

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Abteilung Kolloidchemie

Ellipsometrische Lichtstreuung als neue Methode zur Charakterisierung der Grenzfläche von Kolloiden

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
"doctor rerum naturalium"
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Physikalische Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von
Andreas Erbe

Potsdam, im Juli 2004

„Wo du nur immer im Verlaufe deines Denkens auf Unbegreiflichkeiten stößest, da sei gewiß, daß sie nur Folgen oder Erscheinungen von den Mängeln und Einseitigkeiten *der* Begriffe sind, von denen du als den einzig richtigen ausgehst, daß du auf eine höchst sonderbare, ja komische und selbst unredliche Weise und an einem sehr ungeschickten Orte, nämlich nicht am Anfang, wo du es hättest tun sollen, sondern erst hinterdrein, wo es zu spät ist, im Verlaufe oder am Ende deines Denkens die Unzulänglichkeit und Mangelhaftigkeit deiner prinzipalen Begriffe eingestehst. Wo du also auf Unbegreiflichkeiten stößest, da nimm dir die Mühe auf den Anfang zurückzugehen, d.h. von vornen anzufangen, deine Fundamentalbegriffe zu prüfen, in ihrer Einseitigkeit zu erkennen oder sie und hiermit deinen ganzen Standpunkt selbst aufzugeben; kannst du das nicht, so sei wenigstens so bescheiden, *deine* Beschränktheit als die *deinige* zu erkennen, *deine* Schranken nicht zu den Schranken *anderer* oder gar der *Vernunft* selbst zu machen.“

(Ludwig Feuerbach über die Philosophie von Arnold Geulincx, 1625 – 1669)

Ludwig Feuerbach: Geschichte der neuern Philosophie von Bacon bis Spinoza. Herausgegeben von Joachim Höppner, Reclam Verlag, Leipzig 1990.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	5
1.1 Die Grenzfläche von Kolloiden.....	5
1.2 Methoden zur Charakterisierung der Grenzflächen von Kolloiden.....	5
1.2.1 Spektroskopische Methoden.....	6
1.2.2 Streumethoden.....	6
1.2.3 Elektrokinetische Messungen.....	7
1.3 Die Polarisation des Lichtes als „Sonde“	7
2 Kolloide.....	9
2.1 Was sind Kolloide ?.....	9
2.2 Charakteristische Parameter von Kolloiden.....	9
2.2.1 Größen.....	9
2.2.2 Polydispersität.....	10
2.3 Stabilität von Kolloiden und DLVO-Theorie.....	10
2.4 Das ζ -Potenzial.....	11
2.5 Ionenverteilung an Grenzflächen.....	12
2.5.1 Die Poisson-Boltzmann-Gleichung.....	12
2.5.2 Probleme der Poisson-Boltzmann-Gleichung und darüber hinausgehende Beschreibungen.....	14
3 Theoretische Grundlagen der ellipsometrischen Streuung mit Beispielrechnungen.....	15
3.1 Optische Grundlagen.....	15
3.1.1 Die maxwellschen Gleichungen.....	15
3.1.2 Polarisation des Lichtes und ihre Beschreibung.....	15
3.2 Streuung des Lichtes	17
3.2.1 Streuung von kugelförmigen Teilchen – klassische Mie-Theorie.....	17
3.2.2 Beispielrechnungen für eine Vollkugel und eine beschichtete Kugel	19
3.2.3 Rayleigh-Streuung – Bornsche Näherung.....	20
3.2.4 Polydispersität in der ellipsometrischen Streuung.....	23
3.2.5 Generalisierte Lorenz – Mie – Theorie	25
3.2.6 Weitere Ergänzungen zur Mie-Theorie.....	27
3.2.6.1 Struktur.....	27
3.2.6.2 Fraktale Aggregate.....	27
3.2.6.3 Kugeln mit Oberflächenleitfähigkeit.....	28
3.2.6.4 Partikel mit beliebig vielen Schichten.....	29
3.2.6.5 Partikel mit doppelbrechender Schicht.....	31
3.2.6.6 Sonstige Erweiterungen der Mie-Theorie.....	32
4 Experimenteller Teil.....	33
4.1 Methoden.....	33
4.1.1 Der Lichtstreaufbau für die ellipsometrische Streuung.....	33
4.1.2 Ellipsometrische Stremessungen und deren Auswertung.....	35
4.1.2.1 Messung.....	35
4.1.2.2 Auswertung.....	36
4.1.2.3 Probleme durch Doppelbrechung der Eintrittsfenster.....	38
4.1.3 Dynamische Lichtstreuung.....	39
4.1.4 Weitere Messungen.....	40

4.2 Materialien.....	40
5 Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung.....	42
5.1 Messungen zur Charakterisierung der Methode.....	42
5.1.1 Modellmischungen zum Studium des Einflusses der Polydispersität auf die Messungen...	42
5.1.1.1 Die Bestandteile der Mischungen.....	42
5.1.1.2 Messergebnisse ($\tan(\Psi_q)$ und Δ) der Mischungen.....	43
5.1.1.3 $\tan(\Psi_i)$ der Mischungen.....	45
5.1.2 Analytische Lösung für das Minimum von $\tan(\Psi)$ für kleine Teilchen mit experimentellen Beispielen.....	47
5.1.3 Bestimmung des Brechungsindex von Kolloiden	49
5.1.3.1 Kontrastvariation.....	49
5.1.3.2 Messungen in einem Lösungsmittel.....	50
5.1.3.2.1 Ergebnisse.....	50
5.1.3.2.2 Diskussion und Einordnung der Ergebnisse.....	51
5.1.4 Konzentrationsabhängigkeit der Messergebnisse.....	52
5.2 Charakterisierung von Schichten auf Kolloiden und um Kolloide.....	54
5.2.1 Blockcopolymerpartikel mit thermosensitiver Schicht (PMMA- <i>b</i> -PNIPAM- <i>b</i> -PEG)...	54
5.2.1.1 Einführung.....	54
5.2.1.2 Ergebnisse.....	55
5.2.1.3 Diskussion und Einordnung der Ergebnisse.....	57
5.2.2 Partikel mit Polyelektrolytschicht.....	58
5.2.2.1 Einführung – die Systeme.....	58
5.2.2.2 Das Modell	59
5.2.2.2.1 „Festhalten“ von Größen aus Skalengesetzen für Blockcopolymerpartikel....	60
5.2.2.2.2 „Festhalten“ des Integrals über den Brechungsindexunterschied zum Medium..	61
5.2.2.3 Ergebnisse.....	61
5.2.2.4 Diskussion und Einordnung der Ergebnisse.....	64
5.2.2.4.1 Kernradius und Brechungsindex auf der Kernoberfläche.....	64
5.2.2.4.2 Exponent γ	65
5.2.3 Kolloide mit geladener Oberfläche in Salzlösungen.....	69
5.2.3.1 Einführung.....	69
5.2.3.2 Ergebnisse.....	71
5.2.3.3 Diskussion und Einordnung der Ergebnisse.....	75
5.2.4 Vesikel.....	78
5.2.4.1 Einführung.....	78
5.2.4.2 Ergebnisse.....	79
5.2.4.3 Diskussion.....	80
6 Dynamische Lichtstreuung und Diffusion.....	83
6.1 Korrelationsfunktionen.....	83
6.2 Streuung und Diffusion.....	83
6.3 Verteilung der Korrelationszeiten – Polydispersität.....	84
6.4 Diffusionskoeffizient und Größe.....	85
6.5 Diffusion von geladenen Partikeln.....	85
7 Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung mit ellipsometrischer Optik.....	87
7.1 Allgemeine Charakteristika der beobachteten Prozesse.....	87
7.1.1 q -Abhängigkeit der beobachteten Prozesse.....	87
7.1.2 Wellenlängenabhängigkeit.....	89

7.1.3 Temperaturabhängigkeit.....	89
7.1.4 Auftreten des q-unabhängigen Prozesses.....	90
7.1.5 Intensitäten.....	91
7.1.6 Konzentrationsabhängigkeit.....	91
7.2 Probenspezifisches.....	92
7.2.1 Fluorpolymerlatizes.....	92
7.2.2 Kleine (Poly)styrol-Latexteilchen.....	92
7.2.3 Lipide nahe der Phasenumwandlung.....	93
7.3 Diskussion.....	93
7.3.1 q-unabhängige Prozesse in Lösungen von Polymeren und Amphiphilen.....	93
7.3.2 Rotationsdiffusion und optische Anisotropie.....	94
7.3.3 Mehrfachstreuung.....	95
7.3.4 Nahfeldeffekte.....	95
7.3.5 Zusammenfassung.....	96
8 Zusammenfassung und Ausblick.....	97
9 Literatur.....	99
10 Danksagung.....	103
11 Anhang.....	104
11.1 Verwendete Abkürzungen und Symbole.....	104
11.2 Glossar.....	106
11.3 Ausdrücke für die Mie-Koeffizienten a_n und b_n für die beschichtete Kugel	108
11.4 Verwendete Formulierungen für die Mie-Koeffizienten für eine doppelbrechende Schicht.....	109
11.5 Ellipsometrie mit doppelbrechendem Eintrittsfenster in Zweizonenmittelung.....	111
11.6 Definition und Motivation der verwendeten Mittelwerte für die Radienpolydispersität.....	113
11.7 Ellipsometrie im optisch aktiven Medium in Zweizonenmittelung.....	115
11.8 Berechnung des Quellungsgrades aus dem Brechungsindex.....	117
11.9 Bestimmung von Partikeldichten im Saccharosegradienten mit analytischer Ultrazentrifugation.....	119
11.10 Vollständige Mie-Gleichungen unter Berücksichtigung des Nahfelds.....	120
11.11 English language abstract.....	122

1 Einleitung

1.1 Die Grenzfläche von Kolloiden

Kolloide sind an vielen Stellen in der Natur und in der chemischen Technik zu finden. In der Milch zum Beispiel kommen drei unterschiedliche Arten von Kolloiden vor: Lipoproteinpartikel, Casein-Mizellen und Fetttropfchen (Dickinson, Stainsby, 1982). Es ist also kein Zufall, dass einer der Wissenschaftler, der der Kolloidchemie zum Durchbruch als eigener Wissenschaftsdisziplin verhalf, nämlich Wolfgang Ostwald, von Hause aus Zoologe war.

In der chemischen Technik begegnen uns Kolloide z.B. in Farbdispersionen, in der Papierverarbeitung, in der Behandlung von Wasser, in der Herstellung von Keramiken, in der Erdölförderung und bei der Herstellung von Polymeren durch Heterophasenpolymerisation (z.B. Holmberg, 2002). In der Haushaltschemie tauchen Kolloide nicht nur in der Milch auf, sondern auch beim Waschprozess (Holmberg, 2002) und in der Kosmetik (Wood, 2002). In der Pharmazie haben Kolloide als Trägermaterialien für Wirkstoffe eine gewisse Bedeutung.

Alle kolloid-dispersen Systemen haben gemeinsam, dass sie eine hohe Oberfläche pro Volumen besitzen – das ist das Markenzeichen des kolloidalen Zustands (Ostwald, 1917). Für die Stabilität von Dispersionen sind die Eigenschaften dieser Oberfläche und der angrenzenden Schichten im umgebenden Dispersionsmittel von entscheidender Bedeutung (Evans, Wennerström, 1999). Die Stabilität wiederum ist für die technische Anwendbarkeit, die Handhabung und in der Natur für die biologische Funktion eine ausschlaggebende Eigenschaft.

In der Biologie spielen Partikel mit kolloidalen Abmessungen eine wichtige Rolle beim Transport von Stoffen innerhalb von Zellen und zwischen Zellen. Das Beispiel der Endozytose (Alberts et al., 1989) verdeutlicht die Bedeutung, die die Oberfläche von Partikeln kolloidaler Dimension in der Biologie hat: nur wenn die Oberfläche geeignete chemische Eigenschaften hat, kann eine Bindung des kolloidalen Partikels am richtigen Ort erfolgen. Oft hat man dabei eine Modifikation der Oberfläche mit Oligo- oder Polysacchariden (Bertozzi, Kiessling, 2001) oder Proteinen, z.B. Clathrin (Alberts et al., 1989) vorliegen.

1.2 Methoden zur Charakterisierung der Grenzflächen von Kolloiden

Sowohl in der Natur als auch für die technischen Anwendungen ist die Grenzfläche von Kolloiden also von herausragender Bedeutung. Ihre physikalische Charakterisierung ist aber schwierig. Im Gegensatz dazu existieren für die Charakterisierung ebener, fluider Grenzflächen eine Reihe von klassischen und modernen experimentellen Techniken (Dörfler, 2002; Gericke, 1994). Die existierenden physikalischen Charakterisierungsmethoden, die Einblick in die Struktur der Grenzfläche von Kolloiden in Dispersion geben können, sollen im Folgenden kurz genannt werden.

1.2.1 Spektroskopische Methoden

Alle üblichen spektroskopischen Methoden, z.B. die NMR- oder die Infrarot-Spektroskopie messen eine mittlere Information über Moleküle im Volumen und solche an einer Grenzfläche. Nur wenn sich die Signale von der Grenzfläche genügend von denen aus dem Volumen unterscheiden und intensiv genug sind, kann man solche Techniken nutzen um die Grenzfläche von Kolloiden zu charakterisieren.

Eine Methode, die direkt empfindlich auf Moleküle an der Grenzfläche von Kolloiden ist, ist die oberflächenverstärkte Raman-Streuung („surface-enhanced raman scattering“, SERS). Ihre Anwendung ist aber auf Partikel mit hoher Nahfeldstreuungseffizienz – vor allem also Metallpartikel – beschränkt (Messinger et al., 1981; Chang, Furtak, 1983).

1.2.2 Streumethoden

In den Messergebnissen aus Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten (SANS) und Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten (SAXS) sind Informationen über die Grenzflächen von Kolloiden enthalten (z.B. Dingenouts et al., 1999). Die Methoden sind aber nicht speziell empfindlich auf Informationen von Schichten um die Partikel. Vielmehr enthalten die Messungen Informationen über das gesamte Partikel. Es ist in jedem Fall eine aufwändige Modellierung der Streukurven nötig, um Informationen über oberflächennahe Schichten zu erhalten. Insbesondere muss immer die Polydispersität berücksichtigt werden, und eine hohe Polydispersität führt zum Verschmieren der interessanten Informationen.

Speziell für die Neutronenstreuung, aber auch für die Röntgenstreuung mit Synchrotronstrahlung sind die nötigen experimentellen Aufbauten sehr aufwändig und keinesfalls für eine breite Anwendung geeignet.

Eine spezielle Technik, die in der Neutronenstreuung angewendet wird, ist das „Unsichtbarmachen“ bestimmter Teile von Partikeln, indem man den Streukontrast des Lösungsmittels durch Mischen von ^2H und ^1H -haltigen Lösungsmitteln so einstellt, dass er z.B. dem Kern eines Partikels entspricht. Damit ist dann nur noch die Hülle im Streuexperiment sichtbar (z.B. van der Maarel et al., 2000; Dingenouts et al., 1999). Arbeitet man aber in Wasser, so ändern sich bei Deuterierung die Wasserstoffbrückenbindungseigenschaften des Lösungsmittels wesentlich. Der Einfluss ist durchaus makroskopisch spürbar, z.B. in der unteren kritischen Entmischungstemperatur von Poly(*N*-isopropylacrylamid) (Schild, 1992) und in den Größen von Triblockcopolymermizellen (Gille et al., 1999).

Mit ebenso aufwändiger, vollständiger Modellierung, wie sie für die Auswertung von SAXS und SANS-Experimenten nötig ist, kann man dicke Schichten auf großen Partikeln auch mit

statischer Lichtstreuung charakterisieren (Sbanski et al., 2000; Bhanti et al., 1996). Auch Informationen über Schichten auf Kolloiden lassen sich so gewinnen (Quirantes et al., 1997).

Natürlich kann man Differenzmessungen von beschichteten und unbeschichteten Kolloiden nutzen, um die Dicke von Schichten auf Kolloiden zu bestimmen, wie das u.a. in der Einzelteilchenlichtstreuung getan wird (z.B. Sukhorukov et al., 1998), oder aber in der dynamischen Lichtstreuung möglich ist (Zhang et al., 1995). Dazu ist es aber zwingend erforderlich, dass Partikel ohne Schicht vorliegen.

1.2.3 Elektrokinetische Messungen

Aus elektrokinetischen Messungen (z.B. der elektrothoretischen Beweglichkeit) kann man Rückschlüsse auf die Ladung von Partikeln schließen (Hunter, 1988; Lyklema, 1995). Zwar sind Messungen dieses Typs einfach durchzuführen, aber die Aussagen aus den Ergebnissen sind begrenzt, wie in Abschnitt 2.4 diskutiert wird.

1.3 Die Polarisation des Lichtes als „Sonde“

Die Charakterisierung der Grenzfläche von Kolloiden ist also schwierig, da es bisher keine allgemein einsetzbare Methode gibt, die direkt empfindlich auf Schichten um Kolloide ist.

Eine der Methoden zur Charakterisierung ebener Grenzflächen ist die Ellipsometrie (Azzam, Bashara, 1977; Jenkins 1999; Arwin, 2000). Man nutzt dabei die Analyse der Polarisation des reflektierten Lichtes. Damit ist es möglich, Schichtdicken von Schichten auf ebenen Oberflächen zu bestimmen.

Auf der anderen Seite ist die Analyse der Polarisation von gestreutem Licht schon seit den Kindertagen der Kolloidchemie ein wesentliches Werkzeug zur Untersuchung von Kolloiden (Ostwald, 1924). Dabei standen bisher aber immer Fragen nach der Größe oder der Form der Partikel im Mittelpunkt des Interesses.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Prinzipien der Reflexionsellipsometrie auf gestreutes Licht zu übertragen. Durch den Einsatz der Prinzipien der Ellipsometrie wird die Lichtstreuung empfindlich auf Schichten an der Partikeloberfläche. Mit dieser „ellipsometrischen Streuung“ sollte es also möglich sein, Informationen über Schichten auf kolloidalen Partikeln und um kolloidale Partikel herum zu gewinnen. Gleichzeitig ist die Methode durch den Einsatz von sichtbarem Licht statt Röntgen- oder Neutronenstrahlung als „Hilfsmittel“ experimentell viel einfacher zu realisieren als andere Streumethoden.

Am Anfang der Arbeit werden zunächst die theoretischen Grundlagen der ellipsometrischen Streuung dargelegt.

Erste praktische Ergebnisse zeigen einige methodische Grundlagen. So stellt sich in der

Einleitung

Kolloidchemie immer die Frage nach dem Einfluss der Polydispersität der Probe auf die Qualität der Messung.

Später wird durch die Anwendung der Methode auf Kern-Schale-Teilchen aus Triblockcopolymeren und Blockcopolymerpartikel mit Polyelektrolytschicht gezeigt, dass die ellipsometrische Streuung tatsächlich praktisch geeignet ist, um Informationen über Schichten auf der Oberfläche von Partikeln zu gewinnen.

Da die ellipsometrische Streuung im Gegensatz zu anderen Methoden grenzflächensensitiv ist, können damit nun Fragestellungen bearbeitet werden, bei denen klassische Methoden an ihre Grenzen stoßen. Eine solche Fragestellungen ist die nach der Verteilung der Gegenionen um geladene Partikel, eine andere die nach der Doppelbrechung von Vesikeln. Diese beiden vollkommen unterschiedlichen Probleme kann man mit der ellipsometrischen Streuung untersuchen, und dabei völlig neue Einblicke in die Natur der Oberfläche kolloidaler Partikel gewinnen.

2 Kolloide

2.1 Was sind Kolloide ?

Die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) definiert den Begriff „kolloidal“ (engl. „colloidal“) heute wie folgt: „The term colloidal refers to a state of subdivision, implying that the molecules or polymolecular particles dispersed in a medium have at least in one direction a dimension roughly between 1 nm and 1 μ m, or that in a system discontinuities are found at distances of that order. ...“. Die Bezeichnung „Kolloid“ wird abkürzend für „kolloidales System“ gebraucht (International Union of Pure and Applied Chemistry, 2001).

Die in dieser Arbeit untersuchten Kolloide waren alle kugelförmig und lagen üblicherweise in kleiner Konzentration in Wasser oder anderen Lösungsmitteln dispergiert vor. Das „Lösungsmittel“ wird in Anlehnung an die Terminologie in der Mie-Streuung hier auch als „Medium“ bezeichnet.

2.2 Charakteristische Parameter von Kolloiden

2.2.1 Größen

Da die Größe eines der entscheidenden Merkmale von Kolloiden ist, müssen Größen als charakteristische Parameter für Kolloide in Lösung zur Beschreibung herangezogen werden.

Eine der charakteristischen Größen, die zur Beschreibung der Struktur von Kolloiden in Dispersion herangezogen werden, ist der Trägheitsradius R_g ,

$$R_g = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |r_i - r_c|^2 \rangle, \quad (1)$$

der den mittleren Abstand der Massepunkte i , r_i , vom Schwerpunkt des Partikels, r_c , angibt. N ist die Anzahl der Massepunkte (Strobl, 1997). Für kugelförmige Partikel hängt R_g mit dem Kugelradius R_K zusammen nach $R_g = \sqrt{3/5} R_K$.

Während der Trägheitsradius eine Strukturgröße eines Partikels ist, ist der hydrodynamische Radius R_H eine dynamische Größe, die dadurch bestimmt ist, wie sich ein Partikel in einem Medium bewegt. Für die Bewegung einer Kugel mit dem Radius R_K in einem Medium mit der Viskosität η bremst die geschwindigkeitsabhängige Reibungskraft F_{Reib} , (v : Geschwindigkeit),

$$F_{Reib} = \xi v \quad (2)$$

mit

$$\xi = 6\pi\eta R_K. \quad (3)$$

Da auch für nicht kugelförmige Objekte ähnliche Zusammenhänge wie (3) gelten (Lamb, 1995), gibt man den so bestimmten Radius R_K aus (2) und (3) als „hydrodynamischen Radius“ an, der dem

Kolloide

Radius einer Kugel entspricht, die den gleichen Reibungswiderstand im umgebenden Medium erfährt, wie das untersuchte Partikel. Die experimentelle Bestimmung wird in Kapitel 6 skizziert.

2.2.2 Polydispersität

Für einzelne Partikel sind die erwähnten Radien wohldefinierte Größen. Kolloide sind aber immer polydispers, d.h. es liegen in einer Ansammlung von Partikeln nie nur Teilchen mit einer Größe vor, sondern man hat Partikel in einem bestimmten Größenbereich. Daher sind experimentell bestimmte Werte immer Mittelwerte.

Es gibt verschiedene praktisch relevante Mittelwerte (Arndt, Müller, 1996). Z.B. ist das Massenmittel einer Größe X , $\langle X \rangle_w$,

$$\langle X \rangle_w = \frac{\sum_i w_i X_i}{\sum_i w_i} \quad , \quad (4)$$

wobei w_i die Masse der Partikel mit dem Wert X_i der Eigenschaft (z.B. des Radius R_i oder des Molekulargewichts M_i) ist. In dieser Arbeit werden vorwiegend gemittelte Radien verwendet, die in Anhang 11.6 dargestellt werden.

2.3 Stabilität von Kolloiden und DLVO-Theorie

Ein weithin akzeptierter Ansatz zur Beschreibung der kolloidalen Stabilität ist die DLVO-Theorie. Quantitative Diskussionen, auf die hier verzichtet werden soll, gibt es z.B. von Evans und Wennerström (1999). In der DLVO-Theorie werden zwei Arten von Wechselwirkungen betrachtet: die effektiven van-der-Waals-Wechselwirkungen, die zwischen gleichartigen und ähnlichen Partikeln immer anziehend sind, und die effektiven elektrostatischen Wechselwirkungen, die zwischen gleich geladenen Partikeln immer abstoßend sind.

Wenn die elektrostatische Abstoßung bei großen Abständen über die van-der-Waals-Anziehung dominiert, dann sind die Partikel stabil gegen Aggregation. Also stabilisieren Ladungen das System. Man spricht in diesem Fall von elektrostatisch stabilisierten Kolloiden. Die elektrostatische Stabilisierung kann durch Zusatz von Elektrolyten aufgehoben werden, da dadurch die Debye-Länge κ^{-1} kleiner wird.

Ein zweiter Weg, Kolloide zu stabilisieren ist die Adsorption oder Verankerung von Polymeren auf der Partikeloberfläche. Diesen Weg bezeichnet man als sterische Stabilisierung.

Beide Ansätze kann man kombinieren und geladene Polymere auf die Partikel bringen. Diese Kombination bezeichnet man als elektrosterische Stabilisierung.

Die Stabilität von Kolloiden hängt also in allen Fällen entscheidend davon ab, wie die Zone

zwischen dem Inneren des Partikels und der Umgebung beschaffen ist. Das ist die Zone, die mit der in dieser Arbeit vorgestellten Technik, der ellipsometrischen Streuung, untersucht werden kann.

2.4 Das ζ -Potenzial

Für die Ionenverteilung um Partikel (Abschnitt 2.5) und für die elektrostatische Stabilisierung ist das elektrische Potenzial an der Oberfläche des Kolloidpartikels entscheidend. Dieses Potenzial ist aber keine direkt messbare Größe. Man weiß allerdings aus Erfahrung (Evans, Wennerström, 1999), dass das Potenzial, welches die für kolloidale Stabilität hinsichtlich der elektrostatischen Stabilisierung relevant ist, in etwa dem ζ -Potenzial entspricht. Das ζ -Potenzial selbst ist wiederum eine kinetische Größe. Im Folgenden soll es kurz erläutert werden.

Das ζ -Potenzial steht in Zusammenhang mit einer Reihe von elektrokinetischen Effekten, (Lyklema, 1995). Wegen der hier verwendeten Messmethode soll hier nur die Elektrophorese, also die Bewegung von geladenen Partikeln im elektrischen Feld, erwähnt werden. Im elektrischen Feld bewegt sich aber nicht nur das Partikel selbst, sondern auch an die Partikeloberfläche gebundenes Lösungsmittel. Üblicherweise definiert man dann eine Scherebene als gedachten, scharfen Übergang zwischen freiem und gebundenem Lösungsmittel. Die genaue Lage dieser Scherebene ist unbekannt. Das elektrische Potenzial zwischen der Volumenphase und dieser Scherebene ist das ζ -Potenzial.

Einen formalen Zusammenhang erhält man, wenn man die Kräfte, die auf ein Partikel im elektrischen Feld wirken, bilanziert. Einfach zu erfassen sind dabei die elektrostatische Kraft, die ein elektrisches Feld auf ein geladenes Partikel ausübt, und die Reibungskraft (2). Zusätzlich hat man aber zwei weitere Kräfte, die elektrophoretische Bremskraft und die Polarisations- oder Relaxationskraft, die beide auf die anwesenden Gegenionen zurückzuführen sind und kompliziertere Ausdrücke erfordern (Lyklema, 1995).

Die relevante Messgröße für die Elektrophorese ist die elektrophoretische Beweglichkeit u ,

$$u = \frac{v}{E} = \frac{\text{Partikelgeschwindigkeit}}{\text{Feldstärke}} \quad . \quad (5)$$

Sie hängt mit dem ζ -Potenzial zusammen über

$$u = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta} \cdot F(\kappa R) \quad . \quad (6)$$

Die Funktion $F(\kappa R)$ wird als Henry-Funktion bezeichnet und ist eine kompliziert zusammengesetzte Größe, die u.a. über die Debye-Länge κ^{-1} von der Ionenstärke in der Lösung und dem Partikelradius R abhängt. Zwei Grenzfälle für Kugeln sind erwähnenswert, nämlich

$$\begin{aligned} F(\kappa R) &= 1 \quad \text{für } \kappa R \ll 1 \\ F(\kappa R) &= 1,5 \quad \text{für } \kappa R \gg 1 \end{aligned} \quad (7)$$

Für eine genaue Diskussion der Funktion $F(\kappa R)$ muss auf die Literatur verwiesen werden (Lyklema, 1995; Hunter, 1988).

Da die Lage der Scherebene nicht genau bekannt ist, man $F(\kappa R)$ in (6) nicht genau kennt, und es bei der Messung viele Unwägbarkeiten gibt, empfehlen Lehrbücher der Kolloidchemie, das ζ -Potenzial nicht als die eben erwähnte, wohldefinierte Größe zu betrachten, sondern als systemspezifische Richtgröße anzusehen (Brezesinski, Mögel, 1993). In dieser Arbeit wird daher statt des ζ -Potenzials die Messgröße, die elektroforetische Beweglichkeit u , diskutiert.

2.5 Ionenverteilung an Grenzflächen

2.5.1 Die Poisson-Boltzmann-Gleichung

Geladene Grenzflächen ziehen Gegenionen aus der Lösung an und stoßen Koionen aus der Lösung ab. Ausführliche Beschreibungen der gängigen Theorien zur Beschreibung dieses Phänomens gibt es z.B. von Evans und Wennerström (1999), Lyklema (1995), McLaughlin (1989) und Cevc (1990).

Im einfachsten Ansatz beschreibt man die Teilchenkonzentration von Ionenart i , N_i , als Funktion des Ortes \vec{r} als (Evans, Wennerström, 1999)

$$N_i(\vec{r}) = N_{i,0} e^{\frac{-z_i e \phi(\vec{r})}{k_b T}} \quad (8)$$

nach der Boltzmann-Verteilung. $N_{i,0}$ ist dabei die Konzentration der Ionen im Volumen, $z_i e$ die Ladung eines Ions in Coulomb und T die Temperatur. Wesentlich in (8) ist das elektrische Potenzial $\phi(\vec{r})$, welches die örtliche Konzentration bestimmt. In der Lösung soll dafür die Poisson-Gleichung der Elektrostatik gelten,

$$\epsilon_0 \epsilon_r \nabla^2 \phi(\vec{r}) = -\rho(\vec{r}) \quad (9)$$

Die Ladungsdichte $\rho(\vec{r})$ in der Lösung kann man als Summe der Ladungskonzentrationen aller Ionen in der Lösung ausdrücken,

$$\rho(\vec{r}) = e \sum_i z_i N_i(\vec{r}) \quad (10)$$

Wie in Gleichung (8) ist z_i die Anzahl der Ladungen für Ionenart i .

Gleichung (8) in (10) eingesetzt ergibt einen Ausdruck für $\rho(\vec{r})$, der in (9) eingesetzt die Poisson-Boltzmann-Gleichung ergibt,

$$\epsilon_0 \epsilon_r \nabla^2 \phi(\vec{r}) = -e \sum_i z_i N_i e^{\frac{-z_i e \phi(\vec{r})}{k_B T}} . \quad (11)$$

Exakt lösbar ist der Spezialfall für eine ebene, unendlich ausgedehnte Grenzfläche. Diese Lösung bezeichnet man als Gouy-Chapman-Theorie. Der Weg der Lösung von (11) ist in den o.a. Referenzen angegeben und soll hier nicht dargelegt werden. Für das Potenzial ϕ als Funktion vom Abstand r von der Oberfläche erhält man

$$\phi(r) = \frac{2 k_B T}{z_i e} \ln \frac{1 + \Gamma_0 e^{-\kappa r}}{1 - \Gamma_0 e^{-\kappa r}} , \quad (12)$$

mit der Debye-Länge κ^{-1}

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{e \sum_i z_i^2 N_{i,0}}} \quad (13)$$

und dem Parameter Γ_0 , der mit dem Potenzial direkt auf der Oberfläche, ϕ_0 , zusammenhängt,

$$\Gamma_0 = \tanh\left(\frac{z_i e \phi_0}{4 k_B T}\right) . \quad (14)$$

Für eine gekrümmte Oberfläche ist diese Lösung nicht mehr gültig. Trotzdem rechnet man in der physikalischen Chemie der Kolloide und in der biophysikalischen Chemie sehr oft mit Potenzial (12) (McLaughlin, 1989; Cevc, 1990), da es eine exakte Lösung von (11) darstellt und man argumentiert, dass die Krümmung der Oberfläche von Kolloiden klein genug ist, um von einer ebenen Grenzfläche auszugehen (Lyklema, 1995). Dieser Ansatz ist aber kritisch zu hinterfragen.

Im allgemeinen kann man (11) nur numerisch lösen, worauf allerdings im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wurde. Für radialsymmetrische Probleme gibt es eine Näherungslösung. Man linearisiert dazu (11) in Kugelkoordinaten (Evans, Wennerström, 1999; Lyklema, 1995). Die Lösung gilt dann nur für Systeme mit geringer Ladung bzw. hoher Abschirmung der Ladungen. Für die Abhängigkeit des Potenzials vom Abstand r vom Mittelpunkt des kugelförmigen Ions mit dem Radius R_{ion} erhält man

$$\phi(r) = \phi_0 \frac{R_{ion}}{r} e^{-\kappa(r-R_{ion})} , \quad (15)$$

bekannt als Debye-Hückel-Potenzial.

Die Potenziale (15) und (12) sind unterschiedlich. Das Debye-Hückel-Potenzial fällt schneller ab als das Gouy-Chapman-Potenzial. Das ist auch durchaus physikalisch sinnvoll, da durch die Krümmung der Oberfläche der Einfluss der Grenzfläche bei höheren Abständen schwächer wird. Damit wird klar, dass das Gouy-Chapman-Potenzial immer höhere Werte liefert, als für eine Kugel erhalten werden. Damit ist dieses Potenzial als obere Abschätzung geeignet.

2.5.2 Probleme der Poisson-Boltzmann-Gleichung und darüber hinausgehende Beschreibungen

Der Ansatz mit der Poisson-Boltzmann-Gleichung (11) beschreibt die Ionenverteilung nicht vollständig, da einige wesentliche Aspekte, wie die Größe der Ionen, Kopplungen zwischen den Ionen und vieles andere mehr völlig vernachlässigt werden. Diskutiert werden diese Vernachlässigungen z.B. von Lyklema (1995). Vor allem für mehrfach geladene Gegenionen werden Wechselwirkungen zwischen den Ionen in der Lösung wichtig. Auch für diesen Fall, den Fall starker Kopplungen zwischen Ionen, existieren analytische Lösungen für die Ionenverteilung (Moreira, Netz, 2000). Auch allgemeine Formulierungen unter Berücksichtigung der Ionen-Ionen-Korrelation existieren, bei denen die Poisson-Boltzmann-Gleichung als Grenzfall erhalten wird (Netz, Orland, 2000). Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur einwertige Gegenionen untersucht, für die man üblicherweise annimmt, dass die klassischen Näherungen funktionieren.

Probleme der Theorie, die selbst modernste Ansätze und Simulationen (z.B. Moreira, Netz, 2002) nicht lösen können, sind Einflüsse von spezifischer Adsorption und Einflüsse des Lösungsmittels auf die Oberfläche.

Man löst dieses Problem, indem man zwei Bereiche der Ionenverteilung an der Grenzfläche einführt: die Stern-Schicht, die sich direkt auf der Oberfläche des Teilchens befindet, und die hauptsächlich aus gebundenen Gegenionen besteht, und die Gouy-Schicht, deren Ionenverteilung den auf den vorherigen beiden Seiten diskutierten Prinzipien gehorcht (Lyklema, 1995). Die Stern-Schicht ist dabei in ihrer Dicke auf wenige Ionenradien beschränkt. Ein beliebter theoretischer Ansatz, um die direkte Bindung von Gegenionen auf einer geladenen Oberfläche zu beschreiben, ist das Manning-Modell der Gegenionen Kondensation. Eine Übersicht über die relevanten Arbeiten dazu findet sich z.B. bei Schmitz (1990).

In allen diesen Modellen wird das Lösungsmittel immer nur als einfaches, effektives Medium dargestellt, dessen einziger Einfluss in seiner Dielektrizitätskonstante liegt. In Simulationen verschiedenster Art kann man das Lösungsmittel berücksichtigen (z.B. Laughton et al, 1995). Allerdings bemerken selbst die Autoren dieser Arbeit, dass der Vergleich mit experimentellen Daten schwierig ist. Lösungsmittelleffekte allgemein und ihre Berücksichtigung in Simulationen und theoretischen Untersuchungen werden von Orosco und Luque (2000) diskutiert.

In jedem Fall ist die Beschreibung von Wasser als einem speziellen Lösungsmittel in keiner dieser Modelle hinreichend möglich.

3 Theoretische Grundlagen der ellipsometrischen Streuung mit Beispielrechnungen

3.1 Optische Grundlagen

3.1.1 Die maxwellschen Gleichungen

Grundlage optischer Verfahren zur Charakterisierung von Grenzflächen, seien es ebene oder gekrümmte Grenzflächen, sind die maxwellschen Gleichungen. Sie beschreiben Licht als elektromagnetische Welle. Auf eine Wiedergabe der Gleichungen wird an dieser Stelle verzichtet und auf die entsprechenden Lehrbücher (z.B. Jackson, 1982) verwiesen. Für die Beschreibung des Lichtes in Materie sind zusätzlich die so genannten Materialgleichungen nötig. Mit den Stetigkeitsbedingungen an Grenzflächen (Kerker, 1969) kann man diese Gleichungen lösen und daraus Ausdrücke für die Streuung von Licht durch Partikel gewinnen. Auf die Tricks, die man zum Lösen der maxwellschen Gleichungen benutzt (z.B. Kerker, 1969), soll hier nicht weiter eingegangen werden. Statt dessen werden im Folgenden die Ergebnisse verwendet.

3.1.2 Polarisation des Lichtes und ihre Beschreibung

Eine Eigenschaft des Lichtes, wie aller Transversalwellen, ist die Polarisation. Polarisation beschreibt dabei das zeitliche Verhalten eines der Feldvektoren des elektrischen Feldes an einem festen Punkt im Raum (Azzam, Bashara, 1977). Man kann die Polarisation so verstehen, dass Licht eine Welle ist, die senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung schwingt. Welche Schwingungsrichtung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung bevorzugt wird, das beschreibt die Art der Polarisation.

Licht wird an dieser Stelle als ebene, elektromagnetische Welle mit der Kreisfrequenz ω und der Wellenlänge λ beschrieben. Es soll sich in z -Richtung eines rechtshändigen, senkrechten, kartesischen xyz -Koordinatensystems ausbreiten. Die Orts- (z) und Zeit- (t)-Abhängigkeit des Vektors des elektrischen Feldes $\vec{E}(z, t)$ kann dann für eine Welle beliebiger Polarisation beschrieben werden als (Azzam, Bashara, 1977)

$$\vec{E}(z, t) = (|E_x| \cos(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} z + \delta_x)) \vec{e}_x + (|E_y| \cos(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} z + \delta_y)) \vec{e}_y, \quad (16)$$

worin $|E_x|$ und $|E_y|$ die Amplituden der beiden kolinearen Teilwellen sind, \vec{e}_x bzw. \vec{e}_y die Einheitsvektoren in x bzw. y -Richtung darstellen und δ_x und δ_y die Phasen der beiden Teilwellen sind. Gleichung (16) kann man auch vektoriell schreiben, nämlich als

$$\vec{E}(z, t) = \begin{pmatrix} |E_x| \cos(\omega t - 2\pi/\lambda z + \delta_x) \\ |E_y| \cos(\omega t - 2\pi/\lambda z + \delta_y) \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Theoretische Grundlagen der ellipsometrischen Streuung mit Beispielrechnungen

Für eine monochromatische Welle – und das verwendete Laserlicht kommt einer solchen sehr nah – ist weiterhin die Zeitabhängigkeit in (17) durch die Kreisfrequenz ω gegeben. Man kann somit die Ortsabhängigkeit beider Komponenten des Vektors in (17) als komplexe Zahlen ausdrücken (Azzam, Bashara, 1977):

$$\vec{E}(z) = e^{-2\pi i \frac{z}{\lambda}} \begin{pmatrix} |E_x| e^{i\delta_x} \\ |E_y| e^{i\delta_y} \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Betrachtet man nun das Verhalten von \vec{E} an einem festen Punkt im Raum und wählt $z = 0$, dann wird der Faktor $e^{-2\pi i \frac{z}{\lambda}}$ gleich 1. Im Folgenden werden die beiden Komponenten mit E_x und E_y bezeichnet und stehen für zwei orthogonale, lineare Polarisationen. Alternativ könnten auch zwei zirkulare Polarisationen oder orthogonale elliptische Polarisationen an der Stelle der linearen stehen. Man erhält nun den Jones-Vektor des Lichtes:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |E_x| e^{i\delta_x} \\ |E_y| e^{i\delta_y} \end{pmatrix}. \quad (19)$$

Will man beschreiben, wie ein optisches Element oder eine Probe die Polarisation des Lichtes verändert, so kann man dazu Matrizen verwenden, die beschreiben, wie der Jones-Vektor des Lichtes \vec{E} , beim Durchgang durch die Probe oder das optische Element verändert wird. Das sind die so genannten Jones-Matrizen:

$$\begin{pmatrix} E_x^{aus} \\ E_y^{aus} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 \\ j_3 & j_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^{ein} \\ E_y^{ein} \end{pmatrix}. \quad (20)$$

Jedem optischen Element kann eine Jones-Matrix zugeordnet werden. Durch geschickte Kombination optischer Elemente kann man dann aus Intensitätsmessungen die Elemente einer unbekanntenen Jones-Matrix einer Probe bestimmen – das ist das Ziel einer ellipsometrischen Messung. Die Jones-Matrix ist in einem Spezialfall diagonal, d.h. in (20) gilt $j_2 = j_3 = 0$. Dieser

Fall tritt für bestimmte Basisvektoren $\begin{pmatrix} E_x^{ein} \\ E_y^{ein} \end{pmatrix}$ auf. Die Polarisationen des eingestrahlteten Lichtes,

die also unverändert durch die Probe oder ein optisches Element gehen, werden als Eigenpolarisationen der Probe oder des optischen Elements bezeichnet. Hier in dieser Arbeit werden ausschließlich Proben mit linearen Eigenpolarisationen betrachtet, d.h. ihre Jones-Matrizen sind für linear polarisiertes Licht diagonal. In diesem Fall sind die Komponenten E_x und E_y der beiden Jones-Vektoren in (20) E_H und E_V , die horizontale und die vertikale lineare Polarisation. „Horizontal“ und „vertikal“ bezieht sich dabei in dieser Arbeit auf die Streuebene, also die Ebene die aus der z -

(Ausbreitungs-)Richtung und der Detektionsrichtung aufgespannt wird¹.

Als ellipsometrische Messgrößen für diagonale Jones-Matrizen nutzt man das Verhältnis der beiden komplexen Diagonalelemente der Jones-Matrix der Probe in (20), und definiert

$$\tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} = \frac{j_1}{j_4} = \frac{|j_1|e^{i\delta_1}}{|j_4|e^{i\delta_4}} \quad . \quad (21)$$

Die beiden Größen $\tan(\Psi)$ und Δ werden im Folgenden als Bezeichnungen für die Messgrößen verwendet. $\tan(\Psi)$ ist dabei das Amplitudenverhältnis von H- und V-polarisiertem Licht, während Δ die relative Phasenverschiebung der beiden Komponenten gegeneinander ist.

3.2 Streuung des Lichtes

Wesentlich für die ellipsometrische Streuung ist nun, wie sich die Polarisation des Lichtes, gegeben durch den Jones-Vektor des einfallenden Lichtes, durch den Streuprozess ändert. Das beschreibt die Streumatrix \underline{J} . Sie ist die Jones-Matrix eines streuenden Systems:

$$\vec{E}_{gestreut} = \underline{J} \vec{E}_{einfallend} \quad . \quad (22)$$

3.2.1 Streuung von kugelförmigen Teilchen – klassische Mie-Theorie²

Im Rahmen dieser Arbeit sind nur kugelförmige Teilchen untersucht worden. Diese haben lineare Eigenpolarisationen, d.h. die Jones-Matrix ist diagonal für vertikale und horizontale lineare Eingangspolarisationen.

Um konsistent mit den üblichen Bezeichnungen in der Mie-Streuung zu sein (z.B. zu Kerker, 1969; Bohren, Huffman, 1983; Mishchenko, 2002) werden die nicht verschwindenden Elemente der Jones-Matrix des streuenden Systems mit S_1 und S_2 bezeichnet,

$$\begin{pmatrix} E_H^{gestreut} \\ E_V^{gestreut} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_H^{einfallend} \\ E_V^{einfallend} \end{pmatrix} \quad . \quad (23)$$

S_2 und S_1 sind damit die Größen, die in (20) und (21) mit j_1 und j_4 bezeichnet worden sind, also wird

1 Die Bezeichnungen „horizontal“ (H) und „vertikal“ (V) werden in dieser Arbeit verwendet, da sie in der Lichtstreuung verbreitet sind.
Speziell für Reflexionsexperimente verwendet man die Bezeichnungen „senkrechte“ (s) und „parallele“ (p) Polarisation. Senkrechte Polarisation ist dabei die Polarisation, die senkrecht zu der Ebene steht, die aus Flächennormalenvektor der Einfallsebene und der Ausbreitungsrichtung des Lichts aufgespannt wird. Die parallele Polarisation ist parallel zu dieser Ebene und senkrecht zur senkrechten.
Analog dazu ist in der Lichtstreuung die vertikale Polarisation die, die senkrecht zu der Ebene, die aus Ausbreitungsrichtung des Strahls und Detektionsrichtung aufgespannt wird, steht. Die horizontale Polarisation ist die, die in dieser Ebene liegt, und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung steht.
Damit entspricht also H-Polarisation der p-Polarisation und V-Polarisation der s-Polarisation.

2 Eine alte Volksweisheit besagt, dass, wenn etwas nach jemandem benannt worden ist, dies ein sicheres Zeichen dafür ist, dass derjenige es nicht erfunden hat. Das trifft wohl auch auf die Mie-Theorie zu, die ähnlich schon von anderen Wissenschaftlern vor Mie formuliert worden ist. Allerdings soll hier die Konvention beibehalten werden, diese Theorie dennoch als Mie-Theorie zu bezeichnen (Bohren, Huffman, 1983).

$$\frac{S_2}{S_1} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{|S_2| e^{i\delta_2}}{|S_1| e^{i\delta_1}} \quad (24)$$

Bei gegebenem Partikel kann man die beiden Größen S_1 und S_2 in einer von Mie² angegebenen Weise berechnen (Kerker, 1969; Bohren, Huffman, 1983), wobei die Gleichung als Lösung der Maxwell-Gleichungen mit den Randbedingungen für das Verhalten der Feldkomponenten an den Grenzflächen erhalten werden zu

$$S_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n(\cos(\theta)) + b_n \tau_n(\cos(\theta))\} \quad \text{und} \quad (25)$$

$$S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \tau_n(\cos(\theta)) + b_n \pi_n(\cos(\theta))\} \quad .$$

Die von Streuwinkel θ abhängigen Funktionen $\pi(\cos(\theta))$ und $\tau(\cos(\theta))$ sind dabei

$$\pi_n(\cos(\theta)) = \frac{P_n^{(1)}(\cos(\theta))}{\sin(\theta)} \quad \text{und} \quad (26)$$

$$\tau_n(\cos(\theta)) = \frac{d}{d\theta} P_n^{(1)}(\cos(\theta))$$

$P_n^{(1)}(\cos(\theta))$ bedeuten darin die Legendre-Polynome der ersten Art (Bronstein et al., 1999; Abramowitz, Stegun, 1984).

a_n und b_n sind die so genannten Streukoeffizienten. Sie hängen vom Aufbau des Partikels ab.

Für die homogene Vollkugel mit dem Radius R_K und Brechungsindex m_K gelten für die Streukoeffizienten die folgenden Gleichungen (Kerker, 1969):

$$a_n = \frac{\psi_n(\alpha) \psi_n'(\beta) - \frac{m_K}{m_{\text{Medium}}} \psi_n(\beta) \psi_n'(\alpha)}{\zeta_n(\alpha) \psi_n'(\beta) - \frac{m_K}{m_{\text{Medium}}} \psi_n(\beta) \zeta_n'(\alpha)} \quad (27)$$

sowie

$$b_n = \frac{\frac{m_K}{m_{\text{Medium}}} \psi_n(\alpha) \psi_n'(\beta) - \psi_n(\beta) \psi_n'(\alpha)}{\frac{m_K}{m_{\text{Medium}}} \zeta_n(\alpha) \psi_n'(\beta) - \psi_n(\beta) \zeta_n'(\alpha)} \quad . \quad (28)$$

Hierin sind α und β die Größenparameter

$$\alpha = \frac{2\pi m_{\text{Medium}} R_K}{\lambda_0} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{2\pi m_K R_K}{\lambda_0} \quad . \quad (29)$$

$\psi_n(x)$ und $\zeta_n(x)$ sind die Riccati-Bessel-Funktionen, definiert als

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\pi x}{2}\right)^{1/2} J_{n+1/2}(x) \quad (30)$$

und

$$\zeta_n(x) = \psi_n(x) - i \left(\frac{\pi x}{2}\right)^{1/2} N_{n+1/2}(x) \quad (31)$$

Die Funktionen $J_{n+1/2}(x)$ und $N_{n+1/2}(x)$ sind die Bessel- und Neumann-Funktionen halbzahlgiger Ordnung (Abramowitz, Stegun, 1984; Kerker, 1969).

Für verschiedene andere kugelförmige Partikel kann man ebenfalls Lösungen für a_n und b_n angeben. Eine herausragende Rolle in dieser Arbeit spielen Kugeln mit einer homogenen Schicht an der Oberfläche. Die Mie-Koeffizienten a_n und b_n für diesen Fall sind von Kerker (1969) übersichtlich dargestellt worden und im Anhang 11.3 angegeben.

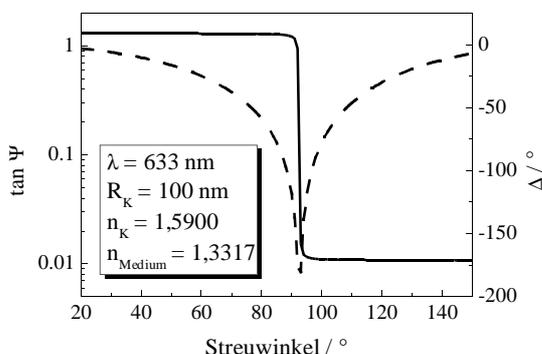


Abbildung 1: Parameter $\tan(\Psi)$ (gestrichelte Linie) und Δ (durchgezogene Linie) für die ellipsometrische Streuung über den gesamten experimentell zugänglichen Streuwinkelbereich. $\tan(\Psi)$ hat ein Minimum bei etwa 90° , Δ hat einen Phasensprung von 0° auf -180° am gleichen Winkel.³

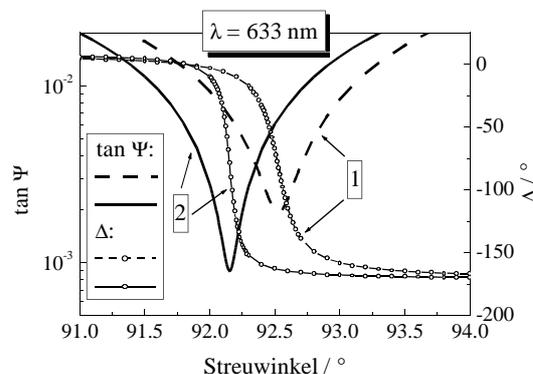


Abbildung 2: $\tan(\Psi)$ und Δ für eine Vollkugel (1) mit einem Radius von 100 nm und einem Brechungsindex von 1,5900 sowie eine beschichtete Kugel (2) mit einem Kernbrechungsindex von 1,5900, einem Kernradius von 90 nm, einem Schichtbrechungsindex von 1,4600 und einer Schichtdicke von 20 nm. Der Brechungsindex des Mediums beträgt 1,3317.³

3.2.2 3.2.2 Beispielrechnungen für eine Vollkugel und eine beschichtete Kugel

Abb. 1 zeigt ein Beispiel für die Messgrößen $\tan(\Psi)$ und Δ über den gesamten Winkelbereich für eine Vollkugel. $\tan(\Psi)$ hat ein Minimum und Δ macht einen Sprung von 0° auf $+180^\circ$ oder -180° (im Beispiel auf -180°)³. Das Verhalten ist also analog zum Verhalten der beiden ellipsometrischen Parameter für reflektiertes Licht an einer ebenen Grenzfläche. Auch dort gibt es dieses Minimum und den Phasensprung. Der Reflexionswinkel des Minimums bzw. des Phasensprungs ist dabei der Brewster-Winkel. In Analogie zur Reflexionsellipsometrie soll hier der

³ Die Messgröße Δ ist im Experiment durch die Doppelbrechung des Eingangsfensters um einen konstanten Betrag verschoben. Darauf wird im experimentellen Teil näher eingegangen. Zur besseren Vergleichbarkeit sind alle Rechnungen in dieser Arbeit um eben diesen Betrag verschoben.

Streuwinkel, an dem das Minimum und der Phasensprung auftreten, auch als Brewsterwinkel bezeichnet werden.

Am Brewsterwinkel ist, wie in der Reflexionsellipsometrie, die Empfindlichkeit von $\tan(\Psi)$ und Δ auf Oberflächenschichten am größten. Das wird in Abb. 2 verdeutlicht. Dort werden $\tan(\Psi)$ und Δ einer Vollkugel mit dem Brechungsindex von 1,5900 und dem Radius von 100 nm mit denen einer beschichteten Kugel mit dem gleichen Kernbrechungsindex, einem Kernradius von 90 nm, einem Schichtbrechungsindex von 1,4600 und einer Schichtdicke von 20 nm, beide in einem Medium mit dem Brechungsindex 1,3317, gegenübergestellt. Die Lage des Brewsterwinkels, die Steilheit des Sprungs und die Tiefe des Minimums sind dabei die Parameter, die empfindlich auf Kerngröße, Kernbrechungsindex, Schichtdicke sowie Schichtbrechungsindex reagieren.

Obwohl in den Gleichungen der Mie-Theorie immer der komplexe Brechungsindex m des Partikels steht,

$$m = n - i \cdot k \quad , \quad (32)$$

den man als Kombination des Realteils n und eines Absorptionskoeffizienten k schreibt, sind alle Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit mit einem reellen Brechungsindex durchgeführt worden. Der Grund dafür ist, dass für die verwendeten Substanzen der Imaginärteil des Brechungsindex im sichtbaren Bereich vernachlässigbar ist. So beträgt z.B. k für Wasser bei 625 nm $1,39 \cdot 10^{-8}$ und für 525 nm $1,32 \cdot 10^{-9}$ (Hale, Querry, 1973). Für die organischen Polymere sollten die Werte höher aber immer noch vernachlässigbar sein.

3.2.3 Rayleigh-Streuung – Bornsche Näherung

Die Gleichungen (25) enthalten eine unendliche Summe. Die Summation wird ab einem bestimmten Glied abgebrochen, weil die höheren Glieder vernachlässigt werden können. Je größer das Partikel und je höher sein Brechungsindex ist, desto mehr Glieder müssen in den Summen (25) berücksichtigt werden. Eine Regel für die Anzahl der Glieder ist, dass mindestens $\alpha + 4\alpha^{1/3} + 2$ Glieder zu berücksichtigen sind (Bohren, Huffman, 1983), wobei α der Größenparameter aus (29) ist. Für kleine Teilchen braucht man also nur die ersten drei Glieder zu berücksichtigen. Diese Regel ist aber schon konservativ, man hat also mehr Glieder als unbedingt nötig.

Eine andere in der Lichtstreuung übliche Variante, die Streuintensitäten zu beschreiben, ist eine Näherung für kleine Teilchen und kleinen Kontrast. Physikalisch bedeutet diese Näherung, dass das elektrische Feld im Inneren des Partikels dem elektrischen Feld außerhalb des Partikels entspricht. Das gilt exakt, wenn das Partikel den gleichen Brechungsindex besitzt, wie das umgebende Medium, ist also eine gute Näherung für den Fall kleiner Kontraste und kleiner Teilchen. Man bezeichnet sie als erste bornsche Näherung (Born, Wolf, 1993). In dieser Näherung

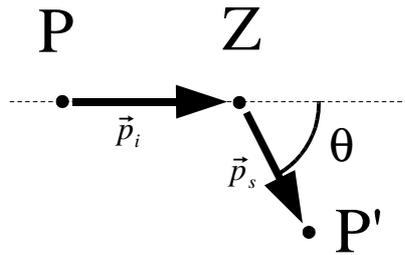


Abbildung 3: Streuung eines Partikels P an einem Streuzentrum Z. Vor dem Streuprozess hat das Partikel den Impuls p_i , danach p_s . Das Partikel wurde also um den Winkel θ von seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt.

liegen das Minimum von $\tan(\Psi)$ und der Phasensprung von Δ bei exakt 90° . Abweichung des Minimums von 90° sind somit ein direktes Maß dafür, wie wenig die bornsche Näherung gilt.

Um Streuexperimente in bornscher Näherung, also die klassischer Streuung, zu beschreiben, bedient man sich des Bildes eines Teilchens, z.B. eines Photons in der Lichtstreuung, mit einem Impuls \vec{p}_i , welches auf ein Streuzentrum trifft (Abb. 3). Der Stoß des einfallenden Teilchens mit dem Streuzentrum wird als elastischer Stoß beschrieben, d.h. die Energie des gestreuten Teilchens, ändert sich beim Streuprozess nicht. Wird das einfallende Teilchen in einen Winkel θ gestreut, so hat es danach den Impuls \vec{p}_s . Damit hat es einen Impuls $\Delta \vec{p}$

$$\Delta \vec{p} = \vec{p}_s - \vec{p}_i \quad (33)$$

auf das Streuzentrum übertragen. Der Impuls \vec{p} eines Photons ist das Produkt aus dem planckschen Wirkungsquantum h und dem Wellenvektor \vec{k} der einfallenden Strahlung

$$\vec{p} = \frac{h}{2\pi} \vec{k} \quad (34)$$

Damit ist der Impulsübertrag proportional zur Differenz der Wellenvektoren von gestreuter und einfallender Welle,

$$\Delta \vec{p} = \frac{h}{2\pi} (\vec{k}_s - \vec{k}_i) \quad (35)$$

wobei die Indizes s und i die gleichen wie in (33) sind. Der Wellenvektor einer Welle mit der Wellenlänge λ in Richtung x ist gegeben durch

$$\vec{k}_x = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{e}_x \quad (36)$$

mit dem Einheitsvektor in x -Richtung \vec{e}_x .

Die Differenz der Wellenvektoren in (35) ist nun die entscheidende Größe in der klassischen

Theoretische Grundlagen der ellipsometrischen Streuung mit Beispielrechnungen

Streuung, nämlich der Streuvektor \vec{q} . Mit (36) erhält man dann für den Betrag q des Streuvektors

$$q = |\vec{q}| = |\vec{k}_s - \vec{k}_i| = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (37)$$

wobei $\lambda = \lambda_0/n$ die Wellenlänge im Medium ist und θ der Streuwinkel aus Abb. 3. Die Winkelabhängigkeit wird also durch den Betrag des Streuvektors beschrieben, der wiederum eine Größe ist, die proportional zum Impulsübertrag während des Streuvorgangs ist.

Für die Streuung von Licht an kleinen Teilchen, die als induzierte Dipole betrachtet werden können, gilt die Rayleigh-Streuung, die ursprünglich zur Erklärung der Polarisation des Tageslichtes entwickelt wurde (z.B. Jackson, 1982). Darin ist die Streuintensität der VV-Streuung, I_{VV} , proportional zum Quadrat des Brechungsindexinkrements dn/dc , zum Teilchenradius R^6 und zur Wellenlänge λ^4 , also

$$I_{VV} \propto \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \frac{R^6}{\lambda^4}. \quad (38)$$

I_{VV} ist in der Rayleigh-Streuung unabhängig vom Winkel und damit vom Streuvektor. Eine Erweiterung der Rayleigh-Streuung auf etwas größere Teilchen mit immer noch kleinem Kontrast stellt die Rayleigh-Debye-Streuung⁴ dar, die immer noch auf der bornschen Näherung beruht (z.B. Arndt, Müller, 1996). In der Rayleigh-Debye-Streuung beschreibt man die Winkelabhängigkeit der Streuintensität $I(q)$ durch Formfaktoren $P(q)$

$$I(q) = I(q=0) P(q) \quad (39)$$

für unterschiedliche Partikelgestalten. Für kleine Teilchen gibt es noch keinen Einfluss der Partikelform auf die Winkelabhängigkeit, da im Grenzfall kleiner Teilchen ($q \cdot R_g \ll 1$) alle Formfaktoren gleich sind, und es gilt

$$P(q) \approx 1 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2 \quad (40)$$

mit dem Trägheitsradius R_g nach (1). Das ist die Form, die üblicherweise für die Auswertung statischer Lichtstreuungsmessungen in der Polymercharakterisierung benutzt wird (Arndt, Müller, 1996).

Wenn die Bedingung $q \cdot R_g \ll 1$ nicht mehr gilt, dann gilt z.B. für die Vollkugel mit dem Radius R_K

$$P(q) = \left(\frac{3}{q^3 R_K^3} (\sin(q R_K) - q R_K \cos(q R_K)) \right)^2. \quad (41)$$

Der hieraus erhaltene Radius R_K wird im Ergebnisteil als Formfaktorradius R_{FF} bezeichnet, um Verwechslungen mit den Ergebnissen aus der ellipsometrischen Streuung zu verhindern.

⁴ Die verschiedenen verwendeten Bezeichnungen der Näherungen in der Lichtstreuung, z.B. Rayleigh-Debye-Gans-Näherung, werden von Bohren und Huffman (1983) aufgeführt. Da in dieser Arbeit weitgehend ohne diese Näherung gearbeitet wurde, werden auch die Bezeichnungen nicht weiter verwendet.

Eine Zusammenstellung der Formfaktoren für verschiedene Formen gibt van Zanten (1996). Hier soll nicht weiter auf diese Problematik eingegangen werden, da ohnehin im Rahmen dieser Arbeit nur der Formfaktor der Vollkugel eine (begrenzte) Rolle spielt.

3.2.4 Polydispersität in der ellipsometrischen Streuung

Für polydisperse Systeme wird der Ausdruck (21) bzw. (24) für die Messgrößen etwas komplizierter. Die Beschreibung mit Jones-Matrizen ist für polydisperse Systeme allerdings nicht mehr ausreichend. Jones-Vektoren und -Matrizen sind nur dann zur Beschreibung der Polarisation beim Durchgang durch ein optisches System geeignet, wenn das Licht vollständig polarisiert ist und bleibt. Da Polydispersität zu inkohärenten Streubeiträgen führt, geht dabei ein Teil der Polarisation verloren. Deshalb muss man eine erweiterte Beschreibung des Lichtes wählen, die es in Form von Stokes-Vektoren bzw. Mueller-Matrizen gibt. Das Konzept ist dabei das gleiche wie für den Jones-Formalismus (Azzam, Bashara, 1977): Man beschreibt das Licht durch einen Stokes-Vektor und seine Wechselwirkung mit optischen Elementen durch Matrizen, die Mueller-Matrizen. Der Stokes-Vektor S_V ist

$$S_V = \begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix} . \quad (42)$$

Die einzelnen Symbole in (42) bedeuten Folgendes: $I = \langle E_H E_H^* + E_V E_V^* \rangle$ und bezeichnet die Gesamtintensität des Lichtes, $Q = \langle E_H E_H^* - E_V E_V^* \rangle$, also die Differenz der beiden linear polarisierten Komponenten, $U = \langle E_H E_V^* + E_V E_H^* \rangle$ und $V = i \langle E_H E_V^* - E_V E_H^* \rangle$, die Differenz der beiden zirkular polarisierten Komponenten. E^* ist dabei die komplex-konjugierte Größe zu E , des elektrischen Feldes in der jeweiligen Polarisation. Alle Komponenten des Stokes-Vektors sind also reell, während die Elemente des Jones-Vektors komplex sind.

Ähnlich zur Jones-Matrix in (20) kann man unter Verwendung der Stokes-Vektoren eine 4×4-Mueller-Matrix definieren, die die Veränderung der Polarisation durch optische Komponenten beschreibt⁵. Die Mueller-Matrix für die Streuung ist symmetrisch und enthält maximal 7 voneinander unabhängige Elemente (Bohren, Huffman, 1983).

Benutzt man Stokes-Vektoren und Mueller-Matrizen zur Berechnung der Streuung durch polydisperse Systeme, so erhält man zwei Größen für $\tan(\Psi)$, hier mit $\tan(\Psi_i)$ und $\tan(\Psi_q)$ bezeichnet. Es gilt (R. Sigel, unveröffentlichte Ergebnisse):

⁵ Die wissenschaftshistorische Frage, ob der Erfinder der Mueller-Matrix Müller oder Mueller hieß, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Daher wird die Schreibung „Mueller“ verwendet, die sich am englischsprachigen Gebrauch anlehnt.

$$\tan \Psi_i = \sqrt{\frac{\langle |S_2|^2 \rangle}{\langle |S_1|^2 \rangle}} = \sqrt{\frac{I_{HH}}{I_{VV}}} \quad ,$$

$$\tan \Psi_q = \frac{1}{2}(-Q + \sqrt{Q^2 + 4}) \quad \text{mit} \quad Q = \frac{\langle |S_1|^2 \rangle - \langle |S_2|^2 \rangle}{I_x} \quad \text{und} \quad (43)$$

$$I_x = |\langle S_1^* S_2 \rangle| \quad \text{sowie} \quad \Delta = \arg(\langle S_1^* S_2 \rangle) \quad .$$

Die $\langle \rangle$ -Klammern bezeichnen dabei eine Mittelung über verschiedene Größen. Dabei kann man zeigen, dass $\tan \Psi_i \geq \tan \Psi_q$ ist. $\tan(\Psi_q)$ kann als $\tan(\Psi)$ des Einzelteilchens interpretiert werden. Experimente zeigen, dass die beiden Größen praktisch identisch sind (Abschnitt 5.1.1). In dieser Arbeit wird oftmals nur die Bezeichnung $\tan(\Psi)$ gebraucht, wobei es sich genauer um $\tan(\Psi_q)$ handelt.

Der Unterschied zwischen $\tan(\Psi_i)$ und $\tan(\Psi_q)$ sollte umso größer sein, je größer die Polydispersität ist. Gleichzeitig sieht man aus (43), dass $\tan(\Psi_i)$ eine Größe ist, die auch aus der statischen Lichtstreuung zu erhalten ist – aus dem Quotienten der HH-Intensität und der VV-Intensität.

Für die Größenverteilung der Kolloide wurde in dieser Arbeit eine Dichtefunktion $f(R)$ der Form

$$f(R) = \begin{cases} 0 & \text{für } R < R_0 \\ C(R - R_0) \exp\left(-\left(\frac{R - R_0}{s}\right)^3\right) & \text{für } R \geq R_0 \end{cases} \quad (44)$$

nach Stevenson et al. (1961) verwendet. s ist darin ein Parameter, der die Breite der Verteilung beschreibt, R_0 der kleinste vorkommende Radius und C der Normierungsfaktor

$$C = \frac{3}{s^2 \Gamma(2/3)} \quad , \quad (45)$$

der aber, da immer nur Verhältnisse der Streukoeffizienten betrachtet werden, nicht weiter interessiert. Der Modalradius R_m (also der Radius mit der höchsten Häufigkeit) ist dabei

$$R_m = R_0 + 3^{-\frac{1}{3}} s \quad . \quad (46)$$

Diese Dichtefunktion wurde gewählt, weil sie nach Angaben von Stevenson et al. (1961) gut zur Beschreibung der Tröpfchengröße in Emulsionen geeignet ist – besser noch als die logarithmische Normalverteilung. Prinzipiell sind die gewonnenen Ergebnisse aber unabhängig von der gewählten Größenverteilung.

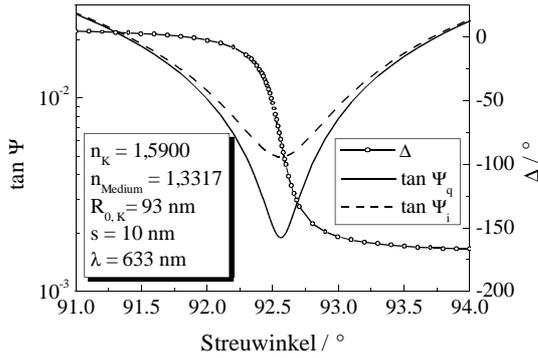


Abbildung 4: Simulation für $\tan(\Psi)$ und Δ für eine polydisperse Probe mit R_0 nach (31) 93 nm und einer Breite von $s = 10$ nm.

Lichtstreuung gewinnbaren $\tan(\Psi_i)$ der unterschiedliche Einfluss der Polydispersität. Es sollte sich also nun die Möglichkeit ergeben, aus dem Unterschied zwischen $\tan(\Psi_q)$ und $\tan(\Psi_i)$ die Polydispersität zu bestimmen.

Abb. 4 zeigt ein Beispiel für die beiden $\tan(\Psi)$ -Werte. Gezeigt ist eine Rechnung für eine Vollkugel, die etwa der Situation 1 in Abb. 2 entspricht, wobei in Abb. 4 die Teilchen polydispers sind. Es zeigt sich, dass $\tan(\Psi_q)$ wie auch Δ unverändert bleiben, aber $\tan(\Psi_i)$ eine Verschmierung des Minimums aufweist. Ohne Polydispersität, d.h. mit $s = 0$ ist $\tan(\Psi_i) = \tan(\Psi_q)$.

Insgesamt ist der Unterschied von $\tan(\Psi_q)$ und Δ im Vergleich zu dem aus der statischen

3.2.5 Generalisierte Lorenz – Mie – Theorie

Die Gleichungen (25) gelten in der klassischen Mie-Theorie, die für eine einfallende ebene Welle gilt. Für einen einfallenden Laserstrahl, wie in unserem Experiment verwendet, ist aber die Beschreibung durch eine ebene Welle nur in 0. Näherung angebracht. Eine bessere Beschreibung dafür, wenn auch immer noch eine Näherung, ist der Gauß-Strahl. Der Gaußstrahl, auch als gaußscher Grundmode oder TEM₀₀-Mode bekannt, hat senkrecht zur Strahlrichtung ein Intensitätsprofil, welches einer Gauß-Kurve entspricht. Die Intensität als Funktion des Abstandes r von der Strahlmitte ist also (Meschede, 1999)

$$I(r) = I_0 e^{-r^2/w^2}, \quad (47)$$

wobei w der Strahlradius ist, indem 86% der Gesamtintensität liegt. Wichtig für die Streuung ist der Krümmungsradius der Phasenfronten R als Funktion des Abstands z in Ausbreitungsrichtung vom Ort mit dem kleinsten Strahlradius,

$$R(z) = z \left(1 + \left(z_0/z \right)^2 \right). \quad (48)$$

Der Rayleighparameter z_0 , auch konfokaler Parameter genannt, ist eine Länge, über die hinweg der Krümmungsradius seine größte Änderung erfährt. Ist in (48) $z \ll z_0$, z.B. nahe am Brennpunkt einer Linse, nähert sich der Krümmungsradius dem einer ebenen Welle. Am Rande der Rayleighzone ($z = z_0$) hat der Strahl seine größte Krümmung (Meschede, 1999).

In einer Reihe von Veröffentlichungen beschreiben Gouesbet et al., wie in den Mie-Gleichungen (25) S_1 und S_2 zu modifizieren sind, wenn man einen einfallenden Gaußstrahl

betrachtet (Gouesbet et al., 1982, 1985, 1988; Maheu et al., 1988; Onofri et al., 1995). Der Gaußstrahl ist dabei ein Spezialfall für ein allgemeines Strahlprofil. Im Allgemeinen gilt für S_1 und S_2 in der von uns verwendeten Streugeometrie:

$$S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n g_{n,TM}^m \tau_n^{|m|}(\cos(\theta)) + i m b_n g_{n,TE}^m \pi_n^{|m|}(\cos(\theta))\} \quad \text{und} \quad (49)$$

$$S_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{m a_n g_{n,TM}^m \pi_n^{|m|}(\cos(\theta)) + i b_n g_{n,TE}^m \tau_n^{|m|}(\cos(\theta))\} e^{i m \pi / 2} .$$

$\pi_n^{|m|}(\cos(\theta))$ und $\tau_n^{|m|}(\cos(\theta))$ sind zu (26) analoge Ausdrücke, in denen die Legendre-Polynome $P_n^{(1)}(\cos(\theta))$ durch die assoziierten Legendre-Polynome $P_n^{(m)}(\cos(\theta))$ ersetzt werden müssen.

Neu in den Gleichungen (49) sind die so genannten Strahlexpansionskoeffizienten $g_{n,TE}^m$ und $g_{n,TM}^m$. Die genaue Form ist dabei vom Strahlprofil abhängig. Für den Gaußstrahl wurden in dieser Arbeit die von Gouesbet et al. (1988) angegebenen Gleichungen nach der „finite series approximation“ verwendet. Auf eine Wiedergabe der Gleichungen wird hier aus Platzgründen verzichtet.

Die Größe der Strahlexpansionskoeffizienten hängt von der Lage des streuenden Teilchens zum Strahlzentrum ab. Daher wird eine Mittelung der S_1 und S_2 über den Ort zur Berechnung von $\tan(\Psi)$ und Δ verwendet. Die Mittelung erfolgte in den hier angegebenen Fällen numerisch. Ein Ergebnis ist in Abb. 5 gezeigt. Dabei wurde über ein Volumen gemittelt, was in allen drei Raumrichtungen den Strahltaillenradius umfasst. Der verwendete Wert von $32,3 \mu\text{m}$ ist ein Wert, der das Experiment gut widerspiegelt. Dazu wird im experimentellen Teil Stellung genommen.

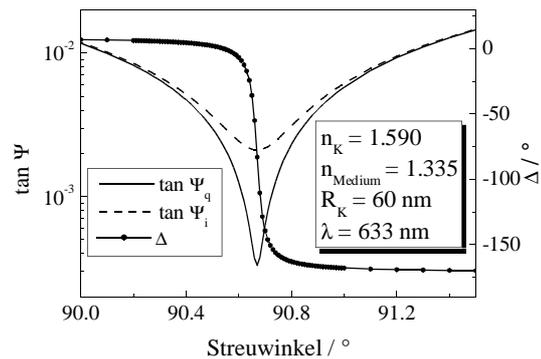


Abbildung 5: Simulation von $\tan(\Psi_q)$, $\tan(\Psi_i)$ und Δ für die Streuung eines Partikels mit den angegebenen Parametern im Gaußstrahl. Dabei wurde in alle drei Raumrichtungen von $-w_0$ bis $+w_0$ um das Streuzentrum herum gemittelt. Als Strahltaillenradius w_0 wurde wie im Experiment $32,3 \mu\text{m}$ benutzt.

An der Lage des Minimums von $\tan(\Psi)$ und dem Phasensprung in Δ ändert sich nichts im Vergleich zu den Rechnungen mit der ebenen Welle (nicht gezeigt). Für $\tan(\Psi_q)$ und Δ sind die Kurven deckungsgleich. Allerdings ist auch hier zu sehen, dass wie bei den Rechnungen mit Polydispersität $\tan(\Psi_i)$ größer wird als $\tan(\Psi_q)$ – auch ohne Polydispersität (vgl. Abschnitt 3.2.4). Das heißt also, dass schon die Tatsache, dass das einfallende Licht keine ebene Welle ist, zu einer Verschmierung von $\tan(\Psi_i)$ führt. Der Grad der Verschmierung, der Unterschied zwischen $\tan(\Psi_q)$ und $\tan(\Psi_i)$, hängt dabei vom Strahltaillenradius ab: je größer der Strahltaillenradius ist, desto kleiner wird die Verschmierung.

Insgesamt hat dieser Effekt die Konsequenz, dass es praktisch nicht möglich ist, die

Polydispersität aus dem Unterschied von $\tan(\Psi_i)$ und $\tan(\Psi_q)$ zu bestimmen. Es wäre möglich, wenn man den Strahltaillenradius im Streuzentrum genau kennen würde. Man kann ihn aber an dieser Stelle nicht messen. Weitere Diskussionen zu dieser Frage sind in Abschnitt 5.1.1 zu finden. Auf Modellrechnungen mit Polydispersität und Gaußstrahl wurde hier verzichtet, da in diesem Fall eine zeitlich sehr aufwändige numerische Integration über die Größe und alle drei Raumrichtungen durchzuführen wäre.

3.2.6 Weitere Ergänzungen zur Mie-Theorie

3.2.6.1 Struktur

Während man in der klassischen Streuung in bornscher Näherung die Streuintensität unter bestimmten Voraussetzungen als Produkt aus Formfaktor P und Strukturfaktor S schreiben kann

$$I(\theta) = I(\theta=0^\circ) P(\theta) S(\theta) \quad , \quad (50)$$

ist der Einfluss von Struktur in der Mie-Theorie nicht so einfach zu erfassen. In den Experimenten wurde daher versucht, die Konzentration an Kolloiden so klein wie möglich zu halten, um Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zu vermeiden. Es gibt Ansätze, die Streuung von mehreren unabhängigen Teilchen, die miteinander in Wechselwirkung stehen zu beschreiben, wie von z.B. Mishchenko (2002) zusammengefasst.

3.2.6.2 Fraktale Aggregate

Ein besonderer Fall sind Aggregate von Kugeln. Hierfür gibt es eine Erweiterung der Mie-Theorie von Botet et al. (1997). Für fraktale Cluster mit einer nicht näher spezifizierten Dimension D_f und dem Trägheitsradius R_g aus N Monomeren soll dabei folgende Dichtefunktion $P(r)$ für die Abstandsverteilung der Abstände der Monomere innerhalb des Clusters gelten:

$$P(r) = \frac{c D_f}{4 \pi R_g^3} \left(\frac{r}{R_g} \right)^{D_f-3} \exp\left(-c(r/R_g)^{D_f}\right) \quad . \quad (51)$$

Darin ist c eine Konstante, deren Wert vom genauen Verlauf der Aggregation und damit der Form des resultierenden Clusters abhängt (Botet et al., 1995 und 1997). Die Anzahl der Monomere N soll viel größer als 1 sein und die Dimension D_f zwischen 2 und 3 liegen. Die Mie-Koeffizienten a_n bzw. b_n aus (27) und (28) werden dabei durch renormalisierte Mie-Koeffizienten $\overline{d}_{1,n}^{(1)}$ bzw. $\overline{d}_{1,n}^{(2)}$ ersetzt, im einzelnen

$$\overline{d}_{1,n}^{(1)} = \frac{a_n}{1 + 2L \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) a_j} \quad (52)$$

und

$$\overline{d_{1,n}^{(2)}} = \frac{b_n}{1 + 2L \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1)b_j}, \quad (53)$$

welche statt a_n bzw. b_n in die Gleichungen (25) eingesetzt werden, wobei

$$L = \frac{c^{2/D_f} \Gamma(1-2/D_f)}{4} \frac{N}{(k R_g)^2} \quad (54)$$

mit dem Betrag des Wellenvektors k ist. $\Gamma(x)$ ist die Gamma-Funktion (Bronstein et al, 1999; Abramowitz, Stegun, 1984).

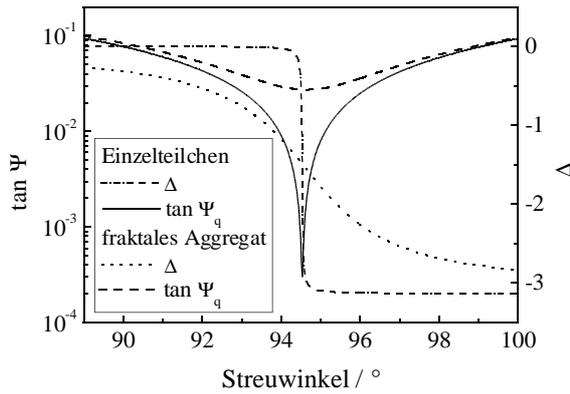


Abbildung 6: Gegenüberstellung von $\tan(\Psi)$ und Δ für ein Einzelteilchen und ein fraktales Aggregat ($R_g = 1500$ nm, $D_f = 1,6$, $c = 0,25$ und $N = 100$) aus Teilchen mit $n_K = 1,59$, $R_K = 100$ nm in einem Medium mit $n = 1,33$.

Eine Beispielrechnung mit einer Gegenüberstellung der Daten für ein Einzelteilchen und den Daten für ein ein Aggregat aus diesen ist in Abb. 6 gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass das Minimum in $\tan(\Psi)$ deutlich weniger tief ausfällt, während der Phasensprung in Δ flacher wird, wenn die Partikel aggregieren. Genauso verschiebt sich die Lage des Minimums und des Phasensprungs zu höheren Streuwinkeln.

3.2.6.3 Kugeln mit Oberflächenleitfähigkeit

Die Streueigenschaften eines Teilchens werden auch modifiziert, wenn seine Oberfläche leitfähig wird (Bohren, Huffman, 1983). Für die Vollkugel mit einer Oberflächenleitfähigkeit σ_s erhalten Bohren und Hunt (1977) für die Mie-Koeffizienten⁶

$$a_n = - \frac{\psi_n'(m\alpha)\psi_n(\alpha) - m\psi_n(m\alpha)\psi_n'(\alpha) - i c_0 \sigma_s \mu_0 \psi_n'(\alpha)\psi_n'(m\alpha)/m_{\text{Medium}}}{\psi_n'(m\alpha)\zeta_n(\alpha) - m\psi_n(m\alpha)\zeta_n'(\alpha) - i c_0 \sigma_s \mu_0 \psi_n'(m\alpha)\zeta_n'(\alpha)/m_{\text{Medium}}} \quad (55)$$

und

$$b_n = - \frac{\psi_n(m\alpha)\psi_n'(\alpha) - m\psi_n'(m\alpha)\psi_n(\alpha) + i c_0 \sigma_s \mu_0 \psi_n(\alpha)\psi_n(m\alpha)/m_{\text{Medium}}}{\psi_n(m\alpha)\zeta_n'(\alpha) - m\psi_n'(m\alpha)\zeta_n(\alpha) + i c_0 \sigma_s \mu_0 \psi_n(m\alpha)\zeta_n(\alpha)/m_{\text{Medium}}} \quad (56)$$

$\psi_n(x)$, $\zeta_n(x)$ bzw. α sind die in (30), (31) bzw. (29) definierten Größen, m ist der relative Brechungsindex der Kugel ($m = m_K/m_{\text{Medium}}$), c_0 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und μ_0 die Permeabilität des Vakuums.

Wie bereits Bohren und Hunt (1977) erkannten, ist das Problem nun die Verfügbarkeit von Daten über die Oberflächenleitfähigkeit. Diese Größe ist nicht direkt messbar (Lyklema, 1995) und natürlich auch eine Funktion der Frequenz. Für die Gleichstromleitfähigkeit zitiert Lyklema (1995)

⁶ In ihrer Veröffentlichung von 1977 benutzen Bohren und Hunt offenbar die Bezeichnungen a_n und b_n umgekehrt zu Kerker (1969), d.h. a_n und b_n sind vertauscht. Hier wird die Bezeichnung nach Kerker (1969) verwendet.

einige Werte für Glaskapillaren, die sich im Bereich von etwa 10^{-9} bis $10^{-7} \Omega^{-1}$ bewegen.

Mit Werten in diesem Bereich wurden Rechnungen auf Basis der Gleichungen (55) und (56) durchgeführt, die in Abb. 7 und 8 zu sehen sind. Bis zu Oberflächenleitfähigkeiten von $10^{-7} \Omega^{-1}$ sind die Kurven praktisch identisch mit denen für die nicht leitfähige Kugel. Auch bei $10^{-6} \Omega^{-1}$ ist der Einfluss der Oberflächenleitfähigkeit gering. Im Folgenden soll die Oberflächenleitfähigkeit also vernachlässigt werden. Erst bei sehr großen Werten für die Oberflächenleitfähigkeit erhält man einen bedeutenden Einfluss auf $\tan(\Psi)$ und Δ , und zwar wird das Minimum in $\tan(\Psi)$ deutlich weniger tief und geringfügig zu größeren Winkeln verschoben (Abb. 8).

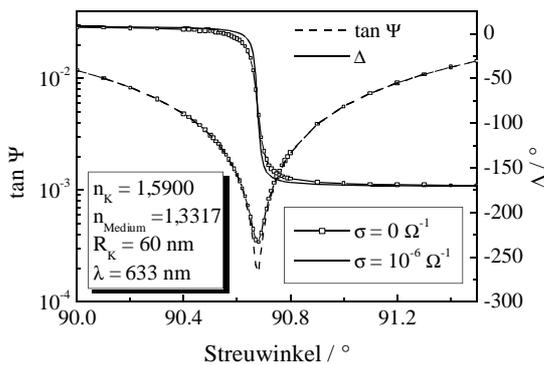


Abbildung 7: $\tan(\Psi)$ (gestrichelte Linie) und Δ (durchgezogene Linie) für Kugeln (Radius $R_K = 100 \text{ nm}$, $n_K = 1,5900$) in Wasser ($n = 1,3317$) für zwei Oberflächenleitfähigkeiten ($0 \Omega^{-1}$ und $10^{-6} \Omega^{-1}$).

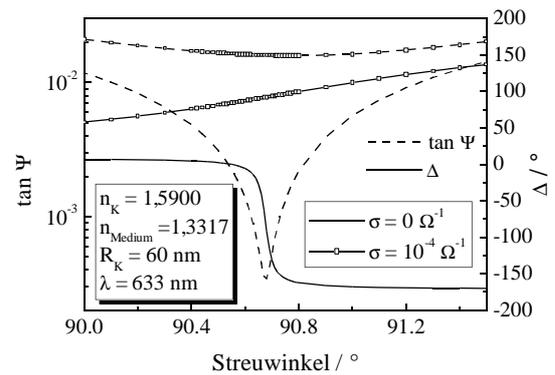


Abbildung 8: $\tan(\Psi)$ (gestrichelte Linie) und Δ (durchgezogene Linie) für Kugeln (Radius $R_K = 100 \text{ nm}$, $n_K = 1,5900$) in Wasser ($n = 1,3317$) für zwei Oberflächenleitfähigkeiten ($0 \Omega^{-1}$ und $10^{-4} \Omega^{-1}$).

Rostalski und Quinten (1996) schätzen die Werte für die Oberflächenleitfähigkeit von Metallen ab, und berechnen ihren Einfluss auf die Lage der Plasmonenresonanz in Metallkolloiden. Auch sie finden, dass der Einfluss der Oberflächenleitfähigkeit auf die Lage der Plasmonenresonanz außer für sehr kleine Metallpartikel sehr klein ist.

3.2.6.4 Partikel mit beliebig vielen Schichten

Kerker (1969) gibt ein Modell an, mit dem die Streuung von Partikeln mit einer beliebigen Anzahl von Schichten berechnet werden kann. Auf die Wiedergabe der Mie-Koeffizienten a_n und b_n soll hier verzichtet werden. Dieses Modell wurde benutzt, um die Streuung von Partikeln mit einem Brechungsindexprofil zu berechnen, indem ein Modell mit vielen Schichten (etwa 100) benutzt wurde.

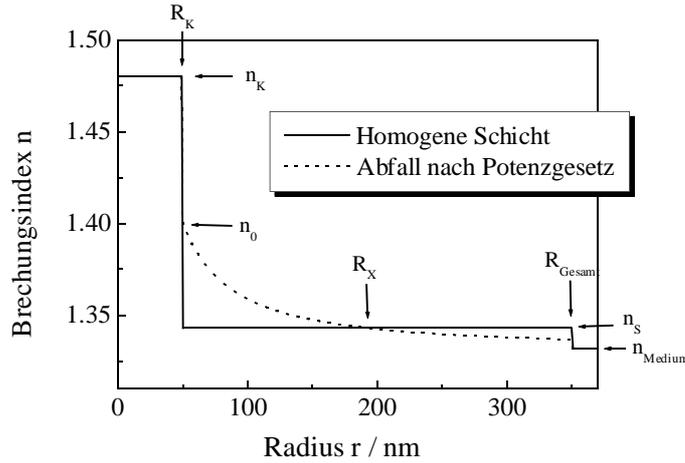


Abbildung 9: Die verwendeten Brechungsindexprofile für Abb. 10 und 11. R_K ist der Kernradius, R_{Gesamt} der Gesamtradius, n_K der Kernbrechungsindex, n_{Medium} der Mediumsbrechungsindex, n_S der Schichtbrechungsindex und n_0 der Brechungsindex am Beginn des Abfalls nach einem Potenzgesetz der Form (57). R_x ist der Punkt, an dem der Brechungsindex des Abfalls den Wert des Schichtbrechungsindex der homogenen Schicht erreicht.

Der Unterschied in $\tan(\Psi)$ und Δ für unterschiedliche Brechungsindexverläufe ist in Abb. 10 und 11 illustriert. Abb. 10 zeigt $\tan(\Psi)$ und Δ für eine Kugel mit Kernradius R_K und Gesamtradius R_{Gesamt} mit einer homogenen Schicht, die einen Brechungsindex n_S hat. Zum Vergleich zeigt Abb. 11 $\tan(\Psi)$ und Δ für eine Kugel mit Kernradius R_K und Gesamtradius R_{Gesamt} mit einer Schicht mit abfallendem Brechungsindex $n(r)$ nach dem Potenzgesetz

$$n(r) - n_{Medium} = (n_0 - n_{Medium}) \cdot \left(\frac{r}{R_K} \right)^\gamma \quad (57)$$

n_0 ist darin der Brechungsindex auf der Kugeloberfläche, n_{Medium} der Brechungsindex des umgebenden Mediums und γ der Exponent, der den Abfall bestimmt. Potenzgesetze werden in der Polymerphysik häufig verwendet und spielen in einem Fall in Abschnitt 5.2.2 eine Rolle.

Der Verlauf der Profile ist in Abb. 9 dargestellt. Der Wert des Schichtbrechungsindex für die Rechnungen wurde durch die Normierungsbedingung

$$\int_{R_K}^{R_x} ((n(r) - n_{Medium}) - (n_S - n_{Medium})) r^2 dr = \int_{R_x}^{R_{Gesamt}} ((n_S - n_{Medium}) - (n(r) - n_{Medium})) r^2 dr \quad (58)$$

festgelegt. Das bedeutet, dass die Menge an Material (z.B. Polymer), die zu einem Brechungsindexunterschied zwischen Lösungsmittel und Partikel führt, in beiden Fällen, d.h. mit homogener Schicht und mit kontinuierlich abfallendem Brechungsindexprofil, gleich ist. Als Wert für den Exponenten γ wurde -1,333 verwendet, da man für Polymere in einem guten Lösungsmittel einen Exponenten von -4/3 für den Abfall der Konzentration der Wiederholungseinheit vom Kugelmittelpunkt findet (Daoud, Cotton, 1982; Zhulina, Birstein, 1985). Die Ergebnisse zeigen,

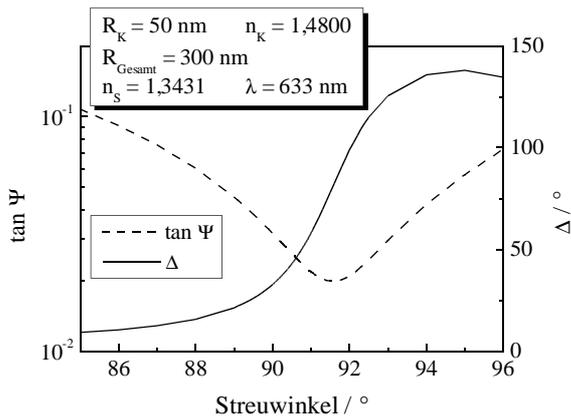


Abbildung 10: $\tan(\Psi)$ (gestrichelte Linie) und Δ (durchgezogene Linie) für eine Kugel mit kompakter Schicht mit den angegebenen Parametern.

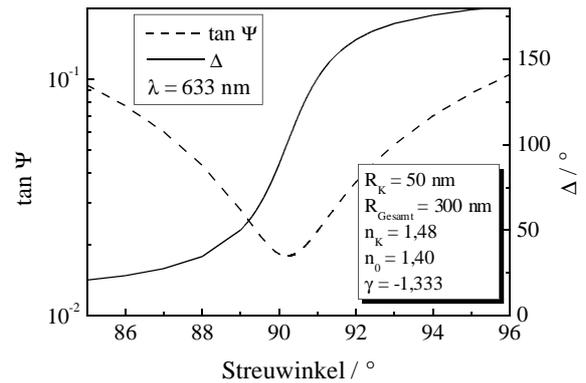


Abbildung 11: $\tan(\Psi)$ (gestrichelte Linie) und Δ (durchgezogene Linie) für eine Kugel mit Schicht mit kontinuierlich variierendem Brechungsindexprofil mit den angegebenen Parametern.

dass $\tan(\Psi)$ und Δ für die beiden Fälle deutlich unterschiedlich sind. Durch den fast kontinuierlichen Übergang des Brechungsindex der Schicht im Falle eines abfallenden Brechungsindexprofils (Abb. 9) liegt das Minimum in $\tan(\Psi)$ und der Phasensprung in Δ deutlich näher am Winkel von 90° als für eine vergleichbare homogene Schicht.

3.2.6.5 Partikel mit doppelbrechender Schicht

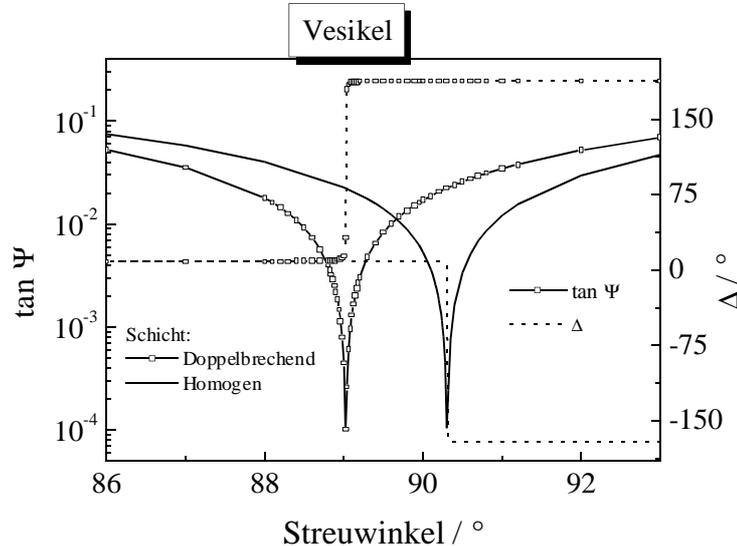


Abbildung 12: $\tan(\Psi)$ (durchgezogene Linie) und Δ (gestrichelte Linie) für Vesikel mit einem Kernradius R_k von 45 nm, einer Schichtdicke d_s von 4 nm in Wasser ($n_{\text{Medium}} = 1,3317$) bei 633 nm. Dabei ist einmal eine Rechnung für eine homogene Schicht ($n_s = 1,4600$) und zum anderen eine für eine doppelbrechende Schicht ($n_{\text{transversal}} = 1,4600$, $n_{\text{normal}} = 1,7400$) dargestellt. Die Werte für die Brechungsindizes orientieren sich an den von Hahn und Aragón (1994) angegebenen.

Es gibt eine geschlossene Lösung für die Streuung von kugelförmigen Partikeln mit einer

doppelbrechenden Schicht (Roth, Dignam, 1973)⁷, bei der die Doppelbrechung radial orientiert ist, d.h. die Schicht einen Brechungsindex in Richtung vom Kugelmittelpunkt nach außen ($n_{transversal}$) und einen senkrecht dazu (n_{normal}) besitzt. Die hier verwendeten Formulierungen einschließlich der Korrekturen sind in Anhang 11.4 aufgelistet.

Eine Näherung für doppelbrechende Schichten, die klein gegen das Gesamtpartikel sind, wird von Lange und Aragón (1990) angegeben. Diese ist aber nicht auf die ellipsometrische Streuung anwendbar, weil durch die Form der Näherung das Minimum in $\tan(\Psi)$ und der Phasensprung in Δ immer bei exakt bei 90° liegen. Eine Näherung für doppelbrechende Schichten mittlerer Dicke geben Hahn und Aragón (1994) an. Die Autoren stellen aber fest, dass gerade im Bereich um 90° , also im Bereich des Minimums von $\tan(\Psi)$, die Übereinstimmung zwischen der exakten Theorie von Roth und Dignam (1973) und der Näherung schlecht ist. Das zeigt, dass Näherungen in diesem Bereich nur mit Vorsicht zu betrachten sind.

Ein Beispiel für den Einfluss der Doppelbrechung der Schicht auf die Streuung ist in Abb. 12 gezeigt. Dabei ist zu sehen, dass das Minimum von $\tan(\Psi)$ zu Streuwinkeln verschoben werden kann, die kleiner als 90° sind. Im gezeigten Beispiel ist außerdem die Richtung des Phasensprungs von Δ umgekehrt, wenn man von der homogenen Schicht zur doppelbrechenden Schicht geht. Der Minimumswinkel von $\tan(\Psi)$ verschiebt sich allgemein zu kleineren Streuwinkeln, wenn $n_{normal} > n_{transversal}$ ist, und zu größeren Streuwinkeln, wenn $n_{transversal} > n_{normal}$ ist.

3.2.6.6 Sonstige Erweiterungen der Mie-Theorie

Bohren formulierte die Streuung von optisch aktiven Kugeln (1974) und von isotropen Kugeln mit optisch aktiver Schale (1975). Die Streuung von isotropen Kugeln im optisch aktiven Medium wird von Lindell und Silverman (1997) berechnet. Auch für leitfähige Kugeln mit optisch aktiver Schicht gibt es Lösungen für Mie-Koeffizienten a_n und b_n (Yung, Hu, 2002). Hier sollen keine Beispiele für Rechnungen mit diesen Modellen angegeben werden.

In neuerer Zeit werden vor allem Mie-Rechnungen für nichtsphärische Partikel veröffentlicht. Da solche Teilchen jenseits des Schwerpunkts dieser Arbeit liegen, sollen diese hier auch nicht betrachtet werden. Übersichten gibt es z.B. von Wriedt (1998) und Mishchenko (2002).

⁷ In diesem Zusammenhang muss auf die Korrektur zweier Fehler in der Originalarbeit hingewiesen werden (Roth, Dignam, 1976). Außerdem ist eine der Bessel-Funktionen $J_{-n}(x)$ von Lange und Aragón (1990) durch eine vom Typ $N_n(x)$ ersetzt worden, die das korrekte Verhalten der Bessel-Funktionen für gebrochene Ordnungen sicher stellen (Hahn, Aragón, 1994).

4 Experimenteller Teil

4.1 Methoden

4.1.1 Der Lichtstreuenaufbau für die ellipsometrische Streuung

Der verwendete Lichtstreu-Aufbau ist eine Modifikation eines kommerziellen Goniometeraufbaus ALV/SP-86 der Firma ALV GmbH, Langen. Eine Skizze ist in Abb. 13 zu sehen. Zusätzlich zum ursprünglichen Aufbau wurden dabei polarisationsoptische Komponenten in den Strahlengang eingebaut. Im Einzelnen wurden ein Polarisator und ein Kompensator vor der Probe (P und C1), sowie ein Kompensator und ein Analysator nach der Probe (C2 und A) hinzugefügt.

Die Polarisatoren sind Glan-Thompson-Prismen aus Kalkspat (Bernhard Halle Nachfl. GmbH, Berlin) und haben ein Intensitätsauslöschungsverhältnis von 10^{-8} . Die Kompensatoren sind aus Quarzglas gefertigt (ebenfalls Bernhard Halle Nachfl. GmbH, Berlin) und fungieren als $\lambda/4$ -Platte⁸ für die beiden verwendeten Wellenlängen 532 und 633 nm.

Die Kompensatoren C1 und C2, der Polarisator und der Analysator sind durch Drehversteller mit Schrittmotoren des Typs DMT65 von Owis (Staufen) automatisiert drehbar.

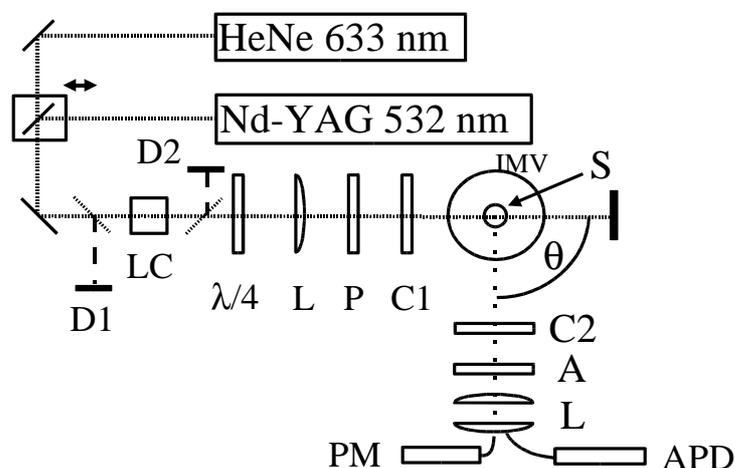


Abbildung 13: Skizze des verwendeten Aufbaus. Beschreibung siehe Text. Optische Elemente und Abkürzungen: D1/D2 – Photodioden, LC – Flüssigkristallintensitätssteuerung, L – Linse, P – Polarisator, C1 / C2 – Kompensatoren, A – Analysator, S – Probe, IMV - Streubad, PM – Photomultiplier, APD – Avalanche-Photodiode.

⁸ Dabei verzögern die Verzögerungsplatte die Wellenlänge 532 nm um $8 \frac{3}{4}$ Ordnungen und die Wellenlänge 633 nm um $7 \frac{1}{4}$ Ordnungen. Effektiv wirken sie also wie eine $\lambda/4$ -Platte für 633 nm und eine $3\lambda/4$ -Platte für 532 nm. Das hat zur Folge, dass sämtliche Δ -Werte, die mit 532 nm gemessen wurden, gegenüber denen mit 633 nm vorzeichenvertauscht sind.

Experimenteller Teil

Als Lichtquelle dient zum einen ein Helium-Neon-Laser des Typs PL-3000 (Polytec, Berlin) mit einer Wellenlänge von 633 nm (rot, Leistung 34 mW), zum anderen ein frequenzverdoppelter diodengepumpter Neodym-YAG-Laser, Modell DPSS-532-400 (Coherent Inc., San Diego, USA), mit einer Wellenlänge von 532 nm (grün) und einer Leistung von 400 mW.

Das in jeden Fall vertikal polarisierte Licht eines der beiden Laser durchläuft zunächst zwei Strahlteiler, um mit einem Teilstrahl die Intensität des einfallenden Lichtes über Photodioden bestimmen zu können. Zwischen den beiden Dioden befindet sich ein Newport Liquid Crystal Controller 932-CX (Newport Corporation, Irvine, USA), mit dem die auf die Probe gerichtete Lichtintensität variiert werden kann, manuell oder per Software vom Steuercomputer aus.

Nach der Intensitätskontrolle wird das linear polarisierte Licht mit Hilfe einer $\lambda/4$ -Platte in zirkular polarisiertes Licht umgewandelt, welches dann durch eine Linse L (Brennweite 200 mm) auf die Mitte der Probe S fokussiert wird.

Bevor das Licht auf die Probe S trifft, durchläuft es noch den Polarisator⁹ P und den Kompensator C1. Damit kann -je nach Stellung der beiden Elemente P und C1- jede beliebige Polarisation des Lichtes vor der Probe erzeugt werden.

Die Probe selbst befindet sich in einer zylinderförmigen Küvette, welche in einem mit Toluol gefüllten Streubad (IMV, „index matching vat“) hängt. Toluol wird in der Lichtstreuung üblicherweise verwendet, da es einen Brechungsindex hat, der sehr nahe an dem des als Küvettenmaterial verwendeten Quarzglas liegt. Damit werden Reflexe unterdrückt.

Das gestreute Licht durchläuft erst den Kompensator C2 und danach den Analysator A. Damit kann jede beliebige Polarisation analysiert werden. Am Ende wird das Licht in eine Monomode-Faser eingekoppelt und mit einem Photomultiplier (PM) die Intensität gemessen. Der Kompensator C2, der Analysator und alle folgenden Elemente einschließlich der Detektoren sind auf einem Goniometerarm montiert, sodass der Streuwinkel in einem Bereich von 12° bis 150° variiert werden kann.

Für Messungen sehr geringer Intensitäten steht alternativ zum Photomultiplier eine Avalanche-Photodiode (APD) (ALV GmbH, Langen) zur Verfügung.

Das Intensitätsprofil des Lasers senkrecht zum Strahl kann durch Gleichung (47) beschrieben werden. Im Brennpunkt der Linse ist der Radius w in (47) der Strahltaillenradius. Das Streuvolumen liegt genau im Brennpunkt der Linse (L in Abb. 13). Die Kenntnis des Strahltaillenradius ist für Modellrechnungen nötig. Prinzipiell kann der Strahlradius gemessen werden, indem man Blenden verschiedener Größe in den Strahl hält, und misst, welcher Anteil der Gesamtintensität noch auf einen dahinter platzierten Detektor fällt.

⁹ Um eine höhere Intensität zu erreichen, ist noch eine $\lambda/4$ -Platte (nicht gezeigt in Abb. 13) fest unter einem Winkel von 45° mit dem Polarisator P verbunden. Es dient dazu, die zirkulare Polarisation schon vor dem Polarisator in annähernd lineare umzuwandeln.

<i>Laser</i>	<i>Strahldivergenz</i>	<i>Strahldurchmesser bei Austritt</i>	<i>Strahltaillenradius im Streuvolumen</i>
HeNe	0,8 mrad	1,25 ± 0,1 mm	32 µm
Nd-YAG	1,3 mrad	0,7 mm	330 µm

Tabelle 1: Daten über die Strahlprofile der verwendeten Laser und den Strahlradius in der Mitte der mit Wasser gefüllten Küvette. Quelle für die Strahldivergenz und den Strahlradius am Ort des Austritts des Strahls aus dem Laser sind die Handbücher der Hersteller.

Die Strahltaille befindet sich jedoch für alle realen Situationen innerhalb der Küvette, da der Aufbau so justiert ist. Dort kann man ihren Radius aber nicht messen. Eine Möglichkeit, den Strahltaillenradius abzuschätzen, bietet die Berechnung des Strahlradiuses entlang des Strahls. Dazu wurden in unserem Fall die Angaben der Laserhersteller benutzt, die Werte für die Strahldivergenz – also den Öffnungswinkel – und den Strahlradius am Ort des Austritts aus dem Laser angeben. Kennt man dann die Brennweite der Linse vor der Probe (hier 200 mm), kann man den Strahltaillenradius in der Probe abschätzen (z.B. Meschede, 1999). Die Angaben und Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Die so gewonnenen Ergebnisse sind aber nur als Abschätzung geeignet, da viele Nichtidealitäten in den optischen Elementen, die der Strahl auf seinem Weg passiert, nicht berücksichtigt sind, und dadurch das Intensitätsprofil (47) nicht mehr gegeben ist.

4.1.2 Ellipsometrische Streumessungen und deren Auswertung

4.1.2.1 Messung

Die ellipsometrischen Parameter $\tan(\Psi)$ und Δ wurden bestimmt, indem in einem Polarisatorwinkelbereich von 0 bis 180° und einem Analysatorwinkelbereich von üblicherweise 160 bis 200° bei festem Kompensator C1 (+45°) die Intensität gemessen wurde. Der zweite Kompensator war entweder ausgebaut, oder wurde relativ zum Analysator auf 0° gehalten, was ihn deaktiviert. $\tan(\Psi)$ und Δ folgen dann aus den Intensitäten in Abhängigkeit vom Polarisator- und Analysatorwinkel. Die Messung umfasst dabei zwei Zonen, die erhaltenen Werte sind also zweizonengemittelte Ergebnisse für $\tan(\Psi)$ und Δ (Azzam, Bashara, 1977). Das Vorgehen entspricht der Nullellipsometrie. Als Funktion der Intensität I von Analysatorwinkel A und Polarisatorwinkel P wurde

$$I = \frac{1}{4} (I_{VV} + I_{HH} + \cos(2A)(I_{HH} - I_{VV}) + 2 \sin(2A) I_X \sin(2P - \Delta)) \quad (59)$$

verwendet (R. Sigel, unveröffentlichte Ergebnisse). Die Parameter sind darin I_{VV} , I_{HH} , I_X und Δ , so, wie in den Gleichungen (43) verwendet.

In der Ellipsometrie gibt es drei Varianten, die Parameter $\tan(\Psi)$ und Δ zu bestimmen. Die

Experimenteller Teil

Nullellipsometrie, die hier benutzt worden ist, die Rotierende-Analysator-Ellipsometrie (RAE), und die Ellipsometrie unter Nutzung eines photoelastischen Modulators (Azzam, Bashara, 1977).

Die Nullellipsometrie ist dabei die langsamste Messvariante. Der Hauptvorteil ist aber, dass die Fehlerempfindlichkeit am geringsten ist (Nee, Cole, 1998; Nee, 1991, 1999, 2001). Um mit ellipsometrischer Streuung Dicke und Brechungsindex von Schichten auf Kolloiden bestimmen zu können, muss man speziell nahe dem Minimum von $\tan(\Psi)$ bzw. dem Sprung von Δ messen. Gerade dort wird aber die Fehlerempfindlichkeit der Rotierenden-Analysator-Ellipsometrie besonders groß (Nee, Cole, 1998). Damit ist diese Variante für die Anwendung in der ellipsometrischen Streuung nicht geeignet.

Die Ellipsometrie unter Nutzung von photoelastischen Modulatoren wurde bereits für Streuexperimente realisiert (Hunt, Huffman, 1973 und 1975). Den bisherigen Höhepunkt erreichte diese Technik in einem Aufbau, der durch die Kopplung von vier photoelastischen Modulatoren die simultane Messung aller 16 Elemente der Streu-Mueller-Matrix ermöglicht (Thompson et al., 1980). Dieser ist aber sowohl im Hinblick auf die Justierung als auch auf die Elektronik sehr aufwändig. Solche Messaufbauten werden z.B. verwendet, um nichtkugelförmige Objekte zu erfassen. Die Abweichung von der Kugelform äußert sich dabei in der Aufhebung bestimmter Symmetrien in der Streu-Mueller-Matrix (Perry et al., 1978; Witkowski et al., 1998).

Ein Problem, welches bei photoelastischen Modulatoren auftreten kann, sind mehrfache Rückreflexe, von denen dann mehrfach die Phase moduliert wird (Leine, 2000). Solche Rückreflexe führen zu enormen Fehlern in den ellipsometrischen Parametern (Azzam, Bashara, 1977). In der Justierung für die Streuung wird versucht, die Rückreflexe möglichst genau auf den einfallenden Strahl zu bringen. Dieses Vorgehen provoziert aber genau solche Fehler durch mehrfach reflektiertes Licht.

4.1.2.2 Auswertung

Die Extraktion der Partikelparameter aus den streuwinkelabhängigen $\tan(\Psi) / \Delta$ – Daten erfolgte mit Hilfe eines zunächst in C, später in C++ realisierten Programms. Verwendet wurde ein simuliertes Abkühlen („simulated annealing“), gekoppelt mit einem „downhill simplex“-Algorithmus entsprechend angepasst aus den Programmen von Press et al. (1997). Üblicherweise wurde dabei als Modell eine Kugel mit dem Brechungsindex n_K und dem Radius R_K mit einer Schicht der Dicke d_S und dem Brechungsindex n_S in einem Medium mit dem Brechungsindex n_{Medium} zugrunde gelegt. In einigen (im Text angegebenen) Fällen wurden andere Modelle der Schicht zugrunde gelegt. Dem Unterschied in den Brechungsindizes zwischen den beiden verwendeten Wellenlängen wurde Rechnung getragen, indem in den meisten Fällen mit Literaturwerten (z.B. Brandrup et al., 1999; Lide, 1999; Lechner, 1992) der Brechungsindex der

einen Wellenlänge in den der anderen umgerechnet wurde. In diesen Fällen sind die in der Arbeit angegebenen Brechungsindizes die für die Wellenlänge 633 nm. In einigen Fällen, speziell wenn der Schichtbrechungsindex genügend verschieden von Lösungsmittelbrechungsindex und Kernbrechungsindex war, wurde die Dispersion der Brechungsindizes vernachlässigt.

Das verwendete simulierte Abkühlen benutzt eine Energiefunktion. In der hier verwendeten

Variante ist das die Summe der Fehlerquadrate χ^2 ,
$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_{calc} - y_{meas}}{\sigma_{meas}} \right)^2$$
, worin y_{calc} und y_{meas}

berechneter Wert bzw. Messwert bedeuten, N die Anzahl der Messpunkte ist und σ den Messfehler bezeichnet. Diese Funktion soll minimiert werden. Üblicherweise akzeptieren Algorithmen zur Funktionsminimierung vorgeschlagene neue Parameter nur, wenn χ^2 dadurch kleiner wird als bisher. Das Besondere am simulierten Abkühlen ist, dass es neue Parametersätze immer akzeptiert, wenn χ^2 kleiner wird, und mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit die Änderungen akzeptiert, wenn χ^2 größer wird. Diese Wahrscheinlichkeit ist umso größer, je größer eine im System definierte Temperatur ist. Wie beim wirklichen Abkühlen wird diese Temperatur im Verlaufe des Prozesses gesenkt, sodass die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System aus einem Minimum herausbewegt, immer kleiner wird. In der in dieser Arbeit verwendeten Implementation wird wie von Press et al. (1997) beschrieben, zu jedem Parameterwert p , der variiert werden soll, der Logarithmus einer Zufallszahl r multipliziert mit der Temperatur T addiert, $p = p + T \cdot \lg(r)$. Von dem neuen Parameterwert nach einem Iterationsschritt wird der Term $T \lg(r)$ subtrahiert.

Simuliertes Abkühlen ist eine sehr erfolgreiche Strategie zum Finden globaler Minima für Probleme mit einem diskreten Konfigurationsraum (z.B. Kirkpatrick et al., 1983). Man kann es aber auch für Probleme mit kontinuierlich variierbaren Parametern nutzen. So scheint sich der Ansatz z.B. beim Anpassen der Gewichte neuronaler Netze einer gewissen Beliebtheit zu erfreuen (Callan, 2003), da man so Probleme mit lokalen Minima umgehen kann.

Eine weitere Variante, in Problemen mit lokalen Minima globale Minima zu finden, ist die, unterschiedliche Startwerte für die Parameter zu nutzen. Auch dieser Ansatz ist implementiert worden und wird in Kombination mit dem simulierten Abkühlen eingesetzt. Dabei werden in einem vorgegebenen Intervall zufällig verschiedene Startwerte für die Funktionsminimierung ausgewählt.

Die Fehler wurden mit einer Variante der „Bootstrap“-Methode nach Efron und Tibshirani (1986) berechnet. Dabei werden wie von Press et al. (1997) vorgeschlagen aus den Messdaten künstliche Datensätze generiert, und zwar indem der Messwert im Rahmen des Messfehlers zufällig variiert wird. Danach werden Mischdatensätze aus den generierten Datensätzen und den Messwerten erzeugt, und diese erneut mit den gleichen Startwerten für die Parameter dem Anpassungsalgorithmus unterworfen.

Experimenteller Teil

Es wurde also eine Variante klassischer nichtlinearer Kurvenanpassung verwendet. Man gibt Startparameter vor, berechnet für diese die zu erwartenden Messwerte und versucht dann, durch Variation der Parameter die Fehler zu minimieren. Zwar gibt es in der Literatur auch Arbeiten, die ein Berechnen der Mie-Koeffizienten a_n und b_n (27) und (28) aus Daten für S_1 und S_2 nach (25) ermöglichen (Ludlow, Everitt, 2000). Aus den a_n und b_n folgen dann die Parameter des Partikels. Dazu müssen allerdings Daten aus dem Winkelbereich von 0° bis 90° (oder 90° bis 180°) vorliegen. Im Fall der von uns verwendeten Apparatur ist allerdings eine Messung bei Winkeln über 150° nicht möglich. Bis zu sehr kleinen Streuwinkeln zu messen, ist wegen diverser potenzieller Störmöglichkeiten (Staub, Assoziate, Abweichungen aus der Streuebene) nicht praktikabel. Noch dazu ist es sehr aufwändig, einen Aufbau zu justieren, bei dem zwei Wellenlängen über den Winkelbereich von praktisch 0° bis 180° korrekte Intensitäten liefern. Vor allem an den Rändern des Intervalls sind die Messungen fehlerbehaftet. Da aber die Größen, die Ludlow und Everitt (2000) als Integranden in ihrer Integraltransformation verwenden, gerade an den Intervallrändern Maxima haben, kann man nur schwer einen gewissen Bereich vernachlässigen.

Der von uns verfolgte Ansatz erfordert dagegen Messungen über nur einen kleinen Winkelbereich (üblicherweise $5^\circ - 10^\circ$), der nahe am Streuwinkel von 90° liegt.

4.1.2.3 Probleme durch Doppelbrechung der Eintrittsfenster

Ein Problem ist die Doppelbrechung des Streubads. Wie im Anhang 11.5 gezeigt wird, hat die Doppelbrechung von Eintrittsfenstern einen Einfluss auf $\tan(\Psi)$ und Δ . Und zwar wird $\tan(\Psi)$ um einen Faktor verändert, während Δ um einen additiven Wert verschoben wird (Gleichung 124).

Transmissionsellipsometriemessungen (d.h. mit dem Goniometer bei Streuwinkel 0°) zeigen, dass die Doppelbrechung hauptsächlich vom Eintrittsfenster des Streubades kommt. Die Küvette hat keinen Einfluss darauf, und der Austritt höchstens einen sehr kleinen.

Durch „Benchmark-Systeme“ wurden die Parameter zur Korrektur der Doppelbrechung bestimmt. Allerdings gibt es für den Winkelbereich um das Minimum in $\tan(\Psi)$ bzw. den Phasensprung in Δ keine geeigneten Systeme. Daher wurden Messungen vom Minimum entfernt, an Winkeln zwischen 30° bis 65° und 120° bis 145° durchgeführt und diese mit Rechnungen für die jeweiligen Partikel verglichen. Da die $\tan(\Psi)$ - und Δ -Werte für unterschiedliche Systeme in diesem Winkelbereich nicht sehr unterschiedlich sind, wenn die Partikel nicht zu groß sind, und das Minimum im Formfaktor noch deutlich außerhalb des zugänglichen Winkelbereichs liegt, sind prinzipiell alle kleineren Partikel dazu geeignet. Hier wurden Messungen mit SDS-Mizellen, Poly(styrol)-Latizes und den in Abschnitt 5.2.1 untersuchten PMMA-PNIPAM-PEG-Blockcopolymerpartikeln durchgeführt. Das Ergebnis ist dabei, dass der Korrekturfaktor für $\tan(\Psi)$

$1,00 \pm 0,02$ beträgt, also $\tan(\Psi)$ nicht korrigiert werden muss. Der additive Korrekturterm für Δ wurde zu $(8,7 \pm 0,5)^\circ$ für 633 nm und $(11,9 \pm 0,6)^\circ$ für 532 nm bestimmt.

Eine Analyse der Fensterdoppelbrechung für die Reflexionsellipsometrie wird von Stagg und Charalampopoulos (1993) angegeben. Dort hat man vier Parameter, die die Doppelbrechung von Eintritts- und Austrittsfenster beschreiben, und um diese zu bestimmen, wird vorgeschlagen, mit und ohne Fenster eine bekannte Oberfläche zu vermessen. Da diese Möglichkeit hier ausfällt, bleibt nur die Möglichkeit, die Messung mit berechneten Werten zu vergleichen, und wieder die Doppelbrechung eines Fensters zu vernachlässigen.

4.1.3 Dynamische Lichtstreuung

Die Messungen der Intensitäts-Autokorrelationsfunktionen erfolgte mit einem Korrelator des Typs ALV-5000 der Firma ALV GmbH, Langen, auf oben erwähntem Goniometeraufbau. Als Detektor des Streulichtes wurde für „normale“ polarisierte Lichtstreuung (VV-Lichtstreuung) der Photomultiplier verwendet. Für Messungen mit geringer Intensität, d.h. depolarisierter Lichtstreuung (VH-Lichtstreuung) und Messungen der ellipsometrischen dynamischen Lichtstreuung kam die Avalanche-Photodiode als Detektor zum Einsatz.

Die Messungen der ellipsometrischen dynamischen Lichtstreuung erfolgten dabei derart, dass bei bestimmten Streuwinkeln, üblicherweise 20° , 30° , 45° , 65° , 145° und dem Winkel des Minimums von $\tan(\Psi)$, die Polarisator- und Analysatorstellung (bei fester Kompensatorstellung von $+45^\circ$) eine Einstellung mit minimaler Intensität gesucht wurde, und an dieser dann mit der Avalanche-Photodiode die Intensitätsautokorrelationsfunktion gemessen wurde. Im Gegensatz zur VV-, VH-, oder HH-Lichtstreuung wurde dabei also die Stellung von Polarisator- und Analysator je nach Streuwinkel verändert.

Für die Messungen (VV und VH) mit einer Wellenlänge von 488 nm wurde ein Aufbau verwendet, der dem von Peytcheva (2000) beschriebenen entspricht. Nur wurde der Photomultiplier durch eine Avalanche-Photodiode ersetzt.

Zur Inversion der Daten wurde das Programm CONTIN (Provencher, 1982a und 1982b) für inverse Laplacetransformationen von Daten mit Rauschen verwendet. Lösungen mit einem Regularisierungsparameter α (Provencher, 1982a) von etwa 10^{-4} wurden verwendet. Die Ergebnisse der inversen Laplacetransformation wurden mit einem Gauß-Profil, wie in Gleichung (90) in Kapitel 6 angepasst. Waren mehrere Prozesse anwesend, wurde eine Überlagerung von Gauß-Funktionen benutzt.

4.1.4 Weitere Messungen

Statische Lichtstreuungsmessungen wurden ebenfalls auf dem oben beschriebenen Goniometeraufbau durchgeführt.

ζ -Potenzialmessungen wurden auf einem Zetamaster 5002, Malvern Instruments, Malvern, Großbritannien, durchgeführt.

Brechungsindexinkremente wurden mit einem interferometrischen Refraktometer des Typs ScanRef der Firma Nanofilm Technologie, Göttingen, gemessen.

Brechungsindizes wurden mit einem Abbé-Refraktometer (Winopal Forschungsbedarf GmbH, Hannover) bestimmt. Als Werte für Wasser wurden dabei in dieser Arbeit 1,3317 für 633 nm und 1,3345 für 532 nm verwendet.

Messungen der Dichte von Kolloiden wurden in einem H₂O/D₂O-Dichtegradienten (Lange, 1980) bzw. einem Saccharose-Dichtegradienten mit einer Ultrazentrifuge vom Typ XL-I von Beckman Coulter (Palo Alto, USA) vorgenommen.

Alle in dieser Arbeit angegebenen Fehler sind die einfache Standardabweichung der entsprechenden Größe.

4.2 Materialien

Toluol als Flüssigkeit für das Streubad wurde in HPLC-Qualität von Acros Organics BVBA, Geel, Belgien, bezogen, CsBr vom gleichen Lieferanten und NaCl von VWF International, Darmstadt.

Alle Proben in Wasser wurden mit entionisiertem Wasser (Leitfähigkeit 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$) verdünnt bzw. vorbereitet. Im Ergebnisteil wurde diese Leitfähigkeit benutzt, um daraus eine effektive NaCl-Konzentration abzuschätzen, d.h. die Konzentration einer NaCl-Lösung, die die gleiche Leitfähigkeit hat, wie das verwendete Wasser. Diese Konzentration liegt bei etwa $2 \cdot 10^{-7}$ mol/L und wird natürlich z.T. von der Autoprotolyse des Wassers bestimmt. Dabei handelt es sich aber um eine Größenordnungsabschätzung, die hauptsächlich dazu dient, den Wert „kein Salzzusatz“ auf einer logarithmischen Skala darzustellen.

Das Wasser wurde durch Filter mit einer Porengröße von 0,2 μm filtriert, die Proben nach der Einstellung einer geeigneten Konzentration durch Filter der Porengröße 5 μm . Die verwendeten Filter hatten eine Celluloseacetatmembran und wurden von Sartorius, Göttingen, oder Schleicher und Schuell, Dassel, bezogen.

Die verwendeten Streulichtküvetten waren Quarzglas-Zylinderküvetten der Firma Hellma, Müllheim.

Die Präparation der verschiedenen Proben wird im Folgenden beschrieben.

PMMA-PNIPAM-PEG. Die Blockcopolymeren wurden von V. Khrenov synthetisiert

(Khrenov, 2002). Für die hier dargestellten Untersuchungen wurde die gefriergetrocknete Probe in Wasser dispergiert und mit einem Ultraschallstab beschallt. Danach wurde die Probe auf die gewünschte Konzentration mit Wasser verdünnt.

PS-Latizes. Die in der Heterophasenpolymerisations-Gruppe des Instituts hergestellten Latexdispersionen wurden auf die gewünschte Konzentration an Latex verdünnt. Die Proben hatten nach der Konzentrationseinstellung einen *pH*-Wert zwischen 5 und 5,5.

PMMA-NaPSS. Auch diese Polymere wurden von V. Khrenov synthetisiert (Khrenov, 2002). Für die hier vorgestellte Versuchsreihe wurde die Probe als Feststoff in Wasser aufgelöst, 15 min im Ultraschallbad beschallt und über 24 h gerührt. Anschließend wurden die Proben mit Wasser bzw. unter Zugabe von NaCl-Lösung auf die gewünschte Konzentration gebracht. Auch diese Proben hatten nach der Konzentrationseinstellung einen *pH*-Wert zwischen 5 und 5,5.

Lipidvesikel. Lösungen der Lipide in Chloroform (Avanti Polar Lipids, Alabaster, USA) wurden eingesetzt, das Chloroform wurde verdampft, die verbleibenden Lipide wurden in Wasser dispergiert, zunächst gerüttelt und dann bei einer Temperatur oberhalb der Hauptphasenumwandlungen durch Celluloseacetatmembranen extrudiert. Dabei wurde mit Membranen mit einem Porendurchmesser von 200 nm begonnen. Um kleinere Vesikel zu erhalten, wurden die erhaltenen Dispersionen danach durch Membranen mit der entsprechenden (kleineren) Porengröße extrudiert.

5 Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

5.1 Messungen zur Charakterisierung der Methode

5.1.1 Modellmischungen zum Studium des Einflusses der Polydispersität auf die Messungen

5.1.1.1 Die Bestandteile der Mischungen

Zur Untersuchung des Einflusses der Polydispersität auf die Messungen wurden Poly(styrol)-Latizes (Abb. 14) mit unterschiedlichen Größen benutzt, um Modellmischungen herzustellen, und die erhaltenen Daten zu analysieren. Die Latizes sind mit Perfluorooctansäure stabilisiert, die wegen des zu Wasser sehr ähnlichen Brechungsindex und der geringen Größe nicht als Schicht sichtbar ist. Der hydrophobe Teil entspricht Perfluor-n-heptan, C_7F_{16} . Diese Verbindung hat einen Brechungsindex von 1,26 (Riddick et al., 1986). Berechnet man mit einer C-C-Bindungslänge von 0,154 nm (Glusker et al., 1994) die Moleküllänge der gestreckten Kette, so erhält man einen Wert von etwa 0,9 nm. Der Brechungsindex sollte durch die Carboxylgruppe noch etwas steigen, sodass der Brechungsindex der Schicht sehr nahe an dem von Wasser liegt.

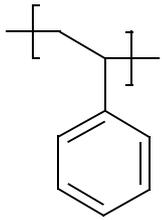


Abbildung 14: Poly(styrol)

Die Partikel sind so monodispers, dass die Formfaktoren dem Modell der monodispersen Kugel angepasst werden können (Abb. 15). Hat man polydisperse Kugeln vorliegen, so sieht man bei kleinen Werten des Streuvektors ein starkes Ansteigen der Intensität und nicht den Verlauf, der in der Messung (Abb. 15) erhalten wurde.

Tabelle 2 gibt Auskunft über die Größen der verwendeten Partikel. Dabei sind der hydrodynamische Radius R_H , der Kugelradius aus dem Formfaktor R_{FF} und der Kugelradius aus der ellipsometrischen Streuung, $R_K^{(Ell)}$ angegeben. Die Auswertung der ellipsometrischen Streuung bei einer Wellenlänge von 633 nm erfolgte dabei so, dass ein Modell einer homogenen Kugel zugrunde gelegt wurde, und der Brechungsindex beim Volumenwert von Poly(styrol) $n = 1,5900$ (Brandrup et al., 1999)¹⁰

festgehalten wurde. Alle Daten sind nur bei einer Konzentration (Tab. 2) gemessen, die hydrodynamischen Radien aber durch Extrapolation auf $q=0$ gewonnen worden.

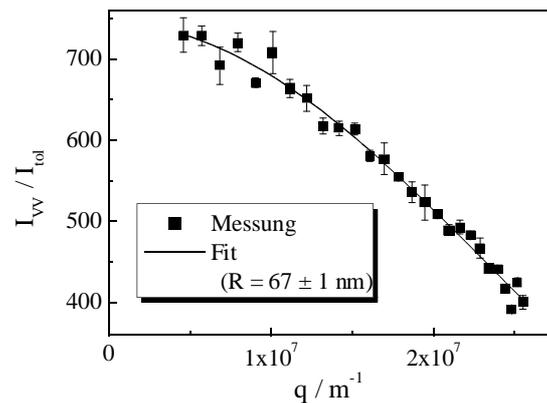


Abbildung 15: Intensitätsverhältnis aus VV-Intensität der Probe und VV-Intensität von Toluol (Messung und angepasste Kurve) in Abhängigkeit vom Streuvektor q für die Probe Eur41.

¹⁰ Brandrup et al. (1999) geben für PS einen Wert von 1,59 bis 1,60 an. In dieser Arbeit wurde mit der unteren Grenze, 1,5900 gearbeitet.

Außer für die Probe Eur61 stimmen der hydrodynamische Radius und der Formfaktorradius gut überein. Nach einem scharfen Filtrieren gibt es auch eine gute Übereinstimmung der Radien für die Probe Eur61.

Der aus der ellipsometrischen Streuung gewonnene Radius liegt in jedem Fall deutlich unter dem Formfaktorradius und dem hydrodynamischen Radius. Dafür gibt es drei Erklärungsmöglichkeiten. Entweder sind die angenommenen Brechungsindizes zu hoch. Oder die ellipsometrische Streuung liefert einen anderen Mittelwert, als die statische und die dynamische Lichtstreuung. Der Einfluss des Brechungsindex wird in Abschnitt 5.1.3 diskutiert. Eine dritte Variante ist, dass der im verwendeten Auswertemodell vernachlässigte Einfluss der Doppelbrechung noch spürbar ist. Im Theorieteil wurde gezeigt, dass eine radial doppelbrechende Schicht das Minimum von $\tan(\Psi)$ zu kleineren Streuwinkeln verschieben kann. Obwohl Polymere im Glaszustand, wie das verwendete Poly(styrol), im Allgemeinen spannungsdoppelbrechend sind, gelten PS-Latexpartikel nach allen Kenntnissen als isotrop (z.B. Mishima, 1980; Semenov et al., 1999). Sie zeigen nur eine sehr geringe VH-Streuung. Wenn sie also doppelbrechend sein sollten, so muss die Kugelsymmetrie gewahrt bleiben. Die Entstehung der Partikel durch die Heterophasenpolymerisation legt es nahe, dass die Polymere doppelbrechend sind.

Probe	w_b	R_H / nm	R_{FF} / nm	$R_K^{(Ell)} / \text{nm}$
Eur41	$2,6 \cdot 10^{-5}$	66 ± 2	68 ± 1	$58,0 \pm 0,5$
Eur48		66 ± 2	66 ± 1	$61,1 \pm 0,2$
Eur61	$1 \cdot 10^{-5}$	159 ± 20	(134 ± 3)	(121 ± 5)
Eur61	(filtriert durch $0,2 \mu\text{m}$)	83 ± 2	80 ± 1	$70,1 \pm 0,2$
Eur62	$1 \cdot 10^{-5}$	85 ± 3	88 ± 1	$78,3 \pm 0,5$
Eur63	$1 \cdot 10^{-5}$	97 ± 3	92 ± 1	$85,3 \pm 0,3$

Tabelle 2: Hydrodynamischer Radius R_H , Formfaktorradius R_{FF} und ellipsometrischer Radius $R_K^{(Ell)}$ der verwendeten Latizes mit einem Massenanteil w_b in der Dispersion. Werte in Klammern () bedeuten, dass eine zufriedenstellende Kurvenanpassung mit dem gewählten Modell nicht möglich war.

5.1.1.2 Messergebnisse ($\tan(\Psi_q)$ und Δ) der Mischungen

Nachdem in 5.1.1.1 die einzelnen Latexdispersionen charakterisiert wurden, werden diese hier genutzt, um Mischungen daraus herzustellen.

Abb. 16 zeigt eine Darstellung mit Messungen für $\tan(\Psi_q)$ für die verschiedenen Partikelarten. Die Messkurve des Latex mit einem hydrodynamischen Radius von 85 nm (Eur62) ist fast deckungsgleich mit der Mischung, die einen hydrodynamischen Radius $\langle R_H \rangle_z$ von 89 nm besitzt. Die Messungen zeigen also einen Mittelwert, ein zusätzlicher Einfluss der Polydispersität, die inkohärente Streuung verursacht, ist nicht zu sehen. Das Verhalten der Messgrößen unterscheidet sich also von dem der statischen Lichtstreuung, bei der Polydispersität auftretende Minima in den

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

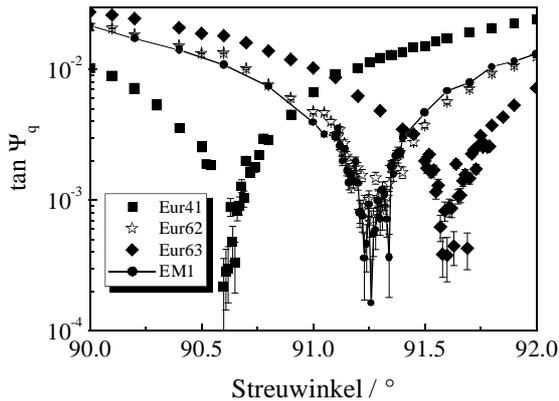


Abbildung 16: $\tan(\Psi_q)$ für PS-Latizes der angegebenen Proben und eine Mischung daraus. Eine gute Übereinstimmung zwischen der Messkurve der Mischung und der Kurve der mittleren Größe ist zu sehen.

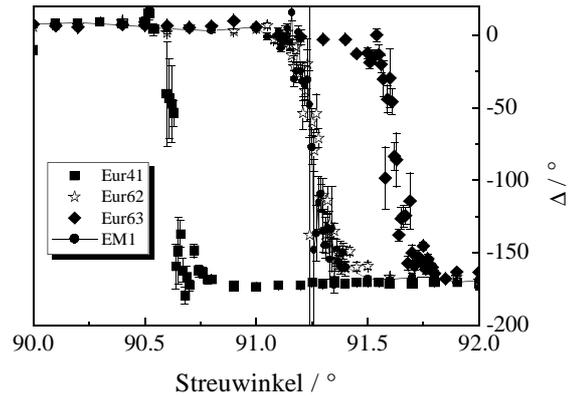


Abbildung 17: Δ für PS-Latizes der angegebenen Proben und eine Mischung daraus. Eine gute Übereinstimmung zwischen der Messkurve der Mischung und der Kurve der mittleren Größe ist zu sehen.

Formfaktoren verschmiert und zusätzlich zu höherer Streuintensität bei kleinen Winkeln führt.

Für den zweiten ellipsometrischen Parameter Δ (Abb. 17) findet man die gleiche Übereinstimmung. Insgesamt wurden verschiedene Mischungen vermessen. Die Zusammensetzung und die erhaltenen hydrodynamischen Radien sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die Radien aus der ellipsometrischen Streuung gibt Tab. 4 wieder. Die angegebenen Mittelwerte sind mit den im Anhang 11.6 angegebenen Gleichungen berechnet worden unter der Annahme, dass die Polydispersitäten der Komponenten vernachlässigbar ist, bzw. die eingeführte Polydispersität viel größer als die Einzelpolydispersität der Probe ist. Die Formfaktormessungen konnten wegen der Polydispersität der Mischungen nicht mehr mit dem Modell einer monodispersen Kugel erklärt werden, daher sind auch keine Ergebnisse davon angegeben.

Tab. 4 zeigt, dass bis auf eine Ausnahme der Mittelwert der Mischung gut durch das z-Mittel gegeben ist. Das ist in der Charakterisierung von Polymeren und Kolloiden ein üblicher Befund (z.B. Arndt, Müller, 1996). Das Ergebnis dieser Messungen ist nun, dass auch der Kugelradius aus der ellipsometrischen Streuung wiederum bis auf eine Ausnahme durch das z-Mittel gegeben ist.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass die in Abschnitt 5.1.1 diskutierte Möglichkeit, dass der Radius aus der ellipsometrischen Streuung einer anderen Mittelung unterworfen ist, als die Radien der statischen und dynamischen Lichtstreuung, nicht zutrifft. Die Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.3 weisen weiterhin darauf hin, dass auch der Brechungsindex der Partikel nicht signifikant kleiner ist, als der angenommene PS-Brechungsindex. Damit ist die einzige verbliebene Erklärungsmöglichkeit für die kleineren Radien aus der ellipsometrischen Streuung die, dass die Partikel doppelbrechend sind. Die Doppelbrechung des Kerns ist aber klein, sodass sie in den nachfolgenden Kapiteln vernachlässigt wird.

Probe	Zusammensetzung		$\langle R_H^3 \rangle_z^{1/3} / \text{nm}$	$\langle R_H^3 \rangle_w^{1/3} / \text{nm}$	$\langle R_H^3 \rangle_n^{1/3} / \text{nm}$	U	R_H / nm
	Latex	w_b					
EM1	Eur63	$3,5 \cdot 10^{-6}$	89,1	84,6	78,7	0,24	84 ± 3
	Eur62	$4,0 \cdot 10^{-6}$					
	Eur41	$6,8 \cdot 10^{-6}$					
EM2	Eur63	$7,2 \cdot 10^{-6}$	90,7	83,2	74,9	0,37	91 ± 4
	Eur41	$8,4 \cdot 10^{-6}$					
EM3	Eur62	$8,8 \cdot 10^{-6}$	80,5	77,5	74,0	0,15	81 ± 3
	Eur41	$7,3 \cdot 10^{-6}$					

Tabelle 3: Zusammensetzung der untersuchten Latexmischungen (Massenanteil w_b der Einzelkomponenten in der Mischung), die berechneten mittleren hydrodynamischen Radien, die Uneinheitlichkeit U sowie die Messwerte für den hydrodynamischen Radius. Die entsprechenden Mittelwert und die Uneinheitlichkeit werden im Anhang 11.6 definiert.

Probe	$\langle (R_K^{(Ell)})^3 \rangle_z^{1/3} / \text{nm}$	$\langle (R_K^{(Ell)})^3 \rangle_w^{1/3} / \text{nm}$	$\langle (R_K^{(Ell)})^3 \rangle_n^{1/3} / \text{nm}$	U	$R_K^{(Ell)} / \text{nm}$
EM1	77,6	72,4	66,4	0,29	$77,8 \pm 0,5$
EM2	79,7	73,2	65,8	0,37	$79,0 \pm 0,1$
EM3	74,2	70,5	66,1	0,21	$71,2 \pm 0,5$

Tabelle 4: Mischungen, gemittelte Radien der Mischungen, Uneinheitlichkeit U und gemessener Radius aus der ellipsometrischen Streuung. Die Mittelwerte sind aus den erhaltenen Größen der Einzelkomponenten (Tab. 3) mit den Gleichungen im Anhang 11.6 berechnet worden.

5.1.1.3 $\tan(\Psi_i)$ der Mischungen

Im vorigen Abschnitt wurden die Messergebnisse für $\tan(\Psi_q)$ der Mischungen diskutiert. Diese Größe, $\tan(\Psi_q)$, ist die Größe, die in dieser Arbeit üblicherweise diskutiert und in späteren Kapiteln nur als $\tan(\Psi)$ bezeichnet wird. Im Theorie-Teil der Arbeit wurde, verbunden mit der Polydispersität, eine zweite Messgröße eingeführt, nämlich $\tan(\Psi_i)$ (siehe Gleichungen (43)). Der Unterschied zwischen $\tan(\Psi_q)$ und $\tan(\Psi_i)$ sollte direkt die Polydispersität widerspiegeln. In Abb. 18 sind die beiden $\tan(\Psi)$ -Größen $\tan(\Psi_q)$ und $\tan(\Psi_i)$ für eine Messung derselben Probe gegenübergestellt. Man findet das erwartete Verhalten, welches in Abschnitt 3.2.4 vorgestellt wurde. $\tan(\Psi_i)$ ist größer oder gleich $\tan(\Psi_q)$, das Minimum von $\tan(\Psi_i)$ ist deutlich weniger tief als das von $\tan(\Psi_q)$. Dabei sollte der Unterschied zwischen $\tan(\Psi_q)$ und $\tan(\Psi_i)$ am Minimum der beiden Größen umso größer sein, je größer die Polydispersität ist.

Abb. 19 zeigt Beispiele dafür, und zwar für eine Messung mit einem reinen Latex und für die Messung zweier Mischungen, deren Zusammensetzung der Tabelle 4 zu entnehmen ist. Zwar wird das erwartete Verhalten gefunden, und die Werte für $\tan(\Psi_i)$ der Mischung liegen tatsächlich über denen des reinen Latex. Die Daten für $\tan(\Psi_q)$ der Mischung und des reinen Latex stimmen gut

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

überein (siehe Abb. 16). Die Unterschiede in den $\tan(\Psi_i)$ -Messungen sind aber nur marginal.

Da die reinen Latizes monodispers sind – immerhin reicht der Kugelformfaktor der monodispersen Kugel um die Streukurve zu beschreiben –, lässt das den Schluss zu, dass der bestimmende Einfluss auf den Unterschied zwischen $\tan(\Psi_i)$ und $\tan(\Psi_q)$ nicht die Polydispersität ist, sondern etwas anderes. Im Theorie-Teil der Arbeit (Abschnitt 3.2.5) wurde bereits darauf hingewiesen, dass der verwendete, einfallende Strahl keine ebene Welle ist, sondern als fokussierter Laserstrahl annähernd ein Gauß-Profil besitzen sollte. Wie dort durch Rechnungen gezeigt wurden, führt auch das zu Unterschieden zwischen $\tan(\Psi_i)$ und $\tan(\Psi_q)$ ähnlich denen, die durch Polydispersität hervorgerufen werden. Das ist ein möglicher Grund für das gefundene Verhalten. Da man den Strahltaillenradius unter den verwendeten Bedingungen (in einer Küvette, die innerhalb eines Toluolbads steht) nur abschätzen kann und eine Messung fast unmöglich ist, ist die Methode ungeeignet, die Polydispersität einer Probe zu messen.

Weiterhin werden Effekte wie depolarisierte Streuung in den verwendeten Modellen zur Ermittlung des $\tan(\Psi_i)$ aus den Intensitätsmessdaten nicht berücksichtigt. Auch depolarisierte Streuung führt dazu, dass $\tan(\Psi_i)$ größer wird. Außerdem wurde im Rahmen dieser Arbeit festgestellt, dass die Messungen von $\tan(\Psi_i)$ am wenigsten gut von allen drei Parametern ($\tan(\Psi_q)$, $\tan(\Psi_i)$ und Δ) reproduzierbar sind.

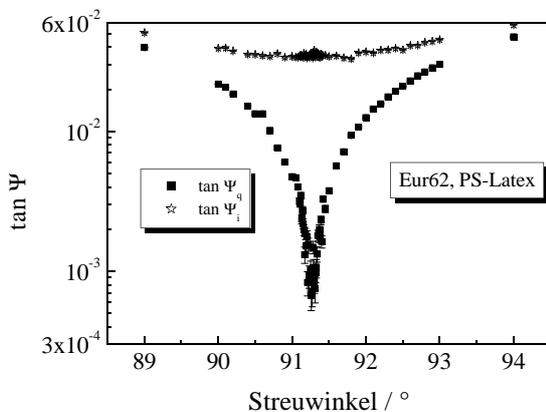


Abbildung 18: $\tan(\Psi_q)$ und $\tan(\Psi_i)$ für den PS-Latex Eur62. $\tan(\Psi_i)$ ist in dem betrachteten Winkelbereich durchweg größer als $\tan(\Psi_q)$.

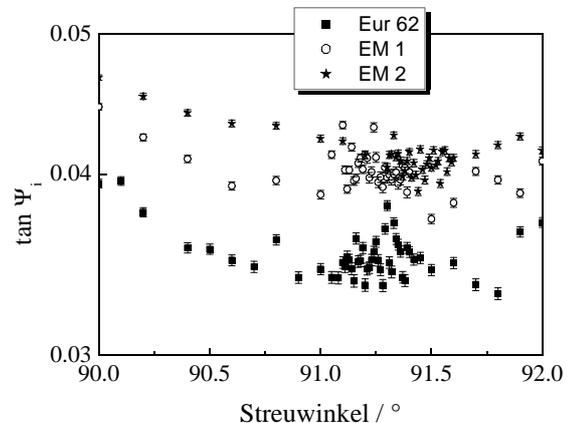


Abbildung 19: $\tan(\Psi_i)$ für Eur62 und Latex-Mischungen mit verschiedener Polydispersität. $\tan(\Psi_i)$ wird mit zunehmender Polydispersität der Probe etwas größer.

In Abschnitt 3.2.4 wurde bereits darauf hingewiesen, dass $\tan(\Psi_i)$ auch aus den Ergebnissen der statischen Lichtstreuung zu erhalten ist. Dabei gilt nach (43) $\tan \Psi_i = \sqrt{\frac{I_{HH}}{I_{VV}}}$. Die Daten für $\tan(\Psi_i)$, die aus der statischen Lichtstreuung gewonnen werden, stimmen gut mit denen überein, die als Ergebnis der ellipsometrischen Streuung erhalten werden.

5.1.2 Analytische Lösung für das Minimum von $\tan(\Psi)$ für kleine Teilchen mit experimentellen Beispielen

Hat man Teilchen vorliegen, die ausreichend klein gegenüber der verwendeten Wellenlänge sind, so werden die höheren Koeffizienten in der Summe in (25) vernachlässigbar. Für Mie-Rechnungen sollte man, wenn die Größe gegen 0 geht noch zwei Koeffizienten verwenden. Damit wird es möglich, einen analytischen Ausdruck für den Streuwinkel θ_{min} anzugeben, an dem $\tan(\Psi)$ minimal wird.

Man kann von der Definition für $\tan(\Psi)$ für einzelne Partikel, die im Theorie-Teil angegeben ist, ausgehen: $\tan(\Psi) = \frac{|S_2|}{|S_1|}$. An dieser Stelle werden nur die ersten beiden Mie-Koeffizienten

berücksichtigt, also a_1, a_2, b_1 und b_2 . Formuliert man $S_2(\theta)$ aus (25) mit den Mie-Koeffizienten a_1, a_2, b_1 und b_2 , so erhält man unter Verwendung von $\sin^2(x) = 1 - \cos^2(x)$

$$S_2(\theta) = -\frac{3}{2} \left(a_1 \frac{\sqrt{\sin^2(\theta)}}{\tan(\theta)} + b_1 \frac{\sqrt{\sin^2(\theta)}}{\sin(\theta)} \right) - \frac{5}{6} \left(3b_2 \frac{\sqrt{\sin^2(\theta)}}{\tan(\theta)} + 3a_2 \frac{\cos(2\theta)}{\sin(\theta)} \sqrt{\sin^2(\theta)} \right) \quad (60)$$

Die Koeffizienten a_1, a_2, b_1 und b_2 sind komplexe Größen, und damit ist auch $S_2(\theta)$ eine komplexe Größe. Für Teilchen ohne Schicht (und nur diese sollen hier betrachtet werden) gilt¹¹ aber: $S_2(\theta_{min}) = 0$. Der Grund für dieses Verhalten ist, dass die Nullstellen von Real- und Imaginärteil von S_2 zusammenfallen. Damit wird aus (60) die Bedingung

$$3b_1 + (3a_1 + 5b_2)\cos(\theta_{min}) + 5a_2\cos(2\theta_{min}) = 0 \quad (61)$$

Ersetzt man darin $\cos(2\theta_{min}) = \cos^2(\theta_{min}) - \sin^2(\theta_{min}) = 2\cos^2(\theta_{min}) - 1$ (Bronstein et al., 1999), so erhält man eine quadratische Gleichung für $\cos(\theta_{min})$:

$$10a_2\cos^2(\theta_{min}) + (3a_1 + 5b_2)\cos(\theta_{min}) + 3b_1 - 5a_2 = 0 \quad (62)$$

die zwei Lösungen hat, von denen die hier physikalisch relevante

$$\cos(\theta_{min}) = \frac{-3a_1 - 5b_2 + \sqrt{(3a_1 + 5b_2)^2 - 40a_2(3b_1 - 5a_2)}}{20a_2} \quad (63)$$

lautet.

Die Mie-Koeffizienten a_1, a_2, b_1 und b_2 werden dann mit Hilfe der im Theorieteil angegebenen Gleichungen (27) und (28) berechnet.

Mit Poly(styrol)-Partikeln, die klein genug waren (Tab. 5), um die Näherung zu erfüllen, wurde diese Gleichung überprüft. Abb. 20 zeigt die nach Gleichung (63) berechnete Abhängigkeit des Minimumswinkels θ_{min} von der Größe für Vollkugeln einem Brechungsindex $n_K = 1,5900$ in

¹¹ Für beschichtete Kugeln gilt diese Bedingung nicht mehr. Die Nullstellen von Real- und Imaginärteil von $S_2(\theta)$ sind dann verschieden.

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

einem Medium mit dem Brechungsindex $n_{Medium} = 1,3331$. Das entspricht etwa der Situation von Poly-(styrol)-Kolloiden in Wasser, wobei der Brechungsindex der Mittelwert zwischen dem für 633 nm und dem für 532 nm liegt.

Zusätzlich zu den mit der Näherung mit jeweils zwei Mie-Koeffizienten gewonnenen Minimumswinkeln sind in Abb. 20 noch ausgewählte exakte Werte eingezeichnet. Diese liegen auf den Kurven mit den Näherungslösungen. Selbst bei den höchsten dargestellten Radien sind die Abweichungen noch gering.

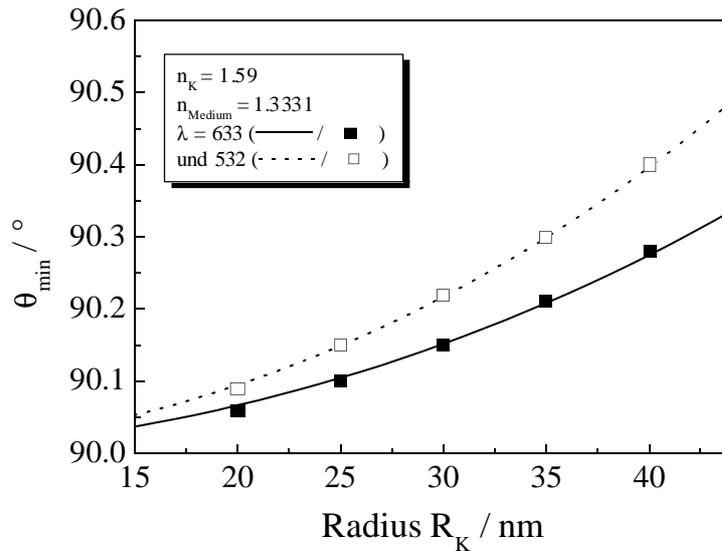


Abbildung 20: Abhängigkeit des Minimumswinkels von $\tan(\Psi)$ für Kugeln mit den angegebenen Parametern von der Größe der verwendeten Partikel. Die Linien sind dabei die mit der Näherung (63) gewonnenen Daten, die Punkte mit 10 Mie-Koeffizienten berechnete Werte.

Zwei Proben standen zur Verfügung. Deren Eigenschaften und die Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Probe	R_H / nm	R_G / nm	$\theta_{min}^{633,c}$	$\theta_{min}^{633,m}$	$\theta_{min}^{532,c}$	$\theta_{min}^{532,m}$
Eur 109	31 ± 1	28 ± 2	90,16	90,12	90,23	90,26
P2	24 ± 1	()	90,09	90,08	90,13	90,20

Tabelle 5: Gegenüberstellung berechneter (c) und gemessener (m) Werte für den Minimumswinkel von $\tan(\Psi)$, θ_{min} bei 633 und 532 nm. Der Fehler der Messungen liegt etwa bei ± 0.02 °. Außerdem sind noch Trägheitsradius R_g und hydrodynamischer Radius R_H angegeben. Für die Probe P2 konnte kein Trägheitsradius bestimmt werden.

Die Übereinstimmung ist zwar nicht optimal, aber die Messungen sind verrauscht. Das liegt daran, dass man bei kleinen Partikeln nahe dem Minimum in $\tan(\Psi)$ nur sehr geringe Streuintensitäten misst. Kleine Abweichungen in den Minimumswinkeln haben aber schon einen recht großen Einfluss auf die Größe. Außer für die P2-Probe bei 532 nm stimmen damit alle Rechnungen und Messungen innerhalb der Fehlergrenze überein.

5.1.3 Bestimmung des Brechungsindex von Kolloiden

5.1.3.1 Kontrastvariation

Rechnungen zeigen, dass sich das Minimum in $\tan(\Psi)$ bzw. der Phasensprung in Δ zu Streuwinkeln größer als 90° verschieben, wenn der Brechungsindex der Partikel größer als der des umgebenden Mediums ist. Ist dagegen der Brechungsindex der Partikels kleiner als der des Mediums, verschieben sich Minimum und Phasensprung zu Winkeln kleiner als 90° . Es ist also das Signal direkt vom Brechungsindexunterschied zum Medium abhängig, im zur Gegensatz Streuung in bornscher Näherung, bei der Brechungsindexunterschied, das Brechungsindexinkrement, immer quadratisch eingeht (Arndt, Müller, 1996). Somit gibt es keinen Unterschied zwischen der Streuung von Teilchen, deren Brechungsindex kleiner als der des Lösungsmittels ist, und Teilchen, deren Brechungsindex größer als der des Lösungsmittels ist.

Als Beispiel für diesen Sachverhalt und als Beweis für die Richtigkeit der Rechnungen wurden Latexpartikel eines fluoriertes Terpolymer Poly(tetrafluoroethylen)-*stat*-poly-

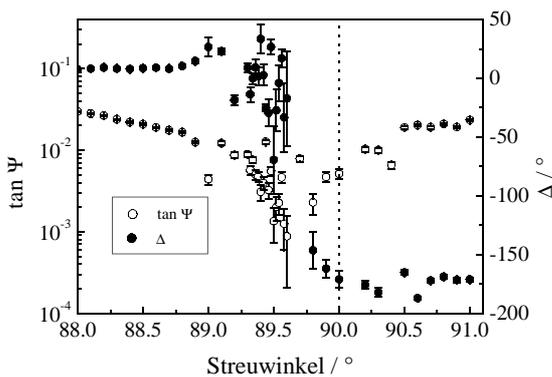


Abbildung 21: $\tan(\Psi)$ und Δ bei 633 nm für eine Dispersion eines Fluorpolymerlatex ($w_b = 4 \cdot 10^{-4}$) in 50% iger Saccharoselösung ($n=1,418$). Die gestrichelte Linie markiert einen Streuwinkel von 90° .

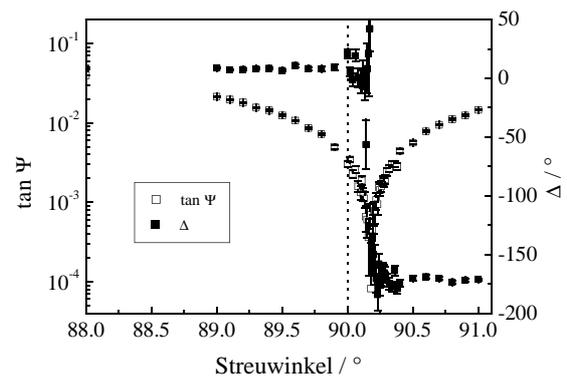


Abbildung 22: $\tan(\Psi)$ und Δ bei 633 nm für eine Dispersion eines Fluorpolymerlatex ($w_b = 3 \cdot 10^{-3}$) in Wasser ($n=1,3317$). Die gestrichelte Linie markiert einen Streuwinkel von 90° .

(hexafluoropropylen)-*stat*-poly(vinylidenfluorid) (39:11:50) vermessen. Fluorierte Polymere haben in den meisten Fällen Brechungsindizes, die nahe an dem von Wasser liegen. Damit ist es einfach möglich, den Brechungsindexunterschied zwischen Partikel und Medium umzukehren, indem man dem Wasser eine Substanz in genügend hoher Konzentration zusetzt, die den Brechungsindex von Wasser verändert.

Die Polymerlatizes wurden einmal in Wasser verdünnt ($n = 1,3317$), und einmal in 50%iger Saccharoselösung ($n = 1,418$). Die Messergebnisse zeigen Abb. 21 und 22.

Es ist deutlich zu sehen, dass das Minimum in $\tan(\Psi)$ einmal oberhalb von 90° ($n_{\text{Polymer}} > n_{\text{Medium}}$, also in Wasser, Abb. 22) und einmal unterhalb von 90° ($n_{\text{Polymer}} < n_{\text{Medium}}$, also in Saccharoselösung, Abb. 21) liegt.

Damit hat man eine Möglichkeit, den Brechungsindex von Kolloiden zu bestimmen. Trägt

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

man den Streuwinkel θ_{min} des Minimums von $\tan(\Psi)$ gegen den Lösungsmittelbrechungsindex auf und interpoliert dann auf einen Minimumswinkel $\theta_{min} = 90^\circ$ (d.h. auf den Fall $n_{Medium} = n_{Partikel}$), so erhält man den Brechungsindex der Partikel. Für die hier verwendeten Partikel erhält man einen Brechungsindex von 1,358. Das ist ein für Fluorpolymere üblicher Wert.¹²

Etwas irritierend mag die Tatsache wirken, dass Saccharoselösung optisch aktiv ist, also die Ebene des linear polarisierten Lichtes dreht. Der Einfluss dieser Drehung auf die ellipsometrischen Parameter $\tan(\Psi)$ und Δ wird im Anhang 11.7 untersucht. Für die hier vorgestellten Messungen wurde der Drehwinkel ($b \cdot d$ in Gleichung (137) im Anhang 11.7) zu 6° bestimmt. Damit ist man also auf alle Fälle in einem Bereich, in dem die dort hergeleitete Gleichung (137) für kleine Drehwinkel Gültigkeit hat. Wie im Anhang 11.7 ausgeführt, erhält man qualitativ das Ergebnis, dass das Minimum in $\tan(\Psi)$ mit optisch aktivem Medium weniger tief ist, als in Medien ohne optische Aktivität. Genau das ist es, was man in Abb. 21 sehen kann: das $\tan(\Psi)$ -Minimum in der Saccharoselösung liegt bei etwa 10^{-3} , während es in Wasser bei 10^{-4} liegt.

5.1.3.2 Messungen in einem Lösungsmittel

5.1.3.2.1 Ergebnisse

Auch in den Messungen in einem Lösungsmittel ist bereits die Information über den Brechungsindex enthalten. Damit kann man versuchen, aus diesen Messungen den Brechungsindex zu bestimmen. Dazu wurden die Messdaten der in Abschnitt 5.1.1 verwendeten Poly(styrol)-Kolloide (siehe Tabelle 2, S. 43) mit zwei Wellenlängen mit einem Modell ohne Schicht angepasst, wobei der Partikelbrechungsindex und die Partikelgröße die freien Parameter waren. Ergebnisse sind in Tab. 6 gezeigt. Hierbei ist es wesentlich, dass Daten bei (mindestens) zwei Wellenlängen verwendet werden, da sonst die beiden Parameter Brechungsindex und Größe praktisch nicht entkoppelt werden können.

Probe	R_K / nm	n_K / nm	$dn \text{ dc}^{-1} / \text{mL g}^{-1}$	$\rho / \text{g mL}^{-1}$
Eur41	$65,6 \pm 0,5$	$1,540 \pm 0,010$	$0,254 \pm 0,006$	$1,044 \pm 0,002$
Eur41 (Wdlg.)	$66,0 \pm 0,6$	$1,566 \pm 0,004$		
Eur63	$84,0 \pm 0,1$	$1,603 \pm 0,005$	$0,270 \pm 0,003$	$1,045 \pm 0,002$

Tabelle 6: Radius R_K und Brechungsindex n_K aus der ellipsometrischen Streuung zusammen mit Werten des Brechungsindexinkrements dn/dc und der Dichte ρ für die entsprechende Probe. Die Charakteristika der PS-Latizes sind Tab. 2, S. 43 zu entnehmen.

Der Trend in den Ergebnissen der ellipsometrischen Streuung stimmt qualitativ mit den Aussagen des Brechungsindexinkrements dn/dc überein. Die Probe mit dem geringeren Brechungsindexinkrement hat auch in den Ergebnissen der ellipsometrischen Streuung einen

¹² Lt. Polymer-Handbook (Brandrup et al., 1999) beträgt der Brechungsindex von Poly(tetrafluoroethylen) 1,35-1,38, für Poly(tetrafluoroethylen)-eo-poly(hexafluoropropylen) 1,338 und für Poly(vinylidenfluorid) 1,42.

kleineren Brechungsindex. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist aber, wie am Beispiel der Probe Eur41 gezeigt, noch nicht ausreichend. Misst man bei einer Wellenlänge, bei der man optimale Empfindlichkeit für eine Probe der entsprechenden Größe hat, sollten die Ergebnisse besser werden.

5.1.3.2.2 Diskussion und Einordnung der Ergebnisse

Der bestimmte Brechungsindex für Probe Eur41 stimmt schlecht mit dem Literaturwert für Poly(styrol) von 1,59-1,60 (Brandrup et al., 1999) überein, während der für Eur63 gut übereinstimmt. Die Ergebnisse sollen hier mit den in Tab. 7 dargestellt Ergebnissen aus anderen Methoden verglichen werden.

Die Werte für den Brechungsindex n_ρ in Tab. 7 sind mit Gleichung 67 aus den gemessenen Brechungsindexinkrementen und den gemessenen Dichten der Partikel gewonnen. Dieses Vorgehen, welches eine Extrapolation über einen weiten Konzentrationsbereich darstellt, ist aber kritisch zu betrachten – die Ergebnisse stellen eine Abschätzung dar.

In einer theoretischen Arbeit berechnen Zimm und Dandliker (1954) den Zusammenhang zwischen Dichte ρ des Partikels, Brechungsindexinkrement dn/dc und der Streuintensität beim Winkel 0° . Im Grenzfall kleiner Teilchen erhält man damit für den Brechungsindex n_K eines Partikels

$$n_K^2 = n_{Medium}^2 \cdot \frac{2y+1}{1-y}, \quad \text{mit } y = \frac{dn}{dc} \frac{2\rho}{3n_{Disp}} \quad (64)$$

Darin ist n_{Disp} ist Brechungsindex der Dispersion.

Allgemein finden Zimm und Dandliker (1954) für das Brechungsindexinkrement die Beziehung

$$\frac{dn}{dc} = \frac{-3n_{Disp} \Im(S_1(0))}{2\alpha^3 \rho} \quad (65)$$

α ist darin der Größenparameter aus Gleichung (29) und $\Im(S_1(0))$ ist der Imaginärteil von S_1 aus (25) bei einem Streuwinkel¹³ von 0° . Der Brechungsindex des Partikels geht also über die Größe S_1 in diese Gleichung ein. Kennt man die Größe der Partikel, das Brechungsindexinkrement und die Dichte, so kann man mit (65) den Brechungsindex, hier als n_{ZDI} bezeichnet, bestimmen. Unter

13 Es soll hier darauf hingewiesen werden, dass die Größe $R(i_j^*)$ in der Notation vom Zimm und Dandliker (1954) – $\Im(S_1(0))$ in der Notation dieser Arbeit entspricht. Außerdem ist die Definition von α in der Arbeit von Zimm und Dandliker fehlerhaft. Statt $\alpha = r/2\pi\lambda$ muss es wie in Gleichung (29) $\alpha = 2\pi r/\lambda$ heißen. Des Weiteren muss korrekterweise der Grenzwert dafür, dass θ gegen 0 geht, von S_1 eingesetzt werden. Für diesen ist der Grenzwert der Funktionen $\tau_n(\cos \theta)$ und $\pi_n(\cos \theta)$ (Gleichung (26)) entscheidend, für den gilt:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \pi_n(\cos(\theta)) = \lim_{\theta \rightarrow 0} \tau_n(\cos(\theta)) = -\frac{1}{2}n(n+1) \quad .$$

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

Vernachlässigung der Größenabhängigkeit kann man das auch ohne Kenntnis der Größe mit Hilfe von (64) tun. Diese Werte werden hier als n_{ZDI} bezeichnet. Beide sind ebenfalls in Tab. 7 dargestellt.

n_{ZDI} ist dabei mit dem hydrodynamischen Radius aus Tab. 2 als Größe, dem Brechungsindexinkrement und der Dichte aus Tab. 6 durch numerische Lösung von (65) berechnet worden.

<i>Probe</i>	n_ρ	n_{ZDI}	n_{ZDI}
Eur41	$1,597 \pm 0,006$	$1,609 \pm 0,007$	1,592 ... 1,593
Eur63	$1,614 \pm 0,003$	$1,627 \pm 0,004$	1,602 ... 1,603

Tabelle 7: Mit drei verschiedenen Methoden gewonnene Brechungsindizes der untersuchten Proben. n_ρ ist mit (67) berechnet worden, n_{ZDI} ist der Zimm-Dandliker-Brechungsindex ohne Berücksichtigung der Größenabhängigkeit nach (64), und n_{ZDI} ist der Zimm-Dandliker-Brechungsindex unter Berücksichtigung des Größenabhängigkeit nach (65).

Neben der Tatsache, dass die Werte für n_{ZDI} immer etwas höher liegen als die für n_{ZDI} ist die überraschend gute Übereinstimmungen mit den Werten für n_ρ in Tab. 7 festzustellen. n_{ZDI} sollte dabei der dem wirklichen Wert am nächsten kommende sein – die Gültigkeit der Gleichung (65) wurde experimentell bereits von Chou und Kerker (1956) bestätigt. Für die Brechungsindizes aus der ellipsometrischen Streuung (Tab. 6) gilt, dass der für die Probe Eur63 gut mit n_{ZDI} übereinstimmt, während für Eur41 in der ellipsometrischen Streuung ein zu kleiner Wert gefunden wird.

5.1.4 Konzentrationsabhängigkeit der Messergebnisse

In der statischen und dynamischen Lichtstreuung ist es teilweise nötig, konzentrationsabhängig zu messen, und die Ergebnisse dann auf den wechselwirkungsfreien Zustand bei Konzentration 0 zu extrapolieren. Daher ist es eine Frage, ob eine Extrapolation auch für die Messungen der ellipsometrischen Streuung nötig ist. Es wurde dazu eine Konzentrationsreihe des PS-Latex Eur41 (Tab. 2 auf S. 43) vermessen. Als Beispiel ist die Position des Minimums in $\tan(\Psi)$ in Tab. 8 angeführt. Das Minimum liegt im Rahmen der Fehlergrenze immer bei etwa $90,70^\circ$ - es ist keine Konzentrationsabhängigkeit zu erkennen. Das trifft auch auf den Verlauf der Messkurven allgemein zu.

<i>Massenbruch w_b</i>	<i>Minimum $\tan(\Psi)$</i>
$1,00 \cdot 10^{-5}$	$90,70 \pm 0,02$
$2,56 \cdot 10^{-5}$	$90,72 \pm 0,02$
$3,53 \cdot 10^{-5}$	$90,70 \pm 0,02$

Tabelle 8: Minimum von $\tan(\Psi)$ in für verschiedene Massenbrüche an Kolloidpartikeln in der Suspension.

Daraus folgen zwei Dinge. Zum einen ist das Minimum in $\tan(\Psi)$ nicht durch die Mehrfachstreuung beeinflusst. Wäre das so, dann müsste es eine Konzentrationsabhängigkeit geben.

Ebenso folgt, für den Fall einer Konzentrationsabhängigkeit im Bereich von Trübungen, in denen noch keine Doppelstreuung auftritt, dass es sich um konzentrationsabhängige Effekte an der Probe handelt, z.B. Änderung in der Aggregationszahl bei Aggregaten.

Als Grund für die nicht vorhandene Konzentrationsabhängigkeit kann man anführen, dass es sich bei den ellipsometrischen Parametern um Verhältnisse handelt (Gleichung (43)). Eine vorhandene Konzentrationsabhängigkeit sollte dabei sowohl im Zähler als auch im Nenner auftreten. Damit kürzt sie sich in erster Näherung bei der Verhältnisbildung.

5.2 Charakterisierung von Schichten auf Kolloiden und um Kolloide

5.2.1 Blockcopolymerpartikel mit thermosensitiver Schicht (PMMA-*b*-PNIPAM-*b*-PEG)

5.2.1.1 Einführung

Poly-(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM) ist seit langer Zeit als Polymer mit einer unteren

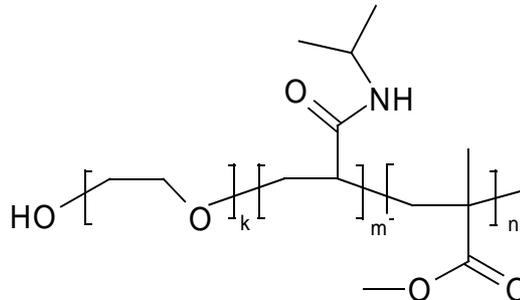


Abbildung 23: PMMA-PNIPAM-PEG-Blockcopolymer

kritischen Entmischungstemperatur (LCST) bekannt. Unterhalb von etwa 30 °C ist es wasserlöslich, oberhalb dieser Temperatur wird es wasserunlöslich (Schild, 1992). V. Khrenov synthetisierte Triblockcopolymer (Abb. 23) bestehend aus einem Block Poly(ethylenglycol) (PEG), einem Block Poly(*N*-isopropylacrylamid) und einem dritten Block Poly(methylmethacrylat) (PMMA) (Khrenov, 2002; Tauer, Khrenov, 2002).

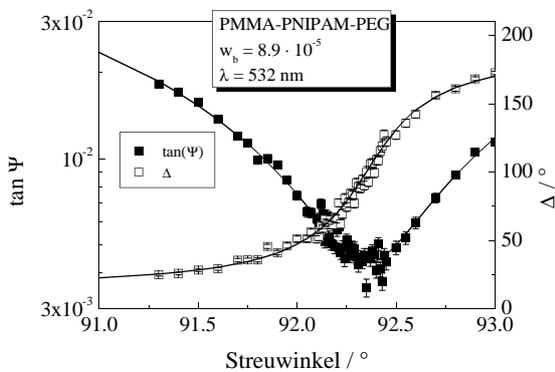


Abbildung 24: Messungen und angepasste Kurven für $\tan(\Psi)$ und Δ der PMMA-PNIPAM-PEG-Partikel bei 32 °C mit einer Wellenlänge von 532 nm.

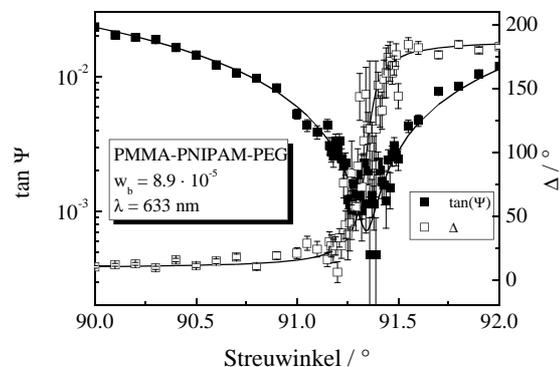


Abb. 25: Messungen und angepasste Kurven für $\tan(\Psi)$ und Δ der PMMA-PNIPAM-PEG-Partikel bei 32 °C mit einer Wellenlänge von 633 nm.

Da PMMA nicht wasserlöslich ist, bildet das Triblockcopolymer in Wasser Partikel mit einem Kern aus PMMA und einer Hülle aus den PNIPAM- und PEG-Blöcken. Es ist bekannt, dass der hydrodynamische Radius bei Temperaturerhöhung von 25 °C auf über 30 °C sinkt (Khrenov, 2002).

Die ellipsometrische Streuung ermöglicht nun, nicht nur den Gesamtradius der Partikel temperaturabhängig zu messen, sondern auch die Schichtparameter zu bestimmen. Damit kann die Methode einerseits detaillierteren Einblick in die ablaufenden Änderungen geben, andererseits sind die Partikel gut geeignet, um die Methode zu testen.

5.2.1.2 Ergebnisse

Beispiele für Messungen bei 32 °C einschließlich der angepassten Kurven sind in Abb. 24 und 25 gezeigt. Für die Anpassung der Messdaten der ellipsometrischen Streuung wurde der Kernbrechungsindex auf dem Volumenwert von 1,491 für PMMA festgehalten (Brandrup et al., 1999). Die Temperaturabhängigkeit von Kern- und Lösungsmittelbrechungsindex wurde vernachlässigt.

Die nach der Kurvenanpassung erhaltenen Werte für Kernradius, Schichtdicke und Schichtbrechungsindex sind in Abb. 26 dargestellt und in Tabelle 9 neben den gemessenen hydrodynamischen Radien und Kugelformfaktorradien aufgelistet. Die Kugelformfaktorradien wurden gewonnen, indem die Ergebnisse statischer Lichtstreuungen an den Formfaktor der Vollkugel (41) angepasst wurden.

Temperatur / °C	R_H / nm	R_{FF} / nm	R_K / nm	d_s / nm	n_s	Q_V
23	142 ± 3	114 ± 2	93,0 ± 0,2	42,0 ± 1,0	1,365 ± 0,002	5,5 ± 0,3
25	141 ± 2	110 ± 1	92,4 ± 0,3	38,3 ± 0,8	1,372 ± 0,002	4,5 ± 0,2
27	137 ± 5	112 ± 1	94,9 ± 0,2	39,0 ± 1,0	1,365 ± 0,002	5,6 ± 0,4
28	132 ± 2	109 ± 1	92,0 ± 0,3	36,8 ± 0,7	1,375 ± 0,002	4,2 ± 0,2
29	130 ± 5	110 ± 1	94,7 ± 0,2	32,9 ± 0,8	1,371 ± 0,002	4,6 ± 0,3
30	127 ± 4	114 ± 1	94,0 ± 0,3	32,6 ± 0,7	1,376 ± 0,002	4,0 ± 0,2
31	124 ± 2	111 ± 2	96,5 ± 0,2	27,8 ± 0,9	1,372 ± 0,003	4,5 ± 0,3
32	119 ± 5	111 ± 1	97,4 ± 0,1	27,3 ± 0,5	1,369 ± 0,002	4,9 ± 0,3
33	116 ± 3	110 ± 1	96,5 ± 0,3	23,4 ± 0,5	1,388 ± 0,003	3,2 ± 0,2
34	119 ± 2	114 ± 1	96,2 ± 0,3	18,8 ± 0,3	1,389 ± 0,003	3,1 ± 0,2

Tabelle 9: Hydrodynamischer Radius R_H , Kugelradius aus der Messung des Formfaktors R_{FF} und die Parameter aus der ellipsometrischen Streuung, Kernradius R_K , Schichtdicke d_s und Schichtbrechungsindex n_s , sowie aus dem Schichtbrechungsindex berechneter Quellungsgrad Q_V bei verschiedenen Temperaturen.

Es wird das erwartete Verhalten gefunden: mit zunehmender Temperatur sinkt die Schichtdicke, weil Wasser aus der Polymerschicht gedrängt wird. Die Abnahme des Gesamtradius ist auch im hydrodynamischen Radius aus der dynamischen Lichtstreuung sichtbar. Dieser liegt systematisch etwa 5 nm höher als die Summe aus Kernradius und Schichtdicke. Der Kernradius steigt leicht an. Ebenso nimmt – wie zu erwarten – der Schichtbrechungsindex zu. Am Radius der homogenen Kugel aus dem Kugelformfaktor ändert sich nichts.

Oberhalb einer Temperatur von 35 °C steigt der hydrodynamische Radius stark an (auf 154 ± 8 nm bei 37 °C), das Minimum in $\tan(\Psi)$ wird zu sehr viel höheren Streuwinkeln verschoben und die Daten aus der statischen Lichtstreuung lassen sich nicht mehr mit dem Modell einer Kugel erklären. Gleichzeitig lassen sich die Messungen aus der ellipsometrischen Streuung nicht mehr mit dem Modell einer beschichteten Kugel erklären. Diese Sachverhalte zeigen, dass die Partikel

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

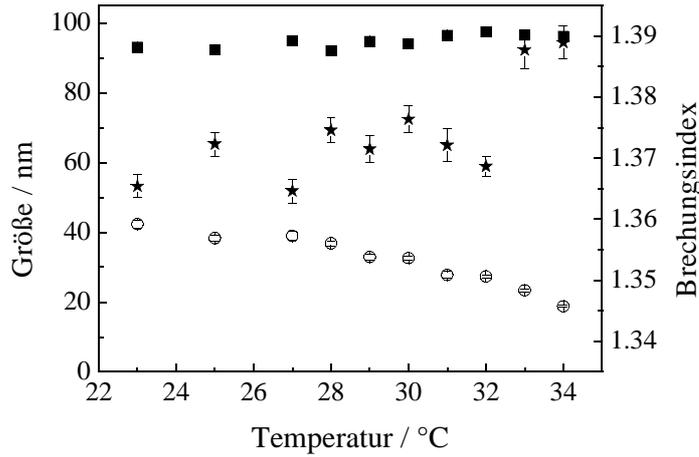


Abbildung 26: Kernradius (■), Schichtdicke (○) und Schichtbrechungsindex (★) der untersuchten PMMA-PNIPAM-PEG-Blockcopolymerpartikel in Abhängigkeit von der Temperatur.

aggregieren. Das liegt mutmaßlich daran, dass durch das Ausfallen der Polymere der Schicht die sterische Stabilisierung aufgehoben wird.

Aus dem Schichtbrechungsindex kann man einen Quellungsgrad Q_V der Schicht berechnen,

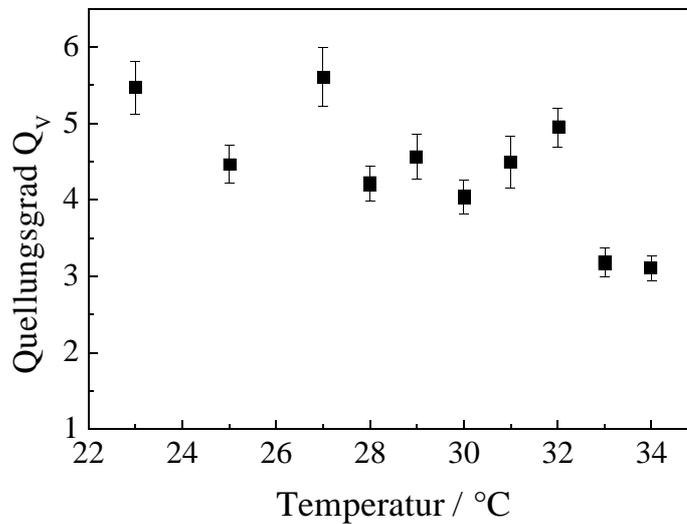


Abbildung 27: Quellungsgrad $Q_V = V_{gequollen}/V_{ungequollen}$ der PNIPAM-Schicht.

wenn man den Brechungsindex des Quellungsmittels Wasser n_{H_2O} und den des reinen Polymers $n_{Polymer}$ kennt, nach (siehe Anhang 11.8):

$$Q_V = \frac{\frac{n_{Polymer}^2 - 1}{n_{Polymer}^2 + 2} \frac{n_{H_2O}^2 - 1}{n_{H_2O}^2 + 2}}{\frac{n_{Polymer\ gequollen}^2 - 1}{n_{Polymer\ gequollen}^2 + 2} \frac{n_{H_2O}^2 - 1}{n_{H_2O}^2 + 2}} \quad (66)$$

Als Brechungsindex n_{Polymer} von PNIPAM wurde dabei aus Messungen des Brechungsindexinkrements dn/dc (Chen et al., 2001) zusammen mit Werten für die Dichte ρ von PNIPAM (Seelenmeyer et al, 2001) nach

$$n_{\text{Polymer}} = n_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{dn}{dc} \rho \quad (67)$$

($n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,3317$) und aus Werten strukturell ähnlicher Polymere (Brandrup et al., 1999)¹⁴ ein Wert von 1,52 abgeschätzt, der für diese Rechnungen verwendet wurde.

Die Zahlenwerte für den Quellungsgrad sind in Tabelle 9 aufgelistet und in Abb. 27 dargestellt. Mit steigendem Brechungsindex sinkt der Quellungsgrad. Bei 34 °C liegt er noch bei etwa 3, das Volumen des gequollenen Polymers ist also noch dreimal so groß wie das des ungequollenen.

5.2.1.3 Diskussion und Einordnung der Ergebnisse

In einer Serie von Arbeiten am Polymer-Institut der Universität Karlsruhe wurden die Dicke einer im Unterschied zur hier vorliegenden Schicht schwach vernetzten PNIPAM-Schicht auf PS-Latizes bestimmt (Dingenouts et al., 1998; Dingenouts et al., 2001; Seelenmeyer et al., 2001 und darin zitierte Referenzen). Die Autoren schließen aus Neutronen- und Röntgenkleinwinkelstreuemessungen, dass das Netzwerk nicht vollständig kollabiert, sondern partiell gequollen bleibt, auch bei Temperaturen oberhalb von 40 °C. Gleichzeitig ist die Änderung im Quellungsgrad für die PNIPAM-Schicht viel kleiner als für makroskopische PNIPAM-Gele. Die Autoren führen das auf die Verankerung der Polymere auf einer kugelförmigen Oberfläche zurück.

Ebenfalls stellen sie fest, dass zumindest für hohe Temperaturen nur ein Kontrastprofil, was einer kompakten Schicht auf einem Kern entspricht, in der Lage ist, die Daten ausreichend zu modellieren.

Aus Messungen der Oberflächenplasmonenresonanz wurde von Harmon et al. (2002) der Schichtbrechungsindex und auch die Schichtdicke von PNIPAM auf einer ebenen, festen Oberfläche bestimmt. Auch diese Autoren finden, dass auch bei hoher Temperatur noch Wasser in der Schicht enthalten ist.

Diese Ergebnisse sind denen aus dieser Arbeit ähnlich, obwohl in beiden zitierten Fällen im Gegensatz zu dieser Arbeit vernetzte PNIPAM-Schichten untersucht wurden. Außerdem wird für keine der Partikel, die in der Literatur studiert werden, eine Aggregation der Partikel gefunden.

Vergleicht man die hier gefundenen Brechungsindizes mit den von Harmon et al. (2002)

¹⁴ Danach beträgt der Brechungsindex von Poly(*N*-butylmethacrylamid) 1,5135, der von Poly(*N*-2-methoxyethyl methacrylamid) 1,5246 und der von Poly(*N*-methylacrylamid) 1,5398. Zwar handelt es sich dabei ausnahmslos um Angaben für Poly(methacrylamide), allerdings sollte der Unterschied zu Poly(acrylamiden) gering sein. So hat z.B. PMMA bei 20 °C einen Brechungsindex von 1,490 und Poly(methylacrylat) 1,472...1,48 (Brandrup et al., 1999).

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

gefundenen, so stellt man fest, dass die dort gefundenen Werte bei etwa 35 °C etwa den hier gefundenen entsprechen und nach dem vollständigen Kollaps des PNIPAM der Brechungsindex deutlich höher liegt (bei 1,47). Daraus kann man schließen, dass in dieser Arbeit erst der Beginn des Kollaps der PNIPAM-Schicht beobachtet wurde und der Phasenübergang noch nicht beendet ist. Ähnliches folgt auch aus den Arbeiten von Seelenmeyer et al. (2001). Das erklärt auch, warum sich die hier beobachteten Änderungen über einen weiten Temperaturbereich erstrecken, statt sehr scharf zu verlaufen, wie z.B. von Seelenmeyer et al. (2001) gefunden. Die Aggregation der Partikel verhindert die weitere Untersuchung des eigentlichen Übergangs bei höheren Temperaturen.

5.2.2 Partikel mit Polyelektrolytschicht

5.2.2.1 Einführung – die Systeme

Hat man Kolloide, die eine dicke Schicht aus Polyelektrolyten besitzen, so kann durch Zugabe von Salz die Oberflächenschicht verändert werden. Die erste Theorie über die Eigenschaften der Schichten solcher Partikel stammt von Pincus (1991). Danach verhält sich die Schichtdicke d_s in Abhängigkeit von der Salzkonzentration c_s nach $d_s \simeq c_s^{1/5}$. Für die Konzentration der Wiederholungseinheit c_M als Funktion des Abstandes von der Oberfläche r gilt $c_M \propto r^{-2}$. Das Profil der Konzentration (und damit des Brechungsindex) ist somit ein anderes als für ungeladene

Polymere. Für diese gilt $c_M \simeq r^\gamma$, $-1 \geq \gamma \geq -\frac{4}{3}$ (Daoud, Cotton, 1982; Birstein, Zhulina, 1984;

Zhulina, Birstein, 1985), wobei der Wert des Exponenten γ von den Lösungsmiteleigenschaften abhängt. Für ungeladene Polymere liegt er im Theta-Lösungsmittel bei -1 und im guten Lösungsmittel bei -4/3 (Zhulina, Birstein, 1985). Die theoretisch vorhergesagten Exponenten erklären die experimentellen Befunde, die Daoud und Cotton (1982) zitieren. Auch in direkten Experimenten mit Blockcopolymermizellen werden Exponenten im Bereich der vorhergesagten gefunden (Förster et al., 1997).

Für geladene Systeme erhält man nun nach Pincus (1991) einen kleineren Exponenten von -2. Dabei hat man gleichmäßig geknäulte Ketten auf dem Kern des Partikels vorliegen. Ursache für diesen Exponenten ist die Tatsache, dass sich die Gegenionen nahe an den Polyelektrolytketten aufhalten, und laut Theorie durch ihren osmotischen Druck ein Strecken der Kette bewirken. Als Grenzfall von auf einer Kugel angebrachten starren Ketten, wie in Abb. 28 gezeigt, erhält man für die Konzentration der Wiederholungseinheit einen Abfall mit dem Quadrat des Abstands, wie die Kugeloberfläche mit dem Quadrat des Abstands wächst. Da bei Salzzusatz die elektrostatischen Wechselwirkungen abgeschirmt werden, ist es möglich, dass man für unterschiedliche Salzkonzentrationen unterschiedliche Exponenten erhält.

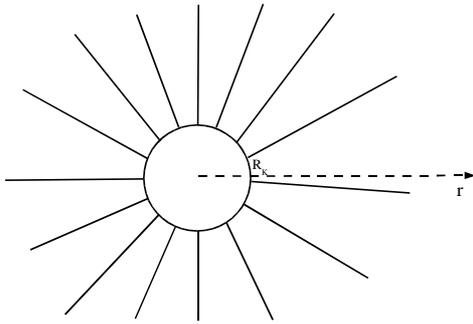


Abbildung 28: Modell eines Kolloidpartikels mit vollständig gestreckten Ketten. Bewegt man sich entlang der gestrichelten Linie vom Kern nach außen, so erhält man für $r > R_K$ eine Abhängigkeit der Konzentration der Wiederholungseinheit vom Abstand r entsprechend $c_M \propto r^{-2}$.

Wie sich die Konzentration der Wiederholungseinheit in der Schicht für verschiedene Arten von Polyelektrolyten bei Salzzusatz verhält, wird von Borisov und Zhulina (1998) theoretisch untersucht.

Hier wird am Beispiel von Partikeln aus Blockcopolymeren aus Poly(methylmethacrylat)-*b*-Na-Poly(styrolsulfonat) das Verhalten bei NaCl-Zusatz untersucht. Der Grad der Protonierung der NaPSS-Hülle ist dabei durch den *pH*-Wert bestimmt, der zwischen 5 und 5,5 liegt und durch das verwendete Wasser bestimmt wird. Da PSS ein starker Elektrolyt ist, sollte bei diesem *pH*-Wert die Kette nur einen sehr geringen

Protonierungsgrad aufweisen.

5.2.2.2 Das Modell

Die Partikel haben einen homogenen Kern mit einem Kernradius R_K und einem Kernbrechungsindex n_K . Letzterer wird bei den Anpassungen nicht variiert, sondern auf dem Volumenwert des Kernmaterials, in diesem Fall PMMA, ($n_K = 1,491$) festgehalten.

Für die Schicht soll der Brechungsindex n_S in Abhängigkeit vom Abstand r vom Mittelpunkt der Kugel einem Potenzgesetz der Form

$$n_S(r) - n_{Medium} = (n_0 - n_{Medium}) \left(\frac{r}{R_K} \right)^\gamma \quad (68)$$

folgen, mit dem Brechungsindex n_0 direkt auf der Oberfläche des Kerns. Für die Differenz aus n_0 und dem Brechungsindex des Mediums n_{Medium} wird im Folgenden das Symbol Δn_0 benutzt, also

$$\Delta n_0 = n_0 - n_{Medium} \quad (69)$$

Die Schichtdicke ist in dem Modell die Länge, nach der das Potenzgesetz (68) nicht mehr gilt, und bei der der Brechungsindex sprunghaft auf den Wert des umgebenden Mediums abfällt. Dieser Wert hängt mit dem Wert des Exponenten γ in (68) zusammen. Aus physikalischen Gründen muss eine Abschneidelänge d_c eingeführt werden, die bestimmt, bis zu welchem r (68) gilt. Ohne eine solche Länge wäre das Partikel unendlich groß. Da die beiden Größen Abschneidelänge und Exponent γ zusammenhängen, muss es physikalische Größen geben, die für alle Salzkonzentrationen gleich sind. Für die Wahl der Größe, die während der Kurvenanpassung konstant gehalten wird, gibt es zwei Möglichkeiten, die hier kurz skizziert werden sollen.

5.2.2.2.1 „Festhalten“ von Größen aus Skalengesetzen für Blockcopolymerpartikel

Nach den von Zhulina und Birstein (1985) angegebenen Skalengesetzen für Blockcopolymermizellen gilt für den Konzentrationsverlauf in der Schicht als Funktion des Abstandes von der Kernoberfläche

$$c(r) \simeq f \frac{3\nu-1}{2\nu} r^{\frac{1-3\nu}{\nu}} \quad (70)$$

mit dem Flory-Exponenten ν und der Anzahl von Ketten des Blockcopolymers f . Der Flory-Exponent hängt mit dem Exponenten γ in (68) über

$$\gamma = \frac{1-3\nu}{\nu} \quad (71)$$

zusammen (Zhulina, Birstein, 1985). Für die Schichtdicke, die identisch mit der Abschneidelänge d_c ist, erhalten Zhulina und Birstein (1985)

$$d_c \simeq N_s^\nu f^{\frac{1-\nu}{2}} \quad (72)$$

mit der Anzahl von Monomeren im äußeren Block N_s , die natürlich wie die Zahl der Ketten nicht von der Salzkonzentration abhängt. Damit gilt für alle Salzkonzentrationen für die gleichen Partikel

$$\frac{d_c}{f^{\frac{1-\nu}{2}}} = \text{const.} \quad (73)$$

Vergleicht man $c(r)$ in (70) mit dem Potenzgesetz für den Brechungsindex (68), so erhält man für die Anzahl der Ketten eine Abschätzung der Form

$$f = (A \cdot \Delta n_0)^{\frac{2\nu}{3\nu-1}} \quad (74)$$

in der A ein Vorfaktor ist, da für kleine Konzentrationen $n \propto c$ gilt.

Mit (73) und (74) hat man also eine Vorschrift dafür, welche Größe während der Anpassung für alle NaCl-Konzentrationen konstant sein muss. Die Konstante wurde aus einer Abschneidelänge, die vorgegeben wurde, bestimmt. Die vorgegebene Abschneidelänge wurde einmal für die Partikel unter Verwendung eines „Referenzexponenten“ festgelegt. Als Referenzexponent wurde $-4/3$ gewählt¹⁵. Die Messdaten wurden dann unter Verwendung verschiedener Abschneidelängen an das Modell angepasst, und die Abschneidelänge, die die besten Werte für die mittlere quadratische Abweichung χ^2 lieferte, wurde im Weiteren verwendet.

¹⁵ Die im Modell eingehende Abschneidelänge ist also die Schichtdicke, die die Schicht hätte, wenn das Potenzgesetz für den Brechungsindex einen Exponenten von $-4/3$ hätte.

5.2.2.2.2 „Festhalten“ des Integrals über den Brechungsindexunterschied zum Medium

Die Gesamtmenge an Polymer in der Schicht muss für alle Salzkonzentrationen bei einer Probe gleich sein, es soll also

$$\int_{R_K}^{R_{tot}} c(r) r^2 dr = \text{const.} \quad (75)$$

gelten, mit dem Gesamtradius $R_{tot} = R_K + d_c$. Für die Konzentration soll gelten

$$c(r) = B(n(r) - n_{Medium}) = B \Delta n_0 \left(\frac{r}{R_K} \right)^y \quad (76)$$

mit einem Proportionalitätsfaktor B, der gleich dem reziproken Brechungsindexinkrement ist. Setzt man (76) in (75) ein und integriert, so erhält man

$$\frac{B \Delta n_0}{R_K^y (2+y)} (R_{tot}^{y+2} - R_K^{y+2}) = \text{const.} \quad \text{für } y \neq -2 \quad (77)$$

Damit ist auch hier eine Größe gegeben, die konstant sein muss. Wiederum wurde nach der unter 5.2.2.2.1 beschriebenen Variante ein Wert für die Abschneidelänge d_c für den Referenzexponenten $-4/3$ bestimmt.

Am Beispiel von Partikeln aus PMMA-NaPSS-Blockcopolymeren wurde das Verhalten der Polyelektrolytschicht bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen untersucht. Wie bei den PMMA-PNIPAM-PEG-Partikeln bildet auch hier das wasserunlösliche PMMA den Kern, während das NaPSS die Hülle bildet.

5.2.2.3 Ergebnisse

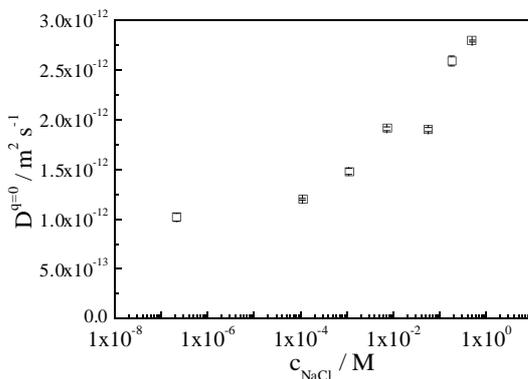


Abbildung 29: Diffusionskoeffizient D (auf Streuvektor $q = 0$ extrapoliert) der PMMA-NaPSS-Partikel in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration.

Der Massenbruch w_b an Partikeln lag dabei bei etwa $8 \cdot 10^{-5}$. Das ζ -Potential in Lösung ohne Salzzusatz liegt bei (-70 ± 3) mV. Abb. 29 zeigt den Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Salzkonzentration. Hier wird gefunden, dass der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Salzkonzentration steigt.

Von Gröhn (1998) wurde gezeigt, dass der Diffusionskoeffizient von sphärischen Polyelektrolytmikrogelen mit zunehmender Salzkonzentration größer wird. Dieses Verhalten wird mit dem einfachen Modell einer Bjerrum-Schale erklärt, die keinem anderen Partikel zugänglich ist. Im hier vorliegenden Fall von

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

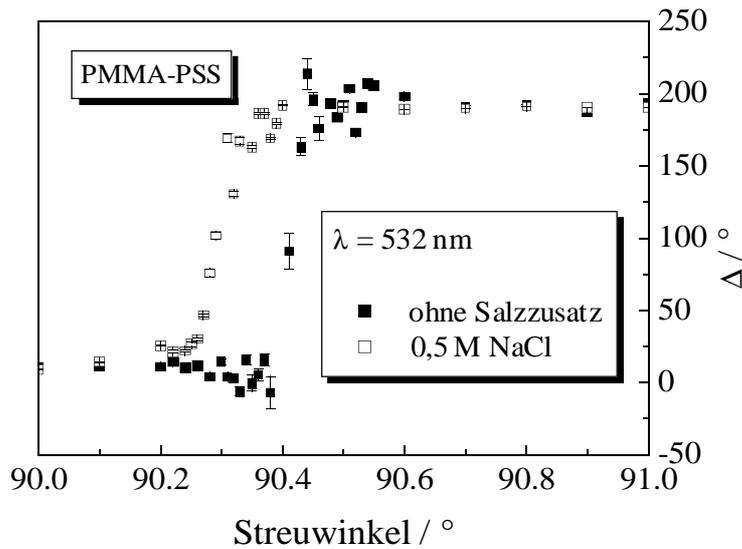


Abbildung 30: Beispiele für Messungen der PSS-PMMA-Partikel. Gezeigt ist Δ für die kleinste und die größte Salzkonzentration. Mit zunehmender Salzkonzentration verschiebt sich der Phasensprung zu kleineren Streuwinkeln und wird flacher.

Polyelektrolytketten an der Außenseite der Partikel ist das Verhalten noch komplizierter. Daher sind die in Tab. 10 angegebenen hydrodynamischen Radien nicht als Gesamtradien der reinen Partikel zu verstehen.

Die ellipsometrische Streuung wurde benutzt, um direkten Zugang zu den Schichtparametern zu erhalten. Ein Beispiel für die Ellipsometriemessungen zeigt Abb. 30. Gezeigt ist Δ für die höchste verwendete Salzkonzentration im Vergleich mit dem Δ ohne Salzzusatz. Bei Salzzusatz verschiebt sich der Sprung in Δ und damit auch das nicht gezeigte Minimum in $\tan(\Psi)$ zu kleineren Streuwinkeln, wobei der Übergang flacher wird.

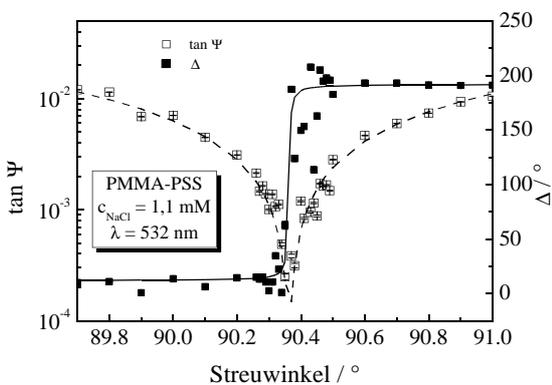


Abbildung 31: Messungen (Quadrate) und angepasste Kurven (Linien) für eine Messung mit einer Wellenlänge 532 nm.

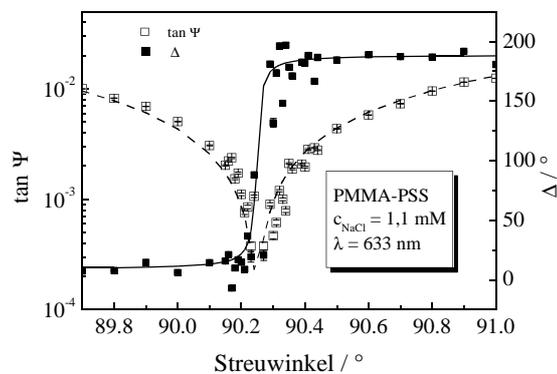


Abbildung 32: Messungen (Quadrate) und angepasste Kurven (Linien) für eine Messung mit einer Wellenlänge 633 nm.

Die Messdaten können mit dem in Abschnitt 5.2.2.2 erläuterten Modell ausgewertet werden. Beispiele für die Messung und die angepassten Kurven bei beiden Wellenlängen für eine NaCl-

Konzentration von 1,1 mM sind in Abb. 31 und 32 gezeigt.

Die Ergebnisse der Kurvenanpassungen sind in Abb. 34, 35 und 36 sowie in Tabelle 10 zusammengefasst. Die Messungen mit der kleinsten Salzkonzentration wurden dabei in entionisiertem Wasser durchgeführt. Der Konzentrationswert, der angegeben ist, ist die Konzentration von NaCl, die eine NaCl-Lösung mit der Leitfähigkeit des verwendeten Wassers hätte. Die Zahl ist dabei eine Größenordnungsabschätzung, daher steht sie in Tabelle 10 auch in Anführungszeichen.

Abb. 33 zeigt die gleiche Messung wie Abb. 32, nur wurde der Exponent γ für die Anpassung bei -2 festgehalten. Sowohl die Lage des Minimums von $\tan(\Psi)$, als auch seine Tiefe bzw. die Steilheit des Anstiegs in Δ werden mit diesem Exponenten nicht korrekt wiedergegeben.

Der Kernradius (Abb. 34) schwankt um etwa 50 nm und ändert sich nicht mit der Salzkonzentration. Als zweites ist die Differenz aus Brechungsindex an der Oberfläche und Brechungsindex des umgebenden Mediums dargestellt (Abb. 36). Abgesehen vom hohen Wert ohne zugesetztes Salz steigt der Brechungsindex an der Kernoberfläche also an. Der Exponent des Abfalls des Brechungsindex (Abb. 35) liegt bei etwa -1,4 und ist wenig abhängig von der Salzkonzentration. Erst bei höheren Salzkonzentrationen sieht man eine Änderung, und zwar wird der Exponent dabei kleiner.

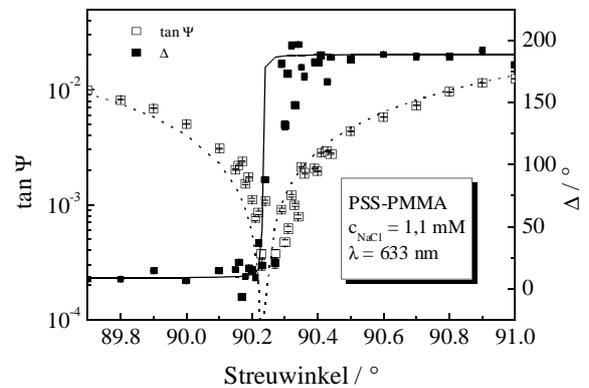


Abbildung 33: Gleiche experimentelle Situation wie in Abb. 32, nur mit einem Exponenten γ von -2.

$c_{NaCl} / \text{mol L}^{-1}$	$R_H^{(app)} / \text{nm}$	R_K / nm	Δn_o	Exponent γ	$c_0 / \text{g mL}^{-1}$
„ $2 \cdot 10^{-7}$ “	240 ± 9	$50,7 \pm 0,8$	$0,0080 \pm 17 \cdot 10^{-4}$	$-1,38 \pm 0,10$	$0,046 \pm 0,010$
$1 \cdot 10^{-4}$	204 ± 2	$50,2 \pm 0,2$	$0,0059 \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$-1,43 \pm 0,03$	$0,033 \pm 0,004$
0,001	166 ± 3	$48,4 \pm 0,5$	$0,0064 \pm 13 \cdot 10^{-4}$	$-1,41 \pm 0,09$	$0,036 \pm 0,007$
0,007	128 ± 1	$50,3 \pm 0,1$	$0,0070 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$-1,40 \pm 0,01$	$0,039 \pm 0,003$
0,06	129 ± 1	$50,4 \pm 0,1$	$0,0076 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$-1,45 \pm 0,01$	$0,042 \pm 0,003$
0,18	95 ± 2	$49,3 \pm 0,3$	$0,0080 \pm 10 \cdot 10^{-4}$	$-1,46 \pm 0,05$	$0,044 \pm 0,006$
0,5	88 ± 1	$47,1 \pm 0,3$	$0,0100 \pm 20 \cdot 10^{-4}$	$-1,46 \pm 0,02$	$0,054 \pm 0,011$

Tabelle 10: Charakteristika der verwendeten PSS-PMMA-Partikel in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration. Der apparente hydrodynamische Radius $R_H^{(app)}$, der Kernradius R_K , der Brechungsindex auf der Kernoberfläche Δn_o , Exponent γ und die Konzentration an Polymer auf dem Partikelkern c_0 .

Die Daten sind dabei unter Verwendung der Methode aus 5.2.2.2.2, also Gleichung (62), aus dem vorherigen Abschnitt gewonnen, mit einer Abschneidelänge von 325 nm. Verwendet man die

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

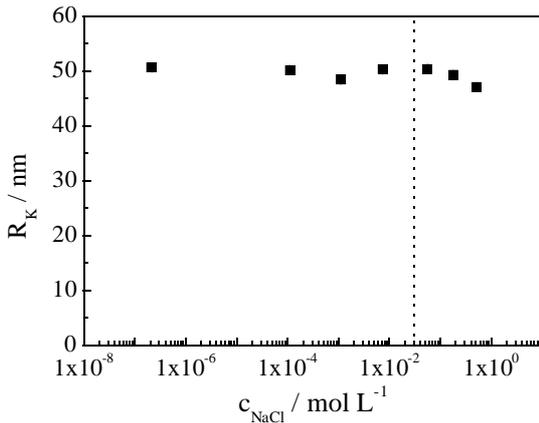


Abbildung 34: Kernradius R_K für PMMA-PSS-Kolloide in Abhängigkeit von der Salzkonzentration. Gestrichelt ist die Na^+ -Konzentration am Rand der Hülle eingezeichnet.

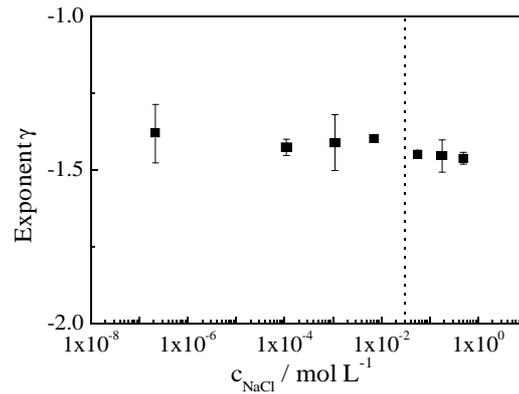


Abbildung 35: Exponent für den Abfall des Brechungsindexunterschieds zwischen Schichtbrechungsindex und Medium, γ in (66), für PMMA-PSS-Kolloide in Abhängigkeit von der Salzkonzentration.

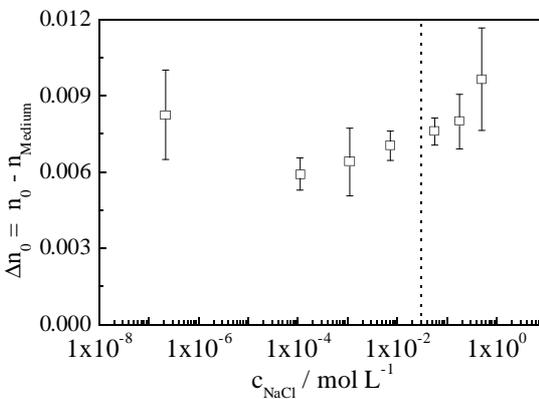


Abbildung 36: Differenz von Brechungsindex auf der Kernoberfläche n_0 und Brechungsindex des umgebenden Mediums, n_{Medium} . Gestrichelt ist die Na^+ -Konzentration am Rand der Hülle eingezeichnet.

Konstante aus den Skalengesetzen nach der Methode aus 5.2.2.2.1, findet man eine Abschneidelänge von 300 nm und Ergebnisse, die mit den hier dargestellten übereinstimmen. Der genaue Wert der Abschneidelänge hat dabei nur einen geringen Einfluss auf den Exponenten γ . Die beiden anderen Parameter sind völlig unabhängig von der Wahl der Abschneidelänge.

5.2.2.4 Diskussion und Einordnung der Ergebnisse

5.2.2.4.1 Kernradius und Brechungsindex auf der Kernoberfläche

Der Radius des hydrophoben Kerns ist praktisch unabhängig von der NaCl-Konzentration. Das ist zu erwarten, da der Kern ungeladen ist und durch das zusätzlich anwesende Salz nicht beeinflusst werden sollte. Einen Einfluss hat die Salzkonzentration aber auf den Brechungsindex an der Kernoberfläche. Die relevante Größe hierbei ist die Differenz Δn_0 zwischen dem Brechungsindex an der Kernoberfläche und dem Brechungsindex der umgebenden Salzlösung. Dieser Unterschied ist bei der Messung in entionisiertem Wasser hoch. Der Verlauf mit der Salzkonzentration bei NaCl-Zusatz entspricht der Erwartung. Je höher die Salzkonzentration ist, desto größer wird der Schichtbrechungsindex. Eine Erklärung dafür ist, dass durch den NaCl-Zusatz die Ladungen des Polyelektrolyten Poly(styrolsulfonat) besser abgeschirmt werden, und dadurch geladene Teile der Kette einander näher kommen können.

Mit Werten des Brechungsindexinkrements für Natriumpolystyrolsulfonat, der in Wasser bei etwa $0,18 \text{ mL g}^{-1}$ liegt (Theisen et al., 2000), kann man die Werte für den Brechungsindex an der Kernoberfläche in eine PSS-Konzentration umrechnen nach

$$c = \Delta n_0 / \left(\frac{dn}{dc} \right) . \quad (78)$$

Die Polymerkonzentration liegt damit zwischen 30 und 60 g/L. Da es sich hierbei um Konzentrationen in Volumenelementen handelt, ist die direkte Berechnung der Konzentrationen auf der Oberfläche daraus nur unter Zusatzannahmen möglich.

5.2.2.4.2 Exponent γ

Unerwartet und abweichend von der Theorie ist sowohl der Wert des Exponenten, als auch sein Verlauf mit der NaCl-Konzentration.

Hier soll zunächst kurz eine Übersicht über theoretische Arbeiten gegeben werden. Pincus (1991) gibt -2 als Wert des Exponenten ohne Salzzusatz an. Detaillierter ist die Diskussion von Borisov und Zhulina (1998). Hier wird von einem Polyelektrolytstern ausgegangen, in Analogie zu den Arbeiten von Daoud und Cotton (1982). Dieser hat einen Kern konstanter Dichte und eine Hülle. Die Hülle kann nach Angaben der Autoren als Modell für das Verhalten der Hülle einer Mizelle aus Blockcopolymeren dienen. Borisov und Zhulina finden ebenfalls -2 als Exponent für einen starken Elektrolyten. Begründet wird der Exponent von -2 damit, dass die Gegenionen auf dem Polyelektrolyten gebunden sind, und der von ihnen ausgeübte osmotische Druck zur Streckung der Kette führt. Für schwache Elektrolyten mit mobilen Ladungen („annealed polyelectrolyte“) erhalten Borisov und Zhulina (1998) einen Exponenten von -8/3. Das alles gilt ohne Salzzusatz.

Der Zusatz von geringen Mengen an Salz sollte nach Borisov und Zhulina keinen Einfluss auf die Schicht haben, bis die Salzkonzentration die Konzentration der Gegenionen in der Hülle übersteigt. Dann hat man zwei Bereiche der Hülle. Einen, der sich direkt an den Kern anschließt, und für den der Exponenten -2 gilt, sowie einen äußeren Bereich, der zugänglich für das Salz aus der Lösung ist. In diesem Bereich beträgt der Exponent für den Konzentrationsabfall der Wiederholungseinheit -4/3, wie in einem ungeladenen Polymer. Unterschiede zwischen Mizellen aus kurzem äußeren Block und langem inneren Block werden von Borisov und Zhulina (2002) diskutiert, allerdings sind diese Unterschiede hier nicht relevant.

Dan und Tirell (1993) finden auch für hochgeladene Polyelektrolyten ohne Berücksichtigung der Kondensation der Gegenionen in der Schicht einen Exponenten von -4/3, unabhängig von der Salzkonzentration.

Netz (1999) diskutiert Formänderungen von Partikeln bei Salzzusatz. In den hier

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

durchgeführten Experimenten ist aber der Kern im Glaszustand¹⁶, sodass eine Formänderung – wie auch eine Änderung der Aggregationszahl – schwer möglich ist.

Es gibt einige Arbeiten zur experimentellen Bestimmung der Aggregationseigenschaften von Blockcopolymeren mit einem geladenen und einem nicht geladenen Block, z.B. von Zhang et al. (1995), Guenoun et al. (1996), Procházka et al. (1996), Förster et al. (2002), Yang et al. (2002), Lee et al. (2002), Muller et al. (2000) und Groenewegen et al. (2000a). Eine Übersicht darüber geben Förster et al. (2004).

Eine Strategie zur Gewinnung der Eigenschaften der Hülle ist dabei, dass man eine Gesamtgröße z.B. unter Nutzung der dynamischen Lichtstreuung (Zhang et al., 1995) ermittelt, und unabhängig davon den Kernradius z.B. durch Röntgenkleinwinkelstreuung (Zhang et al., 1995) oder Elektronenmikroskopie ermittelt, aus der Differenz der beiden Größen die Schichtdicke ableitet und diese in Abhängigkeit von der Salzkonzentration diskutiert.

Die Daten aus der dynamischen Lichtstreuung sind allerdings höchstens eine Abschätzung des Gesamtradius der Mizelle, da die Hydrodynamik von Polymerketten auf festen Kernen nicht der Hydrodynamik einer Vollkugel entspricht. Für geladene Systeme gibt es zusätzliche Komplikationen, da der Diffusionskoeffizient bei geringem Salzgehalt zusätzliche Beiträge enthält, wie speziell für kugelförmige Polyelektrolyte von Gröhn (1998) gezeigt wurde, was auch mit anderen Experimenten übereinstimmt (Schmitz, 1990). Hinzu kommt, dass nach unseren Untersuchungen die Schichtdicke eine schlecht bestimmte Größe ist. Im Abschnitt 5.2.2.2 wurde die Bestimmung der Abschneidelänge dargelegt, und dabei wurde gefunden, dass der genaue Wert dieser Länge nicht stark das Ergebnis verändert. Das ist auch zu erwarten, da außen am Partikel nur sehr wenige Polymerkettenenden auf einer großen Oberfläche verteilt sind, die folglich wenig zur Streuung beitragen.

Es gibt nur wenige Arbeiten, die direkt den Exponenten γ bestimmen. So finden Guenoun et al. (1998) für Na-Poly(styrolsulfonat) und Muller et al. (2000), dass ein Exponent von -2 für die Schicht gut ihre Neutronenstreudaten erklärt.

Förster et al. (2002) finden, dass eine Korona aus Poly(styrolsulfonsäure) zwei Bereiche hat, einen hydrophoben, inneren Bereich mit Exponenten von -0,4 bis -0,7 und einen äußeren, für den ein Exponent von -2 angenommen wird. Ursache für das auftreten von zwei Bereichen ist, dass für die benutzte Poly(styrolsulfonsäure), also das protonierte Poly(styrolsulfonat), Wasser ein schlechtes Lösungsmittel ist. Daher liegt der Exponent im inneren Bereich zwischen dem des Theta-Lösungsmittels (-1) und dem eines ausgefallenen Polymers mit homogener Dichte (0). In dieser Arbeit wurde darauf verzichtet, ein Modell mit mehreren Bereichen der Schicht anzunehmen, da das die Anzahl der Parameter erhöht hätte.

¹⁶ Die Glasstemperatur für radikalisch hergestelltes PMMA beträgt nach Brandrup et al. (1999) etwa 105 °C.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass nur Förster et al. (2002) den Exponenten eines Bereiches als Parameter benutzen, während Guenoun et al. (1998) nur qualitative Übereinstimmung zwischen einem angenommenen Exponenten und dem Experiment festzustellen.

Van der Maarel et al. benutzen die Modelle von Borisov und Zhulina (1998) für starke und auch für schwache Polyelektrolyte, um ihre Daten aus der Neutronenstreuung anzupassen. Förster et al. (1999) benutzen ebenfalls einen Exponenten von -2 für die Korona, aber zusätzlich zu den gestreckten Ketten auf der Oberfläche des Mizellkerns müssen laterale Fluktuationen der Ketten berücksichtigt werden, um die Streukurven ausreichend zu beschreiben.

Jusufi et al. (2002) benutzen Molekulardynamiksimulationen, um unter anderem den Exponenten des Konzentrationsabfalls in der Schicht zu bestimmen. Sie erhalten einen Wert von -1,8. Die Abweichungen von -2 erklären sie mit lateralen Kettenfluktuationen. Als Ursache dieser lateralen Kettenfluktuationen wird die teilweise Kondensation der Gegenionen auf den Polymerketten der Schicht (z.B. Kantor und Kardar, 1999) angenommen.

Im Vergleich zu allen anderen experimentellen Arbeiten ist der hier verwendete methodische Ansatz anders. In der ellipsometrischen Streuung erhält man die Parameter von Kern und Schicht in einem Experiment. Im Gegensatz zur Neutronenstreuung ist keine Kontrastvariation erforderlich. Außerdem liegen die verwendeten Konzentrationen an Polymeren etwa zwei Größenordnungen unter denen für die Neutronenstreuung (verglichen mit Förster et al., 2002, und Guenoun et al., 1998), da der Kontrast in der Lichtstreuung höher ist. Damit tragen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln viel weniger zur Streuung bei als bei Neutronenstreuexperimenten. Weiterhin ist es in der ellipsometrischen Streuung nicht nötig, den Kontrast der Schicht zu kennen, da er ebenfalls aus dem Experiment zugänglich ist.

Förster et al. (2002) schließen, dass es um die von ihnen untersuchten Mizellen einen sehr kontrastarmen, d.h. wenig dichten, Bereich gibt, da der Gesamtradius aus der Neutronenstreuung kleiner als der hydrodynamische Radius ist. Die Daten legen den Schluss nahe, dass man in der ellipsometrischen Streuung im Gegensatz zur Neutronenstreuung auch diesen Bereich sieht.

Wie oben erwähnt finden wir Exponenten, die um Werte von -1,4 liegen. Das liegt weit entfernt von der Vorhersage (-2) der meisten theoretischen Arbeiten außer der von Dan und Tirell (1993) (-4/3).

Die Folgerung aus den gemessenen Werten für den Exponenten ist, dass die Ketten in der Hülle des Partikels keinesfalls gestreckt vorliegen – sie verhalten sich fast wie ungeladene Ketten. Allerdings sagen Borisov und Zhulina (1998) für schwache Elektrolyte mit mobilen Ladungen einen kleineren Exponenten von -8/3 voraus, der offensichtlich für das hier untersuchte System auch nicht relevant ist. Auf der anderen Seite zeigt die Abhängigkeit des Brechungsindex auf der Kernoberfläche von der Salzkonzentration, dass tatsächlich auch an der Kernoberfläche der

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

Salzzusatz zu spüren ist. Das steht wie der Exponent im Widerspruch zum Modell von Borisov und Zhulina (1998), nach welchem bis zum Erreichen der Salzkonzentration in der Schicht es keinen Einfluss des Salzes auf die Schicht gibt. Berechnet man aus dem Schichtbrechungsindex die Salzkonzentration, ab der ein Einfluss des Salzes auf die Schicht vorausgesagt wird, so erhält man einen Wert in der Größenordnung von 30 mmol L^{-1} für die Na^+ -Konzentration im Außenbereich der Schicht. Das ist interessanterweise ein Wert in der Größenordnung, bei dem der Exponent etwas kleiner wird.

Viele der theoretischen Arbeiten sagen voraus, dass die Gegenionen ohne bzw. bei wenig Salzzusatz auf den Polyelektrolyten kondensiert sind. Das ist z.B. sowohl die Aussage der Arbeit von Pincus (1991), als auch der von Borisov und Zhulina (1998). Das stimmt mit den Ergebnissen aus Monte-Carlo-Simulationen von Belloni et al. (2003) überein. Die Autoren dieser Arbeit gehen von zylinderförmigen, gestreckten Ketten in der Polyelektrolytschicht des Partikels aus, der Exponent γ ist also -2 . Sie finden, dass ohne Salzzusatz 97 % der Gegenionen im Inneren der Hülle lokalisiert sind. 80 % der Ionen sollten auf der Oberfläche der zylinderförmigen Polyelektrolyte kondensiert sein. Die Ergebnisse werden im Experiment durch Röntgenkleinwinkelstreuemessungen bestätigt. Auch Belloni et al. bestätigen einen Exponenten γ von -2 .

Experimentell finden auch Dingenouts et al. (2003), dass für Poly(acrylsäure) auf Poly(styrol) im ionisierten Zustand (pH 10) die Gegenionenverteilung ähnlich der radialen Verteilung der Polyelektrolytketten auf der Oberfläche ist, allerdings erlaubten die Daten den Autoren noch keine detaillierteren Aussagen. Groenewegen et al. (2000b) finden ebenfalls, dass alle Gegenionen (bei einem Fehler von 10 %) innerhalb der Polyelektrolytschicht lokalisiert sind.

Es gibt theoretische Überlegungen dazu, was mit Polyelektrolyten in der Gegenwart von Gegenionen passiert, wenn die Gegenionen auf den Ketten kondensiert sind. So gibt es einen Ansatz von Schiessel und Pincus (1998), nachdem Polyelektrolytketten allgemein bei hoher Temperatur gestreckt vorliegen, allerdings durch Kondensation der Gegenionen unterhalb einer bestimmten Temperatur kollabieren. Ähnliche Diskussionen finden sich in Arbeiten von Brilliantov et al. (1998) und von Kantor und Kardar (1999). Man findet solch einen Kollaps durch die Kondensation von Gegenionen auch in Monte-Carlo-Simulationen, wie z.B. von Winkler et al. (1998) veröffentlicht.

Experimentell finden z.B. Kassapidou et al. (1997) finden, dass die Struktur von NaPSS in Wasser nur lokal als gestreckter Zylinder zu beschreiben ist. Die gefundene Persistenzlänge der PSS-Kette stimmt nicht mit theoretischen Vorstellungen überein. Auch die Struktur anderer Polyelektrolyte in Lösung folgt nicht den Vorhersagen einfacher theoretischer Modelle, wie von Förster et al. (1992) gefunden wurde.

Die theoretischen Arbeiten beziehen sich alle auf Polymerketten in verdünnter Lösung. Damit kann man die Ergebnisse nur schwer quantitativ auf das Verhalten der Polymerketten auf Kolloiden

übertragen, da die Polymerkonzentration auf der Oberfläche oberhalb der Überlappungskonzentration liegt. Allerdings sind die Bedingungen in den hier durchgeführten Experimenten so, dass man z.B. nach Schiessel und Pincus (1998) eine teilweise Kondensation der Gegenionen und damit eine andere effektive Kettenladung erwarten sollte.

Man kann diese Diskussionen beim Polymerknäuel nun auf Polyelektrolytketten an der Außenseite von Kolloiden übertragen. Weil die Gegenionen auf den Ketten kondensiert sind – wie Theorie, Simulationen und Experimente übereinstimmend zeigen – sind die Ketten nur wenig geladen. Gleichzeitig sind die Gegenionen aber durch die Kondensation keine unabhängigen Ionen mehr und tragen damit wenig zum osmotischen Druck bei. Damit erhält man einen Exponenten γ , der nahe an dem für ungeladene Polymere liegt. Der Wert von $-8/3$ von Borisov und Zhulina (1998) für schwach geladene Polyelektrolyte mit mobilen Ladungen muss in diesem Zusammenhang kritisch hinterfragt werden. Die Abweichung zu unseren Messungen könnte sich aber auch aus der im hier untersuchten System nicht vorhandenen Mobilität der Ladungen ergeben. Insgesamt sind die Partikel aber noch stark negativ geladen, wie Messungen des ζ -Potenzials zeigen.

Neuere theoretische Arbeiten für Polyelektrolytketten (z.B. Kantor und Kardar, 1999) sagen voraus, dass die Ladungsrenormalisierung durch die gebundenen Gegenionen zum Knäueln der Ketten („lateralen Kettenfluktuationen“) führt.

Obwohl also – wie der Brechungsindex an der Kernoberfläche zeigt – schon bei kleinen NaCl-Konzentrationen ein Einfluss auf die Polyelektrolytketten hat, ändert sich der Skalierungsexponent γ als globale Ketteneigenschaft der Polyelektrolytkette nur schwach und erst bei höheren NaCl-Konzentrationen.

Die Interpretation, dass die Ketten in Blockcopolymerpartikeln nicht gestreckt vorliegen, stimmt mit Ergebnissen von Yao et al. (2004) überein. Die Autoren haben unter anderem konduktometrische und potenziometrische Titrations an Mizellen aus Poly(methylmethacrylat)-*b*-Poly(methacrylsäure) durchgeführt. Daraus wurde berechnet, wie stark die Gegenionen in der Hülle der Mizelle kondensiert sind. Als Ergebnis finden Yao et al., dass, wenn der Protonierungsgrad unter 60% sinkt, Gegenionen beginnen, auf den Polyelektrolytketten zu kondensieren.

Insgesamt sollte auch festgehalten werden, dass Wasser als spezielles Lösungsmittel möglicherweise zusätzliche Einflüsse auf die Polymerkette an der Außenseite der Partikel hat.

5.2.3 Kolloide mit geladener Oberfläche in Salzlösungen

5.2.3.1 Einführung

Mit ionischen Tensiden stabilisierte PS-Latizes weisen eine geringere Gesamtladung auf, als die in Abschnitt 5.2.2 diskutierten Kolloiden mit Polyelektrolytketten auf der Oberfläche. Man kann

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

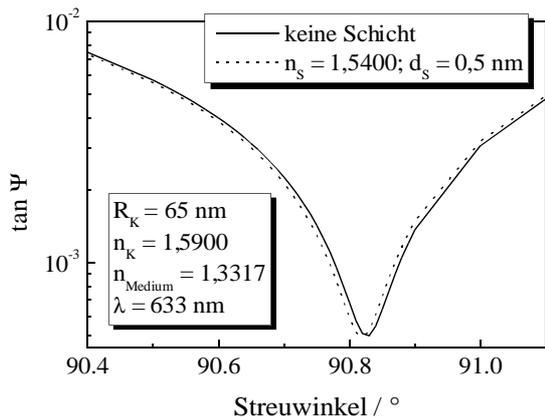


Abbildung 37: Simulationen für $\tan(\Psi)$ von Partikeln mit den angegebenen Parametern einmal ohne Schicht und einmal mit einer Schicht, die der Situation von 0,5 nm kristallinem NaCl entspricht.

untersucht. Dabei wurde gefunden, dass die Ionenverteilung sowohl in der Stern- als auch in der Gouy-Schicht das ellipsometrische Signal beeinflusst.

Simulationen zeigen nun, dass bei der derzeitigen Auflösung, die der verwendete Aufbau in der ellipsometrischen Streuung hat, der Einfluss der Sternschicht vernachlässigt werden kann, da von dieser angenommen wird, dass sie nur wenige Atomlagen dick ist, also ihre Dicke unterhalb eines Nanometers liegt.

Abb. 37 zeigt eine Simulation von $\tan(\Psi)$ für ein Partikel ohne Schicht und für ein Partikel mit einer 0,5 nm dicken Schicht mit einem Brechungsindex von 1,5400. Ein Brechungsindex von 1,5400 entspricht etwa dem von kristallinem Natriumchlorid (Eldridge, Palik, 1985). Das sollte damit der

Brechungsindex sein, der höchstens durch die kondensierten Gegenionen erreicht werden kann. Das Minimum von $\tan(\Psi)$ verschiebt sich nur um etwa $0,01^\circ$. Damit ist die Bestimmung der Schichtdicke einer solchen Schicht nicht möglich, da solche kleinen Verschiebungen nicht experimentell bestimmt werden können.

Wenn es also experimentelle Unterschiede gibt, so sollten die auf Ionen zurückzuführen sein, die weiter vom Partikel entfernt sind. Um deren Einfluss zu ermitteln, sind in Abb. 38 noch

aber auch im Falle dieser Systeme untersuchen, wie sie auf geringe Salzzusätze reagieren. Die Salzkonzentration, die jeweils eingestellt wurde, liegt dabei unterhalb der Konzentration, die die Stabilität der Kolloide aufheben würde. Neben den bereits in Abschnitt 5.1.1 erwähnten, mit Perfluorooctansäure stabilisierten, PS-Kolloiden (Eur41 und Eur63 aus Tab. 2) kamen auch solche zum Einsatz, die mit Natriumdodecylsulfat stabilisiert waren.

Der Einfluss von Gegenionen an der Grenzfläche auf das Signal der Reflexionsellipsometrie wurde von Kölsch (2002)

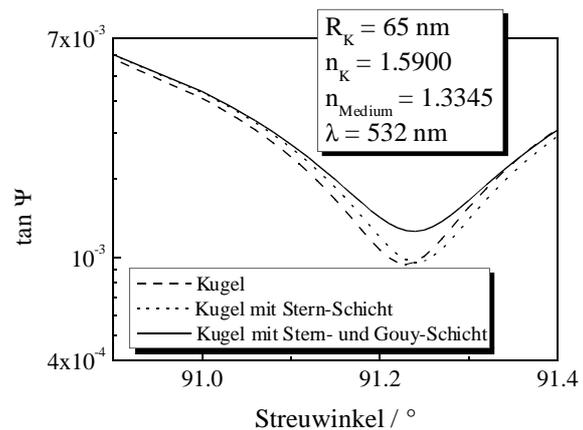


Abbildung 38: Simulationen für verschiedene Brechungsindexprofile um eine Kugel. Für die Sternschicht wurde ein Brechungsindex von 1,5400 und eine Dicke von 0,5 nm angenommen. Das Brechungsindexprofil der Gouy-Schicht wurde nach der Gouy-Chapman-Gleichung (12) berechnet unter der Annahme eines Oberflächenpotenzials von -40 mV mit $c_{\text{NaCl}} = 1$ mM.

vergleichende Simulationen (Wellenlänge 532 nm) für eine Kugel ohne Schicht, eine Kugel mit Sternschicht mit den gleichen Parametern wie in Abb. 37 und eine Kugel mit einer Sternschicht und einer Gouy-Schicht gezeigt. Das Brechungsindexprofil der Gouy-Schicht wurde dabei aus der Gouy-Chapman-Theorie (Gleichung (12) in Abschnitt 2.5) unter der Annahme eines Oberflächenpotenzials von -40 mV für eine Salzkonzentration von 1 mM berechnet. Die Größe des Oberflächenpotenzials hat aber kaum einen Einfluss auf den Verlauf von $\tan(\Psi)$. Auch in diesem Fall ist das Minimum nur um ca. $0,01^\circ$ verschoben, allerdings ändert sich die Tiefe des Minimums.

5.2.3.2 Ergebnisse

In Abb. 39, 40 und 41 sind zunächst die Ergebnisse der Charakterisierung mit den klassischen Methoden der Lichtstreuung dargestellt. Zum einen sind die hydrodynamischen Radien aus der

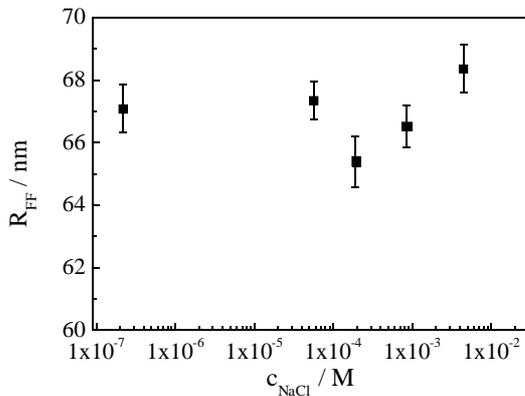


Abb. 39: Kugelradius aus den Formfactormessungen. Es gibt keine Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration

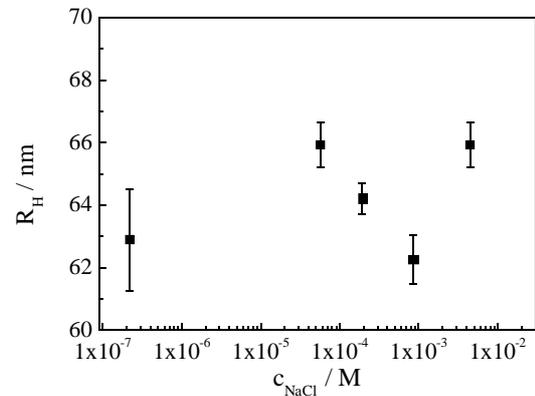


Abb. 40: Hydrodynamischer Radius. Auch dieser ist nicht von der NaCl-Konzentration abhängig.

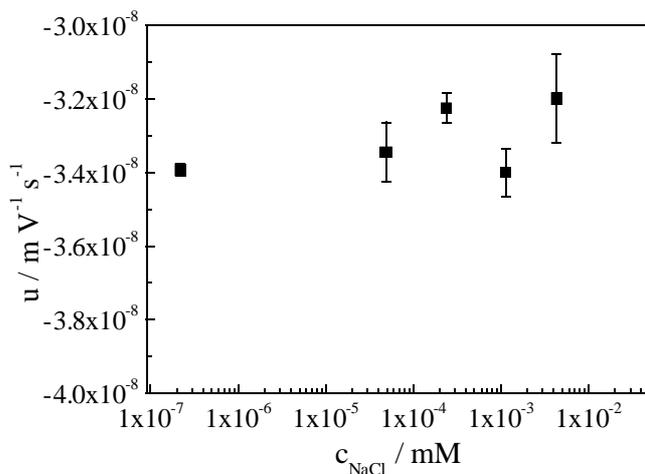


Abbildung 41: Elektrophoretische Mobilität bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen. Auch hier gibt es keine Konzentrationsabhängigkeit.

dynamischen Lichtstreuung dargestellt (Abb. 40). Abb. 39 zeigt die Ergebnisse aus der statischen Lichtstreuung, den Radius aus dem Formfaktor der monodispersen Kugel. Schließlich zeigt Abb. 41 die elektrophoretische Beweglichkeit. Sie entspricht einem ζ -Potential¹⁷ von etwa -40 mV. In allen drei Fällen gibt es keine systematische Abhängigkeit der Ergebnisse von der NaCl-Konzentration.

Betrachtet man dagegen die

17 Aus in Abschnitt 2.4 dargelegten Gründen ist hier die Messgröße, die elektrophoretische Beweglichkeit, direkt diskutiert, und nicht das ζ -Potential.

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

Messungen mit der ellipsometrischen Streuung, so sind deutliche Unterschiede bereits in den Rohdaten festzustellen. Das ist in Abb. 42 dargestellt. Dabei sind zwei Gruppen von Daten zu erkennen: die mit kleinen Salzkonzentrationen haben das Minimum bei höheren Streuwinkeln, während es für die Messungen mit höheren Salzkonzentrationen zu kleineren Streuwinkeln verschoben ist. Die Verschiebung liegt bei etwa $0,1^\circ$, also dem zehnfachen dessen, was nach Simulationen (Abb. 37 und 38) erwartet wird.

Die Messdaten wurden mit einem Modell mit einer homogenen Schicht um einen homogenen Kern angepasst. Wiederum wurde dabei der Brechungsindex des Kerns auf dem Volumenwert von Poly(styrol) festgehalten, bei $n=1,5900$ (Brandrup et al., 1999). Die Ergebnisse sind in Tab. 11 zusammengestellt und in Abb. 43 dargestellt. Die Daten der Salzkonzentrationen unterhalb 10^{-4} mol L^{-1} können noch an ein Modell ohne Schicht angepasst werden. Natürlich werden die Anpassungen

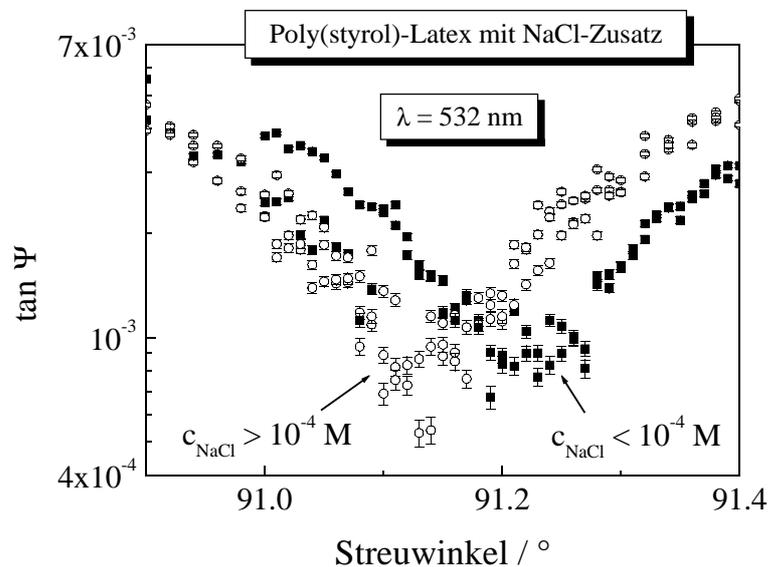


Abbildung 42: $\tan(\Psi)$ für mit Perfluorooctansäure stabilisierte PS-Kolloide bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen. Bei den höheren NaCl-Konzentrationen ist das Minimum deutlich zu kleineren Winkeln verschoben.

etwas besser, wenn man statt dessen ein Modell mit zwei Parametern mehr benutzt. Oberhalb einer Salzkonzentration von 10^{-4} mol L^{-1} ist das Modell einer Kugel ohne Schicht nicht mehr ausreichend, um die Datensätze beider Wellenlängen simultan anzupassen. Mit dem Modell einer homogenen Schicht gelingt das aber, wie in Abb. 44 und 45 gezeigt.

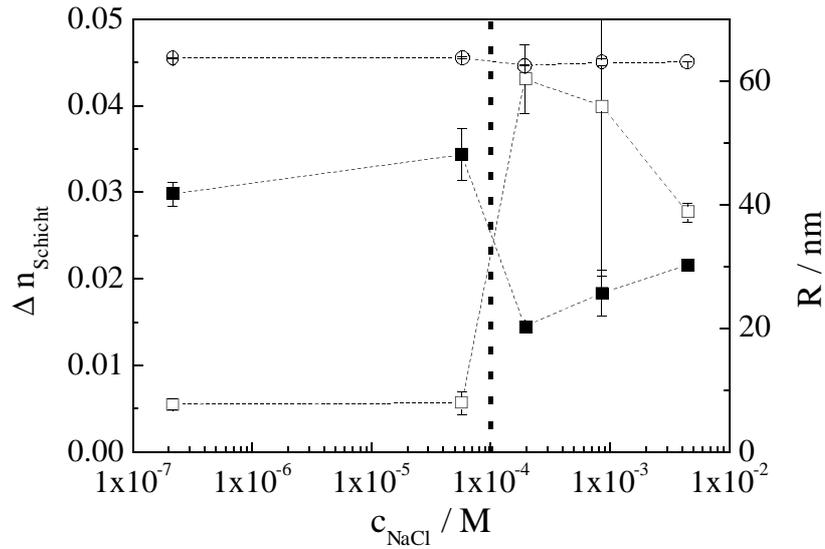


Abbildung 43: Kernradius (O), Schichtdicke (■) und Differenz aus Schichtbrechungsindex und Lösungsmittelbrechungsindex (□) für Schichten um Poly(styrol)-Kolloide (Eur41 aus Tab. 2) in Abhängigkeit von der Konzentration an zugesetztem NaCl.

c_{NaCl} / M	R_H / nm	R_{FF} / nm	R_K / nm	d_s / nm	n_s
$2 \cdot 10^{-7}$	63 ± 2	68 ± 1	$63,7 \pm 0,1$	42 ± 2	$1,337 \pm 0,001$
$5,7 \cdot 10^{-5}$	66 ± 1	67 ± 1	$63,8 \pm 0,1$	48 ± 4	$1,337 \pm 0,001$
$1,9 \cdot 10^{-4}$	64 ± 1	65 ± 1	$62,6 \pm 0,2$	20 ± 1	$1,375 \pm 0,004$
$8,6 \cdot 10^{-4}$	62 ± 1	66 ± 1	$63,0 \pm 0,6$	26 ± 4	$1,370 \pm 0,020$
$4,5 \cdot 10^{-3}$	66 ± 1	68 ± 1	$63,1 \pm 0,6$	30 ± 1	$1,359 \pm 0,001$

Tabelle 11: Hydrodynamischer Radius R_H , Kugelradius aus dem Formfaktor R_{FF} , Kernradius R_K , Schichtdicke d_s und Schichtbrechungsindex n_s .

Die Ergebnisse zeigen also, dass man oberhalb einer NaCl-Konzentration von $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ eine Schicht findet, die einen Brechungsindex von etwa 1,36 hat, und um 25 nm dick ist. Dabei ist diese Schicht mit keiner anderen hier eingesetzten Methode sichtbar.

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

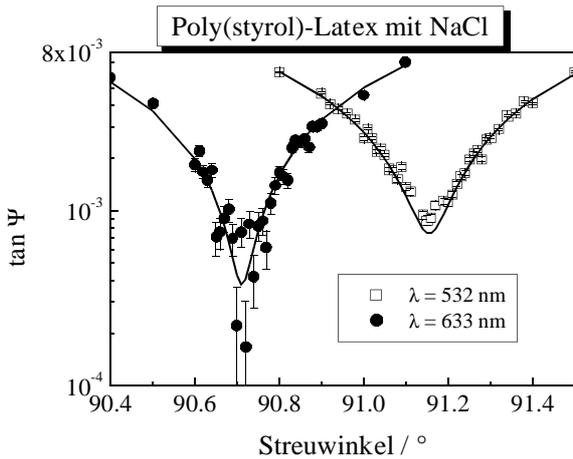


Abbildung 44: $\tan(\Psi)$ (Messwerte und angepasste Kurve) für einen PS-Latex ($C_7H_{15}COOH$ -stabilisiert) bei den beiden verwendeten Wellenlänge bei einer NaCl-Konzentration von $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

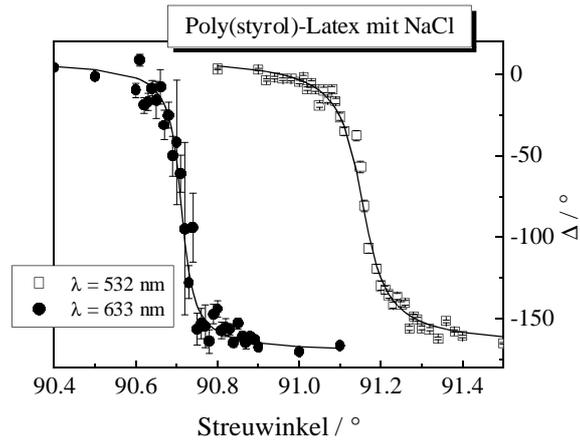


Abbildung 45: Δ (Messwerte und angepasste Kurve) für einen PS-Latex ($C_7H_{15}COOH$ -stabilisiert) bei den beiden verwendeten Wellenlänge bei einer NaCl-Konzentration von $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Sie ist aber nicht nur um die hier gezeigten, etwa 65 nm großen, mit Perfluorooctansäure stabilisierten Partikel sichtbar. Benutzt man stattdessen mit Natriumdodecylsulfat (SDS) stabilisierte Latexpartikel, so ist in den Rohdaten ebenfalls ein Effekt sichtbar, wie in Abb. 46 demonstriert. Hierbei ist der Befund allerdings der, dass sich das Minimum von $\tan(\Psi)$ mit zunehmender NaCl-Konzentration zu größeren Streuwinkeln verschiebt. Auch ist der Wert von $\tan(\Psi)$ am Minimum größer als für die mit Perfluorooctansäure stabilisierten Partikel.

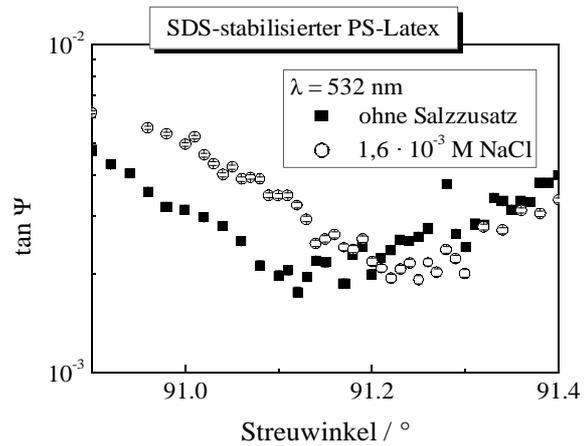


Abbildung 46: $\tan(\Psi)$ für mit SDS stabilisierte Partikel ohne NaCl-Zusatz und mit 1,6 mM NaCl.

Die so erhaltenen Daten lassen sich aber nicht mehr für beide Wellenlängen simultan an ein Modell mit einer homogenen Schicht auf einem homogenen Kern anpassen. Keines der derzeit verwendeten Modelle ist in der Lage, die Datensätze zu erklären.

Größere Latexpartikel, mit einem Radius von etwa 90 nm (Eur63 in Tab. 2) zeigen tendenziell den gleichen Effekt, nur sind die Parameter der Schicht deutlich anders (Abb. 47). Das ζ -Potential der Partikel liegt bei etwa -35 mV. Die erhaltenen Schichtdicken sind sehr hoch, die Schichtbrechungsindizes sehr nah an dem von Wasser. Die Unterschiede zwischen den beiden Partikelarten sind im zu einfachen Modell begründet. Das wird im Diskussionsteil 5.2.3.3 ausgeführt.

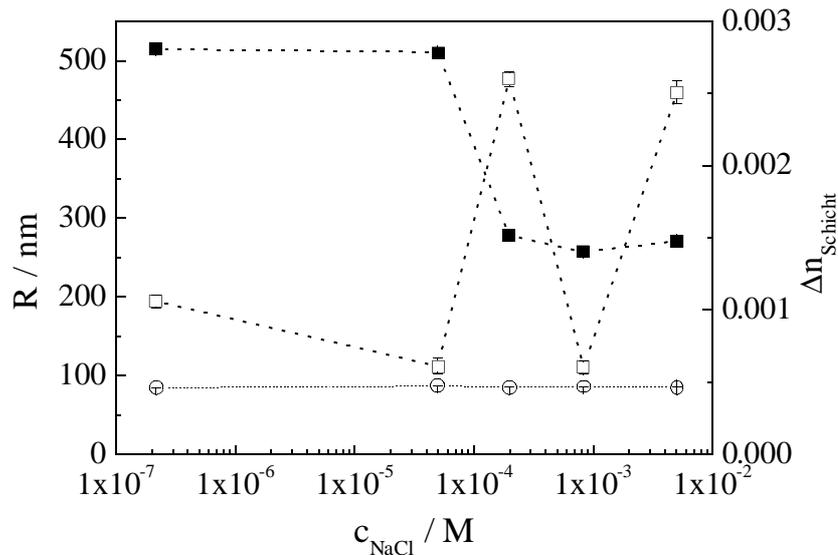


Abbildung 47: Kernradius (O), Schichtdicke (■) und Differenz aus Schichtbrechungsindex und Lösungsmittelbrechungsindex (□) für Schichten um Poly(styrol)-Kolloide (Eur63 aus Tab. 2) in Abhängigkeit von der Konzentration an zugesetztem NaCl.

Zu beiden verwendeten Latexprouben (Eur63 und Eur41) wurde auch CsBr zugesetzt. Bei Eur41 stößt man aber wieder an die Grenzen des Modells – das Modell der homogenen Schicht um den homogenen Kern reicht nicht aus, um die Daten zu erklären. Auch hier ist aber ein Effekt in den Rohdaten sichtbar. Bei der Probe Eur63 verschiebt sich nach CsBr-Zusatz das Minimum von $\tan(\Psi)$ mit der Zeit bei einer Probe zu höheren Streuwinkeln. Möglicherweise löst CsBr eine langsame Aggregation der Probe aus.

5.2.3.3 Diskussion und Einordnung der Ergebnisse

Während die theoretischen Konzepte zur Beschreibung der Gegenionen bereits in der Frühzeit der physikalischen Chemie erarbeitet wurden, gibt es immer noch einen Mangel an experimentellen Methoden, um direkt die Gegenionenverteilung um geladene Grenzflächen zu untersuchen. Für Partikel wie die in die in Abschnitt 5.2.2 vorgestellten Kolloide mit Polyelektrolytketten gibt es Ansätze, die Gegenionenverteilung durch Nutzung von Gegenionen mit hohem Streukontrast mit SAXS zu bestimmen (z.B. Dingenouts et al., 2003, und Groenewegen et al., 2000b).

Die Untersuchung der Gegenionenverteilung um Polymere oder Kolloide ohne solche Polyelektrolyte gestaltet sich aber schwierig. Zwar ist durchaus bekannt, dass vor allem schwere Ionen um ein Partikel herum zum Kontrast der Röntgenstreuung beitragen (z.B. Aswal et al., 2000), was auch ausgenutzt wurde, um die Gegenionenverteilung um zylinderförmige Mizellen zu untersuchen (Wu et al., 1988).

Des Weiteren gibt es Arbeiten, die aus der Neutronenkleinwinkelstreuung durch

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

Kontrastvariation selektiv nur die Gegenionen um ein Partikel sichtbar machen (Sumaru et al., 1996; Zakharova et al., 1999).

Generell ist es in beiden Fällen schwierig, die Informationen über die Gegenionenverteilung von denen über den Polyelektrolyten und über gebundenes Lösungsmittel zu trennen und die gewonnenen Informationen mit denen aus Rechnungen zu vergleichen (Sumaru et al., 1996; Das et al., 2003). Zwar kann die ellipsometrische Streuung die Informationen über die Lösungsmitteldichteänderungen auch nicht von denen über die Gegenionenverteilung trennen, allerdings sehr wohl von denen über das Partikel selbst.

Ein viel versprechender Ansatz wird von Das et al. (2003) verfolgt. Dabei wird die anomale Röntgenstreuung verschiedener Ionen ausgenutzt, um direkt die Gegenionenverteilung – und nur die Gegenionenverteilung – um DNA zu untersuchen.

In vielen Fällen werden Messungen (Sumaru et al., 1996; Das et al., 2003) mit numerischen Lösungen der Poisson-Boltzmann-Gleichung verglichen. Dabei ist es aber eine bekannte Tatsache, dass diese Gleichung zu einfach ist, da sie – wie in Abschnitt 2.5 ausgeführt – viele Dinge vernachlässigt. Dass trotzdem in Experimenten eine teilweise Übereinstimmung mit ihren Ergebnissen gefunden wird, wird allgemein verwundert zur Kenntnis genommen (Cevc, 1990; Das et al., 2003). Man nimmt an, dass sich verschiedene Vernachlässigungen kompensieren (Cevc, 1990).

Für die Erklärung des hier gefundenen Effekts hat man zunächst zwei Möglichkeiten. Entweder ändert sich durch die Anwesenheit der Gegenionen der Brechungsindex des Lösungsmittels Wasser, oder es sind tatsächlich so viele Ionen in der Schicht anwesend, dass allein sie für den Effekt verantwortlich sind.

Wäre das Wasser dafür verantwortlich, so müsste sich seine Dichte merklich ändern, da Effekte durch unterschiedliche Orientierung der Wassermoleküle keinen Einfluss auf den Brechungsindex haben. Mit analytischer Ultrazentrifugation im Saccharose-Dichtegradienten wurden daher die Dichten der Partikel mit und ohne NaCl bestimmt. Die Abbildung in Anhang 11.9 zeigt, dass es zwischen der Probe mit NaCl und der ohne NaCl keinen Unterschied gibt. Die bestimmte Partikeldichte liegt bei 1,050 g/mL. Würde der Brechungsindexunterschied von 0,03 nur auf Dichteänderungen zurückzuführen sein, so müsste die Dichte der Partikel mit NaCl bei etwa 1,065 g/mL liegen, was weit entfernt vom gemessenen Wert ist. Setzt man voraus, dass der Dichtegradient nichts an der beobachteten Schicht ändert, dann zeigt das, dass der Effekt im Wesentlichen auf eine hohe Konzentration der Gegenionen zurückzuführen ist.

In Abschnitt 5.2.3.1 wurde gezeigt, dass der Einfluss der direkt an den Partikel gebundenen Ionen auf das Messsignal vernachlässigbar ist (Abb. 38). Berechnet man mit den in Abschnitt 2.5 angegebenen linearen Poisson-Boltzmann-Beziehungen und dem ζ -Potenzial als

Oberflächenpotenzial (Evans, Wennerström, 1999) den zu erwartenden Brechungsindexunterschied zum Medium auf der Partikeloberfläche direkt außerhalb der Gouy-Schicht, so erhält man einen Wert von etwa 10^{-4} . Selbst ein wesentlich höheres Oberflächenpotenzial erhöht diesen Wert nicht wesentlich. Durch den Abfall der Konzentration wird dieser Wert nach außen hin schnell kleiner. Die beobachteten Effekte liegen aber im Brechungsindex zwei Größenordnungen höher. Außerdem wurde in Abschnitt 3.2.6.4 gezeigt, dass der Einfluss einer homogenen Schicht auf die Lage des Minimums in $\tan(\Psi)$ viel größer ist, als der eines vergleichbaren Brechungsindexprofils. Das Profil, was man hat, müsste also einen noch größeren Brechungsindex haben, als hier für die homogene Schicht berechnet. Daraus ist zu schließen, dass die Poisson-Boltzmann-Gleichung die gefundenen Effekte nicht erklären kann. Zwar wurde auf eine numerische Lösung der nichtlinearen Poisson-Boltzmann-Gleichung verzichtet, allerdings stellt die Gouy-Chapman-Theorie für die Gegenionenverteilung um eine ebene Oberfläche eine obere Abschätzung für die Ionenkonzentration um Partikel dar, da die berechneten Ionenkonzentrationen um Kugeln immer kleiner sind, als die um eine ebene Grenzfläche.

Die Möglichkeit, dass durch NaCl-Zusatz eventuell von der Partikeloberfläche abgelöstes Tensid für den beobachteten Effekt verantwortlich ist, kann ausgeschlossen werden, wenn man die Messungen der mit Perfluorooctansäure stabilisierten Partikel mit denen der SDS-stabilisierten vergleicht. Die Anwesenheit einer zweiten Spezies aus Tensidmizellen müsste das Minimum von $\tan(\Psi)$ bei NaCl-Zusatz in jedem Fall zu kleineren Streuwinkeln verschieben. Für SDS wird es aber zu größeren Streuwinkeln verschoben. Außerdem sind fluoridierte Tenside wegen ihres zu H_2O sehr ähnlichen Brechungsindex in der Lichtstreuung fast unsichtbar.

Für den NaCl-Zusatz werden für die beiden unterschiedlichen Partikelgrößen stark unterschiedliche Daten der Schichten um die Partikel gefunden. Der Grund dafür ist in Grenzen des Modells zu suchen. Als Modell wird eine homogene Schicht auf einer homogenen Kugel verwendet. Diese kann natürlich nicht die Realität in einem komplexen System wie den hydratisierten Gegen- und Koionen um eine geladene Grenzfläche beschreiben. Real liegt natürlich ein Brechungsindexprofil vor. Die Ergebnisse dieser Arbeit geben damit die Dicke und den Brechungsindex einer apparenten homogenen Schicht. Die Zahlenwerte geben aber immer noch einen Eindruck von der Größe des auftretenden Effekts. Die Effekte, die bei den SDS-stabilisierten Partikeln auftreten, und die sich, wie die nach CsBr-Zusatz, nicht mit dem Modell einer homogenen Schicht um eine homogene Kugel erklären lassen, zeigen, dass die Wirklichkeit der Gegenionenverteilung um Partikel komplizierter ist.

5.2.4 Vesikel

5.2.4.1 Einführung

Vesikel sind Hohlkugeln. Sie bestehen also im einfachsten Fall aus einem Lösungsmittelkern mit einer homogenen Schicht darum. Komplizierter aufgebaut sind multilamellare Vesikel, in denen mehrere Schichten vom Lösungsmittel getrennt sind. Diese spielen hier aber keine Rolle. Die Schicht kann dabei aus verschiedenen molekularen Bestandteilen aufgebaut sein, so z.B. aus Phospholipiden (z.B. Cevc, 1993) oder aus Blockcopolymeren (Antonietti, Förster, 2003).

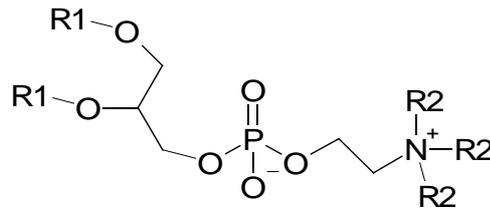


Abbildung 48: Prinzipielle Struktur der hier verwendeten Phospholipide.

Die Schichten um einen Lösungsmittelkern sind ein interessantes Untersuchungsobjekt für die ellipsometrische Streuung. Als vesikelbildende Moleküle wurden hier Phospholipide verwendet. Das sind Amphiphile mit zwei unpolaren Kohlenwasserstoffketten und einer Phosphorsäureester-Kopfgruppe. Die prinzipielle Struktur ist in Abb. 48 gezeigt. Verwendet wurde zum einen 1,2-Dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphatidylethanolamin (DOPE), und zum anderen 1,2-Dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphatidylcholin (DPPC). Die Reste R1 sind im Falle des DPPC Palmitoylreste, also $R1 = C_{15}H_{31}CO$, und $R2 = CH_3$. Für DOPE sind R1 Oleoylreste, also $R1 = Z-(C_8H_{17}-CH=CH-C_7H_{14}CO)$, und $R2=H$.

Die im Experiment sichtbare Schichtdicke sollte bei Lipidvesikeln die Dicke der sich ausbildenden Lipiddoppelschicht sein. Diese liegt für den hydrophoben Teil bei etwa 4 nm (Büldt et al., 1978), also etwa bei der doppelten Länge der hydrophoben Ketten in den Lipidmolekülen.

Alle hier vorgestellten Messungen wurden bei einer Temperatur von 25 °C vorgenommen. Bei

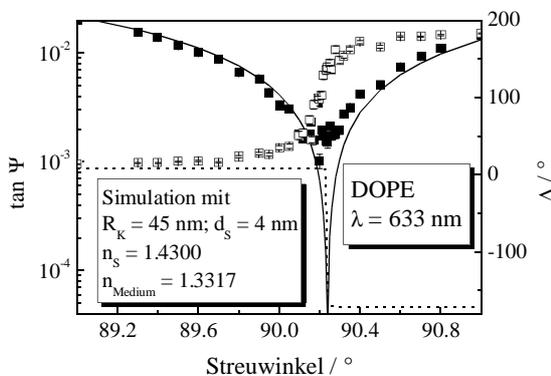


Abbildung 49: Messungen für $\tan(\Psi)$ (■) und Δ (□) mit DOPE-Vesikeln bei 633 nm. Die Linien zeigen Simulationen für $\tan(\Psi)$ (durchgezogen) und Δ (gepunktet) mit den angegebenen Parametern.

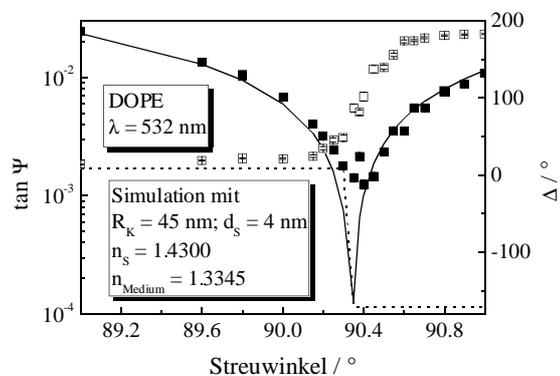


Abbildung 50: Messungen für $\tan(\Psi)$ (■) und Δ (□) mit DOPE-Vesikeln bei 532 nm. Die Linien zeigen Simulationen für $\tan(\Psi)$ (durchgezogen) und Δ (gepunktet) mit den angegebenen Parametern.

dieser Temperatur befindet sich das DPPC beim dem vorhandenen hohen Wassergehalt in der L_{β}' -Phase (der Gelphase) (Grabielle-Madelmont, Perron, 1983) und DOPE als Lipid mit ungesättigten Ketten in der L_{α} -Phase, der flüssigkristallinen Phase (Winter, 2002).

5.2.4.2 Ergebnisse

Die Abbildungen 49 und 50 zeigen Messungen mit extrudierten Vesikeln aus DOPE. Die Lipide wurden dabei durch eine Membran mit einem Porenradius von 50 nm extrudiert. In den Abb. 49 und 50 sind ebenfalls Simulationen mit Parametern gezeigt, die den verwendeten Vesikeln entsprechen sollten. Die Lage des Minimums von $\tan(\Psi)$ und des Phasensprungs von Δ entspricht in etwa den gemessenen Werten. In der Tiefe des Minimums bzw. der Steilheit des Anstiegs von Δ gibt es aber deutliche Unterschiede. Auffallend ist vor allem, dass die Richtung des Phasensprungs in Experiment und Simulation entgegengesetzt sind. Fakt ist, dass es nicht gelingt, die Messungen an ein Modell einer homogenen Schicht auf einer homogenen Kugel anzupassen.

In einigen Fällen kann das Modell einer doppelbrechenden Schicht benutzt werden, um die Daten anzupassen. Das ist am Beispiel von DPPC-Vesikeln getan worden.

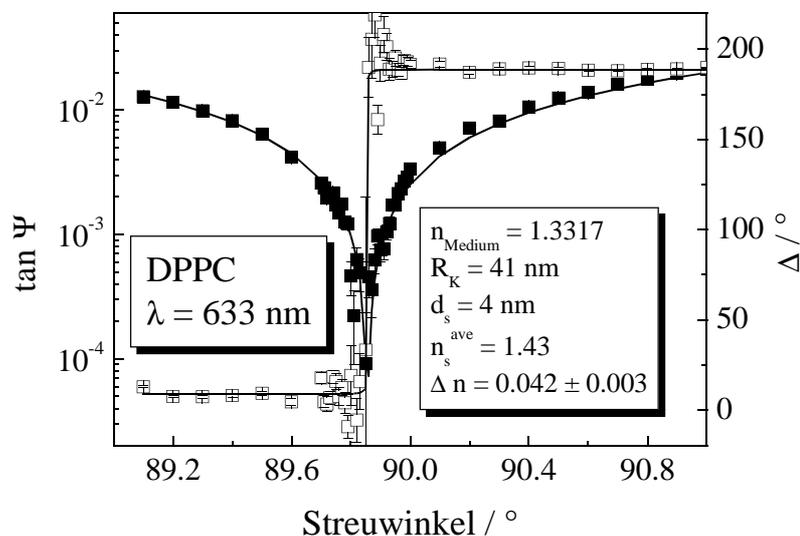


Abbildung 51: $\tan(\Psi)$ (■) und Δ (□) für extrudierte DPPC-Vesikel bei 25 °C und angepasste Kurven nach dem Modell mit der doppelbrechenden Schicht (Linien).

Abb. 51 zeigt eine Messung und eine Kurvenanpassung einer Messung bei 25 °C in Wasser. Das Minimum von $\tan(\Psi)$ liegt dabei unterhalb von 90°. Das ist nicht vereinbar mit dem Modell einer homogenen Schicht in einem Vesikel mit einem Brechungsindex, der größer als der des Mediums ist. Wie in Abschnitt 3.2.6.5 gezeigt wurde, kann das Minimum von $\tan(\Psi)$ zu Streuwinkeln verschoben werden, die kleiner als 90° sind, wenn eine radial doppelbrechende

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

Schicht vorliegt, wobei der normale Brechungsindex größer als der transversale sein muss. Mit dem Modell von Roth und Dignam (1973) können die Daten angepasst werden. Die Größen sind dabei festgehalten worden – die Schichtdicke ist die Dicke der Schicht der Kohlenwasserstoffketten, $d_s = 4$ nm (Büldt et al., 1978). Der Gesamtradius wurde mit dynamischer Lichtstreuung als 45 nm bestimmt, sodass ein Kernradius R_K von 41 nm resultiert. Der mittlere Brechungsindex der Schicht wurde bei $n_s^{(m)} = 1,4300$ festgehalten. Das entspricht dem Brechungsindex von langkettigen Alkanen (Riddick et al., 1986). Der mittlere Schichtbrechungsindex ist hier definiert als

$$n_s^{(m)} = \frac{1}{3} n_{normal} + \frac{2}{3} n_{transversal} \quad (79)$$

Einzigster Parameter ist die Doppelbrechung $\Delta n = n_{normal} - n_{transversal}$.

Für das eingangs gezeigte Beispiel der DOPE-Vesikel hilft auch das Modell einer radial doppelbrechenden Schicht nicht weiter.

5.2.4.3 Diskussion

Offensichtlich sind Lipidvesikel mehr als Kugeln mit einer einfachen homogenen Schicht. Die Schichten sind doppelbrechend. Das wird von verschiedenen Autoren gefunden und ist auch die Motivation der theoretischen Arbeiten von Lange und Aragón (1990) sowie von Hahn und Aragón (1994). Das Depolarisationsverhältnis von DPPC-Vesikeln wurde temperaturabhängig von Mishima (1980) bestimmt und mit Rechnungen im Rahmen der Rayleigh-Debye-Näherung verglichen. Das Vorgehen wird von Aragón und Pecora (1982) kritisiert und es werden einige methodische Verbesserungen beschrieben. Die gemessenen Intensitäten sind aber in jeden Fall gering. Eine radial doppelbrechende Schicht sollte, wie auch von Roth und Dignam (1973) beschrieben, nicht depolarisiert streuen, da sich die Effekte der optischen Anisotropie der Schicht wegen der Kugelsymmetrie des Vesikels fast vollständig aufheben.

Durch die ellipsometrische Streuung ist es wie gezeigt möglich, die Doppelbrechung Δn von Lipiddoppelschichten zu bestimmen. Die Doppelbrechung einer uniaxialen Schicht aus orientierten Molekülen hängt mit der Orientierung zusammen, die üblicherweise mit Orientierungsverteilungsfunktionen beschrieben wird, welche sich wiederum in Reihen von Legendre-Polynomen entwickeln lassen. Der erste nicht verschwindende Entwicklungskoeffizient, hier als S bezeichnet, ist dabei proportional zur Doppelbrechung (z.B. Strobl, 2002). Das Vorgehen hier ist dem in der physikalischen Chemie der Flüssigkristalle üblichen entlehnt. Dort dient S als Ordnungsparameter für nematische Phasen. Hier wird die Vorgehensweise von Vuks in der Variante von Sigel (1997) benutzt. Dabei gilt für kleine Doppelbrechungswerte¹⁸ bei Kenntnis der molekularen Polarisierbarkeitsanisotropie Δl und der mittleren Polarisierbarkeit l_m (Sigel, 1997)

¹⁸ Der Fehler liegt hier bei unter 1 %.

$$S = \frac{\iota_m}{\Delta \iota} \frac{2 n_s^{(m)} \Delta n}{(n_s^{(m)})^2 - 1} \quad (80)$$

Die Polarisierbarkeitsanisotropie $\Delta \iota$ ist die Differenz aus Polarisierbarkeit parallel zur Moleküllängsachse, ι_p , und der Polarisierbarkeit senkrecht zur Moleküllängsachse, ι_s ,

$$\Delta \iota = \iota_p - \iota_s \quad (81)$$

und die mittlere Polarisierbarkeit ist

$$\iota_m = \frac{1}{3} \iota_p + \frac{2}{3} \iota_s \quad (82)$$

Bei 25 °C befindet sich DPPC mit entsprechendem H₂O-Gehalt in der L_β'-Phase (Grabielle-Madlmont, Perron, 1983). Dafür findet man mit NMR- und IR-Spektroskopie, dass sich die Ketten in der all-trans-Konformation befinden (z.B. Senak et al., 1991). Damit ist S bestimmt allein durch die Orientierung der Kohlenwasserstoffketten. Die Polarisierbarkeitsanisotropie der Kohlenwasserstoffketten kann aus Literaturwerten entnommen werden. Dazu wird hier das Vorgehen von Aragón und Pecora (1982) gewählt. Insbesondere werden auch die Zahlenwerte von Aragón und Pecora benutzt und nicht die von Lechner (1992), da bei letzteren nicht angegeben ist, für welchen Frequenzbereich sie gelten. Man erhält danach für zwei verbundene Methylengruppen $\iota_p = 2,14 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ und $\iota_s = 1,61 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$. Damit erhält man einen Wert¹⁹ für $S = (0,38 \pm 0,03)$.

Der mittlere Neigungswinkel der Kohlenwasserstoffketten gegenüber der Doppelschichtnormalen Θ_M hängt mit S zusammen über (z.B. Strobl, 2002)

$$S = \frac{3 \cos^2 \Theta_M - 1}{2} \quad (83)$$

Mit (61) erhält man aus dem bestimmten Wert für S einen mittleren Neigungswinkel Θ_M der Kohlenwasserstoffketten von $\Theta_M = (40 \pm 2)^\circ$.

Die Validität des angegebenen Wertes hängt hierbei direkt von der Qualität der verwendeten Daten für die Polarisierbarkeiten ab und davon, ob die gemachten Annahmen im verwendeten Modell zutreffen. Insbesondere die Annahme, dass die Polarisierbarkeitsanisotropie nur durch die Kohlenwasserstoffketten zustande kommt, muss kritisch betrachtet werden. Allerdings wird die gleiche Annahme auch von Aragón und Pecora (1982) gemacht.

Den mittleren Neigungswinkel der Ketten an Monoschichten kann man durch Röntgenstreuung bei streifendem Einfall, GIXD (z.B. Dörfler, 2002), Röntgen- oder Neutronenreflektometrie (z.B. Vaknin et al., 1991) sowie durch IR-Spektroskopie mit polarisiertem Licht (z.B. Flach et al., 1997) bestimmen. Auch für ebene Doppelschichten ist der

¹⁹ Der angegebene Fehler ist dabei nur der Fehler aus der Messung der Doppelbrechung, da für die verwendeten Polarisierbarkeitsdaten nicht durchgängig Fehlerangaben verfügbar waren.

Ergebnisse der ellipsometrischen Streuung

Kettenneigungswinkel durch Messung des Dichroismus bestimmter IR-Banden (z.B. Hübner, Mantsch, 1991) oder durch Röntgenstreuung (z.B. Tristram-Nagle et al., 1993) zugänglich. Grundsätzlich ist auch die Anwendung von NMR-Techniken möglich.

Vergleicht man die Werte, die an ebenen Doppelschichten gefunden werden, wie z.B. den von Tristram-Nagle et al. (1993) angegebenen Wert von $(32,0 \pm 0,5)^\circ$ für DPPC, mit dem in dieser Arbeit gefundenen Wert für einen Vesikel, so stellt man fest, dass der hier gefundene Wert höher ist als der Literaturwert. Wenn die Daten für die Polarisierbarkeitsanisotropie also korrekt sind, so folgt daraus, dass in der gekrümmten Lamelle, also einem Vesikel, die Ketten stärker geneigt sind als in der ebenen Lamelle.

Wie am Beispiel der DOPE-Vesikel gezeigt, gibt es beim Verständnis der ellipsometrischen Streuung von Vesikeln auch Probleme. Mögliche Ursachen dafür sind Formfluktuationen, die Anwesenheit geringer Mengen an multilamellaren Vesikeln. Auch geringe Anteile sehr großer oder nicht kugelförmiger Vesikel erschweren die Interpretation der Messergebnisse.

Beim derzeitigen Stand der Methode ist es nur sinnvoll, Modelle mit einer Schicht zu verwenden. Bei Verbesserung der Qualität der Messungen sollten es in Zukunft ermöglichen, komplexere Modelle zu verwenden, wie sie z.B. zur Analyse von Messungen mit Blockcopolymervesikeln (z.B. Förster, Antonietti, 2003) zwingend erforderlich sind.

6 Dynamische Lichtstreuung und Diffusion

6.1 Korrelationsfunktionen

In der dynamischen Lichtstreuung misst man die Autokorrelationsfunktion der Intensitätsfluktuationen des auf einen Detektor fallenden Lichtes. Die Zeit-Autokorrelationsfunktion $G^{(2)}(\tau)$ einer Intensität $I(t)$ ist gegeben als (Berne, Pecora, 2000)

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(0)I(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t+\tau) dt \quad (84)$$

Die Grundlagen der Messung der werden hier nicht dargelegt, dazu wird auf die einschlägigen Lehrbücher (z.B. Berne, Pecora, 2000; Schmitz, 1990) verwiesen. Für die folgenden theoretischen Diskussionen ist nicht die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion, sondern die Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes $G^{(1)}(\tau)$ entscheidend. Die kann unter der Voraussetzung, dass die untersuchten Fluktuationen gaußverteilt sind, aus $G^{(2)}(\tau)$ nach der Siegert-Relation berechnet werden (Berne, Pecora, 2000). Wie üblich werden auch hier normierte Korrelationsfunktionen verwendet, die mit Kleinbuchstaben bezeichnet werden.

6.2 Streuung und Diffusion

Grundsätzlich gibt es zwei theoretische Ansätze, mit denen die Streuung erklärt werden kann (Bohren, Huffman, 1983). In einem spricht man von der Streuung durch Partikel – das ist in Abschnitt 3.2 in Form der Mie-Theorie dargestellt worden. Die zweite Theorie ist die der Streuung durch Fluktuationen. Sie spielt für die Erklärung der Dynamik des gestreuten Lichtes die entscheidende Rolle. Hier sollen Fluktuationen der Konzentration von Kolloiden betrachtet werden.

Onsager hat postuliert, dass für den Zerfall solcher mikroskopischen Fluktuationen die gleichen Gesetze wie für den Transport makroskopischer Mengen an Substanz gelten (Berne, Pecora, 2000). Dann soll für einen durch eine Fluktuation aufgebauten Konzentrationsunterschied $\Delta c(\vec{r}, t)$, der vom Ort \vec{r} und dem Zeitpunkt t abhängt, das zweite Ficksche Gesetz gelten (Schmitz, 1990)

$$\frac{\partial \Delta c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \Delta c(\vec{r}, t) \quad (85)$$

D ist der Diffusionskoeffizient.

Benutzt man die Darstellung im reziproken Raum, wie sie für die Streuung relevant ist, so muss man $\Delta c(\vec{q}, t)$, also eine Funktion des Streuvektors q , berechnen. Dazu nutzt man den Zusammenhang zwischen realem und reziprokem Raum (Schmitz 1990), eine Fouriertransformation, und erhält mit

$$\Delta c(\vec{q}, t) = \Delta c(\vec{q}, 0) e^{-Dq^2 t} \quad (86)$$

einen Ausdruck für die Relaxation von Konzentrationsfluktuationen im reziproken Raum. Die Korrelationsfunktion der Konzentrationsfluktuation Δc ist nun proportional zu der aus den Messungen erhältlichen Feldkorrelationsfunktion $G^{(1)}(\vec{r})$

$$G^{(1)}(\tau) \propto \langle \Delta c(\vec{q}, 0)^* \Delta c(\vec{q}, \tau) \rangle = \langle \Delta c(\vec{q}, 0)^* \Delta c(\vec{q}, 0) \rangle e^{-Dq^2 \tau} = A \cdot e^{-\tau/\tilde{\tau}_c} . \quad (87)$$

Die erhaltene Korrelationsfunktion ist also eine Exponentialfunktion mit der Korrelationszeit $\tilde{\tau}_c$, für die für einen diffusiven Prozess

$$\tilde{\tau}_c = \frac{1}{Dq^2} \quad (88)$$

gilt. Wesentlich ist hierbei die Tatsache, dass die Korrelationszeit vom Quadrat des Streuvektors abhängt.

6.3 Verteilung der Korrelationszeiten – Polydispersität

Suspensionen von Kolloid-Partikeln sind nicht monodispers, sodass man eine Verteilung von Diffusionskoeffizienten und damit eine Verteilung von Relaxationszeiten $\tilde{\tau}_c$ mit der Dichtefunktion²⁰ $h(\tilde{\tau}_c)$ führen. Die Feld-Autokorrelationsfunktion wird dann mit einem Rauschterm $\varepsilon(\tau)$

$$g_1(\tau) = \int_0^{\infty} h(\tau_c) e^{-\tau/\tau_c} d\tau_c + \varepsilon(\tau) . \quad (89)$$

Darin ist die (normierte) Dichtefunktion $h(\tilde{\tau}_c)$ die interessierende Größe. Betrachtet man die Struktur von (89), so wird klar, dass $g^{(1)}(\tau)$ die Laplace-Transformierte von $h(\tilde{\tau}_c)$ ist (Krüger, 2002).

Die Inversion von (89) zur Bestimmung von $h(\tilde{\tau}_c)$ ist aber ein so genanntes schlecht gestelltes Problem, da bestimmte Komponenten der gemessenen Funktion im Rauschen verschwinden und es somit viele Lösungen für $h(\tilde{\tau}_c)$ gibt, die (89) im Rahmen des experimentellen Rauschens erfüllen. Wegen des Rauschens und der endlichen Anzahl an Messpunkten kann man bei der Berechnung von $h(\tilde{\tau}_c)$ niemals eine bestimmte Tiefe an Details überschreiten (Ostrowsky, Sornette, 1983). Das übliche Vorgehen ist also, dass $h(\tilde{\tau}_c)$ durch numerische Inversion von (89) gewonnen wird, wobei hier noch eine Glättungsfunktion verwendet wird (Provencher, 1982a). Dann erhält man die Verteilung der Relaxationszeiten mit endlicher Auflösung.

Die Verteilung der Relaxationszeiten beschreibt man dann üblicherweise mit einer

²⁰ Dabei ist die Polydispersität nur eine mögliche Ursache für die Verteilung der Relaxationszeiten.

Gaußfunktion auf einer logarithmischen Zeitskala mit einer Breite σ und einem Maximum τ_c

$$h(\tilde{\tau}_c) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A}{\sigma} e^{-2 \frac{(\lg(\tilde{\tau}_c) - \lg(\tau_c))^2}{\sigma^2}} \quad (90)$$

A ist die Fläche unter der Dichtefunktion steht.

Aus dem Maximum τ_c der Relaxationszeitverteilung $h(\tilde{\tau}_c)$ erhält man dann nach (88) den z-mittleren Diffusionskoeffizienten $\langle D \rangle_z$.

6.4 Diffusionskoeffizient und Größe

Nach Einstein gilt für den Diffusionskoeffizienten D

$$D = \frac{(d\Pi/dc)_T, \mu}{\xi} \quad (91)$$

$(d\Pi/dc)_{T, \mu}$ ist dabei die Ableitung des osmotischen Drucks Π nach der Konzentration von i , c_i , bei konstanter Temperatur T und konstantem chemischen Potenzial aller Spezies außer i , μ' (Schmitz, 1990). Wenn die Konzentration c_i gegen Null strebt, wird diese einfach $k_B T$ (Arndt, Müller, 1996).

ξ in (91) ist der Reibungskoeffizient aus (2) bzw. für eine Kugel (3) in Abschnitt 2.2.1. Auch für andere Partikelformen kann man ξ berechnen, z.B. gibt Lamb (1995) eine allgemeine Lösung für Ellipsoide und daraus ableitbare Spezialfälle an. Kombiniert man (91) und (3) erhält man einen Ausdruck für den Radius, der dann als hydrodynamischer Radius R_H bezeichnet wird,

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (92)$$

6.5 Diffusion von geladenen Partikeln

Die Diffusion geladener Partikel ist deutlich komplizierter als die ungeladener. Für Polyelektrolyte beobachtet man das Auftreten des so genannten „ordinary-extraordinary“-Übergangs (z.B. Schmitz, 1990; Förster et al., 1990; Gröhn, 1998).

Zur Zeit gibt es keinen allgemein akzeptierten Erklärungsansatz für dieses Phänomen. Ein Ansatz ist die Modenkopplung, die das zweite Ficksche Gesetz (85) modifiziert, indem zusätzlich zum Term mit dem Konzentrationsgradienten noch ein Gradient eines elektrischen Potentials $\phi(\vec{r})$ berücksichtigt wird. Die Diffusion von Makroion und niedermolekularen Gegenionen wird dadurch gekoppelt. Schmitz (1990) fasst diesen Modenkopplungsansatz zusammen. Man erhält mit der gleichen Symbolik wie in (85) für eine Teilchenart i

$$\frac{\partial \Delta c_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = D_i \nabla^2 \Delta c_i(\vec{r}, t) + \frac{e Z_i c_i D_i}{k_B T} \nabla^2 \phi(\vec{r}) . \quad (93)$$

Zusätzlich ist hier c_i die Konzentration der Teilchenart i und $(Z_i e)$ die Ladung (in Coulomb) eines Ions. Es kann nun diese Gleichung mit der Poissonschen Gleichung der Elektrostatik (s. Abschnitt 2.5) kombiniert und analog zu (85) Fouriertransformiert werden.

Man kann in bestimmten Näherungen aus (93) Ausdrücke für den Diffusionskoeffizienten bei $q=0$ gewinnen. Außerdem gibt es eine zusätzliche, nicht triviale q -Abhängigkeit für die Diffusionskoeffizienten (Schmitz, 1990).

Weiterhin beeinflussen auch hydrodynamische Effekte besonders die Diffusion geladener Partikel. In diesem Zusammenhang ist die Elektrolytdissipation erwähnenswert (Schmitz, 1990). Bewegt sich ein Partikel in seiner Gegenionenladungswolke, so wird dadurch die sphärische Symmetrie des Systems gestört und auf das Partikel wirkt durch das jetzt aufgebaute elektrische Feld eine zusätzliche Kraft, die seiner Bewegung entgegen wirkt. Dadurch gibt es einen zusätzlichen Term im Ausdruck für den Reibungskoeffizienten in (91), ξ_{el} ,

$$\xi = \xi_0 + \xi_{el} . \quad (94)$$

ξ_0 ist dabei der Reibungskoeffizient für ein ungeladenes Partikel, z.B. (3) aus 2.2.1 für eine Kugel. Für den zusätzlichen Term ξ_{el} gibt es wiederum verschiedene Ansätze, die von Schmitz (1990) zusammengefasst werden.

Die zusammenfassende Aussage aus diesen Diskussionen ist, dass für geladene Systeme die Interpretation der Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung nicht so einfach ist wie für ungeladene Systeme, vor allem in Anwesenheit von wenig Salz. Bei höheren Salzkonzentrationen stimmen die Ergebnisse der geladenen Systeme gut mit denen für ungeladenen überein. Grund dafür ist, dass der in der Lichtstreuung gemessene Diffusionskoeffizient nicht der Selbstdiffusionskoeffizient ist, wie er üblicherweise in Tracerdiffusionsexperimenten oder NMR-Messungen erhalten wird (z.B. Berne, Pecora, 2000; Kärger et al., 1998). Der Diffusionskoeffizient – im Falle von Polyelektrolyten können es auch mehrere sein – aus Lichtstremessungen enthält vielmehr kollektive Beiträge.

7 Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung mit ellipsometrischer Optik

Im ersten Ergebnisteil der Arbeit wurden die Ergebnisse der Messungen aus der ellipsometrischen Streuung dargestellt. Die Daten wurden gewonnen, indem bei fester Kompensatorstellung von $+45^\circ$ die Polarisator- und Analysatorstellung bestimmt wurde, bei welcher die Intensität minimal ist. Im Idealfall ist diese Intensität dann 0, daher rührt auch der Name Nullellipsometrie für diese Variante der Ellipsometrie. Real ist sie aber nicht 0, sondern fällt nur auf einen sehr kleinen Restwert.

Die Frage ist nun, wo diese verbleibende Intensität herkommt. Da alle Intensitäten über einen Korrelator gemessen wurden, konnte ohne experimentelle Umstellung auch die Autokorrelationsfunktion der Intensität gemessen werden (siehe 4.1). Diese Technik, am Intensitätsminimum der ellipsometrischen Streuung Intensitätsautokorrelationsfunktionen zu messen, wird hier als dynamische ellipsometrische Streuung bezeichnet.

In den folgenden Abschnitten sollen nun die experimentellen Befunde wiedergegeben werden. Dabei werden die Messung in VV-Geometrie und VH-Geometrie zusammen mit den Messungen zur dynamischen ellipsometrischen Streuung präsentiert, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede herauszustellen.

7.1 Allgemeine Charakteristika der beobachteten Prozesse

7.1.1 q-Abhängigkeit der beobachteten Prozesse

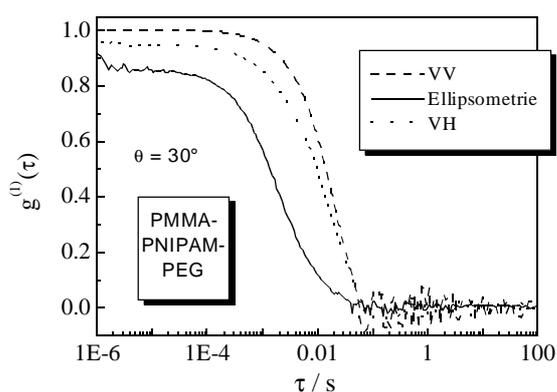


Abb. 52: Feldautokorrelationsfunktionen für PMMA-PNIPAM-PEG-Kolloide (s. 5.2.1) bei einem Streuwinkel von 30° mit drei verschiedenen Polarisierungen. Gezeigt ist neben den VV- und VH-Korrelationsfunktionen noch die der Ellipsometrie (Temperatur 15°C).

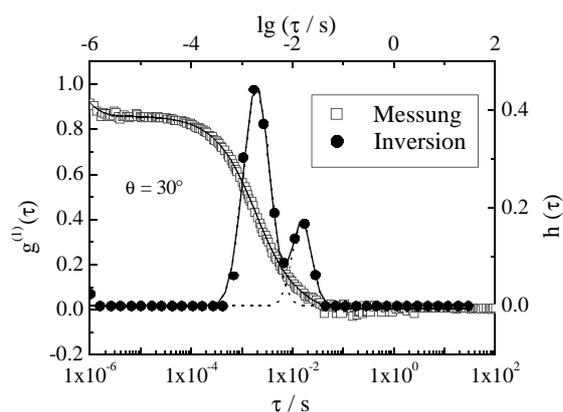


Abb. 53: Die Feldautokorrelationsfunktion der ellipsometrischen dynamischen Lichtstreuung von Abb. 52 mit der invertierten Korrelationsfunktion und den Anpassungen letzterer an zwei überlagerte Gauß-Funktionen (Linien).

Abb. 52 zeigt drei Korrelationsfunktionen bei einem Streuwinkel von 30° , gemessen an

Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung mit ellipsometrischer Optik

PMMA-PNIPAM-PEG-Partikeln in H₂O. Eine ist die der VV-Streuung, eine die der VH-Streuung und die dritte die der ellipsometrischen Streuung. Die Korrelationsfunktion der VH-Streuung liegt dabei zwischen den beiden anderen.

Die Korrelationsfunktion der ellipsometrischen dynamischen Lichtstreuung ist noch einmal in Abb. 53 gezeigt, zusammen mit dem Ergebnis der Inversion. Dort ist deutlich sichtbar, dass zwei Prozesse enthalten sind. Die VV-Streuung enthält einen Prozess. In der ellipsometrischen Streuung ist der gleiche Prozess wie in in der VV-Streuung enthalten, aber mit geringer Intensität – möglicherweise wegen unvollständiger Auslöschung. Der Prozess mit der höchsten Intensität ist darin aber ein schneller Prozess (Abb. 53). In der VH-Geometrie sind ebenfalls beide Prozesse sichtbar, allerdings mit unterschiedlicher Intensität – die Diffusion ist deutlich ausgeprägter, und der Hauptprozess aus der Ellipsometrie nur noch von untergeordneter Bedeutung.

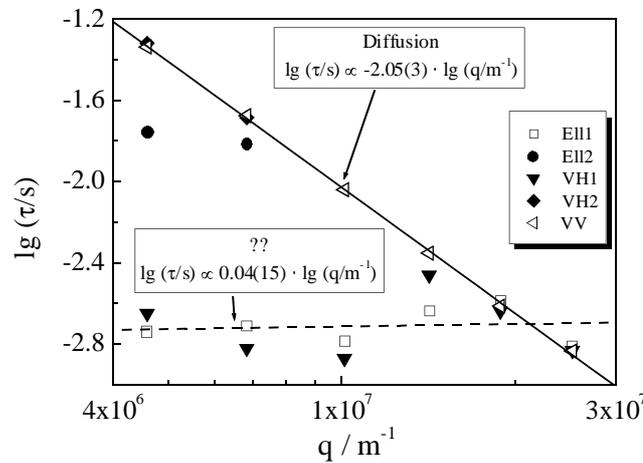


Abbildung 54: Doppeltlogarithmische Auftragung der Korrelationszeiten in verschiedenen Streugeometrien in Abhängigkeit vom Streuvektor für PMMA-PNIPAM-PEG-Kolloide. Dargestellt sind die Prozesse in der Ellipsometrie (Ell1 und Ell2), in der VV-Streuung (VV) und in der VH-Streuung (VH1 und VH2). Der schnellere Prozess ist immer mit „1“ bezeichnet, der langsamere mit „2“. Die Linien sind Anpassungen des Verlaufs für die VV-Streuung (durchgezogene Linie) bzw. der Ellipsometrie (Ell1) an eine Gerade.

Aufschluss über die Natur der Prozesse gibt die Abhängigkeit vom Streuvektor q (Abb. 54). Die Korrelationszeit des Prozess aus der VV-Streuung ändert sich mit dem Quadrat des Streuvektors ($\tau_{VV} \propto q^{-2}$), der Hauptprozess aus der Ellipsometrie ist q -unabhängig. Insbesondere ist bei einer Auftragung τ^1 gegen q^2 das Vorzeichen des Anstieges im Rahmen der Fehlergrenze 0.

Die gefundenen Auslöschungsverhältnisse $I_{VH}:I_{VV}$ liegen im Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$. Damit liegen die gemessenen Intensitäten noch etwa das 10fache über dem besten Auslöschungsverhältnis der Polarisationsoptik ohne Probe.

7.1.2 Wellenlängenabhängigkeit

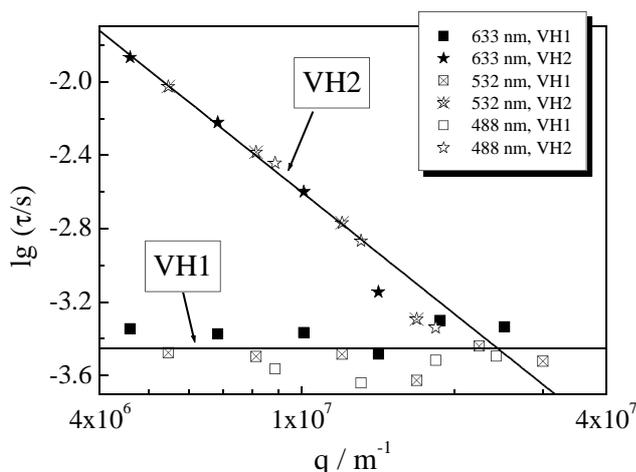


Abbildung 55: VH-Korrelationszeiten für die Wellenlängen 633, 532 und 488 nm bei jeweils gleichen Streuwinkeln 20° , 30° , 45° , 65° , 90° und 145° für PS-Probe Eur41 ($w_b = 3,5 \cdot 10^{-5}$).

Die q -Unabhängigkeit des Ellipsometrie-Prozesses sollte heißen, dass der Prozess keine charakteristische Längenskala besitzt. Umso überraschender ist das Ergebnis, wenn man mit verschiedenen Wellenlängen misst. In Abb. 55 ist die VH-Streuung für einen Poly(styrol)-Latex gezeigt²¹. Für den diffusiven Prozess (VH2 in Abb. 55) ist das zu sehen, was man erwartet – nämlich keine über die Wellenlängenabhängigkeit des Streuvektors hinausgehende Wellenlängenabhängigkeit. Das zeigt sich daran, dass alle Punkt aller Wellenlängen für diesen Prozess auf einer Geraden liegen. Für den Ellipsometrie-Prozess (VH1 in Abb. 55), der keine q -Abhängigkeit besitzt, und auf dessen Korrelationszeit die Wellenlänge keinen Einfluss haben sollte,

findet man erstaunlicherweise eine Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Quantitativ lässt sich die Wellenlängenabhängigkeit mit $\tau_{Ell} \propto \lambda^k$, wobei $k = (1,67 \pm 0,04)$ ist, beschreiben.

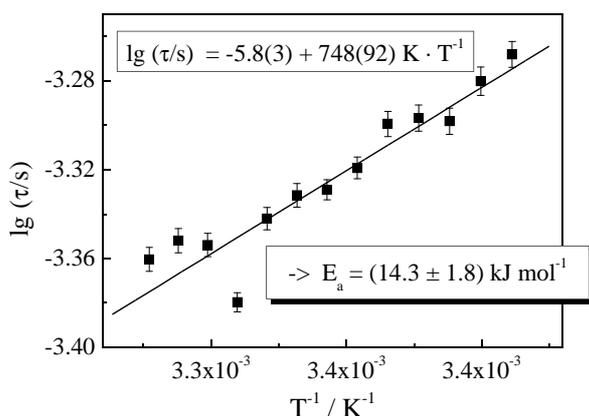


Abbildung 56: Arrhenius-Auftragung für den ellipsometrischen Prozess von 20 bis 32°C für einen (Poly)-styrol-Latex, $R_H = 69 \text{ nm}$ ($w_b = 3,5 \cdot 10^{-5}$).

7.1.3 Temperaturabhängigkeit

Auch die Temperaturabhängigkeit des ellipsometrischen Prozesses wurde untersucht.

Legt man eine Temperaturabhängigkeit der Arrhenius-Form

²¹ Hier wurde die VH-Streuung gewählt, weil sie beide Prozesse in ausreichender Intensität beinhaltet und außerdem zusätzlich die Messung mit einer dritten Wellenlänge auf einer anderen Apparatur möglich war. Die Ausführungen für den q -unabhängigen Prozess gelten aber natürlich auch für die Ellipsometrie.

$$\frac{1}{\tau} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{95}$$

zugrunde, in der A ein Faktor, E_a die Aktivierungsenergie und R die allgemeine Gaskonstante sind (z.B. Atkins, 1990), so erhält man eine Aktivierungsenergie E_a von $(14,3 \pm 1,8) \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abb. 56). Das liegt in der gleichen Größenordnung wie die Aktivierungsenergie der Diffusion, die durch die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens des umgebenden Mediums – hier Wasser – bestimmt ist. Dieser Wert wurde aus Viskositätsdaten von Wasser (Lechner, 1992) berechnet und liegt bei $(15,8 \pm 0,3) \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.1.4 Auftreten des q-unabhängigen Prozesses

Der ellipsometrische Prozess ist in einer Reihe von Proben zu finden. Er ist in Poly(styrol)-Latizes verschiedener Größe zu finden, in den Dispersionen der PMMA-PNIPAM-PEG-Kolloide, die in Abschnitt 5.2.1 mit der ellipsometrischen Streuung untersucht wurden, in Dispersionen von Phospholipidvesikeln in Wasser, in Kolloiden aus Fluorpolymeren (Abschnitt 5.1.3) und in den PMMA-PSS-Partikeln bei Salzzusatz.

Aber auch bei Kolloiden in organischen Lösungsmitteln, beispielsweise bei Blockcopolymermizellen aus Poly(styrol)-*b*-Poly(isopren) in Decan, ist der Prozess vorhanden.

In den meisten Fällen ist die Charakteristik dabei so, wie in Abb. 54 und 55 dargestellt. Bei hohen Streuwinkeln gehen die beiden Prozesse ineinander über. In der doppeltlogarithmischen Auftragung wie z.B. in Abb. 54 schneiden sich also die beiden Zweige bei einem Streuvektor von etwa $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^{-1}$. Ausnahmen davon werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

Während bei kleinen Streuwinkeln die beiden Prozesse wohlgetrennt und damit in der

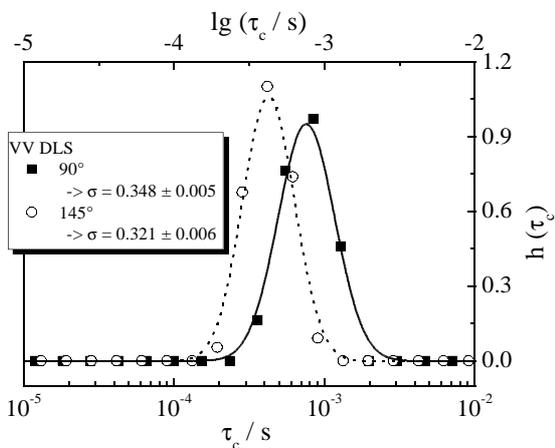


Abbildung 57: Invertierte VV-Korrelationsfunktionen für 90° und 145° , gemessen an PS-Partikeln, zusammen mit den angepassten Gaußkurven. Angegeben ist die Breite σ nach (90).

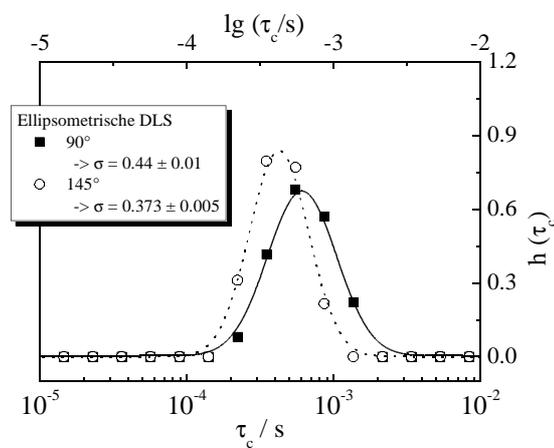


Abbildung 58: Invertierte Korrelationsfunktionen aus der ellipsometrischen dynamischen Lichtstreuung für 90° und 145° , gemessen an PS-Partikeln, zusammen mit den angepassten Gaußkurven. Angegeben ist die Breite σ nach (90).

Auswertung mit der inversen Laplace-Transformation einfach zu trennen sind, ist das bei großen Streuwinkeln nicht mehr der Fall. Bei einem Winkel von 65° sind die Prozesse manchmal noch zu trennen, bei 90° aber nicht mehr. Es ist dann aber immer noch festzustellen, dass die Prozesse der invertierten Korrelationsfunktion mit zunehmendem Streuwinkel schmaler werden, woraus zu schließen ist, dass die beiden graduell ineinander übergehen und bei höheren Winkeln nicht mehr getrennt werden können. Das ist in Abb. 57 und 58 dargestellt. Es fällt auf, dass die Korrelationszeitverteilung auch bei Streuwinkeln von 90° und 145° für die ellipsometrische dynamische Lichtstreuung breiter ist. Das kann als deutlicher Hinweis darauf gewertet werden, dass es in der ellipsometrischen dynamischen Lichtstreuung auch bei hohen Winkeln zusätzliche Beiträge gibt, die in der VV-Streuung nicht sichtbar sind.

7.1.5 Intensitäten

Die Intensität verläuft winkelabhängig in der ellipsometrischen dynamischen Lichtstreuung so, dass der Hauptprozess aus der ellipsometrischen dynamischen Lichtstreuung hat ein Maximum in der Intensität am Minimum von $\tan(\Psi)$ hat. Für den diffusiven Prozess ist die Intensität bei kleinen Streuwinkeln höher als bei großen Streuwinkeln. Der Abfall entspricht in etwa dem Abfall des Formfaktors in der statischen Lichtstreuung. Das ist auch zu erwarten, da es für diesen Prozess sicherlich einen Einfluss von Imperfektionen in den polarisationsoptischen Komponenten gibt, sodass man teilweise noch den Prozess aus der VV-Streuung sieht.

Eine Diskussion der Intensitätsverhältnisse der beiden Prozesse in der ellipsometrischen dynamischen Lichtstreuung zueinander ist wenig hilfreich, da dieses Verhältnis offenbar davon abhängt, wie gut das Intensitätsminimum von Polarisator und Analysator getroffen wurde.

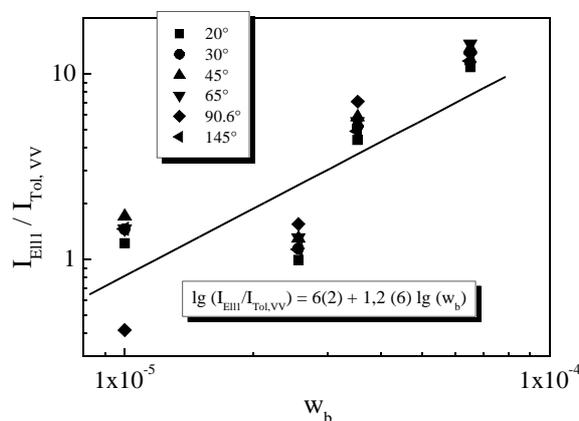


Abbildung 59: Abhängigkeit der auf die VV-Intensität von Toluol normierten Streuintensität des q -unabhängigen Prozesses in der dynamischen ellipsometrischen Lichtstreuung vom Massenanteil w_b an PS-Partikeln.

7.1.6 Konzentrationsabhängigkeit

Für eine Probe mit Poly(styrol)-Kolloiden wurde konzentrationsabhängig ellipsometrische dynamische Lichtstreuung gemessen. Die Abhängigkeit der Intensität des q -unabhängigen Prozesses vom Massenanteil w_b an Partikeln in der Lösung ist in Abb. 59 gezeigt. Die Intensität steigt danach

annähernd linear mit der Konzentration.

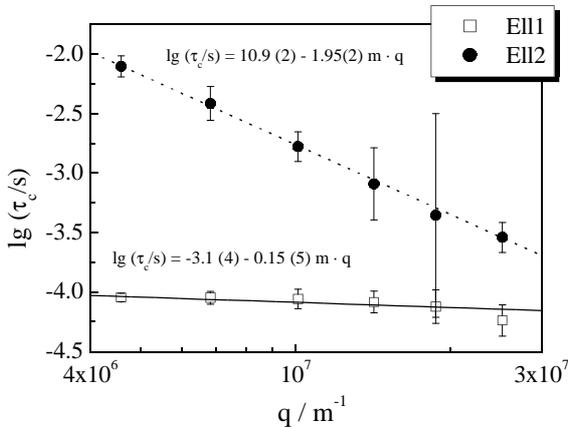


Abbildung 60: Abhängigkeit der Korrelationszeiten der beiden Prozesse aus der ellipsometrischen dynamischen Lichtstreuung vom Streuvektor q für Fluorpolymerlatizes ($w_b = 3 \cdot 10^{-3}$). Die beiden Prozesse sind auch bei hohem q noch deutlich unterscheidbar.

anders. Hier liegt der Schnittpunkt deutlich höher, nämlich bei etwa $6 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$. In Abb. 60 ist der Sachverhalt grafisch dargestellt. Auch bei 145° sind hier die beiden Prozesse – als Ell1 und Ell2 bezeichnet – noch voneinander getrennt. Die Konzentration liegt in diesem Beispiel wegen des geringeren Kontrastes deutlich höher als bei den anderen Beispielen.

7.2.2 Kleine (Poly)styrol-Latexteilchen

Bei PS-Latizes mit einem Radius von etwa 30 nm sieht man in der ellipsometrischen dynamischen Lichtstreuung nur einen Prozess, nämlich den q -unabhängigen. Als Beispiel ist in Abb. 61 die Korrelationsfunktion und die invertierte Korrelationsfunktion bei 45° gezeigt.

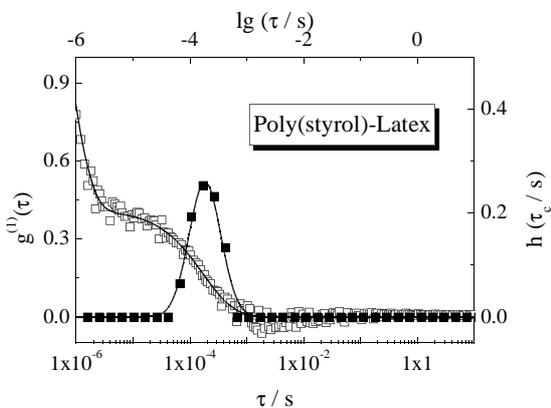


Abb. 61: Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes (\square) für die ellipsometrische dynamische Lichtstreuung und invertierte Korrelationsfunktion (\blacksquare) bei einem Streuwinkel von 45° .

7.2 Probenspezifisches

7.2.1 Fluorpolymerlatizes

Während bei den meisten hier untersuchten Proben die doppeltlogarithmische Auftragung der Korrelationszeit τ_c gegen den Streuvektor q in etwa so aussieht, wie in Abb. 54 und 55 dargestellt, nämlich so, dass sich die beiden „Zweige“, der diffusive und der q -unabhängige, bei einem Streuvektor von etwa $2 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ schneiden, ist das bei einer Proben von Poly (tetrafluoroethylen)-Poly(hexafluorpropylen)-Poly(vinylidenfluorid) (39:11:50) in Wasser

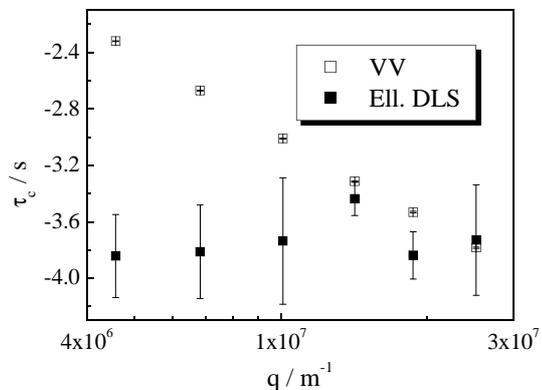


Abbildung 62: q -Abhängigkeit der Korrelationszeiten der Prozesse aus der VV-Streuung und aus der ellipsometrischen DLS für den gleichen PS-Latex wie in Abb. 61.

Trotzdem werden die Relaxationszeiten der ellipsometrischen dynamischen Lichtstreuung und der VV-Streuung bei $q \approx 2,5 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ gleich, wie in Abb. 62 gezeigt.

7.2.3 Lipide nahe der Phasenumwandlung

Phospholipide zeigen einen Phasenübergang zwischen Phasen mit unterschiedlichen Kettenordnungen (z.B. Cevc, 1993). Beim DPPC liegt dieser bei etwa 41 °C (Grabielle-Madlmont, Perron, 1983). Misst man mit DPPC dynamische Lichtstreuung in VV- und VH-Geometrie und ellipsometrische dynamische Lichtstreuung, so ist das beobachtete Verhalten oberhalb und unterhalb der Phasenumwandlung fast gleich. Nahe der Phasenumwandlung gibt es für VV-DLS und ellipsometrische DLS ebenfalls keine wesentlichen Unterschiede im Vergleich zu den Messungen bei Temperaturen, die von der Phasenumwandlung entfernt sind. Nur in der VH-Streuung sind deutliche Unterschiede sichtbar. Solche Phänomene wollen hier aber nicht weiter diskutiert werden, da sie nicht im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen.

7.3 Diskussion

In der dynamischen ellipsometrischen Lichtstreuung ist das Überraschende das Auftauchen des q -unabhängigen Prozesses. Sein Verhalten mit der Wellenlänge ist noch überraschender. In der klassischen Streuung existiert als unabhängige Variable nur der Streuvektor q . Alle Wellenlängenabhängigkeit sollte damit durch die Wellenlängenabhängigkeit des Streuvektors gegeben sein. Die Korrelationszeit eines q -unabhängigen Prozesses, der in der klassischen Streuung also unabhängig von der betrachteten Längenskala ist, sollte im Bild der klassischen Streuung also keine Wellenlängenabhängigkeit besitzen. Wie beschrieben ist aber die Korrelationszeit des in dieser Arbeit gefundenen q -unabhängigen Prozesses wellenlängenabhängig.

Hier soll zunächst eine Übersicht über das Vorkommen von q -unabhängigen Prozessen gegeben werden. Danach werden einige übliche Erklärungsansätze für die Dynamik der depolarisierten Streuung gegeben und schließlich ein über die klassische Streuung hinausgehender Erklärungsansatz.

7.3.1 q -unabhängige Prozesse in Lösungen von Polymeren und Amphiphilen

q -unabhängige Prozesse kommen in bestimmten Zweigen der Polymerphysik vor. Für Polymere in halbverdünnter Lösung im Theta-Zustand wurde ein q -unabhängiger Prozess für die Strukturrelaxation des kurzzeitig gebildeten Netzwerks von Brochard und de Gennes (1977) vorausgesagt, der auch experimentell gefunden wurde (Nicolai et al., 1990; Provencher und

Štěpánek, 1996), auch wenn die Theorie nur teilweise mit dem Experiment übereinstimmt.

Dichtefluktuationen sind allgemein q -unabhängig, und sie werden in hochkonzentrierten Polymerlösungen auch gefunden (z.B. Koňák, Brown, 1993; Fytas et al., 1990).

Ein ähnliches Verhalten wie das von Nicolai et al. (1990) gefundene wird von Thuresson et al. (1999) für Triblockcopolymermizellen des Typs R-Poly(ethylenoxid)-R mit einem Alkylrest R in Konzentrationen oberhalb der Überlappungskonzentration berichtet. Die Autoren schreiben den langsamen, q -unabhängigen Mode den viskoelastischen Eigenschaften eines Netzwerks von verbundenen Mizellen zu. Das wird, wie auch die für das Verhalten von konzentrierten Polymerlösungen gefundenen langsamen Moden, durch verschiedene theoretische Ansätze unterstützt, z.B. von Genz (1994). Nährt sich ein Sol dem Sol-Gel-Übergang, so findet man darin ebenfalls einen langsamen, q -unabhängigen Mode (Blanco et al., 2000).

In verdünnten Lösungen von Polymeren aus Acrylamid mit einem geringen Anteil an einem fluorierten hydrophoben Monomer finden Seery et al. (1992) ebenfalls einen langsamen, q -unabhängigen Mode.

Einen q -unabhängigen Mode in einer Schwamm-Phase im System (Pentaethylenglycoldodecylether)-(Decan)-(wässrige NaCl-Lösung) beschreiben Le et al. (2002). Diese Autoren führen diesen Mode auf eine Relaxation in der Topologie der Schwammphase zurück.

Alle diese Prozesse sollten aber keine Wellenlängenabhängigkeit besitzen, auch wenn das in den meisten Arbeiten nicht untersucht worden ist. Damit unterscheiden sich diese Prozesse vom hier beobachteten q -unabhängigen Prozess.

7.3.2 Rotationsdiffusion und optische Anisotropie

Auch Auftreten von Rotationsdiffusion kann den beobachteten, q -unabhängigen Prozess nicht erklären. Zwar taucht der Prozess auch in der depolarisierten Lichtstreuung (VH-Streuung) auf. Allerdings sollte für die vorliegenden kugelförmigen Partikel nur ein q^2 -abhängiger Prozess beobachtet werden, und auch der nur, wenn die Partikel optisch anisotrop sind. Da das nicht der Fall ist, und da es auch keine über die Wellenlängenabhängigkeit des Streuvektors hinausgehende Wellenlängenabhängigkeit geben sollte, kann Rotationsdiffusion als Ursache für den q -unabhängigen Prozess hier ausgeschlossen werden.

Die VH-Streuintensität von Latizes wird in der Literatur üblicherweise als vernachlässigbar angenommen. Semenov et al. (1999) schreiben z.B. dass die Justierung der Polarisatoren mit Latizes geprüft wurde, die keine VH-Streuintensität zeigen. „Keine VH-Streuintensität“ heißt in dem Fall, dass die Intensität zu klein war, um damit Intensitätskorrelationsfunktionen messen zu können. Die hier gefundenen Intensitätsverhältnisse der untersuchten Proben $I_{VH} : I_{VV}$ liegen in einem

Bereich ($1 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$), der tatsächlich eine Messung von Intensitätsautokorrelationsfunktionen mit Photomultipliern unmöglich macht, wenn die Lösungen nicht trübe sein sollen. Es gibt Autoren, die finden, dass die VH-Intensität von isotropen Poly-(styrol)-Kugeln deutlich größer als 0 sind (Mishima, 1980). Das wurde aber auf Nichtidealitäten in der Optik des Aufbaus zurückgeführt.

7.3.3 Mehrfachstreuung

Aus den Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Intensitäten folgt, dass die Mehrfachstreuung nicht die Ursache für den gefundenen q -unabhängigen Prozess sein kann. Für Prozesse, deren Ursache die Mehrfachstreuung ist, wird eine Konzentrationsabhängigkeit entsprechend $I \propto c^2$ erwartet, gefunden wird aber eine Abhängigkeit, die der für einen Prozess aus der Einfachstreuung ($I \propto c^1$) entspricht (Arndt, Müller, 1996; Pusey, Tough, 1985).

Experimentell ähnliche Ergebnisse wie die hier vorliegenden wurden von Semenov et al. (1999) für die VH-Streuung von kritischen Polymermischungen beschrieben. Die Autoren erklären das Verhalten mit Mehrfachstreuung. Die dargestellte Theorie stimmt aber mit den experimentellen Daten nur schlecht überein. Insbesondere finden die Autoren zwei Prozesse, deren q -Abhängigkeit den hier dargestellten ähnlich ist. Die Theorie sagt aber nur einen Prozess voraus, dessen Korrelationszeitverteilung mit zunehmendem Streuvektor immer enger wird und bei einem Streuvektor, der einem Winkel von 180° entspricht, gleich dem diffusiven Prozess wird. Ein solches Verhalten würde die gefundene Wellenlängenabhängigkeit erklären, aber eben nicht die gefundene Konzentrationsabhängigkeit.

7.3.4 Nahfeldeffekte

Das elektrische Feld direkt um ein Partikel unterscheidet sich wesentlich vom elektrischen Feld in großer Entfernung. In der Mie-Theorie ist es üblich, nur die Streuintensität im Fernfeld zu betrachten. Man kann aber auch die Intensität des gestreuten Lichtes im Nahfeld direkt um das Partikel berechnen (Born, Wolf, 1993). Der entscheidende Unterschied zum Fernfeld, welches man üblicherweise detektiert, ist das Auftreten einer nichtpropagierenden, radialen Feldkomponente E_r , mit komplexem Wellenvektor in radialer Richtung – also einer evaneszenten Welle (Fillard, 1996). Diese verschwindet im Fernfeld. Allerdings ist auch die Struktur der beiden anderen Feldkomponenten nahe eines Partikels anders als im Fernfeld. Es gibt nun Lösungen der Maxwell-Gleichungen, die auch im Nahfeld um kugelförmige Partikel gelten (Born, Wolf, 1993). Die drei Feldkomponenten in Kugelkoordinaten sind im Anhang 11.10 aufgelistet.

Berechnet man daraus die Abstandsabhängigkeit der Intensität in unmittelbarer Nähe des Partikels erhält man die folgenden Ergebnisse. Strahlt man mit vertikal polarisiertem Licht ein ($\phi =$

90° in (147), (148) und (149) in Anhang 11.10), dann verschwinden die beiden Feldkomponenten E_r und E_θ . Die gesamte Intensität ist also durch die Komponente E_ϕ gegeben. Die Abhängigkeit der Intensität dieser Komponente vom Abstand r vom Kugelmittelpunkt ist in Abb. 63 für die verwendeten Wellenlängen dargestellt. Dabei zeigt sich, dass der Abfall ins umgebende Medium abhängig von der Wellenlänge ist. Je kleiner die Wellenlänge ist, desto größer ist dabei die Intensität in einem bestimmten Abstand von der Partikeloberfläche. In großer Entfernung vom

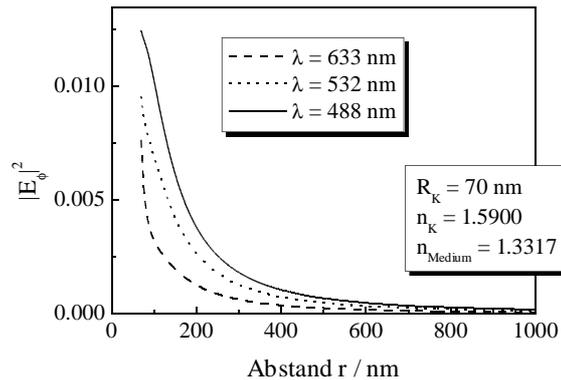


Abbildung 63: Abhängigkeit der Intensität der Feldkomponente E_ϕ um ein kugelförmiges Partikel vom Abstand r vom Kugelmittelpunkt für drei verschiedene Wellenlängen. Die Kurven beginnen beim Partikelradius.

Wellenlängenabhängigkeit, $|E_\phi|^2 \propto \lambda^{-4}$.

Wird nun das Licht im Nahfeld noch einmal gestreut, so hat es eine andere Polarisation als vorher. Als Ursache der Streuung sind zwei Möglichkeiten denkbar. Entweder kann die Streuung an einem zweiten Partikel erfolgen. Dann müsste die Konzentrationsabhängigkeit der Intensität aber die typische für die Mehrfachstreuung sein, was nicht beobachtet wird. Oder aber die Streuung erfolgt durch Fluktuationen im Lösungsmittel direkt an der Oberfläche der Partikel. Dann sollte die Intensität die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit besitzen. Die Wellenlängenabhängigkeit der Korrelationszeit kommt dann durch die unterschiedlichen Eindringtiefen zustande, also dadurch, dass das Streuvolumen für die unterschiedlichen Wellenlängen unterschiedlich ist. Gleichzeitig ist die beobachtete Fluktuation aber eine lokale, sodass es keine Abhängigkeit der Korrelationszeit vom Streuwinkel gibt. Durch die Tatsache, dass man in diesem Fall aber ein Ensemble von diffundierenden Lichtquellen vorliegen hat, ist der genaue Wert der Korrelationszeit dieser Fluktuation vom Diffusionskoeffizienten der Partikel abhängig.

7.3.5 Zusammenfassung

Das Auftreten eines q -unabhängigen aber wellenlängenabhängigen Prozesses kann man nur so interpretieren, dass die Ursache dieses dynamischen Prozesses ein über die klassische Streuung hinausgehendes Phänomen sein muss. Eine Erklärungsmöglichkeit dafür wäre Streuung einer Komponente des Nahfeldes. Allerdings ist diese Erklärung noch nicht durch theoretische Überlegungen und Experimente belegt. Experimentell ist es möglich, Partikel mit einer hohen Nahfeldstreuungseffizienz zu untersuchen, z.B. Metallpartikel.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die ellipsometrische Streuung ein neues und leistungsfähiges Werkzeug zur Charakterisierung von Schichten auf kolloidalen Partikeln bzw. um kolloidale Partikel herum ist.

Experimentell wurde in dieser Arbeit die gleiche Polarisationsoptik, wie sie in einem Reflexionsellipsometer vorhanden ist, in den Strahlengang eines Lichtstreuenaufbaus gebaut (Abschnitt 4.1). Unter Verwendung der Messprinzipien der Nullellipsometrie erhält man in der ellipsometrischen Streuung einen kleinen Streuwinkelbereich, in dem die Methode sehr empfindlich auf Schichten an der Oberfläche von Kolloiden ist – analog zur Empfindlichkeit der Reflexionsellipsometrie auf Schichten an ebenen Grenzflächen am Brewsterwinkel.

Wie in der Reflexionsellipsometrie sind gerade die Messungen um den Brewsterwinkel herum experimentell schwierig, da die Intensitäten gering sind. Daher sind am Brewsterwinkel die Fehler der Messungen immer an größten.

Die theoretische Grundlage der ellipsometrischen Streuung ist die auf Lösungen der Maxwell-Gleichungen basierende Mie-Theorie mit ihren modernen Erweiterungen (Abschnitt 3.2). Der Unterschied zu klassischen Streumethoden ist also der, dass hier in der Modellierung nicht das elektrische Feld innerhalb des Partikels durch das elektrische Feld außerhalb des Partikels angenähert wird. Dadurch enthalten die Messungen bei unterschiedlichen Wellenlängen unterschiedliche Informationen.

Die ellipsometrische Streuung ist aber nicht nur grenzflächensensitiv, sondern liefert im Gegensatz zu klassischen Streumethoden direkte Informationen über den Kontrast des streuenden Systems, also auch den Kontrast der Schichten (Abschnitt 5.1.3). Ein weiterer Vorteil gegenüber anderen Streumethoden liegt in dem bis zu mittleren Polydispersitäten vernachlässigbaren Einfluss der Polydispersität der Probe auf die Messgrößen (Abschnitt 5.1.1).

An verschiedenen Systemen wurde die Anwendbarkeit der ellipsometrischen Streuung praktisch demonstriert.

Zum einen wurden Schichtdicke und Brechungsindex einer Schicht von Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM) auf einem Poly(methylmethacrylat)-Kern bestimmt (Abschnitt 5.2.1). Dabei ist es zum ersten Mal möglich, experimentell den Schichtbrechungsindex zu bestimmen. Aus diesem wurde der Quellungsgrad des PNIPAM in der Schicht bestimmt.

Das zweite System, auf welchem eine Schicht charakterisiert wurde, sind Partikel aus Poly(methylmethacrylat)-Poly(styrolsulfonat)-Blockcopolymeren (Abschnitt 5.2.2). Die Schicht enthält einen Polyelektrolyten, und so wurde der Einfluss der Salzkonzentration auf die Kenngrößen der Schicht bestimmt. Dabei wurde der Exponent bestimmt, mit dem die Konzentration der

Zusammenfassung und Ausblick

Wiederholungseinheit der Polyelektrolytkette radial abnimmt. Dieser zeigt, dass die Polyelektrolytketten im hier untersuchten Beispiel nicht gestreckt vorliegen.

Als drittes wurde die Verteilung von niedermolekularen Ionen um elektrostatisch stabilisierte Poly(styrol)-Latexpartikel in Wasser untersucht (Abschnitt 5.2.3). Bei der Beobachtung solcher Effekte stoßen die etablierten Streumethoden an ihre Grenzen. Mit der ellipsometrischen Streuung wurde gezeigt, dass die beobachteten Effekte viel größer sind, als nach der klassischen Poisson-Boltzmann-Theorie erwartet.

Des Weiteren wurde die Doppelbrechung von Lipidvesikeln bestimmt (Abschnitt 5.2.4). Da diese Doppelbrechung radial orientiert ist, ist die Bestimmung mit anderen optischen Methoden fast unmöglich. Aus der Doppelbrechung wurde der mittlere Neigungswinkel der Kohlenwasserstoffketten im Vesikel berechnet.

Ein weiteres interessantes Kapitel ist die dynamische Lichtstreuung im Intensitätsminimum der Ellipsometrie (Kapitel 7). Sie zeigt einen charakteristischen Prozess, dessen Korrelationszeit unabhängig vom Streuvektor, aber abhängig von der verwendeten Wellenlänge ist. Dieser Prozess tritt in einer Reihe völlig unterschiedlicher Proben auf. Die Natur dieses Prozesses konnte hier allerdings noch nicht vollständig geklärt werden.

Mit den hier dargestellten Anwendungen wurde das Potenzial der Methode gezeigt, allerdings bei weitem noch nicht erschöpfend. Viele interessante Aspekte der Kolloidforschung wurden hier nicht berührt. So wurde zum Beispiel der Einfluss von absorbierenden Proben nicht berührt. Ebenso kann man die Prinzipien der ellipsometrischen Streuung auch auf Partikel übertragen, die nicht kugelförmig sind. Auch bei solchen Partikeln sollte es dann möglich sein, Schichten auf den Partikeln zu charakterisieren.

9 Literatur

- Abramowitz, M., Stegun, I. A. (Hrsg.): Pocketbook of Mathematical Functions, Verlag Harri Deutsch, Thun / Frankfurt (M.), **1984**.
- Alberts, B., Bray, D., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K., Watson, J. D.: Molecular biology of the cell. Second edition. Garland Publishing, New York / London, **1989**.
- Antonietti, M., Förster, S., *Adv. Mater.*, 15, 1323-1333 (**2003**).
- Aragón, S.R., Pecora, R., *J. Colloid Interface Sci.*, 89, 170-184 (**1982**).
- Arndt, K.-F., Müller, G.: Polymercharakterisierung, Carl Hanser Verlag, München, Wien, **1996**.
- Arwin, H., *Thin Solid Films*, 377-378, 48-56 (**2000**).
- Aswal, V. K., Goyal, P. S., De, S., Bhattacharya, S., Amenitsch, H., Bernstorff, S., *Chem. Phys. Lett.*, 329, 336-340 (**2000**).
- Atkins, P. W.: Physikalische Chemie, VCH, Weinheim **1990**.
- Azzam, R. M. A., Bashara, N. M.: Ellipsometry and Polarized Light, Elsevier Science Publishers, Amsterdam **1977**.
- Belloni, L., Delsanti, M., Fontaine, P., Muller, F., Guenoun, P., Mays, J. W., Boesecke, P., Alba, M., *J. Chem. Phys.*, 119, 7560-7567 (**2003**).
- Berne, B. J., Pecora, R.: Dynamic Light Scattering. With Applications to Chemistry, Biology, and Physics. Dover Publications Inc., Mineola **2000**.
- Bertozzi, C. R., Kiessling, L. L., *Science*, 291, 2357-2364 (**2001**).
- Birstein, T. M., Zhulina, E. B., *Polymer*, 25, 1453-1461 (**1984**).
- Bhanti, D., Manickavasagam, S., Mengüç, M. P., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 56, 591-608 (**1996**).
- Blanco, M. C., Leisner, D., Vázquez, C., López-Quintela, M. A., *Langmuir*, 16, 8585-8594 (**2000**).
- Bohren, C. F., *Chem. Phys. Letters*, 29, 458-462 (**1974**).
- Bohren, C. F., *J. Chem. Phys.*, 62, 1566-1571 (**1975**).
- Bohren, C. F., Huffman, D. R.: Absorption and Scattering of Light by Small Particles, John Wiley & Sons, New York **1983**.
- Bohren, C. F., Hunt, A.J., *Can. J. Phys.*, 55, 1930-1935 (**1977**).
- Borisov, O. V., Zhulina, E. B., *Eur. Phys. J. B*, 4, 205-217 (**1998**).
- Borisov, O. V., Zhulina, E. B., *Macromolecules*, 35, 4472-4480 (**2002**).
- Born, M., Wolf, E.: Principles of Optics. Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light. 6th edition. Pergamon Press, Oxford **1993**.
- Botet, R., Rannou, P., Cabane, M., *J. Phys. A*, 28, 297-316 (**1995**).
- Botet, R., Rannou, P., Cabane, M., *Appl. Optics*, 36, 8791-8797 (**1997**).
- Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A. (Hrsg.): Polymer Handbook, Fourth Edition, New York **1999**.
- Brezesinski, G., Mögel, H.-J.: Grenzflächen und Kolloide. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1993**.
- Brilliantov, N. V., Kuznetsov, D. V., Klein, R., *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1433-1436 (**1998**).
- Brochard, F., de Gennes, P. G., *Macromolecules*, 10, 1157-1161 (**1977**).
- Bronstein, I. N., Semendjajew, K. A., Musiol, G., Mühlig, H.: Taschenbuch der Mathematik, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/M. **1999**.
- Büldt, G., Gally, H. U., Seelig, A., Seelig, J., Zaccai, G., *Nature*, 271, 182-184 (**1978**).
- Callan, R.: Neuronale Netze im Klartext. Pearson Studium, München **2003**.
- Cevc, G., *Biochim. Biophys. Acta*, 1031-3, 311-382 (**1990**).
- Cevc, G. (Hrsg.): Phospholipid handbook. Marcel Dekker Inc., New York / Basel **1993**.
- Chang, R. K., Furtak, T. E.: Surface enhanced raman scattering. Plenum Press, New York / London **1982**.
- Chen, R.-S., Yang, H., Yan, X.-H., Wang, Z.-L., Li, L., *Chemical Journal of Chinese Universities*, 22, 1262-1262 (**2001**).
- Chou, A., Kerker, M., *J. Phys. Chem.*, 60, 562-564 (**1956**).
- Dan, N., Tirrell, M., *Macromolecules*, 26, 4310-4315 (**1993**).
- Das, R., Mills, T. T., Kwok, L. W., Maskel, G. S., Millett, I. S., Doniach, S., Finkelstein, K. D., Herschlag, D., Pollack, L., *Phys. Rev. Lett.*, 90, 188103 (**2003**).
- Daoud, M., Cotton, J.P., *J. Phys. Paris*, 43, 531-538 (**1982**).
- Dickinson, E., Stainsby, G.: Colloids in Foods. Applied Science Publishers, London / New York **1982**.
- Dingenouts, N., Norhausen, Ch., Ballauff, M., *Macromolecules*, 31, 8912-8917 (**1998**).
- Dingenouts, N., Bolze, J., Pötschke, D., Ballauff M., *Advances in Polymer Science*, 144, 1-48 (**1999**).
- Dingenouts, N., Seelenmeyer, S., Deike, I., Rosenfeldt, S., Ballauff, M., Narayanan, T., Lindner, P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 1169-1174 (**2001**).
- Dingenouts, N., Merkle, R., Guo, X., Narayanan, T., Goerigk, G., Ballauff, M., *J. Appl. Cryst.*, 36, 578-582 (**2003**).
- Dörfler, H.-D.: Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Physik und Chemie. Springer Verlag, Berlin **2002**.
- Efron, B., Tibshirani, R., *Statistical Science*, 1, 54-77 (**1986**).
- Eldridge, J. E., Palik, E. D.: Sodium Chloride. In: Palik, E. D. (Hrsg.): Handbook of optical constants of solids. Academic Press, Boston **1985**.
- Evans, D. F., Wennerström, H.: The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet.

Literatur

- Second Edition. Wiley-VCH, New York **1999**.
- Flach, C., Gericke, A., Mendelsohn, R., *J. Phys. Chem. B*, 101, 58-65 (**1997**).
- Fillard, J.P.: Near field optics and nanoscopy. World Scientific, Singapur **1996**.
- Förster, S., Schmidt, M., Antonietti, M., *Polymer*, 31, 781-792 (**1990**).
- Förster, S., Schmidt, M., Antonietti, M., *J. Phys. Chem.*, 96, 4008-4014 (**1992**).
- Förster, S., Wenz, E., Lindner, P., *Phys. Rev. Lett.*, 77, 95-98 (**1996**).
- Förster, S., Hermsdorf, N., Leube, W., Schnablegger, H., Regenbrecht, M., Akari, S., Lindner, P., Böttcher, C., *J. Phys. Chem. B*, 103, 6657-6668 (**1999**).
- Förster, S., Hermsdorf, N., Böttcher, C., Lindner, P., *Macromolecules*, 35, 4096-4105 (**2002**).
- Förster, S., Abetz, V., Müller, A.H.E., *Adv. Polym. Sci.*, 166, 173-210 (**2004**).
- Fytas, G., Floudas, G., Ngai, K. L., *Macromolecules*, 23, 1104-1109 (**1990**).
- Genz, U., *Macromolecules*, 27, 3501-3512 (**1994**).
- Gericke, A.: Infrarotspektroskopische Charakterisierung von monomolekularen organischen Oberflächenfilmen an der Grenzfläche Wasser/Luft. Dissertation, Universität Hamburg, **1994**.
- Gille, K., Knoll, H., Rittig, F., Fleischer, G., Kärger, J., *Langmuir*, 15, 1059-1066 (**1999**).
- Glusker, J. P., Lewis, M., Rossi, M.: Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists. VCH Publishers, New York **1994**.
- Gouesbet, G., Gréhan, G., *J. Optics (Paris)*, 13, 97-103 (**1982**).
- Gouesbet, G., Gréhan, G., Maheu, B., *J. Optics (Paris)*, 16, 83-93 (**1985**).
- Gouesbet, G., Gréhan, G., Maheu, B., *J. Optics (Paris)*, 19, 35-48 (**1988**).
- Grabielle-Madellmont, C., Perron, R., *J. Colloid Interface Sci.*, 95, 471-493 (**1983**).
- Groenewegen, W., Egelhaaf, S. U., Lapp, A., van der Maarel, J. R. C., *Macromolecules*, 33, 3283-3293 (**2000a**).
- Groenewegen, W., Egelhaaf, S. U., Lapp, A., van der Maarel, J. R. C., *Macromolecules*, 33, 4080-4086 (**2000b**).
- Gröhn, F.: Kugelförmige Polyelektrolyt-Mirkogele als Modell-Polyelektrolyte und Nanotemplate. Dissertation, Universität Potsdam, **1998**.
- Guenoun, P., Ted Davis, H., Tirrell, M., Mays, J. W., *Macromolecules*, 29, 3965-3969 (**1996**).
- Guenoun, P., Muller, F., Delsanti, M., Auvray, L., Chen, Y.J., Mays, J. W., Tirrell, M., *Phys. Rev. Lett.*, 81, 3872-3875 (**1998**).
- Hahn, D. K., Aragón, S. R., *J. Chem. Phys.*, 101, 8409-8417 (**1994**).
- Hale, G. M., Querry, M. R., *Appl. Optics*, 12, 555-563 (**1973**).
- Harmon, M. E., Jakob, T. A. M., Knoll, W., Frank, C. W., *Macromolecules*, 35, 5999-6004 (**2002**).
- Holmberg, K. (Hrsg.): Handbook of applied surface and colloid chemistry. John Wiley & Sons, Chichester **2002**.
- Hübner, W., Mantsch, H.H., *Biophys. J.*, 59, 1261-1272 (**1991**).
- Hunt, A. J., Huffman, D. R., *Rev. Sci. Instrum.*, 44, 1753-1762 (**1973**).
- Hunt, A. J., Huffman, D. R., *Japan. J. Appl. Phys.*, 14, Suppl. 14-1, 435-440 (**1975**).
- Hunter, R. J.: Zeta potential in colloid science. Principles and application. Academic Press, London **1988**.
- International Union of Pure and Applied Chemistry, Division of Physical Chemistry: Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II - Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part 1.
http://www.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/manual_of_s_and_t.html, (**2001**).
- Jackson, J. D.: Klassische Elektrodynamik. Walter de Gruyter & Co., Berlin / New York **1982**.
- Jenkins, T. E., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32, R45-R56 (**1999**).
- Jusufi, A., Likos, C.N., Löwen, H., *Phys. Rev. Lett.*, 88, 018301 (**2002**).
- Kantor, Y., Kardar, M., *Phys. Rev. Lett.*, 83, 745-748 (**1999**).
- Kärger, J., Heitjans, P., Haberlandt, R. (Hrsg.): Diffusion in condensed matter. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig **1998**.
- Kassapidou, K., Jesse, W., Kuil, M.E., Lapp, A., Egelhaaf, S., van der Maarel, J. R. C., *Macromolecules*, 30, 2671-2684 (**1997**).
- Kerker, M.: The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation, Academic Press, San Diego **1969**.
- Khrenov, V.: Anwendung der Heterophasenpolymerisation und CeIV-Chemie zur Synthese von Blockcopolymeren, Dissertation, Universität Potsdam, **2002**.
- Kirkpatrick, S., Gelatt, C.D., Vecchi, M. P., *Science*, 220, 671-680 (**1983**).
- Kölsch, P.: Ionenverteilung an Grenzflächen. Diplomarbeit, Universität Potsdam, **2002**.
- Koňák, C., Bown, W., *J. Chem. Phys.*, 98, 9014-9017 (**1993**).
- Krüger, K.-E.: Transformationen. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig / Wiesbaden, **2002**.
- Lamb, H.: Hydrodynamics. Cambridge University Press, Cambridge **1995**.
- Lange, H., *Colloid Polym. Sci.*, 258, 1077-1085 (**1980**).
- Lange, B., Aragón, S.R., *J. Chem. Phys.*, 92, 4643-4650 (**1990**).
- Laughton, C. A., Luque, F. J., Orozco, M., *J. Phys. Chem.*, 99, 11591-11599 (**1995**).
- Le, T. D., Olsson, U., Wennerström, H., Uhrmeister, P., Rathke, B., Strey, R., *J. Phys. Chem. B*, 106, 9410-9417 (**2002**).
- Lee, A. S., Bütün, V., Vamvakaki, M., Armes, S. P., Pople, J. A., Gast, A. P., *Macromolecules*, 35, 8540-8551 (**2002**).
- Leine, D.: Optimierung der VCD-Apparatur PMA-37 von Bruker Optik. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2000**.

- Lide, D. R. (Hrsg.): Handbook of Chemistry and Physics, 80th edition. CRC Press, Boca Raton **1999**.
- Lindell, I. V., Silverman, M. P., *J. Opt. Soc. Am. A*, 14, 79-90 (**1997**).
- Lechner, M. (Hrsg.): Taschenbuch für Physiker und Chemiker. Band 1 – Physikalisch – chemische Daten, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1992**.
- Ludlow, I. K., Everitt, J., *J. Opt. Soc. Am. A*, 17, 2229-2235 (**2000**).
- Lyklema, J.: Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume II: Solid-Liquid Interfaces. Academic Press, London **1995**.
- Maheu, B., Gouesbet, G., Gréhan, G., *J. Optics (Paris)*, 19, 59-67 (**1988**).
- McLaughlin, S., *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.*, 18, 113-136 (**1989**).
- Messinger, B. J., von Raben, K.U., Chang, R.K., Barber, P.W., *Phys. Rev. B*, 24, 649-657 (**1981**).
- Meschede, D.: Optik, Licht und Laser. B.G.Teubner, Stuttgart, Leipzig, **1999**.
- Mishchenko, M. I., Travis, L. D., Lacis, A. A.: Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles. Cambridge University Press, Cambridge **2002**.
- Mishima, K., *J. Colloid Interface Sci.*, 73, 448-459 (**1980**).
- Moreira, A. G., Netz, R. R., *Europhys. Lett.*, 52, 705-711 (**2000**).
- Moreira, A. G., Netz, R. R., *Eur. Phys. J. E*, 8, 33-58 (**2002**).
- Muller, F., Delsanti, M., Auvray, L., Yang, J., Chen, Y. J., Mays, J. W., Demé, B., Tirrell, M., Guenoun, P., *Eur. Phys. J. E*, 3, 45-53 (**2000**).
- Nee, S.-M. F., *J. Opt. Soc. Am. A*, 8, 314-321 (**1991**).
- Nee, S.-M. F., *Appl. Optics*, 38, 5388-5398 (**1999**).
- Nee, S.-M. F., *Appl. Optics*, 40, 4933-4939 (**2001**).
- Nee, S.-M. F., Cole, T., *Thin Solid Films*, 313-314, 90-96 (**1998**).
- Netz, R. R., *Europhys. Lett.*, 47, 391-397 (**1999**).
- Netz, R. R., Orland, H., *Eur. Phys. J. E*, 1, 203-214 (**2000**).
- Nicolai, R., Brown, W., Johnsen, R. M., Štěpánek, P., *Macromolecules*, 23, 1165-1174 (**1990**).
- Onofri, F., Gréhan, G., Gouesbet, G., *Appl. Optics*, 34, 7113-7124 (**1995**).
- Orosco, M., Luque, F. J., *Chem. Rev.*, 100, 4187-4225 (**2000**).
- Ostrowsky, N., Sornette, D.: Data Reduction in Polydisperse Diffusion Studies. In: E.O. Schulz – DuBois (Hrsg.): Photon-Correlation Techniques in Fluid Mechanics. Springer Verlag, Berlin **1983**.
- Ostwald, Wo.: Grundriss der Kolloidchemie. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden / Leipzig, **1917**.
- Ostwald, Wo.: Licht und Farbe in Kolloiden. Erster Teil. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden / Leipzig, **1924**.
- Perry, R. J., Hunt, A. J., Huffman, D. R., *Appl. Optics*, 17, 2700-2710 (**1978**).
- Peytcheva, A.: Kolloidales Calciumphosphat mit polymeren Additiven. Dissertation, Universität Potsdam, **2000**.
- Pincus, P., *Macromolecules*, 24, 2912-1919 (1991).
- Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., Flannery, B. P.: Numerical Recipes in C – The Art of Scientific Computing. Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge **1997**.
- Procházka, K., Martin, T. J., Munk, P., Webber, S. E., *Macromolecules*, 29, 6518-6525 (**1996**).
- Provencher, S. W., *Comput. Phys. Commun.*, 27, 213-227 (**1982a**).
- Provencher, S. W., *Comput. Phys. Commun.*, 27, 229-242 (**1982b**).
- Provencher, S. W., Štěpánek, P., *Part. Part. Syst. Char.*, 13, 291-294 (**1996**).
- Pusey, P. N., Tough, R. J. A.: Particle interactions. In: R. Pecora (Hrsg.): Dynamic light scattering. Plenum Press, New York / London **1985**.
- Quirantes, A., Plaza, R., Delgado, A., *J. Colloid Interface Sci.*, 189, 236-241 (**1997**).
- Rostalski, J., Quinten, M., *Colloid Polym. Sci.*, 274, 648-653 (**1996**).
- Roth, J., Dignam, M. J., *J. Opt. Soc. Am.*, 63, 308-311 (**1973**).
- Roth, J., Dignam, M. J., *J. Opt. Soc. Am.*, 66, 981 (**1976**).
- Riddick, J. A., Bunger, W. B., Sakano, T. K.: Organic solvents. John Wiley & Sons, New York **1986**.
- Sbanski, O., Kiefer, W., Popp, J., Lankers, M., Rößling, G., *Appl. Spectrosc.*, 54, 1075-1083 (**2000**).
- Schiessel, H., Pincus, P., *Macromolecules*, 31, 7953-7959 (**1998**).
- Schild, H. G., *Prog. Polym. Sci.*, 17, 163-249 (**1992**).
- Schipper, F. J. M., Hollander, J. G., Leyte, J. C., *J. Phys.: Condens. Matter*, 9, 11179-11193 (**1997**).
- Schmitz, K. S.: Dynamic Light Scattering by Macromolecules. Academic Press, San Diego **1990**.
- Seelenmeyer, S., Deike, I., Rosenfeldt, S., Norhausen, Ch., Dingenouts, N., Ballauff, M., Narayanan, T., Lindner, P., *J. Chem. Phys.*, 114, 10471-10478 (**2001**).
- Seery, T. A. P., Yassini, M., Hogen-Esch, T. E., Amis, E. J., *Macromolecules*, 25, 4784-4791 (**1992**).
- Semenov, A. N., Likhman, A. E., Vlassopoulos, D., Karatasos, K., Fytas, G., *Macromol. Theory Simul.*, 8, 179-190 (**1999**).
- Senak, L., Davies, M.A., Mendelsohn, R., *J. Phys. Chem.*, 95, 2565-2571 (**1991**).
- Sigel, R.: Untersuchung der nematischen Randschicht eines isotropen Flüssigkristalls mit evaneszenter Lichtstreuung. Dissertation, Universität Freiburg im Breisgau, **1997**.
- Stagg, B. J., Charalampopoulos, T. T., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 26, 2028-2035 (**1993**).
- Stevenson, A. F., Heller, W., Wallach, M. L., *J. Chem. Phys.*, 34, 1789-1795 (**1961**).
- Strobl, G.: The physics of polymers. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1997**.
- Strobl, G.: Physik kondensierter Materie. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2002**.

Literatur

- Sukhorukov, G. B., Donath, E., Lichtenfeld, H., Knippel, E., Knippel, M., Budde, A., Möhwald, H., *Colloids Surf. A*, 137, 253-266 (1998).
- Sumaru, K., Matsuoka, H., Yamaoka, H., Wignall, G.D., *Phys. Rev. E*, 53, 1744-1752 (1996).
- Tauer, K., Khrenov, V., *Macromol. Symp.*, 179, 27-52 (2002).
- Theisen, A., Johann, C., Deacon, M. P., Harding, S. E.: *Refractive Increment Data-Book for Polymer and Biomolecular Scientists*. Nottingham University Press, Nottingham 2000.
- Thompson, R. C., Bottiger, J. R., Fry, E. S., *Appl. Optics*, 19, 1323-1332 (1980).
- Thuresson, K., Nilsson, S., Kjøniksen, A.-L., Walderhaug, H., Lindman, B., Nyström, B., *J. Phys. Chem. B.*, 103, 1425-1436 (1999).
- Tristram-Nagle, S., Zhang, R., Suter, R.M., Worthington, C.R., Sun, W.-J., Nagle, J.F., *Biophys. J.*, 64, 1097-1109 (1993).
- Vaknin, D., Kjaer, K., Als-Nielsen, J., Lösche, M., *Biophys. J.*, 59, 1325-1332 (1991).
- van der Maarel, J. R. C., Groenewegen, W., Egelhaaf, S. U., Lapp, A., *Langmuir*, 16, 7510-7519 (2000).
- van Zanten, J. H.: Characterization of vesicles and vesicular dispersions via scattering techniques. In: Morton Rosoff (Hrsg.): *Vesicles*. Marcel Dekker Inc., New York, 1996.
- Winkler, R. G., Gold, M., Reinecker, P., *Phys. Rev. Lett.*, 80, 3731-3734 (1998).
- Winter, R., *Biochim. Biophys. Acta*, 1595, 160-184, (2002).
- Witkowski, K., Krol, T., Zielinski, A., Kuten, E., *Limnol. Oceanogr.*, 43, 859-869 (1998).
- Wood C., *Chemie in unserer Zeit*, 36, 44-52 (2002).
- Wriedt, T., *Part. Part. Syst. Charact.*, 15, 67-74 (1998).
- Wu, C. F., Chen, S. H., Shih, L. B., Lin, J. S., *Phys. Rev. Lett.*, 61, 645-648 (1988).
- Yang, J. C., Jablonsky, M. J., Mays, J. W., *Polymer*, 43, 5125-5132 (2002).
- Yao, J., Ravi, P., Tam, K. C., Gan, L. H., *Langmuir*, 20, 2157-2163 (2004).
- Yung, E. K.-N., Hu, B.-J., *Microw. Opt. Techn. Lett.*, 35, 288-293 (2002).
- Zakharova, S. S., Egelhaaf, S. U., Bhuiyan, L. B., Outhwaite, C. W., Bratko, D., van der Maarel, J. R. C., *J. Chem. Phys.*, 111, 10706-10716 (1999).
- Zhang, L., Barlow, R. J., Eisenberg, A., *Macromolecules*, 28, 6055-6066 (1995).
- Zhulina, E. B., Birstein, T. M., *Vysokomol. Soedin (A)*, 27, 511-517 (1985).
- Zimm, B. H., Dandliker, W. B., *J. Phys. Chem.*, 58, 644-648 (1954).

10 Danksagung

Vielen Leuten gebührt Dank für verschiedene Dinge, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Zuallererst danke ich natürlich Reinhard Sigel dafür, dass er mich an seinen genialen Ideen auf dem Gebiet der Polarisationsoptik und Streuphysik teilhaben ließ und mir die Möglichkeit gab, viel Neues zu lernen. Ebenso danke ich dem „großen Chef“ Markus Antonietti für die Möglichkeit, diese Arbeit anzufertigen und für einige sehr inspirierende Diskussionen.

Auch die Kollegen, die uns „erfolgreiche“ Proben für die ellipsometrische Streuung überlassen haben, sollen hier gewürdigt werden, vor allem Victor Khrenov und Klaus Tauer, aber auch Jeremy Pencer. Obwohl die Ergebnisse bei vielen anderen Proben nicht verwertbar waren, sei natürlich auch Magda Losik, Hilde Kukula, Helmut Schlaad, Christophe Delajon und Oychai Tongcher für die Kooperation gedankt.

Den weiteren danke ich den Mitarbeitern und Gästen der Lichtstreu-Gruppe, Birgit Schonert, Lakshmanan, Stefan Tietze und Stefan Wellert für das angenehme Arbeitsklima und speziell Birgit auch für Hilfe im Labor und viele Routinemessungen.

Herrn Haseloff und den anderen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt danken wir für die vielen Ideen und Lösungen beim Aufbau verschiedenster Apparaturen.

Für zwar wenige, aber wichtige Dichtemessungen danke ich Antje Völkel.

Für angenehme Diskussionen und Kooperation bei anderen Projekten sei Hubert Motschmann und seinen Mitarbeitern Patrick Kölsch, Jonas Örtgren und Audrée Andersen gedankt.

Natürlich danke ich auch allen Nutzern des Lichtstreulabors, vor allem Arkadi Zintchenko, Theodora Krasia, Magda Losik, Justyna Justynska, Matthijs Groenewolt und Steffen Kozempel für die angenehme Zusammenarbeit.

Für Diskussionen, Anregungen und andere Dinge danke ich Dag Leine und Andreas Kerth vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle-Wittenberg.

Des Weiteren sei allen „Kunden“ und Kooperationspartnern in der „normalen“ Lichtstreuung gedankt, und den Leuten, die durch ihre Fragen und Probleme dafür sorgten, dass das Leben nie langweilig wurde. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit sind das Patryczia Macziejewska, Stefan Schrage, Jan Hendrik Schattka, Marc Schneider, Andreas Taden, Georg Garnweitner, Cornelia Sinn, G. Rother, Sebastian Wohlrab, Vanessa Bhark, Alibek, Nadine Nassif, Christop(h) Kozlowski, Danielle Franke, Barbara Aichmayer, Julien Polleux, Doreen Eckhardt, Ingrid Zenke, Christian Holtze, Conny Keck, Laurent, Ren-Jie, Annika, Gordon, Frank, Tongxin, Vesco, Carlo Sarnthein, Saroj, Michael Melzer und Jens Dobrindt.

Am Ende danke ich meine Eltern.

11 Anhang

11.1 Verwendete Abkürzungen und Symbole

Diese Übersicht enthält die „globalen Variablen“, also die Abkürzungen und Symbole, die wesentlich sind oder in der gesamten Arbeit verwendet werden. Die in der Arbeit wichtigsten Größen werden im folgenden Glossar 11.2 kurz erklärt.

* – konjugiert komplexe Größe

Abb. – Abbildung

c_s – Salzkonzentration in mol L⁻¹

c_M – Konzentration der Wiederholungseinheit

d_s – Schichtdicke

D – Diffusionskoeffizient

DOPE – 1,2-Dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphatidylethanolamin

DPPC – 1,2-Dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphatidylcholin

ϵ_0 – Dielektrizitätskonstante des Vakuums, $8,854188 \cdot 10^{-12}$ As (Vm)⁻¹

ϵ_r – Dielektrizitätszahl eines Mediums

e – Eulersche Zahl, 2,71928182845904523536 ...

ODER

e – Elementarladung, $1,602177 \cdot 10^{-19}$ C

$\exp(x)$ – Funktion e^x , wobei x ein beliebiges Argument ist

$g^{(1)}(\tau)$ – normierte Zeit-Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes

$g^{(2)}(\tau)$ – normierte Zeit-Autokorrelationsfunktion der Intensität

HFP – Hexafluorpropylen

i – imaginäre Einheit, $\sqrt{-1}$

I_{xx} – Intensität in der xx -Streugeometrie (xx ist eins von VV, HH oder VH, siehe Glossar).

k_B – Boltzmann-Konstante, $1,380658 \cdot 10^{-23}$ J K⁻¹

λ – Wellenlänge, speziell ist λ_0 die Wellenlänge im Vakuum

LCST – untere kritische Entmischungstemperatur („lower critical solution temperature“)

n – Realteil des Brechungsindex (mit verschiedenen Indizes)

n_K – Kernbrechungsindex

n_S – Schichtbrechungsindex

N_A – Avogadrozahl, $6,022136 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹

m – komplexer Brechungsindex (mit verschiedenen Indizes)

μ_0 – Permeabilität des Vakuums, $1,256637 \cdot 10^{-6}$ Vs (Am)⁻¹

π – 3,14159265358979323846 ...

o.a. – oben angegeben

PEG – Poly(ethylenglycol)

PMMA – Poly(methylmethacrylat)

PNIPAM – Poly(*N*-isopropylacrylamid)

PS – Poly(styrol)

PSS – Poly(styrolsulfonat)

q – Streuvektor

Q_V – Quellungsgrad

R_{FF} – Formfaktorradius, genauer: aus dem Kugelformfaktor gewonnener Radius

R_H – hydrodynamischer Radius

R_K – Kernradius

s – Parameter, der die Breite einer Größenverteilung beschreibt

SANS – Neutronenkleinwinkelstreuung (Small Angle Neutron Scattering)

SAXS – Röntgenkleinwinkelstreuung (Small Angle X-ray Scattering)

SDS – Natriumdodecylsulfat

θ – Streuwinkel

Tab. – Tabelle

TFE – Tetrafluoroethylen

w_0 – Strahltaillenradius

w_b – Massenbruch (Massenanteil)

VDF – Vinylidenfluorid

z.T. – zum Teil

11.2 Glossar

Hier finden sich einige Erklärungen kurz zum Nachlesen. Die ellipsometrischen Parameter $\tan(\Psi)$ (d.h. $\tan(\Psi_q)$ und $\tan(\Psi_i)$) und Δ werden ausgiebig im Theorieteil 3.2 diskutiert. Für die Definition sei vor allem auf (43) verwiesen. Trotzdem soll hier noch einmal kurz die Bedeutung verbal skizziert werden.

Δ . Δ ist einer der ellipsometrischen Parameter. Setzt man das eingestrahlte Licht formal aus zwei linear polarisierten Teilwellen zusammen, so ist Δ die relative Phasenverschiebung zwischen der horizontal polarisierten und der vertikal polarisierten Teilwelle des gestreuten Lichts. Siehe auch $\tan(\Psi)$ und $\tan(\Psi_i)$.

HH-Streuung. „HH“ bezeichnet eine Streugeometrie. Dabei wird zur Streuebene horizontal polarisiertes Licht (also linear polarisiertes Licht) auf die Probe eingestrahlt. Ebenso wird nur das gestreute Licht detektiert, welches horizontal (linear) zur Streuebene polarisiert ist. Siehe auch VV-Streuung und VH-Streuung.

Streuebene. Praktisch die Ebene, die aus einfallendem Strahl und der Beobachtungsrichtung („detektiertem Strahl“) aufgespannt wird. Sie dient als Referenzebene für die Definition der Polarisationen.

$\tan(\Psi)$, auch $\tan(\Psi_q)$. $\tan(\Psi)$, genauer $\tan(\Psi_q)$, ist einer der ellipsometrischen Parameter. Setzt man das eingestrahlte Licht formal aus zwei linear polarisierten Teilwellen zusammen, so ist $\tan(\Psi_q)$ das Verhältnis aus der Amplitude der horizontal polarisierten und der Amplitude vertikal polarisierten Teilwelle des gestreuten Lichts. Wird in dieser Arbeit $\tan(\Psi)$ ohne Index gebraucht, ist damit (fast) immer $\tan(\Psi_q)$ gemeint. Siehe auch Δ und $\tan(\Psi_i)$.

$\tan(\Psi_q)$. Siehe $\tan(\Psi)$.

$\tan(\Psi_i)$. $\tan(\Psi_i)$ ist eine aus der ellipsometrischen Streuung, aber auch aus der statischen Lichtstreuung zugängliche Größe, die ähnlich zu, aber nicht identisch mit $\tan(\Psi_q)$ aus der ellipsometrischen Streuung ist. $\tan(\Psi_i)$ ist die Quadratwurzel aus dem Verhältnis von HH-Intensität und VV-Streuintensität. Für ideal monodisperse Proben die nicht depolarisiert streut, eine ideale ebene Welle als einfallendem Strahl ist $\tan(\Psi_i) = \tan(\Psi_q)$. Abweichungen von diesem Idealverhalten

beeinflussen $\tan(\Psi_q)$ nicht, $\tan(\Psi_i)$ dagegen stark. Siehe auch $\tan(\Psi)$, Δ , VV-Streuung und HH-Streuung.

VV-Streuung. „VV“ bezeichnet eine Streugeometrie. Dabei wird zur Streuebene vertikal polarisiertes Licht (also linear polarisiertes Licht) auf die Probe eingestrahlt. Ebenso wird nur das gestreute Licht detektiert, welches vertikal (linear) zur Streuebene polarisiert ist. Siehe auch HH-Streuung und VH-Streuung.

VH-Streuung. „VH“ bezeichnet eine Streugeometrie. Im Gegensatz zur VV- und HH-Streuung wird hier aber eine andere Polarisation detektiert als eingestrahlt wurde. Daher bezeichnet man die VH-Streuung auch als „depolarisierte Streuung“. Es wird wie bei der VV-Streuung vertikal (linear) zur Streuebene polarisiertes Licht auf die Probe eingestrahlt und wie bei der HH-Streuung horizontal (linear) zur Streuebene polarisiertes Licht detektiert. Siehe auch VV-Streuung und HH-Streuung.

11.3 Ausdrücke für die Mie-Koeffizienten a_n und b_n für die beschichtete Kugel

(nach Kerker, 1969)

$$a_n = \frac{\begin{vmatrix} m_1 \psi_n'(m_2 \alpha) & m_1 \chi_n'(m_2 \alpha) & -m_2 \psi_n'(m_1 \alpha) & 0 \\ \psi_n(m_2 \alpha) & \chi_n(m_2 \alpha) & -\psi_n(m_1 \alpha) & 0 \\ \psi_n'(m_2 \nu) & \chi_n'(m_2 \nu) & 0 & -m_2 \psi_n'(\nu) \\ \psi_n(m_2 \nu) & \chi_n(m_2 \nu) & 0 & -\psi_n(\nu) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} m_1 \psi_n'(m_2 \alpha) & m_1 \chi_n'(m_2 \alpha) & -m_2 \psi_n'(m_1 \alpha) & 0 \\ \psi_n(m_2 \alpha) & \chi_n(m_2 \alpha) & -\psi_n(m_1 \alpha) & 0 \\ \psi_n'(m_2 \nu) & \chi_n'(m_2 \nu) & 0 & -m_2 \zeta_n'(\nu) \\ \psi_n(m_2 \nu) & \chi_n(m_2 \nu) & 0 & -\zeta_n(\nu) \end{vmatrix}} \quad (96)$$

$$b_n = \frac{\begin{vmatrix} \psi_n'(m_2 \alpha) & \chi_n'(m_2 \alpha) & -\psi_n'(m_1 \alpha) & 0 \\ m_1 \psi_n(m_2 \alpha) & m_1 \chi_n(m_2 \alpha) & -m_2 \psi_n(m_1 \alpha) & 0 \\ \psi_n'(m_2 \nu) & \chi_n'(m_2 \nu) & 0 & -\psi_n'(\nu) \\ \psi_n(m_2 \nu) & \chi_n(m_2 \nu) & 0 & -m_2 \psi_n(\nu) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \psi_n'(m_2 \alpha) & \chi_n'(m_2 \alpha) & -\psi_n'(m_1 \alpha) & 0 \\ m_1 \psi_n(m_2 \alpha) & m_1 \chi_n(m_2 \alpha) & -m_2 \psi_n(m_1 \alpha) & 0 \\ \psi_n'(m_2 \nu) & \chi_n'(m_2 \nu) & 0 & -\zeta_n'(\nu) \\ \psi_n(m_2 \nu) & \chi_n(m_2 \nu) & 0 & -m_2 \zeta_n(\nu) \end{vmatrix}} \quad (97)$$

Hierin sind $\psi_n(x)$ und $\zeta_n(x)$ die in 3.2 definierten Riccati-Bessel-Funktionen. $\psi_n'(x)$ und $\zeta_n'(x)$ sind die Ableitungen dieser Funktionen nach dem Argument, also

$$\psi_n'(x) = \frac{d}{dx} \psi_n(x) \quad \text{und} \quad \zeta_n'(x) = \frac{d}{dx} \zeta_n(x) \quad . \quad (98)$$

m_1 und m_2 sind die relativen (komplexen) Brechungsindizes von Kern und Schicht des Teilchens, also

$$m_1 = \frac{m_K}{m_{\text{Medium}}} \quad \text{und} \quad m_2 = \frac{m_S}{m_{\text{Medium}}} \quad . \quad (99)$$

α und ν sind die Größenparameter von Kern und Gesamtpartikel, also

$$\alpha = \frac{2\pi n_{\text{Medium}} R_K}{\lambda_0} \quad \text{und} \quad \nu = \frac{2\pi n_{\text{Medium}} R_{\text{Gesamt}}}{\lambda_0} \quad . \quad (100)$$

11.4 Verwendete Formulierungen für die Mie-Koeffizienten für eine doppelbrechende Schicht

Die hier verwendeten Gleichungen gehen aus Roth und Dignam (1973) zurück und wurden später von Roth und Dignam (1976), Lange und Aragón (1990) und Hahn und Aragón (1994) korrigiert. Hier werden die korrigierten Formulierungen in der Notation dieser Arbeit wiedergegeben.

Für die Mie-Koeffizienten gilt

$$a_n = \frac{[\psi\psi]_{n,\alpha}^e [\chi\psi]_{n,\nu}^e - [\chi\psi]_{n,\alpha}^e [\psi\psi]_{n,\nu}^e}{[\psi\psi]_{n,\alpha}^e [\chi\zeta]_{n,\nu}^e - [\chi\psi]_{n,\alpha}^e [\psi\zeta]_{n,\nu}^e} \quad (101)$$

und

$$b_n = \frac{[\psi\psi]_{n,\alpha}^m [\chi\psi]_{n,\nu}^m - [\chi\psi]_{n,\alpha}^m [\psi\psi]_{n,\nu}^m}{[\psi\psi]_{n,\alpha}^m [\chi\zeta]_{n,\nu}^m - [\chi\psi]_{n,\alpha}^m [\psi\zeta]_{n,\nu}^m} \quad (102)$$

mit

$$[\chi\psi]_{n,\alpha}^e = m_1^e \chi'_n(m_t \alpha)^m \psi_n(m_1 \alpha) - m_t^e \chi_n(m_t \alpha)^m \psi'_n(m_1 \alpha) \quad , \quad (103)$$

$$[\chi\psi]_{n,\nu}^e = {}^e \chi'_n(m_t \nu)^m \psi_n(\nu) - m_t^e \chi_n(m_t \nu)^m \psi'_n(\nu) \quad , \quad (104)$$

$$[\chi\psi]_{n,\alpha}^m = m_t^m \chi'_n(m_t \alpha)^m \psi_n(m_1 \alpha) - m_3^m \chi_n(m_t \alpha)^m \psi'_n(m_1 \alpha) \quad , \quad (105)$$

$$[\chi\psi]_{n,\nu}^m = m_t^m \chi'_n(m_t \nu)^m \psi_n(\nu) - {}^m \chi_n(m_t \nu)^m \psi'_n(\nu) \quad , \quad (106)$$

sowie den daraus ableitbaren Ausdrücken für $[\Psi\Psi]_{n,\alpha}^e$ u.s.w..

Die verwendeten Ricatti-Bessel-Funktionen müssen gegenüber den sonst in dieser Arbeit verwendeten Formulierungen erweitert werden, gehen aber bei verschwindender Doppelbrechung in diese über. Mit Doppelbrechung müssen folgende Formulierungen verwendet werden:

$${}^\mu \psi_n(x) = \sqrt{\left(\frac{\pi}{2} x\right)} J_w(x) \quad , \quad (107)$$

$${}^\mu \chi_n(x) = -\sqrt{\left(\frac{\pi}{2} x\right)} Y_w(x) \quad \text{und} \quad (108)$$

$${}^\mu \zeta_n(x) = {}^\mu \psi_n(x) - i {}^\mu \chi_n(x) \quad . \quad (109)$$

$J_w(x)$ und $Y_w(x)$ sind die auch in 3.2 verwendeten Besselfunktionen (Abramowitz, Stegun, 1984),

Anhang

gestrichene Funktionen bezeichnen wie üblich die Ableitung nach dem Argument (z.B. (98)). Entscheidender Unterschied zu den Definitionen aus 3.2 ist die Ordnung w , für die gilt

$$w = {}^{\mu}X_n, \quad \mu = \{e, m\} \quad (110)$$

mit

$${}^e X_n = \sqrt{\left(n^2 (m_t/m_n)^2 + n (m_t/m_n)^2 + 1/4\right)} - 1/2 \quad (111)$$

und

$${}^m X_n = n \quad . \quad (112)$$

Die verwendeten Größenparameter α und ν sind in (100) definiert, m_t in (99). Neu ist das Auftreten der beiden Brechungsindizes für die doppelbrechende Schicht. Dabei ist

$$m_t = n_{\text{transversal}} / m_{\text{Medium}} \quad (113)$$

und

$$m_n = n_{\text{normal}} / m_{\text{Medium}} \quad . \quad (114)$$

11.5 Ellipsometrie mit doppelbrechendem Eintrittsfenster in Zweizonenmittelung

Azzam und Bashara (1977) geben einen Formalismus zur Fehleranalyse in der Ellipsometrie an. Hier wird ein Spezialfall der dort verwendeten Analyse für das hier verwendete System präsentiert. Gleichzeitig wird hier auch die dort verwendete Symbolik benutzt. Die Jones-Matrix für ein doppelbrechendes Fenster der Dicke d mit ordentlichem Brechungsindex n_o und außerordentlichem Brechungsindex n_e lautet (Azzam, Bashara, 1977)

$$\begin{pmatrix} e^{-2\pi i n_e d/\lambda} & 0 \\ 0 & e^{-2\pi i n_o d/\lambda} \end{pmatrix}. \quad (115)$$

Ziel hier ist es, die kombinierte Jones-Matrix von Fenster und Probe zu ermitteln, die dann die eigentliche Proben-Jones-Matrix ersetzt. Das führt auf das Produkt

$$P = \begin{pmatrix} V_x & 0 \\ 0 & V_y \end{pmatrix} \cdot R(-\gamma) \cdot \begin{pmatrix} e^{-2\pi i n_e d/\lambda} & 0 \\ 0 & e^{-2\pi i n_o d/\lambda} \end{pmatrix} \cdot R(\gamma) \quad (116)$$

für die Anordnung Polarisator-Kompensator-Fenster-Probe-Analysator (PCFSA). V_x und V_y sind dabei die Eigenwerte der Jones-Matrix der Probe, γ der Winkel zwischen Doppelbrechung des Fensters und dem optischen Achsensystem der Probe und $R(\gamma)$ die Rotationsmatrix

$$R(\gamma) = \begin{pmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma \\ -\sin \gamma & \cos \gamma \end{pmatrix}. \quad (117)$$

Die scheinbare Jones-Matrix der Probe nach doppelbrechendem Fenster ist also der Matrixprodukt P in (116), nach Ausführen der Matrixmultiplikation

$$P = \begin{pmatrix} V_x (e^{-2\pi i n_o \frac{d}{\lambda}} \cdot \cos^2(\gamma) + e^{-2\pi i n_e \frac{d}{\lambda}} \cdot \sin^2(\gamma)) & V_x \cos(\gamma) \sin(\gamma) (e^{-2\pi i n_o \frac{d}{\lambda}} - e^{-2\pi i n_e \frac{d}{\lambda}}) \\ V_y \cos(\gamma) \sin(\gamma) (e^{-2\pi i n_o \frac{d}{\lambda}} - e^{-2\pi i n_e \frac{d}{\lambda}}) & V_y (e^{-2\pi i n_o \frac{d}{\lambda}} \cdot \sin^2(\gamma) + e^{-2\pi i n_e \frac{d}{\lambda}} \cdot \cos^2(\gamma)) \end{pmatrix}. \quad (118)$$

Diese Jones-Matrix ist nun nicht diagonal, was die weitere Analyse erschwert. Betrachtet man die Diagonalelemente, so steht darin einmal das Produkt $\cos(\gamma) \sin(\gamma)$, was höchstens einen Wert von 0,5 annehmen kann, und zum anderen die Differenz zweier e-Funktionen. Für kleine Unterschiede zwischen n_o und n_e wird diese Differenz klein. Somit werden die Nichtdiagonalelemente klein.

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen sind Messungen in Zweizonenmittelung. In der Fehleranalyse von Azzam und Bashara (1977) werden in der Zweizonenmittelung die Nichtdiagonalelemente der Proben-Jones-Matrix wieder 0. Damit kann man (119) in eine Zweizonenmittelungs-Jones-Matrix der Probe \hat{P} umwandeln, indem man die Nichtdiagonalelemente 0 setzt, und man erhält

Anhang

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} V_x (e^{-2\pi i n_o \frac{d}{\lambda}} \cdot \cos^2(\gamma) + e^{-2\pi i n_e \frac{d}{\lambda}} \cdot \sin^2(\gamma)) & 0 \\ 0 & V_y (e^{-2\pi i n_o \frac{d}{\lambda}} \cdot \sin^2(\gamma) + e^{-2\pi i n_e \frac{d}{\lambda}} \cdot \cos^2(\gamma)) \end{pmatrix} \quad (119)$$

Das ist die gemessene Jones-Matrix der Probe hinter dem doppelbrechenden Fenster. Schreibt man nun \hat{V}_x und \hat{V}_y für diese „apparenten“ Eigenwerte, so erhält man daraus das Verhältnis

$$\frac{\hat{V}_x}{\hat{V}_y} = \frac{V_x (e^{-2\pi i n_o \frac{d}{\lambda}} \cdot \cos^2(\gamma) + e^{-2\pi i n_e \frac{d}{\lambda}} \cdot \sin^2(\gamma))}{V_y (e^{-2\pi i n_o \frac{d}{\lambda}} \cdot \sin^2(\gamma) + e^{-2\pi i n_e \frac{d}{\lambda}} \cdot \cos^2(\gamma))}, \quad (120)$$

und mit

$$\tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} = \frac{V_x}{V_y} \quad (121)$$

folgt daraus

$$\tan(\hat{\Psi}) \cdot e^{i\hat{\Delta}} = \tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} \cdot \frac{(e^{-2\pi i n_o \frac{d}{\lambda}} \cdot \cos^2(\gamma) + e^{-2\pi i n_e \frac{d}{\lambda}} \cdot \sin^2(\gamma))}{(e^{-2\pi i n_o \frac{d}{\lambda}} \cdot \sin^2(\gamma) + e^{-2\pi i n_e \frac{d}{\lambda}} \cdot \cos^2(\gamma))}. \quad (122)$$

Die Größen mit dem $\hat{}$ sind dabei wieder die apparenten, gemessenen Größen, während die ohne $\hat{}$ die eigentlich gesuchten Größen ohne das doppelbrechende Fenster sind.

Schreibt man jetzt den Faktor, der in (122) die Nichtidealität darstellt, ohne Rücksicht auf die eigentlichen Materialeigenschaften als

$$\frac{(e^{-2\pi i n_o \frac{d}{\lambda}} \cdot \cos^2(\gamma) + e^{-2\pi i n_e \frac{d}{\lambda}} \cdot \sin^2(\gamma))}{(e^{-2\pi i n_o \frac{d}{\lambda}} \cdot \sin^2(\gamma) + e^{-2\pi i n_e \frac{d}{\lambda}} \cdot \cos^2(\gamma))} = \frac{|F_x| \cdot e^{i\phi_x}}{|F_y| \cdot e^{i\phi_y}}, \quad (123)$$

so erhält man in (122) eingesetzt

$$\tan(\hat{\Psi}) = \tan(\Psi) \cdot \frac{|F_x|}{|F_y|} \quad \text{und} \quad (124)$$

$$\hat{\Delta} = \Delta + (\phi_x - \phi_y) \quad .$$

Die Fensterdoppelbrechung macht sich also durch einen Faktor in $\tan(\Psi)$ und durch einen additiven Term in Δ bemerkbar.

11.6 Definition und Motivation der verwendeten Mittelwerte für die Radienpolydispersität

Grundsätzlich werden Definitionen verwendet, die denen in der Polymeranalytik ähnlich sind (z.B. Arndt, Müller, 1996).

Bekannt ist die Masse w_i einer Partikelfraktion, nicht aber die Stoffmenge n_i ,

$$n_i = \frac{w_i}{M_i} \quad , \quad (125)$$

mit der Molmasse M_i der Fraktion, oder die Größe z_i mit

$$z_i = M_i \cdot w_i \quad . \quad (126)$$

Sehr einfach zugänglich ist damit der massenmittlere Radius $\langle R^3 \rangle_w^{1/3}$ mit

$$\langle R^3 \rangle_w = \frac{\sum_i R_i^3 w_i}{\sum_i w_i} \quad . \quad (127)$$

Alle anderen Größen erfordern einen Ausdruck für die Molmasse der Fraktion. Diese ist das Produkt aus Dichte ρ_i und Molvolumen V_i ,

$$M_i = \rho_i V_i \quad . \quad (128)$$

Das Molvolumen kugelförmiger Partikel mit dem Radius R_i ist dabei

$$V_i = N_A \cdot \frac{4}{3} \pi R_i^3 \quad . \quad (129)$$

Damit wird

$$M_i = \rho_i \cdot N_A \cdot \frac{4}{3} \pi R_i^3 \quad . \quad (130)$$

Unter Vernachlässigung der Dichtepolydispersität ($\rho_i = \rho$) hat man damit einen Ausdruck, der die Molmasse mit dem Radius verknüpft.

Damit erhält man den zahlenmittleren Radius $\langle R^3 \rangle_n^{1/3}$ mit:

$$\langle R^3 \rangle_n = \frac{\sum_i R_i^3 n_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i \frac{w_i}{R_i^3}} \quad , \quad (131)$$

und den z-mittleren Radius $\langle R^3 \rangle_z^{1/3}$ mit

$$\langle R^3 \rangle_z = \frac{\sum_i R_i^3 z_i}{\sum_i z_i} = \frac{\sum_i R_i^6 w_i}{\sum_i R_i^3 w_i} \quad . \quad (132)$$

Anhang

Wenn es also keine Dichtepolydispersität gäbe, dann wären die hier verwendeten Mittelwerte den bekannten Mittelwerten (z.B. Arndt, Müller, 1996) für die Molmasse proportional. Wie dort auch kann man für die Radien eine Uneinheitlichkeit definieren,

$$U = \frac{\langle R^3 \rangle_w}{\langle R^3 \rangle_n} - 1 \quad , \quad (133)$$

die auch wieder unter Vernachlässigung der Dichtepolydispersität gleich der Molmassenuneinheitlichkeit ist.

11.7 Ellipsometrie im optisch aktiven Medium in Zweizonenmittelung

Durch ein optisch aktives Medium kommt im Strahlengang einfach noch eine zusätzliche Rotation vor. Die Jones-Matrix eines optisch aktiven Mediums mit Dicke d und Brechungsindex n lautet (Azzam, Bashara, 1977)

$$e^{2\pi i n \frac{d}{\lambda}} \begin{pmatrix} \cos(\beta d) & -\sin(\beta d) \\ \sin(\beta d) & \cos(\beta d) \end{pmatrix}, \quad (134)$$

wobei β die Größe der optischen Drehung pro Länge des entsprechenden Mediums ist. Für den hier zu diskutierenden Fall des optisch aktiven Mediums in einer Streuküvette ist d der Durchmesser der Küvette. Im Fall einer optimalen Justierung Licht sitzt das Streuzentrum genau in der Mitte der Küvette, und davor und danach legt das Licht genau den Weg von $d/2$ zurück. Damit erhält man als Jones-Matrix der Probe mit Eigenwerten V_x und V_y im optisch aktivem Medium, die die gemessene Jones-Matrix repräsentiert,

$$P = e^{\pi i n \frac{d}{\lambda}} \begin{pmatrix} \cos(\beta \frac{d}{2}) & -\sin(\beta \frac{d}{2}) \\ \sin(\beta \frac{d}{2}) & \cos(\beta \frac{d}{2}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} V_x & 0 \\ 0 & V_y \end{pmatrix} \cdot e^{\pi i n \frac{d}{\lambda}} \begin{pmatrix} \cos(\beta \frac{d}{2}) & -\sin(\beta \frac{d}{2}) \\ \sin(\beta \frac{d}{2}) & \cos(\beta \frac{d}{2}) \end{pmatrix}. \quad (135)$$

Das Produkt kann man ausmultiplizieren und erhält mit

$$P = e^{2\pi i n \frac{d}{\lambda}} \begin{pmatrix} V_x \cos^2(\beta \frac{d}{2}) + V_y \sin^2(\beta \frac{d}{2}) & \cos(\beta \frac{d}{2}) \sin(\beta \frac{d}{2}) (V_y - V_x) \\ \cos(\beta \frac{d}{2}) \sin(\beta \frac{d}{2}) (V_y - V_x) & V_y \cos^2(\beta \frac{d}{2}) + V_x \sin^2(\beta \frac{d}{2}) \end{pmatrix} \quad (136)$$

wieder wie im Anhang 11.5 eine Jones-Matrix, die nicht diagonal ist. Wie dort auch kann man in Zweizonenmittelung als Näherung für kleine Werte des Arguments $\beta \cdot d/2$ die Nichtdiagonalelemente zu 0 setzen.

Die verbliebenen Diagonalelemente werden wieder ins Verhältnis gesetzt, um die korrigierte, gemessenen Werte für $\tan(\Psi)$ und Δ zu erhalten:

$$\tan(\hat{\Psi}) e^{i\hat{\Delta}} = \frac{V_x \cos^2(\beta \frac{d}{2}) + V_y \sin^2(\beta \frac{d}{2})}{V_y \cos^2(\beta \frac{d}{2}) + V_x \sin^2(\beta \frac{d}{2})}. \quad (137)$$

Hier soll wie schon erwähnt der Fall für kleine Werte von $\beta \cdot d/2$ untersucht werden. Die Sinusterme werden daher sehr klein. Wenn V_x und V_y nicht zu klein werden, erhält man also aus (137) das Ergebnis, dass wegen (121) aus 11.5 das optisch aktive Medium keinen Einfluss auf die gemessenen Werte für $\tan(\Psi)$ und Δ hat.

Anhang

Am Minimum von $\tan(\Psi)$ ist allerdings diese Bedingung nicht erfüllt, da V_x da ein Minimum hat. In diesem Fall ist der Sinusterm im Zähler von (137) noch von Bedeutung. Daher sollte das Minimum in $\tan(\Psi)$ im optisch aktiven Medium weniger tief sein.

Auch am Minimum des Formfaktors, also am Minimum von V_y , sollte ein Einfluss des optisch aktiven Mediums zu sehen sein.

11.8 Berechnung des Quellungsgrades aus dem Brechungsindex

Der Volumen-Quellungsgrad Q_v einer Polymerschicht wird definiert als (Arndt, Müller, 1996)

$$Q_v = 1 + \frac{V_{\text{AufgenommenesLM}}}{V_{\text{UngequolleneSchicht}}} = \frac{V_{\text{GequolleneSchicht}}}{V_{\text{UngequolleneSchicht}}} \quad (138)$$

Das Volumen in (138) kann man durch den Volumenbruch ϕ ersetzen, wobei gilt, dass

$$\phi_{\text{Polymer}} + \phi_{\text{Wasser}} = 1 \quad (139)$$

Damit erhält man für den Quellungsgrad:

$$Q_v = 1 + \frac{1 - \phi_{\text{Polymer}}}{\phi_{\text{Polymer}}} = \frac{1}{\phi_{\text{Polymer}}} \quad (140)$$

Für den Zusammenhang des Brechungsindex n mit der Polarisierbarkeit α als molekularem Parameter gilt die Clausius-Mosotti-Gleichung (Atkins, 1990):

$$R_M = \frac{M}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\alpha N_A}{3 \epsilon_0} \quad (141)$$

worin R_M die Molrefraktion bedeutet, M und ρ Molmasse und Dichte der (reinen) Substanz, N_A die Avogadrozahl und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Hat man eine Mischung von Komponenten vorliegen, so erhält man die Molrefraktion der Mischung $R_M^{(Mix)}$, indem man über die Molrefraktionen $R_M^{(i)}$ der Einzelkomponenten entsprechend dem Molenbruch der Komponente x_i mittelt. Das entspricht also der Mittelung der Polarisierbarkeiten α_i der Komponente i :

$$R_M^{(Mix)} = \sum_i x_i R_M^{(i)} = \frac{N_A}{3 \epsilon_0} \sum_i x_i \alpha_i \quad (142)$$

Damit gilt also für die Molrefraktion der Mischung $R_M^{(Mix)}$, ausgedrückt als Funktion des Brechungsindex n :

$$R_M^{(Mix)} = \frac{n_{Mix}^2 + 2}{n_{Mix}^2 - 1} V_M^{(Mix)} \quad (143)$$

Dabei wurde das Molvolumen $V_M = M / \rho$ verwendet, und $V_M^{(Mix)}$ ist das mittlere Molvolumen der Mischung. Ersetzt man dieses durch $V_M^{(Mix)} = \sum_i \phi_i V_i$ mit dem Molvolumen V_i der Einzelkomponente i , und setzt das Ergebnis mit (142) gleich, so erhält man die Vorschrift zum Mitteln des Brechungsindex für Mischungen:

$$\frac{n_{Mix}^2 + 2}{n_{Mix}^2 - 1} = \sum_i \frac{n_i^2 + 2}{n_i^2 - 1} \phi_i \quad (144)$$

Anhang

Betrachtet man (144) für das Zweikomponentensystem Polymer–Wasser unter Berücksichtigung von (139), löst nach ϕ_{Polymer} auf, und setzt das Ergebnis in (140) ein, so erhält man die Gleichung

$$Q_v = \frac{\frac{n_{\text{Polymer}}^2 - 1}{n_{\text{Polymer}}^2 + 2} - \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 - 1}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 2}}{\frac{n_{\text{Polymer gequollen}}^2 - 1}{n_{\text{Polymer gequollen}}^2 + 2} - \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 - 1}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 2}}, \quad (145)$$

also Gleichung (66) aus Abschnitt 5.2.1.

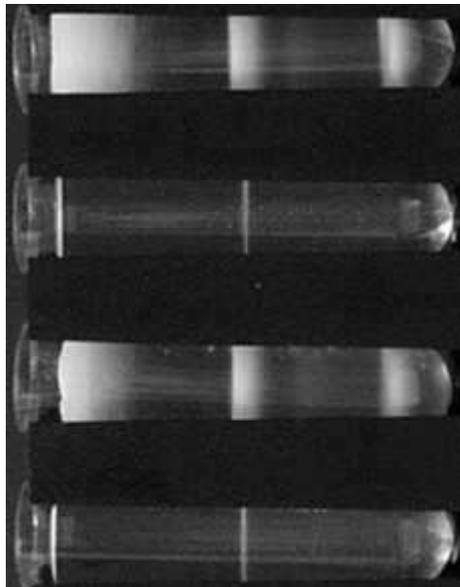
Für kleine Polymergehalte kann man die Näherung

$$n_{\text{Mix}} = \phi_{\text{Polymer}} n_{\text{Polymer}} + \phi_{\text{Wasser}} n_{\text{Wasser}} \quad (146)$$

verwenden, die allgemein für den Brechungsindex einer Mischung zweier Komponenten gilt, wenn der Volumenbruch ϕ einer Komponente klein ist.

11.9 Bestimmung von Partikeldichten im Saccharosegradienten mit analytischer Ultrazentrifugation

Bild der Proben nach Sedimentation bei 25000 rpm im Saccharosegradienten (15 % Saccharose):



Standard + 4,45 mM NaCl

Eur41 + 4,45 mM NaCl

Standard ohne NaCl

Eur41 ohne NaCl

Der Pfeil kennzeichnet die ungefähre Position, an der die Probe mit NaCl erwartet würde, wenn der beobachtete Brechungsindexunterschied in 5.2.3 nur auf die Änderung der Wasserdichte um die Partikel zurückzuführen wäre. Messungen im H₂O/D₂O-Dichtegradienten bestätigen diesen Befund.

11.10 Vollständige Mie-Gleichungen unter Berücksichtigung des Nahfelds

Die hier gegebene Darstellung entspricht der von Born und Wolf (1993). Da die Notation dieser Autoren für die Darstellung der Mie-Theorie unter Berücksichtigung des Nahfelds die günstigste ist, wird sie hier beibehalten und nicht vollständig in die Notation, die im Abschnitt 3.2 verwendet wurde, übertragen.

Für die drei Feldkomponenten in sphärischen Polarkoordinaten erhält man die folgenden Gleichungen:

$$E_r(\theta, \phi, r) = \frac{\cos(\phi)}{(kr)^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(n(n+1) \cdot {}^e B_n \xi_n(kr) P_n^1(\cos \theta) \right) , \quad (147)$$

$$E_\theta(\theta, \phi, r) = \frac{-\cos(\phi)}{kr} \sum_{n=1}^{\infty} \left({}^e B_n \xi_n'(kr) o_n(\cos \theta) + i \cdot {}^m B_n \xi_n(kr) \pi_n(\cos \theta) \right) \text{ und} \quad (148)$$

$$E_\phi(\theta, \phi, r) = \frac{-\sin(\phi)}{(kr)} \sum_{n=0}^{\infty} \left({}^e B_n \xi_n'(kr) \pi_n(\cos \theta) + i \cdot {}^m B_n \xi_n(kr) o_n(\cos \theta) \right) . \quad (149)$$

Die Bedeutung der einzelnen Symbole wird im Folgenden beschrieben. $P_n^1(\cos \theta)$ ist das erste assoziierte Legendre-Polynom (Abramowitz, Stegun, 1984). $\pi_n(\cos \theta)$ in (26) in 3.2 definiert. Für $o_n(\theta)$ gilt

$$o_n(\cos \theta) = P_n^1(\cos \theta) \sin(\theta) . \quad (150)$$

Der Wellenvektor im Medium mit dem Brechungsindex m_{Medium} ist

$$k = \frac{2\pi m_{\text{Medium}}}{\lambda_0} . \quad (151)$$

Die Mie-Koeffizienten für Kugeln mit dem Brechungsindex m_K , ${}^e B_n$ und ${}^m B_n$, sind

$${}^e B_n = i^{(n+1)} \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{\frac{m_K}{m_{\text{Medium}}} \psi_n'(\alpha) \psi_n(\beta) - \psi_n(\alpha) \psi_n'(\beta)}{\frac{m_K}{m_{\text{Medium}}} \xi_n'(\alpha) \psi_n(\beta) - \xi_n(\alpha) \psi_n'(\beta)} \text{ und} \quad (152)$$

$${}^m B_n = i^{(n+1)} \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{\frac{m_K}{m_{\text{Medium}}} \psi_n(\alpha) \psi_n'(\beta) - \psi_n'(\alpha) \psi_n(\beta)}{\frac{m_K}{m_{\text{Medium}}} \xi_n(\alpha) \psi_n'(\beta) - \xi_n'(\alpha) \psi_n(\beta)} . \quad (153)$$

$\psi(x)$ ist die in (30) in 3.2 definierte Funktion, und

$$\xi_n(x) = \psi_n(x) + i \sqrt{\frac{\pi x}{2}} N_{n+1/2}(x) \quad , \quad (154)$$

mit der Neumann-Funktion $N_{n+1/2}(x)$ (Abramowitz, Stegun, 1984; Born, Wolf, 1993). Die Größenparameter α und β sind in (29) in 3.2 definiert.

Eine Übersicht über die in den verschiedenen Arbeiten verwendeten Notationen wird von Kerker (1969) gegeben.

11.11 English language abstract

This work shows ellipsometric scattering to be a new and powerful technique for the characterization of layers on and around colloidal particles. Examples include layers of polymers around particles, ion layers around particles and layers of low molecular amphiphiles.

For the experiments, the same polarization optical components as used in reflection ellipsometry were installed in the beam of a light scattering setup (chapter 4.1). Using the principles of null ellipsometry, a small range of scattering angles is obtained, where the method is sensitive to layers on the surface of colloidal particles. This is an analogy to the layer sensitivity of reflection ellipsometry at planar interfaces close to the Brewster angle.

As in reflection ellipsometry, for the reason of low light intensities, measuring close to the Brewster angle is experimentally difficult. For that reason the experimental errors are largest at the Brewster angle.

The theoretical basis for ellipsometric scattering is the Mie theory with its modern supplements. This theory is based on solutions of Maxwell's equations. The theory describes the polarization of scattered light from a particle e.g. with a given core radius, core refractive index, layer thickness and layer refractive index (chapter 3.2). In contrast to classical scattering methods, the electrical field inside the particles is not approximated by the field outside the particles for modeling the resulting curves. Therefore, measurements at different wavelength contain different information.

Another property of the ellipsometric scattering is that the signal contains direct information about the contrast of the scattering particle (chapter 5.1.3), including the contrast of the layer. In addition, the influence of polydispersity is negligible for not too high polydispersities (chapter 5.1.1).

The feasibility of characterizing layers on colloidal particles was demonstrated with several systems.

First, layer thickness and layer refractive index of poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) layers on a poly(methylmethacrylate) core were determined (chapter 5.2.1). This was the first time that the refractive index of a layer was directly determined in a scattering experiment. This layer refractive index was used to calculate the degree of swelling of the PNIPAM in the layer.

Second, polyelectrolyte layers on Poly(methylmethacrylate)-Poly(styrenesulfonate)-blockcopolymer particles were characterized (chapter 5.2.2). The influence of the salt concentration on the characteristic parameters of the layer was determined. The exponent determining the repeat unit density in radial direction shows that the polyelectrolyte chains in the system investigated are not stretched.

Third, layers of ions around electrostatically-stabilized poly(styrene) particles were characterized (chapter 5.2.3). Such layers are particularly hard to investigate with classical

scattering techniques. The layer thickness and layer refractive index in these examples are shown to be much larger than predicted by the classical Poisson-Boltzmann-theory.

In addition, the birefringence of lipid vesicles was determined (chapter 5.2.4). Since this birefringence is radially oriented, its determination is almost impossible by other optical methods. From the birefringence, the average tilt angle of the hydrocarbon chains was calculated.

Another interesting application of the ellipsometric scattering is the dynamic light scattering with ellipsometric optics (chapter 7). Its results show a characteristic process. The correlation time of this process is independent of the scattering vector, but wavelength dependent. This mode is observed in different kinds of samples. The origin of this mode is not yet completely clarified.