

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

2024

Abstract: Dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine Technik, die darauf abzielt, die Größe von Partikeln anhand ihres Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Dazu wird ein Laserstrahl in eine Küvette mit der untersuchten Probe eingestrahlt und die Intensität des gestreuten Lichts gemessen, um den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. In diesem Experiment werden Polystyrol- und Siliziumdioxidkügelchen unterschiedlicher Größe verwendet, um verschiedene Regime der DLS zu untersuchen.

Learning Objectives:

- Probenvorbereitung
- Experimentelle Durchführung einer DLS-Messung
- Auswertung der Daten
- Untersuchung der verschiedenen DLS-Regime
- Einfluss von Wechselwirkungen zwischen Partikeln
- Theorie: Physikalisches Prinzip der Lichtstreuung
- Theorie: Brownsche Bewegung, Intensitätsfluktuationen und Korrelationsfunktion
- Theorie: Selbstdiffusionskoeffizient vs. kollektiver Diffusionskoeffizient

Betreuer:

Timothée Boutfol

Biologische Experimentalphysik, AG Ott

Geb. B2.1 Raum 2.12 Mail: timothee.boutfol@uni-saarland.de

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen	5
1.1	Statische Lichtstreuung	5
1.1.1	Streuung von Gasmolekülen	5
1.1.2	Streuung von kleinen Teilchen in Lösung	6
1.1.3	Streuung von verdünnten Lösungen von Nanopartikeln	7
1.2	Dynamische Lichtstreuung	10
1.2.1	DLS-Datenanalyse für polydisperse Proben	12
1.2.2	Dynamische Lichtstreuung an konzentrierten Proben	13
2	Versuchsaufbau	17
3	Versuchsdurchführung	19
3.1	Probenpräparation	19
3.2	Dynamische Lichtstreuung	19
4	Auswertung	21
5	Fragen	23
6	Literatur	25

Kapitel 1

Theoretische Grundlagen

1.1 Statische Lichtstreuung

1.1.1 Streuung von Gasmolekülen

Elektromagnetische Wellen wie das Licht induzieren in den Gasmolekülen einen oszillierenden Herz'schen Dipol, der seinerseits als Quelle für die gestreute Sekundärwelle dient. Die Amplitude dieses Dipols $m(t)$, und damit die Intensität des gestreuten Lichtes, hängt hierbei von der Polarisierbarkeit α des Moleküls ab. Für die Amplitude des einfallenden Lichts gilt:

$$E(x, t) = E_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda} - \frac{2\pi t}{\lambda/c}\right). \quad (1.1)$$

Hierbei ist $\omega = 2\pi\nu = 2\pi\frac{c}{\lambda}$ die Frequenz des mit der Wellenlänge λ einfallenden Lichtes, und $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ der Wellenvektor, wobei in Gl. 1.1 der Einfachheit halber linear polarisiertes Licht, welches sich in x-Richtung ausbreitet, angenommen wurde. Abb.1.1 zeigt die entsprechende isotrope Ausbreitung des gestreuten Lichtes, d.h. die kreisförmige Ausbreitung in alle Richtungen senkrecht zur Schwingungsachse des Herz'schen Dipols.

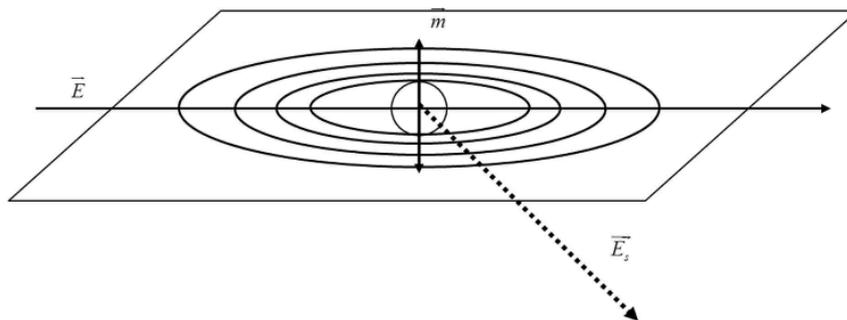


ABBILDUNG 1.1: Isotrope Ausbreitung des an einzelnen Gasmolekülen gestreuten Lichtes.

Für die Amplitude des gestreuten Lichtes erhält man entsprechend:

$$E_s = \left(\frac{\partial^2 m}{\partial t^2}\right) \frac{1}{r_D c^2} = \frac{-4\pi^2 \nu^2 \alpha E_0}{r_D c^2} e^{i(2\pi\nu t - \vec{k}r_D)}. \quad (1.2)$$

Beachten Sie hierbei, dass entsprechend der komplexen e-Funktion in Gl. 1.2 die Amplitude sowohl mit der Zeit als auch mit dem Ort oszilliert. Bei einem statischen Lichtstreuexperiment wird nicht die Amplitude, sondern deren Betragsquadrat, d.h. die Streuintensität $I_s = \vec{E}_s \vec{E}_s^* = |\vec{E}_s|^2$ detektiert. Die von Gasmolekülen emittierte Rayleighstreuung ist wie folgt gegeben:

$$I = \frac{I_s}{I_0} = \frac{1}{r^2} \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \alpha^2 N \quad (1.3)$$

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

1.1.2 Streuung von kleinen Teilchen in Lösung

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

$$I_s \sim b^2 kT \frac{c}{\frac{d\pi}{dc} T} \quad (1.4)$$

Nach van't Hoff gilt für ideale bzw. reale Lösungen:

$$\frac{\partial \pi}{\partial c} = \frac{kT}{M} \quad (ideal) \quad (1.5)$$

$$\frac{\partial \pi}{\partial c} = kT \left(\frac{1}{M} + 2A_2 c + \dots \right) \quad (real), \quad (1.6)$$

wobei M die Molmasse der gelösten Partikel ist und A_2 der 2te Virialkoeffizient des osmotischen Drucks.

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

$$I_s \sim b^2 c M \quad (1.7)$$

Hierbei hängt der Streukontrast b^2 nun nicht mehr, wie bei Gasmolekülen, von der absoluten Polarisierbarkeit, sondern von der Differenz $\Delta\alpha$ der Polarisierbarkeiten des gelösten Moleküls und des Lösemittels ab, wobei diese über die entsprechenden Brechungsindizes gegeben ist:

$$\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0 = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{4\pi \frac{N}{V}} = \frac{n_D^2 - n_{D,0}^2}{4\pi \frac{N}{V}} \quad (1.8)$$

mit n_D dem Brechungsindex des gelösten Substrates, $n_{D,0}$ dem des Lösemittels und $\frac{N}{V}$ der Anzahl an gelösten Teilchen pro Detektionsvolumen (=Streuvolumen).

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

$$R = (I_s - I_{LM}) \frac{r^2}{V} = \frac{4\pi^2}{\lambda^4} n_{D,0}^2 \left(\frac{\partial n_D}{\partial c} \right)^2 \frac{cM}{N_L} \quad [m^{-1}] \quad (1.9)$$

mit dem sogenannten Brechungsindexinkrement

$$\left(\frac{dn_D}{dc} \right) \sim \frac{n_D - n_{D,0}}{c} \quad (1.10)$$

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

$$R = (I_{solution} - I_{solvent}) \frac{I_{std,abs}}{I_{std}}. \quad (1.11)$$

Durch Vergleich von Gl. 1.7 und 1.9 ergibt sich somit für den Streukontrast:

$$b^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda^4 N_L} n_{D,0}^2 \left(\frac{\partial n_D}{\partial c} \right)^2 = K \quad [cm^2 g^{-2} mol]. \quad (1.12)$$

Ist die Lösung nicht ideal verdünnt, so müssen zusätzlich noch interpartikuläre WW zwischen gelöstem Substrat und Lösemittel in Form des 2ten Virialkoeffizient berücksichtigt werden, und man erhält für Lösungen sehr kleiner Teilchen ($< 10 \text{ nm}$):

$$\frac{Kc}{R} = \frac{1}{M} + 2A_2c + \dots \quad (1.13)$$

1.1.3 Streuung von verdünnten Lösungen von Nanopartikeln

Für sehr kleine Teilchen $< 10 \text{ nm}$ überlagern sich die von verschiedenen Herz'schen Dipolen = Streuzentren innerhalb eines Teilchens emittierten Streuwellen perfekt konstruktiv. Die gemessene absolute Streuintensität R ist somit isotrop, d.h. unabhängig vom Beobachtungswinkel und zudem abhängig von der Anzahl der streuenden Partikel pro Volumen N , sowie der Anzahl der Streuzentren pro Partikel zum Quadrat. Letztere ist proportional zur Molmasse M und somit ist R proportional zu NM^2 . Für größere gelöste Partikel kommt es hingegen aufgrund des größeren Gangunterschiedes auch zu teilweiser Auslöschung der gestreuten Wellen (= Interferenzen), wodurch die gemessene Intensität abhängig vom Beobachtungswinkel wird. Dieser wichtige Unterschied zwischen der Streuung an sogenannten Punktstreuern ($< 10 \text{ nm}$) sowie an größeren Partikeln ist nochmals in Abb. 1.2 skizziert.

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

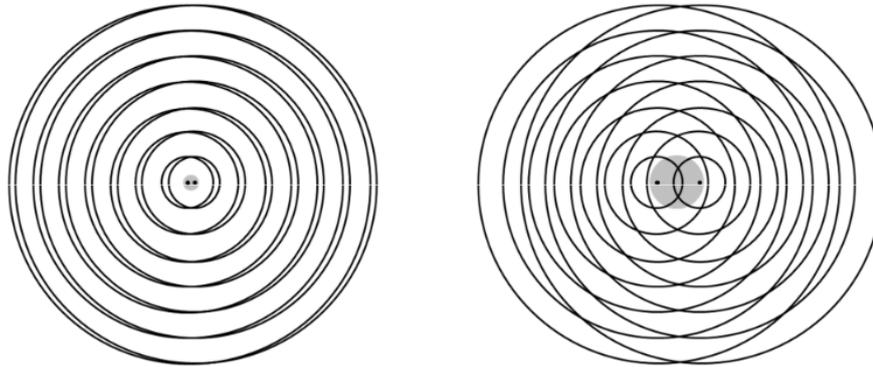


ABBILDUNG 1.2: Intrapartikuläre Interferenzen von Sekundärwellen bei Punktstreuern (links) sowie Partikeln $> 10nm$ (rechts).

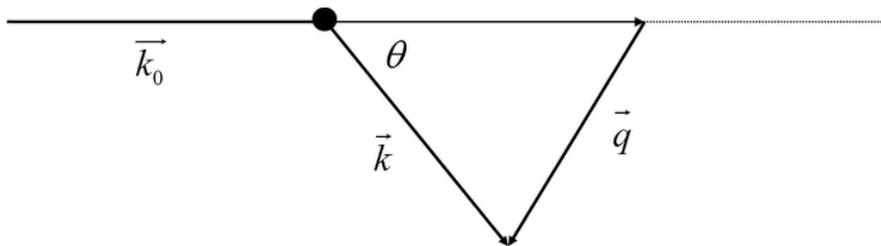


ABBILDUNG 1.3: Streuvektor

sich für die Streuung in Lösung (Brechungsindex des Lösemittels n_D) somit als:

$$q = \frac{4\pi n_D \sin(\frac{\theta}{2})}{\lambda}. \quad (1.14)$$

Anschaulich nimmt man umso mehr Details von den streuenden Partikel wahr, je größer q ist, d.h. je kleiner die beobachteten intrapartikulären Distanzen sind (s.Abb. 1.4 und Tab. 1.1):

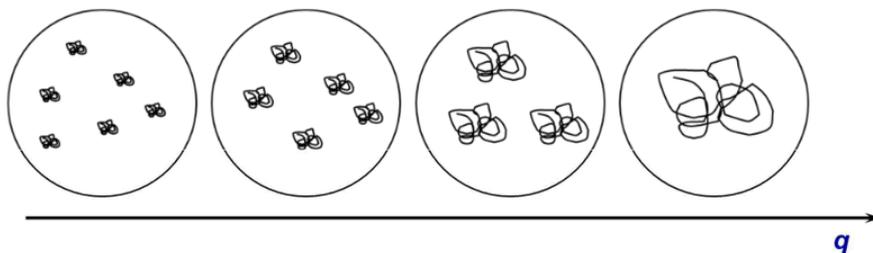


ABBILDUNG 1.4: Streuvektor \vec{q} als Vergrößerungsstufe (inverse Längenskala)

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

$$I(q) = Nb^2 \left| \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z e^{-i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right| = Nb^2 \left| \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z e^{-i\vec{q}\vec{r}_{ij}} \right|. \quad (1.15)$$

q-Bereich	sichtbare Struktur	Charakterisierung
$qR \ll 1$	nur Knäuel als Ganzes	Masse, Trägheitsradius
$qR < 1$	Partikelform	Topologie
$qR \approx 1$	Details d. Partikelform	z.B. Achsenlängen anisotroper Partikel
$qR > 1$	Zoom ins Knäuelinnere	Kettengestalt (Helix, flexible Knäuel, Stäbchen)
$qR \gg 1$	einzelne Kettensegmente	Konformation, Taktizitäten

TABELLE 1.1: q -Skala und im Streuexperiment sichtbare Probendetails.

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

$$P(q) = \frac{1}{NZ^2b^2} I(q) = \frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \left(\frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right) = \frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \left(1 - \frac{1}{6} q^2 r_{ij}^2 + \dots \right). \quad (1.16)$$

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

$$P(q) = 1 - \frac{1}{3} s^2 q^2 + \dots, \quad (1.17)$$

mit dem Trägheitsradius s : $\sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z r_{ij}^2 = 2Z^2 s^2$.

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

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

$$P(q) = \frac{9}{(qR)^6} (\sin(qR) - qR \cos(qR))^2. \quad (1.18)$$

Abb. 1.5 zeigt als Beispiel die im Messfenster unserer Lichtstreuung detektierbaren Partikelformfaktoren für 2 Proben mit Radius 130 nm und 236 nm im Vergleich.

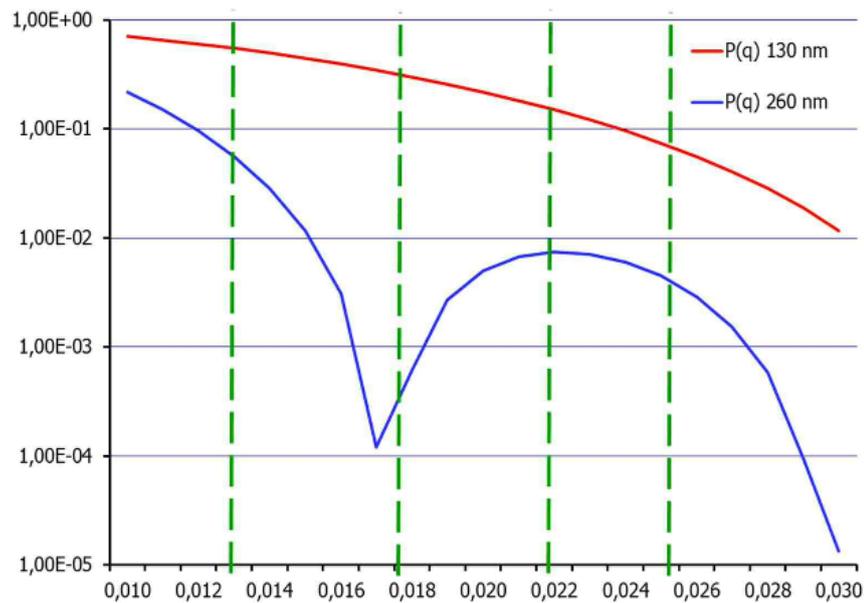


ABBILDUNG 1.5: Partikelformfaktor $P(q)$ für 2 verschieden große Kugeln ($R = 130 \text{ nm}$ bzw. 260 nm) versus q (in nm^{-1}) in logarithmischer Auftragung. Grüne Linien = Winkel von 50° , 70° , 90° und 110° .

1.2 Dynamische Lichtstreuung

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

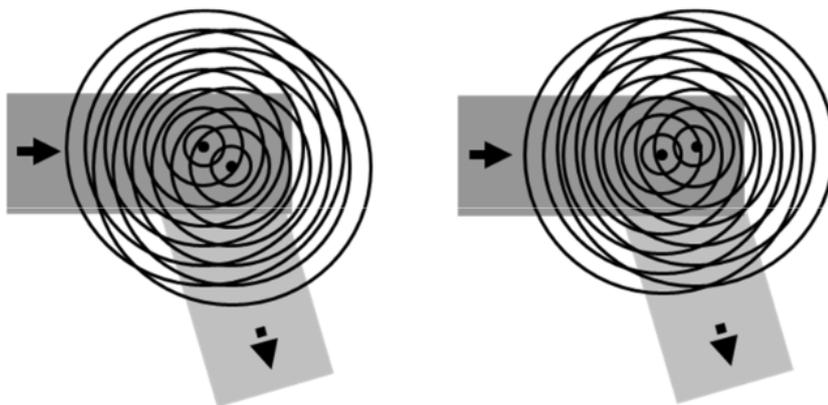


ABBILDUNG 1.6: Zeitliche Veränderung der Interpartikulären Interferenzen bei gegebenem Streuwinkel.

Im realen Raum beschreibt die van-Hove-Autokorrelationsfunktion die zeitliche Veränderung der Teilchenorte ($n = 0$ (kein Teilchen) oder 1), das zugehörige DLS-

Signal entspricht der Fourier-Transformierten:

$$G_s(\vec{r}, \tau) = \langle n(\vec{0}, t)n(\vec{r}, t + \tau) \rangle_{V,T} \Leftrightarrow F_s(\vec{q}, \tau) = \int G_s(\vec{r}, \tau) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (1.19)$$

Die Bewegung des Einzelteilchens (Random Walk) wird hierbei über das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle \Delta R^2 \rangle$ und den Selbstdiffusionskoeffizienten D_s , der über die Stokes-Einstein-Gleichung gegeben ist, beschrieben:

$$\langle \Delta R(\tau)^2 \rangle = 6D_s\tau \quad (1.20)$$

$$D_s = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{6\pi\eta R_H}. \quad (1.21)$$

D_s beschreibt physikalisch die Balance aus thermischer Energie kT , die die streuenden Partikel zur Brownschen Bewegung antreibt, und Reibungsterm f , welcher die Teilchen in ihrer Bewegung bremst. f hängt hierbei vom hydrodynamischen Radius der Teilchen R_H , sowie von der Viskosität des umgebenden Lösemittels η ab.

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird experimentell die Amplituden-Korrelationsfunktion $F_s(q, \tau)$ aus der zeitabhängigen Streuintensität $I(t)$ sowie der Intensitätskorrelation $\langle I(t)I(t + \tau) \rangle$ wie folgt bestimmt (beachte: bei der statischen Lichtstreuung betrachtet man die zeitlich gemittelte Streuintensität $\langle I(q, t) \rangle$ (s. gestrichelte Linie im linken Plot)!): Über die Siegert-Relation wird die gemessene Intensitätskorrelati-

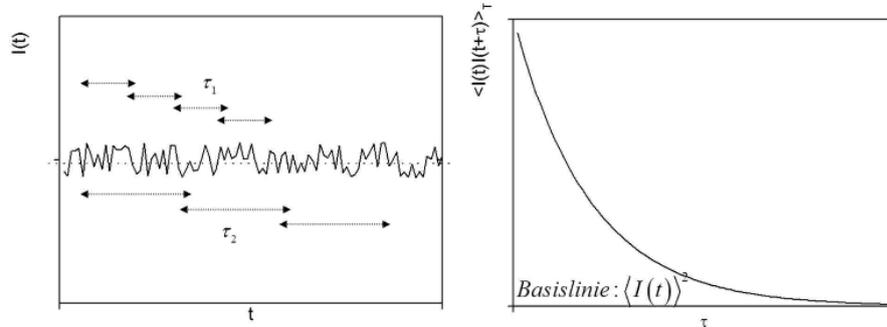


ABBILDUNG 1.7: Prinzip der DLS - Bestimmung der Intensitätsautokorrelationsfunktion aus den zeitlichen Fluktuationen der Streuintensität $I(t)$ durch korrelieren (= paarweises Multiplizieren).

onsfunktion in die normierte Amplitudenkorrelationsfunktion überführt:

$$F_s(q, \tau) = e^{-D_s q^2 \tau} = \langle E_s(q, t) E_s^*(q, t + \tau) \rangle = \sqrt{\frac{\langle I(q, t) I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t) \rangle^2}} - 1. \quad (1.22)$$

Für monodisperse hochverdünnte Proben entspricht die Amplitudenkorrelation nach Gl. 1.22 bei logarithmischer Auftragung somit einer Geraden aus deren Steigung sich der Selbstdiffusionskoeffizient D_s und aus diesem über die Stokes-Einstein-Gleichung 1.21 der hydrodynamische Radius der streuenden Partikel ergibt.

1.2.1 DLS-Datenanalyse für polydisperse Proben

Für polydisperse Proben ist $F_s(q, \tau)$ eine Überlagerung verschiedener e-Funktionen:

$$F_s = \frac{\sum_i n_i M_i^2 P_i(q) e^{-D_i q^2 \tau}}{\sum_i n_i M_i^2 P_i(q)}. \quad (1.23)$$

Beachten Sie den Wichtungsfaktor $n_i M_i^2 P_i(q)$, der dem Beitrag der Partikelfraktion i zur statischen, d.h. mittleren Streuintensität und damit dem relativen Anteil an der Amplitudenkorrelationsfunktion entspricht! Entwickelt man diese Funktion in einer Taylor-Reihe (Kumulanten-Verfahren), so erhält man:

$$\ln(F_s(q, \tau)) = -\kappa_1 \tau + \frac{1}{2!} \kappa_2 \tau^2 - \frac{1}{3!} \kappa_3 \tau^3 + \dots \quad (1.24)$$

Der 1. Kumulant κ_1 liefert hier den mittleren Diffusionskoeffizienten und somit auch einen mittleren Radius über die Stokes-Einstein-Gleichung, wobei diese Mittelwerte jedoch nur für Teilchen $< 10nm$ sauber definiert und unabhängig vom Detektionswinkel sind (s.u.). Der 2. Kumulant κ_2 ist ein Maß für die Polydispersität.

Wichtig:

Für Teilchen, die im Mittel größer als $10nm$ und polydispers sind, ist $\langle D_s \rangle$ wegen des q -abhängigen Wichtungsfaktors $P_i(q)$ nur ein apparenter q -abhängiger Diffusionskoeffizient!

$$D_{app}(q) = \frac{\sum n_i M_i^2 P_i(q) D_i}{\sum n_i M_i^2 P_i(q)} = \langle D_s \rangle_z (1 + K \langle R_g^2 \rangle_z q^2 + \dots) \quad (1.25)$$

Für $q \rightarrow 0$ wird aus D_{app} das z -Mittel, da hier sämtliche Formfaktoren $P_i(q) = 1!$

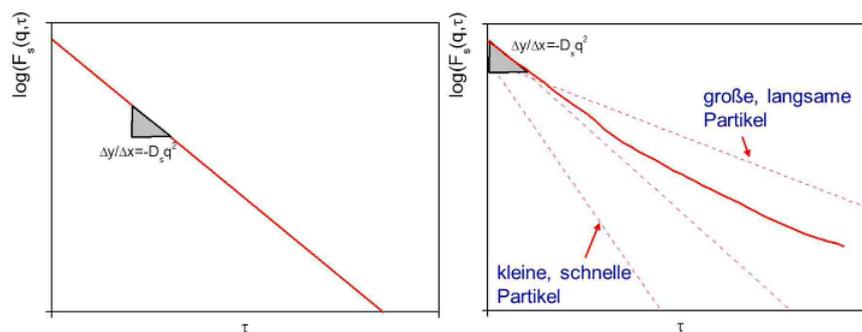


ABBILDUNG 1.8: Log-lin-Darstellung der normierten Amplitudenkorrelationsfunktion für monodisperse (links) und polydisperse (rechts) Proben.

Für polydisperse Proben ergibt sich der mittlere (apparente) Diffusionskoeffizient nach dem Kumulanten-Verfahren somit formal aus der Anfangssteigung der in Abb. 1.8 rechts gezeigten Kurve. Dieser Wert stellt wie bereits erwähnt wegen der Wichtung mit den Formfaktoren $P_i(q)$ im Allgemeinen nur einen q -abhängigen apparenten Mittelwert D_{app} dar! (Anm.: Die Kurve ist eine Superposition vieler Geraden).

Die Bestimmung des z -gemittelten Diffusionskoeffizienten erfolgt durch Auftragung von $D_{app}(q)$ vs. q^2 , da in diesem Falle sämtliche Formfaktoren den Wert 1 annehmen (s. Abb. 1.9). Beachten Sie, dass diese Linearisierung nur für Teilchen im Radienbereich $10\text{nm} < R < 100\text{nm}$ funktioniert, für größere Teilchen ist der Verlauf des Formfaktors und damit die q -abhängige Wichtung in D_{app} deutlich komplizierter (s.a. Abb. 1.5)!

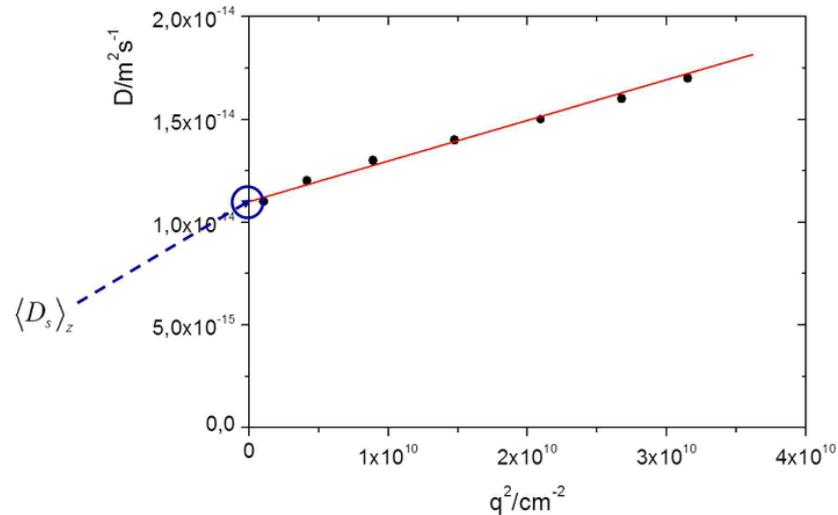


ABBILDUNG 1.9: Bestimmung des z -gemittelten Diffusionskoeffizienten durch Interpolation von $D_{app}(q)$ für $q \rightarrow 0$. Diese Abbildung gilt nur für Teilchen im Größenbereich $10\text{nm} < R < 100\text{nm}$!

1.2.2 Dynamische Lichtstreuung an konzentrierten Proben

Für konzentriertere Proben führen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zu einer geordneteren Verteilung der Partikel in Lösung sowie einer Korrelation der Interpartikel-Bewegung, weshalb in der DLS nicht mehr der Selbstdiffusionskoeffizient, sondern ein sogenannter kollektiver Diffusionskoeffizient gemessen wird. Die Interpartikel-Wechselwirkungen und daraus resultierende Ordnung führen dazu, dass auch die zeitlich gemittelten interpartikulären Interferenzen des Streulichtes vom Streuwinkel abhängen. Man nennt diese Funktion auch statischer Strukturfaktor $S(q)$ (s. Abb. 1.10). Die interpartikulären Wechselwirkungen und damit die Oszillationen in $S(q)$ lassen sich für wässrige Dispersionen geladener Partikel durch Salzzusatz vermindern, wie in Abb. 1.10 unten gezeigt.

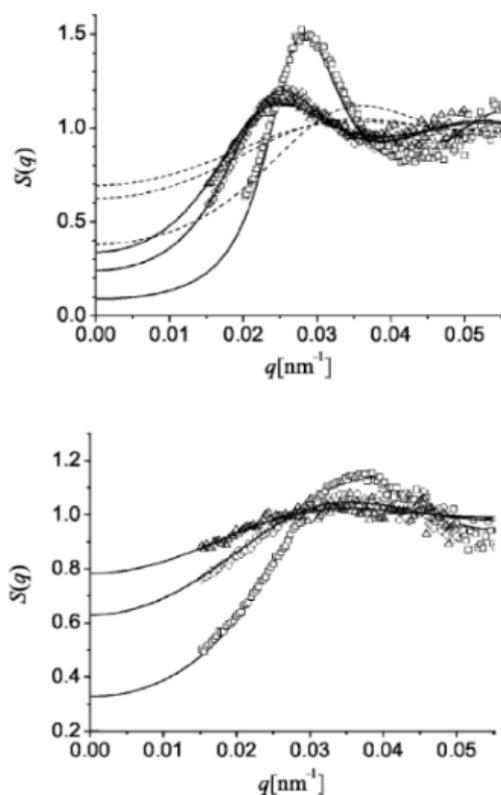


ABBILDUNG 1.10: $S(q)$ aus SAXS-Messungen, Partikelradius ca. 80nm , $c = 200$, 97 und 75 g/L , in Wasser: oben: $c(\text{Salz}) = 0.5\text{mM}$; unten: $c(\text{Salz}) = 50\text{mM}$ [entnommen aus: Gapinsky et al., J.Chem.Phys. 126, 104905 (2007)].

Näherungsweise (d.h. bei Vernachlässigen einer hydrodynamischen Kopplung zwischen Nachbarpartikeln $H(q)$, gerechtfertigt für geladene Nanopartikel mit vergleichsweise großen Interpartikelabständen) ist die Winkelabhängigkeit des apparenten kollektiven Diffusionskoeffizienten gegeben als:

$$D_{app}(q) = \frac{D_0}{S(q)}, \quad (1.26)$$

wobei D_0 der für sehr verdünnte Partikeldispersionen, d.h. ohne Interpartikel-Wechselwirkungen ($S(q) = 1$) gemessene Selbstdiffusionskoeffizient ist.

Abb. 1.11 zeigt die entsprechenden Resultate für $D_{app}(q)$ im Falle der niedrigeren Salzkonzentration. Beachten Sie unbedingt folgende Unterschiede zwischen den in Abb. 1.11 (und Abb. 1.10) gezeigten Daten und dem für die im Praktikum zu untersuchenden konzentrierten Dispersionen geladener Ludoxpartikel erwarteten Verlauf von $D_{app}(q)$:

1. Der q -Bereich von SAXS (=Röntgenkleinwinkelstreuung) bzw. XPCS (=Röntgenphotonenkorrelationsspektroskopie) ist, da es sich hierbei um Streumethoden mit Röntgenstrahlung sehr kurzer Wellenlänge handelt, deutlich größer als in der Lichtstreuung (im Praktikum: $0.013\text{nm}^{-1} < q < 0.026\text{nm}^{-1}$)!
2. Die untersuchten Ludox-Partikel sind mit ca. 25nm deutlich kleiner, d.h. das Maximum in $S(q)$ liegt weiter rechts $q(S(q)_{max}) > 0.1\text{nm}^{-1}$! Somit wird erwartet, dass

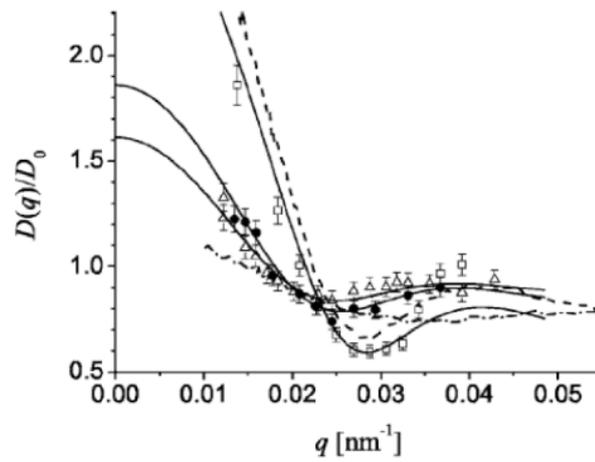


ABBILDUNG 1.11: $D(q)$ aus XPCS-Messungen, Partikelradius ca. 80nm , $c = 200$, 97 und 75 g/L , in Wasser: $c(\text{Salz}) = 0.5\text{mM}$ [entnommen aus: Gapinsky et al., J.Chem.Phys. 126, 104905 (2007)].

$D(q)/D_0$ für die im Praktikum untersuchte hochkonzentrierte salzfreie Probe 5 bei allen 4 Streuwinkeln nahezu konstant ist und etwa Werte um 2 annimmt.

2 Versuchsaufbau

Nachfolgend sehen Sie Bilder des im Praktikum verwendeten DLS-Geräts.

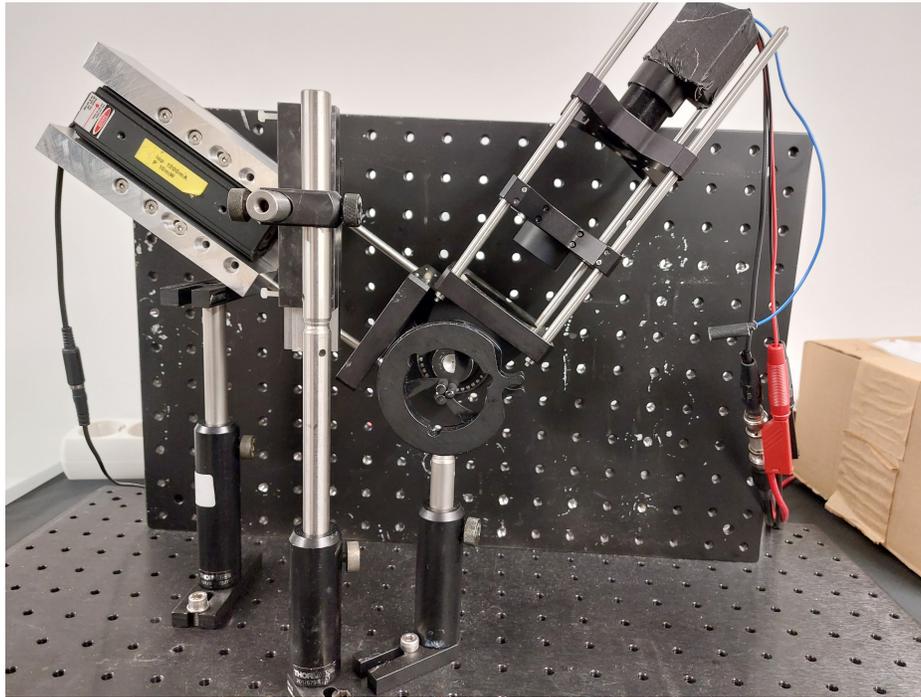


Figure 1: Frontansicht des DLS-Aufbaus

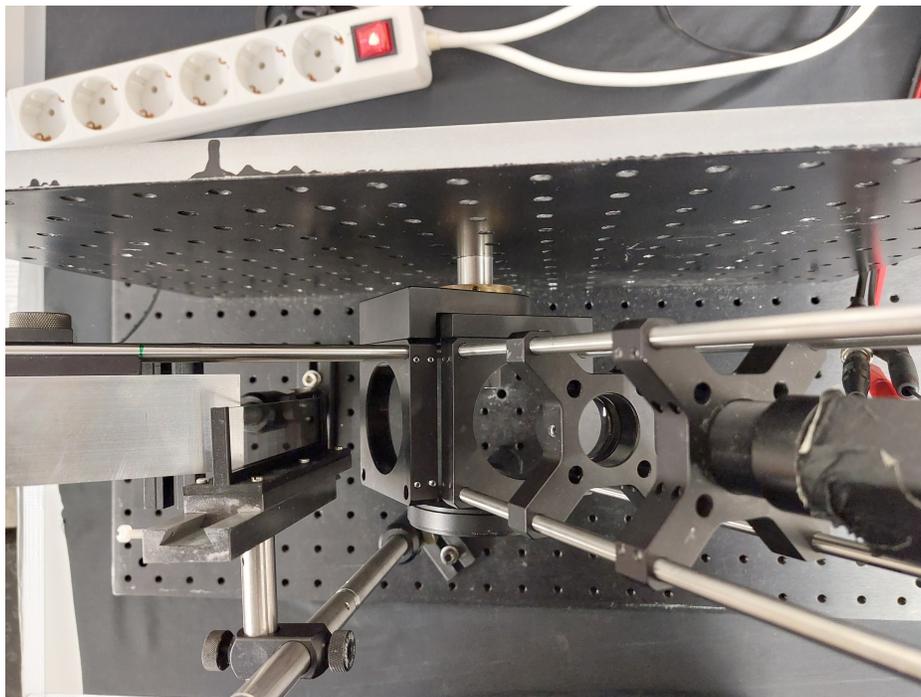


Figure 2: Draufsicht auf den DLS-Aufbau

Kapitel 3

Versuchsdurchführung

3.1 Probenpräparation

Bei den untersuchten Proben handelt es sich um Polystyrol-Latex-Partikel bzw. Ludox-Partikel mit unterschiedlichen Radien, die in Wasser dispergiert sind. Für die Latexpartikel wird das Wasser mit einer Spritze mit aufgesetztem Membranfilter ($0.2\mu\text{m}$) filtriert, bevor es zusammen mit den Streupartikeln in eine Lichtstreu-*k*üvette pipettiert wird. Die verdünnte Ludoxprobe wird samt Partikel filtriert. Die Filterung ist wichtig, um Staub aus der Lösung zu entfernen. Die *K*üvette wird vor dem Befüllen mit gefiltertem Wasser sorgfältig gespült, um auch diese vom Staub zu reinigen. Vor der Messung wird die *K*üvette, die mit einem Teflonstopfen verschlossen ist, vorsichtig in den Probenhalter der Lichtstreuapparatur eingesetzt (s. Abb 2.1).

3.2 Dynamische Lichtstreuung

Die Messungen zur dynamischen Lichtstreuung erfolgen mit einer Vielwinkelapparatur. Hierbei bestimmt der Korrelator (Mess-Dauer: 2 Minuten pro Probe) die Amplitudenkorrelationsfunktionen, die sich zur weiteren Auswertung mit Origin in eine txt-Datei abspeichern lassen. Wichtig für alle Messung ist, die Intensität des Lasers mit geeigneten Filtern abzuschwächen, um den Detektor nicht zu beschädigen!!

Im ersten Teil des Praktikums werden die Korrelationsfunktionen folgender drei Proben bei den Streuwinkeln 45° , 60° , 75° und 90° mittels DLS untersucht:

- Probe 1: Latex I, ca. 100 nm Radius, Konzentration: $1\mu\text{l}$ in $5\text{ml H}_2\text{O}$.
- Probe 2: Latex II, ca. 460 nm Radius, Konzentration: $1\mu\text{l}$ in $5\text{ml H}_2\text{O}$.
- Probe 3: Ludox, ca. 10 nm Teilchengröße, Konzentration: $580\mu\text{l}$ in $5\text{ml H}_2\text{O}$.

Probe 1 und 2 werden mit Fitfunktion für eine Partikelgröße angefitet, Probe 3 mit der Fitfunktion für eine und für zwei Partikelgrößen. Bestimmen sie jeweils aus den Diffusionskonstanten die Partikelgröße. Erläutern sie Ihre Ergebnisse. Woher stammen Abweichungen zur tatsächlichen Partikelgröße?

Im zweiten Teil wird die Änderung der Korrelationskurve in Abhängigkeit der Probenkonzentration untersucht. Für diese Messung werden die Latex I-Partikel in folgenden Verdünnungsreihen bei einem Winkel von 90° gemessen:

- Probe 4: Latex I, ca. 100 nm Radius, Konzentration: $1\mu\text{l}$ in $5\text{ml H}_2\text{O}$.
- Probe 5: $200\mu\text{l}$ der Probe 4 in $3\text{ml H}_2\text{O}$.
- Probe 6: $200\mu\text{l}$ der Probe 5 in $3\text{ml H}_2\text{O}$.

Bestimmen Sie auch hier die Partikelgröße und erläutern Sie ihre Ergebnisse.

Im dritten Teil wird eine Mischung aus Latex I und Latex II Beads hergestellt. Die aufgenommene Korrelationsfunktion wird mit den Funktionen von Probe 1 und Probe 2 verglichen. Erklären Sie die Unterschiede.

- Probe 7: $0.5\mu\text{l}$ Latex I + $0.5\mu\text{l}$ Latex II in $5\text{ml H}_2\text{O}$.

Kapitel 4

Auswertung

Die Daten der Korrelationsfunktionen werden als txt-Datei gespeichert und zum Beispiel in Origin weiter bearbeitet. Tragen Sie die exportierten Daten in einem Semi-log plot auf, wobei die Zeit logarithmisch dargestellt wird. Die Fitfunktion für eine Partikelgröße besitzt die Form:

$$f(t) = A + Be^{-2\Gamma t} \quad (4.1)$$

Entsprechend nimmt die Fitfunktion für zwei Partikelgrößen folgende Gestalt an:

$$f(t) = A + Be^{-2\Gamma t} + Ce^{-2\Gamma_1 t} \quad (4.2)$$

Was gibt der Parameter A in beiden Gleichungen an?

Der Fitparameter Γ ist proportional zur Diffusionskonstante:

$$D = \frac{\Gamma}{q^2}, \quad (4.3)$$

wobei q^2 das Betragsquadrat des Wellenvektors ist. Der Betrag des Wellenvektors setzt sich aus dem Brechungsindex des Lösungsmittels n_0 , der Wellenlänge des Lasers $\lambda = 638nm$ und dem eingestellten Winkel Θ zusammen.

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin \frac{\Theta}{2}. \quad (4.4)$$

Die Partikelgröße leitet sich aus der Diffusionskonstanten nach der Stokes-Einstein-Gleichung ab.

Bearbeiten Sie Ihre Messdaten anhand dieser Hilfestellungen nach den Angaben der Versuchsdurchführung.

Kapitel 5

Fragen zur Vorbereitung

- Wovon hängt die mittlere absolute Streuintensität R (auch: Rayleigh-Verhältnis) für eine Lösung von Teilchen beliebiger Größe ab?
- Geben Sie die Stokes-Einstein-Gleichung an.
- Was ist das mittlere Verschiebungsquadrat?
- Wie ist die in der dynamischen Lichtstreuung gemessene Intensitätskorrelationsfunktion definiert ((i) mathematisch, (ii) anschaulich)?
- Wie erhält man aus dieser Intensitätskorrelationsfunktion die normierte Amplitudenkorrelationsfunktion $F_s(q, \tau)$?
- Was versteht man unter dem apparenten Diffusionskoeffizienten?
- Was versteht man unter kollektiven Diffusionskoeffizienten?
- Wie hängt der statische Strukturfaktor von der Stärke der Interpartikel-Wechselwirkung ab?

Kapitel 6

Literatur

- B.J.Berne, R.Pecora: Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology and Physics, Dover, Dover 2000
- W.Schaertl: Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions, Springer, Berlin Heidelberg 2007
- W.Schaertl: Physikliche Chemie -Fortgeschrittenen Praktikum - Lichtstreuung, url: http://www.physikalische-chemie.uni-mainz.de/Dateien/Lichtstreuung_WS1415_V11.pdf, Version Dezember 2014