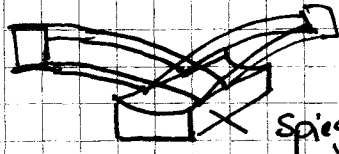


- alternativ zu Linsekaskade:

- Reflexion an elliptischen oder Parabolspiegeln

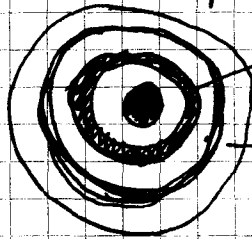


allerdings untrd. Randbed.

Spiegel dass man flache ~~Rand~~

~~Winkel~~ Reflexionswinkel wählt

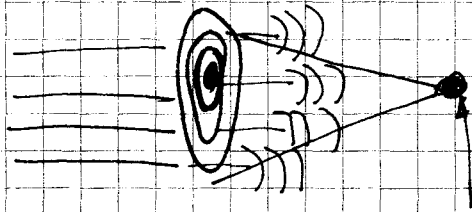
- Fresnel'sche Zonenplatten



undurchlässig für Röntgenlicht

durchlässig für Röntgenstrahlung

= Umkehrung d. Beugung von Licht an einem kleinen Punkt



Interferenz \rightarrow Intensitätsmaximum

Vorteil:

- braucht kein Vakuum
- kann lebende Objekte untersuchen

Grenzflächenchemie III

Kolloidanalytik

- Näheren wir unsere Dispersion hergestellt haben wollen wir wissen:
- Kinetik des Zerfalls
 - Teilchengröße
 - Größenverteilg.
 - Teilchenform
 - Ladg
 - Ggw-Konz. d. Mutterlauge
 - innere Struktur (Hülle, Kern, ...)
 - Aggregatzustand, Kristallmodifikation, Smp., ...
 - Lichtabsorption, Streuung

Größenbestimmung

- 1) direkt abbildende Methoden
- 2) Siebanalyse
- 3) indirekte Methoden (Partikel nie gesehen, sondern von anderen Größe Rückschluss (Diffusionsgeschwindigkeit, Dichtebestimmung, ...))

1) abbildende Methoden:

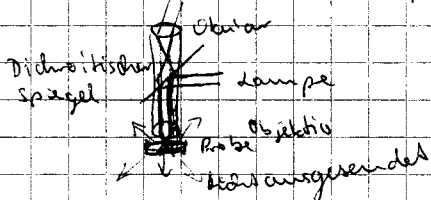
Lichtmikroskopie:

Bergungskriterium: 2 Punkte müssen einen Abstand von ca. $\frac{1}{2} \mu\text{m}$ haben, damit wir sie voneinander unterscheiden können.

- Durchlichtmikroskopie (Licht von unten durch Probe gestrahlt)
- Auflichtmikroskopie (Beleuchtung von oben, nicht so gute Qualität)
- Phasenkontrastmikroskopie (Bild nicht 100% scharf, aber Kontrastreicher) (lebt von Brechungsindexunterschied \rightarrow sieht Interferenzbilder)
- Polarisationsmikroskopie (nach Objektiv 2. Polarisator, Hilfsmittel um herauszufinden, ob Dispersion kristallin ist)

bei der Abbildung kl. Objekte verliert die Intensität häufig nicht mehr aus \rightarrow Beleuchtungsintensität erhöhen (Linsendicke v. der Seite \rightarrow Strahlverlängerung), aber das Primärlinse vom Okular fernhalten

- Fluoreszenzmikroskopie (spektro. anlassen / Ausblenden)



Spiegel nur für ein Farbe (anregendes Licht), Fluoreszenzlicht durchgelassen

Beleuchtung der Probe durch das Objektiv mit kurzwelligen Strahlung, die über einen dichroitischen Spiegel eingekoppelt wird. Betrachten der Fluoreszenz durch Objektiv und Okular und durch den dichroitischen Spiegel hindurch.

Röntgenmikroskopie

Der Brechungsindexunterschied zw. Luft und Vakuum für Röntgenstrahlung ist so gering, dass es nicht praktikabel ist Röntgenlicht mit einer Linse zu bündeln

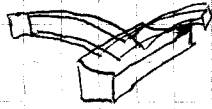
- \rightarrow man muss eine Kaskade von Linsen hintereinander stellen
- \rightarrow erheblichen Intensitätsverlust d. Strahlung

heutzutage kein Problem, da man auf Synchrotron-Strahlung zurückgreifen kann (alle e- die selbe Geschw., bestimmte R.)

(konv.)
Sammel- u.
Kondensatorlinsen
Stromlinse
umgekehrt
wie sonst

Alternativ zu Linsen kaskaden (relativ dick):

- Reflektion an elliptischen od. Parabolspiegeln



allerdings unter der Randbedingung, dass man keine Reflexionsverluste wählt

- Fresnel'sche Zonenplatte (= Umkehrg. od. Beugg. v. Licht an einem kl. Pkt.)



undurchlässig f. Röntgenlicht
durchlässig - " - " - " - " - " - "

- \rightarrow Kugelwellen, die eine Zonenfläche erzeugen

Licht Punkt



ungelassene Strahlen

Röntgenmikroskopie:

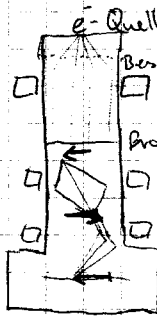
braucht kein Vakuum

\rightarrow kann auch Flüssigk. bestrahlen

(aber selten verw.)

lebendes Objekt

• Transmissionselektronenmikroskopie



unter Vakuum gemessen

Mit Elektronenmikroskopie kann man atomare Auflösung erreichen vorausgesetzt

- die Probe ist durchstrahlbar
- " " - hält die Strahlenbelastg. aus

\Rightarrow Bilder mit atomarer Auflösung erhält man meist von Partikeln mit einer Größe von 10 bis 100 nm oder v. entsprechend dünnen Drainschichten, sehr selten von org. Materialien.

Die "Motte" die man sieht sind in Wirklichkeit v. der Seite betrachtete Netzebenen kristalliner Bereiche.

Feldemissions-elektronenquellen:

\hookrightarrow anstelle einer Glühbirne e-Quelle wenn man ein sehr feine Spitze

Die Feldüberhöhung an dieser Spitze reicht aus, um die Austrittsarbeit auf dem notwendigen nötigen kl. Strecke zw. "dem Metall" und "ins Vakuum" aufzubringen

- 1) die e⁻ sind "kalt", d.h. haben alle die gleiche Geschw.
- 2) die e-Quelle ist besonders klein

Elementenspezifische Elektronenmikroskopie:

ein geringer Teil der e⁻ verliert durch inelastische Streuung einen charakteristischen E -betrag, der f. jedes Element einen anderen Wert annimmt. In dem Strahlengang d. Mikroskop sind ein elektromagnet. Filter eingebaut, der nur solche e⁻ durchlässt, die einen vorgeg. E -betrag verloren haben und daher nur von dem gewünschten Element gestreut wurden.

\Rightarrow man kann Bilder erzeugen, die die Verteilg. verschiedener Elemente in d. Probe zeigen

Dunkelbildaufnahme:

Bei kristallinen Proben können die e⁻ nicht nur gestreut, sondern auch gebeugt werden (günstige Orientierung d. Kristalls vorausgesetzt).

\Rightarrow die gebeugten e⁻ verlassen die Probe unter charakteristischem Winkel

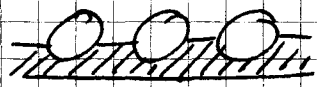
Diese e⁻ werden durch eine Kreisblende selektiert und danach m. d. normalen Optik abgebildet.

⇒ Man sieht nur Kristalle d. gesuchten Ions, die gleichzeitig günstig orientiert sind.

• Replikationstechniken:

25.04.07

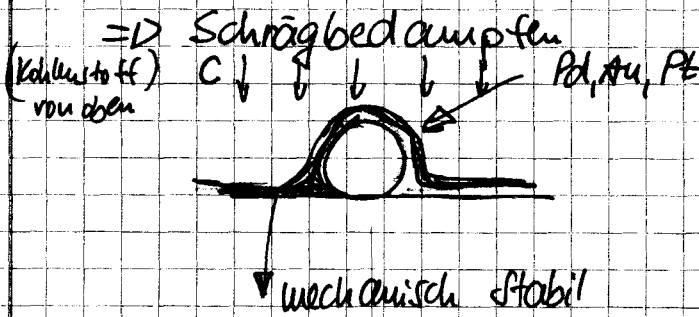
-> Negatives Anfärben: Spalten und Hohlräume werden mit Lös. eines Schwermetallsalzes gefüllt und erscheinen geschwärzt



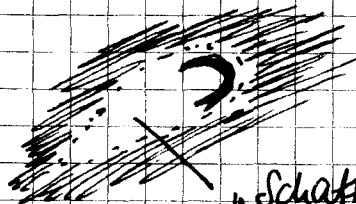
-> Durchsicht von oben



-> am Ende müssen Partikel gar nicht mehr da sein um gesehen zu werden
↳ Replika wird betrachtet



- 1) Schrägbedampfen mit Edelmetall / Metalllegierung
- 2) Aufdampfen einer dicken Kohleschicht
- 3) evtl. Entfernen d. Probe
- 4) TEM d. Replik



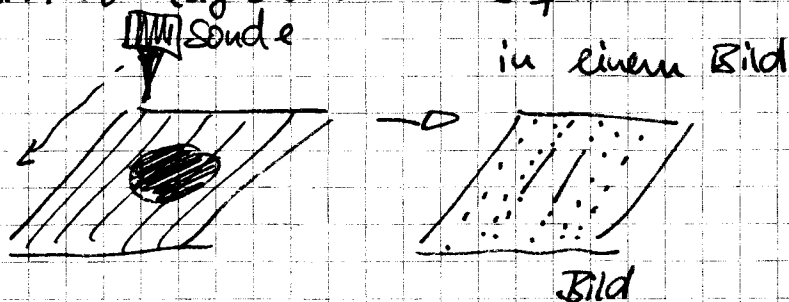
= Oberflächenabbildung, 3-dimensional (durch Replika)

- Repliken erlauben auch, Höhen v. isolierten Objekten quantitativ auszumessen (unter bekanntem Bedampfungswinkel, mit Länge des "Schattens")
- Repliken häufig von Bruchflächen abgenommen (man sieht an Bruchstellen häufig Strukturen, die auf untersch. Bruchvorg. der in der Probe vorliegenden Phasen zurückgehen)

- Bruchflächen gehen durch die Schwächsten Zonen der Probe, sind daher nicht immer repräsentativ
- bei biolog. (wasserhalt. Proben häufig Gefrierbruchverfahren bzw. Gefrierätzverf. angewendet
- Probe in flüssigem Pentan (Propan od. and. niedrig schmelzende Flüssigkeit) auf Temp. von fl. N_2 rasch abgekühlt
- > Probenvolumen von ca. $100 \mu m^3$ garantiert rasches Abkühlen -> Wasser erstarrt ohne zu Kristallisieren
- anschließend wird Probe gebrochen, oder Vakuum ausgesetzt, so dass ein Teil des Wassers sublimiert
- danach Replik angefertigt, Probe aufgetaut, Probe entsorgt, Replik untersucht TEM

Raster-Mikroskopie - Techniken

- eine "Probe" wird zeilenweise über bzw. durch das zu untersuchende Objekt geführt
- die Antwort vom Objekt wird erfasst und Ortsinfo d. Probe zugeordnet => sequentielle Zusammensetzung



Auflösung bestimmt durch:

- a) Größe der 'Probe' (Sonde)
- b) durch gewählten Zeilenabstand (geringer Zeilenabstand bedeutet lange Messzeit)

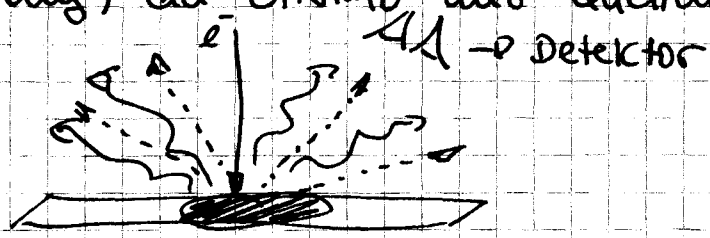
Rasterelektronenmikroskopie:

- feiner e^- -Strahl wird zeilenweise über Objekt geleitet (meist unter schrägem Betrachtungswinkel) und die Intensität der rückgestreuten e^- registriert
- die auf die Probe auftreffenden Elektronen müssen wieder abgeführt werden
- bei älteren e^- -Mikroskopen ($\hat{=}$ hoher e^- -Fluss) müssen org. Materialien vor d. Abb. mit Au, Pt oder Pd bedampft werden
- > man sieht nur noch Texturen und keinen Materialkontrast
 - Struktur (Kontrast) details $< 100\text{nm}$ werden verfälscht
- Auflösung wird durch Größe d. e^- -Quelle begrenzt
- bei modernen Mikroskopen werden e^- aus feinen Spitzen durch Feldemission freigesetzt (Detektoren sind besser)
- > Auflösung von bis zu 3nm
- > Bedampfen nicht mehr nötig

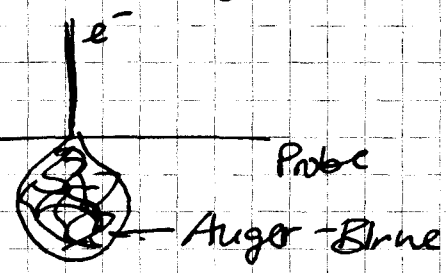
Spezialtechniken bei der Rasterelektronenmikr. 02.05.07

- elementspez. Detektion (ESMA, EDX)
- e^- treffen auf OF und lösen dort Röntgenstrahlen aus, diese werden entweder mit einem Monochromator über Bragg-Reflexion nach Strahlungsenergie aufgetrennt und getrennt analysiert, oder in einem Halbleiter, der für jeden Röntgenquant einen Strompuls liefert nach einander analysiert
- für jedes Element -> charakt. Emissionswellenlängen
↳ Zusammensetzung d. OF quantitativ erfassen

- Lage des Detektors egal (keine sphär. Verzerrung) da Info aus Quellenvor. kommt



- Röntgenstrahlung wird von einem begrenzten Volumen emittiert ✓
- sehr gutes Fokussieren macht Bild nur begrenzt genau



↳ Auger-Birne

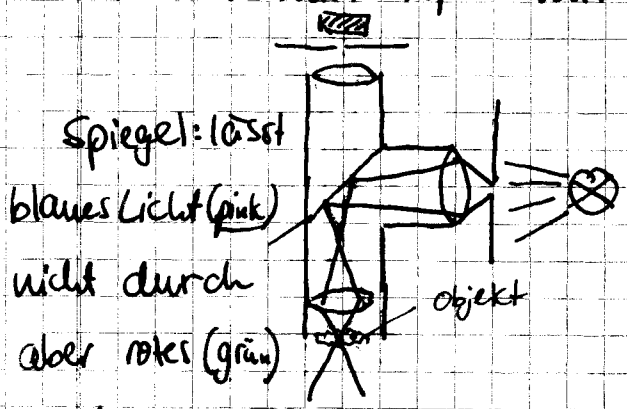
✓ dass durch die endliche Eindringtiefe der Elektronen nach unten begrenzt ist, durch Stoßprozesse in der Probe jedoch aufgeweitet wird
 ↳ Auflösung für EDX bis ca 100nm

ASEM-Bild
 - PSE!

- Birne verkleinern:
 - e⁻ energieschwächer
 - Probe Dünnschliff

Konfokale Mikroskopie

- Rastermikroskopie mit Licht u. Linseoptik



Spiegel: lässt
 blaues Licht (pink)
 nicht durch
 aber rotes (grün)

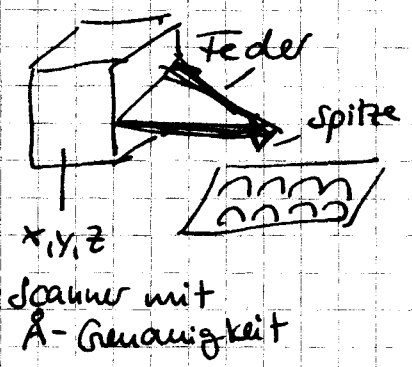
- dichroitischer Spiegel

- eine kleine Lichtquelle (= ein intensiv beleuchteter pinhole) wird über Mikroskop auf Probe abgebildet
- Licht, das genau aus diesem Bild ausgeht wird mit der analogen Optik auf ein zweites pinhole abgebildet, hinter dem sich ein lichtempfindl. Detektor befindet
- durch d. Abb. d. Lichtquelle in der Probe, wird dort ein kleines Volumen viel intensiver beleuchtet, als der Rest der Probe; gleichzeitig wird durch die Abb. d. beleuchteten Volumens auf den Detektor auch fast ausschließl. Licht eingesammelt, das aus dem Bild d. Lichtquelle entstammt

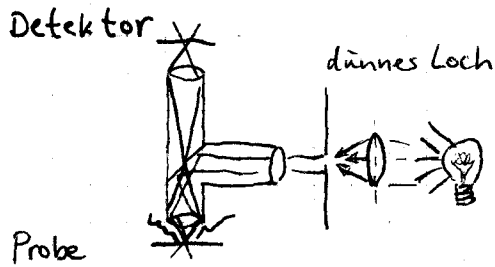
⇒ man kann Licht aus einem ~~ist~~ begrenzten Volumen (ca. $100\mu\text{m}$) einsammeln und die Position in der Probe frei wählen

- Position des betrachteten Bereiches wird ~~in~~ in Rastertechnik durch die Probe bewegt und aus der Antwort der Probe ein 3-dimensionales Kompositbild berechnet
- im Prinzip geht Konfok. Mikr. auch mit Streulicht, meist nimmt man fluoreszierende Objekte und verwendet Fluoreszenzmikroskopie
- im Prinzip kann man zum Beleuchten u. Betrachten vollkommen unabh. Objekte verwenden
↳ ist aber von Vorteil für beides das selbe Mikroskop zu verwenden -> Justage vereinfacht sich

Scanning Probe Microscopy (Tunnelmikroskopie, Kraftmikroskopie, Nahfeldmikr.)



► Konfokale Mikroskopie = Rastermikroskopie mit Licht



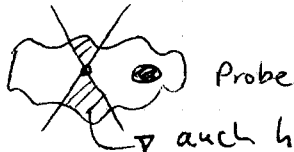
In Mitte: halbdurchlässiger Spiegel

↳ eingebundenes Licht reflektiert

↳ Licht v. Probe durchgelassen

Fluoreszenz in alle Richtungen (wenn fluoreszierend)

Detektor ist wieder Lochblende, sodass nur Licht von ~~der~~ Punkt abgebildet wird und kaum was vom unfokussierten, kegelförmig beleuchteten Bereich



↳ auch hier Fluoreszenz

Eine kleine Lichtquelle (über Lochblende) wird über Mikroskop in unsere Probe abgebildet

↳ Licht, welches genau vor da angesetzt wird mit analoger Optik auf 2. Lochblende abgebildet - dahinter: Detektor

↳ durch Abb. d. Lichtquelle in d. Probe wird dort ein kleines Volumen viel intensiver beleuchtet als Rest d. Probe - gleichzeitig wird durch Abb. des beleuchteten Volumens auf d. Detektor auch fast ausschließlich Licht eingesammelt, das aus Bild d. Lichtquelle stammt.

⇒ Licht aus begrenztem Volumen (ca. 100 µm) einsammelbar + Position in der Probe frei wählbar.

Die Position d. betrachteten Bereiches wird in Rastertechnik durch Probe bewegt und aus Antwort der Probe ein 3D-Bild berechnet

Konf. Mikroskopie funktioniert prinzipiell auch mit Streulicht, meist nimmt man fluoreszierende Objekte → Fluoreszenzmikroskopie

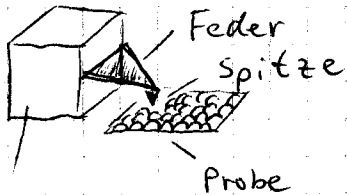
Im Prinzip: zum Beleuchten u. Betrachten unabhängige Optiken verwendbar

↳ besser aber die gleiche!

einfachere Justage →

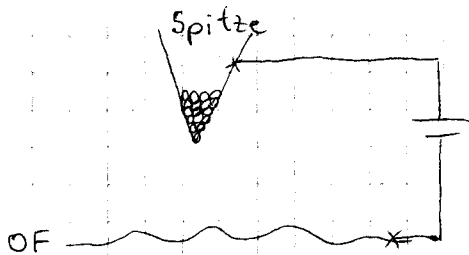
Tunnel-,
Kraft- u.
Nahfeld-
mikroskopie

► Scanning Probe Microscopy = Oberbegriff



x, y, z -
Bewegung

► Rastertunnelmikroskopie



- siehe Vorlesungen v. Prof. Mayerle

- Spitze wird OF angenähert (Piezo)

↳ Tunnelstrom, wird konstant gehalten

↳ Höhe der Spitze wird variiert +
xy-Bewegung d. Probe / Spitze

Feedback-
elektronik

⊕ Das Bild ist ein Abbild d. Wellenfunktion an d. OF - nicht notwendigerweise das Höhenprofil.

Atome / Moleküle mit geringerer e^- -Dichte können als Vertiefung erscheinen.

- Tunnelmikroskopie hat (sub)atomare Auflösung

- ideal zum Wiederfinden adsorbierter Moleküle, deren Struktur bekannt ist

- ideal zum Anspüren atomarer / kollektiver Defekte in Kristalloberflächen
- leitfähige OF benötigt (\rightarrow Tunnelstrom)
- geringe Spaltbreite zw. Spitze u. leitfähiger OF
- \hookrightarrow wenn org. Moleküle adsorbiert: Problem, da großer Abstand Spitze - OF nötig
- \hookrightarrow Problem mit Tunnelstrom zw. Spitze u. auf OF liegendem Molekül

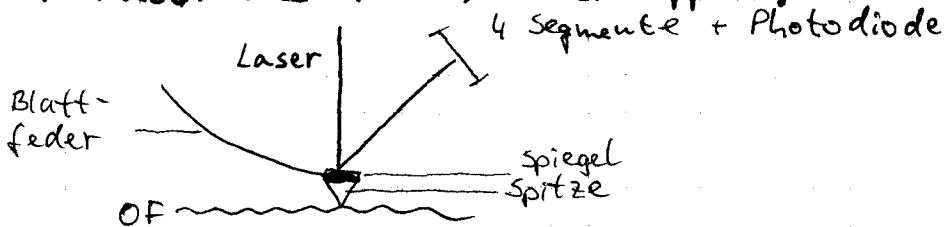


adsorbierte Moleküle müssen fest gebunden sein, damit man sie sieht, d.h. große Moleküle oder kristallin geordnete Monoschichten

▶ Rasterkraftmikroskopie

Kontaktmodus

Spitze wird **kräftig** auf Probe gedrückt + misst die Höhe / Verkippung



Tapping mode

Spitze wird nur kurz in die Höhe gedrückt und wieder zurückgezogen bzw. man lässt die Probe schwingen u. beobachtet Dämpfung / Frequenzverschiebung dieser Schwingung.

\hookrightarrow 3 Infos

- Frequenz -
- Phasenverschiebung
- Dämpfung

Diese können wir jeweils als Regelgröße verwenden und Höhenbilder erstellen oder Höhe wird konst. gehalten und bildet eine der 3 Größen ab

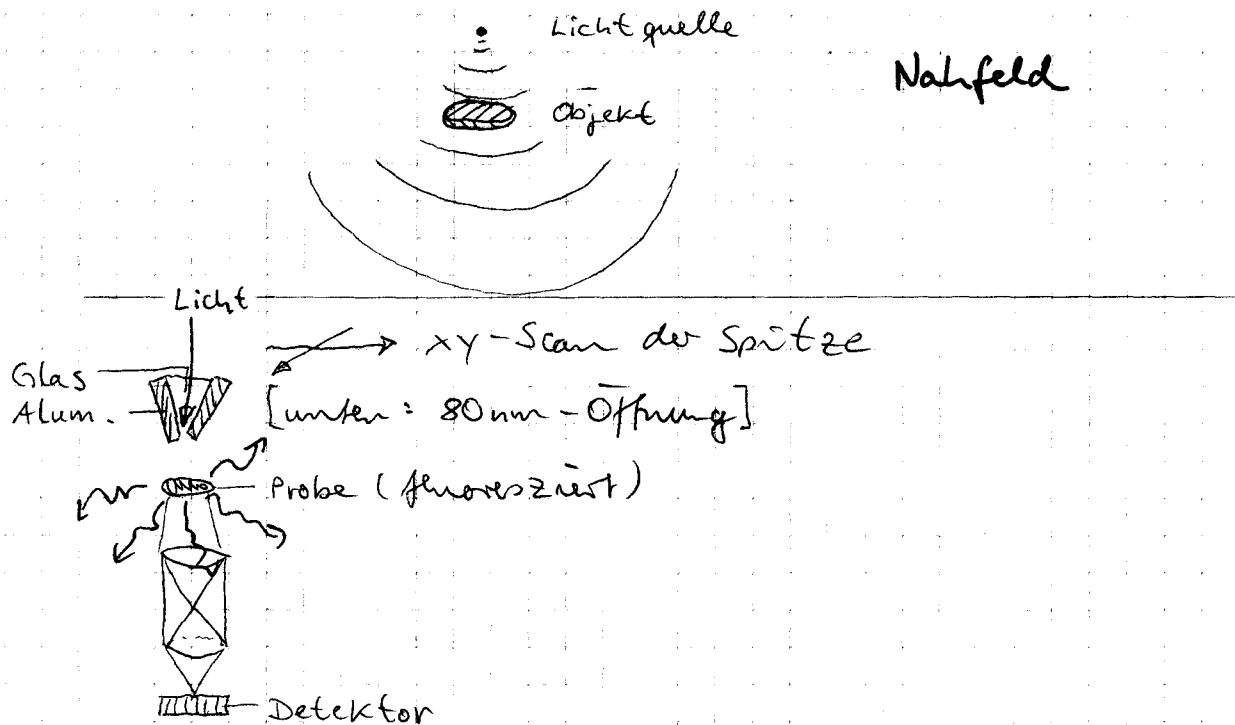
- Kraftmikroskopie funkt. mit allen OF

- ~ erreicht i.d.R. keine atomare Auflösung

SNOM

> Scanning near field optical microscopy

- als Probe wird eine möglichst kleine Lichtquelle verwendet



- keine atomare Auflösung (ca. 150 nm)

- Probe muss sehr nahe am zu untersuchenden Objekt sein

- Fluoreszenz benötigt

SNOM lohnt in vielen Fällen nicht!

↳ Einzelmolekülmikroskopie heute meist mit konfokaler Mikroskopie

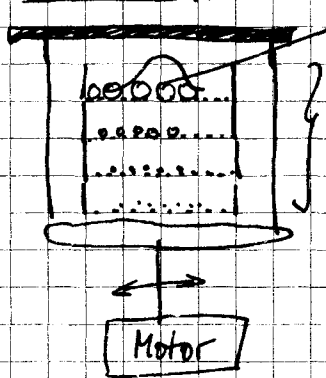
Nichtabbildende Methoden zur Teilchengrößenbestimmung

Grenzfl.
Chemie
III

16.05.07

- Siebanaalyse
- Verteilung / Bewegung in einem Feld
- Lichtstreuung
- (spezifische OF / Gasadsorption - Porenanalyse)
- Diffusionskoeffizient
- größenabhängige quantenmechanische Parameter

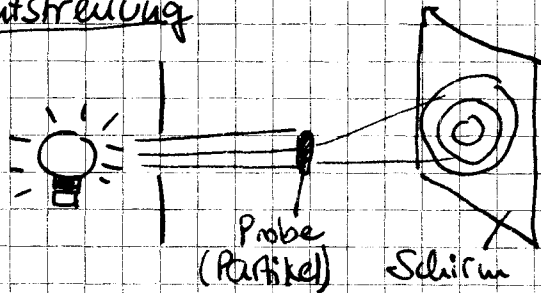
Siebanaalyse



- ist geeignet für Partikelgrößen bis hinunter zu 10µm
 - wird in der Regel mit trockenen Schüttungen durchgeführt
- Agglomeration ist ein großes Problem

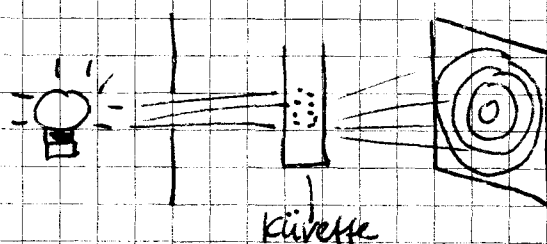
- unregelmäßig geformte Partikel setzen oft die Siebe zu

Lichtstreuung



- Fraunhofer-Beugung
- konzent. Kreise
- Partikel, die größer sind als Wellenlänge

des Lichts haben charakt. Beugungsbild aus konzent. Kreisen

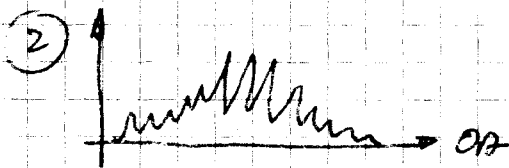


- wenn dünner Lichtstrahl an einer Küvette beugen, die kugelförmige Partikel enthält, erhalten wir

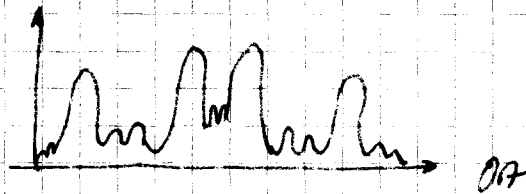
Beugungsbild, das aus der Überlagerung von einzelnen Beugungsmustern zusammengesetzt ist



Partikel einer Größe
großen



Partikel ~~großen~~ kleiner Größe

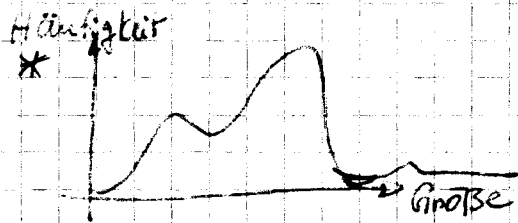


Überlagerung von ① und ②

- die vom Hersteller mitgelieferte Software berechnet in einem numerischen Anpassungsverfahren die Zusammensetzung der ~~der~~ Dispersion aus Partikeln unterschiedl. Größe, die am besten zum experimentellen Beugungsbild passt

(dazu muss die Software den Brechungsindexunterschied zw. Teilchen u. Medium kennen)

- Fraunhoferbeugung liefert Teilchengrößeverteilung:

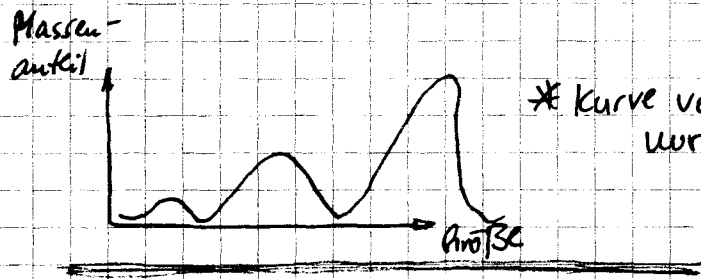


- Wenn man sich Teilchengrößeverteilungen anschaut, so kann man versch. Arten anwenden um Mittelwerte zu berechnen

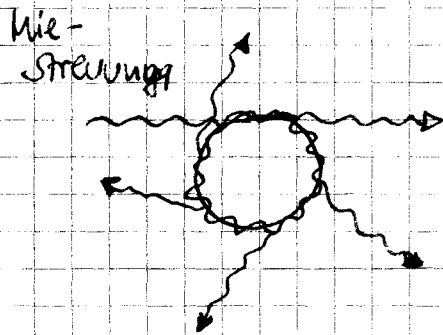
z.B. Zahlenmittel
$$\frac{\sum_i \text{Anzahl} \times \text{Größe}_i}{\sum_i \text{Anzahl}}$$

Gewichtsmittel:
$$\frac{\sum_i \text{Gewicht} \times \text{Größe}_i}{\sum_i \text{Gewicht}}$$

(Gewicht von einer gesamten Fraktion einer Größe
 1kg @ 100nm
 2kg @ 500nm ...)



* Kurve von vorher nur Massenmittel

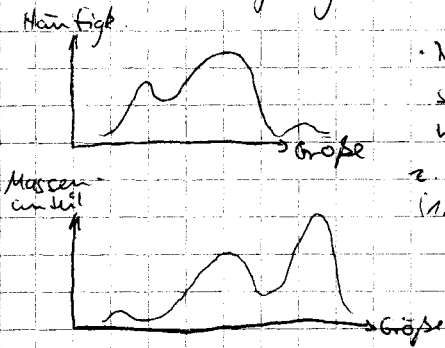


• Licht koppelt in die Grenzfläche der Partikel ein, umläuft die Partikel und wird mit einer charakter.

Winkelausw. wieder abgestrahlt

- in modernen Geräten wird Beugungsbild durch Kombination von Fraunhofer Beugung (große Part.) und Mie-Streuung (kleine Part.) angenähert und so der Messbereich nach unten erweitert

Fraunhoferbeugung liefert eine Teilchengrößenverteilung.



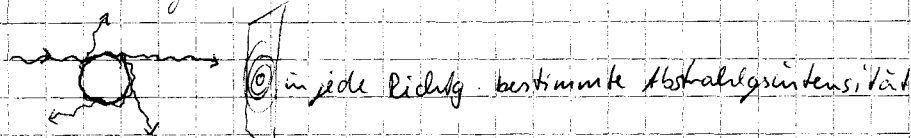
Wenn wir uns Teilchengrößenverteilungen anschauen, so können wir verschiedene Arten anwenden um Mittelwerte zu berechnen.

z.B. Zahlenmittel $\frac{\sum \text{Anzahl} \cdot \text{Größe}_i}{\sum \text{Anzahl}}$
 (1. Verteilungsmoment)

Gewichtsmittel $\frac{\sum \text{Gewicht} \cdot \text{Größe}_i}{\sum \text{Gewicht}}$

2. Moment: $\frac{\sum \text{Masse}^2}{\sum \text{Masse}}$

Mie-Streuung



Licht koppelt in die GF der Partikel ein, und wird in die Partikel u. wird mit einer charakteristischen Winkelabhängigkeit wieder abgestrahlt. In modernen Geräten wird das Beugsbild durch eine Kombination v. Fraunhofer Beugg. (gr. Partikel) u. Mie-Strahlung (kl. Partikel) angenähert und so der Messbereich nach unten erweitert.

Statische Lichtstreuung

Ausgangspunkt: Wenn die Streuzentren nur klein genug werden, streuen sie in alle Raumrichtungen ab, ohne dass sich charakteristische Minima und Maxima bilden.

Nehmen wir an, dass unser Streuzentrum polarisierbar ist:

induziertes Dipolmoment $\vec{p} = \alpha \vec{E}$
Polarisierbarkeit • elektr. Feld

elektromagn. Welle $E = E_0 \sin(\omega t + kx)$
Frequenzzeit Ort

⇒ erzwungene Schwingg. des Dipols

Mittel $\sim \frac{\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} E_0 \sin(\omega t)$

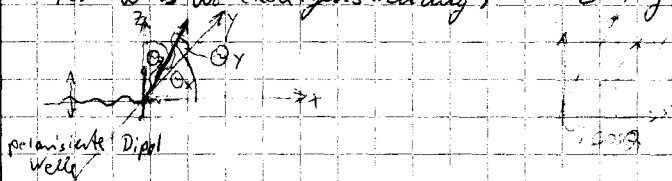
ω_0 = Resonanzfrequenz d. Syst.

⇒ vom Dipol ausgehendes elekt. Feld

$E_{\text{scattered}} \sim \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \sim -\frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2} \alpha E_0 \sin(\omega t)$

für $\omega \ll \omega_0$ (Lichtstreuung) $\Rightarrow E \sim \frac{\alpha \omega^2}{\omega_0^2} \Rightarrow I \sim E^2 \sim \frac{\alpha^2}{r^4}$
Intensität

für $\omega \gg \omega_0$ (Röntgenstreuung) $\Rightarrow E \neq f(\omega)$



Die Intensität hängt vom Betrachtungswinkel zur Ausrichtung des Dipols ab und vom Abstand des Beobachters ab.

$E_{\text{dipol}}(r, \Theta_z) \sim \frac{\alpha}{r^3} E_0 \sin(\omega t) \frac{\sin \Theta_z}{r} \Rightarrow \frac{I_p}{I_0} \sim \frac{\alpha^2}{r^4} \frac{\sin^2 \Theta_z}{r^2}$
Wasser

Bei isotroper Orientierung des Dipols, bzw. beim Neuestellen nicht polarisiertes Licht, müssen wir über alle Drehwinkel der Dipols innerhalb der x-y-Ebene mitteln.

$\frac{I_p}{I_0} \sim \frac{\alpha}{r^4} \frac{\sin^2 \Theta_x + \sin^2 \Theta_y}{r^2}$

$\cos^2 \Theta_x + \cos^2 \Theta_y + \cos^2 \Theta_z = 1$
 $\cos^2 \Theta_x + 1 - \sin^2 \Theta_y + 1 - \sin^2 \Theta_z = 1$
 $1 + \cos^2 \Theta_x = \sin^2 \Theta_y + \sin^2 \Theta_z$

Intensität nimmt in alle Strahlrichtungen gleich

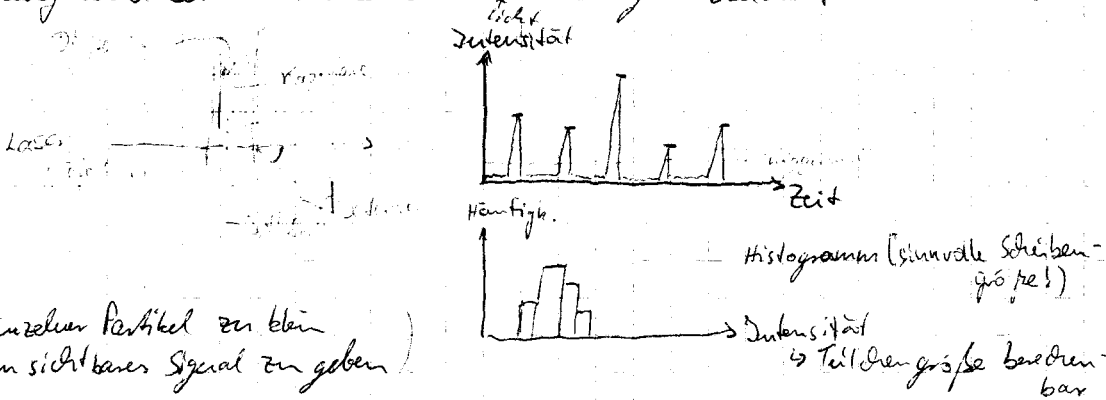
$$\Rightarrow \frac{I_0}{I_0} \sim \frac{\alpha^2}{\lambda^4} \frac{1 + \cos^2 \Theta_x}{r}$$

Wir haben in einem Volumen V eine Konzentration $\frac{n}{V}$ an Streuzentren:

$$\frac{I_0}{I_0} \sim V \frac{\alpha^2}{\lambda^4} \frac{1 + \cos^2 \Theta_x}{r^2}$$

Rayleigh-Verhältnis: R (Streuintensität um Gerätekonst. erweitert)

Die o.g. Formel legt eine Auswertung nahe, bei der der Betrachtungswinkel keine Rolle spielt u. die Streuintensität aus dem Produkt von Konzentration und Polarisiertbarkeit gibt. Können wir die Konzentration erhalten, so die Polarisiertbarkeit und daraus die Teilchengröße. Diese Auswertung wird bei der Einzelteilchenstreuung verwendet.



Die Einzelteilchenstreuung benötigt Partikel > 50 nm, sonst ist das Signal zu schwach. Bei kleinen Partikeln müssen wir daher auf einen Ensemble streuen.

Wenn wir die Streuung eines Ensembles kleiner Partikel betrachten, stellen wir fest, dass Konzentrationsfluktuationen viel stärkere Streuzentren sind, als die Partikel selbst.

Streuung an Fluktuation gemessen, Massenkonz. vorgeg. \rightarrow Änderung durch Brechungsindex gemessen \rightarrow auf Zahlenkonz. geschlossen

Diese sind umso stärker, je geringer der osmotische Druck ist, den von den Konzentrationsfluktuationen ausgeht. D.h. bei gleicher Massenkonz. nimmt die Zahlenkonz. mit zunehmender Teilchengröße ab, d.h. bei größeren Teilchen treten größere Fluktuationen in der Massenkonzentration auf, als bei kleineren.

Bei kleinen Teilchen (< 10 nm) kommt der dominierende Beitrag zur Lichtstreuung nicht von einzelnen Teilchen, sondern von Konzentrationsfluktuationen \rightarrow Lichtstreuung misst kolligative Eig. (osmot. Druck vs. statistische Fluktuation).

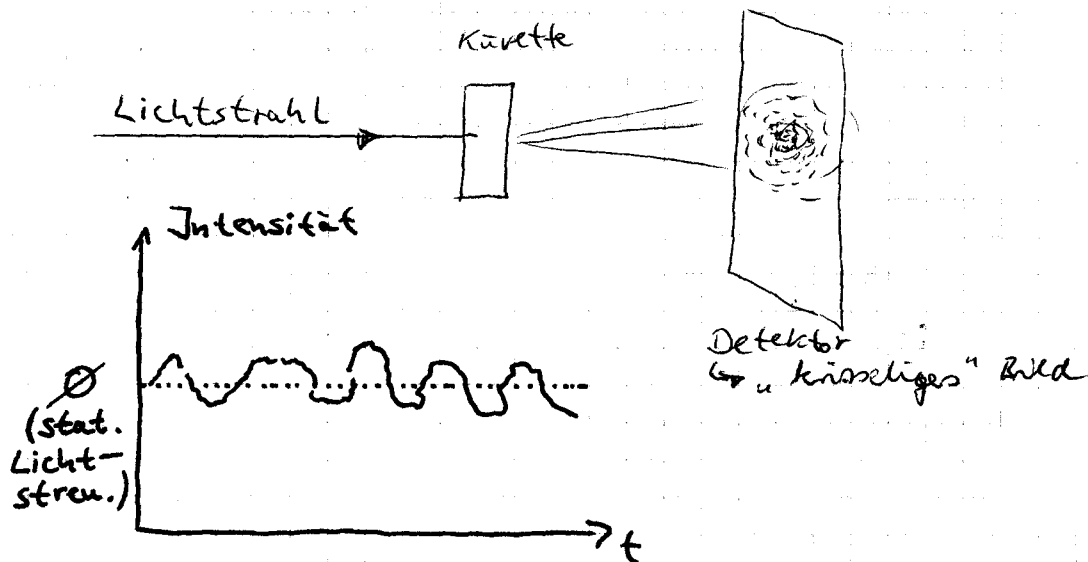
$$R \sim \frac{N}{V} \frac{(\delta n)^2}{\lambda^4} \quad \text{Zweites von d. Lsg.}$$

$$(\delta n)^2 \sim \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad \text{Konz.}$$

Streuinhalt

Partikel in Lsg. \rightarrow Rückstellkraft = osmot. Druck (kolligative Eig.)

Dynamische Lichtstreuung



- ↳ aus Frequenz d. Schwankung d. Intensität
- ↳ Maß f. Beweglichkeit d. Streuzentren

In der Brownschen Bewegung wird ein Teilchen durch therm. Fluktuationen durch ein flüssiges Medium bewegt.



WSK, ein Teilchen um z -trag Δx zu verschieben $+z$ u. Δx und $\Delta x + \Delta x$ zu finden:

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{\Delta x^2}{2\sigma^2}\right\} dx$$

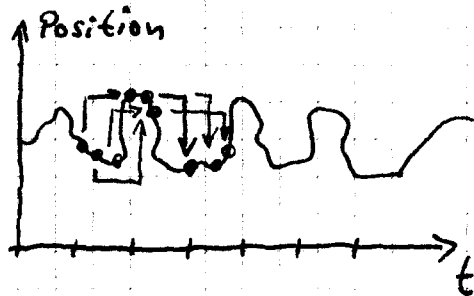
$$\sigma^2 = \frac{2k_B T}{6\pi\eta r} \cdot t$$

Stokes-Einstein \rightarrow hydrodynamischer Radius (muss keine Kugel sein)

- ↳ k_B, T, η des Lsg.-mittels bekannt

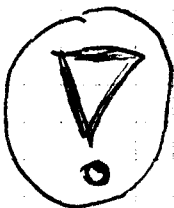
↳ um die Größe eines Objektes zu ermitteln, könnten wir es im Mikroskop beobachten, in regelmäßigen Abständen seine Verschiebung messen und aus der Halbwertsbreite d. Histogramms d. Häufigkeit eine Verschiebung gegen die Größe der Verschiebungen den hydrodynamischen Radius ermitteln.

↳ man kann in diesem Verfahren Zeit sparen, indem man mit einer hohen Bildwiederholrate (viele Bilder pro s/min) arbeitet u. jeweils Bildpaare sucht, die im Abstand Δt voneinander aufgenommen wurden u. alle diese Paare auswertet (Autokorrelation)



Aus der Autokorrelation erhalten wir die gleichen Informationen als wenn wir uns unsere Daten nur in den regelmäßigen Abständen Δt erhalten würden, haben aber 2 Vorteile

- a) Zeitersparnis
- b) Wir erhalten unsere Statistik gleich für einen Satz an versch. Δt -Werten

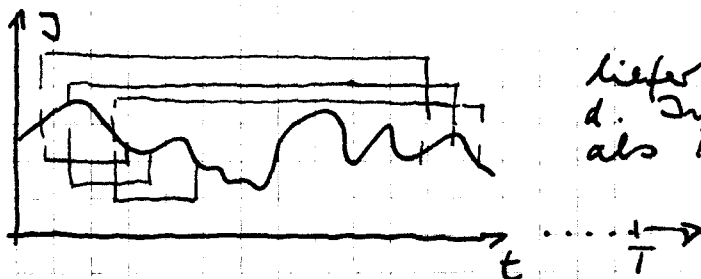


Die direkte Beobachtung von Teilchen mit einem Mikroskop ist leider nur für solche große Teilchen möglich, deren Größe wir einfach u. exakt auch mit anderen Methoden messen können.



↳ daher lohnt sich dies Verfahren besonders wenn wir bei nicht mehr bei direkt abbildbaren Teilchen Ensembleströmung beobachten.

Bei d. dynam. Lichtstreuung bestimmen wir die Autokorrelationsfunktion d. Streuintensität I als Fkt. des Zeitintervalls:



liefert Histogramm d. Intensitäten als Fkt. v. Δt

$R(\Delta t) = \text{Autokorrelationsfkt.}$

$$= \frac{1}{T} \int_{t=-T}^T J(t) \cdot J(t+\Delta t) dt$$

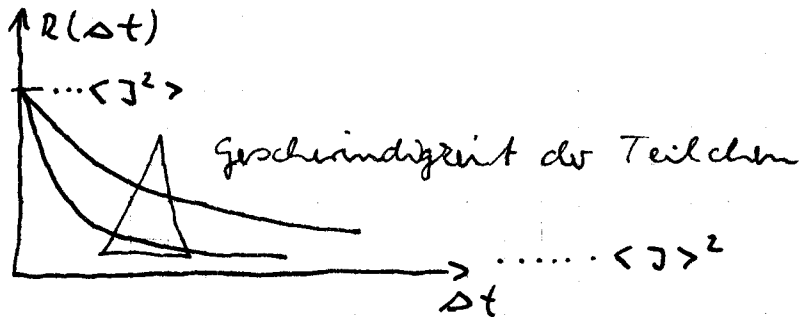
T : gesamte Messzeit

bei großen Δt : nicht mehr korreliert

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} R(\Delta t) = \langle J^2 \rangle \quad // \quad \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} R(\Delta t) = \langle J \rangle^2$$

bei kleinen schon

Messzeit muss deutlich größer sein als Δt .



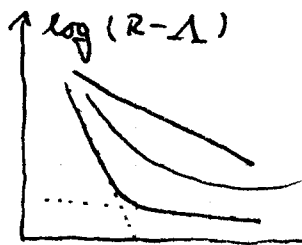
Man kann zeigen, dass R eine Exp.-Fkt. ist:

$$R(\Delta t) = \Lambda + B \exp\{-\Gamma \Delta t\}$$

$$\Gamma = 2 \left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \frac{k_B T}{6\pi \eta r}$$

Maß f. Länge d. Strecke d. Teilchens
1. Konz.-fluktuation

↳ aus d. log. Auftragung v. $R(\Delta t)$ können wir den hydrodynamischen Radius ermitteln:



— bei einheitlicher Teilchengröße

↳ + aus Steigung

— zwei drastisch untersch. Größen ($\hat{=}$ 2 Geraden)

Δt — breite Teil.-größe-Verteilung

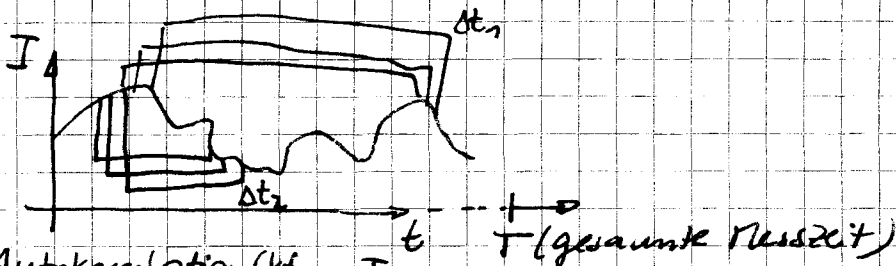
Wenn die Teilchengröße nicht einheitlich ist, ist $R(\Delta t)$ eine Summe v. Exp.-Fkt.

↳ keine Gerade mehr aus log. Auftragung!

Bei einer breiten Teilchengrößenverteilung
keine Gerade mehr.

Ergebnisse
nicht besser
als Infos,
die ich
reinstecke.

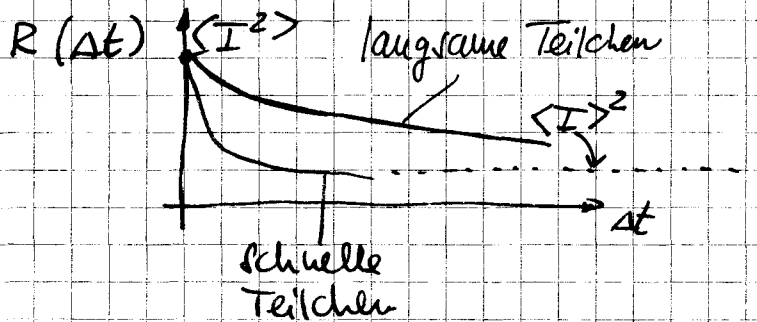
Annahme über die Teilchengrößenverteilung
machen (z.B. Gaußkurve) u. die relevanten
Parameter anpassen.



Autokorrelationsfkt.

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

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} R(\Delta t) = \langle I^2 \rangle \quad \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} R(\Delta t) = \langle I \rangle^2$$



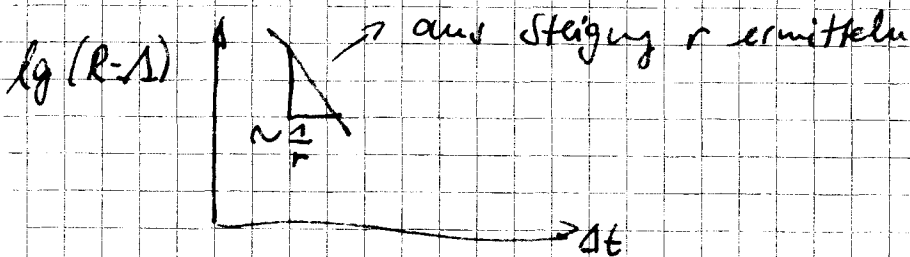
- wenn kann zeigen:

$$R(\Delta t) = A + B \exp\{-\Gamma \Delta t\}$$

$$\Gamma = 2 \left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \cdot \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

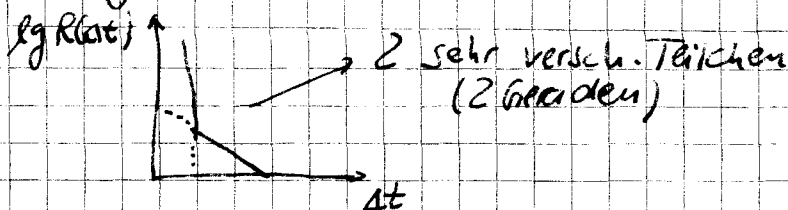
hydrodynam. Radius

- aus der logarithm. Auftragung der Autokorrelationsfunktion können wir den hydrodynam. Radius ermitteln

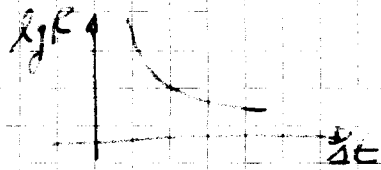


• wenn die Teilchengröße nicht einheitl. ist, ist die Autokorrelationsfunktion eine Summe von Exp.-fkt.

→ die logarithm. Darst. liefert eine krumme Kurve



- bei einer breiten Teilchengrößenverteilung erhält man nur keine optische Gerade

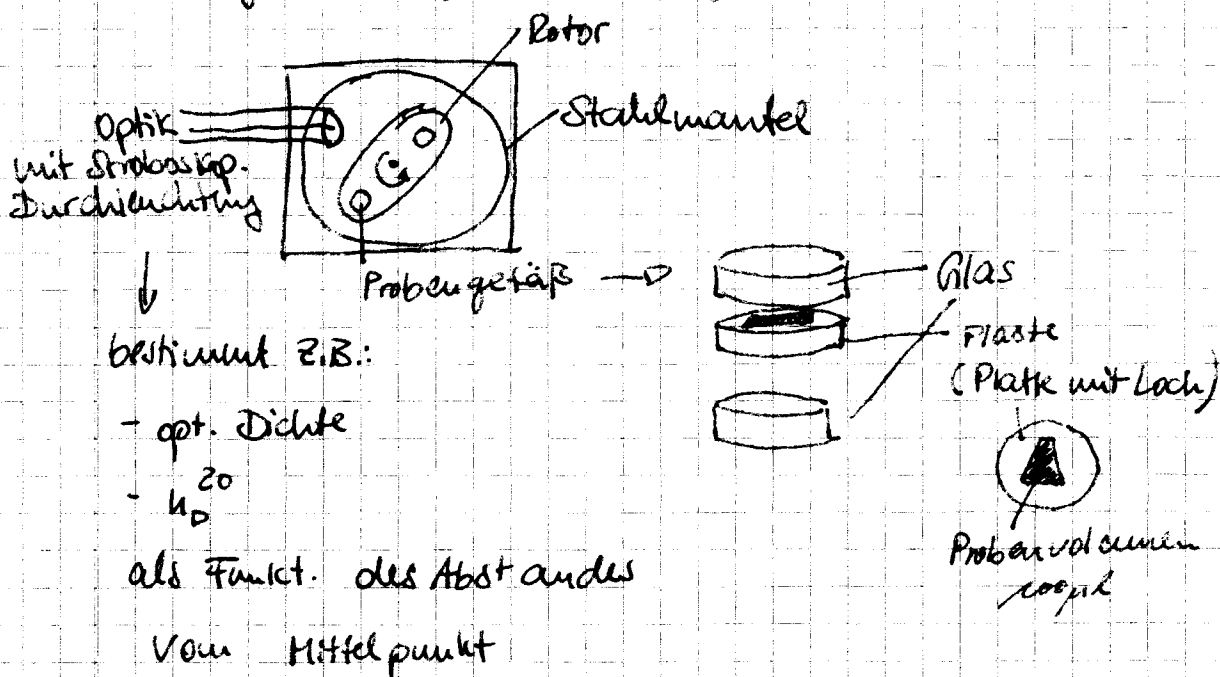


Annahme über Teilchen-
größenst. werden
(z.B. Gruppe unter) und re-
sultiert Kurvenverlauf

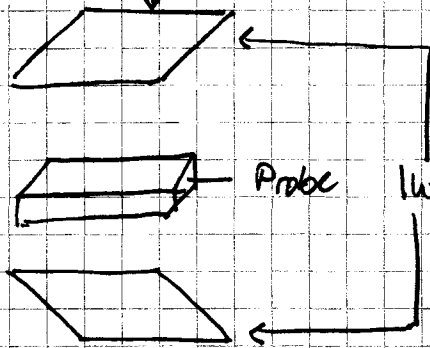
13.06.07

Sedimentationsanalyse

- Partikel trennen sich von Disp.-mittel unter-
scheidet sedimentieren oder rahmen auf
 - man kann diesen Effekt nutzen, um Beweg-
lichkeit im Schwerfeld und daraus den hydro-
dynam. Radius zu bestimmen
(vorausgesetzt Dichte ist konstant)
 - oder man kann Dichte bestimmen
 - bei kleinen Part. reicht Schwerkraft nicht mehr
aus, um in vernünftigen Zeiten Sedimentation
zu erreichen
- man führt die Sedimentation in einer Zentri-
fuge bzw. Ultrazentrifuge durch



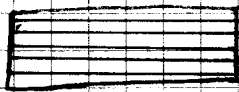
monochromat. Licht



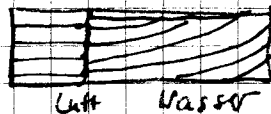
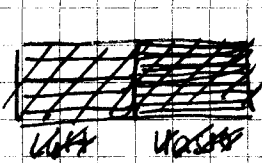
Interferometer (2 gegeneinander geneigte, halbdurchlässige Spiegel)

- bei homogenem Medium beobachtet man gleichförmige gerade Streifen

Betrachter



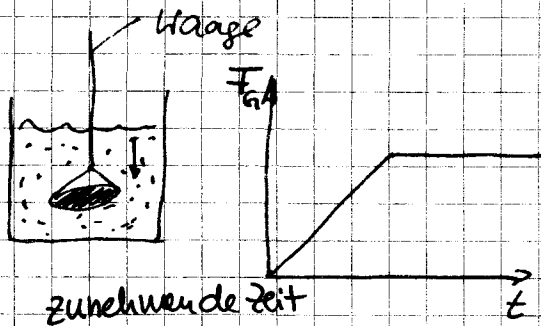
- bei einem inhomogenem Medium verschieben sich die Streifen, abhängig vom n_D^{20}



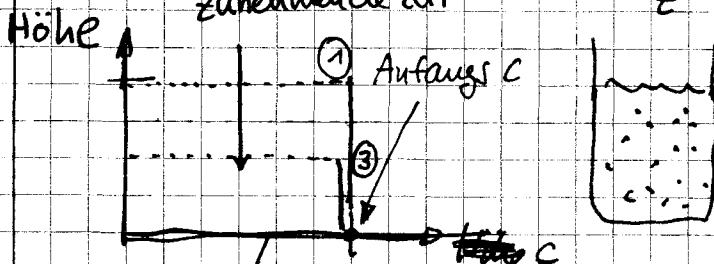
= Schlierenoptik

mit einem Gradienten im n_D^{20}

-> Wenn P.A. einheitlich sind



- Partikel sedimentieren, auf Waage



①②③ Partikel fallen mit „scharfer“ Kante nach unten

Ende (keine Gerade sondern ein Punkt bei unendl. c)

→ Wenn Partikel un einheitlich (fallen nicht mit scharfer Front runter)



⇒ Sedimentationsanalyse liefert eine Verteilungsfkt. der hydrodynam. Radien

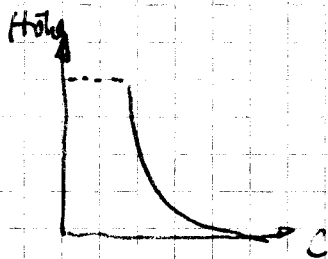
Dichtegradientenmethode

- Mischung aus zwei LM untersch. Dichte wird so lange zentrifugiert, bis sich ein Dichtegradient ausbildet, die Partikel wandern dann an die Stelle, an der ihr Auftrieb die Zentrifugalkraft kompensiert

⇒ Dichte d. Partikel

Sedimentationsgleichgewichtsmethode

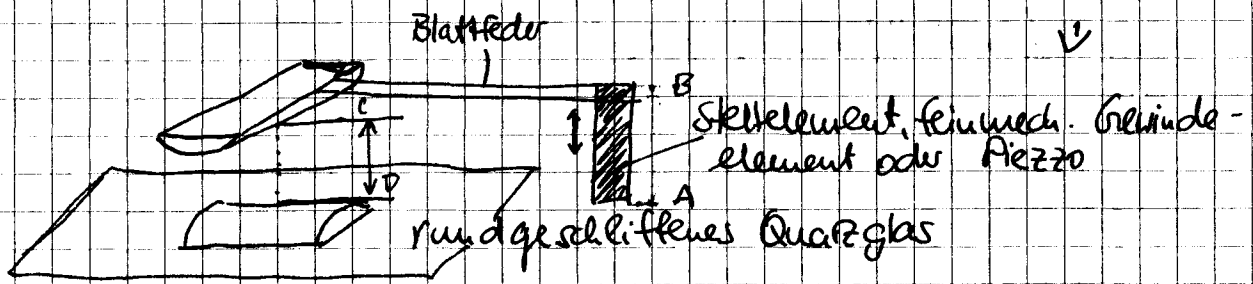
• man zentrifugiert mit niedriger Umdrehungsgeschw. bis sich ein Konzentrationsgradient analog zur barometr. Höhenformel ausbildet



⇒ Masse der Partikel (unter der Annahme einer Verteilungsfkt.)
→ Verteilungsfkt. der Partikelmassen

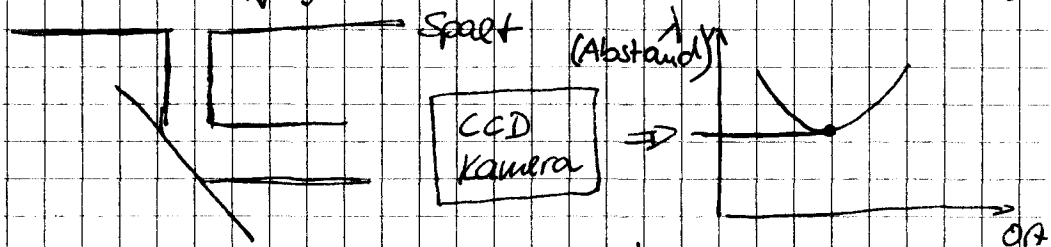
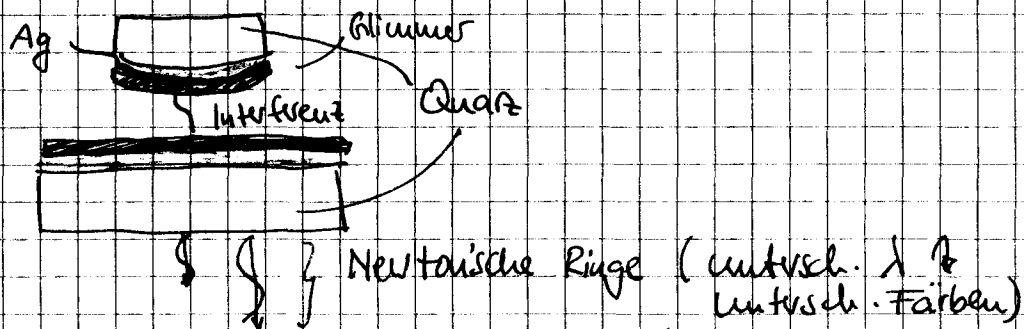
• die Kombi der 3 o.g. Methoden erlaubt uns über die Korrelation von Masse, Dichte, hydrod. Radius auch große Aussagen über die Form

- Surface Force Aparatus



Wird aus der Position des Stellelements bestimmt, oder über ein kapazitives oder induktives Element gemessen

- Länge CD wird über Interferometrie gemessen
weißes Licht ↓



↳ So bekommt man Abstand zu Ag-Schichten
hier

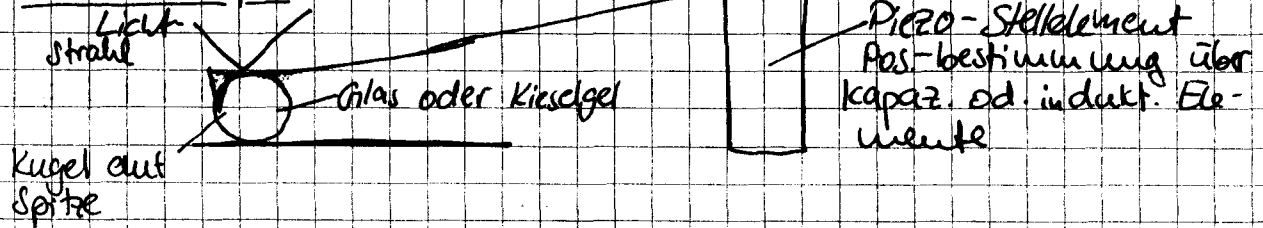
- aus Diagramm auch zu sehen dass OF nicht deformiert (wenn unten nicht abgeplattete Kurve)

- Diskrepanz zu \overline{AB} und \overline{CD} ergibt die Deformation der Blattfeder, und somit die Kraft zu den OF messen

- \overline{CD} - Abstand zu verspiegelten OF

→ irgend wann im Zuge des Experiments muss man die OF in Kontakt fahren, um die Dicke der Rittersplättchen zu ermitteln

Kraftmikroskopie

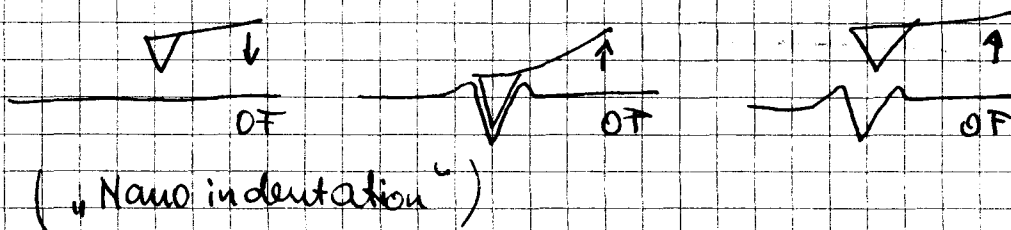


- Deflektion der Feder wird gemessen \rightarrow Kraft (Verbiegung)
- Deflektion der Feder + Info aus dem Stellelement \rightarrow Abstand

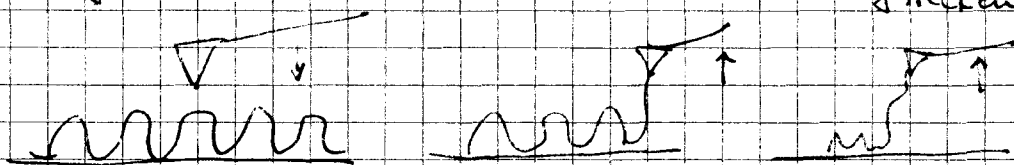
\Rightarrow Kraft-Abstands-Info, aber keine Info über die Deformation der OF

- wird auch mit scharfen spitzen eingesetzt um

a) die Unterlage zu deformieren und etwas über deren Härte zu erfahren "Microindentation"

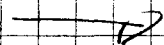


b) an einzelne Moleküle aufzunehmen und zu strecken

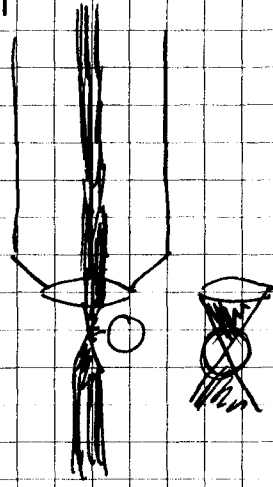


Optische Pinzetten (optical tweezers)

- ein dielekt. Partikel, mit n_p^2 der Licht ist als, umgebenes Medium wird in einem inhomogenen elektr. Feld in die Bereiche höherer Feldstärke gezogen
- den Gradienten in der elektr. Feldstärke erzeugt man experimentell durch einen fokussierten Laserstrahl



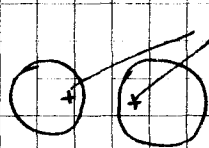
Mikroskop Laserstrahl



- durch geschickte Optik bzw. computerkontrollierte Kombination von Verschieben und Auf/Ab-schalten des Lasers kann man "beliebig viele" opt. Pinzetten in der Probe positionieren und gegeneinander verschieben

- man kann die Partikel durch das Mikroskop beobachten und man kennt die Position des Tweezers und seine Stärke

Aufsicht:



Fokus zweier untersch. Tweezer, Teilchen stoßen sich bei Annäherung ab

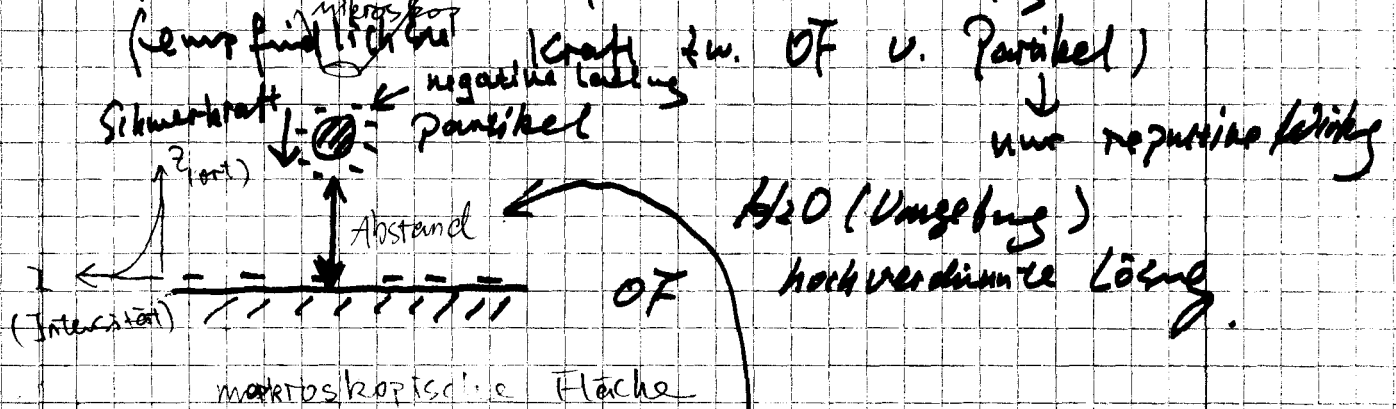
- aus der Verschiebung des Partikels gegenüber der Pos. des Tweezers kann man eine Kraft berechnen

Vorteil:

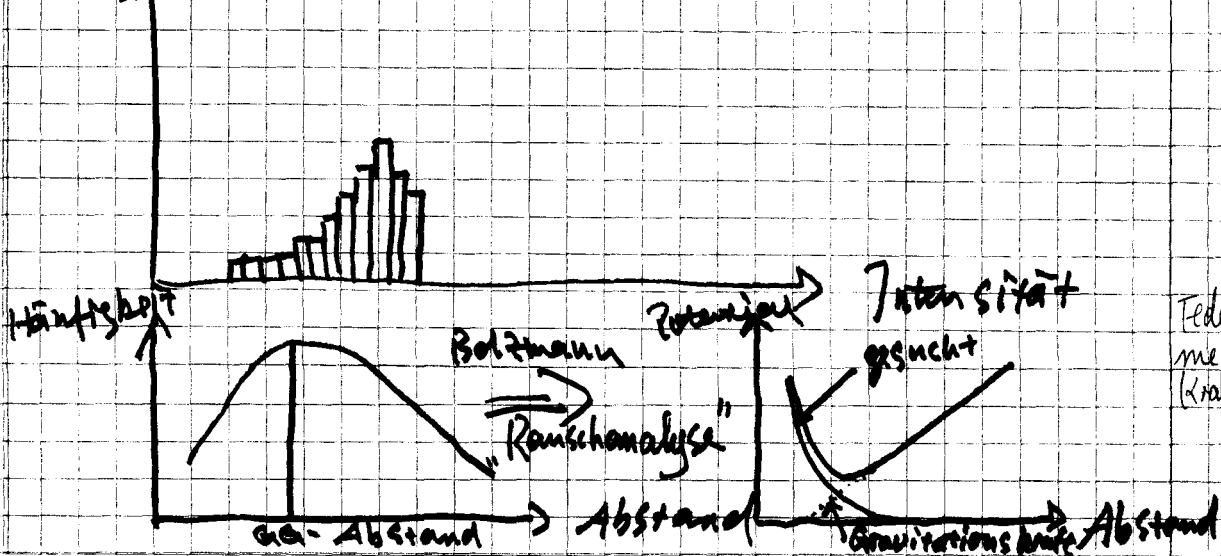
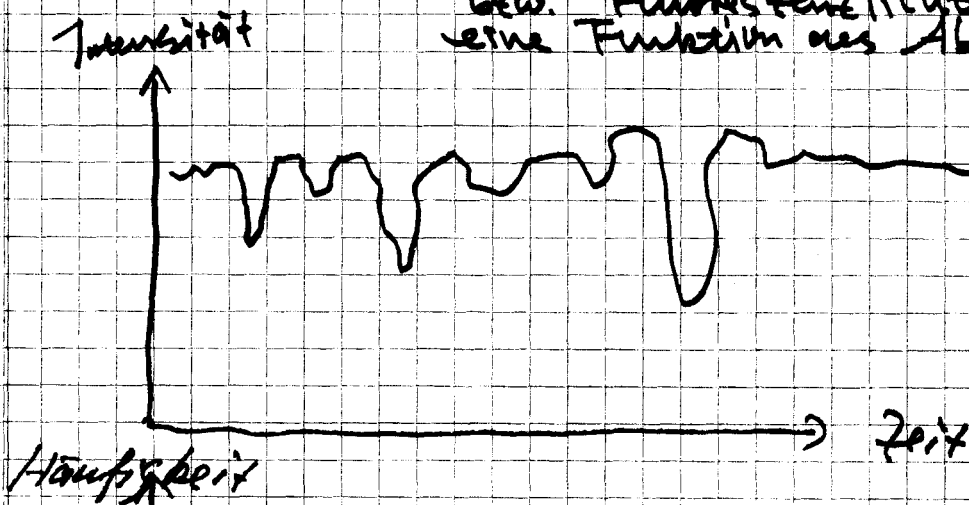
- 1) man kann Kräfte zu zwei Partikeln messen
- 2) man kann Strömungskräfte messen
- 3) die 'Federkonstante' mit der die Partikel gehalten werden kann kontinuierlich variiert werden und auch sehr klein gewählt werden

massen von Kräften zw. OF bzw. Partikel

- Surface force Apparatus (Verbiegung)
- Kraftmikroskopie (Gitternahe) ist schlecht (Kugel & Abstände)
- Optical tweeters (stark fokussierter Lichtstrahl) anderer Brechungsindex etc. Wechselfeld
- Total internal reflection microscopy



Partikel dringt in ein evaneszentes Feld eines totalreflektierten Laserstrahls ein und streut dieses Licht, bzw. fluoresziert. Die Intensität des Streulichtes bzw. Fluoreszenzlichtes ist eine Funktion des Abstandes



Feder konstant messen bei Kraftmikroskopie

Kraft - Abstand

Leistung vom niedrigsten anfang hoch zu drehen, bis Rechenanalyse nicht mehr durchführbar ist

isoelektrischer Punkt

Ladung eines Partikels

- In einer Dispersion wollen wir id.R geladene Partikel vorliegen haben und wissen, ob diese Ladung positiv oder negativ ist
- Die Ladung eines Partikels hängt häufig von der Umgebung ab, meist interessiert uns die Abhängigkeit von pH-Wert

• Trübungstitation

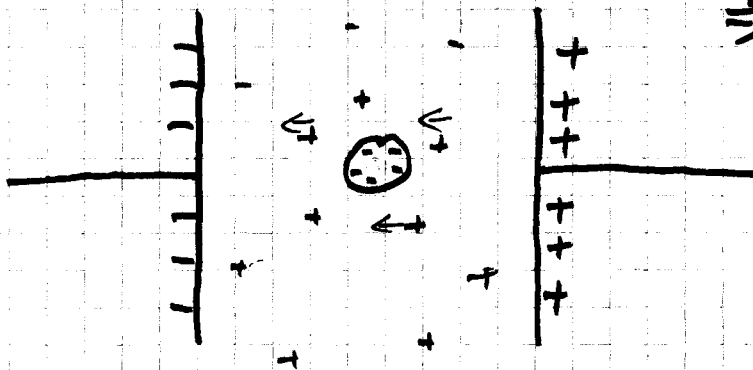
Zu einer Dispersion wird eine Säure bzw. Base zutritt.

- Die Dispersion wird beleuchtet und das Streulicht bei 90° detektiert. Bei verdünnten Dispersionen kommt es an Isoelektrischen Punkt zur Aggregatbildung und erhöhter Streuintensität

- Nach jeder Zugabe von Säure bzw. Base wird der Rührer abgestellt, eine vorgegebene Zeit gewartet und die Trübung des Überstandes, bzw. die Höhe des Sedimentationskuchens bestimmt.

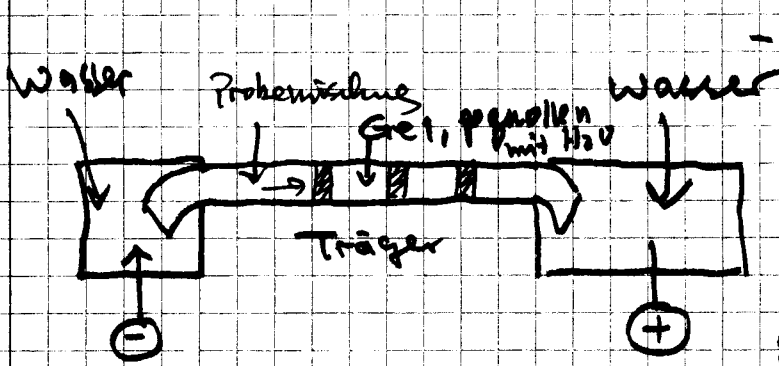
je dicker desto näher zu isoele. Punkt
umgekehrt, die ganze Lösung sich gerührt

Electrophoresis

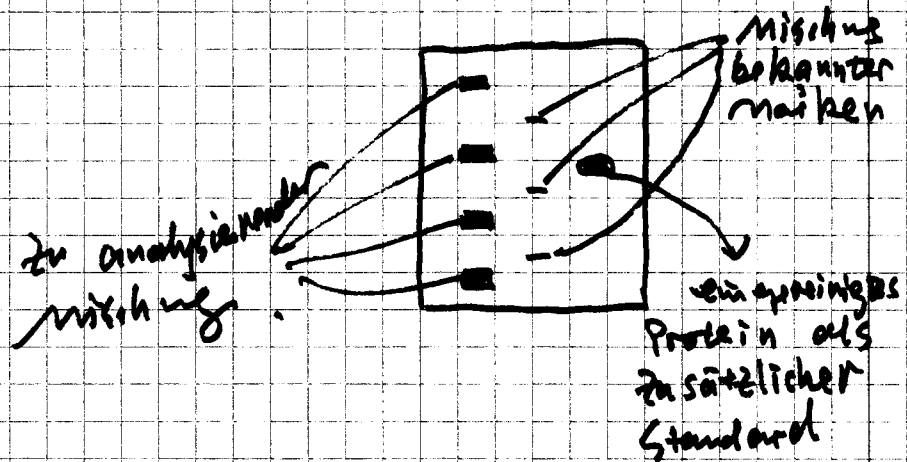


⇒ gibt uns die elektrophoretische Beweglichkeit bei +
Geschwindigkeit
 $\mu = \frac{\text{Geschwindigkeit}}{\text{Feldstärke}}$

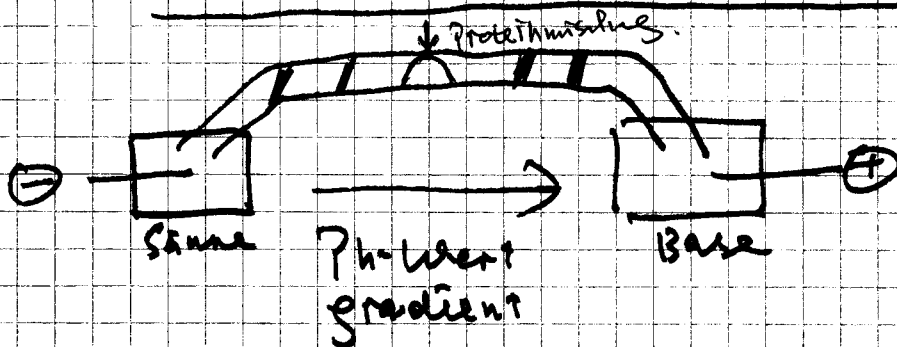
Gel-Elektrophorese



- Proteinmischung wird aufgetragen, einem elektrischen Feld ausgesetzt. nach vorgegebener Zeit wird der Gel-Block mit dem Träger entnommen, getrocknet und die Proteine angefarbt



Selbst-fokussierende Gel-Elektrophorese



- Elektrophorese findet in einem pH-Gradienten statt, Teilchen wandern so weit, bis sie in eine Zone gelangen, in der sie elektrisch neutral sind.
- Quantitative Erfassung der Beweglichkeit
 - a) direkte Beobachtung mit einer Mikroskop
 - b) Bewegung der Partikel in einem Interferenzmuster

