

Rayleighstreuung an Flüssigkeiten - Fluktuationstheorie

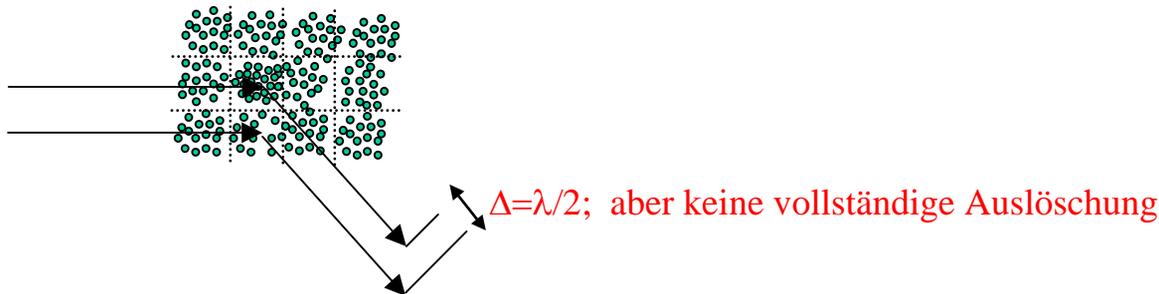
Annahme unabhängiger Streuzentren bricht bei Flüssigkeiten zusammen:

- Hohe Streuzentrendichte \Rightarrow Interferenzeffekte
- im Falle komplette zufälliger Anordnung der Moleküle
 \Rightarrow vollständige Auslöschung des Streulichts

Aber: Flüssigkeiten streuen Licht!

Erklärung: Flüssigkeit als Kontinuum. Streuung erfolgt nicht an einzelnen Molekülen, sondern an kleinen Regionen mit erhöhter bzw. verringerter Dichte, die durch thermische Fluktuationen entstehen

\Rightarrow Streuung an Dichtefluktuationen



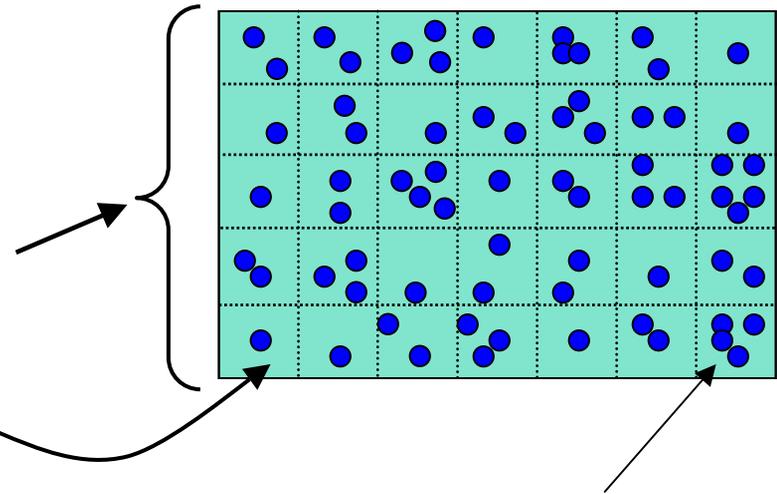
Rayleighstreuung an verdünnten Lösungen von Makromolekülen

Zwei Ursprünge für Lichtstreuung:

- 1) Dichtefluktuationen des Lösungsmittels
↳ Abziehen der Streuung des reinen Lösungsmittels (“Blank”-Korrektur)
- 2) Fluktuationen in der Konzentration des gelösten Stoffes
(Konzentrationsfluktuationen)

Ziel: Herstellung eines Zusammenhangs
zwischen α und $c_{\text{polymer}} = c_2$

Ansatz: Aufteilung des Streuvolumens V
einer Flüssigkeit in mehrere
gleich große Volumina dV



Jedes dV fungiert als streuender induzierter Dipol

Es gelten die Gesetze der phänomenolog. Thermodynamik in dV

Die Anzahldichte ρ_N schwankt leicht von Teilvolumen
zu Teilvolumen

$$\Leftrightarrow dV \ll \lambda_0^3 \ll V$$

$$\Leftrightarrow \text{Teilchenzahl in } dV: N \gg 1$$

$$\Leftrightarrow \text{Anzahldichte in } dV: \rho_N = N/dV$$

Streuintensität I_s für V/dV solcher Dipole im Streuvolumen im Abstand $r \gg \lambda_0$ unter dem Winkel θ :

$$I_s = \frac{V}{dV} \left(I_0 \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda_0^4 r^2} (1 + \cos^2 \theta) \right) \quad 4\pi\epsilon_0 = 1$$

Fluktuationen der Anzahldichte führen zu Fluktuationen von α

- räumliche oder zeitliche Mittelung
- Ursache der Lichtstreuung ist die Brownsche Molekularbewegung

$$\alpha = \bar{\alpha} + \delta\alpha$$

$\bar{\alpha}$ = zeitliches Mittel – identisch für alle Teilvolumina
 $\delta\alpha$ = momentane Abweichung (Fluktuation) vom Mittelwert – von dV zu dV verschieden

Momentane Streuintensität

$$I_s \propto \alpha^2$$

$$I_s \propto \bar{\alpha}^2 + 2\bar{\alpha}(\delta\alpha) + (\delta\alpha)^2$$

Mittelung über alle Teilvolumina (= Ensemblemittel $\langle \dots \rangle$):

$$\langle I_s \rangle = \langle I_{\bar{\alpha}^2} \rangle + \langle I_{2\bar{\alpha}(\delta\alpha)} \rangle + \langle I_{(\delta\alpha)^2} \rangle$$

└───┬───▶ $\bar{\alpha}$ identisch für alle Teilvolumina $\Rightarrow \langle I_{\bar{\alpha}^2} \rangle = 0$

└───┬───▶ positive und negative Abweichungen $\delta\alpha$ gleich
wahrscheinlich

$$\Rightarrow \langle \delta\alpha \rangle = 0$$

$$\Rightarrow \langle I_{2\bar{\alpha}(\delta\alpha)} \rangle = 0$$

$$\Rightarrow \langle I_s \rangle = \langle I_{(\delta\alpha)^2} \rangle = \frac{V}{dV} \left(I_0 \frac{8\pi^4 \langle (\delta\alpha)^2 \rangle}{\lambda_0^4} \right) \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{r^2}$$

Thermodynamische Berechnung von $(\delta\alpha)$

Thermodyn. Eigenschaften eines Zwei-Komponenten-Systems sind durch T, P und c_2 (2 = gelöster Stoff) eindeutig festgelegt.

Fluktuationen $\delta\alpha \leftrightarrow$ Fluktuationen $\delta T, \delta P, \delta c_2$

$$\delta\alpha = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T} \right)_{P,c_2} \delta T + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial P} \right)_{T,c_2} \delta P + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial c_2} \right)_{P,T} \delta c_2$$

Beiträge von δT und δP zur Streuung sind für Lösung und Lösungsmittel nahezu identisch

\Rightarrow nur Exzessstreuung $I_{s,ex} = I_{s,Lösung} - I_{s,Lösungsmittel}$ von Interesse:

$$I_{s,ex} \propto \left\langle \left(\delta\alpha_{Lösung} - \delta\alpha_{Lösungsmittel} \right)^2 \right\rangle \approx \left(\frac{\partial\alpha}{\partial c_2} \right)_{P,T}^2 \left\langle \delta c_2^2 \right\rangle$$

"Pseudogas" -Ansatz zur Berechnung von α des Teilvolumens

Teilvolumina der Lösung \leftrightarrow "Pseudogas"-Teilchen mit Volumen dV ,
Teilchenzahldichte $\rho_N = 1/dV$ und
Polarisierbarkeit α

Für Gasteilchen gilt:

$$\alpha = \frac{3M \varepsilon_0}{N_A \rho_m} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{3(4\pi\varepsilon_0)}{\rho_N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

n , ρ_m und M = Brechungsindex,
Massendichte und Molmasse der
"Pseudogas"-Teilchen

$$\alpha \approx \frac{3}{\rho_N} \frac{1}{4\pi} (n^2 - 1) = \frac{dV}{4\pi} (n^2 - 1)$$

für $n \rightarrow 1$ und $4\pi\varepsilon_0 = 1$
 $\rho_N = 1/dV$

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial c_2} \right)_{P,T} = \frac{dV}{2\pi} n \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right)_{P,T} \quad \leftarrow \text{Brechungsindexinkrement}$$

$$\langle I_s \rangle = \langle I_{(\delta\alpha)^2} \rangle = \frac{V}{dV} \left(I_0 \frac{8\pi^4 \langle (\delta\alpha)^2 \rangle}{\lambda_0^4} \right) \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{r^2}$$

$$\Rightarrow \langle I_s \rangle = \frac{V}{dV} \left(I_0 \frac{8\pi^4}{\lambda_0^4} \right) \left(\frac{(dV)^2 n^2}{4\pi^2} \right) \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right)_{P,T}^2 \langle (\delta c_2)^2 \rangle \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{r^2}$$

$$\Rightarrow \langle I_s \rangle = I_0 \frac{V dV 2\pi^2 n^2}{\lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right)_{P,T}^2 \langle (\delta c_2)^2 \rangle \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{r^2}$$

Thermodynamische Berechnung der Konzentrationsfluktuationen $\langle(\delta c_2)^2\rangle$

Momentane Konzentration \tilde{c}_2 im Teilvolumen dV :

$$\tilde{c}_2 = c_2 + \delta c_2$$

$$\langle \tilde{c}_2 \rangle = c_2 \quad \Rightarrow \quad \langle \delta c_2 \rangle = 0$$

Aber: $\langle (\delta c_2)^2 \rangle \neq 0$, sonst existierten keine Konz.-Fluktuationen

Konzentrationsfluktuationen \rightarrow Fluktuationen der freien Enthalpie G :

$$G = \langle G \rangle + \delta G \quad \langle \delta G \rangle = 0$$

Sehr kleine Fluktuationen \rightarrow Taylorentwicklung von G nach c_2

$$G = G_0 + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial \tilde{c}_2} \right)_{P,T}}_{=0; \text{ Minimumsbedingung für Gleichgewicht}} \delta c_2 + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \tilde{c}_2^2} \right)_{P,T} (\delta c_2)^2 + \dots$$

\updownarrow
 $\langle G \rangle$

$$\Rightarrow \delta G = G - \langle G \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \tilde{c}_2^2} \right)_{P,T} (\delta c_2)^2$$

Berechnung von $\langle (\delta c_2)^2 \rangle$ über Boltzmann-Statistik: $w(\delta c_2) \propto e^{-\delta G/k_B T}$

$$\langle (\delta c_2)^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} (\delta c_2)^2 w(\delta c_2) d(\delta c_2)}{\int_0^{\infty} w(\delta c_2) d(\delta c_2)} = \frac{k_B T}{\left(\partial^2 G / \partial \tilde{c}_2^2 \right)_{P,T}}$$

Gesucht: $\left(\partial^2 G / \partial \tilde{c}_2^2\right)_{P,T}$

Fluktuationen von $G \leftrightarrow$ Fluktuationen der Molzahlen n_1 und n_2

$$\delta G = \mu_1 \delta n_1 + \mu_2 \delta n_2$$

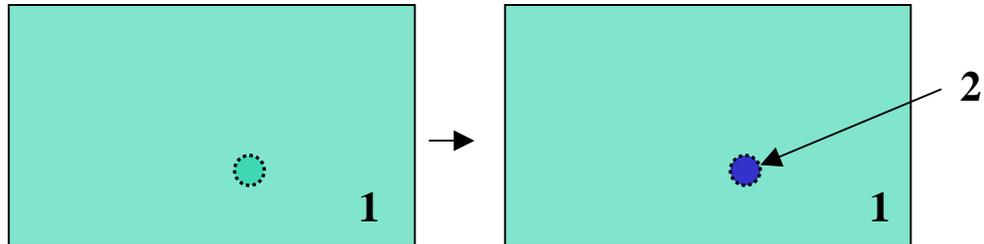
Diese Molzahlfluktuationen sind nicht unabhängig voneinander
Es gilt:

$$\delta(dV) = \bar{V}_1 \delta n_1 + \bar{V}_2 \delta n_2 = 0$$

\bar{V}_1, \bar{V}_2 Partielle molare Volumina

Ersetze $\delta(dV)$ in 1 durch 2

$$\Rightarrow \delta n_1 = -\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \delta n_2$$



$$\Rightarrow \delta G = \left[- \left(\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \right) \mu_1 + \mu_2 \right] \delta n_2$$

Für Molzahl n_2 gilt:

$$\frac{n_2}{dV} = \frac{c_2}{M_2} \quad \longleftarrow \quad \text{Massenkonz. [kg m}^{-3}\text{]}$$

$$\quad \quad \quad \longleftarrow \quad \text{Molmasse [kg mol]}$$

$$\Rightarrow \delta n_2 = (dV/M_2) \delta c_2$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial c_2} \right)_{P,T} = \frac{dV}{M_2} \left[\mu_2 - \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \mu_1 \right]$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_2^2} \right)_{P,T} = \frac{dV}{M_2} \left[\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right)_{P,T} - \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2} \right)_{P,T} \right]$$

Gibbs-Duhem-Gleichung: $n_1 \delta\mu_1 + n_2 \delta\mu_2 = 0$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_2^2} \right)_{P,T} &= -\frac{dV}{M_2} \left[\frac{n_1}{n_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2} \right)_{P,T} + \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2} \right)_{P,T} \right] = \\ &= -\frac{dV}{M_2} \left[\frac{n_1}{n_2} + \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \right] \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2} \right)_{P,T} = -\frac{dV}{M_2} \left[\frac{n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2}{n_2 \bar{V}_1} \right] \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2} \right)_{P,T} \end{aligned}$$

Mit $c_2 = \frac{n_2 M_2}{n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2}$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_2^2} \right)_{P,T} = -\frac{dV}{M_2} \frac{n_2 M_2}{c_2 n_2 \bar{V}_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2} \right)_{P,T} = -\frac{dV}{c_2 \bar{V}_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2} \right)_{P,T}$$

$$\Rightarrow \langle (\delta c_2)^2 \rangle = \frac{k_B T}{\left(\partial^2 G / \partial c_2^2 \right)_{P,T}} = - \frac{k_B T c_2 \bar{V}_1}{dV \left(\partial \mu_1 / \partial c_2 \right)_{P,T}}$$

$$\langle I_s \rangle = I_0 \frac{V dV 2\pi^2 n^2}{\lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right)_{P,T}^2 \langle (\delta c_2)^2 \rangle \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{r^2}$$

$$\Rightarrow \langle I_s \rangle = I_0 \frac{V dV 2\pi^2 n^2}{\lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right)^2 \frac{k_B T c_2 \bar{V}_1}{dV \left(-\partial \mu_1 / \partial c_2 \right)_{P,T}} \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{r^2}$$

Osmotischer Druck $\Pi \leftrightarrow \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2}\right)_{P,T}$

Ansatz: Lösung im Gleichgewicht mit reinem Lösungsmittel

$$\begin{array}{ccc} \updownarrow & & \updownarrow \\ \mu'_1 & = & \mu''_1 \end{array}$$

$\mu''_1 = \mu_1^o \leftarrow$ Chemisches Potential des reinen Lösungsmittels

$$\mu'_1 = \mu_1^o + RT \ln a_1 + \int_{P_1^o}^{P_1^o + \Pi} \bar{V}_1 dP \quad \Rightarrow \quad RT \ln a_1 = - \int_{P_1^o}^{P_1^o + \Pi} \bar{V}_1 dP = -\bar{V}_1 \Pi$$

Für chem. Potential einer Lösung ohne Kontakt mit reinem Lösungsmittel

$$\mu_1 = \mu'_1 = \mu_1^o + RT \ln a_1$$

$$\Rightarrow \mu_1 = \mu_1^o - \Pi \bar{V}_1 \quad \Rightarrow \quad - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2} \right)_{P,T} = \bar{V}_1 \left(\frac{\partial \Pi}{\partial c_2} \right)_{P,T}$$

$$\langle I_s \rangle = I_0 \frac{V 2\pi^2 n^2}{\lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right)^2 \frac{k_B T c_2 \bar{V}_1}{(-\partial \mu_1 / \partial c_2)_{P,T}} \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{r^2}$$

$$\Rightarrow \langle I_s \rangle = I_0 \frac{V 2\pi^2 n^2}{\lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right)^2 \frac{k_B T c_2 \bar{V}_1}{\bar{V}_1 (\partial \Pi / \partial c_2)_{P,T}} \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{r^2}$$

Virialentwicklung des osmotischen Drucks:

$$\Pi = RT \left(\frac{c_2}{M_2} + A_2 c_2^2 + A_3 c_2^3 + \dots \right)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \Pi}{\partial c_2} \right)_{P,T} = RT \left(\frac{1}{M_2} + 2A_2 c_2 + 3A_3 c_2^2 + \dots \right)$$

$$\langle I_s \rangle = I_0 \frac{V 2\pi^2 n^2}{\lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right)^2 \frac{k_B T c_2}{(\partial \Pi / \partial c_2)_{P,T}} \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{r^2}$$

$$\Rightarrow \frac{\langle I_{s,ex} \rangle}{I_0} = \frac{V 2\pi^2 n^2}{\lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right)^2 \frac{k_B T c_2}{RT (1/M_2 + 2A_2 c_2 + \dots)} \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{r^2} =$$

$$\begin{array}{l} n \approx n_0 \\ R = k_B N_A \end{array} = \frac{V 2\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right)^2 \frac{c_2}{(1/M_2 + 2A_2 c_2 + \dots)} \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{r^2}$$

Mit der Definition des Rayleigh-Verhältnis R_θ :

$$R_\theta \equiv \left(\frac{I_{s,ex} r^2}{I_0 V (1 + \cos^2 \theta)} \right)$$

und des Kontrastfaktors K :

$$K \equiv 2\pi^2 n_o^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right)_{P,T}^2 / N_A \lambda_o^4$$

erhält man den bekannten Ausdruck für die Lichtstreuung an Polymerlösungen:

$$\frac{K c_2}{R_\theta} = \frac{1}{M_2} + 2A_2 c_2 + 3A_3 c_2^2 + \dots$$

Turbidität τ und Molekulargewicht M

$$I_{\Sigma s} = \sum_{\theta} I_s(\theta) \quad \text{Summation der Streuintensität über alle Streuwinkel}$$

$$\tau = \frac{I_{\Sigma s}}{I_0} = \int_0^{\pi} \left(\frac{I_s(\theta)}{I_0} \right) 2\pi r^2 \sin \phi_x d\phi_x$$

$$\tau = \frac{16\pi Kc_2}{3(1/M + 2A_2c_2)} = \frac{Hc_2}{(1/M + 2A_2c_2)}$$

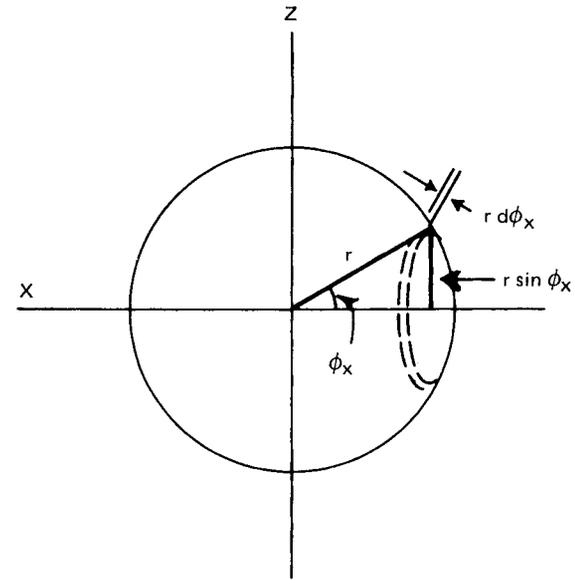


Figure 5.8 Definition of an element of area required for the summation over all angles of the intensity of scattered light.

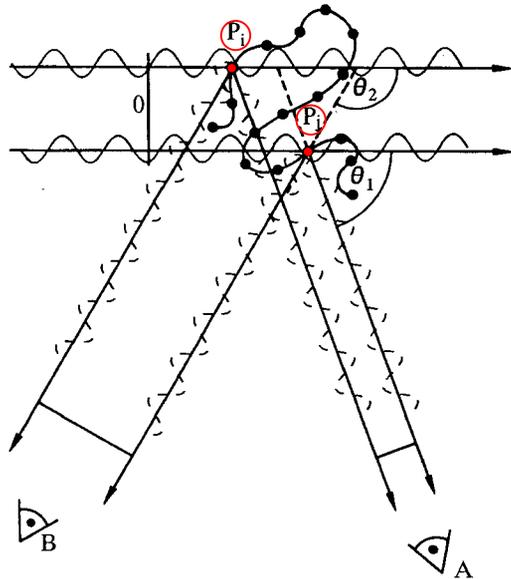
Aufsummation von Kreisringen $(2\pi r \cdot \sin \phi_x) \cdot (r d\phi_x)$

$$\frac{Hc_2}{\tau} = \frac{1}{M} + 2A_2c_2 + \dots = \frac{Kc_2}{R_\theta}$$

$$R_\theta = \frac{K}{H} \tau = \frac{3}{16\pi} \tau$$

Debyesche Streutheorie – Streuung an großen Molekülen

$$\frac{\lambda}{20} \leq R_p \leq \lambda$$



Zwei Beobachterpositionen:

A \leftrightarrow θ_1 ; B \leftrightarrow θ_2

Gleiche Distanz Molekülschwerpunkt S \rightarrow A, B

$\overline{OP_j B} > \overline{OP_i B} \Rightarrow$ Phasendifferenz φ_B

$\theta_1 < \theta_2 \Rightarrow \varphi_A < \varphi_B$

$\theta = 0 \Rightarrow \varphi = 0$

Destruktive Interferenz nimmt mit θ zu

$$P(q) = \frac{I(\theta)}{I(0)} = \frac{\text{Streuintensität des Teilchens bei } \theta}{\text{Streuintensität des Teilchens ohne Interferenz}}$$

Beispiel für Zimm-Plot

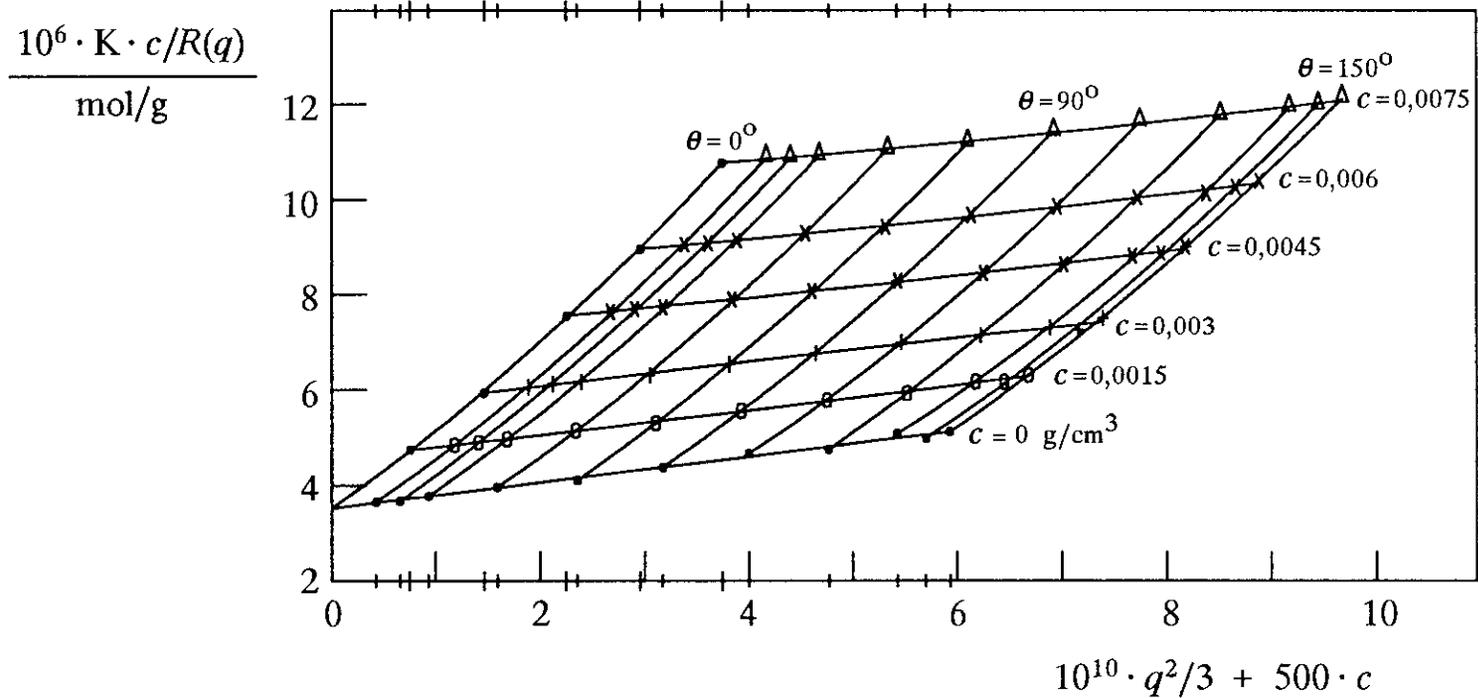


Abb. 4.49: Zimm-Plot für Polystyrol NBS706 ($M_w = 2,8 \cdot 10^5$ g/mol) in Toluol bei 25 °C und $\lambda = 436$ nm
 $A_2 = 3,8 \cdot 10^{-4}$ cm³ mol g⁻¹; $A_3 = 18,4 \cdot 10^{-6}$ cm⁶ mol² g⁻²; $\langle R^2 \rangle_z = 51,8$ nm; Dimension von q^2 : 1/cm²; Dimension von c : g/cm³.

Zusammenhang zwischen Trägheitsradius und Molekülstruktur

Tab. 4.10 : Trägheitsradien für verschiedene Modellmoleküle.

Modell	R_g^2	Bedeutung der Symbole
Harte Kugel	$(3/5) R^2$	R = Radius der Kugel
Hohlkugel	$(3/5)(R_a^5 - R_i^5)/(R_a^3 - R_i^3)$	R_a = äußerer Radius R_i = innerer Radius
Ellipsoid	$(a^2 + b^2 + c^2)/5$	a, b, c = Halbachsen
Stäbchen	$L^2/12$	L = Länge des Stäbchens
Scheibe	$(a^2 + b^2)/4$	} a, b = Halbachsen } L = Länge
Zylinder	$(a^2 + b^2 + L^2/3)/4$	
Lineares Knäuel im θ -Zustand	$N^* l_K^2/6$	N^* = Anzahl der Segmente l_K = <i>Kuhn'sche</i> Länge
lineares Knäuel im Nicht- θ -Zustand	$\alpha^2 N^* l_K^2/6$	α = Expansionskoeffizient

Tab. 4.11: Trägheitsradien für das Modellmolekül: $M_w = 5 \cdot 10^5$ g/mol, $\bar{v}_2 = 1$ cm³/g.

Modell	R_g /nm
Harte Kugel	4,5
Hohlkugel ($R_a - R_i = 0,5$ nm) ($R_a - R_i = 1,0$ nm)	11,5
	8,2
Zylinder ($a = b$) ($a = 1,0$ nm) ($a = 0,5$ nm)	12,3
	76,3
	305,1
Knäuel ¹⁾ ($\alpha = 1$) ($\alpha = 2$)	16,9
	23,9

$$R_g \equiv \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$$

Bei vorgegebenem M_w erhält man für unterschiedliche Strukturen deutliche Unterschiede im Trägheitsradius. Ausnutzung zur ersten Abschätzung der Struktur von Makromolekülen

¹⁾Wir betrachten als Beispiel Polyvinylchlorid. Dort gilt: $N^* = 5 \cdot 10^5 / 62 \approx 80,65$ und $l_K = 4,6$ Å.

Tab. 4.12: Vergleich experimentell bestimmter Trägheitsradien mit berechneten Werten.

Substanz	Molmasse M_w /(g/mol)	Spezifisches Volumen \bar{v}_2 /(cm ³ /g)	Theoretische Werte für Modell: Kugel	Experimentell bestimmte Werte für
Serumalbumin	$6,6 \cdot 10^4$	0,75	2,1	3,0 ¹⁾
Catalase	$2,2 \cdot 10^5$	0,73	3,1	4,0 ¹⁾
Dextran	$5,0 \cdot 10^5$	0,60	4,5	22,0 ²⁾
Polystyrol	$1,2 \cdot 10^6$	0,50	6,4	32,0 ²⁾
Kalbsthymus - DNA	$6,0 \cdot 10^6$	0,56	10,6	150,0 ²⁾
Bushy Stunt Virus	$1,1 \cdot 10^7$	0,74	11,3	12,0
Tabak Mosaik Virus	$3,9 \cdot 10^7$	0,75	17,5	92,4

Vergleich zwischen für Kugeln theoretisch berechneten R_g -Werten und experimentell gemessenen erlaubt Identifikation von kugelförmigen Strukturen:

¹⁾Röntgenstreuung; ²⁾Lichtstreuung; Die Werte beziehen sich auf den Thetazustand.

Tab. 4.13: Wichtige Scalinggesetze der Form $R_g \sim M^{\nu}$.

Modell	Kugel	Hohlkugel	Ellipsoid	Stäbchen	Scheibe	Zylinder
ν	1/3	[1/3, 1/2]	[1/3, 1]	1	0.5	[1/2, 1]

Tab. 4.14: Die Verhältnisse $\langle R^2 \rangle_z^{0,5} / M_w^{0,5}$, $\langle R^2 \rangle_z^{0,5} / M_w^{0,58}$ und $\langle R^2 \rangle_z^{0,5} / M_w$ als Funktion von M_w . Das Verhältnis $\langle R^2 \rangle_z^{0,5} / M_w^{0,5}$ sollte nicht von M_w abhängen, wenn es sich bei dem Teilchen um ein Knäuel im Thetazustand handelt. $\langle R^2 \rangle_z^{0,5} / M_w^{0,58}$ ist konstant, wenn das Teilchen ein expandiertes Knäuel ist. $\langle R^2 \rangle_z^{0,5} / M_w$ ist konstant, wenn es sich um ein Stäbchen handelt.

$\frac{M_w}{\text{(g/mol)}}$	$\frac{\langle R^2 \rangle_z^{0,5}}{\text{nm}}$	Knäuel im Thetazustand $\frac{\langle R^2 \rangle_z^{0,5}}{M_w^{0,5}}$	Expandiertes Knäuel $\frac{\langle R^2 \rangle_z^{0,5}}{M_w^{0,58}}$	Stäbchen $\frac{\langle R^2 \rangle_z^{0,5}}{M_w}$
Poly- γ -benzyl-L-glutamat ¹⁾ gelöst in Chloroform-Formamid bei T = 25 °C				
$1.3 \cdot 10^5$	26.3	0.072	0.028	$2.02 \cdot 10^{-4}$
$2.1 \cdot 10^5$	40.8	0.089	0.033	$1.96 \cdot 10^{-4}$
$2.6 \cdot 10^5$	52.8	0.104	0.038	$2.02 \cdot 10^{-4}$
Polystyrol ²⁾ gelöst in Cyclohexan bei T = 35 °C				
$7.2 \cdot 10^5$	23.8	0.028	0.0095	$3.31 \cdot 10^{-5}$
$1.2 \cdot 10^6$	30.7	0.028	0.0091	$2.56 \cdot 10^{-5}$
$3.2 \cdot 10^6$	51.8	0.029	0.0087	$1.62 \cdot 10^{-5}$
Polystyrol ²⁾ gelöst in Toluol bei T = 20 °C				
$1.2 \cdot 10^5$	12.8	0.037	0.015	$1.06 \cdot 10^{-4}$
$4.4 \cdot 10^5$	29.0	0.044	0.015	$6.59 \cdot 10^{-5}$
$7.2 \cdot 10^5$	39.8	0.047	0.016	$5.53 \cdot 10^{-5}$
$1.2 \cdot 10^6$	50.6	0.046	0.015	$4.22 \cdot 10^{-5}$
$2.6 \cdot 10^6$	80.7	0.050	0.015	$3.10 \cdot 10^{-5}$

¹⁾ P. Doty et al., J. Am. Chem. Soc., 78, (1956) 947; ²⁾ E. Nordmeier, (1992).

Skalengesetze $R_g \propto M_w^{\nu}$

Einsatz der Skalengesetze zur Strukturaufklärung

Bei korrektem Strukturvorschlag ist

$$\left\langle R_g^2 \right\rangle_z^{1/2} / M_w^{1/2}$$

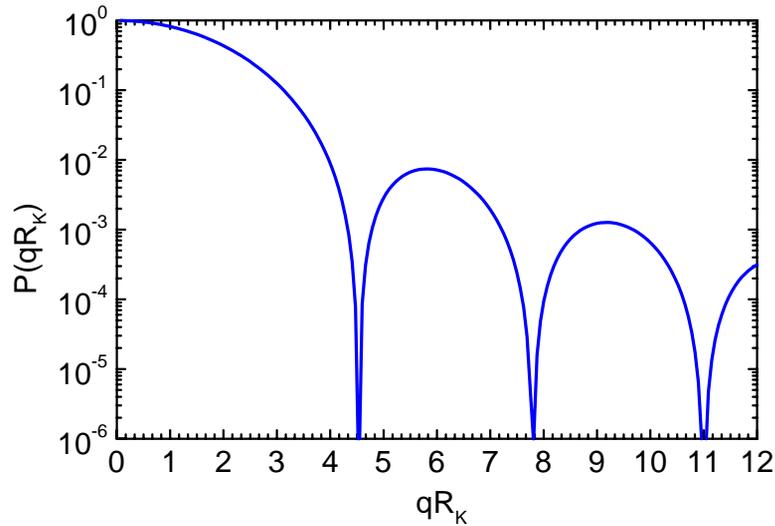
unabhängig von M_w

Glutamat \Rightarrow Stäbchen

PS/Cyclohexan \Rightarrow kollabiertes Knäuel

PS/Toluol \Rightarrow expandiertes Knäuel

Formfaktoren für homogene Kugeln und Polymer-Knäuel



Kugelformfaktor

$$P(q) = \left[\frac{3}{(qR_K)^3} (\sin qR_K - qR_K \cos qR_K) \right]^2$$

R_K = Kugelradius; $q_{\min} R_K = 4.49, 7.7, \dots$

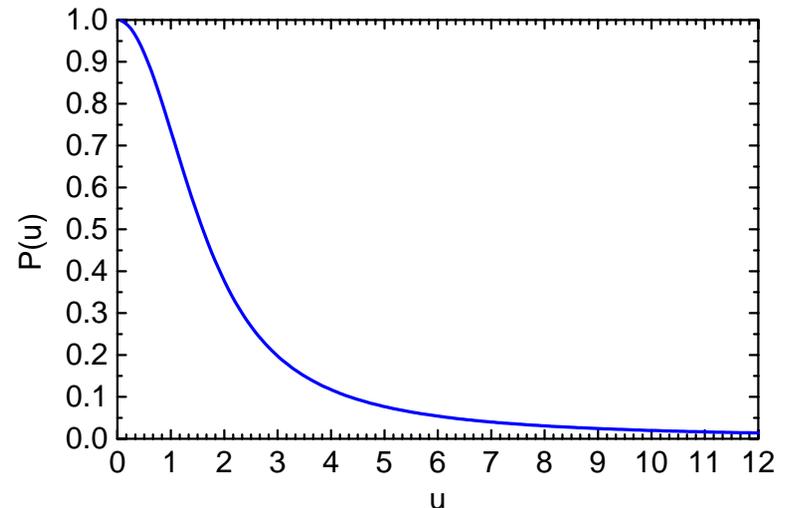
Kette im Theta-Zustand:
Formfaktor eines kollabierten Knäuels

$$P(u) = \left(\frac{2}{u^4} \right) \left[u^2 - 1 + \exp(-u) \right]$$

$$u^2 = N \cdot q^2 l_K / 6$$

N = Anzahl der Segmente

l_K = Kuhn'sche Länge



Formfaktoren für Makromolekül-Strukturen I

Starre geometrische Moleküle

Kugel (*Rayleigh* 1914)

$$P(q) = [(3/X^3)(\sin X - X \cos X)]^2 ; X = R q ; R = \text{Radius} \quad (4.464a)$$

Hohlkugel (*Kerker* 1962)

$$P(q) = \frac{9\pi}{2} \left[\frac{J_{3/2}(X_a)}{X_a^{3/2}} - \left(\frac{n_a - n_i}{n_a - n_m} \right) \left(\frac{R_i}{R_a} \right)^3 \frac{J_{3/2}(X_i)}{X_i^{3/2}} \right]^2 \quad (4.464b)$$

$J_{3/2}(X) = [2/(\pi X^3)]^{1/2} (\sin X - X \cos X)$; $X_a = R_a q$; $X_i = R_i q$; R_a = äußerer Radius;
 R_i = innerer Radius ; n_i , n_a und n_m = Brechungsindices von Hohlraum, Hülle und
 äußerem Medium.

Ellipsoid (*Porod* 1948)

$$P(q) = (9\pi/2) \int_0^{\pi/2} (J_{3/2}^2(V(X))/(V(X))^3) \cos X \, dX \quad (4.464c)$$

$V(X) = q(a^2 \cos^2 X + b^2 \sin^2 X)^{0.5}$; a = größere Halbachse ; b = kleinere Halbachse;
 $c = b$.

Zylinder (*Mittelbach* und *Porod* 1961)

$$P(q) = \int_0^{\pi/2} \frac{\pi}{X_L \cos \alpha} \left[J_{1/2} \left(\frac{X_L \cos \alpha}{2} \right) \cdot \frac{2 J_1(X_a \sin \alpha)}{X_a \sin \alpha} \right]^2 \sin \alpha \, d\alpha \quad (4.464d)$$

$J_{1/2}(X)$, $J_1(X)$ = Besselfunktionen der Ordnung 1/2 und 1 ; $X_L = Lq$; $X_a = aq$;
 L = Länge ; a = Radius.

Formfaktoren für Makromolekül-Strukturen II

Lineare Knäuel

Theta-Zustand (*Debye* 1945)

$$P(q) = (2/u^4) [u^2 - 1 + \exp(-u^2)] \quad (4.465a)$$

$$u^2 = N \cdot q^2 l_K^2 / 6; N = \text{Anzahl der Segmente}; l_K = \text{Kuhnsche Länge:}$$

Wurmsche Kette (*Sharp* und *Bloomfield* 1968)

$$P(q) = (2/u^2) [\exp(-u) - 1 + u] + 4/(15L_r) + 7/(15L_r u) - [11/(15L_r) + 7/(15L_r u)]\exp(-u) \quad (4.465b)$$

$$u = (16 \pi^2 / 3 \lambda^2) L l_p \sin^2(\theta/2); L_r = L/(2 l_p); \lambda = \text{Wellenlänge des Lichtes in der Lösung}; L = \text{Konturlänge}; l_p = \text{Persistenzlänge}; \theta = \text{Streuwinkel}; L_r > 10.$$

Expandierte Kette (*Ptitsyn* 1957)

$$P(q) = \frac{2}{1+\varepsilon} \left[\frac{[-\varepsilon/(1+\varepsilon), H]!}{H^{1/(1+\varepsilon)}} - \frac{[(1-\varepsilon)/(1+\varepsilon), H]!}{H^{2/(1+\varepsilon)}} \right] \quad (4.465c)$$

$$H = q(1 + 5\varepsilon/6 + \varepsilon^2/6); [x, H]! = \int_0^H t^x \exp(-t) dt; \alpha = (6/[(2+\varepsilon)(3+\varepsilon)])^{0.5}; \alpha = \text{Expansionskoeffizient.}$$

Formfaktoren für Makromolekül-Strukturen III

Verzweigte Makromoleküle

Sterne mit gleichlangen Armen (*Benoit* 1953)

$$P(q) = \frac{2}{fX^2} \left[X - (1 - \exp(-X)) + \left(\frac{f-1}{2} \right) (1 - \exp(-X))^2 \right] \quad (4.466a)$$

$$\begin{aligned} X &= (f R_M^2 q^2) / (3f - 2) \\ f &= \text{Anzahl der Arme} \\ R_M &= \text{Trägheitsradius } (\alpha = 1) \end{aligned}$$

Kämme (*Nordmeier* 1990)

$$\begin{aligned} P(q) &= \frac{2}{N^2 X^2} (N_0 \cdot X + \exp(-X \cdot N_0) - 1) \cdot \left[1 + 2 \cdot \exp(-X) \sum_{i=1}^m \frac{f}{N_0} \left| \frac{\exp(-X \cdot n_i) - 1}{\exp(-X) - 1} \right. + \right. \\ &\quad \left. + \exp(-2X) \sum_{i=1}^m \sum_{p=1}^m \frac{f_i f_p}{N_0^2} \left(\frac{\exp(-X \cdot n_i) - 1}{\exp(-X) - 1} \right) \left(\frac{\exp(-X \cdot n_p) - 1}{\exp(-X) - 1} \right) \right] \quad (4.466b) \end{aligned}$$

$X = (q^2 l_k^2) / 6$; N = Totale Anzahl der Segmente; N_0 = Anzahl der Segmente auf der Hauptkette; n_i = Anzahl der Segmente der i -ten Seitenkette; f_i = Anzahl der Seitenketten vom Typ i .

Polykondensate von Typ $A \begin{matrix} B \\ \diagup \\ C \end{matrix}$ (*Burchard* 1977)

$$P_z(q) = [1 + (\tilde{K} \langle R^2 \rangle_z q^2 / 3)] / [1 + ((1 + \tilde{K}) \langle R^2 \rangle_z q^2 / 6)]^2 \quad (4.466c)$$

$\tilde{K} = (\beta^2 + \gamma^2) \cdot [(\beta + \gamma) + (2\beta\gamma / (1 - \beta - \gamma))]^{-1}$; β, γ = Reaktionswahrscheinlichkeiten der funktionellen Gruppen B und C .

Bestimmung von $P(q)$ bei bekannter Molmassenverteilung $w(M)$

$$P(q)_z = \frac{1}{M_w} \int_0^{\infty} w(M) M P(q) dM \quad P(q)_z = \text{mit der Molmasse gewichtetes Gewichtsmittel von } P(q) \text{ aus der stat. Lichtstreuung}$$

- 1) Berechnung für verschiedene Strukturen
- 2) Auftragung von $1/P(q)$ gegen $q^2 \langle R_g^2 \rangle$
- 3) Vergleich mit Experiment

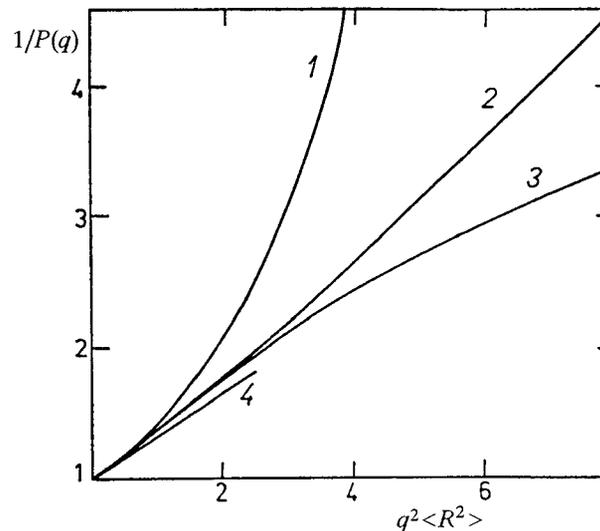


Abb. 4.51:
 $1/P(q)$ -Funktionen für einige Partikelgestalten. $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$.
(1) Kugel, (2) Knäuel, (3) Stäbchen,
(4) Tangente mit der Steigung $1/3$.
(M.B. Huglin, 1972)