

Grenzflächenchemie III

Kolloidanalytik

Analyse von: - Haltbarkeit:
• Sedimentationsgeschw.
• Partikelwechselwirkungen
• Feststoffgehalt

- Partikelgröße, -form,
- Größenverteilung
- physikal. Eigenschaften:
 - Aggregatzustand
 - Kristallmodifikation
 - Viskosität
 - tem. Leitfähigkeit
 - pH-Wert
- spezielle größenabh. Eigensch.:
 - Lichtstreuung
 - Farbe
 - Ladung

Größenbestimmung

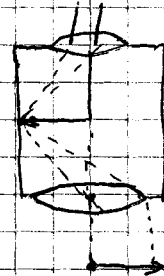
1. • direkte Abbildg.
2. • Siebanalyse
3. • indirekte Methoden (Diffusionsgeschw., Ladung)

①a Lichtmikroskopie

- beugungslimitiert, d.h. 2 Punkte müssen mind. $\frac{1}{2} \mu\text{m}$ Abstand haben

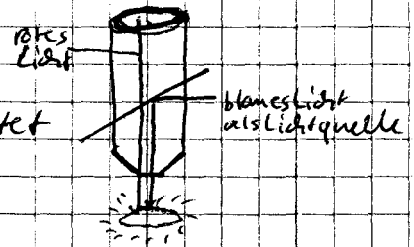
• klass. Lichtmikroskopie

eine Wellenlänge {
- Durchlicht
- Auflicht
- Phasenkontrast



• Fluoreszenzmikroskopie

- blaues Licht für Beleuchtung
- rote Emission wird betrachtet

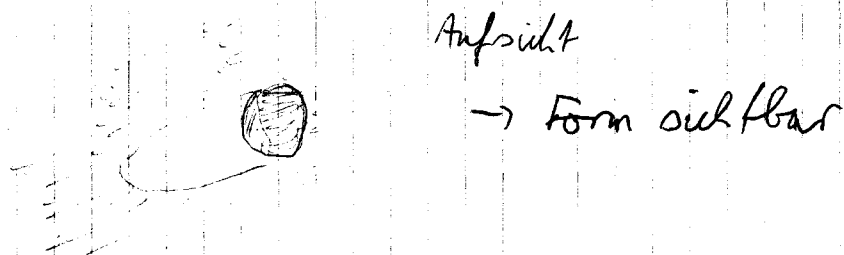
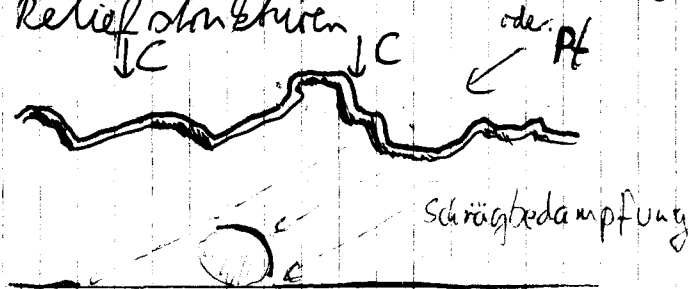


①b

• Transmissionselektronenmikroskopie

- Elektronen als Strahlung.
- magnet. Felder als Linsenoptik
- prinzipiell wie Lichtmikroskopie, aber kürzere Wellenlänge \Rightarrow höhere Auflösung
- bei energie dispersiver Elektronenmikroskopie werden nur solche e^- betrachtet, die best. Energiebetrag verloren haben \Rightarrow elementspezif. Abbildg. (Element wählbar)
- bei Dunkelfeldaufnahme werden e^- selektiert, die in best. \neq gebremst werden (Bragg-Reflexion) \Rightarrow best. Bereiche einer best. Modifikation Kristall-

- beugungslimitiert, aber mit kleiner Wellenlänge
- Elementaranalyse durch Energiefilter
- spezifische Abbildungen von Kristallstrukturen
- Nachteil: dünne Proben (bis zu 100 nm)
- Hochvakuum erforderlich
- Replikationstechniken erlauben Abbildung von Reliefstrukturen



- Röntgenmikroskopie:

- Synchrotrone erlauben monochromatische Strahlung, beliebiger Wellenlänge mit hoher Brillanz
- Röntgenlicht nicht durch Brechung bündelbar, aber durch Beugung (Fresnell'sche Zonenplatten)
- extrem hohe Auflösung ($< 100 \text{ nm}$)
- relativ dicke Objekte untersuchbar
- Arbeiten bei Normaldruck

- Rasterelektronenmikroskopie

- Rasterelektronenmikroskopie



- Zeile für Zeile abrastern

- konventionell

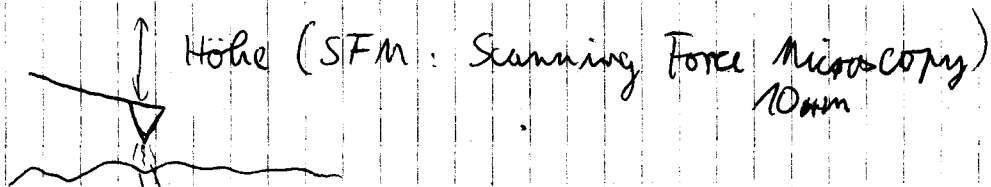
→ Metallbedampfung

→ Kontrast: Neigung der Oberfläche

- EOX (Halbleiter als Zuhilfenahme)

→ elementspezifisch

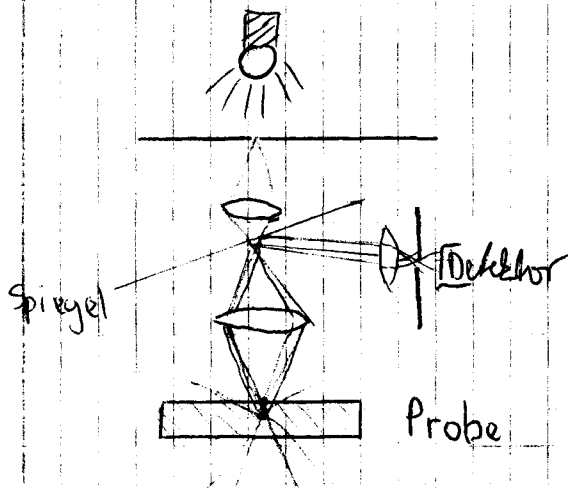
- Scanning-Probe-Microscopy



Lichtkopplung (SNOM, Scanning Near-Field Optical Microscope) 100nm
bzw. Tunnelstrom (STM)

[A]

- Konfokale Mikroskopie



Signal wird durch Spiegel zum Detektor geschickt

→ Beleuchtung auf 1 Pkt. fokussiert

→ nur Licht dieses Punkts wird detektiert

- Linsenoptik bündelt die Beleuchtung auf einen kleinen Punkt

- Linsenoptik sammelt Licht selektiv aus dem bestrahlten Volumen
- Probe wird mit x, y, z Verschiebeelementen unter dem Strahlengang verschoben
- jedem Volumenelement wird eine Intensität zugeordnet

↳ man erhält ein 3D-Bild

Vorteil: - 3D
- kaum invasive Technik

Nachteil: - optische Auflösung
- nur transparente Objekte
(jedoch auch Topologie möglich)

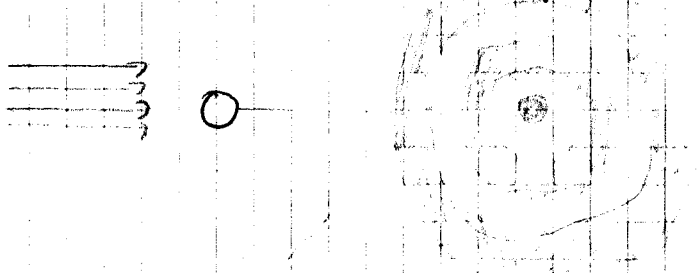
Größenbestimmung mit mittelender Methoden

untersuchen folgende Eigenschaften der Partikel

- Lichtstreuung
- Diffusionsgeschwindigkeit
- Oberfläche
- Durchmesser
- Gewichtskraft

→ Lichtstreuung:

Fraunhofer - Beugung / Mie - Streuung

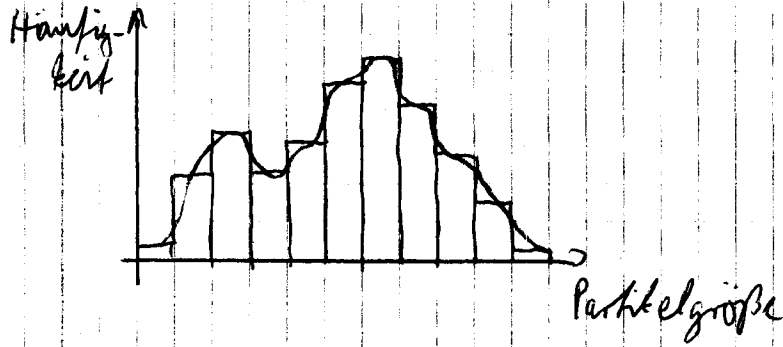


Mie-Streuung

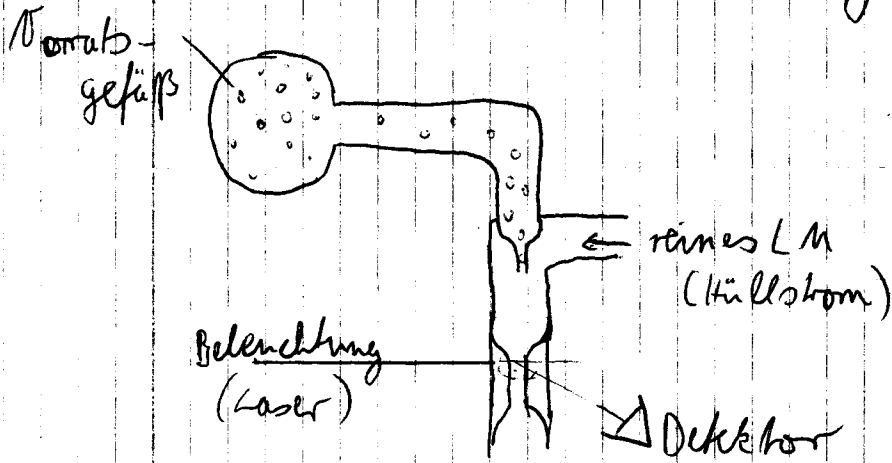
Licht geht entlang der OF
am Partikel entlang (in best. Winkel gebrochen)

Meßergebnis:

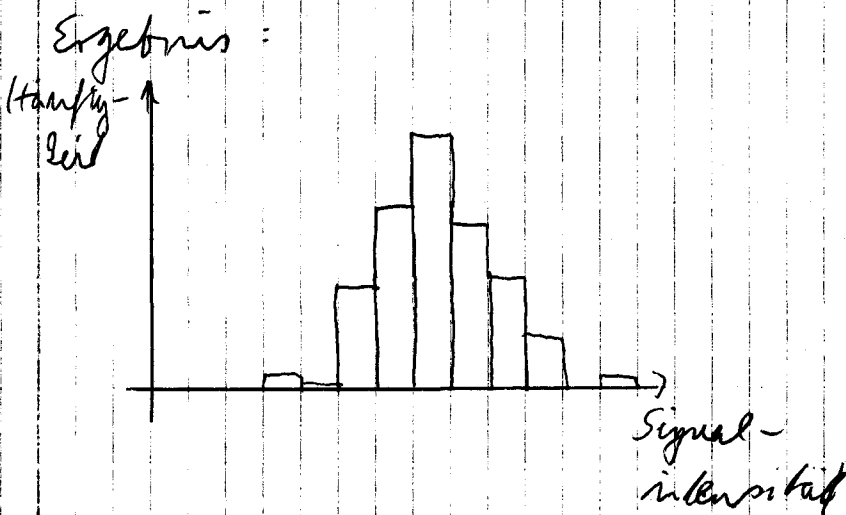
experimentelles Beugungsbild wird von der Software nachgebildet, als Überlagerung von Beugungsbildern von Partikeln unterschiedlicher Größe



Einzelteilchen - Lichtstreuung



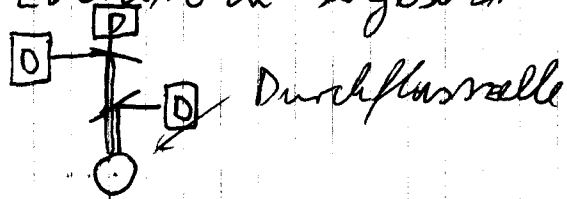
Partikel befindet sich genau im Laser



Variante dieses Verfahrens:

Fluss - Cytometrie

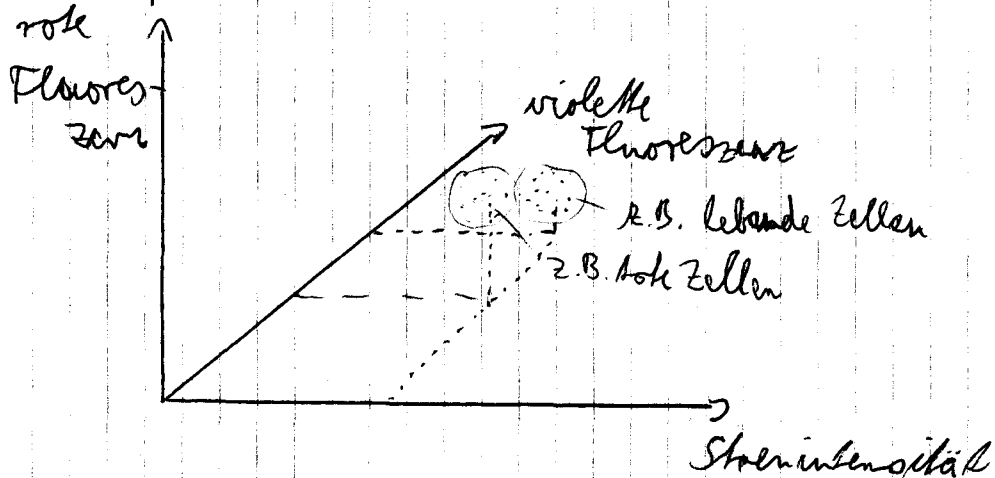
Neben (bzw. statt) des Lichtstreuungsdetektors werden Fluoreszenzdetektoren eingesetzt



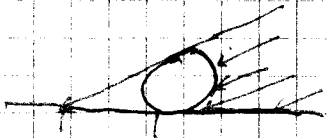
□ Streulicht

□ Detektoren für bestimmte Wellenlänge

Messergebnisse sind oft mehr als 3-dimensional



niedrig, leuchtend



Kieselsteinproblem: man sieht nur 1 Bild -> wie siehts 3D aus

-> aus Schatten in 3D umrechnen

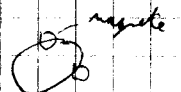


Tomatenrot-Problem: aus Scheiben (Schnitten) sieht möglich zu sagen, wie groß & welche Form Tomate rot (rotlich) hat

• Röntgenmikroskopie

(ca. 8 Jahre alt)

(früher ging nicht) ~~Erzeugt~~ keine Synchrotrone
nicht mit Glaslinsen bündeln, nur mit Spiegel,
aber geringe Effizienz



→ negative
→ e-ladung
→ Magnete
annulieren
→ e-Strahlung
im in Kreis
→ Synchrotron
rot, dann e-
→ Vert.
→ Frequenz
→ ständiges
Anschleunigen/
Abbremsen
→ X-ray abgeben
→ monochromatisch

Beugungsphänomen: Beugung -> Fraunhofer-Beugung (Ringe)
Fresnel
Bündel'sche Zonen -> Ringe -> Punkt erzeugen (ca. > 50° X-ray ungenutzt)
Platten
Licht rein

• Synchrotrone erlauben Monochromatische Strahlung mit hoher Brillanz,
"beliebige Wellenlänge"

• Röntgenlicht kann man zwar nicht durch Beugung bündeln, aber
durch Beugung (Fresnel'sche Zonenplatten)
↑
konzentrische Ringe

• extrem hohe Auflösung (< 100 nm)

TEM ≈ 1 nm

• relativ dicke Objekte können durchstrahlt werden

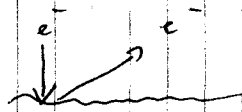
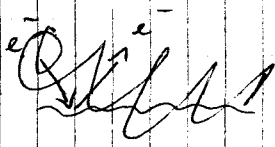
• wir können bei Normaldruck arbeiten (z.B. ~~lebende~~ lebende Zellen
untersuchen (Vibrillieren) -> Färbung
Bild sehen)

manchmal Kombination mit Tomografie: aber geringe Tiefenbilde -> Schnittbilder
sehen -> in 3D umrechnen

Rasterelektronenmikroskopie

Raster-e⁻-mikroskopie

Teile für Teile ablesen



Problem: viele e⁻ bleiben in Probe stecken → Aufladung

→ e⁻ müssen weg (Probe leitend → ok)

" nicht " → was drauffür auf Probe)

• konventionell

→ Metallbedampfung

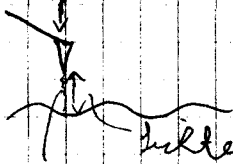
→ Kontrast: Messung d. OF

• EDX : Zähler: Halbleiterelement, elementmes., unelastische Aufführung

• EDSMA

Scanning-Probe-Mikroskopie

Probe: SPM, scanning force microscopy (~10nm)



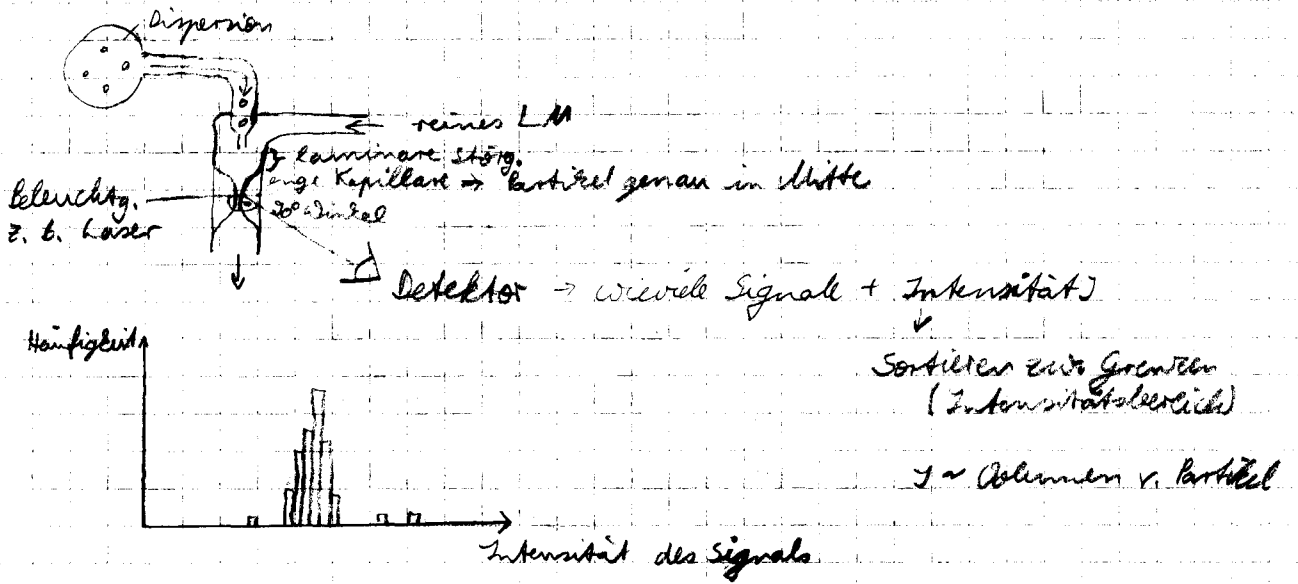
Beleuchtung: 510nm, scanning near field optical microscope (~100nm)

STM (A)

am Spitze hell
rot → Probe
fluoresziert

20.4.
Grenz II

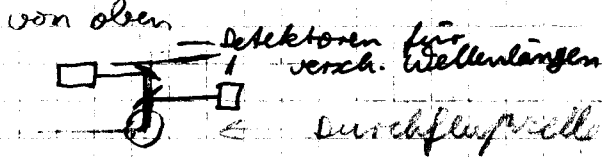
Einzelteilchen - Lichtstreuung



Variante dieses Verfahrens:

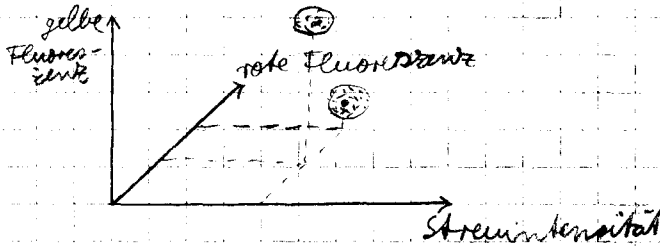
Fluß - Cytopometrie:

Neben (oder statt) des Lichtstreuungsdetektors werden Fluoreszenzdetektoren eingesetzt



sch. Anfärbg. für Fluoreszenz mögl.
→ Trenng. mögl. (z. B. mit nachgeschalteten Schmelzscharventilen)

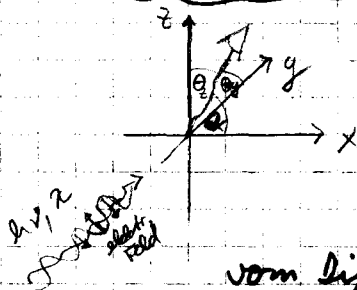
- Messergebnisse sind oft mehr als 3 dimensional



dynam. Lichtstreuung → unter best. Winkel anschauen
→ unter versch. Winkeln → well. Fluktuation → Diff. Koeff. heraus
→ chem. Potential heraus
kont. Fluktuationen

27.4.

Statische Lichtstreuung



eine elektromagnet. Welle wirkt auf ein Objekt ein und induziert dort eine Schw.

$$\text{Induziert} \sim \frac{1}{\omega^2 \epsilon_0^2} E_0 \sin(\omega t)$$

vom Dipol ausgehendes Feld

$$E_s \sim \frac{1}{r^2} \mu \sim \frac{-\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2} \propto E_0 \sin(\omega t)$$

→ Resonanzfrequenz

weil sig. v. Resonanz abh.

bei nichtreson. Licht $\Rightarrow E \sim \propto \frac{\omega^2}{\omega_0^2}$

$$\Rightarrow J \sim \frac{\alpha^2}{\lambda^4}$$

bei Köntgenlicht $\omega \gg \omega_0$ $E \neq f(\omega)$
also halb klassisch

Anreg.
in einer
Ebene

Abstrahlung eines schwingenden Dipols ist
winkelsabhängig bei Einstrahlung mit polarisiertem
Licht:

$$\frac{J}{J_0} \sim \frac{\alpha^2}{\lambda^4} \frac{\sin^2 \theta}{r^2}$$

r = Abstand zum Detektor

bei Einstrahlung mit unpolarisiertem Licht:

$$\frac{J}{J_0} \sim \frac{\alpha^2}{\lambda^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$$

zur Seite abgelenkt so
viel wie nach
oben + unten

↓ d. Formel
bes. viel
|| nichts

Winkelabhängigkeit resultiert von der Abstrahl-
charakteristik der Dipole und ihrer
Orientierung

→ von einem Dipol

Strahlung aus dem gesamten Streuvolumen:

$$\frac{J}{J_0} = V \cdot \frac{n}{V} \cdot \frac{\alpha^2}{\lambda^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$$

↑
Streuvolumen ↑
Konz. d. Streuzentren

$$\frac{J}{J_0} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\frac{1 + \cos^2 \theta}{2}} = \frac{n}{V} \cdot \frac{\alpha^2}{\lambda^4}$$

Apparatkonstanten

Raleigh-Verhältnis R

Konz. Fluktuationen bei T_0 niedrig → Änderung d. chem. Potential mit Konz. & Zahlendichten

Streug. an Einzelteilchen:

$$R \sim \frac{n}{V} \cdot \frac{\alpha^2}{\lambda^4}$$

Streug. an Konzentrationsfluktuationen

$$R \sim V_f \cdot \frac{\delta \alpha^2}{\lambda^4}$$

$$\sim V_f \cdot \frac{n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2}{\lambda^4} \cdot \overline{dc^2}$$

brech. index mittlere Änderung d. Konz.

$$R = k \cdot V_f \cdot \overline{dc^2}$$

konstante mittlere Stärke d. Konz. fluktuation

$$R = k \cdot V_f \cdot \frac{2kT}{c} \cdot \frac{1}{V_m} \cdot \frac{dc}{dc}$$

Boltzmann = therm. Anreg. Rückstellkraft

nichtideal $\mu_{LM} = \mu_0 + \epsilon_0 T \ln X_{LM} + \beta' \epsilon_0 T (\ln X_{LM})^2 + \dots$ Virialentwicklung
erste Ordnung → für $X \rightarrow 1$

$$= \mu_0 + \epsilon_0 T X_{substance} + \beta' \epsilon_0 T X_{substance}^2$$

$$= \mu_0 + \epsilon_0 T \frac{V_m \cdot c}{M_{substance}} + \beta' \epsilon_0 T \left(\frac{V_m \cdot c}{M_{substance}} \right)^2 + \dots$$

$$\frac{\partial \mu_{LM}}{\partial c} = \epsilon_0 T \cdot V_m \left(\frac{1}{M} + 2\beta' c + \dots \right)$$

↓ in * einsetzen

$$\Rightarrow R = \frac{k \cdot c}{\left(\frac{1}{M} + 2\beta' c + \dots \right)}$$

achsen-
abschnitt

Grenzf. 27.4.

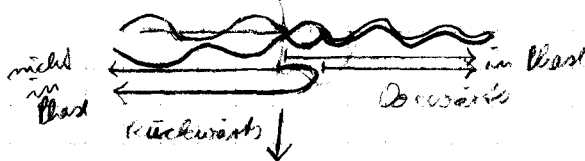
$$\frac{k \cdot c}{R} = \frac{1}{M} + 2B \cdot c$$

vorgeben od. messen \rightarrow gegen Konz. auftragen \rightarrow extrapolieren $\rightarrow \frac{1}{M}$
bei $c=0$

bei sehr kleinen Objekten ergibt die Extrapolation

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{k \cdot c}{R} \right) = \frac{1}{M}$$

bei größeren Objekten kommt es zu Interferenzen innerhalb des Objektes.



$$R_{\theta} = R_{\theta=0} \cdot P$$

$$P = 1 - \left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \cdot \frac{1}{3} \langle r_g^2 \rangle$$

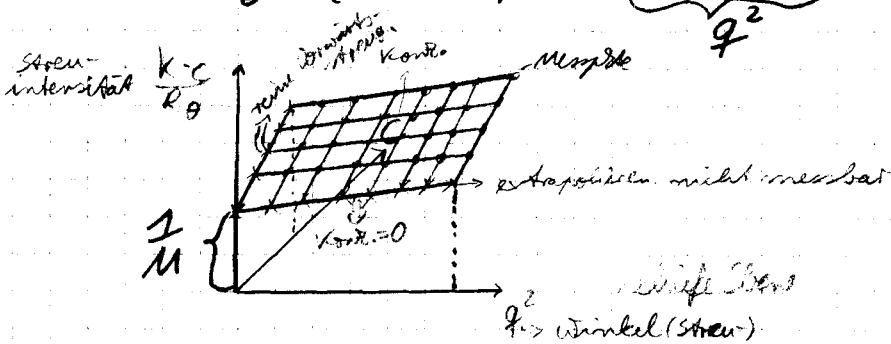
Gyrationsradius

Vorwärtsstrug. $\theta = 0^\circ$

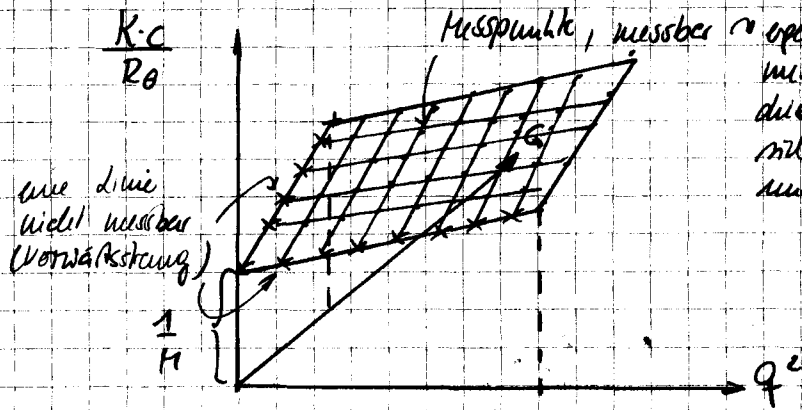
Rückwärtsstrug. $\theta = 90^\circ$

$$\frac{k \cdot c}{R} \rightarrow \frac{k \cdot c}{R_{\theta=0}} = \frac{k \cdot c}{R_{\theta}/P} \quad \frac{1}{P} \times 1 + \left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \cdot \frac{1}{3} \langle r_g^2 \rangle$$

$$\frac{k \cdot c}{R_{\theta}} = \left(\frac{1}{M} + 2B \cdot c \right) \left(1 + \underbrace{\left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2}_{q^2} \cdot \frac{1}{3} \langle r_g^2 \rangle \right)$$



Streuung
Streuung & Konzentration

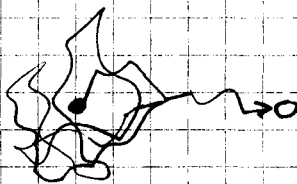


$$\theta = f(c, q^2)$$

4.5.06

Dynamische Lichtstreuung

o Brownsche Bewegung



- Partikel bewegen sich ungerichtet in einer Flüssigkeit
- Thermische Bewegung:
- in kleinen Volumenelementen Fluktuationen in Dichte, Impuls etc.
 - je höher T, desto schneller
 - $\eta \uparrow$, langsamer
 - kleine Partikel bewegen sich schneller

s. Internet!

Brownsche Bewegung lässt sich durch eine Gaußsche Pladichtkurve beschreiben

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right\}$$

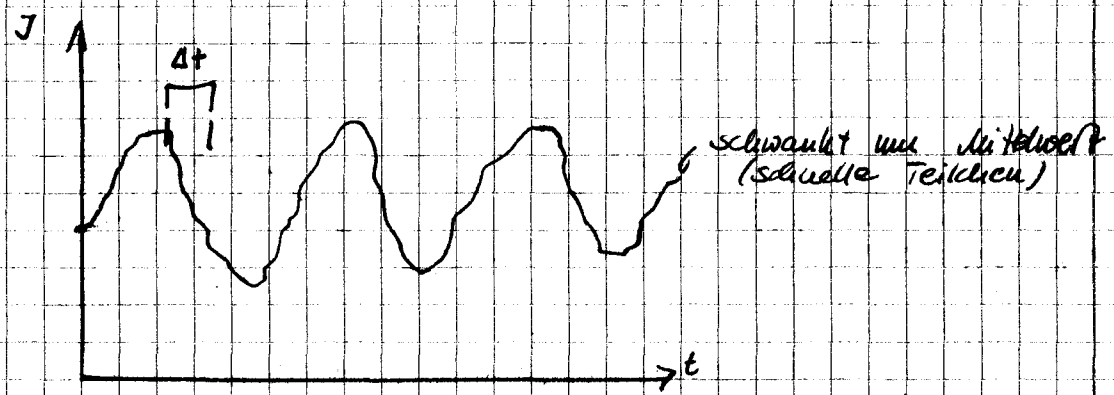
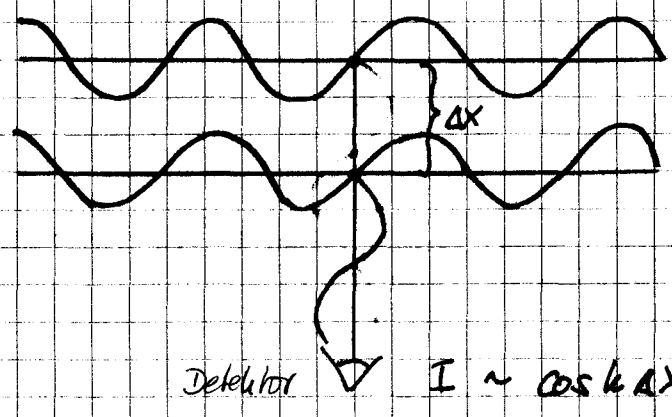
$$\sigma^2 = 2Dt = \frac{2kBT}{6\pi\eta r} \cdot t$$

Stokes-Einstein-Beziehung

$$\langle x \rangle = 0$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x) dx = \sigma^2 \sim t$$

Lichtstreuung / Interferenz



Aus Detektor registrieren wir eine zeitlich fluktuierende Intensität

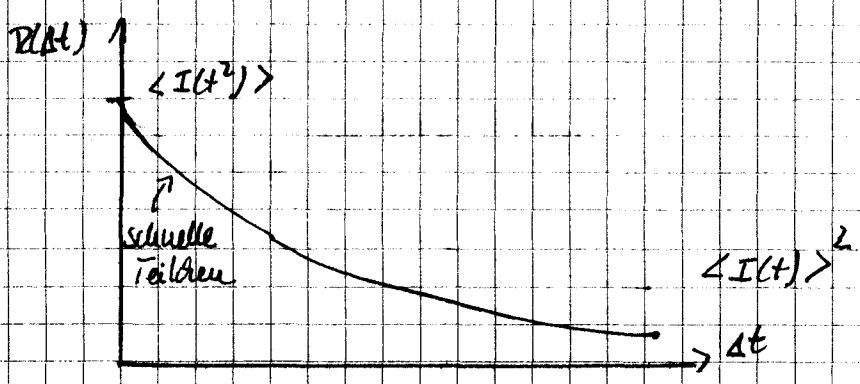
Eine Möglichkeit die "Schnelligkeit" der Fluktuationen zu erfassen, ist die Autokorrelationsfunktion:

Intensität zu einem best. Zeitpunkt multipliziert mit J.-Wert zu späterem Zeitpunkt:

Laufsame Teilchen, $\Delta t \downarrow$ \Rightarrow je Δt - Wert zu beliebige Zeit Quadrat d. Intensität

$$R(\Delta t) \sim \frac{1}{T} \int_{t=-T}^T J(t) \cdot J(t+\Delta t) dt = \langle I(t) \cdot I(t+\Delta t) \rangle$$

↑
differenz



Funktion fällt langsamer oder schneller ab, je nach Teilchengröße

$$R(\Delta t) \sim \sum_j \sum_k \sum_l \sum_m \langle \cos k [x_j(t) - x_k(t)] \cdot \cos k [x_l(t+\Delta t) - x_m(t+\Delta t)] \rangle$$

das gleiche Teilchen wird 4x betrachtet
wird für alle anderen Teilchen

Man kann zeigen, dass dieser Ansatz der Autokorr. fkt
in konstante Abstände lässt.

$$R(\Delta t) \sim \Delta + N \langle \cos k [x_j(t) - x_j(t+\Delta t)] \rangle^2$$

$$\sim \Delta + N \left(\int_{-\infty}^{\infty} P(\Delta x) \cdot \cos k(\Delta x) \cdot d\Delta x \right)^2$$

$$\sim \Delta + B \exp \{-\Gamma \Delta t\} \quad \Gamma = 2 \left(\frac{4\pi}{\lambda \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{k_B T}{6\eta r}$$

geräteabhängige Konstante
 θ - Streuwinkel

Autokorrelationsfunktion ist abfallende Kurve

Probe wird Laser beschlicht, Intensität gemessen
(abh. v. Δt)

aus τ -Funktion \rightarrow Diffusionskoeffizient
 \rightarrow hydrodynamische Radius

Münzenwerfen

Wir legen N Münzen in eine Reihe, hiervon zeigen k Münzen Kopf und z Münzen

Zahl.

Können wir alle Münzen unterscheiden, gibt es $N!$ ($= N \cdot (N-1) \cdot \dots \cdot 1$) Anordnungen.

②☺☺☺	②☺☺☺	②☺☺☺	②☺☺☺	②☺☺☺	②☺☺☺	②☺☺☺	②☺☺☺
☺②☺☺	☺②☺☺	☺②☺☺	☺②☺☺	☺②☺☺	☺②☺☺	☺②☺☺	☺②☺☺
☺☺②☺	☺☺②☺	☺☺②☺	☺☺②☺	☺☺②☺	☺☺②☺	☺☺②☺	☺☺②☺
☺☺☺②	☺☺☺②	☺☺☺②	☺☺☺②	☺☺☺②	☺☺☺②	☺☺☺②	☺☺☺②

$$\text{hier : } \omega(N=4) = N! = 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 24$$

Wir unterscheiden aber nur zwischen Kopf oder Zahl,

- Somit sind k! Anordnungen der "Köpfe" und z! Anordnungen der "Zahlen" jeweils gleichwertig

②☺☺☺	②☺☺☺	②☺☺☺	②☺☺☺	②☺☺☺	②☺☺☺	②☺☺☺	②☺☺☺
☺②☺☺	☺②☺☺	☺②☺☺	☺②☺☺	☺②☺☺	☺②☺☺	☺②☺☺	☺②☺☺
☺☺②☺	☺☺②☺	☺☺②☺	☺☺②☺	☺☺②☺	☺☺②☺	☺☺②☺	☺☺②☺
☺☺☺②	☺☺☺②	☺☺☺②	☺☺☺②	☺☺☺②	☺☺☺②	☺☺☺②	☺☺☺②

=> wir müssen die Anzahl der unterschiedlichen Anordnungen durch k! und z! $= (N-k)!$ teilen

=> Unterschiedliche Anordnungen aus N Münzen, von denen k "Kopf" zeigen:

$$\omega(N, k) = \frac{N!}{k!(N-k)!} = \frac{4!}{3!1!} = \frac{24}{6 \cdot 1} = 4$$

Münzenwerfen

Es gibt 2^N Möglichkeiten N Münzen anzuordnen,

die entweder Kopf oder Zahl zeigen können

②②②②	②②②☺	②☺②②	②☺②☺
②②☺②	②②☺☺	②☺☺②	②☺☺☺
☺②②②	☺②②☺	☺☺②②	☺☺②☺
☺②☺②	☺☺②☺	☺☺☺②	☺☺☺☺

$$\text{Hier } 2^N = 16$$

Binomialverteilung => Gaussverteilung

wir ersetzen k durch N/2-α und (N-k) durch N/2+α

α = 0 bedeutet somit k = N/2

$$\omega = \frac{N!}{(N/2 + \alpha)! (N/2 - \alpha)!}$$

Stirling: $N! = \sqrt{2\pi N} (N/e)^N$

$$\omega = \frac{\sqrt{2\pi N} \cdot \left(\frac{N}{e}\right)^N}{\sqrt{2\pi(N/2 + \alpha)} \cdot \left(\frac{N/2 + \alpha}{e}\right)^{(N/2 + \alpha)} \cdot \sqrt{2\pi(N/2 - \alpha)} \cdot \left(\frac{N/2 - \alpha}{e}\right)^{(N/2 - \alpha)}}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2\pi(N/2 + \alpha)(N/2 - \alpha)}} \cdot \frac{N^N}{(N/2 + \alpha)^{(N/2 + \alpha)} \cdot (N/2 - \alpha)^{(N/2 - \alpha)}}$$

$$\omega(\alpha = 0) = \omega(k = N/2) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} 2^N$$

$$\ln\{\omega\} = \frac{1}{2} \left[\ln\left\{\frac{1}{2\pi}\right\} + \ln\{N\} - \ln\{N/2 + \alpha\} - \ln\{N/2 - \alpha\} \right]$$

$$+ N \ln\{N\} - (N/2 + \alpha) \ln\{N/2 + \alpha\} - (N/2 - \alpha) \ln\{N/2 - \alpha\}$$

$$\frac{\partial \ln\{\omega\}}{\partial \alpha} = \frac{1}{2} \left[-\frac{1}{N/2 + \alpha} + \frac{1}{N/2 - \alpha} \right] - \ln\{N/2 + \alpha\} + \ln\{N/2 - \alpha\}$$

$$\frac{\partial^2 \ln\{\omega\}}{\partial \alpha^2} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(N/2 + \alpha)^2} + \frac{1}{(N/2 - \alpha)^2} \right] - \frac{1}{N/2 + \alpha} - \frac{1}{N/2 - \alpha}$$

$$\ln\{\omega(\alpha = 0)\} = \frac{1}{2} \ln\left\{\frac{2}{\pi N}\right\} + N \ln\{2\}$$

$$\frac{\partial \ln\{\omega(\alpha = 0)\}}{\partial \alpha} = 0$$

$$\frac{\partial^2 \ln\{\omega(\alpha = 0)\}}{\partial \alpha^2} = \frac{4}{N^2} - \frac{4}{N} \approx -\frac{4}{N}$$

Taylor Reihenentwicklung um α = 0

$$\ln\omega = \ln\{\omega(\alpha = 0)\} + \underbrace{\left(\frac{\partial \ln\{\omega(\alpha = 0)\}}{\partial \alpha}\right)}_{=0} \cdot \alpha + \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 \ln\{\omega(\alpha = 0)\}}{\partial \alpha^2}\right)}_{=-4/N} \cdot \alpha^2 + \dots$$

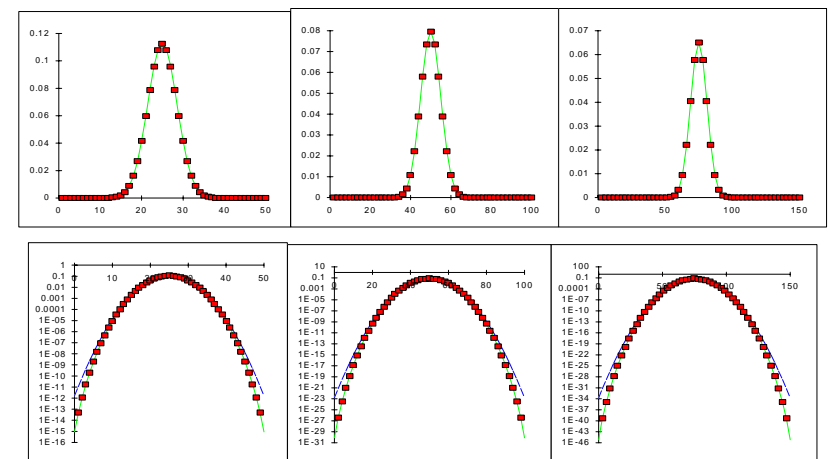
$$\ln\omega = N \ln\{2\} + \frac{1}{2} \ln\left\{\frac{2}{\pi N}\right\} - \frac{2}{N} \alpha^2$$

$$\omega = 2^N \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \cdot \exp\left\{-\frac{2}{N} \alpha^2\right\}$$

Wir erhalten eine Gaussche Glockenkurve

$$P(\alpha) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \cdot \exp\left\{-\frac{2}{N} \alpha^2\right\}$$

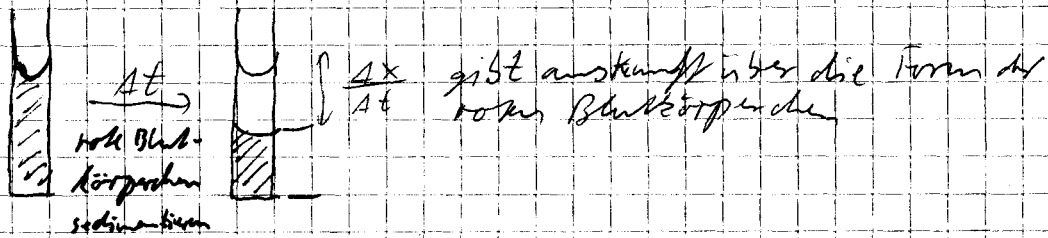
- Die Gaussche Statistik ist nur eine Näherung der Binomialverteilung und versagt bei Abweichungen von mehr als 30% vom Schwerpunkt.



- Der Fehler in den Randbereichen ist bedingt durch die Taylorreihenentwicklung

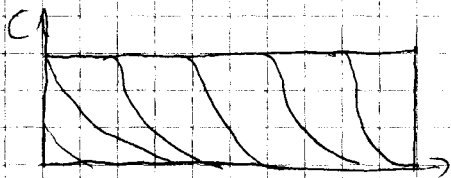
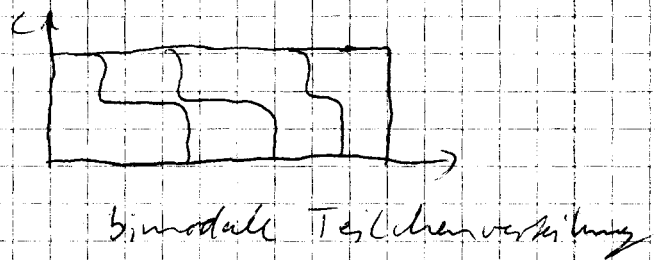
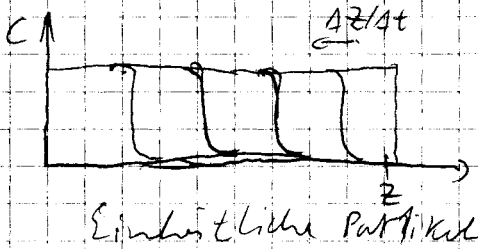
Sedimentationsanalyse

- ein einfaches Beispiel: Blutkreatinin



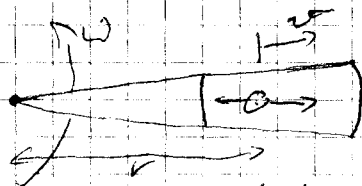
bei kleinen Teilchen → erhöhen der Schwerkraft
 → Sedimentation in einer Zentrifuge

• dynamisches Experiment Analyse



⇒ Sedimentationsanalyse erlaubt Analyse von Teilchengrößenverteilungen

breite Teilchengrößenverteilung



im Gleichgewichtszustand Reibungskraft = Zentrifugalkraft

$$\begin{aligned} \text{Zentrifugalkraft} &= M_2 \omega^2 r \\ \text{Antriebskraft} &= \frac{1}{2} \cdot \rho_1 \cdot \omega^2 r^2 = \frac{M_2}{\rho_2} \cdot \rho_1 \cdot \omega^2 r \end{aligned}$$

ω - Winkelgeschwindigkeit

$$\text{Reibungskraft} = v \cdot f$$

Sei v - Geschwindigkeit
 Sei f - Reibungskoeffizient

M_2 - Masse d. Teilchens

ρ_1 - Dichte d. Flüssigkeit

Stokesches Gesetz
 $f \sim M_2^{1/2}$
 Radius d. Teilchens

$$\text{Reibung} + \text{Antrieb} = \text{Zentrifugalkraft}$$

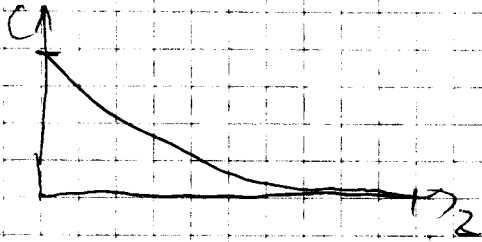
$$v \cdot f + M_2 \frac{\rho_1}{\rho_2} \omega^2 r = M_2 \omega^2 r$$

$$s = \frac{v}{\omega^2 r} = \frac{r}{\omega^2} \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right) \cdot M_2$$

bei harten Kugeln $s \sim M_2^{2/3}$
 bei flexiblen Körnern $s \sim M_2^{1/2}$

Sedimentationsgleichgewicht

Im Sedimentationsgleichgewicht kommt es zu einem stationären Zustand, in dem sich Zentrifugalkraft und Rückdiffusion die Waage halten. Aus der Form des resultierenden Konzentrationsprofils (analog barometrische Höhenformel) können wir auf die Teilchengröße schließen.



Fluß durch die Sedimentation
 $= c \cdot v = c \omega^2 r s$

Fluß durch die Diffusion $= -\frac{D}{f} \frac{dc}{dr}$

$$\Rightarrow \frac{1}{c} \cdot \frac{dc}{dr} = \frac{f \cdot s \cdot \omega^2 \cdot r}{k \cdot T}$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{f \cdot s \cdot \omega^2 (r^2 - r_0^2)}{k \cdot T}$$

$$= M \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right) \cdot \frac{\omega^2 (r^2 - r_0^2)}{k \cdot T}$$

f and s in S enthalten $\left(\frac{1}{f}\right)$
 \rightarrow Form des Teilchens unerwünscht

Dichtegradientenmethode

- Eine Lösung eines Salzes, bzw. eine Zuckerslösung, wird so lange zentrifugiert bis sich ein Dichtegradient aufgebaut hat
- In dieser Lösung suspendierte Partikel bewegen sich an die Stelle, in der sie keine Auftriebskraft / Sedimentationskraft erfahren
- an dieser Stelle ist $\rho(\text{Partikel}) = \rho(\text{Lösung})$

Teilchengröße über Viskosimetrie?

Viskosität zur Polydispersion
 Einstein Beziehung

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \phi + 4 \phi^2 + \dots)$$

Viskosität
 LSM

Volumenbrüche (erhältlich aus ρ der Kugeln)
 Größe unentscheidend

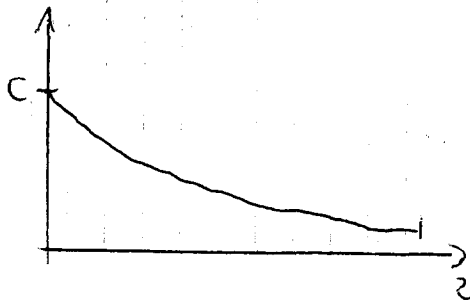
\Rightarrow bei harten Kugeln ($v \sim R^3$) ist keine Aussage über die Größe der Kugeln möglich

in der Polymerwelt $\lim_{\phi \rightarrow 0} \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) = 2,5 \cdot \phi$

\Rightarrow Dichte ist $\sim M^2$

Sedimentationsgleichgewicht

in Sedimentationsgleichgewicht kommt es zu einem stationären Zustand, in dem sich Zentrifugalkraft und Rückdiffusion die Waage halten. Aus der Form des resultierenden Konzentrationsprofils (analog der barometrischen Höhenformel) können wir auf die Teilchengröße schließen.



$$\begin{aligned}\text{Fluß durch die Sedimentation} \\ &= c \cdot v \\ &= c \cdot \omega^2 \cdot r \cdot s\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Fluß durch die Diffusion} \\ &= - \frac{kT}{f} \frac{dc}{dr}\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{c} \cdot \frac{dc}{dr} = \frac{f \cdot s}{kT} \omega^2 \cdot r$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{f \cdot s}{kT} \omega^2 (r^2 - r_0^2) = M \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \cdot \frac{\omega^2 (r^2 - r_0^2)}{kT}$$

Dichtegradientenmethode

- eine Lösung eines Salzes, bzw. eine Zuckerlösung wird solange zentrifugiert, bis sich ein Dichtegradient aufgebaut
- in der Lösung suspendierte Partikel bewegen sich an die Stelle, in der sie keine Auftriebskraft / Sedimentationskraft erfahren
- an dieser Stelle ist $\rho(\text{Partikel}) = \rho(\text{Lösung})$

Teilchengröße über Viskosimetrie?

Viskosität einer Dispersion

⇒ Einstein-Beziehung

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \phi_2 + 4 \phi_2^2 + \dots)$$

(Visk. des LM)

~ harte Kugel: über die Viskosität ist keine Aussage über die Größe möglich

ϕ_2 ... Volumenbruch

in der Polymerwelt $\lim_{\phi \rightarrow 0} \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) = 2,5 \phi$
 $\Rightarrow \text{Dichte} \sim m^{\frac{1}{3}}$

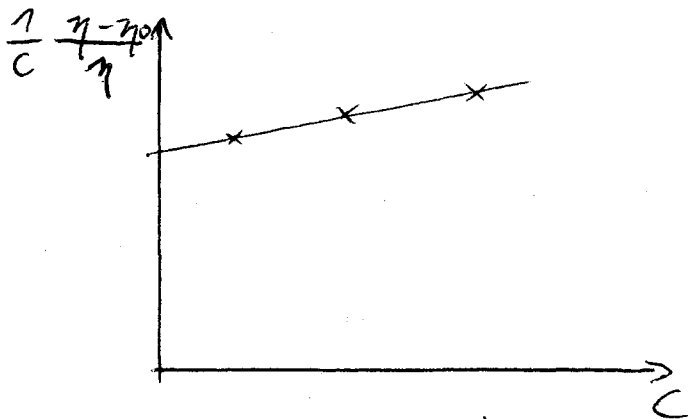
Größenbestimmung über Viskosität?

⇒ Einstein-Beziehung

spezifische Viskosität: $\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5 \phi + 4 \phi^2 + \dots$
 $= 2,5 \frac{V}{m} \cdot c + 4 \frac{V^2}{m^2} c^2 + \dots$

reduzierte spezif. Viskosität: $\frac{1}{c} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5 \frac{V}{m} + 4 \frac{V^2}{m^2} \cdot c$ c ... Massenkonz.

Staudinger-Index: $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5 \frac{V}{m}$



bei kompakten Kugeln: $\frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$

bei gequollenen Polymeren

$$\langle r_0^2 \rangle \sim m$$

$$V \sim r^3 \sim m^{3/2}$$

$$\rightarrow \frac{V}{m} \sim m^{1/2}$$

Chromatografieverfahren

Adsorptionschromatografie:

negative energetische WW: Permeation
wird verzögert

Ausschlusschromatografie:

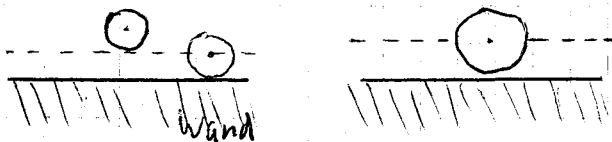
negative entropische WW: Permeation
wird beschleunigt

bei Partikeln:

Wenn es negative Adsorptionsenergie gibt, ist diese
schnell ($\gg k_B T$)

\rightarrow entweder adsorbieren die Partikel, aber desor-
bieren zu langsam oder sie zeigen keine WW

Größenausschlusschromatografie



größere Partikel haben an einer Wand
weniger Bewegungsfreiheit
 \rightarrow wandern schneller durch im Rohr

Entropieverlust durch ausgeschlossenes Volumen

\rightarrow große Teilchen wandern schneller
durch die stationäre Phase

\rightarrow höheres ausgeschlossenes Volumen durch
Füllstoff (poröser Kugeln \rightarrow hohe OF)

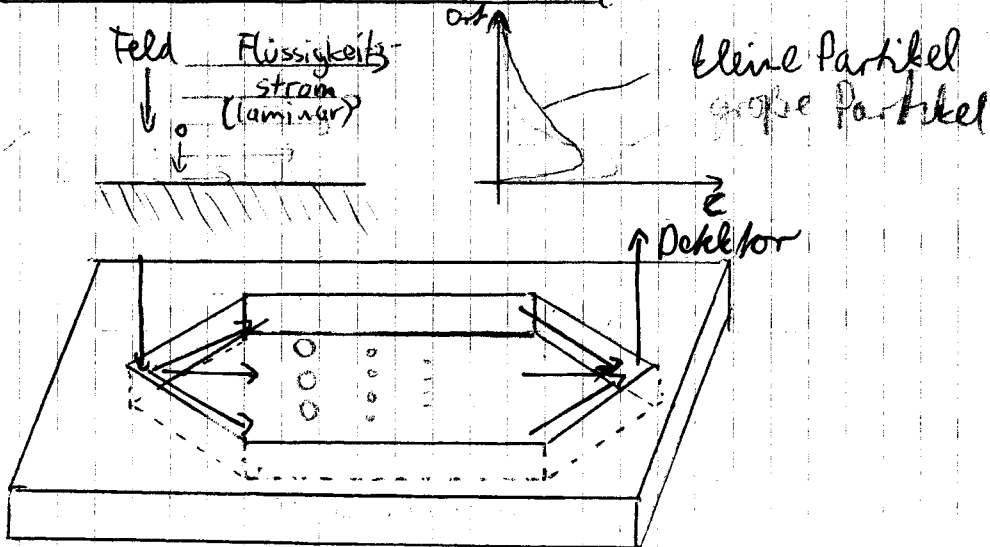
\swarrow
Um die Unterschiede im ausgeschlossenen Volumen
zwischen kleinen und großen Partikeln zu
erfassen

Nachteil:

Bei starren Partikeln können sich diese in komplizierten Porenstrukturen „verfangen“

→ über 20 nm nicht mehr praktikabel
Partikeldurchmesser

Field Flow Fractionation (F³)



→ Triebkräfte:

- Zentrifugung
- Strömung (drückt Partikel gegen den Boden)
"quer" durchströmt
- Temperaturgradient (Brownische Bewegung im kälteren Bereich geringer)

Partikelanalyse:

- Form
- Ladung
- WW-Kräfte
- Aggregatzustand, Dichte, Leitfähigkeit, Viskosität

⇒ alle Größen, die normalerweise durch mechan. Verfahren und Transportmessungen erhalten

Form

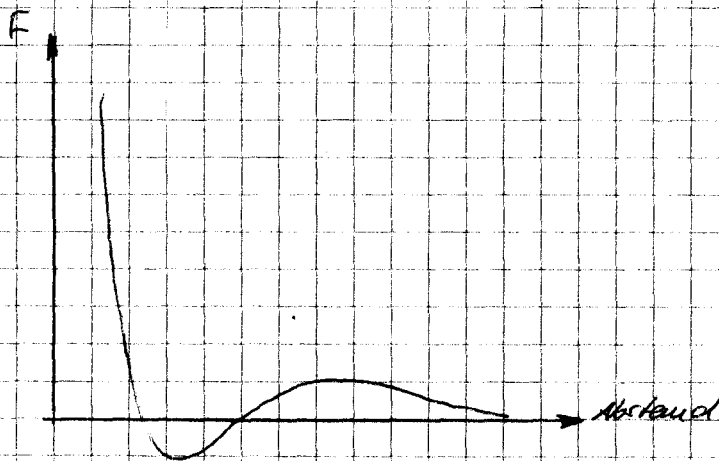
- direkt abbildende Methoden
- Streumethoden (→ Streuintensität als Funktion des Winkels hängt von der Form ab)
 - Lichtstreuung, Röntgenkleinwinkelstreuung, Elektronenstreuung
- Diffusionskoeffizient

- direkt abbildende Methoden z.B. Spektroskopietechniken
- Strahlmethoden (Lichtstreuung, Röntgenkleinwinkelstr., Neutronenstr.)
 Schwerkraft als Funktion des Winkels hängt von der Form ab
- Diffusionskoeffizient

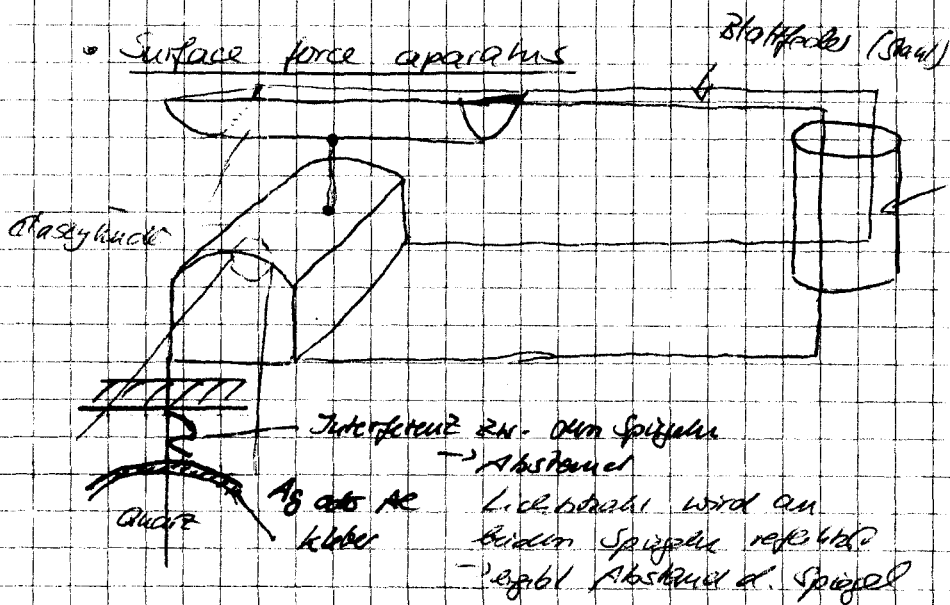
Wechselwirkungskräfte zwischen Partikeln

- problematisch: sehr kleine Abstände
 sehr kleine Kräfte
 therm. Rauschen / Drift

Kraftmessung



• Surface force apparatus



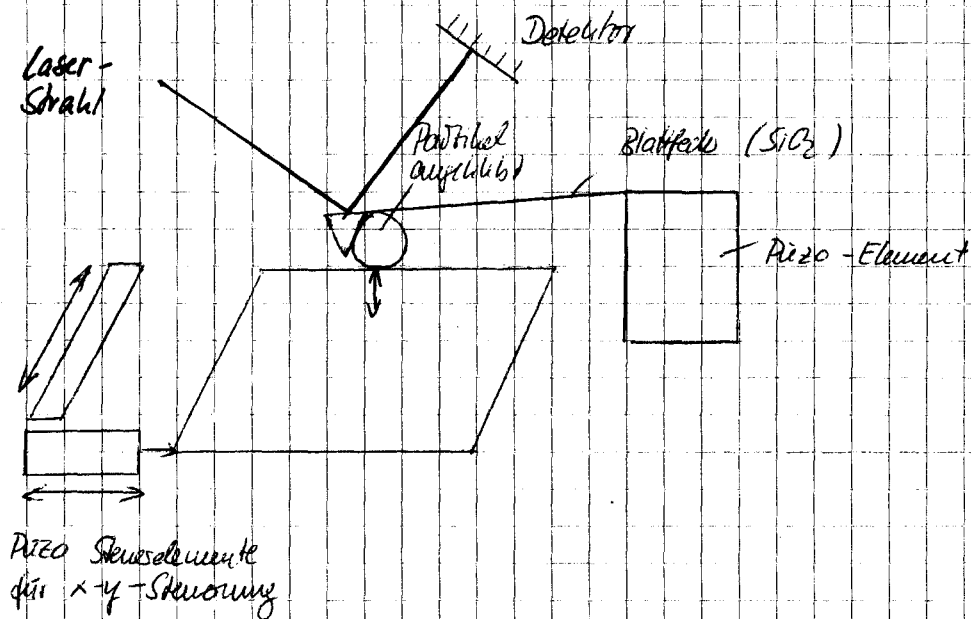
Piezo-Steuerung
 (Piezo umstellt Bestät
 Dipol + Anlegen
 einer Spannung bewirkt
 Ablenkung und Aus-
 dehnung / Zusammenziehen
 des Kristalls)

↳ wird Druck erzeugt,
 wenn es Feld angelegt
 wird

→ sehr kleinen Längen-
 änderungen

- zwei an der Rückseite verspiegelte Glasplatten werden aneinander angelehnt
- bei großen Abständen erfolgt Kalibrierung des Piezos (Spannung \leftrightarrow Abstand)
- bei kleineren Abständen erfolgt Kraftmessung (tatsächlicher Abstand - Abstand aus Piezospannung \rightarrow Verbiegung der Stahlfedern \rightarrow Kraft)
- die Oberflächen werden zu Kontakt geformt (Abstand wird unabhängig vom Piezoelement) \rightarrow Dicke der Glas-Platten

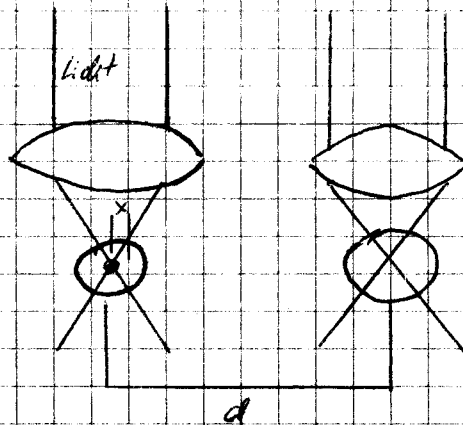
2. Kraftmikroskopie



- gleiches Prinzip wie surface force apparatus
- Parallel sind kleine, Messung feiner \rightarrow sind austretend 2 gekrümmte Zylinder eine glatte und eine feinkörnige Fläche \rightarrow Kräfte
- kommerzielle Methode
- Kalibrierung mittels therm. Bewegung / Brownsche Bewegung (Feder im die Luft halten \rightarrow schwierig therm. ausgelegt) \Rightarrow Federkonstante ermittelbar

Optical process

Partikel wird aufgenommen und bewegt \rightarrow mittels Lichtkegel



Brechungsphänomen: Objekt mit höherem Brechungsindex wandert in Richtung eines Gradienten zu höherer Intensität

λ arbeitet hierin als Wellenlänge des Lichtes

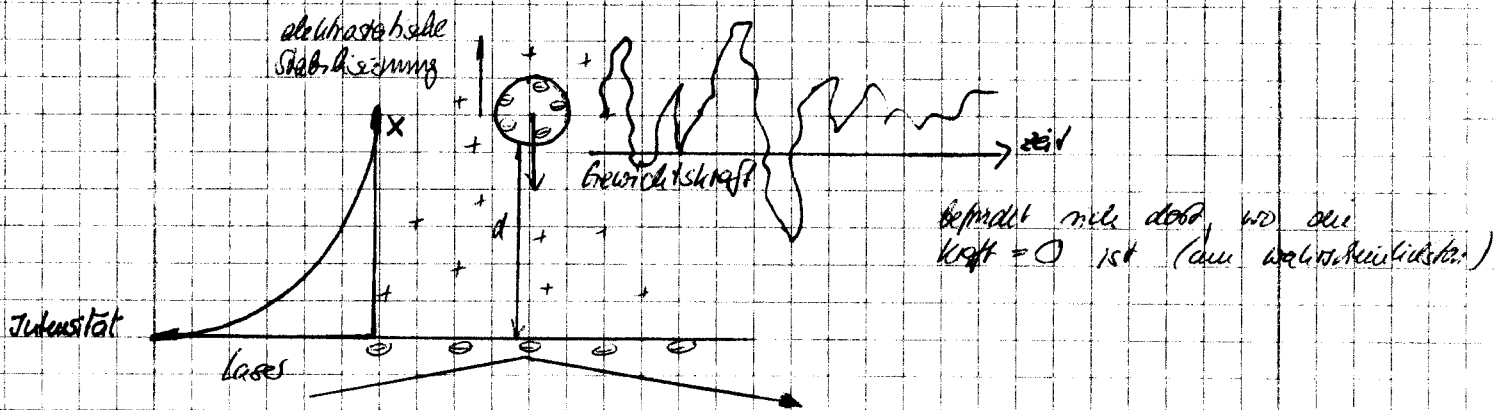
Distenzen bestimmen \rightarrow Verschiebungen, seitlich und Abstand des Lichtkegels

- Partikel zu dicht \rightarrow Interferenzmuster verschmieren
 \rightarrow nicht mehr unterscheidbar

• Ein Objekt mit höherem Brechungsindex als das umgebende Medium wird in den Bereich höchster Lichtintensität hineingezogen

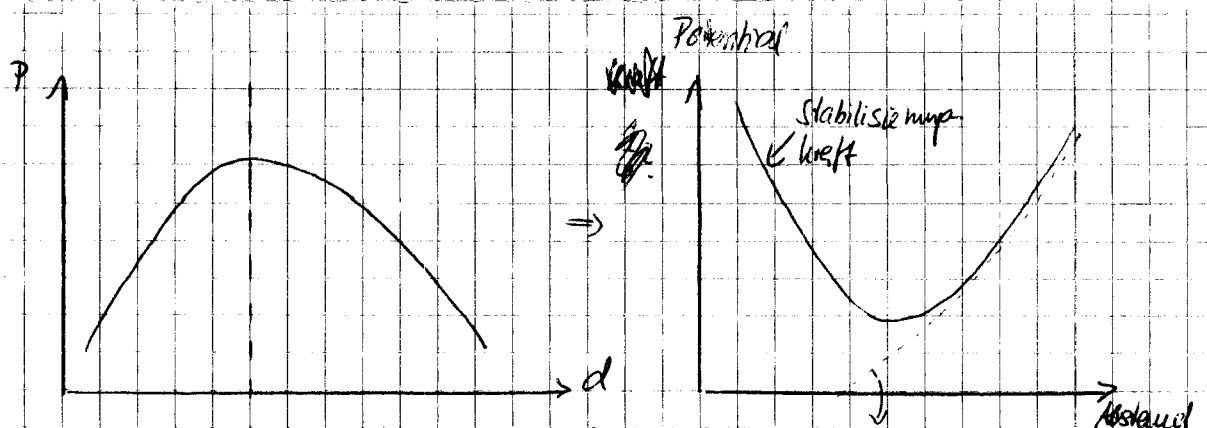
• Das Objekt wird mit Lichtmikroskopie beobachtet und aus der Verschiebung relativ zum Fokus des Lichtkegels die wirkende Kraft berechnet.

Total internal reflectance microscopy

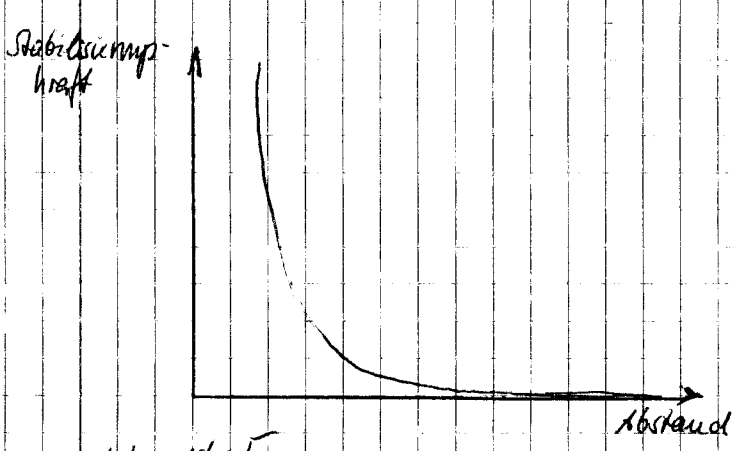


- nur für die Bestimmung repulsiver Kräfte

- dr. Bräunliche Bewegung lässt sich Partikel entlang der z-Achse
 \rightarrow "zittert" um Gleichgewichtslage herum



allgemeinste Kraft wirkt Kraftbalance Gewichtskraft wirkt

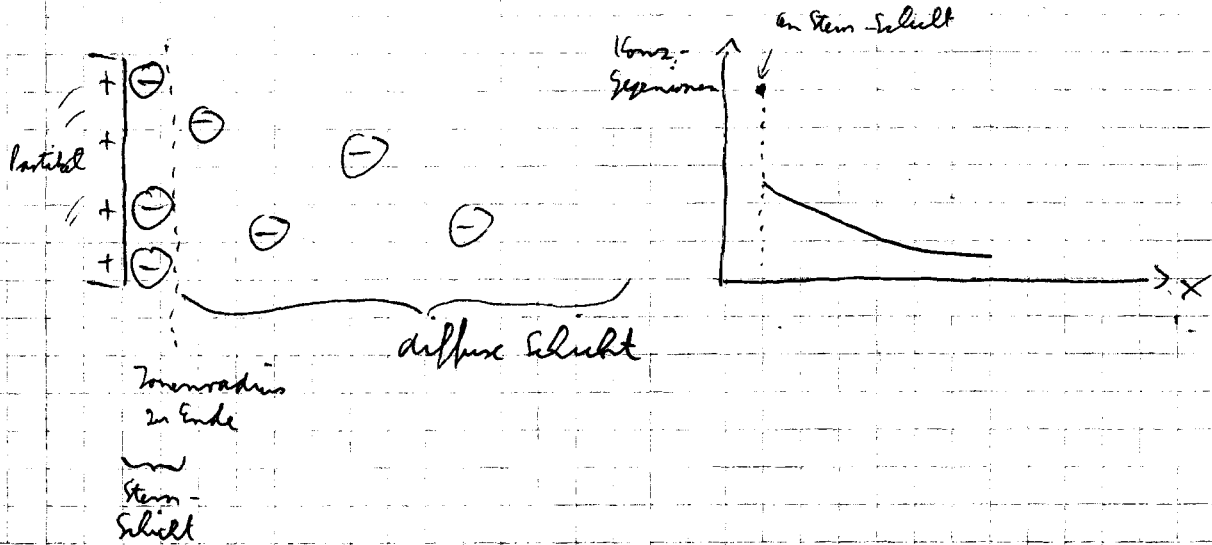


Abstandsbestimmung:

- von unten bestrahlt Laser A_0 und wird reflektiert
- Partikel erscheint als fluoreszierender Punkt
- Partikel schwimmt im Schwerfeld auf eine A_0
- A_0 wird von unten mit Licht unter dem Winkel der Totalreflexion beleuchtet.
- Partikel fluoresziert oder streut das Licht, Intensität → Abstand
- Häufigkeit eines bestimmten Abstandes → Potential → Kraft, die der Partikel erfährt
- ⇒ Kopulation wird wichtigste ungeladene Kräfte (jedoch nicht Kräfte zw. zwei Partikeln)

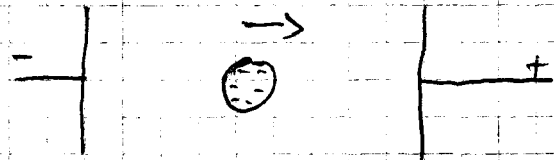
Bestimmung der Ladung eines Partikels

Um ein Partikel bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus.



Partikel in Lsg verhält sich nicht als ob Partikel = Partikel + Stern-Schicht groß wäre

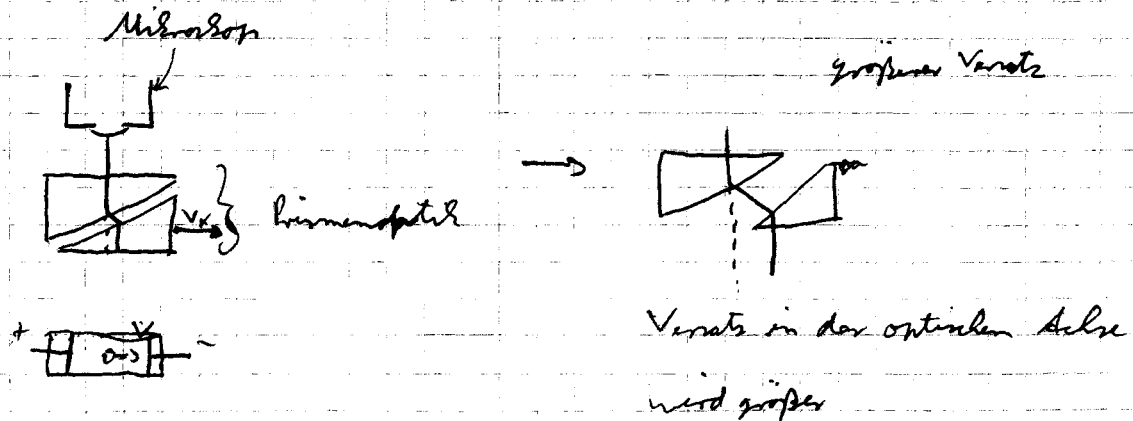
Messprinzip:



Bewegung des geladenen Partikels im el. Feld

Direkte Beobachtung der Bewegung

- 1.) Auge + Skizzenblock + Lineal + Mikroskop
- 2.) Prismenoptik



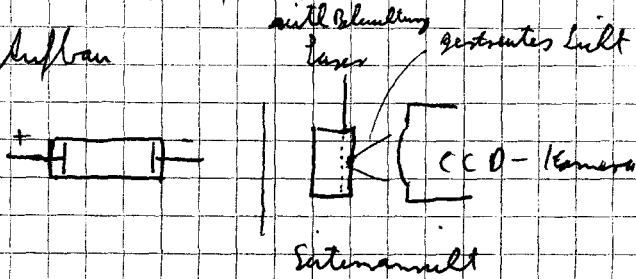
wird Versatz d. Teilchenbewegung angepasst:

-> ruhendes Bild

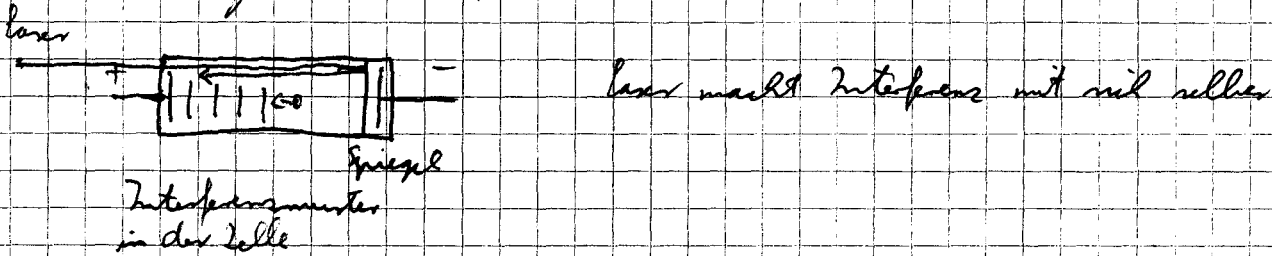
-> Geschwindigkeit des Teilchen

3.) Bildanalysesoftware zur Auswertung der Bewegung

Aufbau



4.) Nutzung eines Interferenzmusters



- bewegendes Teilchen blüht regelmäßig auf
- > Blitze detektiert

Interferenzmuster erhalten -> gegen Bewegungsrichtung d. Teilchen

-> Blinkfrequenz wird größer -> Richtungsbestimmung

Richtungsbestimmung

Bewegung des Interferenzmusters in der Zelle

- blinken schneller entgegen gesetzte Richtung
- " langsamer: gleiche "

$$\phi(r) = \frac{3 \eta \omega}{2 \epsilon \epsilon_0} \equiv \zeta \quad \text{Zetapotential}$$

wahre Ladung ω Radius unendlich

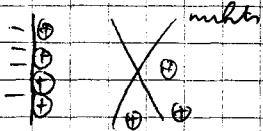
wichtig: wie liest man \log vor ∞

Zetapotential: elektr. Potential an der Oberfläche eines bewegten Partikels in einer Suspension

- nicht das Potential des Teilchens, sondern das Potential des Partikels mit Gegenionen

Was wurde vernachlässigt?

- Existenz der Gegenionen in der umgebenden Lösung



Coulomb-Gesetz in anderer Form

- Gültigkeit der Debye-Hückel-Onsager-Theorie

ideal verdünnte Lsg: Gegenionen spielen keine Rolle

- keine Abklemmung durch LM / Elektrolyt

• Gilt hervorragend für stark verdünnte Lösungen

Die Debye-Länge

Abkürzung elektr. Felder durch Ladungsträgergemische

Bsp.:

a) 0,1 M NaCl-Lsg: 0,96 nm

b) 0,001 M NaCl-Lsg: 9,6 nm

abhängig von
Partikelgröße

$$\frac{r}{\lambda} = \frac{r}{\lambda} = K \cdot r$$

→
Partikelgröße

→
Länge

je konzentrierter, desto stärker werden elektr. Felder

$K \cdot r \ll 1$ weite Wiskung, verdünnte Elektrolyte

$K \cdot r \gg 1$ kurze Wiskung, konz. Elektrolyte

1. Grenzfall:

$K \cdot r \ll 1$ (Dünnfall)

$$S = \frac{3}{2} \frac{n \cdot v}{\epsilon \epsilon_0}$$

$$\lambda = \frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{\sum_i (z_i e)^2 \cdot C_{i0}^*} \right)^{1/2}$$

C_{i0}^* Ionenkonzentration
i.d. freien Lsg.

* Moleküle (Ionen) pro m^3

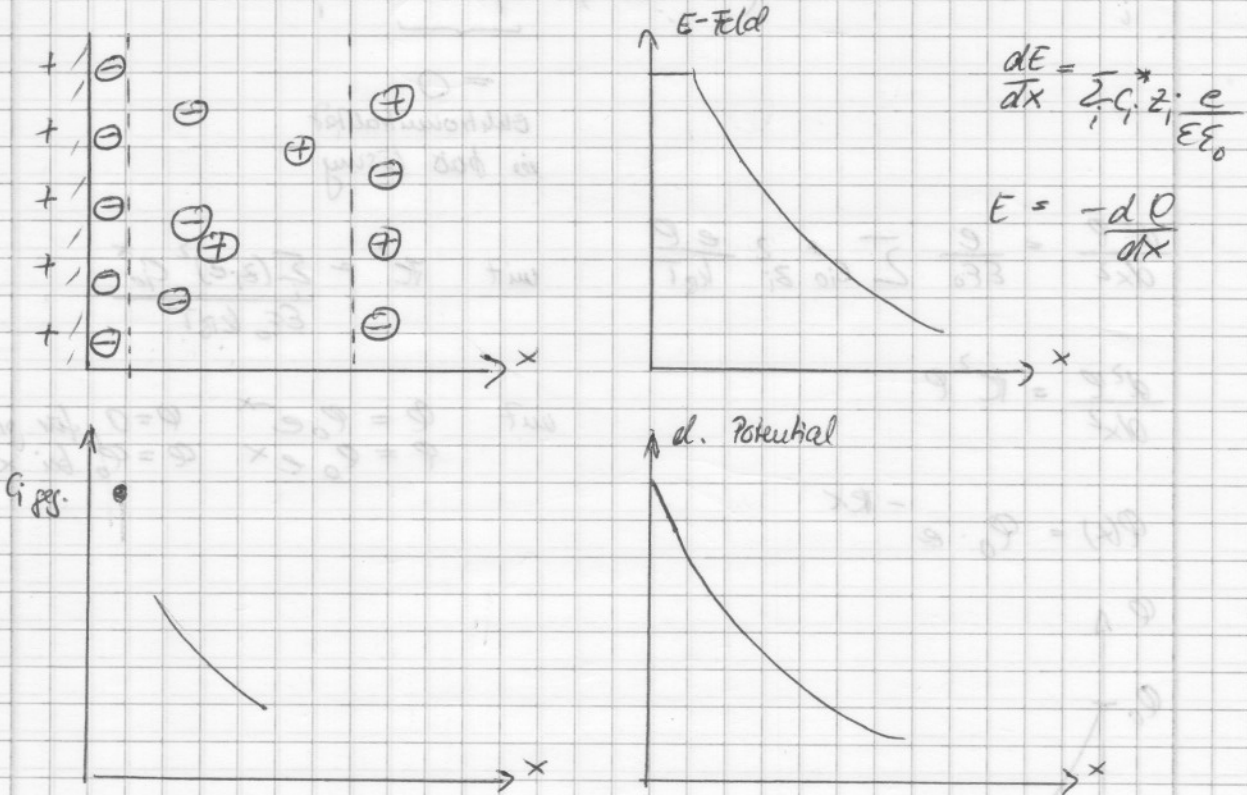
2. Fall

$$\kappa \cdot R \gg 1$$

große Teilchen, konzentrierter Elektrolyt

Ladungsträgerverteilung um ein Partikel

Poisson - Boltzmann - Verteilung



$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = - \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i C_i^* z_i \rightarrow \text{Poisson - Gleichung}$$

Boltzmannverteilung für Ladungsträger im E-Feld

$$C_i^* = C_{i0}^* \cdot e^{-\frac{z_i e \phi}{k_B T}}$$

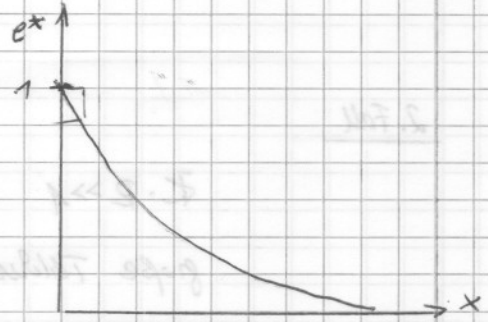
$$\sum_i C_i^* z_i = \sum_i C_{i0}^* \cdot e^{-\frac{z_i e \phi}{k_B T}} \cdot z_i$$

Poisson - Boltzmann - Verteilung:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = - \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i c_{i0}^* z_i \cdot e^{-\frac{z_i e \varphi}{k_B T}}$$

Vereinfachungen:

$$e^{-x} \approx 1 - x \text{ für kleine } x$$



$$e^{-0} = 1 \quad f'(e^{-x})|_0 = -1$$

$$\sum_i c_i^* z_i = \sum_i c_{i0}^* z_i \cdot \left(1 - \frac{z_i e \varphi}{k_B T} \right) = \underbrace{\sum_i c_{i0}^* z_i} - \sum_i c_{i0}^* z_i \frac{z_i e \varphi}{k_B T}$$

$$= 0$$

Elektronneutralität
in der Lösung

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i c_{i0}^* z_i^2 \frac{e \varphi}{k_B T}$$

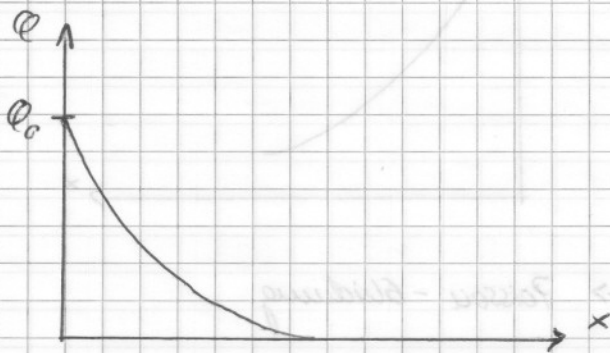
$$\text{mit } \kappa^2 = \frac{\sum_i (z_i e)^2 c_{i0}^*}{\epsilon \epsilon_0 k_B T}$$

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \kappa^2 \varphi$$

$$\text{mit } \varphi = \varphi_0 e^{-\kappa x} \quad \varphi = 0 \text{ für große } x$$

$$\varphi = \varphi_0 e^{\kappa x} \quad \varphi = \varphi_0 \text{ bei } x = 0$$

$$\varphi(x) = \varphi_0 \cdot e^{-\kappa x}$$



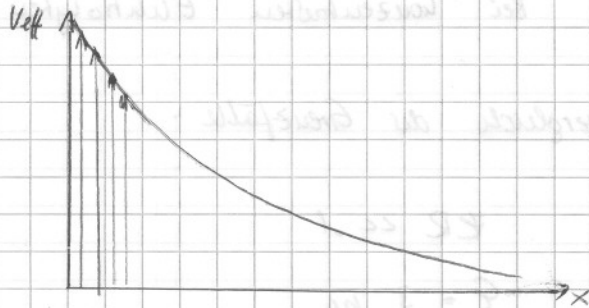
exakte Lösung:
$$\varphi(x) = \frac{2k_B T}{ze} \ln \left\{ \frac{1 + \Gamma_0 \exp(-\kappa x)}{1 - \Gamma_0 \exp(-\kappa x)} \right\}$$

$$\Gamma_0 = \frac{\exp\left(\frac{ze\varphi_0}{2k_B T} - 1\right)}{\exp\left(\frac{ze\varphi_0}{2k_B T} + 1\right)} = \tanh\left(\frac{ze\varphi_0}{4k_B T}\right)$$

Bewegung eines Partikels im E-Feld wenn $R \cdot R \gg 1$



Feldlinien liegen alle parallel zur $x_0 \rightarrow$ flache Geometrie anwendbar
des Partikels



Viskosität

\rightarrow Kraft zwischen den Schichten

$$\eta \left\{ \frac{dv}{dx} \Big|_{x+dx} - \frac{dv}{dx} \Big|_x \right\}$$

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{d^2v}{dx^2} \quad \text{ähnlich 2. Fick'sches DG}$$

d. Kraft auf Schicht $\frac{F}{A} = E \cdot \rho \cdot dx$ ρ Ladungsdichte
 lsg. $F = qE$ dx Schichtdicke
 E E-Feld

$$\rho = e \sum_i c_i z_i = - \epsilon \epsilon_0 \frac{d^2 \varphi}{dx^2} \quad \text{aus Poisson-Gleichung}$$

Kräftegleichgewicht $F_E = -F_v$

$$\eta \frac{d^2v}{dx^2} = \epsilon \epsilon_0 E \frac{d^2 \varphi}{dx^2}$$

Lösungsansatz

2. Ableitungen einander proportional:

$$\eta v(x) = \epsilon \epsilon_0 E \varphi(x) + C_1 x + C_2$$

$$C_1 = 0 \quad \text{da } v \text{ oder } \varphi \text{ nicht unendlich steigen können}$$

$$C_2 = 0 \quad \text{da } v \text{ und } \varphi \text{ i. d. freien Lsg. 0 sind}$$

$$\rightarrow \eta v(x) = \epsilon \epsilon_0 E \varphi(x) ; x \rightarrow \sigma = \text{stationäre Schicht}$$

$V(\sigma) = uE$ an der stationären Schicht
(vgl. letzte Stunde)

$\varphi(\beta) = \zeta$ Zetapotential

$$\eta u E = \epsilon \epsilon_0 E \zeta$$

$$\zeta = \frac{\eta u}{\epsilon \epsilon_0}$$

Bei konzentrierten Elektrolyten fehlt Vorfaktor $\frac{3}{2}$.

Vergleich der Grenzfälle:

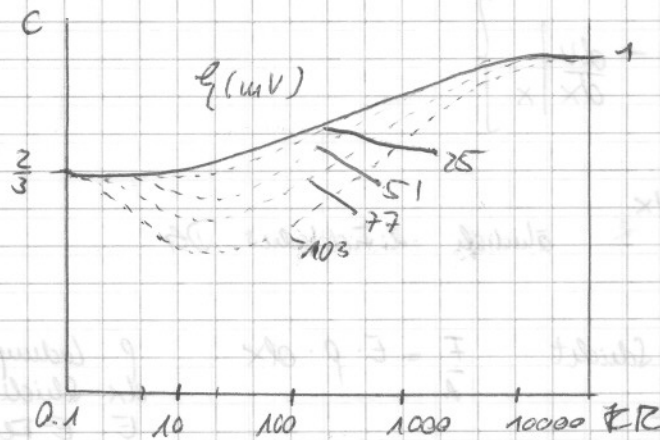
$$\kappa R \ll 1$$

$$\zeta = \frac{3}{2} \frac{\eta u}{\epsilon \epsilon_0}$$

$$\kappa R \gg 1$$

$$\zeta = \frac{\eta u}{\epsilon \epsilon_0}$$

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta}{\eta u}$$



Im mittleren Bereich von κR ist der Faktor C vom Zetapotential abhängig.

Nussungen sind nur dann sinnvoll, wenn man einer der beiden Extremfälle einstellt.