

Inhalte der PC2-Vorlesung –

Block Physikalische Chemie der Kolloidalen Nanopartikel

(ca. 2-3 Doppelstunden)

s.a. Skript der TU Chemnitz

- (i) Kolloidale Systeme – Definition und Beispiele**

- (ii) Brownsche Bewegung/Stabilität von Kolloiddispersionen**
 - Brownsche Molekularbewegung einzelner Partikel in Dispersion
 - Interpartikel-WW: a) van-der-Waals-Kräfte
 - Interpartikel-WW: b) Coulomb-Kräfte, DLVO-Potential

- (iii) Dynamische Lichtstreuung an Kolloiddispersionen**

- (iv) Rheologie von Kolloiddispersionen**

(i) Kolloidale Nanopartikel – Einführung und Definition

Kolloide = Nanopartikel in disperser Phase, z.B.

- Emulsion (flüssig/flüssig)
- Schaum (gas/flüssig)
- Festaerosol (fest/gas)
- Flüssigaerosol (flüssig/gas)
- Dispersion (fest/flüssig)

z.B. Milch, Nebel, Rauch, Blut, Latexfarbe, Styropor, Eiscreme,

(ii) Brownsche Molekularbewegung und Interpartikel-WW

Brownsche Bewegung = Random Walk (zufällige Stöße mit den Lösemittelmolekülen)

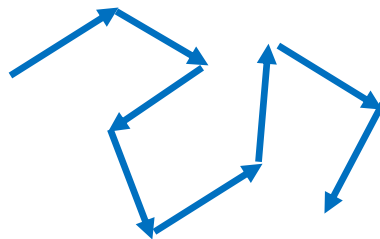


Abb.1: Random Walk

Mittleres Verschiebungsquadrat:

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 6D_s t$$

Selbstdiffusionskoeffizient, Stokes-Einstein-Gleichung:

$$D_s = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H}$$

Antreibende fluktuierende Kraft:

$$k_B T$$

Reibungsterm (Dissipation von Energie):

$$6\pi\eta R_H$$

Hydrodynamischer Radius (Nanopartikel-Analytik):

$$R_H$$

Wechselwirkung von kolloidalen Partikeln in Dispersionen:

(i) Attraktiv: van-der-Waals-WW

Für 2 gleich große Nanokugeln im Abstand D (vom Kugelzentrum gemessen) gilt:

$$E = -\frac{A}{12} \cdot \frac{R_H}{(D-2R_H)} \quad (A = \text{Hamakerkonstante})$$

⇒ Koagulation !!

(ii) Repulsiv: Coulomb-WW durch Oberflächenladung

$$E = -B \cdot \frac{1}{D} \cdot \exp(-\kappa \cdot D) \quad (\kappa = \text{Debye-Radius})$$

⇒ Stabilisierung falls repulsives Maximum $> kT$

Bilanz der Wechselwirkungsenergien: DLVO-Potential

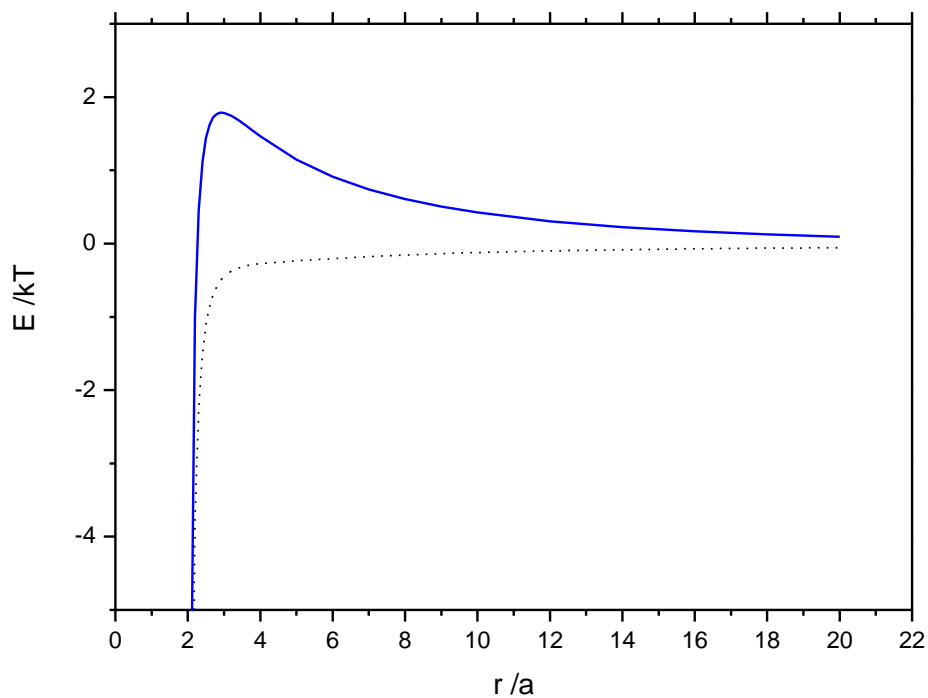


Abb.2: DLVO-Potential für Dispersionen geladener Kolloidpartikel (blau: wenig Salz, schwarz gepunktet: viel Salz, Abschirmung der Stabilisierung), $a = 2R_H$ (Kugeldurchmesser)

(iii) Dynamische Lichtstreuung (s.a. PCF-Praktikum, Univ.Mainz)

Streuung von Gasmolekülen

Elektromagnetische Wellen wie das Licht induzieren in den Gasmolekülen einen oszillierenden Herzschen Dipol, der seinerseits als Quelle für die gestreute Sekundärwelle dient. Die Amplitude dieses Dipols $m(t)$, und damit die Intensität des gestreuten Lichtes, hängt hierbei von der Polarisierbarkeit α des Moleküls ab. Für die Amplitude des einfallenden Lichts gilt.

$$E(x, t) = E_0 \cdot \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda} - \frac{2\pi t}{\lambda/c}\right) \quad (1)$$

Hierbei ist $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda$ die Frequenz des mit der Wellenlänge λ einfallenden Lichtes, und $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ der Wellenvektor.

Für die Amplitude des gestreuten Lichtes erhält man entsprechend:

$$E_s = \left(\frac{\partial^2 m}{\partial t^2}\right) \frac{1}{r_D c^2} = \frac{-4\pi^2 \nu^2 \alpha E_0}{r_D c^2} \exp\left(i(2\pi\nu t - \vec{k}\vec{r}_D)\right) \quad (2)$$

Beachten Sie hierbei, dass entsprechend der komplexen e-Funktion in Gl. (2) die Amplitude sowohl mit der Zeit als auch mit dem Ort oszilliert.

Bei einem statischen Lichtstreuexperiment wird nicht die Amplitude, sondern deren Betragsquadrat, d.h. die Streuintensität, detektiert: $I_s = \vec{E}_s \vec{E}_s^* = |\vec{E}_s|^2$. Die von Gasmolekülen emittierte Rayleighstreuung ist wie folgt gegeben:

$$I = \frac{I_s}{I_0} = \frac{1}{r^2} \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \alpha^2 N \quad (3)$$

mit I_0 der Intensität des einfallenden Lichtstrahles, und r der Entfernung zwischen Streueignis und Detektor.

Streuung von kleinen Teilchen in hochverdünnten Lösungen:

Reine Flüssigkeiten streuen Licht in geringem Maße aufgrund von zufälligen Dichtefluktuationen, die durch die thermische Bewegung der Moleküle verursacht werden. Für Lösungen sind hingegen im Wesentlichen die Konzentrationsfluktuationen der gelösten Partikel für die Streuung verantwortlich. Somit ist die Streuintensität näherungsweise nur vom Streukontrast der gelösten Partikel b , sowie den erwähnten Konzentrationsfluktuationen, die über die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Drucks gegeben sind, abhängig:

$$I_s \sim b^2 kT \frac{c}{\left(\frac{dn}{dc}\right)_T} \quad (4)$$

Nach van't Hoff gilt für thermodynamisch ideale, d.h. hochverdünnte, Lösungen:

$$\frac{\partial \pi}{\partial c} = \frac{kT}{M} \quad (5)$$

(M = Molmasse der gelösten Partikel, $A_2 = 2$ ter Virialkoeffizient des osmot. Drucks)

Man erhält somit für ideale, d.h. hochverdünnte Lösungen sehr kleiner streuender Partikel folgende einfache Gleichung für die Intensität des gestreuten Lichtes:

$$I_s \sim b^2 c M \quad (6)$$

Hierbei hängt der Streukontrast b^2 nun nicht mehr, wie bei Gasmolekülen, von der absoluten Polarisierbarkeit, sondern von der Differenz der Polarisierbarkeiten gelöstes Molekül und Lösemittel, $\Delta\alpha$, ab, mit:

$$\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0 = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{4\pi N/V} = \frac{n_D^2 - n_{D,0}^2}{4\pi N/V} \quad (7)$$

(n_D = Brechungsindex des gelösten Substrates, $n_{D,0}$ der des Lösemittels, N/V = Anzahl an gelösten Teilchen pro Detektions-Volumen (= Steuvolumen))

Um eine absolute Streuintensität zu erhalten, die nicht von den experimentellen Bedingungen wie Größe des Streuvolumens = Querschnitt von beleuchteter und beobachteter Probenregion, Empfindlichkeit des Detektors oder Distanz Probe-Detektor abhängt, definiert man die absolute Streuintensität (= Rayleigh-Verhältnis) wie folgt:

$$R = (I_s - I_{LM}) \frac{r^2}{V} = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4} n_{D,0}^2 \left(\frac{\partial n_D}{\partial c} \right)^2 \frac{cM}{N_L} \quad [\text{m}^{-1}] \quad (8)$$

mit dem sogenannten Brechungsindexinkrement

$$\left(\frac{dn_D}{dc} \right) \sim \frac{n_D - n_{D,0}}{c} \quad (9)$$

Experimentell bestimmt man das Rayleigh-Verhältnis, indem man den Streubeitrag des Lösemittels als Untergrund von der gemessenen Intensität abzieht, und anschließend über die für einen absoluten Streustandard, typischerweise reines Toluol, gemessene Intensität normiert:

$$R = (I_{\text{solution}} - I_{\text{solvent}}) \cdot \frac{I_{\text{std,abs}}}{I_{\text{std}}} \quad (10)$$

Durch Vergleich von Gl. (6) und (8) ergibt sich somit für den Streukontrast:

$$b^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_L} n_{D,0}^2 \left(\frac{\partial n_D}{\partial c} \right)^2 = K \quad [\text{cm}^2 \text{g}^{-2} \text{Mol}] \quad \text{und} \quad R = KcM \quad (11)$$

Ist die Lösung nicht ideal verdünnt, so müssen zusätzlich noch interpartikuläre WW zwischen gelöstem Substrat und Lösemittel in Form des 2ten Virialkoeffizienten berücksichtigt werden.

Streuung von verdünnten Lösungen von Nanopartikeln:

Für sehr kleine Teilchen < 10 nm überlagern sich die von verschiedenen Herzchen Dipolen = Streuzentren innerhalb eines Teilchens emittierten Streuwellen perfekt konstruktiv, die gemessene absolute Streuintensität R ist somit isotrop, d.h. unabhängig vom Beobachtungswinkel, und zudem abhängig von der Anzahl der streuenden Partikel pro Volumen N , sowie der Anzahl der Streuzentren pro Partikel zum Quadrat. Letztere ist ihrerseits proportional zur Molmasse M , somit ist R proportional NM^2 .

Für größere gelöste Partikel kommt es hingegen aufgrund des größeren Gangunterschiedes auch zu teilweiser Auslöschung der gestreuten Wellen (= Interferenzen), und die gemessene Intensität wird dadurch abhängig vom Beobachtungswinkel. Dieser wichtige Unterschied zwischen der Streuung an sogenannten Punktstreuern (< 10 nm) sowie an größeren Partikeln ist nochmals in Abb.3 skizziert:

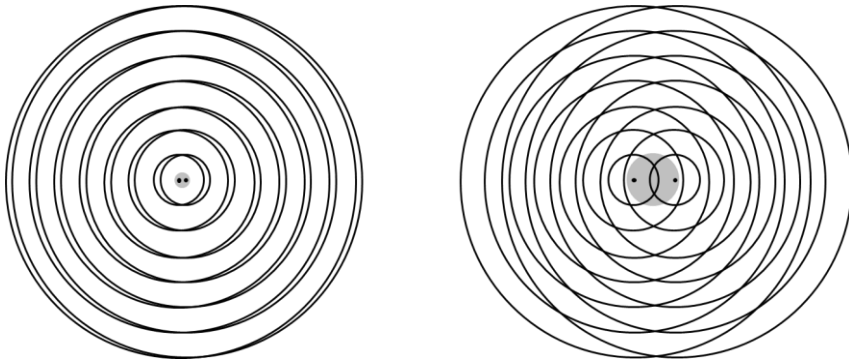


Abb.3: Intrapartikuläre Interferenzen von Sekundärwellen bei Punktstreuern (links) sowie Partikeln > 10 nm (rechts)

Die von Partikeln > 10 nm herrührende Streuintensität wird somit abhängig vom Beobachtungswinkel, und man führt entsprechend den Streuvektor $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ als wichtige inverse Längenskala des Lichtstreuexperimentes ein:

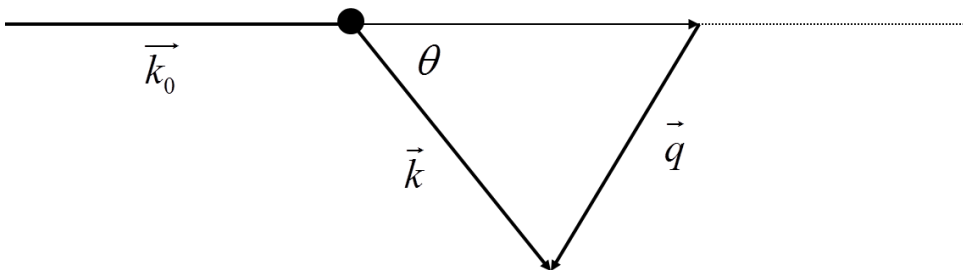


Abb.4: Streuvektor

Der Betrag von q ergibt sich für die Streuung in Lösung (Brechungsindex des Lösemittels: n_D) somit als:

$$q = \frac{4\pi n_D \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (12)$$

Anschaulich nimmt man umso mehr Details von den streuenden Partikeln wahr, je größer q , d.h. je kleiner die beobachteten intrapartikulären Distanzen.

Durch paarweises Aufsummieren über sämtliche Interferenzen erhält man für die q -abhängige Streuintensität von N Teilchen mit jeweils Z Streuzentren:

$$I(q) = Nb^2 \left| \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \exp \left[-i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right] \right| = Nb^2 \left| \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \exp \left[-i\vec{q}\vec{r}_{ij} \right] \right| \quad (13)$$

Mittelung über alle Raumrichtungen führt dazu, dass die Vektoren durch die Beträge r_{ij} ersetzt werden können, und man erhält für die normierte Streuintensität pro streuendem Partikel (= Partikel-Formfaktor $P(q)$):

$$P(q) = \frac{1}{NZ^2b^2} I(q) = \frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \left(\frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right) = \frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \left(1 - \frac{1}{6} q^2 r_{ij}^2 + \dots \right) \quad (14)$$

Ersetzt man die kartesischen Koordinaten durch Schwerpunktkoordinaten s_i , so entfallen die Summenzeichen, und man erhält, als erste Glieder einer Taylorentwicklung:

$$P(q) = 1 - \frac{1}{3} s^2 q^2 + \dots \quad (15)$$

,mit dem Trägheitsradius s : $\sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z r_{ij}^2 = 2Z^2 s^2$ (16)

Für streuende Teilchen $> 50 - 100$ nm darf die Reihenentwicklung des Partikelformfaktors nicht einfach abgebrochen werden!

So gilt z.B. für homogene Kugeln mit Radius R :

$$P(q) = \frac{9}{(qR)^6} (\sin(qR) - qR \cos(qR))^2 \quad (17)$$

Abb.5 zeigt als Beispiel die im Messfenster der PCF-Praktikums-Lichtstreuung detektierbaren Partikelformfaktoren für 2 Proben kolloidaler Nanopartikel mit Radius = 130 nm und 260 nm im Vergleich.

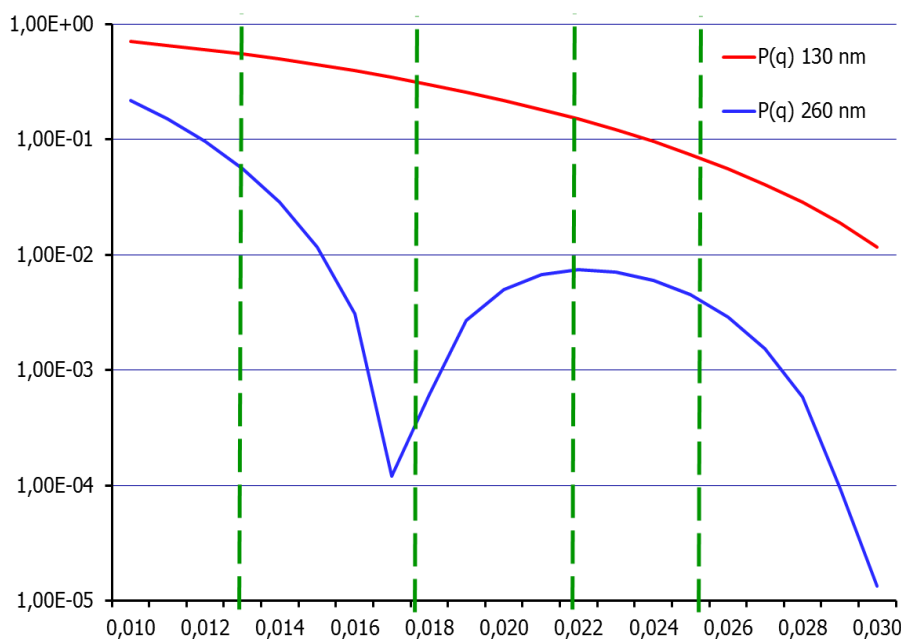


Abb.5: Partikelformfaktor $P(q)$ für 2 verschieden große Kugeln ($R = 130$ nm bzw. 260 nm) versus q (in nm^{-1}) in logarithmischer Auftragung. Grüne Linien = 4 Winkel der im Praktikum verwendeten Apparatur.

Berücksichtigung der Brownschen Bewegung – Dynamische Lichtstreuung

In einer Lösung streuender Partikel führt deren Brownsche Bewegung zu zeitlichen Fluktuationen der inter(!)-partikulären Interferenzen und somit zu zeitlichen Fluktuationen der Streuintensität ($I(q,t)$).

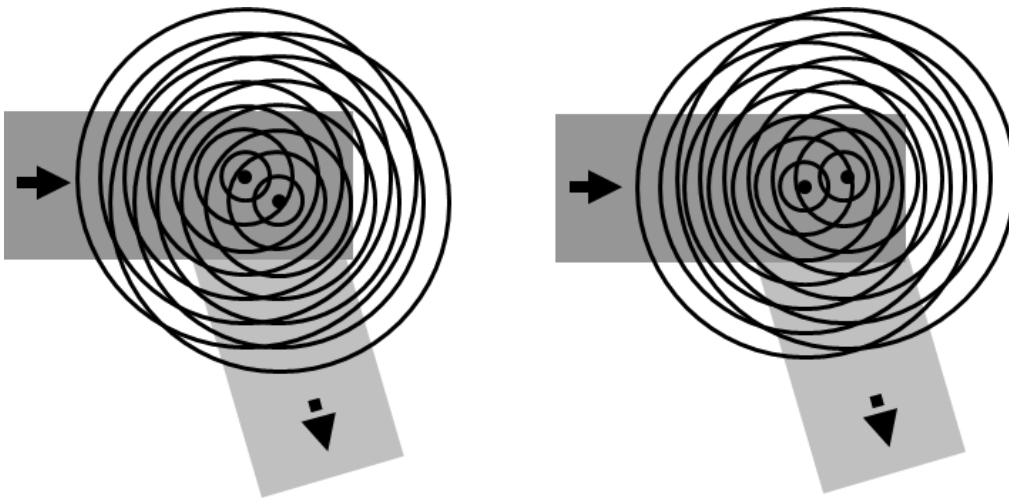


Abb.6: Zeitliche Veränderung der Interpartikulären Interferenzen bei gegebenem Streuwinkel.

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird experimentell die Amplituden-Korrelationsfunktion $F_s(q, \tau)$ aus der zeitabhängigen Streuintensität $I(t)$ sowie der Intensitätskorrelation $\langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle$ bestimmt:

(beachte: bei der statischen Lichtstreuung betrachtet man die zeitlich gemittelte Streuintensität $\langle I(q, t) \rangle$ (s.gestrichelte Linie im linken Plot) !):

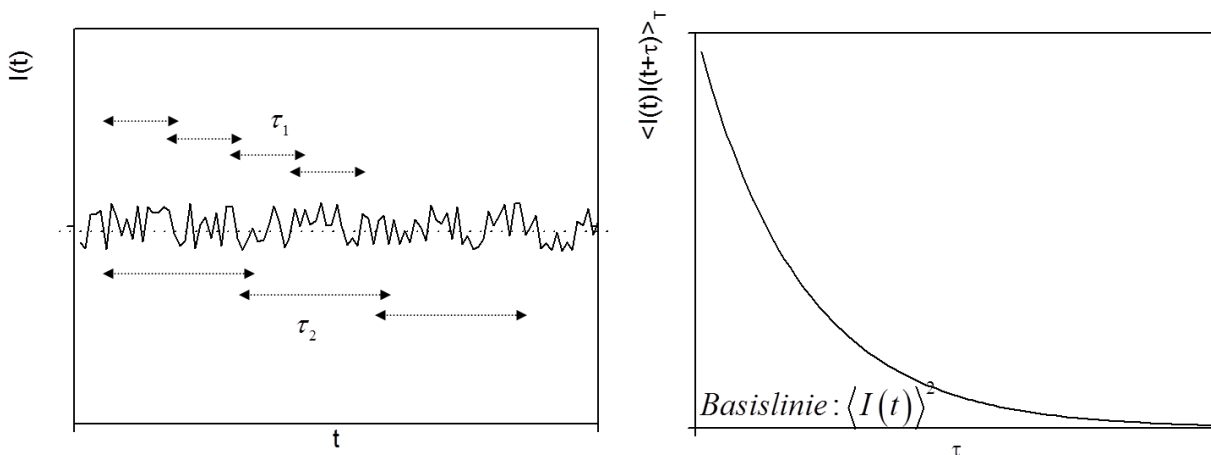


Abb.7: Prinzip der DLS – Bestimmung der Intensitätsautokorrelationsfunktion aus den zeitlichen Fluktuationen der Streuintensität $I(t)$ durch korrelieren (= “paarweises Multiplizieren“)

Über die Siegert-Relation wird die zunächst direkt gemessene Intensitätskorrelationsfunktion (s.Abb.7) anschließend in die normierte Amplitudenkorrelationsfunktion $F_s(q, \tau)$ umgerechnet:

$$F_s(q, \tau) = \exp(-D_s q^2 \tau) = \frac{\langle I(q, t) I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t) \rangle^2} - 1 \quad (18)$$

Für monodisperse hochverdünnte Proben entspricht die Amplitudenkorrelation nach Gl.(18) bei logarithmischer Auftragung somit einer Geraden, aus deren Steigung sich der Selbstdiffusionskoeffizient D_s , und aus diesem über die Stokes-Einstein-Gl. der hydrodynamische Radius der streuenden Partikel, ergibt.

(iv) Rheologie von Kolloiddispersionen (s.a. PCF-Praktikum, Univ.Mainz)

Unter Viskosität versteht man laut „Duden“ die Zähigkeit oder innere Reibung von Flüssigkeiten und Gasen. Eine quantitative Definition hingegen ist auf 2 Arten möglich. So ist die Viskosität zum einen reziprok zur Diffusion, die entsprechende Verknüpfung liefert die Stokes-Einstein-Gleichung, die die Diffusion = Brownsche Bewegung eines Teilchens in hochverdünnten Dispersionen beschreibt (s.o.):

$$D_s = \frac{kT}{6\pi\eta R_H}$$

D_s : Selbstdiffusionskoeffizient des Brownschen Teilchens

kT : Thermische Energie, = „Antrieb der Diffusion“

η : Viskosität des Mediums, verursacht Reibung und bremst die Diffusion.

R_H : Hydrodynamischer Radius des Brownschen Teilchens

Die zweite Möglichkeit ist die makroskopische Betrachtung der Viskosität als Transportkoeffizient des Impulses. Das Newtonsche Gesetz des Impulsflusses liefert hierbei eine quantitative Definition der Viskosität. Seine Bedeutung wird im Modell der laminaren Strömung veranschaulicht: wir betrachten die Bewegung eines starren Körpers der Fläche A auf einem Flüssigkeitsfilm der Dicke z mit konstanter Geschwindigkeit. Da $v = \text{const.}$, muss gelten: Zugkraft = Reibungskraft, i.e. $F = R$. Entsprechend dem Newtonschen Gesetz entspricht diese Reibungskraft/Fläche direkt der Impulsflussdichte, und ist ihrerseits proportional zur Viskosität des fluiden Mediums sowie zum Geschwindigkeitsgradienten:

$$J_p = \frac{\partial p}{A \partial t} = -\frac{F}{A} = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial z}$$

Die Einheit der Viskosität beträgt somit [Pa s].

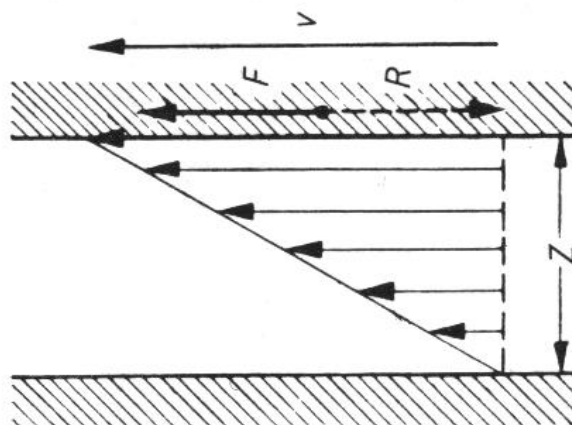


Abb.1: Modell der laminaren Strömung

Das im PCF-Praktikum benutzte Couette-Viskosimeter beruht auf dem Modell der laminaren Strömung (s.Abb.1), wobei dieses allerdings, aus praktischen Gründen, auf eine periodische Bewegung, d.h. Zylindergeometrie, übertragen wird: es erfolgt die Drehung eines Hohlzylinders, in einem mit dem zu

vermessenden Fluid gefüllten Becher, mit konstanter Geschwindigkeit. Misst man die hierfür benötigte Kraft, so ergibt sich daraus direkt die Viskosität. Wichtige experimentelle Parameter sind hierbei:

Durchmesser des Hohlzylinders: $2R$, Reibungsfläche: $A = 2 \cdot 2\pi RH$

Schichtdicke: D , Winkelgeschwindigkeit: $\omega = 2\pi U$

Drehgeschwindigkeit: $v = \omega R$,

Hieraus ergibt sich für den linearen Geschwindigkeitsgradient: $\frac{dv_x}{dz} = \frac{\omega R}{D}$

Die Newtonsche Gleichung nimmt für diese Geometrie somit folgende Form an:

$$\sigma(\omega) = \eta(\omega) A \frac{\omega R}{D} = \eta(\omega) A G(\omega)$$

mit dem Drehmoment $\sigma(\omega)$, der Scherspannung $\sigma(\omega)/A$, und der Scherrate $G(\omega)$.

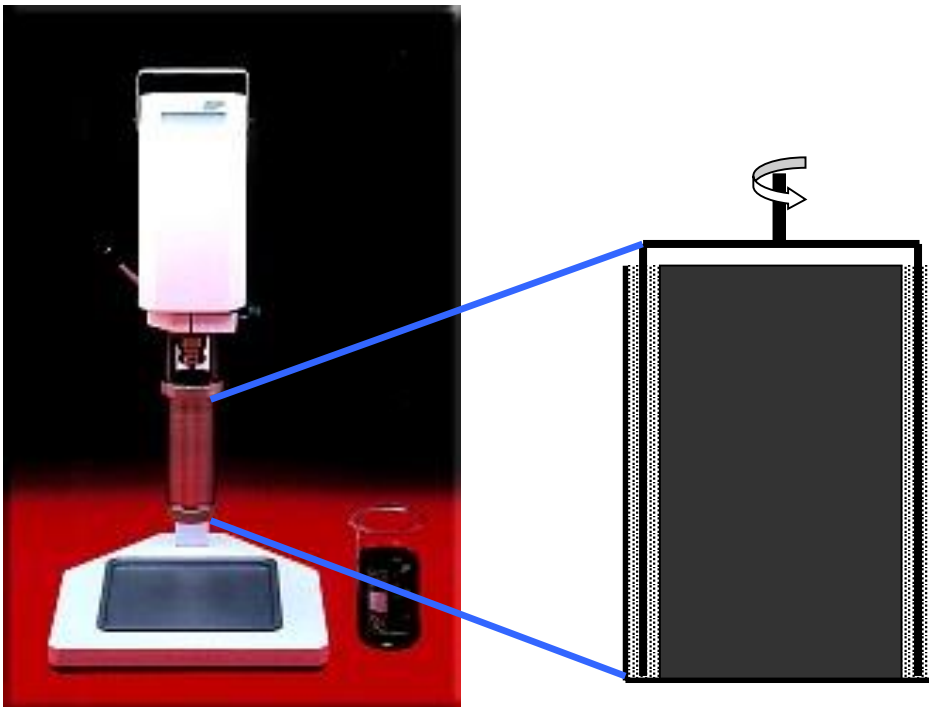


Abb.2: Couette-Viskosimeter, Versuchsaufbau und Querschnitt

Für verdünnte kolloidale Dispersionen lässt sich die Viskosität über die ersten Glieder einer Taylorentwicklung als linearer Anstieg in Abhängigkeit von der Substrat-Einwaagekonzentration c , bzw. vom Substratvolumenbruch φ , formulieren:

$$\eta(\varphi) = \eta_0 \cdot (1 + 2.5 \cdot \varphi) \quad (\text{Einstein}),$$

bzw.:

$$\eta(c) = \eta_0 \cdot (1 + [\eta] \cdot c),$$

mit $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta(c) - \eta_0}{c \cdot \eta_0}$ der intrinsischen Viskosität oder Staudinger-Index

Gleichsetzen dieser beiden linearen Beziehungen erlaubt die Bestimmung der formalen Teilchendichte ρ , deren Kehrwert auch dem spezifischen hydrodynamische Volumen der dispergierten Partikel entspricht:

$$\eta(\varphi) = \eta_0 \cdot (1 + 2.5 \cdot \varphi) = \eta(c) = \eta_0 \cdot (1 + [\eta] \cdot c), \text{ und somit: } [\eta] = 2.5 \cdot \frac{\varphi}{c} = \frac{2.5}{\rho},$$

mit $\rho = \frac{c}{\varphi} = \frac{m_{tr}/V}{V_H/V}$ der formalen Teilchendichte in Lösung, und entsprechend

$$\rho^{-1} = \frac{[\eta]}{2.5} = \frac{V_H}{m_{tr}}.$$

Strukturviskoses Verhalten

Unter strukturviskosem Verhalten versteht man das Phänomen, dass sich die Viskosität einer Probe in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgradienten (bzw. der Scherrate), oder in Abhängigkeit von der zeitlichen Dauer einer Viskositätsmessung, verändert. Man unterscheidet entsprechend 3 prinzipielle Möglichkeiten der Variation der Viskosität mit der Scherrate (s.Abb.3), bzw. mit der Dauer der Messung (s.Abb.4):

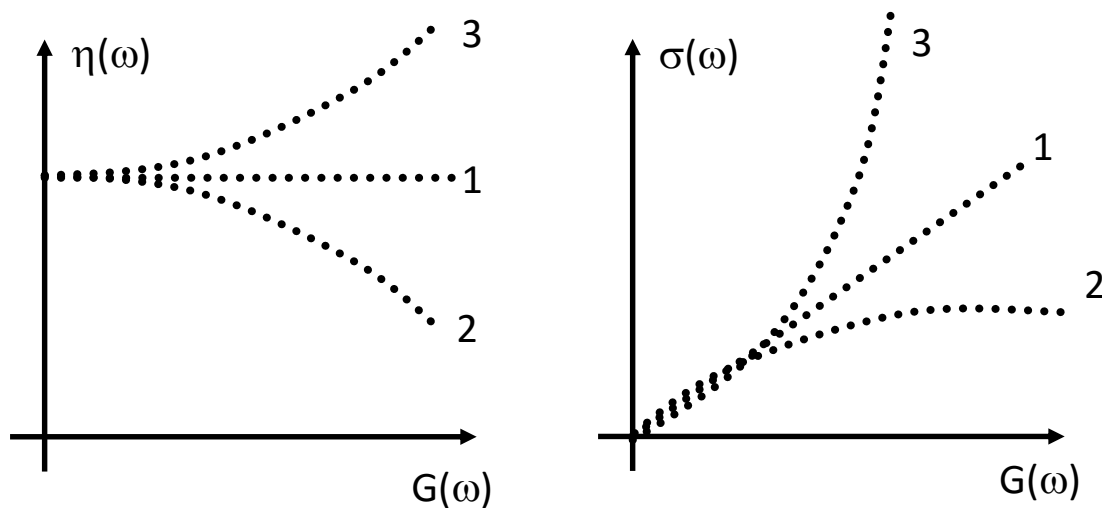


Abb.3: Variation der Viskosität (links) bzw. der Scherspannung (rechts) mit der Scherrate: 1 = newtonisch, 2 = scherverdünnend (oder: strukturviskos), 3 = scherverdickend (oder: dilatant).

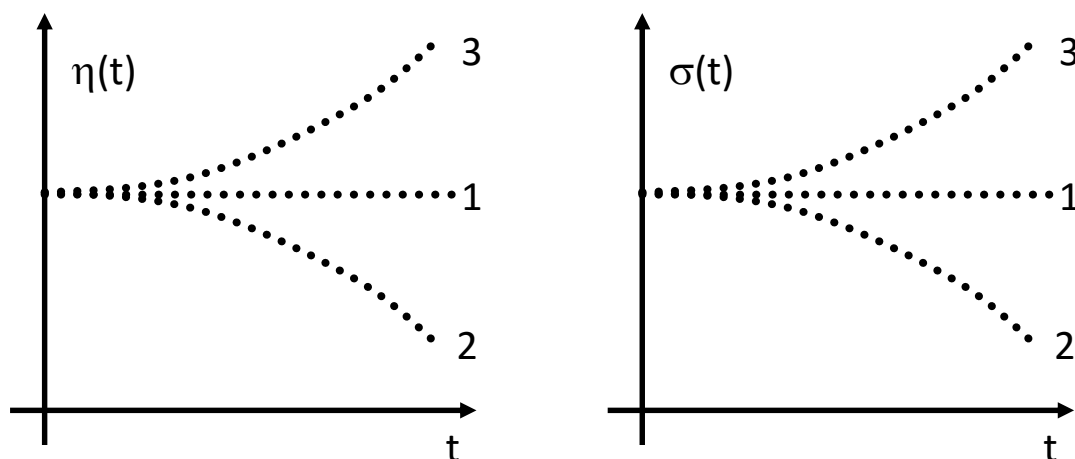


Abb.4: Variation der Viskosität (links) bzw. der Scherspannung (rechts) mit der Dauer der Messung: 1 = zeitliche konstant, 2 = thixotrop, 3 = rheopect

Mögliche Ursachen für strukturviskoses Verhalten kann eine Veränderung der Partikelanordnung im Raum (s.Abb.6), oder eine Veränderung von Gestalt und Größe der einzelnen gelösten Partikel, sein.

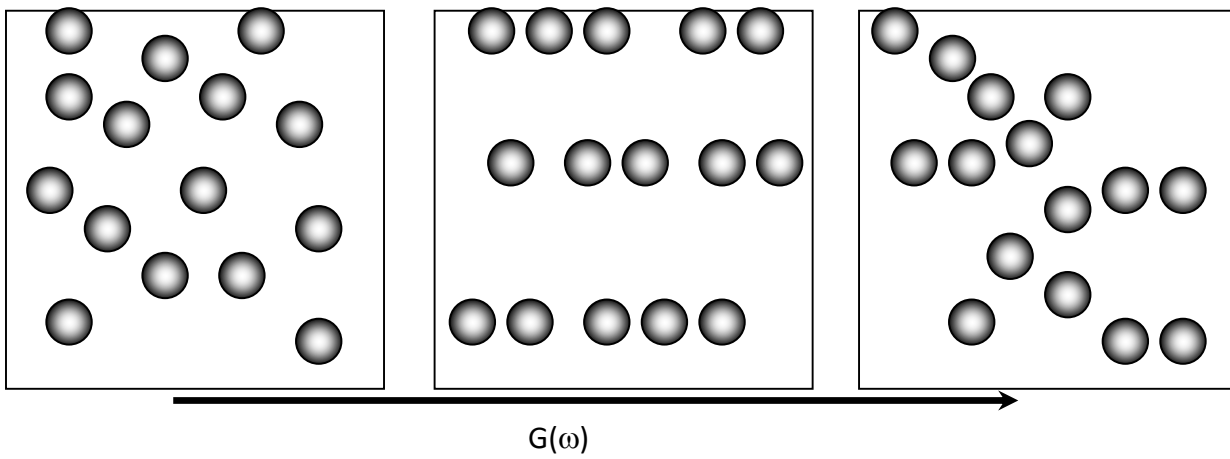


Abb.6: Scher-induzierte Ordnung für konzentriertere Dispersionen sphärischer Kolloide.