

Fortgeschrittenenpraktikum Physik

Statische und Dynamische Lichtstreuung

angefertigt von:

Katharina Wingert

Betreuer:

Fajun Zhang

Physikalisches Institut

C07H09

Prof. Dr. Frank Schreiber

Eberhard-Karls-Universität Tübingen

Oktober 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Sicherheitshinweise	3
2	Einleitung	3
3	Grundlagen der Lichtstreuung	5
3.1	Statische Lichtstreuung (SLS)	5
3.1.1	Interaktionen von Licht mit Materie	5
3.1.2	Rayleigh-Streuung ($d < \lambda/20$)	9
3.1.3	SLS an größeren Teilchen ($d > \lambda/20$)	11
3.2	Theorie der Dynamischen Lichtstreuung (DLS)	18
3.2.1	Zeit-Intensitäts-Autokorrelationsfunktion	18
3.2.2	Siegert Relation	20
4	Versuchsaufbau	23
5	Versuchsdurchführung	25
5.1	Probenvorbereitung	25
5.2	Messung 1: Latexkugeln der Größe 600 nm (LB600)	26
5.3	Messung 2: Gold Kolloide der Größe 30 nm (GK30)	28
5.4	Messung 4: Proteine in Lösungen	29
6	Auswertung	29
6.1	Gespeicherte Daten	29
6.2	Auswertungsmethoden der DLS-Daten	30
6.3	Auswertung Messung 1: Latexkugeln (LB600)	32
6.4	Auswertung Messung 2: Gold Kolloide (GK30) und Proteine	33
7	Anweisung für das Protokoll	35
8	Literaturverzeichnis	37

1 Sicherheitshinweise

Vor der Inbetriebnahme eines Lasers sollte man sich über die Gefahren informieren. Zu diesem Zweck findet man auf der F-Praktikums-Webseite das Dokument: *“Was man im Umgang mit Lasern beachten muß“*.

Zur Versuchsdurchführung wird ein Laser der Gefahrenklasse 3b mit einer Dauerleistung von 22 mW verwendet. Bei sachgemäßer Bedienung bestehen aber keine gesundheitlichen Gefahren. Laserpointer (rot und grün) gehören zur Laserklasse 2, die sichtbare Strahlung im Wellenlängenbereich von 400-700 nm aussendet. Diese ist gefährlich für das Auge ab einer Dauer der Bestrahlung von 0.25 s (Lidschlussreflex).

2 Einleitung

Streutechniken wie Licht-, Röntgen- und Neutronenstreuung wurden in der Biologie, Chemie, Physik, den Materialwissenschaften, sowie in vielen anderen Forschungsgebieten verwendet. Sie sind mächtige analytische Werkzeuge, die Informationen über die Struktur auf einer Längenskala von ngström bis Mikrometer liefern. Zudem erhält man Informationen über die kollektive Dynamik in einer Spanne von Pico- bis Millisekunden. Dieses Praktikum dient als Einführung für Studenten in die allgemeinen Grundlagen der Streutechniken. Das Set-up für Lichtstreuung beinhaltet alle wichtigen Komponenten, die für fast jede Streumethode gebraucht werden. Die ausgewählten Experimente werden benutzt, um zu demonstrieren, welche strukturellen und dynamischen Informationen man aus einem Lichtstreuexperiment erhalten kann.

Im Jahre 1868 untersuchte der irische Physiker John Tyndall erstmals die Lichtstreuung an kolloidalen Lösungen. Er stellte fest, dass ein weißer Lichtstrahl, welcher durch ein Goldsol geschickt wird, von der Seite sichtbar wird. Er konnte senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl blaues Streulicht beobachten. Diese Erscheinungen sind abhängig von der Art und der Form der Teilchen, an denen das Licht gestreut wird. Er stellte zudem fest, dass eine Abhängigkeit zwischen der Größe (Durchmesser d) der Teilchen im Vergleich zur Wellenlänge λ des einfallenden Lichts existiert. Auf Grund dieser Abhängigkeit untersucht man im Folgenden zwei Näherungslösungen und unterscheidet zwischen Streuung an kleine Partikeln ($d < \lambda/20$ - siehe Kapitel 3.1.2) und Streuung an große Partikeln ($d > \lambda/20$ - siehe Kapitel 3.1.3).

1871 konnte Lord Rayleigh die Lichtstreuung theoretisch beschreiben. Aufgrund seiner theoretischen Grundlagen war es Rayleigh auch möglich, die Blaufärbung des Himmels

zu erklären.

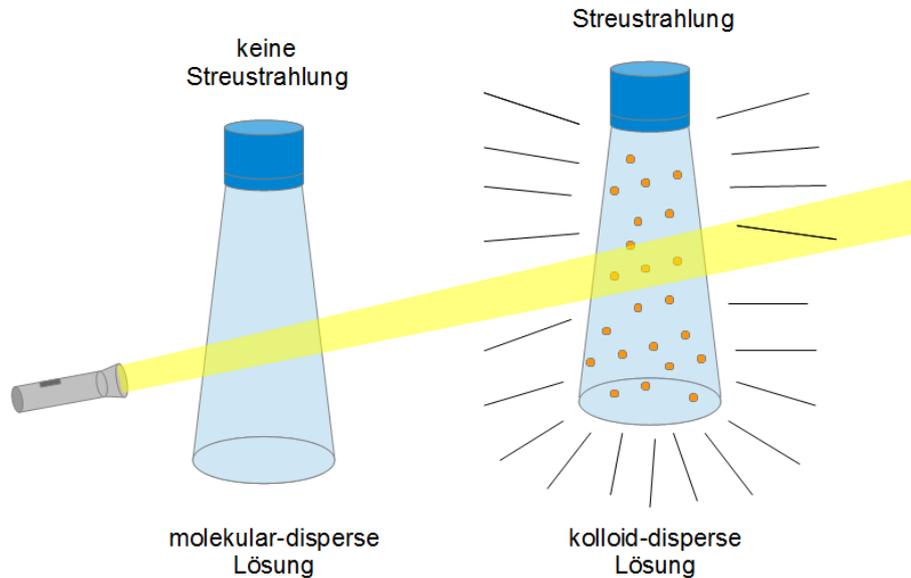


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Tyndall Effekts.

Man nutzt Lichtstreuung heutzutage, um Masse, Struktur und Dynamik gelöster Nanoteilchen oder komplexer biochemischer Systeme zu bestimmen. Dazu wird ein Laserstrahl mit bekannter Wellenlänge λ auf eine gelöste Probe gelenkt. Die an der Lösung gestreute Intensität wird dann bei verschiedenen Streuwinkeln durch einen Detektor gemessen. Bei statischer Lichtstreuung (SLS) betrachtet man, wie der Name schon sagt, die Statik. Dabei ist nur der Mittelwert der detektierten Intensität pro Streuwinkel von Belangen. Man erhält das mittlere Molekulargewicht, den zweiten Virialkoeffizienten und den Trägheitsradius. Näheres zur Theorie der statischen Lichtstreuung ist in Kapitel 3.1 beschrieben. Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) hingegen untersucht man die Dynamik des Systems, also die fluktuierende detektierte Intensität, und erhält so den Diffusionskoeffizienten und den hydrodynamischen Radius. Genaueres zur dynamischen Lichtstreuung ist in Kapitel 3.2 zu finden.

Anmerkung für Nano-Science Studenten: Wir fokussieren uns auf die Anwendung von dynamischer Lichtstreuung in Bio- und Nanosystemen. Der theoretische Teil über statische Lichtstreuung ist jedoch wichtig für das Verständnis winkelabhängiger Streuung.

3 Grundlagen der Lichtstreuung

3.1 Statische Lichtstreuung (SLS)

3.1.1 Interaktionen von Licht mit Materie

Man spricht von Lichtstreuung, wenn eine einfallende elektromagnetische Welle, mit einer Wellenlänge λ , welche dem sichtbaren Spektrum entspricht, durch die Wechselwirkung mit einem Molekül oder Nanopartikel von seiner ursprünglichen Ausbreitungsrichtung in eine andere abgelenkt wird. Wir beschränken uns hierbei auf den Fall der elastischen Streuung, was bedeutet, dass während dem Streuprozess keine Energie verloren geht. Man stellt sich diesen Vorgang so vor, dass die einfallende elektromagnetische Welle die Elektronen der Atomhülle zu elektrischen Dipolen induziert, welche dann wiederum eine elektromagnetische Welle mit selber Frequenz, aber mit anderer Ausbreitungsrichtung, aussendet. Den Winkel zwischen einlaufender und auslaufender Welle bezeichnet man als Streuwinkel Θ , siehe Abb. 2.

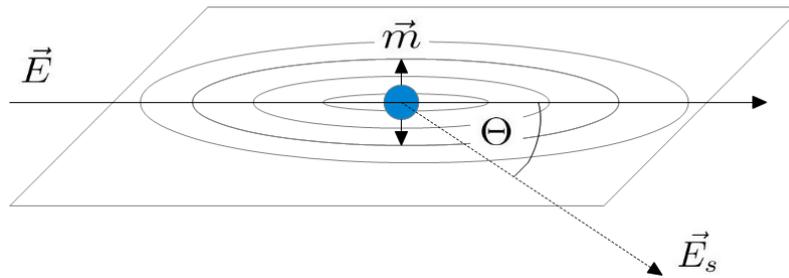


Abbildung 2: Erzeugung eines Hertz'schen Dipols durch eine einfallende elektromagnetische Welle.

Mit dem Streuwinkel Θ , der Wellenlänge des einfallenden Strahls λ und dem Brechungsindex des Lösemittels n_{LM} kann man den Streuvektor \vec{q} , der als Differenz des einlaufenden \vec{k}_0 und des auslaufenden Wellenvektors \vec{k} ($\vec{q} = \vec{k}_0 - \vec{k}$) definiert ist, graphisch wie in Abb. 3 gezeigt, darstellen. Er wird in Einheiten von [1/m] angegeben. Wegen der angenommenen elastischen Streuung von Licht ist $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ und damit ist

$$q = \frac{4\pi n_{\text{LM}}}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right). \quad (1)$$

Ist der Durchmesser des Moleküls kleiner als $\lambda/20$ geht man davon aus, dass die oszillierende Dipole eines Teilchens so dicht zusammen sitzen, dass die Phasendifferenz

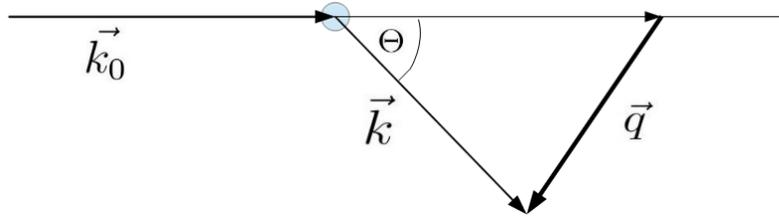


Abbildung 3: Darstellung des Streuvektors \vec{q} .

zwischen den emittierten Lichtwellen vernachlässigbar klein ist. Man kann das Molekül als Punktstreuer betrachten. Die detektierte gestreute Intensität ist dann unabhängig vom Streuwinkel (siehe Abb. 4). Im Falle einer elastischen Streuung (einfallende und ausfallende Wellenlänge sind gleich) spricht man hier von *Rayleigh-Streuung*.

Betrachtet man aber Moleküle mit größerem Durchmesser, also $d > \lambda/20$, so werden pro Molekül gleichzeitig mehrere oszillierende Dipole erzeugt, die weiter auseinander liegen. Die emittierten Lichtwellen weisen Phasendifferenzen auf, womit es dann zu konstruktiver und destruktiver Interferenz kommt. Die gestreute Intensität ist winkelabhängig. Diese intramolekularen Interferenzen führen zu dem sogenannten winkelabhängigen Partikelformfaktor $P(\vec{q})$, der Auskunft über die Form und Größe der gestreuten Partikel gibt.

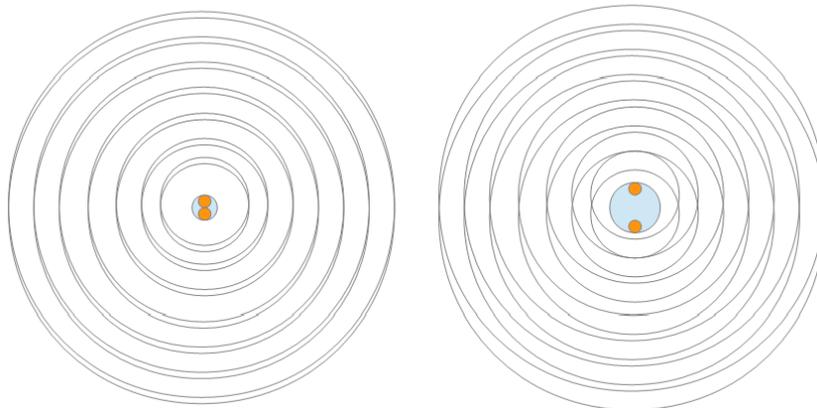


Abbildung 4: Interferenz des gestreuten Lichts an kleinen Teilchen (links) und an großen Teilchen (rechts). Man erkennt deutlich die Winkelabhängigkeit der Interferenz an großen Partikeln.

Trifft eine elektromagnetische Welle wie in Abb. 2 auf ein als punktförmig angesehenes Teilchen, so wird ein Dipolmoment \vec{m} induziert, welches mit der Frequenz des einfallenden

den Lichtes oszilliert. Das elektrische Dipolmoment \vec{m} ist abhängig von der Polarisierbarkeit α des angeregten Mediums und dem elektrischen Feldvektor \vec{E} der einfallenden elektromagnetischen Welle. Für diese gilt folgende Beziehung:

$$\vec{m} = \alpha \vec{E} \quad , \quad \left| \vec{E} \right| = E_0 e^{i(2\pi\nu t - kx)} \quad (2)$$

Für den gestreuten elektrischen Feldvektor E_s gilt:

$$E_s = \left(\frac{\partial^2 m}{\partial t^2} \right) \frac{1}{r_D c_0^2} = \frac{-4\pi^2 \nu^2 \alpha E_0}{r_D c^2} e^{i(2\pi\nu t - \vec{k} r_D)} \quad (3)$$

\vec{r}_D beschreibt den Abstandsvektor von der Probe zum Detektor, c_0 die Lichtgeschwindigkeit, $\nu = \frac{c}{\lambda}$ die Frequenz des Lichts mit der Wellenlänge λ und $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ die Länge des Wellenvektors. Im Experiment wird nicht das elektrische Feld detektiert, sondern die gestreute Intensität $I_s = E_s \cdot E_s^* = |E_s|^2$. Ein typischer schematischer Aufbau eines Lichtstreuexperimentes ist in Abb. 5 zu sehen.

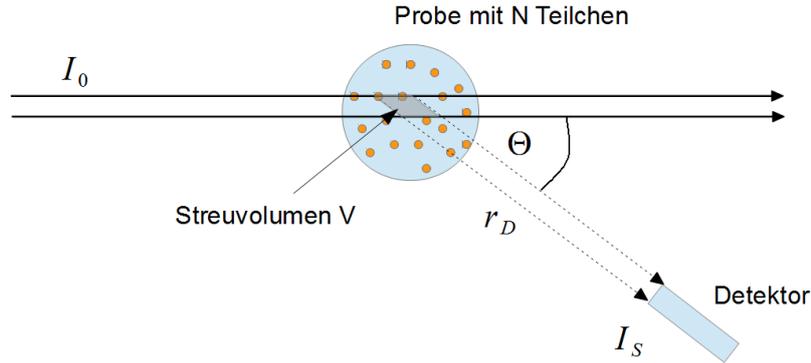


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Aufbaus eines Lichtstreuexperimentes.

I_0 entspricht der Intensität des einfallenden Laserlichts, I_s der des gestreuten Lichts. Unter der Annahme, dass sich die Streuteilchen regellos im Raum verteilt bewegen und dass sie sehr klein sind und somit als Punktstreuer aufgefasst werden können, konnte Rayleigh laut der Maxwell-Theorie der Elektrodynamik eine Beziehung zwischen Streuintensität des Primärlichts I_0 und des Streulichts I_s aufstellen:

$$I_s = I_0 \cdot \frac{V}{r_D^2} \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \alpha^2 \cdot \varrho \quad (4)$$

Dabei gilt diese Beziehung nur für die Verwendung von senkrecht polarisiertem Licht. Es entsprechen:

r_D	Abstand des Detektors vom Streuzentrum
V	Erfasstes Streuvolumen (siehe Abbildung 5)
α^2	Quadrat der Polarisierbarkeit
λ	Wellenlänge des Lichts im Vakuum
$\varrho = \frac{N}{V}$	Anzahl der Streuteilchen pro Volumen

Da laut Gleichung 4 gilt, dass $I_s \propto \frac{1}{\lambda^4}$, lässt sich die Blaufärbung des Himmels erklären. Die kürzere Wellenlänge von blauem Licht streut intensiver als die längeren Wellenlängen des sichtbaren Lichts. Es wird sich herausstellen, dass insbesondere die Polarisierbarkeit α eine entscheidende Rolle in der Streutheorie annimmt.

Um die Set-up-abhängigen von den -unabhängigen Variablen zu trennen, kann man Gleichung 4 wie folgt als Set-up-abhängiges Rayleigh-Verhältnis R definieren:

$$R \equiv I_s \cdot \underbrace{\frac{1}{I_0} \cdot \frac{r_D^2}{V}}_{\text{Apparaturfaktor}} = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \alpha^2 \cdot \varrho \quad (5)$$

Die einfallende Wellenlänge wird als Set-up-unabhängig angesehen, da sie sehr einfach in einem anderen Set-up mit einer Lichtquelle mit korrekter Wellenlänge reproduzierbar ist. Um das Rayleigh-Verhältnis zu bestimmen wird vor der eigentlichen Messung eine reine Toluolprobe für I_{Std} und eine Probe mit reinem Lösungsmittel für I_{LM} gemessen. Die Proben werden dazu in die Probenhalterung gestellt, welche sich in einem Toluolbad befindet. Dieses Toluolbad dient der Temperaturregulierung und der Verminderung von Reflexen. Man kann so durch den Faktor im roten Kasten die Messung auf die Versuchsanordnung normieren. Durch die Messung des Lösungsmittels kann zudem die von ihm ausgelöste Hintergrundstreuung abgezogen werden und man erhält die 'reine bzw. Netto-Streuung der gelösten Probe'. $I_{\text{Std,abs}}$ kann der Literatur entnommen werden. Für die absolute gestreute Intensität von Toluol gilt $I_{\text{Std,abs}} = 1.39 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ bei einer Wellenlänge von 632.8 nm und Temperatur von 20 °C. Die Vorgehensweise zur Bestimmung von R im Versuch ist in Abbildung 6 noch einmal aufgeführt.

$$R = (I_{\text{Lös}} - I_{\text{LM}}) \cdot \frac{I_{\text{Std,abs}}}{I_{\text{Std}}}$$

Hintergrundstreuung vom Lösungsmittel → I_{LM}
Literaturwert → $I_{\text{Std,abs}}$
Streuintensität von Toluol gemessen mit der Messapparatur → I_{Std}
Streuintensität der Probe → $I_{\text{Lös}}$
Normierung (apparaturabhängig)

Abbildung 6: Gleichung des Rayleigh-Verhältnisses, wie es im Versuch bestimmt wird.

3.1.2 Rayleigh-Streuung ($d < \lambda/20$)

Betrachtet wird nun nur die Streuung an sehr (verdünnten Lösungen von) kleinen Partikeln. In diesem Fall ist die gemessene Intensität unabhängig vom Streuwinkel Θ . Wie bereits erwähnt wird Licht nicht nur an einem Teilchen gestreut, sondern an mehreren. Bei einer Teilchenkonzentration c in g/l, einem Streuvolumen V und einer molaren Masse M eines Teilchens gilt zusammen mit der Avogadrokonstanten N_A für die Anzahl der Teilchen N :

$$N = \frac{cVN_A}{M} \quad \text{bzw.} \quad \varrho = \frac{N}{V} = \frac{cN_A}{M} \quad (6)$$

Laut Clausius-Mosotti kann die Polarisierbarkeit α wie folgt durch den Brechungsindex der Lösung $n_{\text{Lös}}$ und des Lösungsmittels n_{LM} ersetzt werden:

$$\alpha \equiv \frac{n_{\text{Lös}}^2 - n_{\text{LM}}^2}{4\pi\varrho} \quad \underline{(6)} \quad \frac{M(n_{\text{Lös}}^2 - n_{\text{LM}}^2)}{4\pi cN_A} \quad (7)$$

Mit der Näherung $\frac{n_{\text{Lös}}^2 - n_{\text{LM}}^2}{c} \approx 2n_{\text{LM}} \left(\frac{\partial n_{\text{Lös}}}{\partial c} \right)$ kann das Gesetz der Rayleighstreuung (Gl. 4) mit Gleichung 7 und mit Gleichung 6 wie folgt umgeformt werden:

$$I_s = \underbrace{I_0 \cdot \frac{V}{r_D^2}}_{\text{Apparaturkonstante}} \cdot \underbrace{\frac{4\pi^2}{\lambda^4 N_A} \cdot n_{\text{LM}}^2 \left(\frac{\partial n_{\text{Lös}}}{\partial c} \right)^2}_{\text{Kontrastfaktor } K := b^2} \cdot cM \propto K \cdot cM \quad (8)$$

Der mittlere Term wird als Kontrastfaktor K bezeichnet bzw. als Quadrat des Streuver-

mögens b . Er wird angegeben in $\left[\frac{\text{cm}^2\text{mol}}{\text{g}^2}\right]$.

Das Brechungsindexinkrement $\frac{\partial n_{\text{Lös}}}{\partial c}$ aus Gleichung 8 beschreibt die Änderung des Brechungsindex mit sich ändernder Konzentration. Man kann das Brechungsindexinkrement mit einem Differentialrefraktometer messen. Für Standardproben, wie sie in diesem Versuch benutzt werden, kann das Verhältnis $\frac{\partial n_{\text{Lös}}}{\partial c}$ nachgeschlagen werden. Dabei ist zu beachten, dass dieser Wert abhängig von der Temperatur T der Lösung, der Wellenlänge λ des Lichts und abhängig vom Lösungsmittel ist, in welchem die Teilchen gelöst sind.

Kombiniert man die Gleichungen 5 und 8, so erhält man:

$$R = b^2 \cdot cM = \frac{4\pi^2}{\lambda^4} n_{\text{LM}}^2 \left(\frac{\partial n_{\text{Lös}}}{\partial c} \right)^2 \frac{cM}{N_A} \quad (9)$$

$$\stackrel{(x)}{=} (I_{\text{Lös}} - I_{\text{LM}}) \underbrace{\frac{r_{\text{D}}^2}{V}}_{*} \quad (10)$$

Beim Schritt (x) wurde ausgenutzt, dass sich die Nettostreuintensität I nun aus der Differenz aus $I_{\text{Lös}}$ und I_{LM} zusammensetzt.

In Gleichung 8 wurde jedoch von dem Fall ausgegangen, dass es sich um eine ideale Lösung handelt, in welcher jegliche intermolekulare Interferenzen ausgeschlossen werden können. Möchte man diese jedoch berücksichtigen, muss man die Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität beachten (Schwankungstheorie von Einstein und Smoluchowski):

Für reine Flüssigkeiten wird die Streuung durch zufällige Fluktuationen innerhalb der Flüssigkeit hervorgerufen, die durch thermische Bewegung der Moleküle verursacht werden. Betrachtet man hingegen Lösungen, so hängt die gesamte Streuintensität sowohl von diesen Dichteschwankungen der Lösung und des Lösungsmittels ab, wie auch von den Konzentrationsschwankungen der gelösten Teilchen in der Lösung. Bei sehr geringen Teilchenkonzentrationen darf angenommen werden, dass die Dichteschwankungen der Lösung gleich der des Lösungsmittels sind, weshalb man diesen Faktor in der Polarisationsänderung vernachlässigen kann.

Die Streuintensität I_s ist nur noch abhängig vom Streuvermögen b (mit $b^2 = K$) und vom osmotischen Druck π , welche beide abhängig von Konzentrationsschwankungen sind:

$$I_s \propto b^2 kT \frac{c}{\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_{T,N}} \quad (11)$$

k entspricht dabei der Gaskonstanten $k = N_A k_B$.

Laut Van't Hoff gilt für die partielle Ableitung des osmotischen Drucks nach der Konzentration:

$$\frac{\partial \pi}{\partial c} = \frac{kT}{M} \quad (\text{ideale Lösung}) \quad (12)$$

$$\frac{\partial \pi}{\partial c} = kT \left(\frac{1}{M} + 2A_2 c + \dots \right) \quad (\text{reale Lösung}) \quad (13)$$

M entspricht dem Molekulargewicht und A_2 dem zweiten Virialkoeffizienten, der Auskunft über die Wechselwirkung der gelösten Teilchen gibt. Eine ideale Lösung bedeutet, dass man die Wechselwirkungen komplett vernachlässigen kann ($A_2 = 0$). $A_2 > 0$ impliziert eine insgesamt repulsive Wechselwirkung, während für $A_2 < 0$ eine Attraktion der Teilchen vorliegt.

Alles in allem kann man Gleichung 11 umformen zu:

$$\boxed{\frac{Kc}{R} = \frac{1}{M} + 2A_2 c + \dots} \quad (14)$$

mit R aus Abbildung 6. Im Experiment wird direkt $\frac{Kc}{R}$ angegeben. Dies entspricht einer bereits normierten inversen Intensität, welche auf Versuchsausrüstung und Lösungsmittel abgestimmt ist.

3.1.3 SLS an größeren Teilchen ($d > \lambda/20$)

Wie bereits erwähnt, ist bei der Streuung an größeren Teilchen die Intensitätsverteilung nicht mehr winkelunabhängig. Ein Teilchen mit $d > \lambda/20$ besitzt mehrere Streuzentren Z , die weiter auseinander liegen. Es kommt zur Interferenz des Streulichts der einzelnen Streuzentren, wie es in Abbildung 7 zu sehen ist.

Dieses Phänomen wird durch den sogenannten Partikelformfaktor $P(q)$ beschrieben, welcher abhängig vom Betrag des Streuvektors \vec{q} ist.

Der Streuvektor \vec{q} steht mit dem Streuwinkel Θ und der Wellenlänge des Laserlichts λ in

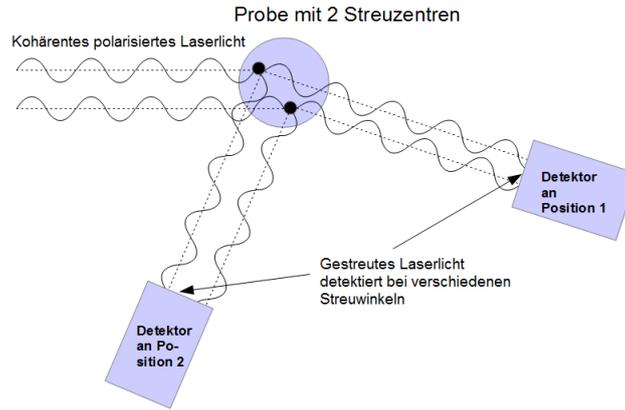


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Lichtstreuung an großen Teilchen anhand zweier Streuzentren. Je nachdem bei welchem Streuwinkel die Intensität detektiert wird, kommt es zu unterschiedlichen Interferenzen der Streustrahlung.

Verbindung. Man spricht daher bei Lichtstreuung oft nicht von einer winkelabhängigen, sondern von einer q -abhängigen Messung. (Man könnte an Stelle von $P(q)$ auch $P(\Theta)$ schreiben).

Im Folgenden wird erklärt, wie der Partikelformfaktor $P(q)$ hergeleitet wird. Für zwei Streuzentren in einem Teilchen mit dem Abstandsvektor \vec{r}_{ij} kann gezeigt werden, dass für die Phasenverschiebung φ der auslaufenden Lichtwellen folgende Beziehung gilt: $\varphi = -\vec{q} \cdot \vec{r}$. Durch die Wahl des Streuwinkels Θ bzw. \vec{q} kann die Interferenz durch die Phasenverschiebung beeinflusst werden.

Bei einer Probe mit N identischen Teilchen mit jeweils Z Streuzentren erhält man für die Streuintensität durch paarweises Aufsummieren über sämtliche Interferenzen folgendes:

$$I(q) = N^2 b^2 \left| \left\langle \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \right\rangle \right| \quad (15)$$

mit dem Abstandsvektor $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$. Hier wurde angenommen, dass es sich um eine sehr verdünnte Lösung handelt, denn nur dann kann die Wechselwirkung zwischen den Teilchen vernachlässigt werden und $I(q)$ wird nur durch intramolekulare Interferenzen beeinflusst. Damit man die Vektoren durch die Beträge r_{ij} ersetzen kann, mittelt man über alle Raumrichtungen. Normiert man zudem die Streuintensität $I(q)$, so erhält man den Partikel-Formfaktor $P(q)$:

$$\begin{aligned}
P(q) &= \frac{1}{N^2 Z^2 b^2} I(q) = \frac{1}{Z^2} \left| \left\langle \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z e^{-i\vec{q}\vec{r}_{ij}} \right\rangle \right| \\
&= \frac{1}{Z^2} \left\langle \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \left(\frac{\sin qr_{ij}}{qr_{ij}} \right) \right\rangle = \frac{1}{Z^2} \left\langle \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \left(1 - \frac{1}{6} q^2 r_{ij}^2 + \dots \right) \right\rangle \quad (16)
\end{aligned}$$

Um Gleichung 16 weiter zu vereinfachen, führt man an Stelle der kartesischen Koordinaten \vec{r}_j Schwerpunktskoordinaten \vec{s}_j ein (Vgl. Abbildung 8).

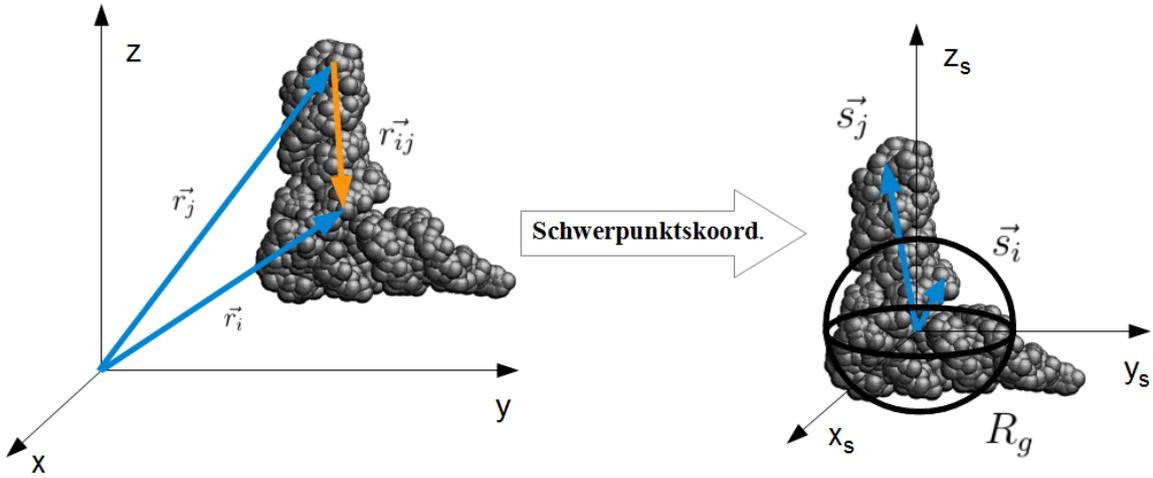


Abbildung 8: Transformation zu Schwerpunktskoordinaten.

Summiert man über eine konstante Teilchendichte unter Annahme eines homogenen Partikels, so stellt man fest:

$$\sum_{i=1}^Z \vec{s}_i = 0 \quad \text{und} \quad R_g^2 = \frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z s_i^2 \neq 0 \quad (17)$$

$$\frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z r_{ij}^2 = 2R_g^2 \quad (18)$$

R_g beschreibt dabei den Trägheitsradius. Aus Gleichung 18 wird ersichtlich, dass der Trägheitsradius R_g definiert ist durch den mittleren Abstand von Schwerpunktsmittelpunkt zu den Streuzentren.

Für $qR < 1$ (Teilchen mit einem Radius von $10 \text{ nm} < r < 50 \text{ nm}$) kann man den Formfaktor aus Gleichung 16 zusammen mit dem Trägheitsradius aus Gleichung 18 durch die

Guinier-Näherung approximieren:

$$P(q) = 1 - \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 \quad (19)$$

Um nun neben der Teilchenkonzentration c und der Wechselwirkung (2. Virialkoeffizient A_2) auch die Teilchengröße zu berücksichtigen, wird zusammen mit dem Partikel-Formfaktor $P(q)$ bzw. mit dem Inversen $\frac{1}{P(q)} = 1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2$ aus Gleichung 14 die so genannte Zimm-Gleichung:

$$\frac{Kc}{R} = \frac{1}{MP(q)} + 2A_2c + \dots = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 \right) + 2A_2c \quad (20)$$

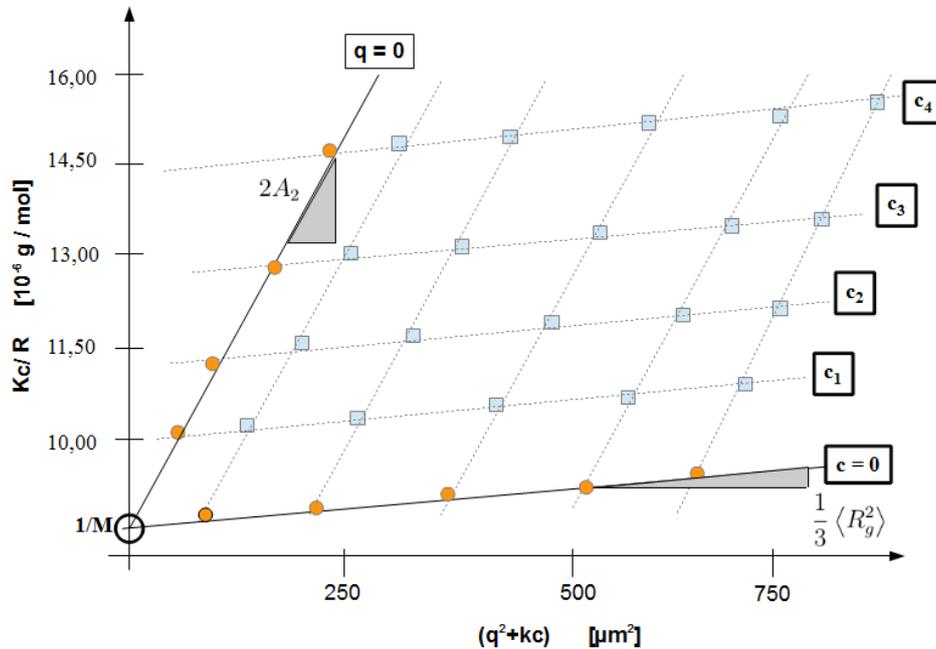


Abbildung 9: Den Zimm-Plot erhält man durch Auftragen von Kc/R gegen q^2+kc (Quadrate stellen die gemessenen Werte dar). Durch Extrapolation von $q^2 \rightarrow 0$ und $c \rightarrow 0$ (Punkte sind die extrapolierten Werte) kann durch die jeweiligen Steigungen R_g und A_2 und durch den Ordinatenabschnitt M ermittelt werden.

Praktisch nutzt man Gleichung 20 wie folgt:

Durch das Auftragen von $\frac{Kc}{R}$ gegen q^2+kc (k = Konstante) erhält man den sogenannten Zimm-Plot, wie er in Abbildung 9 zu sehen ist. Dabei wurde in diesem Beispiel eine Probe für vier verschiedene Konzentrationen (c_1, \dots, c_4) bei jeweils fünf verschiedenen

Streuwinkeln Θ bzw. q gemessen. Wie bereits erwähnt, ist die detektierte Intensität $I(\vec{q})$ nur für sehr verdünnte Lösungen unabhängig von der Teilchenwechselwirkung. Das heißt, je niedriger die Konzentration, desto genauer wird das Ergebnis, da dann die Wechselwirkung vernachlässigbar klein wird. Da man praktisch jedoch eine gewisse Konzentration benötigt, um Lichtstreuung betreiben zu können, misst man die Probe für verschiedene Konzentrationen und extrapoliert diese Werte dann für $c \rightarrow 0$ (siehe Punkte im Schaubild 9). Um zudem jegliche Winkel- bzw. q -Abhängigkeit vernachlässigen zu können, fittet man auch $q \rightarrow 0$. Für die zwei extrapolierten Geraden gelten dann folgende Gleichungen:

$$\stackrel{(20)}{\rightarrow} \frac{Kc}{R}(c=0) = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 \right) \quad (21)$$

$$\stackrel{(20)}{\rightarrow} \frac{Kc}{R}(q=0) = \frac{1}{M} + 2A_2c \quad (22)$$

Man erhält aus den jeweiligen Steigungen den zweiten Virialkoeffizient A_2 bzw. den Trägheitsradius R_g .

Bisher wurde nur der Fall betrachtet, dass es sich um monodisperse Proben handelt, also um Teilchen selber Größe und Form. Hat man jedoch an Stelle dieser polydisperse Lösungen, also eine Lösung bestehend aus verschiedenen gelösten Teilchen, so liefert der Zimm-Plot das Gewichtsmittel der Molmasse:

$$M = \frac{\sum_{i=1}^I N_i M_i M_i}{\sum_{i=1}^I N_i M_i} \quad (23)$$

Ebenso ändert sich damit Gleichung 18 und man erhält über den Zimm-Plot das z -Mittel des Trägheitsradius

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum_{i=1}^I N_i M_i^2 s_i^2}{\sum_{i=1}^I N_i M_i^2} \quad (24)$$

Dabei besteht die Probe aus I verschiedenen Teilchen mit unterschiedlicher molarer Masse und Größe. N_i gibt dabei die Anzahl der jeweiligen Teilchenart an, an denen gestreut wird.

Partikelformfaktor $P(q)$ einer Kugel:

Für verschiedene Formen von Teilchen ist die Gleichung für den Partikelformfaktor $P(q)$ bekannt. Der Partikelformfaktor beschreibt die Änderung der detektierten Intensität aufgrund der intramolekularen Interferenzen. Je nach Form und Größe der gelösten Teilchen ändert sich die gestreute Intensität bei verschiedenen Streuwinkeln q . So gilt zum Beispiel für eine homogene Kugel mit Radius R :

$$P(q) = \frac{9}{(qR)^6} (\sin(qR) - qR \cos(qR))^2 \quad (25)$$

Trägt man $P(q)$ über qR auf, so hat die Funktion die Gestalt, wie sie in Abbildung 10 zu sehen ist.

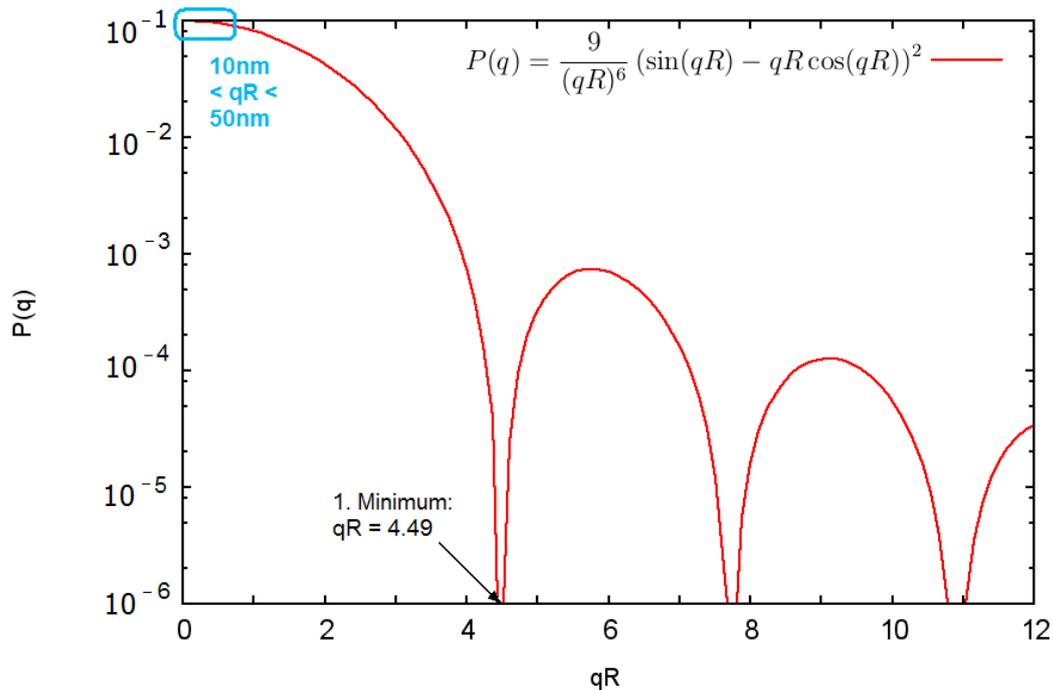


Abbildung 10: Partikelformfaktor $P(q)$ dargestellt als eine Funktion von qR .

Bei der Bestimmung der Extremalstellen von $P(qR)$ erhält man immer das erste Minimum für $qR = 4.49$. Misst man also z.B. Teilchen mit dem Radius $R = 15$ nm, so spielt der Partikelformfaktor $P(q)$ noch keine entscheidende Rolle, da selbst bei $\Theta = 150^\circ$

$qR < 0.4$ ist. Wie in Abbildung 10 zu sehen ist, bleibt der Formfaktor $P(q)$ und damit die detektierte Intensität konstant.

Betrachtet man hingegen Teilchen mit dem Radius $R = 300$ nm, so spielt der Formfaktor $P(q)$ eine entscheidendere Rolle. In diesem Fall ist $2 < qR < 7.6$, bei der Betrachtung von Winkel zwischen 30° und 150° . Misst man in der Praxis große kugelförmige Teilchen, so wird man laut Abbildung 10 eine oszillierende Intensitätsverteilung erkennen. Die detektierte Intensität ist nicht mehr konstant.

Man kann $P(q)$ auch über eine q -Skala auftragen und so den konstanten Radius des Teilchens in $P(q)$ direkt eintragen. Auf diese Weise ist es dann möglich den Partikelformfaktor mehrerer Teilchen verschiedener Größe in ein Schaubild einzutragen. So sieht man z.B. in Abbildung 11 die Formfaktoren von Kugeln mit 15 bzw. 300 nm Radius.

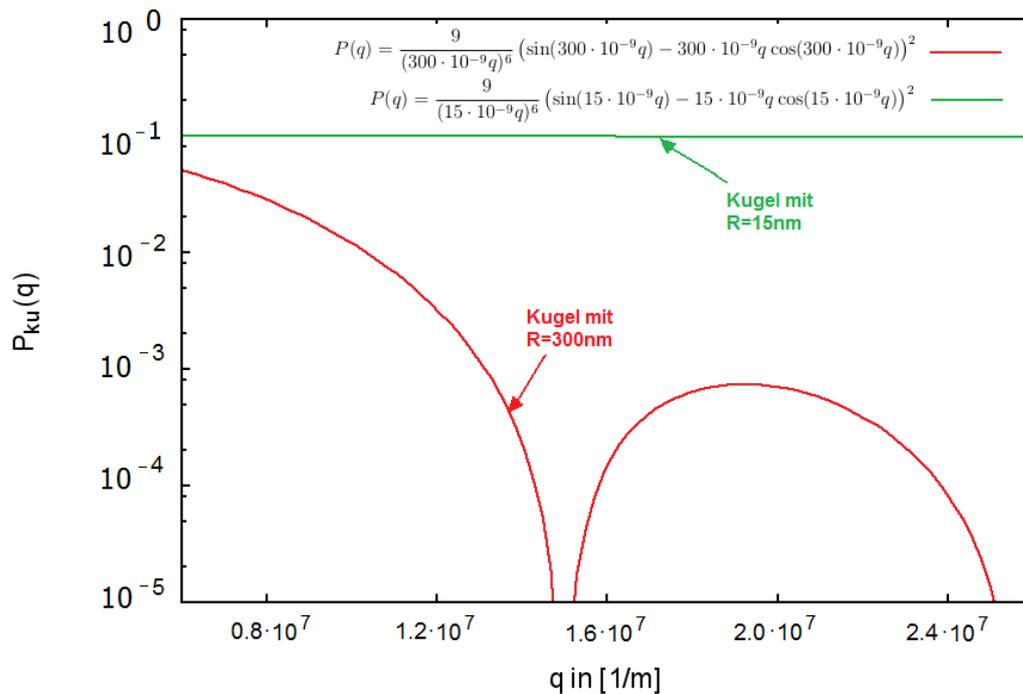


Abbildung 11: Partikelformfaktoren für Kugeln mit $R = 15$ nm und $R = 300$ nm als Funktionen von q .

3.2 Theorie der Dynamischen Lichtstreuung (DLS)

Bei der Beschreibung des Streuverhaltens von gelösten Partikeln wurde bisher ignoriert, dass sich die Streuteilchen bewegen. Man nennt diese thermische, ständige und regellose Diffusionsbewegung Brownsche Molekularbewegung. Verursacht wird die Bewegung durch thermische Dichtefluktuationen des Lösungsmittels. Während man bei statischer Lichtstreuung den Mittelwert der detektierten Intensität betrachtet, verfolgt man bei dynamischer Lichtstreuung die Bewegung der Moleküle. Grundlage hierbei ist, dass zeitliche Intensitätsfluktuationen der Streustrahlung wie in Abbildung 12 beobachtet werden können, da sich die Abstände der Streuzentren zueinander ständig ändern. Daraus resultiert eine zeitlich veränderliche Interferenz des Streulichts.

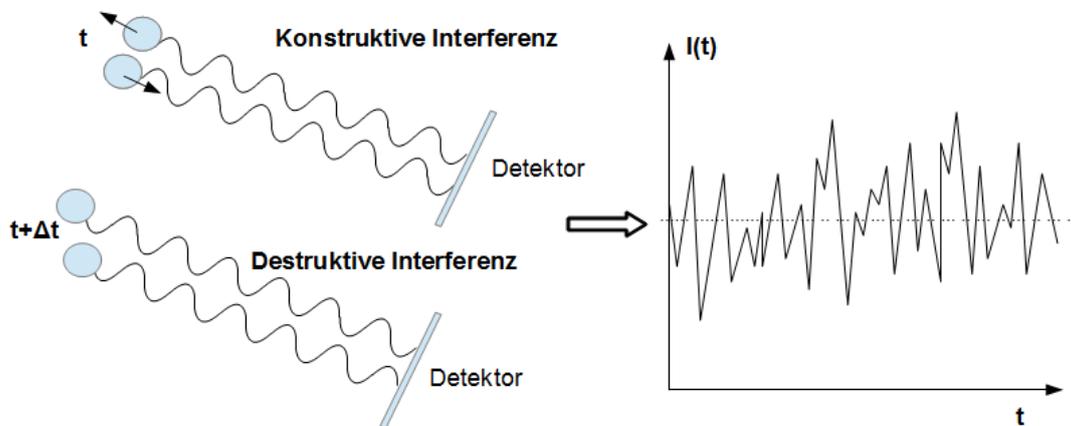


Abbildung 12: Illustration, wie die zeitabhängige Interferenz zustande kommen kann. Die resultierende Streuintensität fluktuiert um einen Mittelwert $\langle I \rangle$, welcher bei SLS benutzt wird.

3.2.1 Zeit-Intensitäts-Autokorrelationsfunktion

Um eine quantitative Analyse dieser Diffusion machen zu können, wird in der Praxis die Streuintensität $I(t)$ in sehr kleinen Zeitintervallen Δt gemessen. Dabei muss Δt klein gegenüber der Fluktuationszeit bzw. den dynamischen Prozessen der Lösung sein. Die detektierte Intensität wird dann vom Korrelator benutzt, um die normierte Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktion $g_2(\tau)$ zu berechnen. Bei einer Messung der Zeit T_M kann diese in N diskrete Messintervalle Δt unterteilt werden, für die gilt:

$$\tau = n\Delta t \quad \text{mit } 0 \leq n \leq N \quad \text{und } N \cdot \Delta t = T_M \quad (26)$$

τ nimmt damit nur diskrete n -fache Werte von Δt an. Die noch nicht normierte Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktion kann dann folgendermaßen abgebildet werden:

$$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle \cong \frac{1}{T_M} \sum_{t=0}^{T_M} I(t) \cdot I(t + \tau) \Delta t \quad (27)$$

In Worten bedeutet dies, dass man alle Produkte der Intensitäten $I(t)$ zu einem Zeitpunkt t mit der Intensität $I(t + \tau)$ bei einer bestimmten Verzögerungszeit $t + \tau$ bildet und diese dann aufsummiert. Um die Summe zu mitteln, dividiert man durch die Messzeit T_M . Die Autokorrelationsfunktion wird hierbei für viele verschiedene Verzögerungszeiten τ gebildet. Man kann damit zwei verschiedene Grenzfälle der Autokorrelationsfunktion betrachten. Zum einen den Fall für $\tau \rightarrow 0$ und den Fall für $\tau \rightarrow \infty$.

Wie man in Abbildung 13 sieht, findet man eine starke Korrelation der Molekülbewegungen bei kleinen Zeitintervallen τ_{klein} . $I(t)$ und $I(t + \tau)$ haben oft das gleiche Vorzeichen, wenn man $\langle I(t) \rangle$ als Nulllevel betrachtet, und das Produkt $(I(t) \cdot I(t + \tau))$ ist positiv. Für $\tau \rightarrow 0$ gilt näherungsweise $I(t) = I(t + \tau)$, womit gilt:

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \langle I(t)^2 \rangle \quad (28)$$

Bei großen Zeitintervallen $\tau_{\text{groß}}$ korreliert die Bewegung der Moleküle nicht mehr. Es treten mit selber Wahrscheinlichkeit positive und negative Produkte auf, womit dann $\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle$ mit wachsendem τ exponentiell abfällt. Je schneller sich die Streuzentren in der Lösung bewegen, desto steiler fällt die Autokorrelationsfunktion ab. Für den Grenzwert für $\tau \rightarrow \infty$ gilt:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \langle I(t) \rangle^2 \quad (29)$$

Wählt man die Zeitintervalle Δt hinreichend klein, so kann die Summe in Gleichung 27 durch eine Integration ausgedrückt werden:

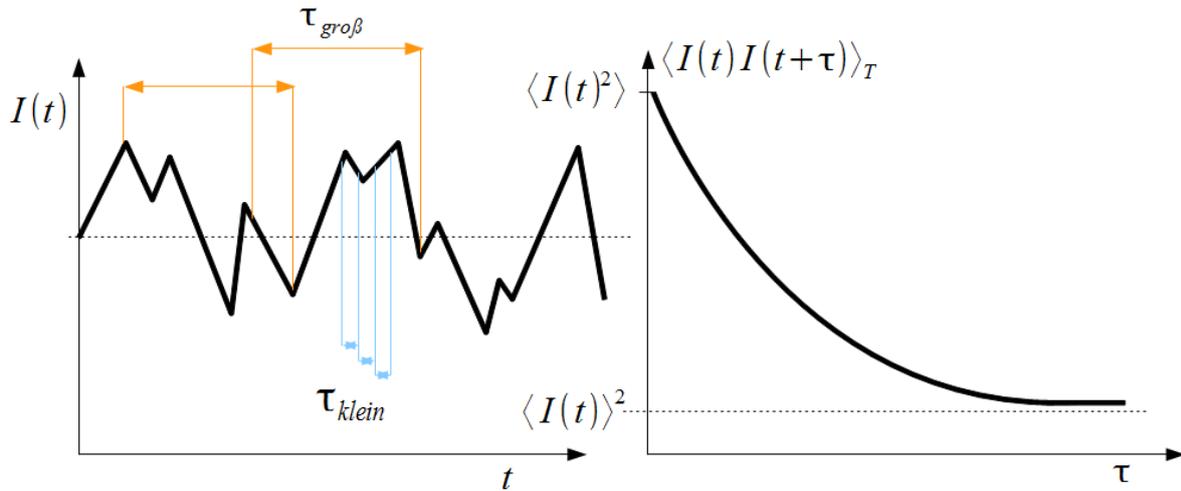


Abbildung 13: Autokorrelation.

$$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \frac{1}{T_M} \int_{t=0}^{T_M} I(t) \cdot I(t + \tau) dt \quad (30)$$

Um daraus die normierte Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktion $g_2(\tau)$ zu erhalten, wird Gleichung 30 durch $\langle I(t) \rangle^2$ normiert:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (31)$$

3.2.2 Siegert Relation

Da in der Praxis jedoch die gemessene Intensität $I(t)$ proportional zum Quadrat der elektrischen Feldamplitude $E(t)$ des Streulichts ist, wird für die Auswertung dynamischer Lichtstreuexperimente die normierte Feld-Zeit-Autokorrelationsfunktion $g_1(\tau)$ benötigt:

$$g_1(\tau) = \frac{\langle E(t) \cdot E^*(t + \tau) \rangle}{\langle E(t)E^*(t) \rangle} \quad (32)$$

Verknüpft werden $g_1(\tau)$ und $g_2(\tau)$ über die Siegert-Beziehung, die besagt:

$$\boxed{g_2(\tau) = 1 + \beta g_1(\tau)^2} \quad (33)$$

Der Faktor β beschreibt eine apparaturabhängige Konstante.

Für monodisperse Systeme beschreibt die Feld-Zeit-Autokorrelationsfunktion $g_1(\tau)$ eine einfache Exponentialfunktion:

$$\boxed{g_1(\tau) = e^{-\Gamma\tau}} \quad (34)$$

Γ entspricht dabei der inversen Relaxationszeit:

$$\Gamma = D_s \cdot q^2 \quad (35)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D_s und dem Streuvektor q . Die Beziehung 35 gilt nur unter der Bedingung, dass es sich um eine ideale Verdünnung handelt, in welcher ausschließlich translatorische Diffusion der Streuteilchen vorliegt.

Die Stokes-Einstein-Beziehung

$$\boxed{D_s = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h}} \quad (36)$$

gestattet die Berechnung des hydrodynamischen Radius R_h , wobei Temperatur T und die Viskosität η bekannt sind. Der Diffusionskoeffizient D_s wird mit der dynamischen Lichtstreuung gemessen.

In der Praxis wird die zuvor beschriebene Theorie folgendermaßen genutzt: Ein Korrelator bestimmt bei jeder Messung für viele verschiedene Werte von τ die Autokorrelationsfunktion $\beta g_1(\tau)^2 = g_2(\tau) - 1$. Pro gemessenem Winkel erhält man eine exponentiell abfallende Autokorrelationsfunktion. Aus dem exponentiellen Abfall Γ dieser Exponentialfits erhält man einen Diffusionskoeffizienten, welcher wiederum über Stokes-Einstein den hydrodynamischen Radius R_h liefert.

Für polydisperse Proben mit n unterschiedlichen Partikeln beschreibt die Feld-Zeit-Autokorrelationsfunktion eine Überlagerung mehrerer Exponentialfunktionen:

$$g_1(\tau) = \sum_{i=1}^n \gamma_i e^{-\Gamma_i \tau} \quad (37)$$

Dabei beschreibt γ_i die Gewichtung der einzelnen Terme. γ_i kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, die angeben, wie stark welche Sorte von Teilchen das Licht streuen. Über Gleichung 35 sind Γ_i und der jeweilige Diffusionskoeffizient $D_{s,i}$ wieder miteinander verknüpft.

4 Versuchsaufbau

Der generelle Aufbau einer Lichtstreuapparatur ist in Abbildung 14 zu sehen.

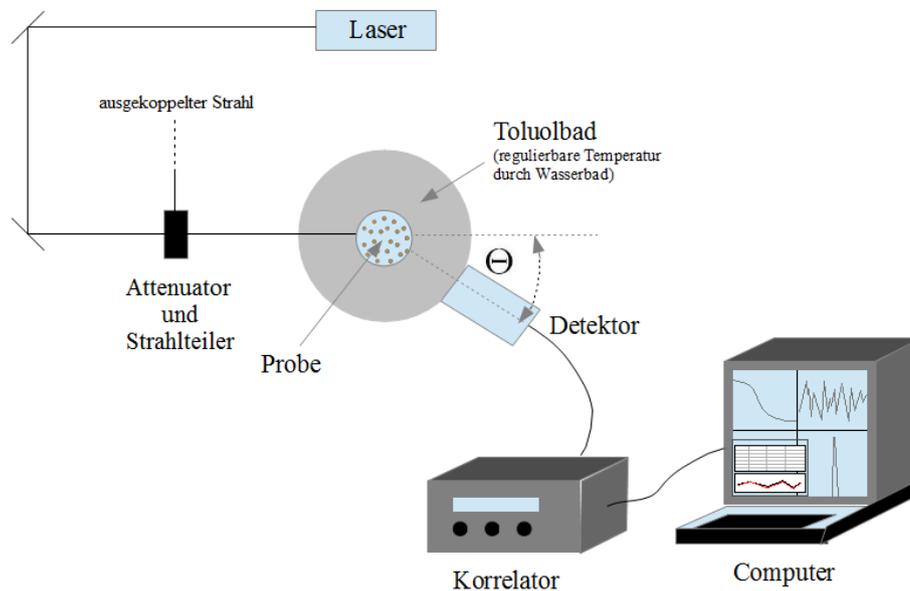


Abbildung 14: Schematischer Aufbau einer Lichtstreuapparatur.

Als Messgerät zur statischen und dynamischen Lichtstreuung dient das 'ALV/CGS-3 Compact Goniometer System' (siehe Abb. 15). Das Gerät ist so konzipiert, dass gleichzeitig statische und dynamische Lichtstreuung durchgeführt werden kann. Dabei werden zum einen die Daten der Korrelationsfunktion und die normalisierte Intensitätsdaten gespeichert (vgl. Kapitel 6.1). Die Bedienung des Gerätes erfolgt mit Hilfe des entsprechenden Computerprogramms 'ALV-Correlator Software V.3.0'.

Als Lichtquelle dient ein bereits vertikal polarisierter Helium-Neon-Laser der Wellenlänge $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ mit einer Dauerleistung von 22 mW . Dabei ist die Laserleistung sehr konstant und variiert laut Hersteller nur um $\pm 1\%$ innerhalb von 24 Stunden. Das von ihm erzeugte kohärente und intensitätsstarke Licht passiert zwei Umlenkeinheiten und dann trifft der Strahl auf einen Abschwächer (Attenuator). Dieser besteht aus zwei Keilen, welche durch Überlagerung eine Verminderung der einfallenden Laserleistung bewirken. Gerade bei stark streuenden Proben oder kleinen Streuwinkeln, wie es in diesem Praktikum mit den Latexkugeln der Größe $d = 600 \text{ nm}$ der Fall ist, ist diese Abschwächung des Laserstrahls nötig, um die Photomultiplier nicht zu beschädigen und Overflows zu vermeiden. Laut der Firma ALV verändert das Passieren durch den Attenuator weder die Polarisation, noch erfolgt ein Versetzen des Laserstrahls. Der Abschwächer kann in

sieben verschiedenen Transmissionsschritten variieren (100 %, 31 %, 10 %, 3.1 %, 1 %, 0.31 %, 0.1 %). Damit unabhängig von der Transmissionseinstellung des Attenuators die einfallende Lichtintensität bestimmt werden kann, wird die Intensität des ausgekoppelten Laserstrahls ebenso gemessen. So kann das Gerät die Intensitäten des ausgekoppelten und transmittierten Strahls vergleichen und zur Normierung der SLS-Daten verwenden. Da diese Normierung allerdings nur in der statischen Messung angegeben wird und nicht im Fall der dynamischen Lichtstreuung, können die Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung nur schwer miteinander verglichen werden.

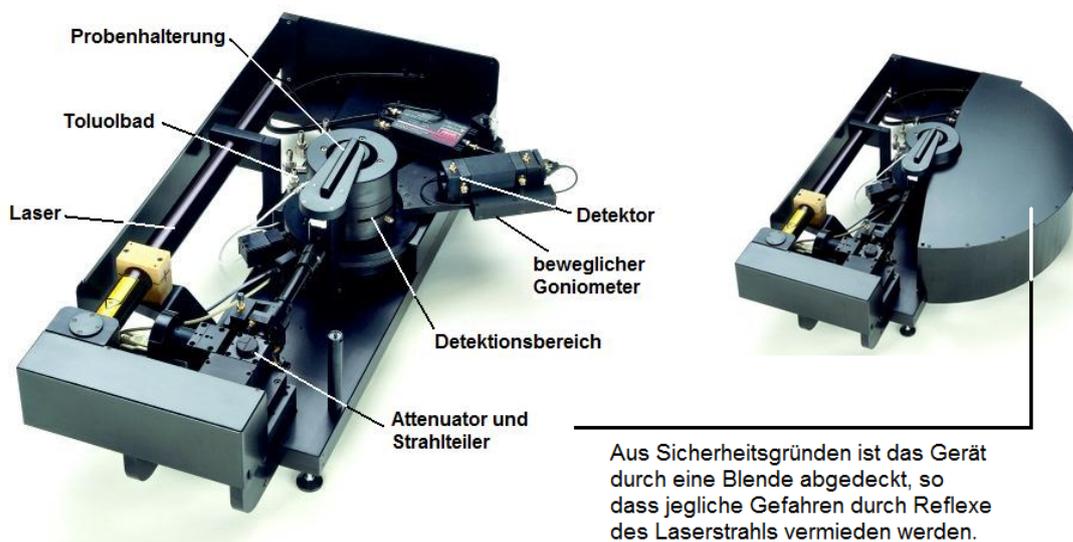


Abbildung 15: Darstellung des 'ALV/CGS-3 Compact Goniometer Systems'.

Nachdem der Laserstrahl noch durch eine Linse fokussiert wird, trifft er auf das Kernstück der Lichtstreuanlage, auf die Probenhalterung. Zur thermischen Regulierung besteht das Gehäuse aus Keramik. Die Probe selbst befindet sich darin in einer mit Toluol gefüllten Quarzküvette. Das Toluolbad dient dazu einen möglichst geringen Unterschied des Brechungsindex zwischen Außenraum, Küvette und Probe zu gewährleisten. Man benutzt Toluol, da die Quarzküvette und Toluol annähernd den selben Brechungsindex haben. Man kann auf diese Weise störende Reflexe und Brechungen an den Grenzflächen minimieren.

Gelöste Teilchen streuen Licht in alle Raumrichtungen. Um diese gestreuten Lichtwellen

detektieren zu können, ist der Detektor auf einem Goniometerarm montiert, der mit einem Schrittmotor ausgestattet ist. Damit können Streuwinkels zwischen 12° und 152° gemessen werden. Im Experiment verwendet man Winkel zwischen 30° und 150° . Der Korrelator verarbeitet die vom Detektor registrierte fluktuierende Intensität zur normierten Feld-Zeit-Autokorrelationsfunktion $g_1(\tau)$. Er verwendet dabei Verzögerungszeiten τ von 25 ns bis zu 3435.9 s.

5 Versuchsdurchführung

In diesem Versuch werden normale DLS Messungen an zwei Kolloidsystemen verschiedener Größe, sowie an einer Proteinlösung durchgeführt.

- Latexkugeln der Größe $d = 600$ nm (**LB600**)
- Gold Kolloide der Größe $d = 30$ nm (**GK30**)
- Proteine der Größe $d = 5 - 8$ nm (**Protein**)

Die Ergebnisse werden verwendet, um das winkelabhängige Streuprofil (Intensität über die Zeit gemittelt) von LB600 zu bestimmen. Die winkelabhängige Relaxationszeit wird bestimmt, genauso wie der Diffusionkoeffizient D_s und der hydrodynamische Radius R_h .

5.1 Probenvorbereitung

In Abbildung 16 sind ein Großteil der wichtigsten Utensilien zu sehen, mit denen die Proben vorbereitet werden.

Bei der Probenvorbereitung ist peinlichst genau darauf zu achten, dass kein Staub in die Küvette gelangt, denn auch Staubteilchen streuen Licht! Durch ihre Größe von einigen μm streuen sie aber um einiges stärker als die gelösten Probenpartikel deren Größen im nm Bereich liegen. Dies führt zu großen Messfehlern. Beginnen Sie damit die Küvette mit Aceton zu spülen, um sicher zu gehen, dass die Küvette staubfrei ist. Durch einen Spritzenfilter (je nach Probe zwischen $0.1 \mu\text{m}$ und $1.6 \mu\text{m}$) wird die Probe in die Küvette gefiltert. Anschließend muss der Stopfen so schnell wie möglich auf die Küvette gesetzt werden. (Genauere Anweisungen zur Probenvorbereitung, wie z.B. der Umgang mit Pipetten, werden am Versuchstag vom Assistenten gegeben.)

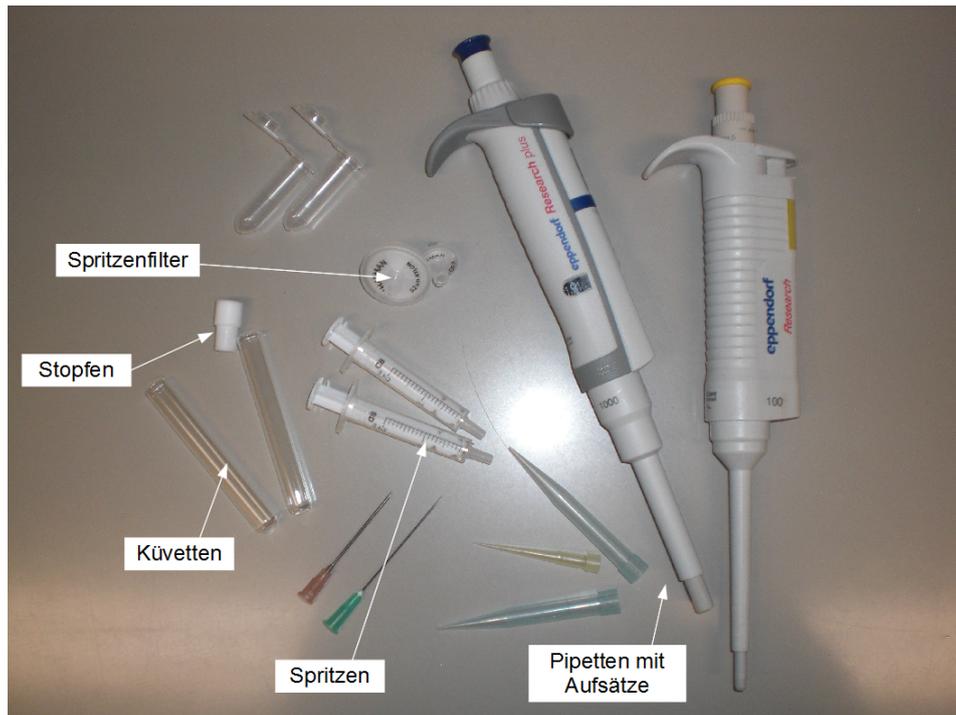


Abbildung 16: Einige wichtige Utensilien zur Versuchsvorbereitung.

5.2 Messung 1: Latexkugeln der Größe 600 nm (LB600)

Bei dieser Probe handelt es sich um Teilchen mit $d > \lambda/20$. Damit spielt der Partikelformfaktor $P(q)$ für diese Probe eine Rolle.

Bevor die Probe gemessen werden kann, muss sie vorbereitet werden. Als Stammlösung steht eine 100.000-fach verdünnte LB600-Lösung zur Verfügung. Füllen Sie ca. 1.5 ml der Stammlösung in eine Spritze und filtern Sie sie mit einem $1.6 \mu\text{m}$ Filter in die bereits gereinigte Küvette. Nach dem Befüllen der Küvette, muss sie auch außen mit Aceton abgespült werden, damit das Toluolbad nicht verschmutzt wird. Geben Sie dann die Küvette in die Probenhalterung am Messgerät.

In der Zwischenzeit können Sie 'General DLS and SLS' in der Menüleiste auswählen, um ein 'Standardexperiment' zu starten.

Es öffnet sich dann das wichtigste Fenster mit welchem Sie das Gerät steuern können. Fast alle Einstellungen zur Messung müssen hier getätigt werden (Einstellungsinformationen finden Sie am rechten Rand):

Achtung: Bevor das Experiment gestartet wird, muss darauf geachtet werden, dass in STEP 3 'Solution' ausgewählt ist (siehe Abb 17). Andernfalls wird die Standard- oder Lösungsmitteldatei überschrieben und die Messung muss erneut gestartet werden!

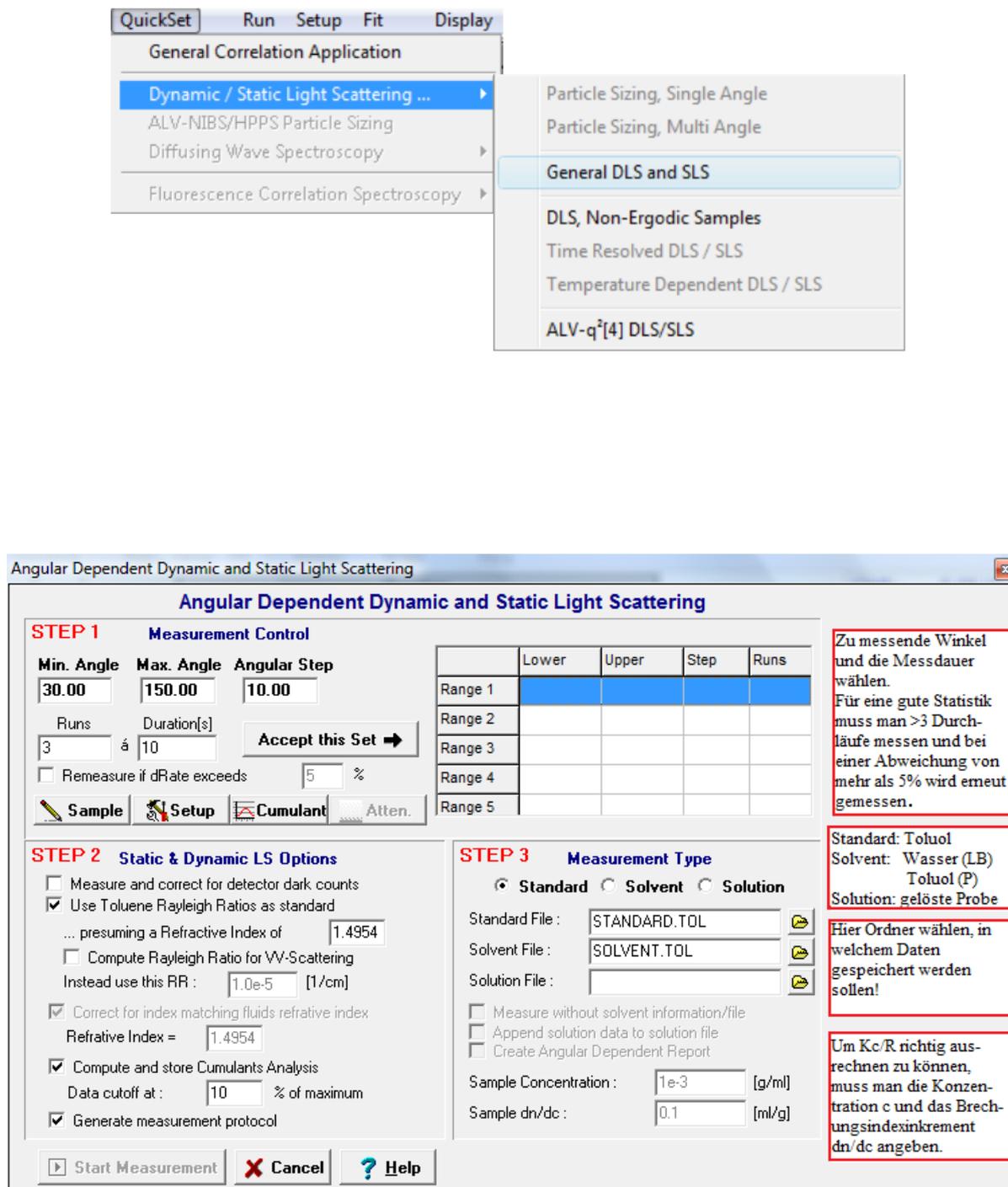


Abbildung 17: Steuerung der Lichtstreuapparatur innerhalb der ALV-Correlator Software.

Es müssen nun im Programm Einstellungen getätigt werden, damit alle Daten, die der Computer vom Korrelator erhält, automatisch nummeriert und gespeichert werden. Gehen Sie zu 'File' → 'Set AutoSave' . Es öffnet sich das Fenster, wie es in Abbildung 18 zu sehen ist. Dort akzeptieren Sie, dass die Daten automatisch gespeichert werden. Wählen Sie den Speicherort 'e:data' und dann den Ordner Ihrer Gruppe, den Sie zuvor erstellt haben müssen. Schlussendlich benennen Sie noch die Messung (hier z.B.: LB600). Diese Einstellung muss vor jeder Messung aufgerufen werden, damit der Speicherort und -name geändert werden kann. Durch diese Einstellung werden Ihnen die DLS-Daten aus Kapitel 6.1 gespeichert.

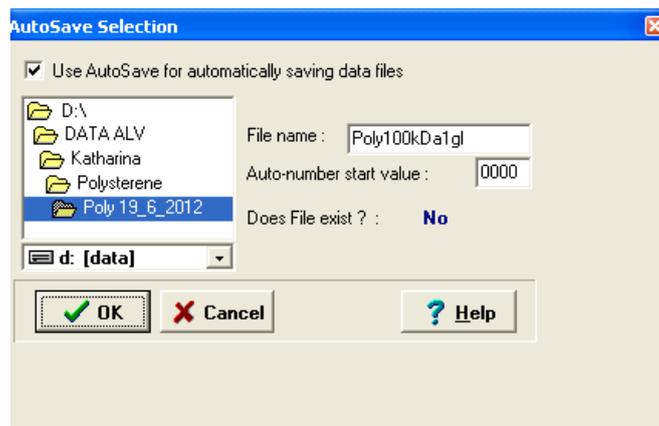


Abbildung 18: Autosaveeinstellung innerhalb der ALV-Correlator Software

Öffnen Sie das Fenster aus Abbildung 17. Hier muss auch der Ordner gewählt werden, in welchem Sie die Daten gespeichert haben möchten. Geben Sie hier den selben Dateinamen an, den Sie zuvor bei 'AutoSave' eingetragen haben.

Starten Sie das Experiment mit den folgenden Parametern:

- Messung 3 Mal 30 s
- Winkel von 30° - 150° in 2.5° Schritten
- Kein Darkcount, Fehler 10 %

5.3 Messung 2: Gold Kolloide der Größe 30 nm (GK30)

Entnehmen Sie ca. 1 ml kolloidale Gold Lösung und filtrieren Sie das Gemisch mit einem $0.1 \mu\text{m}$ Filter in die Küvette. Starten Sie das Experiment mit den folgenden Parametern:

- Messung 3 Mal 30 s

- Winkel von 30°-150° in 10° Schritten
- Kein Darkcount, Fehler 5 %

Beachten Sie, dass der Betreuer des Versuches eine Lösung mit unbekannter Größe der Goldkolloide verwenden kann.

5.4 Messung 4: Proteine in Lösungen

Präparieren Sie eine Serie von Proteinlösungen verschiedener Konzentrationen und filtern Sie diese mit einem 0.1µm Filter in eine saubere Küvette. Dazu stehen eine 10 mg/ml Stammlösung von Bovinem Serumalbumin (BSA) und eine NaCl Stammlösung mit 0.1 M Konzentration bereit. Starten Sie das Experiment mit den folgenden Parametern:

- Messung 3 Mal 20 s
- Winkel von 30°-150° in 10° Schritten
- Kein Darkcount, Fehler 5 %

6 Auswertung

6.1 Gespeicherte Daten

DLS-Daten:

Durch die Autosave-Einstellung in Abbildung 18, wurden automatisch alle Messungen vom Korrelator in Textdateien gespeichert. Dabei speichert das Programm die Korrelationsdaten jedes Durchlaufs und bildet anschließend deren Mittelwert. Zur Auswertung dienen die gemittelten Korrelationsdaten.

In Abbildung 19 ist gezeigt, wie die Korrelations-Dateien abgespeichert werden. Alle wichtigen Informationen sind in den Textdateien enthalten. Zu entnehmen sind: Temperatur T , Viskosität η , Brechungsindex n , Messwinkel Θ , uvm. Der zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wichtigste Teil für die Auswertung sind die darauf folgenden Spalten und Zeilen 'Correlation'. Dabei entspricht die erste Spalte der Verzögerungszeit τ und die zweite Spalte der normierten Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktion $g_2(\tau) - 1$. Trägt man $g_2(\tau) - 1$ über q^2 auf, so erhält man die Exponentialfunktion, welche am Versuchstag im linken oberen Fenster zu sehen ist. Unterhalb dieser Werte findet

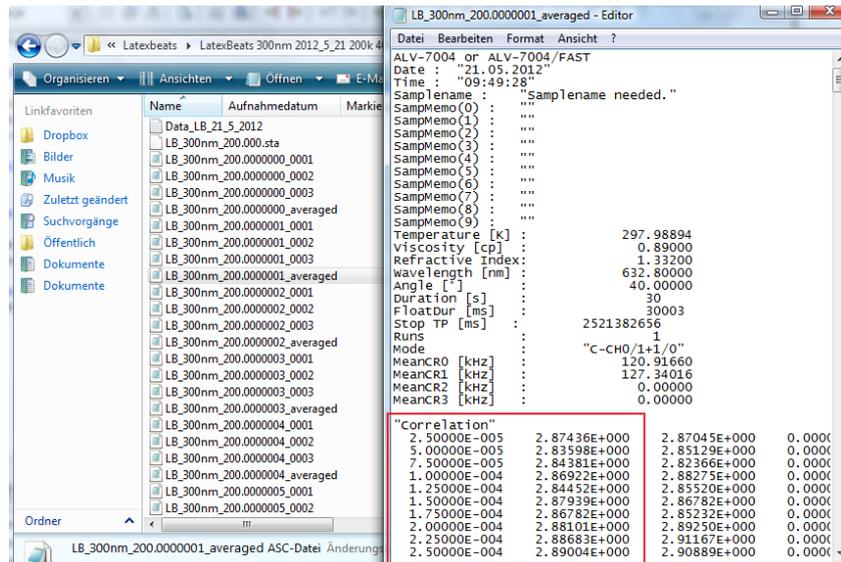


Abbildung 19: Gespeicherte Dateien (links) und geöffnete Textdatei mit allen Informationen (rechts) - DLS Auswertung.

man weitere Tabellen mit der Zählrate und weiteren Daten, die für die Auswertung nicht von Bedeutung sind.

Um eine vereinfachte Darstellung der benötigten Daten zu erhalten steht Ihnen im Praktikum ein Pythonscript zur Verfügung, welches die wichtigen Daten aus den Autosave-dateien herausliest.

SLS-Daten:

$\frac{Kc}{R}$ kann der Messung direkt entnommen werden. Nach jeder Messung bzw. nach jedem gemessenen Winkel wird $\frac{Kc}{R}$ direkt auf dem Bildschirm in einer Tabelle angezeigt (siehe Abbildung 20). Ist die Messung abgeschlossen, müssen die Daten kopiert werden und separat in einer Textdatei gespeichert werden!!! Dies darf nach jeder Messung nicht vergessen werden, da man sonst nur schwer wieder direkt an die Daten kommt!

6.2 Auswertungsmethoden der DLS-Daten

1. CONTIN-Algorithmus:

Die Korrelationsfunktion $g_1(\tau)$ kann auf verschiedene Arten ausgewertet werden. Direkt während der Versuchsdurchführung ist es möglich den Radius der gelösten Partikel über den CONTIN-Algorithmus berechnen lassen. Diese Analyse der Korrelationsfunk-



Abbildung 20: Screenshot während der Messung. Intensitätsfluktuationen (oben rechts), Partikelgröße (unten rechts) ermittelt über den CONTIN Algorithmus, der die Werte der Korrelation (oben links) verwendet. Die gemessenen $\frac{Kc}{R}$ -Werte pro Winkel aus der Tabelle dienen der SLS Auswertung.

tion basiert auf eine inverse Laplace-Transformation. Man erhält so den Plot wie er in Abbildung 20 auf der rechten unteren Seite zu sehen ist. Bei monodispersen Proben ist ein Peak zu sehen (vgl. Abbildung 21), wobei auf der x-Achse der Radius der gelösten Teilchen abzulesen ist. Bei polydispersen Proben sieht man je nach Anzahl der verschiedenen Partikel mehrere Peaks.

2. Auswertungsmethode:

Die 'gängige' Methode, um die Autokorrelationsfunktion auszuwerten, funktioniert folgendermaßen:

Monodisperse Probe: Die (Korrelations-) Daten aus Abbildung 19 entsprechen der Intensitäts-Zeit-Autokorrelation $g_2(\tau) - 1$. Fitten Sie dazu Gleichung 34 an die experimentell bestimmten Daten.

$$g_2(\tau) - 1 = \beta \cdot g_1(\tau)^2 = \beta \cdot e^{-2\Gamma\tau} \quad (38)$$

β beschreibt dabei eine apparaturabhängige Konstante. Durch das Quadrat in Gleichung

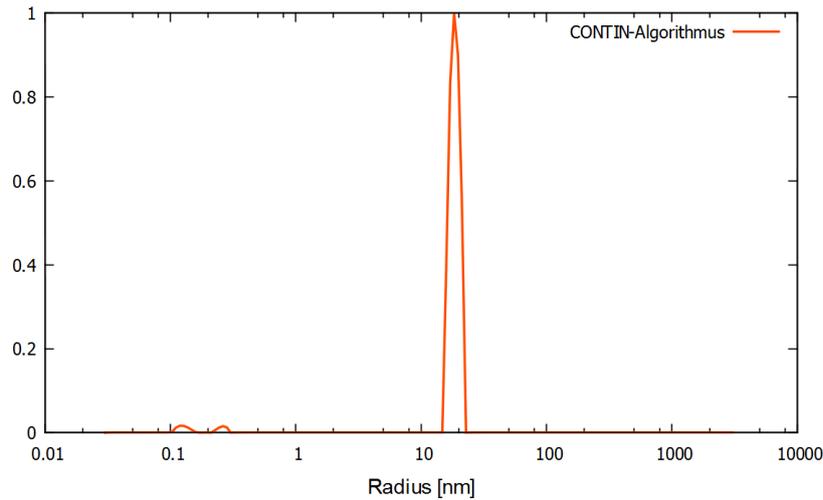


Abbildung 21: Im Editor gespeicherte CONTIN-Daten geplottet mit Gnuplot. Bei diesem Beispiel handelt es sich um Teilchen mit einem Radius von $R \approx 15$ nm.

36 gilt für den exponentiellen Abfall $-2\Gamma = 2D_s q^2$. Man erhält so pro Winkel ein Γ . Um den mittleren Diffusionskoeffizienten D_s zu bestimmen, tragen Sie Γ über q^2 auf. Sind die gelösten Teilchen klein, so herrscht eine lineare Abhängigkeit vor. Die Steigung dieses Fits ergibt den Diffusionskoeffizienten $2D_s$. **Beachten Sie, dass die Steigungen gleich $2 \cdot D_{s,i}$ sind und vergessen Sie den Faktor 2 nicht!** Dieser dient dann dazu den hydrodynamischen Radius R_h aus der Stokes-Einstein Beziehung (Gl. 36) zu bestimmen.

6.3 Auswertung Messung 1: Latexkugeln (LB600)

Für dieses Experiment fokussieren wir uns vor allem auf die statische Lichtstreuung, mit der wir den Formfaktor $P(q)$ von LB600 bestimmen können. Aus Gleichung 20 erhält man folgende Proportionalität:

$$P(q) \propto \frac{R}{Kc} \quad (39)$$

Tragen Sie das gemessene Verhältnis $\frac{R}{Kc}$ über q auf und vergleichen Sie mit der theoretischen Kurve aus Gleichung 25. Da es mit Programmen wie z.B. gnuplot nur sehr schwer möglich ist, $P(q)_{\text{theo}}$ an die Messdaten zu fitten, sollen Sie durch das Variieren des Radius

R iterativ theoretische und praktisch gemessene Kurve angleichen ('übereinanderlegen'). Da die theoretische Funktion $P(q)_{\text{theo}}$ für $q = 0$ bei 1 beginnt, kann man entweder die Messdaten auf $q = 0$ extrapolieren und dann durch diesen Wert $P(q = 0)$ alle andere Werte normieren, oder man verschiebt die theoretische Kurve durch einen Vorfaktor, also $\alpha \cdot P(q)_{\text{theo}}$ entlang der y-Achse. Die theoretische Kurve ist jedoch nicht verpflichtend! Plotten Sie $\frac{R}{Kc}$ für alle drei Proben über q in ein Schaubild, um ihre winkelabhängige Streuung zu vergleichen! Das finale Bild sollte dem aus Abbildung 11 ähneln!

6.4 Auswertung Messung 2: Gold Kolloide (GK30) und Proteine

In diesem Experiment fokussieren wir uns auf den Diffusionskoeffizienten D_s und den hydrodynamischen Radius R_h , die wir aus DLS Daten erhalten können. Natürlich kann die selbe Auswertung der SLS Daten, wie sie für LB600 schon gemacht wurde, auch durchgeführt werden.

Das DLS Experiment wurde von 10° bis 150° in 10° Schritten durchgeführt. Sie werden die dynamischen Daten der Goldkolloide auswerten, um deren Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Bestimmen Sie zuerst die Werte von Γ für jeden Winkel durch Fitten der Daten an Gleichung 38. Ein Beispiel ist in Abbildung 23 gezeigt.

Plotten Sie zudem Γ gegen q^2 . Für kleine Streuvektoren sollten die Werte linear ansteigen. Benutzen Sie für den linearen Teil eine lineare Regression.

Im Protokoll muss der Graph von Γ gegen q^2 hinzugefügt sein. Dieses Schaubild sollte auch die lineare Regression enthalten. Schreiben Sie deren Gleichung auf. Mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten kann man durch die Stokes-Einstein Gleichung den hydrodynamischen Radius R_h berechnen. Abbildung 22 zeigt ein Beispiel dafür.

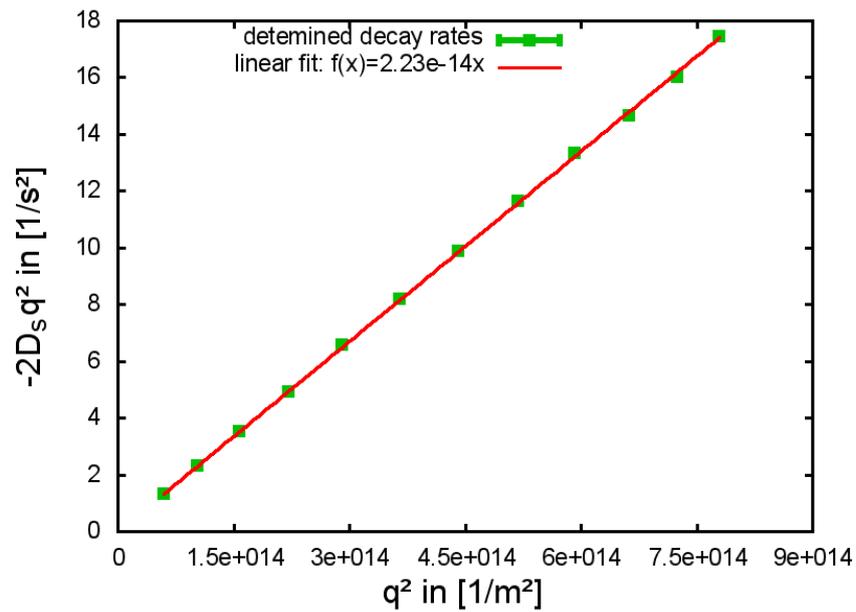


Abbildung 22: Beispiel eines Γ gegen q^2 Plots mit linearem Fit. Aus der Steigung erhält man den Diffusionskoeffizienten D_s .

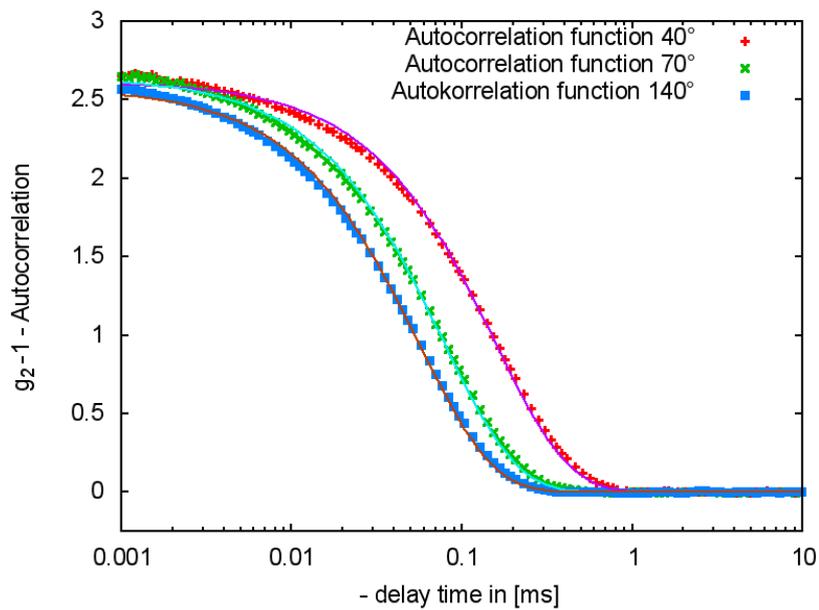


Abbildung 23: Beispielplot der Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktion $g_2(\tau) - 1$ mit Fits derer durch Gleichung 38.

Tabelle mit den wichtigsten Konstanten

Lösungsmittel	$\eta(20\text{ °C})$	$n(20\text{ °C})$
Toluol	0.59	1.496
Wasser	1.00	1.332

Tabelle 1: Eigenschaften der Lösungsmittel (Viskosität η und Brechungsindex n). Daten von Sigma Aldrich.

7 Anweisung für das Protokoll

Am Versuchstag bitte einen USB Stick mitbringen!

Das Ziel des ganzen Versuches ist die grundlegenden Prinzipien von Streuung zu verstehen und diese dann auf Nano-, Bio- und andere weiche Materie Systeme anzuwenden. Nach dem Beenden des Versuches muss ein Protokoll angefertigt werden, das die Ergebnisse zusammenfasst. Dieses sollte die folgenden Punkte beinhalten:

- **Theorie:**

Versuchen Sie die Grundlagen der dynamischen Lichtstreuung zusammenzufassen, indem Sie die folgenden Punkte beantworten und erklären:

- Wie ist der Streuvektor q definiert?
- Fassen Sie zusammen, wie bei der dynamischen Lichtstreuung der Diffusionskoeffizient aus der Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktion durch die Siegert Gleichung bestimmt wird.
- Welche Gleichung erlaubt die Berechnung des hydrodynamischen Radius aus dem Diffusionskoeffizienten?

- **Versuchsaufbau und -durchführung:**

Bringen Sie eine Skizze zum Versuchsaufbau an. Was sind die wichtigen Bestandteile? Beschreiben Sie welche Proben am Versuchstag gemessen wurden. Beschreiben Sie bei welchen Winkeln gemessen wurde und warum. Beschreiben Sie die Observation des Streumusters mit Hilfe der Laserpointer. Fügen Sie ein oder zwei Bilder davon an. Erklären Sie, was sie gesehen haben und geben Sie Gründe dafür an.

- **Auswertung:**

Die Auswertung ist der Hauptteil des Protokolls. Sie werden sich vielleicht wundern, was Sie mit der riesigen Menge erhobener Daten anfangen sollen. Der Abschnitt 'Auswertung' hat schon erklärt, wie Daten analysiert werden können. Es ist hier jedoch nicht von Nöten, alle Daten zu analysieren. Die Grundvoraussetzungen der geforderten Datenanalyse sind:

- Plotten Sie die gemessenen $\frac{R}{Kc}$ Verhältnisse über q für alle drei Proben auf einer logarithmischen Achse und vergleichen Sie deren winkelabhängige Streuung.
- Geben Sie für GC30 die Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktion für einige Winkel (z.B. 90°) an. Plotten Sie dafür $g_2(\tau) - 1$ gegen τ und fitten Sie diese Kurven mit Gleichung 38. Wenn Sie dieses Vorgehen für alle Winkel wiederholen und Γ gegen q^2 plotten, sollten Sie eine lineare Steigung erhalten. Ein einfacher linearer Fit der Steigung ergibt den Diffusionskoeffizienten D_s . Mit Hilfe der Stokes-Einstein Gleichung können Sie noch den hydrodynamischen Radius R_h berechnen.
- Verwenden Sie die oben erklärte Methode für LB600 (benutzen Sie hierbei nur die ersten 10 Messpunkte für eine bessere Statistik) und für die Proteinprobe. Fassen Sie die Ergebnisse für Proben mit verschiedenen Größen zusammen und vergleichen Sie diese.
- Die Ergebnisse für den hydrodynamischen Radius und den Diffusionskoeffizienten können Sie in einer Tabelle, wie folgt, zusammenfassen.

Probe	LB600	Goldkolloid	Protein
D_s [cm ² /s]			
R_h [nm]			

- Diejenigen, die an weiterer Datenanalyse interessiert sind, können sich den gesamten Abschnitt 'Auswertung' noch einmal anschauen und damit arbeiten.

Verbesserungsvorschläge: Es sind jegliche Kommentare zur Verbesserung des Praktikums willkommen!

8 Literaturverzeichnis

1. W. Schärftl, Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions, Springer Verlag 2007
2. Bruce J. Berne, Robert Pecora, Dynamic Light Scattering - With Applications to Chemistry, Biology, and Physics
3. Praktikumsanleitung Universität Regensburg:
http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Physikalische_Chemie/Kunz/student/Versuche/Licht
4. Praktikumsanleitung Universität Köln:
http://www.meerholz.uni-koeln.de/fileadmin/user_upload/Docs/Praktikum/Versuchsanleitungen/Skript-Lichtstreuung_A._Mueller.pdf
5. Praktikumsanleitung Universität Dresden:
http://tu-dresden.de/die_tu_dresden/fakultaeten/fakultaet_mathematik_und_naturwissenschaften/fachrichtung_chemie/mc/lehre/praktika/downloads/wp3/lichtstreuung