

Sorption von Fluiden in mesoporösen Silikamaterialien

Modellierung des Sorptionsverhaltens und elastischer Verformungen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. Rer. Nat.
im Fach Physik

eingereicht an der
Mathematisch-Wissenschaftlichen Fakultät I
Humboldt-Universität zu Berlin

von
Dipl.-Phys. Dirk Müter
03.09.1980, Rheine

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Dr. h.c Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Wissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Dr. Lutz-Helmut Schön

Gutachter:

1. Prof. Dr. Peter Fratzl
2. Prof. Dr. Oskar Paris
3. Prof. Dr. Martin Schoen

eingereicht am: 02.02.2010

Tag der mündlichen Prüfung: 22.04.2010

Abstract

The mesoporous silica materials SBA-15 and MCM-41 are highly ordered and consist of long cylindrical pores having a pore radius of a few nanometers (2–10 nm = mesopores) arranged on a 2D-hexagonal lattice. These materials are used frequently in industrial applications such as filters, catalysts, templating materials and for gas storage. But they also provide a possibility of studying sorption processes and the accompanying material deformations on the nanoscale. In this work, scattering data from X-ray and neutron scattering experiments are modelled with a number of different approaches in order to study the sorption behavior of these materials. Additionally, a Molecular Dynamics simulation is coupled with a Finite Elements model into a simple multi-scale model for the sorption-induced elastic deformations.

Small-angle X-ray scattering data from an adsorption experiment with dibromomethane in SBA-15 are fitted with a form factor model based on the radial density distribution in a single mesopore. It is shown that the fluid simultaneously adsorbs in the microporous corona and as a film on the pore surfaces where the maximum film thickness just before capillary condensation is about one monolayer of dibromomethane (0.5nm). Based on this model a 2D lattice model is introduced which reproduces the fluid adsorption using two heuristic filling mechanisms. Scattering curves produced by this model show a qualitative and often quantitative agreement with the experimental scattering data. By comparing the ratio of diffuse to Bragg scattering in simulation and experiment it can be shown that the mesopores in SBA-15 comprise 80% of the total porosity ($\phi = 0.68$) while the rest (20%) is contributed by additional micropores in the silica walls. Furthermore, a method for calculating the sorption isotherm from scattering data by using the integrated intensity in dependence on the fluid gas pressure is presented here.

In addition, the self-assembly of amphiphilic molecules (surfactants) in SBA-15 is examined. For this, neutron scattering data are fitted with a model function, where a form factor model of a hollow cylinder is used for the Bragg peaks in order to simulate an adsorbed film of surfactant micelles. The diffuse scattering is described by the Teubner-Strey-model for microemulsions. Combining these two scattering functions leads to excellent fitting results and shows that with increasing surfactant load the surfactant micelles form a perforated film on the pore surfaces, whose thickness is considerably lower than the diameter of free micelles. This is explained by the flattening of the micelles as an effect of the confined geometry.

In order to examine the origin of the elastic deformations during fluid sorption a Molecular Dynamics study depicting a slit-pore with flexible particle walls and interactions via the Lennard-Jones potential is set up. This simulation shows that a compression of the pore can be measured when a certain fluid particle density is reached. From this compression the pressure that the fluid particle impose on the pore walls is calculated. Using realistic values for the interaction potential and the pore size this pressure for example for SBA-15 and pentane

is around 6 MPa. On the macroscopic scale a Finite Elements model of a single crystallite is constructed and put under load with a tension on the pore surfaces in order to simulate the load case during capillary condensation. The elastic constant associated with this load case, the Pore Load Modulus, is calculated in dependence on the porosity and compared to experimental data. Assuming a linear dependence of the Pore Load Modulus on the Young's modulus of the silica matrix the simulated values are fitted to the experimental ones leading to a Young's modulus of the silica matrix of 88 GPa. Subsequently, the result of the MD simulation is employed as the pressure on the pore walls and the deformation of the pore lattice is calculated, where for MCM-41 as well as SBA-15 with pentane a good agreement with the experiment is achieved.

Finally, an effect due to the change in contrast during fluid sorption in a small-angle X-ray scattering experiment is examined. Experimentally an apparent expansion of the lattice just before capillary condensation is recognized, which can not be explained. For this a lattice model is set up which simulates the filling of size-distributed mesopores due to the Kelvin equation for different fluids (contrasts). A qualitative agreement with the experimental findings can be achieved. It is concluded that this apparent expansion is due to a change in the form factor which is due to a rearrangement of the scattering contributions of the size-distributed mesopores during capillary condensation. Thus, these models elucidate the structure and sorption behavior of the mesoporous silica materials but also reproduce and clarify the elastic deformations caused by fluid sorption.

Keywords:

mesoporous materials, sorption, small-angle scattering, surfactants, Finite Elements, Molecular Dynamics

Zusammenfassung

Die mesoporösen Silikamaterialien SBA-15 und MCM-41 weisen einen hohen Ordnungsgrad auf und zeichnen sich durch lange zylindrische Poren mit wenigen Nanometern im Radius ($2 - 10\text{nm} = \text{Mesoporen}$) aus, die auf einem 2D-hexagonalen Gitter arrangiert sind. Diese Materialien finden in der Industrie vielfach Anwendung, z.B. als Filter, Katalysatormaterial, zur Gaslagerung und als Templatmaterial. Andererseits stellen sie aber auch eine ausgezeichnete Möglichkeit dar, Sorptionsvorgänge und die damit verbundenen Verformungen der Materialien auf der Nanometerebene zu studieren. In dieser Arbeit werden dazu Streudaten aus Röntgen- und Neutronenstreuungsexperimenten mit Hilfe von verschiedenen Ansätzen modelliert, um das Sorptionsverhalten dieser Materialien zu untersuchen. Zudem wird eine Molekulardynamiksimulation mit einem Finite-Elemente-Modell zu einem einfachen Multiskalenmodell zur Beschreibung der durch die Sorption induzierten elastischen Verformungen verknüpft.

Kleinwinkelröntgenstreuungsdaten aus einem Adsorptionsexperiment mit Dibrommethan in SBA-15 werden mit Hilfe eines Formfaktormodells für den Dichteverlauf in einer Mesopore angefitet. Hierbei zeigt sich, dass sich das Fluid gleichzeitig in der mikroporösen Korona und als Film an den Porenwänden anlagert, wobei die maximale Filmdicke kurz vor der Kapillarkondensation des Fluids etwa einer Monolage von Dibrommethan (0.5 nm) entspricht. Ausgehend von diesem Modell wird ein 2D-Gittermodell eingeführt, mit dem die Fluidadsorption mit Hilfe zweier heuristischer Füllmechanismen reproduziert werden kann. Die mit diesem Modell erzeugten Streukurven zeigen dabei eine qualitative und meist auch quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Streudaten. Durch den Vergleich des Verhältnisses von diffuser zu Bragg-Streuung in Simulation und Experiment kann dabei gezeigt werden, dass die Porosität in SBA-15 ($\phi = 0.68$) zu 80% durch die Mesoporen und zu 20% durch zusätzliche Mikroporen in den Silikawänden gebildet wird. Zudem wird hier durch die Betrachtung der integrierten Intensität in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Fluids ein Verfahren vorgestellt, mit dem die Sorptionsisotherme aus den Streudaten berechnet werden kann.

Weiterhin wird die Selbstassemblierung amphiphiler Moleküle (Tenside) in SBA-15 untersucht. Hierzu werden Neutronenstreudaten durch eine Modellfunktion angefitet, wobei für die Bragg-Peaks ein Formfaktormodell für einen Hohlzylinder genutzt wird, um einen adsorbierten Film aus Tensidmizellen zu simulieren. Die diffuse Streuung hingegen wird durch das Teubner-Strey-Modell für Mikroemulsionen beschrieben. Die Kombination dieser beiden Streufunktionen liefert ausgezeichnete Fitergebnisse und zeigt, dass mit zunehmender Tensidbeladung die Tensidmizellen einen löchrigen Film an den Porenwänden bilden, dessen Dicke deutlich kleiner als der Durchmesser freier Mizellen ist. Dies wird durch die Abplattung der Mizellen als Effekt der begrenzten Geometrie interpretiert.

Zur Untersuchung des Ursprungs der elastischen Verzerrungen während der Fluidsorption wird eine Molekulardynamiksimulation einer Schlitzpore mit be-

weglichen Partikelwänden vorgestellt, wobei die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander durch das Lennard-Jones-Potential modelliert werden. In dieser Simulation kann gezeigt werden, dass ab einer bestimmten Fluidpartikeldichte eine Kompression der Pore zu verzeichnen ist. Aus dieser Kompression wird dann der Druck berechnet, den die Fluidpartikel auf die Porenwände ausüben. Unter Zuhilfenahme realistischer Werte für das Wechselwirkungspotential und die Porengröße kann dabei bspw. für SBA-15 mit Pentan ein Druck von etwa 6 MPa bestimmt werden. Auf der makroskopischen Ebene wird ein Finite-Elemente-Modell eines einzelnen Kristalliten des mesoporösen Materials aufgestellt und der Belastungszustand während der Kapillarkondensation durch einen Zug auf die Porenwände simuliert. Die mit dieser Belastung verknüpfte elastische Konstante, der sogenannte Pore Load Modulus, wird in Abhängigkeit von der Porosität des Kristalliten berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. Unter Annahme einer linearen Abhängigkeit des Pore Load Modulus vom Elastizitätsmodul der Silikamatrix können die simulierten Daten an die experimentellen angefügt werden und der E-Modul der Silikamatrix zu 88 GPa bestimmt werden. Für den Druck auf die Porenwände wird anschließend das Ergebnis der MD-Simulation eingesetzt und die Deformation des Porengitters bestimmt, wobei sowohl für MCM-41 als für SBA-15 mit Pentan eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden kann.

Abschließend wird ein Effekt untersucht, der durch die Änderung des Kontrasts durch die Fluidsorption in einem Kleinwinkelröntgenstreuungsexperiment interpretiert werden kann. Experimentell wird dabei eine scheinbare Expansion des Gitters kurz vor der Kapillarkondensation bemerkt, die physikalisch nicht zu erklären ist. Dazu wird in dieser Arbeit ein Gittermodell vorgestellt, welches die Füllung größenverteilter Mesoporen an Hand der Kelvin-Gleichung für verschiedene Fluide (Kontraste) darstellt. Hierbei kann eine qualitative Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund festgestellt werden. Es wird gefolgert, dass diese scheinbare Expansion durch eine Änderung des Formfaktors durch die Umgewichtung des Streubeitrags der größenverteilten Poren während der Kapillarkondensation zu erklären ist. Somit werden mit Hilfe dieser Modellierungen die Struktur und das Sorptionsverhalten dieser mesoporösen Silikamaterialien aufgeklärt und die elastischen Verformungen durch die Fluidsorption auf mehreren Größenskalen beleuchtet und reproduziert.

Schlagwörter:

mesoporöse Materialien, Sorption, Kleinwinkelstreuung, Tenside, Finite Elemente, Molekulardynamik

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Sorption	5
2.1.1	Sorptionsisotherme	7
2.2	Mesoporöse Materialien	9
2.2.1	Herstellung von SBA & MCM	9
2.2.2	Charakterisierung und Verwendung von SBA & MCM	10
2.3	Tenside	11
2.4	Streuung	12
2.4.1	Form- und Strukturfaktor	14
2.4.2	Integrierte Intensität	18
2.4.3	Röntgen- vs. Neutronenstreuung	19
2.4.4	Zwei- und Dreiphasensysteme	20
2.4.5	Porod-Näherung	21
2.5	Molekulardynamik	21
2.5.1	Integrationsalgorithmus	22
2.5.2	Lennard-Jones-Potential	23
2.5.3	Periodische Randbedingungen	25
2.5.4	Kanonisches Ensemble und Thermostat	25
2.6	Finite-Elemente und Mechanik	26
2.6.1	Elastizitäts- und Kompressionsmodul	27
2.6.2	Finite-Elemente in der Mechanik	29
3	Kurzbeschreibung der Experimente	33
3.1	I: Sorptionsverhalten von mesoporösen Materialien	33
3.2	II: Selbstassemblierung von Tensiden	35
3.3	III: Gitterverformungen bei der Sorption	38
4	Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten	41
4.1	Sorption von Dibrommethan in SBA-15: Formfaktormodell	41
4.1.1	Ergebnisse des Sorptionsexperiments	41
4.1.2	Vorgängermodell	43
4.1.3	Dichtegradientenmodell	43
4.1.4	Bestimmung der Parameter für die leere Probe	45
4.1.5	Bestimmung von R_1	46
4.1.6	Notwendigkeit einer Gewichtungsfunktion	46

4.1.7	Fitvorgang	47
4.1.8	Berechnung der maximalen Filmdicke	49
4.1.9	Berechnung des äquivalenten Radius	49
4.1.10	Berechnung der Porosität	50
4.1.11	Fazit	51
4.2	Sorption von Dibrommethan in SBA-15: Gittermodell	52
4.2.1	Aufbau des Porengitters	52
4.2.2	Setzen der Mesoporen	53
4.2.3	Zusätzliche Mikroporen	55
4.2.4	Zugänglichkeit der Mikroporen	57
4.2.5	Fourier-Transformation und Erzeugung von Streukurven	58
4.2.6	Bestimmung des Volumenanteils der zusätzlichen Mikroporen	59
4.2.7	Füllmechanismen	61
4.2.8	Vergleich der Streukurven	64
4.2.9	Entwicklung der diffusen und Bragg-Streuung	66
4.2.10	Diskussion der Fehlerquellen	68
4.2.11	Fazit	71
4.3	Berechnung von Isothermen aus der integrierten Intensität	72
4.3.1	Abschätzung der integrierten Intensität	72
4.3.2	Berechnung der Parameter	73
4.3.3	Anpassung des Dreiphasenmodells	74
4.3.4	Normierungsmöglichkeiten	74
4.3.5	Berechnete Isothermen	75
4.3.6	Vergleich mit gravimetrischen Messungen	77
4.3.7	Integrierte Intensität: Diskussion der Extrapolation	78
4.3.8	Fazit	79
4.4	Selbstassemblierung von Tensiden in SBA-15	81
4.4.1	Experimentelle Streukurven	81
4.4.2	Charakterisierung der verwendeten SBA-15 Produktionsreihe	82
4.4.3	Modellierung der diffusen Streuung	83
4.4.4	Modellierung der Bragg-Streuung	85
4.4.5	Modell und Fitvorgang	87
4.4.6	Entwicklung der charakteristischen Parameter der diffusen Streuung	91
4.4.7	Bestimmung der integrierten Intensität	93
4.4.8	Diskussion der Fitergebnisse	96
4.4.9	Interpretation	96
4.4.10	Diskussion des Einflusses der begrenzten Geometrie	98
4.4.11	Fazit	99
5	Elastische Verformung von mesoporösen Festkörpern durch Fluide	101
5.1	Molekulardynamik	101
5.1.1	Simulationsansatz	101
5.1.2	Potentiale	104

5.1.3	Temperatur und Thermostat	105
5.1.4	Bestimmung der Porendeformation	105
5.1.5	Programmablauf und Integrationsalgorithmus	106
5.1.6	Parameterwahl	107
5.1.7	Porenweite in Abhängigkeit vom Füllgrad	108
5.1.8	Vergleich der Fluide & Materialien	113
5.1.9	Diskussion der Simulationsergebnisse	113
5.1.10	Vergleich mit dem Experiment	114
5.1.11	Berechnung des Drucks auf die Porenwände	117
5.1.12	Weitergehende Ansätze	118
5.1.13	Fazit	119
5.2	Finite-Elemente-Rechnungen	120
5.2.1	Definition des „Pore-Load Modulus“	120
5.2.2	Modellierung des Kristalliten	120
5.2.3	Deformationsverhalten	122
5.2.4	Bestimmung des Elastizitäts- und Kompressionsmoduls	123
5.2.5	Vergleich der Moduli	124
5.2.6	Diskussion der Simulationsergebnisse	126
5.2.7	Vergleich mit experimentellen Ergebnissen	127
5.2.8	Vergleich der maximalen Kompression	130
5.2.9	Fazit	132
5.3	Pseudoexpansion	133
5.3.1	Peakverschiebung im Experiment	133
5.3.2	Gittermodell	135
5.3.3	Begründung durch den Formfaktor	139
5.3.4	Diskussion zusätzlicher Faktoren	141
5.3.5	Fazit	142
6	Abschluss	143
6.1	Schlussfolgerungen	143
6.2	Zusammenfassung und Ausblick	144
6.3	Danksagung	147
6.4	Eigene Publikationen	148

1 Einleitung

Die Bedeutung poröser Materialien für den Menschen erschließt sich vielleicht am besten über das Beispiel der Geologie. Der Anbau der meisten Grundnahrungsmittel hängt in großem Maß von der Porosität des Bodens und der darunter liegenden Gesteinsschichten ab, da hierdurch die Fähigkeit des Bodens Wasser zu speichern entscheidend beeinflusst wird. In der heutigen Zeit, die durch den Klimawandel und eine stark ansteigende Weltbevölkerung geprägt ist, findet die Erforschung natürlicher poröser Materialien daher immer mehr Beachtung und auch die Entwicklung künstlicher poröser Materialien wird forciert. Dabei sind diese neuen Materialien keineswegs nur auf die Verbesserung der Bodenqualität beschränkt, sondern auch von essentieller Bedeutung für eine Reihe von technischen Prozessen, wie etwa Katalysatoren und Filtersystemen.

Besondere Aufmerksamkeit unter den vom Menschen geschaffenen porösen Materialien haben die mesoporösen Materialien erfahren. Diese zeichnen sich durch Poren mit einem Durchmesser von 2 – 50 nm (Mesoporen) aus. Speziell die geordneten mesoporösen Silikamaterialien, SBA und MCM, sind wegen ihres hohen Ordnungsgrades und der schmalen Porengrößenverteilung sowohl in der Grundlagenforschung als auch für industrielle Anwendungen sehr beliebt. Die Entwicklung dieser Materialien geht im Fall von MCM auf die amerikanische Erdölfirma *Mobil* zurück, die sich von der Erforschung dieser mesoporösen Materialien neue Möglichkeiten zur Erschließung von schwer zugänglichen Erdölvorkommen (z.B. Ölsande) versprach. Dies spiegelt sich auch in der Abkürzung *MCM=Mobil Composition of Matter* wieder. Von MCM existieren mehrere Untertypen, die sich vor allem durch ihre unterschiedliche Porenmorphologie und die Anordnung der Poren auszeichnen. Die bekannteste Variante ist dabei das 1992 entwickelte MCM-41 [1], welches durch lange zylindrische Poren auf einem zweidimensionalen hexagonalen Gitter charakterisiert wird.

Von SBA wird am häufigsten der Subtyp SBA-15 verwendet, das durch das gleiche Porengitter wie bei MCM-41 beschrieben werden kann, allerdings etwa doppelt so große Poren und einen nicht unerheblichen Anteil kleinerer ungeordneter Poren besitzt. Namensgeber für SBA war dabei die Universität von Kalifornien, genauer gesagt der Campus in Santa Barbara, an dem das Material 1998 erstmal synthetisiert wurde [2, 3]. Durch ihre große innere Oberfläche eignen sich MCM-41 und SBA-15 für eine Reihe von technischen Anwendungen, beispielsweise als Katalysatormaterial [4] oder auch als Größen-selektiver Filter [5]. Andererseits stellen MCM-41 und SBA-15 auch vielversprechende Materialien zur kurzfristigen Lagerung von Gasen

1 Einleitung

dar [6]. In den letzten Jahren wurde zudem SBA-15 als Templatmaterial für eine neue Klasse von porösen Kohlenstoffmaterialien, den sogenannten CMK-Materialien entdeckt [7, 8].

Auf Grund dieser zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten ist auch die Charakterisierung der Materialien von hoher Bedeutung. Hierzu bieten sich neben dem direkten Zugang über die Elektronenmikroskopie (z.B. TEM [9]) vor allem Streumethoden an. In diesem Bereich haben besonders die Kleinwinkelröntgenbeugung (engl.: *small-angle X-ray scattering / diffraction* = SAXS/SAXD) [10] und die Kleinwinkelneutronenstreuung (engl.: *small-angle neutron scattering / diffraction* = SANS/SAND) [11] eine prominente Position inne. Hierbei können die Strukturinformationen über das Anfitzen von Modellfunktionen an die Streudaten [12, 13] gewonnen werden. Aber auch andere experimentelle Techniken, wie etwa Raman-Streuung [14] und Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) [15, 16] wurden zur Strukturanalyse von mesoporesen Materialien genutzt.

Abgesehen von diesen experimentellen Charakterisierungsmethoden werden auch zunehmend Simulationstechniken [17, 18, 19] eingesetzt. Hierbei wird üblicherweise ein Strukturmodell aufgestellt und im Abgleich mit experimentellen Daten schrittweise geändert, bis es die gleichen statistischen Eigenschaften wie das reale Material aufweist [20, 21, 11]. Ebenso kann experimentell die aufgenommene Fluidmenge in Abhängigkeit vom Dampfdruck, die sogenannte Sorptionsisotherme, bestimmt werden, um aus ihr über die Dichtefunktionaltheorie Strukturinformationen zu erhalten [22].

Neben den technischen Anwendungen stellen die geordneten mesoporesen Materialien eine ausgezeichnete Möglichkeit dar, das Phasenverhalten von Stoffen in der begrenzten Geometrie der Poren zu untersuchen [23]. Da die Mesoporen nur wenige Nanometer weit sind, können die Umweltbedingungen (Temperatur, Druck) bei denen die Phasenübergänge zu beobachten sind deutlich von denen im „Bulk“ abweichen. Bei den sehr kleinen Mesoporen von MCM-41 können zudem bereits mikroskopische Ordnungseffekte des adsorbierten Fluids [24, 25] eine Rolle spielen, da hier der Porenradius nur noch wenigen Molekülradien des Fluids entspricht. Experimentell können die Phasenübergänge durch das Aufnehmen der Sorptionsisotherme [26, 27, 28, 29] oder durch in-situ Streuexperimente mit Neutronen oder Röntgenstrahlung [13] nachgewiesen werden. Die physikalischen Vorgänge während der Sorption können dabei aus den Streudaten über Modellfunktionen für die Porenstruktur gewonnen werden. Die begrenzte Geometrie kann auch einen Einfluss auf andere thermodynamische Vorgänge, z.B. die Selbstassemblierung von amphiphilen Molekülen [30], haben. Diese können ebenfalls über das Anfitzen von Modellfunktionen an experimentelle Streudaten erschlossen werden.

Die Modellierung des Sorptionsverhalten in Simulationen beschränkt sich meist auf die Vorgänge in einer einzelnen Mesopore, wobei explizit die einzelnen Moleküle

(z.B. mit Monte-Carlo-Methoden [31, 32, 33, 34] oder Molekulardynamik [35, 36]) des Fluids simuliert werden. Die physikalischen Größen zur Bestimmung des Phasenstands des Fluids können dann über die Ensemble-Mittelung bestimmt werden. Es existieren jedoch auch Ansätze, bei denen mehrere Poren simuliert werden, um den Einfluss der Poren aufeinander zu untersuchen [37]. Hierfür werden bspw. Gittermodelle eingesetzt, die allerdings das Fluid nur als kontinuierliches Medium simulieren. Jedoch ist das Sorptionsverhalten der mesoporösen Materialien trotz dieser zahlreichen Simulationsansätze noch nicht vollständig erfasst.

Ein noch relativ wenig untersuchter Aspekt der Sorption von Fluiden in porösen Materialien sind die Kräfte, die das Fluid auf die Porenwände ausüben kann. Durch Röntgenbeugungsexperimente konnte hier bereits gezeigt werden, dass diese Kräfte bei einigen Materialien auf Grund ihrer hohen Porosität und geringen Porendurchmessers so stark sein können, dass sich das Material messbar verformt [38]. Diese Verformungen konnten zudem auch bei der Trocknung von Gelen [39], in dielektrischen Filmen [40] und in verschiedenen Sorptionsexperimenten [41, 42, 43] nachgewiesen werden. Die Untersuchung dieser Verformungen ist dabei für die zuvor genannten technischen Anwendungen von hohem Interesse und eröffnet zudem noch weitere Anwendungen, z.B. als Oberflächenchemie-sensitiver Aktuator [44]. In Monte-Carlo-Simulationen wurde beobachtet, dass diese Verformung sogar einen direkten Einfluss auf das Phasenverhalten des Fluids haben kann [45]. Obgleich dieser Effekt also von hohem wissenschaftlichen Interesse ist, wurden sein Ursprung und die Abhängigkeit von den elastischen Parametern der mesoporösen Materialien kaum erforscht.

In dieser Arbeit werden die offenen Fragen des Sorptionsverhaltens und der Deformation der mesoporösen Materialien über einen theoretischen Zugang diskutiert. Dabei wird aber ein hoher Wert auf die Nähe zum Experiment gelegt, so dass diese Arbeit an der Schnittstelle zwischen Experiment und Theorie anzusiedeln ist. Dementsprechend werden in erster Linie Simulationstechniken eingesetzt, die entweder experimentelle Ergebnisse reproduzieren oder auf experimentellen Daten aufbauend Prognosen für das Experiment machen. Die hier zu Grunde liegenden experimentellen Daten entstammen den parallel zu dieser Arbeit entstandenen und entstehenden Dissertationen von Dr. S. Jähnert [46], Dipl.-Phys. J. Prass [47] und Dipl.-Phys. T. Shin [48].

Ziel dieser Arbeit ist es, im ersten Teil der Frage nachzugehen, wie die Porenstruktur der mesoporösen Materialien aufgebaut ist bzw. wo und bei welchem Druck sich das Fluid während der Sorption in den Poren anlagert. Dazu werden zum einen Modellfunktionen für die Streuung eingesetzt, um die Sorption des Fluids durch das Fitten von Streudaten zu erklären. Zum anderen wird ein Gittermodell vorgestellt, das den Sorptionsvorgang durch einfache Füllmechanismen nachstellt.

Im zweiten Teil soll der Ursprung der Deformation der mesoporösen Materiali-

1 Einleitung

en während der Sorption diskutiert und Materialparameter berechnet werden, die auch experimentell zugänglich sind. Hierzu wird ein Finite-Elemente-Modell eines Kristalliten des mesoporösen Materials eingeführt, mit dem die Belastungssituation im Sorptionsexperiment reproduziert werden kann. Um den Ursprung dieser Belastung zu beleuchten wird dann eine Molekulardynamiksimulation vorgestellt, deren Ergebnisse als Eingangsgröße für die FE-Simulation genutzt werden. Damit soll die makroskopische Deformation des Kristalliten mit den mikroskopischen Eigenschaften des Fluids verknüpft werden.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen für die nachfolgenden Kapitel über die Simulationen und ihre Ergebnisse gelegt werden. Dabei wird größtenteils nur auf die in dieser Arbeit verwendeten Techniken und Grundbegriffe eingegangen. In Einzelfällen werden jedoch auch alternative Ansätze kurz skizziert.

2.1 Sorption

Bei der Sorption lagert sich ein Stoff (Sorptiv) an einer Grenzfläche eines anderen Stoffes (Sorbens) an und bildet dort das Sorbat. Der Vorgang der Anreicherung des Sorbats wird als Adsorption bezeichnet, das Abbauen als Desorption. Dabei kann der angelagerte Stoff durch schwache Wechselwirkungen (z.B. Van-der-Waals-Wechselwirkungen) an die Oberfläche des Sorbens gebunden werden (Physisorption) oder auch chemische Bindungen eingehen (Chemisorption) [49].

Diese Arbeit bezieht sich in fast allen Kapiteln (außer Kap. 4.4) auf die Modellierung verschiedener Aspekte von Gassorptionsexperimenten. Bei diesen Experimenten wird Fluid Dampf zu einer im Vakuum befindlichen Probe des Sorbens (siehe Kap. 2.2) gegeben. Der Druck des Fluid Dampfes kann dabei zwischen 0 und dem Sättigungsdampfdruck geregelt werden. Letzterer bezeichnet dabei den Dampfdruck, bei dem der Dampf ohne das Sorbens bei dieser Temperatur zur Flüssigkeit kondensiert. Durch die Geometrie der Grenzfläche und die Wechselwirkung zwischen Sorbens und Sorptiv kann der Druck, bei dem der Dampf im Sorptionsexperiment kondensiert, deutlich vom normalen Sättigungsdampfdruck verschieden sein. Wird dieser Sättigungsdampfdruck in der Pore bei der Adsorption erreicht, kondensiert das Fluid schlagartig und füllt den gesamten Porenraum aus. Dies wird als Kapillarkondensation bezeichnet.

Das kondensierte Fluid in der Pore bildet am Ende der Pore eine gekrümmte Grenzfläche, Meniskus genannt, aus (siehe Grafik 2.1). Dabei existiert ein Druckunterschied zwischen der flüssigen Phase und dem Dampf darüber. Diese Druckdifferenz wird als Laplace-Druck bezeichnet und lässt sich über die Young-Laplace-Gleichung berechnen:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \cos(\theta). \quad (2.1)$$

Hier bezeichnet γ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und r den Radius der Po-

2 Grundlagen

ren abzüglich der Dicke des an den Porenwänden adsorbierten Fluidfilms (s. Grafik 2.1). Der Winkel θ wird als Kontaktwinkel bezeichnet und bezieht die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und dem Fluid mit ein. Für vollständig benetzende Fluide ist er 0° , d.h. $\cos(\theta) = 1$. Ist er größer als 0° spricht man von partieller oder unvollständiger Benetzung, für Werte über 90° von schwacher Benetzung. Bei einem Kontaktwinkel von 180° findet keine Benetzung mehr statt, d.h. die Flüssigkeit würde auf einer ebenen Fläche eine Kugel bilden und abperlen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Fluide kondensieren in den Poren der mesopörosen Materialien bei einem Dampfdruck, der unterhalb des Sättigungsdampfdruck im „Bulk“ liegt. Zudem besitzen die Materialien gut definierte, zylindrische Poren, so dass das Verhältnis vom Sättigungsdampfdruck in der Pore zum „Bulk“-Sättigungsdampfdruck durch die Kelvin-Gleichung beschrieben werden kann:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2V_m\gamma\cos(\theta)}{RT r}. \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet p den Dampfdruck beim dem das Fluid in der Pore kondensiert, p_0 den Sättigungsdampfdruck außerhalb der Pore, R die universelle Gaskonstante ($R = 8.314J/(molK)$), T die Temperatur, r den Radius der Pore abzüglich der Filmdicke, θ den Kontaktwinkel und γ die Oberflächenspannung. Im Umkehrschluss kann mit dieser Gleichung auch der Radius der Poren bestimmt werden, wenn der Sättigungsdampfdruck in den Poren ermittelt wurde.

Experimentell wird dies über die Messung einer sogenannten Sorptionsisotherme bewerkstelligt. Diese gibt die aufgenommene Menge (Volumen oder Masse) des Fluids in Abhängigkeit vom Druck bei konstanter Umgebungstemperatur an. Die in dieser Arbeit gezeigten experimentellen Sorptionsisothermen wurden von S. Jähnert (siehe auch Kapitel 3.1 und [46]) über die gravimetrische Methode bestimmt. Dabei wird Fluidampf zum Sorbens gegeben und die Massenzunahme des Sorbens durch die Adsorption z.B. über eine Mikrowaage bestimmt [50]. Umgekehrt kann dementsprechend auch der Masseverlust bei der Desorption gemessen werden.

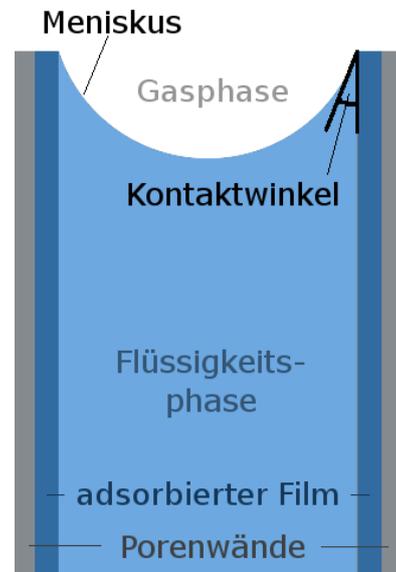


Abbildung 2.1: Kondensiertes Fluid in einer Pore; markiert sind der Meniskus und der Kontaktwinkel (in diesem Beispiel $> 0^\circ$)

Eine alternative Vorgehensweise ist es, das aus dem Gas adsorbierte Volumen im Restgas zu messen (volumetrische Methode).

Aus der Isotherme lässt sich dann die Porosität des Sorbens, d.h. das leere Volumen im Verhältnis zum Gesamtvolumen des Sorbens, berechnen und die vorhandenen Poren charakterisieren. Dabei unterscheidet man traditionell zwischen diesen Größenbereichen der Porendurchmesser [51]:

Porendurchmesser d	Bezeichnung
$d > 50nm$	Makroporen
$50nm > d > 2nm$	Mesoporen
$2nm > d$	Mikroporen

Grundsätzlich kann die Kelvin-Gleichung (Gl. 2.2) nur auf Makro- und Mesoporen angewendet werden [51], da bei Mikroporen nur wenige Moleküle (abhängig vom verwendeten Fluid) auf dem Porenquerschnitt Platz finden. Damit ist aber die für die Kelvin-Gleichung notwendige Betrachtung des Fluids als Kontinuum nicht mehr gegeben und der Sättigungsdampfdruck in der Pore wird durch Packungseffekte (siehe Kapitel 5.1 bzw. [31]) dominiert.

2.1.1 Sorptionsisotherme

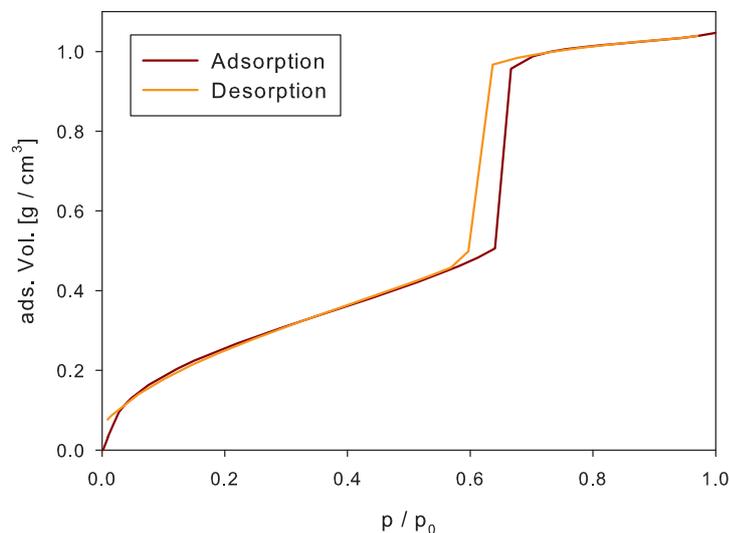


Abbildung 2.2: Typische Sorptionsisotherme (gezeigt ist SBA-15 mit Pentan, vgl. Grafik 4.25, gemessen von S. Jähnert)

In Grafik 2.2 ist beispielhaft eine Sorptionsisotherme zu sehen, wie sie für die in

2 Grundlagen

dieser Arbeit verwendeten Fluide und Materialien typisch ist. An ihr lassen sich nun weitere Grundbegriffe einführen. Dieser Typ Isotherme wird nach der Klassifikation der „*International Union of Pure and Applied Chemistry*“ (IUPAC) als Typ IV [51] charakterisiert und zeichnet sich durch folgende Merkmale aus:

- Bei geringen Drücken steigt sie stark an. Dies wird allgemein dem Füllen von Mikroporosität zugeordnet. Fluidmoleküle werden sich also bevorzugt hier anlagern, wenn das Fluid benetzend ist, da so eine Erniedrigung der Gesamtenergie des Systems erreicht werden kann. Gleichzeitig setzt auch die Bildung eines Films an den Oberflächen der Mesoporen ein, da hier ebenfalls eine freie Oberfläche verfügbar ist [52].
- Bei mittlerem Druck steigt die Isotherme langsamer an als zuvor. Hier nimmt man an, dass fast alle Mikroporen komplett gefüllt sind und nur durch das Wachstums des Fluidfilms in den Mesoporen weitere Fluidmoleküle gebunden werden können.
- Anschließend steigt das adsorbierte Fluidvolumen sprunghaft an. In diesem Bereich ist der Sättigungsdampfdruck in der Pore erreicht und die Pore wird schlagartig mit der flüssigen Phase gefüllt [53]. Dieser Vorgang wird als Kapillarkondensation bezeichnet.
- Der Druckbereich der Kapillarkondensation ist bei der Adsorption und der Desorption verschieden. Diese Hysterese deutet darauf hin, dass sich der Mechanismus des Füllens der Poren von dem des Leerens unterscheidet. Allgemein wird dies dadurch erklärt, dass sich bei der Adsorption zunächst ein Film an den Porenwänden bildet und der Raum in der Mitte der Pore bei der Kapillarkondensation schlagartig gefüllt wird. Das heisst also, dass der Adsorptionsast der Isotherme im thermodynamischen Sinne metastabil ist. Bei der Desorption hingegen wird zuerst an den Enden der Poren Fluid verdampft, wobei sich ein Meniskus bildet, der sich dann im Bereich der Kapillarkondensation schnell durch die Pore bewegt.
- In Druckbereichen zwischen dem Sättigungsdampfdruck in der Pore und dem „Bulk“-Druck wird nicht weiter Fluid adsorbiert, da alle Poren gefüllt sind. Wird dann der Sättigungsdampfdruck der „Bulk“-Flüssigkeit erreicht, kann das Fluid überall kondensieren und die Kurve steigt wieder an. Dies ist aber nicht mehr den Eigenschaften des Sorbens verknüpft, so dass die Messung der Adsorptionsisotherme kurz vor diesem Punkt üblicherweise beendet wird.

Mit Hilfe der Grundlagen der Sorption können nun auch die in dieser Arbeit als Sorbens verwendeten mesoporösen Materialien charakterisiert werden [54].

2.2 Mesoporöse Materialien

In dieser Arbeit werden ausschließlich Daten aus Messungen an SBA-15 und MCM-41 verwendet. Beide Materialien bestehen aus einer Silikamatrix und langen zylindrischen Poren, die auf einem hexagonalen Gitter arrangiert sind. Von MCM-41 existieren hierbei fünf Subtypen, die sich durch leicht veränderte Porenweiten unterscheiden. Diese Subtypen spielen vor allem in Kapitel 5.2 eine Rolle. Dabei ist die Porenweite und der Gitterparameter bei MCM nur etwa halb so groß wie bei SBA (siehe Tabelle). Die Daten der nachfolgenden Tabelle entstammen der Dissertation von S. Jähnert [46] bzw. der Referenz [55].

Material	Gitterparameter [nm]	Porendurchmesser [nm]	Porosität
MCM-41 (10)	3.5	2.5	0.463
MCM-41 (12)	4.15	3.03	0.483
MCM-41 (14)	4.248	3.43	0.591
MCM-41 (16)	4.711	3.97	0.644
MCM-41 (18)	5.131	4.43	0.676
SBA-15	11.52	8.9	0.686

2.2.1 Herstellung von SBA & MCM

Die Synthese von SBA-15 und MCM-41 verläuft ähnlich und soll hier nur kurz skizziert werden. Sämtliche in den Experimenten verwendeten Proben wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Findenegg an der TU Berlin hergestellt. Zur Herstellung von MCM [1] werden zunächst spezielle amphiphile Moleküle, sogenannte Tenside (siehe Abschnitt 2.3) benötigt, die in wässriger Lösung vorliegen. Diese Tenside neigen zu Selbstassemblierung und bilden dabei Mizellen. Diese Mizellen sind hier zylindrische Aggregate von Tensidmolekülen, deren hydrophile Kopfgruppe nach außen, zur wässrigen Phase hin, ausgerichtet ist, während sich die hydrophoben Enden (Alkylgruppen) in der Mitte des Aggregats aneinander anlagern. Die Mizellen bilden dabei ein Templat für die späteren Poren im Material, d.h der Porendurchmesser wird direkt durch die Länge der Alkylgruppe beeinflusst, da diese den Durchmesser der Mizelle bestimmt.

Zu dieser Lösung aus Mizellen wird nun ein Silika-Precursor (TEOS: Tetraethoxysilan) gegeben. Dadurch wird die Anordnung der Mizellen in einer 2D-hexagonalen Packung aus Tensidmizellen bewirkt [56]. Anschließend erfolgt die Ausbildung der Silikawände durch Kondensation der Silikatanionen des Precursors in den Zwischenräumen der Mizellenpackung. Der organische Rest wird dann durch Ausbrennen (Kalzinieren) entfernt, so dass nur noch die Silikamatrix zurückbleibt.

Bei der Herstellung von SBA-15 [2, 3] hingegen wird statt des Tensids ein Blockcopolymer verwendet. Dieses zeichnet sich dadurch aus, dass es ein Polymer ist, das aus verschiedenartigen Monomeren zusammengesetzt ist. Somit ist es auch hier möglich ein amphiphiles Molekül zu erzeugen, das dann zu Mizellen aggregieren kann.

2 Grundlagen

Die weitere Vorgehensweise unterscheidet sich dann nicht mehr wesentlich von der Herstellung von MCM-41. Jedoch wird dadurch, dass das Blockcopolymer deutlich länger als das Tensid ist, auch die Porenweite größer.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Materialien ist auch eine Folge der Synthese. Während MCM-41 praktisch nur Mesoporesität besitzt, d.h. die Gesamtporesität wird durch das Volumen der Mesoporen erzeugt, konnte für SBA-15 gezeigt werden, dass es einen nicht unerheblichen Anteil an Mikroporen in den Porenwänden besitzt. Dazu wurde beispielsweise ein mechanisch stabiles Kohlenstoffnegativ der Porenstruktur [57] erzeugt, was darauf hin deutet, dass die Mesoporen über die Mikroporesität in der Wand verbunden sein könnten. Auf die Untersuchung dieser Wandstruktur wird in dieser Arbeit in den Kapiteln 4.1 und 4.2 eingegangen.

Weitergehende Informationen über die Herstellung von SBA-15 und MCM-41 sind in der Dissertation von Dr. Susanne Jähnert [46] zu finden, die einen Großteil der verwendeten Proben hergestellt hat.

2.2.2 Charakterisierung und Verwendung von SBA & MCM

Die hier verwendeten mesoporösen Materialien werden in der Industrie auf Grund ihrer großen inneren Oberfläche als Katalysator [4, 58] genutzt oder auch wegen ihrer klar definierten Porengrößen als Filter [5] verwendet. Zusätzlich können sie auch als Templatmaterial dienen, z.B. bei der Herstellung von CMK-Materialien [7, 8]. Andererseits stellen sie eine ausgezeichnete Möglichkeit dar, Sorptionsmechanismen auf der Nanometerebene zu beobachten. Da die Ordnung der Materialien sehr hoch ist, können diese Vorgänge mit einer Reihe von Techniken verfolgt werden. Dazu zählen Raman-Streuung [14], Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) [15, 16, 59, 60, 61] und vor allem Streutechniken mit Neutronen [62, 63] und Röntgenstrahlung [12, 10, 13, 43, 64, 65]. In dieser Arbeit werden dazu Daten aus Kleinwinkelröntgenbeugungs- (SAXD) und Kleinwinkelneutronenstreuungsexperimenten (SANS) verwendet, die von den Experimentatoren zur Verfügung gestellt wurden. Ein Überblick über die von den Kooperationspartnern durchgeführten Experimente findet sich in Kapitel 3. Mit Hilfe von SAXS und SANS lassen sich dann die Gitterabstände direkt und über das Anfitzen von Modellfunktionen auch die Porengrößen bestimmen. Komplementär dazu können die Porengrößen auch aus der Sorptionsisotherme über die Kelvin-Gleichung bestimmt werden, da der Bereich der Kapillarkondensation stark ausgeprägt ist.

Eine verfeinerte Methodik hierzu ist die sogenannte KJS-Methode [66], die eine Modifikation der Kelvin-Gleichung einführt. Dabei wird die Porengröße aus der Kelvin-Gleichung dadurch korrigiert, dass die Dicke des adsorbierten Fluidfilm abgezogen wird (vgl. Grafik 2.1). Die Filmdicke in Abhängigkeit vom Druck wird dabei aus Stickstoffsorptionsmessungen über das Verhältnis der aktuell aufgenommenen

Fluidmenge zur maximal aufnehmbaren Menge bestimmt.

Mit dieser Methodik lässt sich aus dem Bereich der Kapillarkondensation der Isotherme ebenfalls die Porengrößenverteilung bestimmen. Dabei korreliert die Breite des Bereichs der Kapillarkondensation direkt mit der Größenverteilung der Poren. In Kapitel 4.2 wird dies exemplarisch für SBA-15 gezeigt.

Die Porengrößen können auch über den Vergleich mit simulierten Isothermen ermittelt werden. Zur Simulation des Phasenverhaltens kann dabei die Dichtefunktionaltheorie [67] verwendet werden, bei der ausgenutzt wird, dass sich das thermodynamische Potential (vgl. 2.5) durch ein Funktional der lokalen Dichte ausdrücken lässt. In diesem Funktional sind sämtliche Wechselwirkungen zwischen den Teilchen selbst und der Porenwand, sowie das chemische Potential enthalten. Durch numerische Minimierung dieses Terms kann dann die Dichte bestimmt werden, bei der das System bei einem gegebenen chemischen Potential im Gleichgewicht ist. Da das chemische Potential mit dem Druck im Sorptionsexperiment verknüpft ist [68], erhält man dadurch eine Sorptionsisotherme. Durch Variation des Porenradius in der Simulation kann dann erreicht werden, dass die simulierte Isotherme mit der gemessenen möglichst gut übereinstimmt, und somit der unbekannte Porenradius im Experiment bestimmt werden.

Mit Sorptionsmethoden können weitere Parameter des Materials bestimmt werden. Durch eine Sorption mit Stickstoff wird dabei üblicherweise das Porenvolumen, und damit auch die Porosität, bestimmt. Die Dichte des Materials kann dann durch eine Heliumverdrängungsmessung errechnet werden.

Eine weitere experimentelle Methode zur Strukturaufklärung ist die Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM), die auf Grund ihres hohen Auflösungsvermögens direkt Abbilder der einzelnen Kristalliten mit dem hexagonalen Gitter der Mesoporen liefern kann (z.B. in [69] und [9]).

2.3 Tenside

In Kapitel 3.2 dieser Arbeit werden Streudaten eines Experiments mit Tensiden in SBA-15 vorgestellt. Daher soll hier kurz erläutert werden, wodurch sich Tenside auszeichnen und wie Tensidaggregate aussehen können.

Tenside sind amphiphile Moleküle, d.h. sie bestehen aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Schwanz (siehe Abbildung 2.3). Dadurch sind diese Moleküle in der Lage, bei Überschreiten einer kritischen Konzentration („*CMC*“ = *critical micellar concentration*) in wässriger Lösung Selbstassemblierung zu zeigen. Dabei aggregieren sie zu größeren Strukturen, sogenannten Mizellen, die sich da-

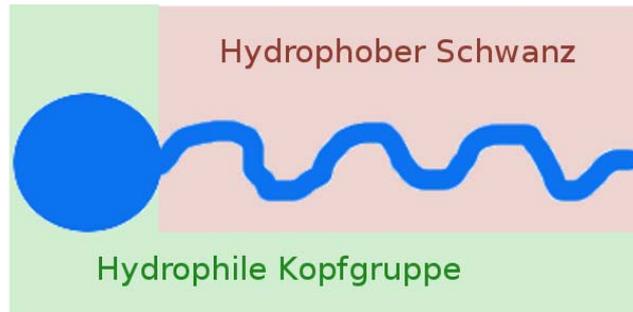


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau des Tensids

durch auszeichnen, dass ihre hydrophilen Kopfgruppen der Lösung zugewandt sind und sich die hydrophoben Schwanzenden in der Mitte der Mizelle treffen (s. bspw. in [30]).

Die Form der Mizellen ist hierbei vom Tensid und den Umweltbedingungen abhängig, bspw. bilden einige Tenside zylindrische Mizellen, die als Templat für die Synthese des mesoporösen Materials MCM-41 eingesetzt werden [1] (s. Abschnitt 2.2.1).

In Gegenwart eines Substrats kann es auch zur Bildung eines einzel- oder doppel-lagigen Films [30, 70] kommen, der das Substrat bedeckt. Welche Aggregate gebildet werden hängt hier von der Wechselwirkung zwischen dem Tensid und der Substratoberfläche ab. Eine Analyse der Aggregatstrukturen zweier Tenside in SBA-15 an Hand von Neutronenstreudaten ist in Kapitel 4.4 zu finden.

2.4 Streuung

Diese Arbeit beschäftigt sich zu einem Großteil mit der Modellierung von Daten aus Streuexperimenten mit Röntgen- bzw. Neutronenstrahlung. Dazu sollen zunächst einige Grundbegriffe an Hand der Streuung an einer periodischen Anordnung von Streuzentren eingeführt werden. Eine solche Anordnung wird dabei als Gitter bezeichnet, wobei die streuenden Objekte (z.B. Atome in einem Kristall) in einem spezifischen Abstand d (Gitterkonstante) zu finden sind. Trifft ein gebündelter, möglichst paralleler Strahl von Photonen oder Neutronen auf bspw. einen Kristall durchquert der überwiegende Teil dieses Strahl die Probe ungehindert, während ein kleinerer Teil mit den Atomen wechselwirkt. Die Art der Wechselwirkung hängt dabei vom Typ der verwendeten Strahlung ab, d.h. Photonen wechselwirken mit den Elektronen, Neutronen mit den Atomkernen. In beiden Fällen ändert sich die Richtung des gestreuten Strahls gegenüber dem einfallenden Strahl (siehe Grafik 2.4). Für ein kristallines System wird dieser Zusammenhang durch die Bragg-Gleichung beschrieben

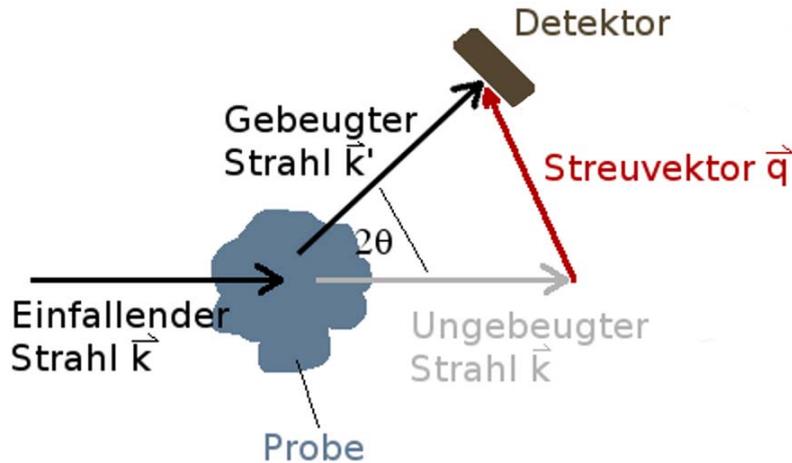


Abbildung 2.4: Zusammenhang zwischen gebeugten und einfallendem Strahl bei der Röntgen- bzw. Neutronenstreuung

[71]:

$$\lambda = 2d \sin(\theta). \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung und 2θ den Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl. Im Experiment registriert man dementsprechend einen starken Anstieg der Intensität (Peak) wenn man den Detektor um den Winkel 2θ vom ungebeugten Strahl weg bewegt.

Statt des Winkels kann auch der Streuvektor \vec{q} angegeben werden. Der Streuvektor wird dabei vektoriell aus der Differenz der Wellenvektoren \vec{k} bzw. \vec{k}' berechnet (siehe Grafik 2.4):

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}. \quad (2.4)$$

Im Fall von elastischer Streuung, d.h. es gibt keinen Energieübertrag zwischen dem Strahl und dem streuenden Objekt, gilt hierbei $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$, bei inelastischer Streuung hingegen $|\vec{k}| \neq |\vec{k}'|$. In dieser Arbeit wird jedoch nur der Fall der elastischen Streuung betrachtet.

Der Wellenvektor ist dabei über die Beziehung $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ mit der Wellenlänge verknüpft. Wird der Winkel θ sehr klein, spricht man von Kleinwinkelstreuung. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Röntgenstrahlung ($\lambda \approx 0.1\text{nm}$) bedeutet das aber gleichzeitig, dass die Abstände zwischen den streuenden Objekten relativ groß sein müssen (mehrere Nanometer), was in dieser Arbeit durch den Gitterabstand der Mesoporen gegeben ist. Man erhält mit der Kleinwinkelstreuung also keine Information über die Positionen einzelner Atome, sondern über übergeordnete Strukturen. Die

2 Grundlagen

gestreute Intensität wird in der Kleinwinkelstreuung üblicherweise in Abhängigkeit vom Betrag des Streuvektors $|\vec{q}| = q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ angegeben. Dies entspricht im Experiment dann dem Abstand zum Mittelpunkt des Detektors (ungebeugter Strahl).

Normalerweise würde die Orientierung der Probe relativ zum einfallenden Strahl direkt die Positionen der Peaks auf dem Detektor beeinflussen. In den hier beschriebenen Experimenten lagen die Proben jedoch nur als Pulver vor, so dass es keine ausgezeichnete Richtung gibt. Dies führt dazu, dass die Peaks auf dem Detektor zwar immer beim selben q -Wert zu finden sind, jedoch über ein Kreisbogen verteilt (Debye-Scherrer-Ringe).

2.4.1 Form- und Strukturfaktor

Besitzt das Objekt, an dem gestreut wird, eine langreichweitige Ordnung von Streuzentren, wie z.B. in einem Kristall oder auch bei den hier verwendeten mesoporösen Materialien, lässt sich die Anordnung durch ein Gitter beschreiben und es gilt die Bragg-Gleichung (Gl. 2.3). Der Gitterparameter ist dabei der Abstand zwischen den Streuzentren. Es existieren mehrere Grundtypen von Gittern (bspw. tetragonal, kubisch, trigonal, etc.), die hier verwendeten Materialien besitzen jedoch alle eine zweidimensionale hexagonale Struktur, d.h. ein Streuzentrum ist in der Ebene von sechs anderen im gleichen Abstand umgeben (siehe Grafik 2.5).

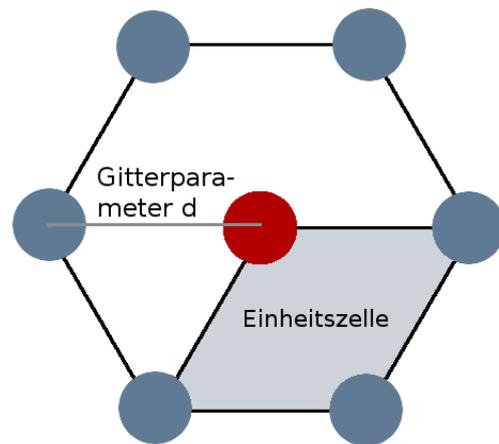


Abbildung 2.5: Zweidimensionales hexagonales Gitter

Zur vollständigen Beschreibung des streuenden Objekts wird noch die sogenannte Basis benötigt. Sie bezeichnet das sich wiederholende Element, welches jeweils die Gitterplätze belegt. In diesem Fall sind dies die Mesoporen auf dem zweidimensionalen Gitter. Das kleinste Volumen (bzw. in 2D die kleinste Fläche), die mit dem Gitter belegt werden kann, heißt Elementarzelle. Sie enthält definitionsgemäß genau einen Gitterpunkt und muss so gestaltet sein, dass durch Aneinanderreihung dieser Elementarzellen das gesamte Volumen abgedeckt wird. Im Falle des 2D-hexagonalen Porengitters ist die Elementarzelle kein Hexagon (enthält drei Gitterpunkte), sondern ein Parallelogramm mit der Kantenlänge d und der Fläche $A_{Elem} = \sqrt{3}/2 \cdot d^2$.

Die gestreute Intensität einer Ansammlung von N streuenden Objekten lässt sich

im Rahmen der Born'schen Näherung mit dieser Formel beschreiben:

$$I(\vec{q}) = I_0 \left| \sum_{n=1}^N a_n \exp(i\vec{q}\vec{r}_n) \right|^2. \quad (2.5)$$

Dabei bezeichnet I_0 die Eingangintensität. Diese wird allerdings für die nachfolgenden Formeln auf 1 gesetzt und nicht mehr explizit ausgeschrieben. Weiterhin steht a_n für die Streulängendichte der streuenden Objekte und \vec{r}_n für deren Raumvektor. Im Falle eines Punktgitters ist a_n für alle N Objekte gleich und kann durch die Streuamplitude der Basis $F(\vec{q})$ ersetzt werden:

$$I(\vec{q}) = I_0 \left| \sum_{n=1}^N F(\vec{q}) \exp(i\vec{q}\vec{r}_n) \right|^2. \quad (2.6)$$

An dieser Stelle bietet es sich an, das reziproke Gitter einzuführen. Dieses wird formal gesehen durch diejenigen Vektoren im Fourierraum \vec{g} gebildet, für die folgende Gleichung gilt:

$$\exp(i\vec{g}\vec{r}) = 1. \quad (2.7)$$

Das bedeutet, dass das reziproke Gitter einfach die Fourier-Transformierte des Realraumgitters ist. Weiterhin lässt sich folgern, dass somit zu jedem Raumgitter auch ein reziprokes Gitter existiert. Mit Hilfe des Vektors \vec{g} lässt sich dann die Bragg-Gleichung (Gl. 2.3) auch in einer allgemeinen Form schreiben (vgl. Gl. 2.4):

$$\vec{g} = \vec{k}' - \vec{k}. \quad (2.8)$$

Betrachtet man nun wieder die streuenden Objekte in der Basis, stellt man fest, dass diese i.A. nicht punktförmig sind, sondern aus einer spezifischen räumlichen Verteilung der Streulängendichte $\rho(\vec{r})$ bestehen. In diesem Fall wird aus der Summe in obiger Gleichung ein Integral:

$$I(\vec{q}) = \left| \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} \right|^2. \quad (2.9)$$

Gleichung 2.9 beschreibt im Grunde eine kontinuierliche Fourier-Transformation der Streulängendichteverteilung $\rho(\vec{r})$. Tatsächlich misst man in SANS bzw. SAXS-Experimenten nichts anderes als die Fourier-Transformierte der Streulängendichteverteilung, allerdings quadriert, so dass eine direkte Rücktransformation nicht möglich ist. Dies liegt daran, dass die Intensität durch das Quadrat der Amplituden (Exponentialfunktion in obiger Gleichung) gegeben ist. Da es nicht möglich ist, bei der Streuung die Amplitude zu messen, ist es damit auch nicht möglich direkt aus den Streudaten die reale Verteilung der streuenden Objekte zu berechnen. Durch diesen Informationsverlust entsteht das Problem der Mehrdeutigkeit von Streudaten (Phasenproblem), d.h. verschiedene Konfigurationen von streuenden Objekten können das gleiche Streuprofil erzeugen.

2 Grundlagen

Um dennoch Strukturinformationen über das streuende System zu erhalten, werden z.B. Modelle für den Dichteverlauf im Realraum $\rho(\vec{r})$ aufgestellt, die dann durch Fourier-Transformation in den reziproken Raum (q-Raum) überführt [72] werden und so mit experimentellen Daten verglichen werden können. Ein solches Modell kann eine Funktion sein, die dann wie in obiger Gleichung mit der kontinuierlichen Fourier-Transformation umgerechnet wird (s. Kap. 4.1), aber auch eine Matrix für die die diskrete Fourier-Transformation benutzt wird (s. Kap. 4.2).

Gleichung 2.9 wird z.B. in der Kleinwinkelstreuung genutzt, um die Streuung isolierter Partikel zu beschreiben. Für einige einfache geometrische Formen der streuenden Partikel ist es möglich das Integral analytisch zu lösen, für sphärische Partikel erhält man bspw. [73]:

$$I(q) = (\Delta\rho)^2 V^2 \left(\frac{3 \sin(qR) - 3qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2, \quad (2.10)$$

wobei R den Radius des Partikels, V sein Volumen und $\Delta\rho$ den Streulängendichteunterschied angibt. Die rechte Seite der obigen Gleichung bezeichnet dann das Quadrat des sogenannten Formfaktors $|F(q)|^2$.

Für diese Arbeit ist auch der Formfaktor für Kreisscheiben besonders wichtig, da er in den Kapiteln 4.1 und 4.4 benötigt wird. Dieser lässt sich über folgende Integration in Polarkoordinaten bestimmen:

$$F(q) = \int_0^{2\pi} \int_0^R \exp(-iqr \cos(\phi)) \rho(r) r dr d\phi, \quad (2.11)$$

wobei R den Radius der Scheibe und A ihre Fläche beschreibt. Das Ergebnis dieser Integration ist eine Besselfunktion erster Ordnung:

$$F(q) = (\Delta\rho) A \frac{2J_1(qR)}{qR}. \quad (2.12)$$

Sind die Partikel hingegen auf einem Gitter arrangiert, wie es bei den hier verwendeten mesoporösen Materialien der Fall ist, wird üblicherweise dieser Ansatz zur Beschreibung der gestreuten Intensität gewählt:

$$I(\vec{q}) = S(\vec{q}) \cdot |F(\vec{q})|^2. \quad (2.13)$$

Die allgemeine Herleitung dieses Ansatzes ist bspw. in Referenz [74] zu finden.

Der Strukturfaktor $S(\vec{q})$ beschreibt dann die Korrelation zwischen den streuenden Partikeln. Für nicht-korrelierte Partikel ist er 1 und im entgegen gesetzten Fall eines idealen Kristalls (perfekte Ordnung, praktisch unendlich groß) besteht der Strukturfaktor nur aus δ -Funktionen, die nur an den reziproken Gitterplätzen einen Beitrag liefern. Für einen realen Kristall verbreitern sich die δ -Funktionen auf Grund der

Störung der Fernordnung bzw. durch die endliche Größe. Dabei kann die Kristallitgröße des Kristalls l an Hand der Breite Δq der Peaks (volle Breite bei halber Maximumsintensität) bestimmt werden. Dazu wird die sogenannte Scherrer-Formel genutzt [71]:

$$\Delta q = \frac{2\pi K}{l}. \quad (2.14)$$

Die Konstante K ist mit der Geometrie des Gitter verknüpft, wird aber üblicherweise zu 0.9 gesetzt. Experimentell muss zunächst die gemessene Peakbreite um das Auflösungsvermögen der Apparatur korrigiert werden bevor diese Rechnung durchgeführt kann. Aber selbst dann können zusätzliche Faktoren, die eine Unordnung im Gitter erzeugen, die Breite der Peaks erhöhen, wodurch eine Modifikation der Scherrer-Formel (nachzulesen z.B. in [75]) notwendig wird.

Die Peaks des Strukturfaktors werden zur Unterscheidung üblicherweise indiziert. Dazu nutzt man die sogenannten Miller-Indizes hkl . Im Falle eines zweidimensionalen Gitters wie bei den mesoporösen Materialien MCM-41 und SBA-15 reduzieren sich die Miller-Indizes auf h und k . Speziell für das 2D-hexagonale Gitter lässt sich dabei folgende Beziehung zwischen dem Gitterparameter d und der q -Position der Bragg-Peaks q_{hk} nutzen:

$$q_{hk} = \frac{4\pi}{d\sqrt{3}} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + hk}. \quad (2.15)$$

Die Reihenfolge der Bragg-Peaks ist damit (10), (11), (20), (21), (30), (22), ... Auf Grund der Symmetrie des Gitters sind dabei bspw. die Peaks (10) und (01) am selben q -Wert zu finden. Die Höhen der Bragg-Peaks werden hierbei entsprechend Gleichung 2.13 durch den Formfaktor moduliert. Dies wird später in den Kapiteln 4.1 und 4.4 ausgenutzt.

Im Fall eines perfekten Kristalls, existieren nur die Bragg-Peaks, da der Strukturfaktor außerhalb der Peaks 0 ist. Die Summe der Streuung in den Bragg-Peaks wird als Bragg-Streuung bezeichnet. In einem Streuexperiment findet man jedoch, dass eine Probe auch Streuung außerhalb der Bragg-Peaks erzeugt. Diese Streuung wird dann als diffuse Streuung bezeichnet. In Kapitel 3.1 ist in Grafik 3.2 die Aufteilung der Streuung in den Bragg-Anteil und die diffuse Streuung an einer typischen experimentellen Streukurve zu sehen.

Der Grund für die Existenz der diffusen Streuung liegt in der Störung der Periodizität des Gitters, wie sie in jedem Material zu finden ist. Die Stärke der Unordnung in einer Probe bestimmt dann auch wie sich die Streuung in Bragg-Peaks und diffuse Streuung aufteilt. In einem komplett ungeordneten System sind keine Bragg-Peaks zu finden und die diffuse Streuung erstreckt sich quasi über den ganzen q -Bereich. Die Kleinwinkelstreuung der mesoporösen Materialien in dieser Arbeit liegt zwischen den beiden zuvor beschriebenen Extremen, d.h Bragg-Peaks sind deutlich

sichtbar, allerdings liegen sie auf einem klar erkennbaren diffusen Untergrund. Dieser Untergrund kann bspw. dadurch erzeugt werden, dass eine Abstandsverteilung der Poren vorliegt oder die Poren nicht immer exakt auf den Gitterplätzen zentriert liegen. Zusätzliche diffuse Streuung kann hier zudem durch ungeordnete kleinere Poren (Mikroporen) erzeugt werden. Dies wird in Kapitel 4.2 beleuchtet.

Der Verlauf der diffusen Streuung ist durch die Korrelation der streuenden Objekte im Realraum bestimmt. Existiert bspw. in einem System aus zwei Phasen eine Nahordnung, jedoch keine Fernordnung, so weist die diffuse Streuung ein Maximum auf. Das Korrelationsmaximum im Realraum korrespondiert also mit einem Maximum der diffusen Streuung im Fourierraum. Ein Beispiel dafür wird in Kapitel 4.4 diskutiert.

2.4.2 Integrierte Intensität

Die gestreute Intensität verteilt sich im Experiment auf Kugelschalen im reziproken Raum. Daher wird die gesamte gestreute Intensität durch Integration über q^2 ermittelt [72]:

$$Q = \int I(q)q^2 dq. \quad (2.16)$$

Bei der so berechneten integrierten Intensität ist zu beachten, dass vor der Integration üblicherweise ein konstanter Untergrund abgezogen wird (vgl. Kapitel 4.2). Dieser Untergrund stammt zum einen vom Detektor selbst (Detektorrauschen) und zum anderen von inkohärenter Streuung der Probe, die für die spätere Auswertung nicht von Nutzen ist.

Der Abzug dieses konstanten Untergrunds ist wichtig, da sonst durch die Integration über q^2 die integrierte Intensität bei großen q wieder ansteigen würden. Dies ist jedoch physikalisch nicht sinnvoll (siehe auch Abschnitt 2.4.5).

Die integrierte Intensität hat zudem die nützliche Eigenschaft, dass sie eine Invariante der Streuung ist [73]. Bei einem System, das aus mehreren Phasen (Bereiche mit der gleichen Streulängendichte) besteht, hängt die integrierte Intensität nur von den jeweiligen Volumenanteilen und den Streulängendichteunterschieden ab. Wie die Geometrie der einzelnen Phasen aussieht hat dementsprechend keinen Einfluss auf den Wert der integrierten Intensität, allerdings darauf wie die Streuung über den q -Raum verteilt ist.

Das aus der Optik bekannte Babinet'sche Prinzip gilt hier ebenfalls [73]. Bei einem Zweiphasensystem bedeutet das, dass sich die Streuung beim Vertauschen der Phasen nicht ändert, da es nur auf das Quadrat des Streulängendichteunterschieds (Kontrast) ankommt. Grafik 2.6 illustriert diesen Zusammenhang.

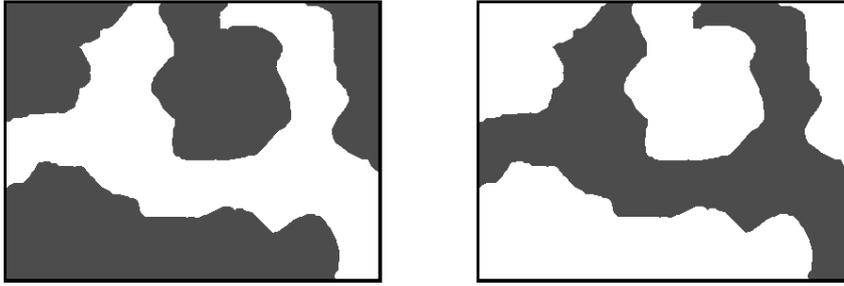


Abbildung 2.6: Babinet'sches Prinzip: Die Streuung der beiden Dichteverteilungen ist äquivalent.

2.4.3 Röntgen- vs. Neutronenstreuung

Die gestreute Intensität hängt direkt vom Quadrat des Streulängendichteunterschieds (Kontrast) ab:

$$I(q) \propto (\Delta\rho)^2 \quad (2.17)$$

Da Neutronen und Photonen unterschiedlich mit den Atomen der Probe wechselwirken, sind die Streulängendichten sehr unterschiedlich definiert. Photonen werden von den Elektronen in der Atomhülle gestreut. Da diese Elektronen ununterscheidbare Teilchen sind, hat jedes die gleiche Streulänge. Die Streulängendichte berechnet sich dementsprechend über die Anzahl der Elektronen pro Atom und die Anzahl der Atome in einem Volumen (Dichte).

Bei Neutronen ist die Berechnung der Streulängendichte weniger einfach, da die Wechselwirkung der Neutronen mit dem Atomkern auf der starken Wechselwirkung beruht. Beispielsweise ist die Neutronenstreulängendichte von Wasserstoff negativ, die von Deuterium jedoch positiv, obwohl Deuterium nur ein Wasserstoffisotop mit einem zusätzlichen Neutron ist. Dies bringt aber auch die Möglichkeit mit sich, durch Mischen von normalem Wasser (H_2O) und schwerem Wasser (D_2O) innerhalb breiter Grenzen jeden Streulängendichteunterschied herzustellen. Insbesondere kann damit die gleiche Streulängendichte wie die des mesoporösen Materials (siehe Kapitel 4.4) hergestellt werden, so dass der Kontrast Null ist. Dies wird dann als Kontrast-Matching bezeichnet. Auch das Mischen eines für Neutronen „unsichtbaren“ Wassers mit der Streulängendichte Null ist möglich [76].

Bei Röntgenbeugung ist es deutlich schwieriger ein Kontrast-matchendes Fluid zu finden. Allerdings bietet die Röntgenbeugung den Vorteil einer extrem hohen Auflösung, was sich insbesondere bei Experimenten am Synchrotron bemerkbar macht. Hier erhält man eine hohe Photonendichte vom Ringstrahl, so dass durch Fokussie-

2 Grundlagen

ren und Filtern ein sehr eng begrenzter Strahl (μm -Breite) erzeugt werden kann, der dennoch genug Intensität für die Messung zur Verfügung stellt. Der Neutronenstrahl hingegen ist deutlich divergenter und besitzt eine breitere Wellenlängenverteilung, was sich dann vor allem in der Breite der Bragg-Peaks bemerkbar macht. Während bei Röntgenbeugung an einer SBA-15 Probe in den hier beschriebenen Experimenten bis zu 10 Peaks [13] zu erkennen sind, sind es bei Neutronenstreuung maximal 5 [30].

2.4.4 Zwei- und Dreiphasensysteme

Die in Abschnitt 2.4.2 eingeführte Invariante (integrierte Intensität) ist bei einem Zweiphasensystem folgendermaßen definiert [73]:

$$Q = \int_0^\infty I(q)q^2 dq = V\overline{\eta^2}2\pi^2. \quad (2.18)$$

Dabei bezeichnet $\overline{\eta^2}$ die mittlere quadratische Abweichung der Dichte (Streulängendichtefluktuationen) der einzelnen Phasen ρ_i von der mittleren Dichte $\bar{\rho}$. Sie ergibt sich zu:

$$\overline{\eta^2} = \langle (\rho - \bar{\rho})^2 \rangle = (\rho_1 - \rho_2)^2 \cdot \phi_1 \phi_2, \quad (2.19)$$

mit den relativen Volumenanteilen $\phi_1 = V_1/(V_1 + V_2)$ und $\phi_2 = V_2/(V_1 + V_2)$. Die Herleitung der obigen Gleichung erfolgt über die Betrachtung der Streulängendichtefluktuationen:

$$\overline{\eta^2} = \phi_1 \cdot (\rho_1 - \bar{\rho})^2 + \phi_2 \cdot (\rho_2 - \bar{\rho})^2 \quad (2.20)$$

$$= \phi_1 \cdot (\rho_1(\phi_1 + \phi_2) - (\phi_1\rho_1 + \phi_2\rho_2))^2 + \phi_2 \cdot (\rho_2(\phi_1 + \phi_2) - (\phi_1\rho_1 + \phi_2\rho_2))^2 \quad (2.21)$$

$$= \phi_1\phi_2^2(\rho_1 - \rho_2)^2 + \phi_1^2\phi_2(\rho_1 - \rho_2)^2 = \phi_1\phi_2(\rho_1 - \rho_2)^2(\phi_1 + \phi_2) = \phi_1\phi_2(\rho_1 - \rho_2)^2, \quad (2.22)$$

mit der mittleren Dichte $\bar{\rho} = \phi_1\rho_1 + \phi_2\rho_2$. Dabei ist zu beachten, dass in der zweiten Zeile in der obigen Gleichung mit dem Term $\phi_1 + \phi_2$ erweitert wurde. Dies ist ohne weiteres möglich, da:

$$\phi_1 + \phi_2 = \frac{V_1 + V_2}{V} = \frac{V}{V} = 1. \quad (2.23)$$

Für ein Mehrphasensystem ist die Herleitung analog, für N Phasen hat $\overline{\eta^2}$ dementsprechend diese Form:

$$\overline{\eta^2} = \sum_{i=0}^N \phi_i \cdot (\rho_i - \bar{\rho})^2, \quad (2.24)$$

wobei die mittlere Dichte durch $\bar{\rho} = \sum_{i=0}^N \phi_i \rho_i$ gegeben ist. In Kapitel 4.3 wird die Formel für ein Dreiphasensystem benötigt, wobei eine Phase die Elektronendichte $\rho_3 = 0$ hat. Für diesen speziellen Fall berechnet sich $\overline{\eta^2}$ zu:

$$\overline{\eta^2} = \phi_1 \cdot (\rho_1 - \bar{\rho})^2 + \phi_2 \cdot (\rho_2 - \bar{\rho})^2 + \phi_3 \cdot (-\bar{\rho})^2 \quad (2.25)$$

$$= -2\rho_1\rho_2 \cdot \phi_1\phi_2 + \rho_2^2 \cdot \phi_2(1 - \phi_2) + \rho_1^2 \cdot \phi_1(1 - \phi_1). \quad (2.26)$$

Dies ist auch in der Referenz [77] nachzulesen.

2.4.5 Porod-Näherung

Nach Porod fällt die Streuung bei großen q mit q^{-4} ab. Die Herleitung dazu ist in Referenz [73] zu finden. In diesem q -Bereich wird die gestreute Intensität nur noch von den internen Oberflächen S der Probe erzeugt. Sind diese wohl definiert ist oben genannte Abhängigkeit zu finden:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} q^4 \cdot I(q) = (\Delta\rho)^2 S 2\pi \quad (2.27)$$

Für fraktale Geometrien kann der Exponent jedoch von -4 abweichen. In der obigen Gleichung findet sich noch der Faktor $(\Delta\rho)^2$, der durch die integrierte Intensität (s. Gl. 2.22) beschrieben werden kann. Teilt man daher die obige Gleichung durch die integrierte Intensität Q erhält man:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} \frac{q^4 \cdot I(q)}{Q} = \frac{S}{V} \cdot \frac{1}{\pi\phi_1\phi_2}. \quad (2.28)$$

Der so erhaltene Bruch S/V beschreibt das Verhältnis von interner Oberfläche zum Volumen der Probe. Dabei werden nur relative Intensitäten benötigt, was die Berechnung stark vereinfacht, da es experimentell meist schwierig ist, die Intensität in absoluten Einheiten anzugeben. Mit dieser Näherung kann daher die interne Oberfläche aus den Streudaten berechnet werden, falls das Volumen (und ggf. die Porosität) der Probe bekannt sind. Dies kann auch auf die mesoporösen Materialien angewendet werden, da das Volumen der Silikamatrix bzw. das Leervolumen einer Probe mit einer Stickstoffsorptionsmessung bestimmt werden kann.

2.5 Molekulardynamik

Eine der wichtigsten Simulationmethoden zur Beschreibung von Vielteilchensystemen in der modernen Computerphysik ist die Molekulardynamik (MD). Mit Hilfe der MD können die Bewegungen von Teilchen in einem kleinen Volumenelement beschrieben werden. Grundlage der Simulation ist dabei das Lösen der Newton'schen

2 Grundlagen

Bewegungsgleichungen für jedes Teilchen [78]. Dazu wird ein Algorithmus zur Integration der Bewegungsgleichung benötigt (siehe nächster Abschnitt).

Dadurch, dass in der Molekulardynamik explizit die Zeit enthalten ist, können beispielsweise auch die Einstellung eines Gleichgewichts (z.B. Diffusionsprozesse) und die Dynamik eines Systems allgemein einfach bestimmt werden. Aber auch nach der Einstellung des Gleichgewichts (Equilibrierung) können mit Hilfe der MD statistische und thermodynamische Variablen eines Systems berechnet werden. Diesen Bereich teilt sich die MD jedoch mit anderen Methoden wie z.B. der Monte-Carlo-Simulation (MC). Dazu erzeugt die MC-Simulation ausgehend von einem Anfangszustand neue Zustände, indem sie den aktuellen Zustand an einer zufälligen Stelle ändert (z.B. Verschiebung eines Teilchens). An Hand eines Kriterium, wie z.B. der Gesamtenergie des Systems, wird der neue Zustand bewertet und dann gegebenenfalls als neuer Ausgangszustand akzeptiert (Metropolis-Algorithmus [79]).

Dies hat zur Folge, dass die Bewegung von Teilchen in diskreten Schritten abläuft und die Trajektorie nicht stetig sein muss. Bei der MD hingegen werden die Trajektorien i. A. stetig sein. Der Vorteil der MC-Simulation ist aber, dass die Berechnung der thermodynamischen Variablen je nach dem verwendeten Ensemble deutlich weniger Rechenaufwand benötigen kann. In dieser Arbeit wird nur auf die Anwendung der Molekulardynamik zur Beschreibung der Verformung der mesoporösen Materialien bei der Sorption eingegangen, ein Beispiel für die Anwendung von MC-Simulationen zum selben Thema ist in [31] zu finden.

2.5.1 Integrationsalgorithmus

Die Bewegung eines Teilchens kann durch eine Entwicklung der aktuellen Position des Teilchens $r(t)$ in eine Taylorreihe beschrieben werden [80]:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + a(t)\frac{(\delta t)^2}{2} + b(t)\frac{(\delta t)^3}{6} + \dots, \quad (2.29)$$

wobei $v(t)$ und $a(t)$ die aktuelle Geschwindigkeit bzw. Beschleunigung bezeichnen. $b(t)$ steht für die Änderung der Beschleunigung, den sogenannten Ruck.

Betrachtet man die Position des Teilchens zum vorhergehenden Zeitschritt ($\delta t \rightarrow -\delta t$) erhält man folgende Taylorreihe:

$$r(t - \delta t) = r(t) - v(t)\delta t + a(t)\frac{(\delta t)^2}{2} - b(t)\frac{(\delta t)^3}{6} + \dots \quad (2.30)$$

Durch Addition der beiden Gleichungen lässt sich eine einfache Bewegungsgleichung erstellen:

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + a(t)(\delta t)^2. \quad (2.31)$$

Dieser Integrationsalgorithmus wird als *Verlet-Algorithmus* [81] bezeichnet. Dabei werden die Positionen der Teilchen im nächsten Zeitschritt aus den aktuellen Positionen, den Positionen im vergangenen Zeitschritt und der aktuellen Beschleunigung berechnet. Der Nachteil dieses Algorithmus ist jedoch, dass er keine direkte Berechnung der Geschwindigkeiten enthält. Die Kenntnis der Geschwindigkeit ist jedoch oft zur Ermittlung der Temperatur des Systems wichtig. Zudem existiert ein Problem beim Zeitschritt $t = 0$, da dann $r(t - \delta t)$ nicht bekannt ist.

Daher wird hier ein verwandter Algorithmus, der sogenannte *Velocity-Verlet-Algorithmus* (Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus) benutzt, der explizit die Geschwindigkeiten enthält. Dieser wird durch die folgenden beiden Gleichungen beschrieben:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + a(t)\frac{(\delta t)^2}{2} \quad (2.32)$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + \frac{a(t) + a(t + \delta t)}{2}\delta t. \quad (2.33)$$

Das bedeutet, dass zunächst die Positionen der Teilchen für den nächsten Zeitschritt aus den aktuellen Positionen, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen ermittelt werden. Anschließend wird die Geschwindigkeit der Teilchen zum nächsten Zeitschritt durch die aktuelle Beschleunigung und die Beschleunigung zum nächsten Zeitschritt bestimmt. Letztere kann zwischen der Ausführung der ersten und der zweiten Gleichung ermittelt werden, da die neuen Positionen dann bekannt sind. Gleichzeitig setzt dies aber auch voraus, dass die Kräfte, die die Beschleunigung bewirken, nur von den Positionen der Teilchen und nicht von ihren Geschwindigkeiten abhängen (konservative Kräfte). Dieser Algorithmus wurde in dieser Arbeit in Kapitel 5.1 implementiert. Details über den Programmablauf sind dort zu finden.

Es existieren auch noch weitere Integrationsalgorithmen, von denen der *Leap-Frog-Algorithmus* [82] ebenfalls häufig genutzt wird. Hier werden die Geschwindigkeiten jeweils zum halben Zeitschritt ausgewertet, so dass sich die Auswertungen von Ort und Geschwindigkeiten immer abwechseln (Leap-Frog-Schema). Der Fehler den dieser Algorithmus macht ist von der gleichen Ordnung wie beim Velocity-Verlet-Algorithmus [80], bietet aber den Vorteil dass es mehr Stützstellen bei der Integration gibt. Nachteilig hingegen ist, dass die Geschwindigkeit nicht gleichzeitig zu den Positionen ausgewertet wird. Die Berechnung der Geschwindigkeit und damit auch der Temperatur zu diesem Zeitpunkt kann dann nur durch Extrapolation erfolgen.

2.5.2 Lennard-Jones-Potential

Für die Teilchen in der Molekulardynamik-Simulation in Kapitel 5.1 wird das (12,6)-Lennard-Jones-Potential verwendet. Dieses Potential beschreibt zum einen die Abstoßung der Teilchen, wenn sie einander zu nahe kommen (Soft-Sphere-Potenti-

2 Grundlagen

al=Weiche Kugeln), aber auch die kurzreichweitige Anziehung durch z.B. die Van-der-Waals-Wechselwirkung [83]. Die Formel für diese Wechselwirkung sieht dann wie folgt aus:

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.34)$$

Mit diesem Potential kann das Verhalten vieler unpolarer Fluide bereits sehr gut beschrieben werden, für polare Fluide muss hingegen noch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung miteinbezogen werden (Stockmayer-Fluid). In dieser Arbeit wird jedoch auf die Darstellung polarer Fluide verzichtet, da dies noch zusätzliche Anpassungen notwendig macht und die Komplexität der Simulation deutlich erhöht. Die Einführung des Lennard-Jones-Potentials soll daher hier ausreichen. Die Form dieses Potentials ist außerdem speziell für die numerische Berechnung interessant, da sich der erste Summand in der Klammer durch Quadrierung des zweiten ergibt, so dass an dieser Stelle eine deutliche Einsparung an Rechenaufwand möglich ist. In Abbildung 2.7 ist das Lennard-Jones-Potential dargestellt.

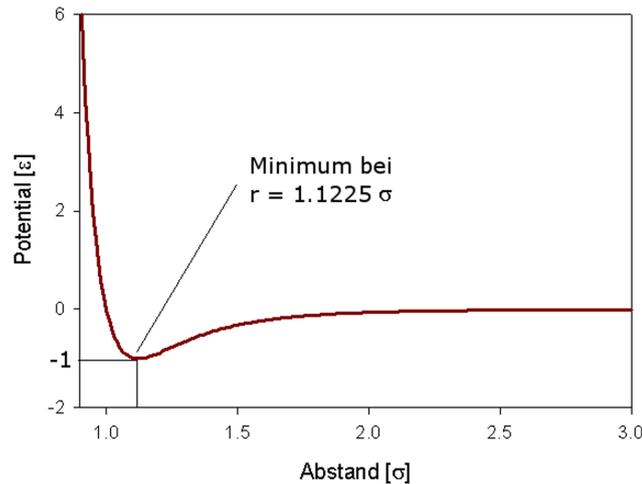


Abbildung 2.7: Verlauf des Lennard-Jones-Potentials über den Abstand zum Partikel

Wie man sieht hat das Potential einen Bereich in dem es negative Werte annimmt, d.h. attraktiv wirkt. Für große Werte von r ist diese Anziehung allerdings sehr klein. Daher wird das Potential außerhalb eines Cut-Off-Radius von $r = 2.5\sigma$ als nicht existent angesehen und auf Null gesetzt. Dies ist in der Praxis üblich um Rechenzeit einzusparen und in der Literatur (z.B. in [84]) dementsprechend häufig zu finden. Zusätzlich ist diese Maßnahme auch physikalisch notwendig, da bei der begrenzten Größe der Simulationsbox und periodischen Randbedingungen (s. nächster Abschnitt) sonst Teilchen mit ihrem eigenen periodischen Bild wechselwir-

ken können. Dementsprechend muss auch die Simulationsbox in allen Dimensionen mindestens die doppelte Länge des Cut-Off-Radius haben.

Die beiden Parameter des Potentials, σ und ϵ , sind stoffspezifisch und beschreiben zum einen den Durchmesser der Teilchen (σ) und die Bindungsstärke (ϵ). Die Bindungsstärke wird dabei durch die Potentialtiefe am Minimum ($r(U_{min}) = 2^{(1/6)} \cdot \sigma$) gegeben, während der Teilchendurchmesser durch den Abstand beschrieben wird, an dem die Funktion ihren Nulldurchgang hat.

2.5.3 Periodische Randbedingungen

Um ein möglichst großes Volumen simulieren zu können werden in der Molekulardynamik häufig periodische Randbedingungen benutzt. Diese Randbedingungen zeichnen sich dadurch aus, dass wenn ein Teilchen den Rand des simulierten Volumens (Simulationsbox) erreicht, es auf der gegenüberliegenden Seite wieder in die Box eintritt.

Es gilt zudem die „Minimum-image convention“, d.h. Wechselwirkungen werden nur zwischen den Teilchen in der Box bzw. mit ihrem nächst liegenden Spiegelbild berechnet (siehe Kapitel 5.1). Somit ist das dargestellte Volumen quasi-unendlich.

2.5.4 Kanonisches Ensemble und Thermostat

Mit Hilfe der MD lässt sich das mikrokanonische Ensemble einfach darstellen. Dieses zeichnet sich dadurch aus, dass weder Teilchen noch Energie mit der Umgebung ausgetauscht werden. Die Erhaltungsgrößen sind also die Teilchenzahl N , das Volumen V und die Energie des Systems E (NVE-Ensemble).

Es ist aber auch mit wenigen Änderungen möglich, ein kanonisches Ensemble zu simulieren. Dabei werden keine Teilchen mit der Umgebung ausgetauscht, wohl aber Energie. Das bedeutet, dass sich im simulierten Volumen die gleiche Temperatur einstellen wird, die auch in der Umgebung herrscht. Somit löst die Temperatur T die Energie als Erhaltungsgröße ab (NVT-Ensemble).

In der Simulation kann die Temperatur leicht über die kinetische Energie der Teilchen bestimmt werden. Nach dem Gleichverteilungssatz trägt jedes Teilchen mit $1/2k_B T$ pro Freiheitsgrad zur kinetischen Energie des Systems bei. Da die Teilchen in dieser Arbeit nur Translationsfreiheitsgrade besitzen, ergibt sich dabei die kinetische Energie des Systems zu $3/2Nk_B T$, wobei N die Anzahl der Teilchen bezeichnet.

Andererseits gilt für die kinetische Energie auch, dass sie sich aus der Masse und der Geschwindigkeit der Teilchen ergibt. Da beide Ansätze gleichwertig sind lässt sich somit die Temperatur des Systems aus der über das Ensemble gemittelten Ge-

2 Grundlagen

schwindigkeit der Teilchen berechnen.

$$\frac{3}{2}Nk_B T = N \frac{m}{2} \langle v \rangle^2 \quad (2.35)$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \text{ bzw. } T = \frac{m \langle v \rangle^2}{3k_B}. \quad (2.36)$$

Nachdem die Temperatur in der Simulation damit bekannt ist, kann sie über einen sogenannten Thermostaten an die gewünschte Umgebungstemperatur angepasst werden. Dazu dient folgender einfacher Thermostat [85]:

$$v_{neu} = v_{ist} \cdot \sqrt{\frac{T_{soll}}{T_{ist}}}. \quad (2.37)$$

Die Geschwindigkeiten werden also immer mit der Wurzel des Quotienten der gewünschten und aktuellen Temperatur reskaliert, so dass nach der Anwendung des Thermostaten die gewünschte Temperatur eingestellt ist. Dieser Thermostat hat allerdings den Nachteil, dass es zu Unstetigkeiten in den Trajektorien der einzelnen Teilchen kommen kann, wenn der Quotient in obiger Gleichung groß ist [80]. In dieser Arbeit wird jedoch nicht weiter auf die dynamischen Aspekte der Simulation eingegangen, so dass dieser Thermostat hier ausreichen sollte.

Es sei aber auch erwähnt, dass besser entwickelte Thermostaten existieren, die die Temperatur auf eine physikalischere Weise regeln. So werden bspw. beim Berendsen-Thermostat [86] auch die Geschwindigkeiten reskaliert, jedoch mit einem Faktor, der eine schwächere Kopplung an die Umgebungstemperatur simuliert. Somit gleichen sich die Geschwindigkeiten langsamer an, was zur Stetigkeit der Trajektorien beiträgt.

2.6 Finite-Elemente und Mechanik

In Kapitel 5.2 dieser Arbeit wird an Hand eines Kristalliten, der SBA-15 bzw. MCM-41 repräsentieren soll, eine Finite-Elemente-Studie durchgeführt. Dabei werden nur elastische Verformungen im statischen Fall betrachtet. Dementsprechend soll in diesem Grundlagenkapitel nur auf die zur Beschreibung notwendigen Grundbegriffe der Mechanik eingegangen und werden und eine kurze Einführung in die Theorie der Finiten-Elemente (FE) gegeben werden. Die FE-Studie selber wurde mit kommerzieller Software durchgeführt, so dass auf die Erläuterung der Umsetzung der Theorie in die Programmierung verzichtet wird.

2.6.1 Elastizitäts- und Kompressionsmodul

Sowohl der Elastizitätsmodul (E-Modul) als auch der Kompressionsmodul (K-Modul) verknüpfen die Reaktion eines Körpers (Längen- bzw. Volumenänderung) auf eine von außen wirkende Kraft. Sie unterscheiden sich jedoch darin, wie die Kraft auf den Körper wirkt. Bei der Bestimmung des Elastizitätsmoduls liegt ein uniaxialer Spannungszustand vor, d.h die Kraft wirkt nur entlang einer Achse auf den Körper (siehe Grafik 2.8(a)). Diese Kraft bewirkt nun eine Längenänderung des Körpers ΔL . Das Verhältnis dieser Längenänderung zur ursprünglichen Länge L wird als Dehnung ϵ bezeichnet.

Der Quotient aus Spannung (Kraft pro Fläche) σ und Dehnung definiert dann den E-Modul:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}. \quad (2.38)$$

Formt man obige Gleichung um, erhält man das vereinfachte Hooke'sche Gesetz für den isotropen Fall:

$$\sigma = E \cdot \epsilon. \quad (2.39)$$

Gleichung 2.39 ist der Spezialfall für ein isotropes Medium. Allgemein stellt sich das Hooke'sche Gesetz als Tensorgleichung vierter Stufe dar [87]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl}, \quad (2.40)$$

wobei C_{ijkl} den Elastizitätstensor beschreibt und die Einstein'sche Summenkonvention zu beachten ist. Für ein dreidimensionales Problem laufen die Indizes $ijkl$ dann jeweils von 1 bis 3. Dies lässt sich für den isotropen Fall so formulieren [88]:

$$\sigma_{ij} = 3K \left(\frac{\epsilon_{kk}\delta_{ij}}{3} \right) + 2G \left(\epsilon_{ij} - \frac{\epsilon_{kk}\delta_{ij}}{3} \right). \quad (2.41)$$

Dabei steht G für den Schermodul, K für den Kompressionsmodul und δ_{ij} für das Kronecker-Delta.

Experimentell kann der E-Modul durch die Aufnahme eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms bestimmt werden. Für einfache Materialien findet sich hier im Bereich der elastischen Deformation eine Gerade, deren Steigung der E-Modul ist.

Beim Kompressionsmodul hingegen liegt ein triaxialer Spannungszustand vor, die Kraft wirkt also auf alle Außenflächen des Körpers (siehe Grafik 2.8(b)). Statt der Längenänderung entlang einer Achse wird daher die Längenänderung entlang aller drei Raumrichtungen, also die Volumenänderung, betrachtet. Man erhält damit als Definition des K-Moduls diese Formel:

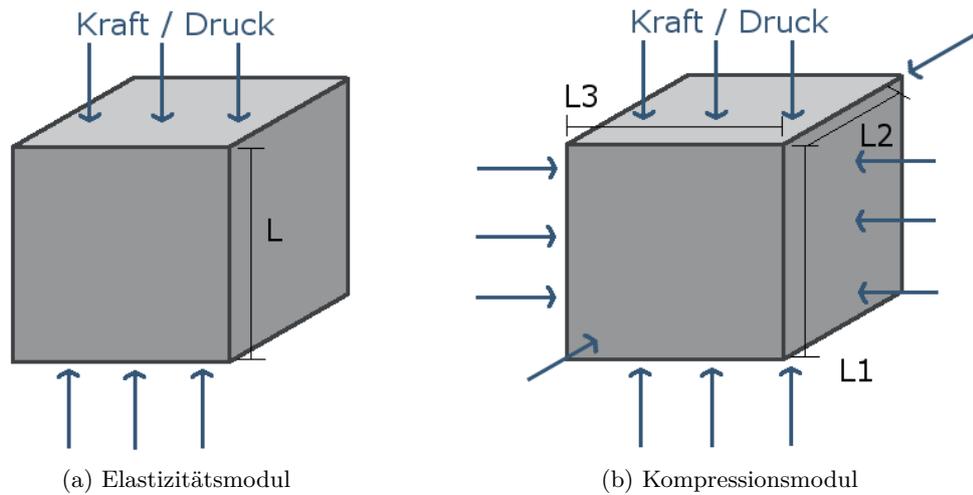


Abbildung 2.8: Spannungszustand bei der Bestimmung des E-Moduls (uniaxial) und K-Moduls (triaxial)

$$K = -V \cdot \frac{p}{\Delta V}, \quad (2.42)$$

wobei der Druck p die Spannung ersetzt. K-Modul und E-Modul sind für isotrope Materialien miteinander über die Poisson- oder Querkontraktionszahl ν verbunden. Es gilt:

$$K = \frac{E}{3 - 6\nu}. \quad (2.43)$$

Die Querkontraktionszahl gibt dabei das Verhältnis von Dickenänderung zur Längenänderung bei einem uniaxialen Spannungszustand an. Der in Grafik 2.8(a) gezeigte Körper wird hier nämlich nicht nur entlang L komprimiert, sondern reagiert darauf mit einer Expansion in die beiden Raumrichtungen senkrecht zu L . Die Änderung der Dicke ΔD entlang einer dieser Raumrichtungen im Verhältnis zur Längenänderung bestimmt dann die Poissonzahl:

$$\nu = -\frac{\Delta D/D}{\Delta L/L}. \quad (2.44)$$

Der Wert der Poissonzahl kann 0.5 nicht übersteigen. Bei diesem Wert geht die Dicke des Materials bei einer Längenänderung gegen ∞ gegen 0 (gilt bspw. für Gummi). Für isotrope Materialien ist der untere Grenzwert der Poissonzahl 0, es existieren jedoch auch sogenannte auxetische Materialien mit negativen Poissonzahlen (bis zu -1).

In den vorangegangenen Gleichungen wurde gezeigt, wie die drei Module (K, G, E)

und die Poissonzahl ν miteinander verknüpft sind. Setzt man die Gleichungen ineinander ein, stellt man fest, dass nur jeweils zwei unabhängige Größen existieren. Das bedeutet, dass es zur Beschreibung eines isotropen Materials ausreicht, die Poissonzahl und den E-Modul (s. Kap. 5.2.2) oder den Schermodul und den Kompressionsmodul zu kennen.

2.6.2 Finite-Elemente in der Mechanik

Die Methode der Finite-Elemente (FEM) findet in vielen Bereichen Anwendung [89], da sie allgemein zur numerischen Lösung von partiellen Differentialgleichungen genutzt werden kann. In dieser Arbeit wird sie in Kapitel 5.2 zur Lösung von elastostatischen Problemen genutzt [90].

Dabei wurde die kommerzielle Software „ABAQUS“ verwendet, deren Umfang deutlich größer ist als der Teil der hier diskutiert werden soll. Insbesondere sind die Details der internen Programmabläufe nicht für den Nutzer zugänglich, so dass hier nur auf die mathematische Formulierung der Problemstellung und den Lösungsansatz im Allgemeinen eingegangen werden soll.

Zur Erleichterung des Verständnisses sei zunächst ein Beispiel angenommen, zu dem eine analytische Lösung existiert. Das nachfolgende Beispiel ist weitergehend in Referenz [91] erläutert. Gegeben seien zwei gekoppelte Stäbe mit den Knotenpunkten 1 und 2 bzw. 2 und 3. An die Stäbe sei eine Kraft angelegt (siehe Grafik 2.9).

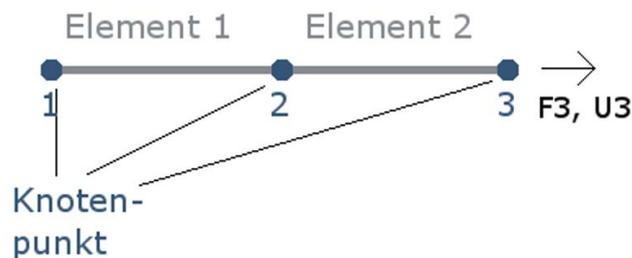


Abbildung 2.9: Beispiel zweier gekoppelter Stäbe zur Erläuterung der Methode der Finiten Elemente (FEM); exemplarisch eingezeichnet ist die Kraft F und Verschiebung U des Knotenpunkts 3

Die finiten Elemente sind in diesem Fall die beiden Stäbe selbst. Für jedes Element existiert eine Elementsteifigkeitsmatrix K^e , die die Verschiebung der Knotenpunkte U_i mit den angreifenden Kräften F_i verknüpft. Für Element 1 mit den Knotenpunkten 1 und 2 kann dann das Hooke'sche Gesetz in dieser Form angegeben werden:

2 Grundlagen

$$\begin{pmatrix} k_1 & -k_1 \\ -k_1 & k_1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

Dabei bezeichnet k_1 die Steifigkeit des Elements (Federkonstante), d.h. $k = \frac{EA}{l}$, mit dem E-Modul E , der Querschnittsfläche A und der Länge des Stabs l .

Zur Beschreibung des Gesamtsystems kann die Gleichgewichtsbedingung, eben das Hooke'sche Gesetz, wie in der Gleichung oben geschrieben werden, allerdings wird statt der Elementsteifigkeitsmatrix die Systemsteifigkeitsmatrix benötigt, die sich durch Summation der Elementsteifigkeitsmatrizen ergibt:

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}^1 + \mathbf{K}^2. \quad (2.46)$$

Dazu müssen die Elementsteifigkeitsmatrizen auf die Dimension der Systemsteifigkeitsmatrix erweitert werden. Als Letztes bleibt dann die Gleichgewichtsgleichung des Systems bzgl. des unbekanntem Knotenpunktverschiebungsvektor $U = (U_1, U_2, U_3)$ zu lösen:

$$\mathbf{K} \cdot \vec{U} = \vec{F}. \quad (2.47)$$

Da die angelegten Kräfte F_i durch die Problemstellung bekannt sein sollten, bedeutet dies nur, dass ein lineares Gleichungssystem gelöst werden muss. Diese Aufgabe kann jedoch für große Gleichungssysteme zeitaufwendig werden und wird deshalb dem Rechner übertragen. Aus den ermittelten Verschiebungen können die Dehnungen und dann auch die inneren Spannungen berechnet werden.

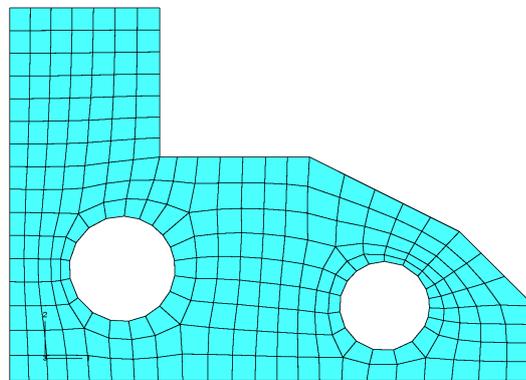


Abbildung 2.10: Zweidimensionaler Körper unterteilt in die Finiten Elemente

Für den Fall eines kontinuierlichen Mediums stellt sich die Beschreibung des Problems deutlich komplizierter dar. In Grafik 2.10 ist ein zweidimensionaler Körper dargestellt, der mit einem Gitternetz (Mesh) überzogen ist. Dabei sind die eingeschlossenen Flächen zwischen den Knotenpunkten des Gitternetze die Finiten Ele-

mente. Für jedes dieser Elemente gilt analog zu Gleichung 2.47 die Beziehung:

$$\mathbf{K}^e \cdot \vec{U}^e = \vec{F}^e. \quad (2.48)$$

Die nachfolgende Herleitung folgt der aus Referenz [92]. Das Ziel ist nun die hier unbekannte Elementsteifigkeitsmatrix \mathbf{K}^e herzuleiten. Dazu muss zunächst das Verschiebungsfeld $u(x, y)$ bzw. $v(x, y)$, das die Verschiebungen auf dem Element durch die Knotenpunktverschiebungen \vec{U}^e beschreibt, bestimmt werden. Man erhält bspw. diese Verknüpfung:

$$u(x, y) = \vec{N}(x, y) \cdot \vec{U}^e. \quad (2.49)$$

Dabei beschreibt $\vec{N}(x, y)$ einen Vektor von sogenannten Ansatzfunktionen. Zur Herleitung dieser Ansatzfunktionen ist eine Annahme erforderlich, wie sich die Verschiebungen auf dem Element verhalten. Üblicherweise wird hierfür ein Polynom angesetzt, wobei die Ordnung des Polynoms Einfluss auf die Qualität der Simulationsergebnisse haben kann.

Die relative Dehnung des Elements (ϵ^e) ist im kontinuierlichen Fall als partielle Ableitung des Verschiebungsfeldes definiert, z.B.:

$$\epsilon_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x}. \quad (2.50)$$

Damit erhält man eine Matrix \mathbf{B}^e , die die relative Dehnung mit den Knotenpunktverschiebungen verknüpft. Davon ausgehend kann eine weitere Matrix \mathbf{C}^e definiert werden, mit der die auf das Element wirkenden Spannungen mit den relativen Dehnungen verbunden werden. Diese Matrix enthält dabei die Eigenschaften des Materials, d.h. im Falle elastischer Verformungen, den E-Modul und die Poissonzahl.

Als letztes benötigt man noch eine Matrix \mathbf{A}^e , die die äußeren Kräfte \vec{F}^e in Spannungen überführt. Damit erhält man für Gleichung 2.48:

$$\mathbf{K}^e \cdot \vec{U}^e = \vec{F}^e \Leftrightarrow \mathbf{A}^e \mathbf{C}^e \mathbf{B}^e \cdot \vec{U}^e = \vec{F}^e. \quad (2.51)$$

Wie im diskreten Fall zuvor müssen nun die Elementsteifigkeitsmatrizen zu einer Systemsteifigkeitsmatrix zusammgebaut werden. Dabei kann ausgenutzt werden, dass die einzelnen Elemente auch nach einer Deformation noch lückenlos zu einander passen müssen. Das bedeutet, dass die Position eines Knotenpunkts bei allen Elementen gleich sein muss, zu denen er gehört. Ebenso gilt im statischen Fall das Kräftegleichgewicht. Man erhält die Gleichung für die Systemsteifigkeitsmatrix:

$$\mathbf{K} \cdot \vec{U} = \vec{F}. \quad (2.52)$$

Die Lösung der Systemgleichung ist dann nur noch eine Aufgabe für den Rechner. Damit sollte die generelle Formulierung des Problems für eine Finite-Elemente Software geklärt sein. Tatsächlich übernimmt die Software das Aufstellen sämtlicher

2 Grundlagen

Matrizen und führt eine Reihe von Optimierungen durch. So optimiert sie die Indizierung der Knotenpunkte, um Gleichung 2.52 zu vereinfachen und überführt zum gleichen Zweck Berechnungen jeweils in das lokale Koordinatensystem der Elemente. Der dreidimensionale, kontinuierliche Fall kann völlig analog bearbeitet werden, es erhöht sich nur die Dimension der Matrizen und Vektoren.

3 Kurzbeschreibung der Experimente

Auf den folgenden Seiten sollen kurz die mit dieser Arbeit verknüpften Experimente beschrieben werden. Der Sinn dieses Kapitel soll darin liegen zu diskutieren wo und wie die experimentellen Daten, die später modelliert werden, aufgenommen wurden.

3.1 I: Sorptionsverhalten von mesoporösen Materialien

Das nachfolgend beschriebene Experiment wurde von Dr. S. Jähnert durchgeführt, technische Details sind ihrer Dissertation [46] und den Referenzen [13, 93, 94] zu entnehmen.

Dieses Sorptionsexperiment wurde an der Berliner Synchrotroneinrichtung (BES-SY) an der μ -Spot-Beamline durchgeführt. Dazu wurde Synchrotronstrahlung im Röntgenfrequenzbereich genutzt, die zu einem sehr schmalen Strahl fokussiert wurde. Die Details der Fokussierung des Strahl und anderer technischer Eigenschaften der Beamline sollen hier nicht besprochen werden, sind aber in [75, 95] zu finden. In Grafik 3.1 ist nun schematisch der Aufbau des Experiments dargestellt.

Der Röntgenstrahl trifft hier auf eine Zelle, in der sich eine leicht gepresste Pulverprobe des mesoporösen Materials befindet und wird dort gestreut. Die Zelle ist mit für Röntgenstrahlung durchlässigen Kapton-Fenstern versehen, die die Röntgenstrahlung passieren lassen und die Zelle dicht versiegeln. Jedoch wird der Röntgenstrahl auch an diesen Fenstern gestreut, allerdings in einem anderen q-Bereich als die Streuung der Probe. Diese Streuung lässt sich dabei als interner Standard für die Intensität des einfallenden Strahls nutzen, da die Streuung der Kapton-Fenster nicht durch die Sorption beeinflusst werden sollte.

Der gestreute Strahl durchläuft anschließend einen mit Helium gefüllten Bereich (nicht eingezeichnet), um die Luftstreuung zu reduzieren und trifft danach auf einen CCD-Flächendetektor. Ein typisches Detektorbild ist Grafik 3.1 zu sehen.

Zur Beobachtung der Sorption von Fluiden in den mesoporösen Materialien kann ein Fluidreservoir über ein Dosierungssystem mit der Probenkammer verbunden werden. Die Dosierung erfolgt dabei über Proportionalventile, die von Hand oder über einen Messrechner gesteuert werden können. Zur Kontrolle des Drucks ist eine Druckmessdose in der Nähe der Probe installiert. Die Temperatur der Probenkammer kann über ein Peltier-Element eingestellt werden und wird üblicherweise

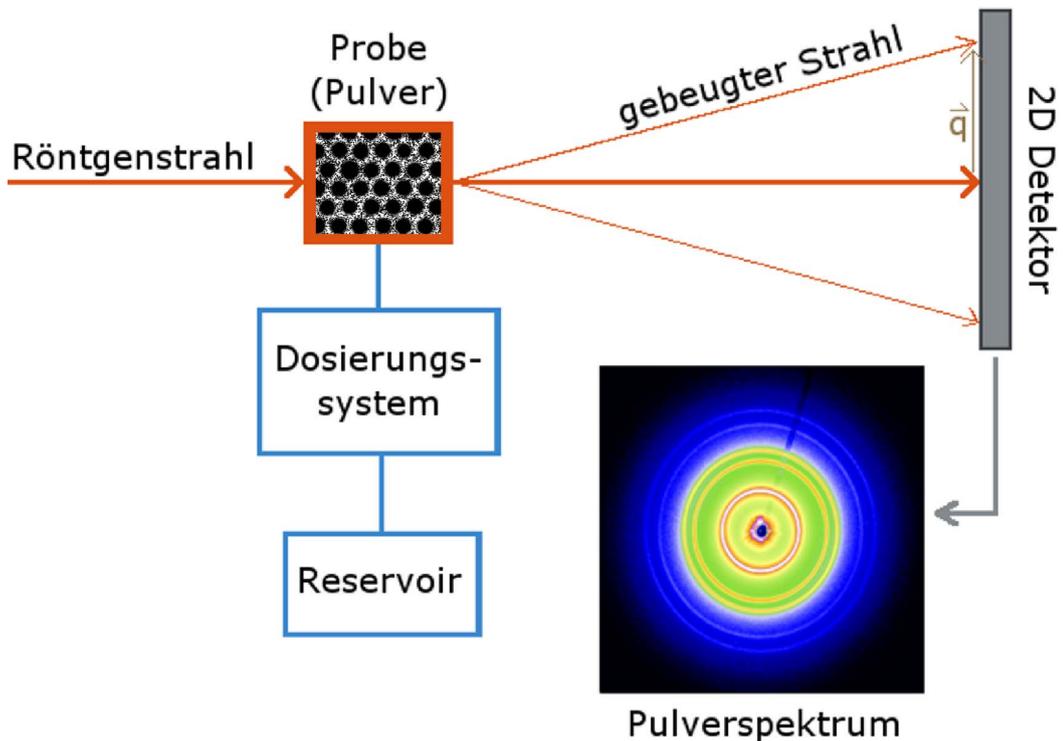


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des Röntgenbeugungsexperiments am BESSY

so gewählt, dass sie etwas niedriger als die Umgebungstemperatur liegt, damit das Fluid in der Nähe des Sättigungsdampfdrucks nur in der Probe und nicht in den Zuleitungen kondensiert. Vor dem Beginn des Experiments wurde zudem durch Abpumpen der Restluft in der Probenkammer sicher gestellt, dass kein Restgas mehr vorhanden ist. In manchen Fällen wurde dies durch Ausheizen der Probe unterstützt.

Während des Sorptionsexperiments wurde nun der Dampfdruck des Fluids durch Öffnen des Ventilsystems langsam erhöht und währenddessen die Spektren aufgenommen. Typische Messdauern waren dabei 30 bis 120 Sekunden pro Spektrum und 1 bis 4 Stunden für eine Adsorption. Nach Beendigung der Adsorption wurde die Desorption durch langsames Abpumpen des Fluids durchgeführt und wieder die Spektren aufgenommen.

Die so ermittelten Streubilder wurden anschließend radial gemittelt (in 1D-Streuspektren überführt). Diese sind dann der Ausgangspunkt für die Modellierung der Streuung mit Hilfe von Formfaktorfits (s. Kapitel 4.1) und durch ein numerisches Gittermodell (s. Kapitel 4.2). Zudem sind die aus diesen Daten berechneten integrierten Intensitäten in Kapitel 4.3 zur Berechnung der Sorptionsisothermen verwendet worden.

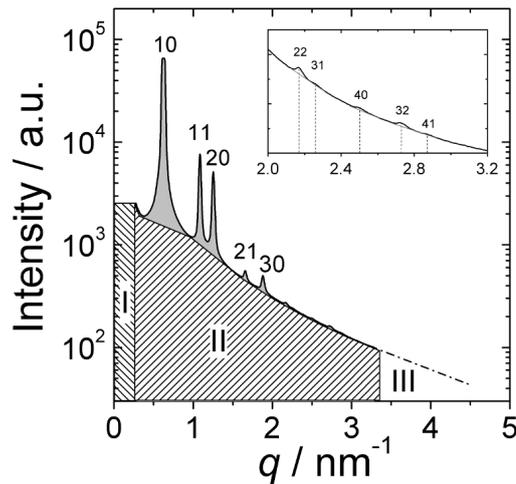


Abbildung 3.2: Typische experimentelle Streukurve, aufgenommen von S. Jähnert in [94]; eingezeichnet sind die verschiedenen Bereiche der diffusen Streuung, sowie die Bragg-Peaks

In Grafik 3.2 ist eine typische Streukurve zu sehen. Hierbei sind die Bereiche der Bragg-Streuung (grau), der diffusen Streuung auf dem Detektor (II) und des Porod-Fits (III) markiert. Der Bereich I stellt dabei eine Rechteckfunktion dar, die üblicherweise die Streuung bei sehr kleinen q hinreichend gut beschreibt [94].

3.2 II: Selbstassemblierung von Tensiden

In diesem Experiment wurde die Selbstassemblierung von Tensiden (vgl. Kap. 2.3) in mesoporösen Materialien untersucht. Durchgeführt wurde das Experiment am Instrument D16 am Institute Laue-Langevin in Grenoble von T. Shin und Prof. Findenegg in Kooperation mit Bruno Demé. Details zum Aufbau und zur Durchführung sind in der Dissertation von T. Shin [48] und der Publikation [96] zu finden.

Zur Messung verschiedener Beladungen wurden SBA-Proben mit einer wässrigen Lösung des Tensids benetzt. Die Menge des Tensids in der Lösung wurde dabei an Hand einer zuvor bestimmten Sorptionsisotherme (s. Grafik 3.3) je nach dem gewünschten Füllgrad eingestellt. Für das Wasser der Lösung wurde eine Mischung von H_2O und D_2O hergestellt, die die gleiche Streulängendichte wie die Silikamatrix von SBA-15 besaß (s. Kap. 2.4.3).

In diesem Experiment wurden zwei Tenside verwendet, $C_{12}E_5$ (Dodekanpentaethylenglycol) und $C_{10}E_5$ (Dekanpentaethylenglycol), die sich allerdings nur durch

3 Kurzbeschreibung der Experimente

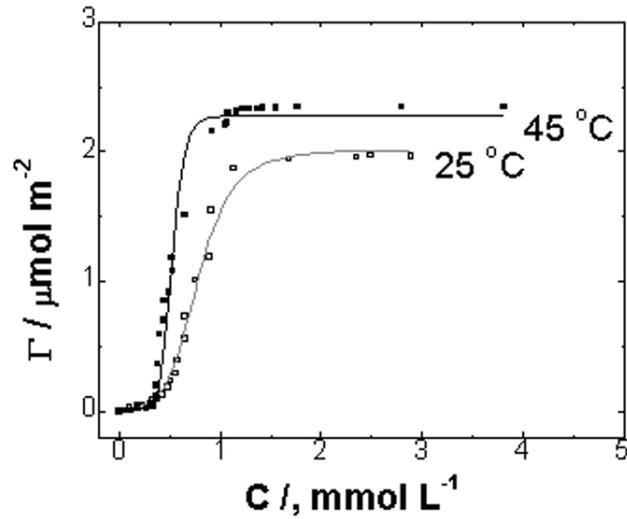


Abbildung 3.3: Sorptionsisotherme des Tensids in SBA-15; angegeben ist die aufgenommene Stoffmenge an Tensid in den Poren Γ über der Tensidkonzentration C in der wässrigen Lösung [96, 48]

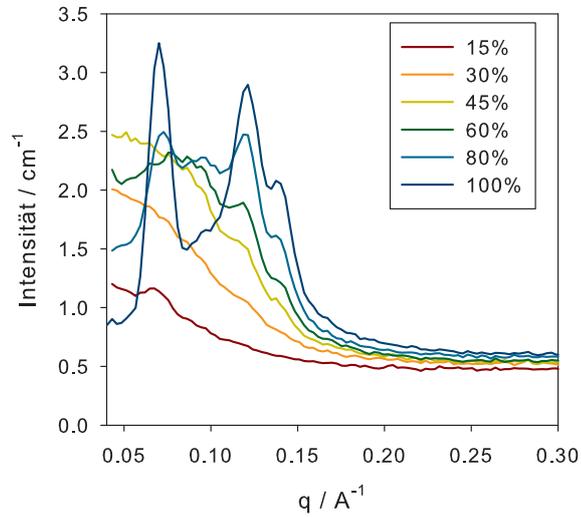


Abbildung 3.4: SANS-Spektren für das Tensid $C_{12}E_5$ in SBA-15 in Abhängigkeit von der Tensidbeladung; gemessen von T.Shin in [96]

die Länge der Alkylgruppe unterscheiden. Für diese beiden Tenside wurden dann Kleinwinkelneutronenspektren aufgenommen. Dabei war experimentell zu beachten, dass die Probenmengen auf Grund der Wechselwirkung der Neutronen mit der Probe größer sein mussten. Zudem ist die Breite des Neutronenstrahls deutlich größer als bei dem zuvor beschriebenen Röntgenbeugungsexperiment. Die hier aufgenommenen Spektren wurden dann radial gemittelt. Dazu sind beispielhaft in Grafik 3.4 die Spektren für das Tensid $C_{12}E_5$ aufgetragen.

Das Ziel dieses Experimentes war es nun, zu bestimmen welche Form die Tensidaggregate in der begrenzten Geometrie der Poren annehmen (vgl. Kap. 2.3) und wie sich ihre räumliche Anordnung mit der Tensidbeladung ändert. Grafik 3.5 zeigt hierzu die verschiedenen möglichen Tensidaggregate in Abhängigkeit von der Tensidbeladung und der Wechselwirkung mit der Porenwand.

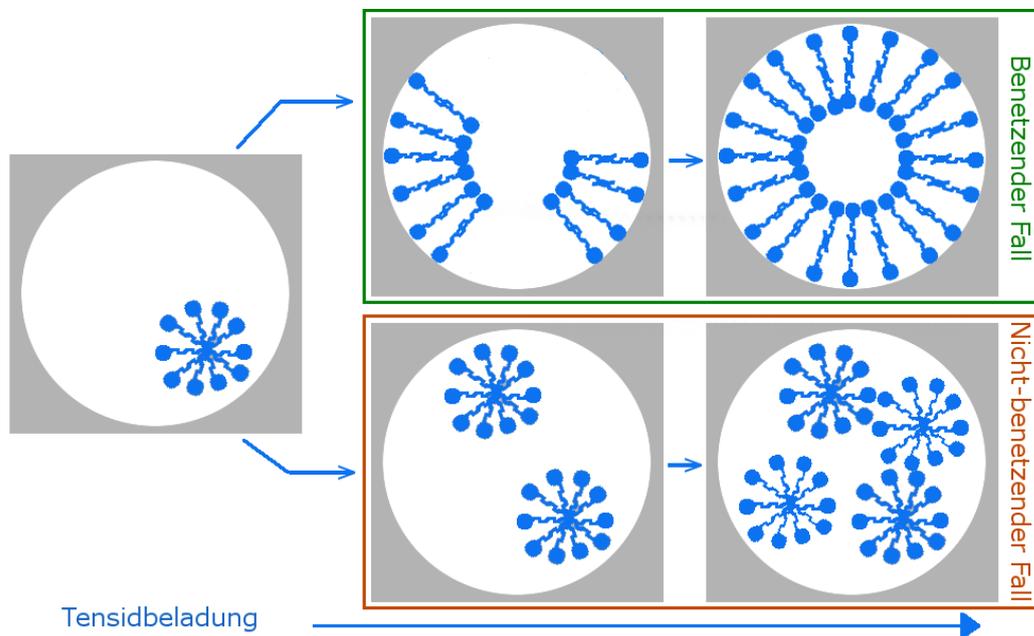


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der verschiedenen Tensidaggregate im benetzenden und nicht-benetzenden Fall in Abhängigkeit von der Tensidbeladung

Welche Aggregate tatsächlich gebildet werden, wird in dieser Arbeit in Kapitel 4.4 durch Analysieren und Anpassen der Neutronenstreudaten mit Modellfunktionen untersucht und anschließend interpretiert. Ein ähnliches Experiment mit dem gleichen Tensid ($C_{12}E_5$) aber invertierter Geometrie des Substrats (Silikananokugeln) ist zum Vergleich in Referenz [70] zu finden.

3.3 III: Gitterverformungen bei der Sorption

Der Aufbau dieses Experimentes entspricht dem aus Kapitel 3.1. Dieses in-situ Sorptionsexperiment wurde von J. Prass durchgeführt und ausgewertet. Die Details des Experimentes und der Auswertung sind in den Referenzen [97, 68] und in seiner Dissertation [47] zu finden, die zeitlich parallel zu dieser Arbeit entsteht.

Die Durchführung des Experiments entspricht ebenfalls der aus Kapitel 3.1. In der Auswertung wurden jedoch speziell die Bragg-Peaks (Peakschwerpunkt und Peakbreite) untersucht und deren Entwicklung in Abhängigkeit vom Fluidampfdruck diskutiert. Aus dem Schwerpunkt der Bragg-Peaks lässt sich dabei die Gitterkonstante des hexagonalen Porengitters berechnen. Diese ändert sich während der Sorption des Fluids in einer nicht-monotonen Weise und abhängig vom Fluid auch in variabler Stärke. Unter Zuhilfenahme der Gleichung:

$$\epsilon(p) = \frac{q_{hk}(0)}{q_{hk}(p)} - 1, \quad (3.1)$$

kann dann aus dem Schwerpunkt der Peaks $q_{hk}(p)$ im Verhältnis zum Schwerpunkt der Peaks bei der leeren Probe $q_{hk}(0)$ die relative Peakverschiebung berechnet werden, wobei hk für die jeweiligen Miller-Indizes der Peaks stehen.

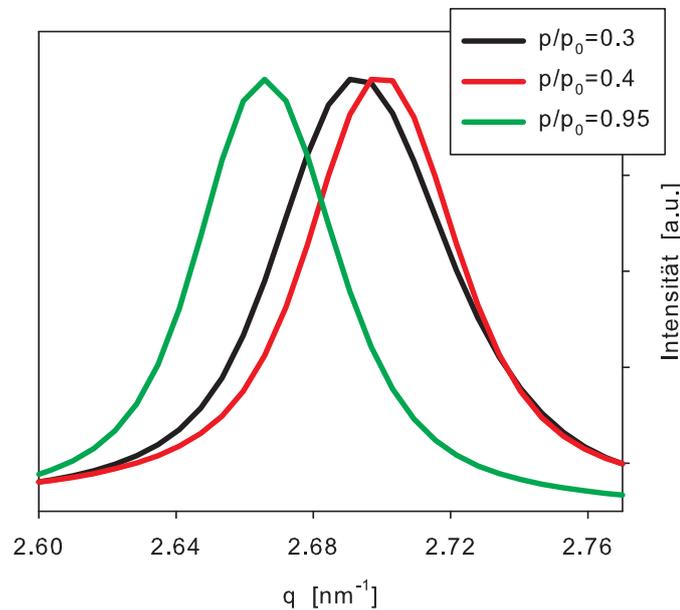


Abbildung 3.6: (11)-Peak in einem in-situ Röntgenbeugungsexperiment bei der Desorption von Wasser in MCM-41; gemessen von J. Prass in [68]

3.3 III: Gitterverformungen bei der Sorption

In Grafik 3.6 dazu ist beispielhaft der (11)-Peak bei der Desorption von Wasser in MCM-41 für drei verschiedene Dampfdrücke aufgetragen: knapp unterhalb der Kapillarkondensation ($p/p_0 = 0.3$), am Ende der Kapillarkondensation ($p/p_0 = 0.4$) und in der Nähe des „Bulk“-Sättigungsdampfdrucks ($p/p_0 = 0.95$). Die Verschiebung des Peaks ist hier deutlich zu erkennen.

Diese Schwerpunktsverschiebung wird dabei als Veränderung der Gitterkonstante interpretiert. Dies ist dementsprechend mit einer Deformation des Porengitters gleichzusetzen, so dass der Verlauf der relativen Peakverschiebung in Abhängigkeit vom Dampfdruck in dieser Arbeit als Deformationsisotherme definiert wird. Diese Deformationsisotherme wird hier in den Kapiteln 5.1, 5.2 und 5.3 diskutiert und mit verschiedenen Modellen und Simulationstechniken untersucht.

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Modellierung von Streudaten aus in-situ Sorptionsexperimenten. In Kapitel 4.1 wird dazu ein Formfaktormodell vorgestellt, mit dem die Porenstruktur von SBA-15 ermittelt und die Anlagerung von Dibrommethan in der Pore nachvollzogen werden soll. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird anschließend in Kapitel 4.2 ein Gittermodell eingeführt, das einen ganzen SBA-Kristalliten repräsentiert und versucht die Vorgänge während der Sorption mit Hilfe einfacher Sorptionsmechanismen nachzustellen. Kapitel 4.3 beschreibt dann eine Methode mit der die Sorptionsisotherme in einem in-situ Sorptionsexperiment aus der integrierten Intensität berechnet werden kann. Abschließend werden in Kapitel 4.4 die verschiedenen Streubeiträge aus einem Neutronenstreuexperiment diskutiert, bei dem der Einfluss der begrenzten Geometrie auf die Selbstassemblierung von amphiphilen Molekülen (Tensiden) in SBA-15 untersucht wird.

4.1 Sorption von Dibrommethan in SBA-15: Formfaktormodell

In diesem Kapitel wird ein Formfaktormodell eingeführt, das die relativen Änderungen der Peakhöhen in einem in-situ Sorptionsexperiment von Dibrommethan (DBM) in SBA-15 (s. Kap. 3.1) beschreiben soll. Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass die Dichte innerhalb der Pore zur Porenmitte hin kontinuierlich abnimmt und sich auf der Porenoberfläche und in einer mikroporösen Korona das Fluid bei der Adsorption anlagert und einen Film bildet. Die Entwicklung dieses Films und die geometrischen Parameter der Pore sollen dann aus dem an die experimentellen Peakhöhen gefitteten Formfaktormodell entnommen werden.

4.1.1 Ergebnisse des Sorptionsexperiments

Das Experiment und die Bestimmung der Peakflächen wurden von Susanne Jähnert und anderen am BESSY in Berlin-Adlershof durchgeführt [46]. Dabei wurde eine Probe von SBA-15 über ein Ventilsystem mit gasförmigem DBM versorgt und mit Synchrotronstrahlung vermessen. Der Druck im System wurde dann variiert und gleichzeitig das Beugungsbild auf einem CCD-Detektor aufgenommen (siehe auch

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

Experimentbeschreibung in Kapitel 3.1).

Aus den Beugungsbildern wurden anschließend die Streukurven durch radiale Mittelung berechnet. Diese Streukurven wurden mit q^2 multipliziert und für jeden Bragg-Peak der diffuse Untergrund bestimmt (vgl. auch Grafik 5.23(a) in Kap. 5.3). Durch Anfitzen der Peaks mit einer analytischen Funktion und Integration [46, 47] konnten dann die Flächen der einzelnen Bragg-Peaks bestimmt werden. Exemplarisch sind in den Grafik 4.1 die Peakflächen einiger ausgewählter Peaks über den Dampfdruck aufgetragen.

Der zur Berechnung dieser integrierten Peakflächen verwendete Faktor q^2 lässt sich dabei wie folgt begründen. Die im Experiment gestreute Intensität wird durch folgende Formel beschrieben [73, 98]:

$$I(q) = \frac{\pi}{q} \cdot I_{2D}(q). \quad (4.1)$$

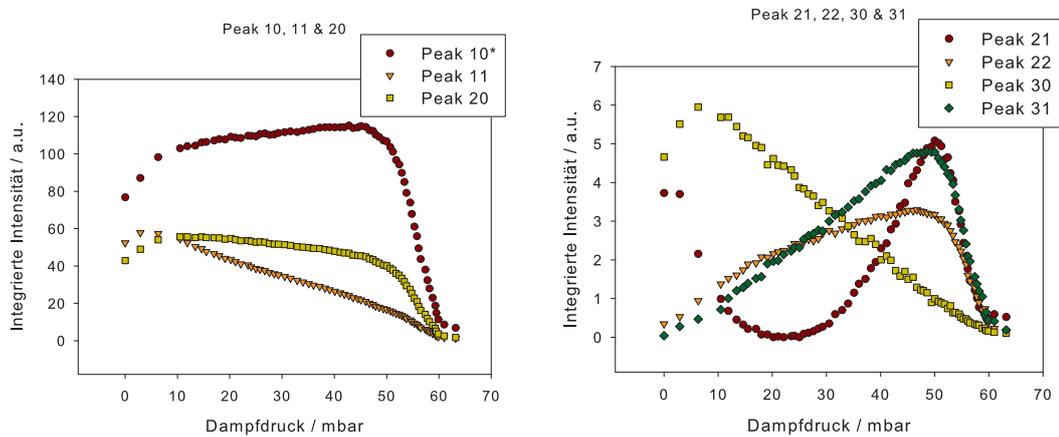


Abbildung 4.1: Experimentell ermittelte Flächen der Bragg-Peaks in Abhängigkeit vom Dampfdruck; Peak 10 wurde der Übersichtlichkeit halber mit dem Faktor 0.2 skaliert

Dabei ist $I_{2D}(q)$ die zweidimensionale Streuintensität in der Ebene senkrecht zur Zylinderachse. Man erhält hier also für die Berechnung der integrierten Intensität einen Faktor q . Die Streuintensität in der Ebene lässt sich dann analog zu Gleichung 2.13 aus Kapitel 2.4.1 formulieren, wobei der Formfaktor dann ebenfalls in zwei Dimensionen definiert ist. Für den im nächsten Abschnitt betrachteten Fall bedeutet das, dass der 2D-Formfaktor durch eine Summe von Formfaktoren von Kreisscheiben (s. Gl. 2.12) gegeben ist. Weiterhin verteilt sich die 2D-Streuintensität im reziproken Raum nicht wie in 3D auf Kugelschalen, sondern nur auf einem Kreisring, was für die integrierte Intensität wieder einen Faktor q mit sich bringt. Beide Faktoren zusammengenommen ergeben dann den zuvor verwendeten Term q^2 (siehe auch [72]).

Wie man in Grafik 4.1 sieht, verhalten sich die ersten Peaks gleich, d.h. sie steigen zunächst an und fallen im hohen Druckbereich (Kapillarkondensation) stark ab. Dieses Verhalten ist auf die Änderung des Kontrasts zurückzuführen (siehe Kapitel 2.4.4 und 4.3). Die Peaks höherer Ordnung verhalten sich jedoch deutlich anders und vor allem nicht gleich. Dies ist besonders am (21)-Peak zu sehen, da dieser während des Experiments ein Minimum durchläuft. Dies deutet darauf hin, dass die Verläufe der hinteren Peaks in erster Linie nicht durch die Variation des Kontrasts durch die Adsorption von DBM bedingt sind, sondern viel mehr stark durch den Formfaktor beeinflusst werden.

4.1.2 Vorgängermodell

Das hier benutzte Formfaktormodell ist eine Weiterentwicklung des Modells von Zickler et al. [13]. Damals wurden für den radialen Dichteverlauf in der Pore vier Bereiche mit jeweils unterschiedlicher Dichte angenommen. Diese bezeichnen vom Rand der Elementarzelle zur Porenmitte hin gesehen, den Bereich der Silikamatrix, eine mikroporöse Korona, den absorbierten Film und das leere Innere der Pore. Für den radialen Dichteverlauf erhält man somit eine Funktion mit drei Stufen.

Dieser Verlauf wurde Fourier-transformiert, um den Formfaktor zu erhalten. Dieser bestand dann aus einer Summe von Besselfunktionen erster Ordnung, was dem im Grundlagenkapitel 2.4.1 eingeführten Formfaktor für Kreisscheiben entspricht. Anschließend wurde diese Funktion an die Peakflächen gefittet, wobei die Dicke des Films und die Dichte in der Korona als variable Parameter genutzt wurden. Das Ergebnis dieses Fit konnte den Aufbau des Films und das Auffüllen der mikroporösen Korona bei kleinen Drücken gut beschreiben, jedoch wurde die Fitqualität mit zunehmenden Druck deutlich schlechter.

Ein wichtiger Kritikpunkt an diesem Modell ist, dass die Übergänge zwischen den einzelnen Dichtebereichen durch eine Stufe gegeben sind. Insbesondere von SBA-15 ist bekannt, dass es eine stark korrigierte Porenoberfläche besitzt [2]. Dies motiviert zusammen mit der mangelnden Fitqualität bei höheren Drücken das im nächsten Abschnitt eingeführte Dichtegradientenmodell.

4.1.3 Dichtegradientenmodell

Der radiale Dichteverlauf der Pore wird in diesem Modell durch einen kleinen Bereich mit konstanter Dichte, gefolgt von einem Bereich mit linear abnehmender Dichte, einem zweiten mit ebenfalls abfallender Dichte, jedoch anderer Steigung, und einem leeren Bereich beschrieben. Begründet wird dieser Ansatz durch die rauen und fließenden Übergänge zwischen dichter Silikamatrix, mikroporöser Korona

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

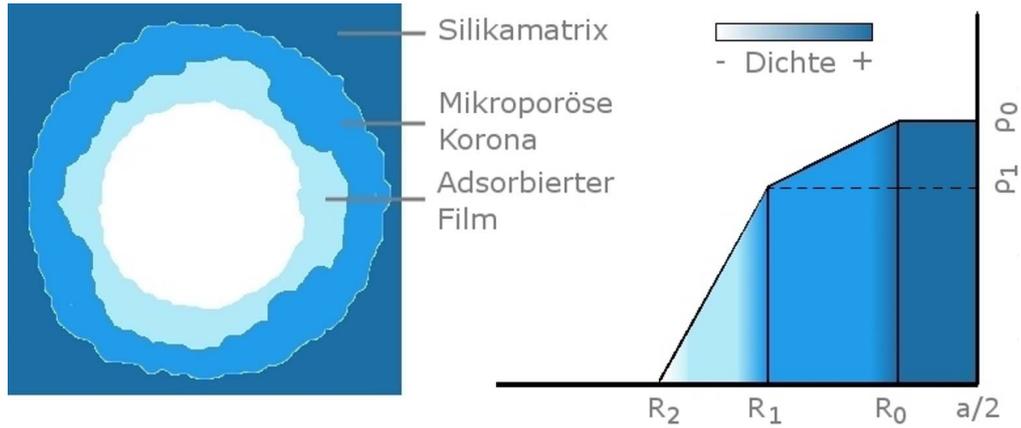


Abbildung 4.2: Schematische Porenstruktur in der Aufsicht (links) und im radialen Dichteprofil (rechts)

und Fluidfilm. Wichtig für die Anwendbarkeit dieses Modells ist, dass in diesem Experiment das Fluid wie die umgebende Silikamatrix behandelt werden kann, da Dibrommethan (DBM, CH_2Br_2) nahezu die gleiche Elektronendichte wie Silika hat. Das bedeutet, dass das adsorbierte Fluidvolumen durch den Vergleich der Dichteverläufe zwischen beladenem Zustand und der leeren Probe bestimmt werden kann. Die nachfolgende Grafik (Abb. 4.2) zeigt die Porenstruktur und den radialen Dichteverlauf schematisch, wobei R_x und ρ_x die Radien bzw. die Dichte an den markanten Punkten angeben.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Dichten für die einzelnen Bereiche aufgelistet:

Radius \rightarrow	$0 < r < R_2$	$R_2 < r < R_1$	$R_1 < r < R_0$	$R_0 < r < a/2$
Dichte	0	$\rho_1 - k_2(R_1 - r)$	$\rho_0 - k_1(R_0 - r)$	ρ_0

Dabei bezeichnen k_1 und k_2 die Steigungen der Geraden in den jeweiligen Bereichen. Sie sind wie folgt definiert:

$$k_1 = \frac{\rho_0 - \rho_1}{R_0 - R_1} \quad \text{bzw.} \quad k_2 = \frac{\rho_1}{R_1 - R_2} \quad (4.2)$$

Damit lässt sich über die Fourier-Transformation die Formfaktorfunktion der einzelnen Teilbereiche bestimmen:

$$F(q) = \int_{R_i}^{R_{i+1}} \int_0^{2\pi} \exp(-iqr \cos(\theta)) \rho(r) r d\theta dr \quad (4.3)$$

Die Fourier-Transformation ist hier noch analytisch möglich, was von immensen Vorteil für den Fitvorgang ist. Man erhält für die konstanten Anteile Besselfunktionen erster Ordnung ($J_1(x)$) und für die linearen Bereiche Hypergeometrische

4.1 Sorption von Dibrommethan in SBA-15: Formfaktormodell

Funktionen (${}_a\Psi_b(y)$). Zusammengesetzt wird die Formel recht lang, sie lässt sich jedoch folgendermaßen abkürzen:

$$F(q) = \frac{\sum_{i=0}^2 a_i \frac{J_1(qR_i)R_i^2}{qR_i} + \sum_{i=0}^2 b_i \frac{R_i^3}{3} {}_{3/2}\Psi_{1;5/2}(-q^2 R_i^2/4)}{\sum_{i=0}^2 a_i \frac{R_i^2}{2} + b_i \frac{R_i^3}{3}} \quad (4.4)$$

Dabei bezeichnen a_i und b_i die Vorfaktoren, die sich aus dem Dichteverlauf ergeben. Dies sind:

$$a_0 = \rho_1 - k_1 R_1 - \rho_0, \quad a_1 = k_1 R_1 - \rho_1 - k_2 R_2 \quad \text{und} \quad a_2 = k_2 R_2 \quad \text{sowie} \quad (4.5)$$

$$b_0 = k_1, \quad b_1 = k_2 - k_1 \quad \text{und} \quad b_2 = k_2 \quad (4.6)$$

Diese Formel kann dann an die experimentellen Daten gefittet werden. Dazu wird die Funktion NMINIMIZE der Mathematiksoftware MATHEMATICA© genutzt, um die Fehlerquadrate, d.h. der quadrierte Abstand zwischen experimentellem Wert und dem Wert der Fitfunktion an dieser Stelle, zu minimieren. Dies geschieht sukzessive über den Algorithmus „SimulatedAnnealing“ (deutsch: „Simuliertes Ausheilen“).

4.1.4 Bestimmung der Parameter für die leere Probe

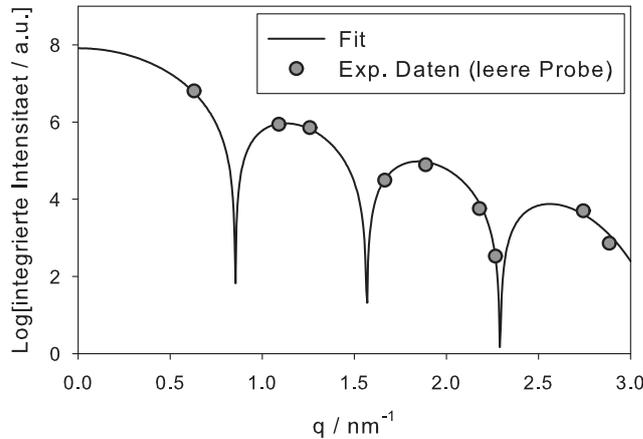


Abbildung 4.3: Formfaktorfit mit experimentellen Datenpunkten für die leere Probe auf logarithmischer Skala

Um die Anzahl der freien Parameter für die nachfolgenden Fits zu reduzieren wird der Formfaktor zunächst an den Datensatz für die leere Probe gefittet. Dies geschieht auf logarithmischer Skala, da die Fläche des (10)-Peaks bis zu 90% der gesamten Bragg-Streuung ausmachen kann und sich somit der Fit quasi nur an diesem Peak

orientieren würde. Durch die Logarithmierung wird dem entgegen gewirkt, wobei die Reihenfolge der Peakhöhen nicht verändert wird. Dies sorgt dafür, dass die kleinsten Peaks immer noch das geringste Gewicht in diesem Fit haben. Dies ist sinnvoll, da diese Peaks durch das experimentelle Rauschen auch deutlich fehlerbehafteter sind. Dass auf Grund der Struktur des Formfaktors trotzdem noch eine zusätzliche Gewichtungsfunktion nötig sein kann, wird in einem späteren Abschnitt gezeigt.

Die Formfaktorfunktion wird also an die Daten für die leere Probe gefittet, wobei durch Parametervariation der Wert für R_0 bestimmt wird. Die Gitterkonstante a kann dabei aus den Peakpositionen leicht berechnen werden. Man erhält für diese beiden Werte $R_0 = 5.6nm$ und $a/2 = 5.8nm$, welche für alle weiteren Fits beibehalten werden. Grafik 4.3 zeigt die experimentellen Datenpunkte mit dem Fit.

4.1.5 Bestimmung von R_1

Für den Parameter R_1 kann hier bereits ein Wert bestimmt werden, es ist jedoch physikalisch sinnvoll, dass dieser Wert variabel bleibt, da durch die Anlagerung des Fluids eine Glättung der Oberfläche zwischen Film und Pore zu erwarten ist. Lässt man nun den Fit für alle Datensätze durchlaufen, stellt man fest, dass der Verlauf von R_1 stark mit dem von ρ_1 korreliert ist. Um die Stetigkeit der Entwicklung der Parameter zu gewährleisten, wird daher für den Verlauf von R_1 angenommen, dass sich dieser linear mit Druck ändert.

Stellvertretend kann für den Druck auch der Index des jeweiligen Streuprofiles gewählt werden, da zwischen der Aufnahme zweier Streuprofile im Experiment immer der gleiche Zeitraum lag, in dem der Druck nahezu gleichmäßig erhöht wurde. Daher werden die im ersten Durchlauf erhaltenen Ergebnisse für R_1 mit einer linearen Funktion gefittet und diese für alle späteren Fit genutzt. Sie lautet wie folgt:

$$R(n) = 4.89211nm - 0.00581084nm \cdot n, \quad (4.7)$$

wobei n für den Index des Datensatzes ($n = \{0, \dots, 66\}$) steht.

4.1.6 Notwendigkeit einer Gewichtungsfunktion

Die Einführung einer Gewichtungsfunktion ist üblicherweise zu vermeiden, da der Fit so gezielt in eine Richtung gelenkt wird. Dies sollte in jedem Fall physikalisch begründet werden können. Hier wird eine Gewichtung bei einigen Datensätzen benötigt, da der Fit auf logarithmischer Skala stattfindet, was dazu führt, dass wenn Peaks verschwinden bzw. die Funktion auf Null absinkt, dies im Logarithmus zu einem Wert von $-\infty$ führt. Damit wird aber der Abstand zwischen dem Funktionswert und dem Datenpunkt sehr groß, so dass der Fit hauptsächlich versucht diesen

Wert zu erfüllen.

Exemplarisch lässt sich diese Problematik in Grafik 4.4(a) zeigen. Hier liegt der (21)-Peak ($q_{21} = 1.65 \text{ nm}^{-1}$) auf einer steilen Flanke des Formfaktors, d.h. eine kleine Verschiebung des Formfaktors auf der x-Achse würde zu einer starken Erhöhung des Fehlerquadrats (χ^2) führen. Dies würde von dem gewählten Fitalgorithmus jedoch vermieden werden, so dass sich der Fit hauptsächlich an diesem Peak ausrichten würde.

Für diese Datensätze wird dann einfach der zu niedrige Wert ignoriert und das Fehlerquadrat renormiert, um die Vergleichbarkeit mit den anderen Ergebnissen zu gewährleisten. Dies geschieht durch Multiplikation mit dem Faktor $N/(N - 1)$, wobei N für die Anzahl der Peaks steht. Im Allgemeinen musste dieser Vorgang aber nur bei einer vernachlässigbaren Anzahl von Datensätzen durchgeführt werden, so dass hier nicht mehr näher darauf eingegangen werden soll.

4.1.7 Fitvorgang

Da nun die nicht-variablen Eckdaten der Fitfunktion bestimmt wurden, kann der eigentliche Fit ablaufen. Dabei sind die Parameter R_2 , ρ_1 und ein multiplikativer Parameter K frei. Der Parameter K ist hierbei notwendig, da nur mit relativen Intensitäten gerechnet wird, weil die Absolutwerte nicht bekannt sind.

In Abbildung 4.4 sind die Fits mit den experimentellen Daten für drei verschiedene Drücke und zusätzlich die Entwicklung der gefitteten Funktionen dargestellt. Man sieht, dass die Fitqualität sehr hoch ist, d.h. die Abweichungen von den experimentellen Punkten sind sehr klein. In der Vergleichsgrafik ist zudem leicht zu sehen, wie sich der Formfaktor mit der Adsorption von DBM ändert.

Damit ist gezeigt, dass der Fit mit der hier gemachten Annahme für die Struktur der Pore und somit des Formfaktors gut funktioniert. Wichtiger sind jedoch die daraus ableitbaren Entwicklungen der einzelnen Parameter, die die eigentliche physikalische Aussage über das System machen. Dazu sind in Abbildung 4.5 die Entwicklungen der Parameter R_1 , R_2 , ρ_1 sowie das Fehlerquadrat χ^2 aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass der Verlauf von R_1 entsprechend Abschnitt 4.1.5 vorgegeben wurde.

Deutlich ist bei sehr hohen Drücken zu erkennen, dass das Fehlerquadrat zunimmt. Daher können die zunächst unphysikalisch erscheinenden Entwicklungen von R_2 und ρ_1 hier auch auf ein Versagen der Fitfunktion zurückgeführt werden. Bei diesen Drücken findet die Kapillarkondensation statt, wodurch das Konzept des adsorbierten Film, das für diesen Formfaktor benutzt wurde, nicht mehr gilt. Andererseits kann es dabei auch zu einer kurzfristigen Absenkung der Dichte kommen

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

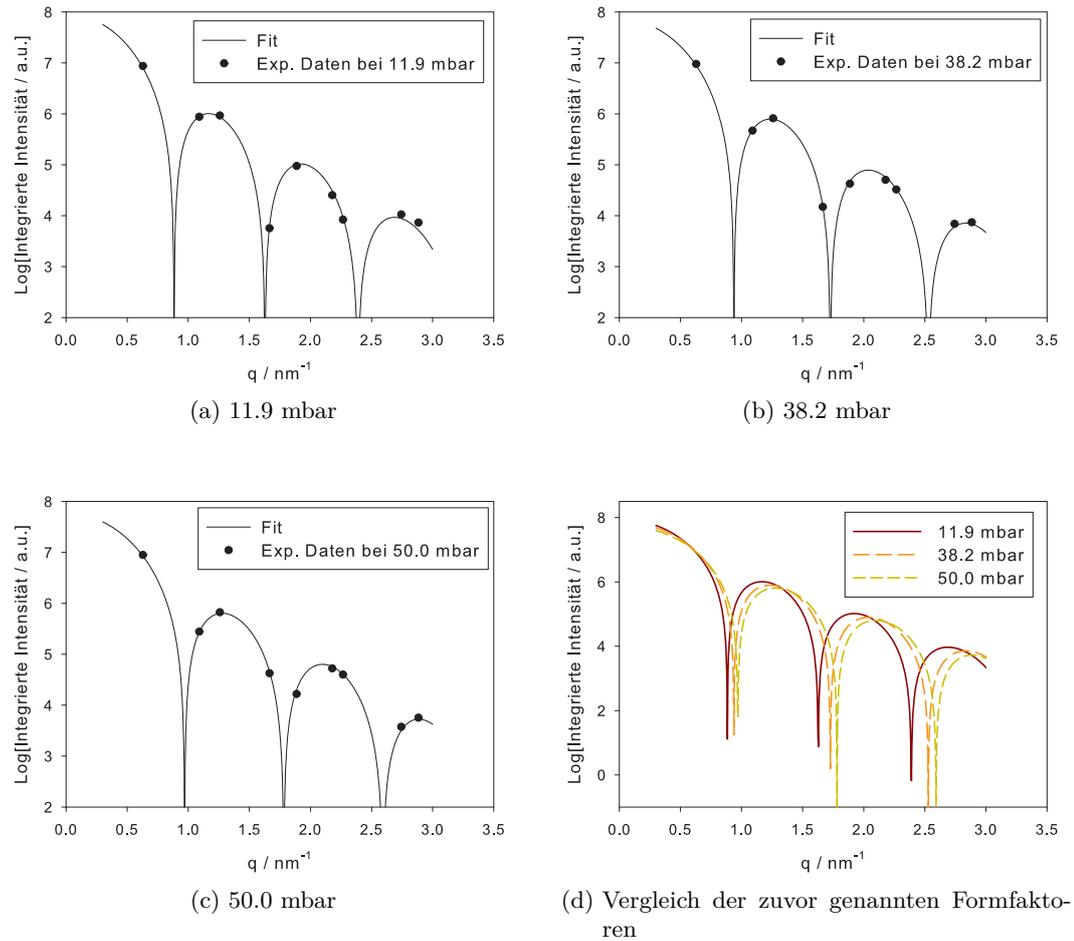


Abbildung 4.4: Gefittete Formfaktorfunktionen mit experimentellen Datenpunkten auf logarithmischer Skala (a-c) und Vergleich der Formfaktoren (d)

[93]. Letztendlich kann hier also nicht entschieden werden, ob das Modell versagt, oder die Fitresultate so doch richtig sind.

Interessant ist nun besonders das Verhalten von R_2 und ρ_1 , da sie die Anlagerung des Fluids beschreiben. Die Dichte ρ_1 steigt erst schnell an und dann kontinuierlich bis zu einem Grenzwert. Dieser Grenzwert entspricht der Dichte der Silikamatrix, was auf Grund der „Kontrast-matchenden“ Dichte von DBM bedeutet, dass sämtliche Mikroporosität der Korona gefüllt wird. Gleichzeitig sinkt der Wert von R_2 , was durch die Anlagerung eines Fluidfilm begründet werden kann. Abbildung 4.6 fasst diese Interpretation zusammen.

4.1 Sorption von Dibrommethan in SBA-15: Formfaktormodell

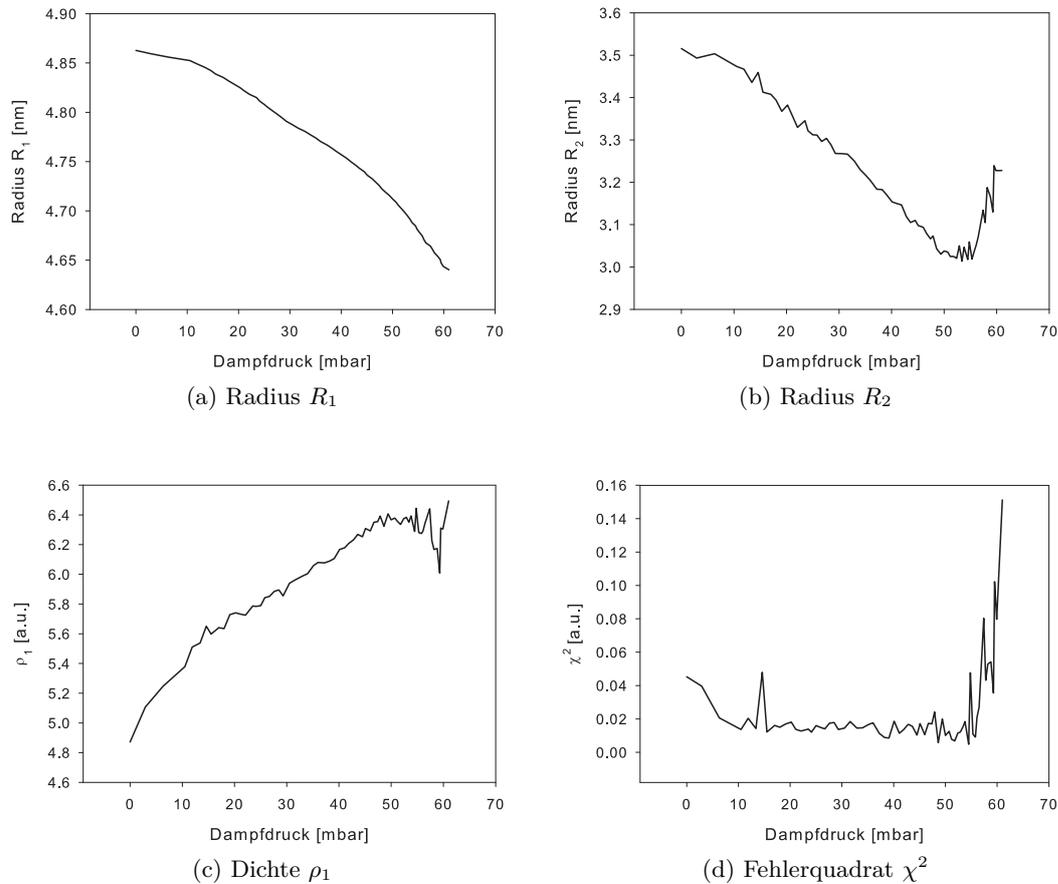


Abbildung 4.5: Entwicklung der Parameter des Dichteverlauf sowie des Fehlerquadrats des Fits in Abhängigkeit vom Druck

4.1.8 Berechnung der maximalen Filmdicke

Die Filmdicke vor der Porenkondensation ist leicht aus der Differenz des Parameters R_2 für die leere Probe und dem Maximalwert dieses Parameters zu ermitteln. Man erhält hier einen Wert von 0.5nm . Dies entspricht nur etwas mehr als einer Monolage von DBM (Radius eines DBM-Moleküls $\approx 0.3\text{nm}$, [93, 99]).

4.1.9 Berechnung des äquivalenten Radius

Aus den Daten der leeren Probe lassen sich wichtige Parameter des Materials berechnen. Zu Vergleichszwecken kann zunächst der Radius bestimmt werden, der das gleiche Porenvolumen erzeugt, wie der hier dargestellte Dichteverlauf. Dazu werden die Flächen, die durch die einzelnen Radien erzeugt werden, mit der Dichte

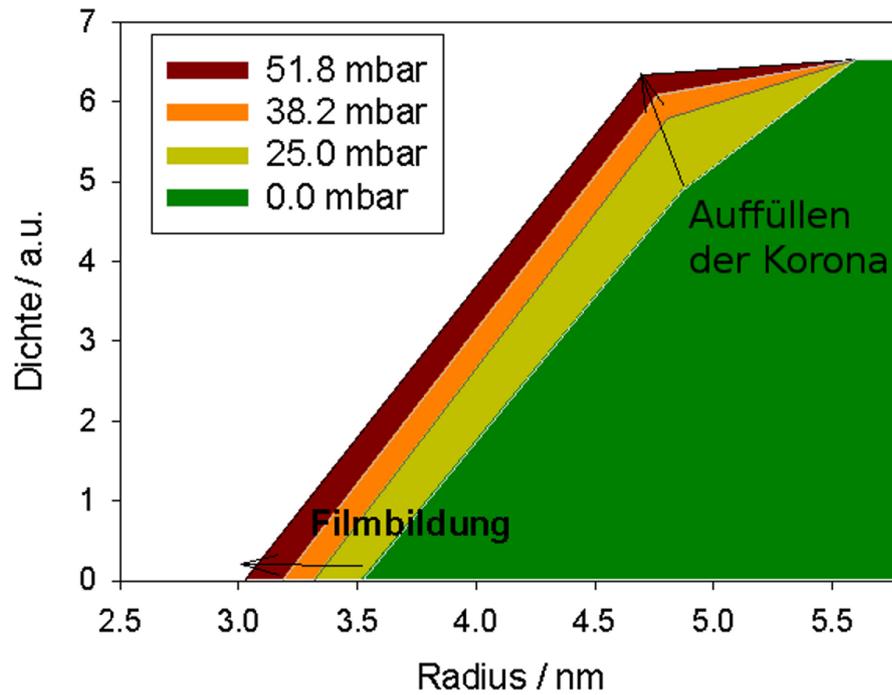


Abbildung 4.6: Radialer Dichteverlauf für verschiedene Dampfdrücke

gewichtet. Dies führt dann zu einer Summe über „Volumen“ die als Kegelstümpfe beschrieben werden können. Als Formel erhält man:

$$\bar{R}^2 = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \cdot \frac{R_0^2 + R_0R_1 + R_1^2}{3} + \frac{\rho_1}{\rho_0} \cdot \frac{R_1^2 + R_1R_2 + R_2^2}{3}. \quad (4.8)$$

Das Ergebnis dieser Berechnung ist in der nächsten Tabelle gegen die Ergebnisse des Vorläufermodells und die experimenteller Methoden angegeben. Die Vergleichswerte entstammen der Veröffentlichung [93].

	Dichtegradientenmodell	Dreistufenmodell	KJS-Methode	Dichtefunktionaltheorie
Radius [nm]	4.48	4.51	4.45	4.07

Das Dichtegradientenmodell liefert also einen Wert, der konsistent mit dem Vorgängermodell und der KJS-Methode ist.

4.1.10 Berechnung der Porosität

Analog zum Radius lässt sich die Porosität der SBA-15-Probe auch aus den Fitdaten für die leere Probe berechnen:

4.1 Sorption von Dibrommethan in SBA-15: Formfaktormodell

$$\Phi = \frac{V_{leer}}{V_{Elem}} = \frac{\pi \bar{R}^2 \rho_0}{\rho_0 \frac{\sqrt{3}}{2} a^2}, \quad (4.9)$$

wobei V_{leer} für das leere Volumen steht und V_{Elem} für das Volumen der Elementarzelle. Man erhält dann eine Porosität von 0.54, was im Vergleich zu unabhängigen Messmethoden, in diesem Fall einer Stickstoffsorption, deutlich zu niedrig ist ($\Phi_N = 0.68$, [93]). Damit bleibt ein Rest von 14% Porosität. Dieser Rest wird einer ungeordneten Mikroporosität zugeschrieben, die vom Modell nicht erfasst werden kann.

Dies liegt darin begründet, dass zum einen das hier vorgestellte Modell durch seine radiale Symmetrie nur einen Teil der gesamten Elementarzelle abdecken kann. Dadurch kann zusätzliche Porosität in den Wänden existieren ohne dass dies die Ergebnisse des Formfaktormodells ändern würde. Zum anderen wurde angenommen, dass ρ_0 der Dichte von Silika entspricht und keine Adsorption im Bereich zwischen R_0 und R_1 möglich ist. Zieht man jedoch in Betracht, dass die Wand auch in diesem Bereich porös sein kann, ändern sich die Fitergebnisse nicht, da nur relative Dichtunterschiede betrachtet werden können.

Obwohl dies keinen Unterschied für das Modell macht, ändert sich dadurch die gesamte Menge an aufgenommenem Fluid. Dabei wächst die Dichte der Silikawand durch die Adsorption von Fluid in den Mikroporen, wodurch die aus dem Fit ermittelte Dichte $\rho_1(p)$ zwar relativ zur Dichte $\rho_0(p)$ richtig ist, jedoch nicht zu $\rho_0(0)$. Hier müssen also alle Werte nach oben korrigiert werden. Die dafür notwendige Methodik ist den Referenzen [93, 94, 100] zu entnehmen.

4.1.11 Fazit

Das hier vorgestellte Formfaktormodell ist sehr gut in der Lage die Adsorption von Dibrommethan in SBA-15 bis zur Kapillarkondensation zu beschreiben. Insbesondere liefert es ein deutlich besseres Fehlerquadrat als sein Vorgängermodell ohne seine physikalische Bedeutung einzubüßen. Zudem sind die ermittelten Parameter mit denen des alten Modells und auch unabhängigen Experimenten vergleichbar.

Allerdings trifft dies nicht für die Porosität zu, die nach diesem Modell zu klein ist im Vergleich zu der aus einer Stickstoffsorption ermittelten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass dieses Modell die vermutete Porosität der Silikawände vernachlässigt. Die Qualität des Modells und der Ergebnisse muss jedoch nicht in Frage gestellt werden, da nur relative Dichten verwendet wurden. Vielmehr wird dadurch das in Kapitel 4.2 beschriebene Gittermodell motiviert, welches einen ganzen Kristalliten simuliert und somit auch die Mikroporosität miteinbeziehen kann.

4.2 Sorption von Dibrommethan in SBA-15: Gittermodell

Im Kapitel 4.1 wurde gezeigt, wie mit Hilfe eines Formfaktormodells die Sorption von Dibrommethan in SBA-15 beschrieben werden kann. Dabei kam es jedoch zu einer quantitativen Diskrepanz zwischen experimentell bestimmter und der aus dem Modell berechneten Porosität. Dies wurde durch zusätzliche Mikroporosität erklärt die das Modell nicht betrachtet.

Um diese Diskrepanz aufzuheben wird in diesem Kapitel ein Gittermodell vorgestellt welches die Struktur von SBA-15 und die Adsorption von DBM darin nachbilden soll. Zusätzlich werden einfache, heuristische Füllmechanismen eingeführt, um sowohl das Füllen der Mikroporen als auch die Kapillarkondensation nachzustellen.

Ziel dieser Modellierung ist es, durch numerische Fourier-Transformation Streukurven zu erzeugen, die mit den experimentellen vergleichbar sind. Insbesondere soll die Entwicklung der diffusen und Bragg-Streuung mit steigendem Dampfdruck von DBM reproduziert werden.

4.2.1 Aufbau des Porengitters

SBA-15 besteht aus langen, parallel angeordneten, zylindrischen Poren, die auf einem 2D-hexagonalen Gitter liegen. Dadurch ist es möglich statt eines 3D-Modells nur ein zweidimensionales Modell zu nutzen, das einen repräsentativen Ausschnitt zeigt. Dies hat den Vorteil, dass ein ganzer Kristallit mit akzeptabler Auflösung dargestellt werden kann, was in 3D sehr hohe Anforderungen an die Computerhardware stellen würde. Dabei muss jedoch die unterschiedliche Dimensionalität von Experiment und Modell an den entsprechenden Stellen berücksichtigt werden. Genauer gesagt heisst das, dass zur Berechnung der integrierten Intensität in Abschnitt 4.2.9 in diesem Modell die radial gemittelte Streukurve nur mit einem Faktor von q multipliziert werden muss, da sich die gestreute Intensität im zweidimensionalen Fall nur auf Kreisringen im reziproken Raum verteilt.

Der Kristallit wird dann durch eine zweidimensionale Matrix (oder Bitmap) mit 7806 mal 7806 Einträgen repräsentiert. Die Einträge stellen dabei die relative lokale Dichte dar und können Werte zwischen 0 und 1 annehmen. In diesem Kapitel kann dieses Intervall jedoch wegen des Kontrast-matchenden Fluids (DBM) auf zwei Werte eingeschränkt werden, nämlich 0 (Fluid/Silikamatrix) und 1 (unbesetzt bzw. Vakuum).

Zum Aufbau des Gitters werden zunächst die Mittelpunkte der Mesoporen bestimmt und auf dem Gitter vermerkt. Um das Modell realistischer zu machen wird hier nun eine Verschmierung der Mittelpunkte eingeführt, in dem eine zufällige, gaußverteilte Abweichung addiert wird. Dies stört die Fernordnung des Systems ein

wenig und kann dementsprechend auch durch einen Debye-Waller-Faktor [99] beschrieben werden. Diese Störung ist durch Fehler bei der Herstellung des Materials zu begründen.

4.2.2 Setzen der Mesoporen

Im Kapitel über das Formfaktormodell (Kap. 4.1) für dieses System wurde erläutert, dass die Oberfläche der Poren eine ausgeprägte Rauigkeit besitzt. Dementsprechend sollen die hier angelegten Mesoporen dieser Forderung genügen, wofür die Ergebnisse des Formfaktormodells für die leere Probe verwendet werden sollen. Dazu wird der gefittete Dichteverlauf in eine Funktion überführt, die eine Wahrscheinlichkeit für ein schwarzes Pixel (P_1) in Abhängigkeit vom Abstand zum Porenmittelpunkte angibt:

$$P_1(r) = 1 - \frac{\rho(r)}{\rho_0}. \quad (4.10)$$

Damit erhält man in der Mitte der Pore, wo die Dichte 0 ist, eine Wahrscheinlichkeit von 1 für schwarze Pixel und am Rand der Pore ($\rho(a/2) = \rho_0$) eine Wahrscheinlichkeit von 0. Abbildung 4.7 zeigt eine Mesopore, die nach dieser Vorschrift erzeugt wurde.

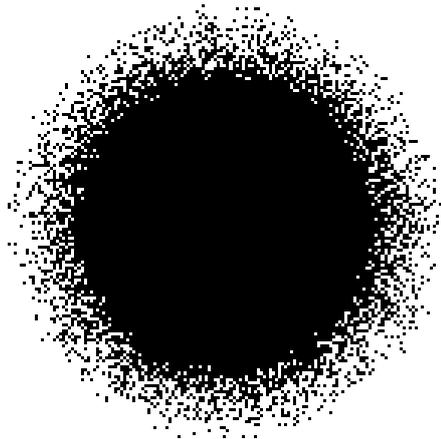


Abbildung 4.7: Beispiel einer Mesopore

Die Mesoporen unterliegen zudem einer Größenverteilung, die aus der Sorptionsisotherme ermittelt werden kann. Aus der Kelvin-Gleichung ist bekannt, dass der Druck, bei dem die Kapillarkondensation stattfindet vom Radius der Pore abhängt. Wären also alle Poren gleich groß, müssten sie auch beim gleichen Druck kondensieren. Dies ist aber nicht der Fall, weswegen man aus der Breite des Druckbereichs der Kapillarkondensation ($0.51 < p/p_0 < 0.58$ in Grafik 4.8) über eine modifizierte Version der Kelvin-Gleichung:

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

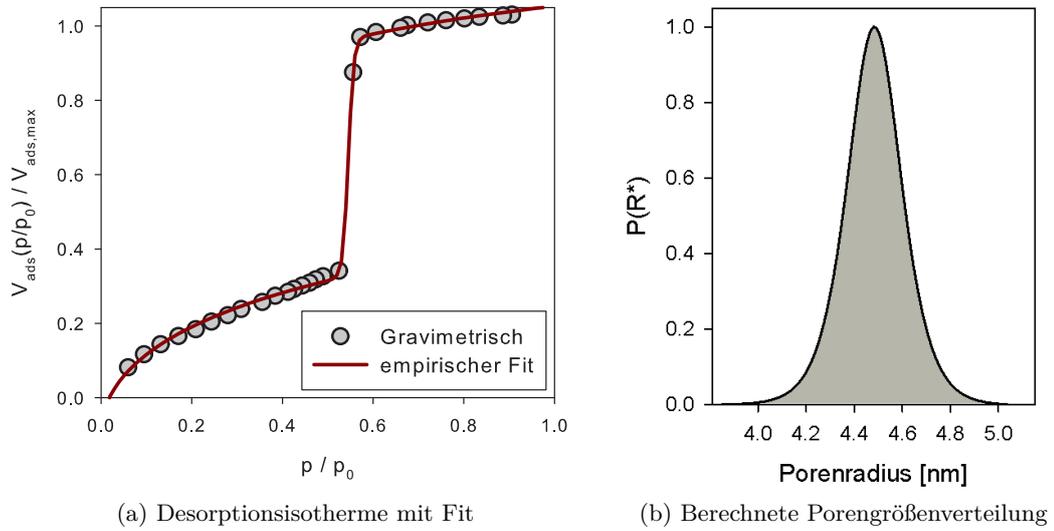


Abbildung 4.8: Gravimetrisch bestimmte Desorptionsisotherme (gemessen von S. Jähnert in [100]) zusammen mit dem Fit nach Gleichung 4.16 (links) und berechnete Porengrößenverteilung nach Gleichung 4.11 (rechts)

$$P(R^*) = -\frac{A}{\ln(p/p_0)}, \quad (4.11)$$

die Größenverteilung der Poren $P(R^*)$ ableiten kann. Hierbei ist A eine Normierungskonstante, die das Integral über die Verteilung auf 1 normiert.

Zu diesem Zweck wird zunächst eine gravimetrisch ermittelte Sorptionsisotherme mit der in Gleichung 4.16 beschriebenen empirischen Funktion gefittet (s. Grafik 4.8(a)). Dabei wird der Desorptionsast verwendet, da der Adsorptionsast einen metastabilen Zustand darstellt und dementsprechend die Breite der Kapillarkondensation nicht allein auf die Porengrößenverteilung zurückzuführen ist (s. Kap. 2.1.1). Die Ableitung der Fitfunktion ist dabei im Bereich der Kapillarkondensation direkt mit der Porengrößenverteilung $P(R^*)$ verknüpft, wenn man den Druck mit Hilfe der Kelvin-Gleichung in den Porenradius überführt (vgl. [52, 66]). Die so erhaltene Porengrößenverteilung ist in Grafik 4.8(b) dargestellt.

Im Programm ist dann diese Verteilung hinterlegt und es werden normalverteilte Porenradien erzeugt. Dann wird zu jedem Porenradius eine weitere Zufallszahl zwischen 0 und 1 erstellt und überprüft, ob diese kleiner oder gleich der Wahrscheinlichkeit für den gerade betrachteten Porenradius ist. Wenn das der Fall ist wird eine Mesopore mit dem entsprechenden Radius erzeugt. Dies setzt sich fort bis

alle Mesoporen angelegt sind.

4.2.3 Zusätzliche Mikroporen

Das Formfaktormodell lieferte eine Porosität, die deutlich kleiner war als die die durch eine unabhängige Stickstoffsorption bestimmt wurde. Dies wurde zusätzlicher Mikroporosität zugeschrieben, die vom Formfaktormodell nicht betrachtet werden konnte. Diese zusätzlichen Mikroporen sollen nun in diesem Modell mit aufgenommen werden. Sie werden der Einfachheit halber als kreisförmig angenommen und zufällig auf dem Gitter verteilt. Dabei gilt auch hier eine Größenverteilung, die als untere Grenze einen Wert von 4 Pixeln ($0.3nm$) hat, was dem Radius von DBM entspricht [99, 101]. Somit wird gewährleistet, dass die Mikroporen auch groß genug sind, um überhaupt ein Fluidmolekül aufnehmen zu können.

Die obere Grenze wurde an Hand der Streuung im Vergleich zum Experiment ermittelt und beträgt 6 Pixel. Zudem ist davon auszugehen, dass auch die Mikroporen eine raue Oberfläche haben. Daher soll für sie dieser einfache Dichteverlauf (Wahrscheinlichkeit für schwarze Pixel) gelten:

$$P_{dis}(r) = 1 \quad (r < r_0/3), \quad (4.12)$$

$$= 1 - \frac{3r - r_0}{2r_0} \quad (r_0/3 < r < r_0). \quad (4.13)$$

Die Anzahl der Mikroporen bzw. ihr Volumenanteil am Gesamtvolumen ist dann ein wichtiger Anpassungsparameter. Da die Mikroporen auf Grund ihrer ungeordneten Lage in den Porenwänden fast ausschließlich diffuse Streuung erzeugen, kann aus dem Verhältnis von diffuser zu Bragg-Streuung der Anteil der Mikroporen bestimmt

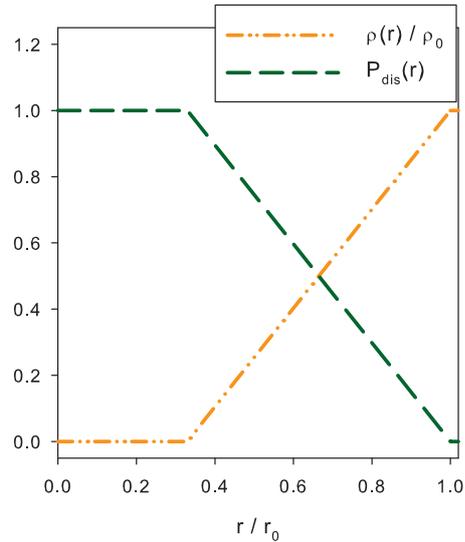


Abbildung 4.9: Wahrscheinlichkeit für schwarze Pixel $P_{dis}(r)$ und Verlauf der relativen Dichte $\rho(r)/\rho_0$ in Abhängigkeit vom Abstand zum Mittelpunkt der Mikropore

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

werden bzw. der Volumenanteil der Mikroporen variiert werden bis das gleiche Verhältnis erreicht wird. Letzteres wird hier angestrebt und ist in Abschnitt 4.2.6 beschrieben.

Abbildung 4.10 zeigt links und rechts jeweils den gleichen Ausschnitt des Gittermodells. Dabei sind auf der linken Seite nur die Mesoporen nach der oben beschriebenen Vorschrift gesetzt worden. Hier sind auch die Auswirkungen der beiden Unordnungsfaktoren, Verteilung der Mittelpunkte und Porengrößenverteilung, gut zu erkennen.

In der rechten Grafik sind zusätzliche Mikroporen eingebracht worden. Man erkennt hier welche Aggregationen von Mikroporen durch das zufällige Verteilen der Mikroporen auftreten können. Zum einen können Mikroporen die Mesoporen schneiden oder berühren, aber auch einander überlappen, wodurch Kanäle zwischen den Mesoporen entstehen können. Dies ist durchaus realistisch, da von SBA-15 stabile Kohlenstoffnegative erzeugt werden können [102], was auf eine Interkonnektivität der Mesoporen hinweist.

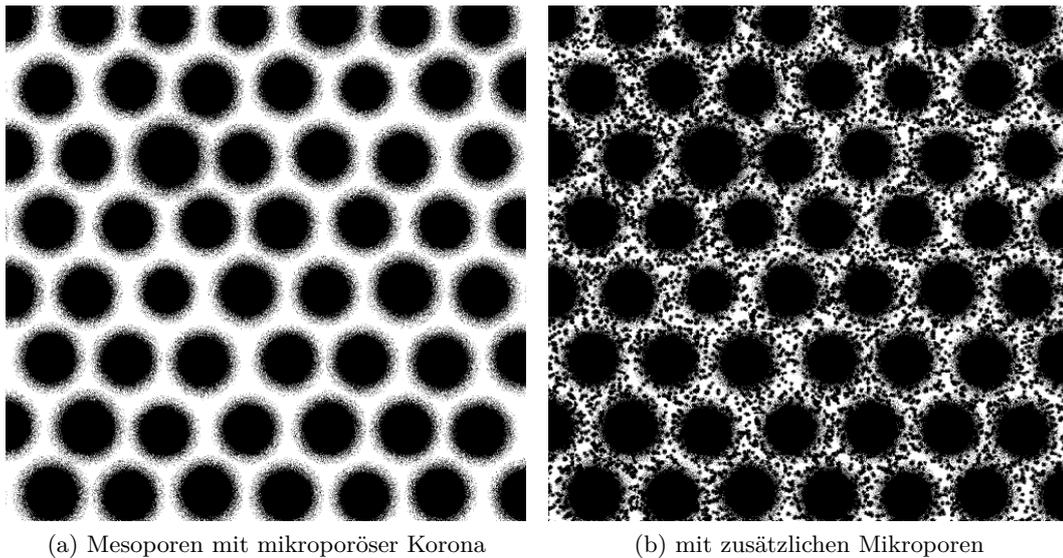


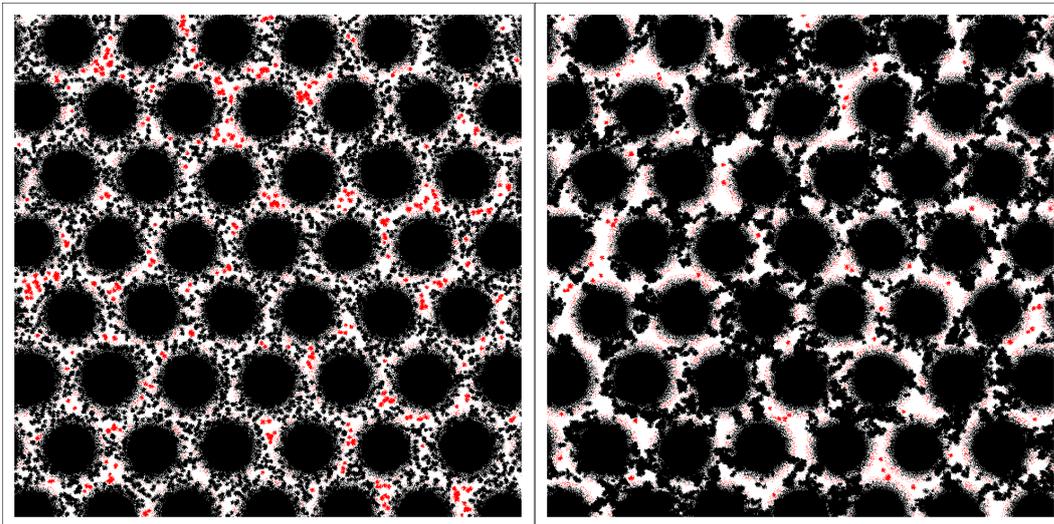
Abbildung 4.10: Ausschnitt des Gittermodells, mit den Mesoporen auf einem hexagonalen Gitter und zusätzlicher Mikroporosität (rechts)

Wie man aber ebenfalls an der Grafik erkennen kann, können durch diese Methodik auch isolierte Bereiche von weißen oder schwarzen Pixeln entstehen. Dies ist an sich unphysikalisch, da isolierte weiße Bereiche Regionen darstellen würden, die mechanisch instabil wären, während isolierte schwarze für unzugängliche Porosität stehen würden. Bedenkt man jedoch, dass sich der Kristallit in der Realität in drei

Dimensionen erstreckt, kann angenommen werden, dass die isolierten Bereiche über die dritte Dimension verknüpft sind. Dennoch soll im nächsten Abschnitt die Zugänglichkeit der Porosität in 2D getestet werden.

4.2.4 Zugänglichkeit der Mikroporen

Um die Zugänglichkeit der Mikroporen zu prüfen wird ein einfacher Algorithmus eingesetzt. Da die Mesoporen offensichtlich im Experiment Fluid aufnehmen können, sind sie also über die Oberfläche des Kristalliten für das Fluid erreichbar. Dementsprechend wird zunächst der Mittelpunkt jeder Mesopore als zugänglich markiert und von da aus jeder direkte freie Nachbar (schwarze Pixel) ebenfalls als zugänglich markiert. Von jedem dieser Nachbarn ausgehend werden iterativ alle weiteren Nachbarn geprüft bis der Algorithmus keine weiteren freien erreichbaren Pixel mehr findet. Ergänzend werden auch alle Pixel als erreichbar markiert, die direkt oder über Nachbarn mit der Oberfläche, d.h. dem Ende des Gitters, verbunden sind.



(a) Normaler Algorithmus zum Setzen der Mikroporen (b) Algorithmus der zum Clustern der Mikroporen führt

Abbildung 4.11: Ausschnitt des Gittermodells; rot markiert sind die nicht über die Mesoporen zugänglichen Pixel

In Abbildung 4.11 (links) sind nun alle nicht erreichbaren Pixel rot markiert. Man findet hierbei einen Wert von 14% nicht erreichbarer Mikroporen, was in diesem Beispiel einem Anteil von etwa 3% Gesamtporosität entspricht. Dieser Betrag lässt sich durchaus halbieren, wenn man den Algorithmus zum Setzen der Mikroporen leicht abändert.

Dazu wird ein Drittel der Mikroporen zufällig gesetzt und für die restlichen Positionen bevorzugt, die nah bei einer bestehenden Mikropore liegen. Dies sollte dazu führen, dass sich „Cluster“ von Mikroporen bilden, die auf Grund ihrer Größe leichter die Konnektivität der Mesoporen herstellen. Hierzu werden zufällige Positionen erzeugt und der kleinste Abstand zu allen Mikroporen berechnet. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Position akzeptiert wird, wird dann über diesen Abstand geregelt.

Wichtig hierbei ist, dass durch die ersten zufällig gesetzten Mikroporen, alle Mikroporen immer noch ungeordnet verteilt sind und somit keine zusätzliche Bragg-Streuung erzeugen. Auch der Anteil der diffusen Streuung bleibt erhalten, da sich der Volumenanteil der Mikroporen nicht ändert. Dieser Algorithmus erzeugt jedoch größere Cluster, wodurch sich die Form der Streukurve, insbesondere der q -Bereich auf dem die diffuse Streuung auftritt, ändert. Grafik 4.11 (rechts) zeigt einen Gitterausschnitt, der mit diesem Algorithmus erstellt wurde, wobei die unzugänglichen Pixel wieder rot markiert wurden.

Da der Anteil der unzugänglichen Mikroporen aber schon beim normalen Algorithmus recht klein war, kann man davon ausgehen, dass dieser Anteil in 3D verschwindend gering sein wird. Zudem wird die diffuse Streuung von diesem Algorithmus bereits gut beschrieben.

4.2.5 Fourier-Transformation und Erzeugung von Streukurven

Um das Modell mit dem Experiment vergleichen zu können werden Streukurven benötigt, wie sie das Experiment liefert. Da in Röntgenbeugungsexperimenten prinzipiell nichts anderes als die quadrierte Fourier-Transformierte der Elektronendichteverteilung gemessen wird [73], kann dies auch in der Simulation nachgeahmt werden. Dazu wird die diskrete Fourier-Transformierte des Gitters mit Hilfe der „schnellen Fourier-Transformation“ erstellt. Der Code hierfür ist frei verfügbar und in der C-Programmbibliothek „FFTW“ [103] enthalten. Die Werte des Fourier-transformierten Gitters werden dann quadriert und umsortiert. Dieser Schritt ist nötig, da die verwendete Bibliotheksfunktion die kleinste Frequenz, also den kleinsten q -Wert, dem Index $(0, 0)$ zuordnet. Dieser Wert entspricht aber im Experiment dem ungebeugten Strahl, der somit in der Mitte des Detektors liegen sollte.

Anschließend werden die Gitterwerte nach ihrem Abstand zum Zentrum der Matrix in eine eindimensionale Liste überführt. Dabei wird über Einträge, die zum gleichen Listenplatz gehören summiert. Man erhält somit direkt die integrierte Intensität in zwei Dimensionen.

An dieser Stelle soll auch auf die Größe des Gitters eingegangen werden. Das Gitter muss groß genug sein, um eine realistische Anzahl an Poren (so viel wie auf einem

Kristalliten) darzustellen. Dadurch werden zum einen Randeffekte unterdrückt und die Peaks durch die entsprechend hohe Anzahl von Gitterperioden schärfer. Andererseits muss das Gitter aber pro Elementarzelle genügend Pixel besitzen, um die feinen Details überhaupt darstellen zu können. Das bedeutet, eine hohe Auflösung und ein realistisch großer Kristallit benötigen beide eine sehr große Anzahl an Pixeln.

Die Größe der Simulation wird durch den verfügbaren Arbeitsspeicher beschränkt. Die hier benutzte Matrix belegt allein bereits $(7806)^2 * 8 \text{ byte} = 500 \text{ MB}$. Bei der Fourier-Transformation verdoppelt sich dieser Wert noch einmal, da komplexe Zahlen auftreten. Es ist auch nicht unbedingt sinnvoll die Matrix noch größer anzulegen, weil die dargestellte Länge im Realraum mit der im Fourierraum über $q \propto r^{-1}$ korreliert. Das bedeutet, wenn noch mehr Poren dargestellt werden, dass der erste Peak bei sehr kleinen Abständen zum Mittelpunkt der Fourier-transformierten Matrix auftritt und somit sehr schmal wird. Dies macht aber die Bestimmung der Peakfläche schwierig. Andererseits könnte man noch die Auflösung erhöhen, was aber bei der Darstellung von sub-Ångström Details physikalisch wenig sinnvoll erscheint.

4.2.6 Bestimmung des Volumenanteils der zusätzlichen Mikroporen

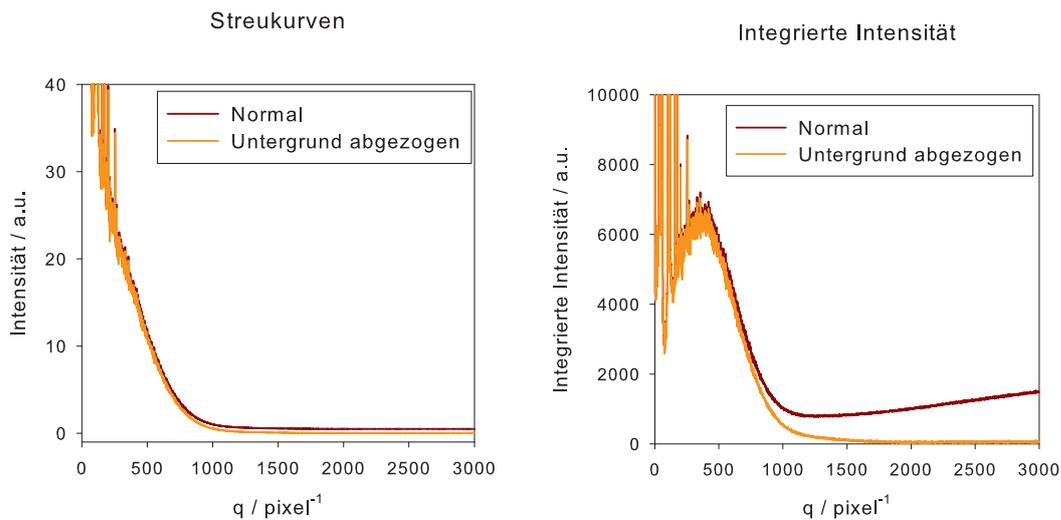


Abbildung 4.12: Einfluss des Untergrundabzugs auf die Berechnung der integrierten Intensität

Aus der experimentellen Streukurve der leeren Probe lässt sich über die Integration über $I \cdot q^2$ die integrierte Intensität bestimmen. Diese kann dann unterteilt werden in einen Bragg-Anteil, der durch die Peakflächen gegeben ist, und die diffuse Streuung, die sich aus der Differenz von Gesamtstreuung und Bragg-Streuung ergibt. Der Anteil der diffusen Streuung, der außerhalb des Detektors liegen würde, wird dabei

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

für kleine q über ein Rechteck und für große q über einen Porod-Fit beschrieben. Dies wurde von S. Jähnert durchgeführt und ist in den beiden Veröffentlichungen zu diesem Thema [93, 99] erläutert.

Das Verhältnis der Bragg-Streuung zur diffusen Streuung im Experiment beträgt dabei 0.722 für die leere Probe. Dieses Verhältnis soll nun in der Simulation reproduziert werden, indem der Volumenanteil an Mikroporen sukzessiv erhöht wird, bis der passende Wert erreicht wird. Dabei ist zu beachten, dass auf Grund des Unterschieds in der Dimensionalität die integrierte Intensität durch Integration über q bestimmt wird. Alternativ kann auch direkt radial summiert werden.

Von der simulierten Streukurve muss vor der Integration ein kleiner konstanter Untergrund abgezogen werden, damit die integrierte Intensität bei großen q auch physikalisch sinnvoll gegen 0 strebt. Ein Porod-Fit ist hier nicht nötig, da die Fourier-transformierte Matrix einen etwa 10mal größeren Bereich des Fourierraums abdeckt als der Detektor im Experiment. Ebenso stellt die Matrix auch den Bereich sehr kleiner q -Werte dar, so dass hier auch keine Extrapolation nötig ist. Der Wert für $q = 0$ wird jedoch ignoriert, da im Experiment hier der Beamstop den ungebeugten Strahl blockieren würde. In Grafik 4.12 sind die Streukurven (links) und die mit q multiplizierte Intensität (rechts) jeweils mit und ohne Untergrundabzug zu sehen. Dabei wird deutlich, dass auch in der Simulation der Untergrundabzug nötig ist, da die Intensität sonst bei großen q wieder ansteigen würde.

Für die Peaks wird nun ein linearer Untergrund angenommen und die Peakfläche bestimmt. Die Gesamtfläche abzüglich der Peakflächen stellt dann die diffuse Streuung dar.

Erhöht man den Volumenanteil der Mikroporen bis das Verhältnis von Bragg zu diffuser Streuung dem experimentellen Verhältnis entspricht (exp.: 0.720, sim.: 0.722), erreicht man einen Volumenanteil von 0.19 der zusätzlichen Mikroporen. Auf Grund des Dimensionalitätsunterschiedes muss dieser Wert jedoch korrigiert werden. Dabei wird angenommen, dass die Mikroporen in drei Dimensionen Kugeln sein sollen, während sie in 2D durch ihre kreisförmige Querschnittsfläche repräsentiert werden. Dadurch nehmen die in 2D angelegten Mikroporen in 3D weniger Raum ein. Der Volumenanteil der Mesoporen hingegen ist auf Grund ihrer Zylinderform in 2D genauso groß wie in 3D. Daraus lässt sich eine Formel ableiten mit der der korrespondierende Volumenanteil der Mikroporen berechnet werden kann [99]:

$$\Phi_{Mikro}^{3D} = \frac{\left(\Phi_{Mikro}^{2D}\right)^{3/2}}{\left(1 - \Phi_{Meso}\right)^{1/2}}. \quad (4.14)$$

Betrachtet man diese Formel genauer, sieht man, dass der Volumenanteil der Mikroporen dem Flächenanteil zuzüglich eines Korrekturfaktors entspricht. Dieser Kor-

rekturfaktor ($\sqrt{\Phi_{Mikro}^{2D}/(1 - \Phi_{Meso})}$) beschreibt dabei das Verhältnis des Mikroporenanteils zum Wandanteil in der dritten Dimension.

Für die hier untersuchte Probe erhält man mit $\Phi_{Meso} = 0.554$ (aus dem Formfaktormodell, s. Kap. 4.1) einen Volumenanteil von 0.124 der zusätzlichen Mikroporen. Die Gesamtporosität beträgt dann 0.680, was sehr gut mit dem Wert von 0.686 übereinstimmt, der über eine Stickstoffsorption bestimmt wurde [93].

Da die integrierte Intensität nur vom Elektronendichteunterschied und den jeweiligen Volumenanteilen der einzelnen Phasen abhängt, ist dieses Ergebnis auch zu erwarten. Die Bragg-Streuung kommt fast ausschließlich von den Mesoporen deren Volumenanteil aus dem Formfaktormodell bekannt ist. Diese erzeugen durch ihre raue Oberfläche und Korona auch einen Anteil der diffusen Streuung. Die restliche diffuse Streuung muss dementsprechend von weiteren ungeordneten Poren, den Mikroporen, stammen. Das Modell liefert den korrekten Anteil an zusätzlicher diffuser Streuung, wenn der vom Formfaktormodell nicht berücksichtigte Anteil an Mikroporen hinzugefügt wird. Theorie und Modell sind also miteinander konsistent.

Daher soll das Verhältnis von Bragg und diffuser Streuung im nächsten Abschnitt nicht nur für die leere Probe, sondern über den ganzen Druckbereich erfolgen. Dazu müssen jedoch zunächst Mechanismen zur Füllung der Meso- und Mikroporen eingeführt werden.

4.2.7 Füllmechanismen

Zur Füllung der Porosität in diesem Modell werden zwei verschiedene Mechanismen benötigt. Zum einen gilt für die Mesoporen die Kelvin-Gleichung, da im Experiment deutlich die Kapillarkondensation zu beobachten ist. Zum anderen beschreibt das Formfaktormodell die Anlagerung eines Films an die Porenoberfläche und das Auffüllen der mikroporösen Korona, in der die Kelvin-Gleichung auf Grund der geringen Größe und unregelmäßigen Form der Mikroporen nicht gelten kann [51].

Für den kontinuierlichen Prozess der Anlagerung von Fluid an die Porenoberfläche und in die mikroporöse Korona soll hier ein einfaches heuristisches Modell eingeführt werden. Generell ist es auch möglich, die Positionen an denen sich das Fluid anlagert durch einen Monte-Carlo-Algorithmus zur Minimierung der Gesamtenergie des Systems zu beschreiben (z.B. „KRT-Lattice gas model“, [104]). Dies wäre jedoch deutlich über dem Anspruch dieses Modells, die Streuung zu beschreiben.

Der verwendete Algorithmus konvertiert dabei schwarze Pixel zu weißen, wobei das betrachtete Pixel zufällig ausgesucht wird und mit einer Wahrscheinlichkeit konvertiert wird, die von der Anzahl der weißen Pixel in seiner Nachbarschaft bestimmt wird:

$$P(1 \rightarrow 0)_{i,j} = 1 - \sum_{a=i-c}^{i+c} \sum_{b=j-c}^{j+c} \frac{A_{a,b}}{(2c+1)}. \quad (4.15)$$

Damit ist die Wahrscheinlichkeit für ein neues weißes Pixel sehr hoch in der mikroporösen Korona und an der Oberfläche der Mesoporen, da hier nur sehr kleine Bereiche schwarzer Pixel auftauchen. In der Mitte der Mesoporen ist die Wahrscheinlichkeit realistischerweise 0. Der Parameter c beschreibt hierbei die Größe der Nachbarschaft, die für das betrachtete Pixel gilt. Mit $c = 1$ läuft der Algorithmus ähnlich wie das KRT-Modell [104] für ein benetzendes Fluid ab.

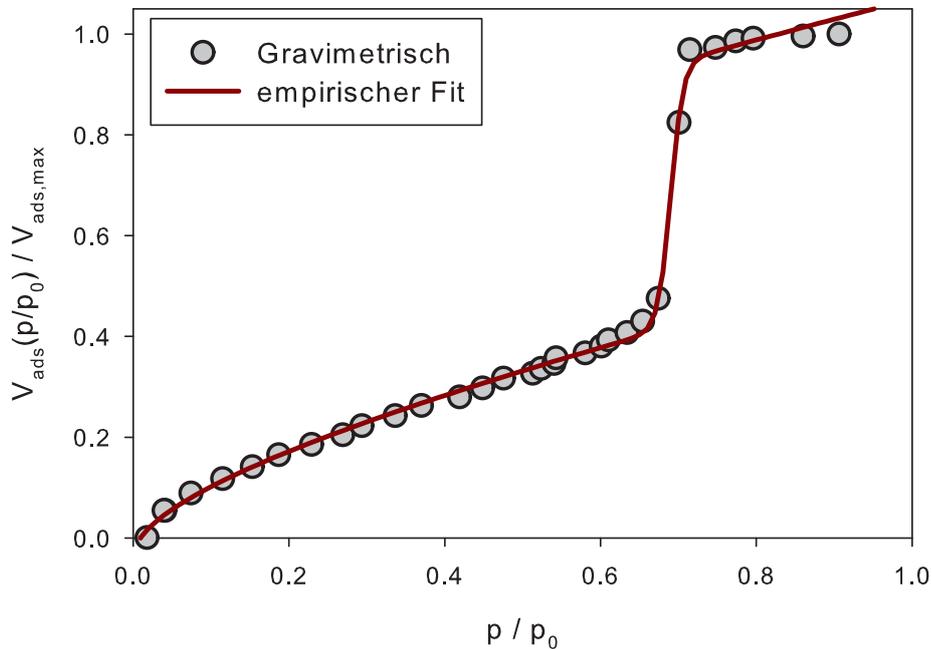


Abbildung 4.13: Gravimetrisch bestimmte Adsorptionsisotherme (gemessen von S. Jähnert in [100]) zusammen mit dem Fit nach Gleichung 4.16

Die Konvertierung der Pixel wird dabei so lange fortgesetzt, bis zu einem gewünschten Druck der passende Volumenanteil (bzw. Menge an Fluid) adsorbiert wurde. Dieser Volumenanteil kann dabei aus einer Sorptionsisotherme ermittelt werden, in dem die Isotherme mit einer geeigneten Funktion angefitet wird. Der Fit ist dabei notwendig, um zu jedem Druck den Volumenanteil berechnen zu können. Hier wurde dazu eine gravimetrisch bestimmte Isotherme herangezogen und mit dieser empirisch begründeten Formel angefitet:

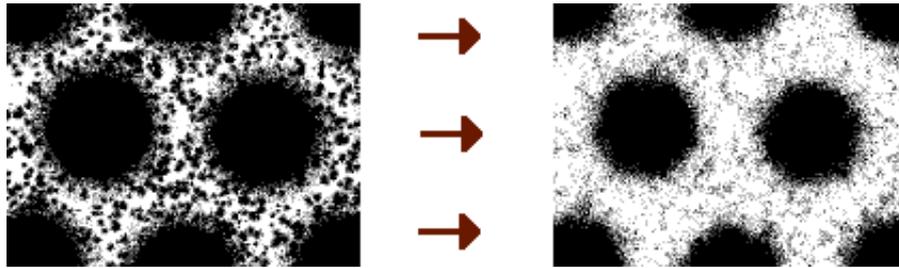


Abbildung 4.14: Wirkungweise des Algorithmus zur Konvertierung einzelner Pixel auf dem Gitter; links: leere Probe, rechts: kurz vor der Kapillarkondensation

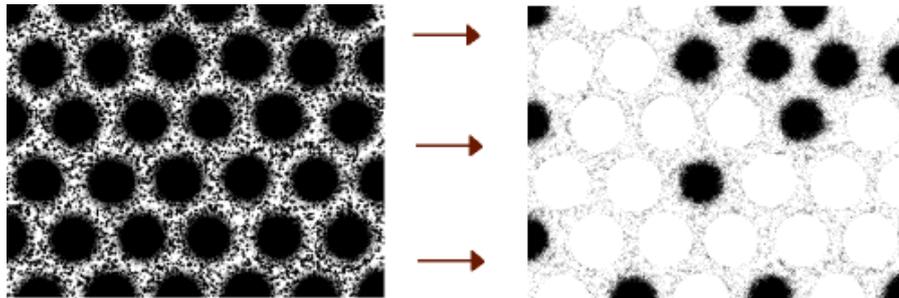


Abbildung 4.15: Wirkungweise des Algorithmus zum Auffüllen der Mesoporen nach der Kelvin-Gleichung; links: leere Probe, rechts: in der Mitte der Kapillarkondensation

$$\frac{V_{ads}(p/p_0)}{V_{ads,max}} = a + b \cdot \sqrt{(p/p_0)} + c \cdot (p/p_0) + d \cdot \left(\tanh \left(\frac{(p/p_0) - e}{f} \right) + 1 \right). \quad (4.16)$$

Dabei stehen die Faktoren a bis f für variable Fitparameter und p/p_0 für den relativen Druck. Die Wurzelfunktion ahmt hierbei den Verlauf bei kleinen Drücken nach, während die Tanh-Funktion sehr gut den Bereich der Kapillarkondensation wiedergibt. In Grafik 4.13 ist dazu die gravimetrische Adsorptionsisotherme zusammen mit dem Fit nach Gl. 4.16 zu sehen. Dabei wurde der Adsorptionsast der Isotherme gewählt, weil das in diesem Kapitel beschriebene Gittermodell eben die Adsorption von DBM beschreibt. Der Desorptionsast der gleichen Isotherme wurde zuvor in Abschnitt 4.2.2 zur Berechnung der Porengrößenverteilung genutzt.

Man erhält damit eine Funktion die für das Modell die Menge an neuen weißen Pixeln, d.h. das relative adsorbierte Fluidvolumen, mit dem relativen Druck verknüpft.

In Grafik 4.14 ist beispielhaft für einen kleinen Bereich des Gitters die Veränderung durch die Anlagerung von Fluid, d.h. weißen Pixeln, zu sehen. Das rechte

Bild zeigt dabei den Zustand kurz vor der Kapillarkondensation. Man erkennt hier deutlich, dass die Mesoporen etwas kleiner geworden sind (Filmbildung) und dass die Mikroporen größtenteils gefüllt sind.

Dabei ist zu beachten, dass durch den hier gewählten Algorithmus Filmbildung und Koronaauffüllung gleichzeitig ablaufen, d.h. der Algorithmus verteilt die gewünschte Anzahl weißer Pixel (Fluidvolumenanteil) in die Korona und an den Rand der Pore. Hierbei wird auf Grund der Mikroporengröße das Füllen der Mikroporen im Mittel bevorzugt, jedoch können zum Teil sehr kleine Bereiche schwarzer Pixel in der Korona auch nach der Kapillarkondensation verbleiben, da der Algorithmus die Position, an der geprüft wird, ob ein neues weißes Pixel gesetzt werden kann, zufällig auswählt. Diese Bereiche sind also durch ein leichtes Ungleichgewicht zwischen Filmbildung und Koronaauffüllung bedingt.

Zur Beschreibung der Kapillarkondensation wird die Kelvin-Gleichung herangezogen. Dabei wird für alle Mesoporen geprüft, ob ihr Radius kleiner als der kritische Radius aus der Kelvin-Gleichung zu diesem Druck ist. Dadurch, dass die Mesoporen eine raue Oberfläche haben, ist es schwierig diesen Radius zu bestimmen. Daher werden zunächst alle schwarzen Pixel innerhalb eines „Cut-Off“-Radius gezählt. Dieser „Cut-Off“-Radius entspricht dabei dem Radius R_1 im Formfaktormodell, also dem Bereich der mikroporösen Korona. Anschließend wird ermittelt welchen Radius ein Kreis mit der gleichen Anzahl an schwarzen Pixeln hätte und dieser Wert als effektiver Radius der Mesopore angenommen.

Unterschreitet nun dieser Radius den kritischen Radius, „kondensiert“ die Pore, d.h. alle Pixel der Pore werden auf einmal weiß gesetzt. Diese Überprüfung findet in regelmäßigen Abständen statt, während der oben beschriebene Algorithmus für die Fluidanlagerung läuft, da der kritische Radius auch durch das Filmwachstum erreicht werden kann. Abbildung 4.15 zeigt den gleichen Ausschnitt des Gitters für die leere Probe (links) und einen Druck in der Mitte der Kapillarkondensation (rechts). Wie man sieht, sind im rechten Bild schon einige Mesoporen kondensiert, andere jedoch nicht, während die Mikroporen fast vollständig gefüllt sind.

4.2.8 Vergleich der Streukurven

Es sollen nun die simulierten Streukurven für verschiedene Drücke mit den experimentellen verglichen werden. Dazu ist es notwendig der q -Skala, die bisher in inversen Pixeln angegeben war, eine vergleichbare Einheit zuzuweisen. Dies kann über die Formel für die Position des (10)-Peaks erfolgen:

$$q_{10} = \frac{4\pi}{d\sqrt{3}}, \quad (4.17)$$

wobei d für die Gitterkonstante steht. Zusätzlich wurde die simulierte Streukurve

4.2 Sorption von Dibrommethan in SBA-15: Gittermodell

bereits mit dem Faktor q (s. Abschnitt 4.2.1) und die experimentelle wie zuvor (s. Kap. 4.1) mit dem Faktor q^2 multipliziert.

Abbildung 4.16 zeigt dazu die so modifizierten experimentellen und simulierten Streukurven [99] für vier verschiedene Relativdrücke (leere Probe, Bereich der Filmbildung, Mitte und Ende der Kapillarkondensation) mit jeweils dem (10)-Peak auf einer linearen Skala als Inset.

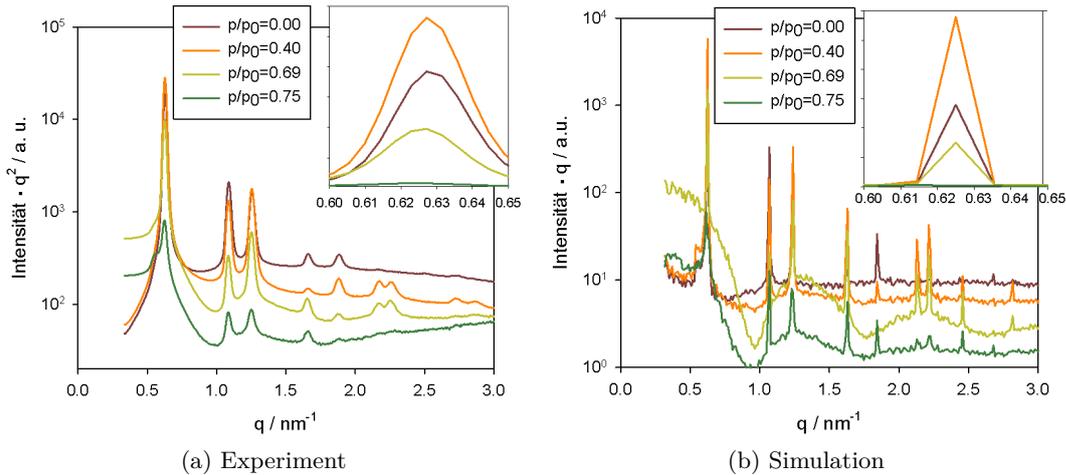


Abbildung 4.16: Mit q bzw. q^2 multiplizierte simulierte und experimentelle Streukurven für verschiedene Dampfdrücke [99]

Hier lassen sich einige wichtige Übereinstimmungen zwischen Experiment und Simulation festhalten:

1. Die Intensitäten der Bragg-Peaks verändern sich stark unregelmäßig mit zunehmendem Druck. Wie schon im Kapitel über das Formfaktormodell (Kap. 4.1) beschrieben, sind diese Schwankungen direkt auf die Änderung des Formfaktors zurückzuführen. In der Simulation wird dies durch den Algorithmus zum Hinzufügen einzelner weißer Pixel bedingt, der mit steigendem Druck am Rand der Pore einen Fluidfilm aufbaut.
2. Der (10)-Peak steigt bei kleinen Drücken erst an, was sich durch die Adsorption von Fluid in den Mikroporen und der Korona erklären lässt. Dadurch nimmt der Streukontrast und damit die gesamte integrierte Intensität zu, da der Leervolumenanteil immer noch über 50% liegt (siehe Grundlagenkapitel 2.4.4). Gleichzeitig führt dies aber auch dazu, dass die diffuse Streuung abnimmt und somit die Bragg-Streuung zunehmen muss. Bei höheren Drücken

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

nimmt die Intensität dann deutlich ab, was auf Grund der Füllung der Mesoporen während der Kapillarkondensation auch zu erwarten ist.

3. Die diffuse Streuung bei kleinen q steigt während der Kapillarkondensation stark an und sinkt danach wieder ab. Dieser Effekt wird durch die Zerstörung der Gitterperiodizität erzeugt, die bei dem Füllen der Mesoporen über die Kelvin-Gleichung auftritt. Damit existieren Bereiche oder Cluster von noch nicht gefüllten Mesoporen, die Streuung bei kleinen q -Werten erzeugen. Dies wird im Allgemeinen mit dem Begriff der „Laue-Streuung“ bezeichnet [76, 105].
4. Die Bragg-Peaks mit höheren Miller-Indizes sind bei der leeren Probe nicht zu sehen, tauchen aber bei der Adsorption auf. Dies kann nicht allein auf den Formfaktor zurückgeführt werden, da dieser in dem betreffenden q -Bereich kein Minimum hat (siehe Kapitel 4.1). Vielmehr sind diese Peaks dann zu erkennen, weil die diffuse Streuung durch die Adsorption in die Mikroporen stark abnimmt. Die Peaks tauchen also gewissermaßen aus dem diffusen Untergrund auf.

Man sieht auch, dass die Simulation deutlich schärfere Peaks liefert, was durch das Fehlen von zusätzlichen Fehlerquellen, wie die Strahlbreite und das Auflösungsvermögen der Messapparatur zu begründen ist. Grundsätzlich ist das Modell aber sehr gut in der Lage mit den einfachen Füllmechanismen die experimentellen Streukurven zu reproduzieren.

4.2.9 Entwicklung der diffusen und Bragg-Streuung

Es soll nun untersucht werden, wie sich die diffuse und Bragg-Streuung bei der Adsorption in der Simulation im Vergleich zum Experiment quantitativ ändern. Dazu wird nach dem bekannten Muster die integrierte Intensität ermittelt.

In Abbildung 4.17 sind die integrierten Intensitäten getrennt in Bragg und diffuse Streuung jeweils für das Experiment und die Simulation aufgetragen. Man erkennt, dass die diffuse Streuung sehr gut reproduziert wird, wobei der Peak bei $p/p_0 = 0.7$ durch Laue-Streuung erzeugt wird. Diese entsteht durch das Füllen ganzer Mesoporen entsprechend der Kelvin-Gleichung und der Porengrößenverteilung. Die damit assoziierten Effekte werden in Kapitel 5.3 erläutert. Der Unterschied in der Peakhöhe zwischen Simulation und Experiment lässt sich hier wohl auf unzureichende Equilibrierung und kinetische Effekte zurückführen.

Bei der Bragg-Streuung sieht man eine deutliche Abweichung für Drücke größer als $p/p_0 = 0.2$ bis hin zur Kapillarkondensation ($p/p_0 = 0.7$). Eine Erklärung für diesen

4.2 Sorption von Dibrommethan in SBA-15: Gittermodell

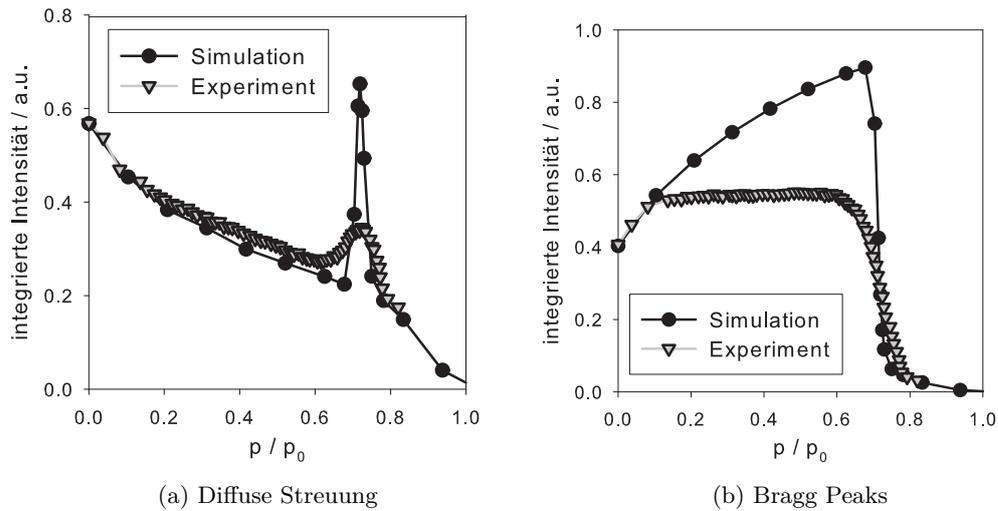


Abbildung 4.17: Entwicklung der integrierten Intensität, aufgeteilt in den diffusen Anteil und die Bragg-Peaks über den Dampfdruck [99]

Unterschied könnte im nicht-vollständigen Benetzungsverhalten des Fluids liegen, so dass dynamische Fluktuationen die Bragg-Streuung mindern. Dass Dibrommethan einen Kontaktwinkel größer 0 hat, konnte durch eine Kontaktwinkelmessung auf der oxidierten Oberfläche eines Siliziumplättchens gezeigt werden [93]. Andererseits könnten auch Verunreinigungen im Zuleitungssystem für diese Abweichung verantwortlich sein. Eine detaillierte Diskussion hierzu findet sich am Ende dieses Kapitels.

Die oben beschriebene Simulation wurde mit einem Wert des Parameters c von 5 durchgeführt (siehe Gl. 4.15). Diese Wahl hat eine direkte Auswirkung auf den Dichteverlauf in den Mesoporen und damit auf das Füllen der Mikroporosität sowie der Filmbildung. Hier bietet sich ein Vergleich mit den Ergebnissen des Formfaktormodells an. Dazu wurden ausgehend vom Mittelpunkt der Poren jeweils die weißen Pixel im Verhältnis zu der Gesamtanzahl der Pixel in einem schmalen Radiusintervall gezählt. Man erhält somit eine radial gemittelte, relative Dichte für die Simulation. Grafik 4.18 zeigt diesen Verlauf für die leere Probe (links) und kurz vor der Kapillarkondensation (rechts) zusammen mit den Ergebnissen des Formfaktormodells.

Für die leere Probe existiert nahezu kein Unterschied, was verständlich ist, da das Gittermodell hier das Formfaktormodell als Startkonfiguration nutzt. In der rechten Grafik jedoch sieht man, dass mit $c = 5$ der Dichteverlauf des Formfaktormodells akzeptabel reproduziert wird, jedoch nicht perfekt. Für die Wahl von $c = 1$, weicht das Gittermodell aber stark ab, da hier die raue Porenwand zu stark geglättet wird. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass Dibrommethan die Porenoberfläche nicht voll-

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

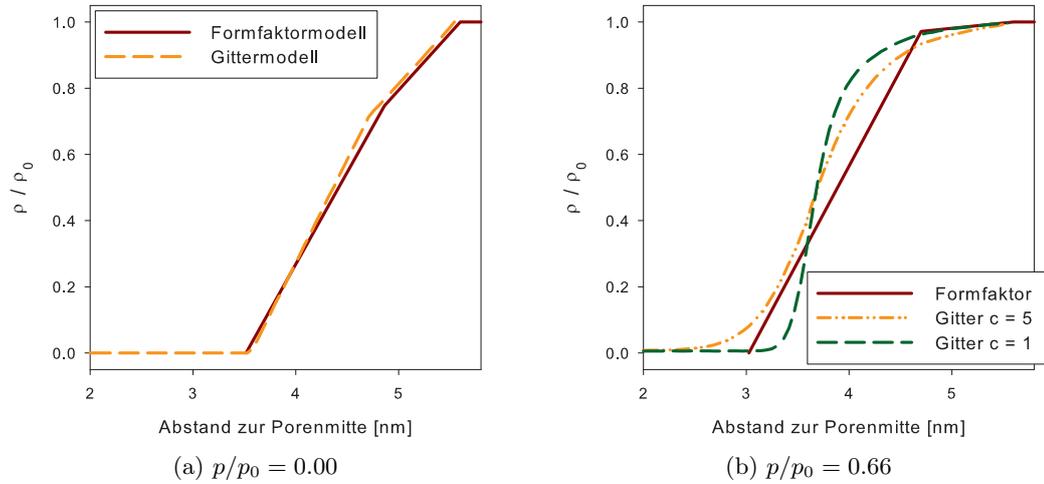


Abbildung 4.18: Radialer Dichteverlauf für das Gittermodell im Vergleich zum Formfaktormodell für die leere Probe und kurz vor der Kapillarkondensation [99]

ständig benetzt, da für stark benetzende Fluide eher $c = 1$ gelten sollte, weil ihre Wechselwirkung mit der Porenwand stärker ist.

Für noch höhere Werte von c konnte zwar eine etwas bessere Übereinstimmung mit dem Formfaktormodell erzielt werden, jedoch auf Kosten des Verlaufs der diffusen Streuung.

4.2.10 Diskussion der Fehlerquellen

Da das System aus SBA-15 und DBM auf Grund des minimalen Elektronendichteunterschieds durch ein Zweiphasensystem beschrieben werden kann, kann die zu erwartende integrierte Intensität auch berechnet werden. Hierbei gilt [73]:

$$I(p) = K \cdot \phi(p) (1 - \phi(p)), \quad (4.18)$$

wobei K eine Konstante ist, und $\phi(p)$ den Volumenanteil von SBA und DBM bezeichnet. Da $\phi(p)$ im Experiment nicht bekannt ist, wurde eine unabhängig ermittelte Sorptionsisotherme herangezogen (s. gravimetrische Isotherme in Grafik 4.13), die das aufgenommene Volumen mit dem Druck verknüpft.

Abbildung 4.19 zeigt dazu, jeweils normiert auf den Wert für die leere Probe, die zu erwartende integrierte Intensität für ein Zweiphasensystem, die berechnete integrierte Intensität aus dem Gittermodell und die experimentelle integrierte

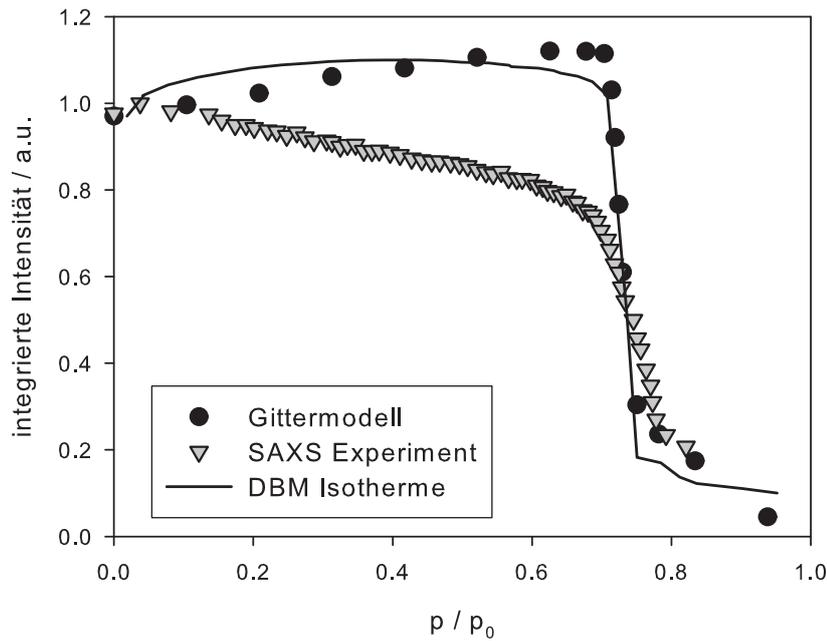


Abbildung 4.19: Vergleich der gesamten integrierten Intensitäten (Bragg & diffus) aus dem SAXS-Experiment, dem Gittermodell und dem berechneten Verlauf aus der DBM-Isotherme

Intensität. Wie man hier sieht, passen die aus der Isotherme berechnete und die simulierte Kurve gut zusammen. Die kleineren Abweichungen entstammen dabei der 2D-zu-3D-Anpassung für die Mikroporen, da der 2D Flächenanteil der leeren Phase etwas größer ist als der 3D Volumenanteil. Die experimentelle Kurve weicht jedoch deutlich von den anderen ab.

Um den Ursprung dieser Abweichung zu analysieren wird nun aus der integrierten Intensität nach der obigen Formel bzw. den Erläuterungen aus dem entsprechenden Kapitel (Kap. 4.3) die Sorptionsisotherme abgeleitet. In eben diesem Kapitel wird gezeigt, dass sich bis zu drei ausgezeichnete Punkte finden lassen, die zur Normierung der integrierten Intensität herangezogen werden können. Bei einem Volumenanteil von 0.3 der Silikamatrix sollten dabei folgende Beziehungen gelten:

$$I(0) = 0.3 \cdot 0.7 = 0.21 = 0.84 \cdot I_{max} \quad \text{und} \quad (4.19)$$

$$I(p/p_0 = max) = 1 \cdot 0 = 0 \cdot I_{max} \quad (4.20)$$

Die erste Beziehung wird von der experimentellen Kurve offensichtlich nicht erfüllt. Hier könnte argumentiert werden, dass ein kleiner Fehler bei der Druckmessung vorlag und somit der Niederdruckbereich beim Experiment ausgelassen wurde. In

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

diesem Bereich adsorbiert die Probe entsprechend der Sorptionsisotherme überproportional viel Fluid, so dass sich dieser kleine Fehler stärker bemerkbar machen könnte.

Bei der zweiten Beziehung existieren keine Messdaten zu diesem Punkt, in einer späteren Messung konnte jedoch gezeigt werden, dass die integrierte Intensität hier nicht auf 0 oder nahe 0 abfällt. Damit bleibt nur der Punkt des Maximums als mögliche Normierungsgröße. Die daraus berechnete Isotherme ist in Grafik 4.20 (links) im Vergleich zu einer gravimetrischen Isotherme dargestellt.

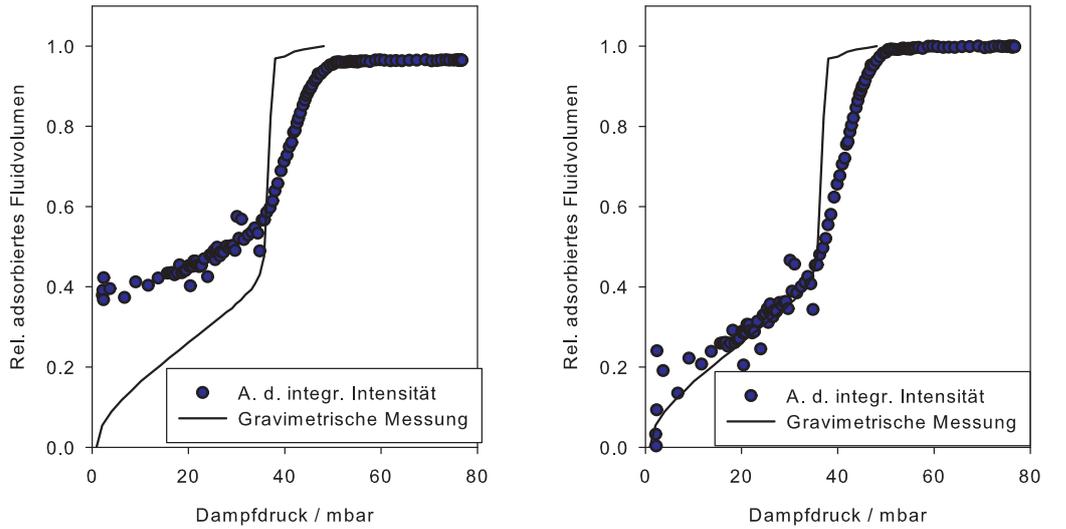
Die Abweichung ist hier sehr deutlich und nur der Bereich für hohe Drücke wird einigermaßen reproduziert. Es lässt sich jedoch eine sehr gute Übereinstimmung erzielen, wenn man von einem Zweiphasensystem zu einem Dreiphasensystem (vergleiche Kapitel 4.3) übergeht. Der beste Wert für den Elektronendichteunterschied ergibt sich dabei mit $\Delta\rho = 0.31$, d.h. das Fluid hätte 69% der Elektronendichte von Silika. Dies bedarf aber einer klaren physikalischen Begründung, die möglicherweise im Laborbuch zu finden ist. Vor der Messung mit Dibrommethan wurde hier eine Sorption mit Wasser durchgeführt und danach nur das Gas abgepumpt, nicht jedoch die Probe ausgeheizt. Wasser bindet sich aber deutlich stärker an die Silikawände als die anderen Fluide und kann damit sehr leicht in der Probe selbst oder den Zuleitungen zurückbleiben.

Betrachtet man die Eckdaten von Wasser und DBM:

	Rel. Elektronendichte zu Silika	Sättigungsdampfdruck bei RT [mbar]
Wasser	0.51	23.4
DBM	1.02	≈ 50

wird ersichtlich, dass der Dampfdruck der beiden Fluide in der gleichen Größenordnung liegt. Das bedeutet, dass die Anwesenheit von Wasser sich nicht klar durch einen zu kleinen Druck bei der Kapillarkondensation bemerkbar machen würde. Bei den übrigen verwendeten Fluiden, Perfluoropentan und Pentan, sind die Sättigungsdampfdrücke jedoch sehr viel größer, so dass hier eine Verunreinigung leichter erkennbar wäre.

Die Elektronendichte von Wasser und DBM ist jedoch sehr unterschiedlich und der geforderte Wert von 0.69 liegt zwischen den beiden Werten von DBM und Wasser. Damit ließe sich durch Mischung der beiden Fluide durchaus die experimentelle integrierte Intensität erzeugen. Daher ist eine Verunreinigung durch Wasser in diesem Experiment wahrscheinlich. Letztendlich kann jedoch nur die Wiederholung des Experiments mit einer noch nicht verwendeten und ausgeheizten Probe Gewissheit über die Ursache der Abweichung bringen.



(a) Berechnung mit Kontrast-matchendem Fluid ($\Delta\rho \approx 0$) (b) Berechnung mit geringerer Dichte ($\Delta\rho = 0.31$)

Abbildung 4.20: Aus der integrierten Intensität berechnete Isotherme (Adsorptionsast) für die normale Berechnung und unter der Annahme einer Verunreinigung durch Wasser

4.2.11 Fazit

In diesem Kapitel wurde ein Gittermodell vorgestellt, welches aufbauend auf den Ergebnissen des Formfaktormodells für die leere Probe einen Kristalliten realistischer Größe nachstellt. Durch die Zugabe zusätzlicher Mikroporen konnte das experimentell ermittelte Verhältnis von Bragg zu diffuser Streuung reproduziert werden. Die hierfür benötigte Menge an zusätzlichen Mikroporen führte zu einer Gesamtporosität des Modells, die dann konsistent mit der Porosität aus einer Stickstoffsorptionsmessung war.

Mit der Einführung einfacher Füllmechanismen für das Auffüllen der geordneten und ungeordneten Porosität konnten die typischen druckabhängigen Veränderungen der Streukurven und der integrierten Intensität qualitativ und in den meisten Fällen auch quantitativ nachvollzogen werden.

Beim Bragg-Anteil der integrierten Intensität war jedoch eine deutliche Abweichung zu erkennen. Hierfür konnten verschiedene Fehlerquellen benannt werden, von denen eine Verunreinigung mit Wasser die wahrscheinlichste ist.

4.3 Berechnung von Isothermen aus der integrierten Intensität

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, wie mit Hilfe der integrierten Intensität eine Sorptionsisotherme ermittelt werden kann, die die aufgenommene Menge des Fluids mit dem Druck verknüpft. Eine solche Isotherme ist besonders interessant, da sie direkt die experimentellen Daten nutzt und damit nicht mit einem externen Gerät oder sogar unabhängig vom Streuexperiment ermittelt werden muss. In Kapitel 4.2 wurde diese Isothermenberechnung bereits für ein Zweiphasensystem vorgestellt. Dieser Formalismus soll in diesem Kapitel auf Dreiphasensysteme (nicht-contrast-matching-Fluide) erweitert werden. Zur Durchführung dieser Berechnung sind dabei nur die Streudaten und die Kenntnis einiger Eckdaten des adsorbierenden Systems und des Fluids notwendig.

4.3.1 Abschätzung der integrierten Intensität

Für eine erste Übersicht soll die integrierte Intensität zunächst auf eine einfache Art berechnet werden. Das Ergebnis dieser Rechnung wird dann aber mit Daten verglichen werden, bei denen eine zusätzliche Extrapolation zu kleinen und großen q vorgenommen wurde (vgl. Abschnitt 4.3.7). Diese Daten wurden von J. Prass und S. Jähnert erarbeitet [94].

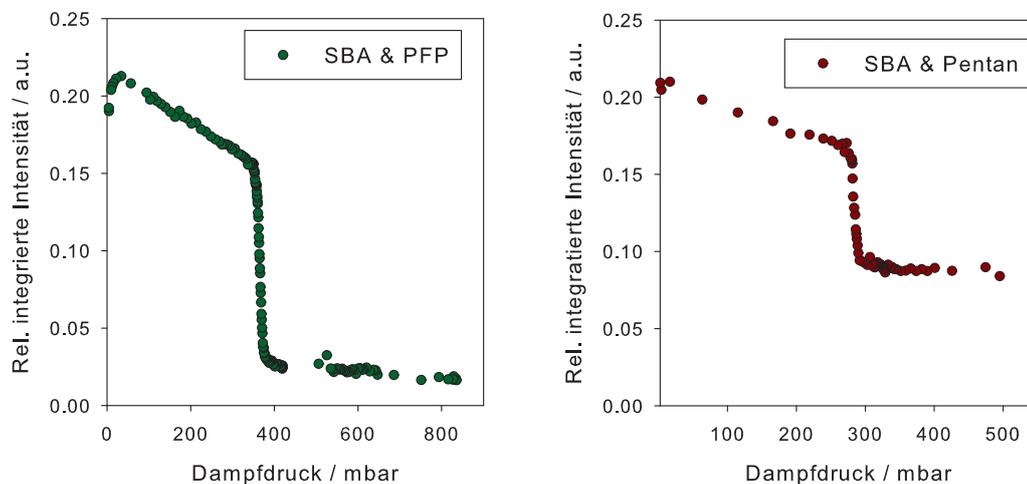


Abbildung 4.21: Relative integrierte Intensität für SBA mit PFP (Adsorption) bzw. Pentan (Desorption)

In diesem ersten Ansatz wird die Annahme gemacht, dass die Streuung, die nicht

4.3 Berechnung von Isothermen aus der integrierten Intensität

auf dem Detektor registriert wurde, sich proportional zu der auf dem Detektor entwickelt, d.h. auf einen Porod-Fit für große q und eine Anpassung für kleine q wird bewusst verzichtet. Dies ist insofern gerechtfertigt, da bei der Berechnung der Isotherme nur relative Größen benötigt werden, die Kenntnis der absoluten integrierten Intensität ist also nicht von Nöten. Für alle Streukurven wird nun ein konstanter Untergrund abgezogen indem der Punkt beim höchsten q -Wert auf 0 gesetzt wird. Dies ist notwendig, da sonst die integrierte Intensität bei diesen Werten durch die Integration über q^2 wieder ansteigen könnte (siehe Kapitel 4.2), was unphysikalisch ist.

Die so angepassten Streukurven werden nun wie üblich integriert:

$$Q = \int I(q)q^2 dq \quad (4.21)$$

In Grafik 4.21 ist die integrierte Intensität für die Material-Fluid-Kombination SBA mit Pentan bzw. Perfluoropentan jeweils für eine Desorption dargestellt. Bei SBA mit Pentan sieht man einen monotonen Abfall gefolgt von einem starken Einbruch im Bereich der Kapillarkondensation. Bei Perfluoropentan (PFP) ist der Verlauf ähnlich, jedoch gibt es ein Maximum der Intensität bei kleinen Drücken und die integrierte Intensität nach der Kapillarkondensation ist deutlich kleiner. Eine Erklärung hierfür findet sich in Abschnitt 4.3.4.

4.3.2 Berechnung der Parameter

Die integrierte Intensität ist nach Glatter & Kratky [73] eine Konstante, die nur vom Elektronendichteunterschied der einzelnen Phasen sowie ihren relativen Volumenanteilen abhängt. Folglich werden zur Berechnung der Isotherme auch nur die Elektronendichten ρ_e benötigt. Sie können über diese Formel:

$$\rho_e = N_A \frac{\rho}{m_M} Z \quad (4.22)$$

ermittelt werden, wobei N_A für die Avogadrokonstante, ρ für die Dichte, m_M für die molare Masse und Z für die Anzahl der Elektronen pro Molekül steht. Im Bezug auf die Silikamatrix (ρ_{e,SiO_2}) erhält man für die hier verwendeten Fluide die relativen Elektronendichten $\rho_{e,Fluid}/\rho_{e,SiO_2}$:

	Pentan	Perfluoropentan	Dibrommethan	Wasser
$\rho_{e,Fluid}/\rho_{e,SiO_2}$	0.334	0.707	1.030	0.510

Zusätzlich wird die Porosität des im Experiment verwendeten Silikamaterials SBA-15 benötigt. Diese kann z.B. aus einer Stickstoffsorption extrahiert werden, hierbei findet man für SBA-15 einen Wert von 0.68 (vgl. Kapitel 4.1).

4.3.3 Anpassung des Dreiphasenmodells

Im Grundlagenkapitel über die integrierte Intensität (Kap. 2.4.4) wurde bereits die Formel für Dreiphasensysteme eingeführt und hergeleitet. Es wurde dort auch die Anpassung der Formel für den Fall angegeben, dass eine Phase eine vernachlässigbar kleine Dichte hat. Das ist hier durch die Dampfphase gegeben und es gilt $\rho_3 = 0$. Man erhält dann für die integrierte Intensität:

$$Q \propto \left(-2\rho_1\rho_2 \cdot \phi_1\phi_2 + \rho_2^2 \cdot \phi_2(1 - \phi_2) + \rho_1^2 \cdot \phi_1(1 - \phi_1) \right). \quad (4.23)$$

Die Phase der Silikamatrix soll nun den Index 1 erhalten ($\rho_1 = 1$) und die Flüssigkeitsphase den Index 2 (ρ_2 , s. Tabelle oben).

Diese Formel gibt also die relative integrierte Intensität an, die bei einem bestimmten Volumenanteil des Fluids zu erwarten ist. Aus dem Experiment kann die integrierte Intensität wie oben beschrieben abgeleitet werden. Diese beiden Größen müssen nun so verknüpft werden, dass mit der Formel das Fluidvolumen bestimmt werden kann, das die gleiche integrierte Intensität erzeugt wie im Experiment. Hierzu kann einfach ein Programm zum Lösen algebraischer Gleichungen (hier: MATHEMATICA©) herangezogen werden, das das Fluidvolumen zu jedem experimentellen Punkt berechnet. Die zu lösende Gleichung sieht dann wie folgt aus:

$$Q_{Theo}(\phi_2) = Q_{Exp}(p) \quad (4.24)$$

Auf Grund der quadratischen Struktur der Formel existieren immer zwei Lösungen für diese Gleichung. Von diesen wird die physikalisch sinnvolle gewählt, d.h. die mit positivem Fluidvolumen.

Schlussendlich erhält man mit dieser Vorgehensweise eine Verknüpfung des Fluidvolumens mit dem experimentellen Druck über die Gleichsetzung der Intensitäten, welche der Sorptionsisotherme entspricht.

4.3.4 Normierungsmöglichkeiten

Da nur relative Größen betrachtet werden können, ist es notwendig den experimentellen Verlauf der integrierten Intensität auf den theoretischen zu normieren. In Grafik 4.21 wurde dies bereits durchgeführt, jedoch soll hier noch einmal gezeigt werden welche Punkte sich dazu auszeichnen.

Grafik 4.22 zeigt dazu die zu erwartende integrierte Intensität nach Formel 4.23 für SBA mit Pentan bzw. PFP als Funktion des Fluidvolumenanteils. Man erkennt hier, dass die PFP-Kurve bei hohen Fluidvolumenanteilen deutlich unterhalb der Pentankurve liegt und zudem ein Maximum bei kleinen Fluidvolumenanteilen aufweist (vgl. Grafik 4.21). Beide Effekte sind dabei auf die höhere Elektronendichte

4.3 Berechnung von Isothermen aus der integrierten Intensität

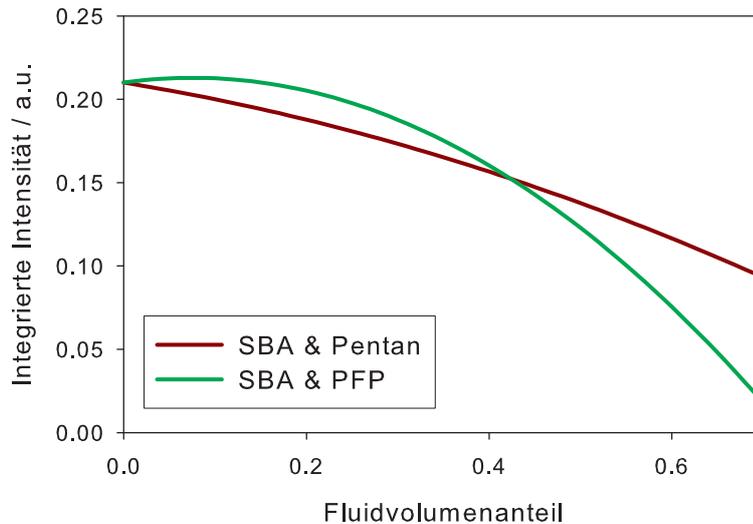


Abbildung 4.22: Theoretischer Verlauf der integrierten Intensität nach dem Dreiphasenmodell in Abhängigkeit vom Volumen der Fluidphase ρ_2

(ρ_2 in Gl. 4.23) von PFP zurückzuführen.

Zur Normierung der Kurven können zunächst die Extrempunkte herangezogen werden. Für beide Punkte gilt, dass $\phi_1(\text{Silika}) = 0.3$ ist. Bei der leeren Probe gilt dann $\phi_2 = 0$ und $\phi_3 = 0.7$, während bei maximaler Fluidbeladung sich diese Verhältnisse umkehren ($\phi_2 = 0.7$ und $\phi_3 = 0$).

Für die Kombination mit PFP findet man zudem einen dritten Punkt, nämlich das Maximum. Um auf diesen Punkt normieren zu können kann die Ableitung der Funktion gebildet und die Nullstelle bestimmt werden. Die dazu gehörige Intensität findet man, indem man die Funktion an dieser Stelle auswertet. Bei PFP ergeben sich diese Werte beispielsweise zu $\phi_2 = 0.018$ und $Q(\phi_2 = 0.018) = 0.211$.

4.3.5 Berechnete Isothermen

In diesem Abschnitt werden nun die Ergebnisse der Isothermenberechnung für SBA mit Pentan und PFP gezeigt und diskutiert. Abbildung 4.23 zeigt die Auswertung für Pentan für die Adsorption und Desorption. Hier ist gut zu erkennen, dass die Isotherme geschlossen ist, d.h. außerhalb der Kapillarkondensation die Kurven aufeinander liegen. Ebenfalls wird die Hysterese sehr gut wiedergegeben, die beiden Äste sind parallel zu einander wie es für mesoporöse Materialien zu erwarten ist [51]. Grafik 4.24 zeigt die berechnete Isotherme von Perfluoropentan in SBA. Sie

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

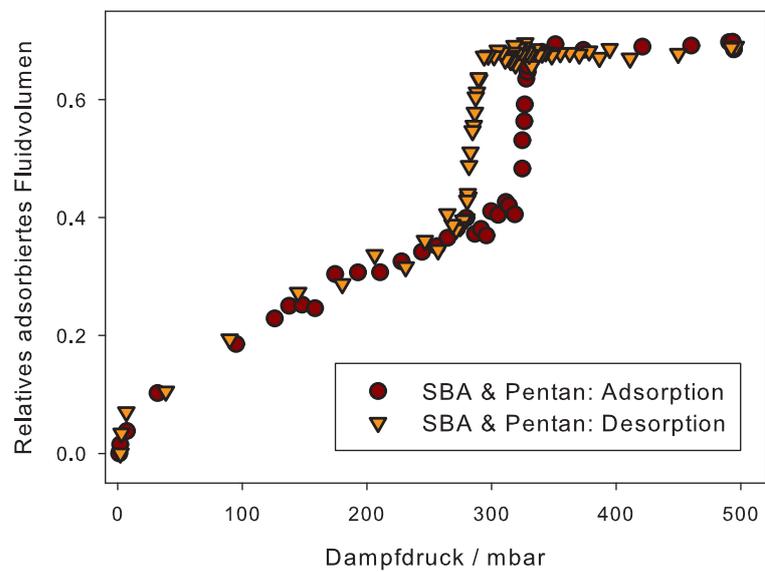


Abbildung 4.23: Vollständige berechnete Sorptionsisotherme für SBA mit Pentan

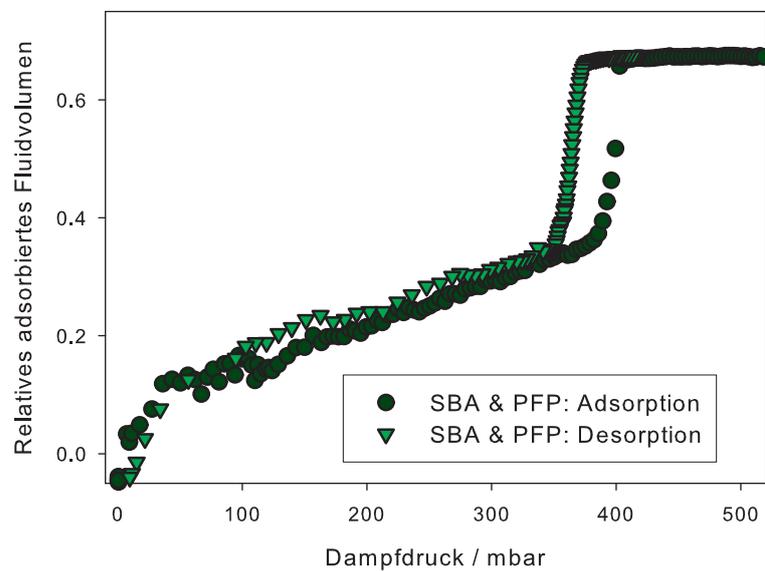


Abbildung 4.24: Vollständige berechnete Sorptionsisotherme für SBA mit PFP

4.3 Berechnung von Isothermen aus der integrierten Intensität

zeigt ein ähnliches Verhalten wie die für Pentan, wobei allerdings eine leichte Abweichung der beiden Äste der Isotherme voneinander bei Drücken im Bereich von 100 – 300 mbar festzustellen ist.

4.3.6 Vergleich mit gravimetrischen Messungen

Die Güte der hier berechneten Isothermen soll nun bewertet werden, indem sie mit gravimetrisch ermittelten Isothermen verglichen werden. Dazu ist in der folgenden Grafik (Abb. 4.25) jeweils der Adsorptionsast und der Desorptionsast für Pentan in SBA zusammen mit der unabhängig über die gravimetrische Methode ermittelten Isotherme aufgetragen.

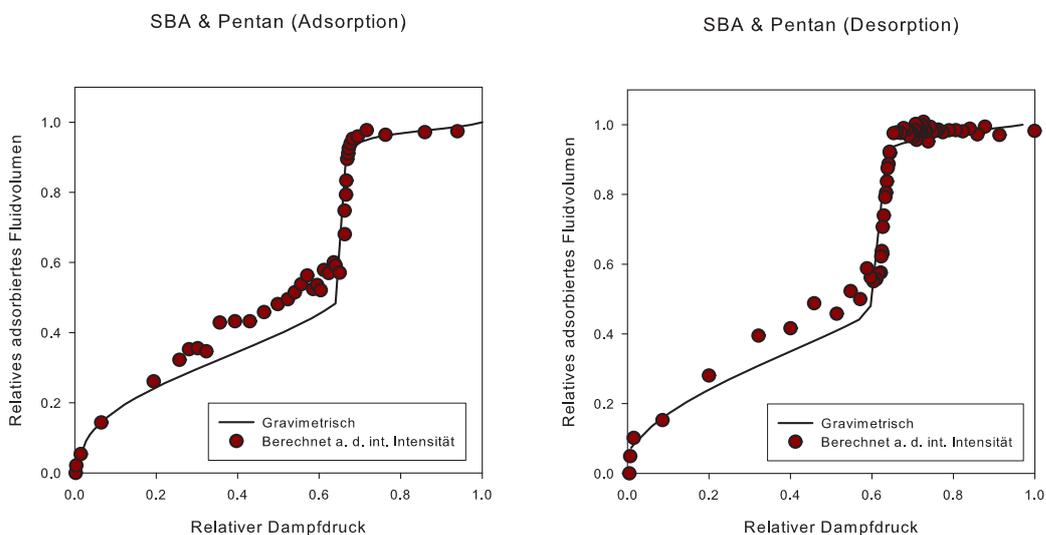


Abbildung 4.25: Vergleich der aus der integrierten Intensität berechneten Isothermen mit gravimetrisch ermittelten für SBA mit Pentan

Wie man sieht passen die hier berechneten Isothermen recht gut zu den gravimetrischen. Um dies zu erreichen, musste bei den berechneten Kurven der Druck leicht nach links verschoben werden. Dies kann physikalisch durch die leicht unterschiedlichen Experimentierumgebungen begründet werden. Beim Röntgenbeugungsexperiment am Synchrotron wurde die Kammer mit der Probe um wenige Grad Celsius abgekühlt, um zu verhindern, dass das Fluid außerhalb der Kammer im Zuleitungssystem kondensiert. Dieser kleine Temperaturunterschied kann damit leicht mit der Druckverschiebung in Verbindung gebracht werden.

Die berechnete Kurve liegt zudem bei mittleren Drücken immer oberhalb der gemessenen. Dies könnte bspw. von Verunreinigungen im Zuleitungssystem herrühren

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

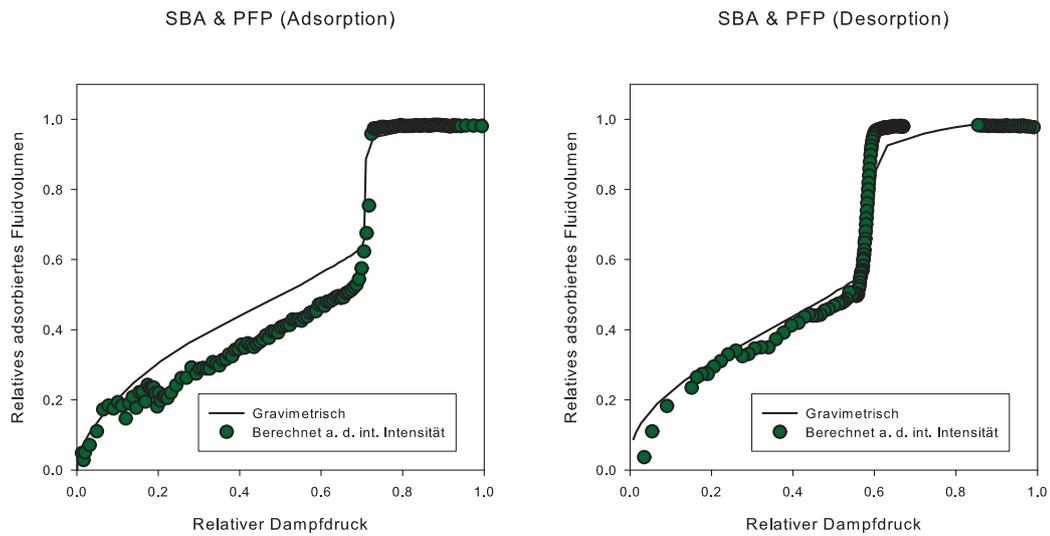


Abbildung 4.26: Vergleich der aus der integrierten Intensität berechneten Isothermen mit gravimetrisch ermittelten für SBA mit Perfluoropentan

(s. auch Kapitel 4.2). Zudem ist die berechnete Kurve etwas verrauscht, was aber direkt auf die integrierte Intensität zurück zu führen ist, die ebenfalls etwas verrauscht ist. Möglicherweise ließe sich dies durch eine Verfeinerung der Intensitätsberechnung verbessern.

Für die Sorptionsisotherme von Perfluoropentan (Abb. 4.26) findet man ebenfalls eine recht gute Übereinstimmung mit der gravimetrisch bestimmten. Allerdings wurde auch hier die Druckachse der berechneten Isotherme verschoben um sie der gravimetrischen anzupassen. Die Gründe hierfür sind bereits bei der Pentanisotherme erläutert worden. Interessant ist aber, dass der Adsorptionsast unter der für mittlere Drücke unter der gravimetrischen Isotherme liegt, der Desorptionsast jedoch nicht. Dies lässt sich aber direkt auf die zu Grunde liegende integrierte Intensität zurückführen, die hier auch eine Abweichung der beiden Äste von einander aufweist. Physikalisch gibt es dazu keinen Grund, was darauf hin deutet, dass hier bei der Berechnung der zu Grunde liegenden integrierten Intensität oder schon beim Sorptionsexperiment selbst ein Fehler (z.B. Kinetikeffekte) aufgetreten ist.

4.3.7 Integrierte Intensität: Diskussion der Extrapolation

In Abbildung 4.27(a) ist die ermittelte integrierte Intensität der hier verwendeten vereinfachten Methode im Vergleich mit der integrierten Intensität mit zusätzlicher Extrapolation zu großen und kleinen q (erstellt von J. Prass) zu sehen. Man erkennt hier zwar einen Unterschied zwischen den beiden Methoden, doch qualitativ zeigt die

4.3 Berechnung von Isothermen aus der integrierten Intensität

„grobe“ Kurve weniger Rauschen als die mit der Extrapolation. Ein weiterer Unterschied wird beim Plateauwert bei großem Druck sichtbar. Hier weichen beide Kurven deutlich von einander ab, was ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf das maximale Fluidvolumen hat. Dazu sind die beiden berechneten Isothermen in der rechten Grafik aufgetragen. Bei der „groben“ Auswertung liegt das Fluidvolumen bei hohem Druck etwas über dem Wert von 0.7 (Porosität von SBA), was zu einem gewissen Grad inkonsistent mit der anfänglichen Annahme des maximal aufnehmbaren Fluidvolumen ist. Demnach ist diese Auswertemethodik gut für eine Überblicksrechnung geeignet, jedoch sollte die zusätzliche Extrapolation gemacht werden um möglichst exakte Isothermen berechnen zu können.

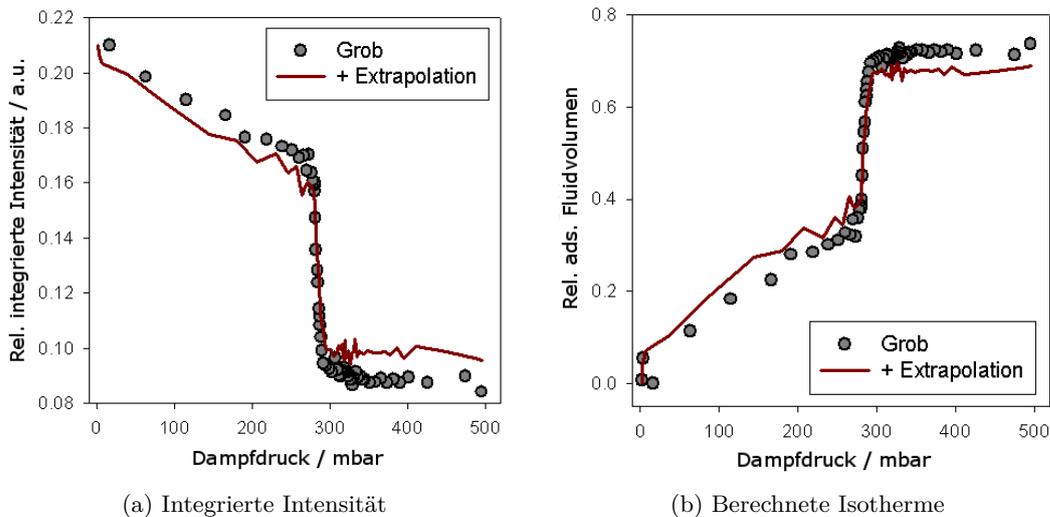


Abbildung 4.27: Vergleich zwischen der „groben“ Auswertung und der mit zusätzlicher Extrapolation am Beispiel von SBA mit Pentan (Desorption)

4.3.8 Fazit

Die hier vorgestellte Methodik zur Berechnung der Sorptionsisotherme aus der integrierten Intensität bedient sich nur weniger Eckdaten des Materials und des Fluids und liefert dabei Isothermen, die im Vergleich mit gravimetrisch gemessenen konsistente Ergebnisse liefern. Damit ist diese Methode äußerst nützlich für den Fall, dass das Aufnehmen der Isotherme nicht in-situ beim Beugungsexperiment möglich ist. Eine solche Isotherme ist zudem wichtig für die Interpretation des Beugungsdaten, da die Isotherme angibt welcher Füllungsprozess (Filmbildung/Kapillarkondensation) bei welchem Druck vorliegt. Für diesen Fall eine unabhängig bestimmte Isotherme heranzuziehen ist häufig wenig sinnvoll, da sich die Laborbedingungen (Temperatur, Reinheit des Fluids, Güte der SBA-Probe,...) deutlich unterscheiden können.

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

Abschließend bleibt zu sagen, dass diese Methodik sich auf jede Material/Fluid-Kombination erweitern lässt. Ein Beispiel dazu findet sich am Ende des Kapitels über Gittermodelle (Kap. 4.2)

4.4 Selbstassemblierung von Tensiden in SBA-15

In diesem Kapitel wird die Modellierung und Interpretation von experimentellen Daten aus einem Neutronenstreuungsexperiment von Tensiden in SBA-15 vorgestellt. Insbesondere wird dabei auf die Möglichkeit der Trennung der Streudaten in diffuse Streuung und Bragg-Streuung eingegangen und deren Ursprung durch die unterschiedliche Aggregationen des Tensids (s. Kap. 2.3) besprochen. Dementsprechend sollen die charakteristischen Parameter der Tensidaggregate aus der Streuung bestimmt und schlussendlich entschieden werden welche Aggregate sich bevorzugt bei einer bestimmten Tensidkonzentration bilden.

4.4.1 Experimentelle Streukurven

Eine Beschreibung des Experiments ist in Kapitel 3.2 zu finden. Die Ergebnisse dieses Experiments, d.h. die unbearbeiteten Neutronenspektren, sind in Abbildung 4.28 zu sehen. Dabei entsprechen 100% Tensidbeladung etwa dem Sättigungsniveau der Sorptionsisotherme in Abbildung 3.3 in Kapitel 3.2.

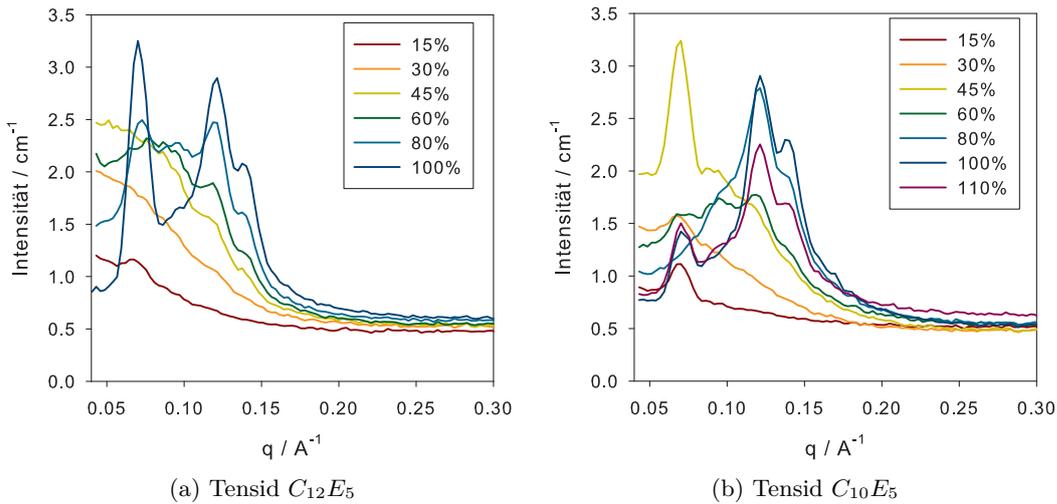


Abbildung 4.28: SANS-Spektren für die beiden verwendeten Tenside in SBA-15 in Abhängigkeit von der Tensidbeladung

Diese Streuspektren sollen dann im Folgenden zunächst in den diffusen Anteil und den Bragg-Anteil zerlegt werden und dann mit Hilfe von geeigneten Modellfunktionen angefitet werden. Aus der Entwicklung der Fitparameter mit der Tensidbeladung werden dann in Abschnitt 4.4.9 Aussagen über die räumliche Verteilung und Struktur der Tensidaggregate gemacht.

4.4.2 Charakterisierung der verwendeten SBA-15 Produktionsreihe

Zur weiteren Modellierung der Streudaten ist es unbedingt erforderlich den Porendurchmesser und die Gitterkonstante zu bestimmen. Dazu wurde eine leere Probe aus derselben Produktionsreihe von J. Prass mittels Kleinwinkelröntgenbeugung vermessen (vgl. Kap. 3.3) und die integrierten Peakflächen berechnet.

Aus den vorangegangenen Kapiteln (siehe 4.1 und 4.2) ist bekannt, dass SBA-15 eine durchaus komplexe Porenstruktur besitzt, auf die aber in diesem Modell nicht näher eingegangen werden soll. Dies ist dadurch zu begründen, dass bei dieser Probe nur fünf Bragg-Peaks zu erkennen sind (s. Tabelle unten), so dass die Parameterzahl des komplexen Modells hierfür zu groß wäre. Die geringere Anzahl an Bragg-Peaks ist dabei darauf zurückzuführen, dass höhere Ordnungen erst mit dem Beladen der Probe sichtbar werden (vgl. Kap. 4.1). Möglicherweise ist auch die Qualität dieser Probe, d.h. ihr Ordnungsgrad, schlechter als bei der zuvor verwendeten. Aus diesem Grund werden die unten aufgeführten Peakflächen mit der Formfaktorfunktion für eine einfache Stufe im Dichteverlauf gefittet.

Peak	Schwerpunkt / nm^{-1}	Fläche / a.u.
10	0.7112	697.9269
11	1.2304	90.8589
20	1.4209	59.3389
21	1.8767	8.9926
30	2.1242	3.9593

Aus den Werten der Peakpositionen kann die Gitterkonstante mit Hilfe der schon bekannten Formel (s. Gl. 2.15):

$$a = \frac{4\pi}{q_{hk}\sqrt{3}} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + hk} \quad (4.25)$$

berechnet werden. Für sie ergibt sich ein Wert von $10.22nm$.

Die Formfaktorfunktion für diesen Fall entspricht dem Formfaktor einer Kreisscheibe, der in Kapitel 2.4.1 in Gleichung 2.12 berechnet wurde. Dieser Formfaktor wird nun quadriert und auf logarithmischer Skala an die Peakflächen gefittet wie es in Kapitel 4.1 beschrieben wurde. Als Fitparameter dienen der Porenradius R und ein multiplikativer Faktor, der notwendig ist, da bei dieser Messung die absoluten Intensitäten nicht bekannt sind.

In Abbildung 4.29 ist der beste Fit für diese Messung zu sehen, der ermittelte Porenradius liegt dann bei $4.067 nm$.

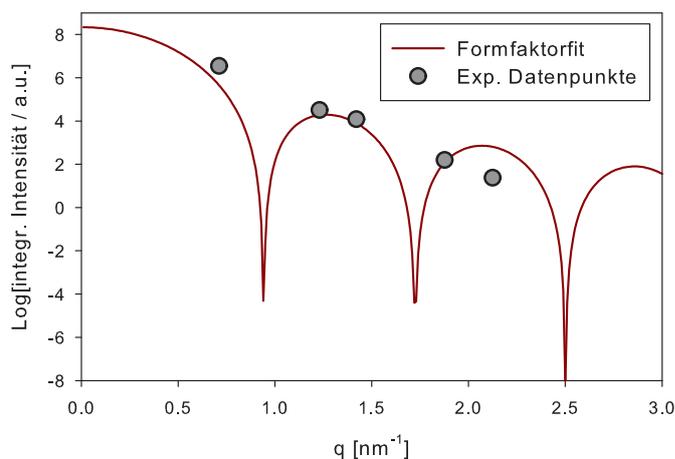


Abbildung 4.29: Formfaktorfit für die leere Probe mit den experimentellen Peakflächen

4.4.3 Modellierung der diffusen Streuung

In den Neutronenstreudaten (Abb. 4.28) erkennt man für beide Tenside zusätzlich zu den Veränderungen der Bragg-Peaks ein Anwachsen der diffusen Streuung mit zunehmender Tensidbeladung. Deutlich erkennbar ist auch, dass sich ein Maximum der diffusen Streuung ausbildet und sich zu höheren q -Werten mit höherer Beladung verschiebt.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten der diffusen Streuung wäre, dass sie von „Partikeln“ stammt, die bei geringen Beladungen weitläufig verteilt sind (siehe Skizze in Abbildung 4.30) und deren Abstand ebenfalls eine breite Verteilung aufweist (breiter Buckel mit Maximum bei sehr kleinen q). Mit steigender Tensidbeladung jedoch würde ihr Abstand kleiner und besser definiert (deutlich begrenzter Buckel bei mittleren q). Im Rahmen dieses Ansatzes lässt sich dann schließen, dass es sich bei diesen „Partikeln“ um Tensidpatches handelt, die sich durch ihre Wechselwirkung untereinander und mit der Silikawand mit steigender Beladung in klar definierten Abständen anlagern. Ebenfalls möglich ist es, diese Daten als zwei bikontinuierliche Phasen zu interpretieren, in denen die Tensidpatches untereinander verbunden sind, aber keine dichte Phase bilden. Vielmehr würde der „Tensidteppich“ immer wieder von Wasser durchbrochen.

Zur Beschreibung dieser diffusen, aber kohärenten Streuung wird hier der Artikel „Origin of the scattering peak in microemulsions“ von Teubner und Strey [106] herangezogen, in dem eine Formel zur Beschreibung der Streuung von Mikroemulsionen (z.B. Öl in Wasser) vorgestellt wird, welche sich auf Grund der Ähnlichkeit der Streukurven und des physikalisch-chemischen Hintergrunds auch hier anwenden

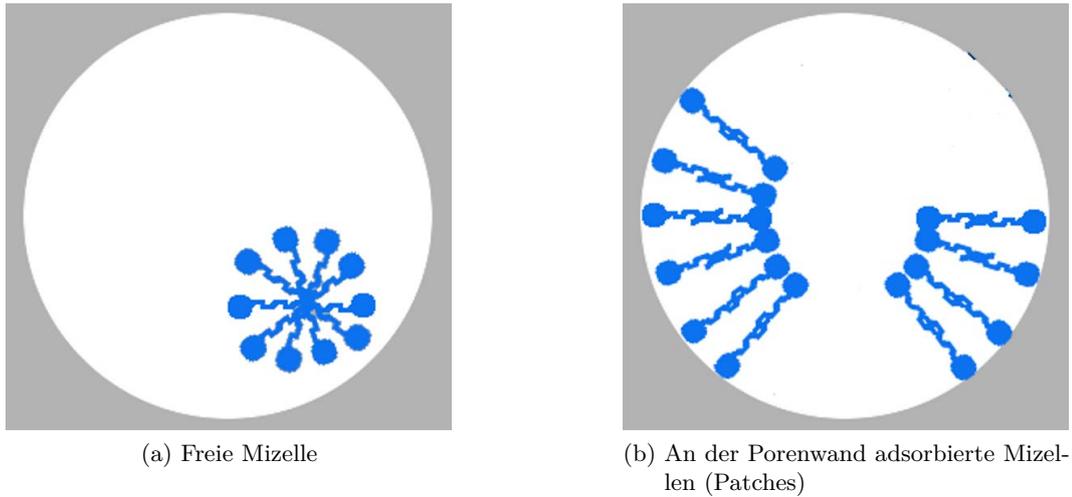


Abbildung 4.30: Schematische Darstellung der Tensidaggregate, die stark zu der diffusen Streuung beitragen

lassen sollte. Diese Formel sieht wie folgt aus:

$$I(q)_{diff} = \frac{I_0}{\left(1 - \frac{I_0}{I_{max}}\right) \cdot \left(\frac{q^2}{q_{max}^2} - 1\right)^2 + \frac{I_0}{I_{max}}}. \quad (4.26)$$

Die Größen I_0 , I_{max} , q_{max} bezeichnen dabei die wichtigsten Eckdaten der Streukurve, d.h. I_0 steht für die Intensität bei $q = 0$, I_{max} für die Höhe des Intensitätsmaximums und q_{max} für die Position des Maximums. Die Herleitung dieser Formel ist in [106, 107] nachzulesen. Es sei jedoch kurz erwähnt, dass es sich einfach um die Fourier-Transformierte folgender Korrelationsfunktion handelt:

$$\gamma(r) = \frac{d}{2\pi r} \cdot \exp(-r/\xi) \cdot \sin\left(\frac{2\pi r}{d}\right). \quad (4.27)$$

Diese Korrelationsfunktion fällt mit zunehmendem Abstand stark ab (Exponentialfunktion), d.h. eine langreichweitige Ordnung ist im System nicht vorhanden. Zudem enthält sie eine periodische Funktion (Sinus), die die Nahordnung durch Ausprägung von lokalen Korrelationsmaxima und -minima simulieren kann. Auf Grund der vorab erfolgten Überlegungen zu den möglichen Aggregatstrukturen (s. Grafik 4.30 und Kap. 3.2) sollte diese Korrelationsfunktion also das hier betrachtete System gut beschreiben können. Zudem ist die Fourier-Transformation für diesen Fall dadurch, dass sie selbst eine Integration über eine Exponentialfunktion ist, recht einfach und liefert dann das Ergebnis in Gleichung 4.26.

Um nun aber nicht nur eine gut passende Funktion zu haben, sondern auch eine physikalische Aussage über das System machen zu können, lassen sich die Periodi-

zität d und die Korrelationslänge ξ aus der Streufunktion ableiten. Die Periodizität beschreibt dabei den typischen Abstand in der Nahordnung:

$$d = 2\pi \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{q_{max}^4}{1 - \frac{I_0}{I_{max}}} + \frac{1}{2} \cdot q_{max}^2} \right)^{-1/2}. \quad (4.28)$$

Die Korrelationslänge ist ein Maß für die Ordnung des Systems, d.h. sie gibt an, wie stark die Positionen der Tensidaggregate korreliert sind. Sie lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\xi = \left(\frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{q_{max}^4}{1 - \frac{I_0}{I_{max}}} - \frac{1}{2} \cdot q_{max}^2} \right)^{-1/2}. \quad (4.29)$$

Die von Teubner und Strey eingeführte Formel für die diffuse Streuung benötigt für diesen Fall noch eine zusätzliche Anpassung, da sie für sehr kleine q nicht mit q^4 ansteigt, wie es eigentlich der Fall sein müsste. Daher wird hier wie von Fratzl et al. beschrieben [108] noch ein multiplikativer Faktor eingeführt, der die Intensität für sehr kleine q auf 0 drückt, aber für größere q keinen Einfluss hat:

$$\tilde{I}_{Diff}(q) = I_{Diff}(q) \cdot \frac{q^4}{(q_s + q)^4}, \quad (4.30)$$

wobei q_s einen variablen Faktor für den Fit darstellt.

Mit diesem Ansatz sollte es nun möglich sein den diffusen Streuanteil zu beschreiben. Da jedoch auch Bragg-Peaks auftreten, sollen zunächst auch diese besprochen werden, bevor beide Streuanteile in einer Modellfunktion zusammengeführt werden.

4.4.4 Modellierung der Bragg-Streuung

In den Streudaten sind mit zunehmender Tensidbeladung deutlich Bragg-Peaks zu erkennen. Das bedeutet, dass die hexagonale Gitterstruktur der SBA-15-Probe durch die Zugabe von Tensid sichtbar gemacht wird. Nimmt man an, dass sich das Tensid auf Grund seiner amphiphilen Natur an den Porenoberflächen anlagert (siehe Grafik 4.31), würde sich so ein Bereich formen, der eine geringere Neutronenstreuendichte als die Silikamatrix und das Wassergemisch hat. Die Streulängendichte des reinen Tensids beträgt hierbei $0.5 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$, die der Silikamatrix $3.7 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ [70]. Die Tensidanlagerung ist jedoch von Wasser durchsetzt, so dass die exakte Streulängendichte nicht bestimmt werden kann. Für die nachfolgende Auswertung werden allerdings nur relative Werte benötigt, so dass dies kein Problem darstellt.

Durch seine Beschränkung auf die Porenoberflächen würde der Bereich der Tensidanlagerung dann die Gitterstruktur von SBA widerspiegeln und die Bragg-Streuung erzeugen. Dieser Ansatz bildet dann die Grundlage für die Modellierung des Form-

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

faktors. Hierzu wird die Bragg-Streuung wie zuvor in Kapitel 4.1 durch ein Produkt aus Form- und Strukturfaktor beschrieben:

$$I_{Bragg}(q) = K \cdot |F(q)|^2 \cdot S(q). \quad (4.31)$$

In den Streudaten sind maximal drei Bragg-Peaks zu erkennen, d.h. der Strukturfaktor muss ebenfalls eine Summe über drei Funktionen beinhalten, die die drei individuellen Peaks abbilden. Als möglichst einfache Funktion wird hier eine Gaußfunktion angenommen, da sie mit wenigen Parametern zu beschreiben ist und die Form der Peaks gut widerspiegelt. Damit erhält man für den Strukturfaktor:

$$S(q) = \frac{h_{10} (\exp(-a(q - q_{10})^2)) + h_{11} (\exp(-a(q - q_{11})^2)) + h_{20} (\exp(-a(q - q_{20})^2))}{\sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot 1/3}. \quad (4.32)$$

Der Bruch im Nenner dient lediglich zur Normierung der Summe, wobei a die Breite des Peaks beschreibt. Sie wird für alle Peaks als gleich angenommen und später durch Variation bestimmt. Die Faktoren q_{hk} und h_{hk} bezeichnen jeweils die Maximumposition des Peaks und seine Höhe. Die Maximumpositionen werden hierbei direkt aus den Streudaten bestimmt, indem für die Peakposition der q -Wert gewählt wird, an dem die höchste Intensität zu verzeichnen ist. Die Peakhöhen hingegen sind variable Fitparameter.

Wie aus dem Grundlagenkapitel 2.4.1 bekannt, bestimmt sich der Formfaktor aus der Geometrie der Objekte, die die Gitterplätze einnehmen, d.h. es muss eine Annahme über die Streulängendichteverteilung gemacht werden. Wie zuvor gesagt, kann das Auftreten von Bragg-Streuung durch die Anlagerung von Tensid an die Porenoberflächen interpretiert werden, da es zwischen der Wassermischung und der Silikamatrix keinen Streukontrast gibt. Die einfachste Annahme für die Form einer solchen Aggregation wäre die eines Films, wobei dieser Film nicht zwangsläufig die Wand komplett bedecken muss. Notwendig ist nur, dass er eine einigermaßen definierte Dicke hat. Bei der zylindri-

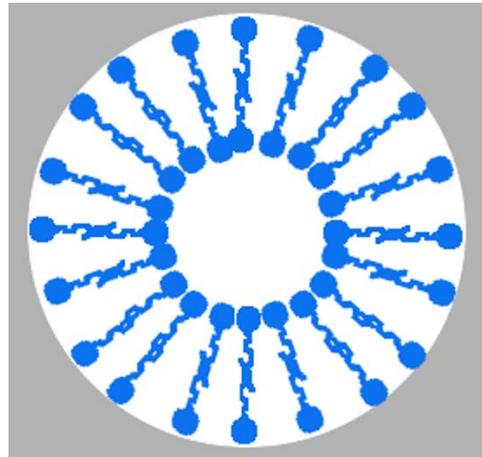


Abbildung 4.31: Doppellagiger Tensidfilm an der Porenwand, der zur Bildung von Bragg-Peaks führt, da die Gitterperiodizität des Porengitters wieder „sichtbar“ wird

schen Form der Poren erhält man damit für den Film die Form eines Hohlzylinders dessen äußerer Radius dem Porenradius entspricht. Der radiale Dichteverlauf sieht dann aus wie in Abbildung 4.32.

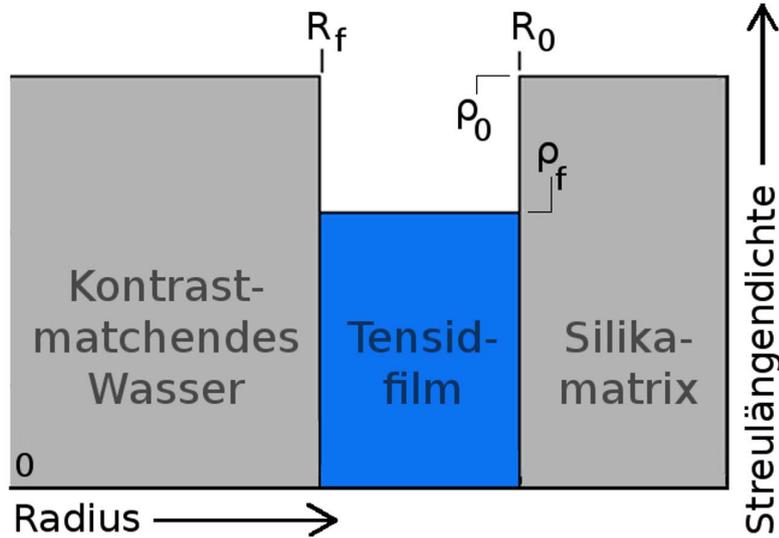


Abbildung 4.32: Streulängendichteverlauf für den adsorbierten Tensidfilm

Hier stehen R_0 für den Porenradius und R_f für den inneren Radius des Films, sowie ρ_0 für die Streulängendichte der Silikamatrix und des Wassergemisches und ρ_f für die Streulängendichte des Tensidfilmes. Der Formfaktor ist dann die Fourier-Transformierte dieser doppelten Stufenfunktion und berechnet sich zu:

$$|F(q)|^2 = \left(\frac{\Delta\rho \cdot (qR_0 \cdot J_1(qR_0)/q^2 - qR_f \cdot J_1(qR_f)/q^2)}{1/2 \cdot (R_0^2 - R_f^2)} \right)^2. \quad (4.33)$$

4.4.5 Modell und Fitvorgang

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die Grundlagen für die Beschreibung der diffusen Streuung sowie der Bragg-Streuung gelegt und deren Ursprung diskutiert wurde, soll nun der eigentliche Fitvorgang beschrieben werden.

Die beiden Streubeiträge werden als unabhängig von einander angenommen, so dass sich die Streuintensität einfach durch die Summe der diffusen und Bragg-Streuung sowie eines konstanten, inkohärenten Untergrunds schreiben lässt:

$$I(q) = I_{Bragg}(q) + I_{Diff}(q) + I_{const}. \quad (4.34)$$

Dabei wird der konstante Untergrund so gewählt, dass für große q die Streukurve auf 0 abfällt. Dieser Untergrund wird dann vor dem eigentlichen Fit abgezogen, was

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

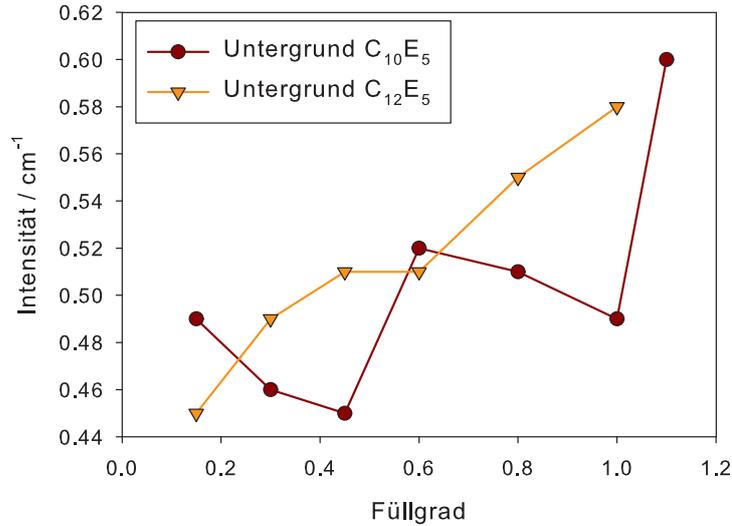


Abbildung 4.33: Verlauf der Intensität des Untergrunds über die Tensidbeladung

besonders für die Berechnung der integrierten Intensität wichtig ist, da die mit q^2 multiplizierte Streukurve sonst bei großen q wieder ansteigen würde (vergleiche Kapitel 4.2). Der inkohärente Untergrund ist in Abbildung 4.33 für die beiden Tenside über die Tensidbeladung aufgetragen.

Der Fitvorgang wird nun in zwei Schritte unterteilt. Dies wird hier durch den Neutronenstrahl im Experiment motiviert, da seine intrinsische Breite in Verbindung mit der experimentellen Verbreiterung breite Peaks entstehen lassen kann. Der in diesem Ansatz modellierte Formfaktor liefert jedoch sehr scharfe Minima, die in Multiplikation mit den Gaußskurven des Strukturfaktors dazu führen, dass die Peaks nie komplett verschwinden können. In den experimentellen Daten ist allerdings zu beobachten, dass der (10)-Peak bei bestimmten Beladungen nicht mehr zu sehen ist. Daher wird hier in einem ersten Schritt der Formfaktor auf 1 gesetzt und die Peakhöhen, die ja sonst durch den Formfaktor moduliert würden, als freie Fitparameter gewählt. Die Fitfunktion sieht dann wie folgt aus:

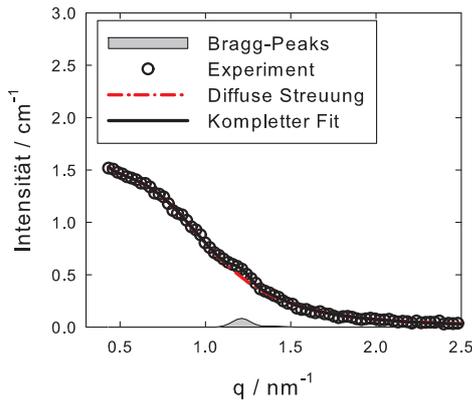
$$I_{Fit}(q) = 1 \cdot S(q) + I_{Diff}(q). \quad (4.35)$$

Damit existieren für diesen Durchgang insgesamt sieben freie Parameter, nämlich die drei Peakhöhen und die vier Parameter der diffusen Streuung. Hierbei ist aber zu sagen, dass die meisten dieser Parameter sehr eng gesetzte Grenzen haben, d.h. die Position und Höhe des Maximums der diffusen Streuung sind meist schon in den Streudaten gut zu erkennen. Sind diese beiden Parameter dann bekannt ergeben sich die Peakhöhen über dem diffusen Untergrund automatisch.

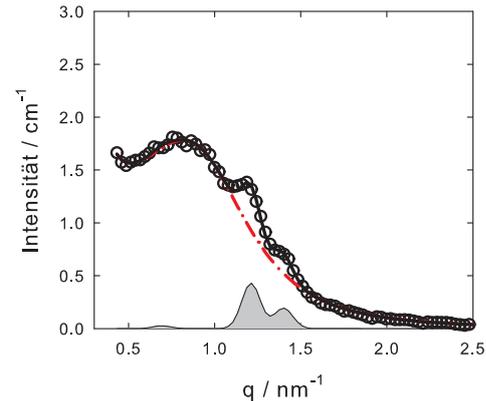
4.4 Selbstassemblierung von Tensiden in SBA-15

Bevor der erste Fittedurchlauf gestartet werden kann, müssen noch die Maximumpositionen der Bragg-Peaks aus den Streudaten abgelesen werden:

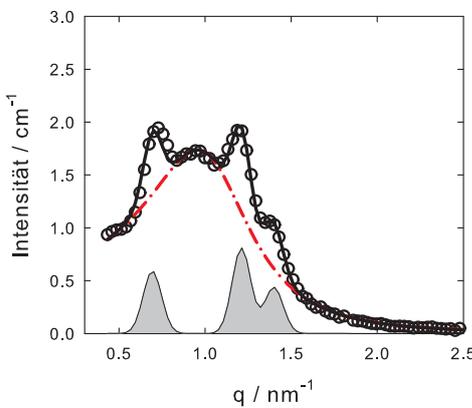
Peak	q [nm^{-1}]
10	0.702
11	1.216
20	1.404



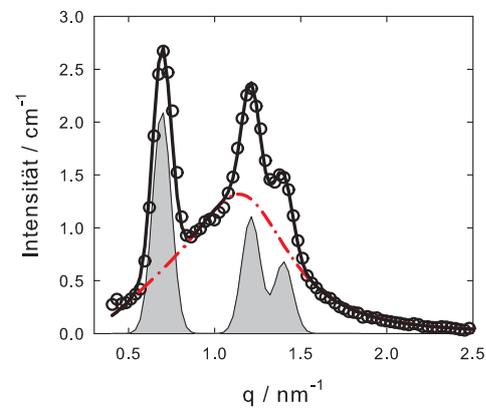
(a) 30% Tensidbeladung



(b) 60% Tensidbeladung



(c) 80% Tensidbeladung



(d) 100% Tensidbeladung

Abbildung 4.34: Mit dem Modell gefittete Streudaten zu verschiedenen Beladungen mit dem Tensid $C_{12}E_5$, aufgeteilt in den gesamten Fit, den diffusen Anteil und die Bragg-Peaks

Zusätzlich wird die Peakbreite durch Parametervariation bestimmt. Hier findet sich ein Wert von $a = 175\text{nm}^2$, der für alle folgenden Fits beibehalten wird.

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

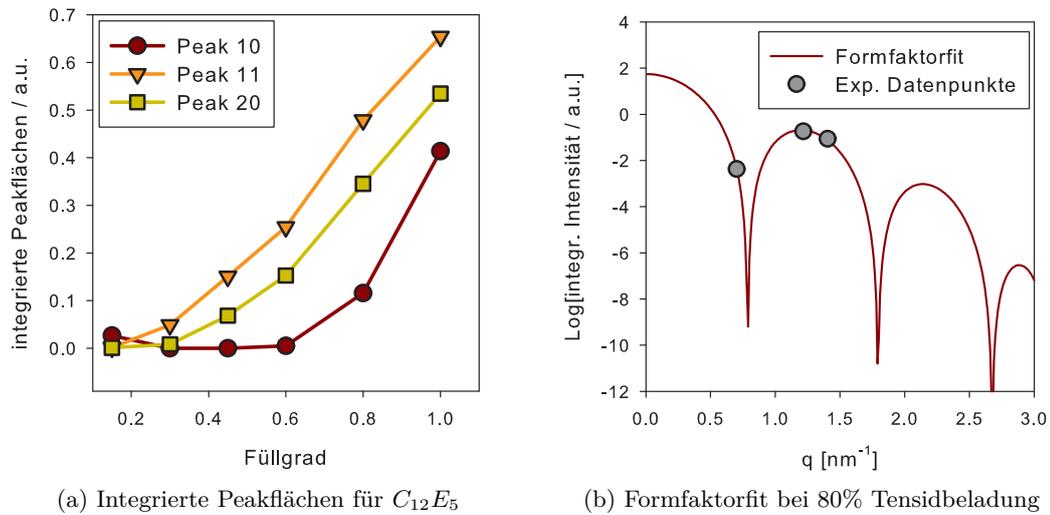


Abbildung 4.35: Integrierte Peakflächen für das Tensid $C_{12}E_5$ und Formfaktorfit der Peakflächen bei 80% Beladung auf logarithmischer Skala

Der Fit selber wird mit Hilfe der Mathematiksoftware MATHEMATICA© durchgeführt. Dabei wird die Funktion NMINIMIZE genutzt, die auf Grundlage des „Simulated Annealing“-Algorithmus die quadratische Differenz zwischen gemessener Intensität und der Fitfunktion minimiert (vergleiche Kapitel 4.1). Grafik 4.34 zeigt hierzu die Fits für das Tensid $C_{12}E_5$ bei einer Beladung von 30%, 60%, 80% und 100% unterteilt in den gesamten Fit, den diffusen Anteil und die Bragg-Peaks.

Im zweiten Fitdurchgang soll nun der Formfaktor bestimmt werden, der zuvor einfach auf 1 gesetzt wurde. Hier wird wie zuvor in Kapitel 4.1 die Formfaktorfunktion an die integrierten Peakhöhen oder Peakflächen auf logarithmischer Skala angefitet, wobei Höhen und Flächen hier gleichwertig sind, da normierte Gaussfunktionen benutzt wurden. Die Integration der Peakflächen geschieht dabei in Analogie zu Kapitel 4.1, d.h. die Gaussfunktionen werden mit q^2 multipliziert und integriert.

Grafik 4.35(a) zeigt dazu die integrierten Peakflächen der drei Bragg-Peaks und exemplarisch den Formfaktorfit der Peakflächen bei einer Beladung von 80% für das Tensid $C_{12}E_5$.

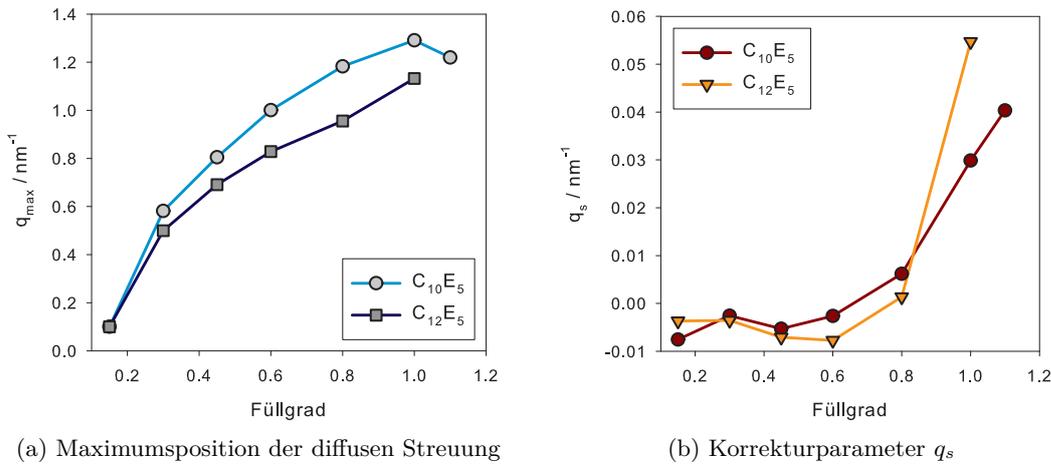


Abbildung 4.36: Entwicklung der Korrekturfaktors q_s und der Maximumsposition in Abhängigkeit von der Tensidbeladung

4.4.6 Entwicklung der charakteristischen Parameter der diffusen Streuung

Aus dem ersten Fitvorgang sind nun die wesentlichen Parameter der diffusen Streuung bekannt. In Abbildung 4.36 sind für die beiden verwendeten Tenside die Position des Maximums (links) und der Parameter q_s des Korrekturfaktors (rechts) über den Füllgrad aufgetragen. Sowohl Korrekturfaktor als auch Maximumsposition steigen hierbei mit der Tensidbeladung nahezu stetig an.

Ebenso interessant ist der Verlauf der Intensitäten I_0 und I_{max} (siehe Grafik 4.37). Man erkennt hier ein deutliches Anwachsen der Maximumsintensität und ein Absinken der Intensität bei $q = 0$, was sich in den Streudaten durch eine Verschiebung des Maximums zu höheren q ausdrückt. Für das Tensid $C_{10}E_5$ erkennt man bei einem Füllgrad von 60% einen Einbruch in I_{max} , der beim anderen Tensid nicht auftaucht.

Die Verläufe der gerade vorgestellten Parameter sind auch grob aus den Streudaten erkennbar und machen alleine noch keine vollständige Aussage über das Verhalten des Systems. Daher werden die physikalisch relevanten Größen Periodizität und Korrelationslänge berechnet. Sie sind in Abbildung 4.38 aufgetragen.

Für beide Tenside ist hier ein starker Anstieg der Korrelationslänge mit zunehmender Tensidbeladung festzustellen. Gleichzeitig nimmt die Periodizität stark ab. Eine Interpretation für dieses Verhalten findet sich in Abschnitt 4.4.9.

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

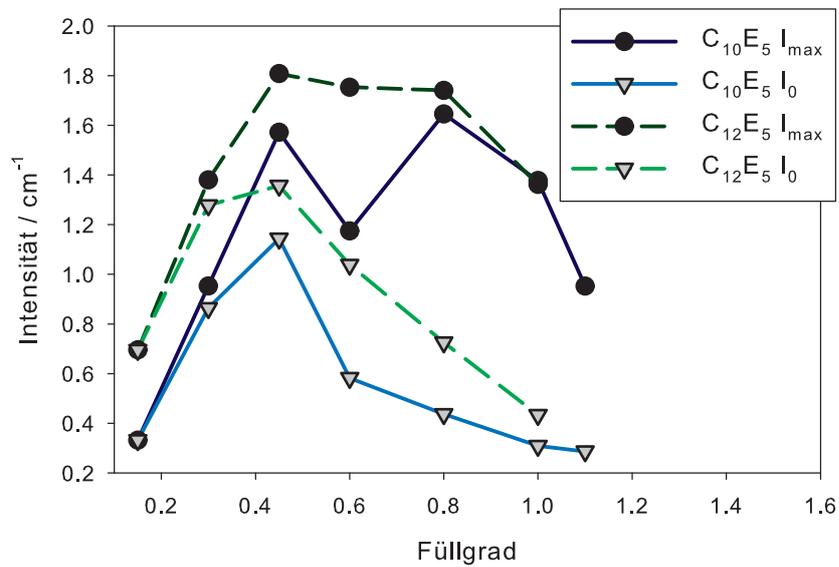


Abbildung 4.37: Verlauf der Intensitäten I_0 und I_{max} der diffusen Streuung über die Tensidbeladung

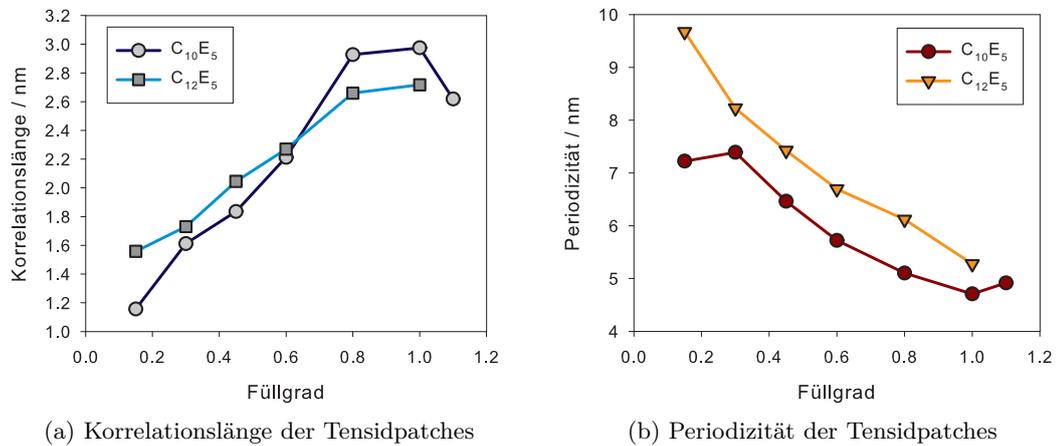


Abbildung 4.38: Charakteristische Parameter der Tensidpatches berechnet aus dem Fit des diffusen Streuanteils

Entwicklung des Filmwachstums

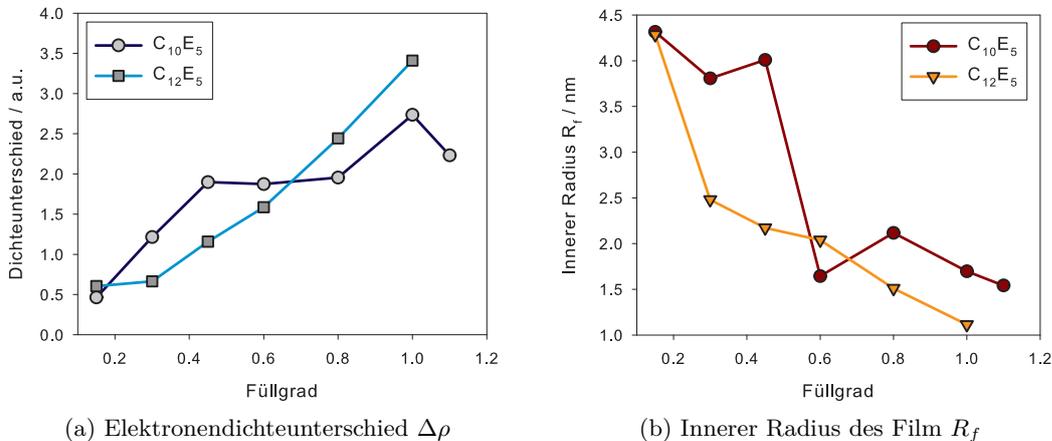


Abbildung 4.39: Parameter des Tensidfilm aus dem Fit der Bragg-Peaks

In Abschnitt 4.4.5 wurden die Bragg-Peaks mit einer Formfaktorfunktion für einen Hohlzylinder gefittet, wobei dieser Ansatz durch die Bildung eines Films an der Porenwand begründet wurde. In Abbildung 4.39 sind die beiden Eckdaten dieses Fits, der Dichteunterschied $\Delta\rho$ und der innere Radius R_f aufgetragen. Bei der Dichtedifferenz ist ein deutlicher Anstieg bei beiden Tensiden erkennbar. Der innere Radius fällt bei höheren Beladungen ab, bleibt jedoch deutlich über 0.

Komplementär zum inneren Radius ist in Grafik 4.40 die Filmstärke, d.h. die Differenz aus äußerem und innerem Radius, aufgetragen.

Die Filmstärke steigt beim Tensid $C_{12}E_5$ monoton an und ist nur für die geringste Beladung nahe 0. Beim anderen Tensid bleibt die Filmstärke bis zu einer mittleren Beladung 0.

4.4.7 Bestimmung der integrierten Intensität

Die integrierte Intensität Q wird entsprechend Kapitel 2.4.4 über Gleichung 2.18 bestimmt. Sie ist bekanntermaßen eine Invariante der Streuung und hängt nur vom Streulängendichteunterschied der beiden Phasen Tensidfilm und Silikamatrix bzw. Wassergemisch und ihren Volumenanteilen ab. Zudem lässt sich die integrierte Intensität hier durch den Fit in die Anteile für die diffuse und die Bragg-Streuung zerlegen. Dies ist in Grafik 4.41 aufgetragen.

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

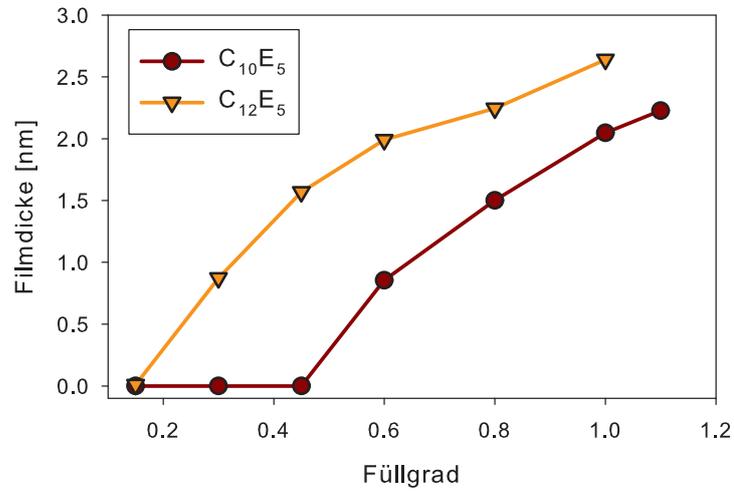


Abbildung 4.40: Dicke des Tensidfilms an der Porenwand, berechnet über $t = R_0 - R_f$

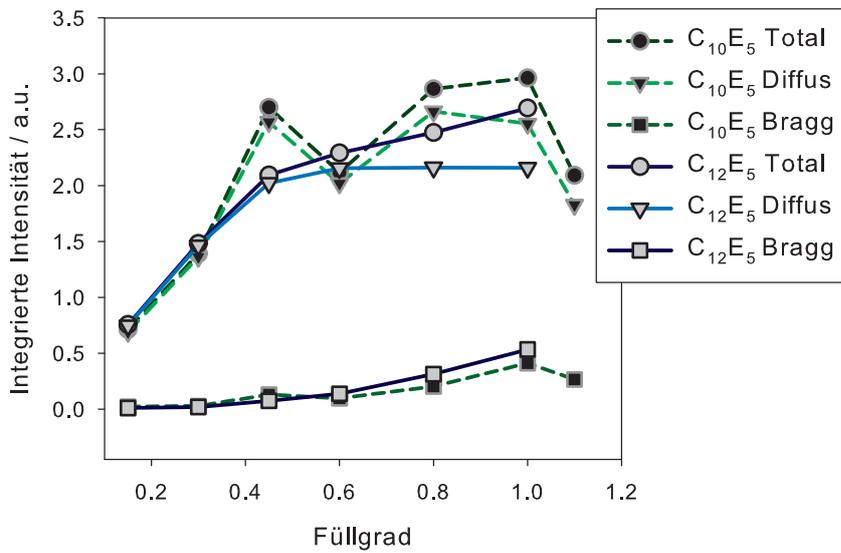
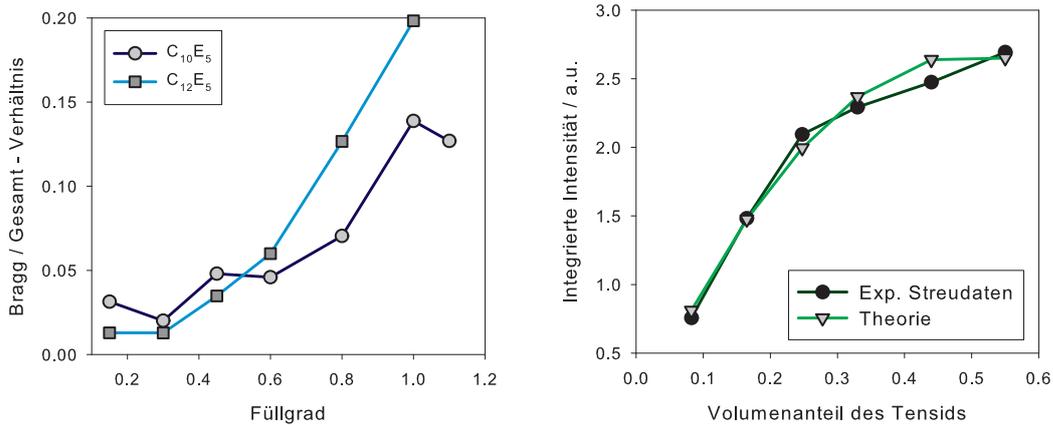


Abbildung 4.41: Integrierte Intensitäten aufgeteilt in den diffusen Anteil, die Bragg-Peaks und die gesamte Streuung für beide Tenside über die Tensidbeladung

Die Summe der integrierten Intensität wächst bei beiden Tensiden durch den steigenden Volumenanteil des Tensids mit höherer Beladung an. Man erkennt ebenfalls bei beiden Tensiden, dass die diffuse Streuung bei hohen Beladungen ein Sättigungsniveau erreicht, während die Bragg-Streuung weiter ansteigt. Betrachtet man das Verhältnis von Bragg-Streuung zur gesamten Intensität (s. Grafik 4.42 links), stellt man für beide Tenside einen Anstieg fest. Beim Tensid $C_{12}E_5$ ist dieser Anstieg jedoch stärker und bei hohen Beladungen ist der Anteil der Bragg-Streuung an der gesamten Streuung ebenfalls höher als bei $C_{10}E_5$.



(a) Verhältnis des Bragg-Anteils zur Gesamtstreuung (b) Vergleich der integrierten Intensität zu der eines Zweiphasensystems

Abbildung 4.42: Bragg-Anteil im Verhältnis zur Gesamtintensität (links) und Gesamtintensität im Vergleich zur Theorie des Zweiphasensystems (rechts)

Dadurch, dass es sich bei dem System aus Tensidfilm und Silikamatrix bzw. Wassergemisch um ein Zweiphasensystem handelt, sollte die integrierte Intensität dieser Formel (vgl. Gl. 2.22) folgen:

$$Q \propto (\Delta\rho)^2 \phi_T (1 - \phi_T), \quad (4.36)$$

wobei ϕ_T den vom Tensid eingenommenen Volumenanteil beschreibt. Es kann angenommen werden, dass die Tenside nicht die Mikroporen in SBA-15 ausfüllen, da sie zu groß sind, womit ϕ_T bei maximaler Tensidbeladung höchstens 55% (Mesoposität von SBA-15, siehe Kapitel 4.1 und 4.2) des Gesamtvolumens beträgt. In Grafik 4.42 (b) ist hierzu diese Funktion zusammen mit der gemessenen integrierten Intensität aufgetragen. Da die Neutronenstreuendichte des Tensidfilms nicht bekannt ist, wurde der Faktor $\Delta\rho$ durch Anfitzen der Funktion an die gemessene Kurve bestimmt. Dadurch wird die Form der Theorie-Kurve jedoch nicht verändert,

sondern nur entlang der Intensitätsachse verschoben. In Grafik 4.42 (b) sieht man dann, dass das System recht gut durch ein Zweiphasensystem zu beschreiben ist.

4.4.8 Diskussion der Fitergebnisse

Die Entwicklung der integrierten Peakflächen in Grafik 4.35(a) zeigt für den (10)-Peak deutlich einen Nulldurchgang, was direkt auf die Änderung des Formfaktors zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 4.1). Gleichzeitig ist dieses Minimum ein gutes Indiz dafür, dass sich tatsächlich ein Film an den Porenwänden bildet, wie es für den Formfaktor angenommen wurde. Denn der innere Radius (s. Grafik 4.39) muss sich deutlich verkleinern, damit der Formfaktor den (10)-Peak verschwinden und für höhere Beladungen wieder auftauchen lässt.

Das experimentell beobachtbare Maximum in der diffusen Streuung und seine Veränderung mit der Tensidbeladung (s. Grafik 4.37) wurden von der Teubner-Strey-Formel sehr gut wiedergegeben. Die aus dem Teubner-Strey-Formalismus abgeleiteten Größen, Korrelationslänge und Periodizität (s. Grafik 4.38), sollten daher die Verteilung der Tensidmizellen in den Poren gut beschreiben. Die Entwicklung dieser beiden Parameter deutet dabei darauf hin, dass die adsorbierten Mizellen mit höherer Tensidbeladung näher aneinander rücken und sich damit auch die Nahordnung erhöht.

Für das Tensid $C_{12}E_5$ ist in Grafik 4.42(a) zu sehen, dass das Verhältnis vom Bragg-Anteil zur gesamten integrierten Intensität stärker ansteigt als bei dem anderen Tensid. Daher kann gefolgert werden, dass dieses Tensid etwas stärker mit der Porenwand wechselwirkt und daher einen besser definierten Film ausbildet.

Sowohl in der integrierten Intensität (diffuser Anteil und Gesamtintensität) in Grafik 4.41 als auch in der Intensität des Maximums der diffusen Streuung in Grafik 4.37 findet sich für das Tensid $C_{10}E_5$ bei einer Beladung von 60% ein Einbruch. Hierfür kann keine physikalische Erklärung geliefert werden. Möglicherweise lag hier ein Problem während des Experiments vor.

In nächsten Abschnitt sollen die Fitergebnisse genutzt werden, um eine qualitative Erklärung der Vorgänge bei der Selbstassemblierung und Adsorption von Tensiden in den Poren von SBA-15 zu liefern.

4.4.9 Interpretation

Auf Basis der gefitteten Daten soll nun versucht werden, ein qualitatives Bild von der Selbstassemblierung der Tenside in SBA-15 in Form von Sketches zu zeichnen. Vorab soll jedoch erwähnt werden, dass die Sketches (Abbildungen 4.43 und 4.44)

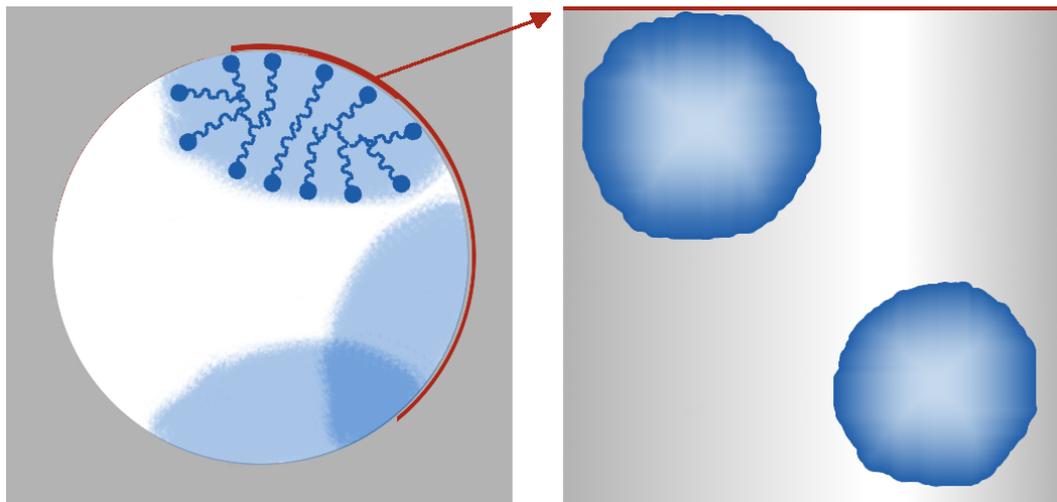


Abbildung 4.43: Schematische Darstellung der Anlagerung der Tensidaggregate an die Porenwand bei geringer Beladung; links: Aufsicht auf die Pore mit Tensidpatches (deformierte Mizelle ist angedeutet), rechts: Porenwand mit Tensidpatches

zwar ein wahrscheinliches Bild der Selbstassemblierung der Tenside zeigen, dennoch handelt sich dabei nur um eine Interpretation der Fitergebnisse, die zudem von der korrekten Wahl der Modellstreuungsfunktion abhängt.

Auf Grund der stark ausgeprägten Bragg-Peaks kann davon ausgegangen werden, dass sich die Tenside tatsächlich an der Porenwand anlagern, wobei sich die ursprünglich runden Mizellen verformen um eine größere Auflagefläche an der Wand zu bilden. Damit weichen sie von der Kugelform ab und bilden annähernd halbkugelige Patches (siehe Grafik 4.43 und 4.44 jeweils links). Senkrecht zur Porenwand werden sie jedoch weiterhin rund erscheinen, was durch die Minimierung der Grenzflächen zum Wasser zu erklären ist.

Entsprechend des großen Anteils der diffusen Streuung an der Gesamtstreuung sind die Patches wahrscheinlich ohne langreichweitige Korrelationen entlang der Porenachse verteilt. Betrachtet man in diesem Fall eine Pore in der Aufsicht (entlang der Zylinderachse), so gibt es bei geringer Tensidbeladung nur wenig Überlapp zwischen den Patches. Dies ist in Grafik 4.43 links dargestellt, wobei die Tensidpatches halbttransparent gezeichnet sind, um die darunter liegenden Schichten zu zeigen. Der rechte Teil der Grafiken stellt jeweils die aufgefaltete Porenoberfläche dar (siehe roter Pfeil). Hier sind bei dieser Beladung nur vereinzelte Tensidpatches zu erkennen.

Bei höherer Beladung (Grafik 4.44) jedoch könnten sich diese Patches zu einem löchrigen Film verbinden, was den Abfall der Periodizität und die Erhöhung der

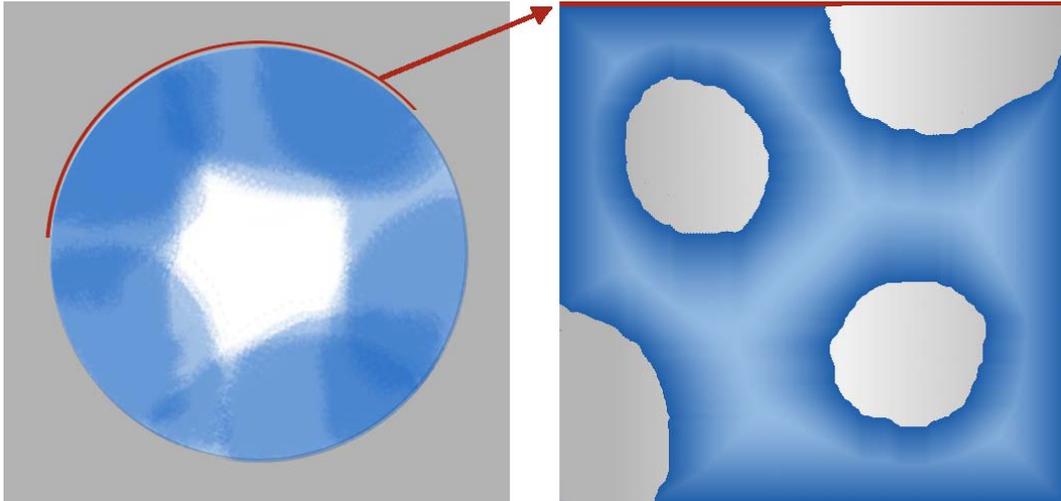


Abbildung 4.44: Schematische Darstellung der Anlagerung der Tensidaggregate an die Porenwand bei hoher Beladung; links: Aufsicht auf die Pore, rechts: Porenwand bedeckt durch einen löchrigen Tensidfilm

Korrelationslänge im Teubner-Strey-Modell für die diffuse Streuung erklären würde. Betrachtet man diesen Zustand wiederum entlang der Poreachse, sieht man eine deutliche Überlagerung der einzelnen Patches bzw. man erkennt einen nahezu durchgehenden Film. Man sieht hier ebenfalls, dass durch den Übergang zu einem löchrigen Film die Dicke des Films deutlich besser definiert ist. Im Rückschluss heißt das, dass die Filmdicke bei geringen Beladungen schlechter definiert ist bzw. nur eine durchschnittliche Filmdicke darstellt. Die Dicke der einzelnen Patches sollte sich auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften kaum ändern können. Der Fit gibt jedoch für geringe Beladungen einen Wert an, der deutlich kleiner als der bei 100% Beladung ist. Dieser Wert bezeichnet damit also eine durchschnittliche Dicke, die dadurch entstehen kann, dass die Patches entlang der Pore ohne langreichweitige Ordnung verteilt sind und dementsprechend nur selten einen zusammenhängenden Film bilden. Hierbei lässt sich auch ein Unterschied zwischen den beiden verwendeten Tensiden feststellen. Beim Tensid $C_{10}E_5$ war in Grafik 4.40 zu sehen, dass die Filmdicke für geringe Beladungen (15% – 45%) nahe 0 war, beim anderen Tensid jedoch nur für die 15%-Beladung. Dies deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung zwischen dem Tensid und den Porenwänden bei $C_{12}E_5$ größer ist als bei $C_{10}E_5$. Gestützt wird die These zudem von dem deutlich stärkeren Bragg-Anteil an der Gesamtstreuung bei $C_{12}E_5$ (siehe Grafik 4.42).

4.4.10 Diskussion des Einflusses der begrenzten Geometrie

Dass Tenside Selbstassemblierung auch in SBA-15 zeigen ist schon länger bekannt [30]. Bei diesem Experiment ist daher nicht nur interessant zu sehen, dass die Tenside

Aggregate bilden, sondern dass sie auch bevorzugt mit der Porenwand wechselwirken. Diese Wechselwirkung sollte aber auf Grund der Krümmung der Pore auch Auswirkungen auf die Form der Tensidaggregate haben.

Mizellen, wie sie von diesen Tensiden in wässriger Lösung gebildet werden, haben üblicherweise einen Durchmesser von etwa $4nm$ [30]. Betrachtet man die Filmdicke für 100% Tensidbeladung (s. Grafik 4.40), sieht man, dass dieser Wert nicht erreicht wird ($t_{max} = 2.6nm$). Das heißt die Poren werden nicht vollständig mit dem Tensidfilm gefüllt, wobei der Volumenanteil des Tensidfilms auf Grund der gekrümmten Oberfläche dennoch über 90% sein kann. Der Film ist also dünner als der Mizellendurchmesser, was darauf hin deutet, dass sich die Mizellen abplatteten. Dies kann dadurch interpretiert werden, dass das Tensid hier bevorzugt an die Porenwand geht und somit mehr Kopfgruppen an die Porenoberfläche andocken können, wodurch eine energetisch günstigere Aggregation gebildet werden kann (s. auch voriger Abschnitt). Folglich hat die begrenzte Geometrie der Pore hier also einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Form der Tensidaggregate.

4.4.11 Fazit

In diesem Kapitel wurde die Beschreibung von Neutronenstreudaten aus einem in-situ Sorptionsexperiment von Tensiden in SBA-15 erläutert. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Daten in zwei Anteile zerlegen ließen. Nämlich in den Anteil der diffusen Streuung hervorgerufen durch ein Netzwerk von Tensidpatches und den Bragg-Anteil, der durch die Bildung eines Tensidfilms an den Porenwänden erzeugt wird.

Das Fitten der Daten mit der Modellfunktion wurde dementsprechend in zwei Durchläufe aufgetrennt, wobei im ersten die Eckdaten der diffusen Streuung bestimmt wurden und im zweiten das Formfaktormodell eines an den Porenwänden haftenden Tensidfilms (Hohlzylinder) genutzt wurde, um den Bragg-Anteil anzufitten.

Aus der Entwicklung der Fitparameter und ihrer abgeleiteten Größen konnte dann gezeigt werden wie die Dicke des Tensidfilms mit der Beladung anstieg und die Ordnung innerhalb des Films zunahm. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die sich die beiden Tenside qualitativ aber nicht quantitativ gleich verhalten.

Durch die Interpretation der Verläufe der Parameter aus den Fits wurde eine realistische Bild entwickelt, dass in Form von Sketches die Entwicklung der Anlagerung der Tensidpatches und des daraus resultierenden Filmwachstums aufzeigt.

Somit wurde gezeigt, dass die Modellfunktion und die Vorgehensweise des Fittens sehr gut an die Daten angepasst ist, gleichzeitig aber auch einen physikalisch

4 Modellierung von in-situ Sorptionsexperimenten

sinnvollen Hintergrund hat und die Vorgänge während der Selbstassemblierung der Tenside in der begrenzten Geometrie von SBA-15 erklärt.

5 Elastische Verformung von mesoporösen Festkörpern durch Fluide

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich nun mit einigen Aspekten der Modellierung der Verformung der mesoporösen Materialien die durch die Sorption von Fluiden verursacht werden (vgl. experimenteller Befund in Kapitel 3.3). Dazu wird in Kapitel 5.1 eine Molekulardynamiksimulation vorgestellt, mit der der Druck auf die Porenwände berechnet wird, den das Fluid in Abhängigkeit vom Füllgrad ausübt. Dieses Ergebnis wird dann in Kapitel 5.2 als Eingangsgröße für eine Finite-Elemente-Simulation genutzt, die die Deformation eines ganzen Kristalliten darstellen kann. Zudem wird gezeigt, dass mit dem FE-Modell eine elastische Konstante bestimmt werden kann, die auch experimentell zugänglich ist. Das letzte Kapitel (Kap. 5.3) diskutiert dann eine experimentelle Peakverschiebung, die nur bei manchen Material/Fluid-Kombinationen auftritt und somit nicht auf die elastische Verformung des Porengitters zurückzuführen ist.

5.1 Molekulardynamik

Dieses Kapitel beschreibt ein einfaches Molekulardynamik-Modell mit dem die Adsorption eines Fluids in einer Pore beschrieben werden soll. Das Modell repräsentiert dabei den einfachen Fall einer Schlitzpore, bei der die Porenweite bei verschiedenen Fluidfüllgraden sehr einfach berechnet werden kann. Es wird erwartet, dass sich diese Porenweite in Abhängigkeit von der Fluidbeladung ändert und somit ein qualitatives Bild der Vorgänge bei dem bereits bekannten Sorptionsexperiment (s. Kap. 3.3) zeigt. Zusätzlich werden Literaturwerte für das verwendete Lennard-Jones-Potential eingeführt und der Wandabstand für die in dieser Arbeit beschriebenen Silikamaterialien SBA-15 und MCM-41 angepasst. Damit sollen realistische Werte für den durch das Fluid erzeugten Zug/Druck auf die Porenwände berechnet werden, die dann als Eingangsparameter für das später eingeführte Finite-Elemente-Modell (s. Kap. 5.2) dienen.

5.1.1 Simulationsansatz

Diese Molekulardynamik(MD)-Simulation wurde vom Autor in der Programmiersprache C geschrieben und soll eine Schlitzpore beschreiben. Schlitzporen sind in der Literatur häufig zu finden, da sie auf Grund ihrer einfachen Geometrie leicht zu

handhaben sind, aber dennoch die durch die begrenzte Geometrie erzeugten Effekte aufweisen [25, 31, 84].

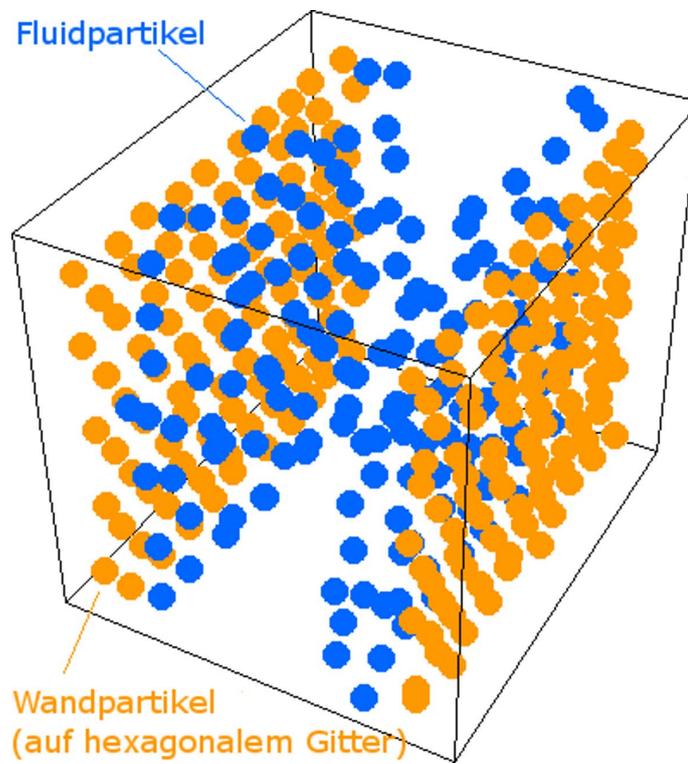


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau der Molekulardynamik-Simulation einer Schlitzpore mit Lennard-Jones-Teilchen; blau: Fluidteilchen, gelb: Wandteilchen

Abbildung 5.1 zeigt den Aufbau der simulierten Schlitzpore. An ihr sollen die wesentlichen Eigenschaften dieser MD-Simulation erläutert werden. Die Wandpartikel (gelb) sind bei der Initialisierung der Simulation auf einem hexagonalen Gitter aufgebracht. Da die Silikamatrix durch amorphes Silika gebildet wird, kann keine eindeutige Aussage darüber gemacht werden, welche Struktur der Oberfläche in der Simulation benutzt werden sollte, d.h. auch ein quadratisches Gitter oder eine zufällige Anordnung wären möglich. Hier wird jedoch eine hexagonale Form verwendet, da so eine möglichst dichte Belegung der Wand erreicht wird.

Die Fluidpartikel werden auf zufälligen Positionen innerhalb der Pore initialisiert. Hierbei muss jedoch darauf geachtet werden, dass zwei Partikel nicht in einander (Abstand kleiner als der Teilchendurchmesser) positioniert werden. Dies könnte durch zufälliges Erzeugen von Startpositionen bewerkstelligt werden, wobei Positionen, die in einem Ausschlussradius um andere liegen verworfen werden.

Andererseits sollen aber auch sehr hohe Fluidbeladungen simuliert werden können, so dass diese Prozedur versagen würde. Die hier verwendete Methodik erzeugt zunächst ein Gitter von Startpositionen, die einer hexagonalen dichtesten Kugelpackung entsprechen. Der Abstand zwischen den Positionen wird dabei so gewählt, dass er knapp über dem Teilchendurchmesser liegt. Zudem wird ein ebenso großer Abstand zu den beiden Porenwänden eingehalten. Die maximale Fluidbeladung wird dann durch die Anzahl der erzeugten Startpositionen gegeben. Sie sollte bei den hier verwendeten Temperaturen und der maximalen Packungsdichte immer dazu führen, dass das Fluid mit dem Start der Simulation in der Pore expandiert, da dann auf alle Fluidpartikel eine repulsive Kraft wirkt.

Für alle Fluidbeladungen, die kleiner als die maximale Beladung sind, wird eine Menge von Zufallszahlen erzeugt, die der gewünschten Menge an Fluidpartikeln entspricht. Die Reichweite dieser Zahlen ist dabei durch ganze Zahlen im Bereich zwischen 1 und der maximalen Startposition gegeben. Die Fluidpartikel werden dann auf den Gitterpositionen an Hand dieser Zahlen verteilt, so dass eine zufällige Startkonfiguration entsteht.

Da die Schlitzpore die verwendeten Silikamaterialien repräsentieren soll, muss der Wandabstand an die Abmessung der Poren von SBA-15 und MCM-41 angepasst werden. Von Günther et al. [31] wurde hierzu die äquivalente begrenzte Geometrie angeführt, die sich durch den gleichen Quotienten aus Oberfläche zu Volumen ergibt:

$$\frac{A_{Zyl}}{V_{Zyl}} = \frac{2\pi r l}{\pi r^2 l} = \frac{2ab}{abd} = \frac{A_{Schlitz}}{V_{Schlitz}}. \quad (5.1)$$

$$\Rightarrow d = r \quad (5.2)$$

Somit erhält man für den Wandabstand d den Radius r der zylindrischen Poren des jeweiligen Silikamaterials.

Weiterhin soll die Schlitzpore eine möglichst lange Pore repräsentieren, d.h. Effekte die durch die begrenzte Anzahl an simulierten Teilchen entstehen können sollen möglichst minimiert werden. Dazu werden periodische Randbedingungen eingeführt. Das bedeutet, dass ein Fluidteilchen, das den Rand der Simulationsbox erreicht nicht reflektiert wird, sondern am gegenüber liegenden Ende wieder auftaucht. Dies wird erreicht, indem die Position des Teilchens um die Länge der Box in der betroffenen Richtung korrigiert wird.

Die periodischen Randbedingungen haben zudem auch einen Einfluss auf die Berechnung des Abstand der Teilchens untereinander. Ergibt sich bei der Berechnung ein Abstand der größer als die halbe Länge der Simulationsbox in der jeweiligen Dimension ist, ist der Abstand zu einem „Spiegelbild“ des betrachteten Teilchens

kürzer („minimum-image convention“). Die Simulation behandelt dieses Teilchen dann so als wäre auf einer Position außerhalb der Simulationsbox in einem periodischen Bild der eigentlichen Box (s. Kap. 2.5.3).

5.1.2 Potentiale

Die Teilchen in dieser MD-Simulation werden durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben. Dieses wurde schon im Grundlagenteil (Kap. 2.5.2) eingeführt, daher soll hier nur kurz auf die Adaption des Potentials für diese Simulation eingegangen werden. Das gewählte Fluid wird durch die Wahl der Werte für die beiden LJ-Parameter, Teilchendurchmesser σ und Bindungsstärke ϵ , dargestellt. Die Bindungsstärke ist dabei durch die Potentialtiefe am Minimum ($r(U_{min}) = 2^{(1/6)} \cdot \sigma$) gegeben, während der Teilchendurchmesser durch den Radius beschrieben wird, an dem die Funktion ihren Nulldurchgang hat (siehe dazu auch Abb. 2.7 in Kapitel 2.5.2).

Dem Aufbau von Günther et al. [31] folgend existiert für die Wandpartikel nun noch ein zweites Potential, das sich additiv mit dem Lennard-Jones-Potential überlagert. Dies ist ein harmonisches Potential, das dazu dient die Wandpartikel an ihrer Startposition zu halten. Somit sind die Porenwände flexibel und verhindern bei genügender Stärke des Potentials, dass Fluidteilchen durch die Wand hindurchschlüpfen können. Die Formel dieses Potentials lautet:

$$U_{harm}(r) = \frac{k}{2} \cdot (r - r_0)^2, \quad (5.3)$$

wobei r_0 für die Ruheposition steht und k die Kraftkonstante bezeichnet. Für die Wechselwirkung der Fluidteilchen mit den Wandteilchen wird auch das Lennard-Jones-Potential verwendet. Der einzige Unterschied zur Fluid-Fluid-Wechselwirkung besteht in einer anderen Potentialtiefe ϵ . Dadurch kann erreicht werden, dass das Fluid benetzend ($\epsilon_{FW} > \epsilon_{FF}$) oder nicht bzw. nur partiell benetzend ($\epsilon_{FW} < \epsilon_{FF}$) wirkt. Für die hier verwendeten Fluide und Silikamaterialien sollte immer $\epsilon_{FW} > \epsilon_{FF}$ gelten.

Die aus dem Potential resultierenden Kräfte werden als Zweiteilchenwechselwirkungen betrachtet, d.h. für ein ausgewähltes Teilchen wird die Kraft die durch das Potential eines anderen Teilchens erzeugt wird unabhängig für jedes Teilchen berechnet und später zu einer resultierenden Kraft vektoriell aufsummiert. Das bedeutet, dass Mehrteilchenwechselwirkungen implizit vernachlässigt werden, was bei hohen Dichten zu Fehlern in der Kraft führen könnte. Diese Fehler werden jedoch vernachlässigbar klein, wenn für den Zeitschritt ein Wert gewählt wird, der an die mittlere freie Weglänge und die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen in diesem System angepasst ist. Für klassische Molekulardynamik liegt dieser Wert im Bereich von Femtosekunden [78] (siehe Parameterwahl in Abschnitt 5.1.6).

5.1.3 Temperatur und Thermostat

Die Temperatur hat natürlicherweise einen erheblichen Einfluss auf die Dynamik des Systems und auch auf die Porendeformation. Um möglichst nah am Experiment zu bleiben wird eine Temperatur gewählt, die etwa der der Probe beim Streuexperiment entspricht ($T = 290K$).

In dieser Simulation wird das kanonische Ensemble (NVT) verwendet, dabei sollen die Parameter Teilchenzahl N , Volumen V und die Temperatur T konstant bleiben. Teilchenzahl und Volumen zu kontrollieren ist einfach, da die Größe der Simulationsbox fest ist und ebenso die Anzahl der Teilchen bei der Initialisierung festgelegt wird. Die Temperatur hingegen ist Schwankungen unterworfen und kann schnell unphysikalische Werte annehmen, wenn sie nicht geregelt wird.

Beispielsweise kann es durch das Lennard-Jones-Potential zu einer starken Beschleunigung der Teilchen kommen, so dass sich die Geschwindigkeit der Teilchen massiv erhöht. Wird dies nicht geregelt sind die Teilchen bald zu schnell für den vorgegebenen Zeitschritt, so dass Wechselwirkungen falsch oder gar nicht berechnet werden. Das System „explodiert“ dann, da Temperatur und Geschwindigkeit gegen unendlich streben.

Um dem vorzubeugen und die gewünschte Temperatur zu erreichen, wird in dieser Simulation der im Grundlagenteil eingeführte Thermostat genutzt, bei dem die Geschwindigkeiten nach jedem Zeitschritt ermittelt werden und die daraus resultierende Temperatur mit der gewünschten verglichen wird. Die Geschwindigkeiten werden dann mit dem Quotienten der gewünschten und tatsächlichen Temperatur modifiziert, so dass die neuen Geschwindigkeiten wieder zur gewünschten Zieltemperatur führen (s. Kap. 2.5.4).

5.1.4 Bestimmung der Porendeformation

Stellvertretend für die Deformation der Pore wird in dieser Simulation der Abstand der beiden Porenwände betrachtet (siehe Grafik 5.2). Dazu wird zunächst die mittlere Position der beiden Wände bestimmt, indem die Positionen der Wandpartikel in der Dimension senkrecht zur Porenwand jeweils für die linke und die rechte Wand summiert und gemittelt werden. Die Differenz dieser beiden Werte ergibt den mittleren Wandabstand, der dann mit dem Start der Simulation für jeden Zeitschritt aufgenommen wird.

Für die Darstellung der Deformation wird im Folgenden nicht die absolute Deformation, sondern die relative, d.h. die Änderung der Porenweite gegenüber der leeren Probe gewählt. Diese wird analog zur Gitterdeformation im Experiment definiert:

$$\Delta d_{rel} = \frac{d(f > 0)}{d(f = 0)} - 1, \quad (5.4)$$

wobei d für die Porenweite und f für den Füllgrad steht. Inwieweit die experimentelle Gitterdeformation und die Porenweitenänderung aus dieser Simulation überhaupt zusammenhängen können wird in Abschnitt 5.1.10 diskutiert.

5.1.5 Programmablauf und Integrationsalgorithmus

Die Simulation verwendet den im Grundlagenteil (Kap. 2.5.1) eingeführten Velocity-Verlet-Algorithmus. Daher werden für jedes Teilchen vier dreidimensionale Vektoren benötigt. Dies sind die Position x , die Geschwindigkeit v und zwei Vektoren für die Kraft, einen für die Kraft zum aktuellen Zeitschritt F_{ist} und einen für die zum nächsten Zeitschritt F_{neu} .

Schematisch stellt sich der Programmablauf dann wie folgt dar. Zunächst werden die Startpositionen der Wand- und Fluidteilchen eingelesen und die Geschwindigkeiten mit Zufallswerten initialisiert, so dass die gewünschte Temperatur eingestellt ist. Dieser Schritt ist notwendig, da bei einem zu großen Abstand der Teilchen oder Kräftegleichgewicht sich die Geschwindigkeit nicht ändern würde. Dies führt aber zu einer Temperatur von Null, wodurch der Thermostat eine Division mit Null erzeugen würde, die zum Absturz des Programms führt.

Im nächsten Schritt werden dann die Kräfte auf die Teilchen berechnet, um den Kraftvektor für den aktuellen Zeitschritt zu initialisieren. Ab diesem Punkt laufen dann die zu jedem Zeitschritt gehörenden Schritte nacheinander ab bis die maximale Anzahl an Zeitschritten erreicht ist. Diese Schritte sind:

1. Messen des Wandabstands nach der zuvor beschriebenen Methodik.

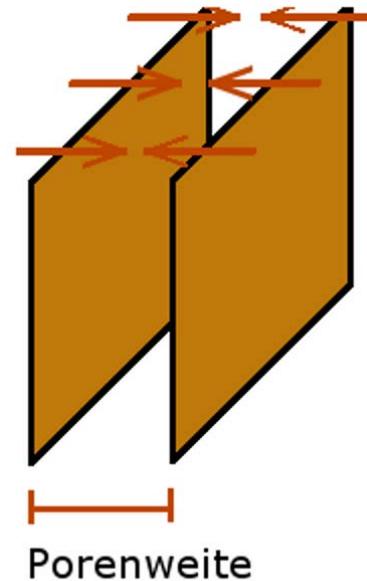


Abbildung 5.2: Skizze zur Erklärung der Messung des Wandabstands

2. Partikel bewegen nach der Formel:

$$x_{neu} = x_{ist} + v_{ist}\Delta t + \frac{F_{ist}(\Delta t)^2}{2m}. \quad (5.5)$$

3. Kräfte auswerten:

- a) Partikel im Lennard-Jones-Cutoff-Radius ($r \leq 2.5\sigma$) suchen.
- b) Kräfte für die gefundenen Teilchen berechnen, gegebenenfalls Vorfaktor für Fluid-Wand-Wechselwirkung hinzufügen und den resultierenden Kraftvektor als F_{neu} ablegen.
- c) Kraft aus harmonischem Potential für die Wandpartikel hinzufügen.

4. Kräfte auf die Geschwindigkeit anwenden:

$$v_{neu} = v_{ist} + (F_{neu} + F_{ist}) \cdot \frac{\Delta t}{2m}. \quad (5.6)$$

5. Kraftvektor erneuern:

$$F_{ist} = F_{neu}. \quad (5.7)$$

6. Partikelpositionen an Hand der periodischen Randbedingungen korrigieren.

7. Thermostat anwenden.

Hierbei steht m für die Masse des simulierten Teilchens und Δt für den Zeitschritt. In regelmäßigen Schritten werden nach dem Ablauf der zuvor genannten Schritte die Vektoren für die Positionen, Geschwindigkeiten und Kräfte in eine Datei ausgegeben um später daraus Filme oder Snapshots erstellen zu können.

5.1.6 Parameterwahl

Die Molekulardynamik-Simulation soll die beiden Silikamaterialien SBA-15 und MCM-41 mit den Fluiden Pentan und Perfluoropentan darstellen. Für PFP soll die Simulation nur in SBA-15 durchgeführt werden, da die Schlitzpore für MCM-41 hier nur sehr wenige Moleküle nebeneinander aufnehmen könnte, was zu starken Packungseffekte führen könnte (vgl. [24]).

Die Porendurchmesser von SBA und MCM sind schon aus den Kapiteln 2.2 und 4.1 bekannt, so dass die Breite der analogen Schlitzpore leicht berechnet werden kann. Abschätzungen für die beiden Parameter des Lennard-Jones-Potentials lassen sich in der Literatur [109] finden. In dieser Referenz wurden diese Parameter so gewählt, dass kugelförmige Moleküle mit diesen Werten möglichst gut das Phasendiagramm des realen Fluids wiedergeben. Dies ist mit dem Lennard-Jones-Potential bei nicht-polaren Fluiden durchaus möglich, jedoch ist beispielsweise PFP nicht völlig unpolare,

so dass hier sicherlich Abweichungen auftreten können. Die nachfolgende Tabelle gibt die Parameterwahl für die drei Simulationen an.

	Potentialtiefe ϵ [K]	Teilchendur. σ [nm]	Porenweite [σ]
SBA & Pentan	310	0.677	6.7
SBA & PFP	256	0.833	5.4
MCM & Pentan	310	0.677	3.0

Weiterhin sind die Wahl der Temperatur, der Länge des Zeitschritts und der maximalen Anzahl der Schritte wichtig. Üblicherweise ist das System nach etwa der Hälfte der hier angegebenen Schritte gut genug equilibriert, so dass der Wandabstand bestimmt werden kann. Es wird zwar zu jeden Zeitschritt ein Wert aufgenommen, jedoch die erste Hälfte bei der Berechnung des Wandabstands ignoriert. An den kleiner werdenden Schwankungen des Abstands lässt sich zudem gut die Equilibrierung überprüfen.

Temperatur	Zeitschritt Δt	Anzahl Schritte
290 K	10 fs	75000

Ebenso kann der Multiplikator für die Fluid-Wand-Wechselwirkung einen erheblichen Einfluss auf die Simulation haben. Für diesen Multiplikator wird hier ein Wert von 1.33 angenommen, der durch die Wechselwirkung der Methylgruppen von Pentan mit den Sauerstoffatomen an der Oberfläche der Poren begründet wird [31, 110, 111]. Allerdings ändern sich die Ergebnisse nur unwesentlich für größere Werte des Multiplikators, für kleinere ist die Änderung jedoch deutlich. Makroskopisch könnte dies als Übergang vom vollständigen zum partiellen Benetzen gedeutet werden.

5.1.7 Porenweite in Abhängigkeit vom Füllgrad

Abbildung 5.3 zeigt das Ergebnis der MD-Simulation für SBA und Pentan mit der zuvor beschriebenen Parameterwahl. Dabei wurde für jeden Punkt eine zufällige Startkonfiguration gewählt, das System equilibriert und danach die Porenweitenänderung bestimmt. Der Füllgrad 1 wurde für den Punkt definiert, ab dem die Steigung der Kurve stark positiv und die Porenweitenänderung größer 0 ist. Diese Wahl ist bedingt willkürlich, aber der mögliche Fehler ist auf Grund der hohen Steigung der Kurve in diesem Bereich sehr klein.

Für geringe Fluidbeladungen existiert keine Porenweitenänderung. Diese wird leicht positiv für etwas höhere Fluidbeladungen und schlägt dann um in stark negative Werte, d.h. die Pore wird komprimiert. Erhöht man die Beladung weiter kehrt sich dies wieder um, bis ein innerer Druck entsteht, die Pore also expandiert. Eine Interpretation dieser Ergebnisse findet sich in Abschnitt 5.1.9

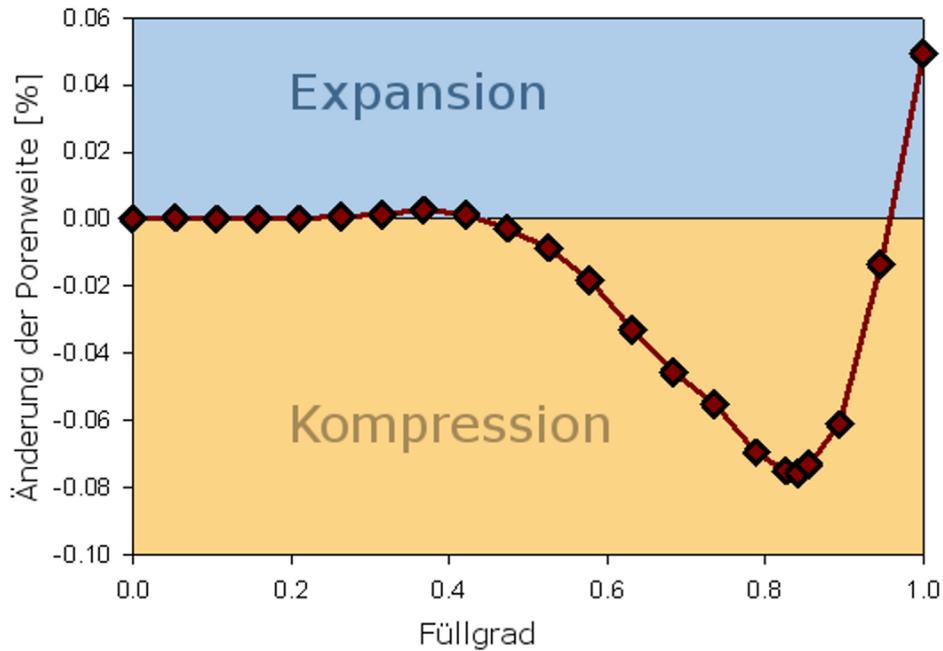


Abbildung 5.3: Verlauf der Porenweitenänderung über den Grad der Füllung mit Fluidpartikeln

Interessant ist nun auch die Verteilung der Teilchen innerhalb der Pore nach der Equilibrierung in Abhängigkeit vom Füllgrad. Dazu sind in Abbildung 5.4 Snapshots zu sehen, die den Verlauf der Simulation für verschiedene Fluidbeladungen von Pentan in SBA illustrieren. Die beiden oberen Snapshots zeigen die Startkonfiguration (links) und einen Zustand im Gleichgewicht (rechts) der Simulation für einen Füllgrad von etwa 0.42. Deutlich zu sehen ist hier, dass sich die Fluidpartikel bevorzugt an den Porenwänden aufhalten und so einen Film bilden.

Die unteren Snapshots zeigen einen Zustand nach der Equilibrierung des Systems für die Fluidbeladungen 0.79 und 0.95. Bei der linken Grafik ist ein dichter Film an den Porenwänden zu erkennen, während in der Mitte der Pore die Fluidpartikel etwas weniger dicht verteilt sind. Bei dieser Beladung ist zudem eine starke Kontraktion der Pore zu verzeichnen (vgl. Grafik 5.3). Bei der fast vollen Pore (rechts) hingegen ist das Porenvolumen relativ gleichmäßig gefüllt und es ist ein Druck auf die Wand zu beobachten.

Zusätzlich zu den Snapshots kann die Verteilung der Teilchen auch in einem Dichteprofil dargestellt werden (siehe Abbildung 5.5). Dazu wurden die Positionen der Teilchen entlang der Wand-zu-Wand-Achse nach der Equilibrierung in kleinen Intervalle unterteilt und dann über einige Zeitschritte gemittelt.

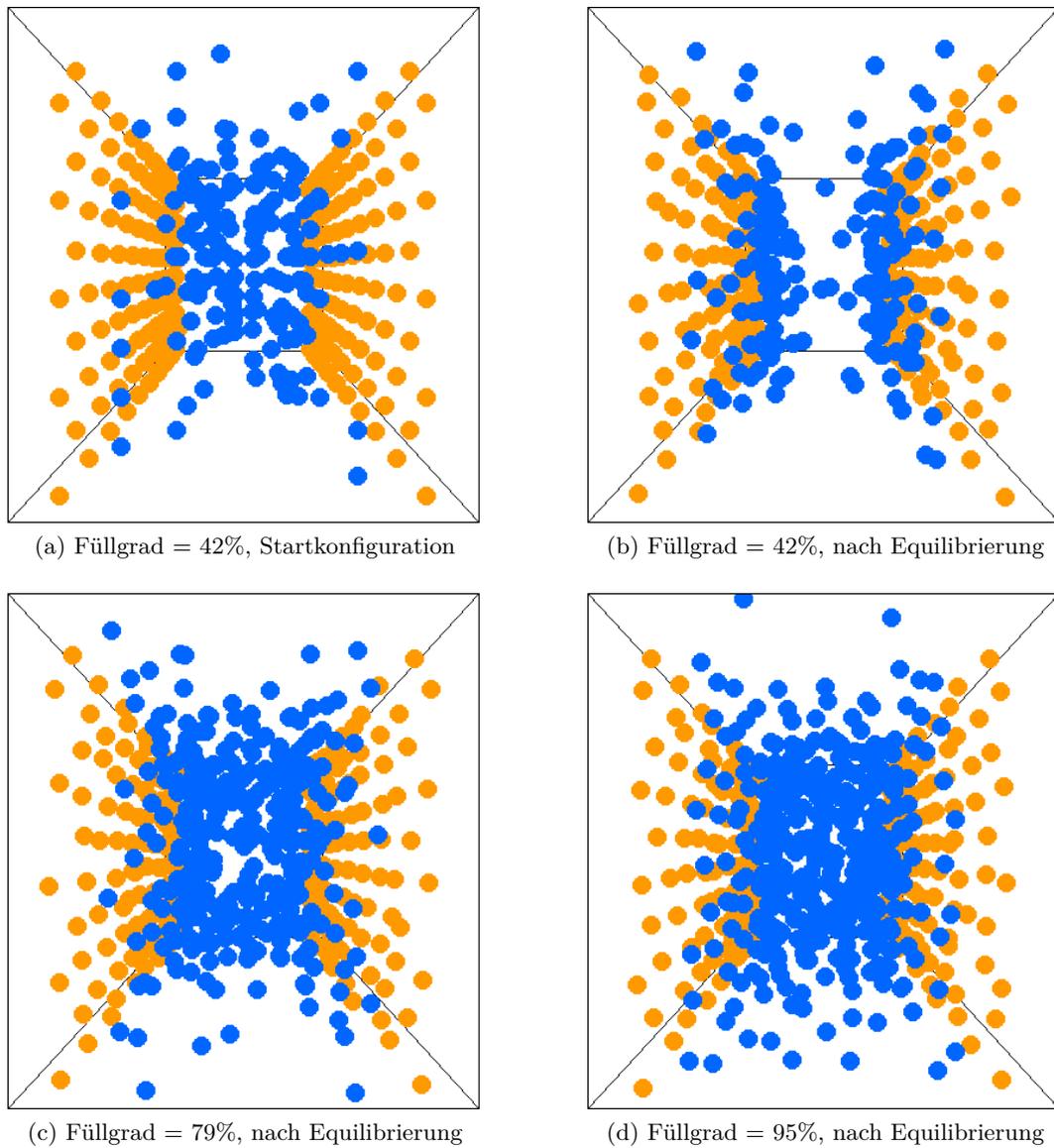


Abbildung 5.4: „Snapshots“ der Konfiguration der Partikel in der Schlitzpore für verschiedene Füllgrade und Zeitpunkte

Im Dichteprofil lassen sich die beiden Porenwände (äußere Peaks) leicht erkennen. Mit zunehmender Beladung bildet sich dann ein Film an den Wänden, der ebenfalls deutlich durch die beiden inneren Peaks zu sehen ist. Schön zu sehen ist auch der Weg zur Gleichgewichtskonfiguration (hier angegeben für den Füllgrad 0.42). Die Startkonfiguration (graue Peaks im Hintergrund) ist in der Pore wie zuvor beschrieben auf einem Gitter definiert, allerdings zufällig besetzt, wie auch im Dichteprofil in der Mitte der Pore zu erkennen ist. Für höhere Beladungen ist der Verlauf für die Startkonfiguration hier ähnlich, die Dichte allerdings höher. Nach der Equilibrierung schwindet die Dichte in der Mitte der Pore für den Füllgrad 0.42 deutlich und es bildet sich nur ein Film an der Wand aus. Zudem ist eine Verschmierung der Peaks der Wandteilchen zu beobachten.

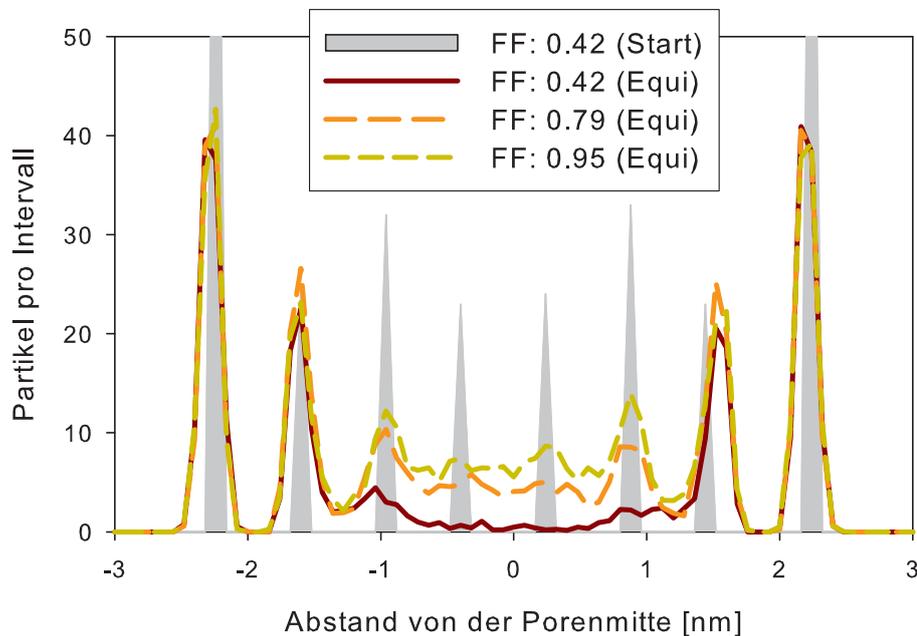


Abbildung 5.5: Dichteprofil der Schlitzpore für die Konfigurationen aus Grafik 5.4; Die Peaks bei ± 2.24 nm bezeichnen die Wandteilchen

Bei Erhöhung der Beladung ist die Dichte dann von Null verschieden und es bildet sich noch ein weiteres Paar Peaks aus. Ein struktureller Unterschied zwischen den Füllgraden 0.79 und 0.95 ist nicht zu bemerken, obwohl sich die beiden Füllgrade bezüglich der Porendeformation deutlich unterscheiden.

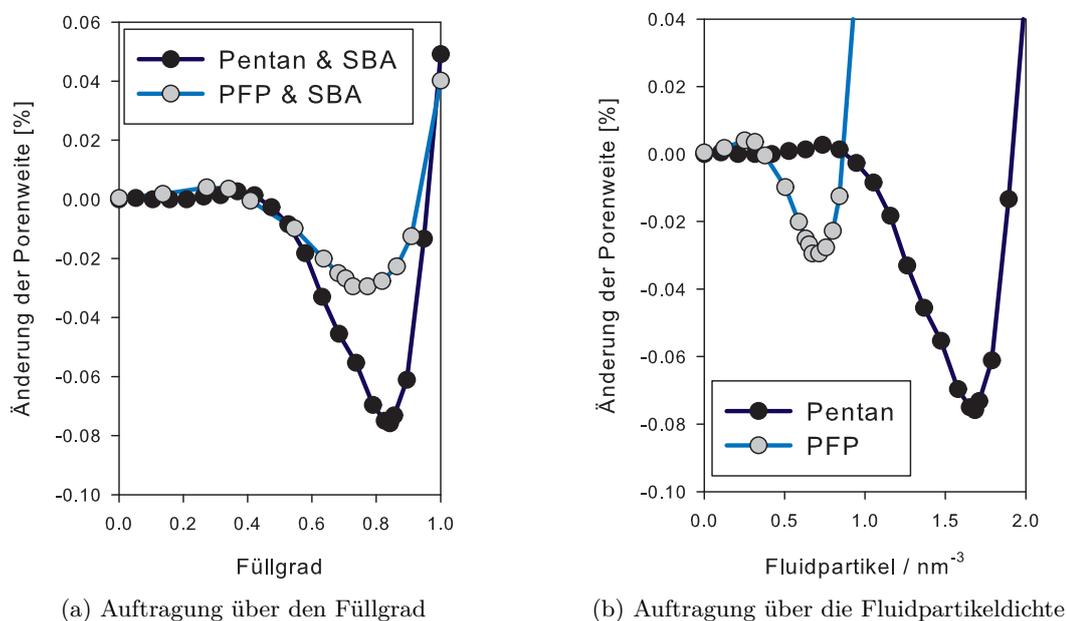


Abbildung 5.6: Änderung der Porenweite für PFP und Pentan in SBA aufgetragen über den Füllgrad (links) und die Fluidpartikeldichte (rechts)

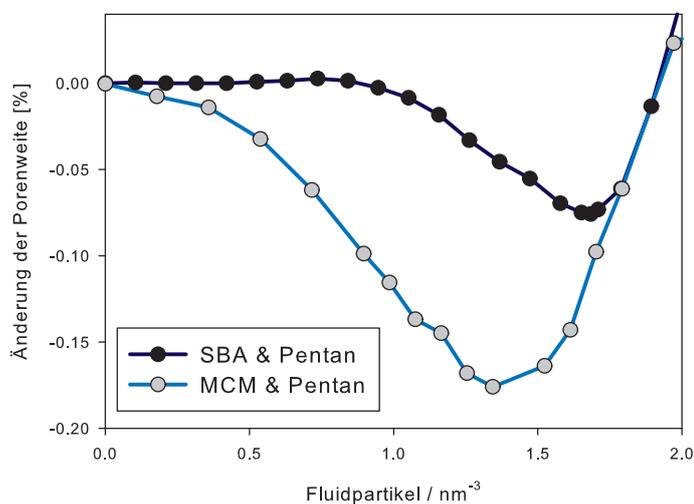


Abbildung 5.7: Änderung der Porenweite in Abhängigkeit von der Fluidpartikeldichte für Pentan in SBA und MCM

5.1.8 Vergleich der Fluide & Materialien

In Grafik 5.6 (links) ist die relative Änderung des Wandabstands für SBA mit Pentan bzw. Perfluoropentan aufgetragen. Beide Kurven wurden so normiert, dass der stark ansteigende Teil den Füllgrad 100% definiert, d.h. dass hier nicht die gleiche Anzahl an Fluidteilchen vorhanden sind. Eine solche Auftragung über die Dichte ist in der rechten Grafik zu finden. In beiden Auftragungen ist gut zu erkennen, dass sich der Wandabstand bei PFP weniger stark in den negativen Bereich bewegt.

Abbildung 5.7 zeigt die relative Änderung des Wandabstands für zwei verschiedene Porengrößen über die Partikeldichte. Diese beiden Porengrößen wurden so gewählt, dass sie nach Gleichung 5.2 die Mesoporen von SBA-15 und MCM-41 (16) repräsentieren. Wie man an Hand der starken Expansion bei hohen Dichten sehen kann, ist die Pore bei etwa der gleichen Dichte voll gefüllt. Ein großer Unterschied ist jedoch beim Punkt der maximalen Kontraktion zu erkennen. Dieser ist bei der kleineren Pore (MCM) zu kleineren Dichten verschoben und stärker ausgeprägt. Zudem existiert bei MCM kein Bereich in dem sich die Porengröße nicht ändert.

5.1.9 Diskussion der Simulationsergebnisse

In diesem Abschnitt sollen nun die zuvor gezeigten Ergebnisse der Molekulardynamik-Simulation diskutiert werden. An Hand des Dichteprofiles der Startkonfiguration (Abb. 5.5) ist gut zu erkennen, dass die Fluidteilchen korrekt auf einem Gitter positioniert werden (schmale Peaks) und die Gitterplätze tatsächlich zufällig besetzt werden (gleiche Peakhöhen). Mit dem Start der Simulation werden die Peaks der Wandteilchen im Dichteprofil verschmiert, weil die Wandteilchen um ihre Ruhelage schwingen. Zudem verschwinden die Peaks der Fluidteilchen in der Mitte der Pore, da die Fluid-Wand-Wechselwirkung stärker als die Fluid-Fluid-Wechselwirkung angelegt wurde. Dadurch wird ebenfalls die Anlagerung der Teilchen an die Porenwände, d.h. die Bildung eines Monolayer-Films bevorzugt. Das bedeutet die mittlere Dichte im Zentrum der Pore ist bei einer geringen Anzahl an Fluidpartikeln sehr klein (siehe Grafik 5.4(b)). Da die Wände bei SBA weiter als der Lennard-Jones-Cutoff-Radius entfernt sind, gibt es dementsprechend nahezu keine Anziehung über diese Entfernung hinweg. Die einzige Deformation der Pore wird durch den Gasdruck, den die Teilchen aufbauen, erzeugt (minimale Erhöhung des Wandabstands in Grafik 5.3).

Wenn die Dichte noch nicht so hoch ist, dass die Partikel sich ständig im repulsiven Teil des Lennard-Jones-Potentials der umgebenden Teilchen befinden (s. Snapshot 5.4(c)), bedeutet das, dass sich die Fluidteilchen im Mittel anziehen. Gleichzeitig liegen aber auch die Fluidpartikel an der Wand und die Wandpartikel selbst im zeitlichen Mittel im attraktiven Teil des Lennard-Jones-Potentials. Somit wird durch die Fluidteilchen in der Mitte eine Anziehung der Wände vermittelt, die zu einer Verkleinerung des Wandabstands führt. Dies entspricht dann dem Bereich der Kom-

pression der Pore in Grafik 5.3). Erhöht man die Fluidbeladung weiter wird die Wechselwirkung der Teilchen im Mittel repulsiv, da durch die hohe Packungsdichte die Fluidteilchen meist im repulsiven Teil des Lennard-Jones-Potentials der anderen Teilchen liegen. Dadurch wird ein starker Druck auf die Porenwände ausgeübt und der Wandabstand vergrößert sich.

Für Perfluoropentan konnte festgestellt werden, dass die Änderung des Wandabstands deutlich geringer als bei Pentan war (s. Grafik 5.6). Dies ist auf den kleineren Wert des Parameters ϵ des Lennard-Jones-Potentials zurückzuführen, der ja die Stärke der Anziehung zwischen den Fluidteilchen beschreibt. Zudem konnte in der Auftragung über die Fluidpartikeldichte beobachtet werden, dass die Position des Minimums gegenüber Pentan verschoben war, was durch die unterschiedlichen Teilchengrößen und Potentialstärken der beiden Fluide begründet werden kann.

Im Vergleich der beiden unterschiedlichen Porengrößen, stellvertretend für die mesoporösen Materialien MCM und SBA, war bei MCM schon bei einem geringen Füllgrad eine Kontraktion der Pore zu beobachten. Dies liegt daran, dass die Wände bei der kleineren Pore nur etwas weiter als der Lennard-Jones-Cutoff-Radius voneinander entfernt sind. Dadurch genügen wenige Fluidpartikel um eine Anziehung zwischen den Wänden zu vermitteln. Zudem ist die Kontraktion bei MCM deutlich stärker ausgeprägt, was auch makroskopisch zu erwarten wäre (vgl. Gl. 2.1 in Kapitel 2.1).

5.1.10 Vergleich mit dem Experiment

Der Verlauf der Änderung der Porenweite kann in erster Näherung mit der experimentellen Gitterdeformation verglichen werden, jedoch sind dazu einige Umformungen der experimentellen Daten notwendig. In wie weit es überhaupt sinnvoll ist, diese beiden zuvor genannten Größen zu vergleichen wird am Ende dieses Abschnitts diskutiert.

Die Gitterdeformation aus dem Experiment für die Kombination SBA mit Pentan ist in Grafik 5.8 (links) angegeben. Zu beachten ist, dass im Experiment die Deformation über den Dampfdruck gemessen wird, während die Simulation die Deformation über den Füllgrad angibt. Um die beiden Kurven vergleichbar zu machen, kann man sich des Kapitels über die Berechnung der Isothermen aus der integrierten Intensität (Kap. 4.3) bedienen, da die Isotherme gerade die aufgenommene Fluidmenge (und damit den Füllgrad) mit dem Dampfdruck verknüpft.

Die experimentelle Kurve kann dann unter Zuhilfenahme der aus der integrierten Intensität berechneten Isotherme (s. Abbildung 5.8 (b)) in eine Kurve über den Füllgrad umgerechnet werden. Nachstehend wird diese Kurve im Vergleich zu der schon bekannten Grafik für die Änderung des Wandabstands aus der MD-Simulati-

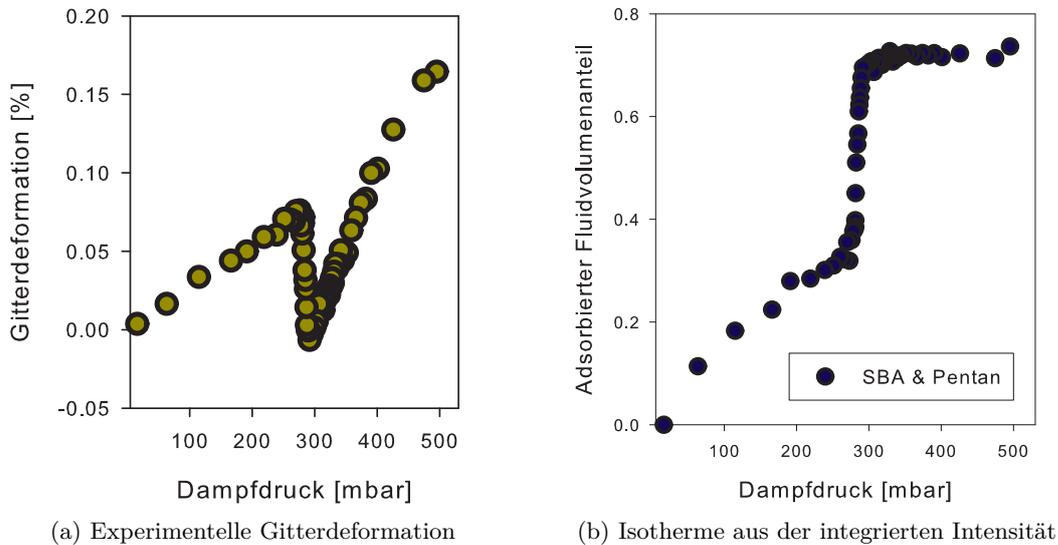


Abbildung 5.8: Gitterdeformation aus dem Experiment für SBA mit Pentan (links) und die zur Umrechnung benötigte Isotherme aus der integrierten Intensität (rechts)

on gezeigt (Abbildung 5.9).

Der Verlauf der beiden Kurven ist hier ab einem Füllgrad von 0.5 sehr ähnlich, auch der Abfall zwischen den Füllgraden 0.5 und 0.9 wird quantitativ richtig wiedergegeben. Für kleine Füllgrade zeigt die experimentelle Kurve einen näherungsweise linearen Anstieg, die simulierte Kurve jedoch nicht. Zudem ist die experimentelle Kurve durch die Umformung über die Isotherme etwas verrauscht und steigt bei sehr hohen Füllgraden etwas stärker an als die berechnete. Das bedeutet also, dass die MD-Simulation den experimentellen Verlauf zumindest für die hohen Füllgrade gut reproduziert. Dies soll dann im Folgenden diskutiert werden.

Damit die Vergleichbarkeit der experimentellen und simulierten Kurve überhaupt gegeben ist, muss gelten, dass sich alle Poren auf einem Kristallit gleich verhalten. Dies ist aber für einen realen Kristalliten schon durch die Porengrößenverteilung nicht erfüllt, wie in Kapitel 4.2 diskutiert wurde. Doch da die Porengrößenverteilung recht schmal ist, kann wohl in erster Näherung angenommen werden, dass dieser Effekt vernachlässigbar klein ist. Damit kann man die beiden Größen zumindest qualitativ vergleichen.

Die Stärke des harmonischen Potentials der Wandpartikel wurde hier so gewählt, dass sich im hohen Druckbereich auch quantitativ der gleiche Verlauf ergibt. Diese

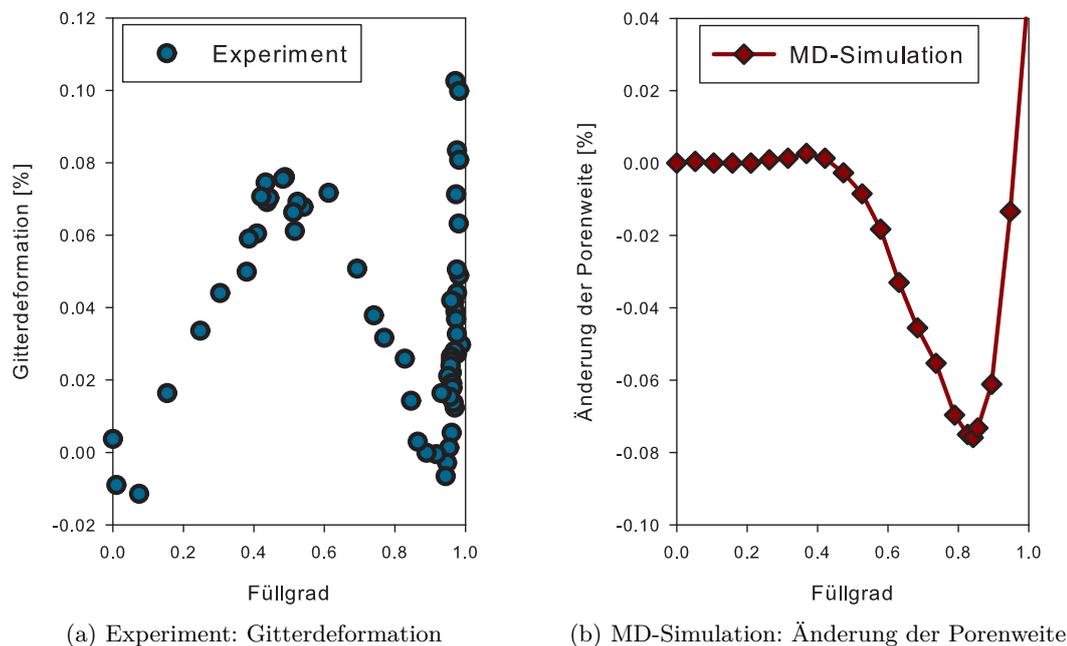


Abbildung 5.9: Änderung der Porenweite bzw. Gitterdeformation aufgetragen über den Füllgrad für SBA mit Pentan aus dem Experiment (links) und aus der MD-Simulation (rechts)

Wahl ist jedoch willkürlich, da keine Möglichkeit vorhanden ist, die Wandsteifigkeit des zu Grunde liegenden Festkörpers in das harmonische Potential zu übertragen. Somit hat die quantitative Übereinstimmung keinen physikalischen Hintergrund. Zudem ist die Geometrie von Zylinderporen auf einem hexagonalen Gitter deutlich von der einer Schlitzpore verschieden.

Der Anstieg der experimentellen Kurve bei kleinen Füllgraden könnte hierbei durch mehrere Faktoren bedingt sein, die in der MD-Simulation nicht betrachtet werden. Als erstes sind hierbei Effekte anzuführen, die aus der Streuung kommen, wie z.B. Kontrasteffekte (s. Kap. 5.3). Diese kann die MD-Simulation nicht darstellen, da sie eben kein Streuexperiment repräsentiert.

Weiterhin kann die Änderung der Oberflächenenergie durch die Adsorption des Fluids hier einen Einfluss haben. Bei einem Kristalliten des mesoporösen Materials im Experiment kann sich durch die Erniedrigung der Oberflächenenergie durch die Fluidadsorption eine leichte Expansion ergeben. Diese geänderte Oberflächenenergie ist zwar implizit in der MD-Simulation enthalten, jedoch hat sie nicht die gleichen Auswirkungen wie im Experiment. In der Simulation kann diese Expansion auf

Grund der Symmetrie der Schlitzpore und der periodischen Randbedingungen nicht auftreten, wenn die beiden Wände weit genug von einander entfernt sind. Dies ist in diesem Fall gegeben, da selbst bei einem adsorbierten Film der Abstand zwischen den beiden filmbedeckten Porenwänden größer als der LJ-Cut-Off-Radius ist und somit keine Wechselwirkung zwischen den Wänden stattfindet. Durch die Anlagerung eines Fluidfilms wird die planare Geometrie der Schlitzpore nicht geändert und eine Ausdehnung der Porenwand in der Ebene wird durch die periodischen Randbedingungen unterdrückt, so dass es nicht zu einer Änderung des Wandabstands kommt. Zudem kann durch die Aneinanderreihung von Schlitzporen kein Festkörper aufgebaut werden.

Als Drittes könnte auch der Innendruck durch den Pentandampf angeführt werden, jedoch ist dieser Druck (weniger als $1\text{bar} = 100\text{kPa}$) viel zu klein um eine solche Deformation hervorzurufen. Zudem kann dieser Effekt von der Simulation wiedergegeben werden und ist bekanntermaßen sehr gering (s. Grafik 5.3).

Daher müsste ein verbessertes Modell diese Porengitterstruktur miteinbeziehen, jedoch gleichzeitig die Verformung auf molekularer Ebene berechnen können. Dies ist auf Grund des immensen Rechenaufwandes nicht mit der Molekulardynamik allein möglich. Um die Deformation eines Kristalliten realistischer Größe mit der entsprechenden Genauigkeit darstellen zu können, kann eine Finite-Elemente-Simulation herangezogen werden. Mit dieser Methodik kann dann zwar die Deformation berechnet werden, allerdings gibt es keine Aussage über die zu Grunde liegende Kraft, die diese Deformation erzeugt. Deshalb werden hier die beiden Modelle verknüpft, indem mit Hilfe der Molekulardynamik der Druck auf die Wände in Abhängigkeit vom Füllgrad ermittelt wird und dieser dann als Eingangsparameter für die Finite-Elemente-Simulation (s. Kapitel 5.2) genutzt wird.

5.1.11 Berechnung des Drucks auf die Porenwände

Der ermittelte Wandabstand in der MD-Simulation beschreibt ein Kräftegleichgewicht zwischen der Kraft die von den Fluidteilchen auf die Wandpartikel ausgeübt wird und der die durch das harmonische Potential aufgebracht wird, sobald sich letztere von ihrer Startposition entfernen. Das bedeutet, dass man aus der Auslenkung der Wandteilchen die Kraft berechnen kann, die von den Fluidteilchen auf sie ausgeübt wird. In jedem Fall ist dabei nur die Komponente senkrecht zur Wand von Interesse, da die anderen Komponenten im zeitlichen Mittel 0 sind. Die Berechnung dieser Kraft ist dabei nicht zwangsläufig von der Existenz einer flexiblen Wand abhängig. Auch bei einer starren Wand, deren Wechselwirkung mit dem Fluid durch ein beliebiges Potential beschrieben wird, kann die resultierende Kraft auf die Wand als Summe der auf sie einwirkenden Kräfte der Fluidteilchen berechnet werden [21, 36].

Diese Kraft ist unabhängig von der Stärke des harmonischen Potentials, da die Auslenkung der Wandteilchen aus ihrer Ruhelage direkt von der Stärke des Potentials abhängt. Durch die flexible Partikelwand existiert also eine Art Kraftmesser für das System. Um die ermittelte Kraft in die FE-Simulation übertragen zu können, wird hier der Druck auf die Wand berechnet, da in der FE-Simulation nur kontinuierliche Flächen und nicht atomare Oberflächen betrachtet werden können. Der Druck ergibt sich dabei über die Fläche der Porenwand A_W , die Anzahl der Wandpartikel N_W auf dieser Fläche sowie deren Auslenkung aus der Ruhelage x und der Kraftkonstante des harmonischen Potentials k :

$$p = k(x - x_0) \cdot \frac{N_W}{A_W}. \quad (5.8)$$

Man erhält dann für die hier verwendeten Fluide und Materialien Werte im Bereich von MegaPascal. Der Verlauf des Druckes mit dem Füllgrad (siehe Grafik 5.10) ist dabei natürlich analog zum Verlauf der Porengrößenänderung, da nur diese Größe in obiger Formel variabel ist.

Für die Finite-Elemente-Simulation wird hier zunächst der Punkt mit der maximalen Kompression der Schlitzpore gewählt. Dieser Wert wird dann als Innendruck in alle Poren des FE-Kristalliten angelegt und die Deformation bestimmt. Alles weitere dazu ist im Kapitel über die FE-Simulation (Kap. 5.2) nachzulesen.

5.1.12 Weitergehende Ansätze

Die hier vorgestellte MD-Simulation kann den Druck bzw. die Porengrößenänderung nur über den Füllgrad berechnen. Dies liegt daran, dass nur im kanonischen und nicht im großkanonischen Ensemble gerechnet wurde. Ein Teilchenaustausch mit der Umgebung, z.B. einem Reservoir, findet nicht statt. Ein solches Reservoir könnte theoretisch in die Simulation eingefügt werden, jedoch müsste es, um realistisch rechnen zu können, derart groß sein, dass dies bei der Leistung aktueller Computer nicht mehr in absehbarer Rechenzeit zu bewerkstelligen ist. Es existieren jedoch auch Möglichkeiten mit Molekulardynamik im großkanonischen Ensemble zu rechnen (z.B. in [112]), diese wurden jedoch auf Grund ihrer Komplexität hier nicht

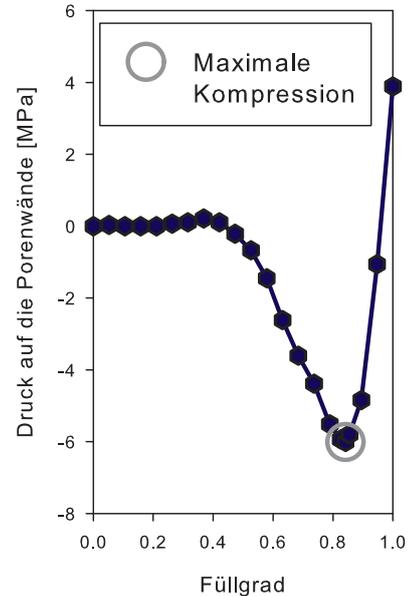


Abbildung 5.10: Druckkomponente senkrecht zur Porenwand in Abhängigkeit vom Füllgrad für SBA mit Pentan

verwendet.

Das hieraus resultierende Problem ist, dass gerade die mittleren Füllgrade metastabile Zustände darstellen, wie man aus der Sorptionsisotherme erschließen kann. Bei diesen Füllgraden würde sich die Pore eigentlich direkt fast komplett füllen (Kapillarkondensation). Die Umrechnung der experimentellen Daten über die Sorptionsisotherme ist somit eine gute Möglichkeit um die Simulation mit dem Experiment vergleichbar zu machen.

Ein anderer Ansatz für diese Problematik ist es, statt der MD-Simulation eine Monte-Carlo-Simulation zu verwenden. Mit Hilfe von Monte-Carlo kann die Rechnung leicht im großkanonischen Ensemble durchgeführt werden und man erhält die Porengrößenänderung in Abhängigkeit vom Dampfdruck. Dies wurde von G. Günther und M. Schoen in der Referenz, die dieser Simulation zu Grunde liegt [31], durchgeführt.

Die hier beschriebenen Ergebnisse, insbesondere der Druck auf die Wand, können von beiden Simulationstechniken berechnet werden. Die Monte-Carlo-Simulation hat hier den Vorteil, dass die Rechnung im großkanonischen Ensemble einfacher ist, während die Molekulardynamik zusätzlich Aussagen über die Dynamik des Systems, z.B. die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts oder zeitliche Korrelationen, machen kann. Eine Kombination beider Techniken zur vollständigen Beschreibung des Systems wäre also sinnvoll.

5.1.13 Fazit

In diesem Kapitel wurde eine Molekulardynamik-Simulation vorgestellt, die eine Schlitzpore mit periodischen Randbedingungen darstellt. Durch das Hinzufügen von Fluidpartikeln konnte dann die Änderung der Porengröße im Abhängigkeit von der Anzahl der Fluidteilchen, also des Füllgrades bestimmt werden. Hierbei wurde festgestellt, dass ab einem bestimmten Füllgrad ein starker Zug auf die Porenwände wirkt. Der Verlauf der daraus resultierenden Verformung konnte durch die Umformung der experimentellen Daten über die Sorptionsisotherme mit dem Experiment verglichen werden. Anschließend wurde die physikalische Bedeutung dieses Vergleichs diskutiert und mit dem Druck auf die Porenwände eine Größe definiert, die unabhängig von der Stärke des harmonischen Potentials der Wandpartikel ist und als Eingangsparameter für die Finite-Elemente-Simulation genutzt werden kann.

Abschließend bleibt zu sagen, dass mit dieser einfachen Simulation ein guter Einblick in den Ursprung der Verformung der Poren und die Abhängigkeit dieser von verschiedenen Parametern erlangt werden konnte.

5.2 Finite-Elemente-Rechnungen

In diesem Kapitel wird die Anwendung der Methode der Finiten Elemente (kurz: FEM) auf die elastische Verformung von mesoporösen Festkörpern, hier von den Silikamaterialien SBA-15 und MCM-41, vorgestellt. Aus den experimentellen Ergebnissen (vgl. Kapitel 3.3 und Grafik 5.20 in Kapitel 5.3) ist bekannt, dass sich die Peakschwerpunkte im Bereich der Kapillarkondensation der Fluide zu größeren q verschieben. Da diese Verschiebung im Rahmen des Auflösungsvermögens des Experiments für alle Peaks qualitativ und meist auch quantitativ gleich ist, kann dies als Verkleinerung der Gitterkonstanten und damit als Kontraktion des Kristalliten interpretiert werden.

Mit FEM lässt sich dieser Teil des Experiments in einem kleineren Maßstab nachstellen und es kann eine rein materialabhängige Konstante, der sogenannte „Pore-Load Modulus“ berechnet werden, die dann mit den experimentellen Daten verglichen werden kann. Zusätzlich lassen sich auch einfach andere experimentelle Belastungssituationen nachstellen, um zu überprüfen inwiefern diese mit dem „Pore-Load Modulus“ verknüpft sind. Die hier vorgestellten Rechnungen wurden alle mit der kommerziellen Software ABAQUS©6.6.3 der Firma Dassault Systèmes durchgeführt, die vom MPIKG zur Verfügung gestellt wurde.

5.2.1 Definition des „Pore-Load Modulus“

Um die Ergebnisse der Modellierung des Experimentes mit Finiten-Elementen mit sowohl den experimentellen Beobachtungen als auch der Simulation des Kompressions- und Elastizitätsmoduls vergleichen zu können wird hier der sogenannte „Pore-Load Modulus“ definiert. Dieser beschreibt eine Materialkonstante, die mit dem Belastungszustand durch die Kontraktion der Poren während der Kapillarkondensation assoziiert ist. Der Pore-Load Modulus wird hier in Analogie zum Kompressionsmodul eingeführt:

$$M_{PL} = -p \cdot \frac{V}{\Delta V}, \quad (5.9)$$

wobei ΔV die Volumensänderung bzw. V das Volumen bezeichnet. Der Druck p steht dabei für den Druck in jeder Einzelpore, wie er nach der Young-Laplace-Gleichung (Gl. 2.1) oder entsprechend der Ergebnisse aus der MD-Simulation (Kap. 5.1) zu erwarten ist.

5.2.2 Modellierung des Kristalliten

SBA-15, wie es im Experiment verwendet wurde, besteht typischerweise aus Kristalliten mit einer Breite von etwa $0.5\mu m$ und einer Länge von etwa $10\mu m$, was durch

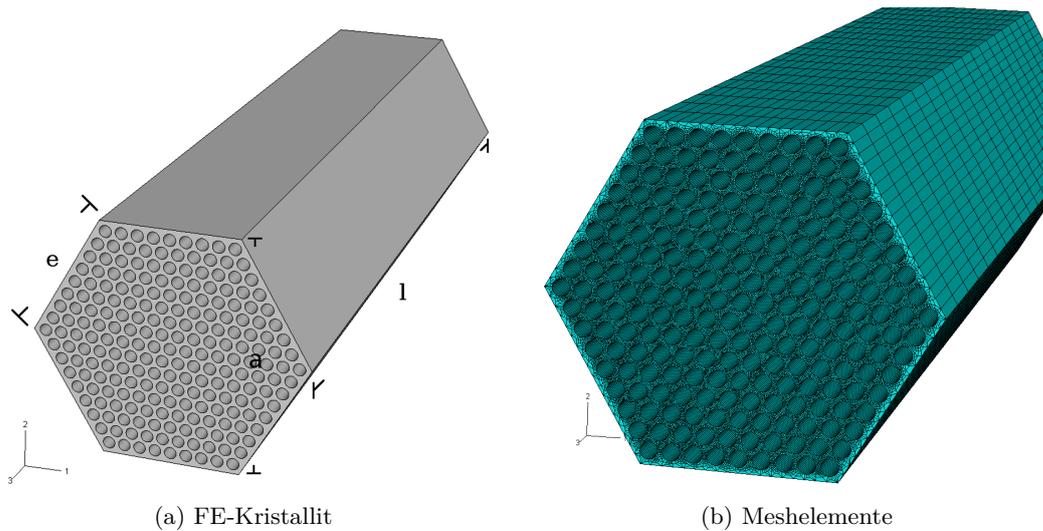


Abbildung 5.11: Finite-Elemente-Kristallit ohne und mit Gitternetz (Mesh)

TEM-Aufnahmen gezeigt werden konnte [69] (siehe auch Kapitel 4.2). In der Simulation müssen Genauigkeit der Rechnung und die Größe des Kristalliten (s. Grafik 5.11 links) auf Grund der beschränkten Anzahl an Mesh-Elementen (s. Grafik 5.11 rechts) gegeneinander abgewogen werden. Daher wird hier ein Kristallit mit 219 Poren und einer Länge von 50mal dem Gitterparameter verwendet. Eine Vergrößerung des Kristalliten zeigte, dass der Pore-Load Modulus unverändert bleibt. Für deutlich kleinere Kristallitgrößen würden jedoch numerische Artefakte auftreten, weswegen die hier angegebene Größe ausreichen sollte. Zur Vereinfachung der Rechnung werden alle Poren gleich groß angelegt, wobei der Porendurchmesser bzw. die Mesoporosität jedoch zwischen den Rechnungen variiert wird um die verschiedenen verwendeten Silikamaterialien nachzuahmen. Die Mesoporosität ist dabei als der Anteil an der Gesamtporosität definiert, der nur von den Mesoporen erzeugt wird.

Für den Pore-Load Modulus wird eine starke Abhängigkeit vom Elastizitätsmodul der Wand erwartet. Für diesen existieren jedoch keine exakten Werte, da er experimentell schwer bestimmt werden kann. Als unterer Grenzwert kann in erster Näherung der Wert für Quarzglas ($E=73\text{GPa}$) angenommen werden. Nach Fan et al. kann der E-Modul in mesoporösen Silikamaterialien jedoch deutlich höher sein [113]. Daher wird der Wert aus dieser Referenz ($E=100\text{GPa}$) als obere Grenze in die Simulation miteinbezogen. Dadurch erhält man einen erlaubten Bereich, in dem sich der E-Modul bewegen kann.

Zusätzlich wird noch die Querkontraktionszahl ν zur Durchführung der Simulation benötigt. Hier wird ein Wert von 0.17 angenommen, was dem von Quarzglas entspricht. Da der Pore-Load Modulus aber über die Volumens- und nicht wie beim

E-Modul über die Längenänderung definiert ist, hat die Querkontraktionszahl keinen Einfluss auf die Berechnung des Pore-Load Modulus, wohl aber auf die Bestimmung des Elastizitätsmoduls des Kristalliten (Abschnitt 5.2.4)

Der Pore-Load Modulus kann dann aus der Volumensänderung zwischen dem belasteten und unbelasteten Zustand nach Gleichung 5.9 berechnet werden. Das Volumen des Kristalliten wird hier einfach durch die Bestimmung der Kantenlängen in Richtung der Poren l und einer Seite des Hexagons e ermittelt (siehe Grafik 5.11 (a)). Das bedeutet, dass die Querschnittsfläche auch im belasteten Fall noch als hexagonal betrachtet wird, was auf Grund der zu erwartenden Stärke der Verformungen möglich sein sollte. Für die Volumensänderung heisst das:

$$\Delta V = 3 \frac{\sqrt{3}}{2} (l_1 e_1^2 - l_0 e_0^2). \quad (5.10)$$

Da hier auch die Abhängigkeit des Moduls von der Porosität des Kristalliten gezeigt werden soll, muss diese zunächst für diesen Fall definiert werden:

$$\phi = \frac{2N\pi r^2}{3\sqrt{3}e^2} \quad (5.11)$$

Hierbei steht N für die Anzahl an Poren und r für den Radius der Poren. In der Simulation bedeutet das, dass die äußeren Abmessungen des Kristalliten konstant bleiben, während der Porenradius r variiert wird.

5.2.3 Deformationsverhalten

Die Belastungssituation im Experiment wird nun dadurch simuliert, dass auf alle Poreinnenflächen der gleiche Druck von typischerweise 50 oder 100MPa angelegt wird. Dieser Wert wurde absichtlich größer gewählt als der Druck aus der MD-Simulation, um eine größere Volumensänderung ΔV zu bewirken und so den Fehler bei der Berechnung des Pore-Load Modulus nach Gleichung 5.9 zu minimieren. Dennoch ist dieser Druck um Größenordnungen kleiner als der zu erwartende Pore-Load Modulus, so dass davon ausgegangen werden kann, dass nur elastische Verformungen auftreten. Grafik 5.12 (links) zeigt dazu einen Ausschnitt des Kristalliten, wobei die Pfeile die Richtung der angelegten Kraft bezeichnen. Wie man sieht ist der Druck hier ein Unterdruck, so dass eine Kontraktion der Poren bewirkt wird (vgl. Kapitel 5.1 und Gl. 2.1).

In Grafik 5.12 (rechts) ist die relative Dehnung auf dem deformierten Kristalliten dargestellt. Wie man sieht ist die Dehnung isotrop auf dem Großteil des Kristalliten und wird nur durch den Rand leicht beeinflusst. Aus der Grafik lässt sich zusätzlich die Veränderung der Form der Querschnittsfläche des Kristalliten ermitteln. Hier lässt sich eine leichte Abweichung von der hexagonalen Form feststellen, jedoch ist die Verformung hier stark überhöht dargestellt.

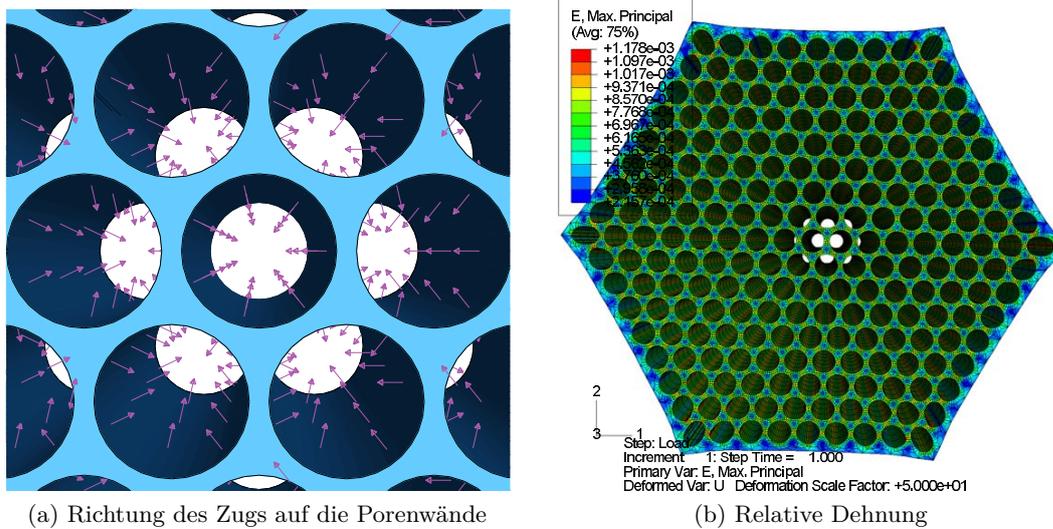


Abbildung 5.12: Angelegter Zug auf die Poreninnenwände (links) und daraus resultierende relative Dehnung auf dem Kristalliten (Farbskala) (Längenänderung 50fach überhöht, jeweils perspektivische Darstellung)

5.2.4 Bestimmung des Elastizitäts- und Kompressionsmoduls

Die Berechnung des Elastizitäts- und Kompressionsmodul dient zum Vergleich der Belastungssituation, die im Experiment auftritt, mit bekannten anderen Experimenten an mesoporösen Materialien, wie z.B. Nanoindentierung durchgeführt von Fan et al. [113]. Abbildung 5.13 zeigt hierzu den angelegten Druck und die Randbedingungen für die zu bestimmenden Moduli an Hand eines der Übersichtlichkeit halber verkleinerten Kristalliten.

In Grafik 5.13 (links) ist der Simulationsaufbau für den Elastizitätsmodul dargestellt, wobei entlang der y-Achse ein gleichmäßiger Druck von 50 bzw. 100 MPa (violette Pfeile) auf die obere Deckfläche des Kristalliten aufgebracht wird. Um zu verhindern, dass Scherkräfte auftreten, wird zusätzlich eine Randbedingung benötigt. Diese wird hier durch die orangefarbenen Spitzen angedeutet und ist derart angelegt, dass sich die eingeschlossene Fläche weder im Raum verschieben noch rotieren darf. Dieser Aufbau orientiert sich somit an dem zuvor erwähnten Nanoindentierungsexperiment. Zur Berechnung des Elastizitätsmoduls wird nun die Ausdehnung des Kristalliten entlang der y-Achse für den belasteten und unbelasteten Zustand bestimmt und der E-Modul nach der bekannten Formel:

$$E = \frac{a_0}{a_1 - a_0} \cdot p, \quad (5.12)$$

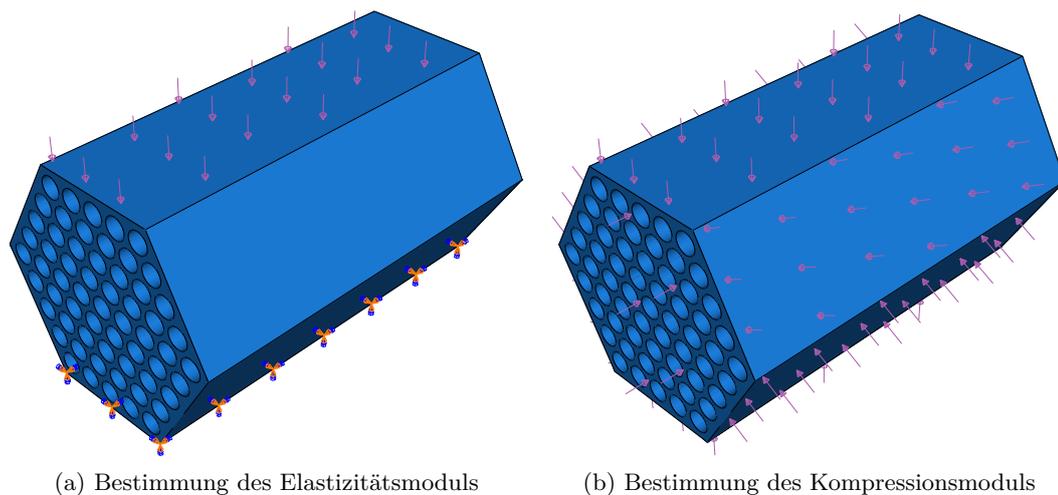


Abbildung 5.13: Aufbau der Finite-Elemente-Simulation zur Bestimmung des E-Moduls (links) und des K-Moduls (rechts); violette Pfeile: Richtung des angelegten Drucks, blau-orangefarbene Kegelsymbole: Randbedingungen, Größe und Lage im Raum der eingeschlossenen Fläche werden festgehalten

ermittelt, wobei a die Ausdehnung des hexagonalen Querschnitts in Richtung der y -Achse (s. Grafik 5.11(a)) und p den Druck bezeichnet.

Der Aufbau für den Kompressionsmodul ist rechts in Grafik 5.13 beschrieben. Hier wird auf alle Seitenflächen inklusive der Stirnflächen, jedoch nicht auf die Porenoberflächen, ein Druck von ebenfalls 50 oder 100 MPa aufgebracht, wobei keine Randbedingung nötig ist. Zur Berechnung des Kompressionsmoduls wird nun die Ausdehnung des Kristalliten entlang der Porenachse l und eine Kantenlänge der hexagonalen Querschnittsfläche e (s. Grafik 5.11(a)) für den unbelasteten und den belasteten Zustand bestimmt und daraus jeweils das Volumen V errechnet. Der Kompressionsmodul berechnet sich dann zu:

$$K = -p \cdot \frac{V}{\Delta V}. \quad (5.13)$$

5.2.5 Vergleich der Moduli

In Grafik 5.14 sind die drei berechneten Moduli für den experimentell interessanten Porositätsbereich aufgetragen. Bei noch größeren Porositäten als den hier gezeigten werden die Wände zwischen den Poren sehr dünn, so dass die auftretenden lokalen Spannungen durchaus zum Versagen des Materials, d.h. zum Bruch führen können. Dies tritt jedoch in der Simulation nicht auf, da in diesem Aufbau nur elastische Verformungen betrachtet werden. Zudem führt das Ausdünnen der Wände zu sehr

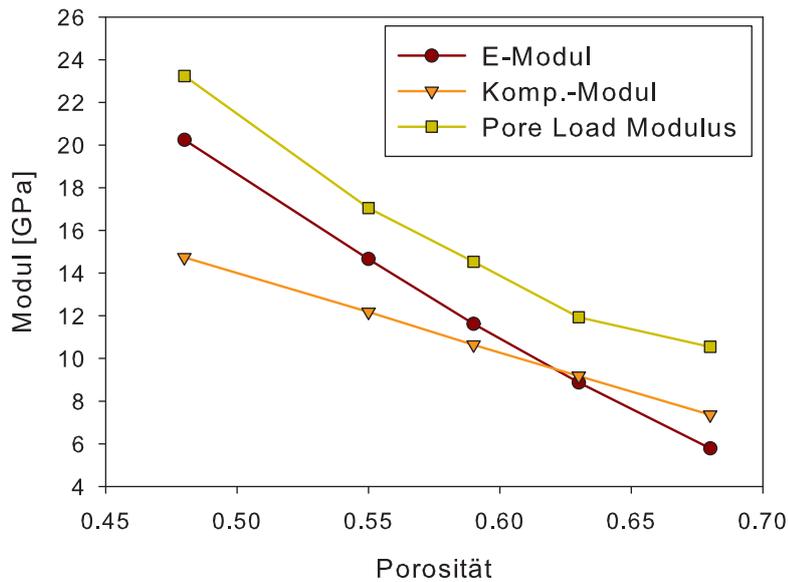


Abbildung 5.14: Verlauf der berechneten Moduli (E, K, M_{PL}) in Abhängigkeit von der Porosität ϕ des Kristalliten

kleinen Meshelementen, so dass die Simulationen entweder nicht durchgeführt werden kann oder deutlich anfälliger für Fehler ist.

Geht man zu Porositäten nahe Null strebt der Pore-Load Modulus gegen Unendlich, während der Elastizitäts- und der Kompressionsmodul in diesen Bereich endlich und gut berechenbar sind. Für $\phi = 0$ kann zudem gezeigt werden, dass die Simulation den aus dem Grundlagenteil (Kap. 2.6.1) bekannten Zusammenhang zwischen E-Modul und K-Modul:

$$K = \frac{E}{3 - 6\nu}, \quad (5.14)$$

mit ν als Querkontraktionszahl korrekt wiedergibt.

Der Pore-Load Modulus in Grafik 5.14 ist immer größer als die beiden anderen Moduli. Zudem zeigen E-Modul und K-Modul im betrachteten Porositätsbereich ein fast lineares Verhalten, während die Kurve für den Pore-Load Modulus deutlich gekrümmt ist.

Abbildung 5.15 zeigt die Deformation des Kristalliten bei der Simulation für den Kompressionsmodul (rechts) und den Elastizitätsmodul (links) bei einem äußeren Druck von jeweils 50 MPa mit 25facher Überhöhung der eigentlichen Deformation. Der Farbcode gibt dabei die relative Dehnung an. Deutlich erkennbar ist, dass sich

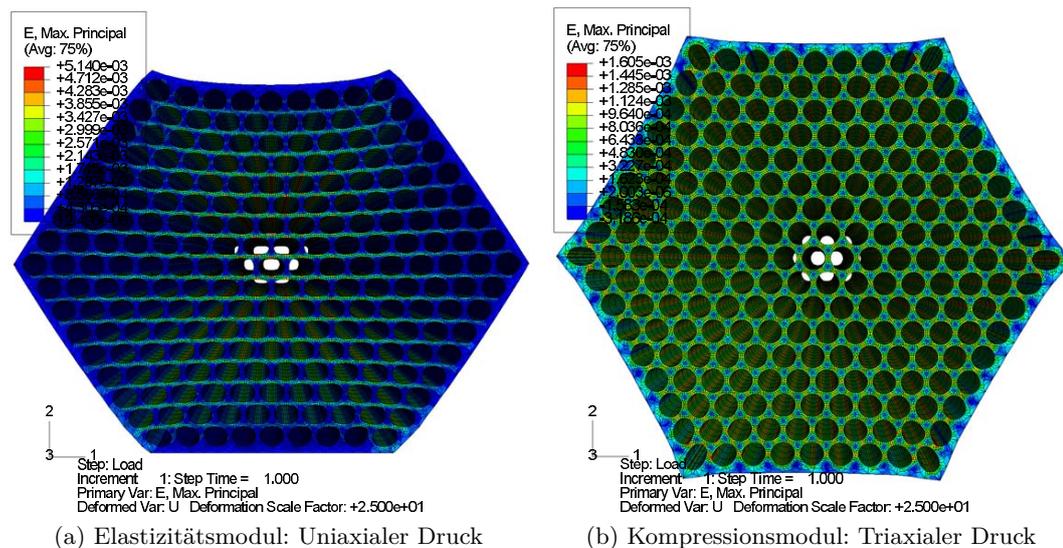


Abbildung 5.15: Deformationsverhalten (Relative Dehnung 25fach überhöht) des FE-Kristalliten bei uniaxialer bzw. triaxialer Druck; Farbskala: Maximale relative Dehnung

der Kristallit im Falle des Kompressionsmoduls deutlich weniger und nahezu isotrop verformt, wie es auch beim Pore-Load Modulus der Fall ist. Beim E-Modul hingegen verformt sich der Kristallit schon auf Grund der anisotropen Belastungssituation ebenfalls anisotrop. Seine Deformation ist außerdem deutlich stärker ausgeprägt.

5.2.6 Diskussion der Simulationsergebnisse

Die Simulationsergebnisse aus den vorangegangenen Abschnitten sollen nun interpretiert werden. Dass der Pore-Load Modulus immer einen höheren Wert als die anderen Moduli annimmt, kann in Bezug auf den Kompressionsmodul durch die fehlende Kraft entlang der Porenachse interpretiert werden. Bei der Bestimmung des Kompressionsmoduls liegt der Druck auch auf den hexagonalen Deckflächen an, während dies beim Pore-Load Modulus nicht der Fall ist. Der Kristallit kann sich daher auf Grund der Querkontraktion in diese Richtung ausdehnen und dementsprechend ist die Volumensänderung hier deutlich kleiner. Die unterschiedliche Belastungssituation bewirkt dann auch, dass der Pore-Load Modulus für kleine Porositäten gegen Unendlich strebt, da in diesem Fall die Porenoberflächen extrem klein werden. Das bedeutet jedoch, dass beim gleichen angelegten Innendruck die gesamte auf den Kristalliten wirkende Kraft äußerst klein wird und dementsprechend auch die Verformung verschwindet.

Die unterschiedliche Natur der Deformation erklärt dann auch den Unterschied

zwischen den Werten für den Elastizitäts- und Kompressionsmodul. Bei der Berechnung des Kompressionsmoduls liegt der Druck auf allen Seitenflächen an, was durch die Symmetrie des Kristalliten zur Stauchung der Streben zwischen den Poren führt. Hingegen bei der Berechnung des E-Moduls liegt der Druck nur auf einer Seitenfläche an, was zur Biegung der Streben führt. Bei kleinen und mittleren Porositäten bieten die Streben gegen Stauchung mehr Widerstand als gegen Durchbiegen [114], was zu einer geringeren Deformation bei der Bestimmung des Kompressionsmoduls führt und sich dementsprechend in einem höheren Wert für den Kompressionsmodul widerspiegelt.

Schlussendlich lässt sich aus diesen Rechnungen schließen, dass die Belastungssituation des Experimentes nicht den beiden anderen hier vorgestellten entspricht und sich daher der Pore-Load Modulus vom Kompressions- und Elastizitätsmodul deutlich unterscheidet. Die im Experiment ermittelte Materialkonstante ist also im Besonderen nicht durch Nanoindentierung des Kristalliten zugänglich, auch wenn dies in der wissenschaftlichen Literatur [113] zu diesem Thema auf Grund der Ähnlichkeit der gemessenen Werte von Zeit zu Zeit behauptet wird.

Zudem kann aus der nahezu isotropen Verformung des Kristalliten gefolgert werden, dass hier sehr einfach von der Deformation der Einzelpore auf die Deformation des Kristalliten geschlossen werden kann. Dementsprechend können Simulationsergebnisse für Einzelporen, wie z.B. die Molekulardynamiksimulation aus Kapitel 5.1 und Monte-Carlo-Rechnungen [31] zumindest qualitativ auf die Verformung eines ganzen Kristalliten übertragen werden.

5.2.7 Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Aus dem Verlauf der Deformation in Abhängigkeit vom Dampfdruck im Experiment (siehe Kapitel 3.3) kann ebenfalls der Pore-Load Modulus bestimmt werden [97]. Mogilnikov et al. [115] haben hierzu die Kelvin-Gleichung und die Laplace-Gleichung miteinander verknüpft und so einen Ausdruck erhalten, der die Spannung in Abhängigkeit vom Dampfdruck beschreibt. Mit Hilfe dieser Gleichung wurde der experimentelle Pore-Load Modulus von J. Prass [47] bestimmt. Dieser soll hier mit dem Pore-Load Modulus aus den FE-Simulationen verglichen werden.

In Grafik 5.16 ist der Pore-Load Modulus aus der Simulation zwischen den zuvor angesprochenen Grenzwerten für den Elastizitätsmodul der Silikawände (unterer Grenzwert: 70 GPa bis oberer Grenzwert: 100 GPa) aufgetragen. Dazu wurde der experimentell ermittelte Wert für vier MCM-41-Proben mit verschiedenen Porositäten [97] eingezeichnet. Wie man sieht, liegen die experimentellen Werte im von der Simulation prognostizierten Bereich, d.h. die Übereinstimmung ist ausgezeichnet.

Durch Variation des E-Moduls der Silikamatrix zwischen den angegebenen Grenz-

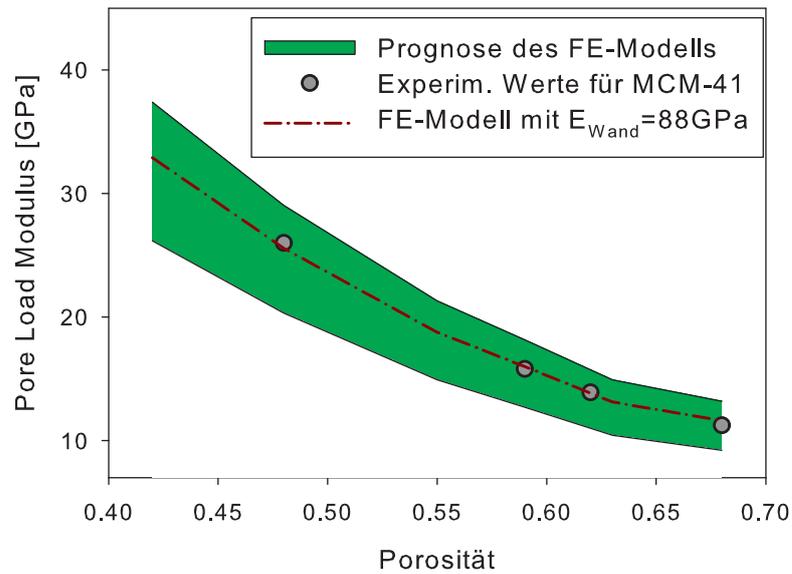


Abbildung 5.16: Pore-Load Modulus aus der Simulation angegeben für den gewählten Bereich des E-Moduls der Silikawände und den besten Fit für den E-Modul, zusammen mit den experimentellen Daten der vier MCM-Proben

werten konnte zudem festgestellt werden, dass der Pore-Load Modulus in dem betrachteten Porositätsbereich linear vom E-Modul der Silikawände abhängt. Daher lässt sich die Kurve auch einfach an die experimentellen Daten anfitzen. Man erhält dabei für den E-Modul der Silikamatrix einen Wert von 88 GPa (siehe gestrichelte Linie in Grafik 5.16). Dieser Wert ist deutlich höher als der für Quarzglas, was eine Versteifung des Materials auf der Nanometerebene bedeutet wie sie auch in der Literatur zu diesem Thema gefunden wurde [113].

Anmerkung zu SBA-15:

Im Unterschied zu MCM-41 besitzt SBA-15 einen nicht unerheblichen Anteil an Mikroporen [93, 99]. Dies muss bei der Simulation berücksichtigt werden, da die Mikroporen zur Verringerung der Steifigkeit der Silikawände beitragen. In erster Näherung kann der Wert des E-Moduls der Silikawände angepasst werden, um die Mikroporen miteinzubeziehen [114]:

$$\tilde{E} = E (1 - \phi_{Wand})^2, \quad (5.15)$$

wobei ϕ_{Wand} für die Porosität der Wand steht. Da die Meso- und Mikroporosität für SBA-15 aus den vorangegangenen Kapiteln (Kap. 4.1 & 4.2) bekannt sind, wird an dieser Stelle nur auf die Berechnung der Wandporosität eingegangen:

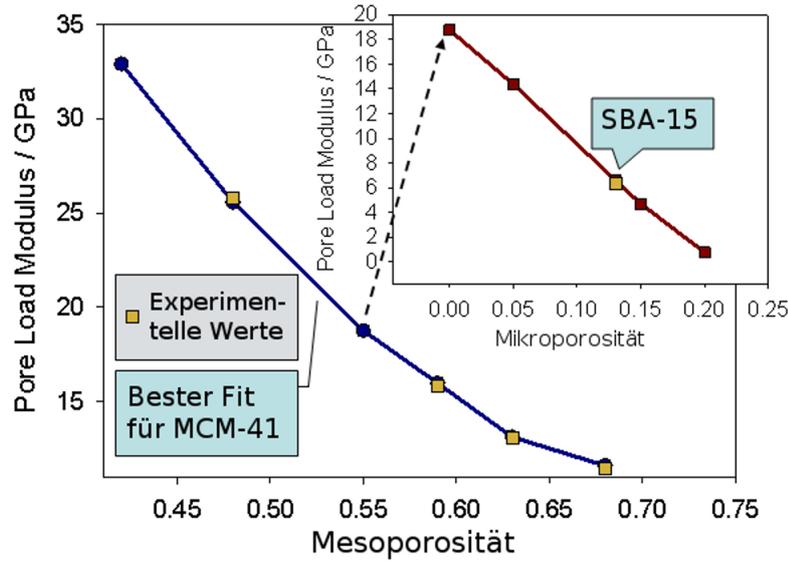


Abbildung 5.17: Pore-Load Modulus in Abhängigkeit von der Mesoporosität mit $E_{Wand} = 88 \text{ GPa}$; Inset: Korrektur für zusätzliche Mikroporosität bei einer Mesoporosität von $\phi_{Meso} = 0.55$

$$\phi_{Wand} = \frac{\phi_{Mikro}}{1 - \phi_{Meso} - \phi_{Mikro}}. \quad (5.16)$$

Dabei bezeichnet ϕ_{Meso} und ϕ_{Mikro} den Volumenanteil der Meso- bzw. Mikroporen. Die Gleichung gibt dementsprechend die Wandporosität als Quotient von Mikroporenvolumenanteil und Wandvolumenanteil an. Setzt man die typischen Werte für SBA-15 ein, ergibt sich:

$$\nu_{Wand} = \frac{0.13}{1 - 0.55 - 0.13} = 0.41. \quad (5.17)$$

Nimmt man nun an, dass sich SBA-15 bezüglich der Mesoporosität verhält wie MCM-41 kann für den E-Modul der Silikawände der Wert von MCM ($E_{Wand} = 88 \text{ GPa}$) übernommen werden. Mit der Anpassung für die zusätzliche Mikroporosität ergibt sich:

$$\tilde{E} = 88 \text{ GPa} (1 - 0.41)^2 = 30.6 \text{ GPa}. \quad (5.18)$$

In Abbildung 5.17 ist der beste Fit für MCM-41 für den Pore-Load Modulus über die Mesoporosität angegeben. Im Inset ist dazu die Abhängigkeit von der zusätzlichen Mikroporosität ausgehend von einer Mesoporosität von $\phi_{Meso} = 0.55$ zu sehen und der Wert für SBA-15 von 6.6 GPa (experimentell: 6.3 GPa [97]) markiert.

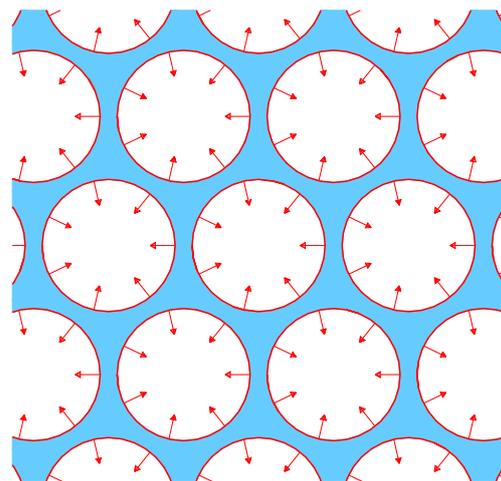
5.2.8 Vergleich der maximalen Kompression

Im Kapitel über die Molekulardynamik-Simulation (Kap. 5.1) wurde gezeigt, wie die Änderung der Porenweite bei verschiedenen Füllgraden berechnet werden kann. Aus dieser Größe konnte dann der Druck auf die Porenwand bestimmt werden. Dieser Druck ist dabei unabhängig von der Stärke des Wandpotentials und kann somit als absolute Größe genutzt werden.

Es bietet sich also an, die Ergebnisse der Molekulardynamik-Simulation auch als Eingangsgröße für die FE-Simulation zu nutzen. Hierbei soll der Fokus auf den Bereich der maximalen Kompression gelegt werden, also der Punkt, an dem alle Poren fast voll gefüllt sind. Aus den beiden Simulationen (MD & FEM) sind bereits diese Eckdaten des Materials (SBA & MCM) bzw. des Fluids (Pentan) bekannt:

Material	Druck auf die Porenwand durch Pentan [MPa]	Pore Load Modulus [GPa]
SBA-15	-6,0	6,6
MCM-41 (16)	-16,4	14,5

Man erkennt schon hier, dass die Verhältnisse von Druck und Pore-Load Modulus ähnlich sind, weswegen man auch eine ähnliche Verformung erwarten kann. Diese wird nun wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben dadurch erzeugt, dass in alle Poren ein Druck angelegt wird dessen Stärke aus der MD-Simulation stammt (siehe Grafik 5.18). Anschließend wird die Änderung des Gitterparameters auf der hexagonalen Querschnittsfläche ermittelt.



Diese Gitterverformung soll wieder mit der experimentellen verglichen werden. Die experimentellen Werte für MCM sind in Kapitel 3.3 und die für SBA in Kapitel 5.1 bzw. 5.3 zu finden.

Grafik 5.19 vergleicht dann die simulierten und experimentellen Gitterverformungen bei maximaler Kompression miteinander. Wie man sieht ist die Übereinstimmung bei MCM exzellent und auch bei SBA noch sehr gut. Dennoch soll hier darauf eingegangen werden, dass diese

Abbildung 5.18: Belastungszustand beim Anwenden der MD-Ergebnisse ohne perspektivische Verzerrung (vgl. Abb. 5.12(a)); Rote Pfeile: Richtung des Zugs auf die Porenwände

Rechnung von vielen Faktoren abhängt, die im einzelnen in den spezifischen Kapiteln beschrieben sind. Kurz zusammengefasst heißt das, dass die MD-Simulation schon Näherungswerte (LJ-Potential, Fluid-Wand-Wechselwirkung) enthält und somit auch die Eingangswerte für die FE-Simulation fehlerbehaftet sind. Diese Fehler setzen sich dann in den FE fort und addieren sich zu den Unsicherheiten in den Materialparametern, die hier eingesetzt wurden.

Hinzu kommen auf der experimentellen Seite die bekannten Probleme mit der Bestimmung der Gitterverformung. Die Übereinstimmung bei MCM ist daher eher zufällig so gut, eine Abweichung wie bei dem Ergebnis für SBA wäre wahrscheinlicher.

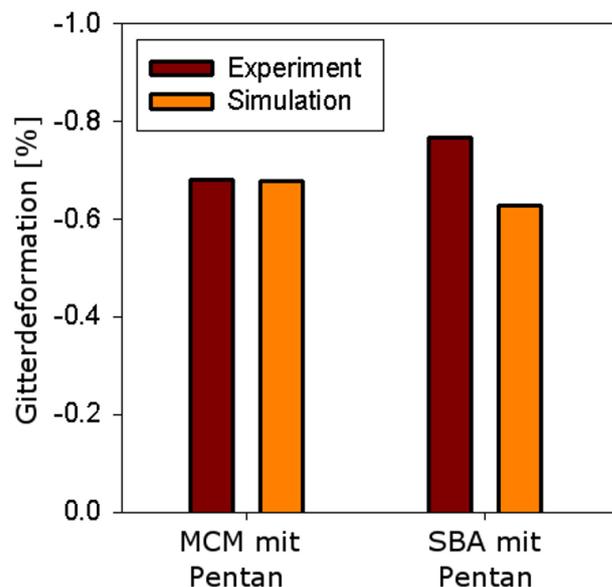


Abbildung 5.19: Vergleich der experimentellen und simulierten Ergebnisse für die maximale Kompression des Porengitters für Pentan mit SBA bzw. MCM

Ein gutes Beispiel stellt hierbei Perfluoropentan dar, das auch in der MD-Simulation benutzt wurde. Setzt man die Ergebnisse für PFP & SBA in die FE-Simulation ein, ist das Ergebnis um den Faktor 2 zu klein gegenüber dem Experiment. Dies könnte allerdings auch stark am Experiment selber liegen, da bei PFP ein extremer Kontrasteffekt (s. Kapitel 5.3) zu beobachten ist und das Fluid nur in 80% Isomerenreinheit vorlag. Ein anderes Isomer kann jedoch deutlich abweichende LJ-Parameter haben (z.B.: Neopentan & Isopentan in [109]).

Die für Pentan ermittelten Verformungen passen auch deswegen gut zu den im Experiment beobachteten, weil der aus der MD-Simulation berechnete Druck sehr

nahe am Laplace-Druck (s. Gl. 2.1) liegt. Setzt man die Oberflächenspannung für Pentan und die beiden Porenradien in die Young-Laplace-Gleichung ein erhält man: $p_{Lap,MCM} = -16.1$ MPa und $p_{Lap,SBA} = -7.1$ MPa. Es kann hier darüber spekuliert werden, warum die Ergebnisse so ähnlich sind. Denn bei der Laplace-Gleichung wird der Druckunterschied üblicherweise mit der gekrümmten Grenzfläche (Meniskus) in Verbindung gebracht, die in der MD-Simulation nicht existiert. Hier ist der Druck allein auf die Wechselwirkung der Teilchen untereinander und mit der Wand über das Lennard-Jones-Potential zurückzuführen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass diese Wechselwirkung auch in der Realität den Druck auf die Wand erzeugt und der Meniskus nur eine Begleiterscheinung, jedoch nicht die Ursache des Drucks ist. Dazu findet sich in Referenz [68] eine thermodynamische Herleitung des Laplace-Drucks.

Abschließend kann gesagt werden, dass es also möglich ist, die experimentelle Gitterverformung in angemessenen Fehlerschranken durch die Verkopplung von Einzelporen-Simulationen (MD) und Ensemble-Simulationen (FEM) zu reproduzieren.

5.2.9 Fazit

Die hier vorgestellte Finite-Elemente-Simulation hat gezeigt wie die Belastungssituation im Experiment nachgebildet und eine Materialkonstante bestimmt werden kann, die auch im Experiment zugänglich ist. Der Vergleich der experimentellen und theoretischen Werte zeigte dabei eine sehr gute Übereinstimmung für MCM-41 und unter Miteinbeziehung der zusätzlichen Mikroporosität auch für SBA-15.

Durch diese Bestimmung des Pore-Load Modulus war es zudem möglich mit Hilfe des Drucks auf die Porenwand aus der Molekulardynamiksimulation die Gitterverformung nachzustellen. Hierbei wurde in beiden Fällen eine sehr gute Übereinstimmung mit der experimentellen Gitterverformung gefunden.

Zusätzlich wurde mit Hilfe der FEM gezeigt, dass der Pore-Load Modulus nicht mit dem Kompressions- oder Elastizitätsmodul übereinstimmt.

5.3 Pseudoexpansion

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Modellierung eines experimentellen Phänomens, nämlich einer Schwerpunktsverschiebung einiger Bragg-Peaks zu kleineren q bei Drücken knapp unterhalb und zu Beginn der Kapillarkondensation. Dazu wird eine vereinfachte Version des Gittermodells aus Kapitel 4.2 verwendet und die Auswirkungen der Kapillarkondensation der verschiedenen Fluide bezüglich ihres Kontrasts gegenüber der Silikamatrix ausgewertet.

Zudem werden die experimentellen Effekte an Hand der Porengrößenverteilung und des daraus resultierenden Formfaktors qualitativ erläutert und somit der Frage nach dem Ursprung dieses Effekts nachgegangen.

5.3.1 Peakverschiebung im Experiment

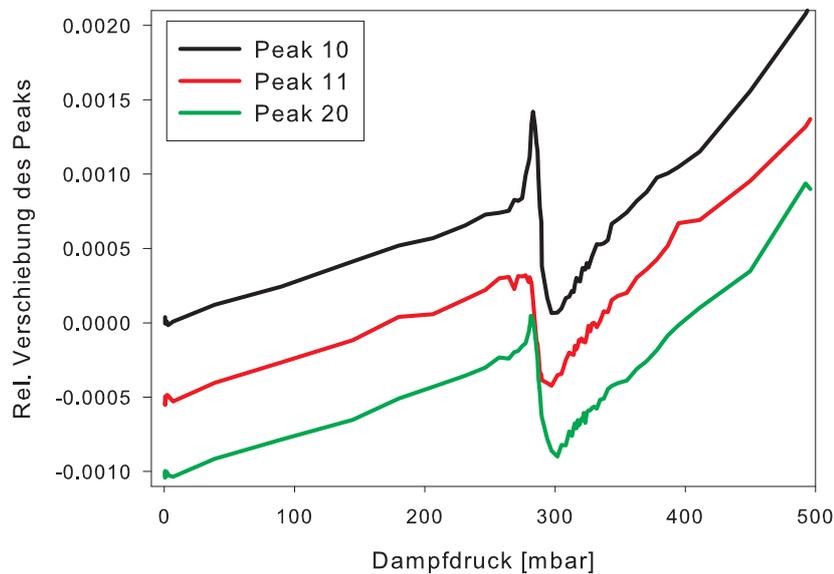


Abbildung 5.20: Relative Peakverschiebung für die ersten drei Bragg-Peaks in Abhängigkeit vom Dampfdruck für SBA-15 und Pentan; die Kurven für den (11)-Peak und (20)-Peak sind der Übersichtlichkeit halber um den willkürlichen Faktor 0.0005 bzw. 0.001 gegenüber der obersten Kurve versetzt

Aus dem von J. Prass durchgeführten in-situ Röntgenbeugungsexperiment (siehe Kapitel 3.3) erhält man nach Gleichung 3.1 die Änderung der Schwerpunkte der Bragg-Peaks in Abhängigkeit vom Dampfdruck. Diese Peakverschiebung ist in Grafik 5.20 beispielhaft zu sehen und kann je nach Fluid/Material-Kombination ein sehr

unterschiedliches Verhalten zeigen. Bei allen man findet einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Abfall der relativen Verschiebung der Bragg-Reflexe am Ende der Kapillarkondensation. Dieser Abfall wird dabei üblicherweise als Verkleinerung der Gitterkonstante [97] interpretiert, was eine Kontraktion des Porengitters bedeutet. Diese Kontraktion wurde in dieser Arbeit mit Hilfe von verschiedenen Modellen (siehe Kapitel 5.1 & 5.2) qualitativ und z.T. auch quantitativ reproduziert und ihr Ursprung beleuchtet. Bei höheren Drücken findet man immer eine Vergrößerung der Gitterkonstante, also eine Expansion des Gitters, die über den unbeladenen Zustand hinausgeht. Dies kann durch die Erniedrigung der Oberflächenenergie durch das Fluid begründet werden [31].

Bei bestimmten Material/Fluid-Kombinationen findet man jedoch einen sehr ungewöhnlichen Effekt, einen Peak in der Deformationsisotherme kurz vor der Kapillarkondensation, der auf eine kurzfristige Expansion hindeutet, die dann wieder verschwindet. Dieser Effekt ist bei SBA stärker als bei MCM und am größten bei der Sorption von Perfluoropentan in SBA. Dies wurde auch bereits in Publikationen von Zickler et al. [38] und Albouy et al. [43] bemerkt, konnte jedoch letztendlich nicht befriedigend physikalisch erklärt werden.

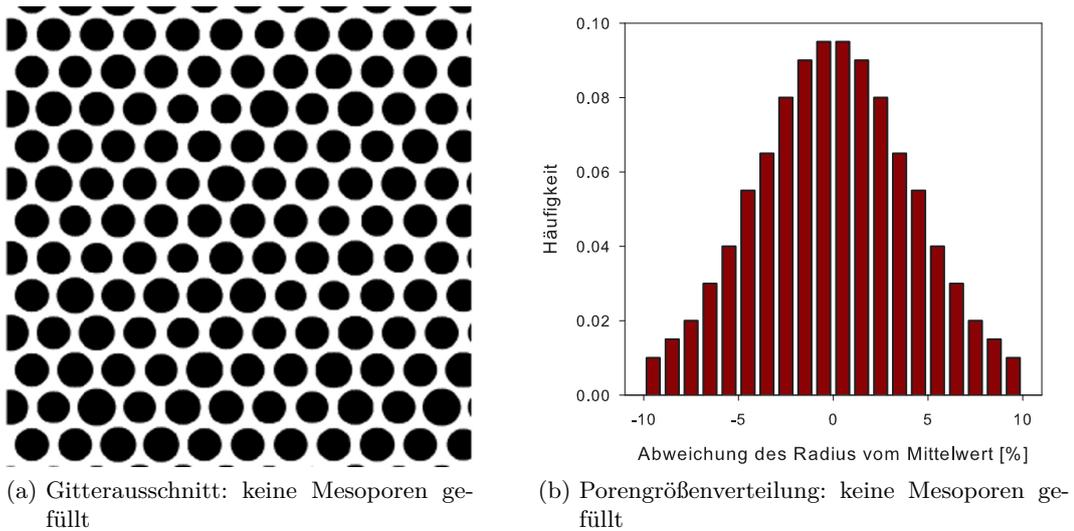
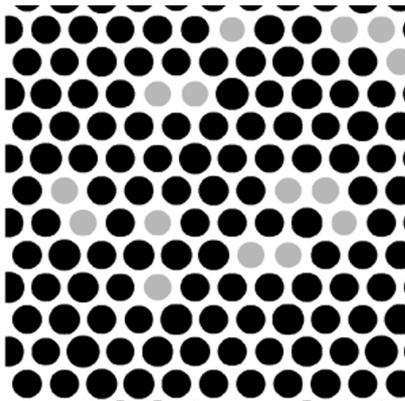


Abbildung 5.21: Ausschnitt aus dem vereinfachten Gittermodell (links) und Porengrößenverteilung der Mesoporen (rechts)

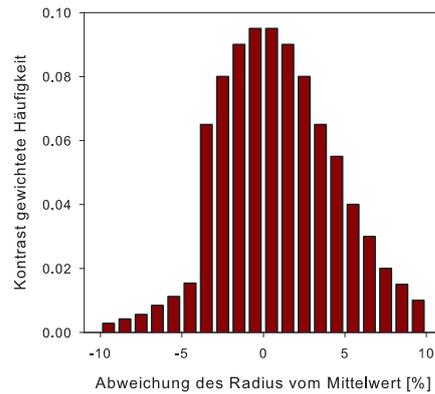
Weiterhin tritt dieser Effekt nicht bei allen Peaks in gleicher Form auf. In Abbildung 5.20 sieht man, dass bei der Sorption von Pentan in SBA sich die Peaks (10) und (20) qualitativ gleich verhalten, während der Effekt beim (11)-Peak überhaupt nicht zu sehen ist. Dies ist gutes Indiz dafür, dass es sich bei diesem Vorgang

nicht um eine „echte“ Expansion des Gitters handelt, da sonst alle Peaks den gleichen Verlauf zeigen müssten. Daher wird dieser Effekt hier als „Pseudoexpansion“ bezeichnet. Allerdings können anisotrope Verzerrungen unter Umständen auch ein solches Verhalten der Peaks erzeugen. Darauf soll hier jedoch nicht mehr genauer eingegangen werden.

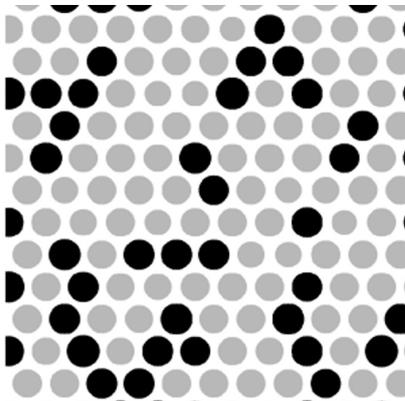
5.3.2 Gittermodell



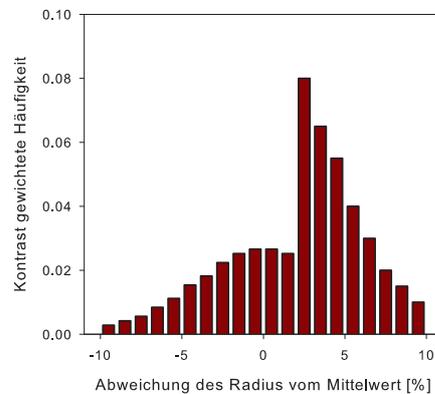
(a) Gitterausschnitt: 17% der Mesoporen gefüllt



(b) Gewichtete Porengrößenverteilung: 17% der Mesoporen gefüllt



(c) Gitterausschnitt: 68,5% der Mesoporen gefüllt



(d) Gewichtete Porengrößenverteilung: 68,5% der Mesoporen gefüllt

Abbildung 5.22: Ausschnitt aus dem vereinfachten Gittermodell (links) und Kontrast-gewichtete Porengrößenverteilung (rechts)

In Kapitel 4.2 wurde ein Gittermodell eingeführt, das die Struktur von SBA-15 gut wiedergeben konnte. Dieses Modell soll nun auch hier zum Einsatz kommen,

jedoch in einer vereinfachten Form. Da die Pseudo-Expansion während der Kapillarkondensation auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass der Effekt primär mit dem Auffüllen der Mesoporen und weniger mit der zusätzlichen Mikroporosität verknüpft ist. Dementsprechend werden sowohl die Mikroporen als auch die mikroporöse Korona hier vernachlässigt und nur einfache kreisförmige Mesoporen auf das Gitter gesetzt.

Das Auffüllen der Mesoporen wird mit der Kelvin-Gleichung beschrieben, d.h. zunächst werden die Poren mit dem kleinsten Radius aus der Porengrößenverteilung gefüllt. Dieses Füllen wurde in Kapitel 4.2 durch das Konvertieren von schwarzen Pixeln zu weißen beschrieben. Da jedoch hier auch nicht Kontrast-matchende Fluide betrachtet werden sollen, werden nun Graustufen (Matrixeinträge zwischen 0 und 1) verwendet, die dem Elektronendichteunterschied zwischen der Silikamatrix und dem Fluid entsprechen. Die nachfolgende Tabelle gibt diesen Zusammenhang für alle verwendeten Fluide wieder:

	Pentan	Perfluoropentan	Dibrommethan	Wasser
Rel. Elektronendichte	0.334	0.707	1.030	0.510
Matrixwert (Silika = 0)	0.666	0.293	0.030	0.490

Die Mesoporen werden hier auf einem perfekten hexagonalen Gitter verteilt, wobei die Größe benachbarter Poren nicht korreliert ist. Letzteres wurde in Kapitel 4.2 ebenfalls verwendet. Diese Annahme konnte experimentell durch M. Erko [76, 105] in einer Kleinwinkelneutronenstreuungsstudie untermauert werden.

In Abbildung 5.21 links ist ein Ausschnitt des Gittermodells zu sehen, der der leeren Probe entspricht. Dazu ist rechts in einem Histogramm die Porengrößenverteilung aufgetragen.

Um die Füllung der Mesoporen an Hand der Kelvin-Gleichung zu simulieren werden nun die Pixel der Poren von 1 (leer) auf den Wert für das entsprechende Fluid aus der Tabelle gesetzt. Dies wird Intervall für Intervall der Porengrößenverteilung durchgeführt, was bedeutet, dass sich der mittlere Radius der Poren erhöht, da ja die gefüllten Poren durch ihren geringeren Kontrast weniger zur Streuung beitragen. Dieser Effekt lässt sich auch gut in der gewichteten Porengrößenverteilung beobachten, wenn man die Intervalle mit dem jeweiligen Faktor für den Elektronendichteunterschied multipliziert. Dies wurde in Abbildung 5.22 durchgeführt. Hier sind jeweils Ausschnitte aus dem Gittermodell an der gleichen Stelle wie in Abb. 5.21 für unterschiedliche Mesoporenfüllgrade mit den Kontrast-gewichteten Porengrößenverteilungen gegeben.

Um nun von diesem Modell zur Pseudoexpansion zu kommen wird der Schwerpunkt des 10-Peaks in Abhängigkeit vom Mesoporenfüllgrad benötigt. Dazu werden die Gittermodelle zu den verschiedenen Füllgraden numerisch Fourier-transformiert und die Streukurven über radiale Integration berechnet. Diese Vorgehensweise ist

komplett analog zu der aus Kapitel 4.2. Die technischen Details sind dementsprechend dort zu finden.

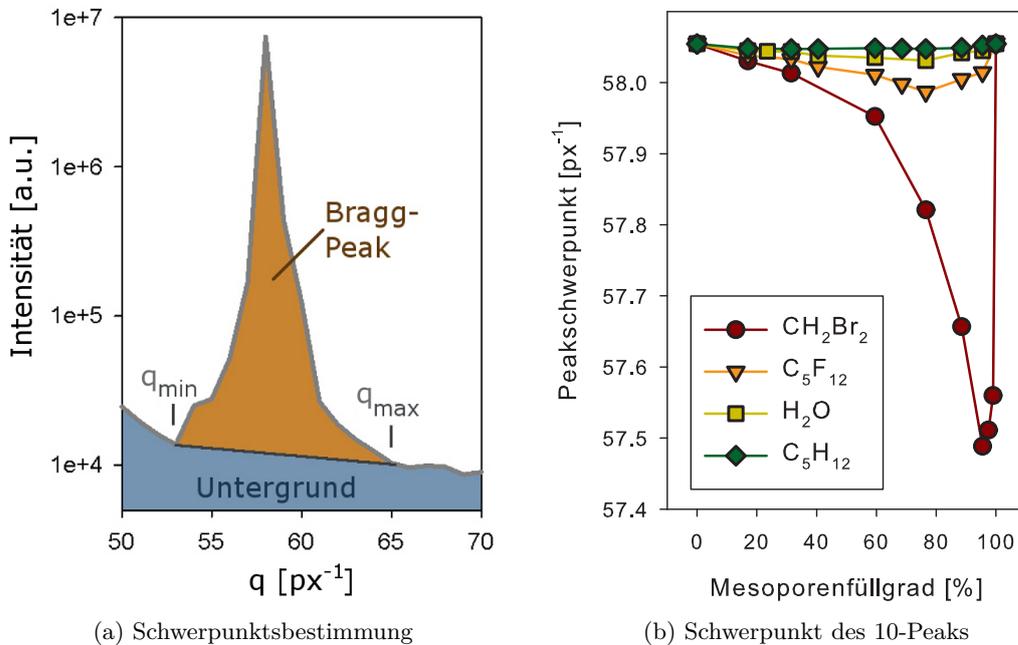


Abbildung 5.23: Bestimmung des Peakschwerpunkts (a) und Verlauf des Schwerpunkts des 10-Peaks (b) aus dem Gittermodell über den Mesoporenfüllgrad

Aus der Streukurve wird nun der 10-Peak ausgewählt und ein linearer Untergrund abgezogen. Der Schwerpunkt des Peaks berechnet sich dann über die Formel für das erste Moment der Verteilung:

$$q_{10} = \frac{\sum_{q=q_{\min}}^{q_{\max}} q \cdot I(q)}{\sum_{q=q_{\min}}^{q_{\max}} I(q)}, \quad (5.19)$$

wobei q_{\min} bzw. q_{\max} die Ausdehnung des Peaks im q -Bereich beschreiben. Dass in dieser Formel eine Summe statt eines Integrals steht, ist durch die Diskretisierung durch die Matrix des Gittermodells bedingt. Der berechnete Schwerpunkt des 10-Peaks über den Füllgrad ist dann in Abbildung 5.23 zu sehen.

Man erkennt für alle vier Fluide eine Abweichung des Peakschwerpunkts erst zu kleineren Werten und anschließend wieder zu größeren. Dies ist am stärksten ausgeprägt für Dibrommethan und am schwächsten für Pentan. Die Reihenfolge entspricht dabei genau dem Verhältnis der Elektronendichten relativ zu Silika, d.h. das

fast matchende Fluid (DBM) zeigt die stärkste Änderung im Peakschwerpunkt.

Die Deformation oder in diesem Fall „Pseudo“-Deformation lässt sich nach Gleichung 3.1 aus dem Peakschwerpunkt berechnen. Dies wurde hier für die simulierten Daten durchgeführt und von J. Prass für die experimentellen. Abbildung 5.24 zeigt diese Kurven für die Fluide Wasser, Perfluoropentan und Pentan. Die experimentelle Auswertung von DBM ist auf Grund des verschwindenden Kontrasts nicht möglich, da der Peak nach der Kapillarkondensation sehr schwach wird und damit stark verrauscht ist. Die Auftragung erfolgt hierbei über den Mesoporenfüllgrad. Dieser wird für die Simulation einfach durch den Anteil der bereits als gefüllt gesetzten Mesoporen definiert. Die äquivalente Definition für die experimentellen Daten ist in Referenz [47] zu finden.

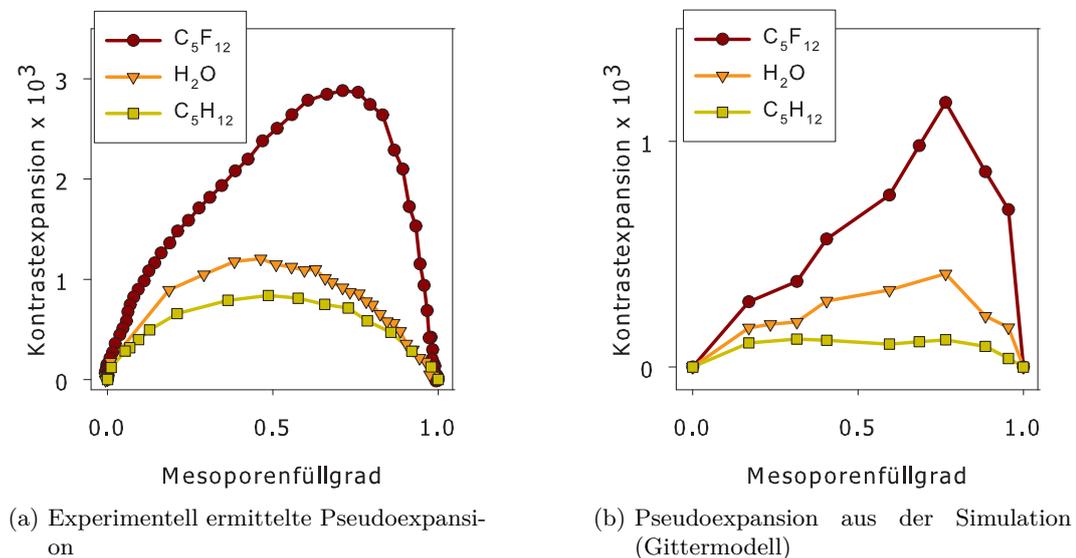


Abbildung 5.24: Pseudoexpansion aus dem Experiment (links) und der Simulation (rechts) für die Fluide PFP, Wasser und Pentan über den Mesoporenfüllgrad

Sowohl im Experiment als auch in der Simulation zeigt PFP die stärkste Reaktion und Pentan die schwächste, was zum Verhältnis des jeweiligen Kontrasts zu Silika passt. Die simulierten Daten sind etwas verrauschter, was durch die Diskretisierung im Gittermodell bedingt ist, da sich der Peak durch seine geringe Peakbreite nur über wenige Pixel erstreckt. Im Experiment hingegen wird der Peak durch die experimentelle Verbreiterung (Strahlbreite, etc.) modifiziert, so dass der Peak auf dem Detektor deutlich mehr Pixel einnimmt.

5.3.3 Begründung durch den Formfaktor

Durch die Simulation im vorangegangenen Abschnitt wurde also gezeigt, dass durch das Füllen der Poren an Hand der Kelvin-Gleichung eine Veränderung des Peak-schwerpunkts und somit eine Pseudo-Expansion bewirkt werden kann. Warum dieser Effekt überhaupt auftritt, lässt sich über die mittlere Porengröße und den damit verbundenen Formfaktor erklären.

In den vorangegangenen Grafiken (Abb. 5.21 und 5.22) wurde jeweils zum Gitterausschnitt auch die mit dem Kontrast gewichtete Porengrößenverteilung gezeigt. Berechnet man von dieser Verteilung den Schwerpunkt erhält man eine Art mittlere Porengröße. Diese verschiebt sich mit den Füllen der kleineren Poren sinnvollerweise zu größeren Werten und kehrt wieder zum Ausgangswert zurück, wenn alle Poren gefüllt sind (siehe Grafik 5.25). Sowohl die maximale Abweichung vom Schwerpunkt der normalen Porengrößenverteilung als auch die Position dieses Maximums hängen dabei nur vom Kontrast des jeweiligen Fluids ab.

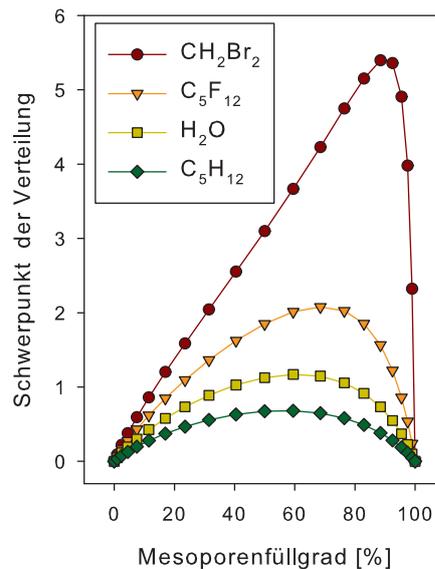


Abbildung 5.25: Schwerpunkt der Kontrast-gewichteten Porengrößenverteilung für alle Fluide über den Mesoporenfüllgrad

Der Verlauf dieses Schwerpunkts ähnelt dabei stark dem des Peak-schwerpunkts im Gittermodell (Grafik 5.23). Physikalisch können die beiden Größen natürlich nicht miteinander verglichen werden, jedoch sind sie im Gittermodell über den Formfaktor verknüpft. In Abbildung 5.25 ist die maximale Schwerpunktsverschiebung für DBM bei einem Mesoporenfüllgrad von $F = 88\%$ und für PFP bei $F = 69\%$ zu finden. Für diese Füllgrade sind die Auswirkungen der Änderung der Porengrößenverteilung also am stärksten. Daher wurden für diese Porengrößenverteilungen die Formfaktoren berechnet und in Abbildung 5.26 zusammen mit dem Formfaktor für den Mesoporenfüllgrad 0 aufgetragen. Hier wurden außerdem die Positionen der ersten drei Bragg-Peaks im Experiment durch graue Kreise markiert.

Die gestreute Intensität kann wie in Gleichung 2.13 des Grundlagenkapitels 2.4.1 gezeigt durch das Produkt aus Formfaktor und Strukturformfaktor beschrieben werden.

5 Elastische Verformung von mesoporösen Festkörpern durch Fluide

Da eine Größenverteilung der Poren vorliegt muss der effektive Formfaktor durch Integration über die Porengrößenverteilung $P(R)$ und die einzelnen Formfaktoren $F(q, R)$ erfolgen:

$$F(q) = \int F(q, R)P(R)dR. \quad (5.20)$$

Für den Fall einer diskretisierten Verteilung $P^*(R)$ wird das Integral durch eine Summe ausgetauscht:

$$F(q) = \sum F(q, R)P^*(R). \quad (5.21)$$

In Gleichung 2.13 lässt sich der Strukturfaktor durch die Bragg-Peaks beschreiben, die im Experiment keine Delta-Funktionen sind, sondern eine endliche Breite besitzen. Ändert sich also der Formfaktor im q -Bereich eines Peaks ungleichmäßig, wird dieser Peak nach Gleichung 2.13 umgewichtet. Damit ändert sich aber auch die Schwerpunktsposition des Peaks.

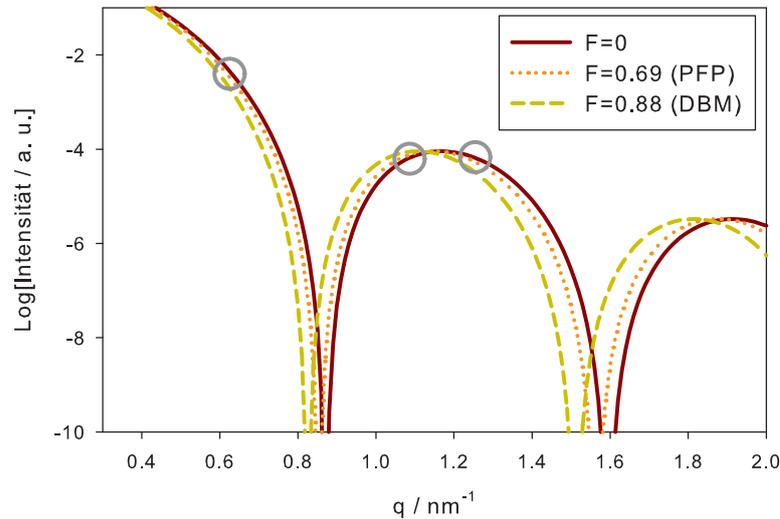


Abbildung 5.26: Formfaktor auf logarithmischer Skala für drei verschiedene Mesoporenfüllgrade F : leer ($F = 0$) und maximale Verschiebung des Schwerpunkts der Porengrößenverteilung für PFP ($F = 0.69$) und DBM ($F = 0.88$); graue Kreise bezeichnen die Peakpositionen des (10), (11) und (20)-Peaks

In Grafik 5.26 lässt sich dies am Beispiel des (10)-Peaks (grauer Kreis ganz links) beobachten. Der Abfall des Formfaktors für DBM und PFP im Bereich des (10)-Peaks ($0,58 - 0,62 \text{ nm}^{-1}$) ist deutlich stärker als für den Formfaktor für die leere Probe ($F = 0$). Somit wird die linke Flanke des Peaks durch den Formfaktor dann

höher gewichtet als die rechte, so dass sich der Schwerpunkt dieses Peaks zu kleineren q verschiebt. Interpretiert man diese Peakverschiebung wie zuvor in diesem Kapitel als Änderung der Gitterkonstanten, bedeutet dies eine Expansion des Porengitters (vgl. Grafik 5.20)

Für den (20)-Peak (grauer Kreis ganz rechts) erwartet man an Hand der Grafik ein ähnliches Verhalten wie für den (10)-Peak. Beim (11)-Peak hingegen (mittlerer Kreis) ist auf Grund des sehr ähnlichen Verlaufs der drei Formfaktoren keine Peakverschiebung zu erwarten.

Vergleicht man die hier erfolgten Schlussfolgerungen über die Verschiebung der Schwerpunkte der Bragg-Peaks durch den Formfaktor mit dem experimentellen Befund (Abbildung 5.20), stellt man fest, dass diese qualitativ gleich sind.

5.3.4 Diskussion zusätzlicher Faktoren

Die im letzten Abschnitt vorgestellte Erklärung über den Formfaktor beschreibt die Pseudoexpansion zwar qualitativ richtig jedoch nicht quantitativ, wie man in Grafik 5.24 sehen kann. Hier liegt zwischen den experimentellen Werten und den mit dem Gittermodell simulierten etwa ein Faktor 2. Um hier den quantitativen Zusammenhang richtig wiederzugeben, müsste man den Kontrast erhöhen. Dieser Parameter wurde jedoch aus experimentell gut bestimmbar Größen berechnet und sollte dementsprechend keine Fehlerschranken aufweisen.

Andererseits könnte man eine breitere Porengrößenverteilung annehmen. Diese ist durchaus fehlerbehaftet, da sie aus der Breite des Bereichs der Kapillarkondensation in experimentell bestimmten Sorptionsisothermen berechnet wird (s. Kapitel 4.2.2). Hier können z.B. Unterschiede auftreten, je nach dem ob der Adsorptions- oder Desorptionsast verwendet wird, und zusätzlich Kinetikeffekte auftreten. Realistischerweise wird jedoch hierdurch auch nicht eine Verdoppelung des Effekts erreicht.

Es könnte jedoch sein, dass eine Abstandsverteilung der Poren, also eine Störung der Fernordnung, vorliegt (vergleiche Kapitel 4.2). Ist diese Verteilung dann mit der Porengrößenverteilung korreliert, könnte dies zu einer Verstärkung des Effekts führen. Eine solche Korrelation lässt sich über die Prozesse bei der Herstellung des mesoporösen Materials ableiten. Dabei lagern sich zylindrische Tensidmizellen aneinander an [2], deren Durchmesser später die Größe der Poren bestimmt (vgl. Kapitel 2.2). Eine Größenverteilung dieser Mizellen führt daher zu einer Porengrößenverteilung.

Nimmt man nun noch an, dass die Wandstärke zwischen den Poren mit dem Durchmesser der Mizellen skaliert oder zumindest konstant ist, findet man, dass die kleineren Poren im Mittel auch die kürzeren Gitterabständen zu ihren Nachbarn

haben. Letzteres gilt unter der Voraussetzung, dass die Mizellen zu einer möglichst hohen Packungsdichte aggregieren. Dies ist auf Grund dessen, dass die Mizellen überhaupt aggregieren, wahrscheinlich gegeben.

Würde das Gittermodell entsprechend modifiziert, könnte beim Füllen der Poren an Hand der Kelvin-Gleichung nicht nur der Beitrag der kleineren Poren zum Formfaktor schwinden, sondern auch die kleineren Porenabstände weniger stark zum Strukturfaktor beitragen. Damit würde sich der Eindruck einer Expansion des Gitters (Verschiebung des (10)-Peaks) verstärken.

Die notwendigen Modifikationen am Gittermodell sind nicht trivial, so dass an dieser Stelle darauf verzichtet wurde dies durchzuführen. Genauer gesagt müsste ein Algorithmus eingeführt werden, der die Vorgänge bei der Selbstassemblierung der Mizellen nachstellt. Beispielsweise wäre eine MD-Simulation harter Scheiben (Mizellenquerschnitt) auf einer Fläche möglich, die dann langsam über einen Thermostaten abgekühlt wird. Gibt man den Scheiben eine attraktive Wechselwirkung sollte dies zu einer annähernd dichten Packung führen. Natürlich ist für diesen Fall auch eine Monte-Carlo-Simulation möglich.

5.3.5 Fazit

Es wurde in diesem Kapitel ein Effekt im Sorptionsexperiment diskutiert, bei dem sich der Gitterparameter, der aus dem Schwerpunkt des ersten Bragg-Peaks berechnet wurde, kurzzeitig am Beginn der Kapillarkondensation erhöht und zur Mitte der Kapillarkondensation wieder absinkt. Dazu wurde eine Erklärung über die Verschiebung der mittleren, effektiven Porengröße geliefert, die vom Kontrast des verwendeten Fluids abhängt und damit eine Veränderung des Formfaktors bewirkt. Diese Veränderung führte dann zu einer Umgewichtung der Peaks und damit einer Verschiebung der Schwerpunkte.

Mit Hilfe eines Gittermodells konnte die Pseudoexpansion qualitativ reproduziert werden. Mögliche Gründe für die quantitative Diskrepanz wurden ebenfalls benannt und eine Verbesserung des Gittermodells zur Überprüfung dieser Gründe benannt.

6 Abschluss

6.1 Schlussfolgerungen

Am Ende dieser Dissertation muss die Frage beantwortet werden, ob die zu Beginn adressierten Problemstellungen geklärt werden konnten. Die Strukturanalyse von SBA-15 und das Sorptionsverhalten von Fluiden in diesem Material wurde mit Hilfe eines Formfaktormodells für die Mesoporen erfolgreich untersucht. Durch die Einführung eines Gittermodells konnten zudem Unstimmigkeiten des Formfaktormodells aufgelöst werden und ein realistisches Modell für SBA-15 entworfen werden. Die heuristischen Füllmechanismen dieses Modells konnten die meisten experimentell beobachteten Eigenschaften der Streukurven qualitativ und zum Teil auch quantitativ nachstellen.

Die Berechnung der Isothermen aus der integrierten Intensität stellte eine weitere nützliche Möglichkeit dar, Aussagen über den Verlauf der Sorption des Fluids in SBA-15 aus Streudaten zu bestimmen. Die Interpretation und Modellierung von Streudaten konnte außerdem erfolgreich auf die Selbstassemblierung von Tensiden in der begrenzten Geometrie von SBA-15 angewendet werden. Dieser Teil der Arbeit konnte also die initialen Fragestellungen des Sorptionsverhalten und der Struktur der mesoporösen Materialien beantworten.

Gleiches gilt auch für die Frage nach dem Ursprung der Deformation der mesoporösen Materialien während der Sorption. Die Verknüpfung der mikroskopischen Eigenschaften des Fluids, simuliert mit Hilfe der Molekulardynamik, mit der makroskopischen Verformung eines Kristalliten aus der Finite-Elemente-Methode war hier durchaus erfolgreich. Das FE-Modell konnte zudem die experimentell zugängliche Größe des Pore Load Modulus ausgezeichnet reproduzieren und dabei gleichzeitig eine realistische Abschätzung für die elastischen Eigenschaften der Silikamatrix liefern.

Selbst die zuvor nicht erklärable Pseudoexpansion zu Beginn der Kapillarkondensation konnte mit Hilfe eines Gittermodells und der Erklärung über den Formfaktor begründet werden, so dass alle wesentlichen Aspekte des druckabhängigen Verlaufs der Gitterdeformation bzw. Peakverschiebung über diese Simulationstechniken verstanden werden konnten.

6.2 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Sorptionsverhalten und die bei der Sorption auftretenden elastischen Verformungen geordneter mesoporöser Materialien untersucht. Zur Beschreibung des Sorptionsverhalten wurden verschiedene Modellfunktionen und Gittermodelle eingeführt, die durch den Vergleich mit experimentellen Daten optimiert wurden. Mit diesen Modellen konnten dann die im Experiment beobachteten Veränderungen der Streukurven reproduziert und somit die physikalischen Vorgänge während der Sorption verfolgt werden. Weiterhin wurden Finite-Elemente-Simulationen in Kombination mit Molekulardynamik-Rechnungen eingesetzt, um die mechanischen Eigenschaften der mesoporösen Materialien zu bestimmen und die elastischen Verformungen im Experiment nachzustellen.

Der erste Teil beschäftigte sich mit der Frage, wie und wo sich während der Sorption Fluid anlagert. Dazu wurde ein Formfaktormodell eingeführt (Kapitel 4.1), das an die Bragg-Peaks der experimentell ermittelten Streukurven gefittet wurde. Aus der Entwicklung der Formfaktorfunktion konnte dann gefolgert werden wie sich die mikroporöse Korona der Poren füllt und sich ein Film an der Porenoberfläche bildet. Ausgehend von den Parametern der leeren Probe musste jedoch festgestellt werden, dass die Porosität, die das Formfaktormodell vorhersagt, nicht der entspricht, die mit unabhängigen Methoden bestimmt wurde. Dies motivierte die Einführung eines Gittermodells (Kapitel 4.2), welches die Ergebnisse des Formfaktormodells einbezog. Mit Hilfe dieses Gittermodells konnte dann gezeigt werden, dass die fehlende Porosität durch zusätzliche Mikroporen in der Silikamatrix gebildet wird. Weiterhin konnten durch die Einführung einfacher Algorithmen zur Füllung der Mikro- und Mesoporosität viele Eigenschaften der experimentellen Streukurven qualitativ und häufig auch quantitativ reproduziert werden.

Im Zuge dieser Simulationen wurde auch immer wieder die integrierte Intensität verwendet. In Kapitel 4.3 konnte dazu gezeigt werden wie die Sorptionsisotherme über eben diese integrierte Intensität direkt aus den Streudaten berechnet werden kann. Die so ermittelten Isothermen zeigten eine gute bis sehr gute Übereinstimmung mit gravimetrisch ermittelten Isothermen.

In Kapitel 4.4 wurde anschließend die Streuung von Tensidaggregaten untersucht, die sich durch Selbstassemblierung in den Mesoporen von SBA-15 bilden. Dabei wurde der diffuse Streuanteil und die Bragg-Peaks jeweils durch Modellfunktionen beschrieben und die experimentellen Streukurven mit Hilfe dieser Funktionen angefitet. Aus den Parameterverläufen der Fits konnte dann geschlossen werden, dass sich die Tensidaggegate tatsächlich an der Porenoberfläche anlagern und zu einem löchrigen Film zusammenwachsen. Die maximale Dicke dieses Films war deutlich kleiner als der Durchmesser von freien Mizellen, was als Effekt der begrenzten Geometrie interpretiert werden kann.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde dann auf die Verzerrungen des Porengitters während der Sorption eingegangen. Hierzu wurde zunächst eine Molekulardynamiksimulation von Lennard-Jones-Teilchen in einer Schlitzpore vorgestellt (Kapitel 5.1). Damit konnte dann die Kraft berechnet werden, die das Fluid auf die Porenwände ausübt. Es konnte gezeigt werden, dass der Verlauf der Kontraktion der Schlitzpore in Abhängigkeit vom Füllgrad dem Experiment entspricht. Zudem wurden Abschätzungen für die Stärke der Kraft auf die Porenwände ermittelt, die anschließend in ein Finite-Elemente-Modell einfließen.

Dieses FE-Modell (Kapitel 5.2) wurde dann genutzt um die Deformation eines ganzen Kristalliten zu simulieren. Zusätzlich wurde dieses Modell verwendet, um die elastischen Eigenschaften der Silikamatrix zu bestimmen. Dazu wurde der „Pore Load Modulus“ eingeführt, der den Druck in den Poren mit der Volumensänderung des Kristalliten verknüpft. Dieser hängt stark vom Elastizitätsmodul der Silikawände ab und kann auch aus experimentellen Streudaten bestimmt werden. Dies wurde dann dazu benutzt, den E-Modul der Wand durch Vergleich der simulierten mit den experimentellen Daten zu ermitteln. Es zeigte sich hierbei, dass der E-Modul in MCM-41 um etwa 20% höher als in amorphen Silika ist, während er in SBA-15 durch die Präsenz der Mikroporen abgesenkt wird.

Das letzte Kapitel (Kap. 5.3) beschäftigte sich schließlich mit einem Kontrasteffekt. In diesem Teil wurde gezeigt, wie die Porengrößenverteilung der Mesoporen im Zusammenspiel mit dem Kontrast des verwendeten Fluids eine scheinbare Expansion des Porengitters durch Umgewichtung der Bragg-Peaks verursachen kann. Dieser Effekt konnte dann in den experimentellen Streudaten wieder gefunden werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit dieser Arbeit viele der offenen Fragen über die Verformung der mesoporösen Materialien durch die Fluidsorption sowie ihres Sorptionsverhaltens geklärt werden konnten, dennoch bleiben genug Anknüpfungspunkte für weiterführende Arbeiten auf diesem Gebiet. Diese sollen zum Abschluss kurz angeführt werden.

Eine viel versprechende Richtung für das Gittermodell aus Kapitel 4.2 wäre es die eher empirisch begründeten Füllmechanismen durch beispielsweise ein Gittergas-Modell („Lattice gas model“) zu ersetzen. Damit könnte die Sorption für verschiedene Fluide an Hand von thermodynamischen Parametern (Temperatur, Wechselwirkungsenergien, ...) in SBA-15 erforscht werden. Die numerische Fourier-Transformation des Gittermodells liefert dann ebenfalls Streukurven, die mit experimentellen Daten verglichen werden können.

Die Modellierung der Neutronenstreudaten im Kapitel über die Selbstassemblierung von Tensiden in SBA-15 (Kap. 4.4) war für die nicht-ionischen Tenside mit Hilfe der Teubner-Strey-Formel sehr erfolgreich. Jedoch existieren auch Streudaten für kationische Tenside, bei der diese Formel deutlich schlechtere Fitergebnisse lie-

fert. Hier müsste ein anderer Streuformalismus gefunden werden, der explizit die Ladung der Tenside mit einschließt.

Im Kapitel über die Pseudoexpansion des Porengitters auf Grund von Kontrasteffekten wurde der Zusammenhang mit der Porengrößenverteilung und dem Kontrast qualitativ gezeigt und eine Erklärung geliefert, warum keine quantitative Übereinstimmung gefunden wurde. Dazu wäre es nötig ein Gittermodell zu erstellen, das die Synthese von SBA-15 nachstellt, in dem durch die Größenverteilung der Poren auch eine Verteilung der Gitterkonstanten erzeugt wird. Hier bieten sich bspw. Monte-Carlo-Simulationen von freien Mizellen an, die sich dann energetisch günstig in einem hexagonalen Gitter anlagern. Alternativ könnte dies auch durch eine Molekulardynamiksimulation bewerkstelligt werden, wobei die Temperatur langsam gesenkt wird, so dass die Mizellen in einem Gitterverband erstarren.

Für das Finite-Elemente-Modell (Kap. 5.2) würde es sich anbieten, Zustände zu untersuchen, bei der nur einige Poren gefüllt sind, so dass nur in diesen Poren eine Kraft auf die Porenwände wirkt. Durch diese Spannungen würden dann anisotrope und über den Kristalliten gemittelt kleinere Verspannungen bewirkt werden, die mit dem Experiment abgeglichen werden können. Zusätzlich sollte dies aber auch zu einer Verschmierung der Gitterkonstante führen, was sich experimentell durch eine Peakverbreiterung äußern sollte.

Die Ergebnisse der Molekulardynamiksimulation in Kapitel 5.1 könnten durch eine dahingehende Auswertung der Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation aus Referenz [68] bewertet werden bzw. könnten durch neue MC-Simulationen unterstützt werden. Auch eine Betrachtung der dynamischen Aspekte wäre möglich und könnte vielleicht mit dem Experiment abgeglichen werden.

6.3 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den Menschen danken, die die Erstellung dieser Dissertation ermöglicht und mich in meiner Doktoratszeit unterstützt haben. Dies sind im besonderen mein Betreuer Prof. Dr. Oskar Paris, der mir viel Raum für eigene Ideen für diese Arbeit gelassen hat und für Fragen und Probleme immer ein offenes Ohr hatte. Ebenso möchte ich meinem Co-Betreuer Prof. Dr. Peter Fratzl danken, der mich gerade in der Endphase des Doktorats besonders unterstützt hat.

Für die Bereitstellung der experimentellen Daten, ohne die diese Arbeit wohl nur halb so gut geworden wäre, möchte ich den Experimentatoren meinen besonderen Dank aussprechen. Dies ist zum einen Dipl.-Phys. Johannes Prass, der mir über die gesamte Zeit immer ein hilfsbereiter Kollege gewesen ist. Gleiches gilt auch für Dr. Susanne Jähnert, die mir in der Anfangsphase sehr geholfen hat, mich in das Thema einzuarbeiten, aber danach auch immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Nicht zuletzt möchte ich mich bei Dipl.-Phys. Taegy Shin für die sehr erfolgreiche Kooperation im letzten Jahr bedanken.

Eine besondere Erwähnung soll hier auch Prof. Dr. Gerhard H. Findenegg finden, mit dessen Hilfe die Mehrheit meiner Publikationen entstanden sind und der jederzeit bereit war mit mir neue Ergebnisse zu diskutieren. Ebenso möchte ich Prof. Dr. Martin Schoen danken, dessen fachliche Ratschläge sicher zur Verbesserung meiner Forschung geführt haben. Dies gilt auch für die zahlreichen Diskussionen mit Dipl.-Chem. Gerrit Günther.

Außerdem möchte ich mich bei Nicole Schreiber für die netten Gespräche am Institut und bei Carolin Lukas, Maxim Erko und Cécile Bidan für die Gesellschaft beim Mittagessen bedanken.

Mein größter Dank gebührt jedoch meiner Lebensgefährtin Dipl.-Phys. Jelena Jordanovic für ihren seelischen Beistand bei allen Problemen und ihre gute Laune, die mir den Alltag immer aufgehellt hat. Zudem möchte ich mich bei ihr für die fachlichen Diskussionen und die kritischen Kommentare zu meinen Arbeiten und Vorträgen bedanken.

6.4 Eigene Publikationen

[93] S. Jähnert, D. Mütter, J. Prass, G. A. Zickler, O. Paris and G.H. Findenegg
Pore structure and fluid sorption in ordered mesoporous silica. I: Experimental study by in-situ small-angle X-ray scattering
J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 15201-15210

[99] D. Mütter, S. Jähnert, J. W. C. Dunlop, G.H. Findenegg and O. Paris
Pore structure and fluid sorption in ordered mesoporous silica. II: Modeling
J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 15211-15217

[97] J. Prass, D. Mütter, P. Fratzl and O. Paris
Capillarity-driven deformation of ordered nanoporous silica
Appl. Phys. Lett., 95 (2009) 083121

[100] G. H. Findenegg, S. Jähnert, D. Mütter and O. Paris
Analysis of pore structure and gas adsorption in periodic mesoporous solids by in-situ small angle X-ray scattering
Colloids and Surfaces A, 357 (2010), 3-10

[68] M. Schoen, O. Paris, G. Günther, D. Mütter, J. Prass and P. Fratzl
Pore-lattice deformations in ordered mesoporous matrices: Experimental studies and theoretical analysis
Phys. Chem. Chem. Phys., akzeptiert

[94] G. H. Findenegg, S. Jähnert, D. Mütter, J. Prass and O. Paris
Fluid adsorption in ordered mesoporous solids determined by in-situ small-angle X-ray scattering
Phys. Chem. Chem. Phys., akzeptiert

[96] D. Mütter, T. Shin, B. Demé, P. Fratzl, O. Paris and G.H. Findenegg
Surfactant self-assembly in cylindrical silica nanopores
J. Phys. Chem. Lett., 1 (2010), 1442-1446

Literaturverzeichnis

- [1] KRESGE, C. T. ; LEONOWICZ, M. E. ; ROTH, W. J. ; VARTULI, J. C. ; BECK, J. S.: Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. In: *Nature* 359 (1992), S. 710–712
- [2] ZHAO, Dongyuan ; HUO, Qisheng ; FENG, Jianglin ; CHMELKA, Bradley F. ; STUCKY, Galen D.: Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. In: *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), S. 6024–6036
- [3] ZHAO, Dongyuan ; FENG, Jianglin ; HUO, Qisheng ; MELOSH, Nicholas ; FREDRICKSON, Glenn H. ; CHMELKA, Bradley F.: Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. In: *Science* 279 (1998), S. 548–552
- [4] TAGUCHI, A. ; SCHÜTH, F.: Ordered mesoporous materials in catalysis. In: *Microporous Mesoporous Mater.* 77 (2005), S. 1–45
- [5] KATIYAR, A. ; PINTO, N. G.: Visualization of size-selective protein separations on spherical mesoporous silicates. In: *SMALL* 2 (2006), S. 644–648
- [6] ZELENAK, V. ; BADANICOVA, M. ; HALAMOVA, D. ; CEJKA, J. ; ZUKAL, A. ; MURAFKA, N. ; GOERIGK, G.: Amine-modified ordered mesoporous silica: Effect of pore size on carbon dioxide capture. In: *Chem. Eng. J.* 144 (2008), S. 336–342
- [7] JUN, Shinae ; JOO, Sang H. ; RYOO, Ryong ; KRUK, Michal ; JARONIEC, Mietek ; LIU, Zheng ; OHSUNA, Tetsu ; TERASAKI, Osamu: Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. In: *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000), S. 10712–10713
- [8] CHANDRASEKAR, Govindasamy ; SON, Won-Jin ; AHN, Wha-Seung: Synthesis of mesoporous materials SBA-15 and CMK-3 from fly ash and their application for CO₂ adsorption. In: *J. Porous Mater.* 16 (2009), S. 545–551
- [9] TÜYSÜZ, Harun ; LEHMANN, Christian W. ; BONGARD, Hans ; TESCHE, Bernd ; SCHMIDT, Roland ; SCHÜTH, Ferdi: Direct imaging of surface topology and pore system of ordered mesoporous silica (MCM-41, SBA-15, and KIT-6) and nanocast metal oxides by high resolution scanning electron microscopy. In: *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008), S. 11510–11517

- [10] HOFMANN, T. ; WALLACHER, D. ; HUBER, P. ; BIRNINGER, R. ; KNORR, K.: Small-angle x-ray diffraction of Kr in mesoporous silica: Effects of microporosity and surface roughness. In: *Physical Review B* 72 (2005), S. 064122
- [11] KIKKINIDES, E.S. ; STEFANOPOULOS, K.L. ; STERIOTIS, T.A. ; MITROPOULOS, A.C. ; KANELLOPOULOS, N.K. ; TREIMER, W.: Combination of SANS and 3D stochastic reconstruction techniques for the study of nanostructured materials. In: *Applied Physics A - Materials Science & Processing* 74 (2002), S. 954–956
- [12] IMPÉROTOR-CLERC, M. ; DAVIDSON, P. ; DAVIDSON, A.: Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers. In: *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000), S. 11925–11933
- [13] ZICKLER, Gerald A. ; JÄHNERT, Susanne ; WAGERMAIER, Wolfgang ; FUNARI, Sérgio S. ; FINDENEK, Gerhard H. ; PARIS, Oskar: Physisorbed films in periodic mesoporous silica studied by in situ synchrotron small-angle diffraction. In: *Physical Review B* 73 (2006), S. 184109
- [14] CHYTIL, S. ; HAUGLAND, L. ; BLEKKAN, E. A.: On the mechanical stability of mesoporous silica SBA-15. In: *Microporous Mesoporous Mater.* 111 (2008), S. 134–142
- [15] SHENDEROVICH, I. G. ; BUNTKOWSKY, G. ; SCHREIBER, A. ; GEDAT, E. ; SHARIF, S. ; ALBRECHT, J. ; GOLUBEV, N. S. ; FINDENEK, G. H. ; LIMBACH, H.-H.: Pyridine-¹⁵N - a Mobile NMR Sensor for Surface Acidity and Surface Defects of Mesoporous Silica. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), S. 11924–11939
- [16] VALIULLIN, Rustem ; NAUMOV, Sergej ; GALVOSAS, Petrik ; KÄRGER, Jörg ; WOO, Hyung-June ; PORCHERON, Fabien ; MONSON, Peter A.: Exploration of molecular dynamics during transient sorption of fluids in mesoporous materials. In: *Nature* 443 (2006), S. 965–968
- [17] GOMMES, Cedric J. ; PIRARD, Jean-Paul: Morphological models of complex ordered materials based on inhomogeneously clipped Gaussian fields. In: *Phys. Rev. E* 80 (2009), S. 061401
- [18] GELB, L. D. ; GUBBINS, K. E. ; RADHAKRISHNAN, R. ; SLIWINSKA-BARTKOWIAK, M.: Phase separation in confined systems. In: *Rep. Prog. Phys.* 62 (1999), S. 1573–1659
- [19] ESCHRICHT, N. ; HOINKIS, E. ; MADLER, F. ; SCHUBERT-BISCHOFF, P. ; ROHL-KUHN, B.: Knowledge-based reconstruction of random porous media. In: *J. Colloid Interface Sci.* 291 (2005), S. 201–213
- [20] SALAZAR, Rafael ; GELB, Lev D.: A computational study of the reconstruction of amorphous mesoporous materials from gas adsorption isotherms and

- structure factors via evolutionary optimization. In: *Langmuir* 23 (2007), S. 530–541
- [21] GELB, L. D. ; GUBBINS, K. E.: Characterization of Porous Glasses: Simulation Models, Adsorption Isotherms, and the Brunauer-Emmett-Teller Analysis Method. In: *Langmuir* 14 (1998), S. 2097–2111
- [22] RAVIKOVITCH, P.I. ; NEIMARK, A.V.: Characterization of micro- and mesoporosity in SBA-15 materials from adsorption data by the NLDFIT method. In: *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), S. 6817–6823
- [23] EVANS, R.: Fluids adsorbed in narrow pores: phase equilibria and structure. In: *J. Phys.: Condensed Matter* 2 (1990), S. 8989–9007
- [24] KLAPP, Sabine H. L. ; QU, D. ; KLITZING, Regine von: Long-range interactions between soft colloidal particles in slit-pore geometries. In: *J. Phys. Chem. B* 111 (2007), S. 1296–1303
- [25] JORDANOVIC, Jelena ; KLAPP, Sabine H. L.: Structure of ferrofluid nanofilms in homogeneous magnetic fields. In: *Physical Review E* 79 (2009), S. 021405
- [26] RAVIKOVITCH, P.I. ; VISHNYAKOV, A. ; NEIMARK, A.V. ; CARROTT, M.M.L.R. ; RUSSO, P.A. ; CARROTT, P.J.: Characterization of micro-mesoporous materials from nitrogen and toluene adsorption: Experiment and modeling. In: *Langmuir* 22 (2006), S. 513–516
- [27] THOMMES, M. ; SMARSLY, B. ; GROENEWOLT, M. ; RAVIKOVITCH, P.I. ; NEIMARK, A.V.: Adsorption hysteresis of nitrogen and argon in pore networks and characterization of novel micro- and mesoporous silicas. In: *Langmuir* 22 (2006), S. 756–764
- [28] THOMMES, M.: Textural characterization. In: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 168 (2007), S. 495
- [29] KRUK, M. ; JARONIEC, M.: Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. In: *Chem. Mater.* 13 (2001), S. 3169–3183
- [30] SHIN, Taegyung ; FINDENEGG, Gerhard H. ; BRANDT, Astrid: Surfactant Adsorption in Ordered Mesoporous Silica Studied by SANS. In: *Progr Colloid Polym Sci* 133 (2006), S. 116–122
- [31] GÜNTHER, G. ; PRASS, J. ; PARIS, O. ; SCHOEN, M.: Novel insights into nanopore deformation caused by capillary condensation. In: *Phys. Rev. Letters* 101 (2008), S. 086104
- [32] COASNE, Benoit ; ALBA-SIMIONESCU, Christiane ; AUDONNET, Fabrice ; DOSSEH, Gilberte ; GUBBINS, Keith E.: Adsorption and Structure of Benzene on Silica Surfaces and in Nanopores. In: *Langmuir* 25 (2009), S. 10648–10659

- [33] COASNE, B. ; PELLENQ, R.J.M.: A grand canonical Monte Carlo study of capillary condensation in mesoporous media: Effect of the pore morphology and topology. In: *J. Chem. Phys.* 121 (2004), S. 3767–3774
- [34] SCHOEN, M. ; KLAPP, S. H. L.: *Nanoconfined fluids. Soft matter between two and three dimensions.* Wiley-VCH, 2007
- [35] PUIBASSET, Joel: Capillary Condensation in a Geometrically and a Chemically Heterogeneous Pore: A Molecular Simulation Study. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 4700–4706
- [36] MIYAHARA, Minoru ; KANDA, Hideki ; YOSHIOKA, Tomohisa ; OKAZAKI, Morio: Modeling Capillary Condensation in Cylindrical Nanopores: A Molecular Dynamics Study. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 4293–4299
- [37] GROSMAN, Annie ; ORTEGA, Camille: Influence of elastic deformation of porous materials in adsorption-desorption process: A thermodynamic approach. In: *Physical Review B* 78 (2008), S. 085433
- [38] ZICKLER, Gerald A. ; JÄHNERT, Susanne ; FUNARI, Sergio S. ; FINDENEGG, Gerhard H. ; PARIS, Oskar: Pore lattice deformation in ordered mesoporous silica studied by in situ small-angle X-ray diffraction. In: *Journal of Applied Crystallography* 40 (2007), S. 522–526
- [39] SCHERER, G. W.: Recent progress in drying of gels. In: *J. Non-Cryst. Solids* 147 (1992), S. 363–374
- [40] NAMATSU, Hideo ; KURIHARA, Kenji ; NAGASE, Masao ; IWADATE, Kazumi ; MURASE, Katsumi: Dimensional limitations of silicon nanolines resulting from pattern distortion due to surface tension of rinse water. In: *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995), S. 2655–2657
- [41] DOLINO, G. ; BELLET, D. ; FAIVRE, C.: Adsorption strains in porous silicon. In: *Physical Review B* 54 (1996), S. 17919–17929
- [42] REICHENAUER, G. ; SCHERER, G. W.: Nitrogen adsorption in compliant materials. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 277 (2000), S. 162–172
- [43] ALBOUY, P. A. ; AYRAL, A.: Coupling X-ray scattering and nitrogen adsorption: An interesting approach for the characterization of ordered mesoporous materials. Application to hexagonal silica. In: *Chemistry of Materials* 14(8) (2002), S. 3391–3397
- [44] BIENER, J. ; WITTSTOCK, A. ; ZEPEDA-RUIZ, L. A. ; BIENER, M. M. ; ZIELASEK, V. ; KRAMER, D. ; VISWANATH, R. N. ; WEISSMÜLLER, J. ; BÄUMER, M. ; HAMZA, A. V.: Surface-chemistry-driven actuation in nanoporous gold. In: *Nature Materials* 8 (2009)

- [45] GÜNTHER, Gerrit ; SCHOEN, Martin: Sorption strains and their consequences for capillary condensation in nanoconfinement. In: *Molecular Simulation* 35 (2009), S. 138–150
- [46] JÄHNERT, Susanne: *Untersuchung von reinen Stoffen in periodisch mesopörosen Silikamaterialien mit thermophysikalischen Methoden und in-situ Röntgenkleinwinkelstreuung*, Technische Universität Berlin, Diss., 2008
- [47] PRASS, Johannes: *noch nicht bekannt*, Humboldt Universität zu Berlin & Max-Planck-Institut für Kolloide und Grenzflächenforschung (Potsdam), Diss., 2010
- [48] SHIN, Taegyung: *noch nicht bekannt*, Technische Universität Berlin, Diss., 2010 (vorauss.)
- [49] ATKINS, P.W.: *Physical Chemistry (6. Auflage)*. Oxford University Press, 1998
- [50] GROSS, S. ; FINDENEGG, G. H.: Pore condensation in novel highly ordered mesoporous silica. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101 (1997), S. 1726–1730
- [51] GREGG, S. J. ; SING, K. S. W.: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, 1982. – 113 S.
- [52] BRUNAUER, Stephen ; EMMETT, P.H. ; TELLER, Edward: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), S. 309–319
- [53] VEMULAPALLI, G.K.: *Physical Chemistry*. Prentice-Hall, 1993
- [54] JARONIEC, Mietek ; KRUK, Michal ; OLIVIER, James P.: Standard Nitrogen Adsorption Data for Characterization of Nanoporous Silicas. In: *Langmuir* 15 (1999), S. 5410–5413
- [55] JÄHNERT, S. ; VACA CHÁVEZ, F. ; SCHAUMANN, G. E. ; SCHREIBER, A. ; SCHÖNHOF, M. ; FINDENEGG, G. H.: Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008), S. 6039–6051
- [56] BECK, J. S. ; VARTULI, J. C. ; ROTH, W. J. ; LEONOWICZ, M. E. ; KRESGE, C. T. ; SCHMITT, K. D. ; CHU, C. T.-W. ; OLSON, D. H. ; SHEPPARD, E. W. ; MCCULLEN, S. B. ; HIGGINS, J. B. ; SCHLENKERT, J. L.: A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. In: *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992), S. 10834–10843
- [57] KIM, T. W. ; PARK, I. S. ; RYOO, R.: A Synthetic Route to Ordered Mesoporous Carbon Materials with Graphitic Pore Walls. In: *Angew. Chem. Int. Edit.* 42 (2003), S. 4375–4379
- [58] CHEN, H. T. ; HUH, S. ; WIENCH, J. W. ; PRUSKI, M. ; LIN, V. S. Y.: Dialkylaminopyridine-functionalized mesoporous silica nanosphere as an efficient and highly stable heterogeneous nucleophilic catalyst. In: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), S. 13305–13311

- [59] SHENDEROVICH, Ilja G. ; MAUDER, Daniel ; AKCAKAYIRAN, Dilek ; BUNTKOWSKY, Gerd ; LIMBACH, Hans-Heinrich ; FINDENEGG, Gerhard H.: NMR provides checklist of generic properties for atomic-scale models of periodic mesoporous silicas. In: *J. Phys. Chem. B* 111 (2007), S. 12088–12096
- [60] EPPING, J.D. ; CHMELKA, B.F.: Nucleation and growth of zeolites and inorganic mesoporous solids: Molecular insights from magnetic resonance spectroscopy. In: *Cur. Opin. Colloid Interface Sci.* 11 (2006)
- [61] BUNTKOWSKY, Gerd ; BREITZKE, Hergen ; ADAMCZYK, Anna ; ROELOFS, Frank ; EMMER, Thomas ; GEDAT, Egbert ; GRÜNBERG, Bob ; XU, Yeping ; LIMBACH, Hans-Heinrich ; SHENDEROVICH, Ilja ; VYALIKHZB, Anastasia ; FINDENEGG, Gerhard: Structural and dynamical properties of guest molecules confined in mesoporous silica materials revealed by NMR. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007), S. 4843–4853
- [62] SMARSLY, B. ; GOLTNER, C. ; ANTONIETTI, M. ; RULAND, W. ; HOINKIS, E.: SANS Investigation of Nitrogen Sorption in Porous Silica. In: *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), S. 831–840
- [63] SEL, O. ; BRANDT, A. ; WALLACHER, D. ; THOMMES, M. ; SMARSLY, B.: Pore Hierarchy in Mesoporous Silicas Evidenced by In-Situ SANS during Nitrogen Physisorption. In: *Langmuir* 23 (2007), S. 4724
- [64] SOLOVYOV, L. A. ; KIRIK, S. D. ; SHMAKOV, A. N. ; ROMANNIKOV, V. N.: X-ray structural modeling of silicate mesoporous mesophase material. In: *Microporous Mesoporous Mater.* 44 (2001), S. 17–23
- [65] MUROYAMA, N. ; YOSHIMURA, A. ; KUBOTA, Y. ; MIYASAKA, K. ; OHSUNA, T. ; RYOO, R. ; RAVIKOVITCH, P. I. ; NEIMARK, A. V. ; TAKATA, M. ; TERASAKI, O.: Argon adsorption on MCM-41 mesoporous crystal studied by in situ synchrotron powder X-ray diffraction. In: *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), S. 10803–10813
- [66] KRUK, M. ; JARONIEC, M. ; SAYARI, A.: Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves To Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements. In: *Langmuir* 13 (1997), S. 6267–6273
- [67] RAVIKOVITCH, P. I. ; DOMHNAILL, S. C. O. ; NEIMARK, A. V. ; SCHÜTH, F. ; UNGERT, K. K.: Capillary Hysteresis in Nanopores: Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41. In: *Langmuir* 11 (1995), S. 4765–4772
- [68] SCHOEN, Martin ; PARIS, Oskar ; GÜNTHER, Gerrit ; MÜTER, Dirk ; PRASS, Johannes ; FRATZL, Peter: Pore-lattice deformations in ordered mesoporous matrices: Experimental studies and theoretical analysis. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* akzeptiert (2010)

- [69] ALBA-SIMIONESCO, C. ; COASNE, B. ; AL. et: Effects of confinement on freezing and melting. In: *Journal of Physics-Condensed Matter* 18(6) (2006), S. R15–R68
- [70] LUGO, Dersy ; OBERDISSE, Julian ; KARG, Matthias ; SCHWEINS, Ralf ; FINDENEGG, Gerhard H.: Surface aggregate structure of nonionic surfactants on silica nanoparticles. In: *SOFT MATTER* 5 (2009), S. 2928–2936
- [71] KLUG, H.P. ; ALEXANDER, L.E.: *X-Ray Diffraction Procedures*. John Wiley & Sons Inc., 1974
- [72] FEIGIN, L. A. ; SVERGUN, D. I. ; TAYLOR, George W. (Hrsg.): *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. Plenum Press, 1987
- [73] GLATTER, O. ; KRATKY, O. ; GLATTER, O. (Hrsg.) ; KRATKY, O. (Hrsg.): *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press, 1982
- [74] KOTLARCHYK, M. ; CHEN, S.-H.: Analysis of small angle neutron scattering spectra from polydisperse interacting colloids. In: *J. Chem. Phys.* 79 (1983), S. 2461
- [75] PARIS, Oskar ; LI, Chenghao ; SIEGEL, Stefan ; WESELOH, Gundolf ; EMERLING, Franziska ; RIESEMEIER, Heinrich ; ERKO, Alexei ; FRATZL, Peter: A new experimental station for simultaneous X-ray microbeam scanning for small- and wide-angle scattering and fluorescence at BESSY II. In: *J. Appl. Cryst.* 40 (2007), S. 466
- [76] ERKO, Maxim: *Untersuchung der Domänenbildung bei der Kondensation und der Verdampfung von Flüssigkeiten in mesoporösem Silika-Material SBA-15 mittels Neutronen-Kleinwinkelstreuung (SANS)*, Freie Universität Berlin, Diplomarbeit, 2009
- [77] PETERLIN, A.: Small Angle Scattering by a Three Component System. In: *Die Makromolekulare Chemie* 87 (1965), S. 152–165
- [78] ALLEN, M. P. ; TILDESLEY, D. J.: *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1987
- [79] METROPOLIS, Nicholas ; ROSENBLUTH, Arianna W. ; ROSENBLUTH, Marshall N. ; TELLER, Augusta H. ; TELLER, Edward: Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. In: *J. Chem. Phys.* 21 (1953), S. 1087–1092
- [80] SUTMANN, Godehard ; GROTENDORST, J. (Hrsg.) ; MARX, D. (Hrsg.) ; MURAMATSU, A. (Hrsg.): *Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms*. John von Neumann Institute for Computing, 2002
- [81] VERLET, L.: Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of lennard-jones molecules. In: *Phys. Rev.* 159 (1967), S. 98

- [82] HOCKNEY, R. W.: The potential calculation and some applications. In: *Meth. Comput. Phys.* 9 (1970), S. 136–211
- [83] FRENKEL, D. ; SMIT, B.: *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, 2002
- [84] JORDANOVIC, J. ; KLAPP, S. H. L.: Field-induced layer formation in dipolar nanofilms. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), S. 038302
- [85] WOODCOCK, L. V.: Isothermal molecular dynamics calculations for liquid salt. In: *Chem. Phys. Lett.* 10 (1971), S. 257–261
- [86] BERENDSEN, H. J. C. ; POSTMA, J. P. M. ; GUNSTEREN, W. F. ; DINOLA, A. ; HAAK, J. R.: Molecular dynamics with coupling to an external bath. In: *J. Chem. Phys.* 81 (1984), S. 3684
- [87] GROSS, Dietmar ; HAUGER, Werner ; SCHRÖDER, Jörg ; WALL, Wolfgang A.: *Technische Mechanik Band 2: Elastostatik*. Springer-Lehrbuch, 2009
- [88] SYMON, Keith: *Mechanics*. Addison Wesley, 1971
- [89] BATHE, Klaus J.: *Finite-Elemente-Methoden*. Springer-Verlag, 2001
- [90] DANKERT, Helga ; DANKERT, Jürgen: *Technische Mechanik, computerunterstützt*. B. G. Teubner, 1995
- [91] WANG, Xin: *Einführung in die Finite-Elemente-Methode*. ww-wiaim.ira.uka.de/, 2004
- [92] KWON, T. H.: *Introduction to Finite Elements Method*. amp.postech.ac.kr/coures/ME583-lectures-pdf/, 2005. – Pohang University of Science and Technology, Südkorea
- [93] JÄHNERT, Susanne ; MÜTER, Dirk ; PRASS, Johannes ; ZICKLER, Gerald A. ; PARIS, Oskar ; FINDENEKG, Gerhard H.: Pore Structure and Fluid Sorption in Ordered Mesoporous Silica. I. Experimental Study by in situ Small-Angle X-ray Scattering. In: *J. Phys. Chem. C* 113 (2009), S. 15201–15210
- [94] FINDENEKG, Gerhard H. ; JÄHNERT, Susanne ; MÜTER, Dirk ; PRASS, Johannes ; PARIS, Oskar: Fluid adsorption in ordered mesoporous solids determined by in-situ small-angle X-ray scattering. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* akzeptiert (2010)
- [95] PARIS, Oskar: From diffraction to imaging: New avenues in studying hierarchical biological tissues with x-ray microbeams (Review). In: *Biointerphases* 3 (2008), S. FB16–FB26
- [96] MÜTER, Dirk ; SHIN, Taegyung ; DEMÉ, Bruno ; FRATZL, Peter ; PARIS, Oskar ; FINDENEKG, Gerhard H.: Surfactant self-assembly in cylindrical silica nanopores. In: *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010), S. 1442–1446

- [97] PRASS, Johannes ; MÜTER, Dirk ; FRATZL, Peter ; PARIS, Oskar: Capillarity-driven deformation of ordered nanoporous silica. In: *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009), S. 083121
- [98] FRATZL, Peter: Statistical Model of the Habit and Arrangement of Mineral Crystals in the Collagen of Bone. In: *J. Stat. Phys.* 77 (1994), S. 125–143
- [99] MÜTER, Dirk ; JÄHNERT, Susanne ; DUNLOP, John W. C. ; FINDENEGG, Gerhard H. ; PARIS, Oskar: Pore Structure and Fluid Sorption in Ordered Mesoporous Silica. II. Modeling. In: *J. Phys. Chem. C* 113 (2009), S. 15211–15217
- [100] FINDENEGG, Gerhard H. ; JÄHNERT, Susanne ; MÜTER, Dirk ; PARIS, Oskar: Analysis of pore structure and gas adsorption in periodic mesoporous solids by in situ small-angle X-ray scattering. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 357 (2010), S. 3–10
- [101] SLATER, J. C.: Atomic Radii in Crystals. In: *J. Chem. Phys.* 41 (1964), S. 3199–3204
- [102] RYOO, R ; KO, C. H. ; KRUK, M. ; ANTOCHSHUK, V. ; JARONIEC, M.: Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore-Micropore Network? In: *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), S. 11465–11471
- [103] FRIGO, Matteo ; JOHNSON, Steven G.: *FFTW 3.0.1*. www.fftw.org, 2006
- [104] KIERLIK, E. ; ROSINBERG, M.L. ; TARJUS, G. ; VIOT, P.: Equilibrium and out-of-equilibrium (hysteretic) behavior of fluids in disordered porous materials : Theoretical predictions. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001), S. 1201–1206
- [105] ERKO, M. ; WALLACHER, D. ; BRANDT, A. ; PARIS, O.: In-situ small-angle neutron scattering study of pore filling and pore emptying in ordered mesoporous silica. In: *J. Appl. Cryst.* ?? (2009), S. ??
- [106] TEUBNER, M. ; STREY, R.: Origin of the scattering peak in microemulsions. In: *J. Chem. Phys.* 87 (1987), S. 3195–3200
- [107] STREY, R.: *Habilitation*. 1993
- [108] FRATZL, P. ; LEBOWITZ, J. L. ; PENROSE, O. ; AMAR, J.: Scaling functions, self-similarity, and the morphology of phase-separating systems. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), S. 4794–4811
- [109] CUADROS, F. ; CACHADINA, I. ; AHUMADA, W.: Determination of Lennard-Jones Interaction Parameters Using a New Procedure. In: *Molecular Engineering* 6 (1996), S. 319–325

- [110] JORGENSEN, William L. ; MADURA, Jeffrey D. ; SWENSON, Carol J.: Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. In: *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984), S. 6638–6646
- [111] JORGENSEN, William L. ; TIRADO-RIVES, Julian: The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for cyclic peptides and crambin. In: *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988), S. 1657–1666
- [112] LUPKOWSKI, Mark ; SWOL, Frank van: Ultrathin films under shear. In: *J. Chem. Phys.* 95 (1991), S. 1995–1998
- [113] FAN, H. ; HARTSHORN, C. ; BUCHHEIT, T. ; TALLANT, D. ; ASSINK, R. ; SIMPSON, R. ; KISSEL, D. J. ; LACKS, D. J. ; TORQUATO, S. ; BRINKER, C. J.: Modulus-density scaling behaviour and framework architecture of nanoporous self-assembled silicas. In: *Nature Materials* 6 (2007), S. 418–423
- [114] GIBSON, Lorna J. ; ASHBY, Michael F. ; CLARKE, D. R. (Hrsg.) ; SURESH, S. (Hrsg.) ; WARD, I. M. (Hrsg.): *Cellular solids*. Cambridge University Press, 1997
- [115] MOGILNIKOV, K. P. ; BAKLANOV, M. R.: Determination of Young's Modulus of Porous Low-k Films by Ellipsometric Porosimetry. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 5 (2002), S. F29–F31

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 02.02.2010

Dirk Müter