

Grenzflächenchemie III  
Kolloidanalytik

Was wollen wir über Kolloide wissen?

- Größe
- Form
- Anziehenden / Repulsiven Kräfte // Ladung
- Farbe
- Lichtbrechung
- Viskosität von Dispersionen
- Schmelzpunkt / Glasübergang

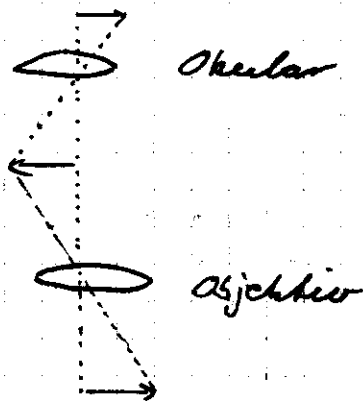
eher untergeordnetes Mater

"alles rote & gelbe in unseren Lebensmitteln ist Carotin, die genaue Farbe ist partikelgrößenabhängig"

Größenanalyse

Mikroskopie:

Lichtmikroskopie

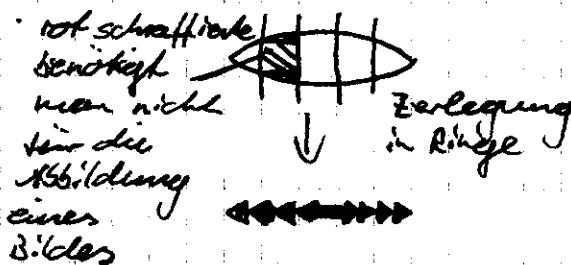


Beugung des Lichtes nur eindeutig für jeweils eine  $\lambda$   
 → chromatische Aberration

Grund für Unschärfe bei Aufnahmen mit mehreren  $\lambda$  gleichzeitig

Kernverzerrung - Aberration auf Grund der Tatsache dass Linsen nicht flach auf der OF sind.

→ Frenel'sche Linse



! diese sind immer gewölbt & es kann immer eine Verzerrung hinein → Hauptfrage nicht wann das evtl. opt. Mikroskopie mit Elektronen-Kraft Mikroskopie

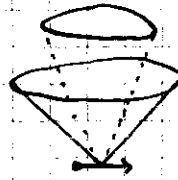
Lichtmikroskopie unterliegt dem Abbe'schen Limit:

klare Objekte erscheinen nicht mehr als scharfes Objekt, sondern als Beugungsmuster



→ 2 Objekte können nur dann als getrennte Objekte wahrgenommen werden, wenn sie weiter als eine halbe  $\lambda$  voneinander entfernt sind.

Die Auflösung eines Mikroskopes steigt mit seiner numerischen Apertur (d.h. mit dem Öffnungswinkel innerhalb, durch das Mikroskop Licht einfängt)



numerische Apertur

Öffnungswinkel kombiniert mit Brechungsindex des Zwischenmediums beeinflussen über math. Zusammenhang die num. Apertur

Deckplättchen Mikroskopie kann mit verschiedenen Beleuchtungs- & Immersionsarten verknüpft werden:

öl sind "wichtige" Teile der Optik nicht an falscher Stelle sparen

- Transmission
- Reflex
- Fluoreszenzmikroskopie



- Dichroitische Spiegel (reflektiert z.B. blaues Licht & lässt rotes Licht durch)

• "normale" Lichtmikroskopie erlaubt uns 2 Objekte zu unterscheiden, wenn sie weiter als 500 nm voneinander entfernt sind & Aussagen über ihre Form zu treffen, wenn sie größer als 7  $\mu\text{m}$  sind.

• Ultramikroskopie ermöglicht durch spezielle Beleuchtungstechniken auch die Detektion extrem kleiner Teilchen (als stark vergrößertes Beugungsmuster über Seitenlicht)

## Digitale Mikroskopie (Mikroskopie + Bildverarbeitung $\rightarrow$ Kombination mehrerer unabhängiger Bilder)

- Differenzabbildung - für Vorgang der eine langsame Veränderung durchläuft  
Berechnung der Differenz der Helligkeit eines jeden Pixels zweier Bilder

- Kompositbilder aus Bilderstapeln mit unterschiedlich positionierten Schärfenebenen

Es wird ein 'Bildstapel' aufgenommen, indem das Mikroskop in kleine Schritte dem Objekt angenähert & jedesmal ein neues Bild aufgenommen wird. Eine Software entscheidet, welche Anteile eines jeden Bildes 'scharf' sind. Diese Anteile werden zu einem Kompositbild mit "unendlicher Tiefenschärfe" zusammengefügt. In Verbindung mit der Abstandsinformation lässt sich bei opaken (nicht transparenten) Objekten zusätzlich dreidimensionale Rekonstruktion der Oberfläche erstellen.

Wie kommt man zu einer besseren Auflösung?

$\rightarrow$  kleinere Wellenlänge  $\lambda$

## Röntgenmikroskopie

Mikroskopie mit elektromagnetische Strahlung sehr kleiner Wellenlänge.

Bei der Verwendung von Röntgenlicht hat man drei Probleme:

- der Brechungsindex ist kleiner 1 ( $< 1$ )  
(Eigenfrequenz der im Medium angelegte Schwingung ist ~~kleiner~~ als die Frequenz der elektromagn. Strahlung  $\rightarrow$  anders herum bei der Lichtmikroskopie)
- das Verhältnis von Brechung zu Abschwächung ist sehr ungünstig
- Reflektivitäten für Röntgenlicht sind extrem klein  $\rightarrow$  benötigt extrem kleine Einfallswinkel zur Reflexion (Totalreflexion) haben aber Totalreflexion wenn man von der Luft kommt

mit konventionellen Röntgenquellen reicht die Brillanz nicht aus, um eine bildgebende Optik zu konstruieren


- drehende Anode mit  $e^-$  beschossen  
- 90% Bremsstrahlungsverlust

- $e^-$  Strahl auf fallendes flüssiges Metallrohr  
- keine Spannung im Metall aber auch  
- 90% Bremsstrahlungsverlust

Brillanz  
- Leistung pro  $cm^2$   
die die Lichtquelle abgibt  
- Zahl der Protonen pro  
2

Heutzutage steht uns Synchrotronstrahlung zur Verfügung, d.h. wir können es uns leisten, einen erheblichen Teil der Intensität zu verlieren und dennoch genug Intensität für eine Abbildung am Ende <sup>haben</sup> zur Verfügung.

fokussierende Elemente in solchen Mikroskopen sind:

- Linse  ... 50-700 mal wiederholt  
z.B. aus Bariumtitanat

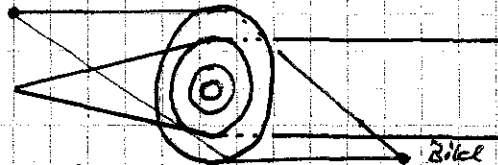


• eigentlich kleinere Spiegel & lange optische Wege

→ 1. Spiegel wird komplett ausgeleuchtet & spiegelt Licht in einen Streifen zum 2. Spiegel, der das Licht nochmal bündelt & in einem Punkt am Ende fokussiert

- Fresnel'sche Zonenplatte

Ringe bestehen aus irgend-einem strahlen-empfindlichen Schwermetalle



→ durch die Ringe wird ein Interferenzmuster erzeugt, das sich nach dem Abstand & den Dicken der Ringe richtet, so dass es sich durch Interferenz wie eine Linse verhält

→ Ein Muster (spezielles Muster) aus röntgen-scharfen Ringen erzeugt ein Beugungsmuster, das vereinfacht wie Lichtbrechung an einer Linse behandelt werden kann, allerdings verliert man 50% der Intensität.

Röntgenmikroskopie in der Regel im Vakuum, da Gas schon störend streut.

Röntgenlicht kann man im letzten Teil des Strahlenganges auch durch Medienfilme, die nicht im Vakuum sind & größtmöglichen Vorteil zum Elektronenmikroskop

→ Röntgenmikroskope sind deshalb "fest" in Biologiehand

• Röntgenstrahlung geht sehr gut durch Wasser & für Biologie

• i.d.R. nicht so wichtig für Materialwissenschaftler

Röntgenmikroskopie hat einen besonderen Vorteil, wenn es darum geht mit hoher Auflösung Objekte in flüchtige Medien d.h. besonders in flüssigen Masse zu beobachten

D.h. der Aufwandel wird i.d.R. nur betrieben um 'Lebensvorgänge' zu beobachten.

## Elektronenmikroskopie

### Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

↳ Synonym für abbildende e<sup>-</sup>-Mikroskopie

• abbildende Mikroskopie mit frei fliegenden Elektronen

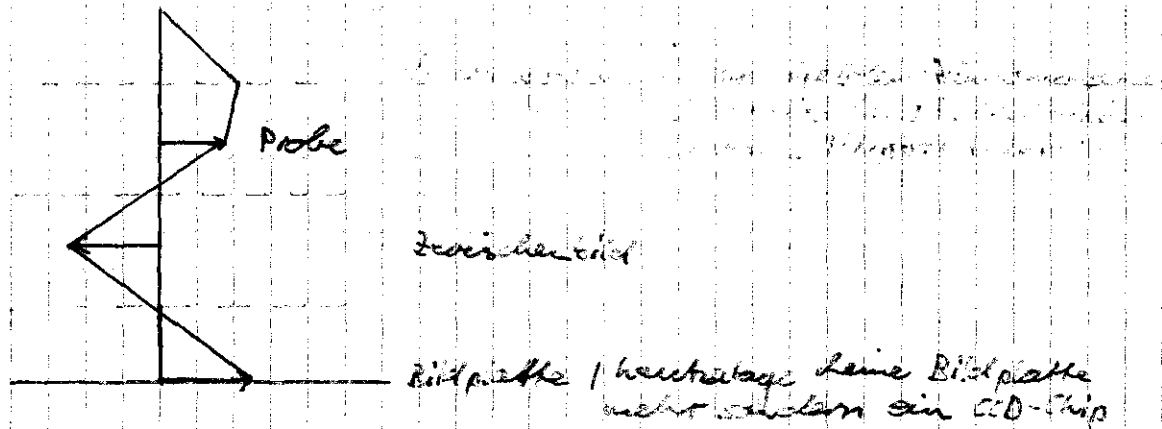


Bild ist beugungslimitiert; Größe des Objektes  $\propto$  Geschwindigkeit der e<sup>-</sup> Teilchen  $\rightarrow$  die mögliche Auflösung  $\propto \lambda$  hin zu atomarer Auflösung

• Die Elektronen werden von einer Elektronenquelle aus auf die Probe beschleunigt, durchdringen die Probe und werden anschließend durch inhomogene Schichtkräfte in Linsen- oder inhomogenen magnetischen Feldern abgelenkt, durch ihre Fokussierung dem Strahlengang eines klassischen Lichtmikroskops entspricht.

• Um die Flugbahn zu verfolgen benötigt man keine Wellenmechanik.

• Die Auflösung des Mikroskops ist durch die Wellenlänge des fliegenden Elektronen begrenzt.

• heutige "kalte" Elektronenquellen = "monochromatische" Elektronen  $\lambda$  alle e<sup>-</sup> gleiche  $E_{kin}$   $\lambda$  gleiche  $\lambda$

• bei warmer Lichtquelle Boltzmann-Verteilung  $E_{kin}$  der e<sup>-</sup> aus e<sup>-</sup>-Quelle

Es sind <sup>immer</sup> verhältnismäßig geringen Keufwand Wellenlängen möglich, die viel kleiner als die Wellenlängen des sichtbaren Lichtes sind.

→ Keuführung kann herunter gehen bis hin zu atomarer Keuführung.

Wenn man einzelne Atome sehen will, hat man ein Problem mit der Empfindlichkeit aber es gibt Beispiele, die zeigen, dass dies möglich ist. Meist versteht man unter 'atomarer Keuführung' die Abbildung von Stapeln oder Ebenen in einem Kristallgitter.

### Kontrast

Verlust von  $e^-$  aus dem primären Strahlengang durch Absorption oder Streuung.

Keuführung  
verschoben,  
da das  
zählende  
Bild ein  
positives o.  
negatives  
Bild ist

Traditionell werden TEM-Keufnahmen als negativ-Bild dargestellt. Dies ist jedoch Keuführung nicht mehr selbstverständlich. Wenn es sich nicht aus den zweifellos ergibt, muss daher nicht angegeben werden, woher der Kontrast stammt.

- TEM wird in Vakuum gemessen. Warum nur Selbstworte mit vielwige Dampfdruck untersuchen! → Keuführung der sonst recht günstige Methode

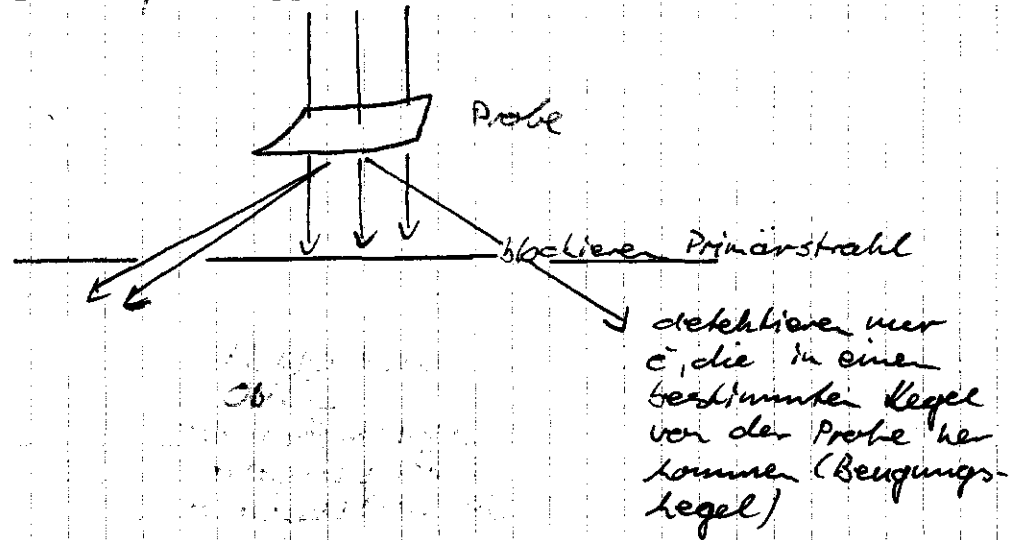
→ Wir sehen einen Kontrast zwischen 'viel Material' & 'wenig Material' im Strahlengang sowie zwischen schweren Elementen & leichten Elementen.

Man sieht auch eingeschränkt den Kontrast zwischen 'gering orientierten' Kristalliten & der Umgebung. D geht

bewusst eingesetzt.

Spezielle Kontrastierung:

- Dunkelfeldaufnahme



Durch eine Ringkammer werden fast ausschließlich Elektronen gesammelt, die von Kristalliten ausgehen, die im  $90^\circ$ -Winkel; d. h. günstig für eine Bragg-Diffraktion orientiert sind. Diese Elektronen werden wiederum ortsaufgelöst abgebildet  $\rightarrow$  man erhält eine Aufnahme, in der diese Kristallite stark hervortreten.

Element-Sensitive Elektronen-Mikroskopie

Nach dem Durchstrahlen der Probe werden die Elektronen durch einen Energiefilter geleitet. Dieser entfernt alle Elektronen aus dem Strahlengang mit Ausnahme derer, die durch inelastische Streuung einen vorgegebenen Energiebetrag verloren haben. Man kann diesen Energiebetrag frei wählen und somit so einstellen, dass nur solche Elektronen durchgelassen werden, die bei einem bestimmten Element z.B. durch Her- ausschlagen eines Elektrons aus einer bestimmten "Schale" ein Streueignis erfahren haben.

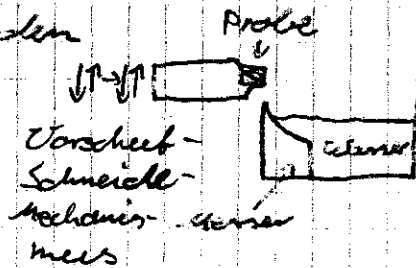
Resultat: Man kann Bereiche besonders hervorheben, die das gesuchte Element enthalten.

Probenpräparation

Proben müssen dünn sein, sonst kommen sie nicht durch

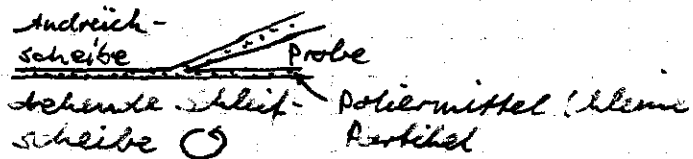
Untersuchung von aufgedünnten Proben:

- Schneiden



- Polieren

Schleift einen Keil in einer Probe  
 → nur geringster Teil des Keils durch-  
 smahlbar  
 → schichtweise ist beim Polieren nicht  
 gleich möglich



evig repräsentativ  
 sind die Aufnahmen?  
 → man muss einen Keil schleifen, da sonst die Probe zerbricht  
 → nur ein kleiner Teil ist durchstrahlbar  
 → Probe wird ungleichmäßig sich  
 → eventuell fallen "weiche" Bereiche weg

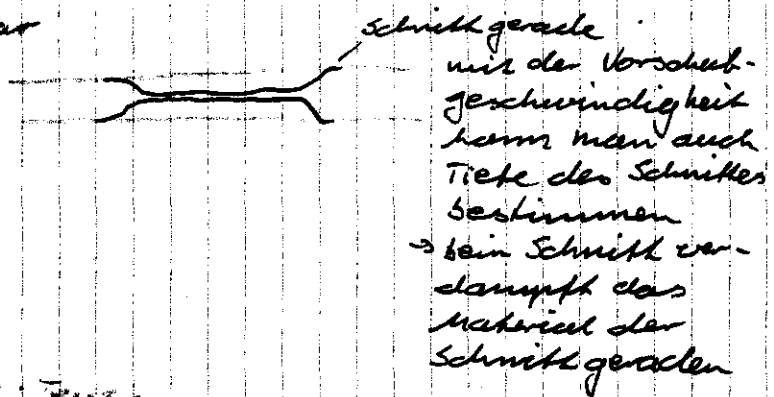
• FIB (Focused - Ion beam) - Präparation

Mit einem dünnen Strahl stark beschleunigter Ionen (z.B. Ga oder Ar-Ionen) wird die Probe lokal so stark beschädigt, dass das Material verdampft.

→ Mittel für Wahl

→ Vorteil: Man kann durchstrahlbare Scheiben mit parallelen Oberflächen erzeugen.

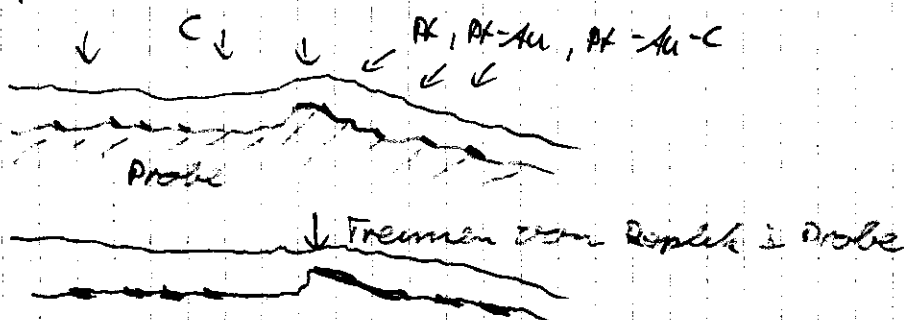
z.B. Messer



→ Nachteile: Fein

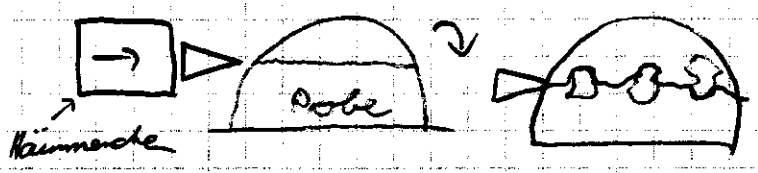
- langsam
- Gefahr von Abplatzungen auf der Probe
- magnetische Materialien können nicht geschnitten werden, da FIB im Elektronenmikroskop erzeugt wird & dort das Elektronenmikroskop zerstört würde

• Replicationsmethode



Struktur wiedergibt & einen schwach beleuchteten Relief bild ähnelt.

- Replikations technik wird häufig mit Brech- methoden verbunden
  - bei festen Proben: einfacher Brechen, Spalten oder Zerteilen



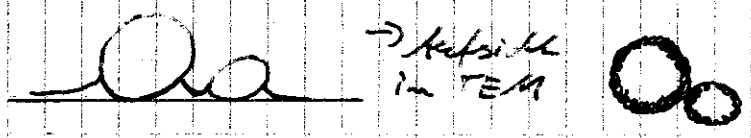
- bei flüssigen Proben: Gefrierbruch
- Bruch-Ätzverfahren: nach dem Brechen wird die Oberfläche geätzt
  - Das "Ätzen" ist einfaches Abseleminieren des Wassers
- Gefrierbruch-Ätzverfahren (bezieht bei wässrigen Proben):

• Staining (Auf färben)

- Farbstoff in der Elektronenmikroskopie bedeutet schwere Element

→ negative staining

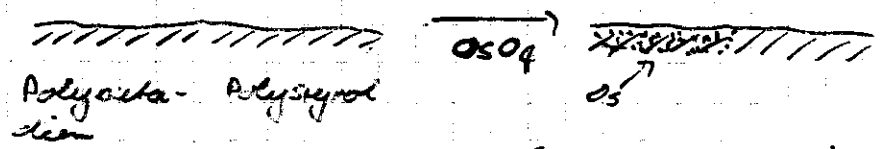
eine Lösung einer Substanz mit hohem Streu vermögen (z.B. Uranylacetat) wird hinzugegeben und füllt Hohlräume aus



→ positive staining

eine chemische Reaktion mit Teilen der Probe führt zu örtlich variierenden Ablagerungen z.B. Reaktion mit  $OsO_4$  oder  $PbO_2$

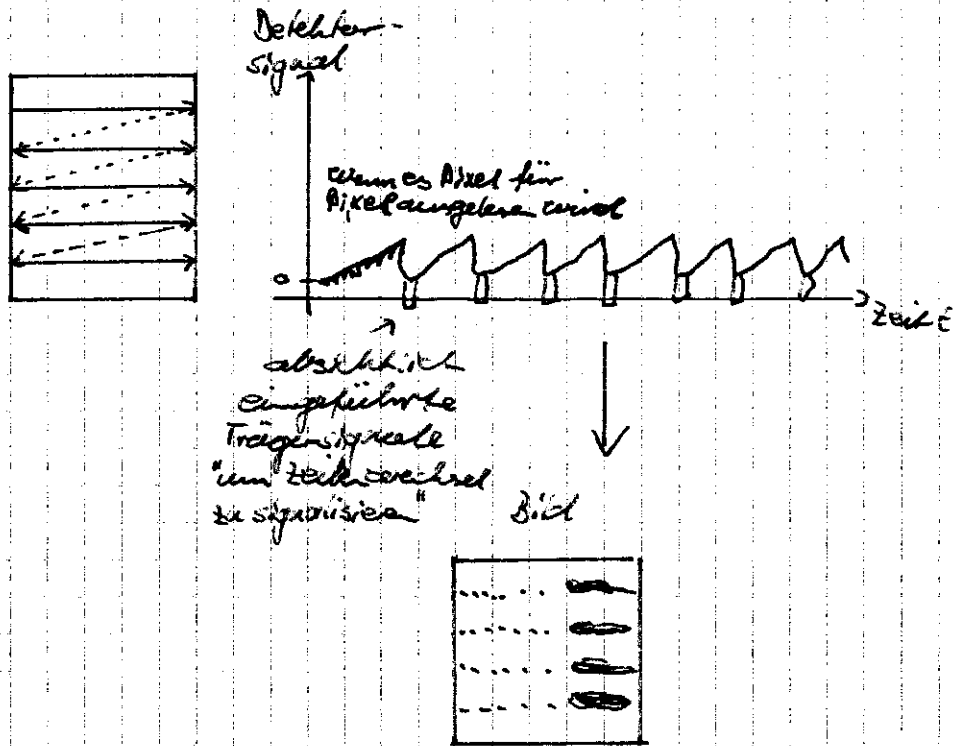
$OsO_4$  &  $PbO_2$  hat relativ hohen Dampfdruck  
 → "Dampf" reagiert mit Probe &  $Os$  oder  $Pb$  setzt sich in Stellen ein die den  $O$  der Probe ab



$Pb$  lagert sich auch in aromatische Systeme ein

$Os$  lagert sich nur in Polyoxadiazin ein an Doppelstrukturen

# Raster-Mikroskopiemethoden



→ Grundprinzip des Fernsehens

## Bei der Elektronenmikroskopie:

- Die Probe wird durch einen dünnen Elektronenstrahl gestrahlt
  - Dieser wird Zeile für Zeile über die Probe geleitet
  - Ein Detektor misst die Intensität der Probe (rückgestrahlte Elektronen, emittierte Strahlung)
  - Aus der Kombination von 'Intensität der Probe' & 'Position des Elektronenscanners' wird ein Bild erzeugt.
- Hier haben wir kein Paradoxienproblem & keine räumliche Verzerrung des Bildes, die durch die Position des Detektors erzeugt wird (Bildwinkel bei optischer Messung erzeugt i. d. R. eine Verzerrung z.B. scheinbar den Fernsehern von unten verschiebt oben schmaler als unten, obwohl er jeweils gleich dick ist & Parallelenbeispiel)

## Besonderheiten

Der Bildwinkel des Detektors erzeugt das Bild nicht, kann aber den Kontrast bestimmen.

Der Elektronenstrahl führt zu einer Aufzersetzung der Probe, diese muss abgeleitet werden.  
 z. B. leitfähige Proben werden auf leitfähige Substrate aufgelegt & meist mit Pt oder Au oder Ir, Au bedampft

Proben werden unter räumlicher Kontrolle durch den Detektor

führen zu einer Bildverzerrung

je feiner die Elektronenquelle, umso besser die Auflösung

Detektion:

alle von der Probe zum Detektor gelangende Elektronen

neue Elektronen mit einer bestimmten Energie

EDX (Energie dispersive Röntgenanalyse)

- Röntgenstrahlen werden analysiert

↳ 2 verschiedene Prinzipien zur Röntgenstrahlanalyse

SMA

EDX

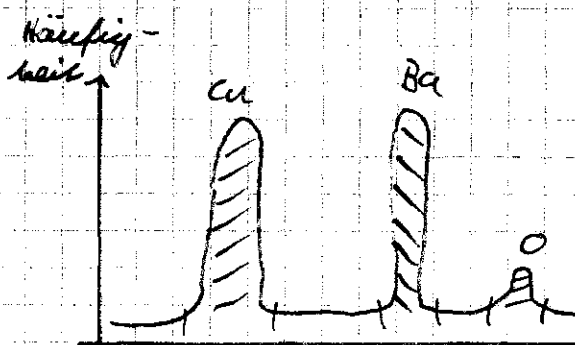
Röntgenstrahlung  
entsteht aus:  
- charakteristische  
Strahlung  
z.B. Leuchtprozess  
Bremsstrahlung

- Monochromator  
eingeschaltet
- Detektieren nur  
Röntgenstrahlung  
einer best.  $\lambda$
- gut für leichte  
Elemente "weiche  
X-rays"

- kein Monochromator
- Detektion über Spur-  
ionisierendes Spur des  
Röntgenstrahls im  
Halbleitermaterial
- erzeugte Spannung (Auslenkung)  
proportional zur Signal-  
stärke

EDX von Prof. Jodel niedergeschrieben

↳ Ein Halbleiterelement liefert bei Bestrahlung  
mit einem Röntgen-Photon einen Strompuls,  
dessen Stärke von der Wellenlänge des Photons  
abhängt. Man kann so durch statistische  
Auswertung dieser Ereignisse das Emissionsspektrum  
erkennen.



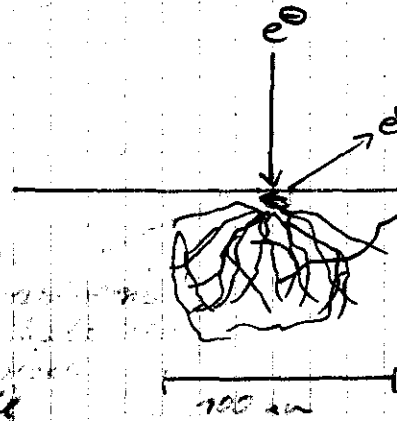
- durchs überartem  
ortsaufgelöste Bilder  
welche Atome wo  
im Bild sitzen

(Reihenfolge der  
Signale für die  
Atome hier im  
Spektrum wellenlänglich  
von der höchsten Wellenlänge  
nach der niedrigsten Wellenlänge  
gewählt)

Wellenlänge  
des Cu-Signals

Nachteil für EDX-Methode:

- geringe Ortsauflösung, schwer zu definierende Tiefe aus der die Information stammt



① niedriggestreute  $e^-$  kommen nur aus den oberflächennahen Bereich der Probe

② Bremsstrahlungsbirne die durch schnelle  $e^-$  entstehen

③ geringe Ausdringtiefe der Elektronen bewirkt eine gute Auflösung

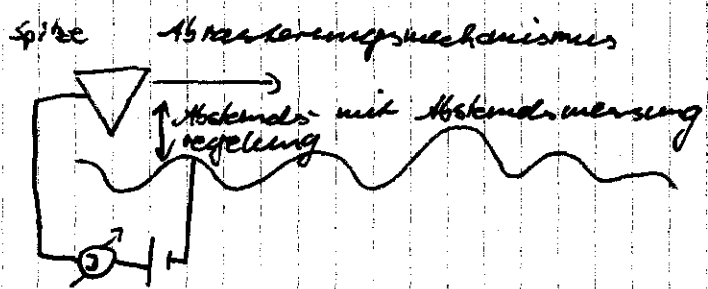
④ hohe Ausdringtiefe der Strahlung bewirkt eine geringere Auflösung & die Information wird aus größeren Tiefe in der Probe erhalten

man kann also in die Probe hinein schauen, wie ein Mikroskop aber die Auflösung ist nicht so hoch wie bei einer Rastersondenmikroskopie

Rastersondenmikroskopie

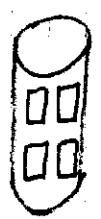
→ Tunnelmikroskopie, Kraftmikroskopie, Nahfeldmikroskopie

Tunnelmikroskopie



- fahre mit einer Spitze über die Probe  
- zwischen Spitze & Probe ist eine Spannung angelegt & man misst den fließenden Strom

Abkennensregelung über piezoelektrische Elemente



↳ kommt es zu präzisen Abstandsmessungen

- mit einem Abkennensregelungsmechanismus

↳ kann mit Spitze im gleichen Abstand oder mit unterschiedlichen Abstand über die Probe "fahren"

Messung:

• halbe Strom zwischen Spitze & Substrat  
konstant  
→ konstanten Tunnelstrom

↳ halbe Höhe bei konst. Tunnelstrom  
in Abhängigkeit von der Position

• halbe Abstand zwischen Spitze & Substrat  
konstant & messe Tunnelstrom in Abhängig-  
keit von der Position

Messung:

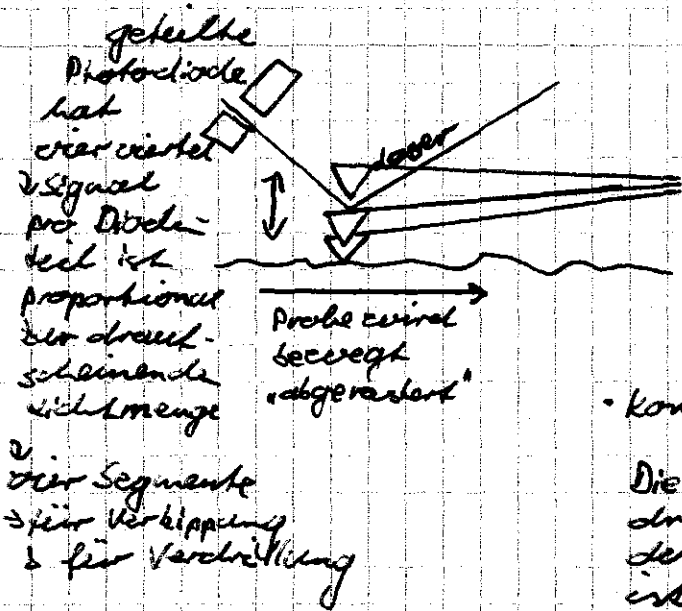
... die ...

... ..

... ..

... ..

Partikelkraftmikroskopie



• Kontaktmodus:

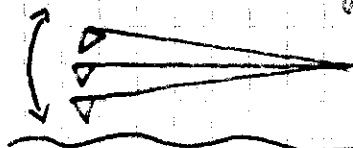
Die Spitze wird gegen die Probe gedrückt, so dass die Zerstörung der 'Balke', an dem die Spitze befestigt ist, eine konstante Werk annimmt

→ konstante Kraft

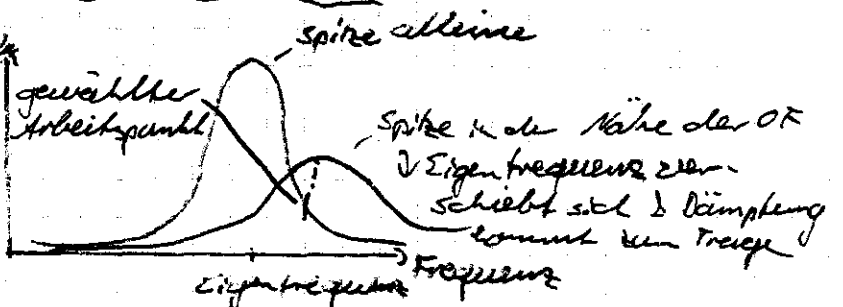
Dieser Modus funktioniert gut, wenn die untersuchte Probe 'hart' ist.

• Tappingmodus, intermittent contact mode:

Spitze ist nicht statisch, sondern wird zum Schwingen angeregt



Amplitude



Balke ist aus R. aus Si

Spitze ist ebenfalls aus Si oder SiN  
erweitert auch aus Carbonnanoröhren

Eigenfrequenz ist eine Funktion der Dämpfung & eine Funktion der Federhärte

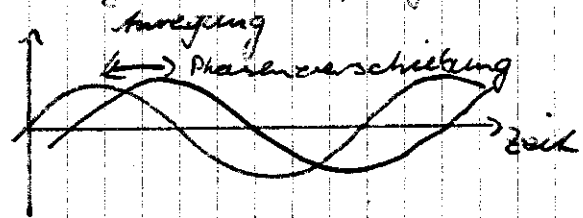
Die Spitze wird mit konstanter Frequenz in der Nähe der Eigenfrequenz angeregt  $\rightarrow$  erzwungene Schwingung

Die Amplitude der erzwungenen Schwingung wird durch die Annäherung an die Probe verändert (Dämpfung & Verschiebung der Eigenfrequenz).

Ein Rückkopplungsmechanismus regelt die Höhe der Spitze so, dass die Schwingungsamplitude konstant bleibt  $\rightarrow$  ortsaufgelöste Höheninformation

$\rightarrow$  ortsaufgelöstes Bild der Schwingungsamplitude sollte kontrastarm sein.

$\rightarrow$  ortsaufgelöstes Bild der Phasenverschiebung zwischen Anregung & Schwingung

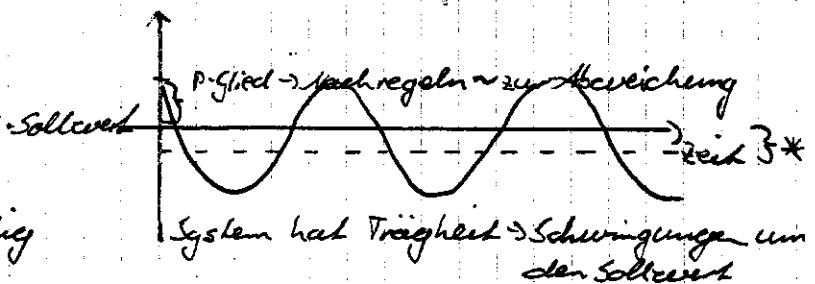


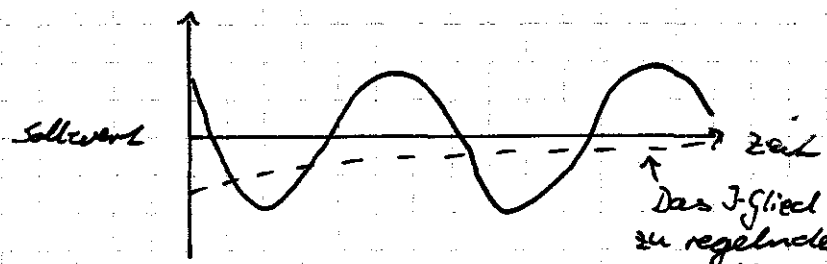
$\checkmark$  Phasenbild liefert den besten Kontrast & wird meist in Publikationen gezeigt. Mit dem Phasenbild kann man auch die Heterogenität der OF messen. Verhält sich immer nach dem Höhenbild, fragen um ein komplettes Bild der OF zu geben.

Der Rückkopplungsmechanismus, der die Höhe der Spitze so einstellt, dass das Messsignal konstant bleibt, ist i.d.R. ein PID-Regelmechanismus.

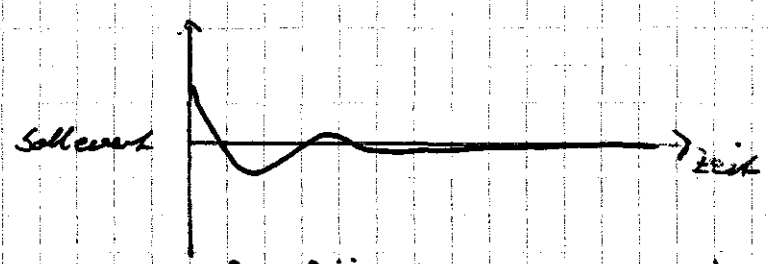
- PID-Regler
- proportional
  - integral
  - differential

\* Inhärente Abweichung, da das P-Glied die zu regelnde Größe nur proportional zur Abweichung nachregelt, also eine Abweichung notwendig ist, um die Regelgröße einzustellen





Das I-Glied regelt die zu regelnde Größe proportional zum zeitlichen Integral der Abweichung vom Sollwert.  $\rightarrow$  auf längeren Zeitskalen wird die Abweichung auf null gebracht.

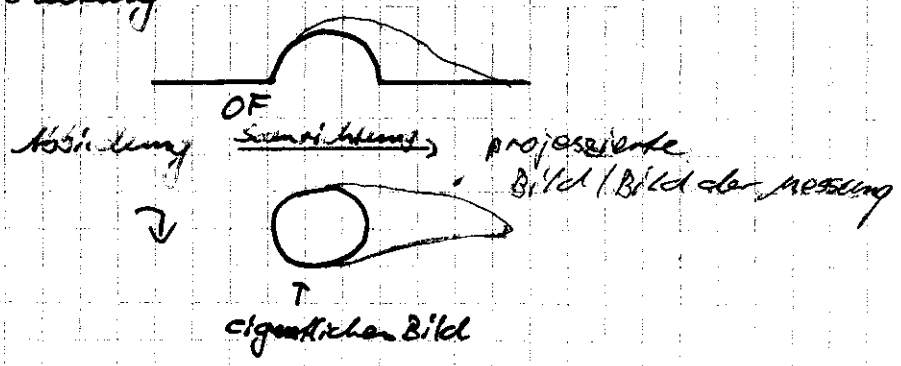


Das Dämpfungsglied bewirkt eine Regelung, die umgekehrt proportional ist zum zeitlichen Ableitung des Messsignals  $\rightarrow$  Schwingungen werden gedämpft.

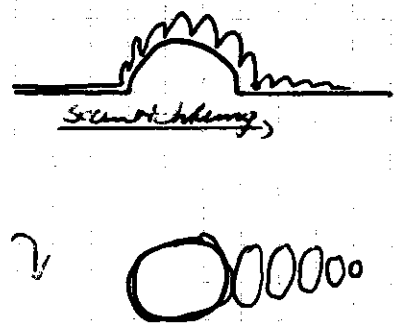
Die P, D-Regler sollten jeweils auf die äußeren äußeren Einflüsse abgestimmt sein.

Wenn die Regelung falsch eingestellt ist, gibt es zwei Artefakte:

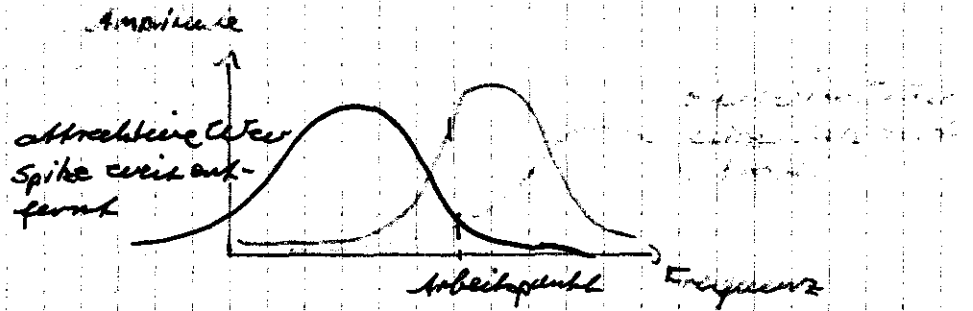
• Reverschwingung



• Chipping



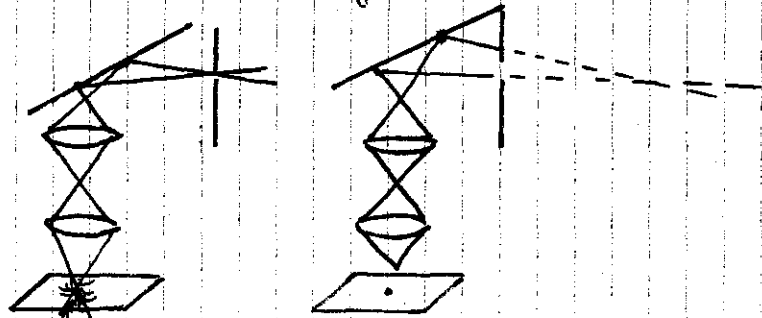
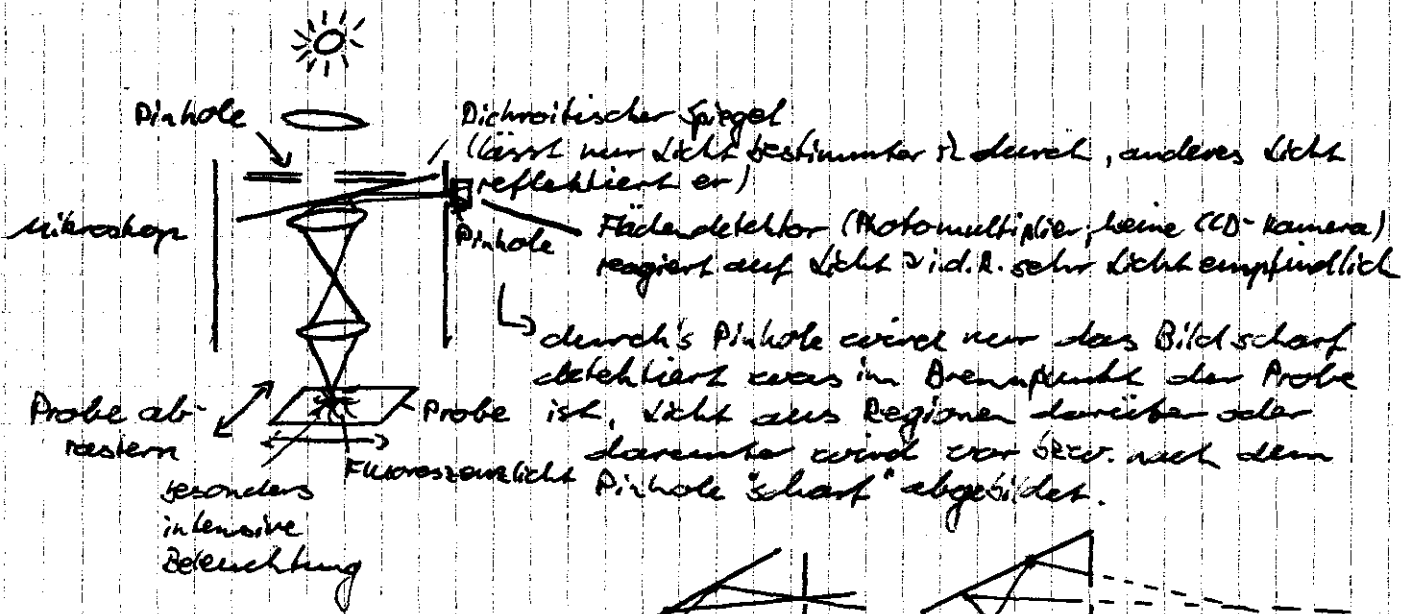
Ein zweiter Ankerpunkt: Wechsel von  
attraktiven zu repulsiven Arbeitspunkten



→ Höheninformationen, die man dadurch erhält, ist ein Ankerpunkt, sollte mit Vorsicht gegen einen Wechsel. Verhindert man im Vergleich zu einem Wechsel im Frequenzbereich

### Konfokale Mikroskopie

→ rastende Lichtmikroskopie unter Nutzung von Fluoreszenzlicht bzw. durch Streulicht



Aufnahme im Brennpunkt auf der Probe

Aufnahme mit Brennpunkt über der Probe

#### Vorteil:

- 3d-Bilder möglich "Tiefenbilder"
- schärfere Tiefenbilder

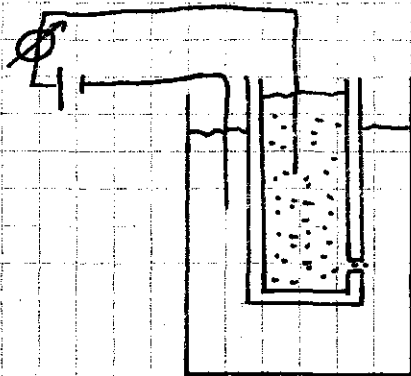
#### Nachteil:

- maximale Auflösung begrenzt auf Lichtmikroskopieauflösung

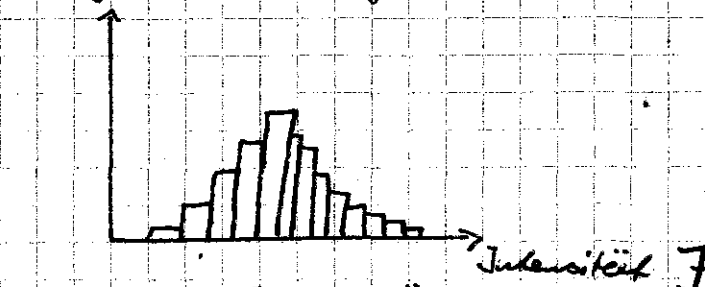
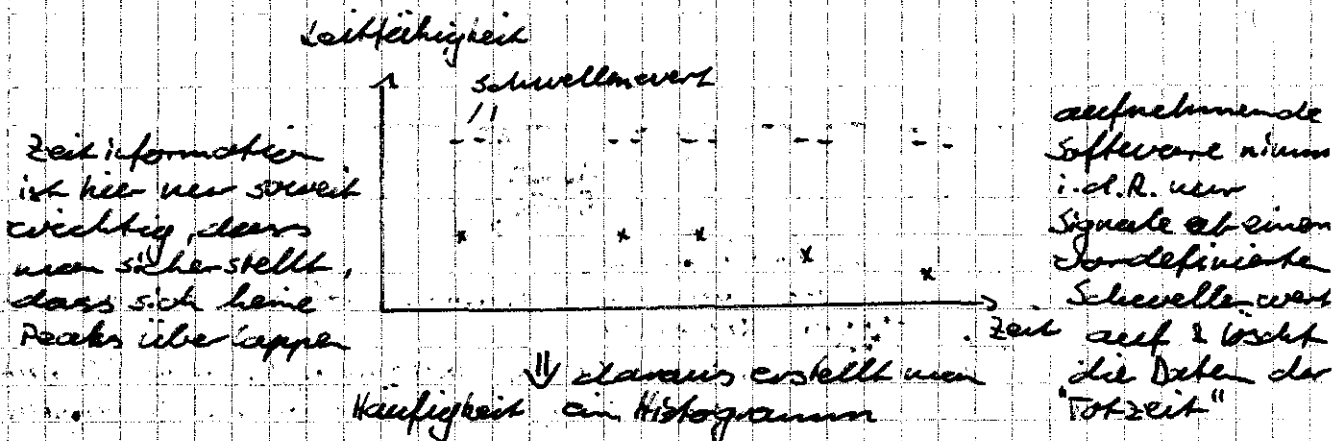
# Nichtabbildende Methoden

## Einzelteilchen Lichtstreuung / Zytometrie

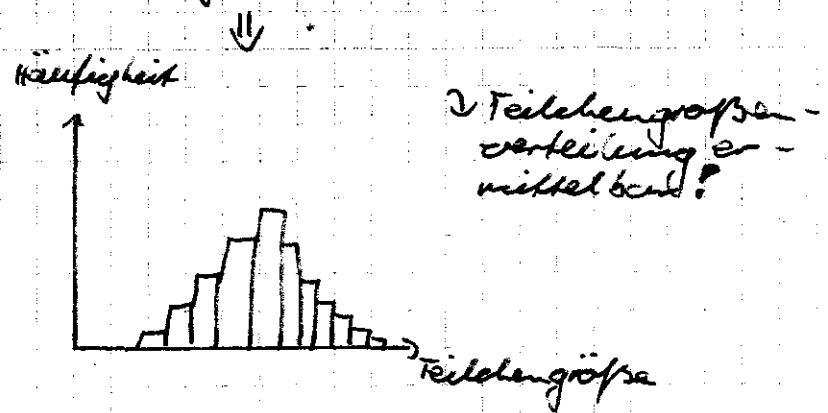
- Analyse von Teilchengrößen aus der Leitfähigkeit durch eine Kapillare



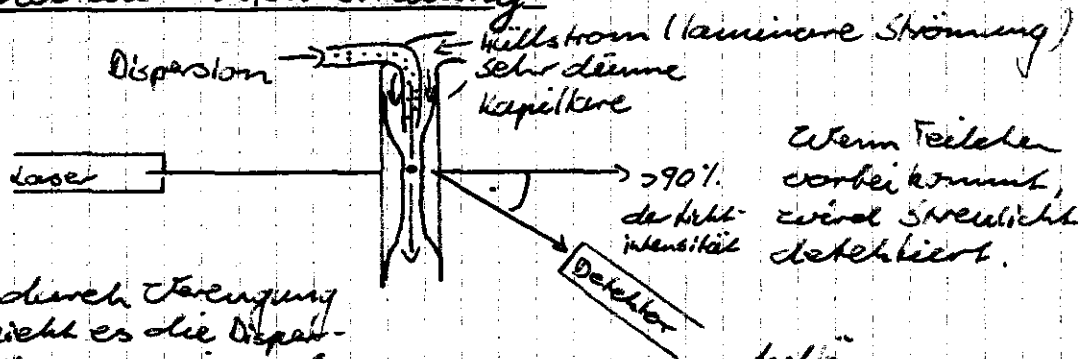
jedesmal wenn ein Teilchen durch das "lock" diffundiert detektiert man einen Spannungsabfall



aus der Intensität bzw. Leitfähigkeitsabfall kann man über eine math. Beziehung auf die jeweilige Teilchengröße schließen



## Einzelteilchen Lichtstreuung



durch Fokussierung zieht es die Dispersion auseinander & Teilchen bleiben auch mittig, da nur im Bereich der laminaren Strömung sind

Wenn Teilchen vorbeikommt, wird Streulicht detektiert.

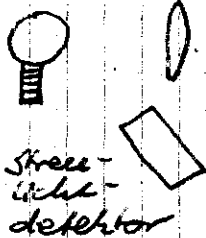
Abfängergrenze hängt von Laserintensität & Brechungsindex ab

99% der Zeit wird kein Messsignal registriert

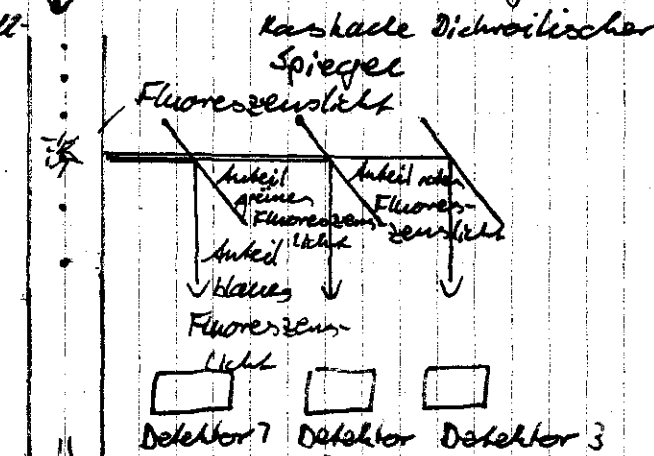
## Cytometrie

kommt aus der Biologie → Zellmessung

Kapillare mit Teilchen im Hüllstrom

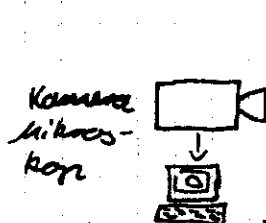


→ Größe des Objektes wird mit Hilfe des Streulichtdetektors herausgerechnet (Detektorsignal durch Streulicht detektorsignal teilen)



nach Messung können Zellen je nach Messergebnis sortiert werden

## Einzelteilchen Bildanalyse



im Anschluss direkte Bildanalyse - kaum Speichern der Bilder

Computergestützte Bildanalyse

verschieden Parameter an das Bild angepasst, die dann gespeichert werden z.B. Tabelle mit:

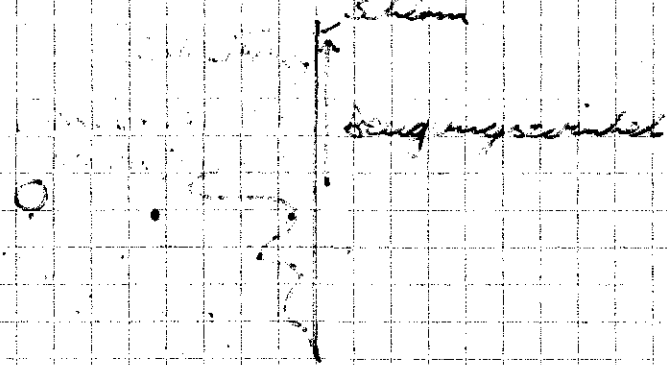
1. Hauptmerkmale 2. Hauptmerkmale 3. Lage des Schwerpunkts

# Lichtstreuung

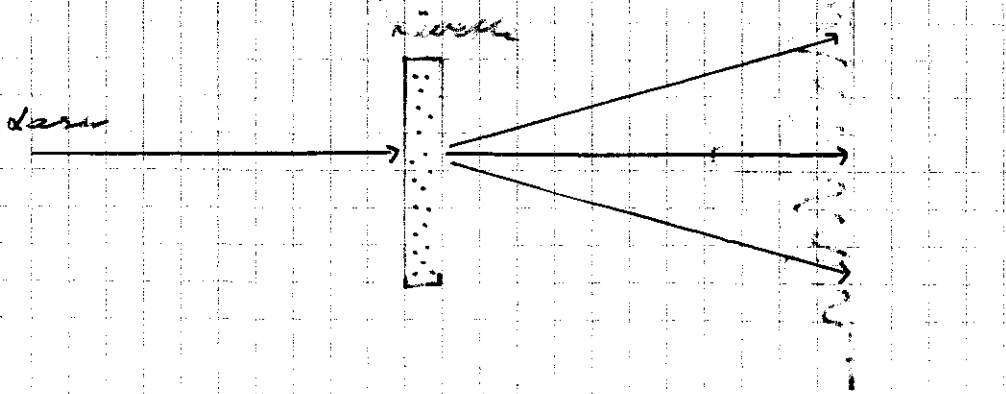
- Mie-Streuung / Fraunhofer Beugung
- Statistische Lichtstreuung
- Dynamische Lichtstreuung

## Fraunhofer Beugung / Mie-Streuung

Wird ein Teilchen einer Größe, die der Wellenlänge entspricht, von ein Strahlen der Wellenlänge trifft, beobachtet, so ergibt sich ein charakteristisches Beugungsspektrum, dass sich durch konstruktive Überlagerung des Lichtes ergibt. (Fraunhofer Beugung)



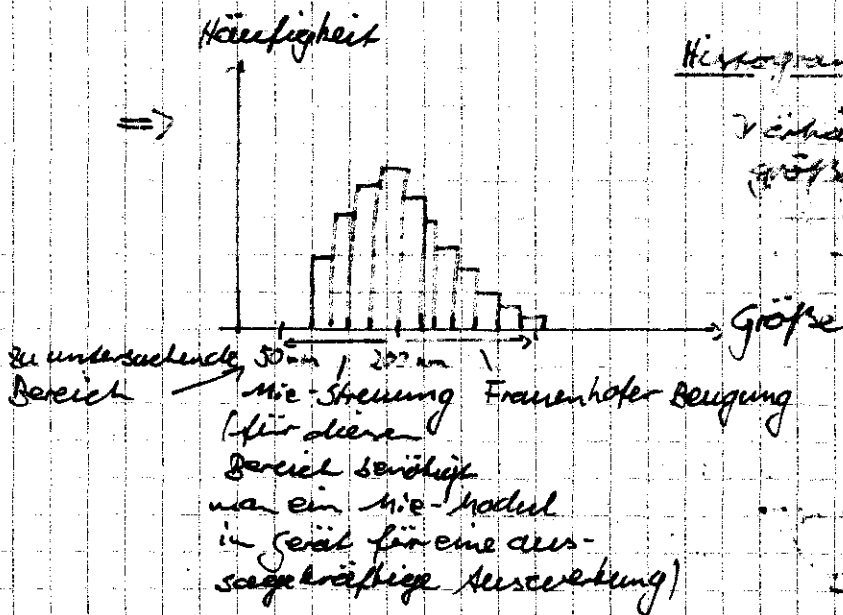
Bei einem Partikel, der kleiner als die Wellenlänge ist, wird eine charakteristische Abweichung, die sich mit der Wellenlänge des Lichtes ändert, beobachtet. (Mie-Streuung)



Bei der Fraunhofer Beugung, die nur bei sehr kleinen Wellenlängen beobachtet werden kann, ist die Wellenlänge des Lichtes viel größer als die Wellenlänge des Teilchens.

Zurück zur Fraunhofer:

- dass die Fraunhofer nur  $\lambda \gg d$  ist
- dass die Fraunhoferbeugung nur mit einem in
- unendlichem Abstand, nicht für eine kleine
- mit anderen Worten: die Fraunhoferbeugung
- ist nur eine Näherungslösung. Ausdrucksweise
- sollte das Experimentieren so weit möglich sein
- komplexe Verteilungen - Approximation als gestrichelte
- Kurve, um einen Vergleichspunkt darzustellen.



Histogramm

Verhältnis zur Partikelgröße

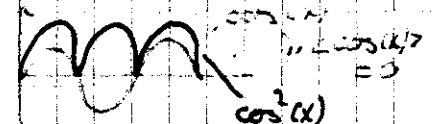
Statistische Auswertung

1. Bestimmung der Mittelwerte, falls die Verteilungen sich überlappen

Einfallende Wellenlänge

$$E = E_0 \cos(2\pi \nu \cdot t)$$

Wellenlänge:  $\lambda = \frac{c}{\nu}$



Strahlungsleistung  $\propto \cos^2(\theta)$  ist winkel abhängig  $E_s$

Strahlzentrum hat die Polarizierbarkeit  $\propto$

$\Rightarrow$  Dipolmoment  $\mu = \alpha \cdot E$  (induziert)

$$\mu = \alpha \cdot E_0 \cos(2\pi \nu \cdot t)$$

$$I_0 = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2$$

$$I_s = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_s^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 c \alpha^2 E_0^2 \cos^2(2\pi \nu \cdot t)$$

$$I_0 = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2$$

$$E_s = \frac{1}{4\pi \epsilon_0 c^2} \frac{1}{r} \sin^2 \theta \frac{d^2 \mu}{dt^2}$$

$$E_s = -\frac{\pi \kappa V^2}{\epsilon_0 \cdot c^2} \cdot \frac{1}{r} \sin \vartheta \cdot E_0 \cos(2\pi \nu \cdot t)$$

$$I_s = \epsilon_0 c \left[ -\frac{\pi \kappa V^2}{\epsilon_0 \cdot c^2} \cdot \frac{1}{r} \sin \vartheta \cdot E_0 \cos(2\pi \nu \cdot t) \right]^2$$

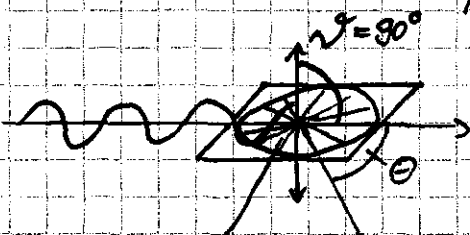
$$I_s = \left( \frac{\pi \kappa V^2}{\epsilon_0 \cdot c^2} \cdot \frac{1}{r} \sin \vartheta \right)^2 \cdot \epsilon_0 c E_0^2 \langle \cos^2(2\pi \nu t) \rangle$$

$$I_s = \frac{\pi^2 \kappa^2 V^4}{\epsilon_0^2 \cdot c^4} \cdot \frac{1}{r^2} \sin^2 \vartheta \cdot I_0$$

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{\pi^2 \cdot \kappa^2}{\epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{r^4} \cdot \frac{1}{r^2} \sin^2 \vartheta \quad \text{Streuintensität für ein Streuzentrum}$$

Spezialfall / senkrecht eingestrahlicht zum Dipol

$$\sin 90^\circ = 1$$



$$\frac{I_I}{I_0} = \frac{\pi^2 \kappa^2}{\epsilon_0^2 r^4} \cdot \frac{1}{r^2}$$

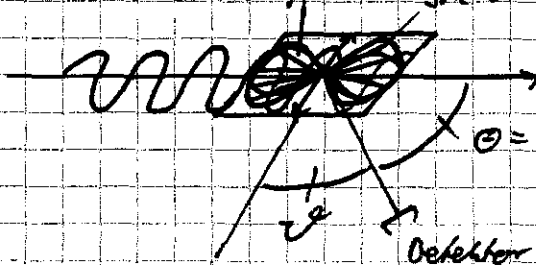
Intensität des Streulichtes in Polarkoordinaten der Darstellung

N-Achse der Moleküle

Allgemeiner Fall: für unpolarisiertes Licht?

$$\Rightarrow \frac{I}{I_0} = \frac{\pi^2 \kappa^2}{\epsilon_0^2 r^4} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$$

$\sin^2 \vartheta$ -abhängigkeit illustrieren



Spezialfall / parallel eingestrahlicht zum Dipol

$$\frac{I_{II}}{I_0} = \frac{\pi^2 \kappa^2}{\epsilon_0^2 r^4} \cdot \frac{1}{r^2} \cos^2 \theta$$

Raleigh-Verhältnis,  $R_0$

$$R_0 = \frac{I}{I_0} \frac{r^2}{(1 + \cos^2 \theta)} \cdot \frac{1}{V} = \frac{\pi^2 \kappa^2}{2 \epsilon_0^2 r^4} \cdot \frac{N}{V}$$

↳ homogene Intensität

Dichte Molekül pro  $m^3$

→ wenn ich jetzt Dichte  $kg/m^3$  kenne, könnte man so die Molmasse bestimmen.

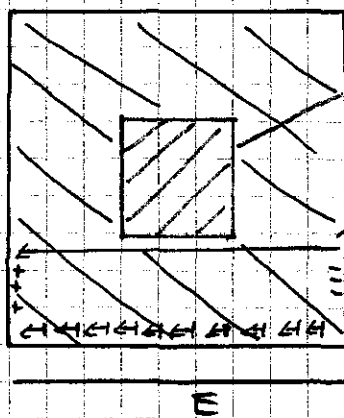
↳ hängt i.d.R. nicht, da man die Polarisierbarkeit nicht recht gut genug vorher bestimmen kann

→ im Gegenteil man nutzt diese Messung bei bekannter Molmasse, um die Polarisierbarkeit recht genau zu bestimmen!

# Streuung an Lösungen

- Im Vergleich zur Streuung an Gasen haben wir zwei Unterschiede
  - die Moleküle sind dicht gepackt
  - wir haben 2 Sorten von Molekülen

In einer gleichförmigen sehr dichten Packung von Streuzentren ergibt die Streuung einer ebenen Welle wiederum nichts als eine ebene Welle (Huygen'sche Prinzip der Wellenlehre). Abstrahlung zur Seite ergeben sich nur dann, wenn sich auf größeren Längenskalen Unterschiede ergeben. D.h. unsere Streuzentren sind nun nicht mehr isolierte Moleküle, sondern kleine Untervolumina,  $dV$ , die sich von der Umgebung unterscheiden.



Dipolmoment des Streuzentrums  

$$p = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot dV \cdot E = \alpha \cdot E$$

$\epsilon_r \cdot dV$   $\rightarrow$  ersetzt  $\alpha$  in den vorherigen Gleichungen  
 $\epsilon_r$   $\rightarrow$  Brechzahl von  $\epsilon_r$   
 $dV$   $\rightarrow$  Größe des Volumens  
 bei einem kleineren "innere Feld" gleich groß aber aufgegeben  $\rightarrow$  gesehen zu  $E$   
 im Dielektrikum "innere" Feld kleiner als  $E$

$$E_i = \frac{E_0}{\epsilon_r}$$

$$\epsilon_r \sim \bar{n}^2$$

$\bar{n}$  - Brechungsindex

Da die Streuzentren nicht a priori identisch sein müssen (und es auch wirklich nicht sind) müssen wir  $\alpha$  in den vorherigen Formeln durch die entsprechenden Mittelwerte  $\langle (\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot dV)^2 \rangle \Rightarrow$  wir suchen die Varianz der relativen Permittivität.

$$\langle \delta \epsilon_r^2 \rangle = \left[ \frac{\delta \epsilon_r}{\delta \phi_i} \right]^2 \langle \delta \phi_i^2 \rangle$$

$\phi$  - Volumenbruch  
 $\rightarrow$  Verhältnis des Volumens von Stoff 2 zu

$\frac{\partial \epsilon_r}{\partial \varphi_i}$  ist nicht so einfach zu bestimmen, weil einfacher  
 wenn sich Berechnungsweg bestimmen.

$$\langle \delta \epsilon_r^2 \rangle = \left[ \frac{\partial \epsilon_r}{\partial \bar{n}} \frac{\partial \bar{n}}{\partial c} \right]^2 \langle \delta \varphi_i^2 \rangle$$

$c_2$  - die  
 Konzentration  
 des Stoff 2

$$c_2 = \frac{m_2}{V} = \frac{m_2 \cdot n_2}{V \cdot n_2} = \frac{m_2}{V} \cdot \frac{n_2}{n_2} = \frac{m_2 \cdot \varphi_2}{V}$$

$V_2$  - das Volumen  
 des Stoff 2

$$\Rightarrow \frac{\partial c_2}{\partial \varphi_2} = \frac{m_2}{V_2}$$

$$\epsilon_r = \bar{n}^2 \Rightarrow \frac{\partial \epsilon_r}{\partial \bar{n}} = 2\bar{n}$$

$$\langle \delta \epsilon_r^2 \rangle = 4 \bar{n}^2 \left[ \frac{\partial \bar{n}}{\partial c} \right]^2 \langle \delta \varphi_i^2 \rangle$$

$$R_\theta = \frac{4 \bar{n}^2 \left[ \frac{\partial \bar{n}}{\partial c} \right]^2 \langle \delta \varphi_i^2 \rangle \cdot dV}{V}$$

$\int dV = \frac{V}{\rho}$   
 Zahl der  
 Streuzentren  
 pro Volumen, nicht  
 Zahl der Moleküle  
 pro Volumen

$$\Rightarrow R_\theta = \frac{4 \bar{n}^2 \left[ \frac{\partial \bar{n}}{\partial c} \right]^2 \langle \delta \varphi_i^2 \rangle \cdot dV}{V}$$

$$d\varphi_i = \varphi_i$$

$$\langle \delta \varphi_i^2 \rangle = \int_{\delta \varphi_i = -\varphi_i}^{\delta \varphi_i = \varphi_i} p(\delta \varphi_i) \delta \varphi_i^2 d\delta \varphi_i$$

$p(\delta \varphi_i)$   
 Wahrscheinlichkeit  
 einer Abweichung

$$p(\delta \varphi_i) = \frac{\exp \left\{ -\frac{\delta G}{k_B T} \right\} d\delta \varphi_i}{\int_{\delta \varphi_i = -\varphi_i}^{\delta \varphi_i = \varphi_i} \exp \left\{ -\frac{\delta G}{k_B T} \right\} d\delta \varphi_i}$$

Taylor-Reihe:

nur 2. Glied  
 abgelesen

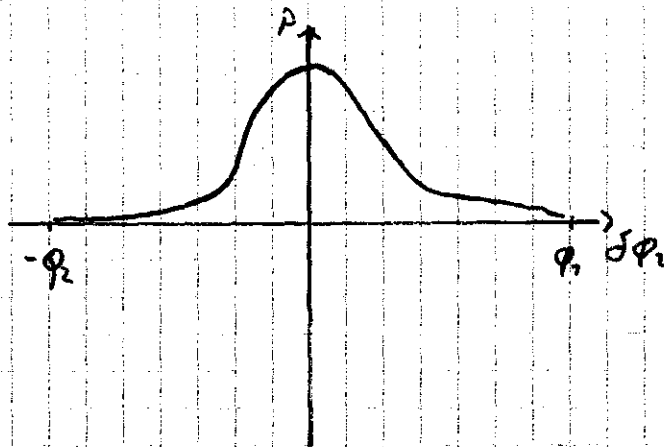
$$\delta G = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \delta G}{\partial \varphi_i} \delta \varphi_i + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \delta G}{\partial \varphi_i^2} \delta \varphi_i^2 + \frac{\partial \delta G}{\partial \varphi_i} (-\delta \varphi_i) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \delta G}{\partial \varphi_i^2} (-\delta \varphi_i)^2 \right]$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \delta G}{\partial \varphi_i^2} (\delta \varphi_i)^2$$

$$p(\delta\varphi) = \frac{\exp\left\{-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 G / \partial \varphi^2}{k_B T} \delta\varphi^2\right\} d\delta\varphi}{\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \exp\left\{-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 G / \partial \varphi^2}{k_B T} \delta\varphi^2\right\} d\delta\varphi}$$

≡ Normalverteilung  
bzw.  
Gauss'sche Glocken-  
kurve

Normier-  
ungsfaktor  
(Zustandssumme)



Gauss-Funktion ist  
generell  
 $f(x) = e^{-x^2}$

$$\Rightarrow \langle \delta\varphi^2 \rangle = \frac{k_B T}{\partial^2 G / \partial \varphi^2}$$

### ideale Mischung

$$\Delta_{\text{mix}} G = -T \Delta_{\text{mix}} S = RT \left[ \frac{\varphi_1}{\bar{v}_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{\bar{v}_2} \ln \varphi_2 \right] \cdot dV$$

$$\frac{\partial^2 \Delta_{\text{mix}} G}{\partial \varphi_1^2} = RT \left[ \frac{1}{\bar{v}_1 \varphi_1} + \frac{1}{\bar{v}_2 \varphi_2} \right] \cdot dV$$

$\approx 0$

verdünnte Lösung  $\Rightarrow \bar{v}_1 \varphi_1 \gg \bar{v}_2 \varphi_2$

$$\frac{\partial^2 \Delta_{\text{mix}} G}{\partial \varphi_1^2} \approx \frac{RT}{\bar{v}_1 \varphi_1} \cdot dV = \frac{RT}{\bar{v}_2 \left( \frac{\bar{v}_1 \varphi_1}{\bar{v}_2} \right)} \cdot dV = \frac{RT}{\bar{v}_2 \left( \frac{\bar{v}_2 \cdot c_1}{m_1} \right)} \cdot dV$$

$$\frac{\partial^2 \Delta_{\text{mix}} G}{\partial \varphi_1^2} = \left( \frac{m_2}{\bar{v}_2} \right)^2 \cdot \frac{1}{c_1} \cdot RT \cdot \frac{1}{m_1} \cdot dV$$

↑ name  
Volumen  
von Experi-  
mentator  
bestimmt

$$\Rightarrow \langle \delta\varphi_1^2 \rangle = \frac{k_B T}{\partial^2 G / \partial \varphi_1^2} = \frac{c_1}{\left( \frac{m_2}{\bar{v}_2} \right)^2 \cdot N_A \cdot \left( \frac{1}{m_1} \right) \cdot dV}$$

Abweichungen von der Idealität werden in einer Taylor-  
reihenentwicklung erfasst.

Wasser-  
konzentration

$$c = \frac{m}{V}$$

$$c = n \cdot N_A$$

$$p_i = \frac{v_i \cdot m_i}{v}$$

$$p_i = \frac{v_i \cdot c_i}{v}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \Delta_{\text{tot}}}{\partial \phi_i} = \left( \frac{m_i}{v_i} \right)^2 \cdot \frac{1}{c_i} \cdot R \cdot dV \left( \frac{1}{m_i} + 2Bc_i + 3C(c_i)^2 + \dots \right)$$

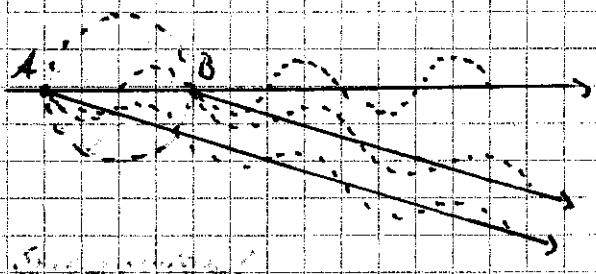
Was hat Prof. Coecler hier wie eingesetzt?

$$\Rightarrow R_{\theta} = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2 \left( \frac{\partial \tilde{n}^2}{\partial c} \right) \cdot c_i}{\lambda^4 N_A \left( \frac{1}{m_i} + 2Bc_i + 3C(c_i)^2 + \dots \right)}$$

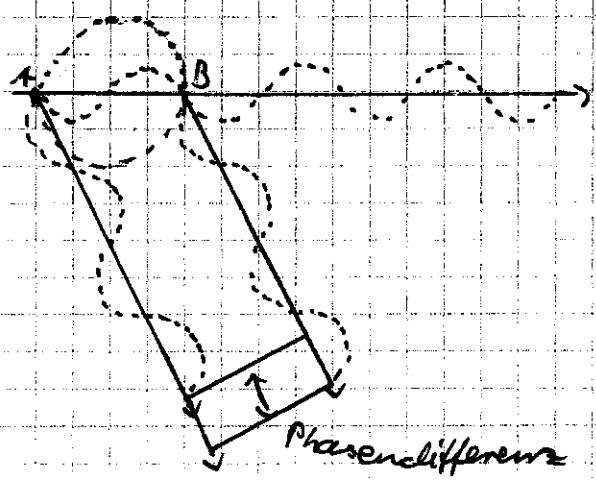
$k$

$$\Rightarrow \frac{k \cdot c_i}{R_{\theta}} = \frac{1}{m_i} + 2Bc_i + 3C(c_i)^2 + \dots$$

$$\lim_{c_i \rightarrow 0} \left( \frac{k \cdot c_i}{R_{\theta}} \right) = \frac{1}{m_i}$$



Streuung nach  
vorn & keine s.s.  
oder geringe  
Drehverschiebung

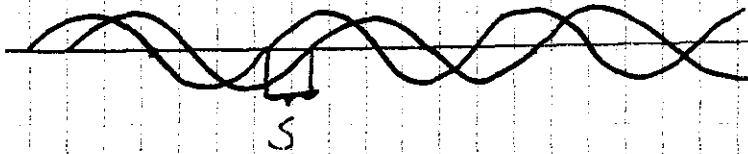


„Streuung zur Seite“

Phasenver-  
schiebung des  
gestreuten Lichtes  
bei Partikeln die  
größer sind als  
 $\frac{\lambda}{2}$  von  $\lambda$   
bei größeren Teilchen  
überwiegt die  
Mie-Streuung

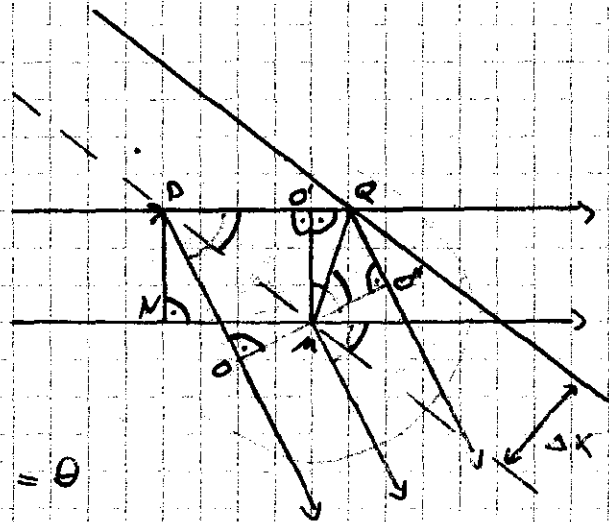
(wir betrachten hier  
nur Kugeln, unregelmäßige  
Teilchen & Ergebnis  
wenn auch auch  
für Teilchen anderer  
Form gelten &  
komplexere mathe-  
matisch)

# Interferenz zweier Wellen



$$\frac{E}{E^*} = \cos \left[ \frac{2\pi \cdot \frac{\lambda}{2}}{\lambda} \right] \quad \lambda = 2 \Delta x \sin \left( \frac{\theta}{2} \right)$$

16.06.10



$\frac{\lambda}{2}$  - ist Winkel halbwertig

schlechte Zeichnung eigentlich immer so zeichnen, dass  $\frac{\lambda}{2} = \lambda$

$$\theta = 0$$

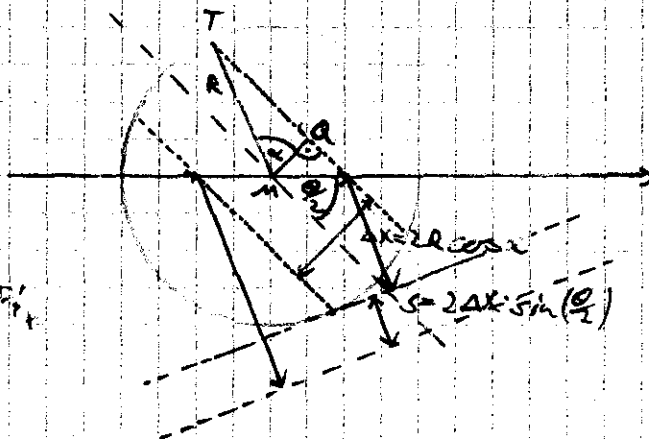
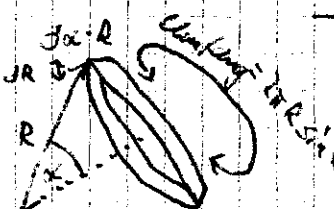
$$\lambda = \frac{\lambda}{2}$$

$\theta$ -Streuungswinkel

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2}$$

$$\frac{E}{E^*} = \cos \left[ \frac{2\pi \cdot \frac{\lambda}{2}}{\lambda} \right]$$

$$\lambda = 2 \Delta x \sin \left( \frac{\theta}{2} \right)$$



gleiche Streuintensität auf  $\theta$  Winkel unter gleichen Streuwinkel aber mit Versatz

je weiter von  $\theta$  aufpunkt, desto höher ist die Interferenz zwischen versetzten gestreuten Strahlen

ebenfalls je näher die "Streuung" an  $\theta$  dran sind, desto intensiver ist Streuintensität da

3. mehr Fläche die Streu- näher zum Äquator

8. zirkuläre Interferenzen da quadratischer Versatz

Um die Intensität einer Wellenlänge zu berechnen, zerlegt man sie in Ringe von einem Ring. Jeder dieser Ringe führt zu Streulicht, das durch Interferenz abgeschwächt ist und mit dem Wellenlicht aus dem Apertur in Phase läuft. Die Gesamtintensität erhalten wir wenn man in dem Ring die Amplitude aus allen Ringen integriert. Die Amplitude aus einem Ring ist proportional zu seiner Fläche  $A$

$$A = d \cdot R \cdot \text{Zahl der Ringe} = \text{Fläche} \cdot \text{Intensität} \cdot \text{Zahl der Ringe}$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \frac{F}{F^*} &= \int_{x=0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos\left[\frac{2\pi s}{\lambda} \cdot 2R \cdot \sin x \cdot R\right]}{2R^2} \cdot 2R \cdot \sin x \cdot R dx \\
 &= \int_{x=0}^{\frac{\pi}{2}} \cos\left[\frac{2\pi s}{\lambda} \cdot 2R \cdot \sin x\right] \sin x dx \\
 &= \int_{x=0}^{\frac{\pi}{2}} \cos\left[\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{2 \cdot 2R \cos x \cdot \sin x}{2}\right] \sin x dx \\
 &= \int_{x=0}^{\frac{\pi}{2}} \cos\left[\frac{4\pi}{\lambda} \sin^2 \frac{x}{2} \cdot R \cdot \cos x\right] \sin x dx \\
 &= \int_{x=0}^{\frac{\pi}{2}} \cos\left[\underbrace{qR \cos x}_a\right] \sin x dx \quad \text{mit } q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin^2 \frac{x}{2}
 \end{aligned}$$

$$a = qR \cdot \cos x$$

$$\frac{da}{dx} = -qR \sin x \Rightarrow dx = \frac{-1}{qR \sin x} da$$

$$a(x=0) = qR$$

$$a(x=\frac{\pi}{2}) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{F}{F^*} = \int_{a=qR}^0 \cos a \cdot \sin x \cdot \left(\frac{-1}{qR \sin x}\right) da$$

$$= -\frac{1}{qR} \int_{a=qR}^0 \cos a da$$

$$= \frac{-1}{qR} (\sin 0 - \sin qR)$$

$$= \frac{\sin qR}{qR}$$

$R$  - Kugelradius

Vereinfachungen:

Taylorreihe bis zum 3. Glied

$$\sin(qR) \approx qR - \frac{1}{3!} (qR)^3$$

$$\Rightarrow \frac{F}{F^*} \approx \frac{qR - \frac{1}{3!} (qR)^3}{qR} = 1 - \frac{1}{6} R^2 q^2$$

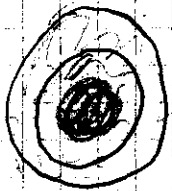
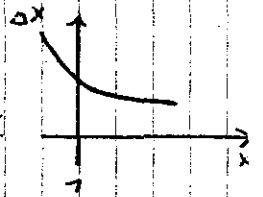
$$\frac{F}{F^*} = \left( \frac{F}{F^*} \right)^2 = \left( 1 - \frac{1}{6} R^2 q^2 \right)^2 = 1 - \frac{1}{3} R^2 q^2 + \underbrace{\left( \frac{1}{6} R^2 q^2 \right)^2}_{\approx 0}$$

$$\frac{F}{F^*} = \left( \frac{F}{F^*} \right)^2 \approx 1 - \frac{1}{3} R^2 q^2$$

$$\frac{F^*}{F} \approx \frac{1}{1 - \frac{1}{3} R^2 q^2} \approx 1 + \frac{1}{3} R^2 q^2$$

für kleine  $x$

$$\frac{1}{1-x} \approx 1+x$$



Kugelsymmetrische Objekte können wir gedanklich in konzentrische Hohlkugeln zerlegen & dann über alle Beiträge diese Hohlkugeln integrieren.

$$\frac{F^*}{F} \approx 1 + \frac{1}{3} q^2 \frac{\int_{R=0}^{\infty} R^2 \cdot c(R) \cdot 4\pi R^2 dR}{\int_{R=0}^{\infty} c(R) \cdot 4\pi R^2 dR}$$

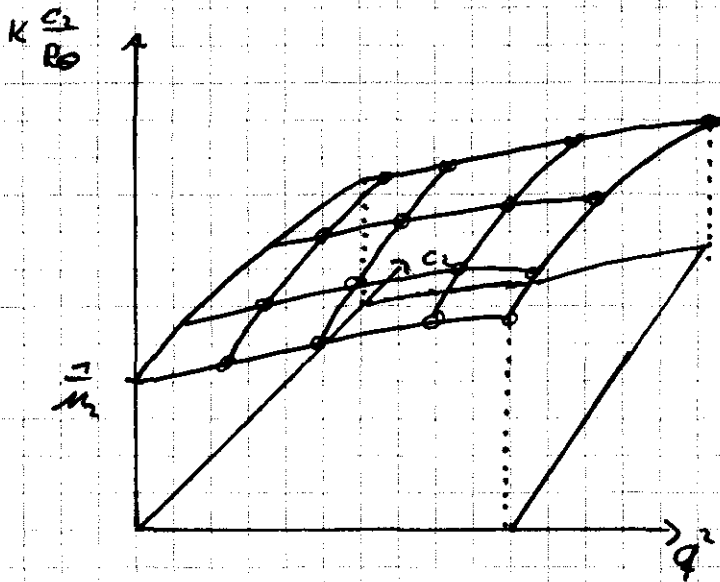
$\int_{R=0}^{\infty} c(R) \cdot 4\pi R^2 dR$  → Normierungsfaktor

$\langle \text{Trägheitsradius}^2 \rangle = \text{radius of gyration, } \langle r_g^2 \rangle$

$$\Rightarrow K \frac{c_2}{R_0} \approx \left( \frac{1}{M_1} + 28c_2 + 36c_2^2 + \dots \right) \left( 1 + \frac{1}{3} q^2 \langle r_g^2 \rangle + \dots \right)$$

$$K \lim_{q \rightarrow 0} \left[ \lim_{q \rightarrow 0} \frac{c_2}{R_0} \right] = \frac{1}{M_1}$$

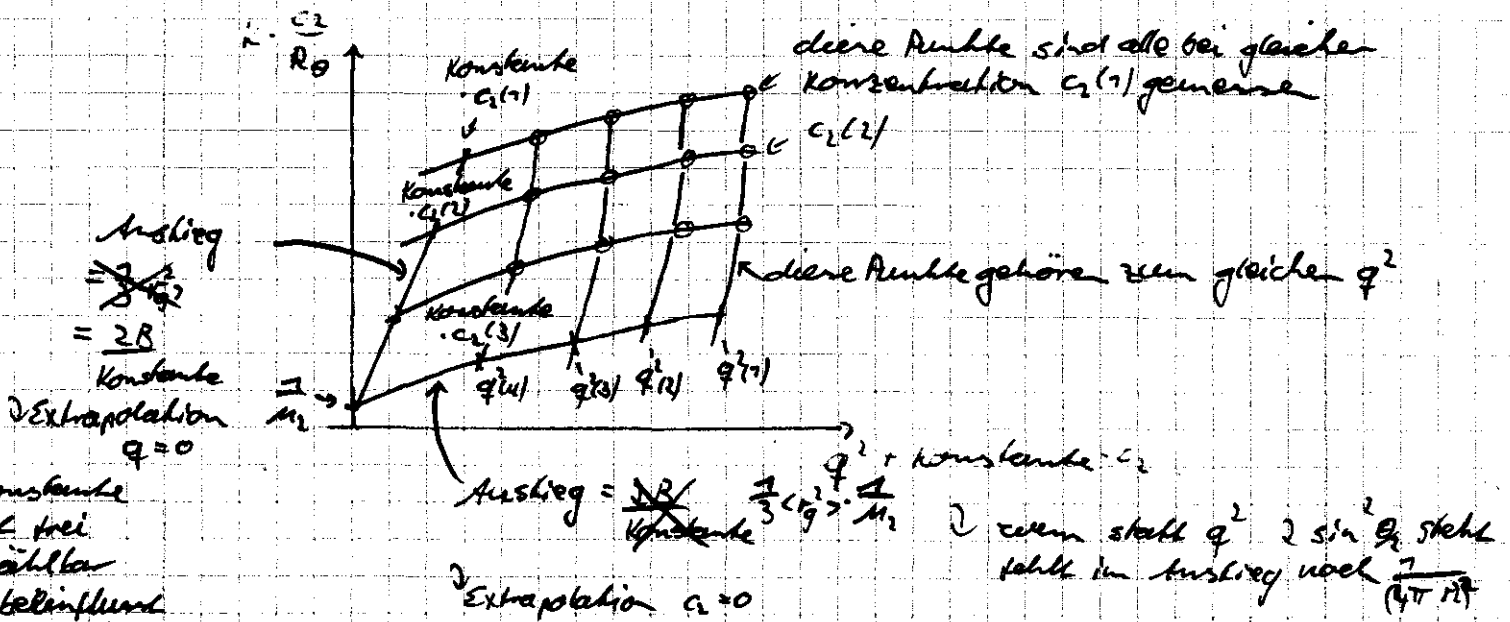
Zimm-Plot



3-dimensionale Auftragung  
(noch nicht der Zimm-Plot)

Der Zimm-Plot ist im Prinzip eine geschichtete Projektion einer 3-dimensionalen Auftragung in ein 2-dimensionales Diagramm.

Im Zimm-Plot trägt man  $k \frac{c_1}{R_0}$  gegen  $q^2 + \text{Konstante} \cdot c_1$  auf.



Konstante ist frei wählbar & beeinflusst nur die Neigung des Zimm-Plots

Anstieg =  $\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta k_{R0}}{\Delta (q^2 + c_1)} = \frac{\Delta k_{R0}}{\Delta q^2} = \frac{\Delta k_{R0}}{\Delta c_1} = \frac{1}{M_0} \cdot \frac{1}{c_1} \cdot \frac{1}{c_1} = \frac{1}{M_0} \cdot \frac{1}{c_1^2}$   
 Extrapolation  $c_1=0$   
 wenn statt  $q^2$   $2 \sin^2 \theta$  steht fällt im Anstieg noch  $\frac{1}{(4\pi n)^2}$  an

Übersetzungen:

Taylorreihe bis zum 3. Glied

$$\sin(qR) \approx qR - \frac{1}{3!} (qR)^3$$

Wie unterschiedlich sind diese Taylorreihe?

$$\Rightarrow \frac{E}{E^*} = \frac{qR - \frac{1}{3!} (qR)^3}{qR} = 1 - \frac{1}{6} R^2 q^2$$

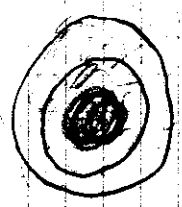
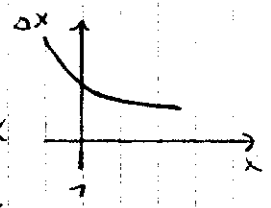
$$\frac{H}{H^*} = \left( \frac{E}{E^*} \right)^2 = \left( 1 - \frac{1}{6} R^2 q^2 \right)^2 = 1 - \frac{1}{3} R^2 q^2 + \frac{1}{36} R^4 q^4 \approx 1 - \frac{1}{3} R^2 q^2$$

$$\frac{I}{I^*} = \left( \frac{H}{H^*} \right)^2 \approx 1 - \frac{2}{3} R^2 q^2$$

$$\frac{I^*}{I} \approx \frac{1}{1 - \frac{2}{3} R^2 q^2} \approx 1 + \frac{2}{3} R^2 q^2$$

für kleine x

$$\frac{1}{1-x} \approx 1+x$$



Kugelsymmetrische Objekte können auch gedanklich in konzentrische Hohlkugeln zerlegen & dann über alle Beiträge diese schlieren integrieren.

$$\frac{I^*}{I} \approx 1 + \frac{2}{3} q^2 \frac{\int_{R=0}^{\infty} R^2 \cdot c(R) \cdot 4\pi R^2 dR}{\int_{R=0}^{\infty} c(R) \cdot 4\pi R^2 dR}$$

$\int_{R=0}^{\infty} c(R) \cdot 4\pi R^2 dR$  → Normierungsfaktor  
 <Trägheitsradius<sup>2</sup>> = radius of gyration,  $\langle r_g^2 \rangle$

$$\Rightarrow K \frac{S_2}{R_0} \approx \left( \frac{1}{M_2} + 2Bq + 3Cq^2 + \dots \right) \left( 1 + \frac{2}{3} q^2 \langle r_g^2 \rangle + \dots \right)$$

0-2h ist die Lösungsmittel, wo Ethanol & Entropie-Term gerade sich ausgleichen  $F(T) = 0$   
 Polymer-Konzentration in der Schmelze

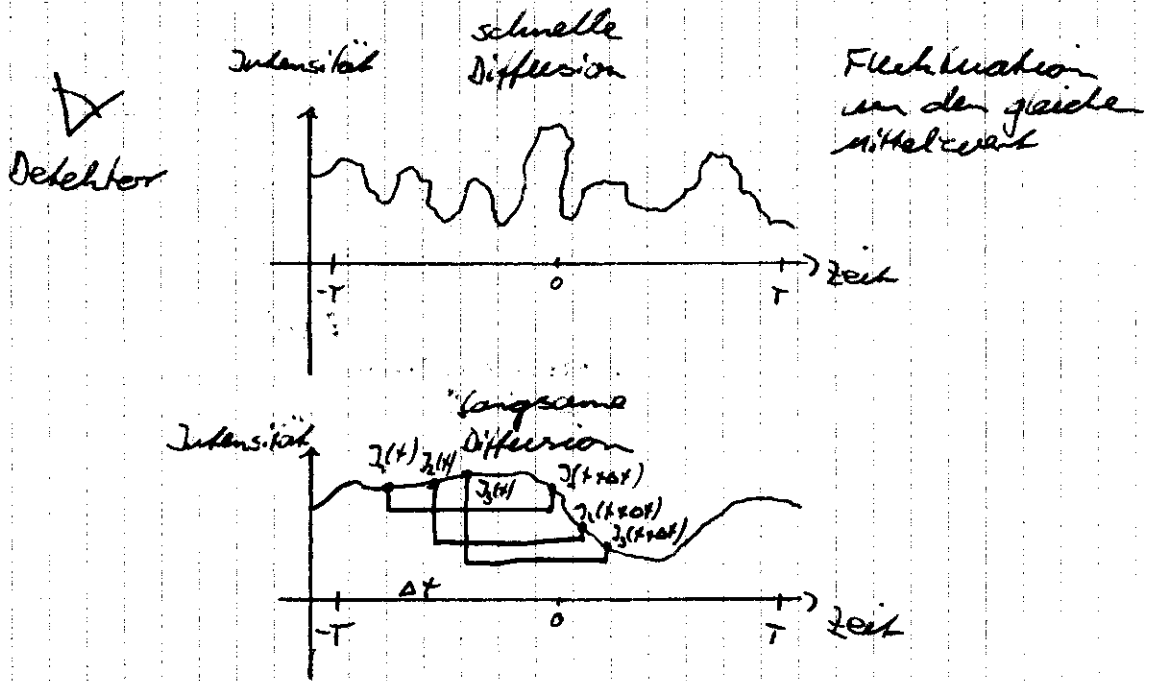
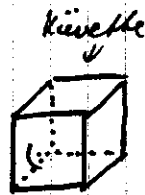
$$K \lim_{q \rightarrow 0} \left[ \lim_{q \rightarrow 0} \frac{S_2}{R_0} \right] = \frac{1}{M_2}$$

2. Virialkoeffizient sagt, was über Lösungsmittel aus B

- B < 0 → schlechtes LM
- B = 0 → θ-LM
- B > 0 → gutes LM

# Dynamische Lichtstreuung

Laser

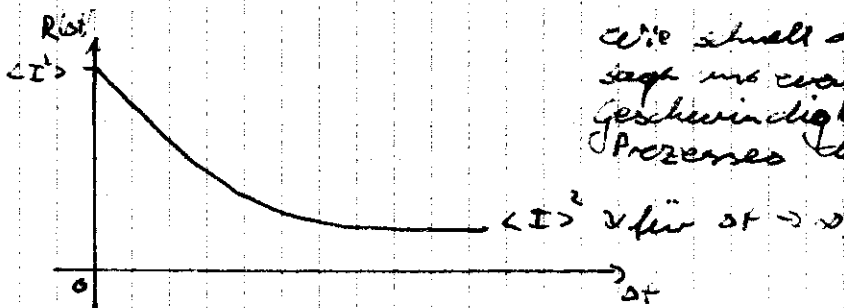


Aus der zeitabhängige Intensität berechnen wir die Autokorrelationsfunktion

T-Integrationsgrenzen (Zeit)

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

jedes Produkt wird aufsummiert  
 ↳ Integration / T sollte ein großes Vielfaches von  $\Delta t$  sein, z.B.  $\Delta t \cdot 1000 \approx T$



Wie schnell das abfällt, sagt uns was über die Geschwindigkeit des Prozesses aus.

Wenn das System nur eine Diffusionszeit hat, dann ist

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

$$\Gamma = 2 \left( \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \cdot D$$

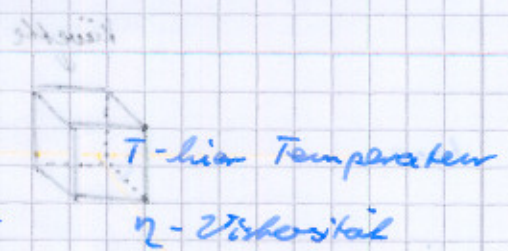
↳  $R(\Delta t)$  ist eine fallende e-Funktion  $e^{-x}$

→ Das Lichtstreuungsexperiment liefert den Diffusionskoeffizienten!

Stokes-Einstein-Beziehung

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_K}$$

$$\Rightarrow r_K = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

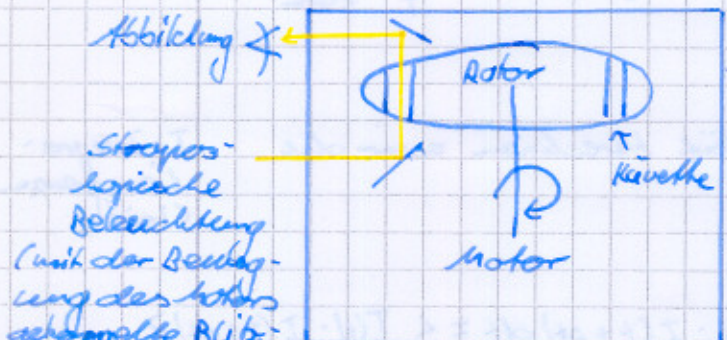


$r_K$  - Radius der Kugel / ist es nicht ein hohes Teilchen, so ist es nicht der "echte" Radius sondern nur der hydrodynamische Radius

$r_K$  - bekommt man aus dem Diffusionskoeffizienten! Bei Messungen immer beachten!

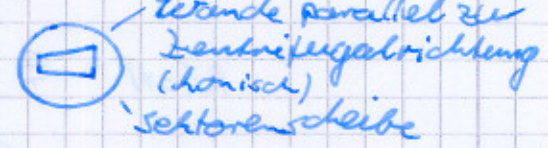
hydrodynamische Radius - Radius einer harten Kugel ohne Gegenionen

Ultrazentrifuge

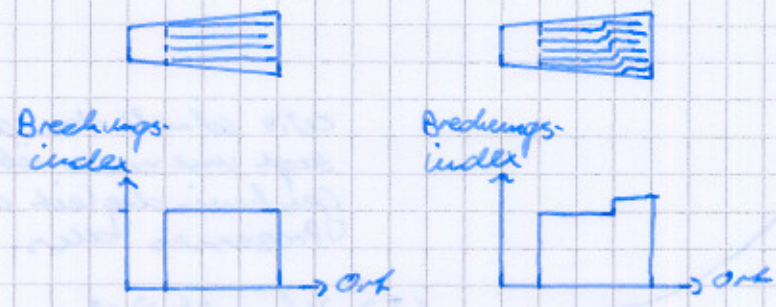


- Kammer evakuierbar & thermostatisiert

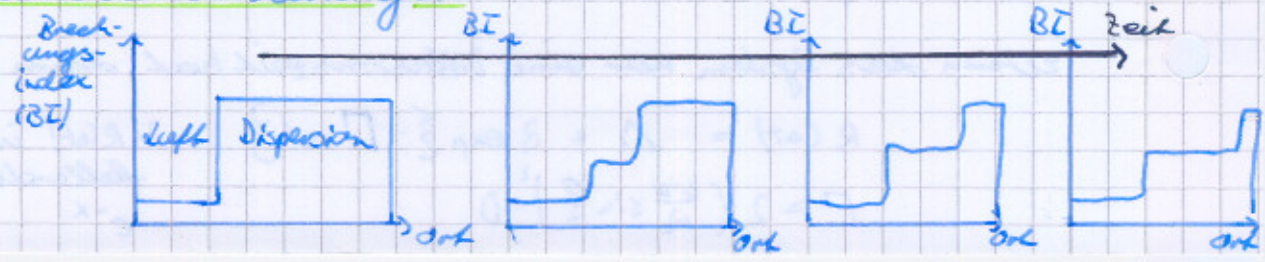
Küvette



Schlierenoptik



Sedimentationsanalyse



## Zentrifugalkraft

$$F_z = V \cdot (\rho_2 - \rho_1) \omega^2 \cdot x$$

## Reibungskraft

$$F_R = f \cdot \frac{dx}{dt} \quad \text{bei Kugeln } f = 6\pi \eta r$$

⇒ bei Kräftegleichgewicht:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{V \cdot (\rho_2 - \rho_1)}{f} = S \quad ; \quad S = \text{Sedimentationskoeffizient}$$

Einheit:  $10^{-13} \text{ s} = 75 \text{ Svedberg} = 1 \text{ S}$

Der Diffusionskoeffizienten erhalten wir unter Umständen aus der dynamischen Lichtstreuung.

$$D = \frac{k_B T}{f}$$

Die Dichte ist eine Funktion vom Volumen & Molmasse:

$$V = \frac{m_2}{\rho_2} = \frac{M_2}{N_A \rho_2}$$

Index:  
1 - Lösungsmittel  
2 - Partikel

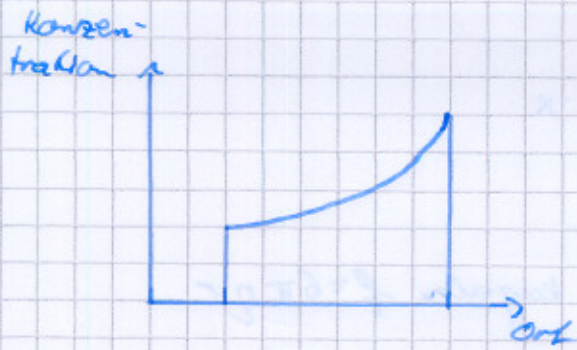
$$\Rightarrow S = \frac{V \cdot (\rho_2 - \rho_1)}{f} = \frac{M_2}{N_A \rho_2} (\rho_2 - \rho_1) \cdot \frac{D}{k_B T} \Leftrightarrow M_2 = \frac{RT \cdot S (\rho_2 - \rho_1)}{D}$$

Wenn wir annehmen, wir hätten harte Kugeln

$$S = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_2 - \rho_1)}{6\pi \eta r} \Rightarrow r = 3.7 \sqrt{\frac{2}{3} \frac{\eta \cdot S}{\rho_2 - \rho_1}}$$

## Sedimentationsgleichgewicht

Die Küvette wird bei mäßiger Umdrehungszahl so lange zentrifugiert, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat. In diesem verteilen sich die Teilchen gemäß einer Boltzmann-Verteilung in der Küvette, so dass man ein charakteristisches Konzentrationsprofil erhält.



Potentielle Energie eines jeden Teilchens

$$E(x) = (-2)V(\rho_2 - \rho_1) \cdot \omega^2 x^2$$

$\frac{1}{2}$  erzielteicht -  $\rightarrow$  Vorzeichen aber Richtung

$$\frac{c(x)}{c_0} = \exp \left\{ \frac{E(x) - E(x_0)}{k_B T} \right\}$$

$$\frac{c(x)}{c_0} = \exp \left\{ \frac{-2V \cdot (\rho_2 - \rho_1) \cdot \omega^2 (x_0^2 - x^2)}{k_B T} \right\}$$

$\Rightarrow$  Auftragung von  $\ln \{c(x)\}$  gegen  $x^2$  ergibt eine Gerade, deren Steigung ist:

$$\frac{2V(\rho_2 - \rho_1)\omega^2}{k_B T} \Rightarrow V(\rho_2 - \rho_1)$$

$\Rightarrow$  Sedimentationsanalyse + Sedimentationsgleichgewicht  
 $\rightarrow f$  bzw. 0

### Sedimentationsanalyse im Dichtegradienten

Der Dispersion ist (wird eine molekular lösliche Nieder-  
 molekulare Verbindung (z.B. CsI) zugegeben, die die  
 Dichte des Dispersionsmittels stark verändert. Es wird  
 mit hoher Umdrehungsgeschwindigkeit solange zentri-  
 fugiert, bis sich ein Konzentrationsgradient dieser  
 niedermolekularen Verbindung ausgebildet hat.  $\rightarrow$  Die  
 Partikel wandern in den Bereich der Keivette, in  
 dem die Dichtedifferenz gleich null ist. An dieser  
 Stelle kann man über die Schlierenoptik den Brechungs-  
 index  $\beta$  daraus über eine Kalibrierung die Dichte  
 bestimmen  $\rightarrow (\rho_2 - \rho_1) \rightarrow$  Volumenanteil des Lösungs-  
 mittels

"Schichtung  
 bei ge-  
 quallene  
 Teilchen"  
 $\rightarrow$  Dichte  
 ist  
 dann  
 nicht die  
 der reinen  
 Phase

Fazit: aus der Kombination aller 3 Techniken erhalten

zwei  $D_2, M_2, \rho_2, V_2$ , Quellungsgrad

$\rightarrow$  Volumen eines Teilchens

Brechungs-  
 Indexmess-  
 ung liefert  
 uns die  
 Dichte  
 der "Legen"  
 in der  
 Keivette  
 $\rightarrow$  vorher  
 über das  
 Dichtever-  
 ändernde  
 Medium  
 z.B. CsI-Lsg  
 kalibriert  
 die disper-  
 sion Partikel  
 beeinflussen  
 den Brech-  
 ungsindex  
 haben  $\beta$   
 aber wenn  
 man in  
 die Region  
 gleicher  
 Dichte

# Kräfte zwischen Partikeln

## • Flokkulationstest:

Eine Dispersion wird einfach stehen gelassen oder "Stress" ausgesetzt & man beobachtet wie lange sie benötigt um Flocken zu bilden bzw. wie lange die Flocken benötigen um zu sedimentieren

Stress:  
z.B. Rühren  
Kochen  
pH-Wert-  
änderung  
zentrifugale  
Trennung  
Erkennung  
faktoren

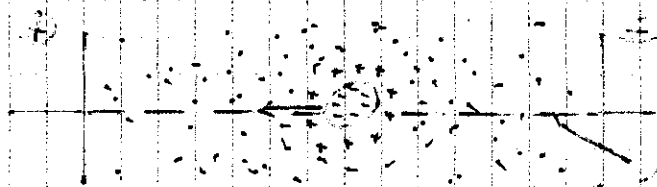
## Vorgehen dazu

### • Bestimmung des Isoelektrischen Punktes:

Zu einer Dispersion wird Säure oder Base schrittweise bis sie Flocken bildet. Der pH-Wert, bei dem die Dispersion instabil wird, wird Isoelektrischer Punkt genannt. (Bilge isoelectric) Maximum Flocken nicht stabilisiert sind, stellen dies Flocken z.B. innerhalb weniger Sekunden aus. Vorgehen kann man genauigere Ergebnisse erhalten auch mit Isoelektrischer Punkt ist es aus.

Isoelektrischer  
Punkt -  
→ Flocke  
ist in  
der Summe  
unvollständig

### • Bestimmung der zeta-Potential



angeflagte Teilweise Teil nicht aus dem zentralen Bereich  
entfernt im Mittel; im Zentrum würde in der Schicht  
gelten & der Teil würde sich aus dem Zentrum abheben  
zu vermeiden, was es gibt im zentralen Bereich keine  
Erkennung für das System der Partikel & Sediments-  
schicht, da es unerschütterlich auch von den zentralen  
mitte abstrahiert werden & Duplets geht teilweise  
aus der zentralen Schicht & es kann sich sein

$\text{H}_2\text{O}$ -zustand mehr im inaktivierten Dipol der Fettsäure  
auslösen & geladene Partikel zuemulgen im Feld  
Ladungswolke hängt den neg. Partikel nach.

- Eine Dispersion wird einem homogenen elektrischen  
Feld ausgesetzt

- dadurch kommt es zu einer Polymerisation der Ein-  
heit aus Fettsäure & Aggregatwolke.

größerer  $\rightarrow$  hervor bewegen sich die Fettsäure schneller als  
Fettsäure die Ladungswolke  
wenn die  
schneller  
der mehr  $\rightarrow$  Es bildet sich ein stationärer Zustand, beim Gleich-  
gewichtszustand, bei dem die Partikel mit  
auf  $\text{H}_2\text{O}$  gleichgewichtiger Geschwindigkeit zuwandern.  
sich beschleunigen  
Größe der  
mehr  
Ladung  
des Teilchens  
Die Geschwindigkeit der elektrophoretischen Migration  $\mu$   
hängt auch von Lösungsmittel, Feldstärke &  
dem Partikel selbst ab!

2. Bestimmung  
der elektrophoretischen  
Mobilität  
in der  
Mitte  
"nach"  
p. 2

### Messung der elektrophoretischen Mobilität

a) direkte Beobachtung in einem Mikroskop - Partikel  
in der Mitte des Feldes anschauen, da die gegen-  
bewegung (Impulsübertragung)

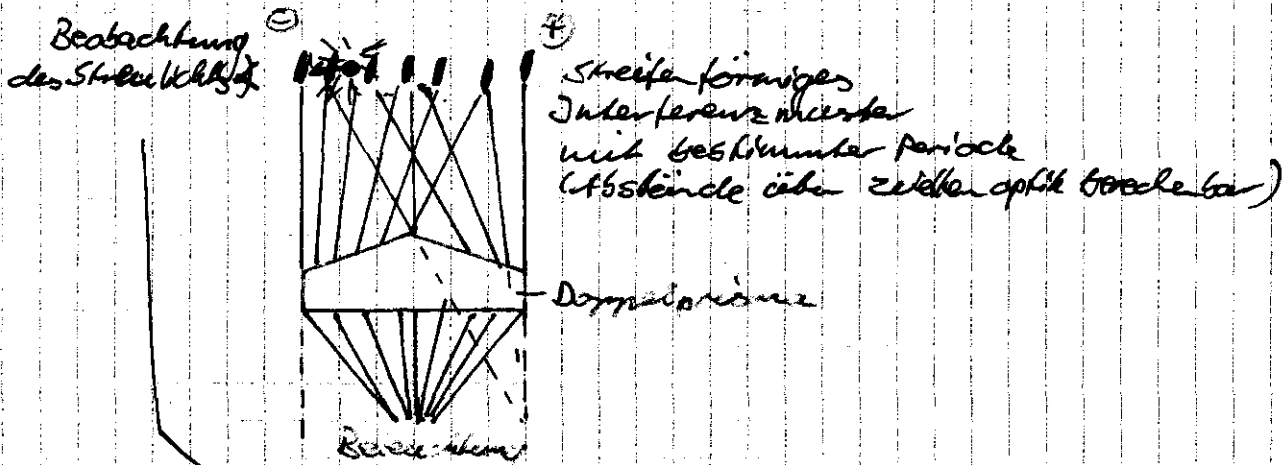
#### Nachteile:

- Bestimmung der Partikel begrenzt  
die zur Beobachtung zur Verfügung  
gehende Zeit
- aufgrund der sich ausbildenden Kon-  
zeption kann man nur die Bewegung  
von Partikeln analysieren, die in der  
Mitte der Zelle sind

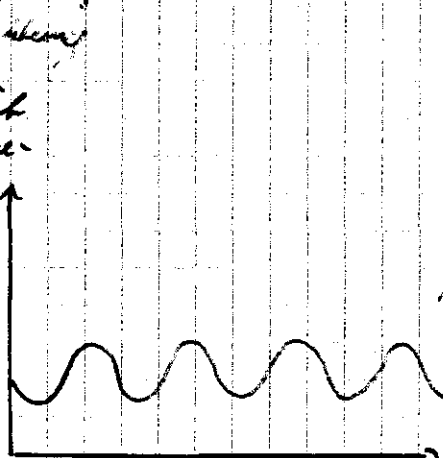
b) Beobachtung in einem Mikroskop mit Lichtleitern  
der Messzelle bzw. Optik

die Geschwindigkeit des Lichtleiters wird so eingestellt, dass die beobachteten Partikel scheinbar keine Bewegung ausführen

c) interferometrische Messung



↑  
Intensität  
des Streu-  
lichts



mit dem bekannten Abstand des Interferenzmusters erhalte ich die Geschwindigkeit, nicht aber die Richtung

⇒ Geschwindigkeit des Teilchens (nach einer Vorzeichen)

• Verschieben des Interferenzmusters mit konstanter Geschwindigkeit in eine bestimmte Richtung ⇒ schematische Beschreibung der Zierungsumkehrung der Partikelbewegung

→ Zeichen der schrittweisen Mobilität

Verschieben man um das Interferenzmuster in eine bestimmte Richtung wenn man an und einer schneller oder langsamer Geschwindigkeit des Partikels die Richtung des Partikels bestimmen

→ Elektrophoretische Mobilität:  $\mu_e = \frac{v}{E}$

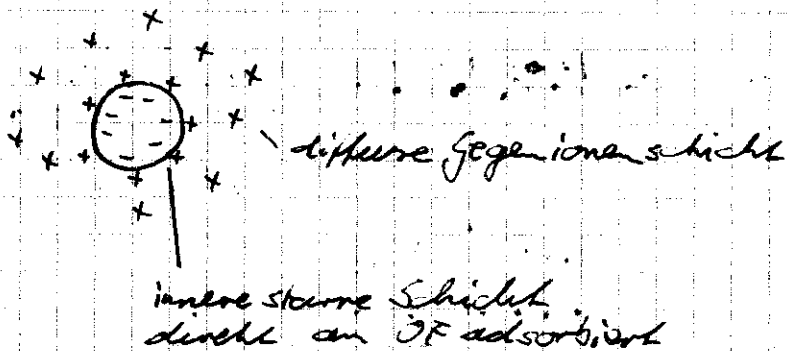
v - Wanderungsgeschwindigkeit

in Literaturen wird allerdings das Zeta-Potential angegeben:

E - elektr. Feld

Zeta-Potential: ein Maß für die effektive Ladung pro Fläche, die mit dem Partikel mitwandert

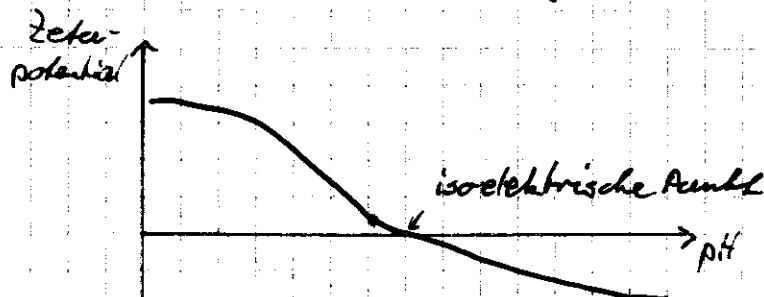
mit Zeta-Potential & elektrophoretischer Mobilität ermittelt man nicht Ladung pro OF des Partikels



• beim wandern der geladenen Teilchen werden gegenionen der inneren Schicht komplett mitgenommen, aber nur ein Teil der diffusen gegenionenschicht

Die Umrechnung von elektrophoretischer Mobilität in Zeta-Potential erfolgt unter Kenntnis des Partikelradius, der Ionenstärke & der Viskosität der umgebenden Flüssigkeit.

⇒ Es ist eine Zahl, die den Partikel genauso eindeutig charakterisiert wie die Mobilität. Hat den Vorteil, dass sie weniger von Partikelgröße & Eigenschaften der Flüssigkeit abhängt.



Stoff 7

→ flache Kurve weniger Ladung pro OF auf Partikel

z.B. BSAF  
pH-Zetar des Prozesses

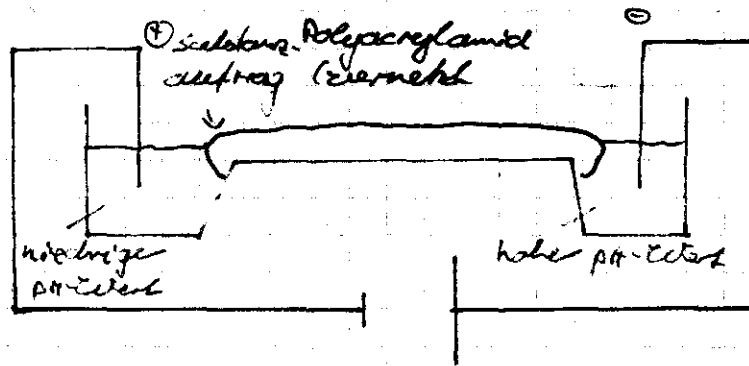
isoelektrischer Punkt verschiebe

Partikel kann dort ausfallen

→ schädel wenn isoelektrischer Punkt darin liegt

# Gelelektrophorese

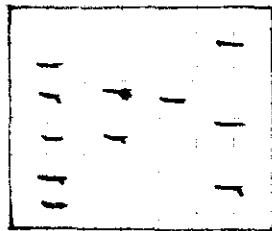
Zwischen mit 2 Flüssigkeiten, dazwischen ist ein Gel  
 id.R. Polyacrylamid (acrylamid), in den Zwischen mit  
 dem Flüssigkeiten sind 2 Elektroden an denen eine  
 Spannung angelegt ist.



Substanz-  
 auftrag  
 auf positiver  
 Seite

- im gel bildet sich ein pH-Wertgradient (mehr oder weniger linear) - durch Umwandlung von  $H^+$  &  $OH^-$  zur Gegenionische durch gel
- Substanz wandert auf dem gel zu dem Punkt, wo auf dem gel der pH-Wert der isoelektrische Punkt ist.
- Partikel wandern in geladene Polymer
- pH-Gradient im gel ist bekannt
- am Ende bestimmt man Bänder auf dem gel, die getrennt sind, Standort heißt immer mit dem Wert zu haben

=>



- > Sinn: analytisches Instrument
- Identifizierung
  - Aufreinen

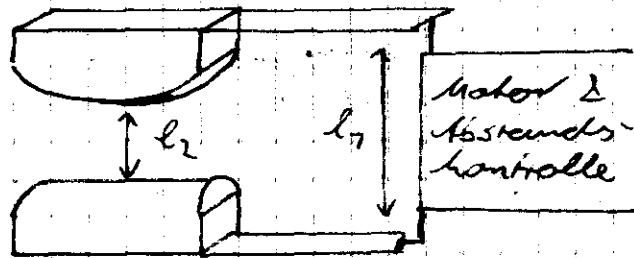
Die Gelelektrophorese ist ein günstiges & schnelles Verfahren um den isoelektrischen Punkt von Aminosäuren zu bestimmen. Sie wird meist in der Biochemie eingesetzt um DNA oder Proteine zu analysieren. In der Proteinanalyse spielt sie praktisch keine Rolle.

Messung von Kraft-Abstands-Beziehungen

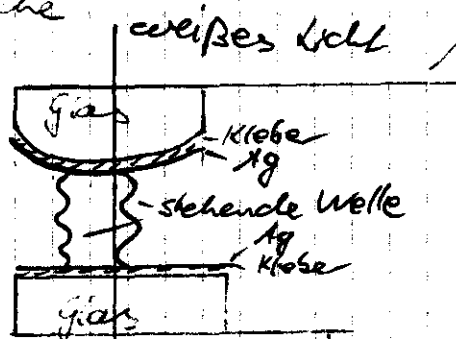
bzw. der Abstandsabhängigkeit von energetischen Wechselwirkungen

• Surface Force Apparatus

perspektivische Zeichnung



nicht perspektivische Zeichnung



Blattplatten  
Krümmung wird deshalb gewählt da man normal eine feste Größe OF hin bekommt  
1/2 gekrümmte Äquivalente

Stimmer  
= Meike

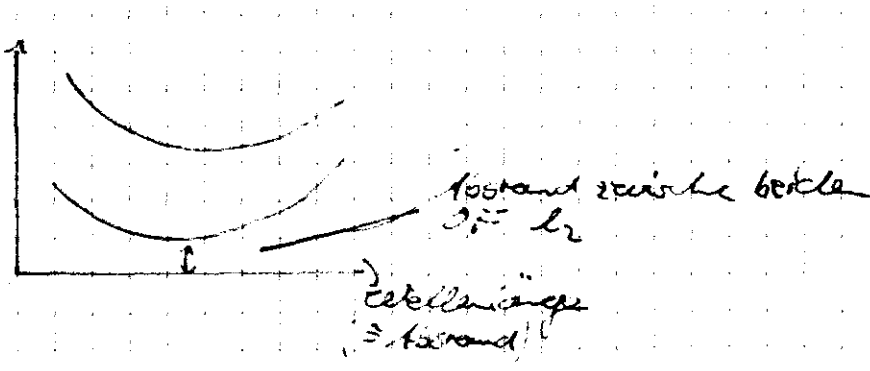
Messe die Kräfte zwischen den Stimmerblättchen, die wenn beschichtete kann!

Spektrometer mit deflexierten Interferenzmuster

=> Abstandsbestimmung der beiden  $l_1$ -OF

↳ adsorbiertes Material auf den Stimmer

Probleme



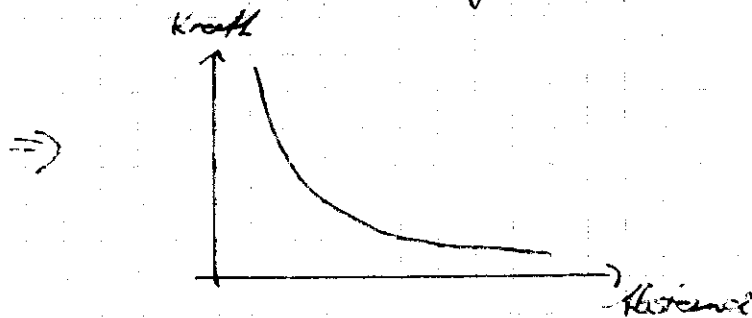
• Nullpunktfindung nach Benennung Platt dritter

über die Korrelation von  $l_1$  zu  $l_2$  kann man beschränkte die Kräfte zwischen beiden OF wenn Zähl der zu untersuchen der OF  
man kann nur repulsive Kräfte messen da die attraktiven Kräfte die Glaskörper zusammen "ziehen" (Anziehung) würde

- z.B. Messen der Viskosität von  $H_2O$  in Abhängigkeit der Schichtdicke  $\rightarrow \eta$  unabhängig von Dicke der  $H_2O$ -Schicht

Messresultat

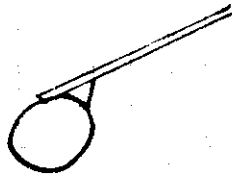
aus Abstand  $z_1$  der Federkontakte der Blattfeder & dem Abstand  $z_2$  kann man auf eine Kraftabstands-Beziehung erstellen



AFM mit  
auf 20-  
klebter  
Kugel

Die gleichen Ergebnisse kann man heutzutage mit einem AFM erzielen

aufgeklebte  
Kugel (mit  
Epoxidharz-  
kleber)  
Kugel sollte  
trocken sein



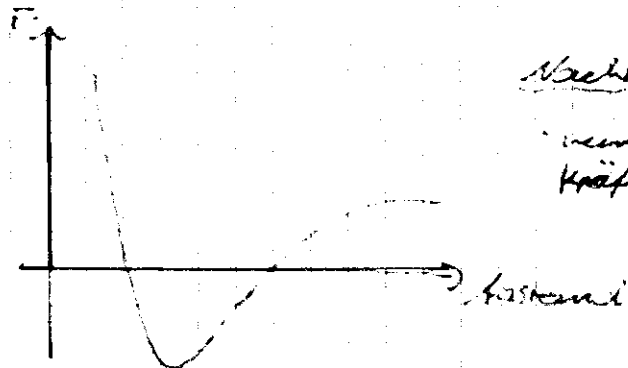
zu untersuchende OF

- meist mit "härteren" Kontaktwerk  
evtl. sei AFM die Kraft-  
abstands-Beziehung

Vorteil:

- große Kräfte

Das AFM erlaubt die Bestimmung verhältnismäßig großer Kräfte!



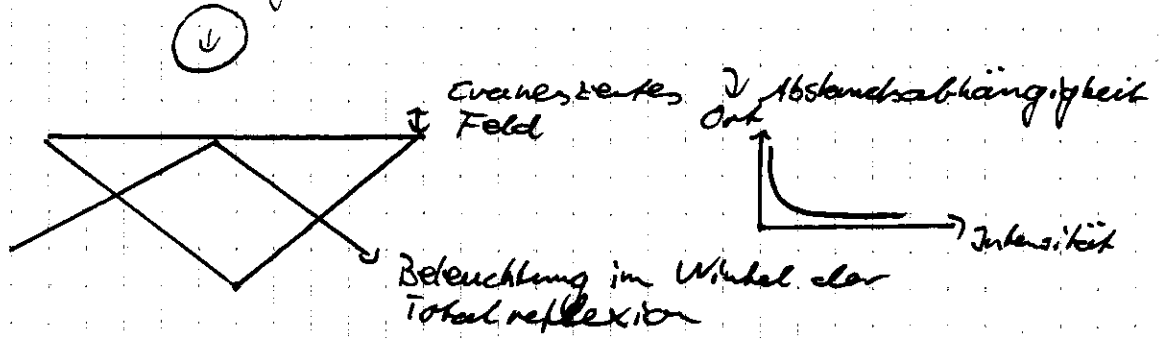
Nachteil:

- nur starke Kräfte messbar

Messung von Kraft-Abstands-Verhalten

• Total Internal Reflectance Method (TIRM)

⚠ Beobachtung  
gravitation



- wenn Partikel Lichtstreu oder fluoresziert, ist seine Lichtemission nach allen Seiten in der Intensität von Abstand zur OF abhängig.

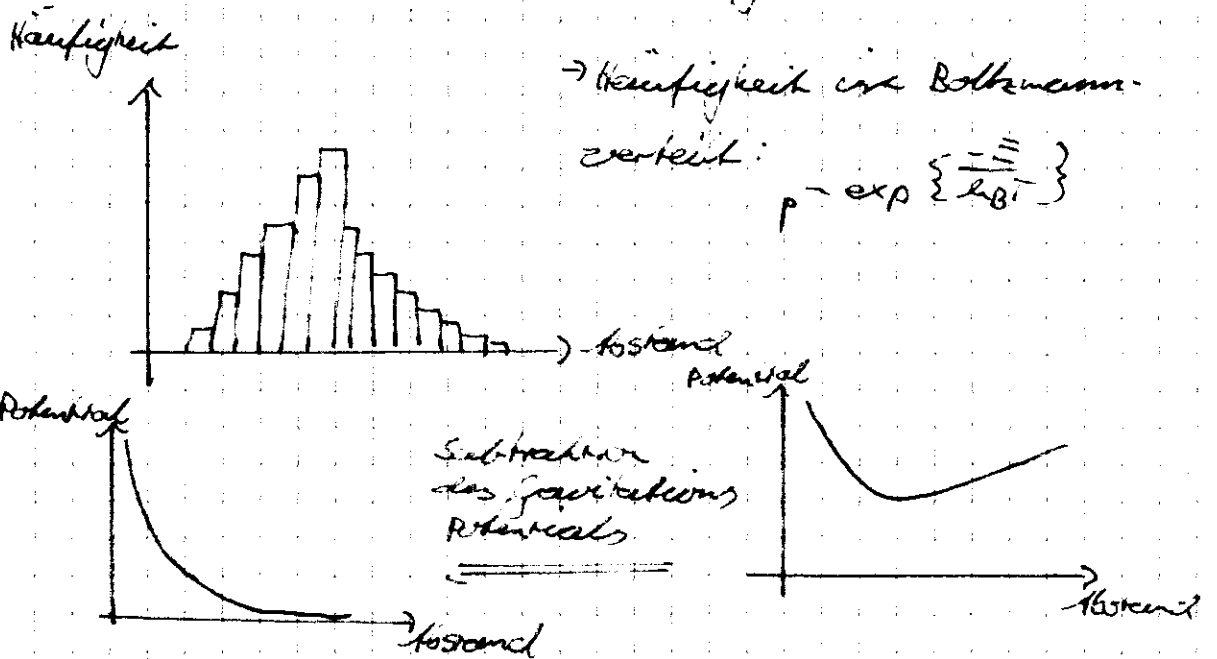
⇒ kann nur repulsive Kräfte messen

→ Position von Partikel über OF selbst, ist in einem bestimmten Abstand proportional zur repulsiven Kraft

→ überwiegt ist die Brownsche Bewegung in x & y Richtung

⇒ Position der Partikel ist Boltzmann verteilt in z Richtung (auf & ab der Faser)

- man beobachtet den Partikel über längere Zeit & erhält eine Häufigkeitsverteilung der Abstände.



Brownsche Bewegung in Potential-freiem Raum

Vorteil:

• kann extrem weiche Kräfte messen