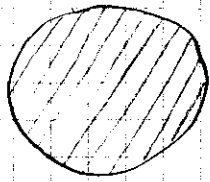


Vorlesung Grenzflächen III

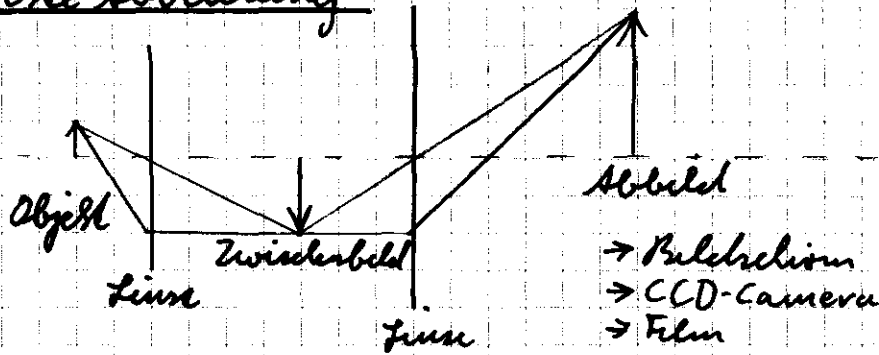
Vorleser: Prof. Dr. Goedel

Kolloidanalytik

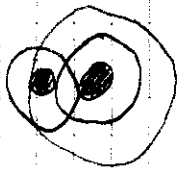


- Größe
 - Mittelwert
 - Verteilung
- Oberflächenbeschaffenheit
 - funktionelle Gruppen
 - Ladung
 - sterisch stabilisierende Gruppen
 - Grenzflächenspannung
- Form
 - Rauigkeit
 - Verhältnis Oberfläche / Volumen, spezifische Oberfläche
 - Geometrische Beschreibung: Kugel, Ellipsoid, Stäbchen, unregelmäßig
 - Aspektverhältnis, 1. und 2. Trägheitsradius
 - Formfaktor
- Beschaffenheit des 'Inneren'
 - Poren
 - Dichte
 - Einheitsgewicht / Struktur des Inneren
 - Schmelzpunkt
- Beweglichkeit

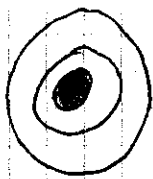
Direkte Abbildung



- Das Mikroskop erlaubt im Prinzip eine unendliche Vergrößerung, allerdings
- Das Abbe'sche Limit beschränkt die Auflösung (grobe Richtlinie: es können 2 Objekte als getrennt voneinander wahrgenommen werden, wenn sie mindestens eine halbe Wellenlänge des verwendeten Lichtes voneinander entfernt sind)



Das bedeutet auch, dass Objekte die kleiner sind als das Abbe'sche Limit nur noch als scheibenförmiges Beugungsbild wahrgenommen werden. Dessen Größe ist von der Objektgröße unabhängig. Nichtsdestotrotz kann man kleiner Objekte wahrnehmen (geeignete Beleuchtung vorausgesetzt) und die Position aufgelöster Objekte deutlich genauer festlegen als das Abbe'sche Limit.



Das Abbe'sche Limit ist eine Funktion der numerischen Apertur \rightarrow Auflösung steigt mit zunehmendem Öffnungswinkel in dem das Licht gesammelt wird und mit zunehmendem Brechungsindex des Mediums
 \rightarrow um eine gute Auflösung zu erreichen werden immer der

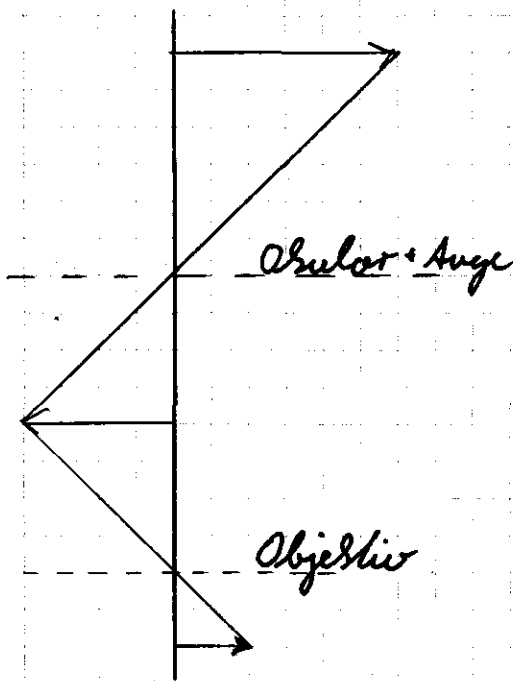
Rezept Objektiv verwendet, die einen geringen Arbeitsabstand benötigen. So genannte Long-distance Objektiv werden nur dann eingesetzt, wenn man Platz benötigt
 → Man kann die Auflösung steigern, indem man den Luftspalt zwischen Objektiv und Objekt füllt. Dazu benötigt man spezielle Objektiv. Diese nennt man Immersionsobjektiv. Die in den Spalt gefüllte Flüssigkeit nennt man Immersionsöl

Beleuchtung: Auflicht

- Kontrast ist Folge unterschiedlicher Reflexivität Seitenbeleuchtung.
- Durchlicht.

13.4.77

Lichtmikroskop



- Beleuchtung

- Auflicht, meist nur mit mäßigen Vergrößerung verwendet Grund dafür:
 - a) man benötigt Platz zwischen dem Objekt und dem Objektiv d.h. man verwendet in d.R. Long distance Objektiv

b) bei Betrachtungen von Objekten von oben löst sich auch einfach Nachsehtroummikroskopie einsetzen

Die Auflösung eines Lichtmikroskops ist Beugungslimitiert. Um hohe Auflösung zu erhalten, kann man die Wellenlänge vermindern

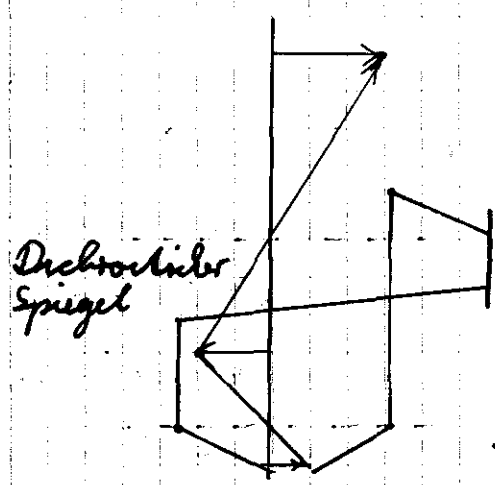
• Schräg- oder Seitenbeleuchtung:
 selten verwendet, jedoch das Mittel der Wahl um in einer stark verdichteten Dispersion einzeln (u. U. sehr kleine) Partikel nachbar zu machen (Ultramikr.)

• Durchlicht

Die häufigste Beleuchtungsart

- man nutzt Unterschiede in Absorption oder Streuung des Lichts
- Größere Objekte können als Linien oder Bänder wirken, und auf diese Weise Licht aus dem Strahlengang aufnehmen.
- Interferenzen zwischen Lichtwellen die durch Bereiche unterschiedlichen Brechungsindex unterschiedlich verlengeamt werden (Phasenkontrast)

• Fluoreszenz-mikroskopie



(Beleuchtung mit kurzer Wellenlänge, betrachtet wird emittiertes Licht längerer Wellenlänge.)

→ Filter u. Linsen
 → man sieht nur die Teile der Objekte welche die gewählten Fluoreszenzeigenschaften haben

Dies kann man besonders verwenden, wenn es gelingt interessante Bereiche selektiv anzu-färben

Röntgenmikroskop

bis vor kurzem konnte man keine geeigneten Linsen
herstellen zu Tage verwendet man:

- Spiegeloptik
- Fresnelsche Zonenplatte
- Linsenbohrer
(aus Lochern von Linsen)

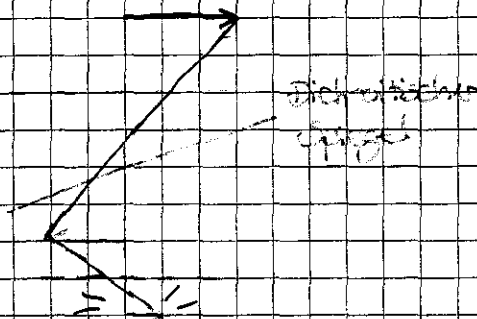
alle diese Optiken verlangen nach einer kritischen
Feldquelle (entweder, weil sie nur aus einer sehr
kleinen Apparatur Licht sammeln oder das Licht
stark abschwächen). Daher sind Röntgenmikroskope
in der Regel an ein Synchrotron angeschlossen
Verlauf des Röntgenmikroskops:

- Es funktioniert unter Normaldruck
- Die Röntgenstrahlen haben eine hohe
Durchdringungskraft

- Größere Objekte können als Linse oder Prismen wirken und auf diese Weise Licht auf den Strahlengang entwerfen.
- Interferenzen zwischen Lichtwellen die durch Bereiche unterschiedlicher Brechungsindizes unterschiedlich verlagert werden (Phasenkonstante)

o Fluoreszenzmikroskop

(Beleuchtung mit kurzer Wellenlänge; beobachtet man emittiertes Licht längerer Wellenlänge)



→ Man sieht nur die Teile der Objekte welche die gewissen fluoreszierenden Eigenschaften haben

Dies kann man dann besonders gut nutzen, wenn es geht um indirekte Detektion (z.B. für Antikörper)

Die Auflösung eines Lichtmikroskops ist beugungslimitiert. Um höhere Auflösung zu erhalten kann man die Wellenlänge vermindern.

o Röntgenmikroskop

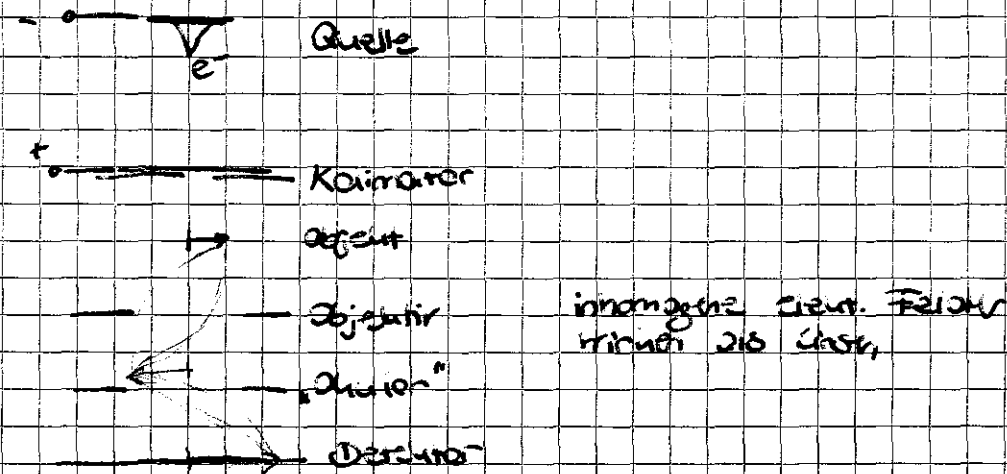
bis vor kurzem konnte man keine geeigneten Linsen, heute verwendet man Spiegel oder Fresnel-Linsen, Zoneplatten, Gitterkristalle (aus Kohlenstoff Linsen)

all diese Objekte verlangen eine brillante Lichtquelle, entweder, weil sie nur auf einer sehr kleinen Apertur Licht sammeln, oder das Licht durch Beschleunigung durch eine Röntgenröhre i.d.F. an ein Synchrotron angebracht.

Vorteil: Es funktioniert unter Umständen die Röntgenstrahlung kann eine hohe Durchdringungsfähigkeit.

!

o Elektronenmikroskop



- stark vereinfacht können wir so tun, als wäre der Strahlengang der Elektronen im Elektronenmikroskop der gleiche wie der von Licht im Lichtmikroskop, wenn auch ganz andere Systeme angewendet werden, diesen Übertragung zu erreichen.

- im Prinzip gibt nicht die Ablesweite limit, die die Auflösung wird von der de Broglie-Wellenlänge der Elektronen bestimmt. Wobei kann man so weit eingestrichelt werden, das man auf andere Auflösung richtung kommt.

Allerdings sieht man diese bei "normalen" Elektronenmikroskop nur dann, wenn die Probe regelmäßige "Säulen" an Atomen besitzt, deren Zentrenräume verstreut zum Strahlengang liegen.

- Es gibt außerdem Elektronenmikroskope, die so erlauben nur eine "einstufige" Schicht der zu Probe abzubilden.

→ die große Vorteil einer Elektronenmikroskopie ist eine Auflösung

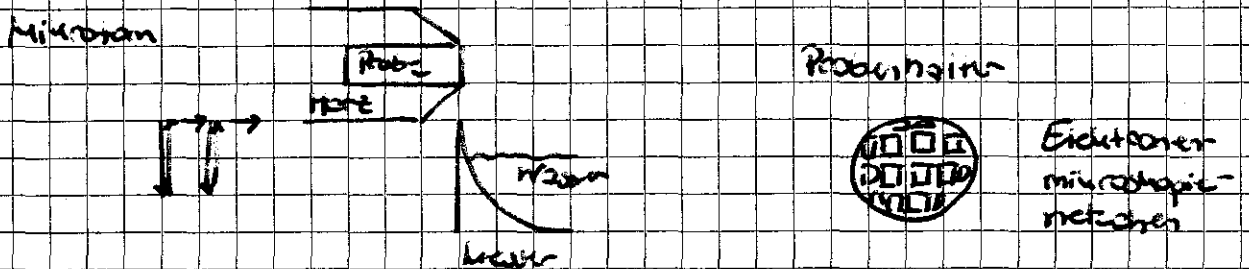
Vorteile: die Ordnung der Elektronen findet, dass die Probe in ein Vakuum überführt wird.

Es gibt sogenannte 'environmental' Elektronenmikroskope, die einen geringen Vakuum (z.B. Zimbor Nahrungsmittel) tolerieren, aber deren Auflösung ist geringere.

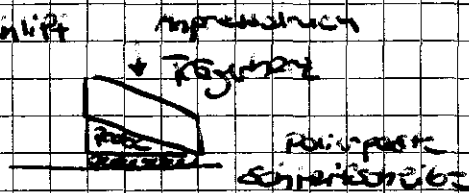
- Erhaltung nach nur einer geringe Eindringtiefe, d.h. die Probe muss dünn sein.
- Probenpräparation ist häufig aufwendiger als die Abbildung selbst.

• Probenpräparation / Kontrastierungsmethoden:

◦ Dünnschnitt



◦ Dünnschliff



in der Regel präpariert man leitfähige Proben und hat recht schnelle Durchstrahlungsraten, die zur Kontrastierung des Präparats.

→ beste Methoden nach Dünnschliff, denn die Probe der Koerüstungsprozess mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften besteht.

◦ Focussed Ion Beam

Ein fokussiertes Ionenstrahl (Ar^+ , Ga^+ , ...) wird zur Probe geschossen und durchdringt diese, wobei die Ionen, die die Probe durchdringen, durch die Probe durchdringen.

→ mehrere Parameter wie die Ionenenergie und die Ionenflussdichte sind für die Präparation des Präparats wichtig.

aufwendig und teuer

o Filmziehen / Filmbilden:

Berühren oder Eintauchen eines Elektrolyt-
resistorstems, so dass sich ein dünner Film
bildet. Dieser dient u. u. Dichtung, um das
die Objekte von Interesse geschützt werden.

Eine Variante dieses Verfahrens ist die
Eagermit. Iyo-Minoragis.
Hier wird ein dünner Wasserfilm auf einem
Elektrolytstamm schichtartig
abgebildet.

Wenn dies schnell genug geht, gefriert das
Wasser nicht sondern erstarrt als Glas.

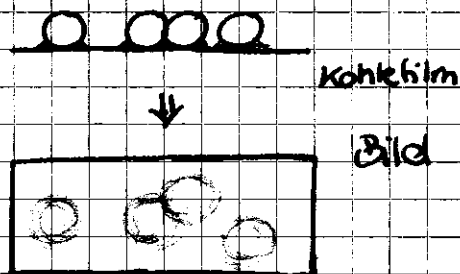
Die gefrorene Probe wird im gefrorenen Zustand
in Elektrolytflüssigkeit vertaucht und dort
unter beständiger Umrührung untersucht.

Kontrastierung / Aufnahmetechniken

die Probe bietet schon von sich aus genug Kontrast, z.B. weil sie aus Bereichen unterschiedl. Dichte oder aus Bereichen mit schweren und leichten Elementen besteht.

Staining: wir führen an bestimmten Bereichen schwere Elemente ein

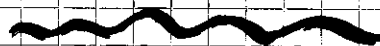
- negative staining: Hohlräume werden mit einer Lösung einer Schwermetallverbindung gefüllt.
(z.B.: Uranylacetat)



- positive staining: eine Molekularverbindung diffundiert in die Probe und lagert sich selektiv in bestimmte Bereiche ein.
z.B.: RuO_4 , OsO_4

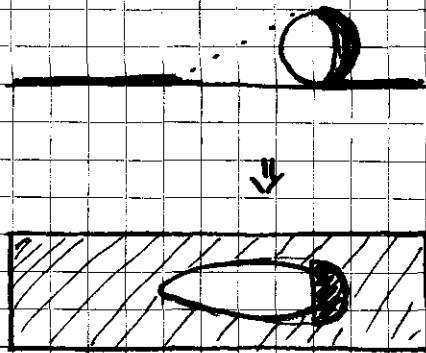
Replizieren:
↓ c-Schicht
↘ PVD, bedampfen
Au/Pt, Au/Pd
Probe

1. Schrägbedampfung mit Au, Pt, Pd
2. Bedampfen mit Kohlenstoff Stützschrift
3. Ablösen von der Probe (wenn die Probe dick ist)

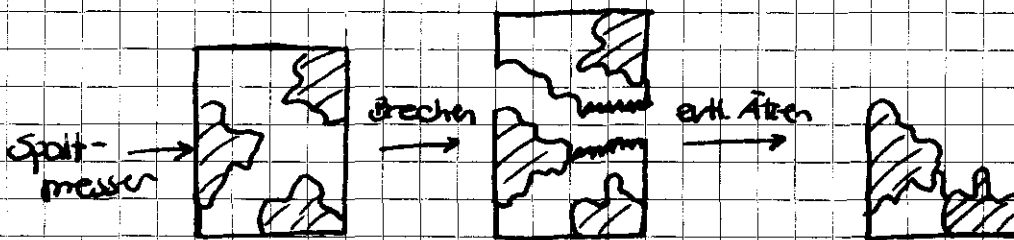


Replizieren lässt sich ausnutzen

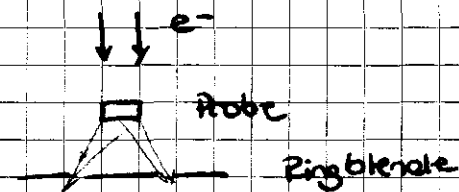
- zum Abbildern von Partikeln
(man erhält Höheninformation)



- Zum Abbilden von Strukturen in Volumenphasen, insbesondere Lösungen über Bruchtechnik, Gefrierbruchtechnik, Gefrierbruchärztechnik oder Bruchärztechnik



Dunkelfeldaufnahme:



Abbildende Optik

Eine Ringblende selektiert die Elektronen die die Probe unter einem geräumigen Winkelbereich verlassen.

Ist unsere Probe teilkristallin können wir den Winkel so wählen, dass er der Bragg'schen Bedingung für einen charakteristischen Kristallebenenabstand entspricht.

Wir sehen die Kristallite, die die geordnete Kristallstruktur besitzen und im "Glanzwinkel" orientiert sind "leuchten".

Elementenspezifische Elektronenmikroskopie:

nach dem durchlaufen der Probe werden die Elektronen durch einen Energiefilter geschickt, und alle Elektronen entfernt mit Ausnahme derer

die einen charakteristischen Impulsbetrag erhalten haben.

→ es bleiben nur die Neutronen übrig, die an einem von uns frei gewählten Element einen inelastischen charakteristischen Streuprozess erfahren haben.

→ hier können jedes Element in einem geschichteten Bild einzeln abbilden

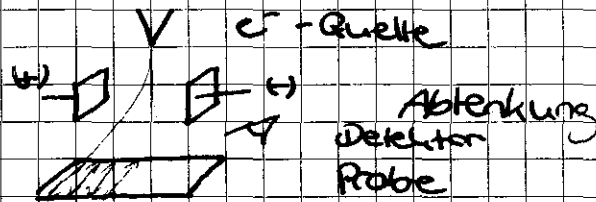
die einen charakteristischen Energiebetrag verlieren haben.

→ es bleiben nur die Elektronen übrig, die an einem von uns frei gewählten Element einen inelastischen charakteristischen Streuprozess erfahren haben.

→ hier können jedes Element in einem gewählten Bild einzeln abbilden

• Rasterelektronenmikroskopie

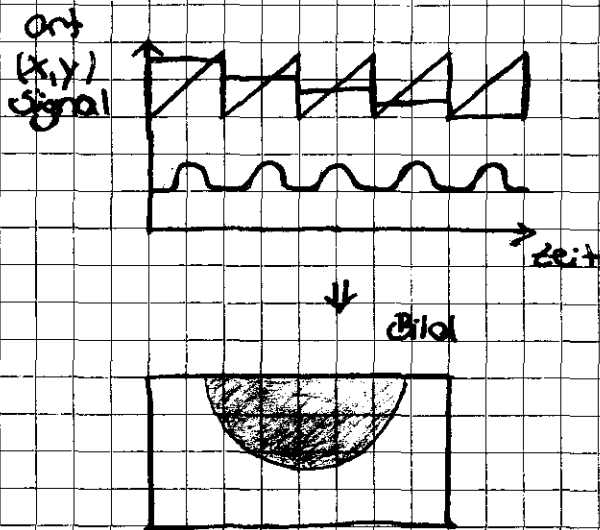
Rasterelektronenmikroskop



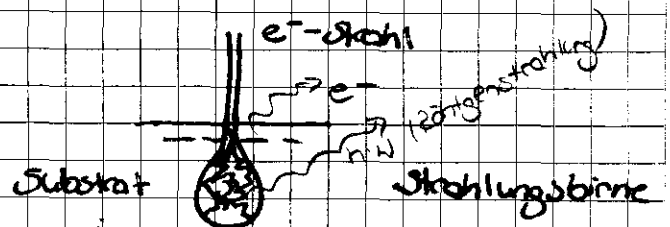
Die Probe wird zeilenweise mit einem Elektronenstrahl abgetastet.

Ein Detektor misst ein Signal: z.B. Intensität der

- Rückgestreuten Elektronen
- Emittierte Röntgenstrahlung



Die Auflösung eines modernen Elektronenmikroskops wird weniger durch die Weite des Elektronenstrahls sondern vielmehr durch das Volumen aus dem die detektierte Strahlung entstammt limitiert.



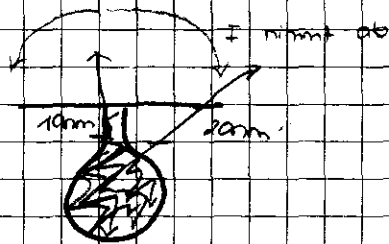
Wenn hier die Rückgestreuten Elektronen detektieren, können moderne Geräte eine Auflösung von ≈ 10 nm erreichen.

Röntgenstrahlung kommt deutlich weiter auf dem Inneren und auf einem größeren Volumen. \rightarrow bei der Detektion von Röntgenstrahlen ist die Auflösung nicht besser als $\sim 100\text{nm}$.

Röntgenstrahlen werden bei den Techniken Elektronenstrahlmikroanalyse und EDX (Element detection by X-Ray spectroscopy)

Kontrast in der Rasterelektronenmikroskopie

- bei Detektion rückgestreuter Elektronen ist die Intensität eine Funktion der elementaren Zusammensetzung der Probe (mehrere Elemente streuen stärker) und der Winkel zwischen Strahl, Proboberfläche und Detektor



- bei EDXS erhalten wir an jedem Punkt ein Spektrum das wir analysieren können \rightarrow Elementspezifischer Kontrast
- bei der sogenannten EBSD werden die rückgestreuten Elektronen ortsaufgelöst mit einem Flächen-detektor registriert
 - \rightarrow charakteristisches Beugungsbild
 - \rightarrow erlaubt Rückschlüsse auf die Kristallstruktur der obersten Atom-schichten

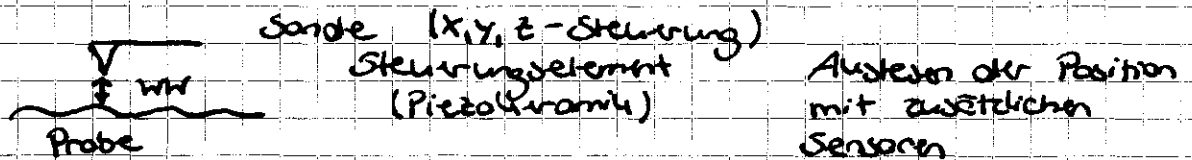
Probenpräparation

- Die Probe muss in das Elektronenmikroskop hineinpassen
- Sie muss sich mit Vakuum vertragen.
- Sie darf nicht magnetisch sein und sich nicht statisch aufladen.
- bei intrinsisch leitenden Materialien ist eine statische Aufladung kein Problem
- bei nichtleitenden Proben ist es u. U. möglich, dass die Ladung auch ohne weitere Maßnahmen abfließt, insbesondere bei modernen Maschinen die mit niedrigem Strom arbeiten.

- alle anderen Proben werden i. d. R. mit elektrisch leitendem Material beschichtet und dann abgebildet (z.B. mit Kohle, Au, Pt, Pd oder Mischungen davon)

• Raster-Sonden-Mikroskopie

→ Raster-Tunnelmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Scanning near field optical microscopy, magnetische Sondenmikroskopie, elektronische Sondenmikroskopie



bei einem Tunnelmikroskop erfassen wir den Strom zwischen Probe und Sonde

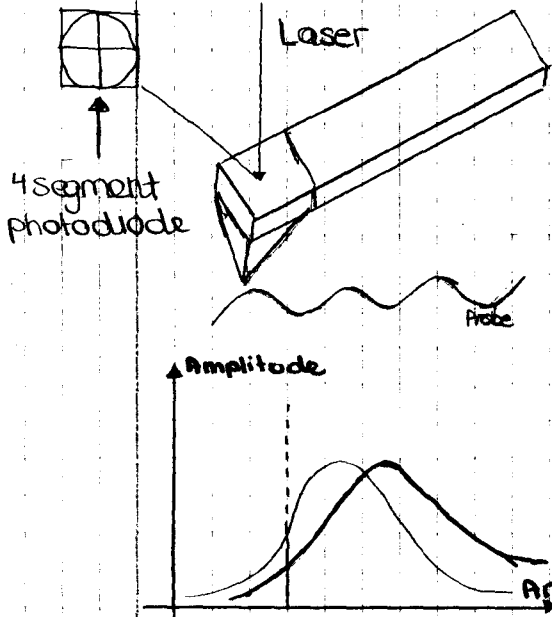
bei einem Kraftmikroskop erfassen wir die Krümmung der Halterung der Sonde.

bei einem Nahfeldmikroskop erfassen wir die Einkopplung elektromagnetischer Strahlung von Sonde zu Probe.

In all diesen Methoden können wir entweder die Höhe der Sonde konstant halten und die Variation des Signals verfolgen oder durch eine Rückkopplungsschaltung die Stärke des Signals konstant halten und die darauf resultierende Variation der Höhe verfolgen.

- Tunnelmikroskopie: ermittelt wird der elektrische Strom zwischen Sonde und Probe. (Dazu muss Ihre Probe elektrisch leitfähig sein) Der Strom ist eine Funktion der Spannung zwischen Probe und Sonde, des Abstandes und der Zustandsschichten der entsprechenden besetzten und unbesetzten Wellenfunktionen. Tunnelmikroskopie erreicht atomare Auflösung und wird häufig eingesetzt, um Informationen über Zustandsdichten und Wellenfunktionen zu erhalten.

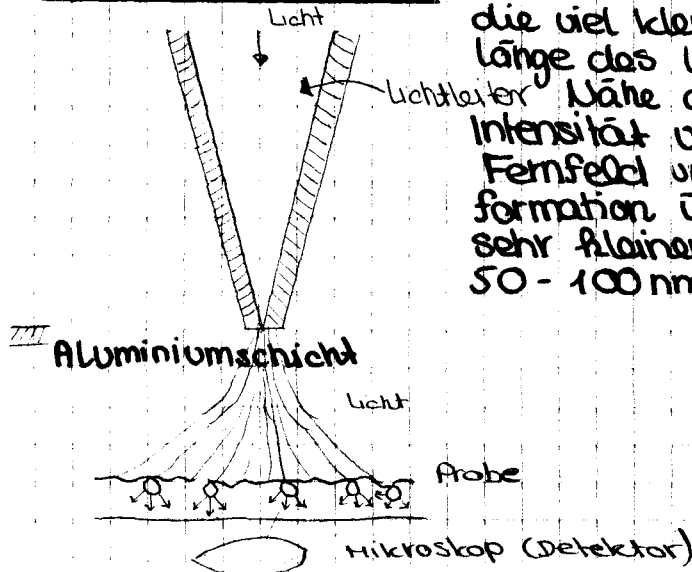
- Rasterkraftmikroskopie: ermittelt wird die Verbiegung eines kleinen Balkens, an dessen Ende die Sonde angebracht ist.



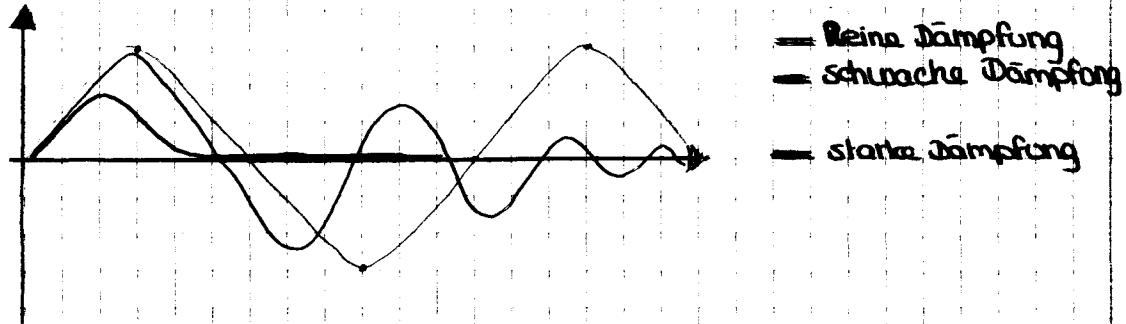
- Es gibt zwei Betriebsarten:
 - non-contact-mode: hier wird die Sonde auf die Probe gedrückt, mit relativ hoher Kraft, der Balken hat in der Regel eine sehr kleine Federkonstante.
 - non-contact-mode: Der Balken wird zu einer erzwungenen Schwingung, nahe der Eigenfrequenz angeregt und bei Annäherung an die Probe eine Veränderung von Amplitude und Phasenverschiebung erfasst.

Das Rasterkraftmikroskop wird auch eingesetzt um an ausgewählten Punkten vollständige Kraft-Abstands-Beziehung zu erfassen (ohne lokale Bewegung der Sonde)

- optisches Nahfeldmikrosk.: Die Probe mit einer Lichtquelle beleuchten, die viel kleiner ist als die Wellenlänge des Lichtes. In unmittelbarer Nähe der Lichtquelle fällt die Intensität viel schneller ab als im Fernfeld und man erhält eine Information über die Probe aus einem sehr kleinen Volumen (Auflösung 50 - 100 nm)



- Bei den Betriebsraten von Raster-Sondenmikroskopen bei denen über eine Rückkopplungsmechanismus die Höhe nachgeleitet wird, so dass das Messsignal einen vorgeetzten Wert annimmt, muss man sich Gedanken über die Rückkopplung machen.
Rückkopplung benötigt Zeit, dh eine rein proportionale Steuerung (dh eine Steuerung bei der die Rückstellung rein proportional ist zur Differenz zwischen Messwert und Richtwert für zu einer Schwingung)
Folglich müssen wir diese Schwingung dämpfen.



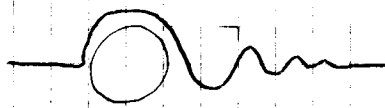
Dies tun wir, indem wir eine zusätzliche Komponente zur Rückkopplung einführen, die proportional zur zeitlichen Ableitung der Differenz zwischen Mess und Sollwert ist. Dies führt allerdings dazu, dass geringe Abweichungen zwischen Mess- und Sollwert lange Zeit benötigen um sich abzubauen.

Dem begegnen wir indem wir eine weitere Komponente einführen, die proportional ist zum Langzeitlichen Integral über diese Differenz.

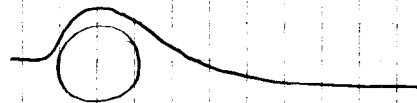
Ein Rückkopplungsmechanismus, der alle diese Komponenten enthält wird **pid-Regelung** genannt.

Bei kommerziellen Sondenmikroskopen erwartet die Software, dass man sich für die Stärke der einzelnen Regelkomponenten (**i-gain**, **p-gain**) entwickelt.

Die häufigsten Artefakte bei falsch eingestellter Rückkopplung sind:



chirping

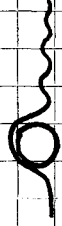


parachuting

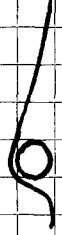
Ein Rückkopplungsmechanismus der all diese Komponenten enthält, wird als Regelungsmechanismus bezeichnet.

Bei kommerziellen Sondemikroskopen versteht man "die Software" i.d.R. dass man sich für die Stärke der entstehenden Regelkomponenten (Linsen, Präzision) entscheidet. Die häufigsten Artefakte bei falsch eingestellter Rückkopplung sind:

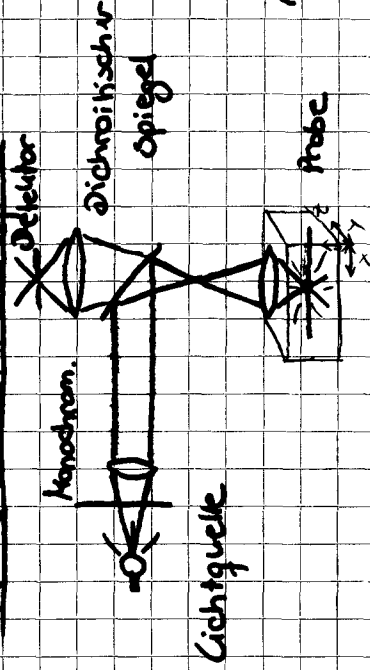
chipping
(zu tiefen)



parachuting



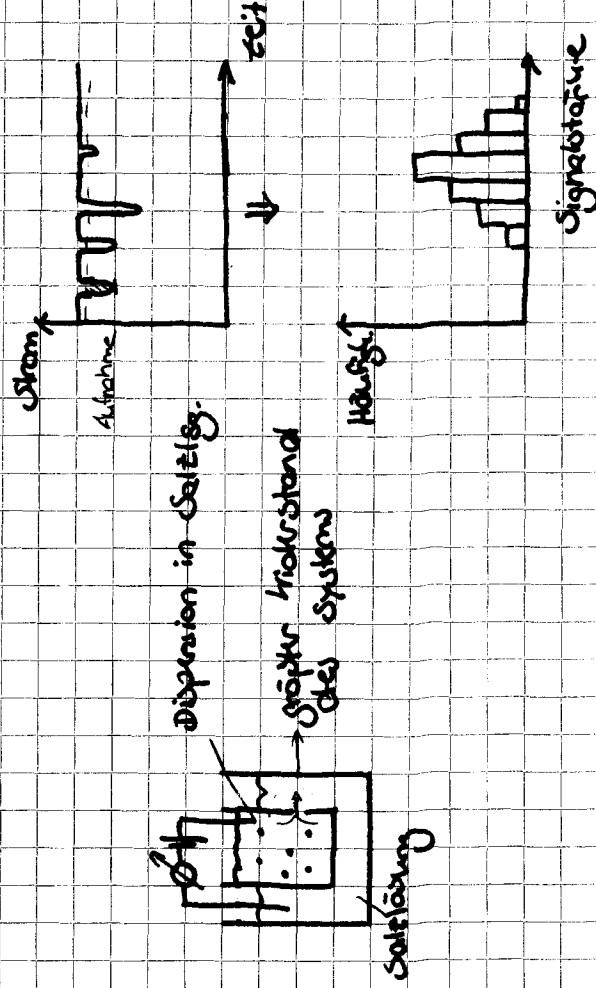
Konfokale Mikroskopie

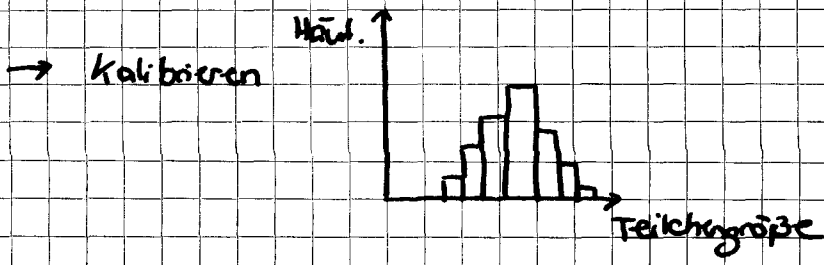


Nicht abbildende Teilchencharakterisierung

Coulter-Counter / Einzelteilchen-Lichtstreuung / Systeme

• Coulter-Counter





• Einzelteilchen Lichtstreuung

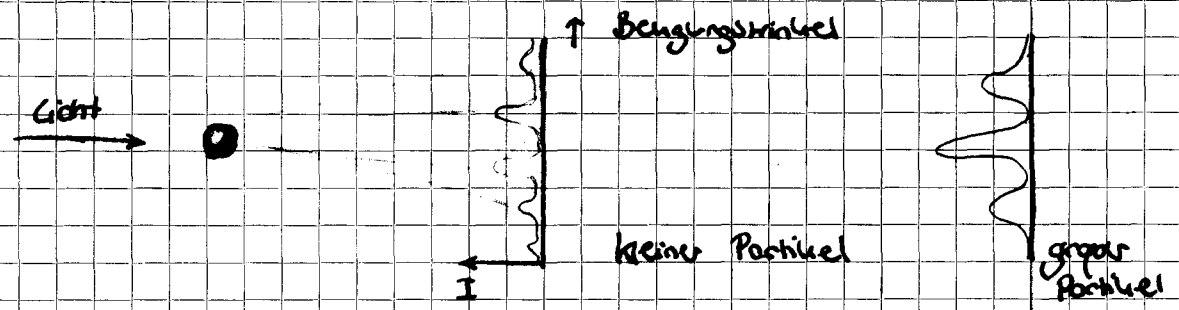


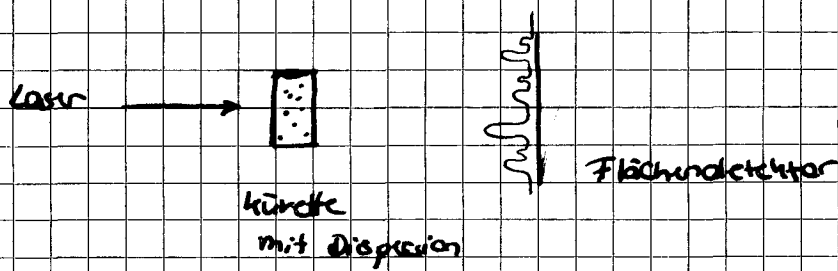
• Cytometrie: hier wird nicht nur Streulicht, sondern auch Fluoreszenzlicht detektiert (im lokal fall bei variabler Anregungswellenlänge und vielen Emissionswellenlängen)

Laser vers. λ nacheinander zeitlich so abgestimmt das das gleiche Teilchen beobachtet wird

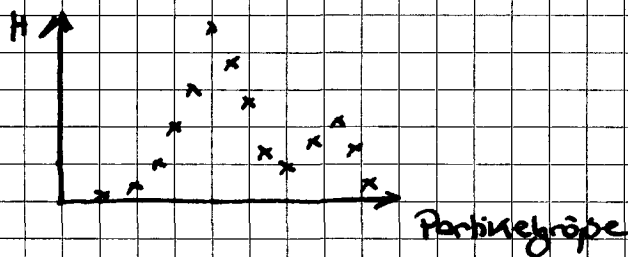
oftmals schneift sich hier an die Analyse eine Sortierstation an

Fraunhofer - Beugung / Mie - Streuung

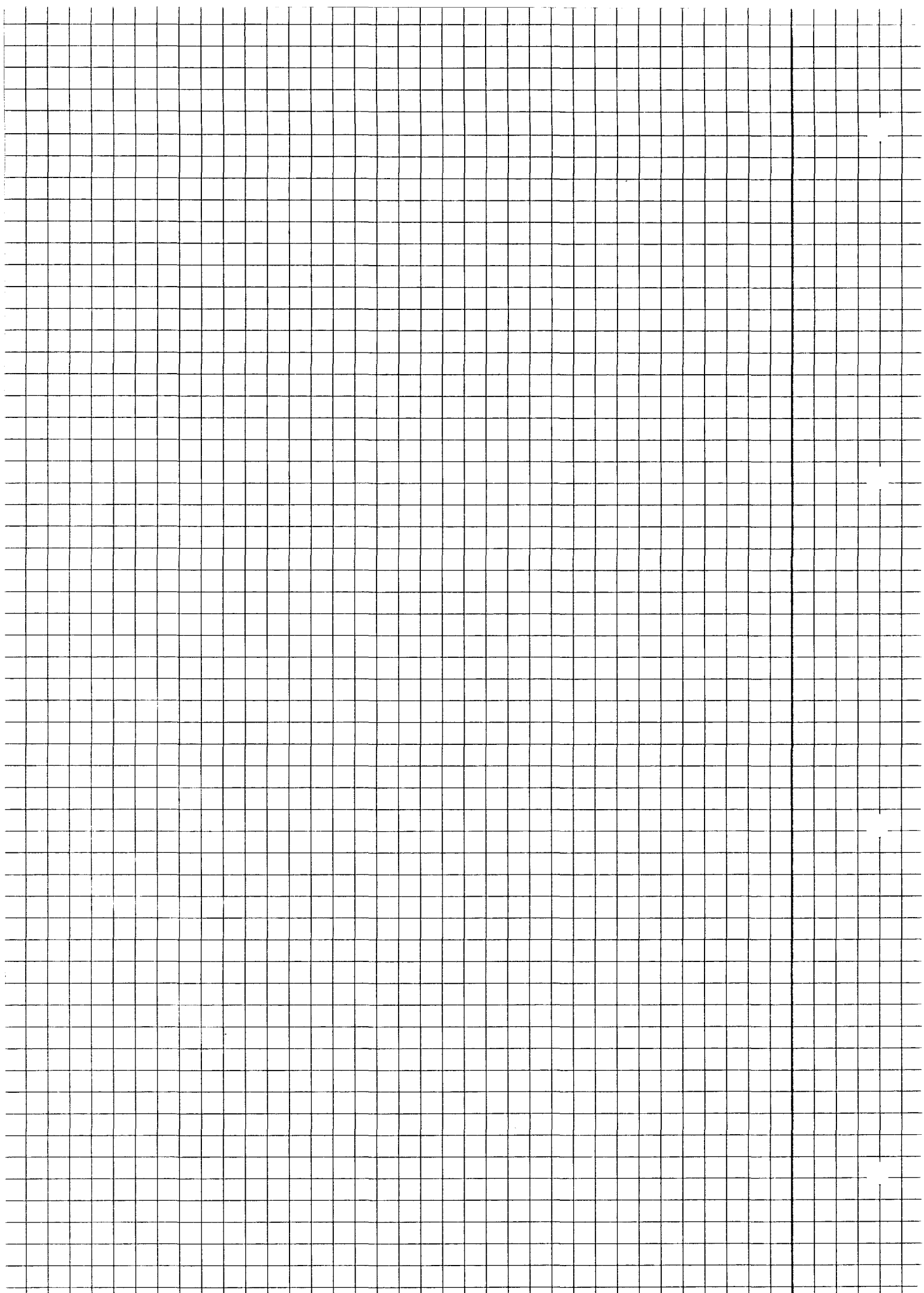




In dem Gerät wird ein Beugungsbild erzeugt, das man als Überlagerung der Beugungsbilder einer Vielzahl an Partikeln auffassen kann, unter zu Hilfe nahme des Literaturwissens über Fraunhoferbeugung und Mie-Streuung wird für einen Satz hypothetischer Partikel jeweils die einzelnen Beugungsmuster berechnet und in einer Marguaratt-Lorenz Routine die Parameter gemessen, mit denen man die theoretischen Beugungsbilder miteinander überlagern muss um den experimentell ermittelten möglichst nahe zu kommen.



Die Genauigkeit dieses Verfahrens hängt davon ab wie gut wir den Brechungsindexunterschied zw. Partikeln und Kont. Phase kennen.



22.06.2011

• kolligative Eigenschaften •

↳ abhängig von der Menge an gelösten Teilchen, bezogen auf ein bestimmtes Volumen, nicht aber von der chemischen Natur

→ Dampfdruckverdrückung

→ Siedepunkterhöhung

→ Gefrierpunktniedrigung

→ osmotischer Druck



gelöster Stoff verdampft nicht mit



gelöster Stoff ist nicht in der festen Lösungsmittelphase enthalten

↳ Thermodynamische Beschreibung:

chem. Potential: $\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j + n_i}$

Freie Enthalpie einer Mischphase:

$$G = n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0 + \Delta_{\text{mix}} G$$

ideale Mischungen:

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{mix}} G = -T \cdot \Delta_{\text{mix}} S$$

p_1, p_2 --- Volumenbruch

$$\Rightarrow \Delta_{\text{mix}} S = -R n_1 \ln p_1 - R n_2 \ln p_2$$

$$\Rightarrow G = n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0 + RT n_1 \ln p_1 + RT n_2 \ln p_2 \quad \left| \frac{d}{dn_1} \right.$$

$$\Rightarrow \mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln p_1 + RT (1-p_1) \left(1 - \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \right)$$

$$\Rightarrow \mu_1 = \mu_1^0 - RT \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} p_2$$

$$p_1 = 1 - p_2$$

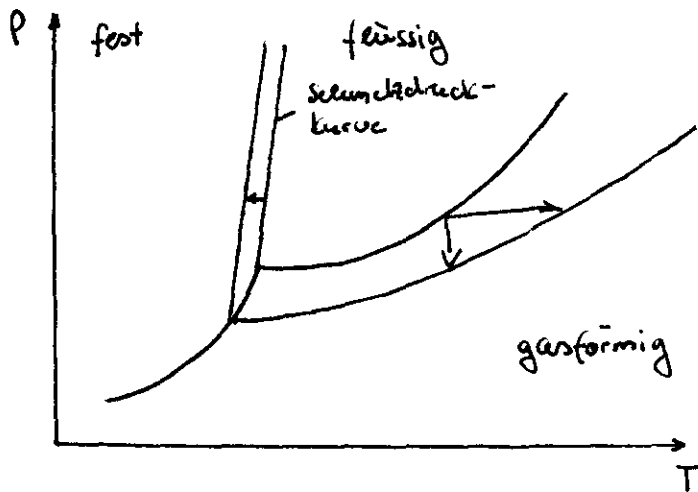
$$\ln p_1 = \ln(1 - p_2) \approx -p_2$$

$$p_2 = \frac{c_2 \bar{V}_2}{M_2}$$

$$\Rightarrow \mu_1 = \mu_1^0 - RT \cdot \bar{V}_2 \cdot \frac{1}{M_2} c_2$$

• reales Verhalten:

$$\mu_2 = \mu_2^\circ - RT \bar{V}_2 \left(\frac{1}{\mu_2} c_2 + B c_2^2 + C c_2^3 + \dots \right)$$



chemisches Potential des Lösungsmittels in der flüssigen Phase wurde erniedrigt \rightarrow Phase 'dehnt' sich aus

- \downarrow Dampfdruckerniedrigung
- \rightarrow Siedepunkterhöhung
- \leftarrow Schmelzpunktniedrigung

• im thermodynamischen Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale eines Stoffes in beiden, im Gleichgewicht stehenden Phasen gleich

$$\mu_1^l = \mu_1^g \quad \mu_1^g = \mu_1^{o,g}$$

$$\Rightarrow \mu_1^{o,l} - \mu_1^{o,g} = RT_{\text{vap}}^* \cdot M_1 \frac{1}{M_2} \cdot \frac{m_2}{m_1}$$

\downarrow

Verdampfungsdruckpotenzial der Lösung

$$\Rightarrow \mu_1^{o,l} - \mu_1^{o,g} = -\Delta_{\text{vap}} G^\circ = -\Delta_{\text{vap}} H^\circ + T^\circ \Delta_{\text{vap}} S^\circ = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial (\mu_1^{o,l} - \mu_1^{o,g})}{\partial T} \right)_P = \Delta_{\text{vap}} S = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T}$$

$$\int d(\mu_1^{o,l} - \mu_1^{o,g}) = \int_{T_{\text{vap}}^\circ}^{T_{\text{vap}}^*} \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T} dT$$

• Osmometrie.

'Membranosmometrie'

Ausnutzung des osmotischen Druckes:
$$\pi = RT \frac{1}{M_2} \cdot c_2 \left(- \frac{RT}{V_1} \text{ etc.} \right)$$

↓
Realterm

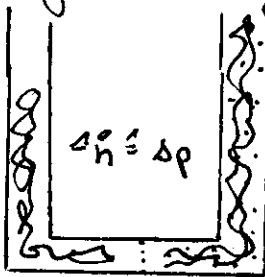
• je verdünnter die Lösung ist, umso näher rückt f_1 an 1

$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \left[\frac{\pi}{c_2} \right] = R \cdot T \cdot \frac{1}{M_2}$$

Praxis:
$$\pi = RT \left(\frac{1}{M_2} c_2 + B c_2^2 + C c_2^3 \dots \right)$$

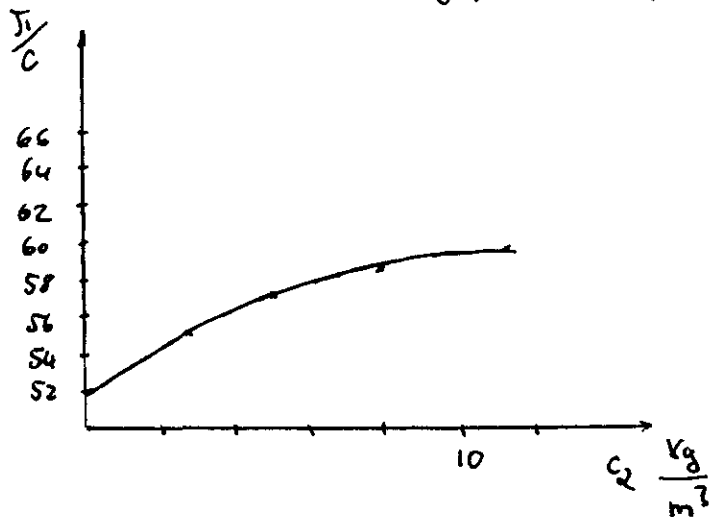
B positiv: gutes Lösungsmittel

B negativ: kein gutes Lösungsmittel



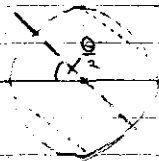
Molmassenbereiche: $10^4 - 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Membran (durchlässig für das LM, nicht durchlässig für das Polymer)



zurück zu Lichtstreuung

Letzter Stand: Plot $c/R_\theta = \sin^2(\frac{\theta}{2})$

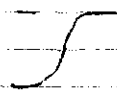


alle Strahlen, die an --- gebrochen wurden, sind in Phase

tanh(x)

$$\frac{E}{E^*} = \frac{\sin q R}{q R}$$

mit $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$



Nach einigen Näherungen folgt:

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

Bei einem kugelsymmetr. Objekt können wir den gleichen Formalismus anwenden, indem wir diese in Hohlkugeln zerlegen und die Intensität des Streulichtes über alle diese Hohlkugeln integrieren.

$$\frac{I^*}{I} = 1 + \frac{1}{3} q^2 \frac{\int_{k=0}^R R^2 S(k) 4\pi R^2 dk}{\int_{k=0}^R S(k) 4\pi k^2 dk}$$

$S(R) \equiv \rho(R)$
→ Änderung von Objekt zu Umgebung

Trägheitsradius → für Polymerphysiker/-chemiker (nicht Ingenieure)

r_g ... Gyrationradius

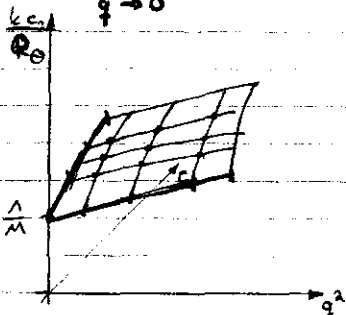
Bei nicht kugelsymmetr. Objekten erhält man bei kleinen Streuwinkeln, dennoch ein Streubild, das dem Objekt entspricht, das sich aus der Überlagerung aller möglichen Orientierungen ergibt → Folglich erhält man hier ebenfalls den korrekten Gyrationradius.

$$\frac{\text{Konz.}}{\text{Int.}} \sim k \cdot \frac{c_2}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M} + 2Bc_2 + 3Cc_2^2 + \dots \right) \cdot \left(1 + \frac{1}{3} q^2 r_g^2 + \dots \right)$$

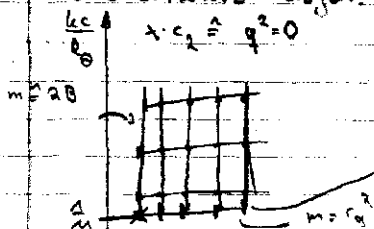
Zahlenfraktionen unabhängig von Größe
B, C ... anziehende (negativ) / abstoßende (positiv) WW

$$k \cdot \lim_{\substack{c_2 \rightarrow 0 \\ q \rightarrow 0}} \left(\frac{c_2}{R_\theta} \right) = \frac{1}{M}$$

Symmetrie + Trägheit des Objektes



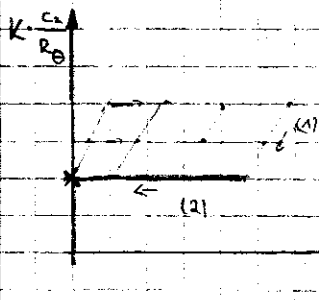
Zimm-Plots wie das oben stehende Diagramm so, dass die durch die Abszissen aufgespannte Ebene genau von uns wegweist, die Abszissen somit übereinander liegen.



gleiche c_2 , unterschiedliche q (Streuwinkel)
gleiche q , unterschiedliche c_2
an der Stelle, der den Wert von q^2 dieser Geraden entspricht

$$\hat{c}_2 = c_2^0$$

5.07.11 Zimm-Plot



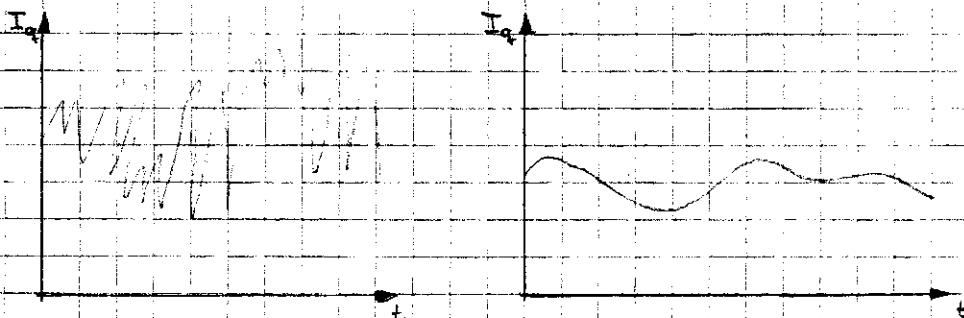
- erst: Extrapolation auf $q^2 + konst \cdot c_2 = 0$
- dann: von dort auf $K \cdot \frac{c_2}{R_\theta} = 0$

Fazit:

Die statische Lichtstreuung erfasst Fluktuationen der Zahlenkonzentration oder der molaren Konzentration von Objekten. Diese sind in erster Näherung unabhängig von der Art der Objekte. Doch größere Objekte tragen stärker zur Veränderung des Brechungsindex bei.

Konzentration = $\left(\frac{1}{M} + \text{Virialdarstellung der WW zw. Partikeln} \right) \left(1 + \text{Interferenzbeiträge} \right)$

Dynamische Lichtstreuung



- Streuintensität fluktuiert
- zeitl. Änderung spiegelt die Geschw. der Teilchenbewegung wider

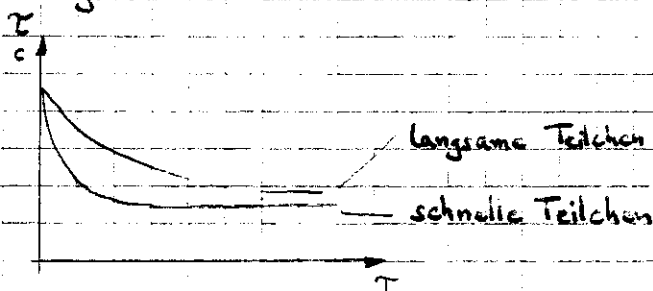
Analyse des zeitl. Verlaufs des Streulichts

Autokorrelationsfunktion

$$C(q, \tau) = \lim_{t_n \rightarrow \infty} \frac{1}{t_n} \int_0^{t_n} I(q, t) \cdot I(q, t + \tau) dt$$

Messparameter (konst.)

- Erfassung der Dynamik der Fluktuationen
- Es ergeben sich Mittelwerte der Intensität als Fkt der Verzögerung



für $\tau = 0$ erhalten wir $\langle I^2 \rangle$, den Mittelwert der Quadrate von I
 für $\tau \rightarrow \infty$ $= \langle I \rangle^2$, das Quadrat der Mittelwerte

Zitlich normierte Autokorrelation der Streulichtintensität:

$$g^{(2)} = \frac{C(g, \tau)}{\langle I \rangle^2} \rightarrow \text{geht im } \infty \text{ gegen } 1$$

$$g^{(2)} = 1 + \beta |g^{(1)}|^2$$

Siegert-Relation

β : Gerätekonst.

$$g^{(1)} = \exp(-q^2 D \tau)$$

nur für einheitliche
Teilchengrößen
(einheitliche Diff.konst.)

Bestimmung des hydrodynamischen Radius aus D

$$D = \frac{kT}{6 \pi \eta R_h}$$

Grafische Auswertung

$$\frac{C(g, \tau)}{\langle I \rangle^2} = 1 + \beta \cdot \exp(-2q^2 D \tau)$$

$$\underbrace{\frac{1}{2} \ln \left(\frac{C(g, \tau)}{\langle I \rangle^2} - 1 \right)}_y = \underbrace{\frac{1}{2} \ln \beta}_n - \underbrace{q^2 D \tau}_{m \cdot x} \quad x \hat{=} \tau$$

Hydrodynamischer Radius entspricht nicht zwangsmäßig dem Trägheitsradius.