RDG-Streuung an verdünnten, polydispersen Kolloiddispersionen

$$I_{poly}(q) = C \cdot N \cdot \int_0^R R^6\, P(qR)\, G(R)\, dR$$

$G(R)$ = Teilchengrößen-verteilung (TGV)

$P(qR)$ = Teilchen-formfaktor

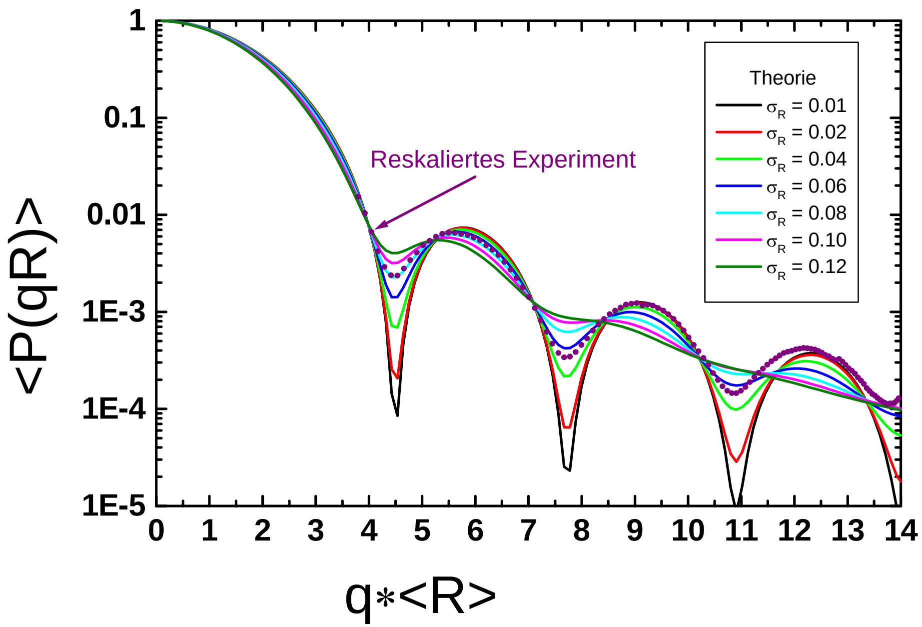
N = Teilchenzahl

$$C = \frac{I_0}{r^2} \frac{4\pi n_M^2}{\lambda_0^2} \left(n_P - n_M\right)^2$$

Kontrast

$$\langle P(qR) \rangle = \frac{\int_0^R R^6\, P(qR)\, G(R)\, dR}{\int_0^R R^6\, G(R)\, dR}$$

$$G(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_R^2}}\, e^{-\left(R - \langle R \rangle\right)^2 / 2\sigma_R}$$

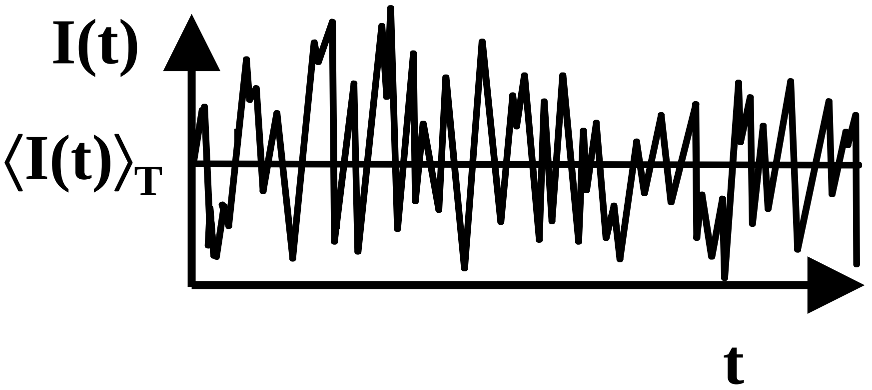


Dynamische Lichtstreuung (DLS): Bestimmung der Partikelradien über Messung von Diffusionskoeffizienten

Zeitabhängigkeit der Partikelpositionen $\rightarrow$ Zeitabhängigkeit der Streuintensität

$$I(q,t) = C \cdot P(q) \cdot \sum_j \sum_k e^{i\vec{q}\vec{r}_j(t)} e^{-i\vec{q}\vec{r}_k(t)}$$

$$C = \frac{I_0 b^2(0)}{r^2}$$



SLS: Messung des Zeitmittels $\langle I(q,t) \rangle_T$ über die Intensitätsfluktuationen

$$\langle I(q,t) \rangle_T = N \cdot C \cdot P(q) \cdot S(q)$$

$$S(q) = (1/N) \sum_j \sum_k \left\langle e^{i\vec{q}\vec{r}_j(t)} e^{-i\vec{q}\vec{r}_k(t)} \right\rangle_E$$

$$\xrightarrow{c_{\text{polymer}} \rightarrow 0}$$

$$\langle I(q,t) \rangle_T = N \cdot C \cdot P(q)$$

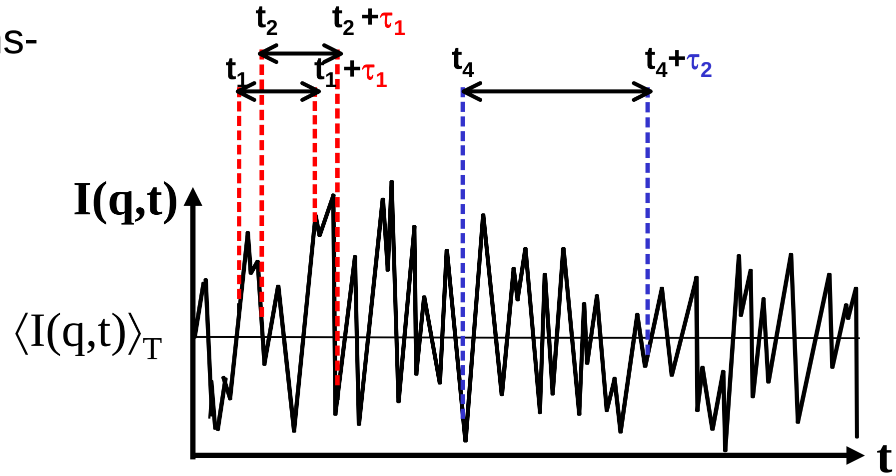
$$S(q) = 1$$

S(q): Statischer Strukturfaktor $\leftrightarrow$ Nahordnung = mittlere Anordnung der Teilchen

Charakterisierung der Partikelbewegung über Korrelationsfunktionen

Konstruktion der Intensitätsautokorrelations-
funktion über Hardware-Korrelator

$$g_T^{(2)}\left(q,\tau\right)=\frac{\left\langle I(q,t)\,I(q,t+\tau)\right\rangle_T}{\left\langle I(q,t)\right\rangle_T^2}$$



Berechnung der Feldautokorrelations-
funktion über die Siegert-Relation

$$g_T^2\left(q,\tau\right)=1+c\left|f\left(q,\tau\right|^2\right.$$

Reziproke Zahl der detektierten
Kohärenzflächen

Verknüpfung mit Teilchenbewegung
über Brownsche Molekularbewegung

$$\lim_{c\to 0}\ f\left(q,\tau\right)=e^{-Dq^2\tau}$$

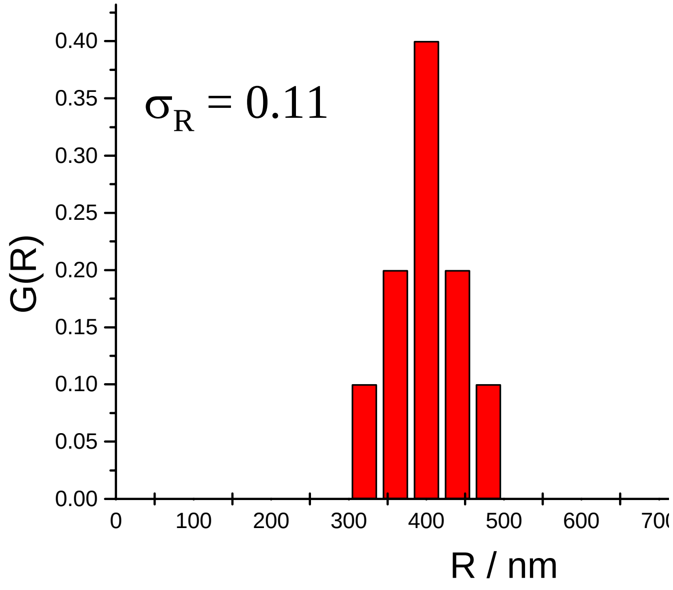
Polydispersitätseffekte in der dynamischen Lichtstreuung
I. Die Kumulanten-Entwicklung

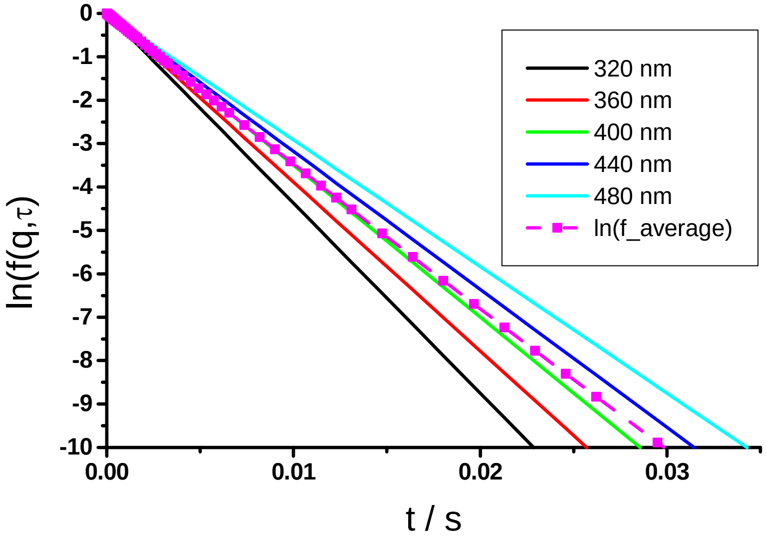
TGV G(R) $\Rightarrow$ Verteilung von Diffusionskoeffizienten G(D)

G(D) $\Rightarrow$ Superposition von Exponentialfunktionen

$$f_{poly}(q,\tau) = \int_0^\infty G(D)\ f(q,\tau)\ dD =$$

$$= \int_0^\infty G(D)\ e^{-q^2 D\tau}\ dD\ ; \quad D = D(R_H)$$





Entwicklung von ln f(q,τ) in eine Potenzreihe:

$$\ln f(q,\tau) = -\kappa_1 \tau + \frac{1}{2!}\kappa_2 \tau^2 - \frac{1}{3!}\kappa_3 \tau^3 + \ldots$$

$$\kappa_1 = \langle D \rangle q^2 \; ; \quad \kappa_2 = \left(\langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2 \right)$$

$$\sigma_D = \frac{\sqrt{\left(\langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2 \right)}}{\langle D \rangle} = \frac{\sqrt{\kappa_2}}{\kappa_1}$$

Problem: $D \propto R^{-1}$

$\Rightarrow \; \sigma_D \neq \sigma_R$ da $\langle R^{-n} \rangle \neq \langle R^n \rangle^{-1}$

Nur für $\sigma_R \lesssim 0.1$ gilt $\sigma_D \approx \sigma_R$

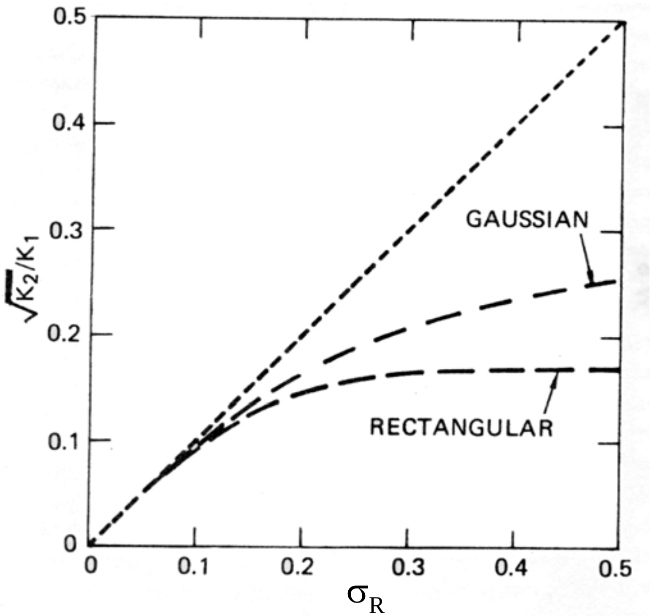
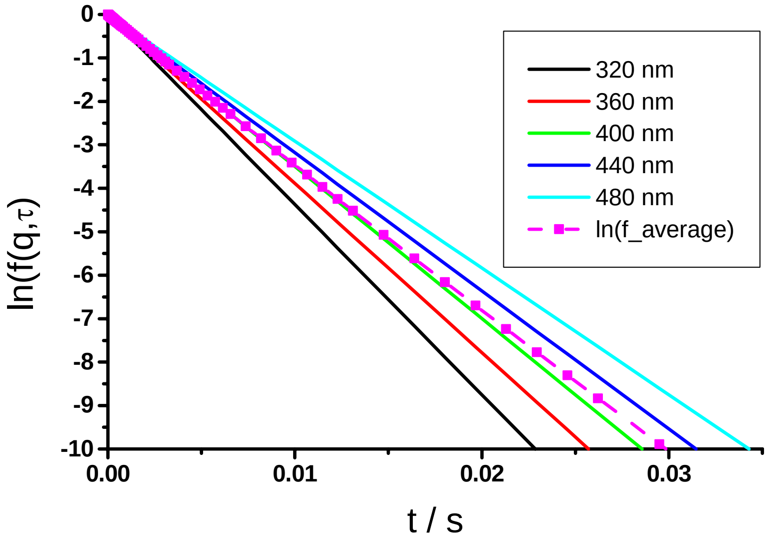
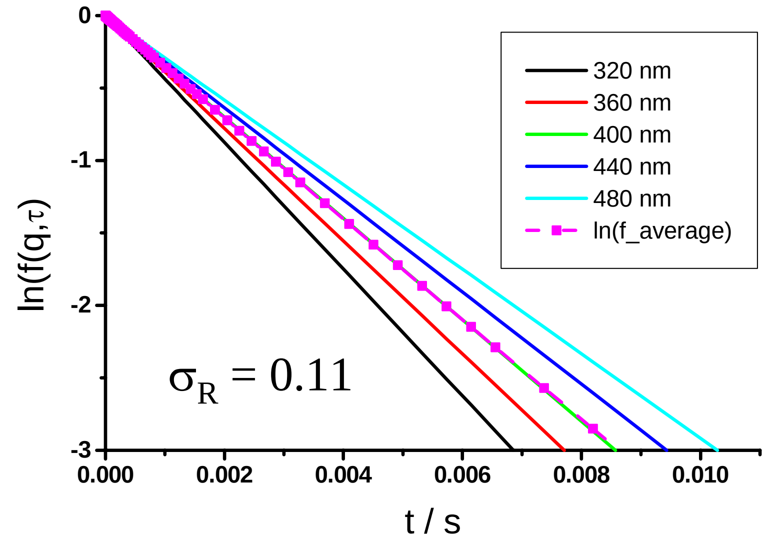


FIG. 1. A plot of $\sqrt{K_2}/K_1$ versus σ_a/a_0 for Gaussian and rectangular distributions. σ_a is the standard deviation of the distribution and a_0 is the mean radius. K_1 and K_2 are the first and second cumulants, respectively. Once $\sqrt{K_2}/K_1$ is obtained from the data analysis, the ratio σ_a/a_0 can be obtained from this plot.

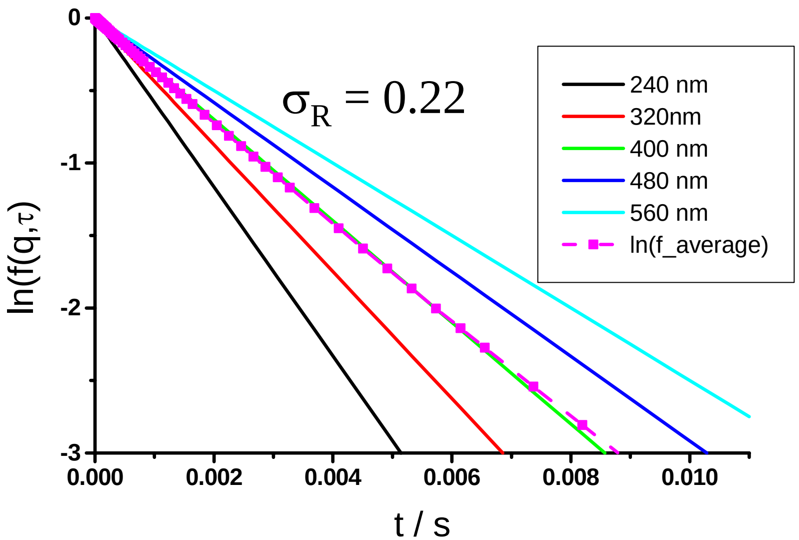
Aber: kann man solche kleinen Polydispersitätseffekte messen?





$\ln(f) = -10 \leftrightarrow f(q,\tau) = 4.5 \times 10^{-5}$!!!

Exp. bestimmbar mit guter Statistik:
$f(q,\tau) \sim 0.05 \leftrightarrow \ln(f) \sim -3$



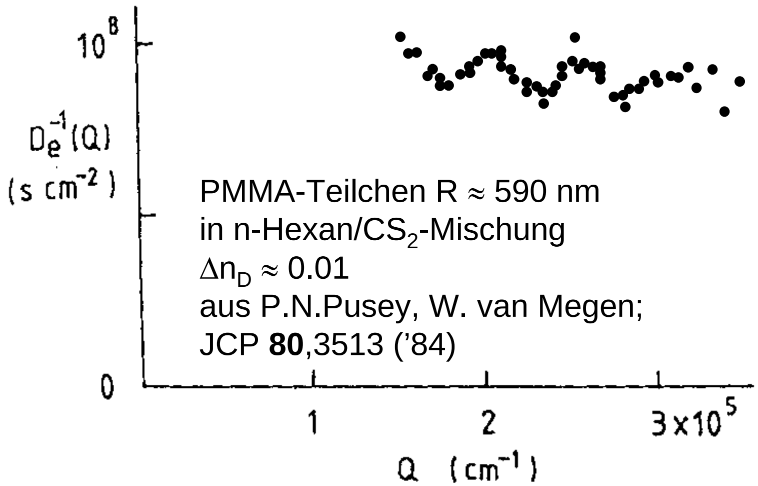
Fazit:

$\sigma_R \geq 0.1$ - Aussage über Polydispersität möglich; aber $\sigma_D \neq \sigma_R$

$\sigma_R \leq 0.1$ - $\sigma_D = \sigma_R$; aber keine quantitative Aussage über Polydispersität, da kaum Unterschied zu Gerade in ln(f).

Polydispersitätseffekte in der dynamischen Lichtstreuung
I. q-Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten

Ausgangspunkt: Beobachtung einer systematischen q-Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten $D_e(q)$



PMMA-Teilchen R ≈ 590 nm
in n-Hexan/CS_2-Mischung
$\Delta n_D \approx 0.01$
aus P.N.Pusey, W. van Megen;
JCP **80**,3513 ('84)

$\longleftarrow \left(6\pi\eta/k_B T\right) R$

Erklärungsansatz: Unterschiedliche Winkel tasten unterschiedliche Segmente der Teilchengrößenverteilung G(R) ab

Definition von statischer Streuintensität, Diffusionkoeffizient und Polydispersität (Varianz) als Mittelwerte über die TGV (G(R))

1. Mittlere Streuintensität I(q)

$$I(q) = \int_0^\infty R^6 P(qR) G(R) dR$$

2. Effektiver Diffusionskoeffizient D_e(q)

$$D_e(q) = -\frac{\kappa_1}{q^2} = \frac{\int_0^\infty R^6 P(qR) D(R) G(R) dR}{I(q)} \quad ; \qquad D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

3. Varianz V

$$V = \sigma_R^2 = \frac{\kappa_2}{\kappa_1^2} = \frac{\int_0^\infty R^6 P(qR) D^2(R) G(R) dR}{I(q)\, D_e^2(q)} - 1$$

Analyse der q-Abhängigkeit dieser Meßgrößen

A.) q $\rightarrow$ 0 $\quad\Rightarrow\quad$ P(qR) $\rightarrow$ 1

1. Mittlere Streuintensität I(q)

$$\lim_{q\to 0} I(q) = \int_0^\infty R^6 G(R)dR = \langle R^6 \rangle$$

2. Effektiver Diffusionskoeffizient D_e(q)

$$\lim_{q\to 0} D_e(q) = \frac{(k_B T/6\pi\eta)\int_0^\infty R^6 R^{-1} G(R)dR}{\langle R^6 \rangle} = \frac{k_B T}{6\pi\eta \underbrace{\left(\langle R^6 \rangle / \langle R^5 \rangle\right)}_{R_H}}$$

3. Varianz V

$$V = \frac{\int_0^\infty R^6 R^{-2} G(R)dR \, \langle R^6 \rangle^2}{\langle R^6 \rangle \langle R^5 \rangle^2} - 1 = \frac{\langle R^4 \rangle \langle R^6 \rangle}{\langle R^5 \rangle^2} - 1$$

Analyse der q-Abhängigkeit dieser Meßgrößen

B.) q $\to \infty$ $\Rightarrow$ P(qR) $\to$ (9/2)(qR)$^{-4}$

1. Mittlere Streuintensität I(q)

$$\lim_{q\to\infty} I(q) = \left(9/2q^4\right)\int_0^\infty R^6\, R^{-4} G(R)dR = \left(9/2q^4\right)\left\langle R^2\right\rangle$$

2. Effektiver Diffusionskoeffizient D_e(q)

$$\lim_{q\to 0} D_e(q) = \frac{\left(9/2q^4\right)\left(k_B T/6\pi\eta\right)\int_0^\infty R^6\, R^{-4} R^{-1} G(R)dR}{\left(9/2q^4\right)\left\langle R^2\right\rangle} = \frac{k_B T}{6\pi\eta\left(\left\langle R^2\right\rangle / \left\langle R\right\rangle\right)}$$

3. Varianz V

$$V = \frac{\left(9/2q^4\right)\int_0^\infty R^6\, R^{-4} R^{-2} G(R)dR}{\left(9/2q^4\right)\left\langle R^2\right\rangle\left(\left\langle R\right\rangle / \left\langle R^2\right\rangle\right)^2} - 1 = \frac{\left\langle R^2\right\rangle}{\left\langle R\right\rangle^2} - 1 = \sigma_R^2$$

Analyse der q-Abhängigkeit dieser Meßgrößen

C.) Komplette q-Abhängigkeit für Schulz-Verteilung

$$G(R) = \frac{R^{Z}}{Z!}\left(\frac{Z+1}{\langle R\rangle}\right)^{Z+1} \exp\left[-\frac{R}{\langle R\rangle}(Z+1)\right]$$

$$\sigma_R = \frac{1}{Z+1}$$

$$Z! \rightarrow \Gamma(Z+1) \quad \textit{für } Z \in \mathbb{R};\ \Gamma = \textit{Gammafunktion}$$

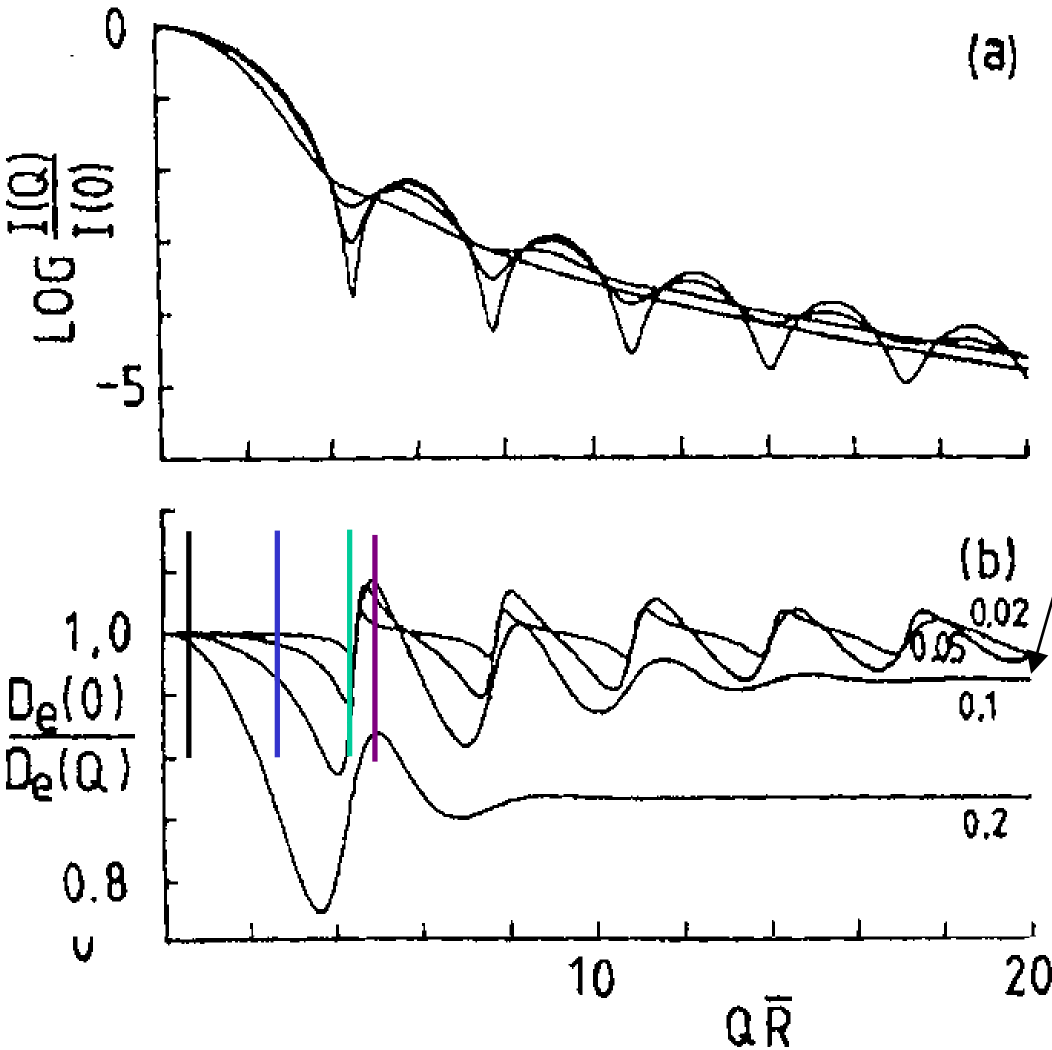
Vorteil der Schulzverteilung: Integrale über G(R) analytisch lösbar

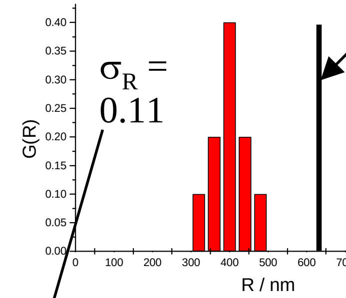
Bsp.: Analytischer Ausdruck für höhere Momente $\langle R^n \rangle$

$$\langle R^n \rangle = \langle R \rangle^n \left[1+(n-1)\sigma_R^2\right]\left[1+(n-2)\sigma_R^2\right]\ldots\ldots\left[1+\sigma_R^2\right]1$$

Analyse der q-Abhängigkeit dieser Meßgrößen
Resultate für Schulz-Verteilung: $D_e(0)/D_e(q)$

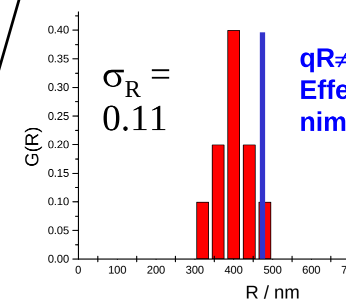
q als Abtastsonde für TGV



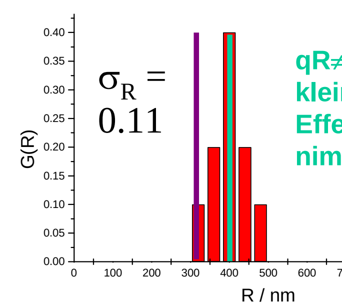


Partikelradien für die
qR = 4.5 gilt

qR→0: alle R streuen



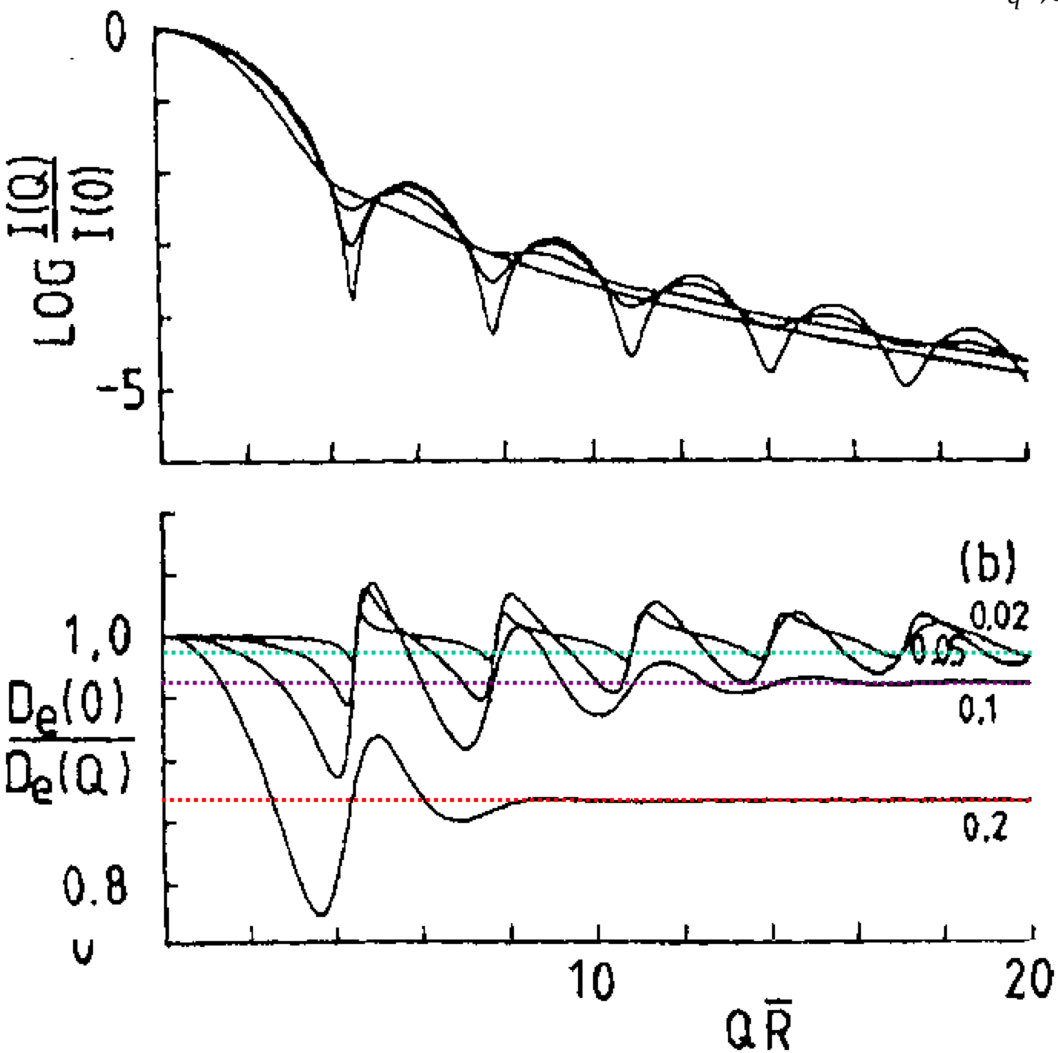
qR≠0: große R streuen nicht
Effektiver Radius ($D_e^{-1}(q)$)
nimmt ab



qR≠0: große R streuen wieder,
kleine R → P(qR)-Minimum;
Effektiver Radius ($D_e^{-1}(q)$)
nimmt wieder zu

qR≠0: große R streuen wieder,
kleine R im P(qR)-Minimum;
Effektiver Radius ($D_e^{-1}(q)$)
zeigt Maximum

Analyse der q-Abhängigkeit dieser Meßgrößen
Resultate für Schulz-Verteilung



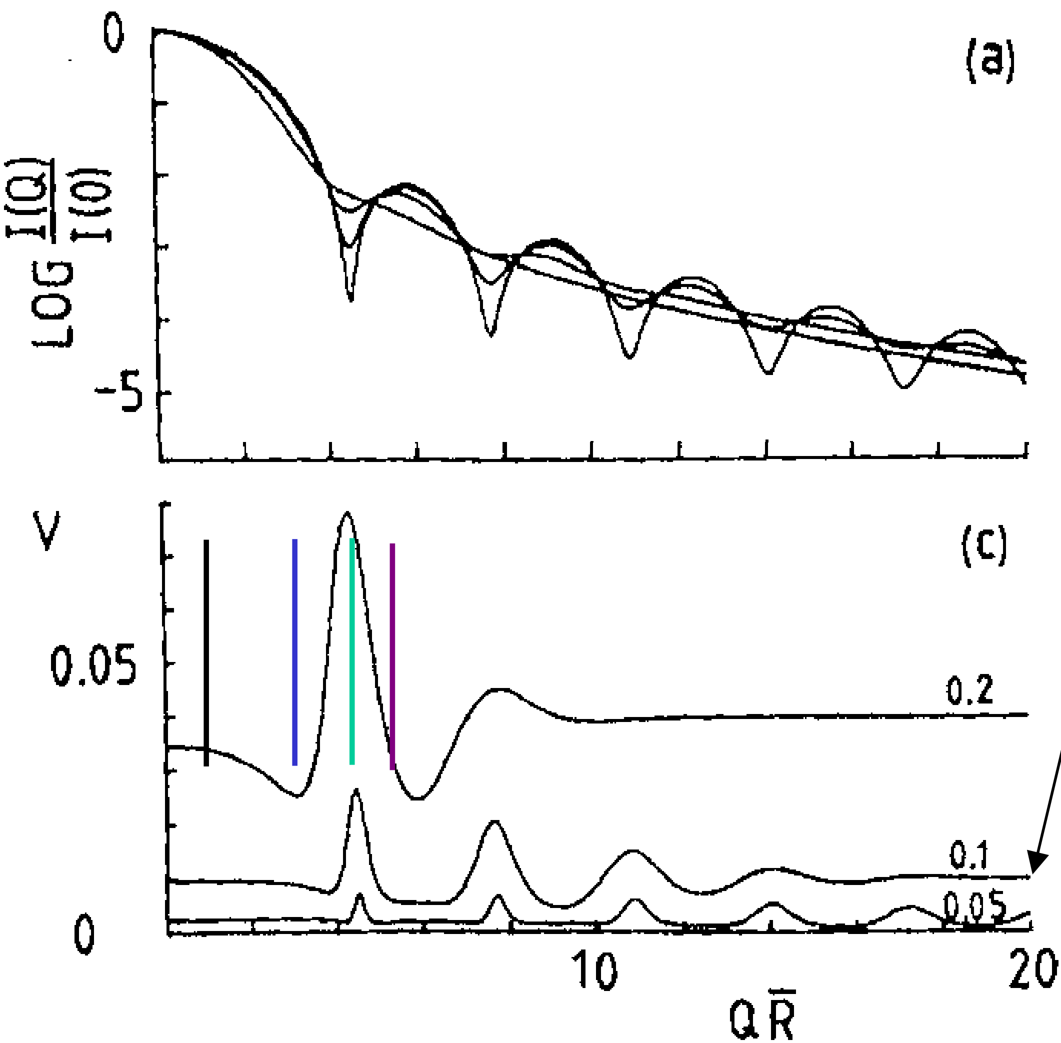
$$\lim_{q\to\infty}\frac{D_e(0)}{D_e(q)}=\frac{\langle R^5\rangle/\langle R^6\rangle}{\langle R\rangle/\langle R^2\rangle}=\frac{\langle R^5\rangle\langle R^2\rangle}{\langle R^6\rangle\langle R\rangle}$$

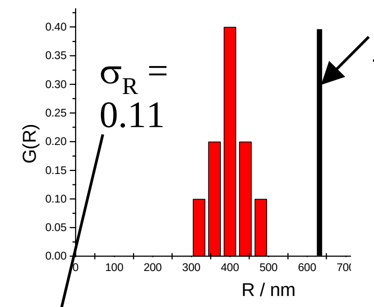
$$=\frac{(1+\sigma_R^2)}{(1+5\sigma_R^2)}$$

σ_R	$\frac{(1+\sigma_R^2)}{(1+5\sigma_R^2)}$
0.02	0.998
0.05	0.99
0.1	0.96
0.2	0.87

Analyse der q-Abhängigkeit dieser Meßgrößen
Resultate für Schulz-Verteilung: Varianz V

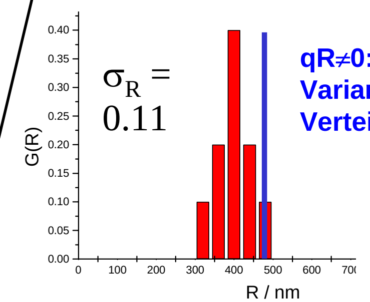
q als Abtastsonde für TGV



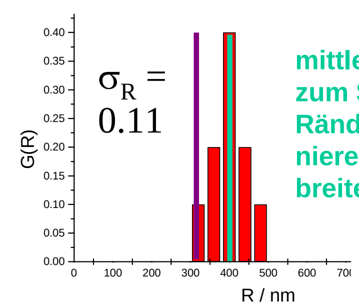


Partikelradien für die qR = 4.5 gilt

qR→0: V→V(0)



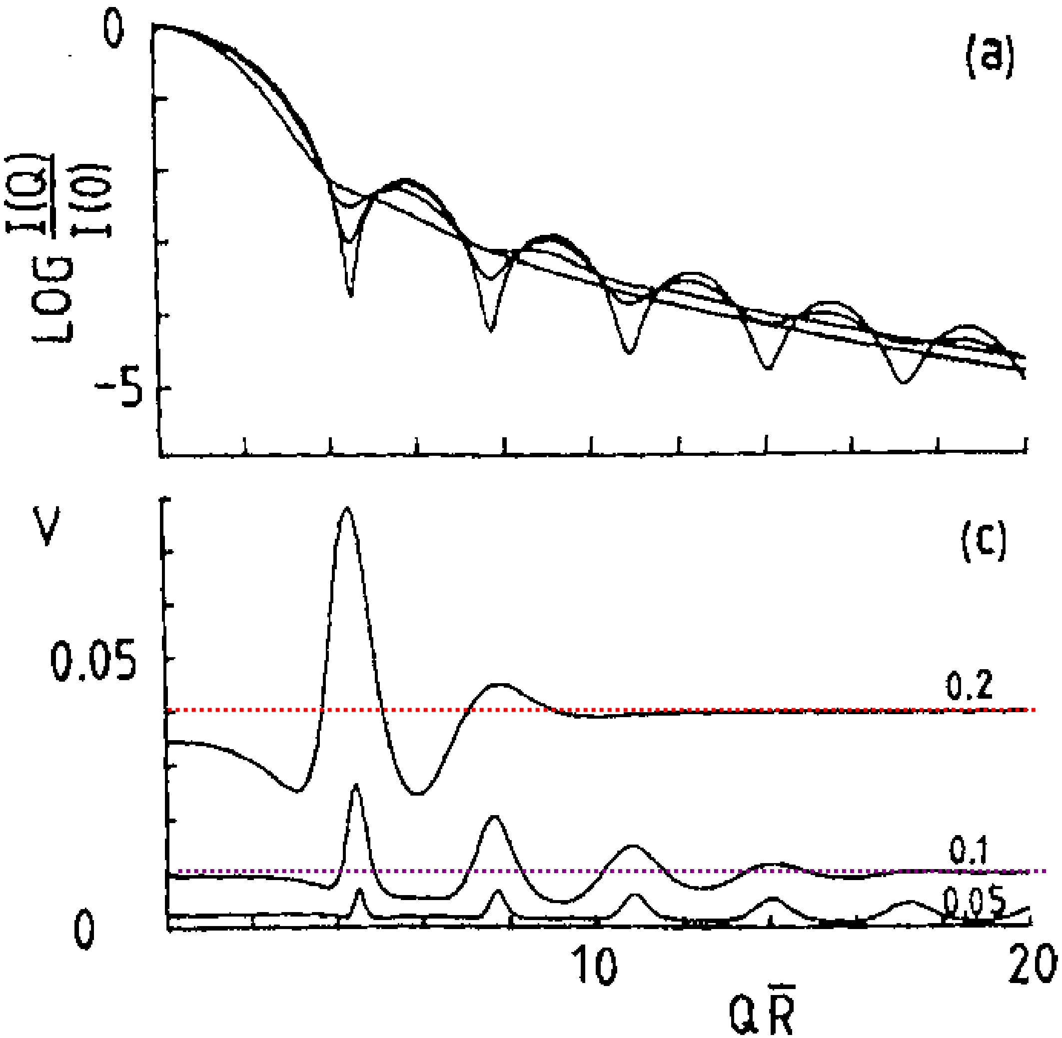
qR≠0: große R streuen nicht
Varianz nimmt ab
Verteilung erscheint enger



mittlere Radien tragen nicht zum Signal bei, P(q⟨R⟩) = 0; Ränder der Verteilung domi-nieren → G(r) erscheint breiter → V zeigt Maximum

qR≠0: große R streuen wieder, kleine R im P(qR)-Minimum; V nimmt wieder ab.

Analyse der q-Abhängigkeit dieser Meßgrößen
Resultate für Schulz-Verteilung: Varianz V



$$V(q \to \infty) = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R \rangle^2} - 1 = \sigma_R^2$$

σ_R	σ_R^2
0.02	0.0004
0.05	0.0025
0.1	0.01
0.2	0.04

Analyse der q-Abhängigkeit dieser Meßgrößen:
Universelles Verhalten in der Nähe der P(qR)-Minima für enge, symmetrische Verteilungen G(r) (σ_R << 1)

Entwicklung von P(qR) in der Nähe der Minima,
d.h. für qR $\rightarrow \phi$; ϕ = 4.4934, 7.7253 etc.

$$P(qR) = \frac{9\phi^2}{\left(1+\phi^2\right)\left(qR\right)^4}\left(qR-\phi\right)^2 \qquad qR \approx \phi$$

$$I(q) = \frac{9\phi^2\left\langle R^6\right\rangle}{\left(1+\phi^2\right)\left(q\left\langle R\right\rangle\right)^4}\left[\left(q\left\langle R\right\rangle\right)^2 M_4 - 2\left(q\left\langle R\right\rangle\phi M_3 + \phi^2\right)M_2\right]; \quad M_n = \frac{\left\langle R^n\right\rangle}{\left\langle R\right\rangle^n}$$

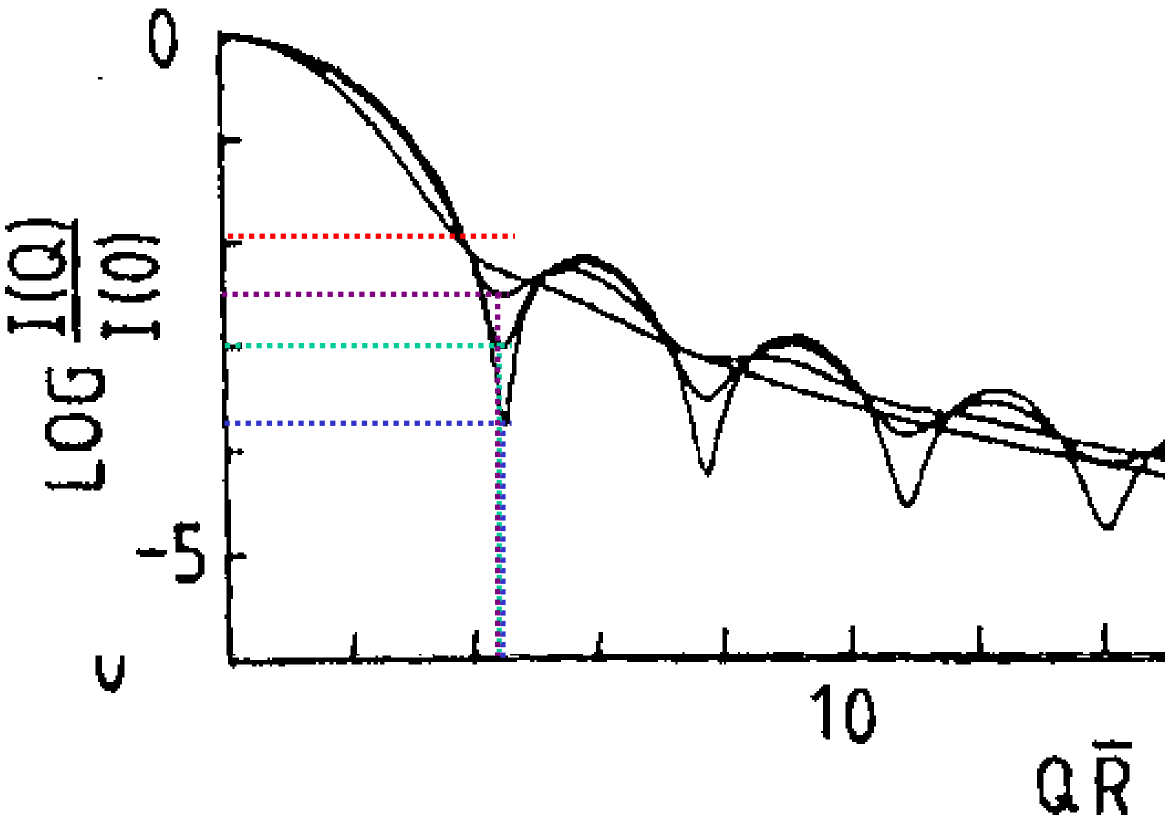
1. $M_n = 1 + \frac{n(n-1)}{2}\sigma^2 + \cdots$
2. Differentiation

$\rightarrow$

$$\mathit{Minima\ für}\ q\left\langle R\right\rangle = \phi\left(1-\sigma_R^2\right)$$

$$\frac{I\left(q\left\langle R\right\rangle\right)_{\min}}{I(0)} = \frac{9\sigma_R^2}{\left(1+\phi^2\right)\left(1+15\sigma_R^2\right)}$$

Analyse der q-Abhängigkeit dieser Meßgrößen:
Universelles Verhalten in der Nähe der P(qR)-Minima für enge, symmetrische Verteilungen G(r) (σ_R << 1)



σ_R	$\log \frac{I\left(q\langle R\rangle\right)_{\min,1}}{I(0)}$
0.02	-3.77
0.05	-2.99
0.1	-2.43
0.2	-1.97

Analyse der q-Abhängigkeit dieser Meßgrößen:
Universelles Verhalten in der Nähe der P(qR)-Minima für enge, symmetrische Verteilungen G(r) (σ_R << 1)

Entwicklung von P(qR) in der Nähe der Minima,
d.h. für qR $\rightarrow \phi$; ϕ = 4.4934, 7.7253 etc.

$$P(qR) = \frac{9\phi^2}{\left(1+\phi^2\right)\left(qR\right)^4}\left(qR-\phi\right)^2 \qquad qR \approx \phi$$

$$\downarrow$$

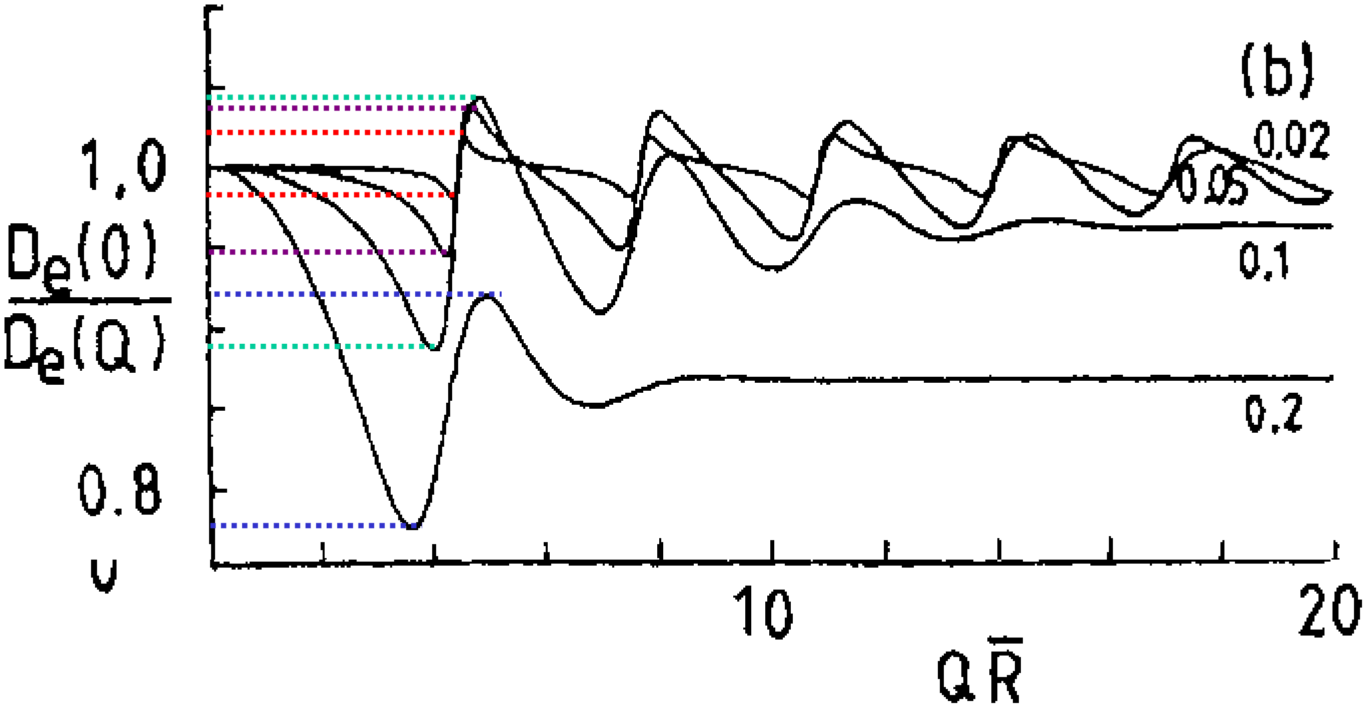
$$\left[\frac{D_e(0)}{D_e(q)}\right] = \frac{\left(q\langle R\rangle-\phi\right)^2+\sigma_R^2\left[6\left(q\langle R\rangle\right)^2-6q\langle R\rangle\phi+\phi^2\right]}{\left(1+5\sigma_R^2\right)\left[\left(q\langle R\rangle-\phi\right)^2+\sigma_R^2\left(3\left(q\langle R\rangle\right)^2-2q\langle R\rangle\phi\right)\right]}$$

$\rightarrow$ { Bestimmung der Extrema } $\rightarrow$

$$\left[\frac{D_e(0)}{D_e(q)}\right]_{\min} = 1-\sigma_R \qquad \text{für } q\langle R\rangle=\phi(1-\sigma_R)$$

$$\left[\frac{D_e(0)}{D_e(q)}\right]_{\max} = 1+\sigma_R \qquad \text{für } q\langle R\rangle=\phi(1+\sigma_R)$$

Analyse der q-Abhängigkeit dieser Meßgrößen:
Universelles Verhalten in der Nähe der P(qR)-Minima für enge, symmetrische Verteilungen G(r) (σ_R << 1)



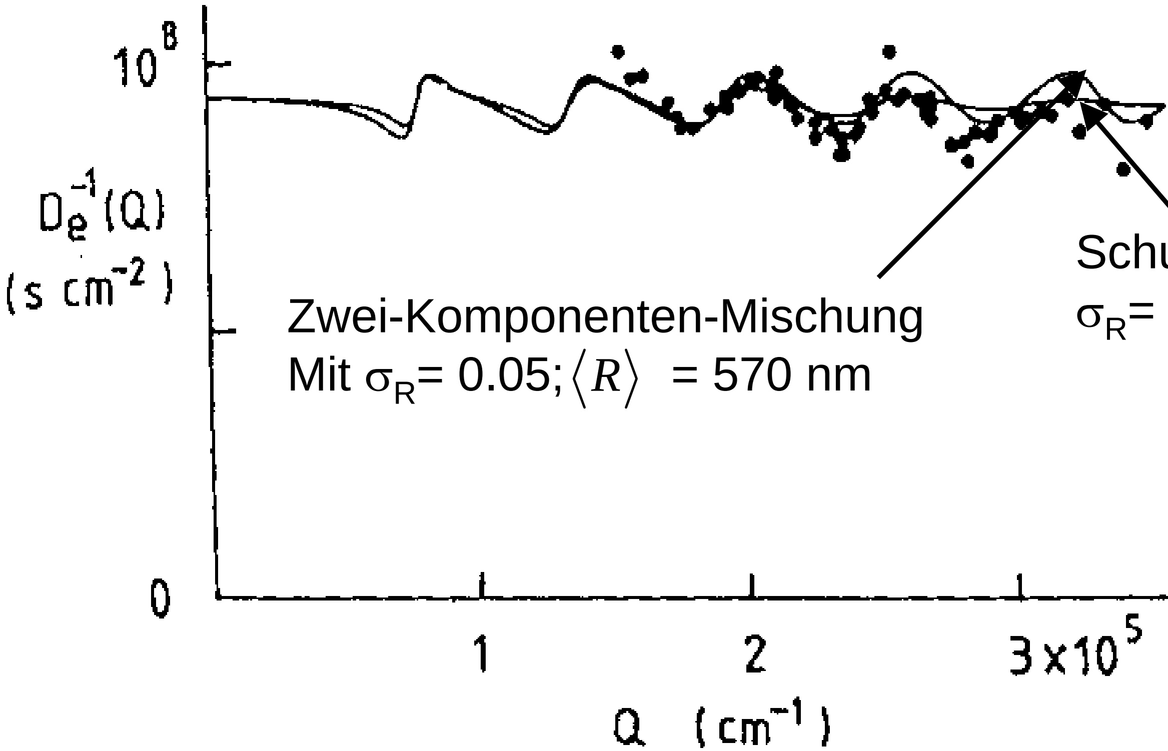
σ_R	$\left[D_e(0)/D_e(q)\right]_{\min} = 1 - \sigma_R$	$\left[D_e(0)/D_e(q)\right]_{\max} = 1 + \sigma_R$	$\Delta_{\max-\min} \approx 2\sigma_R$
0.02	0.98	1.02	0.04
0.05	0.95	1.05	0.09
0.1	0.9	1.1	0.16
0.2	0.8	1.2	0.16

Vorteile der Polydispersitätsbestimmung aus $D_e(q)$:

- Sehr empfindlich auch auf kleine Polydispersitäten, da Effekt linear in σ_R, während Analyse von $P(qR) \propto \sigma_R^2$
- Polydispersität bestimmbar sowohl aus Differenz Maxima/Minima als auch aus Lage von Maxima und Minima

Vergleich der Theorie mit experimentellen Daten

A.) PMMA (R~590 nm) in Dekalin/CS_2

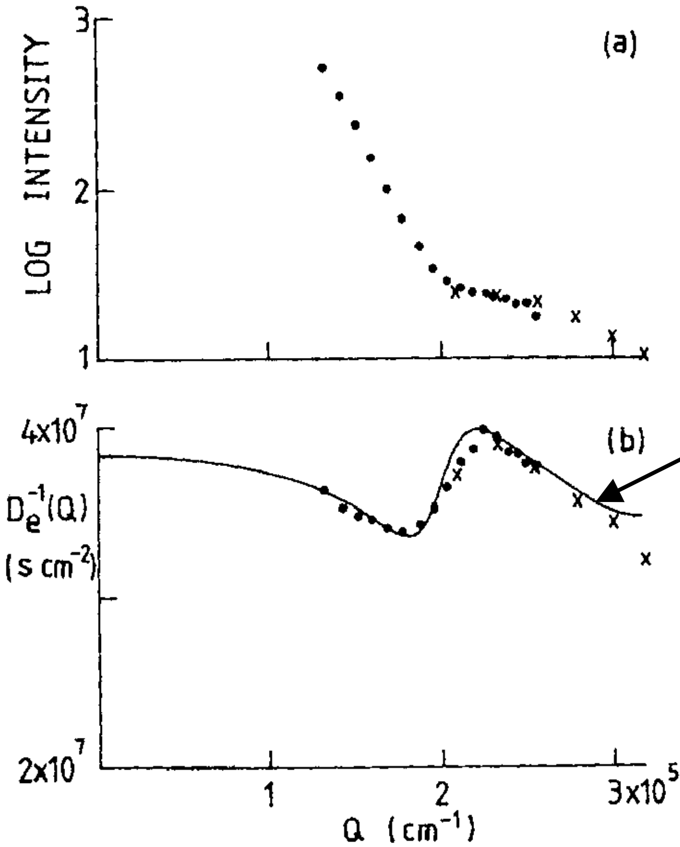


Zwei-Komponenten-Mischung
Mit σ_R= 0.05; $\langle R \rangle$ = 570 nm

Schulz-Verteilung mit
σ_R= 0.07; $\langle R \rangle$ = 570 nm

Vergleich der Theorie mit experimentellen Daten

B.) PMMA (R~220 nm) in n-Hexan/CS_2



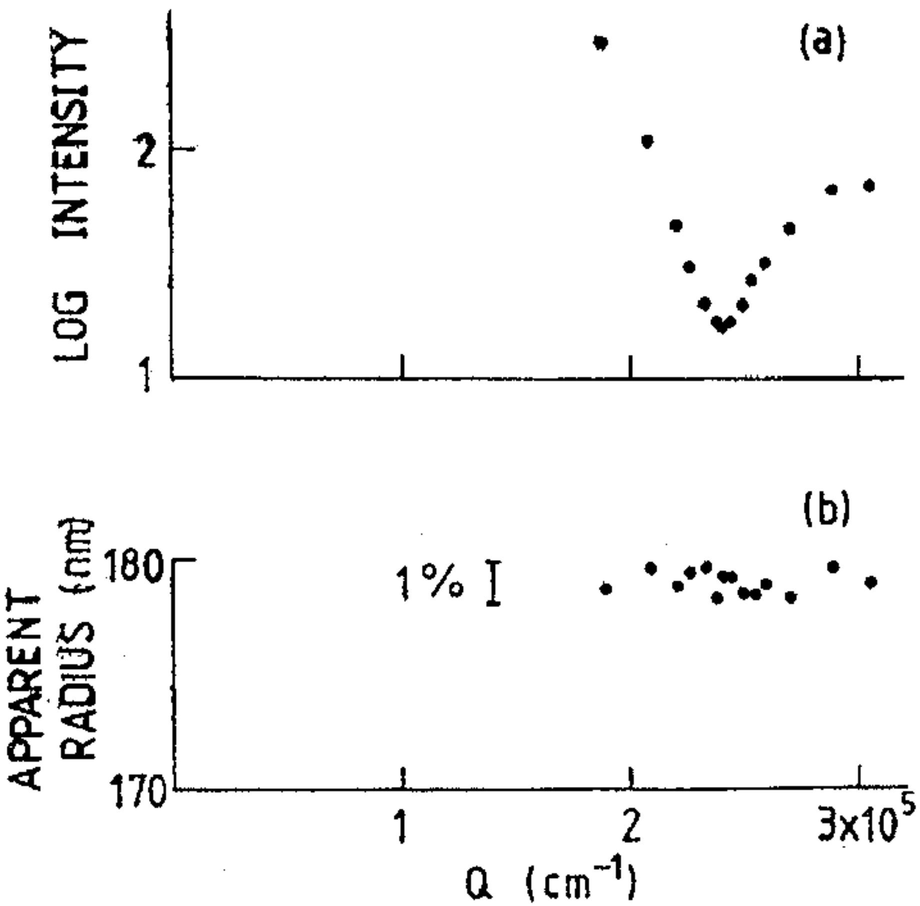
Berechnung mit Schulz-Verteilung
mit σ_R = 0.11
$\langle R \rangle$ = 218±5 nm; Lage Max/Min
R_H = 235 ±5 nm; aus $D_e(0)^{-1}$

$$R_H \approx \langle R \rangle \frac{\left(1+15\sigma_R^2\right)}{\left(1+10\sigma_R^2\right)} = 1.054\langle R \rangle$$

Varianz V ≈ 0 ± 0.03
⇒ DLS-Signal nicht von Exponentialfunktion unterscheidbar, obwohl kein Minimum in P(q)

Vergleich der Theorie mit experimentellen Daten

C.) Dow Polystyrol-Standard in Wasser
R~179 nm; σ_R = 0.03



- Radius entspricht Herstellerangabe
- Minimum in P(q), aber D unabhängig von q
- Exp. Fehler in D < 1% $\Rightarrow \sigma_R \leq 0.01$
- Widerspruch zu P(q)-Minimum
- P(q)-Minimum nicht tief genug selbst für σ_R ~ 0.03

Problem: Rayleigh-Debye-Gans-Näherung nicht mehr erfüllt

Kriterium P = $(4\pi/\lambda)\langle R\rangle \Delta n \ll 1$

Hier P = 1.28 !

Polydispersitätsanalyse mit Lichtstreuung - Zusammenfassung

- Statische Lichtstreuung (SLS) – P(q)-Minimum
  Einfache Analyse durch Vergleich mit Theorie-Kurven

  aber: R muss größer als ~ 150-170 nm sein (je nach λ und n_D)
  Mehrfachstreueffekte füllen Minima auf; relativer Beitrag der Mehrfachstreuung umso größer je geringer die Polydispersität $\Rightarrow$ Überschätzung der Polydispersität
  $\Rightarrow$ σ_R(SLS) nur Obergrenze

- Dynamische Lichtstreuung – Kumulanten-Analyse
  Geht immer, unabhängig von Teilchengröße

  aber: liefert nur vernünftige Werte für große Polydispersität ($\sigma_R > 0.1$)
  liefert $\sigma_D \neq \sigma_R$ für $\sigma_R > 0.1$

- Dynamische Lichtstreuung – Winkelabhägigkeit von D
  Sehr kleine Polydispersitäten mit hoher Genauigkeit bestimmbar

  aber: R muss größer als ~ 150-170 nm sein (je nach λ und n_D)
  Setzt strenge Erfüllung der RGD-Näherung voraus
  bei Verletzung des RGD-Kriterium $\Rightarrow$ keine Winkelabhängigkeit von D selbst bei signifikanter Polydispersität