

Laser-induzierte Primärreaktionen  
an  $\text{TiO}_2$ -Halbleiterkolloiden  
Untersuchungen mit  
zeitaufgelöster photoakustischer Kalorimetrie

Dissertation  
zur Erlangung des  
akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften

vorgelegt von  
Dipl. Phys. Kuno Stopper  
aus Kiebingen

am  
Fachbereich Chemie  
der  
Freien Universität Berlin

1998

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Dohrmann
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Tributsch

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Halbleiterkolloide</b>	<b>5</b>
2.1	Bändermodell . . . . .	5
2.2	Titandioxid . . . . .	7
2.2.1	Charakterisierung . . . . .	7
2.2.2	Untersuchungsmethoden . . . . .	9
2.2.3	Primärprozesse . . . . .	10
2.2.4	Einfluß von Redoxsubstanzen . . . . .	12
2.3	Quanteneffekte . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Photoakustische Kalorimetrie</b>	<b>17</b>
3.1	Signalentstehung . . . . .	18
3.2	Signalaufzeichnung . . . . .	22
3.3	Signalverarbeitung . . . . .	23
3.4	Interpretation der Analyseergebnisse . . . . .	25
3.5	Wärmeentwicklung an Halbleiterkolloiden . . . . .	26
3.6	Fazit . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Experimentelle Realisierung</b>	<b>29</b>
4.1	Versuchsaufbau . . . . .	29
4.2	Vorgehensweise . . . . .	31
4.3	Sound Analysis 3000 <sup>TM</sup> . . . . .	32
4.3.1	Merkmale . . . . .	32
4.3.2	Simulationen . . . . .	34
4.3.2.1	1-komponentige Wärmeprozesse . . . . .	37
4.3.2.2	2-komponentige Wärmeprozesse . . . . .	39
4.3.2.3	Entfaltungsanalysen . . . . .	44

<b>5</b>	<b>Kontrollexperimente</b>	<b>47</b>
5.1	Zeitauflösung der Apparatur . . . . .	47
5.2	Schallgeschwindigkeit . . . . .	48
5.3	Wellenlängenkalibrierung . . . . .	48
5.4	Fluenzabhängigkeit . . . . .	52
5.5	Variation von $\beta/C_p\rho$ . . . . .	54
5.6	Fazit . . . . .	55
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>57</b>
6.1	Anpassung der photoakustischen Transienten . . . . .	57
6.2	Benzophenon . . . . .	59
6.3	Thermoelastische Eigenschaften des Lösungsmittels . . . . .	64
6.4	Titandioxidkolloide . . . . .	69
6.4.1	2 nm Partikel . . . . .	69
6.4.1.1	Charakterisierung . . . . .	70
6.4.1.2	Schallanalysen . . . . .	74
6.4.1.3	Nicht-thermische Volumenänderungen . . . . .	76
6.4.1.4	TiO <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup> . . . . .	81
6.4.1.5	pH-Abhängigkeit . . . . .	86
6.4.1.6	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> . . . . .	88
6.4.1.7	Fazit . . . . .	92
6.4.2	20 nm Partikel . . . . .	93
6.4.2.1	Charakterisierung . . . . .	93
6.4.2.2	Lichtstreuung . . . . .	95
6.4.2.3	Schallanalysen . . . . .	99
6.4.2.4	pH-Abhängigkeit . . . . .	107
6.4.2.5	Fluenzabhängigkeit . . . . .	109
6.4.2.6	Nicht-thermische Volumenänderungen: Gealterte Kolloide . . . . .	112
6.4.2.7	TiO <sub>2</sub> /SCN <sup>-</sup> . . . . .	114
6.4.2.8	TiO <sub>2</sub> /MV <sup>2+</sup> . . . . .	123
6.4.2.9	Fazit . . . . .	124
6.4.3	Diskussion der Quantenausbeuten . . . . .	126
6.4.4	Ausblick . . . . .	130
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>135</b>

---

<b>Abstract</b>	<b>139</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>
<b>A Anhang</b>	<b>151</b>
A.1 Das zeitabhängige photoakustische Signal . . . . .	151
A.2 Wärmetransport in TiO <sub>2</sub> -Kolloiden . . . . .	156
A.3 Reaktionen zwischen Teilchen . . . . .	156
A.4 Querschnitt der Photoakustischen Zelle . . . . .	158
A.5 Schaltpläne . . . . .	159
A.6 Verwendete Symbole . . . . .	161
Lebenslauf . . . . .	163

## Lebenslauf

Persönliche Daten	Kuno Stopper geb. am 6. Dezember 1964 in Kiebingen, Kreis Tübingen
Schulbildung	1971 - 1975 Grund- und Hauptschule Kiebingen  1975 - 1981 Realschule Rottenburg a.N. Abschluß: Mittlere Reife  1981 - 1984 Eugen-Bolz-Gymnasium Rottenburg a.N. Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
Zivildienst	Dezember 1984 - März 1986 Alten- und Pflegeheim Luise-Wetzel-Stift Tübingen
Hochschulausbildung	April 1986 - Juli 1987 Studium der Philosophie und Neueren Deutschen Literatur an der Universität Tübingen  Oktober 1987 - März 1990 Studium der Physik an der Universität Tübingen Vordiplom in Physik  April 1990 - April 1994 Studium der Physik an der TU-Berlin Abschluß: Diplom in Physik  Oktober 1994 Beginn der Promotion am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der FU-Berlin
Berufstätigkeit	Mai 1991 - September 1994 Tutor am Optischen Institut der TU-Berlin  Oktober 1994 - heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der FU-Berlin

Berlin, den 21. Dezember 1998



Herr Prof. Dr. Jürgen Dohrmann hat die Arbeit ermöglicht und betreut. Er hatte immer ein offenes Ohr und war mit großer Begeisterung zu Diskussionen bereit. Von experimentellen Dingen bis zur Theorie und Modellbildung hat er mich stets unterstützt und mich so in jeder Hinsicht hervorragend betreut.

Dr. Detlef Bahnemann vom Institut für Solarenergieforschung in Hannover und Dr. Abdelkrim Chemseddine vom Hahn-Meitner-Institut Berlin haben die  $\text{TiO}_2$  Proben zur Verfügung gestellt und waren interessierte Ansprechpartner. Herr Dr. Yannis Georgalis vom Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin hat die Größenbestimmung der Titandioxidpartikel ermöglicht.

Ohne die Unterstützung zahlreicher Mitarbeiter des Instituts wäre die Arbeit nicht zustande gekommen. Die Mitarbeiter der mechanischen Werkstatt hatten ein geschultes Auge für Konstruktionszeichnungen; vor allem Herr Binkowsky konnte oft Verbesserungsvorschläge beim Aufbau der Apparatur vorbringen. Ohne die Mitarbeit der Elektronik-Werkstatt wäre der Versuchsaufbau und die Durchführung nicht möglich gewesen. Herr Schwartz zeigte großes Interesse an dem Umfeld, für das er elektronische Geräte baute, was einige Komponenten des Versuchsaufbaus wesentlich verbesserte. Herr Biller, der hilfsbereit - egal auf welchem Gebiet - Geräte und Materialien auslieh, verbesserte und entwarf, war immer zur Stelle, wenn es klemmte. Frau Barbara Titze-Zäske hat mir viel bei der Präparation geholfen. Frau Lore Brodricks hat mich oft mit Mijn Grietje versorgt. In  $\text{\LaTeX}$ , Computer- und Netzwerkangelegenheiten haben Dr. Holger Busse und Dr. Markus Oppel ein komfortables Arbeiten ermöglicht. Meine Kollegen Margarete Bergold, Jürgen Reck und Ronald Pagel sowie die wissenschaftlichen Mitarbeiter der Arbeitsgruppen Prof. Baumgärtel, Prof. Illenberger und Dr. Weitzel ermöglichten eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und haben mich in vielen *kleinen Dingen* unterstützt.

**Allen danke ich sehr herzlich!**