stochastischen Prozesses befassen, da nur diese für die vorliegende Arbeit relevant sind.

2.3.1 Simulation von Trajektorien

In diesem Abschnitt werden Algorithmen vorgestellt, die zur Erzeugung einer Trajektorie eines stochastischen Prozesses, der sich durch eine Master-Gleichung beschreiben lässt. Man erhält durch die Simulation einer Trajektorie $n(t)$ eine Realisierung des stochastischen Prozesses.

Bei der Simulation einer Trajektorie werden zwei Methoden unterschieden. Die

Trajektorie besteht aus Teilen, in denen der Zustand konstant bleibt und aus Sprüngen zu anderen Zuständen. Man kann in festen Zeitabständen abfragen, ob ein Sprung stattfindet, oder man erzeugt direkt die Zufallszeiten, zu denen in einen neuen Zustand gesprungen werden soll. In der ersten Methode müssen die Zeitabstände klein genug gewählt werden, um nicht durch zu grosse Zeitaufösung die Feinstruktur der Dynamik zu übersehen. Es ist auch möglich, dass die Wahl des Zeitschrittes vom gerade realisierten Zustand abhängig ist. In der zweiten Methode wird die Wahl des Zeitschrittes durch die Dynamik selbst geregelt. Beide Verfahren werden anhand eines Einschnitt-Prozesses vorgestellt.

2.3.1.1 Fester Zeitschritt

Das Teilchen befindet sich zum Zeitpunkt t im Zustand n . Im Zeitschritt dt sei $r(n)dt$ die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung in den Zustand $n - 1$ und $g(n)dt$ die für einen Sprung in den Zustand $n + 1$. Daraus ergibt sich die gesamte Wahrscheinlichkeit für einen Sprung im Zeitschritt dt zu $[r(n) + g(n)]dt$. Im Falle eines Sprunges erreicht das Teilchen den Zustand $n - 1$ mit der Wahrscheinlichkeit

$$y_1 = \frac{r(n)}{r(n) + g(n)} \quad (2.29)$$

und den Zustand $n + 1$ mit der Wahrscheinlichkeit

$$1 - y_1 = \frac{g(n)}{r(n) + g(n)}$$

Dabei ist dt so klein zu wählen, dass $[r(n) + g(n)]dt < 1$ bleibt.

Die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung in einen anderen Zustand n^0 während des Zeitschrittes dt lautet:

$$w_{n^0 n} dt = \frac{w_{n^0 n}}{u_0(n)} u_0(n) dt \quad \text{mit} \quad u_0(n) = r(n) + g(n): \quad (2.30)$$

Es kann folgender Algorithmus I formuliert werden:

Das Teilchen mache einen Sprung mit Wahrscheinlichkeit

$$u_0(n)dt < 1: \quad (2.31)$$

Hierfür zieht man eine Zufallszahl α_1 gleichverteilt in $[0; 1]$. Diese liegt im Intervall $[0; u_0(n)dt]$ gerade mit der Wahrscheinlichkeit $u_0(n)dt$. Das bedeutet, ist $\alpha_1 < u_0(n)dt$, so ...ndet ein Sprung statt, andernfalls nicht.

a) Findet ein Sprung statt, so setzt man $t \leftarrow t + dt$.

b) Findet ein Sprung statt, d.h. $\alpha_1 < u_0(n)dt$, so erfolgt mit der Wahrscheinlichkeit $y_1 = \frac{r(n)}{u_0}$ in den Zustand $n \pm 1$, mit der Wahrscheinlichkeit $1 - y_1 = \frac{g(n)}{u_0}$ in den Zustand $n + 1$. Zerlegt man das Intervall $[0; 1]$ in die Intervalle $[0; y_1]$ und $[y_1; 1]$, so wird eine in $[0; 1]$ gleichverteilte Zufallszahl α_2 mit der Wahrscheinlichkeit y_1 in das erste Intervall fallen, mit der Wahrscheinlichkeit $1 - y_1$ ins zweite. Man ermittelt das Teilintervall, in das α_2 fällt, und bestimmt dadurch den Zustand n^0 , d.h. ist $\alpha_2 < y_1$, so ist $n^0 = n \pm 1$, sonst $n^0 = n + 1$. Anschliessend setzt man auch hier $t \leftarrow t + dt$.

In einem allgemeinen stochastischen Prozess, in dem der Sprung zu mehreren Zielen möglich ist, setzt man

$$u_0(n) = \sum_{n^0 \in \mathcal{N}} P_{n^0 n} \quad (2.32)$$

so dass $u_0(n)dt$ die Wahrscheinlichkeit ist, dass im Zeitschritt dt ein Sprung von n in irgendeinen anderen Zustand statt...ndet. Dann bestimmt man die Unterteilung des Intervalls $[0; 1]$ in der Form

$$[0; y_1; \dots; y_{\otimes}; \dots; 1] \quad (2.33)$$

mit

$$y_{\otimes} = \frac{1}{u_0(n)} \sum_{n^0=1}^{\otimes} P_{n^0 n} \quad (2.34)$$

wobei \otimes bzw. n^0 die Zustände n^0 abzählt. Die Grösse des Intervalls zwischen $y_{\otimes-1}$ und y_{\otimes} ist proportional zu w_{an} . Der Zielzustand n^0 wird nun dadurch bestimmt, dass man eine zweite Zufallszahl α_2 zieht und das \otimes sucht, für das

$$y_{\otimes-1} < \alpha_2 < y_{\otimes} \quad (2.35)$$

gilt.

2.3.1.2 Stochastischer Zeitschritt

Statt nach jedem Zeitschritt abzufragen, ob ein Sprung stattfindet, kann man auch die Verweilzeitverteilung für den Zustand n bestimmen und dann eine Zufallszeit gemäss dieser Verteilung als Zeitschritt wählen. Die Verweilzeitverteilungsdichte lässt sich leicht berechnen. Sei $u_0 dt$ die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang im Zeitschritt dt , so ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Übergang genau nach $n + 1$ Zeitschritten stattfindet:

$$p = (1 - u_0 dt)^n u_0 dt: \quad (2.36)$$

Wenn $(n + 1)dt = t$ sein sollte, oder umformuliert $dt = t/(n + 1)$, dann man diese Beziehung in Gleichung 2.36 einsetzen. Man erhält:

$$p = (1 - u_0 t/(n + 1))^n u_0 dt: \quad (2.37)$$

Mit $dt \rightarrow 0$ bei festem t folgt auch $n \rightarrow \infty$ und somit ist

$$p = u_0 e^{-u_0 t} dt = f(t) dt \quad (2.38)$$

die Wahrscheinlichkeit, dass nach der Zeit t der Übergang stattfindet.

Nun ist wieder $u_0 = u_0(n) = \sum_{n^0 \in n} w_{n^0 n}$ und somit

$$f(t) = u_0(n) e^{-u_0(n)t}: \quad (2.39)$$

Zufallszahlen ζ mit einer solchen Dichteverteilung erhält man nach aus gleichverteilten Zufallszahlen η_1 in $[0; 1]$ über

$$\zeta = -\frac{1}{u_0(n)} \ln(\eta_1): \quad (2.40)$$

Man formuliert folgenden Algorithmus II: Man zieht eine Zufallszahl η_1 gleichverteilt in $[0,1]$ und bildet

$$dt = -\frac{1}{u_0(n)} \ln(\eta_1); \quad (2.41)$$

setzt $t \rightarrow t + dt$ und wählt n^0 mit der Wahrscheinlichkeit $w_{n^0 n} = u_0(n)$ wie in Algorithmus I beschrieben wurde.

2.3.2 Anwendung der stochastischen Formulierung chemischer Reaktionen

In den Fünfzigern Jahren sind viele Arbeiten erschienen die sich mit der stochastischen Formulierung chemischer Reaktionen auseinandergesetzt haben. Delbrück stellte bereits 1939 ein Modell vor, das statistische Fluktuationen in enzymatischen autokatalytischen Reaktionen beschreiben konnte [28]. Er ging von einer Reaktion erster Ordnung aus und formulierte die Reaktionsgeschwindigkeit als Reaktionswahrscheinlichkeit gemäss Gleichung 2.26. Diese Differentialgleichung löste er mit den entsprechenden Randbedingungen analytisch. Er konnte eindrucksvoll zeigen, wie schwierig es ist, selbst bei einem einfachen System, die Mastergleichung zu lösen. Delbrücks Arbeit wurde erst zwölf Jahre später von Singer aufgegriffen [29]. Er untersuchte nicht reproduzierbare chemische Reaktionen, für die er mit Hilfe von Delbrücks Arbeit eine Erklärung fand. Danach folgten Arbeiten, wie die von Renyi [30] und Bartholomay [31] [32], die sich ganz allgemein mit der stochastischen Formulierung von Reaktionen erster und nullter Ordnung befassten. Bartholomay stellte später stochastische Modelle zur Beschreibung von Enzymreaktionen auf, die nach einem Michaelis-Menten Mechanismus ablaufen. Mc Quarrie fasste all diese Arbeiten 1962 [30] in einem Review zusammen und erweiterte teilweise auch die bestehenden Modelle.

All die oben erwähnten Arbeiten hatten die gleiche Vorgehensweise. Zuerst wurde die Mastergleichung gemäss Gleichung 2.26 für den jeweiligen Reaktionstyp aufgestellt und anschliessend mit vielen Annahmen und Vereinfachungen analytisch gelöst. Diese Vorgehensweise ist für sehr einfache Reaktionen durchaus akzeptabel, aber sobald es gilt Reaktionsnetzwerke zu beschreiben, wurde es allein schon mathematisch gesehen sehr schwierig [33] [34] [35].

Gillespie griff diese Problem auf und veröffentlichte 1972 einen Artikel, in der die Mastergleichung gelöst wird, ohne auf komplizierte mathematische Methoden zurückgreifen zu müssen [36] [37]. In den Arbeiten von Vereecken [38] und Faulon [39] wird die Anwendung der Gillespie-Methode zur stochastischen Modellierung von Reaktionsnetzwerken vorgestellt. Er entwickelte einen Algorithmus der in seinen Grundzügen auf die

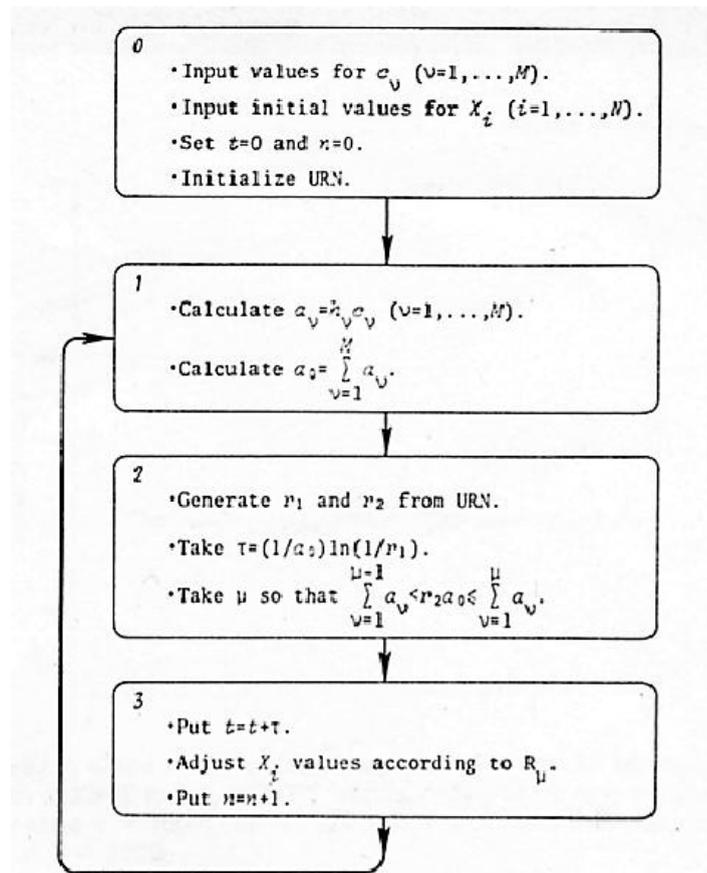


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines stochastischen Simulationsalgorithmus zur Beschreibung chemischer Reaktionen nach Gillespie.

Ausführungen in Kapitel (Anwendung der Mastergleichung) beruht. Der Algorithmus ist in Abb 2.4 dargestellt.

Zum Ausführen des o.g. Algorithmus müssen zunächst die stochastische Geschwindigkeitskonstanten c_ν , sowie die Anzahl an Eduktmolekülen X_i bekannt sein. Zum Initialisieren wird die Zeit t und die Anzahl an Simulationsschritten n gleich Null gesetzt. Die Simulation erfolgt unter Benutzung von Zufallszahlen. Aus diesem Grund müssen Zufallszahlen mittels eines Zufallsgenerators erzeugt werden (URN): uniform random number. Der nächste Block berechnet aus diesen Daten die Reaktionswahrscheinlichkeit a_0 aller beteiligten Elementarreaktionen, indem das Produkt aus der stochastischen Geschwindigkeitskonstante c_ν und der Anzahl an Reaktandenpaaren h_ν gebildet wird. Dies geschieht ganz analog der deterministischen Formulierung der Re-

aktionsgeschwindigkeit $r = k \cdot c$. Alle Reaktionswahrscheinlichkeiten werden summiert, um anschliessend normierte Reaktionswahrscheinlichkeiten zu berechnen. Anschliessend wird der Reaktionszeitschritt Δt unter Verwendung der Zufallszahl r_1 . Mit der Zufallszahl r_2 wird eine Reaktion, die im nächsten Zeitintervall stattfinden soll, ausgewählt. Nach Ablauf der ausgewählten Reaktion wird der Zeit um den Zeitschritt Δt erhöht. Die Anzahl der Eduktmoleküle und Produktmoleküle verändern sich entsprechend der vorliegenden Reaktion. Bei einer einfachen Reaktion $A + B \rightarrow C$ würde sich für $A = A_i - 1$, $B = B_i - 1$ und $C = C_i + 1$ ergeben. Danach wird die Anzahl an Simulationsschritten um eins erhöht. Nach erfolgter Reaktion werden die Reaktionswahrscheinlichkeiten mit den nun veränderten Molekülzahlen erneut berechnet bis alle Eduktmoleküle verbraucht sind.

Kapitel 3

Feststoffbildung

Die Bildung von Feststoffen aus Lösungen kann durch Kristallisation oder durch Fällung erfolgen. Zur Abscheidung fester Körper aus Lösungen dient das Fällung. Das Ausfällen ist die Abscheidung eines Stoffes nach vorangegangener chemischer Reaktion (Fällungsreaktion), die zu Stoffen führt, deren Löslichkeit kleiner ist, als die ursprüngliche in der Lösung vorhandenen Ausgangsstoffes. Der Begriff der Kristallisation wird i.A. verwendet, wenn aus einer übersättigten Lösung Feststoff ausgefällt wird oder wenn durch Abkühlen einer Flüssigkeit eine Phasenumwandlung flüssig/fest hervorgerufen wird. Die Fällungsreaktion gehorcht in seinen physikalischen Auswirkungen den gleichen Gesetzen wie die Kristallisation.

Werden je nach Anwendungsgebiet grössere oder kleinere Partikel gewünscht, so muss durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen, wie z.B. Temperatur, Druck, Konzentration etc., die Anzahl an Keimen kontrolliert bzw. gesteuert werden. Im Falle einer Fällungsreaktion, in deren Kategorie auch die kontrollierte Synthese von Nanopartikeln aus Lösungen zählt, muss hierzu der zeitliche Ablauf der Einzelprozesse des gesamten Fällungsprozesses bekannt sein. Die Einzelprozesse sind: chemische Reaktion, Keimbildung oder Nukleation, Keim- bzw. Partikelwachstum und Sekundärprozesse wie Koagulation, Aggregation oder Oswald-Reifung. Je nach vorliegenden Reaktionsbedingungen laufen diese Einzelprozesse nacheinander oder simultan ab. Ist sowohl der Mechanismus als auch die Reaktionskinetik der Einzelprozesse bekannt, ist eine gezielte Steuerung der Fällungsreaktion hinsichtlich Grösse und Grössenver-

teilung der ausgefallten Feststoffpartikel möglich. Möchte man z.B. kleine Partikel mit einer engen Partikelgrößenverteilung erreichen, so liegt es nahe, eine Coagulation bzw. Agglomeration der Partikel zu verhindern. Eine Möglichkeit hierfür bietet die Mikroemulsion als Reaktionsmedium, in der die Partikel mit einer Tensidschicht umhüllt werden und so eine Coagulation oder Agglomeration verhindert oder zumindest unwahrscheinlicher wird. Im Folgenden sollen die grundlegenden Gedanken von Fällungsreaktionen in homogenen Medien und in Mikroemulsionen aufgezeigt und in Hinblick auf die Aufstellung eines Partikelbildungsmodells diskutiert werden.

3.1 Fällungsreaktionen in homogenen Medien

LaMer [40] entwickelte ein theoretisches Modell für die Partikelbildung in homogener Lösung. Als Modellreaktion diente ihm die Bildung von Schwefel-Kolloiden, die infolge der Zersetzung von Natriumthiosulfat in Anwesenheit von Salzsäure ausfallen. In Abb. 3.1 ist schematisch der zeitliche Konzentrationsverlauf der in Wasser schwerlöslichen Schwefelmoleküle ($[C]$) dargestellt. Zunächst werden die schwerlöslichen Schwefelmoleküle in einer chemischen Reaktion gebildet. Die Schwefelkonzentration im salzsauren Wasser steigt mit fortschreitender chemischer Reaktion schnell an. Die Schwefelmoleküle reichern sich an und überschreiten nach einer gewissen Zeit einen kritischen Wert $[C]_c$ (kritische Übersättigung). Sobald dieser Wert überschritten wird, setzt spontan Keimbildung ein. Gleichzeitig beginnt auch Keim- bzw. Partikelwachstum, das die Konzentration an gelösten Schwefelmolekülen $[C]$ senkt. Das führt dazu, dass die Schwefelkonzentration $[C]$ ein Maximum durchläuft und danach stetig abnimmt. Nach einiger Zeit fällt die Schwefelkonzentration $[C]$ unterhalb der kritischen Übersättigung und der Schwefel liegt wieder in gelöster Form vor. Im Bereich oberhalb der Löslichkeitsgrenze und unterhalb der kritischen Übersättigung liegt beendet sich die Lösung in einem metastabilen Zustand. Eine weitere Keimbildung ist dann ausgeschlossen. Die weitere Abnahme von $[C]$ erfolgt lediglich durch das Wachstum der schon gebildeten Keime und Partikel die auf Kosten der sich in Lösung befindlichen Schwefelmoleküle. Parallel hierzu beendet auch Koagulation einzelner Keime und Partikel zu größeren Ein-

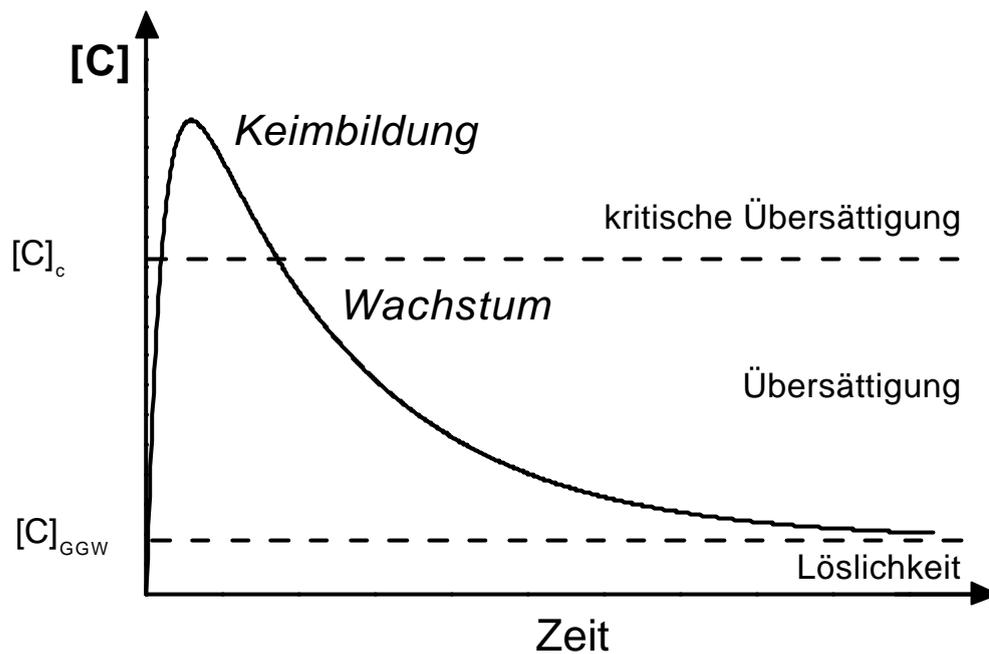


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des zeitlichen Konzentrationsverlauf von molekular gelöstem Schwefel vor und nach der Nukleation.

heiten und auch und Aggregation einzelner Partikel zu grösseren Aggregaten statt, die ebenso zum Partikelwachstum beitragen. Weitere Sekundärprozesse wie Alterung und Reifung treten erst wesentlich später nach Abschluss der eigentlichen Feststoffbildung auf.

3.1.1 Keimbildung

In einem Kristallisationsprozess versteht man unter dem Begriff der Keimbildung das Stadium, in dem eine neue Grenzfläche (Kristall / Lösung oder Schmelze) entsteht. Dieser Vorgang ist ähnlich der Kondensation einer flüssigen Phase aus der Dampfphase [41] und wird oft mit denselben physikalischen Gesetzen beschrieben [42].

Aufgrund des Entstehungsmechanismus der Kristallkeime unterscheidet man üblicherweise primäre und sekundäre Keimbildung. Als sekundäre Keimbildung wird jene Art von Keimbildung bezeichnet, welche nur in Anwesenheit arteigener Kristalle auftritt. Alle anderen Keimbildungsmöglichkeiten werden der primären Keimbildung

zugeordnet. Die primäre Keimbildung wird wiederum in zwei Kategorien unterteilt, in die homogene und heterogene Keimbildung. Bei der homogenen Keimbildung entstehen die Keime durch schnelle lokale Fluktuationen in molekularen Grössenordnungen innerhalb einer homogenen Phase, die sich im metastabilen Zustand der Übersättigung befindet. Die heterogene Keimbildung ist die in der Praxis am häufigsten auftretende Keimbildungsart der primären Keimbildung. Sie wird durch Oberflächen fremder Festkörper induziert. Ein metastabiler Zustand beschreibt den Bereich, in den Keime bzw. Partikel wachsen können, aber keine neuen mehr entstehen (s. Abb. 3.2). Der Bereich wird eingegrenzt zwischen dem labilen Bereich (spontane Keimbildung) und der Löslichkeitskurve (Sättigung). Der metastabile Bereich wird oft durch eine weitere Kurve, die sogenannte Überlöslichkeitskurve unterteilt. Nach Überschreiten der ersten Kurve entstehen bereits die ersten Keime, während nach der zweiten spontane Keimbildung einsetzt. Die Breite des metastabilen Bereiches hängt vom jeweiligen Stoffsystem ab. So sollen z.B. Substanzen, die aus grossen, asymmetrischen Molekülen bestehen, stärker zur Übersättigung unter gewöhnlichen Bedingungen neigen, als solche, die aus kleineren Molekülen bestehen [43].

In der klassischen Theorie wird angenommen, dass sich bei der spontanen Keimbildung gelöste Moleküle (Monomere) in bimolekularen Reaktionen grössere Aggregate ("Embryos") verschiedener Grösse bilden. Die dafür benötigte freie Energie der Grenzfläche ist die Grenzflächenspannung. Die Mutterphase muss ein höheres chemisches Potential (d.h. Übersättigung) aufweisen als die neu entstehende Phase, um die freie Grenzflächenspannung aufbringen zu können. Die gesamte freie Energie ΦG des Keimes besteht daher aus zwei Termen, der freien Energie der Bildung neuen Volumens und aus der freien Energie der Bildung neuer Oberfläche.

$$\Phi G(r) = \mu \frac{k_v r^3}{V_m} - k_B T \ln(S) + \frac{1}{4} k_a r^2; \quad (3.1)$$

wobei k_v und k_a Formfaktoren des Volumens und der Oberfläche sind, V_m das molare Volumen des entstehenden Keimes, k_B die Boltzmannkonstante und $\frac{1}{4}$ die freie Oberflächenenergie pro Flächeneinheit. Handelt es sich um kugelförmige Embryos, so nehmen die Formfaktoren für das Volumen und die Oberfläche die Werte $\frac{4}{3}\pi$ und 4π

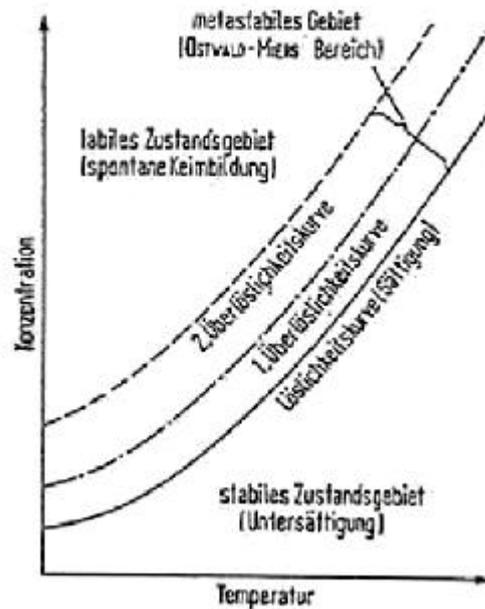


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des metastabilen Bereiches [44].

an. $S = [C] = [C]_{GGW}$ ist das Mass für die Übersättigung.

Damit spontane Keimbildung erfolgt muss die Übersättigung $S > 1$ sein. In Abhängigkeit vom Keimradius r durchläuft $\Phi G(r)$ ein positives Maximum (s. Abb. 3.3) bei einer kritischen Embryogrösse r_{kr} . ΦG_{max} ist die Aktivierungsenergie der Keimbildung. Embryos grösser als die kritische Grösse wachsen unter Erniedrigung ihrer freien Energie als stabile Keime bis zu makroskopischen Partikeln.

Der kritische Keimradius ergibt sich aus Gl. 3.1 mit $d\Phi G(r) = dr = 0$:

$$r_{kr} = \frac{2 k_a^{3/4} V_m}{3 k_v k_B T \ln S} \quad (3.2)$$

Die entsprechende Aktivierungsenergie der Keimbildung ist dann:

$$\Phi G_{max} = \frac{3}{4} k_a r_{kr}^2 = 3: \quad (3.3)$$

Die Geschwindigkeit mit welcher Embryos der kritischen Grösse r_{kr} gebildet werden, kann mittels der Keimbildungsgeschwindigkeit J [$\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$] beschrieben werden

$$J_{nuc} = \frac{dN(r_{kr})}{dt}: \quad (3.4)$$

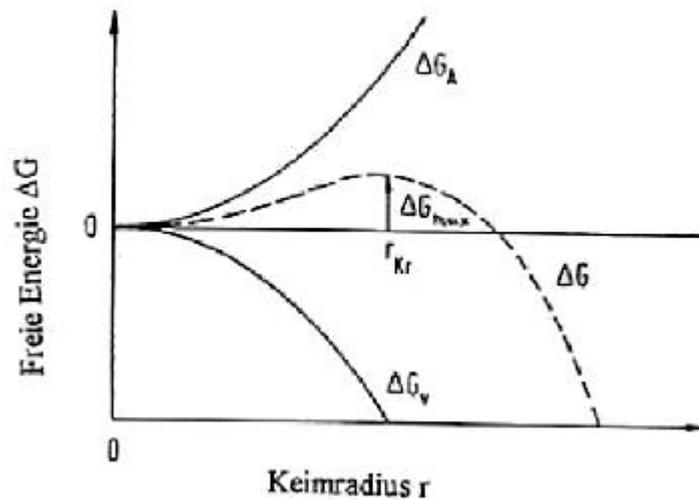


Abbildung 3.3: Freie Energie ΔG in Abhängigkeit vom Keimradius r [45].

Hierbei ist $N(r_{kr})$ die Anzahldichte der Embryos (Anzahl der Embryos pro Volumeneinheit) der Grösse r_{kr} .

Eine Approximation für J_{nuc} liefern Dirksen und Ring [46]. Sie gehen von der Modellvorstellung aus, dass die Keimbildung durch die Diffusion eines Moleküls aus der Lösung zum Embryo limitiert wird:

$$J_{nuc} = \frac{2D}{d^5} e^{-\frac{\Delta G(r_{max})}{k_B T}} \quad (3.5)$$

D ist der Diffusionskoeffizient und d der molare Durchmesser des diffundierenden Moleküls.

In der Praxis dürfte es schwierig sein, aus den Stoßdaten in Gl. 3.2 den kritischen Keimradius r_{kr} zu bestimmen. Ein Grund ist, dass einige Stoßdaten sehr schwer zugänglich sind. Die beteiligten Stoffe liegen in der Keimbildungsphase nur in nanometergrossen Dimensionen vor. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich die Stoßdaten stark vom bulk-Zustand unterscheiden werden. Aus diesem Grund sind in

der Praxis halbempirische Ausdrücke für die Keimbildungsgeschwindigkeit üblich [47]:

$$J_{\text{nuc}} = k_{\text{nuc}} \cdot S^m \quad (3.6)$$

Hier ist k_{nuc} die Keimbildungsgeschwindigkeitskonstante und m die Ordnung der Keimbildung. Die Ordnung der Keimbildung steht im Zusammenhang mit der Anzahl der Moleküle im kritischen Keim und nimmt meist Werte zwischen $m = 2::6$ an [42].

Für eine stochastische Modellierung der Partikelbildung kann die Keimbildung mit Hilfe eines formalkinetischen Potenzgesetzes, das auf der klassischen Keimbildungstheorie basiert, beschrieben werden. Ausgehend von Gl. 3.6 kann folgendes formalkinetisches Gesetz formuliert werden:

$$r_{\text{nuc}} = k_{\text{nuc}} \cdot ([C]_i - [C]_{\text{GGW}})^m \quad (3.7)$$

Sowohl k_{nuc} als auch m müssen angepasst werden. Darüberhinaus muss eine Anzahl an Molekülen im kritischen Keim, n_{nuc} festgelegt bzw. angepasst werden. Diese korreliert zwar mit m , muss aber nicht identisch sein. Eine Keimbildungswahrscheinlichkeit P_{nuc} für beispielsweise $n_{\text{nuc}} = 2$ und $m = 2$ könnte wie folgt formuliert werden (siehe hierzu Kapitel 2):

$$P_{\text{nuc}} = k_{\text{nuc};\text{stoch}} \cdot n_{\text{C}} \cdot (n_{\text{C}} - 1) \quad (3.8)$$

n_{C} ist die Anzahl an gelösten Monomeren C. Zu beachten ist, dass in der Formulierung der Keimbildungswahrscheinlichkeit statt n_{C}^2 der Term $n_{\text{C}} \cdot (n_{\text{C}} - 1)$ auftaucht. Dieser ergibt sich aus den möglichen Kombinationen der Bildung von C-Paaren. Bei einem gewählten C stehen nur noch $C-1$ weitere C's der Paarbildung zur Verfügung. Die Keimbildungswahrscheinlichkeit wird Null, wenn n_{C} einen Wert kleiner als zwei annimmt.

Die stochastische Keimbildungskonstante $k_{\text{nuc};\text{stoch}}$ hängt mit der deterministischen k_{nuc} folgendermassen zusammen:

$$k_{\text{nuc};\text{stoch}} = \frac{k_{\text{nuc}}}{(V_{\text{sim}} \cdot N_{\text{AV}})^{m-1}} \quad (3.9)$$

Die stochastischen Keimbildungskonstante $k_{\text{Nuc, stoch}}$ hat die Einheit s^{-1} , die deterministische k_{Nuc} $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. V_{sim} ist das Volumen, das für die Simulation als Reaktionsvolumen angenommen wird. Die Grösse des Simulationsvolumens V_{sim} wird von der Anzahl an Eduktmolekülen bestimmt.

3.1.2 Partikelwachstum

Das Wachstum der bei Kristallisationen und Fällungsreaktionen gebildeten Keime und Partikel kann prinzipiell unter drei unterschiedlichen Blickwinkeln der Grössenordnung beschrieben werden: molekular, mikroskopisch und makroskopisch.

Makroskopisch wird die Auswirkung von Transportphänomenen behandelt. Dabei ist der Wärmetransport in der Regel sehr schnell im Vergleich zum Massentransport und deshalb nur selten von Bedeutung. Begrenzungen im Massentransport kontrollieren dagegen oft das Wachstum.

Mikroskopisch werden Oberflächenschichten beobachtet, welche aus hunderten von Molekülen bestehen, die sich an der Kristalloberfläche gruppieren. Derartige Schichten sind für das Einschliessen von Lösemitteln im Kristall sowie für andere Strukturdefekte verantwortlich.

Molekular betrachtet werden die von der Lösung zur Partikel- oder Kristalloberfläche diffundierenden Wachstumseinheiten (Monomere). Ebenso können einzelne Keime und kleinere Partikel zu einem grösseren Partikel koagulieren. In Aggregationsprozessen bleibt die Primärgrösse erhalten. Die Partikel lagern sich brombeerartig zusammen und bilden unterschiedlichste Gestalten. Die Grössen von Aggregaten liegen weit über denen, die bei Reaktionen mit Monomeren erreicht werden.

Das Wachstum kann durch zwei geschwindigkeitsbestimmende Prozesse beschrieben werden:

- a) einbaulimitiertes Wachstum, wenn das Einbauen (Verschieben der Monomere innerhalb der Volmer-Schicht und Einordnen in das Kristallgitter [47]) der langsame Schritt des Wachstums ist;

- b) diffusionskontrolliertes Wachstum, wenn der limitierende Schritt des Wachstums die Diffusion bzw. der Transport der Monomere zur Partikeloberfläche ist.

Wie auch schon bei der Beschreibung der Keimbildung, ist auch das Wachstum schwer zu beschreiben. In solchen Fällen greift man auf empirische Ansätze zurück, die jedoch den Nachteil haben, dass sie oft apparatabhängig und systemspezifisch sind. Ähnlich wie Gl. 3.6 kann für das Wachstum ebenso eine halbempirische Gleichung aufgestellt werden:

$$J_{\text{growth}} = k_{\text{growth}} S^m \quad (3.10)$$

mit der Wachstumskonstanten k_{growth} . Nach den Modellvorstellungen und gemäss experimentell bestimmten Werten liegt der Exponent m im Bereich $m = 1 \dots 2$. Diese Modellvorstellung trifft besonders gut für Kristallisationsprozesse mit einer kurzen Keimbildungsphase zu. Die durch die chemische Reaktion nachgelieferten Monomere tragen nur noch zum Wachstum der vorhandenen Keime und Partikel bei.

Bei vielen Fällungsreaktionen kann es zu einer Situation kommen, dass aufgrund der geringen Löslichkeit des entstehenden Feststoffes nur wenig gelöste Monomere in Lösung vorliegen. Die Übersättigung ist sehr hoch, sodass eine schnelle, spontane Keimbildung einsetzt, die zu einer sehr grossen Anzahl an Keimen und Partikeln führt. Somit ist das Wachstum aufgrund der geringen Anzahl an Monomere in Lösung limitiert und könnte nicht mehr ausreichend mit Gl. 3.7 beschrieben werden.

Der Ansatz für die stochastische Formulierung des Wachstumsprozesses muss davon ausgehen, dass der Transport durch Diffusion der Monomere zur Oberfläche des wachsenden Partikels erfolgt. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird demnach von der Anzahl an Keimen bzw. Partikeln $[K]$ und Monomeren abhängig sein. Diese Modellvorstellung geht von einem Wachstumsprozess 2. Ordnung aus. Der formalkinetische Ansatz könnte unter Berücksichtigung der absoluten Übersättigung wie folgt formuliert werden:

$$r_{\text{growth}} = k_{\text{growth}} [K] ([C] - [C]_{\text{GGW}}) \quad (3.11)$$

Die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_{growth} hängt von der Grösse des wachsenden Partikels, von der Grösse des diffundierenden Monomeren zur Partikeloberfläche und von den jeweiligen Diffusionskoeffizienten ab. Sie kann mit Hilfe der Smoluchowski-Gleichung [48] und der Stokes-Einstein-Beziehung für die Diffusionskoeffizienten D_i folgendermassen abgeschätzt werden:

$$k_{\text{growth}} = 4\frac{1}{2}N_{\text{Av}} \left(R_K + R_C \right) \left(D_K + D_C \right); \quad (3.12)$$

wobei

$$D_i = \frac{k_B \cdot T}{6\frac{1}{2} \cdot \eta \cdot R_i}; \quad (3.13)$$

Die Wachstumswahrscheinlichkeit P_{growth} würde gemäss Gl. 3.11 lauten:

$$P_{\text{growth}} = k_{\text{growth;stoch}} \cdot n_K \cdot n_C \quad (3.14)$$

mit

$$k_{\text{growth;stoch}} = \frac{k_{\text{growth}}}{(V_{\text{sim}} \cdot N_{\text{Av}})}; \quad (3.15)$$

Die Grössen besitzen dieselben Einheiten wie unter Gl. 3.9 beschrieben. Die Wachstumskonstante k_{growth} wird anders als bei der Keimbildungskonstante k_{nuc} nicht angepasst, sondern mittels Einstein-Smoluchowski abgeschätzt.

3.1.3 Partikelcoagulation

Das Aggregationsverhalten von kolloidalen Partikeln kann entscheidende Auswirkungen auf eine Suspension haben. Unter Aggregation versteht man die dauerhafte bzw. stabile Anlagerung zweier kolloidaler Partikel. Dieser umfasst wiederum zwei Unterbegriffe, die sich auf die Art der Kräfte bezieht, die zwei Partikel zusammenhalten:

- ² die Coagulation: Die Anziehungskräfte zwischen den Partikeln sind viel grösser als die Abstossungskräfte, so dass sich sehr kompakte Partikel bilden, die eine hohe fraktale Dimension aufweisen.

² die Flockung: Die Anziehungs- und Abstossungskräfte halten sich die Waage, wodurch sehr lockere Aggregate gebildet werden, die eine niedrige fraktale Dimension zeigen. Die Partikel bleiben nur auf der Oberfläche haften und können nicht tiefer in das Aggregat gelangen.

In vielen Fällen ist eine Aggregation in Sinne einer Flockung erwünscht, beispielsweise in der Abwasserreinigung, in der Papierindustrie und anderen Bereichen. Es gibt aber auch Fälle, in denen Aggregation ganz und gar unerwünscht ist, wenn man z.B. an keramische Produkte denkt, bei denen schon ein paar grössere Aggregate erhebliche Defekte im Material hervorrufen können [49].

Im weiteren Verlauf der Arbeit ist lediglich die Partikelcoagulation von Bedeutung. Daher wird ab jetzt nur noch von Coagulation statt von Aggregation gesprochen.

Der Coagulationsprozess umfasst zwei entscheidende Schritte:

- a) Partikeltransport, der zu Kollisionen unter den Partikeln führt
- b) Partikelhaftung, der zu grösseren Coagulaten führt.

Partikeltransport kann durch Brownsche Bewegung, Fluidodynamik oder durch Sedimentation erfolgen. Die Partikelhaftung hängt von den bestehenden interpartikulären Kräften bzw. Wechselwirkungen ab. Diese hat zwar nur einen bescheidenen Einfluss auf den Partikeltransport, ist aber von entscheidender Bedeutung, ob eine dauerhafte Anlagerung der Partikel eintritt oder nicht.

Es gibt viele Arten von Wechselwirkungen, die eine Rolle spielen können, wenn sich zwei Partikel nähern [50]:

- (1) Van de Waals-Wechselwirkung
- (2) elektrische Doppelschicht
- (3) Hydratisierungseffekte
- (4) hydrophobe Wechselwirkungen
- (5) sterische Wechselwirkungen z.B. zwischen adsorbierte Polymerschichten

(6) Polymerbrückenbindungen

Punkt (1) und (2) bilden die Basis der bekannten DLVO-Theorie, die sich mit der Stabilität von Kolloiden befasst [51] [52] [53].

3.1.3.1 DLVO-Theorie

Die allgemeine Anziehungskraft, die zwischen Atomen und Molekülen auftritt, ist die bekannte van der Waals-Kraft. Sie tritt ebenfalls zwischen grösseren Partikeln in Erscheinung und spielt bei der Wechselwirkung zwischen Partikeln eine wichtige Rolle.

Der einfachste Näherung zur Berechnung der van der Waals-Kräfte zwischen zwei makroskopischen Objekten lieferte Hamaker [54]. Er nahm an, dass zwei gleiche sphärische Partikel mit einem Radius a und im Abstand d (mit der Annahme, dass dieser Abstand d viel kleiner sei als die Partikelgrösse) folgende Wechselwirkungsenergie V_A erfahren:

$$V_A = -i \frac{Aa}{12d}; \quad (3.16)$$

wobei A die Hamaker-Konstante für die wechselwirkenden Partikel ist. Diese hängt von den physikalischen Eigenschaften der Partikel und von dem umgebenden Medium, in dem sie suspendiert vorliegen, ab. Das negative Vorzeichen steht konventionsgemäss für anziehende Energie.

3.1.3.2 Elektrische Anziehung

Praktisch alle colloidale Partikel in wässrigen Suspensionen weisen eine Oberflächenladung auf, die wegen verschiedener Gründe erhöht sein kann, wie z.B. Ionisation von Oberflächengruppen oder spezifische Adsorption von Ionen. Die Natur von elektrischen Doppelschichten kann erheblich die Wechselwirkung zwischen zwei geladenen Teilchen beeinflussen. Bei niedriger Ionenstärke bildet sich z.B. eine recht dicke Diffusionsschicht entgegengeladener Ionen (counterions) aus. Die Partikel nähern sich und erfahren eine Abstossung, wenn sich ihre Diffusionsschichten überlappen. Im Gegensatz hierzu, ist die Diffusionsschicht bei höheren Ionenstärken etwas dünner, und die Partikel müssen sich einander viel näher kommen, bevor eine Abstossung eintritt.

Der Abstossungsgrad hängt massgeblich von der Diffusionschicht ab und steht in Beziehung mit der Debye-Länge $\lambda_D = \kappa^{-1}$, wobei κ der Debye-Hückel-Parameter ist. Dieser äusserst wichtige Parameter hängt von der gelösten Salzkonzentration im Wasser ab.

Bei Betrachtung der Partikelwechselwirkung ist das elektrische Potential in der Nähe der Partikeloberfläche (Stern-Schicht) von Bedeutung. Dieses Potential ist nur schwer zu messen, kann aber in guter Näherung mit dem besser zugänglichen Zeta-Potential abgeschätzt werden. Für gleiche sphärische Partikel mit Radius a und im Abstand d ($d < a$), kann folgende einfache Beziehung für die abstossende Energie, V_R verwendet werden:

$$V_R = \frac{2}{4} \epsilon_0 a^3 \zeta^2 \exp(-\kappa d) \quad (3.17)$$

Hier ist ϵ_0 die Permittivität der Lösung und ζ das Zeta-Potential der Partikel.

3.1.3.3 Kombination Wechselwirkung - Kolloid-Stabilität

Die erste und heute noch einzige quantitativ beschreibende Theorie zur Stabilität der Colloide ist die voneinander unabhängig entwickelte DLVO-Theorie von Deryagin und Landau [51] und Verwey und Overbeek [52]. Die anziehenden van der Waals und die abstossenden Kräfte der elektrischen Doppelschicht werden addiert und zu einer Gesamtwechselwirkungsenergie zwischen Partikeln in Abhängigkeit von ihrem Abstand zueinander zusammengefasst.

Wenn die Abstossungskräfte (Zeta-Potential und die Ionenstärke) grösser sind als die Anziehungskräfte, dann tritt eine Potentialbarriere auf, die verhindert, dass die Partikel coagulieren (s. Abbildung 3.4). Nimmt die Ionenstärke jedoch zu oder das Zeta-Potential sinkt, so wird die Potentialbarriere gesenkt und ein Partikelkontakt wird häufiger. Verschwindet die Potentialbarriere ganz, dann kommt es bei jedem Partikelkontakt zur Coagulation. Die Colloide in einer solchen Suspension sind dann völlig instabil.

Das erste Minimum zeigt die van der Waals-Anziehungskräfte zwischen Partikeln. Bei Vorhandensein von Hydrathüllen u.ä. werden die Partikel nicht ohne weiteres in Berührung kommen können, so dass die Potentialbarriere langsam beginnt zu steigen.

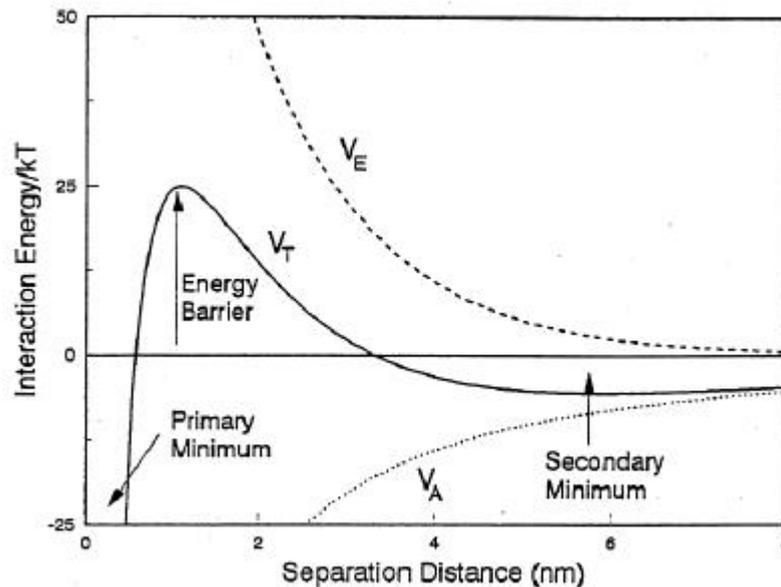


Abbildung 3.4: Elektrische (V_E), van der Waals (V_A) und Gesamtwechselwirkungsenergie (V_T) zwischen zwei gleichen sphärischen Partikeln als Funktion ihres Abstandes. Die Partikel sind $1 \mu\text{m}$ gross, mit einem Zeta-Potential von 20 mV. Die Lösung ist 50mM (1-1-Elektrolyt) und die Hamaker-Konstante ist $2kT$ ($8.1 \cdot 10^{-21} \text{J}$).

Aufgrund der unterschiedlichen Abhängigkeit vom Abstand der van der Waals und der elektrischen Energie, wird erstere bei genügend grossen Abständen immer höher sein als letztere. Dies führt zum zweiten Minimum der Potentialkurve, die für die Bildung von lockeren Aggregaten verantwortlich sein kann. Da die Anziehungskräfte proportional zur Partikelgrösse ist, kommt das zweite Minimum nur für grössere Partikel (grösser als $1 \mu\text{m}$) in Frage.

In Anwesenheit einer Potentialbarriere ist nur ein Bruchteil aller Kollisionen erfolgreich; dies wird mit der Kollisionseffizienz η ausgedrückt. Der reziproke Wert ist als Stabilitätsverhältnis bekannt.

3.1.3.4 Coagulationskinetik

Der Ansatz von Smoluchowski [48] ging von einer Dispersion aus, die am Anfang aus identischen Partikeln (Primärpartikel) bestand, und nach einer Coagulationsperiode,

Coagulate verschiedener Grössen und Konzentrationen - n_i Partikel der Grösse i und n_j Partikel der Grösse j , usw. Hierbei bezeichnet n_i usw. die Anzahl an Coagulate und die Grösse versteht sich als Anzahl an Primärpartikel aus denen ein Coagulat besteht. Eine ganz wichtige Annahme, die Smoluchowski gemacht hat ist, dass der Coagulationsprozess eine Reaktion zweiter Ordnung ist, bei der die Kollisionsrate direkt proportional zum Produkt der Konzentration der einzelnen Spezies ist. Die Anzahl an Kollisionen zwischen einem i - und einem j -Partikel pro Zeit- und Volumeneinheit ist:

$$J_{\text{coag}} = k_{\text{coag}} n_i n_j \quad (3.18)$$

wobei k_{coag} die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ist, die von mehreren Faktoren, wie z.B. die Partikelgrösse und der Transportmechanismus abhängig ist.

Es gibt drei wichtige Transportmechanismen [55]:

- 2 Brownsche Diffusion, auch perikinetische Coagulation genannt;
- 2 Fluidynamik, auch orthokinetische Coagulation genannt;
- 2 Sedimentation.

In dieser Arbeit wird nur die perikinetische Coagulation berücksichtigt, da wegen der Systemvoraussetzungen der Nanopartikelsynthese in Mikroemulsion kein anderer Transportmechanismus in Frage kommt. Daher wird auf die orthokinetische Coagulation und auf die Sedimentation nicht näher eingegangen.

Kleine in Suspension vorliegende Partikel obliegen der ständigen Brownschen Bewegung. Der Diffusionskoeffizient sphärischer Partikel ist durch die Stokes-Einstein Beziehung gegeben (s. Gleichung 5.2). Die Anzahl an i - j -Kollisionen pro Volumen- und Zeiteinheit kann folgendermassen ausgedrückt werden [56]:

$$J_{\text{coag}} = J_{ij} = 4/3 R_i R_j D_{ij} n_i n_j \quad (3.19)$$

Vergleicht man Gleichung 3.19 mit Gleichung 3.18, so ergibt sich für k_{coag} [57]:

$$k_{\text{coag}} = k_{ij} = \frac{2kT}{3\eta} \frac{(R_i + R_j)^2}{R_i R_j} \quad (3.20)$$

Dieses Ergebnis besagt, dass monodisperse Partikelgrößenverteilungen, egal welche Partikelgrößen vorliegen, keine Abhängigkeit der Coagulationskonstanten von diesen zeigt. Der Term $(R_i + R_j)^2 = R_i R_j$ wird bei $R_i \neq R_j$ ungefähr vier [57]. Unter diesen Bedingungen wird

$$k_{\text{coag}} = \frac{8kT}{3\eta} \quad (3.21)$$

Für Partikel verschiedener Größe ergibt Gleichung 3.20 immer eine grössere Coagulationskonstante als für ungefähr gleiche Partikel (Müller-Effekt).

Die Coagulationswahrscheinlichkeit müsste gemäss den Ausführungen folgendermassen formuliert werden [58]:

$$P_{\text{coag}} = k_{\text{coag;stoch}} \cdot n_{P_i} \cdot n_{P_j} \quad (3.22)$$

n_{P_i} und n_{P_j} bezeichnen die Anzahl an Coagulaten bzw. Partikel mit der Größe i bzw. j .

Im Falle für gleich grosse Partikel muss die Coagulationswahrscheinlichkeit modifiziert werden [58]:

$$P_{\text{coag}} = k_{\text{coag;stoch}} \cdot n_{P_i} \cdot (1 - n_{P_j}) \quad (3.23)$$

mit

$$k_{\text{coag;stoch}} = \frac{k_{\text{coag}}}{(V_{\text{sim}} \cdot N_{\text{Av}})} \quad (3.24)$$

3.2 Fällungsreaktionen in Mikroemulsionen

Wie schon zu Beginn dieses Kapitels erwähnt wurde, ist es oft nicht wünschenswert, dass es in einer Suspension zur Coagulation kommt. Die Methode der Mikroemulsion als Reaktionsmedium hat sich als äusserst effektiv erwiesen, Coagulation weitgehend zu vermeiden [59] [60] [61] [62] [63].

Es gibt auch einige theoretische Modelle, die die Partikelbildung in Mikroemulsion beschreiben. Neben dem Hirai-Modell (s. Kapitel 3.2.2) hat auch Tojo 1997 ein Modell entwickelt, das auf die Monte Carlo-Methode beruht [64]. Sie geht von einem

zweidimensionalem Gitter aus, auf dem die mit Reaktanden beladenen Mikroemulsionströpfchen verteilt sind. Die Tröpfchen werden nun innerhalb des Gitters bewegt, wobei sie sich in alle vier Richtungen bewegen können. Trifft nun ein Tröpfchen auf ein anderes, so kommt es je nach Tröpfcheninhalt zur Reaktion oder Wachstum.

3.2.1 Eigenschaften von Mikroemulsionen

Micellen haben in Abhängigkeit von ihrer Form eine bestimmte Solubilitätskapazität. Bei Mischungsverhältnissen Wasser/Öl, bei denen das Solubilitätsvermögen der Micellen überschritten ist, können unter geeigneten Bedingungen noch transparente, niederviskose Lösungen hergestellt werden. Zur Bezeichnung solcher thermodynamisch stabilen Systeme, deren Tröpfchen kleiner als die Wellenlänge des Lichtes sind, wurde von Schulmann [65] der Begriff der Mikroemulsion eingeführt. In bestimmten Systemen ist zur Herstellung der Mikroemulsion der Zusatz geeigneter Cotenside, meist Alkohole, mittlerer Kettenlänge, notwendig. Mikroemulsionen aus nichtionischen Tensiden bedürfen im allgemeinen nicht des Cotensidzusatzes, während beim Einsatz ionischer Tenside Vierkomponentensysteme vorliegen [66]. Der Zusatz von Alkoholen mittlerer Kettenlänge erhöht generell die Löslichkeit der Tenside in Wasser und in Öl und begünstigt damit die Bildung einphasiger Mikroemulsionen.

Die Mikroemulsionsstrukturen sind noch nicht vollständig geklärt. Ein Modell geht von den klassischen Emulsionsvorstellungen aus. Wasser- oder Öltröpfchen sind durch ein Adsorptionsmonolayer aus Tensidmolekülen in der entsprechenden kontinuierlichen Öl- oder Wasserphase stabilisiert. Durch die niedrige Grenzflächenspannung bilden sich sehr kleine Tröpfchen, die die Lösung transparent erscheinen lassen. Neutronenstreuexperimente konnten diese Struktur in einphasigen Mikroemulsionen in der Nähe der Wasser- bzw. Öllecke des Phasenprismas bestätigen [67]. Für Mikroemulsionen mit vergleichbaren Öl- und Wasseranteilen werden schwammartige, wahrscheinlich bikontinuierliche Strukturen diskutiert [68]. Die grossen Wasser- und Öldomänen sind durch Tensidmonolayer getrennt.

Mikroemulsionen bilden sich spontan. Mit Hilfe einer Sedimentationsanalyse in der

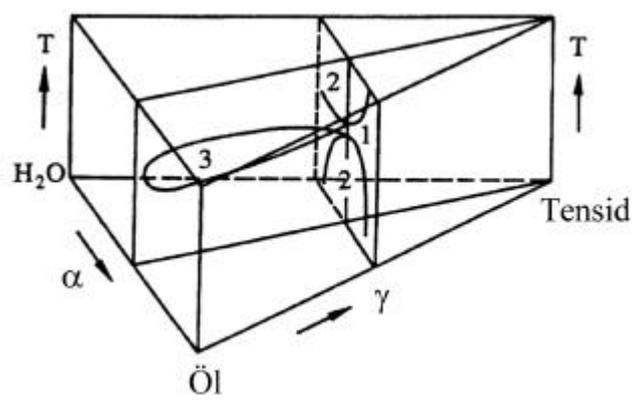


Abbildung 3.5: Schematische Phasenprisma einer ternären Mischung Öl, Tensid und Wasser mit den pseudobinären Schnitten bei $\varphi = \text{const.}$ und $\theta = \text{const.}$: [72]

Ultrazentrifuge lassen sie sich eindeutig von den normalen Emulsionen unterscheiden. Während sich normale Emulsionen in die Hauptbestandteile Wasser und Öl auftrennen, ist das bei Mikroemulsionen nicht der Fall. Aber auch hier lässt sich eine Unterteilung in Wasser-in-Öl- (w/o) und Öl-in-Wasser(o/w)-Mikroemulsionen vornehmen.

Die w/o-Mikroemulsionen sind dabei als Fortsetzung des Koexistenzbereiches der inversen Micellen anzusehen, während o/w-Mikroemulsionen sich dem Gebiet der normalen Micellen anschließen. Die Ausdehnung der Mikroemulsionsgebiete in das Dreiecksdiagramm hinein ist bei vorgegebener Temperatur von der Menge des zugesetzten Tensids oder Tensid-Cotensid-Gemisches abhängig. Zur Darstellung der Phasendiagramme wird ein senkrecht Prisma mit dem Gibbschen Dreieck als Grundfläche und der Temperatur als Höhe benutzt (s. Abb. 3.5). Nach Kahlweit [69][70][71] kann das Phasenverhalten aus den drei binären Phasendiagrammen, die die Dreiecksseiten bilden, abgeleitet werden. Jedes dieser drei binären Phasendiagramme weist eine Mischungslücke auf. Zwischen Wasser und Öl erstreckt sich diese fast über den gesamten Molenbruchbereich. Zwischen Öl und einem nichtionischen Tensid liegt die Mischungslücke auf der ölreichen Seite und verkleinert sich mit steigender Temperatur.

Die Zusammensetzung der Mikroemulsion wird durch den Massenbruch φ des Öls in der Öl-Wasser-Mischung und den Massenbruch θ des Tensides in der ternären Mischung

charakterisiert, dabei sind m_i jeweils die Massen der Komponenten i in der Mischung:

$$\circledR = \frac{m_{\text{Öl}}}{m_{\text{Öl}} + m_{\text{Wasser}}} \quad (3.25)$$

$$\circ = \frac{m_{\text{Tensid}}}{m_{\text{Öl}} + m_{\text{Wasser}} + m_{\text{Tensid}}} \quad (3.26)$$

Wählt man nun eine Temperatur, bei der alle Teilsysteme die Mischungslücke aufweisen, so erstrecken sich die Mischungslücken in das Innere des Dreiecksdiagrammes und bilden dort ein Dreiphasengebiet, dessen Seiten von Zweiphasengebieten und die Ecken von Einphasengebieten begrenzt sind

Im Dreiphasengebiet liegt die Dichte der Mikroemulsionsphase zwischen der der Öl- und der der Wasserphase. Die Mikroemulsion wird daher oft als Mittelphase bezeichnet. Die Lage und Form des Dreiphasengebietes ändert sich mit der Temperatur.

Um eine übersichtlichere Darstellung des Phasenverhaltens von Mikroemulsionen zu erlangen, werden pseudobinäre Phasendiagramme konstruiert, indem entweder \circledR oder \circ konstant gehalten werden. Eine wichtige pseudobinäre Darstellung ist die Variation von \circledR bei konstantem Tensidanteil \circ .

Abbildung 3.6 zeigt eine solche pseudobinäre Darstellung, einen Schnitt durch das Phasenprisma bei konstantem Tensidanteil. Man findet, eingegrenzt durch zwei Zweiphasengebiete einen Kanal homogener, isotroper Lösungen, in denen der Ölanteil a von 0 bis 100 % variiert werden kann, ohne in ein anderes Zweiphasengebiet zu gelangen. Diese makroskopisch homogenen Lösungen sind mikroskopisch heterogen. Auf der wasserreichen Seite bestehen die Lösungen aus einer stabilen Dispersion von Öltröpfchen in Wasser (sogenannte o/w-Mikroemulsionen), die mit steigender Temperatur koagulieren. In Lösungen, die etwa gleiche Anteile Wasser und Öl enthalten ($30\% < a < 70\%$) liegt eine schwammartige, bikontinuierliche Struktur vor. Die zusammenhängenden Domänen aus Wasser beziehungsweise Öl sind etwa gleich groß. Auf der ölreichen Seite findet man dispergierte Wassertropfen (w/o-Mikroemulsion), die mit fallender Temperatur koagulieren. Durch Temperaturerniedrigung erreicht man ein Zweiphasengebiet, in dem eine o/w-Mikroemulsion und eine nahezu reine Ölphase koexistieren. Die Größe

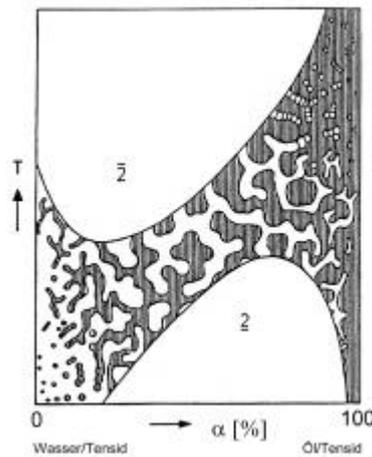


Abbildung 3.6: Schnitt durch das Phasendiagramm einer Mikroemulsion bei $\varphi = \text{const.}$ Es bilden sich in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung ein einphasiger Bereich bestehend aus w/o-, o/w- und bikontinuierlichen Mikroemulsionen aus. Der einphasige Bereich ist durch zwei verschiedenartige Zweiphasengebiete eingegrenzt [68].

der einzelnen Domänen, die im Bereich von 1 bis 100 nm liegt, ist eine Funktion der Tensidkonzentration und der Volumenbrüche an Wasser und Öl.

Zur Synthese nanokristalliner Materialien haben sich besonders w/o-Mikroemulsionen als geeignet erwiesen. In w/o-Mikroemulsionen haben die dispergierten Wassertröpfchen bei konstanter Zusammensetzung eine einheitliche Größe. Diese monodispersen, wenige Nanometer großen Wassertröpfchen sind von einer monomolekularen Tensidhülle umgeben, die eine Stabilisierung der Wassertröpfchen in der Ölphase bewirkt. Die hydrophilen Kopfgruppen des Tensids ragen in den polaren Wasserkern der Tröpfchen hinein, während die hydrophoben Reste in das unpolare Öl gerichtet sind. Das so gebildete Assoziat wird inverse Mizelle genannt.

Ein wichtiger Parameter, der die Größe der Wassertröpfchen in der Mikroemulsion beschreibt, ist das Stoffmengenverhältnis w_0 von Wasser zu Tensid in der Mikroemulsion:

$$w_0 = \frac{n_{\text{Wasser}}}{n_{\text{Tensid}}}; \quad (3.27)$$

Bei konstantem Tensidgehalt ...ndet man in erster Näherung bei nicht allzu großen Wassergehalten einen linearer Zusammenhang zwischen dem Tröpfchenradius und w_0 [73][74]. Somit ist es möglich, gezielt die Tröpfchengröße in einer w/o-Mikroemulsion durch Änderung von w_0 einzustellen. In den meisten Systemen läßt sich der Tröpfchenradius in einem Bereich von etwa 0.5 nm bis 50 nm variieren.

Damit es in einem Dreikomponentensystem von Öl im Überschuß, Wasser und Tensid zur Ausbildung von inversen Micellen kommt, muß erst eine kritische Tensidkonzentration, die c^{1c} (critical microemulsion concentration), im System überschritten werden. In einer w/o-Mikroemulsion entspricht die c^{1c} der Menge des Tensids, die in der kontinuierlichen Ölphase gelöst vorliegt, ohne inverse Mizellen auszubilden. Bei der Beschreibung der Tröpfchengröße von w/o-Mikroemulsionen muß die c^{1c} berücksichtigt werden. Der oben de...nierte Parameter w_0 muß somit entsprechend korrigiert werden und es ergibt sich ein um die Stoßmenge an Tensid, die nicht zur Mizellbildung beträgt ($n_{c^{1c}}$), korrigierter, sogenannter w_1 -Parameter:

$$w_1 = \frac{n_{\text{Wasser}}}{n_{\text{Tensid}} + n_{c^{1c}}}; \quad (3.28)$$

Eine weitere Eigenschaft von w/o-Mikroemulsionen ist der dynamische Charakter ihrer Mikrostruktur. Die inversen Micellen sind kinetisch instabil: Es besteht stets ein sehr schneller dynamischer Austauschprozeß zwischen den Micellen. Einzelne Wassertropfchen kollidieren und bilden in einem übergangsartigen Zustand Dimere, die dann rasch wieder in die einzelnen Tröpfchen zerfallen. Dabei tauschen die Micellen ihre Inhalte aus. Der Austauschprozeß ist abhängig von der Art und dem Anteil der Komponenten in der Mikroemulsion, insbesondere von der Art des Tensids. Der dynamische Austauschprozeß ist in 2.3.3 (Abbildung 2-10) schematisch dargestellt. Für den dynamischen Austauschprozeß läßt sich eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung k_{ex} ermitteln. Typische Werte für Mikroemulsionssysteme mit nichtionischen Tensiden liegen bei etwa 300 K im Bereich von $k_{\text{ex}} = 10^8 - 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [73].

Der Mechanismus der Nanopartikelbildung in Mikroemulsion ist bisher noch nicht vollständig geklärt worden. Zwei Modelle treten in der Literatur am häufigsten auf:

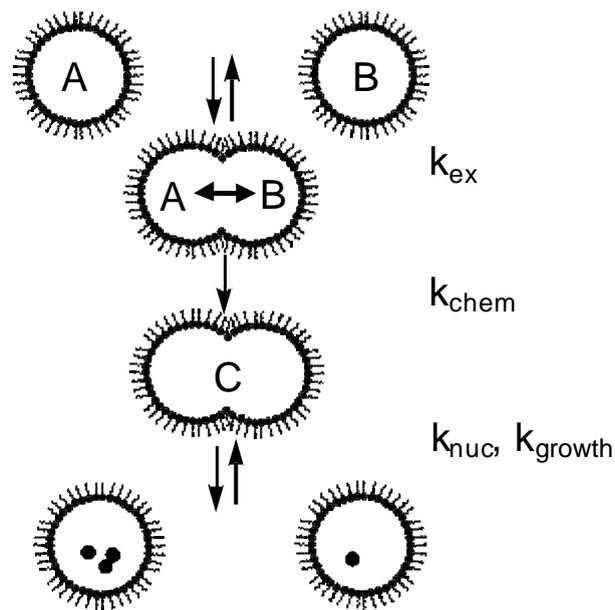


Abbildung 3.7: Vorgänge bei der Partikelbildung in Mikroemulsionen: Chemische Reaktion (k_{chem}), Keimbildung (k_{nuc}) und Wachstum (k_g) werden vom dynamischen Austauschprozess der Mikroemulsion (k_{ex}) überlagert.

das Templat- und das Fällungsmodell. So konnte z.B. Tanori [75] zeigen, dass Partikelgröße und -form von Kupferteilchen "einstellbar" sind, je nachdem in welcher Ecke vom Phasendiagramm der Mikroemulsion (bestehend aus $Cu(AOT)_2$ (Kupfer(II)bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat), Isooktan und Wasser) die Partikelsynthese durchgeführt wird. Die so hergestellten Partikel weisen dieselbe Größenordnung auf wie die Mikroemulsionströpfchen bzw. Mizellen der Mikroemulsion. Ebenso wie Pileni konnte Chang [76] nachweisen, dass die Größe von Siliciumpartikeln kontrolliert werden kann, indem man sie in Mikroemulsionen einer definierten Tröpfchengröße synthetisiert. Andererseits gibt es Arbeiten, wie die von Osseo-Asare [77] und Antonietti [78], die keinen Zusammenhang zwischen Mizell- und Partikelgröße feststellen konnten. Ausserdem muss

3.2.2 Fällungsmodell nach Hirai

Nach der Modellvorstellung von Hirai [79] werden zur Beschreibung der Partikelbildung in Mikroemulsionen folgende Annahmen getroffen:

Die Reaktanden bei der Partikelbildung seien nur im Wasseranteil löslich. Somit ist anzunehmen, daß die Einzelvorgänge bei der Partikelbildung nur innerhalb der wäßrigen Anteile der Mikroemulsion ablaufen. Dabei läuft der dynamische Austauschprozeß innerhalb der Mikroemulsion im Vergleich zu den anderen bei der Partikelbildung ablaufenden Vorgänge äußerst schnell ab. Man kann daher annehmen, daß die Verteilung der Reaktanden und Zwischenprodukte auf die Micellen einer Gleichgewichtsverteilung entspricht. Eine geeignete Verteilungsfunktion ist die Poisson-Verteilung. Die Wahrscheinlichkeit p_i die Anzahl i Teilchen einer Komponente in einer Micelle vorzufinden ist durch Gleichung 6.24 gegeben, wobei \bar{i} der mittleren Besetzungszahl der Teilchen in einer Micelle entspricht.

$$p_i = \frac{\bar{i}^i \exp(-\bar{i})}{i!} \quad (3.29)$$

Der erste Schritt bei der Partikelbildung nach dem Vermischen der Mikroemulsionen mit den Reaktanden A und B ist die chemische Reaktion. Dabei wird das monomere Reaktionsprodukt C gebildet:



Ein Geschwindigkeitsgesetz mit der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten für die chemische Reaktion k_{chem} muß experimentell ermittelt werden.

Der zweite Schritt bei der Partikelbildung ist die Keimbildung, bei der eine bestimmte Anzahl Monomere C einen für das Reaktionssystem charakteristischen Keim K aus n_{nucleus} Monomeren bilden:



Dabei wird angenommen, daß die Keimbildungsrate proportional zur Anzahl der Micellen M_n ist, die ausreichend viele durch die chemische Reaktion gebildete Monomere C enthalten. Daraus folgt

$$\frac{1}{V} \frac{dn_K}{dt} = k_{nuc} \frac{M_n}{V} \quad (3.32)$$

wobei k_{nuc} die Geschwindigkeitskonstante für die Keimbildung und V das Gesamtvolumen der Mikroemulsion ist.

Die Anzahl der keimfähigen Micellen M_n berechnet sich dann mit der Gesamtzahl der Micellen n_M aus der Poisson-Verteilung (Gleichung 6.24) mit der Annahme, daß sich mindestens n Monomere C in einer keimfähigen Micelle befinden müssen:

$$M_n = n_M \sum_{i=n}^{\infty} p_i = n_M \frac{e^{-\bar{n}} \bar{n}^n}{n!} \quad (3.33)$$

Die mittlere Besetzungszahl der Micellen \bar{n} entspricht dabei dem Verhältnis $n_C = n_M \bar{n}$.

Der dritte Schritt bei der Partikelbildung ist das Partikelwachstum. Das Partikelwachstum soll ausschließlich über eine bimolekulare Reaktion zwischen Monomeren und schon gebildeten Keimen und Partikeln erfolgen:



Das Geschwindigkeitsgesetz für den Wachstumsschritt läßt sich mit der Wachstumskonstanten k_{growth} wie folgt formulieren:

$$\frac{dn_C}{dt} = i \frac{k_g n_C n_K}{n_M} \quad (3.35)$$

Das Verhältnis $n_C / n_K = n_M$ repräsentiert dabei die Anzahl der Micellen, die sowohl Monomere als auch Keime beziehungsweise Partikel enthalten.

Weiterhin wird bei dem Modell nach Hirai angenommen, daß Vorgänge wie Aggregation und Koaleszenz der Partikel sowie sekundäre Reifungsprozesse bei der Nanopartikelbildung in Mikroemulsionen keine Rolle spielen. Das bedeutet, daß die Gesamtzahl der gebildeten Keime auch der Anzahl der am Ende der Fällungsreaktion erhaltenen Partikel entspricht.

Kapitel 4

Optische Eigenschaften von Metallclustern

Im Folgenden soll die Mie Theorie und damit im Zusammenhang stehende Fragen beschrieben werden, soweit sie für das Verständnis der optischen Eigenschaften von kleinen Teilchen nötig ist.

4.1 Mie Theorie und ihre Erweiterungen

Die optischen Eigenschaften von kleinen kugelförmigen Metallteilchen zeigen sich besonders in ihren Plasmonenresonanzen (Silber, Gold, Kupfer, Aluminium und Alkali-Metallen), die auf einfachem Wege, z.B. mit UV-VIS-Spektroskopie beobachtet werden kann. Die Interpretation bzw. Auswertung dieser Spektren beruht auf Konzepten der klassischen Elektrodynamik, wie z.B. die Mie-Theorie [80] (für kugelförmige Metallteilchen). Die Mie-Theorie hat jedoch ein Schwachpunkt: Die optischen Konstanten der kleinen Metallcluster sind gegenüber dem Bulkmaterial nicht modifiziert worden. Dies ist jedoch unbedingt notwendig, da bei sehr kleinen Metallclustern bekanntermaßen Quanteneffekte auftreten [81][82].

Die Bestimmung der optischen Konstanten kann durch Messung der Extinktion erfolgen. Durch Auswertung dieser Messdaten mittels der Kramers-Kronig-Relation können dann die Dielektrischen Konstanten erhalten werden.

Die Lichtabsorption einer kolloidalen Lösung von N Partikeln pro Volumeneinheit wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_d} = \frac{N \cdot C_{\text{ext}} \cdot d}{2.303} \quad (4.1)$$

Durchläuft ein einfallender Lichtstrahl der Intensität I_0 eine absorbierende Lösung, so weist das austretende Licht nur noch eine Intensität I_d auf. d ist die Schichtdicke die das Licht durchlaufen muss und C_{ext} ist der in der angelsächsischen Literatur genannte Extinktionsquerschnitt für einzelne Partikel. Für kugelförmige Partikel mit einer frequenzabhängigen dielektrischen Funktion

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2; \quad (4.2)$$

umgeben von einem Medium mit einer Dielektrizitätskonstante ϵ_m ergibt sich für C_{ext} folgende Beziehung [83]:

$$C_{\text{ext}} = \frac{24}{k^2} \cdot (2n + 1) \operatorname{Re}(a_n + b_n); \quad (4.3)$$

wobei $k = 2\pi \frac{\epsilon_m}{\lambda}$ und a_n und b_n sind Mie-Koeffizienten, die vom Radius R und von der Wellenlänge λ in Form einer Riccati-Bessel-Funktion abhängen. Der Extinktionsquerschnitt wird oft auf eine Fläche bezogen:

$$Q_{\text{ext}} = \frac{C_{\text{ext}}}{4R^2} \quad (4.4)$$

Q_{ext} steht mit dem Extinktionskoeffizienten (in $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) in folgender Beziehung:

$$\epsilon_2 = \frac{3}{4} \cdot 10^{21} \cdot \frac{V_m \cdot Q_{\text{ext}}}{2.303 \cdot R}; \quad (4.5)$$

wobei V_m das molare Volumen (in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) des Metalls ist.

Die Gleichungen 4.3-4.5 könnten nun mittels der Kramers-Kronig-Relation in einem komplizierten mathematischen Verfahren gelöst werden. Betrachtet man jedoch nur kleine Partikel mit einer Größe zwischen 3 und 20 nm Durchmesser, so spielt nur der erste elektrische Dipol eine Rolle und Gleichung 4.3 vereinfacht sich zu:

$$C_{\text{ext}} = \frac{24 \cdot R^3 \cdot \epsilon_m^{3-2}}{\epsilon_2} \cdot \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \quad (4.6)$$

Des Weiteren kann eine Größen- oder Formverteilung der Partikel durch Verfeinerung der Mie-Theorie ebenfalls berücksichtigt werden [84][85].

4.2 Eigenschaften der Mie Plasmon Resonanzen

Die Resonanzfrequenz vieler Metalle (im UV-Bereich) ist auf das Verhalten ihres freien Elektronengases zurückzuführen. Dies wird mit dem Drude-Modell gut beschrieben [86]. Gemäss dem Drude-Modell können die reellen und imaginären dielektrischen Funktionen wie folgt formuliert werden:

$$\epsilon_1 = \epsilon_1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \omega_d^2)} \quad (4.7)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \omega_d}{\omega(\omega^2 + \omega_d^2)} \quad (4.8)$$

Hierbei ist ϵ_1 die dielektrische Konstante, die die Elektronenübergänge der höheren Energieniveaus berücksichtigt und ω_p ist die Resonanzfrequenz :

$$\omega_p = \frac{Ne^2}{m^*m} \quad (4.9)$$

mit N , der Konzentration der freien Elektronen im Metall und m^* der effektiven Masse eines Elektrons.

ω_d ist die Relaxations- oder Dämpfungsfrequenz, die mit der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen, R_{bulk} , und der Fermi-Geschwindigkeit der Elektronen, v_f , in folgender Beziehung stehen:

$$\omega_d = \frac{v_f}{R_{\text{bulk}}} \quad (4.10)$$

Wenn der Partikelradius kleiner als die mittlere freie Weglänge (für Silber: 520 Å) im Bulk-Metall ist, dann werden die Leitungselektronen zusätzlich an der Oberfläche gestreut, so dass die mittlere freie Weglänge, R_{eff} , grössenabhängig wird:

$$\frac{1}{R_{\text{eff}}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{R_{\text{bulk}}} \quad (4.11)$$

Gleichung 4.11 ist experimentell in Arbeiten von Kreibitz für Silber- und Gold-Partikel bis zu einer Grösse von 2 nm bestätigt worden [87][88][89]. Der Vorteil des Drude-Modells ist, dass Änderungen im Absorptionsspektrum direkt mit den Stoffeigenschaften des Metalls erklärt werden kann. So liegt die Ursache für die Farbänderung von

kolloidalen Lösungen kleiner Partikel (z.B. kolloidale Lösung grosser Silberpartikel erscheint grau, während nanometergrosse Silberpartikel eine grüne Farbe zeigen) liegt hauptsächlich im Nenner von Gleichung 4.6, welche ein Absorptionsmaximum vorausagt, wenn

$$\epsilon_1 = -2\epsilon_m \quad (4.12)$$

Die Änderung der Lage und Höhe des Absorptionsmaximums und der Breite des Plasmonenpeaks in Abhängigkeit von der Partikelgrösse ist in Abbildung 4.1 dargestellt.



Abbildung 4.1: TEM-Aufnahmen verschiedener Kolloidlösungen mit unterschiedlichen-Partikeldurchmesser: (A) 38 nm, (B) 56 nm, (C) 75 nm, (D) 110 nm, (E) 162 nm, (F) 173 nm und dazugehörige Absorptionsspektren [90]

Je grösser die Partikel sind, desto kleiner wird das Absorptionsmaximum. Die Lage des Absorptionsmaximums erfährt dabei einen Rotshift. Bei sehr grossen Partikeln, also Bulkmaterial, tritt kein Plasmonenpeak auf.

Die Plasmonenbanden können für Partikel bis zu $R = 10$ nm nach Gleichung 4.6 simuliert werden (s. Abbildung 4.2).

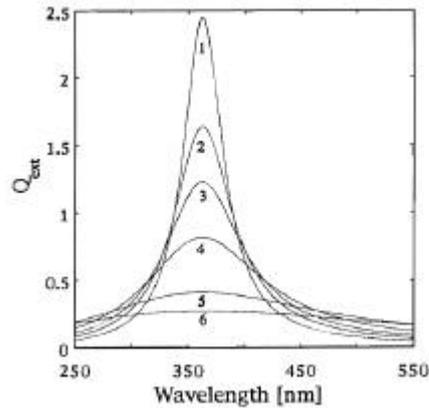


Abbildung 4.2: Simulierte Plasmonenresonanzbanden für verschiedene Dämpfungsfrequenzen γ_d , $\epsilon^1 = 5$, $\epsilon_p = 10$ eV, $R = 5:0$ nm, $\epsilon_m^2 = 1:77$. Dämpfungsfrequenzen in eV: (1) 0.4, (2) 0.6, (3) 0.8, (4) 1.2, (5) 2.4, (6) 3.6.

In Abbildung 4.2 sind die Plasmonenpeaks für verschiedene Dämpfungsfrequenzen aufgetragen.

In Tabelle 4.1 sind die Einflussfaktoren auf die Breite und Lage des Absorptionsmaximums zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Einflussparameter auf Plasmonenbande

Beeinflussung durch		(1,0) Mode des Mie Plasmons	
		Verschiebung nach	Halbwertsbreite
Abnahme Teilchengröße	1/R Gesetz	rot (kleinere Energie)	Verbreiterung
	s-d Elektronen Ag	blau (höhere Energie)	
Temperaturniedrigung		blau	Einengung
Dielektrisches Medium		rot	Verbreiterung
Streckung des Ellipsoids		blau	
Größen und Formverteilung			Verbreiterung
Wechselwirkung der Teilchen		blau	Verbreiterung

Kapitel 5

Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Chemikalien

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden die Substanzen, die in Tab. 5.1 aufgelistet sind, verwendet:

Tabelle 5.1: Verwendete Chemikalien

Name der Chemikalien	Firma	Reinheit
Palladiumchlorid (PdCl_2)	Chempur	>99.99 %
Silbernitrat (AgNO_3)	Merck	>99.80 %
Natriumhypophosphitmonohydrat SHP ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Fluka	>99.00 %
L(+)-Ascorbinsäure (Krist. reinst Vitamin C)	Merck	>99.70 %
Marlipal O13/40	CONDEA	11.5 % Fettalkohol
Marlipal O13/50		8.2 % -"-
Marlipal O13/60		5.8 % -"-
Marlipal O13/80		3.2 % -"-
Cyclohexan	Merck	>99.00 %

Alle Substanzen wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

5.2 Verwendete Messapparaturen

Tabelle 5.2: Verwendete Messapparaturen

Nummer	Messapparatur	Modell, Firma	Beschreibung
1	Lichtstreuapparatur	ALV/SP-86, Laservertriebsges., Langen	[91]
2	Lichtstreuapparatur	ALV-5000, Laservertriebsges., Langen	[92]
3	Lichtstreuapparatur	Malvern Laser Lexel 95, Ion-Laser	[93]
4	Spektrophotometer mit Photodiodenarray	HP8472, Hewlett Packard	
5	Spektrophotometer	Uvikon 943, Kontron	
6	TEM	JEM 200C, JEOL, 200 kV	[94]
7	TEM	CM 30, Phillips, 300kV	[94]
8	Stopped-Flow-Schubeinheit, motorisiert	DL1, Universität Bielefeld	[95]
9	Stopped- Flow-Einheit, manuell	-, Universität Bielefeld	[96]

5.3 Synthese von Palladium- und Silberpartikeln

Die Modellierung der Bildung von Palladiumpartikel wurden mit Hilfe der umfangreichen experimentellen Untersuchungen von J.Schmidt [19] durchgeführt. Die detaillierten experimentellen Methoden sind in der zuletzt genannten Arbeit nachzulesen.

5.3.1 Laborreaktor

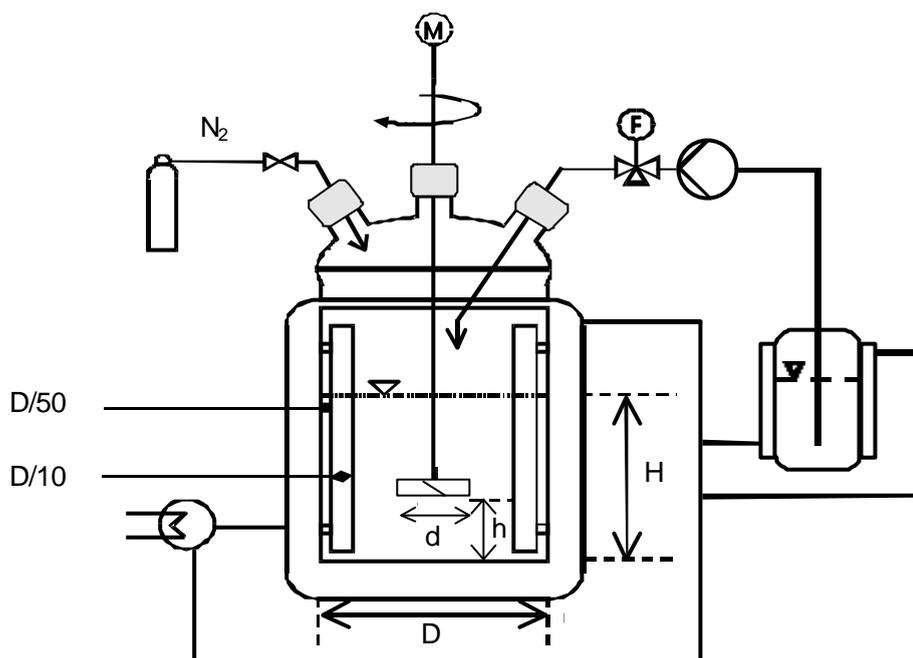


Abbildung 5.1: Verwendete Installationsbedingungen: $h/d = 0.8$, $D/d = 0.4$, $D = 6$ cm

Die Herstellung der Silber- und Palladium Nanopartikel erfolgte in einem semi-batch Reaktor unter Stickstoffatmosphäre. Dieser ist in [19] ausführlich beschrieben. Es handelt sich um einen doppelwandigen Glasreaktor mit 200 ml Fassungsvermögen und mit vier Strombrecherleisten. Als Rührer wurde ein Schrägblattrührer mit vier Rührblättern verwendet. Die Abmessungen des Reaktors sowie die Innenaustattung sind genormt. Das Zudosieren der Edukte erfolgt mit einer Schlauchpumpe. Der Reaktorinhalt wurde über den Doppelmantel des Rührbehälters mit Hilfe eines Ther-

mostaten auf die gewünschte Reaktionstemperatur temperiert. Die Strömungsbedingungen im Reaktor wurden ebenfalls von J. Schmidt [19] anhand der Mischzeit im Rührbehälter charakterisiert. Man kann davon ausgehen, dass bei den eingestellten Betriebsparametern eine Reynoldszahl von $Re > 6000$ vorliegt und somit turbulente Strömungsverhältnisse vorliegen.

Zur Durchführung der Partikelsynthese wurde eine die Reaktanden enthaltende Mikroemulsion im semibatch Reaktor vorgelegt und die andere mit einer konstanten Dosierate aus dem entsprechend temperierten Vorratsgefäß zudosiert.

5.3.2 Herstellung wässriger Lösungen des Palladiumsalzes und des Reduktionsmittels

Für die Durchführung der Lichtstreuexperimente wurden Palladiumpartikel in wässriger Lösung hergestellt. Die Palladium-Stammlösungen wurden durch direkte Einwaage des Palladiumchlorids in einen Messkolben und anschließendes Auffüllen mit einer 1M NaCl-Lösung hergestellt. Da Palladiumchlorid in Wasser nur schlecht löslich ist, wurden die Palladium-Salzlösungen mit Natriumchlorid hergestellt, wobei sich das viel leichter lösliche Komplexsalz Natriumtetrachloropalladat $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 2\text{NaCl}$ bildet [19][97]. Nach zehnminütiger Behandlung im Ultraschallbad hatte das gebildete Palladiumchlorid-Komplex je nach Konzentration eine gelbe bis braune Farbe. Von dieser Stammlösung ausgehend, wurden die zur Lichtstreuung benötigten Konzentrationen durch Verdünnen mit 1M NaCl-Lösung hergestellt. Die Reduktionsmittelsalzlösungen SHP wurden auf der selben Art und Weise angesetzt, wobei ebenfalls mit 1M NaCl gearbeitet wurde. Damit wurde sichergestellt, dass die Ionenstärke konstant gehalten wird, denn diese beeinflusst die chemische Reaktionsgeschwindigkeit [96][19]. Die folgenden Konzentrationsangaben sowohl der Palladiumsalz- als auch der Reduktionsalzlösungen beziehen sich auf den Zustand vor dem Vermischen miteinander in der Mischkammer der Stopped-Flow-Apparatur. Die Konzentrationen der angesetzten Reaktionslösungen, die in die Vorratskammern der Apparatur eingefüllt werden, sind demnach nur halb so gross.

Die Zugabe der Reaktanden in die Küvette der Lichtstreuanlage erfolgte mit einer motorisierten Stopped-Flow-Schubeinheit des Typs DL1 (s. Tab. 5.2, lf. Nr. 8). Es handelt sich um eine zweifache, elektromechanisch betriebene Spritzenpumpe als Tischgerät. Der Prototyp DL1 wurde als Instrument für den Remote-Betrieb zum Laboreinsatz an SAXS- und SANS-Instrumenten konzipiert.

Die Messungen der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit erfolgten mittels UV/VIS Spektrophotometrie. Die Durchführung erfolgte mit einer manuell betriebenen Stopped-Flow-Einheit mit optischer Detektion (Aufbau und Funktionsweise s. [96]). Die Reaktandenlösungen wurden auf gleicher Art und Weise hergestellt wie für die Lichtstreuexperimente.

5.3.3 Herstellung der Mikroemulsionen mit Reduktionsmittel

Die Mikroemulsionen wurden stets durch Einwaage der drei Komponenten Tensid, Cyclohexan und wässrige Reaktandensalzlösungen in der genannten Reihenfolge angesetzt. Das gesamte Probevolumen für die eine Durchführung im o.a. Laborreaktor betrug stets 80 ml. Für die Realisierung der Lichtstreu- und UV/VIS-Messungen reichte ein Probevolumen von ca. 2 ml pro Messung aus.

Die Silbernitratlösungen, mit denen die Mikroemulsionen angesetzt wurden mussten stets im Dunkeln aufbewahrt werden, da durch Lichteinfluss die Silberionen zu elementarem Silber reduziert werden. Ebenso konnte beobachtet werden, dass selbst im Dunkeln in Anwesenheit des Tensides elementares Silber entstand. Für die Synthese von Silbernanopartikeln ist ein Arbeiten mit frisch angesetzten wässrigen Lösungen bzw. Mikroemulsionen erforderlich [98].

Die verwendeten Tenside der Marlipal O13 - Reihe sind kommerzielle technische Tenside vom Alkylpolyglycoether-Typ. Sie sind in großen Menge verfügbar. Die Herstellung der Tenside erfolgt durch eine Reaktion einer Mischung von Isotridecanolen (O13) mit Ethylenoxid.

Ebenfalls durch den Herstellungsprozeß ist ein Restalkoholanteil in den Tensiden bedingt. Dieser sinkt mit steigendem Ethoxylierungsgrad und ist in Tab. 5.1 angegeben.

5.4 Probenpräparation für TEM-Aufnahmen

Die entstandenen Nanopartikeln wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert. Die Proben der in Mikroemulsion synthetisierte Nanopartikel wiesen eine Verunreinigung durch Tensidreste auf. Dies machte sich bei den TEM-Aufnahmen negativ bemerkbar, denn die Partikel waren als "Fladen" umgeben von Tensidresten kaum erkennbar. Aus diesem Grund musste eine optimale Probenpräparation entwickelt werden. Dies erfolgte in der Diplomarbeit von Guesdon [94]. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Probenpräparation reproduzierbar ist und die Eigenschaften der untersuchten Probe nicht beeinflusst wird.

Als Probenträger wurden Kupfernetzchen (Kupfer-Grids), 200 mesh, mit einem Durchmesser von 3.05 mm der Firma Plano verwendet. Die Kupfer-Netzchen sind mit einem nahezu elektronentransparenten Kohle...lm beschichtet. Zur Probenpräparation wurden wenige Tropfen (50 μ L) der durch die Fällungsreaktion erhaltenen Produktdispersion auf ein auf Filterpapier liegendes Kupfernetzchen getropft. Die Kupfernetzchen wurden dann mit etwa der vier- bis sechsfachen Menge eines Aceton / Wasser-Gemischs (2:1) durch erneutes Auftropfen auf das Grid gewaschen. So können Tensidreste aus der Mikroemulsion und Salzreste vom Probenträger entfernt werden. Zur Charakterisierung der im TEM abgebildeten Nanopartikel bezüglich ihrer Größe und Größenverteilung wurden auf den Grids geeignete Probenstellen selektiert, die Partikel möglichst optimal abgebildet und dann fotogra...ert.

Guesdon entwickelte auch eine direkte computergestützte Auswertung der TEM-Bilder mit Hilfe einer Bildverarbeitungssoftware (Image C, Imtronic 1995) Hierbei wird der mittlere Feret'sche Durchmesser einzelner Teilchen in einem Bereich von $f = 0.75 \dots 1$ ($f =$ Kreisformfaktor) herangezogen. Der mittlere Feret'sche Durchmesser d_m ist der Mittelwert 36 einzelner in verschiedenen Richtungen gemessener Durchmesser eines Teilchens. Die Berechnung der Fläche F und des Umfangs U eines Teilchens führen zum Kreisformfaktor $f = 4\sqrt{F} = U^2$. Die Durchmesser einer großen Anzahl von Teilchen einer Probe werden in Form eines Histogramms aufgetragen und die Parameter der Verteilung ermittelt.

Die direkte computergestützte Auswertung der TEM-Bilder mit Hilfe einer Bildverarbeitungssoftware erwies sich als wenig hilfreich, da die einzelnen abgebildeten Teilchen dicht aneinander liegen oder sich teilweise berühren. Das Auswertesoftware wertete dies als ein einziges Partikel und verfälschte so die tatsächlich vorliegende Partikelgrößenverteilung.

Als eine praktikable Auswertemethode für die erhaltenen TEM-Bilder erwies sich eine halbmanuelle Methode. Die bei den TEM-Untersuchungen erhaltenen Negative mit den abgebildeten Partikeln wurden mit einem Vergrößerer nachvergrößert und auf eine weiße Papierfläche projiziert. Die Partikel wurden dann mit einem feinen Filzstift manuell nachgezeichnet, wobei die äußere Partikelkontur mit dem äußeren Rand des abgezeichneten Objekts übereinstimmen mußte. Durch dieses manuelle Nachzeichnen der Partikelkonturen wurden die komplexen Bildinformationen der Fotos in einfache binäre Informationen umgewandelt. Die erhaltenen Abbildungen konnten mit einem Scanner bei einer Auflösung von 100 dpi digitalisiert werden und mit der Bildverarbeitungssoftware Image C automatisiert ausgewertet werden. Die Software liefert eine Liste der Durchmesser der ausgewerteten Teilchen. Die Häufigkeit der ermittelten Durchmesser kann in Form eines Histogramms angezeigt werden. Das Vorgehen bei der halbmanuellen Auswertemethode ist in Abbildung 3-16 dargestellt.

Um auch für die gesamte Probe repräsentative Aussagen zur Teilchengröße und Größenverteilung machen zu können, wurden im TEM auf mindestens drei zufällig selektierten unterschiedlichen Probenbereichen (Maschen der Probeträgernetzchen)

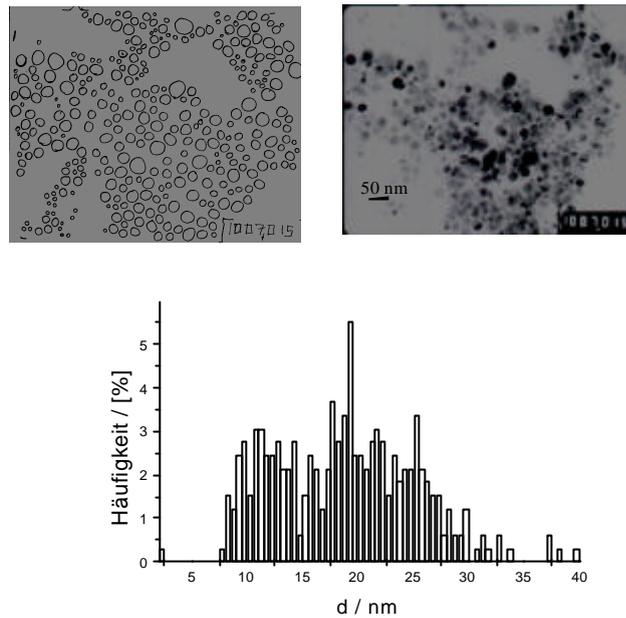


Abbildung 5.2: Halbmanuelle Auswertung

5.5 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung gehört zu den Untersuchungsmethoden der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS). Bei der PCS handelt es sich um ein dynamisches Lichtstreuerverfahren, mit dem Partikel von ca. 5 nm bis ca. 1 μ m detektiert werden können. Bedingt durch die Brownsche Molekularbewegung der dispergierten Partikel kommt es zu zeitabhängigen Schwankungen in der Streulichtintensität. Die zeitlichen Änderungen der Intensität des Streulichtes sind grössenabhängig, da kleinere Partikel eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit aufweisen als grössere. Aus den zeitlichen Schwankungen wird eine sogenannte Autokorrelationsfunktion berechnet. An diese aus den gemessenen zeitlichen Schwankungen bestimmte Autokorrelationsfunktion wird eine theoretische Korrelationsfunktion $g(\zeta)$ (s. Gleichung 5.1) nach der Marquard-Methode angepasst.

$$g(\zeta) = \exp\left[-\frac{1}{2} \zeta^2 D q^2 \tau_c\right] \quad (5.1)$$

mit D , der Diffusionskoeffizienten, q , dem Betrag des Streulichtvektors und τ , der Verzögerungszeit.

Für kleinere Partikel resultiert ein zeitlich schnellerer Abfall der Korrelationsfunktion als für grössere. Die Grössen q und τ sind während der Messung rechnerisch zugänglich und es verbleibt somit nur der Diffusionskoeffizient D (charakterisiert durch die Geschwindigkeit der Teilchen) als einzige variable Grösse. Unter der Annahme kugelförmiger Teilchen, lässt sich aus dem Diffusionskoeffizienten D der Teilchenradius R nach der Stokes-Einstein-Gleichung berechnen:

$$R = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r D} \quad (5.2)$$

wobei k die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur und η die dynamische Viskosität bedeutet.

Für die Berechnung des Streulichtvektors q^2 sind einige physikalischen Grössen, wie der Brechungsindex $n_{s,0}$, die dynamische Viskosität η sowie die Dichte ρ des Mediums notwendig. Da für die Mikroemulsion keine Angaben dieser physikalischen Grössen vorlagen, wurden diese experimentell in Abhängigkeit des w_0 -Wertes bestimmt. Der Brechungsindex wurde durch Lichtstremessungen bei einer Wellenlänge von $\lambda_s = 532$ nm ermittelt. Die Viskositäten der Mikroemulsionen wurden in einem Kapillarviskosimeter und die Dichten in einem Pyknometer gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 5.3 dargestellt

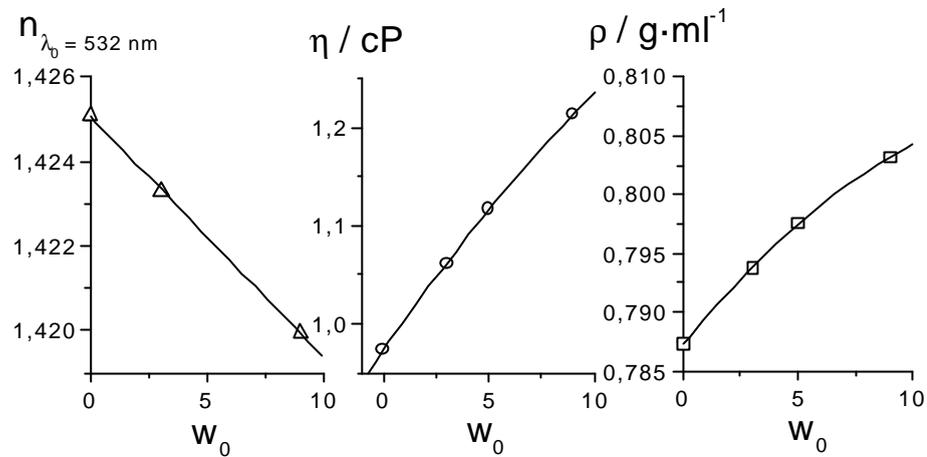


Abbildung 5.3: Experimentell bestimmte Werte des Brechungsindex, der Viskosität und der Dichte der Mikroemulsion (mit dem Tensid Marl 13/40) in Abhängigkeit des w_0 -Wertes bei $T = 25^\circ\text{C}$:

Die dynamischen Lichtstreuemessungen wurden an Mikroemulsionen mit Silberpartikeln und an wässrigen Suspensionen mit Palladiumpartikeln durchgeführt. Diese wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Ag- ¹ E	Pd-Suspension
$C_{\text{Ag}_i \text{ Salz}} = 0:01 \text{ mol/l}$	$C_{\text{Pd}_i \text{ Salz}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$
$C_{\text{Ascorbinsäure}} = 0:1 \text{ mol/l}$	$C_{\text{Red}_i \text{ Salz}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$
$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 25^\circ\text{C}$
$\lambda_s = 633 \text{ nm}$	$\lambda_s = 532 \text{ nm}$
Winkel = $90^\circ \pm$	Winkel = $90^\circ \pm$
$\alpha = 0:15$	
$w_0 = 5$	
Tensid: Marl 013/40	

Kapitel 6

Modellierung der Nanopartikelsynthese

Die stochastische Modellierung der Partikelbildung hat in der vorliegenden Arbeit drei Zielsetzungen:

- ² Das postulierte Modell soll einen Beitrag zum Verständnis des Mechanismus der Nanopartikelbildung leisten.
- ² Das Modell soll dazu benutzt werden, wichtige kinetische Parameter einer Fällungsreaktion, wie z.B. die Wachstumskonstante, aus experimentellen Daten bzw. aus Anpassungen abschätzen zu können.
- ² Mit den zu ermittelten kinetischen Parametern, soll das Modell in der Lage sein, Vorhersagen zur Partikelgröße und -verteilung für die Praxis zu ermöglichen.

6.1 Programm-Code-Entwicklung

In Kapitel 2.3, Abbildung 2.4 ist der vereinfachte Algorithmus zur stochastischen Beschreibung chemischer Prozesse vorgestellt worden. Dieser Algorithmus wurde als Grundlage für die Modellierung der Nanopartikelsynthese herangezogen und ist den vorliegenden Bedingungen entsprechend weiterentwickelt worden. Zunächst wird in

diesem Unterkapitel das Hauptprogramm vorgestellt und anschliessend werden in detaillierter Form die Unterprogramme, also die eigentlichen Prozesse chemische Reaktion, Keimbildung, Wachstum und Coagulation behandelt.

Der Aufbau des Hauptprogramms (programmiert in Microsoft Visual Basic 6.0) ist in Tabelle 6.1 erläutert. Das Programm beginnt mit der Konstantendeklaration (If. Nr.2). Diesen Konstanten, wie z.B die Avogadro-Zahl (NAV) die Rydbergkonstante (Rydberg), etc., wird ein Wert zugeordnet. Dieser Wert gilt dann sowohl für das Hauptprogramm als auch für sämtliche Unterprogramme (If. Nr.1). Die Ergebnisse der Simulation können in Dateien mit dem Befehl "Open For Output" (If. Nr.4) abgelegt werden, sodass sie später ausgewertet werden können. Die in diesem Programm verwendeten Variablen werden in einem separaten Modul deklariert und stehen der gesamten Programmstruktur zur Verfügung. Diese müssen zunächst initiiert werden, d.h. ihre Anfangswerte müssen vor Durchführung des Rechenprogrammes festgelegt sein. Das Modul names INI (If. Nr.5) beinhaltet alle Anfangsvariablen mit den jeweiligen Werten.

Nach der Vorbereitungsphase beginnen die eigentlichen Rechnungen. Das Unterprogramm "feed" berücksichtigt reaktionstechnische Massnahmen der experimentellen Durchführungen, die im Simulationsprogramm implementiert werden müssen. In diesem Fall wurden die Nanopartikel grösstenteils in Semibatch-Fahrweise synthetisiert (siehe Kapitel 6.3.2). Das Programm "feed" sorgt dafür, dass eins von beiden Edukten mit einem definierten Volumenstrom zudosiert wird. Erst nach Dosierbeginn kann die chemische Reaktion ablaufen und simultan hierzu die übrigen Prozesse. Aus den vier möglichen Simultanprozessen muss einer ausgewählt werden. Die Vorgehensweise für diese Auswahl ist folgende:

1. Berechnung der Reaktionswahrscheinlichkeiten der beteiligten Prozesse (If. Nr. 8-11)
2. Berechnung der gewichteten Reaktionswahrscheinlichkeiten und deren Aufsummierung (Normierung) (If. Nr. 12)
3. Auswahl eines Prozesses mit Hilfe einer Zufallszahl, Berechnung einer Sprung-

marke SPR (If. Nr.16).

Zum besseren Verständnis sollen die Punkte 1.-3. bildhaft dargestellt werden.

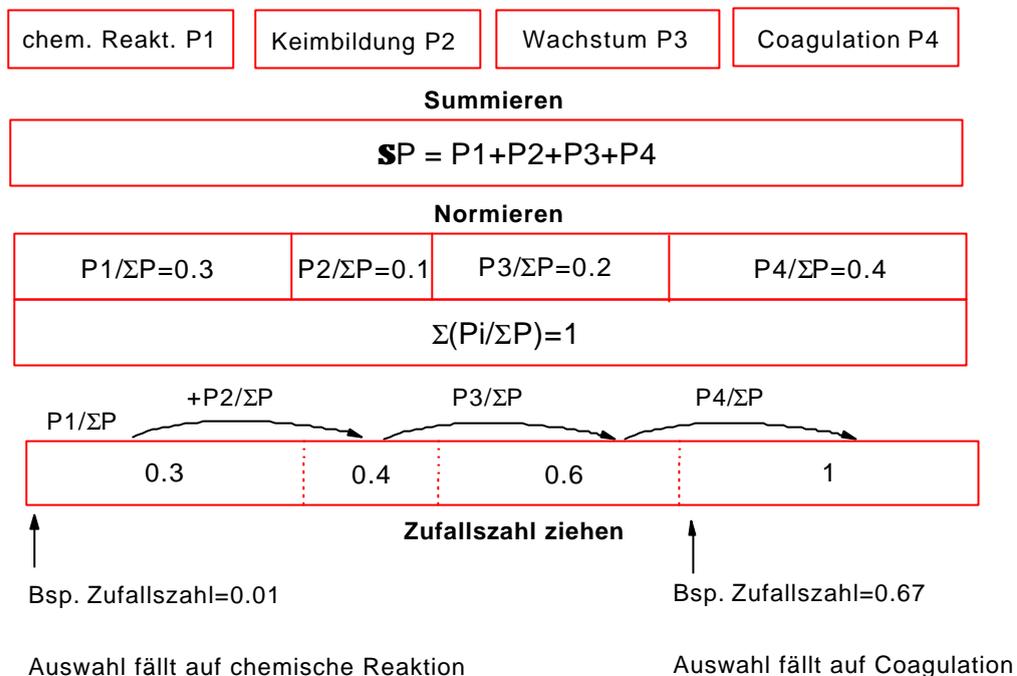


Abbildung 6.1: Veranschaulichung des Algorithmus der Prozessauswahl

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Prozess (1, 2, 3 oder 4) ausgewählt wird, hängt von der Reaktionswahrscheinlichkeit P1, P2, P3 oder P4 ab. Die wahrscheinlichste Reaktion hat die besten Aussichten ausgewählt werden, dennoch kann die Wahl auch auf einen unwahrscheinlicheren Prozess fallen (je nach Zufallszahl). An dieser Stelle seien die Ausführungen in Kapitel 2.1.2 "Zufallszahlen und Zufallsvariablen" erwähnt. Die Güte der Simulation hängt direkt von der Güte des verwendeten Zufallsgenerators ab. Platkowski [99] konnte zeigen, dass der Standardzufallsgenerator der in dieser Arbeit verwendeten Programmiersprache Visual Basic sämtliche statistischen Tests erfüllte.

Nach erfolgter Auswahl wird eine Sprungmarke SPR definiert, die das Unterprogramm des ausgewählten Prozesses aufruft (If. Nr. 17-26). Die durchgeführten Berechnungen können graphisch dargestellt werden (If. Nr. 27). Die Berechnungen werden

solange durchgeführt bis die Reaktionszeit t die Simulationsendzeit t_{End} erreicht hat (lf. Nr. 28-29). Danach müssen die zuvor geöffneten Dateien (lf. Nr.4) zum Abspeichern wieder geschlossen werden (lf. Nr. 30).

Die Berechnungen der Reaktionswahrscheinlichkeiten und die Realisierung der Prozesse werden in den folgenden Unterkapiteln detaillierter behandelt. Hierbei wird zunächst das zugrundegelegte Modell erläutert und im Anschluss die Umsetzung in Programm-Code demonstriert.

6.2 Modellierung in homogenem Medium

Ein konkretes Beispiel, das in dieser Arbeit als Modellreaktion verwendet wird, soll im Folgenden die Anwendung der stochastischer Methode nach Gillespie (s. Kap.1.3) veranschaulichen.

6.2.1 Chemische Reaktion

Bei der Modellreaktion handelt es sich um die Fällung von Palladium aus einer Palladiumchloridlösung durch Reduktion mit Natriumhypophosphit[19][96]. Die Kinetik dieser Reaktion im wässrigen Medium wurde von Willert untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion lautet:

$$\frac{dc_{[\text{Pd}^{2+}]}}{dt} = -k_{\text{chem}} c_{[\text{Pd}^{2+}]}^0 c_{\text{H}_2\text{PO}_2^-}^{2=3} \quad (6.1)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der vorliegenden Palladiumchlorid-Konzentration und hat bezüglich des Reduktionsmittels eine Reaktionsordnung von 2=3. Gleichung 6.1 beschreibt die Makrokinetik der Reduktionsreaktion.

Löst man die Differentialgleichung 6.1 analytisch, so ergibt sich für die Palladiumkonzentration folgende Beziehung:

$$c_{\text{Pd}^{2+}}(t) = c_{\text{Pd}^{2+}}^0 \exp\left(-k_{\text{chem}} c_{\text{H}_2\text{PO}_2^-}^{2=3} t\right) \quad (6.2)$$

Tabelle 6.1: Hauptprogramm-Code zur Modellierung der Partikelbildung

If. Nr.	Zeile	Code
1		Const NAV=6.023E+23, pi=3.1416, etc.
2	100	Sub sub partFormation ()
3		Call INI
4		Call feed ()
5		Call probChem ()
6		Call probNuc ()
7		Call probGrowth ()
8		Call probCoag ()
9		Call probSum ()
10		Call timeStep ()
11		ta = t
12		t = t + tau
13		Call subSelection ()
14		if SPR = 1 then Call reactionChem ()
15		if SPR = 2 then Call reactionNuc ()
16		if SPR = 3 then
17		Call probSumGrowth ()
18		Call selecPartGrowth ()
19		Call reactionGrowth () End If
20		if SPR = 4 then
21		Call probSumCoag ()
22		Call selecPartCoag ()
23		Call reactionCoag () End if
24		Call graph ()
25		if t < tEnd then Goto 100

Für die stochastische Betrachtung der Reaktion stellt sich ein Problem dar: es liegt keine Elementarreaktion vor. D.h., dass mehrere Elementarreaktionen, darunter auch die autokatalytische Reaktion, zu "einer Reaktion" zusammengefasst wird und diese wie eine Elementarreaktion behandelt wird. Eine exakte Lösung würde die Kenntnis aller Geschwindigkeitsgesetze der beteiligten Elementarreaktionen voraussetzen. Dies war jedoch für die verwendete Modellreaktion im Rahmen der durchgeführten Untersuchung nicht möglich. Die Formulierung der Mastergleichung muss für diesen Fall mit Molekülteilen statt mit "ganzen Molekülen" erfolgen.

Stochastisch gesehen werden 2=3 Hypophosphit-Moleküle umgesetzt und es entsteht ein Palladiumatom. Bezeichnet man die Anzahl der Hypophosphit-Moleküle mit X und die der Palladiumatome mit Y , so ergibt sich folgende stochastische Reaktionsgleichung:



Die zeitliche Änderung der Reaktionswahrscheinlichkeit $\frac{dP(X^{2=3}; Y; t)}{dt}$ für Gleichung 6.3 ohne Rückreaktion lautet:

$$\frac{dP(X^{2=3}; Y; t)}{dt} = k_{\text{chem;stoch}} P(X^{2=3}; Y; t) \quad (6.4)$$

$P(X^{2=3}; Y; t)$ ist die "grosse Wahrscheinlichkeitsfunktion", wie sie in der Literatur [36] bezeichnet wird. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, in einem betrachteten Volumen V zu einer Zeit t eine bestimmte Anzahl an X - und Y -Moleküle vorzufinden. Gemäss den Ausführungen in Kapitel 1 (Anwendung der Mastergleichung, Gillespie) kann die Zeitentwicklung von Gleichung 6.4 innerhalb eines Zeitintervalls $[t_1::t_2]$ simuliert werden.

Die Anzahl an simulierten Molekülen X ist im Prinzip frei wählbar. Die Dauer der Simulation ist direkt abhängig von dieser Zahl und von der Prozessorleistung des verwendeten Computers. Daher ist es ratsam, ein vernünftiges Verhältnis beider Grössen ($X; t_{\text{Simulation}}$) auszuwählen. Die Wahl des Simulationsvolumen sollte sich nach X

richten:

$$V_{\text{sim}} = \frac{X(t=0)}{N_{\text{Av}} \cdot c_X}; \quad (6.5)$$

wobei N_{Av} die Avogadro-Konstante und c_X die eingesetzte Konzentration an X (in mol/l) ist. Wählt man z.B für $X = 3 \cdot 10^6$ Moleküle und $c_X = 0,3 \text{ mol/l}$, so hat V_{sim} eine Grösse von $1,67 \cdot 10^{17} \text{ l}$:

Weiterhin darf nicht übersehen werden, dass die stochastische und die deterministische Geschwindigkeitskonstante zwar in Beziehung miteinander stehen, aber nicht identisch ist. Die deterministische Geschwindigkeitskonstante muss für die Simulation zunächst in die stochastische umgerechnet werden.

Folgende Tabelle soll dies verdeutlichen:

Tabelle 6.2: Umrechnung der deterministischen Geschwindigkeitskonstante in die stochastische

deterministische RGG	stochastische RGG
$\frac{dc_X}{dt} = \sum_i k_{\text{chem};\text{det}} \cdot c_X^m$	$\frac{dP(X^m; Y; t)}{dt} = \sum_i k_{\text{chem};\text{stoch}} \cdot X^m$
$k_{\text{chem};\text{det}}$ in $\frac{\text{l}^{m-1}}{\text{mol}^{m-1} \cdot \text{s}}$	$k_{\text{chem};\text{stoch}}$ in $\frac{1}{\text{s}}$
$k_{\text{chem};\text{stoch}} = \frac{k_{\text{chem};\text{det}}}{(V_{\text{sim}} \cdot N_{\text{Av}})^{m-1}}$	

Die Umrechnung erfolgt aus einem Vergleich der Einheiten der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten. Für den konkreten Fall der Beispielreaktion mit $m = 2=3$, $k_{\text{chem};\text{det}} = 0,028 \text{ mol}^{1-3} = 0,028 \text{ l}^{1-3} \text{ s}^{-1}$ [96], erfolgt:

$$k_{\text{chem};\text{stoch}} = \frac{0,028 \text{ mol}^{1-3} = 0,028 \text{ l}^{1-3} \text{ s}^{-1}}{(1,67 \cdot 10^{17} \text{ l} \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})^{1-3}} = 6 \text{ s}^{-1} \quad (6.6)$$

Die Reaktionswahrscheinlichkeit $P(X^{2=3}; Y; t)$ zum Zeitpunkt t berechnet sich zu:

$$P(X^{2=3}; Y; t) = k_{\text{chem};\text{stoch}} \cdot X^{2=3} \quad (6.7)$$

Diese Reaktionswahrscheinlichkeit muss für jeden Zeitpunkt berechnet werden. Die Realisierung des Prozesses bzw. der chemischen Reaktion wäre nun die Neuberechnung

der veränderten Molekülzahlen nach erfolgter Umsetzung der Reaktanden.

$$X = X_i - 1; Y = Y_i + 1 \quad (6.8)$$

Nach erfolgter Neuberechnung muss die entsprechende Reaktionswahrscheinlichkeit $P_i(X^{2=3}; Y; t)$ ebenfalls aktualisiert werden, da sich die Anzahl an X verändert hat.

Der Reaktionsfortschritt, also der Zeitschritt wird nach Gleichung 2.38 berechnet. Der Zeitschritt ist variabel und passt sich jeweils der aktuellen Reaktionswahrscheinlichkeit $P_i(X^{2=3}; Y; t)$ an.

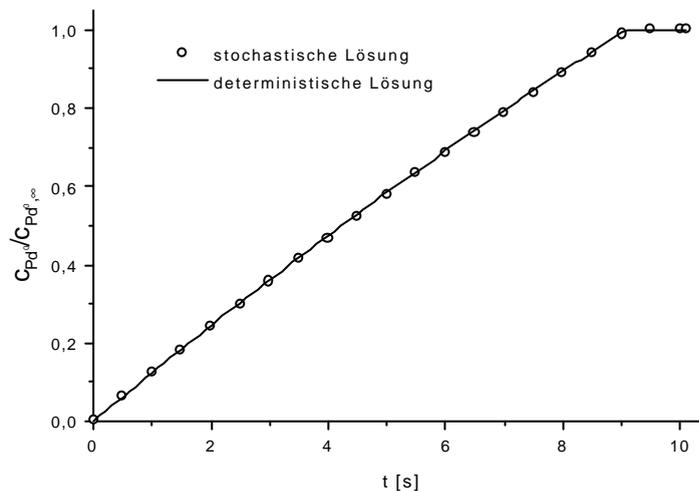


Abbildung 6.2: deterministische und stochastische Lösung (nach Gillespie) von Gleichung 6.2

Abbildung 6.2 zeigt die auf den Wert eins normierte Änderung der Palladiumkonzentration mit der Zeit. Die durchgezogene Linie zeigt die analytische Lösung der Differentialgleichung 6.1 und die offenen Kreise geben die stochastische Simulation der Modellreaktion wieder. Die Annahme, den Prozess der chemischen Reaktion, bestehend aus mehreren Elementarreaktionen, als einzelne Elementarreaktion zu betrachten, ist aufgrund der in Abbildung 6.2 gezeigten Übereinstimmung gerechtfertigt. Ferner entspricht das Ergebnis des stochastischen Ansatzes von Gillespie dem deterministischen

Ansatz, so dass diese Methode der stochastischen Modellierung im weiteren Verlauf der Arbeit auf alle Prozesse wie Keimbildung, Wachstum und Coagulation angewendet werden kann.

6.2.1.1 Programm-Code der chemischen Reaktion

Der Programm-Code für die chemische Reaktion setzt sich aus zwei Teilen zusammen:

1. Berechnung der stochastischen Geschwindigkeitskonstanten aus der deterministischen und Formulierung der Reaktionswahrscheinlichkeit

Tabelle 6.3: Programmcode zur Berechnung der Reaktionswahrscheinlichkeit der chemischen Reaktion

Zeile	Code
1	$k_{\text{chem;st}} = k_{\text{chem;det}} \cdot (V_{\text{sim}} \cdot N_{\text{Av}})^{1=3}$
3	if Int(ta = f) < Int(t = f) And Int(t) <= (td - f) Then
4	P1(1) = $k_{\text{chem;st}} \cdot n_{\text{H}_2\text{PO}_4}^{2=3} + \text{DRA}$ Else
5	P1(1) = $k_{\text{chem;st}} \cdot n_{\text{H}_2\text{PO}_4}^{2=3}$

In Zeile 1 wird gemäss Tabelle 6.2 die stochastische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus der deterministischen ermittelt. Solange eine Komponente in definierten Zeitabständen f dosiert wird (Zeile 2), muss der Reaktionswahrscheinlichkeit P1(1) die Dosierrate DRA hinzuaddiert werden (Zeile 4). Dies würde folgendem differentiellen Geschwindigkeitsgesetz entsprechen:

$$\frac{1}{V_{\text{aq}}} \frac{dn_{[\text{P}^{d^{2+}}]}}{dt} = i \cdot k_{\text{chem}} \cdot C_{[\text{P}^{d^{2+}}]}^0 \cdot C_{\text{H}_2\text{PO}_4}^{2=3} + \frac{\dot{n}_{\text{A}}}{V_{\text{aq}}} \quad (6.9)$$

Die Dosierung endet mit Erreichen der Dosierzeit t_d . Nach Dosierende berechnet sich P1(1) gemäss Zeile 5.

2. Realisierung des Prozesses "chemische Reaktion".

Tabelle 6.4: Programm-Code zur Realisierung des chemischen Prozesses

Zeile	Code
1	$n_{Pd} = n_{Pd} + 1$
2	$n_{H_2PO_2} = n_{H_2PO_2} - i - 1$
3	$n_{Pd^{2+}} = n_{Pd^{2+}} + i - 1$

Die Realisierung der chemischen Reaktion wird in Tabelle 6.4 erläutert. Mit jedem stochastischen Zeitschritt τ (kann Werte zwischen 10^{-6} und 10^{-4} s annehmen) entsteht ein neues Palladiumatom und es verschwindet je ein Molekül des Reduktionsmittels und des Palladiumsalzes.

6.2.2 Keimbildung

Die Theoretischen Grundlagen der homogenen Keimbildung sind in Kapitel 3.1.1 behandelt worden und werden hier nur kurz wiederholt.

Damit spontane Keimbildung erfolgt muss eine kritische Übersättigung ($S > 1$) erfolgen. Keime sind die kleinstmöglichen Partikel der ausfallender Substanz. Sie entstehen zufällig aufgrund schneller lokaler Fluktuationen in molekularen Größenordnungen. Die Keimbildung lässt sich durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben.

$$n_{nuc} \propto n_{Pd} \frac{k_{nuc}}{i!} n_{Nuclei} \quad (6.10)$$

Dabei stellt k_{nuc} die Geschwindigkeitskonstante für die Keimbildung dar. n_{nuc} entspricht der kritischen Keimzahl. Das ist die Anzahl an Palladiumatomen, die einen thermodynamisch stabilen Keim bilden. Nach der klassischen Keimbildungstheorie wird die Grösse eines Keimes durch Gleichung 3.2 beschrieben. Nach Gleichung 3.2 ändert sich die Grösse eines kritischen Keimes in Abhängigkeit der Übersättigung. In der Praxis findet diese Beziehung nur schwer Anwendung, da die physikalischen Daten für Palladiumcluster in nanometergrossen Dimensionen, die zur Berechnung der Keimgrösse nötig sind, nur schwer zugänglich sind. Romanowski [100] stellte Überlegungen zur Grösse eines kritischen Keimes an, die auf Stabilitätsbetrachtungen der

Struktur kleinster Aggregate beruhen. Die Stabilitätsbedingung für Anhäufungen von Atomen (Cluster) besteht für eine jeweils bestimmte Anzahl von Atomen im Erreichen des Minimums der potentiellen Energie bzw. der freien Energie. So existieren z.B für Cluster, die aus weniger als 100 Atomen bestehen, besonders stabile Icosaederstrukturen für $n_{\text{nuc}} = 13$ und $n_{\text{nuc}} = 55$, die in der Literatur als "magische Zahlen" bezeichnet werden. Ein Zerfall der Keime wird vernachlässigt.

In dieser Arbeit konnten gute Übereinstimmungen mit experimentellen Befunden mit $n_{\text{nuc}} = 2$ erzielt werden. Dies entspricht auch einer stochastischen Sichtweise, dass erst zwei Atome durch zufälliges Kollidieren ein Cluster bilden, der dann durch Anlagerung von einzelnen Atomen wächst. Das differentielle Geschwindigkeitsgesetz für die Keimbildung kann folgendermassen formuliert werden:

$$\frac{dc_{\text{Nuclei}}}{dt} = k_{\text{nuc}} c_{\text{Pd}}^2 \quad (6.11)$$

Überträgt man diese Formulierung auf eine stochastische Reaktionswahrscheinlichkeit, so müsste sie wie folgt aussehen:

$$P \left(\frac{1}{2!} n_{\text{Pd}} (n_{\text{Pd}} - 1); n_{\text{Nuclei}}; t \right) = k_{\text{nuc};\text{stoch}} n_{\text{Pd}} (n_{\text{Pd}} - 1) \quad (6.12)$$

Der Faktor $1/2!$ wird zur deterministischen Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{nuc};\text{stoch}}$ gezogen. Dieser ergibt sich aus der Überlegung, dass zwei Teilchen derselben Spezies n_{Pd} kollidieren müssen, um ein n_{Nuclei} zu bilden. Wären es drei Teilchen, so müsste der Faktor $1/3!$ lauten. Die stochastische Geschwindigkeitskonstante berechnet sich nach Tabelle 6.2:

$$k_{\text{nuc};\text{stoch}} = \frac{1}{2!} \frac{k_{\text{nuc};\text{det}}}{(V_{\text{sim}} N_{\text{Av}})} \quad (6.13)$$

Die deterministische Keimbildungskonstante ist im Rahmen dieser Arbeit nicht experimentell zugänglich gewesen. Daher wurde diese durch Anpassung an experimentellen Befunden ermittelt.

6.2.2.1 Programm-Code der Keimbildung

Der Programm-Code der Keimbildung besteht ebenso wie der der chemischen Reaktion aus zwei Teilen:

1. Berechnung der stochastischen Geschwindigkeitskonstanten aus der deterministischen und Formulierung der Reaktionswahrscheinlichkeit

Tabelle 6.5: Programmcode zur Berechnung der Reaktionswahrscheinlichkeit der Keimbildung

Zeile	Code
1	$k_{\text{nuc;st}} = k_{\text{nuc;det}} = (2! \cdot (V_{\text{sim}} \cdot N_{\text{Av}}))$
2	$P1(2) = k_{\text{nuc;st}} \cdot n_{\text{Pd}} \cdot (n_{\text{Pd}} - 1)$

In Zeile 1 von Tabelle 6.5 wird die stochastische Geschwindigkeitskonstante nach Gleichung 6.13 berechnet.

Die Wahrscheinlichkeit $P \left(\frac{1}{2!} n_{\text{Pd}} \cdot (n_{\text{Pd}} - 1); n_{\text{Nuclei}}; t \right)$ bzw. $P1(2)$, dass ein Keim gebildet wird, lässt sich nach Gleichung 6.12 ermitteln.

2. Realisierung des Prozesses "Keimbildung"

Tabelle 6.6: Programm-Code zur Realisierung der Keimbildung

Zeile	Code
1	$n_{\text{Nuclei}} = n_{\text{Nuclei}} + 1$
2	$n_{\text{Point}} = n_{\text{Point}} + 1$
3	$\text{Amount}(n_{\text{Point}}) = 1$
4	$r_{\text{size}}(n_{\text{Point}}) = \left(\frac{3}{4} \cdot n_{\text{nuc}} \cdot M_{\text{Pd}} = \left(\frac{1}{2} \cdot 10^{21} \cdot N_{\text{Av}} \right)^{1=3} \right)$

Die Zahl der Keime bzw. Partikel n_{Nuclei} nimmt bei jeder Auswahl des Keimbildungsprozesses um eins zu (Zeile 1). Die Variable n_{Point} bezeichnet die Anzahl der vorhandenen Grössenklassen (Zeile 2). Die Grössenklasse mit dem kleinsten Partikel, also

einem Keim, besteht aus zwei Palladiumatomen ($n_{\text{Nuc}} = 2$) und hat einen Durchmesser von ca. 0.19 nm. Die Kenntnis über die Anzahl der Grössenklassen n_{Point} und der Partikelanzahl n_{Nuclei} und der Partikelanzahl in den einzelnen Klassen $\text{Amount}(n_{\text{Point}})$ (Zeile 3) ermöglicht es, die momentane Partikelgrössenverteilung zu kennen. Der Radius eines Keimes $r_{\text{size}}(n_{\text{Point}})$ wird aus den Stoffdaten Molmasse M_{Pd} und Dichte ρ_{Pd} von Palladium, sowie aus der Avogadro-Konstanten und der kritischen Keimzahl n_{nuc} berechnet:

$$V_{\text{Partikel}} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{size}}^3 \quad (6.14)$$

$$V_{\text{Partikel}} = \frac{m_{\text{Pd}}}{\rho_{\text{Pd}} \cdot 10^{21}}; \quad \rho_{\text{Pd}} = 12 \text{ g/cm}^3$$

$$m_{\text{Pd}} = M_{\text{Pd}} \cdot n_{\text{mol;Pd}}; \quad M_{\text{Pd}} = 106,42 \text{ g/mol} \quad (6.15)$$

$$n_{\text{mol;Pd}} = \frac{n_{\text{nuc}}}{N_{\text{Av}}} = \frac{2 \text{ Teilchen}}{6 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen/mol}} = \frac{1}{3} \cdot 10^{23} \text{ mol}$$

6.2.3 Wachstum

Sind durch die Keimbildung stabile Keime entstanden, so wachsen diese zu grösseren Partikeln heran. Das Partikelwachstum kann dabei, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, über verschiedene Mechanismen verlaufen: durch einbaulimitiertes Wachstum, durch das hier relevante diffusionkontrollierte Wachstum sowie durch Coagulations- und Aggregationsprozesse. Das diffusionkontrollierte Wachstum erfolgt durch Anlagerung einzelner Palladiumatome an schon gebildete Keime bzw. Partikel, wobei mit der Zeit grössere Partikel entstehen:



Bei schnellen Fällungsreaktionen wird oft beobachtet, dass der Diffusionstransport der Feststoffatome zur Oberfläche der wachsenden Partikel zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für den gesamten Wachstumsprozess wird. Die Löslichkeit der entstehenden Feststoffe ist meist so gering, dass in der Regel wenig gelöste Atome in Lösung vorliegen. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel ist von der Konzentration der in Lösung vorliegenden Atome und Partikel abhängig. Für die Bildung von

Palladiumteilchen kann ebenso die klassische, schnelle Fällungsreaktion angenommen werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass das Wachstum gemäss Gleichung 6.16 erfolgt. Das differentielle Wachstumsgesetz kann wie folgt formuliert werden:

$$\frac{dc_{\text{Nuclei}}}{dt} = k_{\text{growth}} \cdot c_{\text{Pd}} \cdot c_{\text{Nuclei}} \quad (6.17)$$

Korrekterweise müsste von der vorliegenden Palladiumkonzentration die Löslichkeitskonzentration von Palladium in Wasser abgezogen werden. Da jedoch die Löslichkeit von Palladium in Wasser $c_{\text{Pd};L}$ sehr viel kleiner ist als die vorliegende Palladiumkonzentration, wird $c_{\text{Pd};L}$ nicht berücksichtigt.

Für die stochastische Geschwindigkeitsgleichung des Wachstums erhält man:

$$P(n_{\text{Pd}} \cdot c_{\text{Nuclei}}; n_{\text{Nuclei}}; t) = k_{\text{growth;stoch}} \cdot n_{\text{Pd}} \cdot c_{\text{Nuclei}} \quad (6.18)$$

Die stochastische Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{growth;stoch}}$ wird folgendermassen formuliert:

$$k_{\text{growth;stoch}} = \frac{k_{\text{growth;det}}}{(V_{\text{sim}} \cdot N_{\text{Av}})} \quad (6.19)$$

Die deterministische Geschwindigkeitskonstante konnte experimentell anhand der Reduktionsreaktion von Palladium durch Natriumhypophosphit nicht bestimmt werden. Es wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Entstehung von Palladium anhand von UV/VIS-Spektroskopie verfolgt werden sollte. Die Plasmonenresonanzbande von Palladium sollte Aufschluss über die zeitliche Änderung der mittleren Partikelgrösse geben. In der Literatur ist oft beschrieben, dass die Halbwertsbreite (FullWidthHalfMaximum) der Bande umgekehrt proportional zur mittleren Partikelgrösse ist (siehe Ausführungen in Kapitel 5). Hierzu wurden grösstenteils Metalle der ersten Nebengruppe untersucht, da sie aufgrund der $4s^1$, $5s^1$ bzw. $6s^1$ Elektrons eine sehr ausgeprägte Plasmonenbande aufweisen. Palladium weist keine ausgeprägte Plasmonenbande auf, sodass sich dieses System nicht für diese Art von Untersuchungen eignet.

Daher wurde die deterministische Wachstumsgeschwindigkeitskonstante im wässrigen Medium mit dem Ansatz von Einstein-Smoluchowski abgeschätzt:

$$k_{\text{growth}} = \frac{2}{3} \frac{RT}{\zeta} \frac{(r_{\text{Nuclei}} + r_{\text{Pd}})^2}{r_{\text{Nuclei}} \zeta r_{\text{Pd}}} \quad (6.20)$$

Nach Gleichung 6.20 wird die Wachstumskonstante um so grösser, je grösser die wachsenden Partikel sind. Abbildung 6.3 soll dies veranschaulichen.

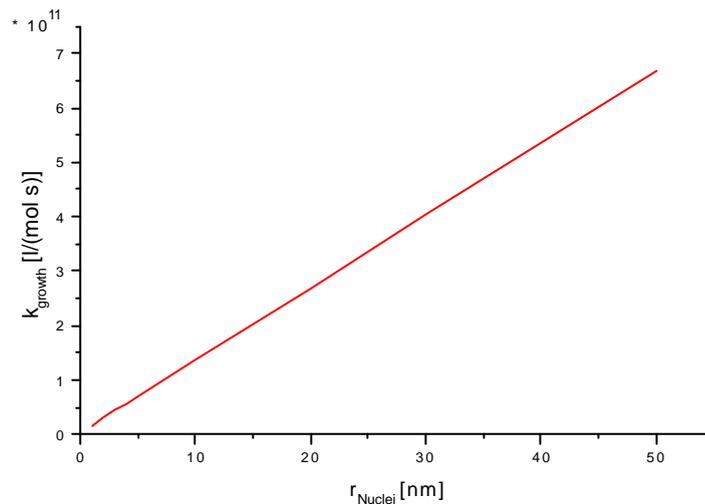


Abbildung 6.3: Abhängigkeit der deterministischen Wachstumskonstante von der vorliegenden Partikelgrösse r_{Nuclei}

Bei Partikelgrössen zwischen drei und elf nm Durchmesser liegt die Wachstumskonstante etwa bei $5 \zeta 10^{10}$ l/(mol s) und $2,5 \zeta 10^{11}$ l/(mol s).

6.2.3.1 Programm-Code des Wachstumsprozesses

Der Programm-Code für das Wachstum lautet:

1. Berechnung der stochastischen Geschwindigkeitskonstanten aus der deterministischen und Formulierung der Reaktionswahrscheinlichkeit

Tabelle 6.7: Programmcode zur Berechnung der Reaktionswahrscheinlichkeit des Wachstums

Zeile	Code
1	$k_{\text{growth;det}}$, siehe Gleichung 6.20
	$k_{\text{growth;st}} = k_{\text{growth;det}} \cdot ((V_{\text{sim}} \cdot N_{\text{Av}}))$
2	$P1(3) = k_{\text{growth;st}} \cdot n_{\text{Pd}} \cdot n_{\text{Nuclei}}$

2. Realisierung des Prozesses "Wachstum"

Tabelle 6.8: Programm-Code zur Realisierung des Partikelwachstums

Zeile	Code
1	$n_{\text{Pd}} = n_{\text{Pd}} + 1$
2	$n_{\text{Point}} = n_{\text{Point}} + 1$
3	$\text{Amount}(n_{\text{Point}}) = 1$
4	$r_{\text{size}}(n_{\text{Point}}) = (r_{\text{size}}(l))^3 + \frac{3}{4} \cdot 1 \cdot M_{\text{Pd}} = (\frac{1}{2} n_{\text{Pd}} \cdot 10^{i-21} \cdot N_{\text{Av}})^{1-3}$

6.2.4 Coagulation

Die Geschwindigkeitskonstante für Partikelcoagulation im wässrigen Medium wurde ebenfalls mit dem Ansatz von Einstein-Smoluchowski abgeschätzt:

$$k_{\text{growth}} = \frac{2}{3} \frac{RT}{\eta} \cdot \frac{(r_{\text{Nuclei};i} + r_{\text{Nuclei};j})^2}{r_{\text{Nuclei};i} \cdot r_{\text{Nuclei};j}} \quad (6.21)$$

Nach Gleichung 6.21 nimmt die Coagulationskonstante um so höhere Werte an, je grösser die coagulierenden Partikel sind und je grösser der Unterschied in ihrer Grösse.

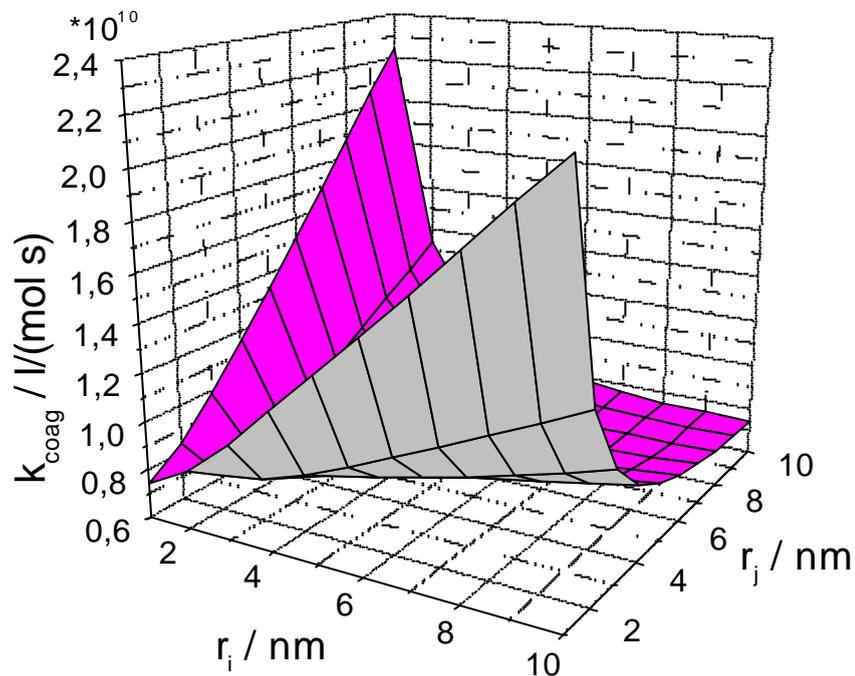


Abbildung 6.4: k_{coag} in Abhängigkeit der vorliegenden Partikelgrößen nach Einstein und Smoluchowski

Für enge Partikelgrößenverteilungen, d.h. $r_{\text{Nuclei};i} \approx r_{\text{Nuclei};j}$ wird die Wachstums-
konstante unabhängig von der Partikelgröße, da der Term, der nur die Partikelradien
enthält $(r_{\text{Nuclei};i} + r_{\text{Nuclei};j})^2 = r_{\text{Nuclei};i} \cdot r_{\text{Nuclei};j}$, immer den Wert vier annehmen wird. Die
Coagulationskonstante würde für enge Partikelgrößenverteilungen $7.35 \cdot 10^9$ betragen.
In Abbildung 6.4 ist dies noch einmal verdeutlicht.

6.2.4.1 Programm-Code des Coagulationsprozesses

Der Programm-Code für Coagulation lautet:

1. Berechnung der stochastischen Geschwindigkeitskonstanten aus der deterministischen und Formulierung der Reaktionswahrscheinlichkeit

Tabelle 6.9: Programmcode zur Berechnung der Reaktionswahrscheinlichkeit der Coagulation

Zeile	Code
1	$k_{\text{coag};\text{det}}$, siehe Gleichung 6.21
2	$k_{\text{coag};\text{st}} = k_{\text{coag};\text{det}} \cdot (V_{\text{sim}} \cdot N_{\text{Av}})$
3	if $n_{\text{Nuclei};i} \in n_{\text{Nuclei};j}$ Then
4	$P 1(4) = k_{\text{st};\text{st}} \cdot n_{\text{Nuclei};i} \cdot n_{\text{Nuclei};j}$ Else
5	$k_{\text{coag};\text{st}} = k_{\text{coag};\text{det}} \cdot (2! \cdot (V_{\text{sim}} \cdot N_{\text{Av}}))$
6	$P 1(4) = k_{\text{st};\text{st}} \cdot n_{\text{Nuclei}} \cdot (n_{\text{Nuclei}} - 1)$

2. Realisierung des Prozesses "Coagulation"

Tabelle 6.10: Programm-Code zur Realisierung der Partikelcoagulation

Zeile	Code
1	$n_{\text{Nuclei}} = n_{\text{Nuclei}} - 1$
2	$n_{\text{Point}} = n_{\text{Point}} + 1$
3	$\text{Amount}(n_{\text{Point}}) = 1$
4	$\text{rsize}(n_{\text{Point}}) = (\text{rsize}(i)^3 + \text{rsize}(j)^3)^{1/3}$

6.3 Ergebnis der Modellierung im homogenen Medium

Das vorgestellte Modell soll nun eingesetzt und daraufhin geprüft werden, ob experimentelle Ergebnisse damit beschrieben werden können. Folgende Reaktionsbedingungen und Geschwindigkeitskonstanten wurden für die Simulationsrechnungen einer Fällung von Pd in wässriger Lösung angenommen:

$C_{Pd; \text{Salz}}$	= 0.2 mol/l
$C_{\text{Hypophosphit}}$	= 0.6 mol/l
$\overset{\epsilon}{V}$	= 9.4 ml/s, Pd-Salz zudosiert
T	= 25 °C
k_{chem}	= $0.028 \text{ l}^{0.67} = (\text{mol}^{0.67} \text{ s})$
k_{nuc}	wird angepasst ! $k_{\text{nuc}} = 10^{15} \text{ l}=(\text{mol s})$
k_{growth}	wird berechnet ! $k_{\text{growth}} \cdot 10^{11} \text{ l}=(\text{mol s})$
k_{coag}	wird berechnet ! $k_{\text{coag}} \cdot 2 \cdot 10^{10} \text{ l}=(\text{mol s})$

Bei der Synthese im homogenen wässrigen System erhält man als Fällungsprodukt annähernd sphärische Teilchen im Grössenbereich von 1 bis 15 nm im Durchmesser (s. Abbildung 6.4 b). In der folgenden Tabelle sind die TEM-Aufnahmen von vier Versuchen dargestellt. Von den insgesamt vier durchgeführten Versuchen, beobachtet man bis auf den Versuch 2 zwei Fraktionen: Partikel mit einem Durchmesser von etwa 3 nm und grössere Partikel mit einer etwas breiteren Grössenverteilung im Bereich von 11 nm.

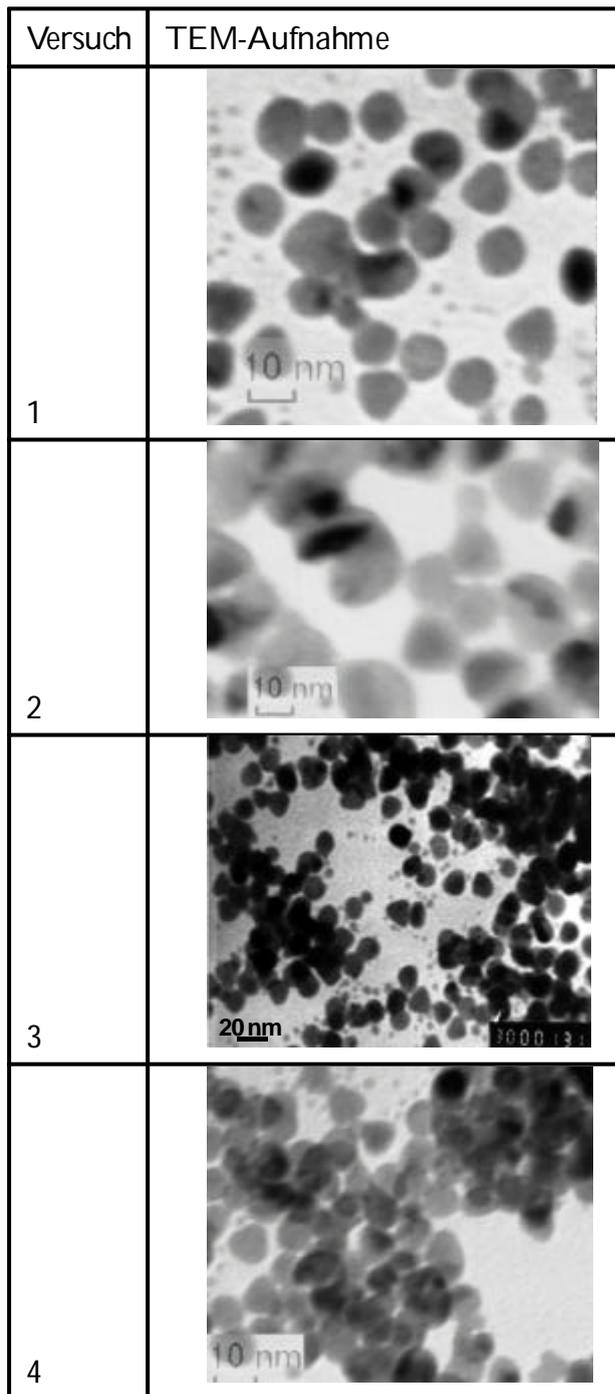


Abbildung 6.4 b: TEM-Aufnahmen von vier identisch durchgeführten Partikelsynthesen in wässriger Lösung

Hier sei auszugsweise nur Versuch 3 mit dem entsprechenden Histogramm, der die bimodale Partikelgrößenverteilung wiedergibt dargestellt.

Führt man die Simulationen mit den in obiger Tabelle stehenden Reaktionsbedingungen und Geschwindigkeitskonstanten durch, so ergibt sich folgendes Ergebnis für die PGV, wenn der Wert der Geschwindigkeitskonstanten der Keimbildung mit 10^{15} l/(mol s) angepasst wird:

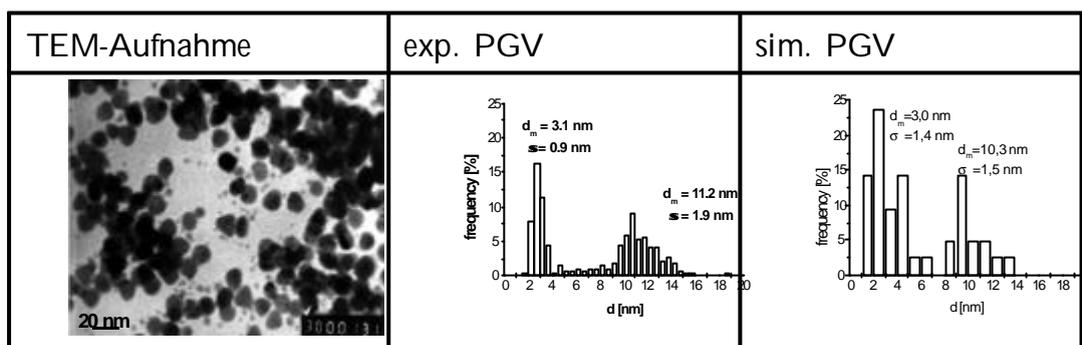


Abbildung 6.4 c: Vergleich zwischen simulierten und experimentellen Partikelsynthesen in wässriger Lösung

Die Wachstumskonstante k_{nuc} ist so gross gewählt worden, da keine stöchiometrischen Koeffizienten in der Geschwindigkeitsgleichung berücksichtigt wurden. Ein Wert von 10^{11} mol/(l s) wäre eher sinnvoll.

Die simulierten Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen können die experimentellen Befunde gut beschreiben (s. Abbildung 6.4 c). Die Simulationsrechnungen sind in der Lage, sowohl die Bimodalität der Verteilung als auch die Größenordnung der Partikel der entsprechenden Fraktionen wiederzugeben.

Das stochastische Modell hat sich für die Beschreibung der Nanopartikelsynthese im homogenen Medium bewährt. Es gilt nun zu verifizieren, ob dies auch für die Synthese in Mikroemulsion zutrifft.

6.4 Modellierung der Fällung in Mikroemulsionen

Die Vorgehensweise zur Modellierung der Partikelbildung in Mikroemulsion bleibt im Prinzip der Modellierung im homogenen Medium gleich. Allerdings muss nun die mizellare Struktur der Mikroemulsion berücksichtigt werden. Folgende Tabelle soll zu-

sammenfassend darstellen, an welcher Stelle Modi...zierungen am Modell vorgenommen wurden:

Tabelle 6.11: Partikelbildungsmodell in Mikroemulsion - Modi...zierungen am Modell im homogenem Medium

Prozess	Code
chemische Reaktion	$k_{\text{chem};\text{st}} = \dot{A}_{\text{water}} \cdot k_{\text{chem};\text{det}} \cdot (V_{\text{sim}} \cdot N_{\text{Av}})^{1=3}$ $P1(1) = k_{\text{chem};\text{st}} \cdot n_{\text{H}_2\text{PO}_4}^{2=3}$
Keimbildung	$1=k_{\text{nuc};1E} = 1=k_{\text{nuc};\text{det}} + 1=k_{\text{ex};1E}$ $k_{\text{nuc};\text{st}} = \dot{A}_{\text{water}} \cdot k_{\text{nuc};1E}$ $P1(2) = k_{\text{nuc};\text{st}} \cdot M_n$
Wachstum	$1=k_{\text{growth};1E} = 1=k_{\text{growth};\text{det}} + 1=k_{\text{ex};1E}$ $k_{\text{growth};\text{st}} = \dot{A}_{\text{water}} \cdot k_{\text{growth};1E} \cdot ((V_{\text{sim}} \cdot N_{\text{Av}}))$ $P1(3) = k_{\text{growth};\text{st}} \cdot n_{\text{Pd}} \cdot n_{\text{Nuclei}}$
Coagulation	wird für kleine w_0 -Werte (3-7) vernachlässigt

Im Gegensatz zur Partikelbildung im homogenem Medium, ist der Wasseranteil in der Mikroemulsion um den Faktor \dot{A}_{water} kleiner. Da angenommen wird, dass die Prozesse nur innerhalb der Wasserphase der Mikroemulsion ablaufen, müssen auch die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor \dot{A}_{water} verringert werden. Bei Verwendung einer Mikroemulsion bestehend aus Cyclohexan / O13/80-Tensid / Wasser bzw. wässrige Eduktlösungen nimmt \dot{A}_{water} in Abhängigkeit vom eingestellten w_0 folgende Werte an (s. Tabelle 6.12):

Mit zunehmendem w_0 -Wert nimmt auch der Wasseranteil in der Mikroemulsion zu. Daher ist bei höheren w_0 -Werten darauf zu achten, dass eventuell eine Vernachlässigung des Coagulationsprozesses keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefert.

In Tabelle 6.12 ist ebenso die Mizellkonzentration aufgeführt. Diese Grösse spielt bei der Formulierung der Keimbildung nach dem Hirai-Modell eine Rolle. Das Hirai-Modell berücksichtigt, wie oben beschrieben, die mizellare Struktur der Mikroemulsion. Die Keimbildungsrate, so nimmt Hirai an, ist proportional zur der Anzahl an Mizellen in der Mikroemulsion M_n , die eine für die Keimbildung ausreichende Anzahl n_{nuc}

Tabelle 6.12: Wasseranteile der Mikroemulsion in Abhängigkeit vom eingestellten w_0 -Wert

w_0	\bar{A}_{water}	c_M
3	0.0198	0.0109
4	0.0262	0.061
5	0.0325	0.041
6	0.0388	0.029
7	0.0450	0.021
8	0.0510	0.017
10	0.0630	0.011

monomere Palladiumatome n_{Pd} enthalten. Der Wert für n_{nuc} beschreibt dabei eine kritische Übersättigung, die innerhalb der Mizelle erreicht werden muss, so dass Keimbildung einsetzen kann. Sie entspricht der im homogenem Modell eingeführte kritische Keimzahl n_{nuc} . Das differentielle Zeitgesetz für die Keimbildung wird dann wie folgt formuliert:

$$\frac{dn_{\text{Nuclei}}}{dt} = k_{nuc} \cdot M_n \quad (6.22)$$

Aufgrund der hohen Geschwindigkeit des dynamischen Austauschprozesses zwischen den Wassertröpfchen einer Mikroemulsion im Vergleich zu anderen Vorgänge, die bei einer Fällungsreaktion ablaufen, lässt sich die Verteilung der bei der chemischen Reaktion gebildeten Pd-Atome auf die einzelnen Wassertröpfchen mit Hilfe einer Poisson-Verteilung beschreiben [79][101]. Die Molzahl der keimfähigen Mizellen M_n berechnet sich aus der Molzahl n_M (in Tabelle 6.12 ist die Mizellkonzentration aufgeführt), die sich zum betrachteten Zeitpunkt in der Mikroemulsion befinden, nach:

$$M_n = n_M \cdot \sum_{i=n_{nuc}}^{\infty} p_i = n_M \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\bar{A}^i}{i!} \cdot p_i \quad (6.23)$$

n_{Pd} entspricht der Molzahl der Palladiumatome in der Mikroemulsion. p_i ist die Wahrscheinlichkeit, i Palladiumatome n_{Pd} innerhalb einer Mizelle vorzufinden und berechnet sich aus der Beziehung für die Poisson-Verteilung:

$$p_i = \frac{1^i \zeta e^{-1}}{i!} \quad (6.24)$$

Dabei entspricht $1 = n_{Pd} = n_M$ der mittleren Anzahl an Palladiumatomen n_{Pd} in einer Mizelle zum betrachteten Zeitpunkt.

Beim Wachstumsprozess in einer Mikroemulsion tritt neben dem bimolekularen Reaktionsschritt zwischen Palladiumatomen und schon gebildeten Teilchen in der Mikroemulsion ein zusätzlicher Widerstand auf. Dieser ist durch den Tröpfchenaustauschprozess in der Mikroemulsion bedingt. Der Tröpfchenaustausch ermöglicht erst eine Vermischung von Palladiumatomen und Partikeln und ist dem bimolekularen Wachstumsschritt vorgeschaltet. Der Einfluss der Widerstände durch die Wachstumsreaktion und den Tröpfchenaustausch auf die Geschwindigkeit des gesamten Wachstumsprozesses in der Mikroemulsion lässt sich mit der Widerstandgleichung ausdrücken:

$$1/k_{\text{growth};1E} = 1/k_{\text{growth};\text{det}} + 1/k_{\text{ex};1E} \quad (6.25)$$

$k_{\text{growth};1E}$ ist die Geschwindigkeitskonstante für den gesamten Wachstumsschritt in der Mikroemulsion, $k_{\text{growth};\text{det}}$ die Geschwindigkeitskonstante für die diffusionskontrollierte Wachstumsreaktion in einer homogenen Phase und $k_{\text{ex};1E}$ die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante für den Tröpfchenaustausch.

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{ex};1E}$ kann empirisch durch zeitaufgelöste Lumineszenz-Quenching-Messungen (TRLQ) bestimmt werden. Solche Untersuchungen wurden von Lade [66] durchgeführt. Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten für den Austausch des Inhaltes zweier Tröpfchen, formuliert als bimolekulare Reaktion, beträgt $k_{\text{ex};1E} = 3 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})$. In Abbildung 6.3 ist der Wert für $k_{\text{growth};\text{det}}$ nach Einstein-Smoluchowski gegen die Grösse des wachsenden Partikels aufgetragen. Hierbei ist $k_{\text{growth};\text{det}}$ wesentlich grösser als $k_{\text{ex};1E}$, so dass in guter Näherung angenommen werden darf, dass der Wachstumsprozess allein durch $k_{\text{ex};1E}$ bestimmt wird, da nur Atome Keime bilden oder Partikel wachsen lassen können, die in einem keim- oder wachstumsfähigen Tropfen übertragen werden. Entsprechendes gilt für Keimbildung und Coagulation.

6.5 Ergebnisse der Modellierung der Fällung in Mikroemulsion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der stochastischen Modellierung der Nanopartikelsynthese in Mikroemulsion vorgestellt und mit experimentellen Befunden verglichen.

Die Untersuchungen von J. Schmidt [19] haben gezeigt, dass sowohl die Reaktionsführung als auch die Zusammensetzung der Mikroemulsion einen Einfluss auf die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung haben. Es stellt sich nun die Frage, ob das postulierte stochastische Modell die eben genannten Einflussfaktoren beschreiben können.

6.5.1 Einfluss der Reaktionstechnik

Die Reaktionstechnik und die Hydrodynamik des verwendeten Reaktors spielen eine wichtige Rolle bei der Durchführung von Fällungsreaktionen [42][102]. So werden unterschiedlich ausgeführte Reaktoren, unterschiedliche Betriebsweisen oder veränderte Konzentrationsführungen bei Fällungsreaktionen gezielt eingesetzt, um die Eigenschaften der Fällungsprodukte zu kontrollieren. Für Fällungsreaktionen bieten sich Semi-batch und kontinuierliche Betriebsweisen an [44][103].

Die Semibatch Betriebsweise ist in der chemischen Industrie weit verbreitet und wird auch zur Untersuchung der Partikelsynthese in Mikroemulsionen herangezogen.

6.5.1.1 Einfluss der Konzentrationsführung

Zur Modellierung des Einflusses der Fällungsrichtung auf die Eigenschaften der erhaltenen Palladiumteilchen, wurde zum einen die Mikroemulsion, die das Palladiumsalz enthält, mit einer konstanten Dosiergeschwindigkeit in den Reaktor zudosiert (Variante a) Pd-feed). Bei Umkehrung der Fällungsrichtung wurde dann die Mikroemulsion mit dem Reduktionsmittel zudosiert (Variante c) Red-feed). Zum Vergleich wurde ebenso eine Batch Betriebsweise simuliert.

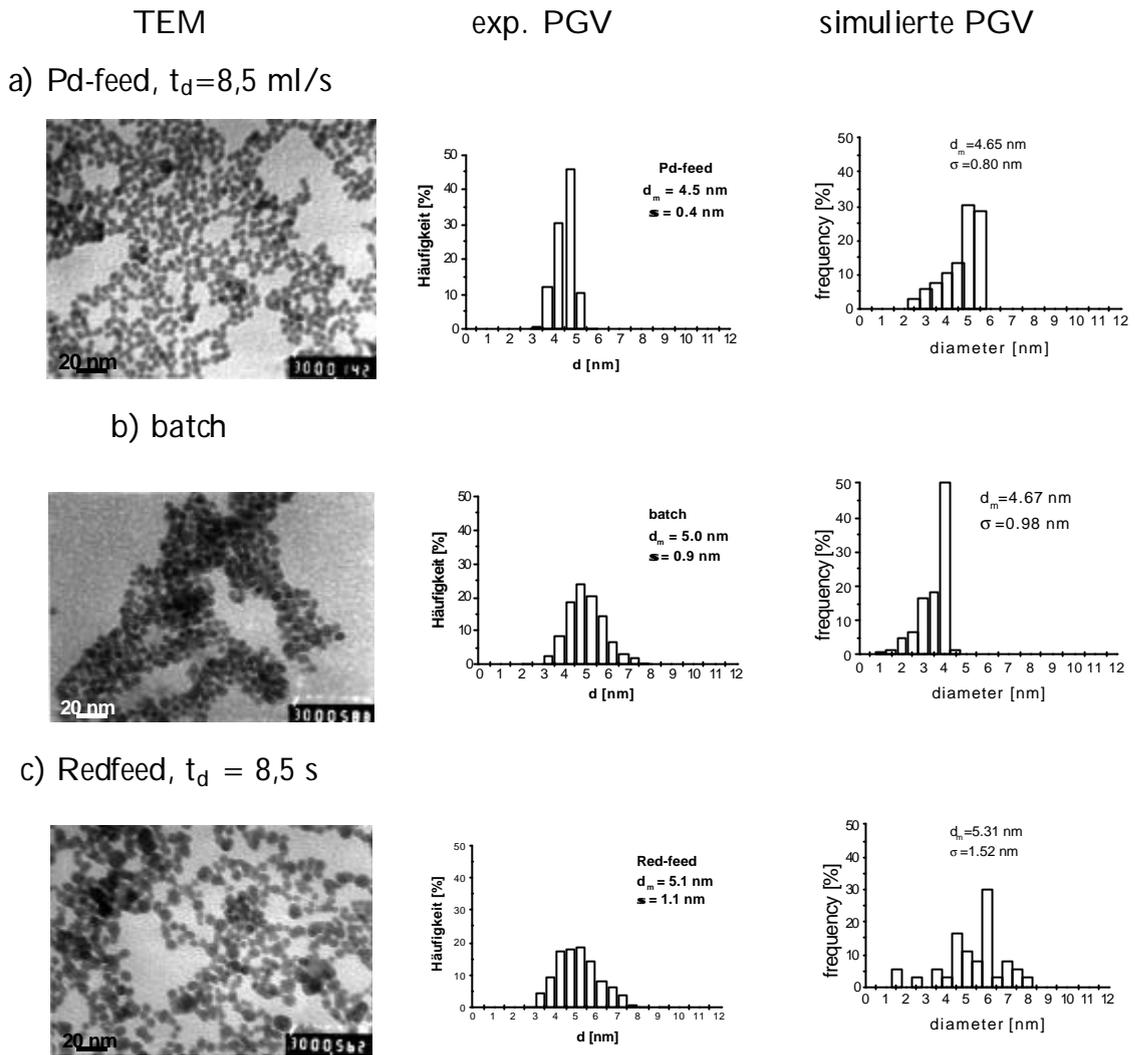


Abbildung 6.4 d: Reaktionsführung: a) Palladiumsalz wird zudosiert, b) Batch-fahrweise und c) Reduktionsmittel wird zudosiert.

In Abbildung 6.4 d sind die Ergebnisse der Simulation in Form der PGV dargestellt und können mit den experimentellen Befunden verglichen werden. Man erkennt klare Unterschiede zwischen den Nanopartikeln, die bei unterschiedlichen Fällungsrichtungen und bei dem Batch-Experiment erhalten worden sind. Die Synthese, bei der das Palladiumsalz zudosiert worden ist, liefert annähernd monodisperse Nanopartikel, Teilchen mit einer sehr engen PGV. Im Batch Experiment und bei der Zudosierung des Reduktionsmittels erhält man polydisperse Teilchen mit einer eindeutig breiteren PGV. Die simulierten Ergebnisse stimmen von der Grössenordnung der Partikeldurchmesser gut überein. Die simulierte (PGV) für die Batch Fahrweise ist jedoch deutlich enger als die

6.5. ERGEBNISSE DER MODELLIERUNG DER FÄLLUNG IN MIKROEMULSION⁹⁵

experimentell bestimmte. Ebenso scheinen in allen drei Fällen, in der simulierten PGV mehr kleinere Partikel aufzutreten als im Experiment beobachtet wird. Eine Ursache hierfür könnte sein, dass in der Simulation die Keimbildung sehr früh einsetzt, da davon ausgegangen wird, dass stabile Keime bereits durch Zusammenstoß zweier Palladiumatome entstehen. Dies führt dazu, dass die Standardabweichungen der simulierten Ergebnisse stets höher sind als die experimentell erhaltenen Standardabweichungen.

Nach den gewonnenen Simulationsergebnissen müsste von der Red-feed-Variante abgeraten werden, da nicht nur grössere, sondern auch eine breitere PGV resultiert.

6.5.1.2 Einfluss der Dosiergeschwindigkeit

Für die Synthesevariante mit der Dosierung der Mikroemulsion, die das Palladiumsalz enthält, wurden mit steigender Dosierzeit t_d bzw. abnehmender Dosierate \dot{V} die Partikelgrößen und PGV simuliert und mit den experimentell bestimmten verglichen. Abbildung 6.4 e zeigt eindeutig eine Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers und der PGV mit steigender Dosierzeit. Diese Ergebnisse stimmen gut mit der klassischen Keimbildungstheorie überein, bei der eine Verringerung der Dosierate bei Fällungsreaktionen zu kleineren Übersättigungen der ausfallenden Komponente im Reaktor führt. Bei kleineren Übersättigungen kommt es zu weniger Keimbildung und somit entstehen weniger aber grössere Teilchen.

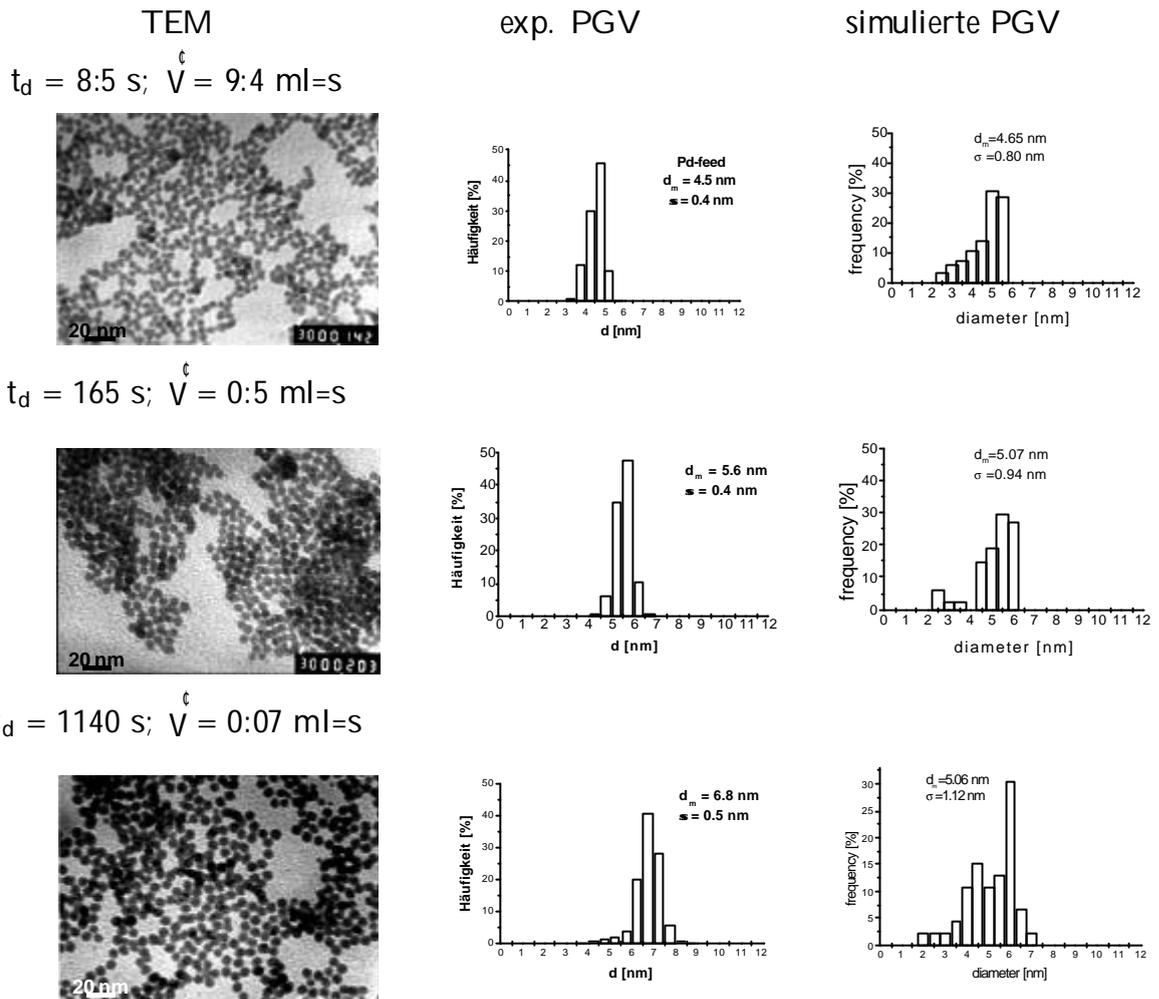


Abbildung 6.4 e: Variation des Volumenstroms beim Dosieren des Palladiumsalzes

Die Simulation zeigt wiederum eine breitere PGV. Die Ursachen liegen wahrscheinlich erneut bei dem frühen Einsetzen der Keimbildung, bedingt durch die Annahme, dass stabile Keime schon durch Kollision von zwei Palladiumatomen gebildet werden.

In Abbildung 6.5 sind die experimentell bestimmten mittleren Partikeldurchmesser und die simulierten gegen die Dosierzeit aufgetragen. Die Simulation zeigt bei kleineren Dosierzeiten eine Vergrößerung des mittleren Partikeldurchmessers. Dieser scheint jedoch bei höheren Dosierzeiten konstant bei ca. $d_m = 5 \text{ nm}$ zu bleiben. Da jedoch lediglich die mittleren Durchmesser betrachtet werden, erscheint es sinnvoll, auch die Standardabweichungen, d.h. die Breite der PGV, zu diskutieren (s. Abbildung 6.6).

In Abbildung 6.6 sind deutliche Unterschiede in den Standardabweichungen der simulierten und experimentellen PGV erkennbar. Die simulierten liegen teilweise sogar

6.5. ERGEBNISSE DER MODELLIERUNG DER FÄLLUNG IN MIKROEMULSION⁹⁷

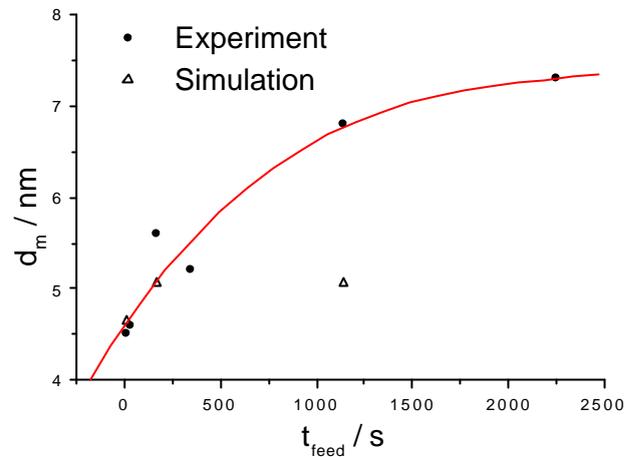


Abbildung 6.5: Vergleich der experimentell bestimmten mittleren Partikeldurchmessers d_m mit den simulierten aufgetragen gegen die Dosierzeit t_{feed} (Pd-feed)

doppelt so hoch wie die experimentellen. Dies bedeutet, dass die Simulationsrechnungen wie das Experiment mit steigenden Dosierzeiten auch grössere Partikeldurchmesser liefern. Allerdings zeigen die Simulationen aufgrund einer relativ langen Keimbildungsphase auch kleinere Partikel, was sich wiederum in einer breiten PGV bemerkbar macht. Die Breite der Verteilung der simulierten PGV nimmt mit steigender Dosierzeit zu, da bei jedem zudosiertem Tropfen viele neue Keime entstehen, anstatt dass die schon vorhandenen wachsen. Die Simulationsrechnungen zeigen aufgrund einer zu lang angenommenen Keimbildungsphase eine breitere PGV als in den Experimenten.

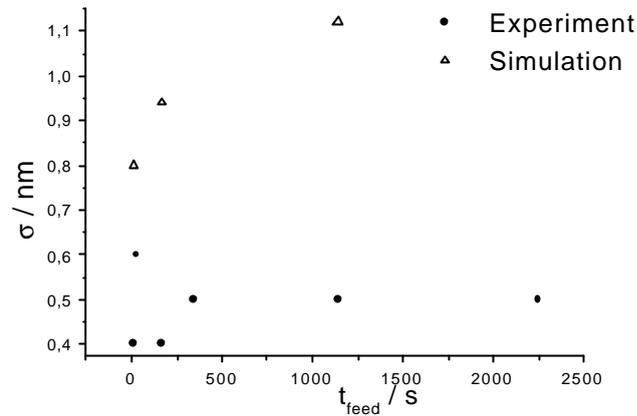


Abbildung 6.6: Standardabweichungen $\frac{3}{4}$ der experimentellen und simulierten PGV gegen die Dosierzeit t_{feed}

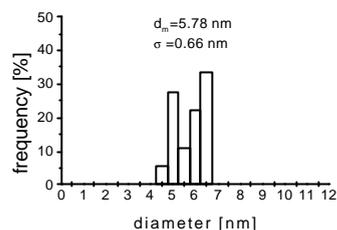
6.5.2 Variation der eingesetzten Palladiummenge

Die Gesamtmenge an eingesetztem Palladiumchlorid $n_{\text{Pd}^{2+}}$ wurde variiert, indem in identischen Mikroemulsionen mit konstantem Wassergehalt ($w_0 = 5$) die Palladiumchloridkonzentration $c_{\text{Pd}^{2+}}$ im Wasseranteil schrittweise erhöht wurde. Die Ergebnisse zur Simulation dieser Experimente sind in Abbildung 6.6 a dargestellt. Eine Erhöhung der eingesetzten Palladiumchloridmenge führt zu keinen nennenswerten Unterschied in der Partikelgröße und PGV. Man würde jedoch erwarten, dass eine hohe Palladiumsalzkonzentration nach der chemischen Reaktion zu hohen Konzentrationen an metallischem Palladium c_{Pd} und somit zu höheren Übersättigungen im System führt. Bei hohen Übersättigungen wiederum erfolgt die Keimbildung schneller, so dass mehr Keime gebildet werden. Die Bildung vieler Keime müsste zu kleineren Partikelgrößen führen.

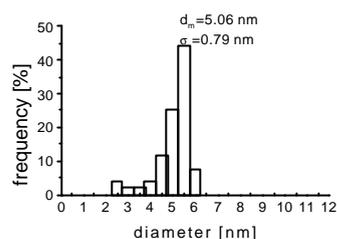
6.5. ERGEBNISSE DER MODELLIERUNG DER FÄLLUNG IN MIKROEMULSION99

Palladiumkonz:

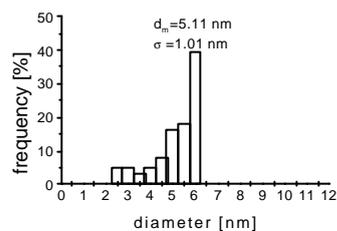
simulierte PGV



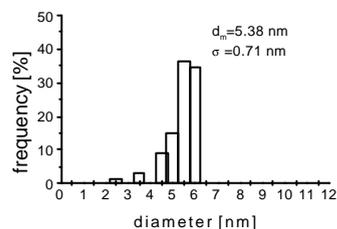
$c_{Pd} = 0:1 \text{ mol/l}$



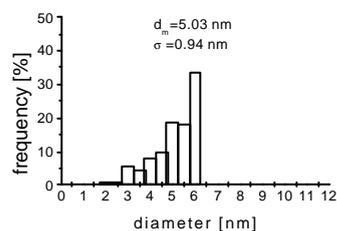
$c_{Pd} = 0:2 \text{ mol/l}$



$c_{Pd} = 0:25 \text{ mol/l}$



$c_{Pd} = 0:3 \text{ mol/l}$



$c_{Pd} = 0:35 \text{ mol/l}$

Abbildung 6.6 a: Variation der eingesetzten Palladiummenge im Wasseranteil der Mikroemulsion

In Abbildung 6.7 sind die experimentellen und simulierten mittleren Partikeldurchmesser in Abhängigkeit von der eingesetzten Palladiumchloridkonzentration dargestellt.

Es ist kein nennenswerter Einfluss der eingesetzten Palladiumchloridkonzentration auf die Grösse der Palladiumpartikel festzustellen.

$$r_{kr} = \frac{2 k_a^{3/4} V_m}{3 k_v k_B T \ln S} \quad (6.26)$$

Gleichung 6.26 verdeutlicht, dass mit steigender Übersättigung, die kritische Keimgrösse kleiner werden müsste. Im Modell wurde angenommen dass die kritische Keimgrösse aus zwei Palladiumatomen besteht, also gar nicht mehr kleiner werden kann. Somit wird auch eine Variation der eingesetzten Palladiumchloridmenge keinen Einfluss auf die Grösse der entstandenen Palladiumpartikel haben.

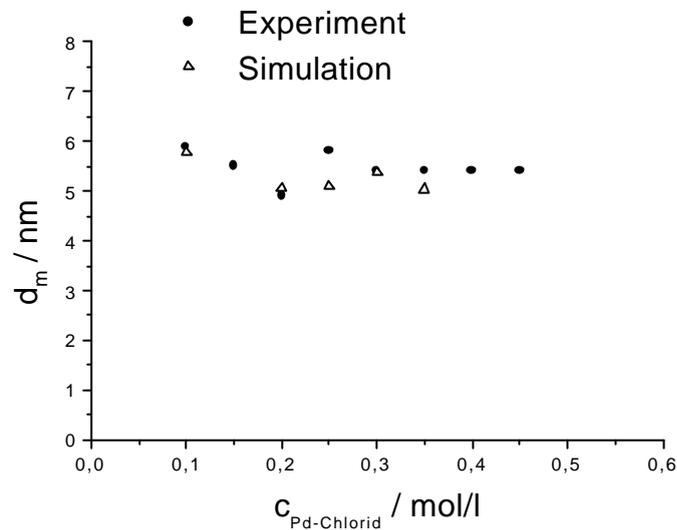


Abbildung 6.7: Vergleich der simulierten und experimentell bestimmten mittleren Partikeldurchmesser aufgetragen gegen die Palladiumchloridkonzentration ($c_{\text{Pd}_i \text{ Chlorid}}$)

6.5.3 Variation des Parameters w_0

In einigen Arbeiten [14][74] konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Wassergehalt einer w/o-Mikroemulsion eine Zunahme des mittleren Durchmessers der erhaltenen Nanopartikel beobachtet wird. Mit steigendem Wassergehalt und konstanter Tensidmenge, nimmt die Mizellkonzentration c_M ab, und der Tröpfchenradius r_{Kern} zu.

6.5. ERGEBNISSE DER MODELLIERUNG DER FÄLLUNG IN MIKROEMULSION 101

$$r_{\text{Kern}} = 3 \frac{V_{\text{Wasser}} \cdot M_{\text{Tensid}}}{(\phi_i \cdot c^1 c) \cdot m_{\text{ges}} \cdot N_{\text{Av}} \cdot a_h} \quad (\text{nach [19]}) \quad (6.27)$$

ϕ_i ist der Tensidanteil in der Mikroemulsion unter Berücksichtigung des Massenbruchs der $c^1 c$, der Gesamtmasse der Mikroemulsion m_{ges} , der Molmasse des Tensids M_{Tensid} und der Avogadrokonstanten N_{Av} . a_h ist der mittlere Platzbedarf der Kopfgruppe eines einzelnen Tensidmoleküls an der Grenzfläche. a_h muss experimentell bestimmt werden und ist für jedes Tensid bei definierter Temperatur und gewähltem Stoßsystem charakteristische Grösse.

Abbildung 6.7 a zeigt eine deutliche Zunahme der simulierten Partikelgrößen und PGV mit zunehmenden w_0 -Wert. Die verstärkte Zunahme der Partikelgröße bei höheren w_0 -Werten (8 und 10) konnten nur dadurch simuliert werden, dass Coagulation berücksichtigt wird. Die Geschwindigkeitskonstante der Coagulation in Mikroemulsion wurde angepasst, indem die Geschwindigkeitskonstante für die homogene Lösung um den Faktor $5 \cdot 10^4$ gegenüber der nach Einstein und Smoluchowski ermittelten Konstanten herabgesetzt wurde.

Bei höheren Wasseranteilen in der Mikroemulsion zeigt die Simulation, dass die PGV sich dem Zustand in homogener Phase nähert. Die PGV wird zunehmend polydisperser und sogar im Falle von $w_0 = 10$ fast bimolekular.

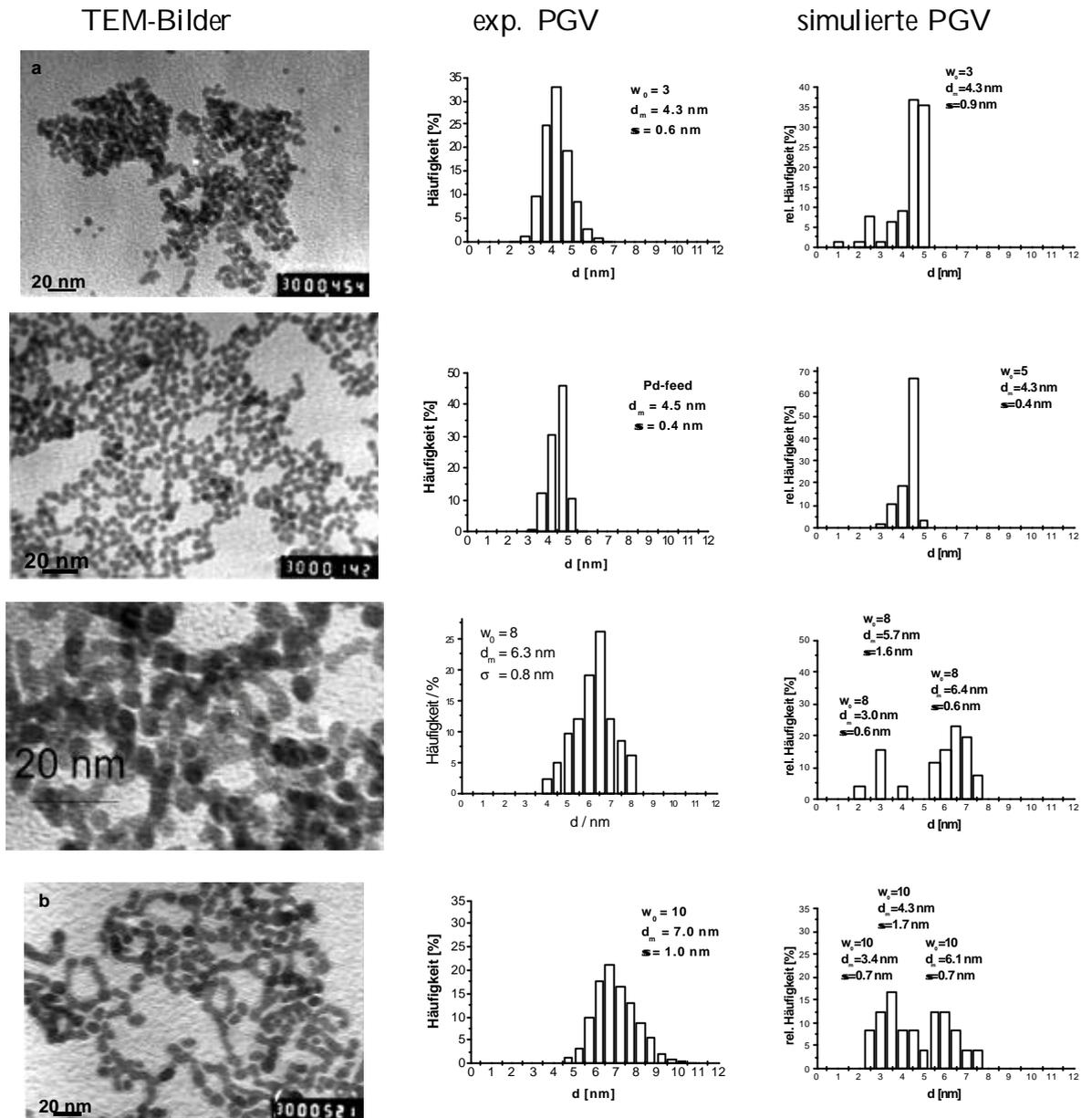


Abbildung 6.7 a: Variation des w_0 -Wertes bei konstanter Palladiumkonzentration im Wasseranteil der Mikroemulsion

Kapitel 7

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, ein stochastisches Modell für die Nanopartikelbildung in Mikroemulsion zu entwickeln. Grundüberlegung war es, die einzelnen Prozesse im Reaktionsnetzwerk bestehend aus chemischer Reaktion, Keimbildung, Wachstum und Coagulation (Coagulation nur für Partikelsynthesen in homogenem Medium) als Markov-Prozesse zu behandeln. Dadurch lässt sich das gesamte Reaktionsnetzwerk mit einer sogenannten Mastergleichung beschreiben. Letztere ist eine Differentialgleichung, die nun aber nicht Konzentrationsänderungen mit der Zeit betrachtet, sondern die zeitlichen Änderungen der einzelnen Reaktionswahrscheinlichkeiten. Eine Mastergleichung, die ein Reaktionsnetzwerk vieler Prozesse beschreibt ist mathematisch äusserst schwer zu behandeln. Daher musste nach einer Methode gesucht werden, mit der die komplizierte mathematische Lösung der Mastergleichung umgangen werden konnte. In der Literatur gab es diesbezüglich kaum Arbeiten, die sich mit diesem Problem beschäftigt haben. Viele Arbeiten beschreiben vereinfachende Annahmen, die die Mastergleichung soweit simplifizieren, dass eine Lösung angegeben werden kann. [107] [108] [109]. Eine sehr vielversprechende Methode wurde in den 70er Jahren von Gillespie entwickelt [110] [111]. Bei der Methode handelt es sich um eine exakte, direkte stochastische Simulation von Reaktionsnetzwerken mit Rechnerunterstützung, die tatsächlich die Lösung der Mastergleichung vermeidet. Auf der Grundlage der direkten stochastischen Simulation nach Gillespie wurde ein Computerprogramm entwickelt, das die Nanopartikelbildung in Mikroemulsion beschreiben konnte. Der grosse Vorteil dieser stochastischen Be-

schreibung ist es, dass nunmehr auch Partikelgrößenverteilungen zu jedem beliebigen Zeitpunkt des Prozesses simuliert werden können. Dies blieb bisher den deterministischen Modellen verwehrt.

Als Modellsystem für die Untersuchungen wurde die Fällung von Palladiumteilchen durch chemische Reduktion in nichtionischen w/o- Mikroemulsionen als Reaktionsmedium gewählt. Dieses Modellsystem ist von J. Schmidt [19] ausführlich untersucht worden, sodass ein Vergleich zwischen Experiment und Simulation gewährleistet war. Es galt nun, die Reaktionswahrscheinlichkeiten der einzelnen Prozesse zu beschreiben.

Auf experimentellem Wege konnte die Kinetik der chemischen Reaktion ermittelt werden. Die Keimbildung ist experimentell nur sehr schwer zugänglich, sodass im vorgeschlagenen Modell die Keimbildungskonstante angepasst wurde. Die Prozesse Wachstum und Koagulation wurden mit einem perikinetischen Ansatz modelliert, der auf die Theorien von Einstein-Smoluchowski basieren. Die simulierten Ergebnisse, d.h. Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen, wurden mit experimentellen Befunden in Form von TEM-Bildern verglichen. Diese ergaben eine gute Übereinstimmung bezüglich der Größe und Verteilung der Partikel. Die Simulation der Fällung in Mikroemulsionen zeigte wie das Experiment eine monodisperse Verteilung mit sehr kleinen Partikeldurchmessern ($d_p \approx 5$ nm). Aber auch im homogenen Medium konnte die Palladiumfällung erfolgreich simuliert werden. Wie im Experiment zeigte sich eine bimodale Verteilung mit einer kleineren Partikelfraktion mit $d_p \approx 3$ nm und einer größeren Fraktion mit $d_p \approx 11$ nm. Ebenso konnten reaktionstechnische Aspekte wie Fällungsrichtung, Volumenstrom der Dosierung oder der Einsatz von Semibatch und Batch-Fahrweise mit dem stochastischen Modell beschrieben werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten, die im Modell verwendet wurden, sind, bis auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, basieren auf theoretischen Modellen. Das vorgeschlagene stochastische Modell kann die experimentellen Ergebnisse mit diesen Konstanten gut beschreiben. Dies ist besonders darauf zurückzuführen, dass die Verhältnisse der gewählten Geschwindigkeitskonstanten zueinander stimmen. Dies bedeutet aber nicht zwangsläufig, dass auch die Absolutwerte richtig sein müssen. Daher

sollten experimentelle Untersuchungen für den Fall der Wachstumskonstante überprüfen, ob die Größenordnung der angenommenen Wachstumskonstante stimmt.

Eine Untersuchungsreihe an wachsenden Partikeln erfolgte mit UV/VIS-Spektroskopie eine zweite mit Hilfe dynamischer Lichtstreuung. Die UV/VIS-Spektroskopie kann für kinetische Untersuchungen der Wachstumskonstante immer dann eingesetzt werden, wenn die Metallpartikel (in dieser Modellreaktion ist es Palladium) eine ausgeprägte und besonders partikelgrößenabhängige Plasmonenresonanz zeigen. Dies ist bei Palladiumteilchen allerdings nicht der Fall. Daher musste auf ein anderes Modellsystem ausgewichen werden, das diesen Anforderungen entspricht, aber mit Palladium vergleichbar ist. Als Modellsystem wurde die Fällung von Silberpartikeln durch chemische Reduktion mit Ascorbinsäure gewählt. Silber weist eine Plasmonenresonanz bei $\lambda_p = 420 \text{ nm}$ auf, und die Breite des Plasmonenpeaks zeigt eine starke Partikelgrößenabhängigkeit. Aus den zeitlichen Veränderungen der UV-Spektren konnte die Wachstumskonstante für Silberpartikel in Mikroemulsion abgeschätzt werden. Deren Wert lag über dem Wert der Wachstumskonstante, die nach Einstein-Smoluchowski ermittelt wurde. Dies liegt daran, dass immer mit den Dichten von kristallin strukturierten Material gerechnet wurde, obwohl gerade in der Anfangsphase des Wachstumsprozess noch amorphes Material vorliegt.

Der Schwachpunkt des Modells liegt in der Annahme, dass sich bereits ein stabiler Keim bildet, wenn zwei Atome kollidieren. Thermodynamisch gesehen ist dies sicherlich nicht der Fall. Dementsprechend muss im Keimbildungsprozess ein Ausdruck für einen kritischen Keimradius eingeführt werden. Ferner muss der Wachstumsprozess genauer definiert werden. Partikelwachstum gemäss Einstein und Smoluchowski kann nur dann erfolgen, wenn bereits kristalline Oberfläche vorhanden ist. Ein Keim unterhalb einer bestimmten Grösse ist noch amorph und kann nicht nach dem vorgeschlagenen Mechanismus wachsen. Ausserdem ist eine Unterscheidung zwischen diffusionskontrolliertem und reaktionskontrolliertem Wachstum notwendig.

Es konnte gezeigt werden, dass das vorgeschlagene Modell der Nanopartikelbildung in Mikroemulsion sehr viele experimentelle Befunde beschreiben kann. Das Modell

ist einfach aufgebaut, und bedarf keine komplizierten mathematischen Ausführungen. Das stochastische Modell trägt dazu bei, den Gesamtprozess der Partikelbildung in Mikroemulsion transparenter zu machen. Bei Materialien oder chemischen Produkten, an denen hohe Ansprüche bezüglich der Grössenverteilung gestellt werden, kann das Modell Vorschläge zur Reaktionsführung und Reaktionsbedingung machen. D.h. bevor Versuche im Labor durchgeführt werden, kann man am Computer mit Hilfe des entwickelten Modells, Einflussfaktoren ausmachen, die sich auf die Grösse und Grössenverteilung der synthetisierten Partikel auswirken.

Kapitel 8

Anhang

8.1 Kontrollexperimente zur Abschätzung von k_{growth}

Das Wachstumsmodell, das in den Simulationsberechnungen verwendet wird, basiert auf den Ansätzen von Einstein-Smoluchowski. Die Wachstumskonstante ist nach diesem theoretischen Ansatz ermittelt worden. Wie die unten aufgeführten Simulationsergebnisse zeigen (Abbildung 7.2), stimmen die Verhältnisse der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten gut mit den experimentellen Werten überein, sodass davon ausgegangen werden kann, dass auch die Geschwindigkeitskonstante in der richtigen Größenordnung liegt. Damit ausgeschlossen werden kann, dass zwar die richtigen Größenverhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten, jedoch völlig falsche Absolutwerte vorliegen, soll die Wachstumskonstante durch experimentelle Kontrollversuche, wie UV/VIS-Spektroskopie und Lichtstremessungen an wachsenden Partikeln abgeschätzt werden.

Wie bereits im Kapitel 5 erwähnt wurde, sind diese experimentellen Untersuchungen nicht an der Modellreaktion (Reduktion von Palladiumsalz zu Palladium mit Natriumhypophosphit) vorgenommen worden, sondern an der Reduktion von Silbernitrat zu Silber mit Ascorbinsäure. Der Grund liegt darin, dass Palladium nur eine sehr schwache Plasmonenresonanz aufweist und somit für UV/VIS-Untersuchungen ungeeignet ist. Dagegen hat Silber eine sehr ausgeprägte Plasmonenresonanz, die zudem sehr häufig in der Literatur beschrieben wird. Es wird vorausgesetzt, dass der Wachstums-

mechanismus von Silber- und Palladiumpartikel gleich ist. Die dynamischen Lichtstreuexperimente sind ebenfalls am System Silbernitrat/Ascorbinsäure durchgeführt worden.

8.1.1 Simulationsergebnisse der Fällungsreaktion von Silber

Die Simulationsrechnungen mit dem in Kapitel 6 vorgestellten Modell der Nanopartikelsynthese in Mikroemulsion wurden mit folgenden Reaktionsbedingungen und Geschwindigkeitskonstanten für die Fällung von Silberpartikeln durchgeführt:

$C_{\text{Silbernitrat}}$	= 0.01 mol/l
$C_{\text{Ascorbinsäure}}$	= 0.1 mol/l
\dot{V}	= 9.4 ml/s, Pd-Salz zudosiert
T	= 25 °C
k_{chem}	= $5.0253 \cdot 10^{0.6} = (\text{mol}^{0.6} \cdot \text{s})$
k_{nuc}	= $3 \cdot 10^9 \text{ l} = (\text{mol} \cdot \text{s})$
k_{growth}	= $3 \cdot 10^9 \text{ l} = (\text{mol} \cdot \text{s})$

Die Geschwindigkeitskonstante der Reduktion von Silbernitrat zu elementarem Silber durch Ascorbinsäure in wässriger Lösung wurde vom Hilger [104] detailliert untersucht. Die kinetischen Untersuchungen wurden in einer stopped-flow-Apparatur durchgeführt. Bei den Messungen wurde die Änderung der UV-VIS-Absorption durch das bei der Reduktionsreaktion entstehende metallische Silber bei einer Wellenlänge von 470 nm mit der Zeit gemessen. Kolloidale Dispersionen von Metallpartikeln zeigen Absorptionsbanden im Bereich des sichtbaren bis ultravioletten Lichtes, die auf Anregungen von Plasmonenresonanzen bzw. auf Übergänge zwischen den unterschiedlichen Energieniveaus der Leitungsbänder zurückzuführen sind. Diese optische Eigenschaft von kolloidalen Dispersionen metallischer Partikel wird später für die Abschätzung der Wachstumskonstanten ausgenutzt. Von Hilger [104] konnte gezeigt werden, dass der Zusammenhang zwischen der Absorption und der Konzentration des entstehenden Silbers in der Lösung durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben werden kann (Extinktionskoeffizient $\epsilon = 75989 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Typische Absorptions-Zeit-Verläufe sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Man erkennt, dass sowohl mit steigendem Überschuss an Ascorbinsäure als auch mit steigender Silberkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. Mit steigendem Silbergehalt nimmt der Messeffekt entsprechend zu. Bei allen Messungen zeigt die zeitliche Zunahme der Absorption über einen grossen Zeitbereich einen exponentiellen Verlauf. Zur formalkinetischen Auswertung wurde daher ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bezogen auf das Silbernitrat zugrunde gelegt. Weitere Untersuchungen lieferten dann eine Reaktionsordnung bezüglich der Ascorbinsäure von 0.6 und eine Geschwindigkeitskonstante von $5,0253 \text{ l}^{0,6} \text{ mol}^{-0,6} \text{ s}^{-1}$.

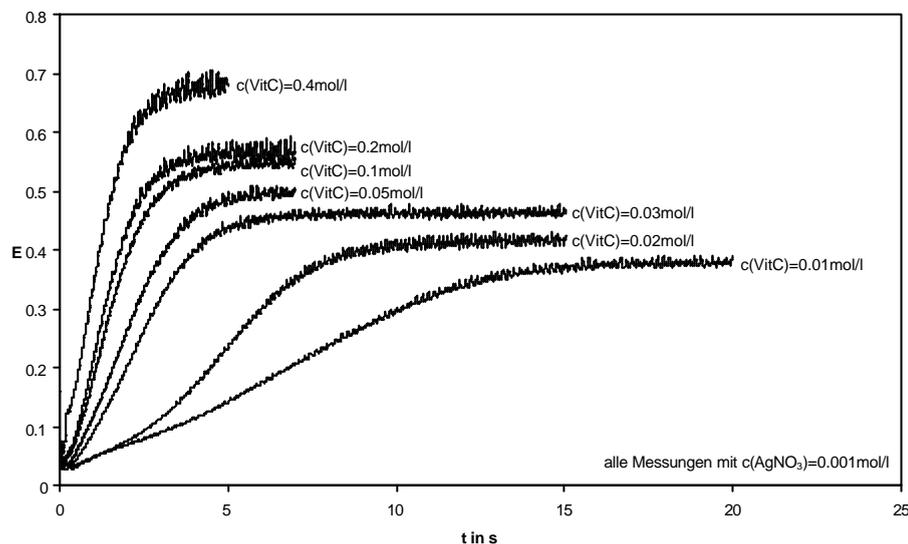


Abbildung 8.1: Reduktion von Silbernitrat bei verschiedenen Vitamin C Konzentrationen

Die Geschwindigkeitskonstanten für Keimbildung und Wachstum werden gemäss Tabelle 6.11 bzw. Gleichung 6.25 berechnet. Der Einfluss der Widerstände durch die Keimbildung bzw. Wachstumsreaktion und den Tröpfchenaustausch auf die Geschwindigkeit des gesamten Keimbildungs- bzw. Wachstumsprozesses in der Mikroemulsion lässt sich mit einer Widerstandsgleichung (s. Gleichung 6.25) ausdrücken.

Simuliert man die Silberpartikelfällung in Mikroemulsionen mit den o.a. Reaktionsbedingungen und Geschwindigkeitskonstanten, so erhält man folgendes in Abbildung

7.2 dargestelltes Ergebnis:

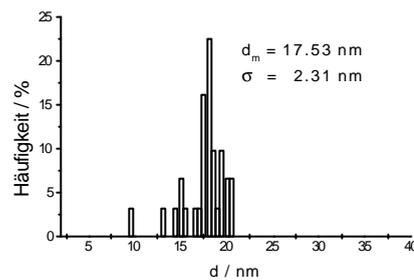
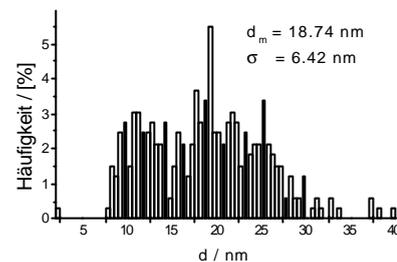
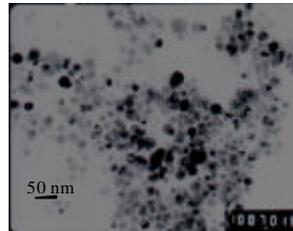


Abbildung 8.2: oben: TEM-Aufnahme von Silberpartikeln, hergestellt in Mikroemulsion; mitte: entsprechende PGV; unten: simulierte Partikelgrößenverteilung

Die simulierten Partikelgrößen liegen in derselben Größenordnung wie die experimentellen, obgleich deren Verteilung enger ist als im Versuch. Gegenüber den Pd-Partikeln werden gemäss den Simulationsrechnungen die Silber-Partikel wesentlich grösser und weisen eine breitere Größenverteilung auf. Das Modell mit der nach Einstein-Smoluchowski ermittelten Wachstumskonstanten beschreibt in guter Näherung die experimentellen Befunde. Des weitern gilt es nun zu überprüfen, ob der Wert der Wachstumskonstanten durch weitere experimentelle Untersuchungen bestätigt werden kann.

8.1.2 UV/VIS-Messungen an wachsenden Partikeln

Die Reaktionsbedingungen mit denen die Silberpartikel in Mikroemulsion hergestellt wurden sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 8.1: Reaktionsbedingungen der Synthese von Silberpartikeln in Mikroemulsion

$w_0 = 5$	$w_{\text{aq}} = 3:2 \text{ Gew:\%}$
$c_{\text{AgNO}_3} = 0.01 \text{ M}$	$c_{\text{VitC}} = 0.1 \text{ M}$
$\text{O13=40} : \text{ }^\circ = 0.15$	$T = 25^\pm\text{C}$

Die Silbersalz- und Ascorbinsäure-Mikroemulsion wurden mittels einer Stopped-Flow-Einheit schnell vermischt und in eine Küvette ($d=1 \text{ cm}$) überführt.

In der Literatur findet man eine Bestimmung der Grösse von Silberpartikeln in Abhängigkeit von der Halbwertsbreite am Absorptionsmaximum [105] [84][106]:

$$d = \frac{2 \lambda v_f}{\text{FWHM}} \quad (8.1)$$

Diese Ergebnisse konnten nach den theoretischen Betrachtungen in Kapitel 4 nur bis zu einem Partikelradius von 2 nm bestätigt werden. Für grössere Partikel traten grosse Abweichungen auf. Daher wurden die Absorptionsspektren simuliert (s. Kapitel 4) und mit einer Lorentz-Verteilung angepasst (s. Abbildung 7.3). Die Partikelradien aus den Simulationsrechnungen wurden anschliessend gegen die Halbwertsbreiten der angepassten Lorentz-Verteilung aufgetragen (s. Abbildung 7.4).

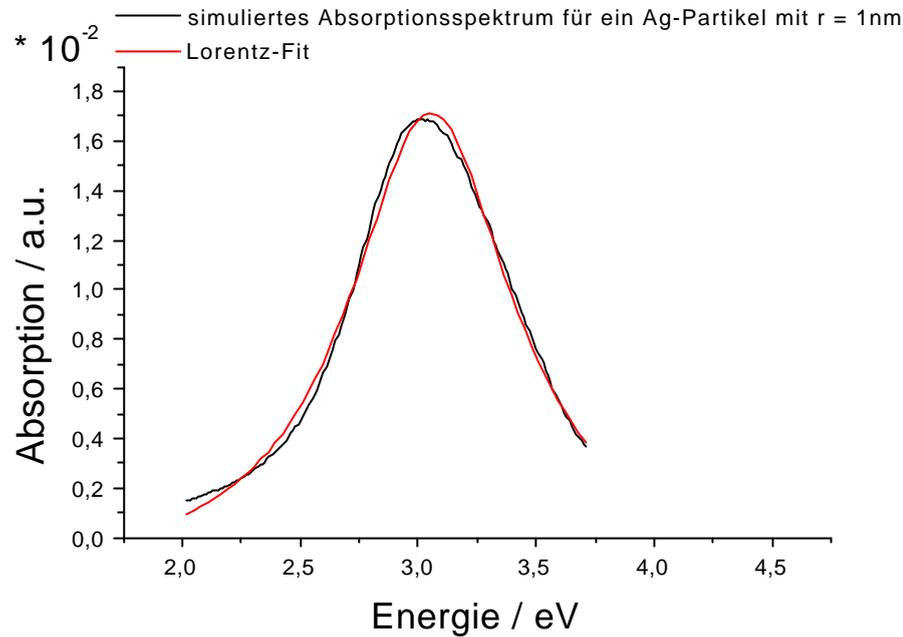


Abbildung 8.3: Simuliertes Absorptionsspektrum von R=1nm grossen Silberpartikeln ange...ttet mit einer Lorentz-Verteilung.

Die Entwicklung der Halbwertsbreite in Abhängigkeit vom Partikelradius kann durch einen exponentiellen Abfall erster Ordnung beschrieben werden (s. Abbildung 7.4). Diese Funktion wurde für die Auswertung der UV/VIS Spektren verwendet.

$$d = 1:06871 + 5:81906 \exp \left(\frac{\mu_i (\text{FWHM}_i - 0:34769)}{0:06025} \right) \quad (8.2)$$

Tabelle 7.2 soll verdeutlichen, warum die UV/VIS-Spektren nach Gleichung 7.2 ausgewertet wurden. Wie oben bereitserläutert wurde, beschreibt Gleichung 7.1 die

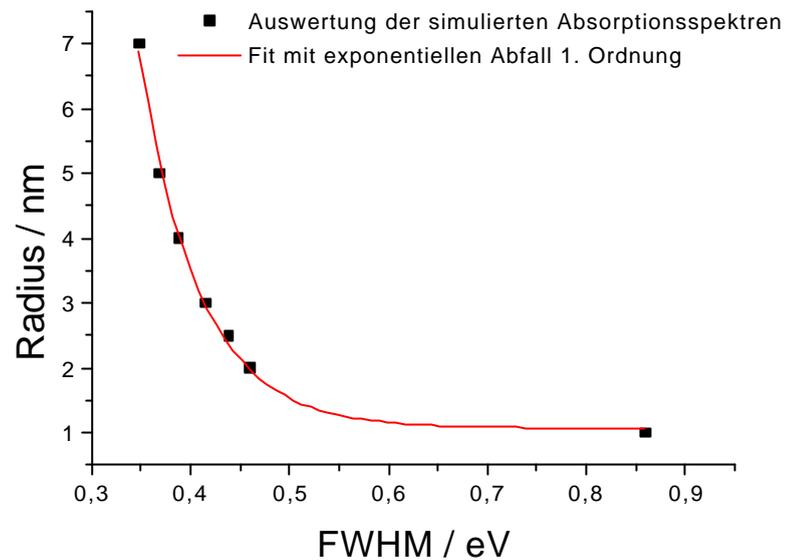


Abbildung 8.4: Abhängigkeit der Partikelgröße von der Halbwertsbreite am Absorptionsmaximum

Abhängigkeit der Halbwertsbreite am Absorptionsmaximum vom Partikelradius nur bis zu einer Größe von $R=2$ nm. Eine gute Näherung im Partikelgrößenbereich von $R = 1$ nm bis $R = 5$ nm liefert Gleichung 7.2.

Tabelle 8.2: Vergleich der berechneten Partikelgröße nach Gleichung 7.1 und 7.2

R / nm	R / nm nach Gl. 7.1	R / nm nach Gl. 7.2
1	1.07	1.07
2	2.00	1.97
3	2.22	2.96
4	2.38	4.08
5	2.5	5.17

In Abbildung 7.5 ist eine typische Veränderung des UV/VIS-Spektrums mit dem Verlauf der Reaktion dargestellt. Zu Beginn beobachtet man breite Absorptionsspektren mit niedrigem Absorptionsmaxima. Die Spektren zeigen mit der Zeit engere Ver-

läufe und höhere Absorptionsmaxima. Nach etwa 20 s ist kaum eine weitere Veränderung sichtbar.

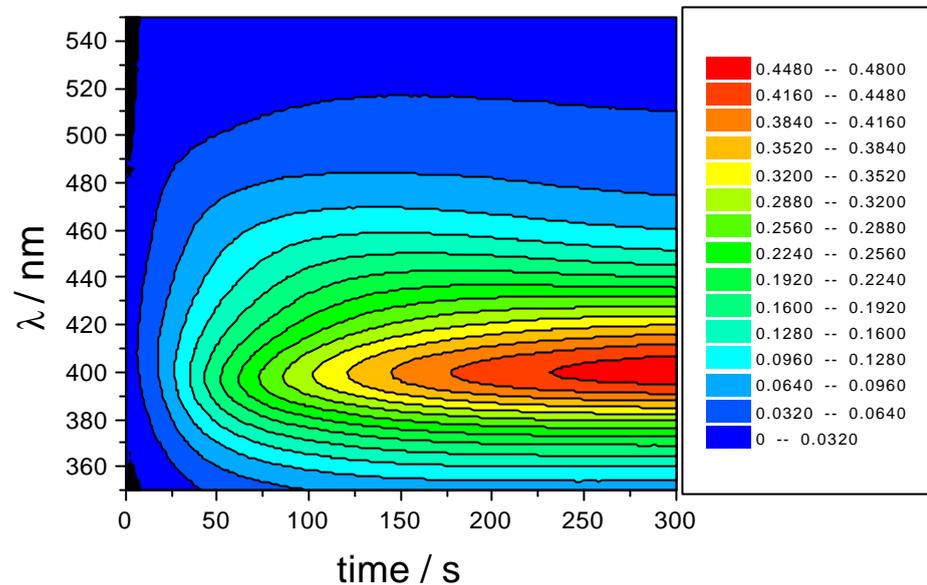


Abbildung 8.5: Experimentelles UV/VIS-Spektrum von Silberpartikeln in Mikroemulsion

In Diagramm 7.6 ist die Auswertung des UV/VIS-Spektrums in Abbildung 7.5 dargestellt. Zunächst wurde die zeitliche Entwicklung der Halbwertsbreiten am Absorptionsmaximum aufgetragen (Abbildung 7.6, oben) und anschliessend nach Gleichung 7.2 die mittleren Partikelradien ausgewertet (Abbildung 7.6, unten).

Im Bereich 1 beobachtet man eine Abnahme der Partikelradien für die es zunächst keinerlei Erklärung gibt. Die Wachstumsphase der Partikel ist deutlich im Bereich 2 erkennbar. Es scheint sich eine konstante Partikelgrösse einzustellen, die dann jedoch im Falle von $w_0 = 5$ wieder stark ansteigt (Bereich 3). Dies ist wahrscheinlich auf Partikelagglomeration bzw. Coagulation zurückzuführen.

Abbildung 7.7 zeigt noch einmal den Partikelgrössen-Zeit-Verlauf für $w_0 = 5$, $w_0 = 9$ und $w_0 = 11$. Mit zunehmenden w_0 -Wert bzw. höherem Wasseranteil in der Mikroemulsion steigt wie erwartet die Partikelgrösse. Zum Vergleich wurden TEM-Aufnahmen

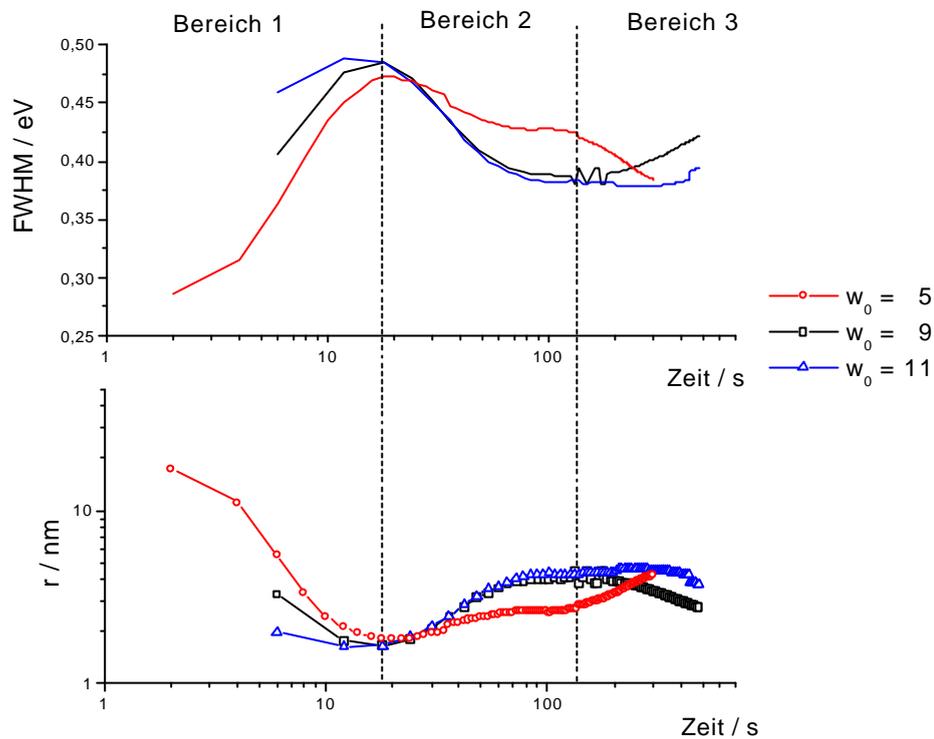


Abbildung 8.6: experimenteller, zeitlicher Verlauf der Halbwertsbreite am Absorptionsmaximum von Silberpartikeln in Mikroemulsion ($w_0 = 5$) und entsprechende Auswertung nach Gleichung 7.2

von den Proben gemacht. In Abbildung 7.4 b erkennt man, dass tatsächlich die Silberpartikel, die in Mikroemulsionen mit einem kleineren Wassergehalt ($w_0 = 5$) kleiner sind als Partikel, die in Mikroemulsionen mit einem höheren Wassergehalt ($w_0 = 11$) hergestellt wurden. Die TEM-Proben wurden jeweils 60 Minuten nach Reaktionsbeginn präpariert. Nach dieser Zeit zeigen sie Partikeldurchmesser von etwa 19 nm für $w_0 = 5$ und 33 nm für $w_0 = 11$. Die UV/VIS-Spektren zeigen nach 2 min Partikeldurchmesser von ca. 11 nm für $w_0 = 5$ und etwa 18 nm für $w_0 = 11$. Diese Diskrepanz lässt sich darauf zurückführen, dass für die Berechnung der Partikelgrößen aus UV/VIS-Spektren angenommen wurde, dass die Partikeldurchmesser nicht größer als 20 nm sein würden. Dadurch wurde gewährleistet, dass bei der Berechnung nur der erste

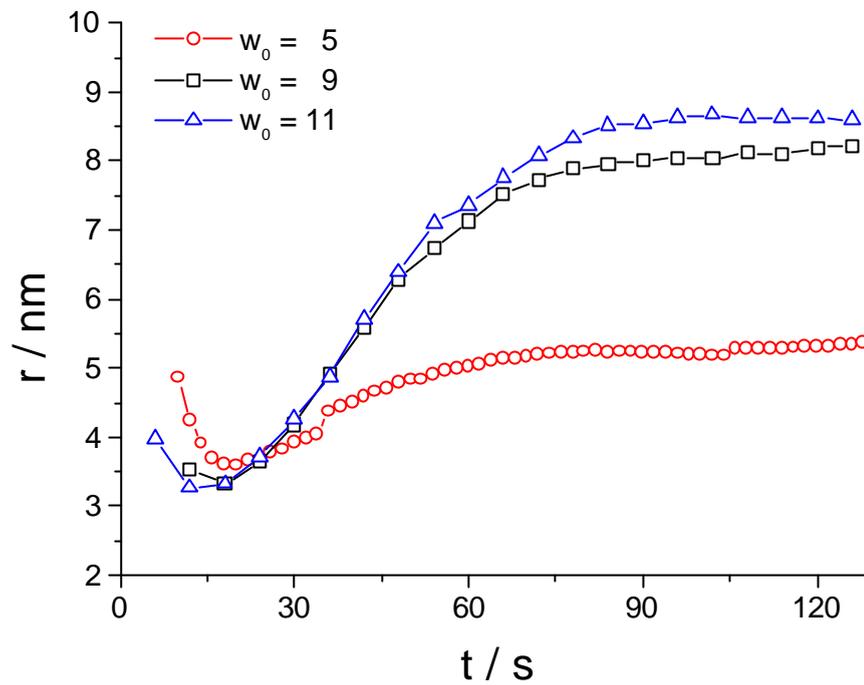
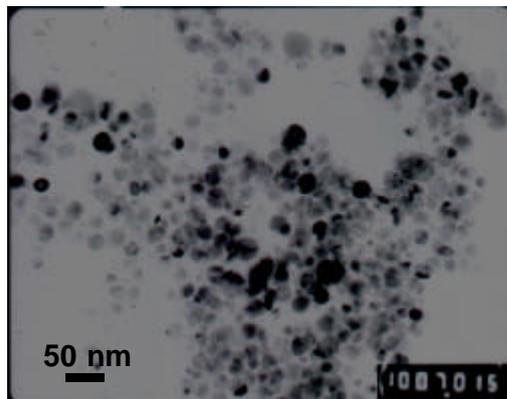


Abbildung 8.7: Zeitlicher Verlauf des Durchmessers von Silberpartikeln in Mikroemulsion bei verschiedenen w_0 -Werten

Dipol der streuenden Partikel eine Rolle spielt und eine einfachere Beziehung (s. Gleichung 7.2) herangezogen werden konnte. D.h., dass Partikel grösser als 20 nm nicht mit der UV/VIS-Methode erfasst werden können.

TEM-Aufnahme



Histogramm (PGV)

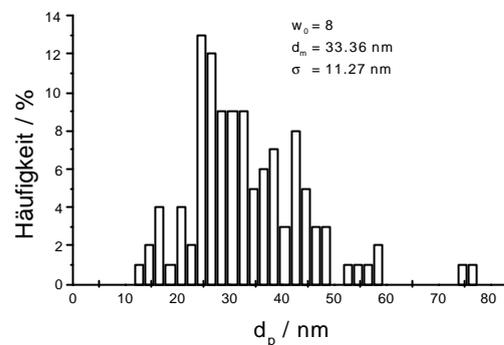
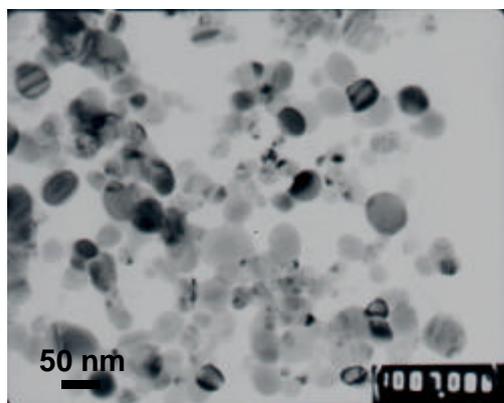
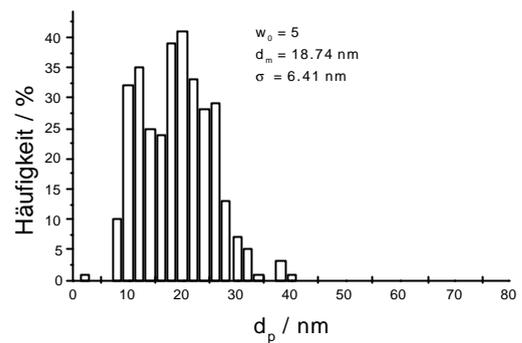


Abbildung 7.4 b: TEM-Aufnahmen von Silberpartikeln in Mikroemulsionen; oben: $w_0 = 5$, unten: $w_0 = 11$.

In Abbildung 7.4 c sind die simulierten zeitlichen Verläufe der Partikelgrößen von wachsenden Silber- und Palladiumpartikeln in Mikroemulsionen (mit $w_0 = 5$) dargestellt. Im Falle der Silberpartikel beobachtet man eine grössere und eine kleinere Partikelfraktion die zeitlich parallel zueinander wachsen. Die Partikel der Hauptfraktion erreichen einen Enddurchmesser von ca. 18 nm und die der kleineren Fraktion etwa 14 nm. Die Palladiumpartikel scheinen der Simulation zufolge "ungeordneter" zu wachsen. Es bilden sich immer wieder Fraktionen mit kleineren Partikeln, bedingt durch die relativ lange Keimzeit. Am Ende der Wachstumsphase haben die Palladiumpartikel einen Durchmesser von ca. 5.5 nm.

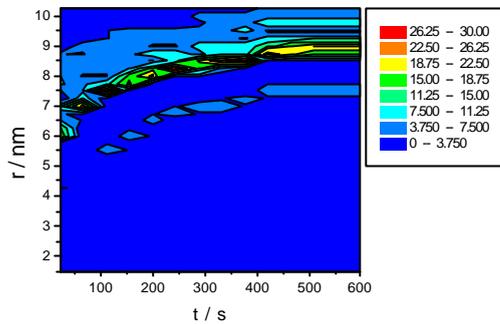
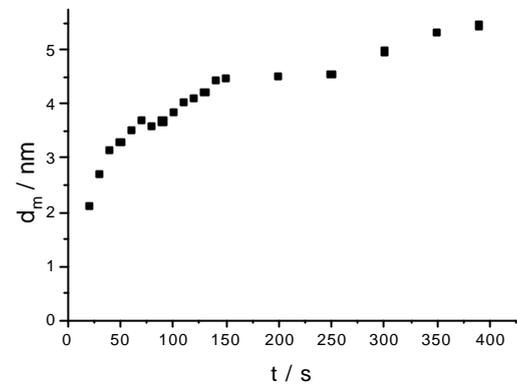
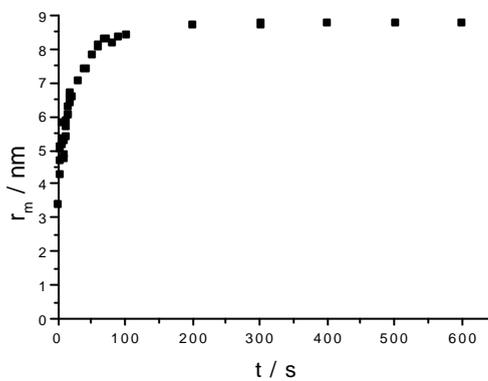
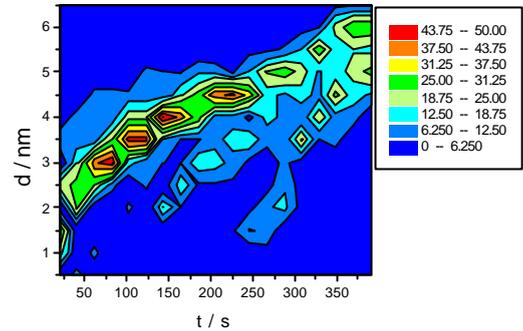
sim. Verläufe r vs t für Agsim. Verläufe r vs t für Pd

Abbildung 7.4 c: Simulierte zeitliche Verläufe der Partikelgrößen von wachsenden links: Silberpartikel; rechts: Palladiumpartikel in Mikroemulsionen für $w_0 = 5$.

Ein Vergleich zwischen den experimentell bestimmten zeitlichen Partikelgrößenverläufen aus den UV/VIS-Messungen und den simulierten Verläufen ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Die simulierten Verläufe zeigen in den ersten 10 bis 20 s ähnlich wie die experimentellen Kurven zunächst grössere Partikel, die in diesem Zeitraum kleiner werden und erst ab etwa 20 s anfangen zu wachsen. Die Simulation zeigt dieses Verhalten, da in den ersten wenigen Sekunden nach Beginn der Reaktion sich sehr schnell Keime bilden, die aufgrund der Neubildung von Silber- bzw. Pd-Atomen wachsen. Danach nimmt allerdings die Keimbildung Überhand und es werden sehr viele neue Keime gebildet, die die Durchschnittsgröße der Partikel herabsetzt. Nach den besagten 20 s gewinnt wiederum der Wachstumsprozess an Stärke und die mittlere Partikelgröße beginnt wieder zu steigen.

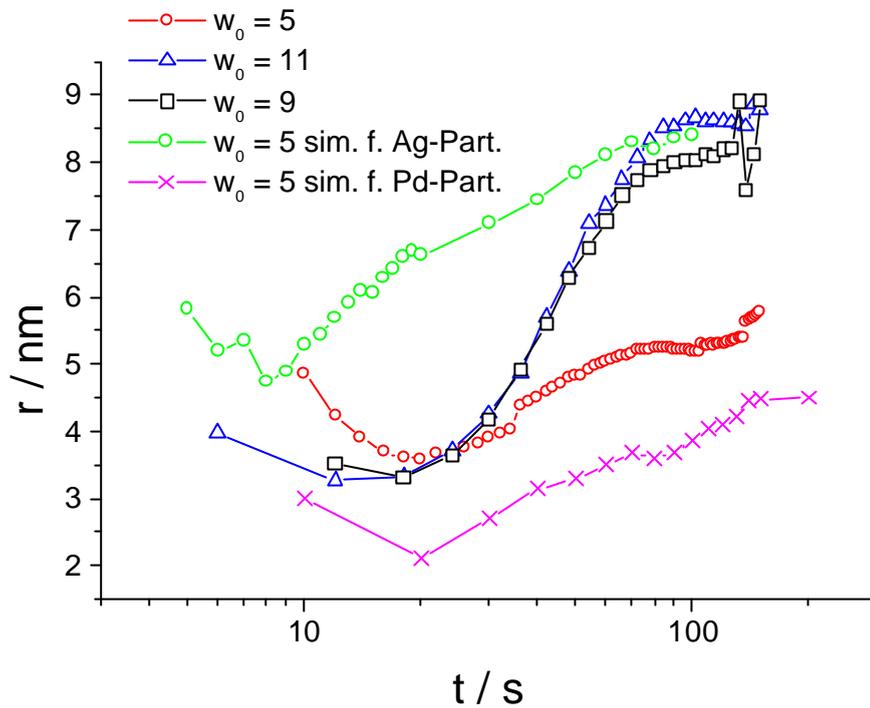


Abbildung 8.8: Vergleich zwischen simulierten und experimentellen zeitlichen Partikelgrößenverläufen

8.1.3 Berechnungen zur Abschätzung von k_{growth}

Für das Wachstum wird gemäss Kapitel 3 ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung angenommen:

$$\frac{1}{V} \frac{dn_{\text{Ag}}^{\text{P P}}}{dt} = k_{\text{growth}} \zeta \frac{n_{\text{Ag}}}{V} \zeta \frac{n_{\text{Ag}}^{\text{L}}}{V} \quad (8.3)$$

mit

$n_{\text{Ag}}^{\text{P P}}$: Summe aller Ag-Atome in allen Ag-Partikeln

n_{Ag} : Anzahl an vorhandenen Ag-Partikeln

n_{Ag}^{P} : Anzahl an Ag-Atomen, aus denen ein Ag-Partikel besteht (s.u.)

n_{Ag}^{L} : Ag-Atome in Lösung

V : Reaktionsvolumen

k_{growth} : Wachstumskonstante

Es gelten folgende Annahmen:

- ² Es wird eine mittlere Partikelgrösse vorausgesetzt. D.h., man geht davon aus, dass eine streng monodisperse Partikelgrößenverteilung vorliegt.
- ² Nach einer kurzen Keimbildungsphase entsteht eine bestimmte Anzahl an Silberpartikeln (n_{Ag}), die sich im weiteren Verlauf nicht mehr ändert.
- ² Coagulation oder Aggregation wird vernachlässigt.
- ² Es wird angenommen, dass das Wachstum nach einer Reaktion zweiter Ordnung abläuft.
- ² Die Ag-Partikel sind kugelförmig und haben demnach eine fraktale Dimension von 1.

Des Weiteren werden einige wichtige Größen definiert:

Grösse Definition Einheit

$$\frac{n_{Ag}^P}{n_{Ag}} = n_{Ag} \cdot N_{Av} \quad \text{¥}$$

$$n_{Ag}^L = n_{Ag,0}^L \cdot n_{Ag}^P \quad \text{mol}$$

$$V_{Ag}^P = \frac{4}{3} r_{Ag}^3 \quad \text{m}^3$$

$$\rho_{Ag}^P = \frac{m_{Ag}^P}{V_{Ag}^P} = 10:7 \quad \text{g/cm}^3$$

$$m_{Ag}^P = M_{Ag} \cdot n_{Ag}^P \quad \text{g}$$

$$M_{Ag} = 107.9 \quad \text{g/mol}$$

$$n_{Ag}^P = \frac{4}{3} r_{Ag}^3 \cdot \frac{\rho_{Ag}^P}{M_{Ag}} \quad \text{mol}$$

Setzt man die oben aufgeführten Gleichungen in Gleichung 7.3 ein, so ergibt sich nachstehende Formulierung des Geschwindigkeitsgesetzes:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} r_{Ag}^3 \right) = k_{\text{growth}} \cdot \frac{c_{Ag,0}^L}{A_0} \cdot c_{Ag} \cdot r_{Ag}^3 \quad (8.4)$$

mit A_0 als Konstante, die folgende Stoßdaten beinhaltet:

$$A_0 = \frac{4}{3} r_{Ag}^3 \cdot \frac{\rho_{Ag}^P}{M_{Ag}} \cdot N_{Av} = 2.492 \cdot 10^{26} \text{ l}^{-1} \quad (8.5)$$

Nach Integration folgt:

$$\frac{A_0}{c_{\text{Ag};0}^L} \ln \frac{\tilde{A}}{A_0} + c_{\text{Ag}} r_{\text{Ag}}^3 + C = k_{\text{growth}} t; \quad (8.6)$$

wobei C die Integrationskonstante ist. Sie kann ermittelt werden, nachdem folgende Randbedingungen festgelegt werden:

$$\text{für } t = 0 \text{ gilt! } r_{\text{Ag}}^3 = 0:$$

Hieraus folgt, dass

$$C = - \frac{A_0}{c_{\text{Ag};0}^L} \ln \frac{\tilde{A}}{A_0}$$

Nach Einsetzen der Integrationskonstante C in Gleichung 7.6 ergibt sich

$$\frac{A_0}{c_{\text{Ag};0}^L} \ln \frac{\tilde{A}}{A_0} + c_{\text{Ag}} r_{\text{Ag}}^3 = k_{\text{growth}} t:$$

Löst man nun nach r_{Ag}^3 auf, so erhält man

$$r_{\text{Ag}}^3 = \frac{c_{\text{Ag};0}^L}{c_{\text{Ag}} A_0} \left(\tilde{A} - A_0 \right) \exp \left(-k_{\text{growth}} \frac{c_{\text{Ag};0}^L}{A_0} t \right) \quad (8.7)$$

Fittet man die Kurvenverläufe in Abbildung 7.7 an die in Gleichung 7.7 gegebene Funktion, so erhält man:

Geht man davon aus, dass $c_{\text{Ag};0}^L = 0,01 \text{ mol/l}$ ist (s. Tabelle 7.1), so erhält man eine Wachstumskonstante von $k_{\text{growth}} = 1,25 \cdot 10^{12} \text{ l/(mol s)}$.

8.1.4 Dynamische Lichtstreuung

Neben den UV/VIS-Messungen wurden auch Lichtstreuungsmessungen zur Abschätzung der Wachstumskonstanten herangezogen. In einer Versuchsreihe wurde equivalent zu den UV/VIS-Messungen, das Wachstum von Silberpartikeln in Mikroemulsion mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht. In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Wachstum von Palladiumpartikeln in wässriger Suspension untersucht. Beide Versuchsreihen sollen eine Schätzung der Wachstumskonstanten liefern.

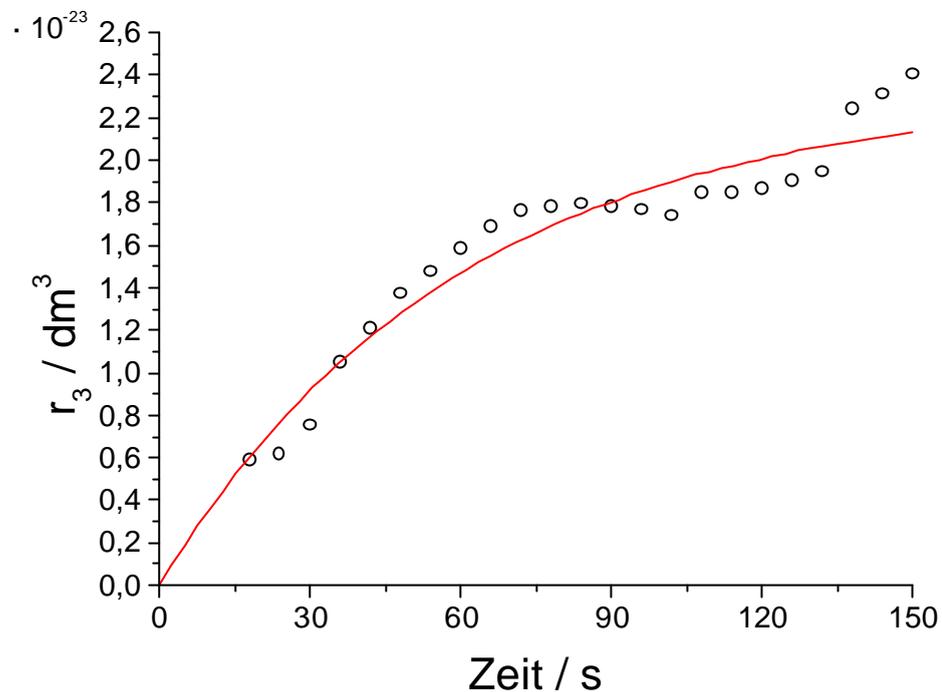


Abbildung 8.9: Ermittlung von k_{growth} durch Anpassen der Daten aus Abbildung 7.7 an eine Funktion gemäss Gleichung 7.7

8.1.4.1 Dynamische Lichtstreuung in Mikroemulsion

Die dynamische Lichtstreuung von Silberpartikel in Mikroemulsion liefern das in Abbildung 7.11 gezeigte Ergebnis. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem der UV/VIS-Messungen, so fällt auf, dass die Partikelgrösse ebenfalls in einem Zeitraum von ca. 20 bis 30 s zunimmt und anschliessend konstant bleibt. Ferner liegen die Parameter A_1 und t_1 in ihrer Grössenordnung nahe der der UV/VIS-Messungen. Die hydrodynamischen Partikelradien, die die dynamischen Lichtstreuungsmessungen lieferten stimmen jedoch nicht mit den der UV/VIS-Messungen überein. Während die Lichtstreuung Partikelradien zwischen 3 und 14 nm misst, ergeben sich aus der Plasmonenresonanzbande der UV-Spektroskopie etwa 2 bis 4 nm grosse Partikel.

Die Auswertung der Messergebnisse liefert mit $c_{\text{Ag},0}^L = 0.01 \text{ mol/l}$ einen Schätzwert

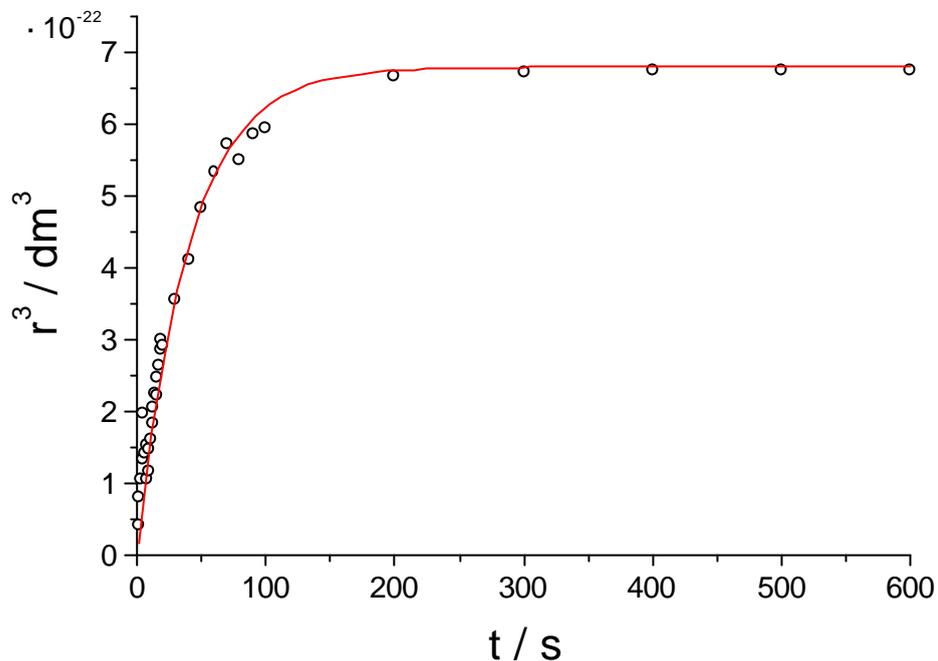


Abbildung 8.10: Abschätzung der Wachstumskonstanten aus den simulierten zeitlichen Partikelgrößenverläufen von Silberpartikeln in Mikroemulsionen

für k_{growth} von $k_{\text{growth}} = 3.86 \cdot 10^{13} \text{ l}=(\text{mol s})$. Damit liegt dieser Schätzwert eine Größenordnung über dem, der die UV/VIS-Messungen liefert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Schätzwerte der Wachstumskonstante, die sowohl die UV/VIS-Messungen als auch die Lichtstremessungen in Mikroemulsionen ergaben, über den nach Einstein-Smoluchowski theoretisch ermittelten Wert liegen.

8.1.4.2 Dynamische Lichtstreuung von Palladiumpartikeln

Die Abschätzung der Wachstumskonstanten für Palladiumpartikel in wässriger Suspension erfolgt auf dem gleichem Wege wie die bei den Silberpartikeln (s. Kapitel 7.1 -7.3). Der Modellansatz in Kapitel 7.3 ...ndet hier ebenfalls seine Gültigkeit, lediglich

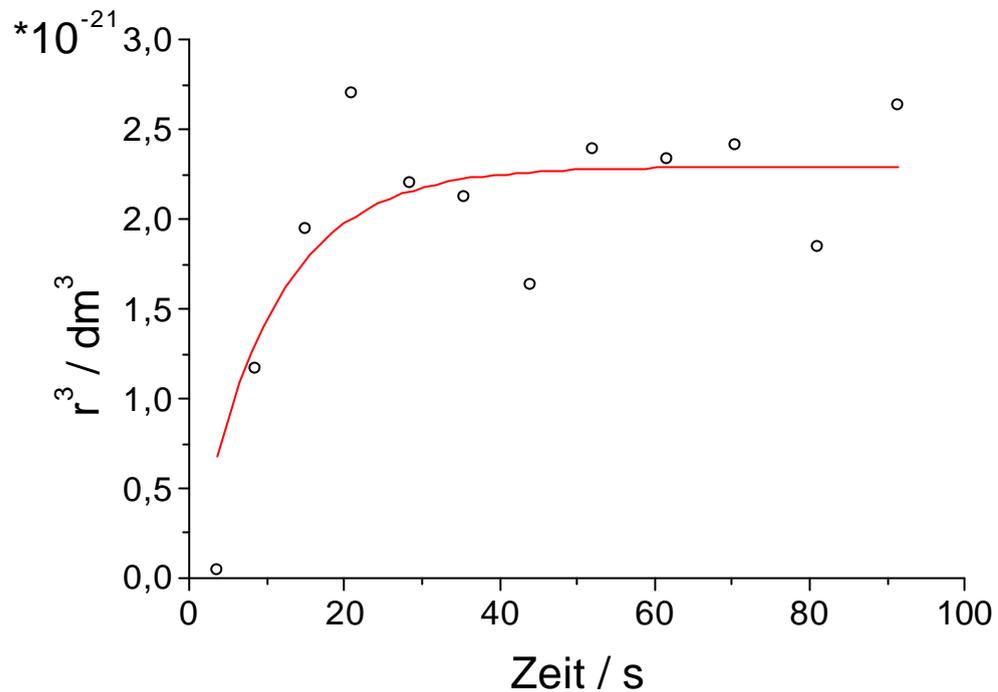


Abbildung 8.11: Abschätzung von k_{growth} durch Anpassen der aus Lichtstreuungsmessungen erhaltenen Daten an eine Funktion gemäss Gleichung 7.7

sind die Stoffwerte wie Dichte und Molmasse entsprechend zu ersetzen. Die Grössen sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Grösse	Definition	Einheit
$\frac{n_{\text{Pd}}^{\text{P}}}{n_{\text{Pd}}^{\text{L}}}$	$n_{\text{Pd}} \cdot N_{\text{Av}}$	¥
n_{Pd}^{L}	$n_{\text{Pd};0}^{\text{L}} \cdot n_{\text{Pd}}^{\text{P}}$	mol
V_{Pd}^{P}	$\frac{4}{3} r_{\text{Pd}}^3$	m^3
$\rho_{\text{Pd}}^{\text{P}}$	$\frac{m_{\text{Pd}}^{\text{P}}}{V_{\text{Pd}}^{\text{P}}} = 12:0$	g/cm^3
m_{Pd}^{P}	$M_{\text{Pd}} \cdot n_{\text{Pd}}^{\text{P}}$	g
M_{Pd}	106.42	g/mol
n_{Pd}^{P}	$\frac{4}{3} r_{\text{Pd}}^3 \cdot \frac{\rho_{\text{Pd}}^{\text{P}}}{M_{\text{Pd}}}$	mol

In Gleichung 7.8 ist noch einmal das Ergebnis aus Kapitel 7.3 formuliert:

$$r_{Pd}^3 = \frac{C_{Pd,0}^L}{C_{Pd} \cdot A_0} \cdot \exp \left(-k_{\text{growth}} \cdot \frac{C_{Pd,0}^L}{A_0} \cdot t \right) \quad (8.8)$$

Das Problem, das sich bei den Lichtstremessungen der Palladiumpartikel in wässriger Suspension ergab, war die Tatsache, dass die Partikelradien, die aus den jeweiligen Autokorrelationsfunktionen berechnet wurden, bereits die von Coagulaten bzw. Aggregaten waren. Das Auftreten grösserer Aggregate macht sich durch eine starke Erhöhung der Intensitäten bzw. der Zählraten bemerkbar. Erst nach dem Auftreten des starken Anstieges der Zählrate liefern die DLS-Messungen auswertbare Autokorrelationsfunktionen und dementsprechend Partikelradien. Abbildung 7.12 zeigt die Zählrate und die Partikelradien nach der Zeit. Man beobachtet genau, dass nach ca. 540 s die Zählrate merklich ansteigt und erst ab diesem Zeitpunkt die Autokorrelationsfunktionen auswertbar sind. Ferner fällt auf, dass trotz kontinuierlichem Anstieg der Partikelradien keine weitere Erhöhung der Zählrate zu beobachten ist. Die Zählrate bleibt nach ca. 750 s konstant, während die Partikelradien in diesem Zeitraum (740 s bis 1800 s) von 60 auf fast 400 nm heranwachsen.

Für die Abhängigkeit der Lichtstreuintensität, I_s , vom Partikeldurchmesser, d_p , und Lichtwellenlänge, λ , werden zwei Bereiche der Lichtstreuung unterschieden:

² Rayleigh-Streuung: Partikeldurchmesser $d < \lambda/10$

² Mie-Streuung: Partikeldurchmesser $d > \lambda/10$

Da die Partikel gemäss Abbildung 7.12 kleiner sein müssen als 60 nm und die Wellenlänge des Laserlichtes $\lambda = 532$ nm betrug, ist für die weitere Betrachtung nur die Rayleigh-Streuung relevant.

Unter der Annahme, dass die streuenden Partikel kugelförmig sind, ergibt sich aus der Streulichttheorie nach Rayleigh für die Streulichintensität:

$$\text{Zählrate } n_s \cdot I_s = \frac{I_0 \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{2} \cdot d^6 \cdot \sin^2 \epsilon}{q \cdot \lambda \cdot r_{Ab}^2} \cdot \frac{d n_{\lambda,0}}{dc} \quad (8.9)$$

mit I_0 : Intensität des eingestrahnten Lichtes, q : Streuvektor, r_{Ab} : Abstand vom Streuzentrum, $\frac{1}{2}$: Dichte der Partikel, $n_{\lambda,0}$: Brechungsindex des Mediums, ϵ : Streuwinkel,

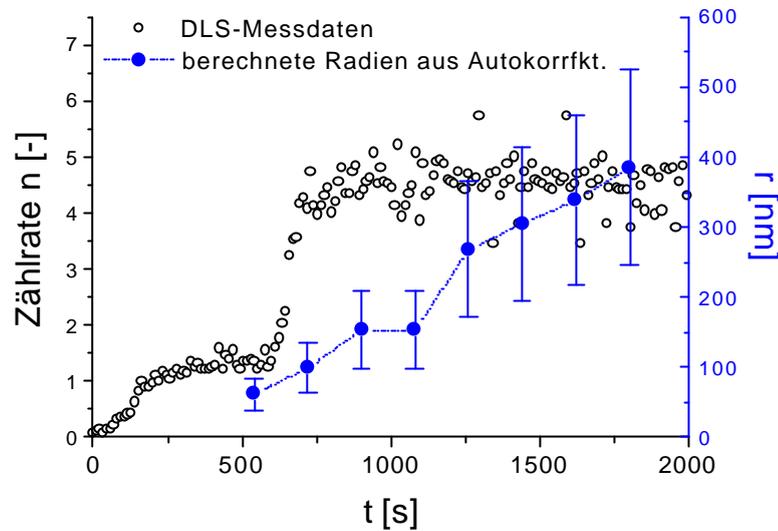


Abbildung 8.12: Beispiel einer dynamischen Lichtstreuungsmessung von Palladiumpartikeln in wässriger Suspension; aufgetragen ist die Zählrate und der hydrodynamische Radius gegen die Zeit

c: Massenkonzentration. Geht man davon aus, dass sich der Brechungsindex $n_{s,0}$ im betrachteten Bereich sich kaum mit der Konzentration c der Palladiumpartikel ändert, dann kann Gleichung 7.9 zusammengefasst werden zu:

$$\text{Zählrate } n \propto I_s = f \cdot t \cdot r^6; \quad \rho_{\circ} \bar{n} \propto I_s = f \cdot t \cdot r \quad (8.10)$$

Die Partikelradien können nun direkt aus den Zählraten bestimmt werden. Der Faktor f wird ermittelt, indem die Kurve der Partikelradien (bestimmt aus $\rho_{\circ} \bar{n} = r$) in Abbildung 7.13 parallel zur y-Achse nach oben bewegt wird, bis sie die Kurve mit den berechneten Partikelradien trifft.

Die so gewonnenen Partikelradien-Zeit-Kurven werden nun zur Abschätzung der Wachstumskonstanten herangezogen. Wie in den Abbildungen 7.9 und 7.11 wird auch hier r^3 gegen die Zeit aufgetragen und an eine Funktion gemäss Gleichung 7.8 angepasst (siehe Abbildung 7.14).

Die Auswertung der Messergebnisse liefert mit $c_{Pd,0}^L = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ einen Schätzwert für k_{growth} von $k_{\text{growth}} = 1.63 \cdot 10^{17} \text{ l} \cdot (\text{mol s})$. Dieser Wert liegt deutlich über den

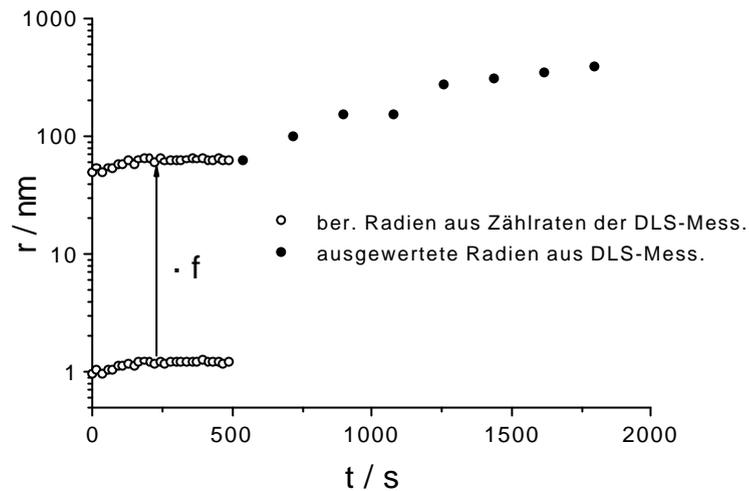


Abbildung 8.13: Nach Rayleigh ermittelte Partikelradien aus den Zählraten (o) und berechnete Partikelradien aus den Autokorrelationsfunktionen (\circ).

Werten, die aus den Messungen in Mikroemulsion für das Wachstum von Silberpartikel hervorgingen.

Zum Vergleich werden nun die simulierten Änderungen der Partikelgrößen von Palladium in Mikroemulsionen mit der Zeit in Abbildung 7.15 dargestellt. Es wird wiederum eine Funktion gemäß Gleichung 7.8 an die simulierten Werte angepasst. Die Anpassungsfunktion liefert eine Wachstumskonstante von $k_{\text{growth}} = 4:44 \cdot 10^9 \text{ l}=(\text{mol s})$. Dieser Wert entspricht der Austauschrate der Tröpfchen in Mikroemulsion. Für die Simulation der Bildung von Palladiumpartikeln in Mikroemulsion wurde angenommen, dass neben dem bimolekularen Reaktionsschritt zwischen Palladiumatomen und schon gebildeten Teilchen ein zusätzlicher Widerstand auftritt. Dieser ist durch den Tröpfchenaustauschprozess in der Mikroemulsion bedingt. Der Tröpfchenaustauschprozess ermöglicht erst eine Vermischung von Palladiumatomen und Partikeln und ist dem bimolekularen Wachstumsschritt vorgeschaltet.

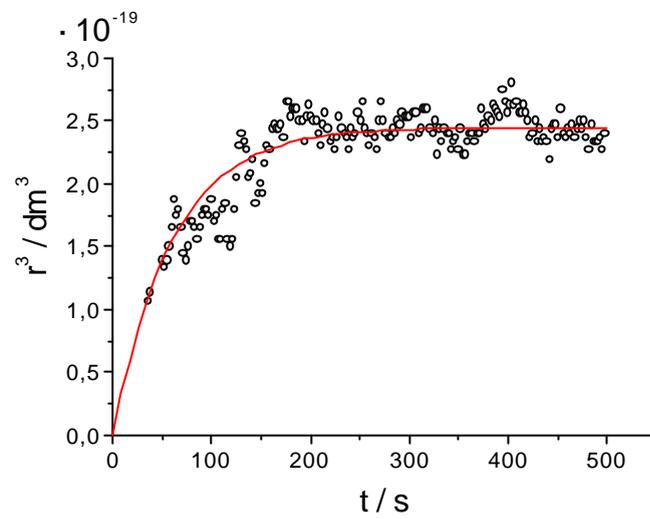


Abbildung 8.14: Abschätzung von k_{growth} durch Anpassen der aus Lichtstreuemessungen erhaltenen Daten für eine Palladiumsuspension an eine Funktion gemäss Gleichung 7.7

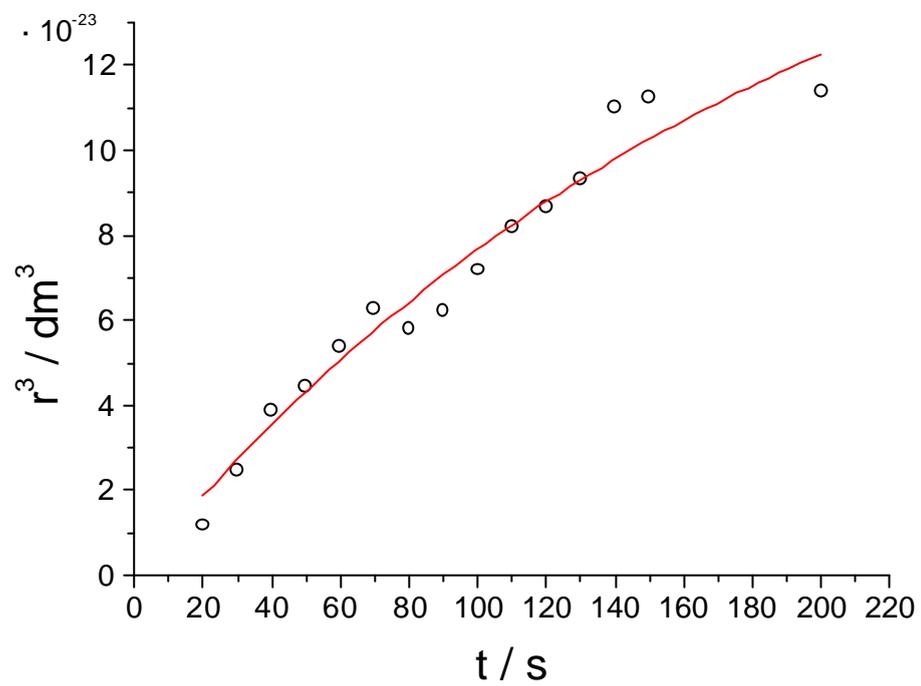


Abbildung 8.15: Abschätzung der Wachstumskonstanten aus den simulierten zeitlichen Partikelgrößenverläufen von Palladiumpartikeln in Mikroemulsionen

Kapitel 9

Symbolverzeichnis

a	m	Partikelradius in Gl. 3.16
a_h	-	mittlere Platzbedarf der Tensidkopfgruppe
a_n, b_n	-	Mie-Koeffizienten
a°	-	Reaktionswahrscheinlichkeit aller Elementarreaktionen
A	a.u.	Lichtabsorption
A	J	Hamaker-Konstante in Gl. 3.16
c_i	mol/l	Konzentration der Komponente i
c°	s^{-1}	stochastische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
C	-	Anzahl differierender Wachstumseinheiten
C	-	Integrationskonstante in Gl. 7.6
C_{ext}	m^2	Extinktionsquerschnitt einzelner Partikel
d	m	Abstand zwischen zwei Partikeln
d	m/mol	molare Durchmesser des differierenden Moleküls in Gl.3.5
d_p	m	Partikeldurchmesser
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
e	C	Elementarladung
f	-	Kreisformfaktor

F	m^2	Oberfläche eines Teilchens
ΦG_{\max}	J	Aktivierungsenergie der Keimbildung
$\Phi G(r)$	J	ges. freie Energie eines Keimes in Abh. v. Keimradius r
h°	-	Reaktandenpaare
I_0	-	Intensität des einfallenden Lichtstrahls
I_d	-	Intensität des austretenden Lichtstrahls
J_{coag}	$m^i \text{ s}^{i-1}$	Coagulationsgeschwindigkeit
J_{growth}	$m^i \text{ s}^{i-1}$	Wachstumsgeschwindigkeit
J_{nuc}	$m^i \text{ s}^{i-1}$	Keimbildungsgeschwindigkeit
k_B	J/K	Boltzmannkonstante
k_{chem}	$\frac{\text{mol}^{0:34}}{\text{s}^{0:34}}$	chemische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_{coag}	l/(mol s)	Coagulationsgeschwindigkeitskonstante
k_{ex}	l/(mol s)	Geschwindigkeitskonstante des dyn. Austauschprozesses
k_{growth}	l/(mol s)	Wachstumskonstante
k_{nuc}	l/(mol s)	Keimbildungskonstante
$k_o; k_a$	-	Formfaktoren
K	-	Anzahl der Keime bzw. Partikel
m	-	Reaktionsordnung der Keimbildung bzw. des Wachstums
m	kg	effektive Masse eines Elektrons in Gl. 4.9
M_n	mol	Molzahl der keimfähigen Micellen
n	-	kritische Übersättigungszahl (Modell nach Hirai)
n_{nuc}	-	Anzahl der Atome, die ein Keim bilden
n_i	-	Teilchenanzahl des Reaktanden i
n_m	mol	Gesamtanzahl an Micellen
N_{Av}	mol^{-1}	Avogadro-Konstante
$N(r_{kr})$	m^i	Anzahldichte der Keime mit einer Grösse von r_{kr}
p_i	-	Wahrscheinlichkeit für Eintritt des Ereignisses i
$p(x)$	-	Dichtefunktion von x
P	-	Reaktionswahrscheinlichkeit einer Elementarreaktion
$P(x)$	-	Verteilungsfunktion von x

Q_{ext}	-	flächenbezogener Extinktionsquerschnitt
r	mol/(l s)	Reaktionsgeschwindigkeit
r	m	Keimradius
r_1, r_2	-	Zufallszahlen
R	J/(mol K)	kinetische Gaskonstante
R_i	m	Radius des Partikels i
R_{bulk}	m	mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen
R_{eff}	m	mittlere freie Weglänge
S	-	Übersättigungsverhältnis
t	s	Zeit
t_d	s	Dosierzeit
T	K	Temperatur
$u_0 dt$	-	Übergangswahrscheinlichkeit
U	m	Umfang eines Teilchens
V	m ³	Volumen
V_A	J	Wechselwirkungsenergie
V_E	J	elektrische Wechselwirkungsenergie
V_m	m ³ =mol	molares Volumen
V_R	J	abstossende Wechselwirkungsenergie
V_{sim}	m ³	Simulationsvolumen
V_T	J	Gesamtwechselwirkungsenergie
w_0	-	Stoßmengenverhältnis Wasser/Tensid
w_1	-	w_0 unter Berücksichtigung der c^1c
x	-	Ereignis
X	-	Zufallsvariable

Griechischen Symbole

\otimes	-	Gewichtsverhältnis Wasser zu Öl in Mikroemulsion
\circ	-	Tensidanteil in der Mikroemulsion
ϵ	$l/(\text{mol cm})$	Extinktionskoeffizient
ϵ_m	-	dielektr. Funktion des umgebenden Mediums
ϵ^2	$\text{C}^2/(\text{J m})$	Permittivität im Vakuum
ζ	J/C	Zeta-Potential
η	mPa s	dyn. Viskosität
κ	m^{-1}	Debye-Hückel Parameter
λ	m	Wellenlänge
λ_c	-	Grenze f. mögliche Ereignisse in Kap. 2.1
\bar{n}	-	mittlere Besetzungszahl der Teilchen in einer Micelle
v_f	m/s	Fermi-Geschwindigkeit der Elektronen
\gg	-	stochastischer Vektorprozess
ρ	g/cm^3	Dichte
σ	J/m^2	freie Oberflächenenergie
τ	s	Übergangszeit eines Markov-Prozess
τ_c	s	stochastischer Zeitschritt Gl. 2.4
\bar{A}_{water}	Gew%	Wassergehalt in der Mikroemulsion
ω	si^{-1}	Frequenz des einstrahlenden Lichtes
ω_d	si^{-1}	Dämpfungsfrequenz
ω_i	-	i mögliche Ereignisse
ω_p	si^{-1}	Plasmonenresonanzfrequenz

Indizes

c bzw kr	am kritischen Punkt
chem	der chemischen Reaktion
coag	der Coagulation
det	deterministisch
stoch	stochastisch
growth	der Wachstumsreaktion

Abkürzungen

DLS	dynamische Lichtstreuung
FWHW	Halbwertsbreite am Absorptionsmaximum
feed	Dosierstrom
GGW	im Gleichgewichtszustand
¹ E	Mikroemulsion
PGV	Partikelgrößenverteilung
SHP	Natriumhypophosphitmonohydrat

Literaturverzeichnis

- [1] W. Ostwald. Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Steinkopf, Dresden, 1915.
- [2] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, and K. Merzweiler. *Angew. Chem.*, 100:1300, 1988.
- [3] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, and K. Merzweiler. *Angew. Chem.*, 27:1277, 1988.
- [4] J.-F. You, G.C. Papaefthymiou, and R.H. Holm. *Angew. Chem.*, 114:2697, 1992.
- [5] H. Gleiter. *Phys. Bl.*, 47:753, 1991.
- [6] A. Henglein. *Top. Curr. Chem.*, 143:113, 1988.
- [7] A. Henglein. *Chem. Rev.*, 89:1861, 1989.
- [8] L. E. Brus. *Appl. Phys.*, 53:465, 1991.
- [9] H. Weller. *Angew. Chem.*, 105:43–55, 1993.
- [10] M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Marie, and P. Stenius. *Applied Catalysis*, 20:163–177, 1986.
- [11] H. Bönemann and W. Brijoux. *Active Metals*. VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim New York Basel Cambridge Tokyo, 1996.
- [12] J.S. Bradley. *Clusters and Colloids*. VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim New York Basel Cambridge Tokyo, 1994.

- [13] J.A. Creighton and D.G. Eadon. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 24:3881–3891, 1991.
- [14] I. Liesiecki and M.P. Pileni. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:3887–3896, 1993.
- [15] M.P. Pileni. *Nanoparticles and Nanostructured Films*. Wiley-VCH, Weinheim New York Chichester Brisbane Singapore Toronto, 1998.
- [16] U. Prüsse, S. Hörold, and K.D. Vorlop. *Chem.-Ing.-Tech.*, 69, 1/2:100–103, 1997.
- [17] M. Kralik, M. Zecca, B. Bianchin, A.A. Darchivio, L. Galantini, and B. Corain. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 130:85–93, 1998.
- [18] A. Mayer and J. Mark. *J. Polymer Sci. B: Polym. Phys.*, 35:1207–1216, 1996.
- [19] J. Schmidt. *Reationstechnische Untersuchungen zur Herstellung von Nanopartikeln in Mikroemulsionen*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, Berlin, 2000.
- [20] L.F. Wilhelmy. Über das gesetz nach welchem die einwirkung der säuren auf den rohrzucker statt...ndet. *Poggendorf Annalen der Physik und Chemie*, 81:413–433, 1850.
- [21] H.M. Leicester and H.S. Klickstein. *A source book in chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1952.
- [22] C.M. Guldberg and P. Waage. *Étude sur le aΦnité chimiques*. Brogger and Christie, Christiania, 1867.
- [23] J. Ross and P. Mazur. *J. Chem. Phys.*, 35:19, 1961.
- [24] P. Érdi and J. Tóth. *Mathematical Models of chemical reactions: Theory and applications of deterministic and stochastic models*. Manchester University Press, Manchester, 1989.
- [25] J. Honerkamp. *Stochastische Dynamische Systeme*. VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990.

- [26] B. Rabinovitch. *J. Chem. Ed.*, 46:262–268, 1969.
- [27] I. Oppenheim, K.E. Shuler, and G.H. Weiss. *J. Chem. Phys.*, 50, 1:460–466, 1968.
- [28] M. Delbrück. *J. Chem. Phys.*, 8:120–124, 1940.
- [29] K. Singer. *J. Roy. Statist. Soc.*, page 92, 1953.
- [30] D. McQuarrie. *J. Chem. Phys.*, 38, 2:433–436, 1962.
- [31] A. Bartholomay. *Bull. Math. Biophys.*, 20:175, 1958.
- [32] A. Bartholomay. *Bull. Math. Biophys.*, 21:363, 1959.
- [33] D.T. Gillespie. *J. Chem. Phys.*, 113, 1, 2000.
- [34] I.J. Laurenzi. *J. Chem. Phys.*, 113, 8:3315–3322, 2000.
- [35] M. Seeßelberg, T. Trautmann, and M. Thorn. *Atmospheric Research*, 40:33–48, 1996.
- [36] Daniel T. Gillespie. *J. Phys. Chem.*, 81, 25:2340–2361, 1977.
- [37] Daniel T. Gillespie. *J. Chem. Phys.*, 22:403–434, 1976.
- [38] L. Vereecken, G. Huyberechts, and J. Peeters. *J. Chem. Phys.*, 106, 16, 1997.
- [39] J.L. Faulon and A.G. Sault. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, 41:894–908, 2000.
- [40] V. LaMer and R.H. Dinegar. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 11:4847–4854, 1950.
- [41] M. Kahlweit. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 11, 1987.
- [42] O. Söhnel and J. Garside. *Precipitation: Basic principles and industrial applications*. Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford Boston München Sydney Tokyo, 1992.
- [43] W.L. McCabe and Hsü Huai Ting. *Ind. Engng Chem.*, 26:1201–1207, 1934.

- [44] G. Matz. Kristallisation, Grundlagen und Technik. 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1969.
- [45] V. Gnielinski, A. Mersmann, and F. Thurner. Verdampfung, Kristallisation, Trocknung. Vieweg Verlag, Braunschweig Wiesbaden, 1993.
- [46] J. Dirksen and T. Ring. Chem. Eng. Sci., 46:2389–2427, 1991.
- [47] W. Vauck and H. Müller. Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig Stuttgart, 1994.
- [48] M.V. Smoluchowski. Z. Phys. Chem., 92:192, 1917.
- [49] K. Kendal, N.McN. Alford, W.J. Clegg, and W.D. Birchall. Nature, 339:130–132, 1989.
- [50] J.N. Israelachvili. Intermolecular and Surface Forces. Academic Press, London, 1991.
- [51] B.V. Deryagin and L.D. Landau. Acta Physicochim. URSS, 14:733–762, 1941.
- [52] E.J.W. Verwey and J.Th.G. Overbeek. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [53] R.J. Hunter. Introduction to Modern Colloid Sciences. Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [54] H.C. Hamaker. Physica, 4:1058–1072, 1937.
- [55] K.H. Gardner and T.L. Theis. J. Colloid Interface Sci., 180:162–173, 1995.
- [56] G. Odriozola, A. Schmitt, J. Callejas-Fernández, and R. Martínez-García. J. Chem. Phys., 111, 16:7657–7667, 1999.
- [57] M. Frenklach and S. Harris. J. Colloid Interface Sci., 118:252–261, 1987.
- [58] H.P. Breuer, J. Hornerkamp, and F. Petruccione. Chemical Physics Letters, 190:199–201, 1992.

- [59] M.A.López Quintela and J. Rivas. *J. Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 1:806, 1996.
- [60] M.A.López Quintela, J. Quibén, and J. Rivas. U.S. Patent 4,983,-, 1991.
- [61] M.A.López Quintela, J. Quibén, and J. Rivas. F.C. Patent 370,939,-, 1993.
- [62] M.A.López Quintela, J. Quibén, and J. Rivas. *Industrial Applications of Mikroemulsions*. 1996.
- [63] M.A.López Quintela and J. Rivas. *J. Colloid Interface Sci.*, 158:446, 1993.
- [64] C. Tojo, M.C. Blanco, and M.A.López Quintela. *Langmuir*, 13:1970–1977, 1997.
- [65] J.H. Schulmann, W. Stoeckenius, and L.M. Prince. *J. Phys. Chem.*, 63:1677, 1959.
- [66] M. Lade. *Charakterisierung von Mikroemulsionen aus technischen nichtionischen Tensiden*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, Berlin, 2000.
- [67] M. Lade, H. Mays, J. Schmidt, R. Willumeit, and R. Schomäcker. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 163:3–15, 2000.
- [68] R. Schomäcker. *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 40, 12, 1992.
- [69] M. Kahlweit and R. Strey. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24:654–668, 1985.
- [70] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, D. Haase, J. Jen, and R. Schomäcker. *Langmuir*, 4:499–511, 1988.
- [71] M. Kahlweit, R. Strey, R. Schomäcker, and D. Haase. *Langmuir*, 5:305–315, 1989.
- [72] K.V. Schubert and E.W. Kaler. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100:190–205, 1996.
- [73] P.D. Fletcher and D.I. Horsup. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88, 6:855–864, 1992.

- [74] M.P. Pileni. *J. Phys. chem.*, 97:6961–6973, 1993.
- [75] J. Tanori and M.P. Pileni. *Langmuir*, 13:639–646, 1996.
- [76] C.L. Chang and H.S. Fogler. *Langmuir*, 13:3295–3307, 1997.
- [77] K.Osseo-Asare and F.J. Arriagada. *Colloids and Surfaces*, 50:321–339, 1990.
- [78] M. Antonietti. *Nanoparticles and Nanostructured Films*. Wiley-VCH, Weinheim New York Chichester Brisbane Singapore Toronto, 1998.
- [79] T. Hirai, H. Sato, and I. Komasaawa. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32:3014–3019, 1993.
- [80] G. Mie. *Annalen der Physik*, 25:377, 1908.
- [81] L. Genzel, T.P. Martin, and U. Kreibig. *Z. Phys.*, 1975.
- [82] L. Genzel and U. Kreibig. *Z. Phys.*, 1980.
- [83] O.B. Toon and T.P. Ackerman. *Appl. Opt.*, 20:3657, 1981.
- [84] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer Series in Materials Science. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1995.
- [85] P. Mulvaney. *Langmuir*, 12:788–800, 1995.
- [86] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, volume 2. Auflage. Wiley, New York, 1956.
- [87] U. Kreibig. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 4:999, 1974.
- [88] U. Kreibig. *Z. Phys. B: Condens. Matter Quanta*, 31:39, 1978.
- [89] U. Kreibig and U. Genzel. *Surf. Sci.*, 156:678, 1985.
- [90] S. Schneider, P. Halbig, H. Grau, and U. Nickel. *Photochemistry and Photobiology*, 60, 6:605–610, 1994.

- [91] H. Strunk. Statische und dynamische Lichtstreuung: Aggregationsverhalten nicht-ionischer Tenside in wässrigen Lösungen. PhD thesis, Technische Universität Berlin, Berlin, 1996.
- [92] R. Peters. Introduction to the Multiple Tau Correlation Technique. ALV-Laservertriebsgesellschaft, Langen Deutschland, 1993.
- [93] Malvern. Particle Sizing by Light Scattering - an application manual. Malvern, USA, 1993.
- [94] C. Guesdon. Charakterisierung von Nanopartikeln aus Mikroemulsionen. Master's thesis, Technische Universität Berlin, Berlin, 1999.
- [95] G. Imeri. Untersuchungen zur Wachstumsgeschwindigkeit von Palladium-Nanopartikeln in wässrigen Lösungen. Master's thesis, Technische Universität Berlin, Berlin, 2002.
- [96] M. Willert. Kinetische Untersuchungen von Einzelschritten der Herstellung von Nanopartikeln. Master's thesis, Technische Universität Berlin, Berlin, 1998.
- [97] H.L. Grube. Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, volume 3. Auflage, 3. Band. F. Enke Verlag, Stuttgart, 1981.
- [98] I. Arauzo Gonzalez. Charakterisierung von Silbernanopartikeln in Mikroemulsion anhand von UV Spektroskopie. Master's thesis, Technische Universität Berlin, Berlin, 1999.
- [99] K. Platkowski. Zur Anwendung von Monte-Carlo-Methoden bei der Modellierung von Polyreaktionen. PhD thesis, Technische Universität Berlin, Berlin, 1996.
- [100] W. Romanowski and S. Engels. Hochdisperse Metalle. Verlag Chemie, Weinheim Deer...led Beach Basel, 1982.
- [101] R. Bandyopadhyaya, R. Kumar, K.S. Gandhi, and D. Ramkrishna. Langmuir, 13:3610–3620, 1997.

- [102] A. Mersmann J. Franke. *Chem. Eng. Sci.*, 50, 11:1737–1753, 1995.
- [103] H.P. Wirges. *Chem.-Ing.-Tech.*, 58, 7:586–587, 1986.
- [104] J.-U. Hilger. Kinetische Untersuchung der Reduktion von Silbernitrat durch Vitamin C. Master's thesis, Technische Universität Berlin, Berlin, 1999.
- [105] S.N. Abdullin, A.L. Stepanov, Yu.N. Osin, and I.B. Khaibullin. *Surface Science*, 395:L242–L245, 1997.
- [106] E. Anno and T. Yamaguchi. *Surface Science*, 286:168, 1993.
- [107] N.G. Van Kampen. *Phys. Lett.*, 59, 1976.
- [108] N.G. Van Kampen. *Stochastic processes in physics and chemistry*. North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [109] N.G. Van Kampen. *Can. J. Phys.*, 39:551–567, 1961.
- [110] Daniel T. Gillespie. *J. Comp. Phys.*, 22:403, 1976.
- [111] Daniel T. Gillespie. *Phys. Lett.*, 64, 1977.