

Untersuchungen richtungsabhängiger
Phänomene in
kolloidalen Systemen

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Christopher Passow, geb. am 29.05.1988 in Rostock

Rostock, Mai 2015

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. Joachim Wagner, Universität Rostock

Prof. Dr. Christian Gutt, Universität Siegen

Prof. Dr. Gerhard Grübel, Deutsches Elektron-Synchrotron Hamburg

Termin des wissenschaftlichen Kolloquiums: 17. November 2015

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum zwischen August 2011 und Mai 2015 in der Abteilung Physikalische Chemie am Institut für Chemie der Universität Rostock unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Joachim Wagner angefertigt.

Datum der Abgabe: 01.06.2015

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden richtungsabhängige, strukturelle und dynamische Eigenschaften kolloidaler Systeme untersucht, wobei sowohl sphärische Systeme mit anisotropen Wechselwirkungen als auch formanisotrope Partikel betrachtet werden. Als Modellsystem für isotrope Partikel mit richtungsabhängigen Wechselwirkungen dienen in einer paramagnetischen, ionischen Flüssigkeit suspendierte, sphärische Silica-Partikel. In einem externen Magnetfeld interagieren die als magnetische Löcher fungierenden diamagnetischen Silica-Partikel über schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die zu richtungsabhängiger Diffusion führen. Modellsysteme für anisotrope Partikel sind kolloidale Hämatit-Spindeln. Orientierungsverteilungsfunktionen, die mittels Kleinwinkelstreuung in Gegenwart externer Magnetfelder bestimmt wurden, erlauben den Zugang zu den Wechselwirkungen dieser magnetischen Partikel mit externen Magnetfeldern. Die Streutheorie polarisierter und depolarisierter Streuexperimente an zylindersymmetrischen Rotationskörpern wird durch Entwicklung des Streuvermögens in Rotationsinvarianten abgeleitet, wobei die Rotations-Translations-Kopplung bei formanisotropen Partikeln berücksichtigt wird, die aus der Anisotropie der translatorischen Diffusionstensoren resultiert.

In this work direction-dependent structural and dynamic properties of colloidal systems are studied. Both, spherical systems with anisotropic interactions and anisotropic particles are considered. Spherical silica particles suspended in a paramagnetic ionic liquid serve as a model for isotropic particles with direction-dependent interactions. In an external magnetic field the diamagnetic silica particles behave as magnetic holes and interact via weak dipole-dipole interactions, resulting in a direction-dependent diffusion. Model systems for anisotropic particles are colloidal hematite spindles. Orientation distribution functions were determined via small angle scattering in the presence of external magnetic fields and allow access to the interactions of these magnetic particles with external magnetic fields. The scattering theory of polarized and depolarized scattering experiments for cylindrically symmetric solids of revolution is developed by expanding the scattering function in rotational invariants. For anisotropic particles the rotational-translational coupling resulting from the anisotropy of translational diffusion tensors is taken into account.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Kolloidale Suspensionen	3
3. Streumethoden	5
3.1. Statische Streumethoden	7
3.2. Dynamische Streumethoden	16
4. Präparation und Charakterisierung kolloidaler Modellsysteme	23
4.1. Silica-Partikel	23
4.2. Hämatit-Spindeln	24
4.3. Kern-Schale-Partikel	24
5. Experimentelle Methoden	28
5.1. Dynamische Lichtstreuung	28
5.2. Statische und quasielastische Röntgenkleinwinkelstreuung	29
6. Formfaktoren zentrosymmetrischer Rotationskörper	35
6.1. Formfaktor eines Rotationsellipsoides	35
6.2. Formfaktoren von Rotationskörpern mit Zylindersymmetrie	40
6.3. Verschiedene Geometrien im Vergleich	45
7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln	50
7.1. Die depolarisierte Feldautokorrelationsfunktion $g_1^{\text{VH}}(Q, t)$	50
7.2. Entwicklung der Streufunktion in Kugelflächenfunktionen	58
7.3. Die depolarisierte Streufunktion	67
7.4. Berechnung der Diffusionskoeffizienten	74
7.5. Die ersten Kumulanten $\Gamma(Q)$	75
7.6. Depolarisierte Lichtstreuung an spindelförmigen Hämatit-Partikeln	80
8. Richtungsabhängige Dynamik kolloidaler Tracer in einer paramagnetischen Flüssigkeit	82
9. Formanisotrope Hämatit-Partikel in externen Magnetfeldern	91
10. Zusammenfassung und Ausblick	99
Anhang	V
A. Präparationsvorschriften	V
B. Multi-τ-Korrelator	VIII
C. Bikubische Spline-Interpolation	X
D. Entwicklung des Quotienten $J_1(x)/x$ für kleine Abstände	XIV
E. Rekonstruktion eines Sphärozyinders	XV
F. Gaunt-Koeffizienten für die Kopplungsfunktion	XVII
G. Rotationsmatrix $\Xi(\xi)$	XVIII
Abbildungsverzeichnis	XIX
Literaturverzeichnis	XXV

1. Einleitung

Kolloidale Suspensionen stehen seit langer Zeit im Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Kolloide begegnen uns im Alltag in vielfältiger Form, etwa als dispergierte Pigmentpartikel in Lacken und Farben, in Form von Emulsionen als Lebensmittel und Kosmetika oder in biomedizinischen Anwendungen, z. B. als Kontrastmarker für bildgebende diagnostische Verfahren wie Kernspintomographie.

Nicht nur wegen ihres hohen technischen Potentials, sondern auch aus Sicht der Grundlagenforschung sind kolloidale Suspensionen nach wie vor attraktive Modellsysteme. Aufgrund ihrer interpartikulären Wechselwirkungen bilden kolloidale Suspensionen durch Selbstorganisation Strukturen, die mesoskalige Analoga atomarer oder molekularer kondensierter Materie sind. Kolloidale Suspensionen bilden flüssigkeitsähnliche, kristalline und glasartige Strukturen, die als Modellsysteme auf mesoskopischen Skalen von Raum und Zeit zum Verständnis der kondensierten Materie beitragen können.

Ausgangspunkt der theoretischen Kolloidforschung ist die von Albert Einstein 1905, im *annus mirabilis* der Physik, veröffentlichte, physikalische Begründung der Brownschen Bewegung. Dieses nach dem Botaniker Robert Brown benannte Phänomen, der die zufällige Bewegung von Pollen mit einem Lichtmikroskop beobachtete, wurde erstmals 1785 von dem niederländischen Arzt Jan Ingenhousz beschrieben, der die diffusive Bewegung von Kohlestaub in Alkohol beobachtete.¹ Jean Perrin beschrieb zu Beginn des 20. Jahrhunderts die Analogie von kolloidalen Suspensionen zu atomaren bzw. molekularen Systemen. Er erkannte, dass verdünnte kolloidale Suspensionen den bekannten Gasgesetzen genügen.²

Kolloide liegen überwiegend in Form von sphärischen Partikeln vor. In der Literatur sind zahlreiche, hochdefinierte Systeme sphärischer, anorganischer und organischer Kolloidpartikel beschrieben.³ Die Wechselwirkungen solcher Systeme basieren auf dem ausgeschlossenen Volumen und sind daher ebenfalls sphärosymmetrisch. In protischen Suspensionsmedien sind kolloidale Partikel häufig durch Oberflächenladungen stabilisiert. Die resultierende langreichweitige, elektrostatische Repulsion als Monopolwechselwirkung ist ebenfalls richtungsunabhängig.

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, wie sie bei magnetischen Nanopartikeln auftreten, führen zu richtungsabhängigen Wechselwirkungen. Durch Selbstorganisation solcher Systeme entstehen anisotrope Strukturen, die mesoskalige Analoga flüssigkristalliner Systeme sind.⁴

Von besonderem Interesse sind formanisotrope Partikel, deren Orientierung neben den Schwerpunktkoordinaten ein zusätzlicher Freiheitsgrad ist, der die Komplexität der Phasendiagramme solcher Systeme erhöht. Bereits durch das ausgeschlossene Volumen sind die Wechselwirkungen formanisotroper Partikel richtungsabhängig. Gut definierte Modellsysteme formanisotroper Partikel sind schwer zugänglich. In der Literatur sind Goethit⁵⁻⁸- und Hämatit-Partikel⁹⁻¹¹ als prolate, Gibbsite-Partikel als oblate Modellsysteme beschrieben.^{12,13} Auch biologische Systeme wie Tabakmosaikviren¹⁴⁻¹⁷ oder fd-Viren¹⁸⁻²⁰ sind als kolloidale Modellsysteme beschrieben.

Systeme, deren Anisotropie einstellbar ist und zusätzlich durch Wechselwirkung mit externen Feldern beeinflusst werden können, sind noch seltener. Das Fließverhalten von Suspensionen formanisotroper Partikel, wie sie z. B. als Tonschlämme in der keramischen Prozesstechnik auftreten, ist auch von hoher technischer Relevanz.

Selbst in hochverdünnten Systemen ist die Diffusion anisotroper Partikel aufgrund richtungsabhängiger Reibungskoeffizienten und der rotatorischen Diffusion deutlich komplexer als bei sphärischen Partikeln: rotatorische und translatorische Diffusion sind bei solchen Systemen gekoppelt.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind richtungsabhängige Phänomene in kolloidalen Suspensionen. Hierbei dienen sowohl sphärosymmetrische Partikel, die über richtungsabhängige Wechselwirkungen interagieren, als auch formanisotrope Partikel als Modellsysteme.

In Abhängigkeit der Temperatur wurde die richtungsabhängige Diffusion von sphärischen Silica-Partikeln, die in einer paramagnetischen ionischen Flüssigkeit suspendiert sind, mittels Röntgenphotonenkorrelationspektroskopie (XPCS) in Gegenwart eines externen Magnetfeldes untersucht. Die Silica-Partikel verhalten sich als diamagnetische Löcher im paramagnetischen Kontinuum des Suspensionsmediums und wechselwirken daher über ein Dipol-Dipol-Potential. Obwohl die magnetische Wechselwirkung gegenüber der thermischen Energie sehr gering ist und innerhalb der experimentellen Genauigkeit keine feldinduzierten Änderungen der mesoskopischen Struktur beobachtet werden kann, wirken sich die schwachen magnetischen Wechselwirkungen auf die Dynamik der Partikel aus. In Gegenwart eines externen Magnetfeldes tritt ein richtungsabhängiges Einfrieren der translatorischen Diffusion auf: die

1. Einleitung

translatorische Diffusion kommt senkrecht zur Richtung eines externen Feldes schneller zum Erliegen als parallel zur Feldrichtung. Dies ist durch eine magnetische Attraktion der Silica-Partikel, die in diamagnetischer Umgebung formal ein negatives magnetisches Moment besitzen, in Feldrichtung und eine magnetische Repulsion senkrecht zur Feldrichtung begründet.

Als formanisotrope Partikel wurden spindelförmige Hämatit-Partikel untersucht. Solche Partikel richten sich in Suspension mit ihrer Längsachse senkrecht zu einem externen Magnetfeld aus. Mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) werden die Orientierungsverteilungsfunktionen anisotroper Partikel in Abhängigkeit der Flussdichte eines externen Feldes bestimmt. Die Streufunktion in Abhängigkeit des Betrages und der Richtung des Streuvektors bezüglich des externen Feldes wird mit einem Boltzmann-Ansatz für die Orientierungsverteilungsfunktion berechnet. Aus einem Simultanfit der feldabhängigen Streuexperimente werden die Wechselwirkungsparameter der Partikel mit dem externen Magnetfeld bestimmt. Die Ausrichtung der Partikel ist bei moderaten Feldstärken wesentlich durch ein magnetisches Moment bedingt, das mit der Partikelachse einen Winkel von $\vartheta_{\text{offs}} = 78^\circ$ einschließt. Zusätzlich bewirkt eine negative magnetische Anisotropie $\Delta\chi$ eine Ausrichtung des Partikeldirektors senkrecht zum externen Feld.

Zur Interpretation von Streuexperimenten an anisotropen Partikeln wird die Streutheorie für anisotrope Rotationskörper mit Zylindersymmetrie entwickelt. Die Streufunktionen von Körpern mit Singularitäten der Krümmung zeigen in Abhängigkeit des Winkels zwischen Streuvektor und Partikeldirektor ungewöhnliches, asymptotisches Grenzverhalten. Besonderes Augenmerk ist der depolarisierten, intermediären Streufunktion gewidmet, die wichtig für die Interpretation depolarisierter, quasielastischer Streuexperimente an Suspensionen formanisotroper Partikel ist. Bei solchen Systemen muss die translatorische, die rotatorische und die Kopplung zwischen translatorischer und rotatorischer Diffusion berücksichtigt werden. Hierzu wird das Streuvermögen anisotroper Körper in Rotationsinvarianten entwickelt. Mit Hilfe von translatorischen und rotatorischen Übergangswahrscheinlichkeiten, die aus der Lösung der Smoluchowski-Gleichung zugänglich sind, werden die depolarisierten Streufunktionen für unterschiedliche Geometrien und Halbachsenverhältnisse berechnet. Die hierfür erforderlichen translatorischen und rotatorischen Diffusionstensoren werden mittels Kugelmodellen, mit denen die unterschiedlichen Geometrien approximiert werden, berechnet. Die Beiträge der Streufunktionen, die aus rotatorischer Diffusion und der Kopplung von rotatorischer und translatorischer Rotation resultieren, zeigen eine nicht triviale Abhängigkeit vom Streuvektor Q , die über das Halbachsenverhältnis hinaus detailliert von der Geometrie abhängig ist.

2. Kolloidale Suspensionen

Kolloide bestehen aus Partikeln mit einer typischen Größe von einigen nm bis hin zu wenigen μm , die in einem flüssigen Dispersionsmedium suspendiert sind. Damit liegen die typischen Längenskalen von Kolloiden um mindestens drei Größenordnungen über denen atomarer oder molekularer Systeme, sind aber dennoch so klein, dass bei einer moderaten Dichtedifferenz zum Suspensionsmedium ihre potentielle Energie im Gravitationsfeld gegenüber der thermischen Energie vernachlässigbar ist. Partikel mit hinreichendem Abstand und damit vernachlässigbaren interpartikulären Wechselwirkungen können damit eine freie, Gaußsche Diffusion oder Brownsche Bewegung vollführen. Obwohl die typischen Abstände deutlich größer als die in atomaren oder molekularen Systemen relevanten Abstände sind, sind die interpartikulären Wechselwirkungen vergleichbar zu atomaren oder molekularen Systemen. Dadurch bedingt treten in diesen Systemen starke Fluktuationen auf, die Systeme weichen aufgrund des Fluktuations-Dissipations-Theorems leicht äußeren Zwängen wie etwa Scherspannungen aus. Daher sind kolloidale Suspensionen typische Vertreter *weicher kondensierter Materie*.

Aufgrund interpartikulärer Wechselwirkungen bilden kolloidale Suspensionen Strukturen, die mesoskalige Analoga zu atomarer oder molekularer kondensierter Materie darstellen. Mit kolloidalen Suspensionen können daher Phänomene wie Struktur-Dynamik-Beziehungen, die von grundlegendem Interesse für das Verständnis kondensierter Materie sind, auf größeren Skalen von Raum und Zeit untersucht werden. Damit stehen zur Untersuchung der Dynamik solcher Systeme auf mesoskopischen Längenskalen hochauflösende experimentelle Methoden wie Photonenkorrelationsspektroskopie zur Verfügung, mit denen in der Zeitdomäne langsame Prozesse sehr gut zugänglich sind.

Kolloidale Suspensionen sind aufgrund zahlreicher Anwendungen auch technisch relevant. Kolloide begegnen uns beispielsweise in Form von Lacken und Farben. Auch Kosmetika, die oft in Form von Emulsionen als Dispersion flüssiger Tröpfchen in einem ebenfalls flüssigen Dispersionsmedium vorliegen, zeigen ähnliche Fließeigenschaften wie kolloidale Suspensionen. Suspensionen magnetischer Nanopartikel können mittels externer Magnetfelder manipuliert werden, was zu einer Vielzahl von technischen Anwendungen solcher Ferrofluide genutzt wird. Bei magnetischen Partikeln werden die interpartikulären Wechselwirkungen infolge eines Dipol-Beitragers anisotrop. Hierdurch wird die Symmetrie solcher Systeme im Vergleich zu Systemen mit Monopolwechselwirkungen, wie sie etwa zwischen sphärischen, geladenen Kolloiden auftreten, die über ein Yukawa-Potential interagieren, deutlich erniedrigt. Damit steigt die Komplexität der Systeme erheblich, da zur Beschreibung neben dem Schwerpunktabstand Orientierungen der magnetischen Momente und Abstandsvektoren berücksichtigt werden müssen. Formanisotrope Partikel zeigen bereits aufgrund des ausgeschlossenen Volumens von der Orientierung abhängige Wechselwirkungen.

Die Untersuchung von Struktur und Dynamik solcher Systeme auf mesoskopischen Skalen von Raum und Zeit ist Grundlage für das Verständnis der makroskopischen Eigenschaften kolloidaler Suspensionen. Während die Trajektorien kolloidaler Partikel mit Dimensionen, die mit optischen Wellenlängen vergleichbar oder größer sind, mittels konfokaler Videomikroskopie direkt im Ortsraum beobachtet werden können, müssen für kleinere Systeme statische und quasielastische Streumethoden zur Bestimmung von zeitgemittelter Struktur bzw. Dynamik genutzt werden. Streumethoden bieten den Vorteil, dass sie direkt Mittelwerte für ein statistisches Ensemble zugänglich machen. Durch Verwendung von Röntgenstrahlung oder Neutronen als Sonden können auch konzentrierte oder im optischen Bereich stark absorbierende Systeme untersucht werden.

Interpartikuläre Wechselwirkungen und kolloidale Stabilität

Stimmen Dielektrizitätskonstante von Dispersionsmedium und dispergierter Phase nicht überein, führen Inhomogenitäten der Polarisierbarkeit zur Ausbildung induzierter Dipole. Die resultierenden attraktiven *van-der-Waals*-Wechselwirkungen führen bei Abständen $r > 2R$ zu einem Potential

$$V_A(r) = -\frac{A}{6} \left[\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right) \right], \quad (2.1)$$

das bei großen Abständen ein Lennard-Jones-Verhalten $\propto r^{-6}$ zeigt.²¹ Hierbei ist R der Partikelradius und A die stoffspezifische Hamaker-Konstante. Bei identischen Dielektrizitätskonstanten verschwinden die Dispersionswechselwirkungen und es resultiert ein Harte-Kugel-Potential. Experimentell kann dies durch Angleichen der Brechungsindices von Suspensionsmedium und Partikel - *index matching* - realisiert werden. In der Nähe des Kontaktabstandes $r = 2R$ überwiegt die van-der-Waals-Attraktion deutlich die thermische Energie $k_B T$ und es kommt zu einer irreversiblen Agglomeration. Um dem entgegenzuwirken, muss ein konkurrierendes repulsives Potential mit langer Reichweite etabliert werden.

Eine *elektrostatische* Stabilisation ist möglich, wenn repulsive Coulomb-Kräfte über die attraktiven Kräfte dominieren. Durch geladene funktionelle Gruppen können Ladungen auf der Partikeloberfläche eingeführt werden. Kolloidale Partikel mit Oberflächenladungen können als kolloidale Makroionen betrachtet werden.

Hierbei bilden die nach der Dissoziation der funktionellen Gruppen vorliegenden Gegenionen eine elektrische Doppelschicht. Es resultiert ein abgeschirmtes Coulomb-Potential oder Yukawa-Potential

$$V_c(r) = \frac{q_{\text{eff}}^2}{\epsilon r} e^{-\kappa r}, \quad (2.2)$$

wobei q_{eff} für die effektive Ladung des Makroions, ϵ die Dielektrizitätskonstante des Suspensionsmediums und κ für die inverse Debyesche Abschirmlänge steht.

Die *DLVO-Theorie* berücksichtigt die kurzreichweitigen Dispersionswechselwirkungen und die langreichweitige, elektrostatische Repulsion.²² Die elektrostatische Repulsion führt bei geladenen Systemen zu einer Energiebarriere, die deutlich größer als die thermische Energie ist. Werden Partikel schon bei ihrer Präparation elektrostatisch stabilisiert, verhindert diese Energiebarriere die Agglomeration aufgrund der van-der-Waals-Attraktion. Bei den in solchen Systemen auftretenden Abständen kann die Wechselwirkung in guter Näherung durch den Yukawa-Beitrag beschrieben werden. Bei geringen Ionenstärken und großen Debye-Längen können infolge langreichweitiger Wechselwirkungen flüssigkeitsähnliche, glasartige und kristalline Strukturen bei vergleichsweise niedrigen Volumenbrüchen auftreten.

Eine weitere Möglichkeit kolloidaler Stabilisierung ist die sterische Stabilisierung. Hierbei werden langkettige Verbindungen chemisch oder physikalisch durch Adsorption auf die Partikeloberfläche aufgebracht. Nähern sich zwei Partikel, kommt es durch Deformation der Polymerketten zu einer Erniedrigung der konformativen Entropie. Eine generalisierte Beschreibung dieser Wechselwirkungen auf molekularer Ebene ist aufgrund spezifischer Polymer-Solvens-Wechselwirkungen und im Falle von physisorbierten Polymeren aufgrund der Adsorptiongleichgewichte schwierig. Phänomenologisch werden solche Systeme oft durch ein kurzreichweites Weiche-Kugel-Potential beschrieben, das stetig ansteigt, sobald die Corona-Strukturen der Partikel deformiert werden.

3. Streumethoden

Streumethoden können in *elastische* und *inelastische* Experimente unterteilt werden. Während bei elastischen Streuprozessen kein Energieübertrag zwischen Sonde und Probe auftritt, erlaubt bei inelastischen Streuprozessen die Analyse der zwischen Probe und Sonde übertragenen Energie Rückschlüsse auf dynamische Prozesse in der Probe. Daher werden inelastische Streuexperimente auch *dynamische* Streuexperimente genannt, während elastische Streuexperimente, die Informationen über das zeitliche Mittel der Struktur liefern, auch *statische* Streuexperimente genannt werden.

Energieaufgelöste, inelastische Streuexperimente sind formal *spektroskopische* Methoden, nicht energieaufgelöste Streumethoden *diffraktometrische* Methoden. Je nach Energieübertrag, der sich typischerweise über einen Energiebereich von einigen hundert Millielektronvolt bis unterhalb von einem Nanoelektronvolt erstrecken kann, können unterschiedliche Prozesse angeregt werden. Im Bereich von einigen zehn bis hundert meV können Molekül- und Gitterschwingungen angeregt werden, während langsame Diffusionsprozesse, wie sie in der Glasdynamik oder bei kolloidalen Partikeln auftreten, typischerweise Anregungsenergien unterhalb eines Nanoelektronvolts aufweisen.

Da bei kleinen Anregungsenergien angeregte Zustände thermisch populiert sind, kommt es in diesem Energiebereich mit nahezu identischer Wahrscheinlichkeit zu Energieverlust- und Energiegewinnstreuung. Weil die relative Energieänderung bezogen auf die Energie der Sonde sehr gering ist, spricht man in diesem Fall auch von quasielastischer Streuung. Infolge der geringen Unterschiede der Wellenlänge von gestreuter Strahlung und Primärstrahlung kann die Energie der gestreuten Strahlung nicht mittels Verfahren, die in der Frequenzdomäne arbeiten, z.B. Beugung an Gittern, durchgeführt werden.

Die Analyse des Energieübertrags muss daher in der Zeitdomäne durch Beobachtung von Interferenz zwischen gestreuter Strahlung und einfallendem Strahl oder aber Interferenz zwischen der Streustrahlung unterschiedlicher Subensembles einer Probe erfolgen. Im ersten Fall spricht man von *heterodyner*, im letzteren Fall von *homodyner* Detektion. Voraussetzung für in der Zeitdomäne arbeitende Methoden ist eine definierte Phasenbeziehung des Primärstrahls im beobachteten Probevolumen. Nur wenn die Kohärenzlänge der verwendeten Strahlung der Dimension der beobachteten Probe entspricht, sind zeitliche Fluktuationen nicht statisch, sondern durch dynamische Prozesse in der Probe bedingt.

Ist die Ausdehnung eines Streuzentrums nicht gegenüber der Wellenlänge vernachlässigbar, wird die gestreute Intensität eine Funktion des Winkels zwischen Primärstrahl und Streustrahlung. Die Winkelabhängigkeit der gestreuten Intensität resultiert aus der Interferenz von Streustrahlung, die von verschiedenen Volumenelementen ausgeht. Damit ist die Streufunktion von der Geometrie abhängig.

Streufunktionen einfacher geometrischer Körper

Nach dem Fresnel-Huygensschen Prinzip ist jedes Streuzentrum, welches von einer Primärwelle getroffen wird, der Ausgangspunkt einer neuen Kugelwelle. Die resultierende Wellenfront ergibt sich durch die Superposition aller Elementarwellen und ist bei ausreichendem Abstand (*Fernfeldnäherung*) als ebene Welle detektierbar. Im einfachsten denkbaren Fall, dem Vorhandensein zweier Streuzentren i und j (Abb. 3.1), bedeutet dies, dass die beiden entstehenden Elementarwellen, bedingt durch den Abstand der Streuzentren \mathbf{r}_{ij} , eine unterschiedliche Strecke bis zur Beobachtungsebene des Detektors zurücklegen müssen.

3. Streumethoden

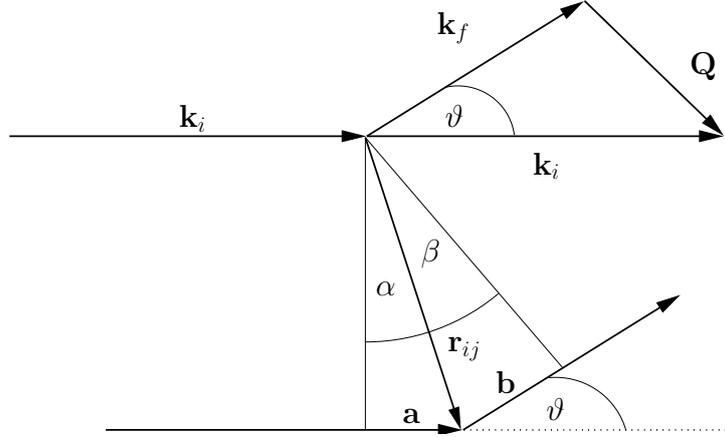


Abbildung 3.1 Streuung einer einfallenden Welle \mathbf{k}_i an zwei punktförmigen Streuzentren unter dem Streuwinkel ϑ . Der Streuvektor \mathbf{Q} ist die Differenz der Wellenvektoren von einfallender Strahlung (\mathbf{k}_i) und gestreuter Strahlung (\mathbf{k}_f).

Diese resultierende Wegdifferenz $\mathbf{a} + \mathbf{b}$ lässt sich als

$$\begin{aligned} |\mathbf{a}| + |\mathbf{b}| &= \mathbf{r}_{ij} \cdot (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \\ &= |\mathbf{r}_{ij}| (\sin \alpha + \sin \beta) \end{aligned} \quad (3.1)$$

darstellen. Durch die Wellenvektoren $\mathbf{k}_i = 2\pi/\lambda_0$ und $\mathbf{k}_f = 2\pi/\lambda_{\text{Str}}$ ist die Phasendifferenz ϕ zugänglich. Der Streuvektor \mathbf{Q} ist proportional zu dem auf die Probe übertragenen Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{Q}$. Die auf die Probe übertragene Energie ist $E = \hbar(\omega_0 - \omega)$, wobei in der Spektroskopie die Energieänderung der Sonde $E_{\text{Sonde}} = -E = \hbar(\omega - \omega_0)$ gemessen wird.

Ein elastischer Streuprozess erfolgt ohne Frequenzänderung, womit für die Wellenlängen $\lambda = \lambda_i = \lambda_f$ erfüllt ist. Das Betragsquadrat des Streuvektors

$$\begin{aligned} |Q|^2 &= |\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f|^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2\mathbf{k}_i\mathbf{k}_f \\ &= k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos \vartheta \end{aligned} \quad (3.2)$$

mit $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$

$$\begin{aligned} |Q|^2 &= k_i^2 + k_i^2 - 2k_i^2 \cos \vartheta \\ &= 2k_i^2 (1 - \cos \vartheta) \end{aligned} \quad (3.3)$$

lässt sich somit durch das Winkeladditionstheorem

$$\begin{aligned} \cos \vartheta &= \cos \left(\frac{\vartheta}{2} + \frac{\vartheta}{2} \right) = \cos^2 \frac{\vartheta}{2} - \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \\ &= 1 - 2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \end{aligned} \quad (3.4)$$

in

$$\begin{aligned} |Q|^2 &= 2k_i^2 \left(1 - 1 + 2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \right) \\ &= 4k_i^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \end{aligned} \quad (3.5)$$

3. Streumethoden

überführen, wobei unter Nutzung von $k_i = 4\pi/\lambda_i$ die bekannte Form

$$|Q| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2} \quad (3.6)$$

resultiert.

Streumethoden bilden bei dem Betrag des Streuvektors Q charakteristische Abstände $d \approx 2\pi/Q$ im Ortsraum ab. Um charakteristische Abstände mesoskopischer Länge von typischerweise ~ 100 nm abzubilden, sind daher Streuvektoren der Größenordnung $Q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$ erforderlich.

Da kein größerer Streuwinkel als 180° (Rückstreuung) existieren kann, ist der maximal zugängliche Bereich im reziproken Raum durch $Q_{\max} = 4\pi/\lambda$ begrenzt. Unter Beachtung der unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten von Licht in verschiedenen Medien $\lambda_m = \lambda_{\text{vac.}}/n$ ergibt sich

$$Q_{\max} = \frac{4\pi n}{\lambda}. \quad (3.7)$$

In der nachfolgenden Tabelle sind die Auflösungsbereiche für typische Wellenlängen von sichtbarem Licht, Röntgenstrahlen und kalten Neutronen dargestellt. Damit ergibt sich $d_{\min} = \lambda/2n$ als kürzeste

Quelle	λ [nm]	Q_{\max} [nm^{-1}]	ϑ für Partikel mit $R = 100$ nm [°]
sichtbares Licht	600	2.1×10^{-2}	$4.1 \dots$
kalte Neutronen	0.5	6.3	$3.4 \times 10^{-3} \dots 3.4 \times 10^{-1}$
Röntgenstrahlen	0.1	125.7	$6.8 \times 10^{-4} \dots 6.8 \times 10^{-2}$

Distanz im Ortsraum, die durch ein Streuexperiment mit der effektiven Wellenlänge λ/n abgebildet werden kann. Zur Untersuchung von Fluktuationen der Streulängendichte auf kleinen Längenskalen ist daher entsprechende kurzwellige Strahlung erforderlich. Mit Röntgenstrahlung oder kalten Neutronen besteht auf mesoskopischen Längenskalen keine Limitierung durch den maximalen Streuvektor Q . Experimente im Bereich der Kleinwinkelstreuung (**S**mall-**A**ngle-**S**cattering) nutzen dies mit Röntgenstrahlung (SAXS) und kalten Neutronen (SANS) aus.

3.1. Statische Streumethoden

Die Intensität elektromagnetischer Strahlung ist $\mathbf{I} = \mathbf{E}^* \mathbf{E}$, wobei \mathbf{E} der elektrische Feldvektor und \mathbf{E}^* der komplex konjugierte elektrische Feldvektor ist. Der Feldvektor der von einem Streuzentrum am Ort \mathbf{r}_i gestreuten Strahlung und sich in Richtung des Wellenvektors \mathbf{k}_f ausbreitet, ist

$$\mathbf{E}_f = A \mathbf{E}_i e^{i(\mathbf{k}_f \mathbf{r}_i - \omega t)}, \quad (3.8)$$

wobei die Proportionalitätskonstante A das Streuvermögen bezeichnet. Die Intensität ist demnach

$$\mathbf{I} = \mathbf{E}_f^* \mathbf{E}_f = A^2 E_i^2 e^{(-i\mathbf{k}_f \mathbf{r}_i - \omega t)} e^{i(\mathbf{k}_f \mathbf{r}_i - \omega t)} = A^2 E_i^2. \quad (3.9)$$

Dieser Ausdruck ist sowohl unabhängig vom Wellenvektor \mathbf{k}_f als auch von der Zeit.

Die Intensität, die von einem Ensemble aus N Streuzentren in Richtung des Wellenvektors \mathbf{k}_f gestreut wird, ergibt sich durch Superposition der elektrischen Feldvektoren, der von allen Streuzentren ausgehenden Wellen, wobei die Phasenbeziehung vom Skalarprodukt aus Streuvektor \mathbf{Q} und Abstandsvektor $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ abhängig ist. Für ein Ensemble aus N identischen Streuzentren erhält man

$$\begin{aligned} I(\mathbf{Q}) &\propto A^2 E_0^2 \left(\sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i} \right) \left(\sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \right) \\ &\propto A^2 E_0^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

3. Streumethoden

Da die gestreute Intensität ebenso wie A^2 und E_0^2 real ist, gilt für $I(Q)^* = I(Q)$, also auch

$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{Q}) &\propto A^2 E_0^2 \left[\left(\sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_i} \right) \left(\sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \right) \right]^* \\
 &\propto A^2 E_0^2 \left(\sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_i} \right) \left(\sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \right) \\
 &\propto A^2 E_0^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{+i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{ij}} = A^2 E_0^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{Q}\cdot(-)\mathbf{r}_{ij}}.
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

Die gestreute Intensität ist demnach unabhängig davon, ob r_{ij} oder $r'_{ij} = -r_{ij}$ als Abstandsvektor definiert wird. Demnach ist die Streufunktion unabhängig davon, ob ein Symmetriezentrum in einer Struktur vorhanden ist oder nicht, sofern die Streulängen real sind.

Dieses Phänomen ist in der Kristallographie als *Friedelsches Gesetz* bekannt und führt dazu, dass Symmetriegruppen, die sich durch die Existenz eines Inversionszentrums unterscheiden, zu *Laue-Gruppen* zusammengefasst werden. Chirale Strukturen können nur unterschieden werden, wenn die Streulängen signifikante Imaginäranteile aufweisen, was bei Energien nahe der Resonanz auftritt und als anomale Dispersion bezeichnet wird.

Streufunktionen endlich ausgedehnter Körper

Will man die Streufunktion kolloidaler Partikel berechnen, sind Längenskalen relevant, die signifikant größer als typische Abstände zwischen Atomen sind. Auf mesoskopischen Längenskalen kann man kolloidale Partikel als Objekte mit konstanter Streulängendichte betrachten, die von der ebenfalls konstanten Streulängendichte ihrer Umgebung abweicht.

Definiert man die Differenz der homogenen Streulängendichte von Partikel und seiner Umgebung als ρ_0 , kann man in Analogie zu Gleichung 3.10 das Streuvermögen eines Körpers durch Integration über sein Volumen berechnen, wobei $\rho_0 dV$ der infinitesimale Beitrag der vom Volumenelement dV gestreuten Intensität ist.

Für den einfachsten Fall einer Kugel mit dem Radius R kann die Streulängendichte als

$$\rho(r) = \begin{cases} \rho_0 & : r \leq R \\ 0 & : r > R \end{cases}$$

formuliert werden. Demnach ist in Kugelkoordinaten

$$I(\mathbf{Q}) \propto \left(\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho(r) e^{-iQr \cos \vartheta} r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr \right)^* \left(\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho(r) e^{iQr \cos \vartheta} r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr \right), \tag{3.12}$$

wobei ϑ der zwischen Streuvektor Q und Ortsvektor r des jeweiligen Volumenelementes dV eingeschlossene Winkel ist. Durch Substitution $x = \cos \vartheta$ erhält man nach Integration über die Winkelkoordinaten

$$I(\mathbf{Q}) \propto \left(2\pi\rho_0 \int_0^R \frac{1}{-iQr} [e^{-iQr} - e^{iQr}] r^2 dr \right) \left(2\pi\rho_0 \int_0^R \frac{1}{iQr} [e^{iQr} - e^{-iQr}] r^2 dr \right). \tag{3.13}$$

3. Streumethoden

Mit der Eulerschen Beziehung $e^{ix} = \cos(x) + i \sin(x)$ ergibt sich

$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{Q}) &\propto \left(2\pi\rho_0 \int_0^R \frac{1}{-iQr} (-2i \sin(QR)) r^2 dr \right) \left(2\pi\rho_0 \int_0^R \frac{1}{iQr} (2i \sin(QR)) r^2 dr \right) \\
 &\propto \left(4\pi\rho_0 \int_0^R \frac{\sin(QR)}{Qr} r^2 dr \right)^2 = \left(4\pi\rho_0 \int_0^R j_0(Qr) r^2 dr \right)^2, \tag{3.14}
 \end{aligned}$$

wobei $j_0(QR) = \langle e^{iQR \cos \vartheta} \rangle_{\vartheta} = \sin(QR)/QR$ die sphärische Bessel-Funktion nullter Ordnung bezeichnet. Die verbleibende Integration wird daher auch als Fourier-Bessel-Transformation bezeichnet. Mittels partieller Integration erhält man den erstmals von Debye abgeleiteten Ausdruck

$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{Q}) &\propto \left[\frac{4\pi\rho_0}{Q} \int_0^R \sin(Qr) r dr \right]^2 \\
 &\propto \frac{16\pi^2\rho_0^2}{Q^6} (\sin(QR) - QR \cos(QR))^2. \tag{3.15}
 \end{aligned}$$

Normiert man das Streuvermögen auf das Streuvermögen im Grenzfall $Q \rightarrow 0$, was man auch als Vorwärtsstreuung bezeichnet, erhält man den *Formfaktor*

$$P(Q) = \frac{I(Q)}{I(Q \rightarrow 0)}. \tag{3.16}$$

Bei Vorwärtsstreuung wird der Formfaktor definitionsgemäß $\lim_{Q \rightarrow 0} P(Q) = 1$. Auch die sphärische Bessel-Funktion nimmt bei Vorwärtsstreuung den Grenzwert $\lim_{Q \rightarrow 0} j_0(Qr) = 1$ ein. Damit ergibt sich aus Gleichung 3.14 der Normierungsfaktor $1/(\rho_0 V)^2$, wobei V das Volumen des Körpers ist. Durch die Normierung auf die Vorwärtsstreuung eliminieren sich neben dem Quadrat der Streulängendichtedifferenz ρ_0^2 auch alle sonstigen Proportionalitätsfaktoren wie etwa die Primärstrahlintensität. Als Resultat ergibt sich für den Formfaktor einer Kugel

$$P(QR) = \left(3 \frac{\sin(QR) - QR \cos(QR)}{(QR)^6} \right)^2. \tag{3.17}$$

Mittels der Regel von de l'Hospital lässt sich überprüfen, dass $\lim_{Q \rightarrow 0} P(QR) = 1$ ist und das Streuvermögen auf die Vorwärtsstreuung normiert ist. Mit dem Formfaktor (Abb. 3.2) ist die Beschreibung der von einem Ensemble identischer Objekte gestreute Intensität möglich, sofern keine Korrelationen zwischen den Schwerpunkten auftreten, die Struktur des Systems also der eines idealen Gases entspricht.

Die einzigen geometrischen Körper, für die sich solch ein rein analytischer Ausdruck für deren Streuintensität finden lässt, waren lange Zeit einzig die Kugel,²³ der Würfel,²⁴ der Quader²⁵ und der unendlich lange Zylinder.²⁶ In den letzten Jahren wurden auch analytische Ausdrücke für die restlichen platonischen Körper, den Tetraeder, den Oktaeder,²⁷ den Dodekaeder und den Ikosaeder²⁸ gefunden, wobei gezeigt wurde, dass der relative Unterschied zu einer isovolumetrischen Kugel mit steigender Sphärizität sinkt.

Polydispersität

Reale kolloidale Systeme unterliegen immer einer Verteilung von Teilchengrößen, was zur Beschreibung die Einführung einer Größenverteilungsfunktion notwendig macht. Die Größenverteilung ist durch den

3. Streumethoden

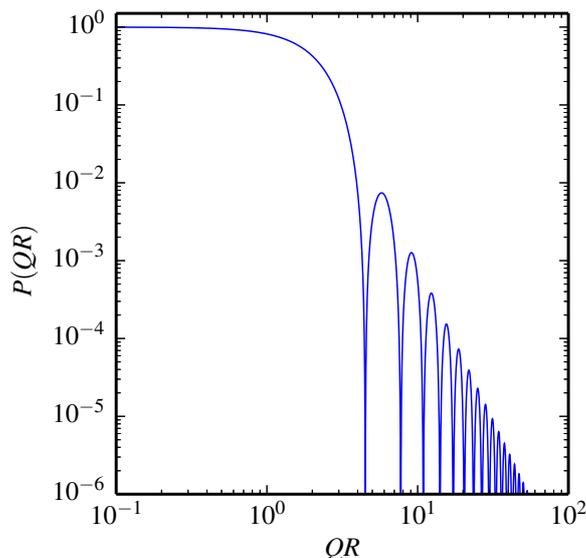


Abbildung 3.2 Formfaktor $P(QR)$ einer homogenen Kugel normiert auf das Volumen- und Streulängendichtheitsquadrat $\rho^2 V^2$.

Bildungsmechanismus bedingt und die normierte Größenverteilungsfunktion $c(r)$ wird durch die n -ten Momente

$$\mu_n = \int_{-\infty}^{\infty} R^n c(R) dR \quad \text{mit} \quad \int_0^{\infty} c(R) dR \equiv 1$$

beschrieben. Das Maß für die *Polydispersität* p eines Ensembles ist die auf den Erwartungswert normierte Varianz der Partikelradien

$$p = \frac{\mu_2 - \mu_1^2}{\mu_1^2} \quad (3.18)$$

und entspricht der Breite der Größenverteilungsfunktion. Da die Größenverteilungen asymmetrisch sind, also für die Schiefe

$$v(R) = \frac{\mu_3 - 3\mu_2\mu_1 + 2\mu_1^3}{(\mu_2 - \mu_1^2)^{3/2}} \neq 1$$

gilt, wird zur phänomenologischen Beschreibung der Größenverteilung oft die für $R > 0$ definierte logarithmische Normalverteilung

$$c(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma} \frac{1}{R} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln R/R_M}{\ln \sigma} \right)^2 \right] \quad (3.19)$$

genutzt, wobei R_M den Meridian und σ die geometrische Standardabweichung der Verteilung darstellen.

Aus der Reaktionskinetik von Stufenpolymerisationen wurde die bekannte *Schulz-Flory-Verteilung*,²⁹ auch als Schulz-Zimm-Verteilung bekannt, abgeleitet, die die Molmassenverteilung der gebildeten Polymere wiedergibt. Auch die Schulz-Flory-Verteilung

$$c(R) = \frac{1}{\Gamma(Z+1)} \left(\frac{Z+1}{R_0} \right)^{Z+1} R^Z \exp \left(-\frac{Z+1}{R_0} R \right) \quad (3.20)$$

3. Streumethoden

lässt sich zur phänomenologischen Beschreibung der Partikelgrößen verwenden. Der Mittelwert R_0 entspricht dem ersten Moment μ_1 , während die Breite durch Z festgelegt wird. Hieraus lassen sich die Momente als

$$\mu_n = \langle R^n \rangle = \frac{1}{(Z+1)^n} \frac{\Gamma(Z+n+1)}{\Gamma(Z+1)} R^n \quad (3.21)$$

ableiten. Die transzendente Γ -Funktion ist für positive Argumente eine generalisierte Fakultät: für positive ganze Zahlen ist $\Gamma(N+1) = N!$. Zwischen dem Parameter Z der Schulz-Flory-Verteilung und der als relative Varianz der Partikelgrößen definierten Polydispersität besteht der Zusammenhang

$$p = \left(\frac{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2}{\langle R \rangle^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1}{Z+1} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.22)$$

Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit sind die logarithmische Normalverteilung und die Schulz-Flory-Verteilung gleichermaßen zur Beschreibung der Größenverteilung geeignet. Der Vorteil bei Verwendung der Schulz-Flory-Verteilung ist jedoch, dass sich viele Integrale des Typs $\int_0^\infty c(R)f(R)dR$ analytisch lösen lassen.

Für ein polydisperses System kann man den Formfaktor als

$$P(Q) = \frac{\int_0^\infty c(R) P(QR) R^6 dr}{\int_0^\infty c(R) R^6 dr} \quad (3.23)$$

formulieren. Die Wichtung mit R^6 berücksichtigt die Proportionalität des Streuvermögens zum Quadrat des Volumens. Um eine Normierung auf die Vorwärtsstreuung zu gewährleisten, muss durch einen zu $\langle V^2 \rangle$ proportionalen Normierungsfaktor dividiert werden.

Formfaktor polydisperser Kugeln

Für eine Schulz-Flory-Größenverteilung lässt sich

$$\begin{aligned} P(Q, R, Z, \rho) &= \int_0^\infty c(r, R, Z) P(Qr) dr \\ &= \int_0^\infty \frac{1}{\Gamma(Z+1)} \left(\frac{Z+1}{R} \right)^{Z+1} r^Z \exp \left[-\frac{Z+1}{R} r \right] \\ &\quad \times \frac{16\pi^2 \rho^2}{Q^6} [\sin(Qr) - Qr \cos(Qr)]^2 dr \end{aligned} \quad (3.24)$$

auf eine Laplace-Transformation zurückführen, die analytisch lösbar ist.^{30,31} Es ist zu beachten, dass auf das Schulz-Flory-verteilte Volumenquadrat $\langle V^2 \rangle$ normiert werden muss. Die Streuintensität nicht wechselwirkender, Schulz-Flory-verteilter, homogener Kugeln lässt sich rein analytisch mit $Q' = QR$ durch

$$P(Q', Z) = \frac{9\Gamma(Z+1)(Z+1)^6 \left[\frac{1}{2} + T_1(Q', Z) + T_2(Q', Z)^{\frac{1}{2}(Z+1)} T_3(Q', Z) \right]}{Q'^6 \Gamma(Z+7)} \quad (3.25)$$

3. Streumethoden

mit den Termen

$$\begin{aligned}
 T_1(Q', Z) &= \frac{1}{2} \frac{Z+2}{Z+1} Q'^2 \\
 T_2(Q', Z) &= \frac{Z+1}{(Z+1)^2 + Q'^2} \\
 T_3(Q', Z) &= T_1(Q', Z) T_2(2Q', Z) \cos((Z+3)h(2Q', Z)) \\
 &\quad - Q' \sqrt{T_2(2Q', Z)} \sin((Z+2)h(2Q', Z)) \\
 &\quad - \frac{1}{2} \cos((Z+1)h(2Q', Z)) \\
 h(Q', Z) &= \arctan\left(\frac{Q'}{Z+1}\right)
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

ausdrücken. Zur Veranschaulichung wird der Formfaktor für verschieden Polydispersitäten in Abbildung 3.3 dargestellt. Je polydispenser das Ensemble wird, umso unstrukturierter werden die Streufunktionen, was die Interpretation experimenteller Daten erschwert.

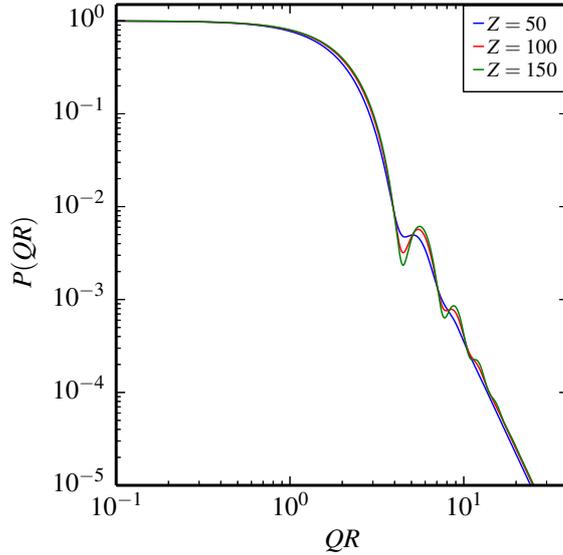


Abbildung 3.3 Formfaktor $P(QR)$ für ein Ensemble polydisperser Kugeln normiert auf das Volumen- und Streulängendichtequadrat $\rho^2 V^2$. Als Größenverteilungsfunktion wurde eine Schulz-Flory-Verteilung ($Z = 50, 100, 150$) mit den Polydispersitäten $p = 15\%, 10\%$ und 8% angenommen.

Asymptotisches Grenzverhalten von Formfaktoren

Unabhängig von der detaillierten Geometrie findet man asymptotische Grenzgesetze für die Kleinwinkelstreuung (Abb. 3.4) mesoskaliger Objekte. Für kleine Streuvektoren führt eine Taylor-Reihenentwicklung zur Guinier-Näherung, welche auf den Gyrationradius schließen lässt. Aufgrund der Polydispersität realer Systeme werden die Formfaktoren bei großen Streuvektoren unstrukturiert (Abb. 3.3). Über den Exponenten n in den asymptotischen Grenzgesetzen $I \propto Q^{-n}$ können auch bei sehr polydispersen Systemen Informationen über die Gestalt der Partikel gewonnen werden.

3. Streumethoden

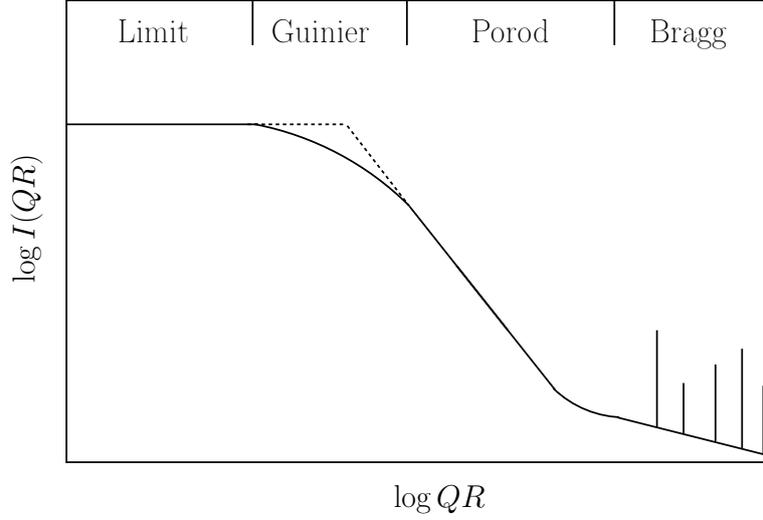


Abbildung 3.4 Allgemeines Verhalten der gestreuten Intensität ideal verdünnter Partikel im reziproken Raum. Die verschiedenen Bereiche geben Aufschluss über verschiedene Charakteristika wie Größe, Form und Oberflächenbeschaffenheit. Bis zum Bereich atomarer Abstände, bei dem Bragg-Reflexe beobachtet werden, kann die Elektronendichte oder Neutronenstreuendichte als Kontinuum angenommen werden.

Bereich kleiner Q - Die Guinier-Näherung

In Gegenwart eines Inversionszentrums kann der Phasenfaktor e^{-iQr} als $\cos(Qr)$ dargestellt werden, da durch Addition der symmetrisch äquivalenten Beiträge $e^{-iQr} + e^{iQr}$ der Imaginärteil null wird. Dann gilt

$$I(Q) \propto \left(\int_V \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \right)^2. \quad (3.27)$$

Die Orientierung eines Partikels im durch den Streuvektor definierten Laborsystem kann über die Eulerwinkel ϕ , χ und θ beschrieben werden.

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} = |Q|(x \cos \phi + y \cos \chi + z \cos \theta) \quad (3.28)$$

Bei der Mittelwertbildung

$$\langle (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})^2 \rangle = |Q|^2 (\langle x^2 \rangle \cos^2 \phi + \langle y^2 \rangle \cos^2 \chi + \langle z^2 \rangle \cos^2 \theta) \quad (3.29)$$

entfallen alle gemischten Terme $\langle xy \rangle$, $\langle xz \rangle$ und $\langle yz \rangle$. Aus $\cos^2 \phi + \cos^2 \chi + \cos^2 \theta = 1$ folgt für deren Mittelwerte $\langle \cos^2 \phi \rangle = \langle \cos^2 \chi \rangle = \langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$. Entwickelt man $\cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})$ in eine Taylor-Reihe und bricht im Bereich hinreichend kleiner Q nach dem quadratischen Glied ab

$$\cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) = 1 - \frac{1}{2}(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})^2 + \mathcal{O}(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})^4, \quad (3.30)$$

so folgt für die gestreute Intensität

$$I(Q) \propto (1 - Q^2/2(\langle x^2 \rangle \cos^2 \phi + \langle y^2 \rangle \cos^2 \chi + \langle z^2 \rangle \cos^2 \theta))^2 \quad (3.31)$$

$$\propto (1 - Q^2(\langle x^2 \rangle \cos^2 \phi + \langle y^2 \rangle \cos^2 \chi + \langle z^2 \rangle \cos^2 \theta) + \mathcal{O}(Q^4)). \quad (3.32)$$

3. Streumethoden

Unter Verwendung von $\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = \langle r^2 \rangle$ ist ersichtlich, dass die gestreute Intensität nicht mehr von der Partikelform abhängt, sondern nur noch von $\langle r^2 \rangle$, welcher analog dem Trägheitsmoment als *Gyrationsradius* bezeichnet wird. Die Reihenentwicklung $1 - Q^2 \langle r^2 \rangle / 3$ stimmt mit der Reihenentwicklung von $\exp\left(-\frac{Q^2 \langle r^2 \rangle}{3}\right)$ überein, welche zur Guinier-Näherung

$$I(Q) \propto \exp\left(\frac{-Q^2 \langle r^2 \rangle}{3}\right) \quad (3.33)$$

führt.

Für sphärische Partikel mit dem Radius R_s lässt sich der Gyrationsradius nach

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \frac{\int_0^{R_s} r^2 4\pi r^2 dr}{\int_0^{R_s} 4\pi r^2 dr} \\ &= \frac{3}{5} R_s^2 \end{aligned} \quad (3.34)$$

beschreiben. Zur experimentellen Auswertung wird die Streuintensität semilogarithmisch gegen Q^2 aufgetragen. Die dann zu erwartende Gerade hat die Steigung $-\langle r^2 \rangle / 3$.

Bereich großer Q - Die Porod-Potenzgesetze

Für den Kugelformfaktor findet man bei hinreichend großen Qr in doppelt logarithmischer Auftragung eine Einhüllende, die dem Potenzgesetz $I \propto Q^{-4}$ genügt. Ein solches Grenzverhalten ist typisch für zufällig orientierte Partikel, deren Masse mit der dritten Potenz ihres Radius ($\propto r^3$) wächst. Für andere geometrische Körper unter zufälliger Orientierung ergeben sich andere Potenzgesetze, welche exemplarisch in nachfolgender Tabelle aufgeführt sind.

$$\lim_{Q \rightarrow \infty} I(Q) \propto Q^{-n} \quad (3.35)$$

Geometrie	asymptotischer Exponent n
Kugel	4
Kugelschale	2
flache Scheibe	2
dünner Zylinder	1
Massenfraktal	$1 \leq n < 3$
Oberflächenfraktal	$3 \leq n < 4$

Da große Streuvektoren kleine Abstände abbilden, beeinflussen auch Inhomogenitäten auf sehr kleinen Längenskalen, wie sie in rauen Oberflächen auftreten, das asymptotische Grenzgesetz. Es ist damit festzustellen, dass das Verhalten $\propto Q^{-4}$ nur für Körper mit glatten Oberflächen gilt. Aufgrund der Selbstähnlichkeit fraktaler Strukturen, die sich über mehrere Größenordnungen der Längenskala erstrecken kann, findet man auch identische Korrelationen der Streulängendichte über mehrere Größenordnungen der Längenskala. Dies führt zu einem Grenzgesetz $I \propto Q^{-n}$, das über einen zum Ortsraum korrespondierenden, sich über mehrere Größenordnungen von Streuvektoren erstreckenden Bereich gilt. Massefraktale entsprechen porösen Objekten und Oberflächenfraktale Körpern mit rauen Oberflächen. Ein Massenfraktal ist hierbei ein Objekt, dessen Masse mit $m \propto r^D$ skaliert, wobei der Exponent D für die korrespondierende Hausdorff-Dimension, hier *fraktale Dimension*, steht. Im Extremfall $D = 1$ besitzt der Körper nur eine Ausdehnung in einer Dimension, was einem unendlich langen Zylinder entspricht,

3. Streumethoden

während im anderen Extremfall $D = 3$ eine Ausdehnung im kompletten Raum dargestellt wird. Man erhält damit für Massenfraktale Potenzgesetze der Form $I \propto Q^{-D}$ mit $1 \leq n < 3$. Ein Oberflächenfraktal ist eine Geometrie, deren Oberfläche mit $A = r^D$ skaliert, wobei D die Werte $2 < n \leq 3$ annehmen kann. Die resultierenden Potenzgesetze sind $I \propto Q^{D-6}$, wobei es im Grenzfall $D = 2$, bei einer glatten Oberfläche, in das bekannte Q^{-4} -Verhalten übergeht. Im Grenzfall $D = 3$ dehnt sich die Oberfläche über das gesamte Teilchenvolumen aus und das Oberflächenfraktal geht in ein Massenfraktal über.

Hilfreich ist dies bei der Betrachtung von Aggregaten, welche wie Fraktale ebenfalls über eine innere Oberfläche verfügen, wenn sich die Grenzflächen der Partikel nicht vollständig berühren. Während isotrop gepackte Agglomerate durch ihre räumliche Ausdehnung eine Dimension $D \approx 3$ besitzen, kommt es bei Kettenbildnern durch die elongierte Form zu einer räumlichen Ausdehnung in nur eine Richtung mit $D \approx 1$.

Bei der Bestimmung der Potenzgesetze im Bereich großer Q muss durch die kleinen Intensitäten besonders sorgfältig vorgegangen werden. Effekte wie ungenaue Korrektur für parasitäre Streuung und elektronischen Untergrund sowie nichtlineare Detektoreffizienz erschweren eine genaue Bestimmung des Grenzwertverhaltens. Bei polydispersen Systemen mit mehreren strukturellen Ebenen, zum Beispiel bestehend aus Partikeln, Aggregaten und deren Aggregaten, kommt es zudem zu einer Überschneidung der verschiedenen Guinier- und Porod-Regionen.

Strukturfaktoren

Wenn keine Korrelationen zwischen den Partikelschwerpunkten existieren, entspricht die Struktur der eines idealen Gases. Die Streufunktion kann dann mit dem Formfaktor, der einzig *intrapartikuläre* Korrelationen berücksichtigt, beschrieben werden.

Diese Näherung kann bei vernachlässigbaren *interpartikulären* Wechselwirkungen, was bei hohen Verdünnungen und damit großen Zwischenteilchenabständen gut erfüllt ist, angewandt werden.

Sind interpartikuläre Wechselwirkungen nicht vernachlässigbar, treten infolge von Selbstorganisation Korrelationen zwischen den Partikelschwerpunkten auf. Die Gesamtkorrelationsfunktion ist dann im Ortsraum eine Faltung aus der interpartikulären Korrelationsfunktion der Streulängendichten und der Korrelationsfunktion der Partikelschwerpunkte. Im Fourier-Raum ergibt sich nach dem Faltungstheorem daher die Streufunktion aus dem Produkt

$$I(Q) \propto S(Q)P(Q), \quad (3.36)$$

wobei der *Formfaktor* $P(Q)$ proportional zur Fouriertransformierten der intrapartikulären Korrelationsfunktion und der *Strukturfaktor* $S(Q)$ die Fouriertransformierte der Schwerpunkt-Korrelationsfunktion ist. Diese Faktorisierung ist nur dann möglich, wenn die translatorische Korrelationsfunktion unabhängig von der Orientierungskorrelation ist, was für sphärosymmetrische Partikel stets erfüllt ist.

Für sphärosymmetrische Systeme ist

$$S(Q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty [g(r) - 1]j_0(Qr)r^2 dr, \quad (3.37)$$

wobei $g(r)$ die radiale Paarverteilungsfunktion und $j_0(Qr)$ die sphärische Besselfunktion nullter Ordnung ist. Der Grenzwert $\lim_{Q \rightarrow 0} S(Q) = \rho k_B T \kappa_T$ ist nach dem Fluktuations-Dissipations-Theorem mit der isothermen Kompressibilität κ_T verknüpft.³² Die Funktion $h(r) = g(r) - 1$ wird auch als totale Korrelationsfunktion bezeichnet, die nur noch Distinktanteile enthält.

Theoretisch zugänglich ist der Strukturfaktor über Integralgleichungen. Die totale Korrelationsfunktion $h(r_{12})$ kann über die Ornstein-Zernicke-Gleichung³³

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{23})d^3\mathbf{r}_3 \quad (3.38)$$

3. Streumethoden

auf die direkte Korrelationsfunktion $c(r_{12})$ zurückgeführt werden. Über das Faltungsintegral werden zusätzlich zur direkten Paarwechselwirkung über dritte Teilchen vermittelte Wechselwirkungen zwischen Partikel 1 und 2 berücksichtigt. Die Ornstein-Zernicke-Gleichung führt in unendlicher Rekursion zu einer Hierarchie von Gleichungen. Zur Lösung ist eine Abschlussbedingung (*closure relation*) erforderlich.

Die *Mean Spherical Approximation*³⁴ (MSA) mit der Abschlussbedingung

$$c(r_{ij}) = -\beta V(r_{ij}) \quad \text{mit } \beta = 1/(k_B T) \quad (3.39)$$

führt zu einer linearen Integralgleichung. Für geladene Partikel, die nach der DLVO-Theorie über ein Yukawa-Potential interagieren, ist die MSA semianalytisch lösbar. Für hochverdünnte, stark korrelierte Systeme führt die MSA beim Kontaktabstand zu unphysikalischen, negativen Paarkorrelationsfunktionen $g(r = \sigma^+) < 0$.

Die von Hansen und Hayter³⁵ eingeführte *Rescaled Mean Spherical Approximation* (RMSA) korrigiert dieses unphysikalische Ergebnis, indem das System mitsamt den Wechselwirkungsparametern mit dem Faktor $\alpha > 1$ reskaliert wird. Da bei der Reskalierung das Partikelvolumen mit α^3 skaliert, wird damit der Harte-Kugel-Ausschluss stärker gewichtet. Der Skalierungsfaktor α wird so gewählt, dass bei der Fourier-Rücktransformation beim Kontaktabstand für die Paarkorrelationsfunktion $g(\sigma \cdot \alpha^+) = 0$ erhalten wird. Durch Rückskalierung des so erhaltenen Struktur factors $S(Q/\alpha)$ lassen sich flüssigkeitsähnliche Strukturen, die aus der Selbstorganisation hochgeladener Partikel entstehen, mit vergleichsweise geringem numerischen Aufwand beschreiben (Abb. 3.5 links).

Für Harte-Kugel-Systeme hat sich die *Percus-Yevick*-Abschlussbedingung

$$c(r_{ij}) = g(r_{ij}) \left[1 - e^{\beta V(r_{ij})} \right] \quad (3.40)$$

bewährt. Für das Harte-Kugel-Potential

$$V(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & : r_{ij} \leq 2R \\ 0 & : r_{ij} > 2R \end{cases} \quad (3.41)$$

existiert eine analytische Lösung für den Struktur factor $S(Q)$, die nur vom Volumenbruch des Systems abhängig ist (Abb. 3.5 rechts)³⁶.

3.2. Dynamische Streumethoden

Bei den zuvor diskutierten statischen Streumethoden wird von der Q -abhängigen Streuintensität auf die Struktur geschlossen. Dabei sind Koordinaten der Streuzentren im Phasenfaktor zeitliche Mittelwerte. Neben einem Impulsübertrag kann es zu einem Energieübertrag von der Sonde zur Probe kommen. Zur Analyse der auf die Probe übertragenen Energie ist es erforderlich, die beim Streuprozess aufgetretene Änderung der Wellenlänge zu analysieren. Hieraus können Informationen über dynamische Prozesse gewonnen werden. Der Energieübertrag auf die Probe ergibt sich aus der Differenz der Wellenlängen von ungestreuter λ_i und gestreuter Strahlung λ_f :

$$\Delta E = \hbar \Delta \omega = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m_N} \left(\frac{1}{\lambda_i^2} - \frac{1}{\lambda_f^2} \right) & \text{(Materiewellen)} \\ \hbar c \left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_f} \right) & \text{(elektromagnetische Strahlung)} \end{cases}$$

Als Beispiel werden bei der Ramanstreuung (Abb. 3.6) durch inelastische Streuprozesse Molekülschwingungen angeregt. Die Energie eines gestreuten Photons kann entweder um die Anregungsenergie $\Delta E = \hbar \omega$ geringer (Stokes-Shift, Energieverlust-Streuung) sein oder mit deutlich geringerer Wahrscheinlichkeit um $\Delta E = \hbar \omega$ größer sein, wenn die Energie beim Übergang eines wenig populierten, angeregten

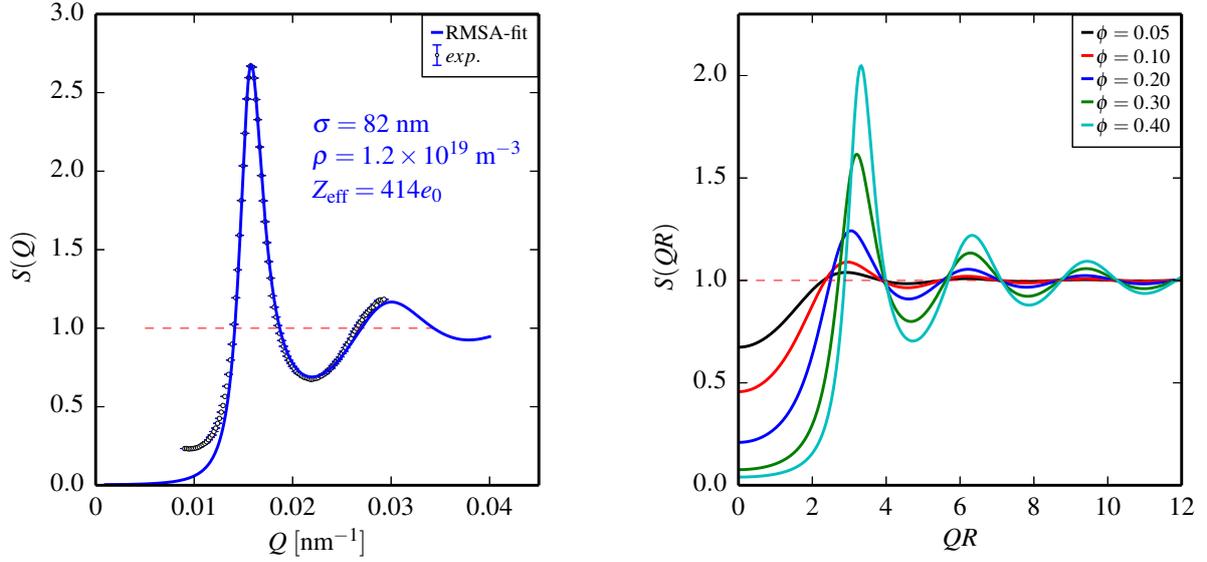


Abbildung 3.5 Aus einer Anpassung der RMSA an einen experimentellen Strukturfaktor können die Potentialparameter und damit die Anzahl der effektiven Ladungen sowie die Anzahldichte der Partikel bestimmt werden (links). Percus-Yevick-Strukturfaktoren für Harte-Kugel-Systeme mit unterschiedlichen Volumenbrüchen. Harte-Kugel-Systeme zeigen aufgrund der kurzreichweitigen Ausschlusswechselwirkungen im Vergleich zu geladenen Systemen erst bei deutlich höheren Volumenbrüchen eine Selbstorganisation zu flüssigkeitsähnlichen Strukturen (rechts). Der Volumenbruch des hochgeladenen Systems (links) ist $\phi = 3.5 \times 10^{-3}$.

Schwingungszustandes zu einem Zustand niedrigerer Energie auf ein Photon übertragen wird (anti-Stokes-Shift, Energiegewinn-Streuung).

Die typische Energiedifferenz bei Schwingungsübergängen liegt im Bereich einiger hundert meV und kann daher bei einer typischen Energie der Sonde von wenigen eV im sichtbaren Spektrum leicht in der Frequenzdomäne nachgewiesen werden. Allerdings sind molekulare Längenskalen mit sichtbarem Licht nicht zugänglich.

Typische Anregungsenergien für Diffusionsprozesse liegen jedoch im Bereich von μeV oder bei kolloidalen Partikeln mit entsprechend kleinen Diffusionskoeffizienten im Bereich von neV. Um solche geringen Energieüberträge in der Frequenzdomäne zu analysieren, wäre eine relative Energieauflösung von besser als $\Delta E/E < 10^{-9}$ erforderlich. Durch Analyse von Intensitätsfluktuationen in der Zeitdomäne können langsame Prozesse, die auf Zeitskalen zwischen einigen zehn Nanosekunden und Stunden ablaufen, untersucht werden. Nach dem *Wiener-Khinchine*-Theorem³² können sämtliche im Frequenzspektrum enthaltenen Informationen aus der Zeitkorrelationsfunktion gewonnen werden.

Kohärenzlänge

Unter der Kohärenzlänge versteht man die Länge, die über die Phasenbeziehung in einem Lichtstrahl aufrecht erhalten ist. Üblicherweise definiert man die Kohärenzlänge l_c als die Länge, nach der die Korrelation der Feldvektoren

$$\frac{\langle \mathbf{E}^*(x)\mathbf{E}(x+l_c) \rangle}{\langle \mathbf{E}^*(x)\mathbf{E}(x) \rangle} = e^{-1} \quad (3.42)$$

auf e^{-1} abgeklungen ist.

Wird Strahlung statistisch emittiert, wie z.B. von einem schwarzen Strahler, einer Gasentladungslampe oder einer Röntgenröhre, besteht keine Phasenbeziehung und die Kohärenzlänge ist $l_c = 0$. Wird

3. Streumethoden

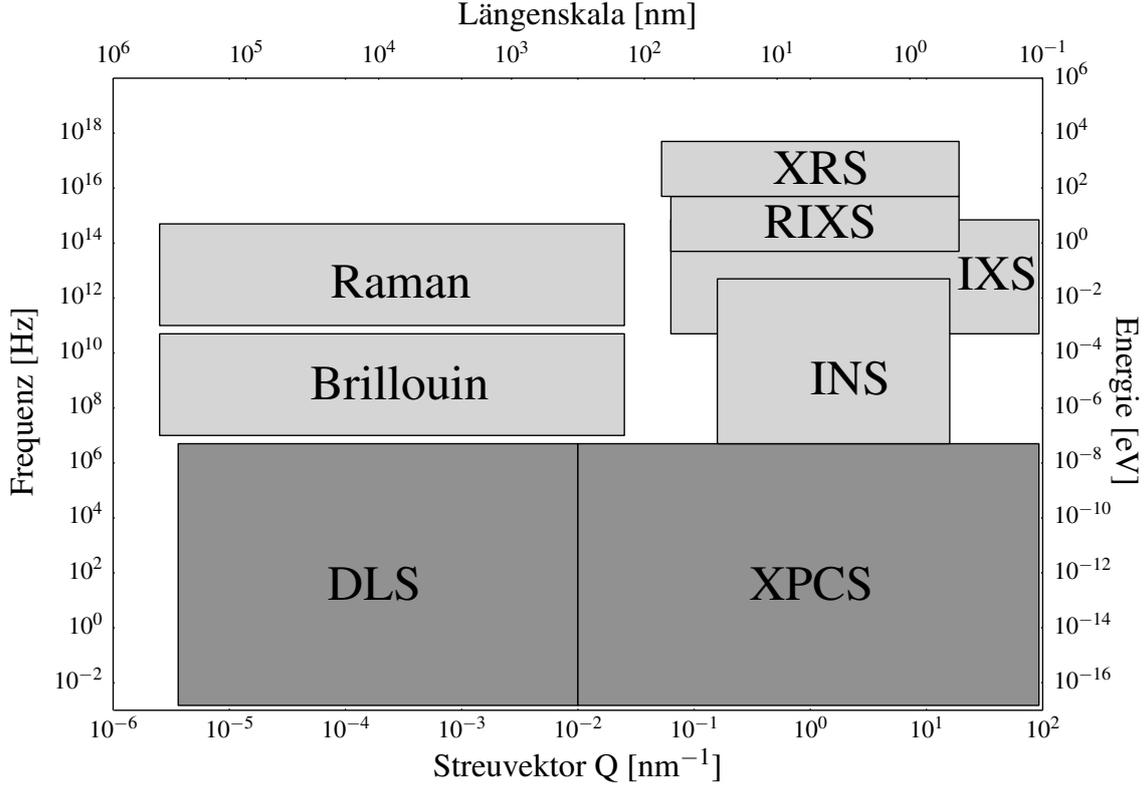


Abbildung 3.6 Vergleich verschiedener Streumethoden. Die Längenskalen decken den makroskopischen Bereich von wenigen mm bis hin zur atomaren Auflösung einiger Å ab. In den Zeitskalen werden Prozesse von mehreren Minuten bis hin zu Femtosekunden aufgelöst. Namentlich: DLS (Photonenkorrelationsspektroskopie mit Laserlicht), XPCS (Röntgenphotonenkorrelationsspektroskopie), Brillouinstreuung (inelastische Streuung an akustischen Phononen), Ramanstreuung (inelastische Streuung an optischen Phononen bzw. Molekülschwingungen), INS (inelastische Neutronstreuung), IXS (inelastische Röntgenstreuung), RIXS (resonante inelastische Röntgenstreuung) und XRS (nicht resonante inelastische Röntgenstreuung bzw. Ramanstreuung mit Röntgenstrahlung).³⁷

monochromatische Strahlung jedoch durch stimulierte Emission in einem Laser oder werden durch periodische Magnetfelder beschleunigter Ladungen erzeugt, können von null verschiedene Kohärenzlängen erreicht werden. Bei Gaslasern kann l_c im Bereich einiger m liegen, bei der von einem Undulator emittierten Röntgenstrahlung im Bereich von μm .

Man unterscheidet zwischen longitudinaler und transversaler Kohärenz. Die longitudinale Kohärenzlänge sinkt mit steigender Polychromie $\Delta\lambda/\lambda$. Die transversale Kohärenzlänge wird durch die Divergenz der Strahlung limitiert. Die transversale Kohärenzlänge $l_c^{\text{tr}} \approx \lambda/\alpha$ lässt sich durch das Verhältnis von Wellenlänge und dem Winkel α , unter dem das beleuchtete Probenvolumen vom Ort der Detektorebene erscheint, approximieren. Der Winkel α entspricht typischerweise in guter Näherung dem Winkel, unter dem die Aperturblende des Detektors vom Probenort betrachtet erscheint. Mit dem Raumwinkel Ω , den die Aperturblende oder ein Pixel eines 2D-Detektors einnimmt, kann analog eine Kohärenzfläche $A_c \approx \lambda^2/\Omega$ definiert werden.

Intensitätsfluktuationen in Volumenelementen, die laterale Ausdehnungen geringer als die transversale Kohärenzlänge aufweisen, sind nicht auf zufällige Fluktuationen von Phase und damit der Intensität des Primärstrahls, sondern auf dynamische Prozesse in der Probe zurückzuführen. Maximaler Kontrast der Intensitäts- bzw. Feldautokorrelationsfunktion wird bei einem Experiment erreicht, wenn genau ein *Speckle*³⁸ als kohärent ausgeleuchteter Bereich der Probe beobachtet wird und das kleinste beobachtete Zeitintervall $\Delta\tau$ wesentlich kürzer als die Zeitskala der schnellsten Prozesse in der Probe ist. Werden gleichzeitig mehrere Speckles beobachtet, werden auch Intensitätsfluktuationen erfasst, die auf zufällige

3. Streumethoden

Phasen- und Intensitätsfluktuationen des Primärstrahls zurückzuführen sind. Schnelle Prozesse führen zu einem innerhalb der Beobachtungszeit $\Delta\tau$ bereits teilweise dekorrelierten System und bewirken damit eine Abnahme des Kontrastes.

Die unter kohärenter Beleuchtung des Probenvolumens auftretenden Intensitätsfluktuationen sind durch zeitliche Veränderungen der Positionen der Streuzentren bedingt.

$$I(t) \propto \sum_i^N \sum_j^N \exp(i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t))), \quad (3.43)$$

Photonenkorrelationsspektroskopie

Das von einem punktförmigen Streuzentrum ausgehende elektromagnetische Feld kann als

$$\mathbf{E}_i = A_i(t) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i} e^{-i\omega_0 t} \quad (3.44)$$

beschrieben werden, wobei die Streuamplitude $A_i(t)$ von der Orientierung des Streuzentrums abhängen kann. Nach der Fernfeldnäherung, bei hinreichend großem Abstand von Streuvolumen und Beobachtungsebene, kann das von N Streuzentren überlagerte elektrische Feld als

$$\mathbf{E}_s = \sum_{i=1}^N A_i(t) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i} e^{-i\omega_0 t} \quad (3.45)$$

dargestellt werden. Die gemittelte Intensität ist dann $I_s = \langle |\mathbf{E}_s|^2 \rangle$, wobei der Operator $\langle \dots \rangle$ hier und im Folgenden den Zeitmittelwert darstellen soll. Experimentell wird bei der Detektion des gestreuten Lichts in *heterodyne* und *homodyne* Detektion unterschieden. Bei den *optischen Mischungstechniken* wird das gestreute Licht entweder mit dem Primärstrahl (heterodyn) gemischt, oder das gestreute Licht verschiedener Unterensembles wird gemischt (homodyn). Die gemessene Intensität $I(t)$ wird über den Detektor in einen elektrischen Strom $i(t) \propto |E(t)|^2$ umgewandelt, welcher durch einen Autokorrelator in der Zeitdomäne oder durch einen Spektrumanalysator in der Frequenzdomäne weiter verarbeitet wird.

Nach dem *Wiener-Khinchine-Theorem* erhält man die identischen Informationen, unabhängig davon, ob man die Zeitkorrelationsfunktion $C(\tau)$ im Zeitraum oder ob man die spektrale Dichte $S(\omega)$ im Frequenzraum erfasst. Als Zeitkorrelationsfunktion $C(\tau) = \langle i(0)i(\tau) \rangle$ wird

$$C(\tau) = B \langle I(0)I(\tau) \rangle = B \langle |E(0)|^2 |E(\tau)|^2 \rangle \quad (3.46)$$

erhalten, wobei die Proportionalitätskonstante B systemunabhängige Informationen wie Detektoreffizienz enthält.

Für die homodyne Korrelationsfunktion ergibt sich hierdurch

$$\begin{aligned} C(\tau) &\propto \langle (\mathbf{E}_s^*(0) \mathbf{E}_s(0)) (\mathbf{E}_s^*(\tau) \mathbf{E}_s(\tau)) \rangle \\ &\propto \langle |\mathbf{E}_s(0)|^2 |\mathbf{E}_s(\tau)|^2 \rangle. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Nach Anwenden der Gaußschen Näherung³³ $C(\tau) = |I(0)|^2 + |I(\tau)|^2$ ist ersichtlich, dass alle relevanten Informationen durch die Messgröße $|I(\tau)|^2 = |\langle \mathbf{E}_s(0) \cdot \mathbf{E}_s(\tau) \rangle|^2$ abgedeckt werden.

Bei der heterodyn Methode interferieren Streulicht und Primärstrahl, womit die gemessene Korrelationsfunktion in diesem Fall

$$C(\tau) \propto \langle |\mathbf{E}_i(0) + \mathbf{E}_s(0)|^2 |\mathbf{E}_i(\tau) + \mathbf{E}_s(\tau)|^2 \rangle \quad (3.48)$$

darstellt. Bei der Wahl geeigneter experimenteller Bedingungen $|\mathbf{E}_i| \gg |\mathbf{E}_s|$ und der Unabhängigkeit von primärem und gestreutem elektrischen Feld $\langle I_i I_s \rangle = \langle I_i \rangle \langle I_s \rangle$ resultiert nur noch ein Term

$$\begin{aligned} C(\tau) &\propto [\langle |\mathbf{E}_i|^2 \rangle^2 + 2 \langle |\mathbf{E}_i|^2 \rangle \text{Re} \langle (\mathbf{E}_s^*(0) \mathbf{E}_s(\tau)) \rangle] \\ &\propto \langle \mathbf{E}_s^*(0) \mathbf{E}_s(\tau) \rangle, \end{aligned} \quad (3.49)$$

3. Streumethoden

der die für uns relevanten Informationen beinhaltet, wobei der experimentelle Hintergrund durch die vom Primärstrahl abhängigen Terme bestimmt wird.³³

Im heterodynen Fall misst man also im Wesentlichen die Korrelationsfunktion des gestreuten Feldes, weshalb die heterodyne Autokorrelationsfunktion *Feldautokorrelationsfunktion* $g^{(1)}(\tau)$ genannt wird, wohingegen man im homodynen Fall die Autokorrelation der Intensität misst und diese Funktion deshalb *Intensitätsautokorrelationsfunktion* $g^{(2)}(\tau)$ nennt.

Normiert man diese Funktionen, ergeben sich:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(0)I(\tau) \rangle}{\langle I(0) \rangle^2} = \frac{\langle \mathbf{E}_s^*(0)\mathbf{E}_s(0) \cdot \mathbf{E}_s^*(\tau)\mathbf{E}_s(\tau) \rangle}{\langle \mathbf{E}_s^*(0)\mathbf{E}_s(0) \rangle^2} \quad (3.50)$$

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle \mathbf{E}_s^*(0)\mathbf{E}_s(\tau) \rangle}{\langle I(0) \rangle} = \frac{\langle \mathbf{E}_s^*(0)\mathbf{E}_s(\tau) \rangle}{\langle \mathbf{E}_s^*(0)\mathbf{E}_s(0) \rangle}, \quad (3.51)$$

wobei $g^{(1)}(\tau)$ auch als Autokorrelationsfunktion erster Ordnung und $g^{(2)}(\tau)$ als Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung bezeichnet werden.

Durch die *Siegert-Relation*³⁹

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2, \quad (3.52)$$

welche annimmt, dass die Fluktuationen im elektrischen Feld Gauß-verteilt sind, was für ergodische Systeme erfüllt ist, lassen sich beide ineinander überführen. Die normierte Intensitätskorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ sollte also von $\langle I(0)I(0) \rangle = \langle I^2 \rangle = 2$ auf $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle I(0)I(\tau) \rangle = \langle I \rangle^2 = 1$ abfallen. Resultierend liegen die idealisierten Werte für die normierte Feldautokorrelationsfunktion $g^{(1)}(\tau)$ zwischen 0 und 1.

Bei realen Experimenten kann es bedingt durch die endliche Größe der Detektorfläche zu einer Intensitätsmittelung über mehrere Speckles kommen. Diese geometrische Mittelung führt zu einer Korrektur um den Beitrag des Speckleskontrasts β

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2, \quad (3.53)$$

welcher dem Kehrwert der im Experiment detektierten mittleren Anzahl von Speckles entspricht. Bei $\beta = 1$, was vollständiger transversaler Kohärenz entspricht, geht der Ausdruck in die bekannte Siegert-Relation über.

Der Vorteil heterodyner Methoden ist der direkte Zugang zu der Feldautokorrelationsfunktion, während man bei homodynen Methoden Informationen über die Phasenbeziehung verliert. Zum einem ist dies jedoch experimentell schwierig, und zum anderen lassen sich die Autokorrelationsfunktionen unter ergodischen Bedingungen trivial über die Siegert-Relation in einander überführen.

Primäre Messgröße der dynamischen Lichtstreuung ist die räumliche Fouriertransformierte der van-Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion, welche auch als *intermediäre* Streufunktion bezeichnet wird.

Gaußsche Diffusion

Selbstdiffusion lässt sich nach dem Fickschen Gesetz durch die Differentialgleichung

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \rho(\mathbf{r}, t) \quad (3.54)$$

beschreiben, wobei $\rho(\mathbf{r}, t)$ die Teilchenzahldichte sei. Die Trajektorie eines Partikels wird durch die Selbstkorrelationsfunktionen $g_s(\mathbf{r}, t)$ ausgedrückt, welche die lokale Teilchenzahldichte $\rho(\mathbf{r}, t) = g_s(\mathbf{r}, t)\rho_0$ mit der makroskopischen Teilchenzahldichte koppelt. Hierdurch muss auch die Selbstkorrelationsfunktion der Differentialgleichung genügen, wobei die Anfangsbedingung $g_s(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r})$ aus dem Selbstanteil

3. Streumethoden

der statischen Paarkorrelationsfunktion folgt, welcher einer Diracschen Deltadistribution entspricht. Unter dieser Anfangsbedingung erhält man als Lösung der Differentialgleichung

$$g_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}|^2}{4Dt}\right). \quad (3.55)$$

Durch eine räumliche Fourier-Transformation erhält man die intermediäre Streufunktion

$$F(\mathbf{Q}, t) = \exp(-|\mathbf{Q}|^2 Dt). \quad (3.56)$$

Beim Auftragen der linearisierten Streufunktion gegen die Zeit t lässt sich der Diffusionskoeffizient über den Anstieg $-|\mathbf{Q}|^2 D$ ermitteln. Der resultierende Ausdruck $\Gamma = DQ^2$ mit der Dimension s^{-1} kann hierbei auch als inverse Relaxationszeit aufgefasst werden und ist als *Landau-Placzek-Beziehung* bekannt.

Die bisherige Annahme für die Feldautokorrelationsfunktion resultiert aus der freien Diffusion der Partikel. Für Diffusionsprozesse wechselwirkender Teilchen oder ballistische Prozesse erhält man entsprechend abweichende Streufunktionen.

ideal-Gaußsche Diffusion	$g_1(\tau) = \exp(-\Gamma(Q)\tau)$
freie ballistische Bewegung	$g_1(\tau) = \exp(-\Gamma(Q)^2\tau^2)$
Kohlrausch-Williams-Watts (Sub- und Superdiffusion)	$g_1(\tau) = \exp(-(\Gamma(Q)\tau)^\beta)$
mehrere unabhängige Relaxationsprozesse (z.B. Verteilung von Diffusionskoeffizienten bedingt durch Polydispersität)	$g_1(\tau) = \sum_i \exp(-\Gamma_i(Q)\tau)$

Kollektive Dynamik wechselwirkender Systeme

Bei der Diffusion von wechselwirkenden Systemen treten nicht-Gaußsche Beiträge auf, die zu zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten führen.⁴⁰ Als Kurzzeit-Grenzwert für die kollektive Diffusion kann der effektive Diffusionskoeffizient

$$D_{\text{eff}}(Q) = \lim_{t \rightarrow "0"} D_c(Q, t) \quad (3.57)$$

aus der Anfangssteigung der intermediären Streufunktion bestimmt werden. Die Notation $t \rightarrow "0"$ bedeutet hier Zeiten, die kurz gegenüber der strukturellen Relaxationszeit, jedoch länger als die Impulsrelaxationszeit sind.

Der effektive Diffusionskoeffizient $D_{\text{eff}}(Q)$ folgt der erweiterten *de-Gennes-Beziehung*

$$D_{\text{eff}}(Q) = \frac{D_0}{S(Q)} H(Q), \quad (3.58)$$

wobei D_0 dem Kurzzeit-Selbstdiffusionskoeffizienten und $H(Q)$ der hydrodynamischen Funktion entspricht. Die hydrodynamische Funktion berücksichtigt indirekte, über Strömungsmuster im Suspensionsmedium vermittelte Wechselwirkungen. Da die Ausbreitungsgeschwindigkeit solcher von der Bewegung der Partikel ausgelöster Scherwellen endlich ist, wirken diese nicht instantan, sondern verzögert. Der Strukturfaktor $S(Q)$ hingegen wird nur durch instantane Wechselwirkungen bestimmt.⁴¹

In Abb. 3.7 ist der gegenläufige Verlauf von $D_{\text{eff}}(Q)$ und $S(Q)$ exemplarisch dargestellt. In einem Maximum des Strukturfaktors wird ein Korrelationsabstand abgebildet, der einer stabilen Konfiguration

3. Streumethoden

entspricht, die durch Fluktuationen nur langsam zerfällt. Die Zwischenteilchenabstände ändern sich in einer solchen Konfiguration nur langsam, was zu einem entsprechend kleinen effektiven Diffusionskoeffizienten führt. Ein Minimum im Strukturfaktor spiegelt hingegen den Korrelationsabstand einer instabilen Konfiguration wider, die durch Fluktuationen entsprechend schneller zerfällt. Die Zwischenteilchenabstände ändern sich hier deutlich schneller, was zu den beobachteten Maxima des effektiven Diffusionskoeffizienten führt.

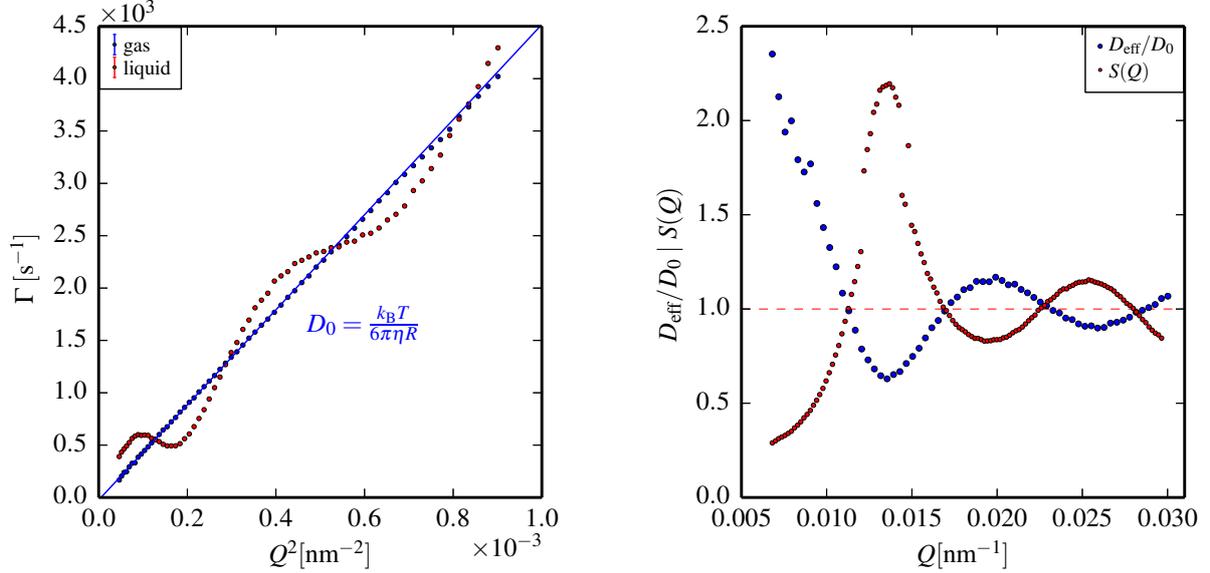


Abbildung 3.7 Links: Erste Kumulanten der intermediären Streufunktion für ein geordnetes System (rot) und ungeordnetes System (blau) geladener PTFEA-Partikel. Durch Fremdsalzzugabe kann die Debye-Länge derart verringert werden, dass infolge der Abschirmung durch die kolloidalen Makroionen umgebende Ladungswolke effektiv ein Harte-Kugel-System vorliegt. Rechts: Normierter effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff}/D_0 und Strukturfaktor $S(Q)$ der flüssigkeitsähnlich geordneten Suspension von geladenen PTFEA-Partikeln. Im flüssigkeitsähnlich geordneten System bedingen direkte und indirekte hydrodynamische Wechselwirkungen den von der erweiterten de-Gennes-Beziehung vorhergesagten, gegenläufigen Verlauf von Strukturfaktor und effektiven Diffusionskoeffizienten.

4. Präparation und Charakterisierung kolloidaler Modellsysteme

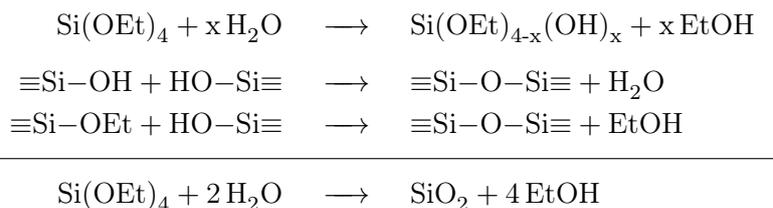
Zur Untersuchung von Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme sind möglichst definierte Modellsysteme erforderlich. Modellsysteme mit hoher Polydispersität erschweren die Interpretation von Streuexperimenten erheblich. Daher ist der Zugang zu maßgeschneiderten kolloidalen Partikeln definierter Geometrie eine wesentliche Voraussetzung.

Neben Größe und Topologie erfordern Experimente oft eine spezielle Oberflächenfunktionalisierung, die kolloidale Stabilität in speziellen Umgebungen erst ermöglicht. Zudem ist für Röntgenstreuexperimente die Elektronendichte, für Lichtstreuexperimente der Brechungsindex von Bedeutung.

Da definierte Modellsysteme mit den für ein geplantes Experiment optimalen Eigenschaften kommerziell nicht erhältlich sind, ist die Präparation geeigneter Systeme die Grundlage für aussagekräftige Streuexperimente. Nachfolgend ist daher die Präparation und topologische Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Modellsysteme beschrieben.

4.1. Silica-Partikel

Die anorganischen, oxidischen Silica-Partikel gehören wohl zu den bekanntesten und am besten untersuchten Vertretern der Kolloide.⁴² Stöber et al. beschrieben erstmals eine Methode zur Herstellung von Partikeln mit einer schmalen Größenverteilung durch die basenkatalysierte Polykondensation von Kieselsäuretetraethylester (TEOS) in Mischungen aus Wasser und niedrigen Alkoholen wie Ethanol. Nach einer Hydrolyse des Esters im ersten Schritt folgt danach die Polykondensation des gebildeten Siloxanetzwerkes.



Die Größe der resultierenden Partikel kann hierbei über die Reaktionsbedingungen, die Menge an Monomer, Wasser und die Konzentration des Katalysators Ammoniak eingestellt werden. Eine detaillierte Präparationsvorschrift und exemplarische Partikelgrößen sind im Anhang A dokumentiert. Die Reaktion wird sowohl durch die Anwesenheit von Wasser, Basen als auch Säuren katalysiert. Während es im alkalischen Regime ($\text{pH} > 9$) zur Partikelbildung kommt, bilden sich im aziden Regime oder unter der Zugabe von Salzen Gelnetzwerke.⁴³ Mit der vorgestellten Synthese lassen sich Partikel im Größenbereich von 50 nm bis zu $2\mu\text{m}$ darstellen, wobei sich durch die Variation der verwendeten Kieselsäureester die Parameter der resultierenden Partikel weiter beeinflussen lassen. Während in der Gegenwart von Lysin sehr kleine Partikel ($\sim 5\text{nm}$) beobachtet wurden,⁴⁴ können durch eine modifizierte Emulsionspolymerisation Partikelgrößen bis in den Millimeterbereich realisiert werden.⁴⁵

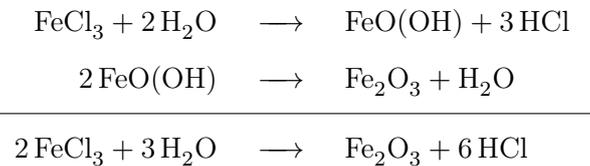
Durch Raman- und Infrarot-Spektren wurde eine Vielzahl von möglichen Präkursoren ermittelt, wobei gezeigt wurde, dass die Hydrolyse des Esters schnell, zugunsten der Bildung eines Siloxanetzwerkes, vonstatten geht. Der Mechanismus folgt einem Keimbildungs- und anschließenden Keimwachstumsmechanismus, wobei durch SAXS-Experimente gezeigt wurde, dass nach einer schnellen Keimbildung die weitere Keimbildung zugunsten des Keimwachstums zum Erliegen kommt, worin die außergewöhnlich hohe Monodispersität begründet liegt.⁴⁶ Die relative Polydispersität sinkt hierbei mit wachsender Partikelgröße.

Die Silica-Partikel zeichnen sich durch ihre hydrophile Oberfläche aus. Die auf der Oberfläche vorhandenen, schwach aziden Kieselsäuregruppen dissoziieren teilweise, was eine negative Gesamtladung des Partikels und eine elektrostatische Abstoßung der Partikel untereinander bewirkt. Die durch die Oberflächenladungen induzierten, langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen stabilisieren den kolloidalen Zustand und können durch Selbstorganisation auf mesoskopischen Längenskalen verschiedenste Strukturen wie kolloidale Kristalle⁴⁷ oder flüssigkeitsähnliche Strukturen erzeugen. Für

spezielle Anwendungen können zudem unter Verwendung von Silanderivaten funktionelle Gruppen wie Carbonsäuren,⁴⁸ Amine, Aminosäuren⁴⁹ oder gar Biomoleküle wie Enzyme⁵⁰ gezielt auf der Oberfläche eingeführt werden.

4.2. Hämatit-Spindeln

Für die Synthese formanisotroper Partikel existieren keine allgemeingültigen Strategien. Vielmehr werden Materialeigenschaften ausgenutzt, um ein formanisotropes Wachstum der Partikel von sich aus zu gewährleisten. Die Synthesen spindelförmiger Hämatit-Partikel (α -Fe₂O₃) wurden nach der Vorschrift von Ozaki et al durchgeführt (Anhang A).⁹ Hierbei wird eine wässrige Eisen(III)chlorid-Lösung in Gegenwart von Natriumdihydrogenphosphat unter Rückfluss erhitzt. Im ersten Schritt entstehen Akaganeit-Präkursoren (β -FeO(OH)), welche sich in Gegenwart von Chloridionen durch die Diadochie (OH⁻, Cl⁻) des Eisen(III)-oxidhydroxids bilden. Nach einer längeren Alterungsperiode kommt es zur Bildung der Hämatit-Spindeln unter Auflösen der Präkursoren.⁵¹



Nach Abschluss der Reaktionszeit werden verbleibende β -FeO(OH)-Partikel ausgewaschen, wobei sie im Zentrifugat der Suspension verbleiben (Abb. 4.1). Die suspendierten Partikel sind durch an der Oberfläche adsorbierte Chloridionen und teilweise dissoziierte Fe–OH-Gruppen ladungsstabilisiert. Die Konzentration des Natriumhydrogenphosphats bestimmt durch regioselektive Adsorption die Anisotropie der Partikel, was durch das Halbachsenverhältnis ν quantifiziert ist. Bei der Bildung des ditrigonal-skalenoedrischen ($\bar{3}2/m$) Hämatits kristallisieren sechs Formeleinheiten in der Raumgruppe $R\bar{3}c$, wobei mittels *Dunkelfeld-* und *hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie* (Abb. 4.2) gezeigt werden konnte, dass die Partikel bis zur Grenzfläche als kristalline Eindomänenteilchen vorliegen.⁵² Mit einem Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand von $d_{O-O} = 2.50 \text{ \AA}$ adsorbieren Hydrogenphosphationen bevorzugt an Flächen parallel zur trigonalen Achse ($d_{Fe-Fe} = 2.29 \text{ \AA}$) statt an Flächen senkrecht dazu ($d_{Fe-Fe} = 2.91 \text{ \AA}$), da der Sauerstoffabstand dort besser mit dem Eisen-Eisen-Abstand übereinstimmt.⁵³ Durch diese regiospezifische Adsorption erfolgt das Wachstum bevorzugt in Richtung der weniger blockierten rhomboedrischen Achse, wobei das Halbachsenverhältnis der Partikel mit der eingesetzten Konzentration des Dihydrogenphosphats ansteigt (Abb. 4.4). In der Vergangenheit wurde gezeigt, dass sich die formanisotropen Partikel in einem magnetischen Feld senkrecht zu diesem ausrichten.^{10,11} Die Struktur des Hämatits ist antiferromagnetisch, da benachbarte Eisenatome durch Superaustauschwechselwirkungen der Sauerstoffatome entgegengesetzte Spins besitzen. Man kann dies als zwei zueinander inverse Untergitter auffassen, welche antiparallel angeordnet sind. Somit sollten keine magnetischen Wechselwirkungen vorhanden sein. Im Falle des Hämatits resultiert jedoch *Spin Canting*, eine Form von parasitärem Ferromagnetismus, durch eine Abweichung der exakt antiparallelen Stellung der Untergitter zueinander. Das magnetische Eindomänpartikel verhält sich folglich wie ein schwacher Ferromagnet, wobei die Magnetisierung entlang der kristallografischen c -Achse (001) am energieaufwendigsten ist. In dieser Richtung, parallel zur Zylinderrotationsachse, ist die magnetische Suszeptibilität am kleinsten und es resultiert eine magnetische Anisotropie für die Hämatit-Partikel.

4.3. Kern-Schale-Partikel

Mit Kern-Schale-Strukturen ist es gezielt möglich, die physikalischen Volumeneigenschaften des Kerns mit den Oberflächeneigenschaften der Hülle zu kombinieren. Durch Umhüllen mit Silica können aufgrund des in neutralem bis schwach saurem Medium negativen ξ -Potentials von Silica die Hämatit-Partikel durch Ladungen stabilisiert werden. Für die Umhüllung kolloidaler Partikel hat sich die PVP-

4. Präparation und Charakterisierung kolloidaler Modellsysteme

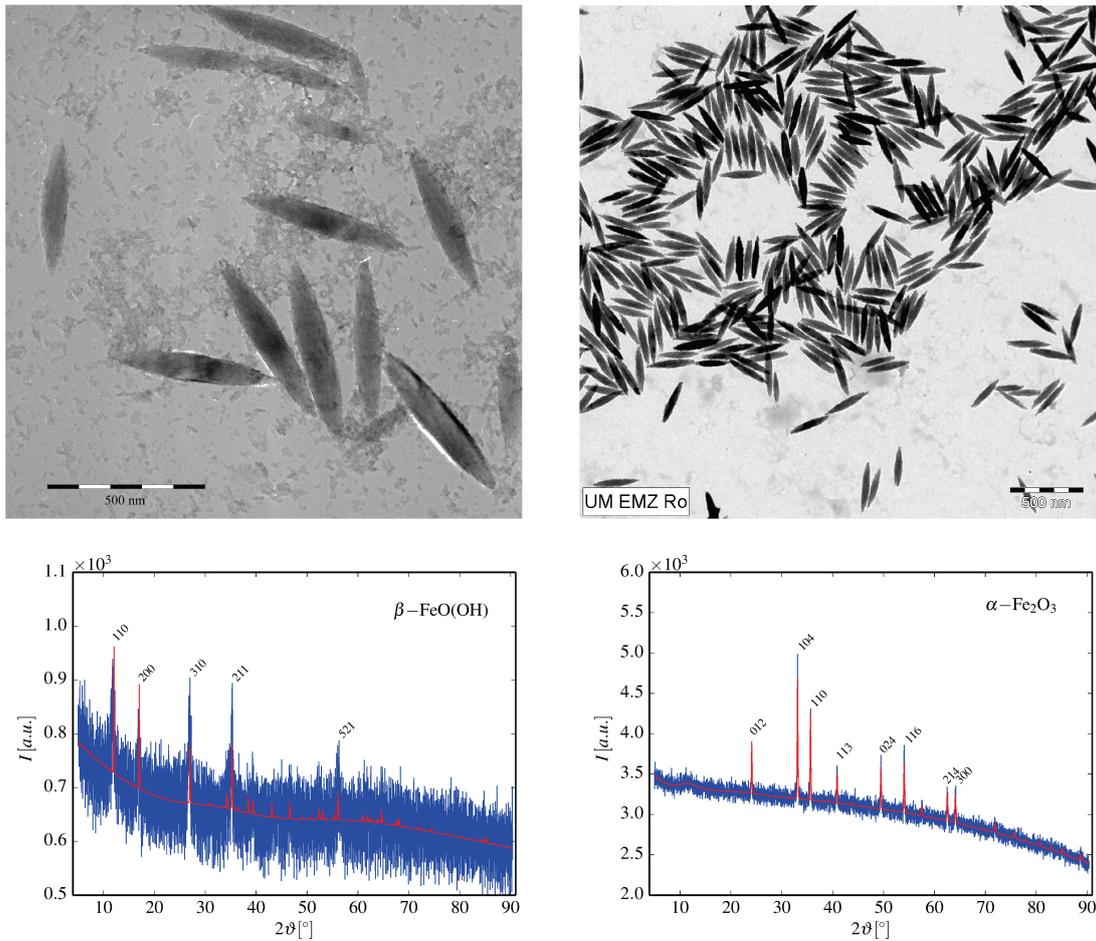


Abbildung 4.1 Hämatit-Spindeln mit (oben links) und ohne (oben rechts) Akaganeit-Präkursoren. Das Vorliegen von Hämatit und Akaganeit wurde mittels röntgenographischer Phasenanalyse bestätigt.

Methode bewährt.⁵⁴ Hierbei werden die Partikel in wässrigem Medium zunächst mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) beschichtet. Das Polymer physisorbiert hierbei an der Partikeloberfläche und stabilisiert die Partikel bei der Überführung in Ethanol. Durch geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen kann erreicht werden, dass Siliciumdioxid als Schicht auf die PVP-stabilisierten Hämatit-Partikel aufwächst und keine Silica-Partikel entstehen (Abb. A.1). Die Dicke der Silica-Schicht kann durch die Menge des zugegebenen TEOS gesteuert werden. Die Zugabe sollte möglichst kontinuierlich erfolgen, da bei hohen TEOS-Konzentrationen sphärische Silica-Partikel als Nebenprodukt entstehen. Da das Wachstum der Silica-Schicht isotrop verläuft, verringert sich die Anisotropie bei der Umhüllung mit Silica. Gleichzeitig nimmt die topologische Polydispersität mit steigender Partikelgröße ab.

4. Präparation und Charakterisierung kolloidaler Modellsysteme

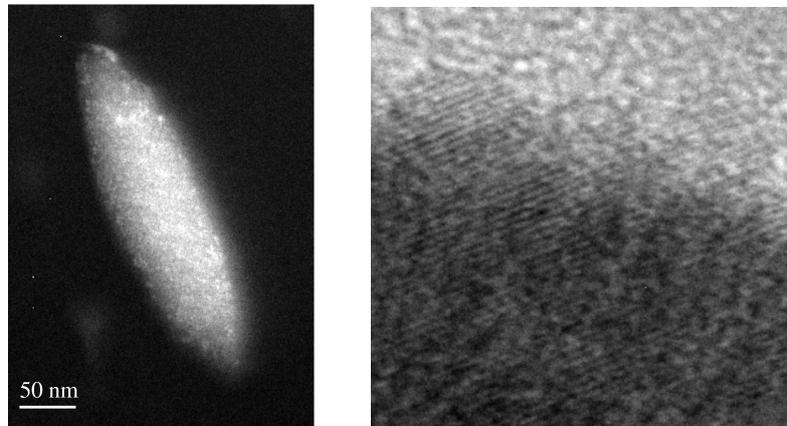


Abbildung 4.2 Links: Die Dunkelfeld-Mikroskopie-Aufnahme bildet das gesamte Eindomänenpartikel ab. Rechts: Anhand der HR-Mikroskopie wird der Verlauf der Netzebenenschar dargestellt.⁵²

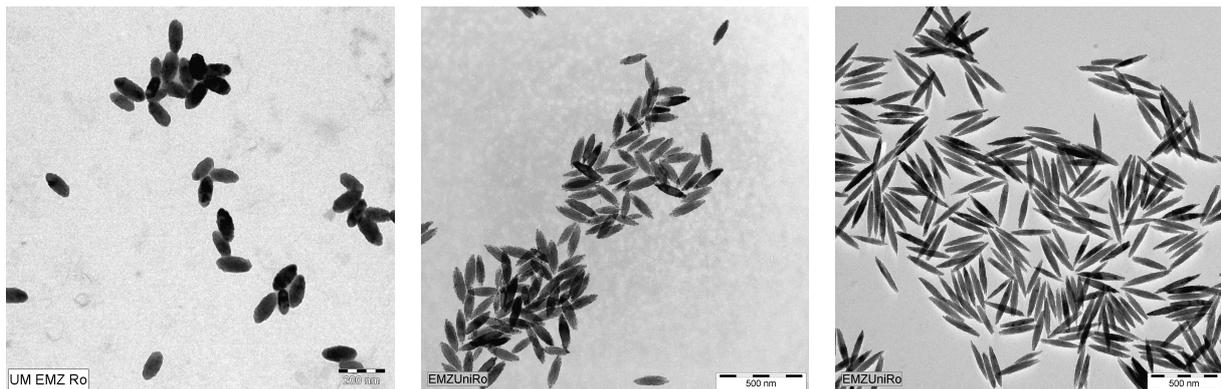


Abbildung 4.3 Transmissionselektronenmikroskopien spindelförmiger Partikel mit den Halbachsenverhältnissen $\nu \sim 2$ (links), $\nu \sim 4$ (Mitte) und $\nu \sim 6.5$ (rechts)

4. Präparation und Charakterisierung kolloidaler Modellsysteme

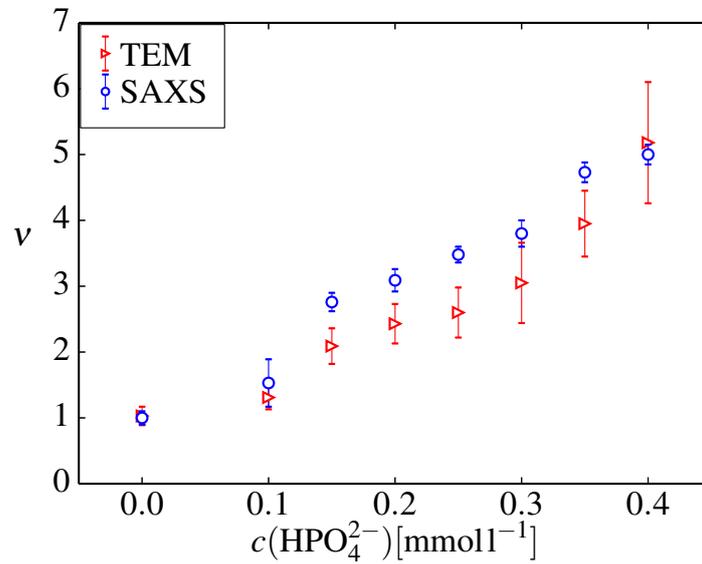


Abbildung 4.4 Halbachsenverhältnis ν von Hämatit-Partikeln bestimmt über TEM und Röntgenkleinwinkelstreuung.

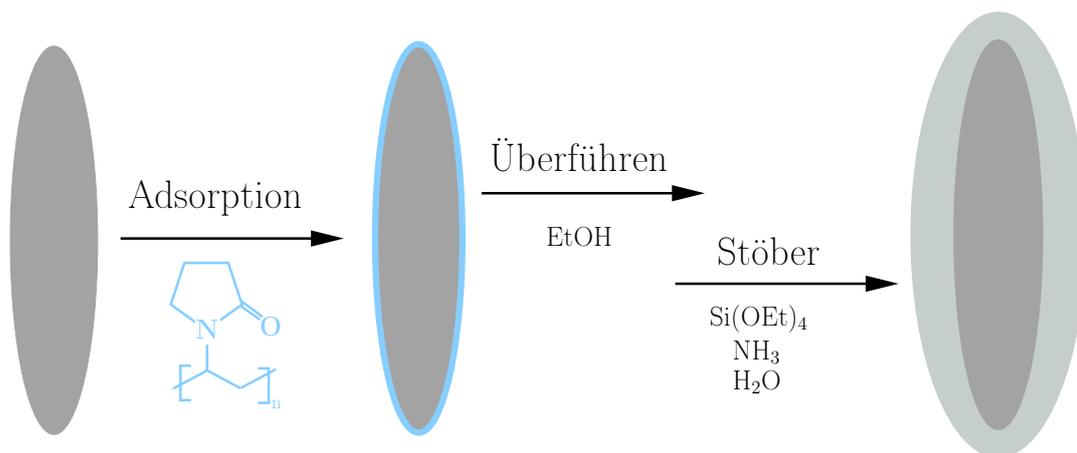


Abbildung 4.5 Schematischer Ablauf der Umhüllung von Hämatit-Partikeln mit einer Silica-Schicht. Nachdem im ersten Schritt PVP auf der Oberfläche adsorbiert wird, folgt eine Stöber-Polykondensation in Ethanol.

5. Experimentelle Methoden

5.1. Dynamische Lichtstreuung

Die homodynen, dynamischen Lichtstreuexperimente wurden mit einer Lichtstreuapparatur der Firma ALV mit einem Gonoimeter CGS-3 durchgeführt, welche in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt ist. Durch das Verwenden zweier Photodioden zur Pseudo-Kreuzkorrelation wird elektronisches Rauschen

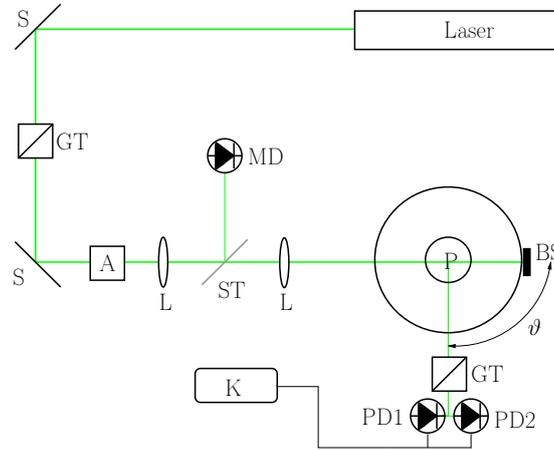


Abbildung 5.1 Schematischer Aufbau der Lichtstreuapparatur. Als Sonde wird monochromatisches, kohärentes Licht eines frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers ($\lambda_L = 532 \text{ nm}$) mit 50 mW Leistung verwendet, welches eine vertikale Polarisierung besitzt. Das Laserlicht wird über ein System von Spiegeln (**S**) und Linsen (**L**) in den Probenraum, bestehend aus einem Kieselglasbehälter (**P**), geleitet. Die Primärstrahlintensität wird durch einen Abschwächer (**A**) gesteuert und mittels Strahlteiler (**ST**) über eine Monitordiode (**MD**) quantifiziert. Im Probenraum wird Toluol zur Temperierung eingesetzt. Da der Brechungsindex von Toluol sehr dicht an dem von Kieselglas liegt, werden Reflexionen an den Probengefäßen weitgehend vermieden. Das Streulicht kann unter Winkeln von 15° bis 150° detektiert werden. Die Detektion erfolgt mit zwei Avalanche-Photodioden (**PD**), die optisch über zwei Monomodenfasern und einen faseroptischen Strahlteiler das Streulicht erfassen. Die Berechnung der Intensitätsautokorrelationsfunktion erfolgt mit einem ALV/LSV-5004 Multi- τ -Korrelator (**K**). Durch das Verwenden eines Glan-Thompson-Prismas (**GT**) ist eine Polarisationsanalyse des Streulichtes möglich.

im Messsystem minimiert. Mit dem zugänglichen Winkelbereich von 15° bis 150° können bei der Verwendung grünen Laserlichts Streuvektoren von $Q = 4.1 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ bis $3.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ aufgelöst werden, was im realen Raum einem Größenbereich von 2×10^2 bis $1.5 \times 10^3 \text{ nm}$ entspricht.

Größenbestimmung

Für Untersuchungen kolloidaler Systeme sind Informationen über Größe und Polydispersität unerlässlich. Durch die Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten (Abb. 3.7) sind diese Informationen zugänglich, wobei die Polydispersität aus einer Verteilung von Diffusionskoeffizienten folgt. Bei der gemessenen Feldautokorrelationsfunktion handelt es sich hier um eine Superposition mehrerer Exponentialfunktionen

$$g_1(t) = \int_0^\infty c(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma. \quad (5.1)$$

Diese gewichtete Summe von Exponentialfunktionen kann als Laplace-Transformierte aufgefasst werden, wodurch die Verteilung von Relaxationsraten zur Partikelgrößenbestimmung durch eine Laplace-Rücktransformation erhalten werden kann. Dies ist im *Contin*-Paket⁵⁵ implementiert, welches durch eine Tikhonov-Regularisierung keine gegebene Verteilungsfunktion annimmt, sondern mit einem Regularisierungsverfahren die Größenverteilungsfunktion bestimmt. Als Straffunktion wird die integrale Krümmung der Verteilungsfunktion genutzt.

Depolarisierte Lichtstreuung

Unter Verwendung eines Glan-Thompson-Prismas lässt sich eine Polarisationsanalyse des Streulichtes durchführen. In einem depolarisierten Lichtstreuexperiment (Abb. 5.2) stehen der Streuvektor \mathbf{Q} und der elektrische Feldvektor der gestreuten Strahlung senkrecht zum linear polarisierten Primärstrahl. Dies lässt sich experimentell durch die Verwendung eines vertikal polarisierten Lasers und eines horizontal ausgerichteten Polarisators vor dem Detektor realisieren. Die verwendete Geometrie wird deshalb Vertikal-Horizontal- (VH-) Geometrie genannt und detektiert nur gestreutes Licht, wenn sich die Orientierung des elektrischen Feldvektors $\hat{\mathbf{E}}_f$ während des Streuprozesses durch die Rotation des streuenden Objektes ändert. Dem enormen Intensitätsverlust ($> 99\%$) muss durch geringere Abschwächung und längere Messzeiten entgegengewirkt werden.

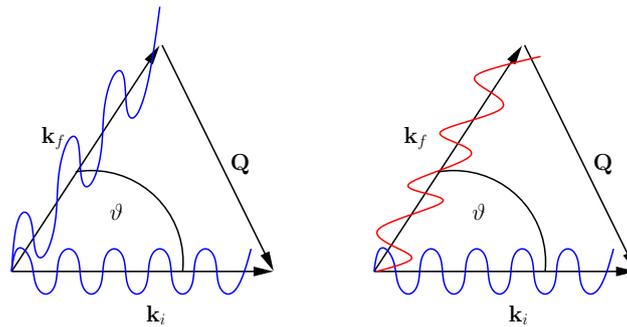


Abbildung 5.2 Schematische Darstellung von VV-Geometrie mit $\hat{\mathbf{E}}_i \parallel \hat{\mathbf{E}}_f$ (links) und VH-Geometrie mit $\hat{\mathbf{E}}_i \perp \hat{\mathbf{E}}_f$ (rechts)

5.2. Statische und quasielastische Röntgenkleinwinkelstreuung

Durch das Ausweichen auf Röntgenstrahlung als Sonde lassen sich mittels der SAXS und XPCS kleinere Längenskalen auflösen. Zudem können im sichtbaren Bereich stark absorbierende und mehrfachstreuende Proben nicht untersucht werden. XPCS erfordert kohärente Röntgenstrahlung. Um ausreichende transversale Kohärenz zu gewährleisten, müssen geringe Strahlquerschnitte von typischerweise $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ und kleine Aperturblenden am Detektor (bzw. kleine Pixelgrößen bei ortsauflösenden Detektoren) verwendet werden. Der durch den geringen Strahlquerschnitt geschuldeten Intensitätsabnahme kann durch fokussierende Röntgenoptik (Röntgenspiegel bzw. Röntgenlinsen, Compound Refractive Lenses) entgegengewirkt werden. Trotz hochbrillanter Röntgenstrahlung, wie sie an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation durch Ablenkung hochrelativistischer Elektronen an periodischen Magnetstrukturen (Undulatoren) erzeugt wird, sind aufgrund des im Vergleich zu optischen Wellenlängen geringen Wirkungsquerschnitts von Röntgenstrahlung die Intensitäten deutlich geringer als bei Lichtstreuexperimenten. Zudem ist bei Laser-Strahlung die kohärente Flussdichte um Größenordnungen höher.

Bei statischen Kleinwinkelstreuexperimenten (SAXS) kann der Strahlquerschnitt mit typischerweise $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ um zwei Größenordnungen gesteigert werden. Damit reichen typischerweise Belichtungszeiten von 10 ms zur Aufnahme eines Kleinwinkeldiffraktogramms aus.

Ein weiterer Vorteil von Undulatorstrahlung ist die Durchstimmbarekeit der Energie. Durch Nutzung unterschiedlicher Harmonischer kann die Energie in einem weiten Bereich durchgestimmt werden, um je nach Probenzusammensetzung entweder Fluoreszenz zu vermeiden oder durch anomale Dispersion gezielt Kontrastverhältnisse zu variieren.

Die in dieser Arbeit dargestellten Experimente wurden an der Kohärenzstrahlführung P10 am Speicherring PETRA III des *deutschen Elektronensynchrotrons* (DESY) in Hamburg sowie an der High-Brilliance-Beamline ID02 der *europäischen Synchrotronstrahlungsquelle* (ESRF) in Grenoble durchgeführt. Beide Strahlungsquellen sind Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation (Abb. 5.3).

5. Experimentelle Methoden

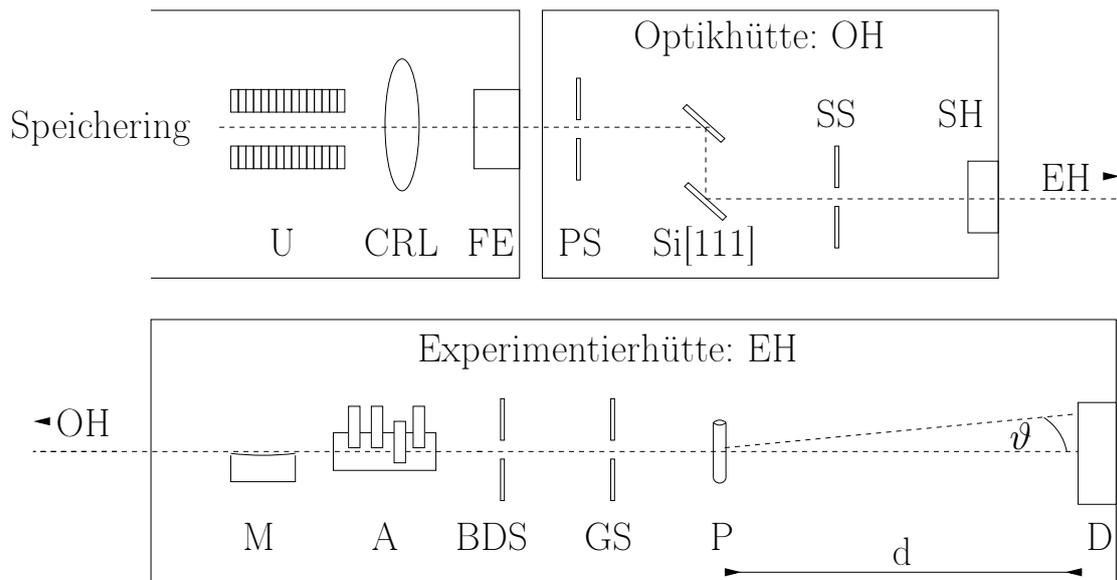


Abbildung 5.3 Schematischer Aufbau eines XPCS-Experimentes. Der von einem oder mehreren Undulatoren erzeugte Primärstrahl wird mittels Röntgenlinsen (**CRL**) fokussiert. Die Monochromatisierung erfolgt durch einen Doppelkristall-Monochromator (**Si[111]**). Vor und hinter dem Monochromator befinden sich Kollimationsblenden (**PS**) und (**SS**). Zur Abtrennung unerwünschter höherer Harmonischer wird ein Röntgenspiegel (**M**) verwendet. Der für das Experiment genutzte Strahlquerschnitt wird durch eine Kollimationsblende (**BDS**) definiert. Von dieser Blende ausgehende Fraunhofer-Streuung wird durch Guard-Slits (**GS**) als letztes optisches Element vor der Probe (**P**) eliminiert. Die Detektion erfolgt in der Regel durch einen zweidimensional ortsauflösenden Detektor (**D**), wobei der direkte Strahl durch einen Primärstrahlfänger unmittelbar vor dem Detektor absorbiert wird. Der Streuwinkel ϑ ist durch den Abstand der Streustrahlung vom Primärstrahl sowie den Probe-Detektor-Abstand d definiert. Wenn erforderlich kann die Intensität des Primärstrahls durch einen oder mehrere Abschwächer (**A**) verringert werden. Die Strahlführung kann durch mehrere Strahlverschlüsse (**FE**) und (**SH**) vor dem Eintritt in die Optikhütte (**OH**) und Experimentierhütte (**EH**) unterbrochen werden. Um Luftstreuung zu verhindern, verläuft möglichst die gesamte Strahlführung im Vakuum.

Synchrotronstrahlung der dritten Generation wird durch hochrelativistische Elektronen bzw. Positronen erzeugt, die periodische Strukturen alternierender Magnetfelder (Undulatoren) durchlaufen. Die beschleunigten Ladungen emittieren im Koordinatensystem der Elektronen bzw. Positronen Strahlung mit der typischen $\sin^2 \vartheta$ -Charakteristik des Hertzschen Dipols. Infolge der Lorentz-Transformation ins ruhende Labor-Koordinatensystem resultiert ein hochbrillanter Strahlungskegel mit dem Öffnungswinkel

$$\alpha = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}}.$$

Bei der Energie von 6 GeV ist $\gamma \approx 12000$. Durch Interferenz ist die Strahlung im Zentrum des Emissionskegels kohärent. Um den durch die Emission von Strahlung bedingten Energieverlust zu kompensieren, werden die Elektronen bzw. Positronen mit hochfrequenten elektrischen Wechselfeldern im Speicherring beschleunigt.

Wesentliche optische Elemente für ein XPCS-Experiment sind ein Doppelmonochromator (**Si[111]**) mit zugehörigen Blenden (**Primary Slits** und **Secondary Slits**). Durch die Ausführung als Doppelmonochromator tritt nur ein Versatz des monochromatischen Strahls auf, eine Energieänderung führt jedoch nicht zu einer Richtungsänderung. Unerlässlich ist ein Röntgenspiegel (**M**), durch den höhere Harmonische des Undulatorspektrums eliminiert werden. Höhere Harmonische mit den Wellenlängen λ/n erfüllen die Bragg-Bedingungen des Monochromators und müssen daher unter Nutzung der Energieabhängigkeit des Grenzwinkels für Totalreflexion mit einem Röntgenspiegel abgetrennt werden. Um

5. Experimentelle Methoden

Fraunhofer-Streuung der Blende (**Beam Defining Slits**), die den Primärstrahl definiert, zu eliminieren befinden sich als letztes optisches Element vor der Probe Guard Slits (**GS**). Falls erforderlich, kann die Intensität des Primärstrahls mit einem oder einer Kombination mehrere Abschwächer (**A**) reduziert werden. Eine Fokussierung kann mit Compound Refractive Lenses (**CRL**) erreicht werden. Da die Fokallänge solcher Beryllium-Linsen sehr groß sein kann, kann es erforderlich sein, diese optischen Elemente noch vor dem Monochromator zu installieren. Die Q -Auflösung und Specklegröße wird wesentlich durch den Abstand d zwischen Probe (**P**) und Detektor (**D**) bestimmt.

Kohärenzstrahlführung P10

Die Beamline P10 am Speicherring Petra III profitiert von einer hohen Brillanz einer low- β -Quelle und einem 5 m langen Undulator.⁵⁶ Durch einen gekühlten Doppel-Kristallmonochromator Si(111) können Photonenergien von ~ 3.8 keV bis ~ 25 keV mit einer Auflösung von 10^{-4} eingestellt werden. Die statischen SAXS-Experimente wurden mit einem single photon counting Pilatus 300K Detektor (Pixelgröße $172 \times 172 \mu\text{m}^2$) durchgeführt, während die XPCS Experimente mit einer Princeton CCD Kamera durchgeführt wurden, welche mit einer Pixelgröße von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Speckles auflösen kann. Die Auflösung in Q -Raum wurde durch den maximalen Detektorabstand von $d = 5.075$ m bestimmt. Da der kohärente Anteil der Röntgenstrahlung nur $\sim 1 - 2$ % beträgt wurde für die XPCS-Experimente der einfallende Strahl auf $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ begrenzt, womit teilweise ein Kontrast von bis zu 40 % (Kap. 8) erreicht werden konnte. Es kann in einem großen Temperaturintervall (4 K bis 500 K) und unter Einfluss eines externen Magnetfeldes (Seltenerd magnet $B_{\perp} = 0.93$ T) gemessen werden. Das verwendete Magnetfeld ist hierbei um 45° geneigt. Hiermit wird verhindert, dass parasitäre Streuung der Blenden Sektoren in und senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes kontaminiert.

High Brilliance Beamline ID02

Die SAXS-Beamline ID02 ist für den Betrieb bei 12.4 keV optimiert, wobei die drei Undulatoren und der Si(111)-Doppelmonochromator Photonenergien von ~ 8 keV bis ~ 17 keV mit einer Wellenlängenauflösung von bis zu 2×10^{-4} ermöglicht.⁵⁷ Mit einem maximal einstellbaren Detektorabstand von $d = 30$ m ist die Beamline auch für USAXS (Ultra-Kleinwinkel) konzipiert. Zur Erzeugung eines externen Magnetfeldes mit variierbarer Flussdichte wurden Seltenerdpermanentmagneten verwendet. Die Abstände der Pole können über eine schrittmotorgesteuerte Linearverstellung variiert werden, wobei die Probenposition durch gegensinnige Bewegungsrichtung der Pole stets im Zentrum verbleibt. Durch Austausch der Polpaare können sowohl Magnetfelder senkrecht (maximal 1.5 T) als auch parallel zum Primärstrahl (maximal 1.30 T) realisiert werden. Die im Vergleich zum beleuchteten Probenvolumen (typischerweise $0.2 \times 0.2 \times 1.5 \text{ mm}^3$) großen Polflächen von $60 \times 100 \text{ mm}^2$ garantieren am Ort der Probe ein sehr homogenes, gradientenfreies Magnetfeld.

Datenreduktion

Die mit einem zweidimensionalen, ortsempfindlichen Detektor erfassten Daten wurden zunächst pixelweise durch eine Leermessung korrigiert. Hierbei werden - mit der Transmission der Probe gewichtet - durch parasitäre Streuung von Blenden und Probenbehälter hervorgerufene Artefakte korrigiert. Elektronisches Rauschen des Detektors wird durch Subtraktion einer Dunkelaufnahme eliminiert. Schließlich wird mittels einer Division durch eine Flatfield-Aufnahme die unterschiedliche Effizienz der Pixel korrigiert. Die Flatfield-Aufnahme wird durch die isotrope Streuung an HBr an der Absorptionskante von Br bei etwa 13 keV erzeugt. Alle Einzelmessungen werden zuvor durch die Zählraten kalibrierter Monitordioden dividiert, um absolute Intensitäten zu erhalten. Die korrigierte Intensität ergibt sich durch

$$I_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{sample}} - \tau I_{\text{empty}} - I_{\text{dark}}}{I_{\text{sens.}}} \quad (5.2)$$

5. Experimentelle Methoden

Artefakte, u.a. durch den Primärstrahlschatten und den Detektorrand, werden durch Maskierung der entsprechenden Pixel eliminiert.

Zur Datenreduktion werden isotrope Streubilder radial gemittelt. Anisotrope Streubilder werden sektorgemittelt, wobei der Detektor in 72 Sektoren mit einer Akzeptanz von $\varphi = \pm 2.5^\circ$ partitioniert wurde. Im letzten Schritt wurden symmetrisch äquivalente Sektoren gemittelt, wonach 19 symmetrisch unabhängige Sektoren $\varphi = (0 \pm 2.5)^\circ, \varphi = (5 \pm 2.5)^\circ, \dots, \varphi = (90 \pm 2.5)^\circ$ verblieben. Im Falle geringer experimenteller Intensitäten (z.B. durch maskierte Regionen) kann die Akzeptanz der Sektoren erhöht werden, wodurch eine bessere Statistik auf Kosten der Richtungsauflösung resultiert (Abb. 5.4).

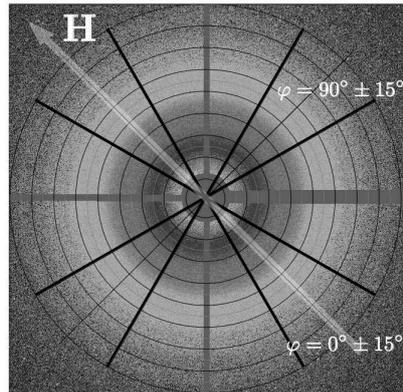


Abbildung 5.4 Streuintensität in Abhängigkeit von Richtung und Betrag des Streuvektors \mathbf{Q} , wobei parasitäre Streustrahlung resultierend von vertikalen und horizontalen Blenden entfernt wurde. Die Pixel wurden in 8 Sektoren und 8 Ringe, welche äquidistante Schritte im Betrag des Streuvektors darstellen, partitioniert.

Auflösungskorrekturen

Die Auflösungsfunktion eines realen Diffraktometers ist im Wesentlichen von der effektiven Divergenz der Streustrahlung sowie der Unschärfe der Wellenlänge $\Delta\lambda/\lambda$ abhängig. Der letztere Beitrag ist bei Röntgenstreuexperimenten mit $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-4}$ vernachlässigbar. Die effektive Divergenz resultiert aus der Primärstrahlgröße und der Apertur bzw. Pixelgröße (Abb. 5.5 links).

Das Primärstrahlprofil am Ort des Detektors kann durch eine Aufnahme des abgeschwächten, direkten Strahls bestimmt werden. Die experimentellen Daten sind eine Faltung aus der wahren Streufunktion mit der Auflösungsfunktion des Instrumentes.

Bei der modellabhängigen Auswertung wird daher die Theoriefunktion mit der Auflösungsfunktion des Instrumentes gefaltet (Abb. 5.5 rechts).

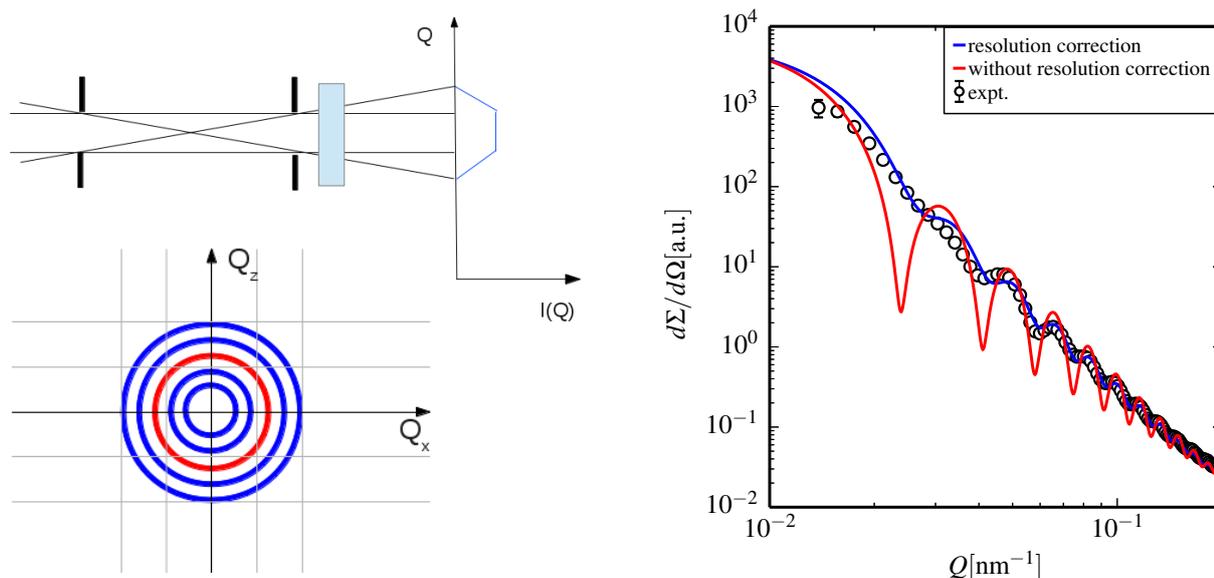


Abbildung 5.5 Schematische Darstellung des Intensitätsprofils durch Strahldivergenz (links oben) und der Verteilung von Q -Klassen auf Pixeln, wobei keine beliebig kleine Ortsauflösung erreicht werden kann (links unten). Numerische Anpassung eines experimentell gemessenen Formfaktors verdünnter Silica-Partikel nahe der Auflösungsgrenze des Instruments (rechts).

Multi- τ -Korrelation

Zur Berechnung der Intensitätsautokorrelationsfunktion (Abb. 5.6) aus einer in äquidistanten Zeitschritten aufgenommenen Sequenz von 2D-Aufnahmen ist die pixelweise Berechnung der Autokorrelationsfunktion erforderlich. Auch hierzu wird der Detektor in Abhängigkeit vom Streuvektor und des Winkels zu einem externen Feld partitioniert. Da typischerweise Sequenzen von 500 Aufnahmen mit jeweils $10^5 - 10^6$ Pixeln vorliegen, ist die Berechnung der Korrelationsfunktion numerisch aufwendig. Ist das Zeitintervall zwischen zwei Aufnahmen $\Delta\tau$, ergibt sich die Intensitätsautokorrelationsfunktion als

$$g(i\Delta\tau) = \frac{\sum_j I_j I_{j+i}}{\sum_j I_j^2}. \quad (5.3)$$

Eine effiziente Variante zur Berechnung der Intensitätsautokorrelationsfunktion ist ein mit Schieberegistern realisierter Multi- τ -Korrelator.

Dieser besteht aus mehreren linearen Schieberegistern, die typischerweise 8 oder 16 Zeitkanäle beinhalten. Werden dem zweiten linearen Korrelator jeweils die Summen der Intensitäten aus zwei Aufnahmen übergeben, ist die Arbeitsfrequenz des zweiten linearen Korrelators nur noch $1/2\Delta\tau$, des dritten $1/4\Delta\tau$, usw. Enthält ein linearer Korrelator N Zeitkanäle, ist die maximale Zeitdifferenz des ersten Schieberegisters $(N-1)\Delta\tau$, des zweiten $(N-1)2\Delta\tau$ usw., wobei die Zeitauflösung von $\Delta\tau$ über $2\Delta\tau$, $4\Delta\tau$, ... usw. sinkt. Die logarithmische sinkende Zeitauflösung führt inhärent zu einer verbesserten Statistik bei langen Korrelationszeiten, da über eine exponentiell wachsende Zahl von Zeitkanälen gemittelt wird. Gerade bei einer zweidimensionalen (Q - und winkelabhängigen) Partitionierung des Detektors erfordert die Zuordnung des jeweiligen Pixels zur entsprechenden Partition nicht unerhebliche Rechenzeit. Die Berechnung kann erheblich beschleunigt werden, indem Listen mit den Indices der zu den jeweiligen Partitionen gehörigen Pixeln zu Beginn generiert werden. Dadurch entfällt eine bei jedem Zeitschritt

5. Experimentelle Methoden

ansonsten erforderlich Zuordnung. Eine schematische Funktionsskizze des implementierten Multi- τ -Korrelators findet sich im Anhang B.

Die Berechnung der Zwei-Zeitkorrelationsfunktion, die zur Beurteilung dynamischer Inhomogenitäten herangezogen werden kann, erfordert jedoch einen linearen Mono- τ -Korrelator. Dieses deutlich zeitaufwändigere Verfahren wird jedoch typischerweise nur für eine repräsentative Partition angewendet.

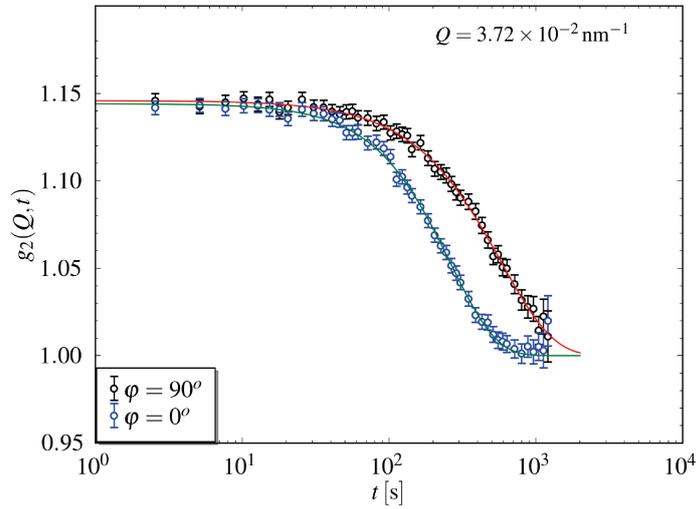


Abbildung 5.6 Intensitätsautokorrelationsfunktionen eines richtungsabhängigen Diffusionsprozesses kolloidaler Tracer. Die beiden orthogonal zueinander stehenden Richtungen zeigen unterschiedliche Relaxationsraten.

6. Formfaktoren zentrosymmetrischer Rotationskörper

Die Bedeutung sphärischer und formanisotroper kolloidaler Partikel als Modellsysteme für die Grundlagenforschung und für technische Anwendungen wurde bereits diskutiert. Für den einfachsten aller geometrischen Körper, die Kugel, existiert für den Kugelformfaktor eine analytische Lösung (Gl. 3.25), was besonders bei der Anpassung experimenteller Daten den numerischen Aufwand minimiert. Im Folgenden werden eine analytische Lösung für Ellipsoide und ein allgemeingültiger, semianalytischer Lösungsansatz für die Berechnung des Formfaktors von Rotationskörpern vergleichend betrachtet. Die Streulängendichte wird innerhalb eines homogenen Partikels konstant als ρ_0 und außerhalb als 0 angenommen. Für Rotationskörper gilt daher

$$\rho(r, \vartheta, \varphi) = \begin{cases} \rho_0 & : \text{innerhalb} \\ 0 & : \text{außerhalb} \end{cases} .$$

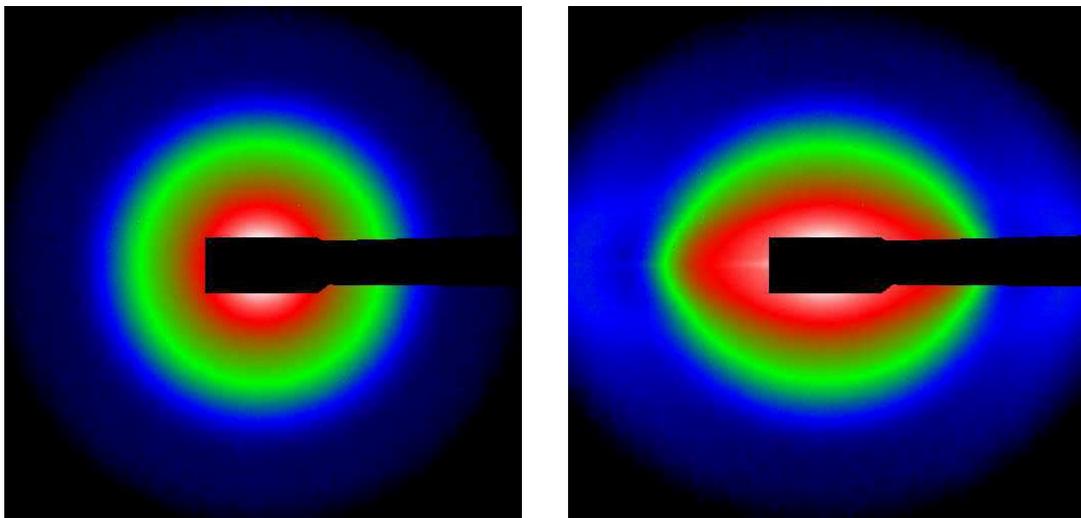


Abbildung 6.1 Experimentelle Streuintensität eines Ensembles von formanisotropen Hämatit-Partikeln in Abwesenheit (links) und Anwesenheit eines externen Magnetfeldes (rechts) in logarithmisch skaliertes Falschfarbendarstellung.

6.1. Formfaktor eines Rotationsellipsoides

Für ein Ellipsoid lässt sich eine analytische Lösung über eine Reskalierung des Kugelformfaktors darstellen. Mathematisch entspricht ein prolates Ellipsoid einer Kugel, welche um den Faktor ihres Halbachsenverhältnisses ν in z -Richtung gestreckt ist, während ein oblates Ellipsoid um den entsprechenden Faktor gestaucht wird. Im Allgemeinen gilt

$$\nu = \begin{cases} > 1 & : \text{prolat} \\ < 1 & : \text{oblat} , \end{cases}$$

womit sich das Partikelvolumen als

$$V_{\text{Ellipsoid}} = \frac{4}{3} \pi R_{\text{eq}}^3 \nu \quad (6.1)$$

$$= \nu V_{\text{Kugel}} \quad (6.2)$$

6. Formfaktoren zentrosymmetrischer Rotationskörper

beschreiben lässt, wobei R_{eq} den Äquatorialradius des Ellipsoids beschreibt. Aus der Entwicklung für den Kugelformfaktor

$$P(\mathbf{Q}) = \left(\frac{4\pi\rho}{V} \iiint_V r^2 e^{i(Q_x x + Q_y y + Q_z z)} dx dy dz \right)^2 \quad (6.3)$$

lässt sich bei einer Streckung in z -Richtung

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = r \begin{pmatrix} \cos \varphi \sin \vartheta \\ \sin \varphi \cos \vartheta \\ \nu \cos \vartheta \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

ein Ellipsoidformfaktor ableiten, wobei

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} &= e^{i(Q_x x + Q_y y + Q_z z)} \\ &= e^{i(Q_x x + Q_y y + \nu \frac{Q_z}{\nu} z)} \end{aligned} \quad (6.5)$$

für den Phasenfaktor resultiert. Gleichung 6.5 zeigt, dass durch Reskalierung des Q -Raumes in z -Richtung um $1/\nu$ der Formfaktor eines Rotationsellipsoids mit der Rotationsachse z und dem Halbachsenverhältnis ν auf den Formfaktor einer Kugel zurückgeführt werden kann. Hierbei wird auf eine reskalierte Lösung des Kugelformfaktors an der Stelle νQ_z zurückgegriffen, was in Abbildung 6.2 illustriert ist. Damit lassen sich phänomenologisch auch die formanisotropen Streubilder (Abb. 6.1)

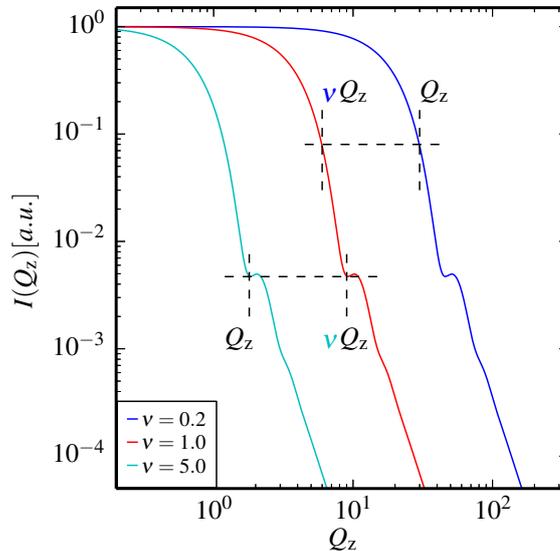


Abbildung 6.2 Umskalieren des Kugelformfaktors für Ellipsoide mit den Halbachsenverhältnissen $\nu = 0.2$ und 5.0 . In der gestreckten Richtung fällt die Intensität schneller ab, während sie in der gestauchten Richtung langsamer abklingt.

erklären, da die gestreute Intensität in Richtung Q_z schneller abnimmt. Im reziproken Raum oder Q -Raum erscheint daher die lange Partikeldimension im Streubild als kurze Dimension und umgekehrt. Für die analytische Lösung durch Reskalierung muss die rotationssymmetrische Streuintensität $I(Q)$, in Bezug auf die Detektorebene, in eine richtungsabhängige Größe $I(Q_{\text{eff}}(\vartheta_Q))$ umformuliert werden. So lässt sich der zwischen Partikelachse und Streuvektor eingeschlossene Winkel γ nach dem

6. Formfaktoren zentrosymmetrischer Rotationskörper

Seitenkosinussatz der sphärischen Trigonometrie durch die Winkel ϑ_Q , φ_Q , ϑ_P und φ_P ausdrücken. Zur Veranschaulichung sind das Ellipsoid mit der Orientierung $\mathbf{\Omega}_P = (\vartheta_P, \varphi_P)$ in Kugelkoordinaten und seine Beziehung zum Streuvektor $\mathbf{\Omega}_Q = (\vartheta_Q, \varphi_Q)$ in Abbildung 6.3 dargestellt. Bei unendlich hoher

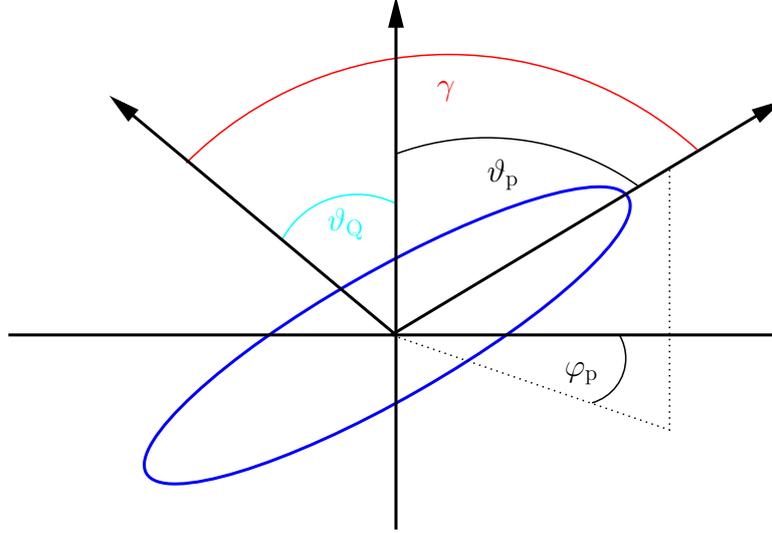


Abbildung 6.3 Darstellung eines ellipsoiden Partikels im sphärischen Koordinatensystem

Verdünnung oder $S(Q) \equiv 1$ resultiert die gesamte Streuintensität aus dem Partikelformfaktor mit der allgemeinen Form

$$\begin{aligned} I(Q, \vartheta_Q) &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\vartheta_P, \varphi_P) I(Q, \gamma) \sin \vartheta_P d\vartheta_P d\varphi_P \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\vartheta_P, \varphi_P) I(Q, \gamma(\vartheta_Q, \varphi_Q, \vartheta_P, \varphi_P)) \sin \vartheta_P d\vartheta_P d\varphi_P, \end{aligned} \quad (6.6)$$

wobei $f(\vartheta_P, \varphi_P)$ der Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) der Partikel entspricht. Das Laborsystem wird zweckmäßig durch die Richtung eines externen Feldes (Magnetfeld, Schergradient etc.) definiert. Wählt man $\varphi_Q = 0$, ergibt sich für den Seitenkosinussatz

$$\cos \gamma = \cos \vartheta_P \cos \vartheta_Q + \sin \vartheta_P \sin \vartheta_Q \cos(\varphi_P). \quad (6.7)$$

Sind alle Partikel senkrecht zur x -Richtung ausgerichtet, wie es im Streubild 6.1 (rechts) näherungsweise der Fall ist, dann gilt $\vartheta_P = \pi/2$, wobei φ_P noch frei wählbar ist. Es resultiert

$$\cos \gamma = \cos 0 + \sin \vartheta_Q \cos(\varphi_P). \quad (6.8)$$

Die Intensität $I(Q, \vartheta_Q)$ folgt aus der Integration über den Azimut φ_P .

$$I(Q, \vartheta_Q) = \frac{\int_0^{2\pi} I(Q, \gamma(\vartheta_Q, \vartheta_P, \varphi_P)) d\varphi_P}{\int_0^{2\pi} d\varphi_P} \quad (6.9)$$

Unter Nutzung der Symmetrieeigenschaften (Abb. 6.4 links) zweier zueinander senkrechter Spiegelebenen lässt sich der rechnerische Aufwand verringern, da $I(Q, \vartheta_Q)$ nur im Intervall $0 \leq \vartheta \leq \pi/2$ berechnet

6. Formfaktoren zentrosymmetrischer Rotationskörper

werden muss.

$$I(Q, \vartheta_P) = I(Q, \pi - \vartheta_P) = I(Q, \pi + \vartheta_P) = I(Q, 2\pi - \vartheta_P = -\vartheta_P) \quad (6.10)$$

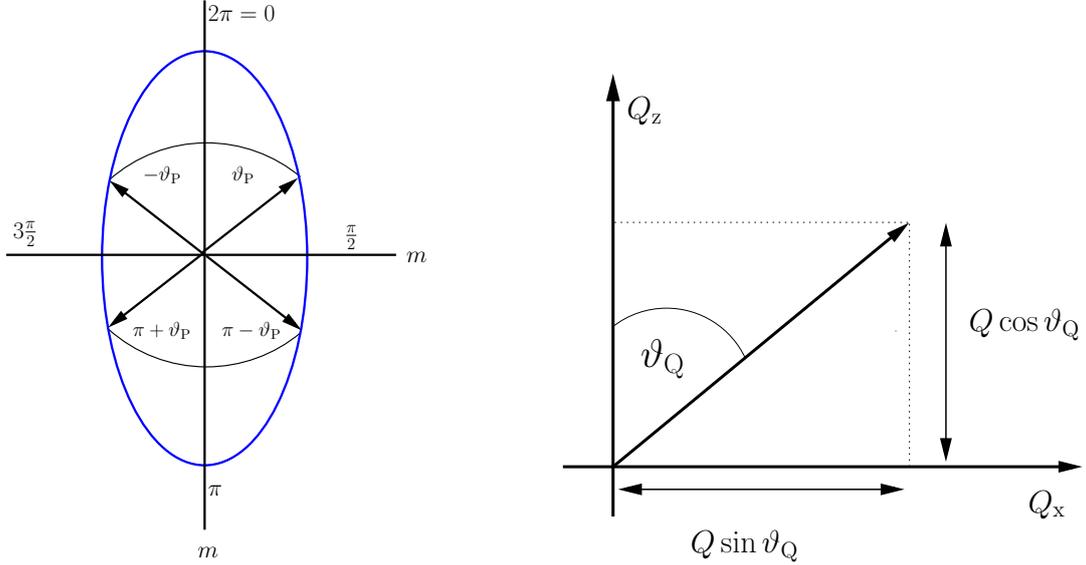


Abbildung 6.4 Darstellung der vorhandenen $\infty/m m m$ -Symmetrie (links) und orthogonale Zerlegung des Streuvektors Q (rechts)

In Abbildung 6.4 (rechts) ist die Zerlegung des Streuvektors Q in die orthogonalen Beiträge $Q_x = |Q| \sin \vartheta_Q$ und $Q_z = |Q| \cos \vartheta_Q$ dargestellt, wobei ϑ_Q der zwischen dem Partikeldirektor in z -Richtung und dem Streuvektor eingeschlossene Winkel ist. Der Skalierungsfaktor für eine beliebige Orientierung des Streuvektors ergibt sich zu

$$\begin{aligned} P_{\text{Ell.}}(Q_x, Q_z) &= P_{\text{Sph.}}(Q_x, \nu Q'_z) \\ &= P_{\text{Sph.}}\left(\sqrt{Q_x^2 + Q_z^2}\right) \\ &= P_{\text{Sph.}}\left(\sqrt{|Q|^2 \sin^2 \vartheta_Q + |Q|^2 \nu^2 \cos^2 \vartheta_Q}\right) \\ &= P_{\text{Sph.}}\left(|Q| \sqrt{(1 - \cos^2 \vartheta_Q) + \nu^2 \cos^2 \vartheta_Q}\right) \\ &= P_{\text{Sph.}}\left(|Q| \sqrt{\cos^2 \vartheta_Q (\nu^2 - 1) + 1}\right). \end{aligned} \quad (6.11)$$

Für eine gestreckte Kugel mit dem äquatorialen Radius R_{eq} und dem Halbachsenverhältnis ν kann der analytische Ausdruck für ein System polydispenser Kugeln mit einer Schulz-Flory-Verteilung verwendet werden.

Der gesuchte Wert des Partikelformfaktors $P(Q_{\text{eff.}}(Q, \nu, \vartheta_Q), R_{\text{eq}}, Z, \rho)$ wird durch Einsetzen des reskalierten Q -Werts in die Ursprungsgleichung 3.25 erhalten. Ebenfalls ist es so möglich, analytische Formfaktoren für Kern-Schale-Ellipsoide mit konstantem Verhältnis vom inneren zum äußeren Radius über Umskalieren zu erhalten.⁵⁸

Das asymptotische Grenzwertverhalten im Porod-Bereich der Modellfunktion stimmt mit dem von Kugeln überein und zeigt unabhängig vom Winkel ϑ_Q die für Kugeln typische $P(Q, \vartheta_Q) \propto Q^{-4}$ -Proportionalität, was in Abbildung 6.5 gezeigt ist. Dieses Verhalten ist bekannt, da das Grenzwertver-

6. Formfaktoren zentrosymmetrischer Rotationskörper

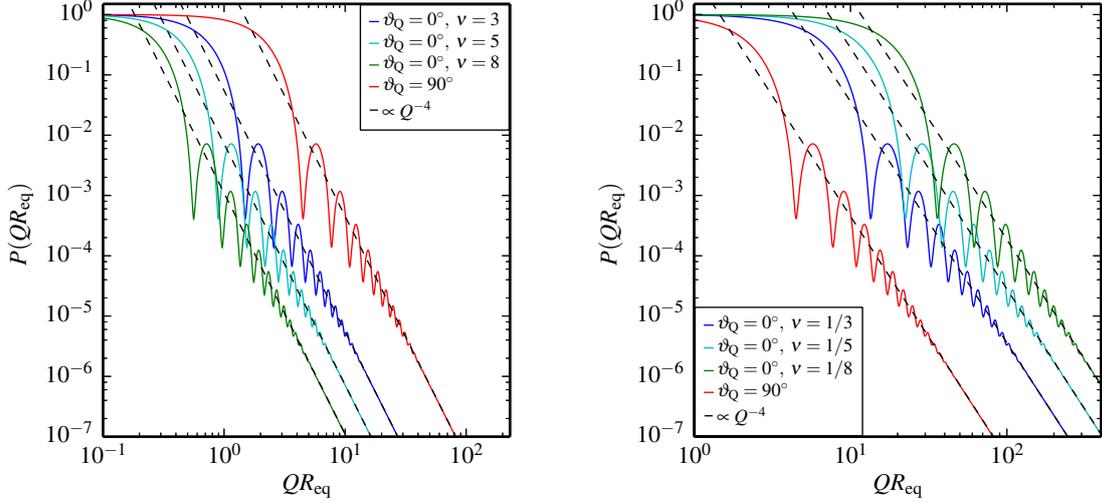


Abbildung 6.5 $P(QR_{\text{eq}})$ für ein Ensemble Schulz-Flory-verteilter ausgerichteter Ellipsoide ($Z = 100$) verschiedener Halbachsenverhältnisse für prolate (links) und oblate (rechts) Partikel. Die strichlierten Linien zeigen, dass im Porod-Bereich das Grenzwertverhalten von Q^{-4} gilt.

halten bei großen Q durch Korrelationen kleiner Abstände zwischen den Streuzentren hervorgerufen wird. Abweichungen vom typischen Q^{-4} -Verhalten entstehen durch Singularitäten wie Ecken, Kanten und Spitzen, also vor allem an Geometrien, deren Meridiankurven Unstetigkeiten in der Krümmung aufweisen. In dieser Beziehung unterscheidet sich das Rotationsellipsoid bei moderaten Anisotropien nicht von einer Kugel. Nur im Grenzfall eines unendlichen Achsenverhältnisses ν , wenn der Rotationskörper in einen unendlich langen Stab übergeht, verändert sich sein Grenzwertverhalten.

In einer verdünnten Suspension ohne Wechselwirkungen zwischen benachbarten Partikeln und ohne äußere Einflüsse, zum Beispiel durch externe Felder, haben die Partikel eine zufällige Orientierung gegenüber dem Streuvektor \mathbf{Q} und liefern ein isotropes Streubild (6.1). Die gemessene Intensität ist über alle möglichen Orientierungen $\Omega_{\mathbf{P}}$ gemittelt und die Orientierungsverteilungsfunktion $f(\vartheta_{\mathbf{P}})$ ist in ihrer allgemeinen Form als

$$f(\vartheta_{\mathbf{P}}) = \frac{1}{\int_0^{\pi/2} \sin \vartheta_{\mathbf{P}} d\vartheta_{\mathbf{P}}} = 1 \quad (6.12)$$

gegeben. Da die Streufunktion π -periodisch ist, gelten dieselben Periodizitätsbedingungen wie in Gleichung 6.10 und es ist ausreichend, über das Intervall $0 \leq \vartheta_{\mathbf{P}} \leq \pi/2$ zu integrieren. Es resultiert für den Partikelformfaktor:

$$P(Q, \nu, \vartheta_{\mathbf{Q}}, R_{\text{eq}}, Z, \rho) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} P(Q, \nu, \gamma(\vartheta_{\mathbf{P}}, \vartheta_{\mathbf{Q}}, \varphi_{\mathbf{P}}), R_{\text{eq}}, Z, \rho) \sin \vartheta_{\mathbf{P}} d\vartheta_{\mathbf{P}} d\varphi_{\mathbf{P}}. \quad (6.13)$$

Um die numerische Integration über die Winkel für große Datensätze möglichst effizient zu gestalten, wurde eine zweidimensionale Tabelle für die Partikelformfaktoren $P(Q, \gamma, \nu, R_{\text{eq}}, Z)$ für jede neue Kombination der Parameter ν , R_{eq} , und Z generiert. Zwischen den so generierten Gitterpunkten wird mit einer bikubischen Spline-Interpolation (Anhang C) die numerische Integration für den Betrag des Streuvektors Q und $\vartheta_{\mathbf{Q}}$ durchgeführt. Der resultierende, orientierungsgemittelte Formfaktor $P(Q)$ ist winkelunabhängig (Abb. 6.6) und zeigt ein isotropes Streubild, wie es in Abbildung 6.1 (links) zu sehen ist.

6. Formfaktoren zentrosymmetrischer Rotationskörper

Der orientierungsgemittelte Formfaktor $\langle P(Q) \rangle_{\vartheta_Q}$ liegt zwischen den Formfaktoren für $\vartheta_Q = 0^\circ$ und $\vartheta_Q = 90^\circ$ und besitzt ein identisches Grenzwertverhalten von $\propto Q^{-4}$. In Abbildung 6.6 (links) sieht man, dass $\langle P(Q) \rangle_{\vartheta_Q}$ wesentlich unstrukturierter ist im Falle ausgerichteter Partikel. Dies ist nachvollziehbar, da hier über verschiedene Partikeldimensionen wie Länge und Breite gemittelt wird, was wie topologische Polydispersität erscheint. Dieser Effekt wird ausgeprägter, je weiter sich das Halbachsenverhältnis ν von 1 entfernt - der Grenzfall $\nu = 1$ entspricht einer Kugel - was in Abbildung 6.6 (rechts) dargestellt ist. Ebenso wie Polydispersität kann dies die experimentelle Auswertung erschweren oder gar unmöglich machen, weshalb besonders ausgerichtete Systeme zur Bestimmung der Partikeltopologie geeignet sind. Für die Auswertung von experimentellen Daten kann zum Ermitteln der ODF ein Boltzmannansatz unter Verwendung der richtungsabhängigen, potentiellen Energie im externen Feld genutzt werden. Sind die Energiedifferenzen wesentlich größer als die thermische Energie, geht die ODF bei vollständiger Ausrichtung in eine δ -Distribution über.^{10, 58}

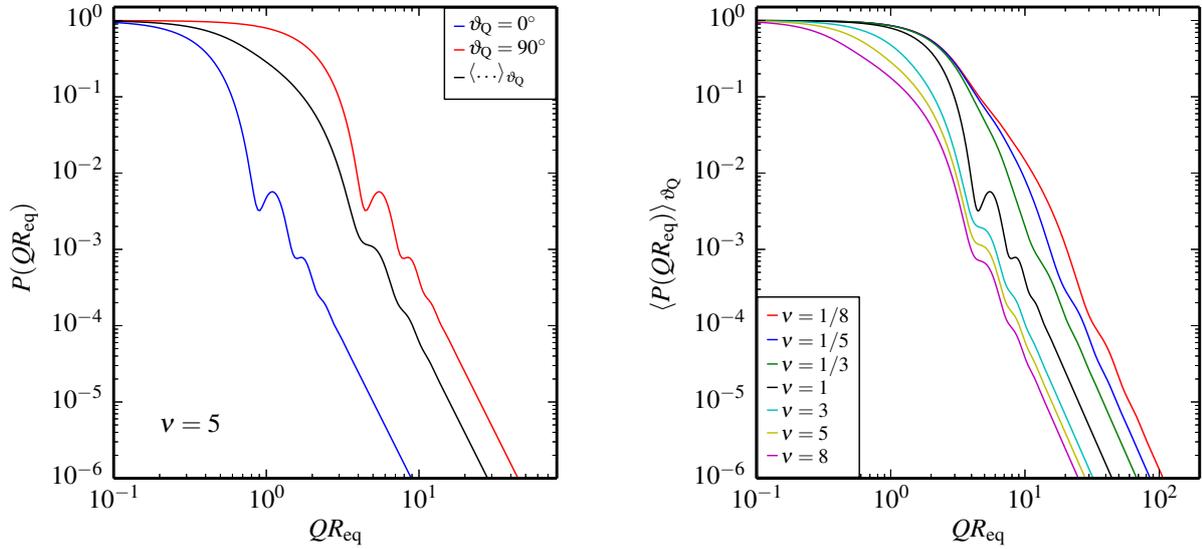


Abbildung 6.6 Formfaktoren $P(Q, \vartheta_Q = 0^\circ)$ und $P(Q, \vartheta_Q = 90^\circ)$ für ein entlang der z -Achse ausgerichtetes, nematisches Ensemble und $\langle P(Q) \rangle_{\vartheta_Q}$ für ein statistisch orientiertes Ensemble von Ellipsoiden mit $\nu = 5$ (links). Rechts sind orientierungsgemittelte Formfaktoren $\langle P(Q) \rangle_{\vartheta_Q}$ für ein statistisch orientiertes Ensemble von Ellipsoiden mit den Halbachsenverhältnissen $\nu = 1/8, 1/5, 1/3, 1, 3, 5$ und 8 dargestellt. Alle Formfaktoren sind für ein Schulz-Flory-größenverteiltes Ensemble mit $Z = 100$ dargestellt.

6.2. Formfaktoren von Rotationskörpern mit Zylindersymmetrie

Bei bekannter Meridiankurve $x(z)$ kann für einen Rotationskörper mit der Länge $2l$, einer ∞/mmm -Symmetrie und einem hieraus resultierenden Inversionszentrum im Schwerpunkt der Formfaktor über eine Integration in Zylinderkoordinaten erhalten werden. Der Formfaktor ist die auf die Vorwärtsstreuung ($Q \rightarrow 0$) normierte, von einem Objekt gestreute Intensität. Da bei Vorwärtsstreuung alle Phasenfaktoren $e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i} = 1$ sind, ist die Vorwärtsstreuung proportional zum Quadrat des Volumens des

6. Formfaktoren zentrosymmetrischer Rotationskörper

streuenden Objektes. Der Formfaktor kann demnach durch Integration in Zylinderkoordinaten als

$$\begin{aligned}
 P(Q, \vartheta_Q) &= \frac{1}{V^2} \left[\int_{-l}^l \int_0^{x(z)} \int_0^{2\pi} x(z) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\varphi dx dz \right]^2 \\
 &= \frac{1}{V^2} \left[\int_{-l}^l \int_0^{x(z)} \int_0^{2\pi} x(z) e^{-iQr \cos \gamma} d\varphi dx dz \right]^2 \\
 &= \frac{1}{V^2} \left[\int_{-l}^l \int_0^{x(z)} \int_0^{2\pi} x(z) e^{-iQr(\cos \vartheta_r \cos \vartheta_Q + \sin \vartheta_r \sin \vartheta_Q \cos(\varphi_r - 0))} d\varphi_r dx dz \right]^2.
 \end{aligned} \tag{6.14}$$

formuliert werden. Der Winkel γ zwischen dem Streuvektor \mathbf{Q} und dem Ortsvektor \mathbf{r} des Volumenelements $x(z)d\varphi dz dx$ kann über $\cos \gamma = \cos \vartheta_r \cos \vartheta_Q + \sin \vartheta_r \sin \vartheta_Q \cos(\varphi_r)$ (vergleiche Gl. 6.7) dargestellt werden. Hierbei bezeichnen ϑ_r und φ_r die Richtung von \mathbf{r} sowie ϑ_Q und φ_Q die Richtung von \mathbf{Q} , wobei der Azimut des Streuvektors φ_Q durch die gegebene Achsensymmetrie frei wählbar ist. Mit den

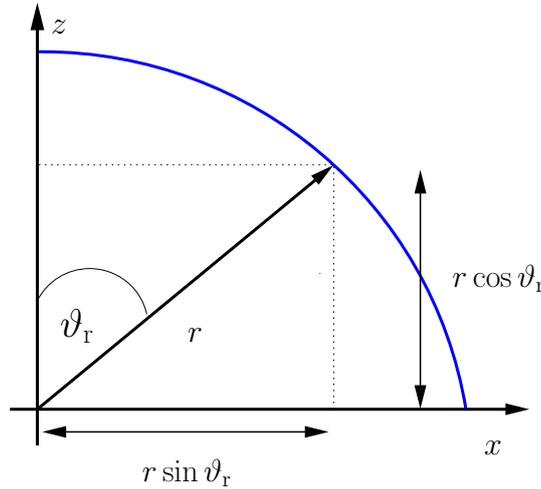


Abbildung 6.7 Veranschaulichung der trigonometrischen Gleichungen im I. Quadranten der Partikelmeridiankurve.

trigonometrischen Grundgleichungen (Abb. 6.7) ergibt sich $x = r \sin \vartheta_r$ sowie $z = r \cos \vartheta_r$, und der Ausdruck vereinfacht sich zu

$$\begin{aligned}
 P(Q, \vartheta_Q) &= \frac{1}{V^2} \left[\int_{-l}^l \int_0^{x(z)} \int_0^{2\pi} x(z) e^{-iQ(z \cos \vartheta_Q + x \sin \vartheta_Q \cos \varphi_r)} d\varphi_r dx dz \right]^2 \\
 &= \frac{1}{V^2} \left[\int_{-l}^l \int_0^{x(z)} \int_0^{2\pi} x(z) e^{-iQz \cos \vartheta_Q} e^{-iQx \sin \vartheta_Q \cos \varphi_r} d\varphi_r dx dz \right]^2 \\
 &= \frac{1}{V^2} \left[\int_{-l}^l e^{-iQz \cos \vartheta_Q} \int_0^{x(z)} x(z) \int_0^{2\pi} e^{-iQx \sin \vartheta_Q \cos \varphi_r} d\varphi_r dx dz \right]^2.
 \end{aligned} \tag{6.15}$$

6. Formfaktoren zentrosymmetrischer Rotationskörper

Nach Faktorisieren des Exponentialterms kann die Integration über $\cos \varphi_r$ separat durchgeführt werden,

$$P(Q, \vartheta_Q) = \frac{1}{V^2} \left[\int_{-l}^l e^{-iQz \cos \vartheta_Q} \int_0^{x(z)} x(z) 2\pi J_0(Qx \sin \vartheta_Q) dx dz \right]^2, \quad (6.16)$$

wobei $J_0(Qx \sin \vartheta_Q)$ die zylindrische Besselfunktion nullter Ordnung ist. Die Integration über die radiale Richtung x resultiert in

$$P(Q, \vartheta_Q) = \frac{1}{V^2} \left[\int_{-l}^l e^{-iQz \cos \vartheta_Q} 2\pi \frac{x^2(z) J_1(Qx(z) \sin \vartheta_Q)}{Qx(z) \sin \vartheta_Q} dz \right]^2 \quad (6.17)$$

mit $J_1(Qx(z) \sin \vartheta_Q)$ als zylindrischer Besselfunktion erster Ordnung. Da das Produkt aus $J_1(Qx(z) \sin \vartheta_Q)$ und $x(z)$ eine gerade Funktion ist, kann die Achsensymmetrie $f(z) = f(-z)$ ausgenutzt werden, um die Fourier-Transformation durch eine Fourier-Kosinus-Transformation zu ersetzen.

$$\begin{aligned} P(Q, \vartheta_Q) &= \frac{1}{V^2} \left[2 \int_0^l \cos(Qz \cos \vartheta_Q) 2\pi \frac{x^2(z) J_1(Qx(z) \sin \vartheta_Q)}{Qx(z) \sin \vartheta_Q} dz \right]^2 \\ &= \frac{16\pi^2}{V^2} \left[\int_0^l \cos(Qz \cos \vartheta_Q) \frac{x(z) J_1(Qx(z) \sin \vartheta_Q)}{Q \sin \vartheta_Q} dz \right]^2 \end{aligned} \quad (6.18)$$

Die ausstehende Integration über die dritte Raumrichtung dz ist im Allgemeinen nicht analytisch möglich und wird dann über einen adaptiven Gauß-Kronrod-Algorithmus gelöst, wobei $J_1(x)/x$ aus numerischen Gründen für $x \rightarrow 0$ in eine Reihe entwickelt wird (Anhang D). Um den orientierungsgemittelten Formfaktor für statistisch ausgerichtete Partikel zu erhalten, wird eine numerische Integration über alle möglichen Orientierungen des Partikels gegenüber dem Streuvektor Q durchgeführt. Da $P(Q, \vartheta_Q) = P(Q, \pi - \vartheta_Q)$ gilt, resultiert für das Orientierungsmittel

$$\langle P(\mathbf{Q}) \rangle_{\vartheta_Q} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} P(Q, \vartheta_Q) \sin \vartheta_Q d\vartheta_Q. \quad (6.19)$$

Bei realen Systemen muss die Polydispersität der Probe berücksichtigt werden. Hierfür wird eine normierte Schulz-Flory-Verteilung

$$c(R_{\text{eq}}, R_0, Z) = \frac{1}{\Gamma(Z+1)} \left(\frac{Z+1}{R_0} \right)^{Z+1} R_{\text{eq}}^Z \exp \left(-\frac{Z+1}{R_0} R_{\text{eq}} \right) \quad (6.20)$$

für den äquatorialen Radius R_{eq} der Partikel angenommen, während das Halbachsenverhältnis ν in erster Näherung als konstant angesehen wird. Für die von einem Ensemble polydisperser Partikel gestreute Intensität kann der Formfaktor mittels

$$P(Q, \vartheta_Q, R_0, \nu, Z) = \frac{1}{\langle V^2 \rangle} \int_0^\infty c(R_{\text{eq}}, R_0, Z) V^2(R_{\text{eq}}, \nu) P(Q, \vartheta_Q, R_{\text{eq}}, \nu) dR_{\text{eq}} \quad (6.21)$$

berechnet werden, wobei das Streuvermögen eines Partikels mit seinem Volumenquadrat gewichtet ist. Der Faktor $1/\langle V^2 \rangle$ mit

$$\langle V(R_0, Z, \nu)^2 \rangle = \int_0^\infty c(R_{\text{eq}}, R_0, Z) V^2(R_{\text{eq}}, \nu) dR_{\text{eq}} \quad (6.22)$$

bewahrt die Normierung des Formfaktors auf die Vorwärtsstreuung.

Spindel

Eine Spindel mit dem äquatorialen Radius R_{eq} und der Länge $2\nu R_{\text{eq}}$ ist ein Rotationskörper, welcher durch die Schnittfläche zweier gleich großer Kreise mit dem Radius $R_K = R_{\text{eq}}(\nu^2 + 1)/2$ und einem Mittelpunktsabstand von $d_K = R_{\text{eq}}(\nu^2 - 1)$ entsteht (Abb 6.8). Die resultierende Meridiankurve lautet

$$x(z) = R_{\text{eq}} - \frac{R_{\text{eq}}}{2}(\nu^2 + 1) + \frac{1}{2} (R_{\text{eq}}^2(\nu^2 + 1)^2 - 4z^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (6.23)$$

Spindeln existieren nur mit einem Halbachsenverhältnis $\nu \geq 1$, wobei der Grenzfall $\nu = 1$ einer Kugel entspricht. Unter den Randbedingungen $d \geq 0$ und $R_{\text{eq}} \leq R_K$ ist das Volumen des Partikels durch das Integral

$$V = \int_{-\nu R_{\text{eq}}}^{\nu R_{\text{eq}}} \pi x(z)^2 dz \quad (6.24)$$

analytisch zugänglich. Man erhält

$$V = \frac{2\pi}{3} \left(R_{\text{eq}}^3 \nu \left(\frac{3}{4} (1 + \nu^2)^2 - \nu^2 \right) \right) \quad (6.25)$$

$$+ \frac{3R_{\text{eq}}^3}{4} (1 + \nu^2)^2 \left(1 - \frac{1}{2} (1 + \nu^2) \right) \arcsin \left(\frac{2\nu}{1 + \nu^2} \right). \quad (6.26)$$

Im Grenzwert $R_{\text{eq}} \rightarrow R_K$ oder $\nu \rightarrow 1$ geht der Ausdruck in das Kugelvolumen $V = 4\pi R_{\text{eq}}^3/3$ über. Unter Verwendung einer Schulz-Flory-Verteilung für den äquatorialen Radius der Partikel ergibt sich

$$\langle V(R_{\text{eq}}, Z, \nu)^2 \rangle = \frac{\pi^2 R_{\text{eq}}^6}{144(Z+1)^5} \frac{\Gamma(Z+7)}{\Gamma(Z+2)} \left[3 \arcsin \left(\frac{2\nu}{1 + \nu^2} \right) (\nu^6 + \nu^4 - \nu^2 - 1) - 2(3\nu^5 + 2\nu^3 + 3\nu) \right] \quad (6.27)$$

für das quadratisch gemittelte Volumen eines Schulz-Flory-verteilten Ensembles.¹⁰ Bei ausgerichteten Partikeln wird das asymptotische Verhalten der Streufunktion bei großen Q von der Orientierung der Partikelachse zum Streuvektor abhängig. Für ausreichend große Halbachsenverhältnisse findet man für Q parallel zur Partikelachse ein ungewöhnliches Potenzgesetz $I \propto Q^{-6}$. Für Streuvektoren senkrecht zur Partikelachse findet sich unabhängig vom Halbachsenverhältnis die Proportionalität $I \propto Q^{-4}$

Zylinder

Die Meridiankurve eines $2\nu R_{\text{eq}}$ langen Zylinders (Abb. 6.9) ist $x(z) = R_{\text{eq}}$, woraus ein Volumen von $V = 2\nu\pi R_{\text{eq}}^3$ und ein gemitteltes Volumenquadrat von

$$\langle V(R_{\text{eq}}, Z, \nu)^2 \rangle = \frac{4\pi^2 \nu^2 R_{\text{eq}}^6}{(Z+1)^5} \frac{\Gamma(Z+7)}{\Gamma(Z+2)} \quad (6.28)$$

resultiert. Im ausgerichteten Ensemble zeigen sich je nach dem zwischen den Partikeldirektor und Streuvektor eingeschlossenen Winkel unterschiedliche asymptotische Grenzgesetze bei großen Streuvektoren. Bei den Winkeln $\vartheta_Q = 0^\circ$ und $\vartheta_Q = 90^\circ$ findet sich eine Proportionalität $I \propto Q^{-2}$ bzw. $I \propto Q^{-3}$. Im Bereich $0 < \vartheta_Q < \pi$ hingegen tritt eine Proportionalität $I \propto Q^{-5}$ auf.

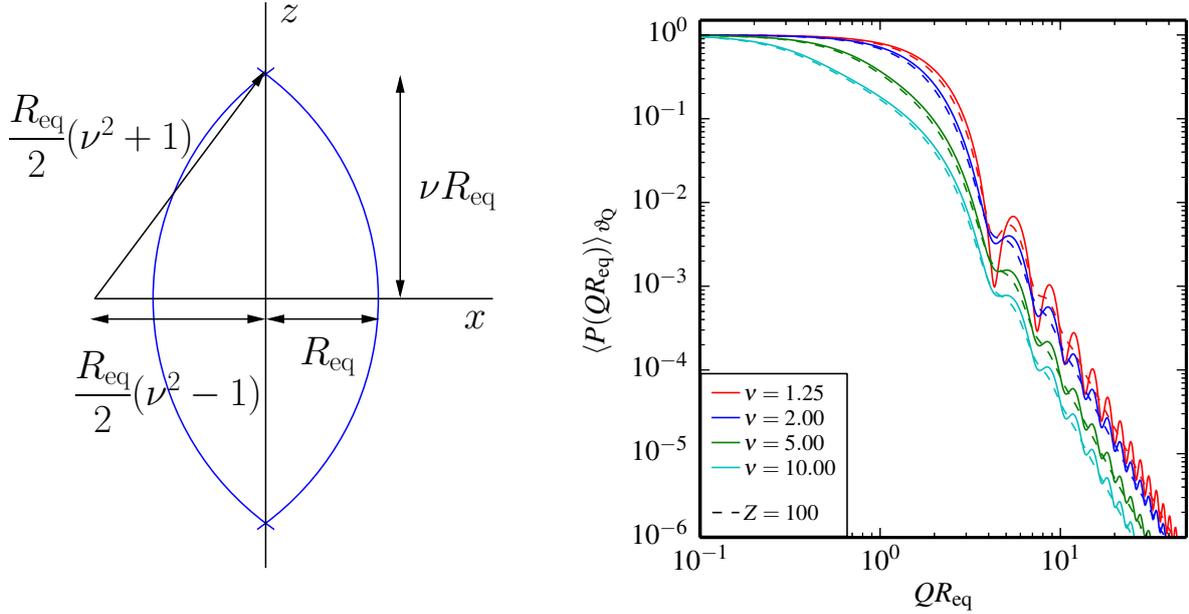


Abbildung 6.8 Links: Darstellung der Meridiankurve $x(z)$ einer Spindel. Rechts: Formfaktoren für ein statistisch orientiertes Ensemble von Spindeln mit den Halbachsverhältnissen $\nu = 1.25, 2, 5$, und 10 (durchgezogene Linien) und unter dem Einfluss einer Schulz-Flory-Verteilung mit $Z = 100$ (strichlierte Linien).

Sphärozyylinder

Ein Sphärozyylinder (Abb. 6.10) mit dem Halbachsenverhältnis ν besteht aus einem Zylinder mit dem Radius R_{eq} und der Länge $2R_{\text{eq}}(\nu - 1)$ sowie zwei Halbkugeln mit den Zentren im Abstand $(\nu - 1)R_{\text{eq}}$ und $-(\nu - 1)R_{\text{eq}}$ zum Partikelschwerpunkt. Die Meridiankurve lautet

$$x(z) = \begin{cases} R_{\text{eq}} & : -(\nu - 1)R_{\text{eq}} \leq z \leq (\nu - 1)R_{\text{eq}} \\ (R_{\text{eq}} - (z - (\nu - 1)R_{\text{eq}})^2)^{1/2} & : |z| > \nu - 1 \end{cases} \quad (6.29)$$

Das Volumen ergibt sich additiv aus dem Volumina der geometrischen Konstituenten Zylinder und Halbkugeln zu $V = 2\pi R_{\text{eq}}^3(\nu - 1/3)$. Das zur Normierung auf die Vorwärtsstreuung benötigte gemittelte Volumenquadrat eines Schulz-Flory-größenverteilten Ensembles ergibt sich zu

$$\langle V(R_{\text{eq}}, Z, \nu)^2 \rangle = \frac{4\pi^2(3\nu - 1)^2 R_{\text{eq}}^6 \Gamma(Z + 7)}{9(Z + 1)^5 \Gamma(Z + 2)}. \quad (6.30)$$

Da der Kugelradius dem äquatorialen Radius entspricht, gehen Sphärozyylinder bei der Länge 0 des zylindrischen Konstituenten, also einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 1$ in Kugeln über. Ein Halbachsenverhältnis von $\nu < 1$ führt formal zu einer negativen Länge des zylindrischen Konstituenten. Die sich überschneidenden Hemisphären schließen eine Linse ein. Für $\vartheta_Q = 0^\circ$, wenn der Streuvektor parallel zum Direktor des Partikels ausgerichtet ist, findet man das asymptotische Grenzverhalten $I \propto Q^{-4}$. Ist die Richtung des Streuvektors hingegen senkrecht zum Direktor ausgerichtet, findet man das asymptotische Grenzverhalten $I \propto Q^{-3}$. Der Exponent des asymptotischen Grenzgesetzes durchläuft ein Minimum mit $I \propto Q^{-5}$. Der kritische Winkel ϑ_Q , bei dem dieses Minimum auftritt, ist vom Halbachsenverhältnis ν abhängig. Für unendlich lange Sphärozyylinder mit $\nu \rightarrow \infty$ geht das asymptotische Grenzverhalten in das des Zylinders über. In diesem Grenzfall verschwinden die topologischen Unterschiede zum Zylinder.

6. Formfaktoren zentrosymmetrischer Rotationskörper

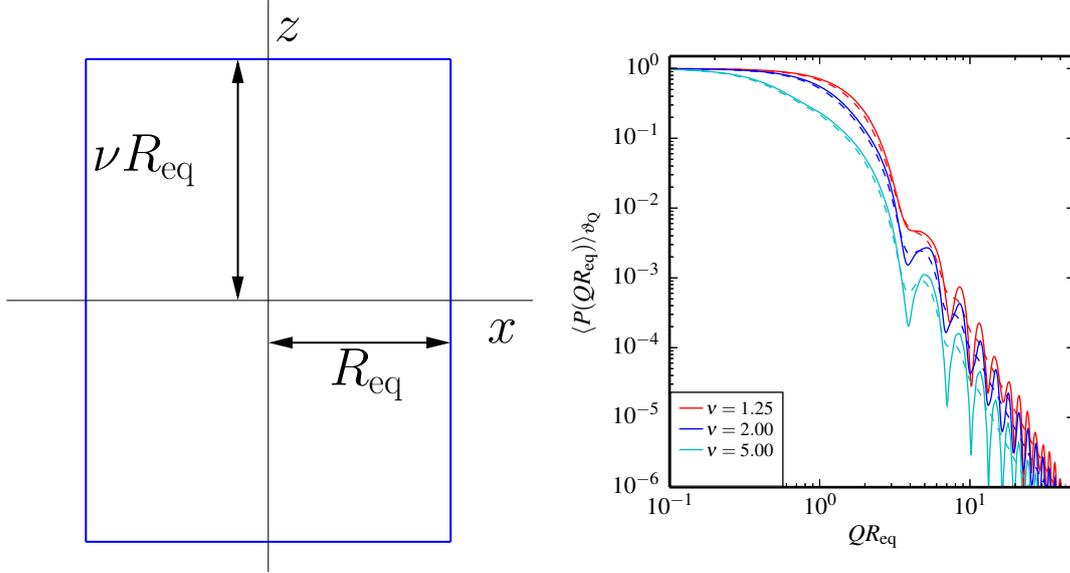


Abbildung 6.9 Links: Darstellung der Meridiankurve $x(z)$ eines Zylinders. Rechts: Formfaktoren für ein statistisch orientiertes Ensemble von Zylindern mit den Halbachsverhältnissen $\nu = 1.25, 2, 5$, und 10 (durchgezogene Linien) und unter dem Einfluss einer Schulz-Flory-Verteilung mit $Z = 100$ (strichlierte Linien).

Doppelkonus

Die Meridiankurve $x(z)$ eines Doppelkonus (Abb. 6.11) mit dem Äquatorialdurchmesser $2R_{\text{eq}}$ und der Länge $2\nu R_{\text{eq}}$ lautet

$$x(z) = R_{\text{eq}} - \frac{|z|}{\nu}. \quad (6.31)$$

Für den Doppelkonus ergibt sich ein Volumen von $V = 2\pi\nu R_{\text{eq}}^3/3$, womit der Normierungsfaktor $\langle V^2 \rangle$ für den Formfaktor eines Schulz-Flory-größenverteilten Ensembles

$$\langle V(R_{\text{eq}}, Z, \nu)^2 \rangle = \frac{4\pi^2\nu^2 R_{\text{eq}}^6}{9(Z+1)^5} \frac{\Gamma(Z+7)}{\Gamma(Z+2)} \quad (6.32)$$

lautet. Im ausgerichteten Ensemble gleicht das asymptotische Grenzwertverhalten im Bereich großer Q dem des Zylinders mit $\propto Q^{-2}$ respektive $\propto Q^{-3}$ für Q parallel bzw. senkrecht zum Partikeldirektor und $\propto Q^{-5}$ für $0 < \vartheta_Q < \pi/2$.

6.3. Verschiedene Geometrien im Vergleich

Beim Halbachsenverhältnis $\nu = 1$ sind bei den Formfaktoren der Ellipsoide, Spindeln und Sphärozyylinder die Minima sehr ausgeprägt (Abb. 6.12). Diese Körper gehen im Grenzwert $\nu \rightarrow 1$ in eine Kugel über, womit auch die Streufunktion in den orientierungsunabhängigen Kugelformfaktor übergeht. Bei den übrigen Partikelgeometrien wird durch die Orientierungsmittelung inhärent über unterschiedliche Korrelationslängen der Streulängedichte gemittelt. Zunehmende Anisotropie bewirkt daher bei den meisten Geometrien einen ähnlichen Effekt wie topologische Polydispersität, indem die Minima der Formfaktoren weniger ausgeprägt und die Streufunktionen weniger strukturiert sind.

Bei Zylinder und Sphärozyylinder, bedingt durch den zylindrischen Konstituenten, hingegen steigt bei größeren Halbachsenverhältnissen der Volumenanteil mit einer konstanten Korrelationslänge und die Minima werden ausgeprägter.

6. Formfaktoren zentrosymmetrischer Rotationskörper

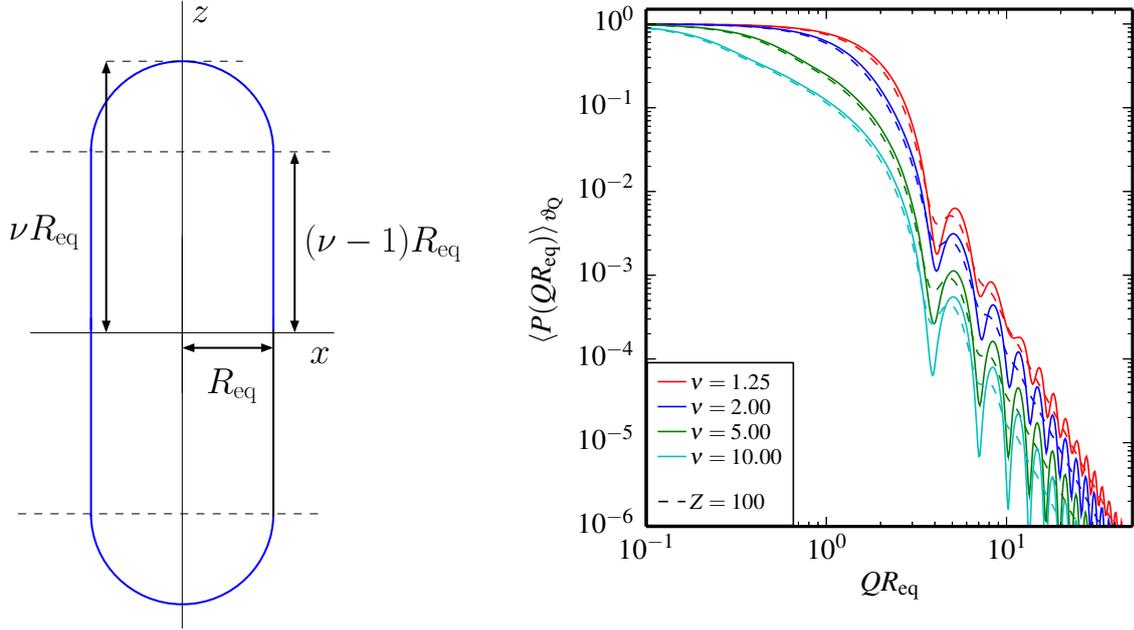


Abbildung 6.10 Links: Darstellung der Meridiankurve $x(z)$ eines Sphärozyinders. Rechts: Formfaktoren für ein statistisch orientiertes Ensemble von Sphärozyindern mit den Halbachsenverhältnissen $\nu = 1.25, 2, 5$, und 10 (durchgezogene Linien) und unter dem Einfluss einer Schulz-Flory-Verteilung mit $Z = 100$ (strichlierte Linien).

Die relative Lage der Minima hinsichtlich des Betrags des Streuvektors korrespondiert mit der statistischen Häufigkeit, mit der charakteristische Korrelationslängen in der Streulängendichte auftreten. Beim Doppelkonus tritt die maximale Korrelationslänge in Richtung der Rotationsachse nur beim Radius 0 auf, während beim Zylinder diese Korrelationslänge in jedem Punkt der kreisförmigen Grundfläche auftritt. Die hiermit im Mittel größeren Korrelationslängen beim Halbachsenverhältnis $\nu = 1$ verschieben das Minimum im Vergleich zum Kugelformfaktor zu kleinen Q . Im Falle des Doppelkonus mit $\nu = 1$ bedingen die im Mittel kürzeren Korrelationslängen im Vergleich zum Kugelformfaktor eine Verschiebung zu größeren Q .

Sphärozyylinder gehen bei $\nu \rightarrow \infty$ in Zylinder über, da der relative Unterschied beider Geometrien zueinander mit wachsenden Halbachsenverhältnis sinkt. Verstärkt wird dieser Effekt noch durch den Einfluss von Polydispersität und bereits bei einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 5$ sind die Streufunktionen von Zylindern und Sphärozyindern praktisch identisch.

Unter der Voraussetzung einer glatten Oberfläche gilt für alle Geometrien im Bereich großer QR_{eq} für den über alle Orientierungen gemittelten Formfaktor $P(QR_{\text{eq}}) \propto Q^{-4}$. Dies wurde für oblate Körper im Bereich $1 \times 10^{-2} < \nu < 1$ und für prolate Körper im Bereich $1 < \nu < 1 \times 10^2$ getestet. Nur im Grenzwert unendlich langer oder dünner Körper ändert sich dies, da Korrelationen auf sehr kleinen Längenskalen zunehmendes Gewicht erhalten. Unterschiedliches asymptotisches Verhalten im Porod-Bereich ist hingegen in ausgerichteten Ensembles zu beobachten. Der Exponent n für das asymptotische Grenzwertverhalten $P(Q, \vartheta_Q) \propto Q^{-n}$ ist von der Geometrie und dem Winkel zwischen Streuvektor und Partikeldirektor abhängig. Für $\vartheta_Q = 0^\circ$ und $\vartheta_Q = 90^\circ$ findet man im asymptotischen Grenzwert die Exponenten:

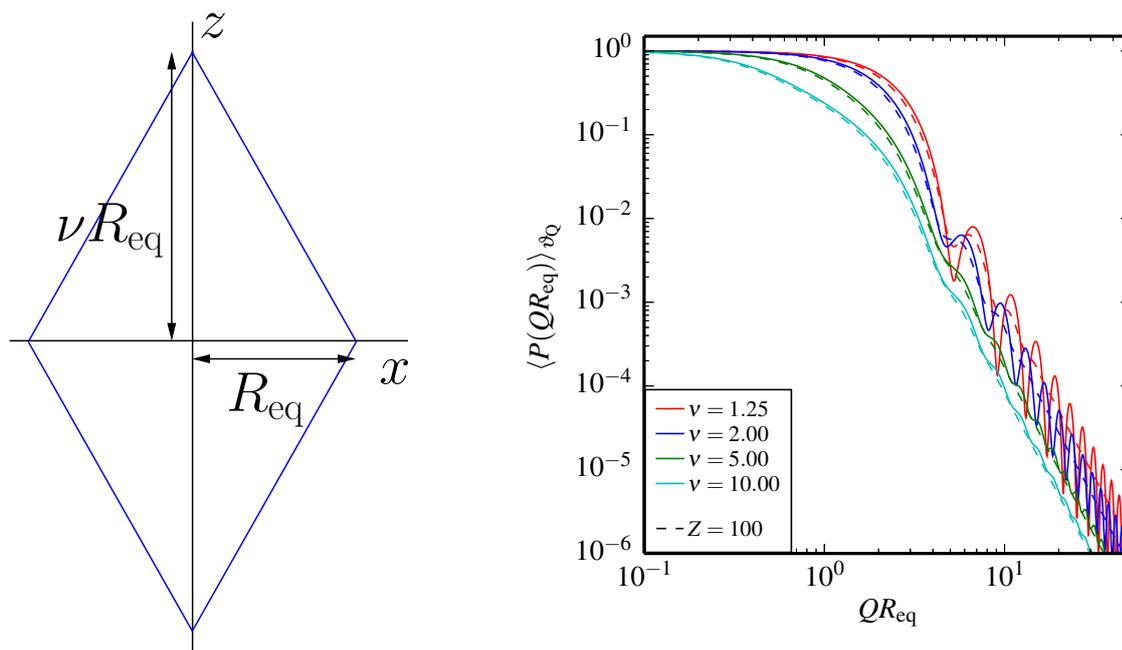


Abbildung 6.11 Links: Darstellung der Meridiankurve $x(z)$ eines Doppelkonus. Rechts: Formfaktoren für ein statistisch orientiertes Ensemble von Doppelkonen mit den Halbachsverhältnissen $\nu = 1.25, 2, 5$, und 10 (durchgezogene Linien) und unter dem Einfluss einer Schulz-Flory-Verteilung mit $Z = 100$ (strichlierte Linien).

	0°	90°
Ellipsoid	4	4
Spindel	6	4
Zylinder	2	3
Sphärozyylinder	4	3
Doppelkonus	2	3

Die Formfaktoren ausgerichteter, anisotroper Partikel besitzen zusätzlich zur Abhängigkeit vom Betrag des Streuvektors noch eine Abhängigkeit von dessen Richtung. Damit ist der Informationsgehalt durch die Richtung als zusätzlicher experimenteller Parameter deutlich erhöht. Aufgrund fehlender Orientierungsmittelung sind die Streufunktionen zudem meist strukturierter, was modellbasierte Auswertung von Streudaten vereinfacht.

Der numerische Aufwand steigt insbesondere für Geometrien, deren Streufunktion nicht analytisch zugänglich ist. Wird zusätzlich noch eine Größen- und Orientierungsverteilung berücksichtigt, erfordert die Berechnung der Streufunktion eine multidimensionale numerische Integration. Insbesondere für iterative, nichtlineare least-squares-Algorithmen müssen daher besondere Strategien bei der numerischen Integration verfolgt werden. Etwa bietet sich eine multidimensionale kubische Spline-Interpolation in einem mehrdimensionalen Gitter an, das für einen Satz topologischer Parameter nur einmal erzeugt werden muss.

6. Formfaktoren zentrosymmetrischer Rotationskörper

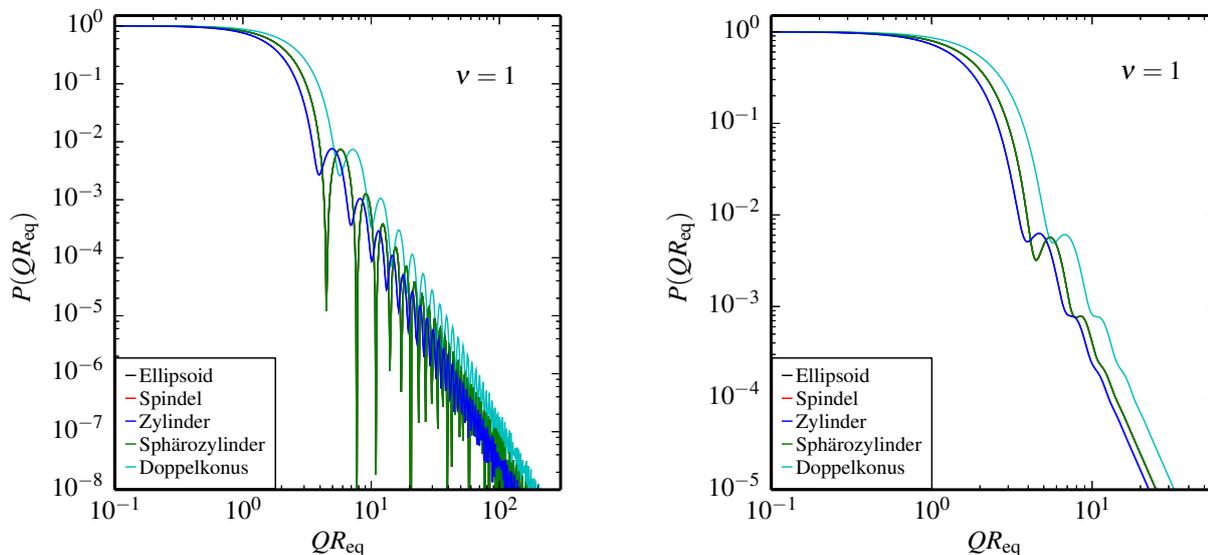


Abbildung 6.12 Formfaktoren für monodisperse Ellipsoide, Spindeln, Zylinder, Sphärozyylinder und Doppelkonen mit dem Halbachsenverhältnis $\nu = 1$ (links) und unter Berücksichtigung einer Schulz-Flory-Größenverteilung mit $Z = 100$ (rechts). Ellipsoide, Spindeln und Sphärozyylinder sind im Grenzfall $\nu = 1$ Kugeln. Damit sind für $\nu = 1$ die Streufunktionen für diese Objekte identisch.

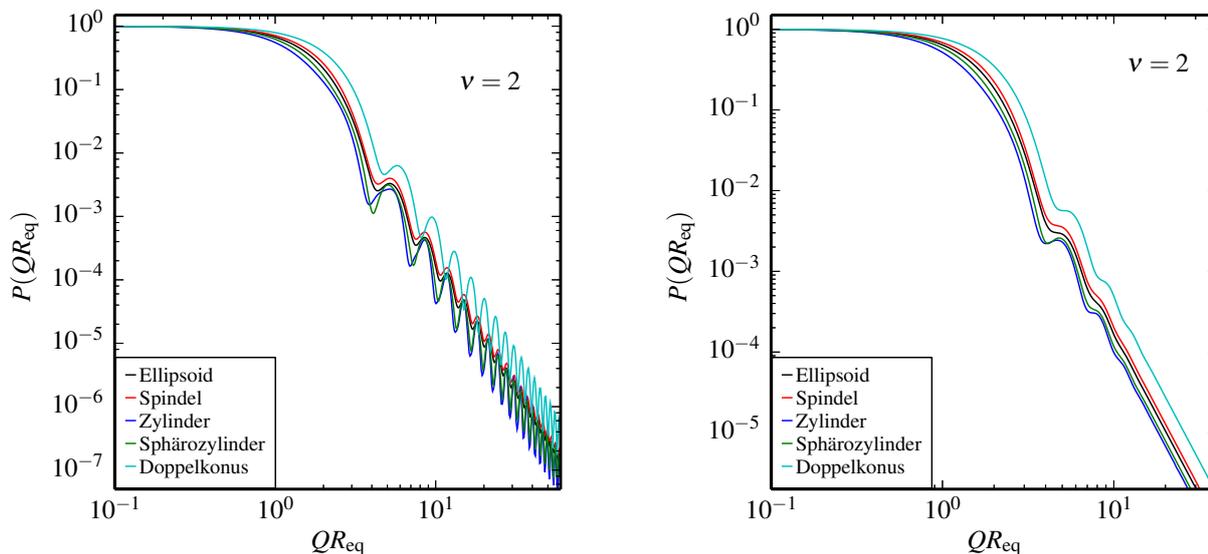


Abbildung 6.13 Formfaktoren für monodisperse, prolate Ellipsoide, Spindeln, Zylinder, Sphärozyylinder und Doppelkonen mit dem Halbachsenverhältnis $\nu = 2$ (links) und unter Berücksichtigung einer Schulz-Flory-Größenverteilung mit $Z = 100$ (rechts).

6. Formfaktoren zentrosymmetrischer Rotationskörper

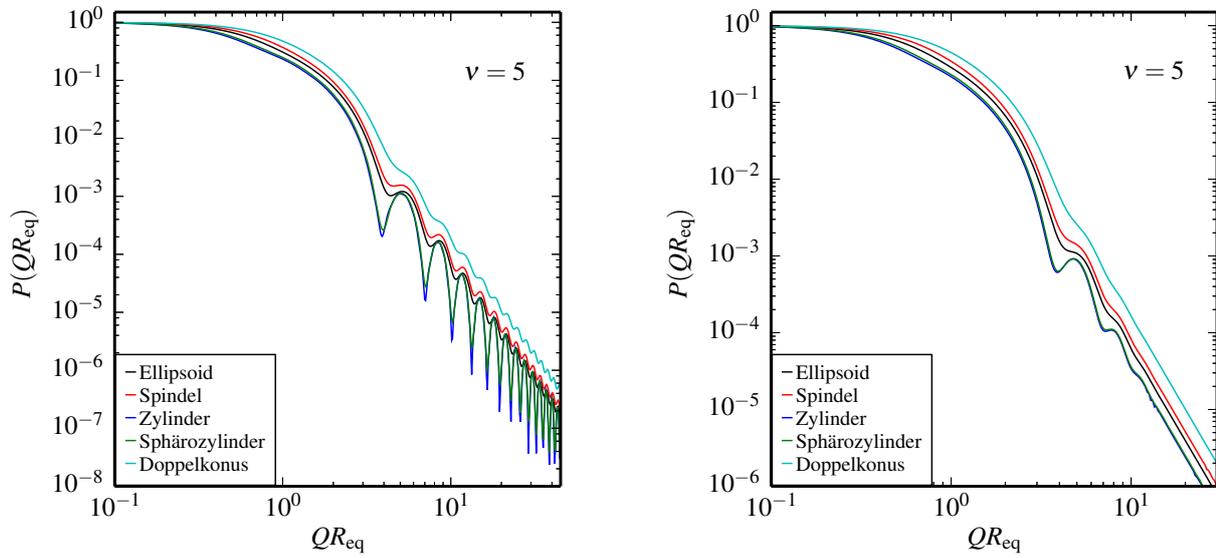


Abbildung 6.14 Formfaktoren für monodisperse, prolate Ellipsoide, Spindeln, Zylinder, Sphärozyylinder und Doppelkonen mit dem Halbachsenverhältnis $\nu = 5$ (links) und unter Berücksichtigung einer Schulz-Flory-Größenverteilung mit $Z = 100$ (rechts).

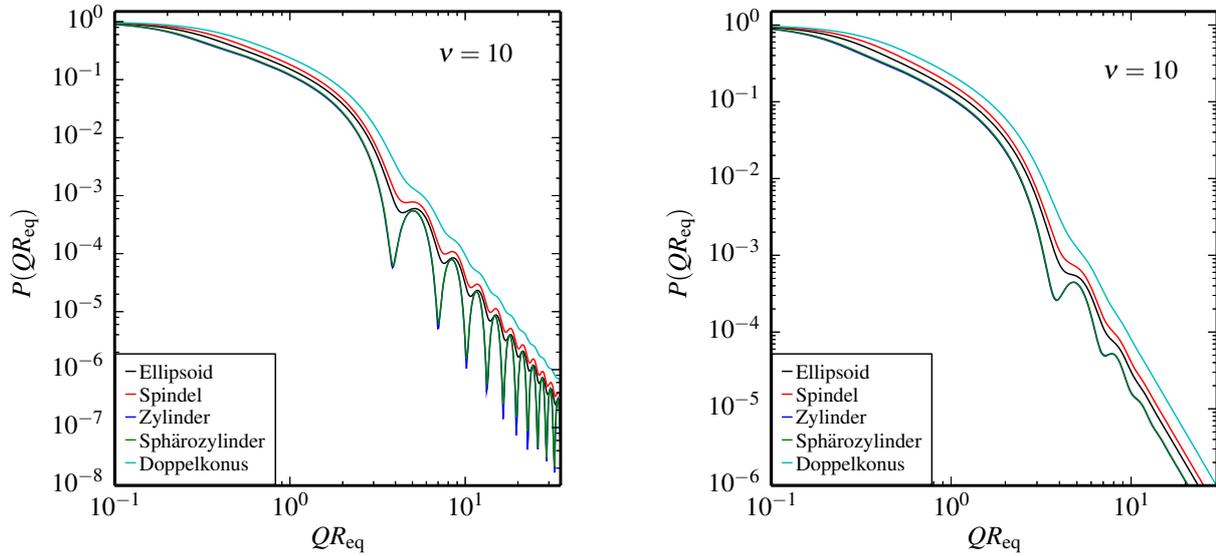


Abbildung 6.15 Formfaktoren für monodisperse, prolate Ellipsoide, Spindeln, Zylinder, Sphärozyylinder und Doppelkonen mit dem Halbachsenverhältnis $\nu = 10$ (links) und unter Berücksichtigung einer Schulz-Flory-Größenverteilung mit $Z = 100$ (rechts).

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

Formanisotrope Partikel zeigen richtungsabhängige dielektrische, magnetische und damit verbunden auch optische Eigenschaften, selbst wenn sie aus amorphen Materialien mit isotropen physikalischen Eigenschaften bestehen. Deshalb wirkt sich die rotatorische Bewegung auch auf von ihnen gestreute elektromagnetische Strahlung aus.

Für die experimentelle Beobachtung translatorischer Diffusion können quasielastische Streuexperimente unter Verwendung longitudinaler oder transversaler Wellen mit beliebiger Polarisation herangezogen werden. Für die Beobachtung rotatorischer Selbstdiffusion hingegen sind transversale Wellen mit Polarisationsanalyse erforderlich. Die rotatorische Bewegung kann untersucht werden, wenn die Polarisationsrichtung der einfallenden Welle senkrecht zu der Polarisationsrichtung der gestreuten Welle ausgerichtet ist.

Für ein frei rotierendes Partikel gilt zum Zeitpunkt $t = 0$ die Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) $p(\mathbf{\Omega}) = \delta(\mathbf{\Omega} - \mathbf{\Omega}_0)$. Nach unendlicher Zeit wird $p(\mathbf{\Omega}) = 1/(4\pi)$, wobei die generalisierten Winkelkoordinaten $\mathbf{\Omega} = \{\vartheta, \varphi\}$ die Orientierung kennzeichnen. Der mittlere Winkel zwischen Anfangs- und Endorientierung $\langle \angle(\mathbf{\Omega}_0, \mathbf{\Omega}(t)) \rangle_{t \rightarrow \infty} = \pi/2$ entspricht dem Winkel zwischen den beiden gekreuzten Polarisatoren in einem depolarisierten Streuexperiment. Da die translatorische von der rotatorischen Bewegung überlagert ist, beeinflussen beide, translatorische und rotatorische Selbstdiffusion, die depolarisierte Streufunktion.

Die wichtigste dynamische Größe, die in einem depolarisierten Lichtstreuexperiment in vertikal-horizontaler (VH-) Geometrie gemessen wird, ist die intermediäre Streufunktion, die von der Feldautokorrelationsfunktion abhängig ist und einen Zugang zur rotatorischen und translatorischen Diffusion ermöglicht. Für einzelne, nicht wechselwirkende Brownsche Partikel, wie sie in Suspensionen hoher Verdünnung vorliegen, ist die Zeitabhängigkeit dieser Korrelationsfunktion aufgrund der Rotations-Translations-Kopplung im Laborsystem nicht trivial.

Für die Charakterisierung von Suspensionen formanisotroper Partikel ist es von hoher Relevanz, den Einfluss der Partikelform, auch über das Halbachsenverhältnis hinaus, auf die statische und dynamische Streufunktion zu kennen. Mit einem Smoluchowski-Ansatz, welcher die Diffusion formanisotroper Partikel beschreibt, kann die intermediäre Streufunktion in VH-Geometrie durch eine Entwicklung in Kugelflächenfunktionen dargestellt werden.

7.1. Die depolarisierte Feldautokorrelationsfunktion $g_1^{\text{VH}}(Q, t)$

Im Folgenden sei $p(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, t)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte, ein Partikel zur Zeit t mit seinem Schwerpunkt an der Position \mathbf{r} und der Orientierung $\mathbf{\Omega} = (\sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi, \cos \vartheta)$ vorzufinden. Die Orientierung $\mathbf{\Omega}$ wird dargestellt durch die Winkel $\{\vartheta, \varphi\}$, wobei ϑ für den Polabstand und φ für den Azimut steht.

Die translatorische und rotatorische Diffusion eines Ensembles von nicht-interagierenden Partikeln können über die Smoluchowski-Gleichung beschrieben werden⁵⁹

$$\left(\nabla_{\mathbf{r}}^T \cdot \begin{bmatrix} D_{\perp} & & \\ & D_{\perp} & \\ & & D_{\parallel} \end{bmatrix} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + D_{\text{rot}} \hat{\ell}^2 \right) p(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, t) = \frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, t), \quad (7.1)$$

wobei D_{\parallel} und D_{\perp} den translatorischen Diffusionskoeffizienten parallel und senkrecht zur Rotationsachse des Rotationskörpers entsprechen, während D_{rot} für den rotatorischen Diffusionskoeffizienten der Brownschen Rotation der Partikel steht. $\nabla_{\mathbf{r}}$ ist der Raumgradient, und der Operator

$$\hat{\ell}^2 = \frac{1}{\sin \vartheta} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (7.2)$$

ist der winkelabhängige Anteil des Laplace-Operators, der auf die Orientierung $\mathbf{\Omega} = (\vartheta, \varphi)$ des Partikels zum Zeitpunkt t wirkt.

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

Im Fourierraum nimmt die Smoluchowski-Gleichung folgende Form an

$$\left(-Q^2 \hat{\mathbf{Q}}^T \cdot \left(\langle D_{\text{tr}} \rangle \begin{bmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{bmatrix} + \frac{1}{3} \Delta D_{\text{tr}} \begin{bmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 2 \end{bmatrix} \right) \cdot \hat{\mathbf{Q}} + D_{\text{rot}} \hat{\ell}^2 \right) p(\mathbf{Q}, \boldsymbol{\Omega}, t) = \frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{Q}, \boldsymbol{\Omega}, t), \quad (7.3)$$

wobei \mathbf{Q} der Streuvektor ist. Der translatorische Anteil des Diffusionstensors wird in nicht-reduzible sphärische Tensoren $\mathbf{T}^{(0)}$ und $\mathbf{T}^{(2)}$ zerlegt, wobei $\langle D_{\text{tr}} \rangle = (2D_{\perp} + D_{\parallel})/3$ und $\Delta D_{\text{tr}} = D_{\parallel} - D_{\perp}$ als Abkürzungen eingeführt werden. $\mathbf{T}^{(0)}$ stellt den Einheitstensor im ersten Summanden und $\mathbf{T}^{(2)}$ den spurlos symmetrischen Tensor im zweiten Summanden dar, was mit formalen Monopol- und Quadrupolbeiträgen zur translatorischen Diffusion korrespondiert. Die Kontraktion des Tensors $\mathbf{T}^{(2)}$ mit den Einheitsvektoren $\hat{\mathbf{Q}}^T$ und $\hat{\mathbf{Q}}$ führt mit

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi \sin \vartheta \\ \sin \varphi \sin \vartheta \\ \cos \vartheta \end{pmatrix}^T \begin{bmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi \sin \vartheta \\ \sin \varphi \sin \vartheta \\ \cos \vartheta \end{pmatrix} = 1 + 3 \cos^2 \vartheta = 2P_2(\cos \vartheta) \quad (7.4)$$

zu

$$\left(-Q^2 \langle D_{\text{tr}} \rangle - \frac{2}{3} Q^2 \Delta D_{\text{tr}} P_2(\cos \vartheta) + D_{\text{rot}} \hat{\ell}^2 \right) p(Q, \boldsymbol{\Omega}, t) = \frac{\partial}{\partial t} p(Q, \boldsymbol{\Omega}, t), \quad (7.5)$$

wobei ϑ den Winkel bezeichnet, der zwischen der in positiver z -Richtung verlaufenden Partikelachse und dem Streuvektor $\mathbf{Q} = Q\boldsymbol{\Omega}$ eingeschlossen ist. Da Streumethoden die Projektion der translatorischen Diffusion auf den Streuvektor untersuchen, ist der Winkel ϑ identisch mit dem eingeschlossenen Winkel zwischen der Partikelorientierung und der Richtung des Diffusionsweges. $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$ steht für das zweite Legendre-Polynom mit dem Argument $x = \cos \vartheta$. Mit der Zerlegung des Diffusionstensors in nicht-reduzible sphärische Tensoren kann die Smoluchowski-Gleichung im Fourierraum für die translatorische und rotatorische Diffusion von axialsymmetrischen Rotationskörpern als

$$\hat{\mathcal{L}} p(Q, \boldsymbol{\Omega}, t) = \left(\hat{\mathcal{L}}_{\langle D_{\text{tr}} \rangle} + \hat{\mathcal{L}}_{\Delta D_{\text{tr}}} + \hat{\mathcal{L}}_{\text{rot}} \right) p(Q, \boldsymbol{\Omega}, t) = \frac{\partial}{\partial t} p(Q, \boldsymbol{\Omega}, t) \quad (7.6)$$

formuliert werden, wobei $\hat{\mathcal{L}}_{\langle D_{\text{tr}} \rangle}$ den isotropen Monopolanteil des translatorischen Diffusionstensors, $\hat{\mathcal{L}}_{\Delta D_{\text{tr}}}$ den Quadrupolanteil des translatorischen Diffusionstensors und $\hat{\mathcal{L}}_{\text{rot}}$ die rotatorische Diffusion beschreiben.

Die formale Lösung dieser parabolischen partiellen Differentialgleichung kann formal als

$$e^{\hat{\mathcal{L}} t} p(Q, \boldsymbol{\Omega}, 0) = e^{\hat{\mathcal{L}}_{\langle D_{\text{tr}} \rangle} t} \cdot e^{\hat{\mathcal{L}}_{\Delta D_{\text{tr}}} t} \cdot e^{\hat{\mathcal{L}}_{\text{rot}} t} \cdot p(Q, \boldsymbol{\Omega}, 0) = p(Q, \boldsymbol{\Omega}, t) \quad (7.7)$$

beschrieben werden, da $\hat{\mathcal{L}}_{\langle D_{\text{tr}} \rangle}$, $\hat{\mathcal{L}}_{\Delta D_{\text{tr}}}$ und $\hat{\mathcal{L}}_{\text{rot}}$ kommutieren und ihre Eigenfunktionen orthogonal sind.

Die Zeitabhängigkeit depolarisierter Streufunktionen erhält man als Produkt der Lösungen aller drei Beiträge der Smoluchowski-Gleichung. Im Folgenden werden diese Teile einzeln betrachtet. Zur Berechnung der Zeitabhängigkeit der Feldautokorrelationsfunktion werden die Komponenten D_{\parallel} und D_{\perp} des translatorischen Diffusionstensors und die rotatorische Diffusionskonstante D_{rot} benötigt. Aufgrund der Axialsymmetrie der hier betrachteten Körper beeinflusst hier nur die Rotation um eine Achse senkrecht zur Partikelachse deren Streuvermögen.³³

Die depolarisierte Feldautokorrelationsfunktion für ein ergodisches Ensemble ist gegeben durch

$$g_1^{\text{VH}}(Q, t) = \frac{\langle \mathbf{E}^*(Q, \boldsymbol{\Omega}_0, 0) G(\boldsymbol{\Omega}_t, t | \boldsymbol{\Omega}_0, 0) \mathbf{E}(Q, \boldsymbol{\Omega}_t, t) \rangle_{\boldsymbol{\Omega}_0, \boldsymbol{\Omega}_t}}{\langle \mathbf{E}^*(Q, \boldsymbol{\Omega}_0, 0) \mathbf{E}^*(Q, \boldsymbol{\Omega}_0, 0) \rangle_{\boldsymbol{\Omega}_0}}, \quad (7.8)$$

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

wobei die Notation $\langle \dots \rangle_{\Omega_0, \Omega_t}$ kanonische Mittelung über die Orientierung Ω_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ und die Orientierung Ω_t der Partikel zum Zeitpunkt t anzeigt.

Der elektrische Feldvektor gestreuter elektromagnetischer Strahlung kann, da die Kugelflächenfunktionen vollständige Orthonormalbasis bilden, mit

$$\mathbf{E}(Q, \Omega(t)) = \sum_l \sum_m f_{lm}(Q) Y_{lm}(\Omega(t)) \quad (7.9)$$

in Kugelflächenfunktionen entwickelt werden. $\mathbf{E}^*(Q, \Omega(t))$ bezeichnet in 7.8 den komplex konjugierten elektrischen Feldvektor.

Der Kern $G(\Omega, t|\Omega_0, 0)$ ist die bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte, dass die Orientierung eines Objekts Ω zur Zeit t ist, wenn zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ die Orientierung $\Omega_0 = \Omega(t = 0)$ war. Diese bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte ist das Produkt der Übergangswahrscheinlichkeit $K(\Omega, t|\Omega_0, 0)$ für die Rotation von Ω_0 zu Ω und der Wahrscheinlichkeitsdichte, ein Partikel im statistischen Ensemble mit der Anfangsorientierung Ω_0 vorzufinden.

$$G(\Omega, t|\Omega_0, 0) = \frac{1}{4\pi} K(\Omega, t|\Omega_0, 0) \quad (7.10)$$

Die depolarisierte Feldautokorrelationsfunktion für rotatorische Diffusion $g_{1,\text{rot}}^{\text{VH}}(Q, t)$

Im Streuexperiment mit depolarisiertem Laserlicht in VH-Geometrie wird die Probe mit linear polarisiertem Licht mit dem elektrischen Feldvektor parallel zur z -Richtung beleuchtet. Hierbei sind also sowohl der Streuvektor \mathbf{Q} als auch der elektrische Feldvektor des gestreuten Lichts senkrecht zur z -Richtung orientiert. In VH-Geometrie wird das Streulicht nur detektiert, wenn der elektrische Feldvektor seine Orientierung während des Streuprozesses durch eine Rotation des streuenden Objekts ändert. Um das statistische Mittel über die Startorientierung Ω_0 und Endorientierung Ω zu berechnen, wird die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Orientierungen benötigt. Diese kann durch den Rotationsanteil der Smoluchowski-Gleichung bestimmt werden.

Die Übergangswahrscheinlichkeit $K(\Omega, t|\Omega_0, 0)$ für ein Partikel in einem freien Rotationsprozess kann hierbei über den rotatorischen Anteil

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\Omega, t) = D_{\text{rot}} \hat{\ell}^2 p(\Omega, t) \quad (7.11)$$

der Smoluchowski-Gleichung (Gl. 7.6) berechnet werden. Die Randbedingung $\delta(\Omega - \Omega_0)$ stellt sicher, dass das Partikel zum Zeitpunkt $t = 0$ die Orientierung Ω_0 besitzt. In Kugelflächenfunktionen entwickelt lautet die Anfangsbedingung

$$\delta(\Omega - \Omega_0) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\Omega) Y_{lm}(\Omega_0). \quad (7.12)$$

Die formale Lösung der partiellen Differentialgleichung der rotatorischen Diffusion ist damit

$$p(\Omega, t) = \sum_l \sum_{m=-l}^l \exp(-D_{\text{rot}} t \hat{\ell}^2) Y_{lm}^*(\Omega) Y_{lm}(\Omega_0), \quad (7.13)$$

wobei der Operator $\hat{\ell}^2$ auf die Orientierung Ω wirkt. Die Übergangswahrscheinlichkeit $K(\Omega, t|\Omega_0, 0)$ kann ausgedrückt werden als

$$K(\Omega, t|\Omega_0, 0) = \sum_l \sum_{m=-l}^l \exp(-l(l+1)D_{\text{rot}} t) Y_{lm}^*(\Omega) Y_{lm}(\Omega_0). \quad (7.14)$$

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

Kombiniert man die Gleichungen 7.8, 7.9 und 7.10, führt das zum Ausdruck

$$\begin{aligned}
 g_{1,\text{rot}}^{\text{VH}}(Q, t) &= \frac{\left\langle \sum_{l_1 m_1} f_{l_1 m_1}(Q) Y_{l_1 m_1}^*(\mathbf{\Omega}_0) G(\mathbf{\Omega}, t | \mathbf{\Omega}_0, 0) \sum_{l_2 m_2} f_{l_2 m_2}(Q) Y_{l_2 m_2}(\mathbf{\Omega}) \right\rangle_{\mathbf{\Omega}_0, \mathbf{\Omega}}}{\left\langle \sum_{l_1 m_1} f_{l_1 m_1}(Q) Y_{l_1 m_1}^*(\mathbf{\Omega}_0) p(\mathbf{\Omega}_0) \sum_{l_2 m_2} f_{l_2 m_2}(Q) Y_{l_2 m_2}(\mathbf{\Omega}_0) \right\rangle_{\mathbf{\Omega}_0}} \\
 &= \frac{\oint_{4\pi} \oint_{4\pi} \left(\sum_{lm} f_{lm}(Q) Y_{lm}^*(\mathbf{\Omega}_0) \right) \sum_{l'm'} \exp(-l(l+1)D_{\text{rot}}t) Y_{l'm'}(\mathbf{\Omega}) Y_{l'm'}^*(\mathbf{\Omega})}{\oint_{4\pi} \left(\sum_{lm} f_{lm}(Q) Y_{lm}^*(\mathbf{\Omega}_0) \right) \left(\sum_{l'm'} f_{l'm'}(Q) Y_{l'm'}(\mathbf{\Omega}_0) \right) d\mathbf{\Omega}_0} \\
 &\quad \times \left(\sum_{l''m''} f_{l''m''}(Q) Y_{l''m''}(\mathbf{\Omega}) \right) d\mathbf{\Omega} d\mathbf{\Omega}_0
 \end{aligned} \tag{7.15}$$

für die Feldautokorrelationsfunktion. Das in Gl. 7.15 auftretende Raumwinkelement wird mit $d\mathbf{\Omega} = \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$ abgekürzt.

Mit der Orthogonalitätsbeziehung

$$\oint_{4\pi} Y_{lm}^*(\mathbf{\Omega}) Y_{l'm'}(\mathbf{\Omega}) d\mathbf{\Omega} = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \tag{7.16}$$

der Kugelflächenfunktionen erhält man

$$\begin{aligned}
 g_{1,\text{rot}}^{\text{VH}}(Q, t) &= \frac{\sum_{lm} \sum_{l'm'} \sum_{l''m''} f_{lm}(Q) \exp(-l(l+1)D_{\text{rot}}t) \delta_{ll'} \delta_{mm'} f_{l''m''}(Q) \delta_{l'l''} \delta_{m'm''}}{\sum_{lm} \sum_{l'm'} f_{lm}(Q) f_{l'm'}(Q) \delta_{ll'} \delta_{mm'}} \\
 &= \frac{\sum_{lm} f_{lm}^2(Q) \exp(-l(l+1)D_{\text{rot}}t)}{\sum_{lm} f_{lm}^2(Q)} = \frac{1}{\langle P(Q, \mathbf{\Omega}) \rangle_{\mathbf{\Omega}}} \sum_{lm} f_{lm}^2(Q) \exp(-l(l+1)D_{\text{rot}}t). \tag{7.17}
 \end{aligned}$$

Der orientierungsgemittelte Partikelformfaktor

$$P(Q) = \langle P(Q, \mathbf{\Omega}) \rangle_{\mathbf{\Omega}} = \sum_{lm} f_{lm}^2(Q) \tag{7.18}$$

ist die gestreute Intensität eines zufällig angeordneten Ensembles normiert auf die Vorwärtsstreuung, was definitionsgemäß zu dem Grenzwert $\lim_{Q \rightarrow 0} P(Q) \equiv 1$ führt.

Der im Mittel nach der Zeit t zwischen $\mathbf{\Omega}_0$ und $\mathbf{\Omega}$ eingeschlossene Winkel kann über den kanonischen Mittelwert der Lösung des rotatorischen Anteils der Smoluchowski-Gleichung (Gl. 7.14) als

$$\langle \cos(\mathbf{\Omega} - \mathbf{\Omega}_0) \rangle_{\mathbf{\Omega}, \mathbf{\Omega}_0} = \oint_{4\pi} \oint_{4\pi} \frac{1}{4\pi} \cos(\mathbf{\Omega} - \mathbf{\Omega}_0) \sum_l \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\mathbf{\Omega}) Y_{lm}(\mathbf{\Omega}_0) \exp(-l(l+1)D_{\text{rot}}t) d\mathbf{\Omega} d\mathbf{\Omega}_0 \tag{7.19}$$

berechnet werden, da Gl. 7.14 die normierte Wahrscheinlichkeitsdichte für den Übergang von der Orientierung $\mathbf{\Omega}_0$ zur Orientierung $\mathbf{\Omega}$ ist. Der Wichtungsfaktor $\cos(\mathbf{\Omega} - \mathbf{\Omega}_0)$ wird mit Hilfe des Additionstheorems der Kugelflächenfunktionen für $l = 1$ als

$$\cos(\mathbf{\Omega} - \mathbf{\Omega}_0) = P_1(\cos(\mathbf{\Omega} - \mathbf{\Omega}_0)) = \frac{4\pi}{3} \sum_{m'=-1}^{m'=1} Y_{1m'}^*(\mathbf{\Omega}) Y_{1m'}(\mathbf{\Omega}_0) \tag{7.20}$$

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

ausgedrückt. Damit erhalten wir für den kanonischen Mittelwert

$$\begin{aligned}
g_{1,\text{rot}}^{\text{VH}}(Q, t) &= \frac{\left\langle \sum_{lm} f_{lm}(Q) Y_{lm}^*(\Omega_0) G(\Omega, t | \Omega_0, 0) \exp(-Q^2 \langle D_{\text{tr}} \rangle t) \sum_{l'm'} f_{l'm'}(Q) Y_{l'm'}(\Omega) \right\rangle_{\Omega_0, \Omega}}{\left\langle \sum_{lm} f_{lm}(Q) Y_{lm}^*(\Omega_0) p(\Omega_0) \sum_{l'm'} f_{l'm'}(Q) Y_{l'm'}(\Omega_0) \right\rangle_{\Omega_0}} \\
&= \frac{\frac{1}{4\pi} \exp(-Q^2 \langle D_{\text{tr}} \rangle t) \oint\!\!\!\!\!\oint_{4\pi} \oint\!\!\!\!\!\oint_{4\pi} \sum_{lm} f_{lm}(Q) Y_{lm}^*(\Omega_0) \sum_{l'm'} Y_{l'm'}^*(\Omega) Y_{l'm'}(\Omega)}{\frac{1}{4\pi} \oint\!\!\!\!\!\oint_{4\pi} \sum_{lm} f_{lm}(Q) Y_{lm}^*(\Omega_0) \sum_{l'm'} f_{l'm'}(Q) Y_{l'm'}(\Omega_0) d\Omega_0} \\
&\quad \times \sum_{l''m''} f_{l''m''}(Q) Y_{l''m''}^*(\Omega_0) d\Omega_0 d\Omega
\end{aligned} \tag{7.21}$$

Da nur die Beiträge mit $l = 1$ und $m = m'$ von null verschieden sind, erhält man

$$\langle \cos(\Omega - \Omega_0) \rangle_{\Omega, \Omega_0} = \frac{1}{3} \sum_{m'=-1}^{m'=1} \exp(-2D_{\text{rot}}t) = \exp(-2D_{\text{rot}}t). \tag{7.22}$$

In den Grenzfällen $t = 0$ bzw. $t = \infty$ erhält man damit

$$\langle \cos(\Omega - \Omega_0)_{t=0} \rangle_{\Omega, \Omega_0} = 1 \quad \text{und}$$

$$\langle \cos(\Omega - \Omega_0)_{t=\infty} \rangle_{\Omega, \Omega_0} = 0.$$

Nach unendlich langer Zeit muss also im Mittel $\langle \Omega - \Omega_0 \rangle = \pi/2$ sein. Damit schließt nach unendlicher Zeit im Mittel der Direktor eines Partikels mit dem Direktor desselben Partikels zur Zeit $t = 0$ einen rechten Winkel ein, der dem rechten Winkel zwischen gekreuzten Polarisatoren in einem Lichtstreuexperiment in VH-Geometrie entspricht.

Die depolarisierte Feldautokorrelationsfunktion für die translatorische Diffusion: der isotrope Anteil $g_{1, \langle D_{\text{tr}} \rangle}^{\text{VH}}(Q, t)$

Mit dem Kurzzeitlimit der Übergangswahrscheinlichkeitsdichte

$$\lim_{t \rightarrow 0} G(\Omega, t | \Omega_0, 0) = \frac{1}{4\pi} \sum_{lm} Y_{lm}^*(\Omega) Y_{lm}(\Omega_0) \tag{7.23}$$

ist der Beitrag der translatorischen Diffusion zur Feldautokorrelationsfunktion zugänglich.

Die Randbedingung $p(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r})$ für die translatorische Diffusion vereinfacht sich im Fourierraum zu $p(\mathbf{Q}, 0) = 1$. Deshalb kann die Lösung der partiellen Differentialgleichung mit $\mathbf{Q} = (Q, \Omega_Q)$

$$\hat{\mathcal{L}}_{\langle D_{\text{tr}} \rangle} p(Q, \Omega_Q, \Omega, t) = -Q^2 \langle D_{\text{tr}} \rangle p(Q, \Omega_Q, \Omega, t) = \frac{\partial}{\partial t} p(Q, \Omega_Q, \Omega, t) \tag{7.24}$$

als

$$p(Q, \Omega_Q, \Omega, t) = \exp(-Q^2 \langle D_{\text{tr}} \rangle t) \tag{7.25}$$

dargestellt werden. Da im Phasenfaktor $\exp(-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(0)))$ ein Skalarprodukt aus Streuvektor und Verrückung $\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(0)$ auftritt, wird nur die mathematische Projektion der diffusiven Verrückung auf den Streuvektor erfasst. Dies kann zur richtungsabhängigen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten genutzt werden.¹¹

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

Die depolarisierte Feldautokorrelationsfunktion für die translatorische Diffusion eines Ensembles von zufällig ausgerichteten Partikeln erhält dadurch im Orientierungsmittel die Form

$$\begin{aligned}
 g_{1, \langle D_{\text{tr}} \rangle}^{\text{VH}}(Q, t) &= \frac{\left\langle \sum_{lm} f_{lm}(Q) Y_{lm}^*(\mathbf{\Omega}_0) G(\mathbf{\Omega}, t | \mathbf{\Omega}_0, 0) \exp(-Q^2 \langle D_{\text{tr}} \rangle t) \sum_{l'm'} f_{l'm'}(Q) Y_{l'm'}(\mathbf{\Omega}) \right\rangle_{\mathbf{\Omega}_0, \mathbf{\Omega}}}{\left\langle \sum_{lm} f_{lm}(Q) Y_{lm}^*(\mathbf{\Omega}_0) p(\mathbf{\Omega}_0) \sum_{l'm'} f_{l'm'}(Q) Y_{l'm'}(\mathbf{\Omega}_0) \right\rangle_{\mathbf{\Omega}_0}} \\
 &= \frac{\frac{1}{4\pi} \exp(-Q^2 \langle D_{\text{tr}} \rangle t) \oint \oint \sum_{lm} f_{lm}(Q) Y_{lm}^*(\mathbf{\Omega}_0) \sum_{l'm'} Y_{l'm'}^*(\mathbf{\Omega}) Y_{l'm'}(\mathbf{\Omega}_0)}{\frac{1}{4\pi} \oint \sum_{lm} f_{lm}(Q) Y_{lm}^*(\mathbf{\Omega}_0) \sum_{l'm'} f_{l'm'}(Q) Y_{l'm'}(\mathbf{\Omega}_0) d\mathbf{\Omega}_0} \\
 &\quad \times \sum_{l''m''} f_{l''m''}(Q) Y_{l''m''}^*(\mathbf{\Omega}_0) d\mathbf{\Omega}_0 d\mathbf{\Omega}
 \end{aligned} \tag{7.26}$$

Mit der Orthogonalitätsbedingung Gl. 7.16 erhält man

$$\begin{aligned}
 g_{1, \langle D_{\text{tr}} \rangle}^{\text{VH}}(Q, t) &= \frac{\exp(-Q^2 \langle D_{\text{tr}} \rangle t) \sum_{lm} \sum_{l'm'} \sum_{l''m''} f_{lm}(Q) \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{l'l''} \delta_{m'm''} f_{l''m''}(Q)}{\sum_{lm} \sum_{l'm'} f_{lm}(Q) \delta_{ll'} \delta_{mm'} f_{l'm'}(Q)} \\
 &= \frac{\exp(-Q^2 \langle D_{\text{tr}} \rangle t) \sum_{lm} f_{lm}^2(Q)}{\sum_{lm} f_{lm}^2(Q)} = \exp(-Q^2 \langle D_{\text{tr}} \rangle t).
 \end{aligned} \tag{7.27}$$

Dieser Beitrag ist der einzige, der auch in polarisierter dynamischer Lichtstreuung (VV-Geometrie) sichtbar ist, bei welcher der einfallende und gestreute Strahl eine vertikale Polarisation besitzen. Es ist damit gezeigt, dass solche Experimente nur die orientierungsgemittelten translatorischen Diffusionskoeffizienten untersuchen, wenn die Partikel statistisch zum Streuvektor orientiert sind.

Die depolarisierte Feldautokorrelationsfunktion für die translatorische Diffusion: der anisotrope Anteil $g_{1, \Delta D_{\text{tr}}}^{\text{VH}}(Q, t)$

Der letzte Beitrag $g_{1, \Delta D_{\text{tr}}}^{\text{VH}}(Q, t)$ zur depolarisierten Feldautokorrelationsfunktion resultiert aus der Anisotropie des translatorischen Diffusionstensors. Die partielle Differentialgleichung

$$\hat{\mathcal{L}}_{\Delta D} p(Q, \mathbf{\Omega}, t) = -\frac{2}{3} Q^2 \Delta D_{\text{tr}} P_2(\cos \vartheta) p(Q, \mathbf{\Omega}, t) = \frac{\partial}{\partial t} p(Q, \mathbf{\Omega}, t) \tag{7.28}$$

resultiert vom spurlosen, symmetrischen Tensor $\mathbf{T}^{(2)}$ und hat die formale Lösung

$$p(Q, \mathbf{\Omega}, t) = \exp\left(-\frac{2}{3} Q^2 \Delta D_{\text{tr}} P_2(\cos \vartheta) t\right) \tag{7.29}$$

mit dem zweiten Legendre-Polynom $P_2(\cos \vartheta) = (3 \cos^2 \vartheta - 1)/2$. Das Legendre-Polynom kann über $P_2(\cos \vartheta) = (4\pi/5)^{1/2} Y_{2,0}(\mathbf{\Omega})$ als Kugelflächenfunktion dargestellt werden.

Somit kann dieser Anteil der depolarisierten Streufunktion durch

$$g_{1, \Delta D_{\text{tr}}}^{\text{VH}}(Q, t) = \frac{\left\langle \sum_{lm} f_{lm}(Q) Y_{lm}^*(\mathbf{\Omega}_0) G(\mathbf{\Omega}, 0 | \mathbf{\Omega}_0, 0) \exp\left(-\frac{2}{3} Q^2 \Delta D_{\text{tr}} \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} Y_{2,0}(\mathbf{\Omega}) t\right) \sum_{l'm'} f_{l'm'}(Q) Y_{l'm'}(\mathbf{\Omega}) \right\rangle_{\mathbf{\Omega}_0, \mathbf{\Omega}}}{\left\langle \sum_{lm} f_{lm}(Q) Y_{lm}^*(\mathbf{\Omega}_0) p(\mathbf{\Omega}_0) \sum_{l'm'} f_{l'm'}(Q) Y_{l'm'}(\mathbf{\Omega}_0) \right\rangle_{\mathbf{\Omega}_0}} \tag{7.30}$$

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

ausgedrückt werden.

Das Kurzzeitverhalten von $g_{1,\Delta D_{\text{tr}}}^{\text{VH}}(Q, t)$ ist durch die Entwicklung der Exponentialfunktion in eine Taylorreihe zugänglich. Im Kurzzeitlimit erhält man

$$p(Q, \mathbf{\Omega}_Q, \mathbf{\Omega}, t) = 1 - \frac{2}{3} Q^2 \Delta D_{\text{tr}} \left(\frac{4\pi}{5} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{2,0}(\mathbf{\Omega}) t + \mathcal{O}(t^2). \quad (7.31)$$

Durch diese Entwicklung bekommt die depolarisierte Streufunktion $g_{1,\Delta D_{\text{tr}}}^{\text{VH}}(Q, t)$ die Form

$$\begin{aligned} g_{1,\Delta D_{\text{tr}}}^{\text{VH}}(Q, t) &= \frac{\frac{1}{4\pi} \oint \oint \sum_{lm} f_{lm}(Q) Y_{lm}^*(\mathbf{\Omega}_0) \sum_{l'm'} Y_{l'm'}^*(\mathbf{\Omega}) Y_{l'm'}(\mathbf{\Omega}_0) \sum_{l''m''} f_{l''m''}(Q) Y_{l''m''}(\mathbf{\Omega}) d\mathbf{\Omega}_0 d\mathbf{\Omega}}{\frac{1}{4\pi} \oint \oint \sum_{lm} f_{lm}(Q) Y_{lm}^*(\mathbf{\Omega}_0) \sum_{l'm'} f_{l'm'}(Q) Y_{l'm'}(\mathbf{\Omega}_0) d\mathbf{\Omega}_0} \\ &- \frac{\frac{1}{4\pi} \frac{2}{3} Q^2 \Delta D_{\text{tr}} t \left(\frac{4\pi}{5} \right)^{\frac{1}{2}} \oint \oint \sum_{lm} f_{lm}(Q) Y_{lm}^*(\mathbf{\Omega}_0) \sum_{l'm'} Y_{l'm'}^*(\mathbf{\Omega}) Y_{l'm'}(\mathbf{\Omega}_0) Y_{2,0}(\mathbf{\Omega})}{\frac{1}{4\pi} \oint \oint \sum_{lm} f_{lm}(Q) Y_{lm}^*(\mathbf{\Omega}_0) \sum_{l'm'} f_{l'm'}(Q) Y_{l'm'}(\mathbf{\Omega}_0) d\mathbf{\Omega}_0} \\ &\times \sum_{l''m''} f_{l''m''}(Q) Y_{l''m''}(\mathbf{\Omega}) d\mathbf{\Omega}_0 d\mathbf{\Omega} + \mathcal{O}(t^2). \end{aligned} \quad (7.32)$$

Dies führt zu

$$\begin{aligned} g_{1,\Delta D_{\text{tr}}}^{\text{VH}}(Q, t) &= 1 - \frac{2Q^2 \Delta D_{\text{tr}} t}{3P(Q)} \left(\frac{4\pi}{5} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{lm} \sum_{l'm'} \sum_{l''m''} f_{lm}(Q) \delta_{ll'} \delta_{mm'} \\ &\times \oint \oint_{4\pi} Y_{l'm'}^*(\mathbf{\Omega}) Y_{2,0}(\mathbf{\Omega}) f_{l''m''}(Q) Y_{l''m''}(\mathbf{\Omega}) d\mathbf{\Omega} + \mathcal{O}(t^2). \end{aligned} \quad (7.33)$$

wobei $P(Q) = \langle P(Q, \mathbf{\Omega}) \rangle_{\mathbf{\Omega}} = \sum_{lm} f_{lm}^2(Q)$ wieder den orientierungsgemittelten Formfaktor darstellt. Das verbleibende Integral über drei vom Gleichen Argument $\mathbf{\Omega}$ abhängige Kugelflächenfunktionen kann mithilfe des Gaunt-Theorems

$$\int Y_{l_1 m_1}(\omega) Y_{l_2 m_2}(\omega) Y_{l_3 m_3}^*(\omega) d\omega = \left(\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l_3 + 1)} \right)^{\frac{1}{2}} C(l_1, l_2, l_3; m_1, m_2, m_3) C(l_1, l_2, l_3; 0, 0, 0) \quad (7.34)$$

gelöst werden.⁶⁰ Damit erhält man

$$\begin{aligned} g_{1,\Delta D_{\text{tr}}}^{\text{VH}}(Q, t) &= 1 - \frac{2Q^2 \Delta D_{\text{tr}} t}{3P(Q)} \left(\frac{4\pi}{5} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{lm} \sum_{l'm'} \sum_{l''m''} f_{lm}(Q) f_{l''m''}(Q) \delta_{ll'} \delta_{mm'} \\ &\times \left(\frac{5(2l'' + 1)}{4\pi(2l' + 1)} \right)^{\frac{1}{2}} C(l'', 2, l'; m'', 0, m') C(l'', 2, l'; 0, 0, 0) + \mathcal{O}(t^2) \\ &= 1 - \frac{2Q^2 \Delta D_{\text{tr}} t}{3P(Q)} \sum_{lm} \sum_{l'm''} f_{lm}(Q) f_{l'm''}(Q) \\ &\times \left(\frac{2l'' + 1}{2l + 1} \right)^{\frac{1}{2}} C(l'', 2, l; m'', 0, m) C(l'', 2, l; 0, 0, 0) + \mathcal{O}(t^2) \end{aligned} \quad (7.35)$$

mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten $C(l', l'', l; m', m'', m)$.

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

Für Rotationskörper mit einer äquatorialen Spiegelebene sind nur die Koeffizienten $f_{l,0}$ mit geraden l ungleich null. Deshalb müssen nur die Beiträge

$$C(Q) = \frac{2}{3\langle P(\mathbf{Q}) \rangle_{\Omega}} \sum_l \sum_{l'} \left(\frac{4l' + 1}{4l + 1} \right)^{\frac{1}{2}} C^2(2l', 2, 2l; 0, 0, 0) f_{2l,0}(Q) f_{2l',0}(Q) \quad (7.36)$$

berücksichtigt werden. Nur die Clebsch-Gordan-Koeffizienten $C(2l', 2, 2l; 0, 0, 0)$ mit $|2l' - 2l| \leq 2$ sind ungleich null. Die relevanten Gaunt-Koeffizienten, welche in der Kopplungsfunktion für Rotationskörper mit einer äquatorialen Spiegelebene auftreten, sind somit

$$c_{l,l'} = \left(\frac{4l' + 1}{4l + 1} \right)^{\frac{1}{2}} C^2(2l', 2, 2l; 0, 0, 0) \quad (7.37)$$

und sind im Anhang F aufgelistet.

Mit den Gaunt-Koeffizienten $c_{l,l'}$ kann die Funktion $C(Q)$ als

$$C(Q) = \frac{2}{3P(Q)} \sum_{lm} \sum_{l'm'} c_{l,l'} f_{lm}(Q) f_{l'm'}(Q) \quad (7.38)$$

geschrieben werden und führt zum Ausdruck

$$g_{1,\Delta D_{\text{tr}}}^{\text{VH}}(Q, t) = 1 - C(Q)Q^2\Delta D_{\text{tr}}t + \mathcal{O}(t^2) \approx \exp(-C(Q)Q^2\Delta D_{\text{tr}}t) \quad (7.39)$$

für das Kurzzeitverhalten der Feldautokorrelationsfunktion, welche von der Anisotropie des translatorischen Diffusionstensors herrührt.

Im Unterschied zu den Gewichtungsfaktoren der rotatorischen Beiträge kann die Kopplungsfunktion auch ohne die Entwicklung in Kugelflächenfunktionen berechnet werden, da die Orientierungsmittelung des Partikelformfaktors über $2P_2(\cos\vartheta)/3$ gewichtet ist.⁵⁹

Wenn $P(Q, \vartheta)$ den Formfaktor eines Partikels mit der Orientierung Ω beschreibt, kann die Kopplungsfunktion $C(Q)$ eines Rotationskörpers als

$$C(Q) = \frac{1}{\langle P(Q, \vartheta) \rangle_{\vartheta}} \int_0^{\pi} P(Q, \vartheta) \frac{2}{3} P_2(\cos\vartheta) \sin\vartheta d\vartheta \quad (7.40)$$

geschrieben werden, da die Winkelabhängigkeit des diffusiven Quadrupolbeitrags ($l = 2$) zu einem Faktor $2P_2(\cos\vartheta)/3$ führt und die Symmetriebeziehung $P(Q, \vartheta) = P(Q, \pi - \vartheta)$ gilt. Im rotatorischen Teil der Smoluchowski-Gleichung werden hingegen die Multipolbeiträge mit $l(l+1)$ gewichtet, was eine Separation dieser Beiträge in Multipolbeiträge notwendig macht.

Im Kontext von Rotationskörpern bezeichnet der Begriff Rotations-Translations-Kopplung die Abhängigkeit der translatorischen Mobilität und der Orientierung des Partikels im Laborkoordinatensystem, das durch den Streuvektor definiert ist. Hat ein prolates Partikel die Orientierung Ω zum Zeitpunkt t , dann ist seine Beweglichkeit parallel zu seinem Orientierungsvektor größer als senkrecht dazu. Da Streuexperimente jedoch die Projektion des Diffusionsweges auf den Streuvektor abbilden, beeinflusst bei formanisotropen Partikeln die Rotation auch die translatorische Diffusion: rotatorische und translatorische Diffusion sind für anisotrope Objekte nicht entkoppelt.

Hier ist anzumerken, dass für Körper komplexerer Geometrien ohne Inversionszentrum im Diffusionstensor von null verschiedene Beiträge $D_{\alpha\beta} \neq D_{\beta\alpha}$ auftreten. Die dann resultierenden Diffusionstensoren sind nicht mehr symmetrisch. In diesem Fall tritt eine Rotations-Translations-Kopplung bezogen auf das Partikelkoordinatensystem auf: eine Rotation bedingt dann eine Translation und umgekehrt. Solche Beiträge, die formal einem diffusiven Dipolmoment entsprechen, würden zu einem irreduziblen sphärischen Tensor $\mathbf{T}^{(1)}$ führen. Da dann der Smoluchowski-Operator insgesamt nicht mehr symmetrisch ist, kommutieren die Operatoren für translatorische und rotatorische Diffusion nicht mehr und die Eigenfunktionen sind nicht mehr orthogonal.

7.2. Entwicklung der Streufunktion in Kugelflächenfunktionen

Für die Berechnung der depolarisierten Streufunktionen in den Gleichungen 7.17, 7.27 und 7.35 werden die Entwicklungskoeffizienten $f_{lm}(Q)$ benötigt, welche Hankel-Transformationen der Entwicklungskoeffizienten $f_{lm}(r)$ sind.

Hierzu sei die reduzierte Streulängendichte eines Rotationskörpers in Polarkoordinaten für ein Partikel als

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = \begin{cases} 1 & : \text{innerhalb} \\ 0 & : \text{außerhalb} \end{cases} \quad (7.41)$$

definiert. Mit einer Symmetrieachse in z -Richtung ist diese Funktion unabhängig vom Azimut φ , und kann als $\Psi(r, \vartheta)$ formuliert werden. Ist weiterhin im Massenschwerpunkt des Partikels ein Inversionszentrum vorhanden, entsteht zusammen mit der Achsensymmetrie eine äquatoriale Spiegelebene und führt zur Paritätsbeziehung

$$\Psi(r, \vartheta) = \Psi(r, \pi - \vartheta). \quad (7.42)$$

Die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\mathbf{\Omega})$ mit

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \left(\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right)^{\frac{1}{2}} P_{lm}(\cos(\vartheta)) e^{im\varphi} \quad \forall m \geq 0 \text{ und} \quad (7.43)$$

$$Y_{l\bar{m}}(\vartheta, \varphi) = (-)^m Y_{lm}^*(\mathbf{\Omega}) \quad \forall m < 0 \quad (7.44)$$

bilden ein vollständiges Orthonormalsystem, wobei $\mathbf{\Omega} = (\vartheta, \varphi)$ für die generalisierten Winkelkoordinaten Polabstand und Azimut steht. Somit kann auch die reduzierte Streulängendichte in Kugelflächenfunktionen entwickelt werden

$$\Psi(r, \vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l f_{lm}(r) Y_{lm}(\mathbf{\Omega}), \quad (7.45)$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten $f_{lm}(r)$ über

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l f_{lm}(r) Y_{lm}(\mathbf{\Omega}) Y_{l'm'}^*(\mathbf{\Omega}) &= \Psi(r, \vartheta) Y_{l'm'}^*(\mathbf{\Omega}) \\ \oint_{4\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l f_{lm}(r) Y_{lm}(\mathbf{\Omega}) Y_{l'm'}^*(\mathbf{\Omega}) d\mathbf{\Omega} &= \oint_{4\pi} \Psi(r, \vartheta) Y_{l'm'}^*(\mathbf{\Omega}) d\mathbf{\Omega} \\ f_{l'm'}(r) &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l f_{lm}(r) \delta_{ll'} \delta_{mm'} = \oint_{4\pi} Y_{l'm'}^*(\mathbf{\Omega}) \Psi(r, \vartheta) d\mathbf{\Omega} \end{aligned}$$

durch

$$f_{lm}(r) = \oint_{4\pi} Y_{lm}^*(\mathbf{\Omega}) \Psi(r, \vartheta) d\mathbf{\Omega} \quad (7.46)$$

gegeben sind.

Bei bekannter Meridiankurve $x(z)$ eines rotationssymmetrischen Partikels kann die Funktion $\Psi(r, \vartheta)$ dadurch erhalten werden (Abb. 7.1), dass der kritische Polabstand $\vartheta_c(r)$, bei welchem der Rotationskörper eine Kugel mit dem Radius r schneidet, berechnet wird. Mit $\vartheta_c(r)$ kann $\Psi(r, \vartheta)$ als

$$\Psi(r, \vartheta) = 1 - \mathcal{H}(\cos \vartheta_c) + \mathcal{H}(\cos(\pi - \vartheta_c)) \quad (7.47)$$

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

formuliert werden, wobei $\mathcal{H}(\cos \vartheta)$ die Heaviside-Funktion beschreibt.

$$\mathcal{H}(\cos \vartheta_c) = \int_{-1}^1 \delta(\cos(\vartheta - \vartheta_c)) d \cos \vartheta \quad (7.48)$$

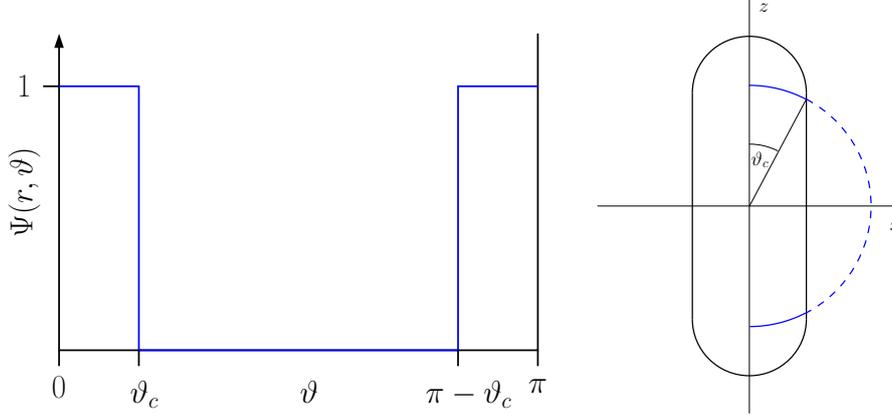


Abbildung 7.1 Die reduzierte Streulängendichte $\Psi(r, \vartheta)$ als Stufenfunktion des kritischen Polabstandes ϑ_c und $\pi - \vartheta_c$. Die kritischen Polabstände ϑ_c und $\pi - \vartheta_c$ hängen vom Radius r ab und sind über die Meridiankurve $x(z)$ des Partikels zugänglich.

Die Schnittpunkte von Kugeln mit Rotationskörpern - der kritische Polabstand

Für die Berechnung der Entwicklungskoeffizienten sind die Polabstände der Schnittpunkte der Kugeln mit den Meridiankurven der Rotationskörper notwendig. Im Folgenden sei $\xi = \cos \vartheta_c$ der Kosinus des kritischen Polabstandes, bei welchem die Kugeln die Rotationskörper schneiden. Aus Symmetriegründen, bedingt durch die äquatoriale Spiegelebene, kann ein identischer Schnittpunkt bei $\pi - \vartheta_c$ gefunden werden. Die kritischen Polabstände sind durch die Meridiankurven $x(z)$ zugänglich, wobei der Vereinfachung wegen reduzierte Einheiten, also $R_{\text{eq}} = 1$, verwendet werden. Die Meridiankurve eines **Ellipsoides** ist gegeben durch

$$x(z) = \left(1 - \frac{z^2}{\nu^2}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (7.49)$$

Es existiert nur ein symmetrisch unabhängiger Schnittpunkt mit Kugeln am kritischen Polabstand

$$\xi = \cos \vartheta_c = \left(\frac{r^2 - 1}{\nu^2 - 1}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (7.50)$$

Die Meridiankurve einer **Spindel** ist durch

$$x(z) = \frac{\nu^2 + 1}{2} \pm \frac{1}{2} (\nu^2(\nu^2 + 2) - 4z^2 + 1)^{\frac{1}{2}} \quad (7.51)$$

gegeben und führt auch zu einem einzigen, symmetrisch unabhängigen kritischen Polabstand von

$$\xi = \cos \vartheta_c = \pm \left(1 - \left(\frac{r^2 - \nu^2}{r(1 - \nu^2)}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (7.52)$$

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

Die reduzierte Meridiankurve eines **Zylinders** ist $x(z) = 1$. Für $r \leq \nu$ existiert nur ein symmetrisch unabhängiger kritischer Polabstand, während im Bereich $\nu < r \leq (\nu^2 + 1)^{1/2}$ ein zusätzlicher zur z -Achse zentrierter Kreis als Schnittlinie existiert. Die kritischen Polabstände sind gegeben durch

$$\xi = \cos \vartheta_c = \begin{cases} \pm \left(\frac{r^2 - 1}{r^2} \right)^{\frac{1}{2}} & r \leq \nu \\ \left\{ \begin{array}{l} \pm \left(\frac{r^2 - 1}{r^2} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \pm \left(1 - \frac{r^2 - \nu^2}{r^2} \right)^{\frac{1}{2}} \end{array} \right\} & \nu < r \leq (\nu^2 + 1)^{\frac{1}{2}} . \end{cases} \quad (7.53)$$

In der Region $\nu < r < (\nu^2 + 1)^{1/2}$ existieren demnach für Zylinder zwei symmetrisch unabhängige Schnittpunkte, was zu den Entwicklungskoeffizienten

$$f_{2l}(r) = 2((4l + 1)\pi)^{\frac{1}{2}} [\Xi_{2l}(\xi_1(r)) - \Xi_{2l}(\xi_2(r))] \quad (7.54)$$

führt. Hier steht $|\xi_1(r)| < |\xi_2(r)|$ für den Kosinus der beiden unabhängigen kritischen Polabstände. Die Meridiankurve für einen **Sphärozyylinder** mit einer Rotationsachse in z -Richtung ist

$$x(z) = \begin{cases} 1 & : -(\nu - 1) \leq z \leq \nu - 1 \\ \pm (1 - (z - (\nu - 1))^2)^{1/2} & : |z| > \nu - 1 \end{cases} . \quad (7.55)$$

Die symmetrieäquivalenten Polabstände der Schnittpunkte mit Kugeln können als

$$\xi = \cos \vartheta_c = \begin{cases} \pm \left(\frac{r^2 - 1}{r^2} \right)^{\frac{1}{2}} & : r \leq ((\nu - 1)^2 + 1)^{\frac{1}{2}} \\ \pm \left(1 - \frac{(1 - (\nu - 1))^2}{r^2} \right)^{1/2} & : ((\nu - 1)^2 + 1)^{\frac{1}{2}} < r \leq \nu \end{cases} \quad (7.56)$$

ausgedrückt werden.

Bei der Entwicklung des **Doppelkonus** existieren mehr als zwei symmetrieäquivalente Schnittpunkte mit Kugeln des Radius $r_c < r < 1$, wobei $r_c = \sin(\arctan \nu)$ den Radius der größten Kugel bezeichnet, die vollständig im Doppelkonus enthalten ist. In diesem Gebiet kann der Kosinus des kritischen Polabstandes als

$$\xi_{1,2} = \cos \vartheta_{c_{1,2}} = \pm \frac{\nu}{(1 + \nu^2)r} \left(1 \pm \left(r^2(1 + \nu^2) - \nu^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (7.57)$$

ausgedrückt werden. Bei $1 < r < \nu$ existieren nur zwei symmetrisch äquivalente Schnittpunkte bei einem kritischen Polabstand von

$$\xi = \cos \vartheta_c = \pm \frac{\nu}{(1 + \nu^2)r} \left(1 + \left(r^2(1 + \nu^2) - \nu^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right) . \quad (7.58)$$

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

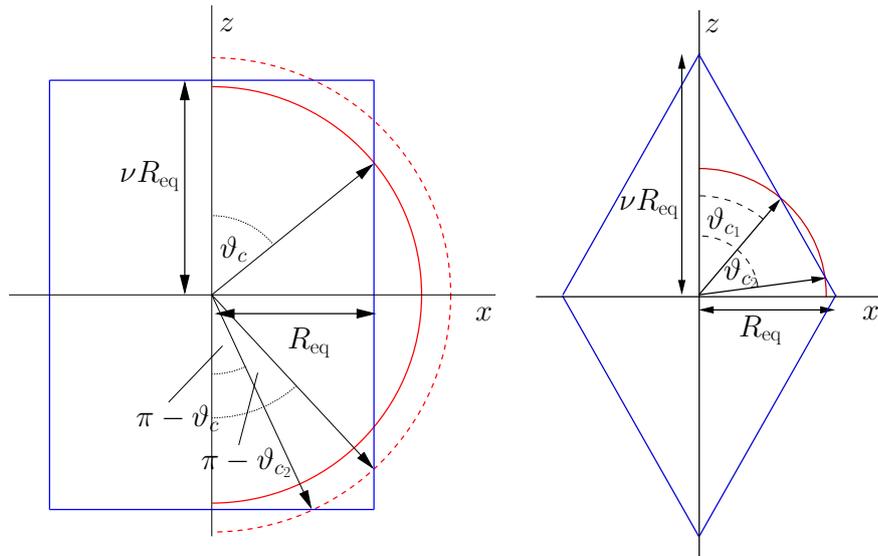


Abbildung 7.2 Die Meridiankurven eines Zylinders mit einem kritischen Polabstand für die Schnittpunkte mit Kugeln des Radius $r < \nu$ und zwei kritischen Polabständen für Schnittpunkte mit Kugeln des Radius $\nu < r \leq (\nu^2 + 1)^{1/2}$ (links) und eines Doppelkonus mit zwei kritischen Polabständen für die zwei Schnittpunkte eines Doppelkonus mit Kugeln des Radius $r_c < r < 1$ (rechts)

In Abbildung 7.3 ist der kritische Polabstand für die Schnittpunkte mit Kugeln für ausgewählte Halbachsenverhältnisse ν dargestellt. Bei einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 1$ gehen Ellipsoide, Spindeln und Sphärozyylinder in eine Kugel über. Für $r > 1$ können demnach keine Schnittpunkte existieren, andererseits sind alle Kugeln mit $r < 1$ vollständig enthalten. Während der Sphärozyylinder bei kleinen Halbachsenverhältnissen dem Ellipsoid ähnelt, nimmt bei großen Halbachsenverhältnissen der geometrische Unterschied zu Zylindern soweit ab, dass die Kurven sich nur noch bei großen Kugelradien unterscheiden. Im Folgenden werden Zylinder, Sphärozyylinder, Spindeln und Doppelkonen betrachtet. Bei diesen Körpern wird selbst bei großen Halbachsenverhältnissen eine zufriedenstellende Konvergenz der Entwicklung in Rotationsvarianten erreicht.

Bei Ellipsoiden ist die Krümmung der Oberfläche der einer Kugel ähnlicher als bei den übrigen Geometrien. Bei großen Halbachsenverhältnissen treten daher für $r \approx \nu$ Entwicklungskoeffizienten auf, bei denen $|\xi| \approx 1$ ist. Aufgrund der Gewichtung mit r^2 sind solche Beiträge von hoher Relevanz, was die Konvergenz der Entwicklung beeinträchtigt.

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

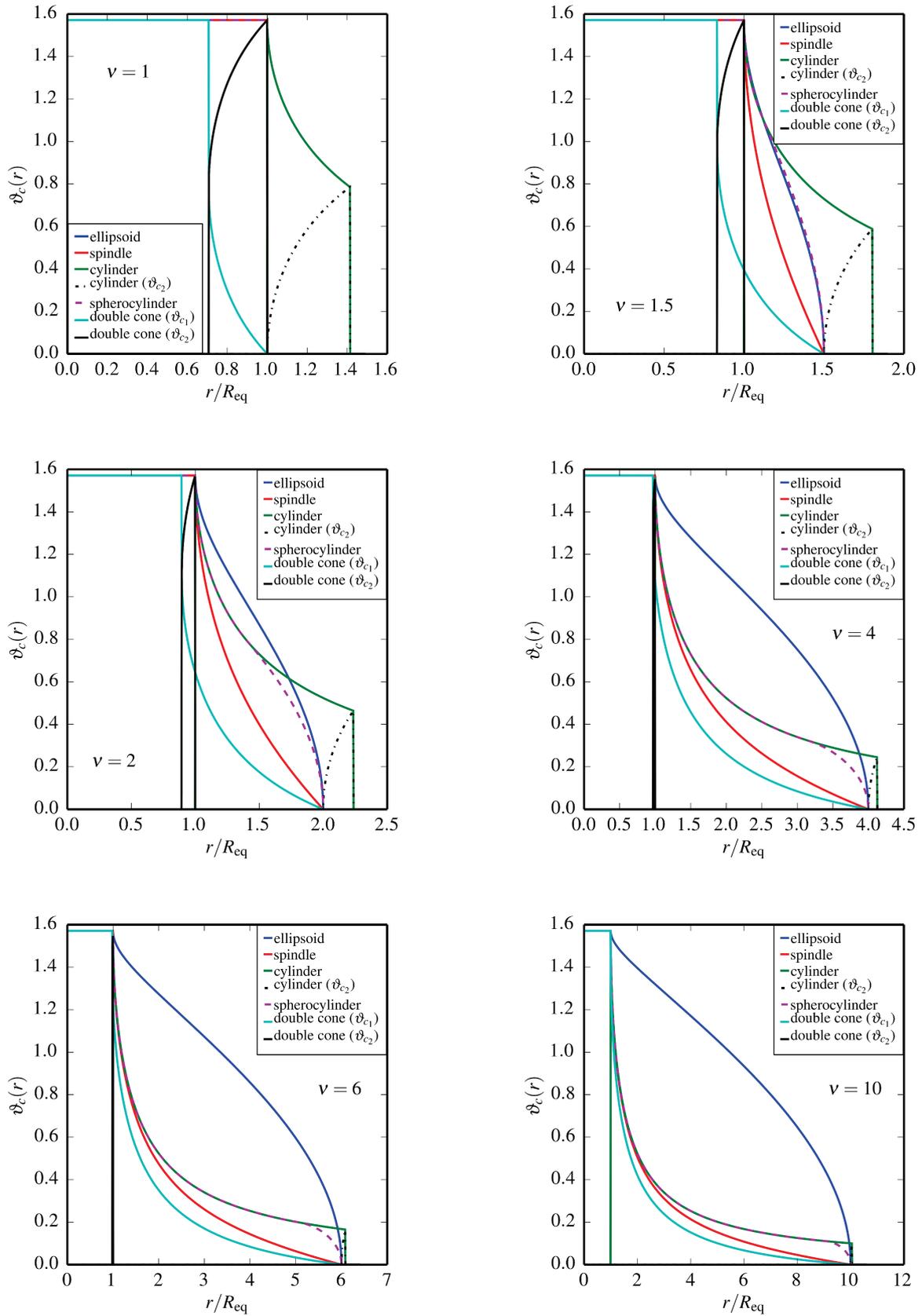


Abbildung 7.3 Kritischer Polabstand der Schnittpunkte verschiedener Rotationskörper mit den Halbachsenverhältnissen $\nu = 1, 1.5, 2, 4, 6$ und 10 mit Kugeln als Funktion des Radius.

Die Entwicklungskoeffizienten $f_{lm}(r)$

Bei der Entwicklung der winkelabhängigen Funktion $\Psi(r, \vartheta, \varphi)$ in Kugelflächenfunktionen treten die Entwicklungskoeffizienten

$$f_{lm}(r) = \iint_{4\pi} \Psi(r, \vartheta, \varphi) Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) d \cos \vartheta d\varphi \quad (7.59)$$

auf. Da für Rotationskörper $\Psi(r, \vartheta)$ symmetriebedingt unabhängig vom Azimut φ ist, ergibt die Integration über φ

$$f_{lm}(r) = \int_{-1}^1 \Psi(r, \vartheta) \left(\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right)^{\frac{1}{2}} P_{lm}(\cos \vartheta) d \cos \vartheta \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} d\varphi \quad (7.60)$$

$$\text{mit} \quad \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} d\varphi = \begin{cases} 2\pi & : m = 0 \\ 0 & : m \neq 0 \end{cases} \quad (7.61)$$

nur für $m = 0$ einen Faktor 2π . Da die Beiträge für $m \neq 0$ verschwinden, sind nur die Koeffizienten $f_{l,0}$ von null verschieden.

Da die betrachteten Rotationskörper zusätzlich eine äquatoriale Spiegelebene besitzen, gilt $\Psi(r, \vartheta) = \Psi(r, \pi - \vartheta)$. Bedingt durch die Parität der Legendre-Polynome (Abb. 7.4)

$$P_l(x) = (-)^l P_l(-x) \quad (7.62)$$

sind alle Entwicklungskoeffizienten mit ungeraden l null. Da nur Entwicklungskoeffizienten $f_{2l,0}(r)$ von null verschieden sind, wird im Folgenden die abgekürzte Schreibweise $f_{2l}(r) = f_{2l,0}(r)$ benutzt.

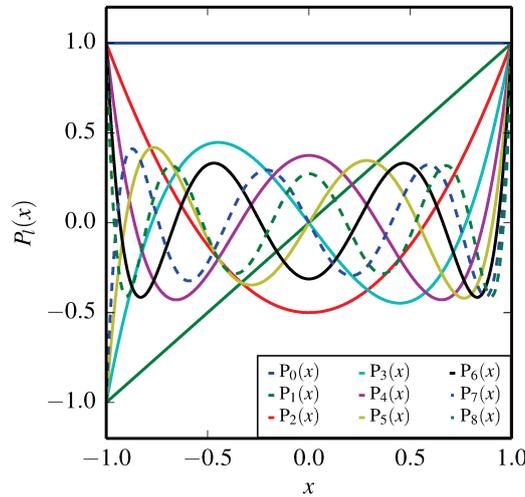


Abbildung 7.4 Darstellung der ersten Legendre-Polynome $P_l(x)$. Gerade Ordnungen $P_{2l}(x)$ sind achsensymmetrisch und ungerade Ordnungen $P_{2l+1}(x)$ punktsymmetrisch in Bezug auf den Koordinatenursprung

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

Somit resultieren als relevante Entwicklungskoeffizienten

$$\begin{aligned}
 f_{2l}(r) &= 2\pi \int_{-1}^1 \left(\frac{4l+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} P_{2l}(x) \Psi(r, x) \, dx \\
 &= ((4l+1)\pi)^{\frac{1}{2}} \left(\int_{-1}^{-1+\xi} P_{2l}(x) \, dx + \int_{1-\xi}^1 P_{2l}(x) \, dx \right) \\
 &= ((4l+1)\pi)^{\frac{1}{2}} 2 \int_{1-\xi}^1 P_{2l}(x) \, dx = 2((4l+1)\pi)^{\frac{1}{2}} 2\Xi_{2l}(\xi(r))
 \end{aligned} \tag{7.63}$$

mit $x = \cos\vartheta$ und $\xi = \cos\vartheta_c$. Diese Koeffizienten $\Xi(\xi(r))$ hängen nicht direkt von der Partikelform ab, sondern nur vom Kosinus der kritischen Polarwinkel $\xi(r) = \cos\vartheta_c(r)$.

Für den **Doppelkonus** am Äquator zentrierter Beitrag

$$\Lambda_{2l}(\xi_2(r)) = 2\pi \left(\frac{4l+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\xi_2}^{\xi_2} P_{2l}(x) \, dx = 2((4l+1)\pi)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\xi_2} P_{2l}(x) \, dx \tag{7.64}$$

auf. Mit den beiden Kosinus $\xi_1(r) > \xi_2(r)$ der unabhängigen kristischen Polabstände kann damit in diesem Intervall der Entwicklungskoeffizient als

$$f_{2l}(r) = 2((4l+1)\pi)^{\frac{1}{2}} (\Xi_{2l}(\xi_1(r)) + \Lambda_{2l}(\xi_2(r))) \tag{7.65}$$

ausgedrückt werden. Für $1 < r < \nu$ tritt nur der Beitrag $2((4l+1)\pi)^{\frac{1}{2}} 2\Xi_{2l}(\xi_1(r))$ auf.

Bei **Zylindern** tritt für $\nu < r < (\nu^2 + 1)^{1/2}$ ein zusätzlicher Kreis auf den Stirnflächen der Zylinder auf. Volumenelemente mit $r > \nu$ und Polabständen $\vartheta < \xi_2$ liegen daher nicht innerhalb des Zylindervolumens. Damit ergeben sich die Entwicklungskoeffizienten $f_{2l}(r)$ für $\nu < r < (\nu^2 + 1)^{1/2}$ zu

$$f_{2l}(r) = 2\pi \left(\frac{4l+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\int_{\xi_1}^{\xi_2} P_{2l}(x) \, dx + \int_{\pi-\xi_1}^{\pi-\xi_2} P_{2l}(x) \, dx \right], \tag{7.66}$$

wobei $\xi_1 < \xi_2$ gilt. Dieser Ausdruck kann auch als

$$f_{2l}(r) = 2((4l+1)\pi)^{\frac{1}{2}} (\Xi_{2l}(\xi_1(r)) - \Xi_{2l}(\xi_2(r))) \tag{7.67}$$

formuliert werden.

In den Abbildungen 7.5 und 7.6 sind die Entwicklungskoeffizienten für Rotationskörper verschiedener Geometrie mit den Halbachsenverhältnissen $\nu = 2$ und $\nu = 6$ vergleichend dargestellt.

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

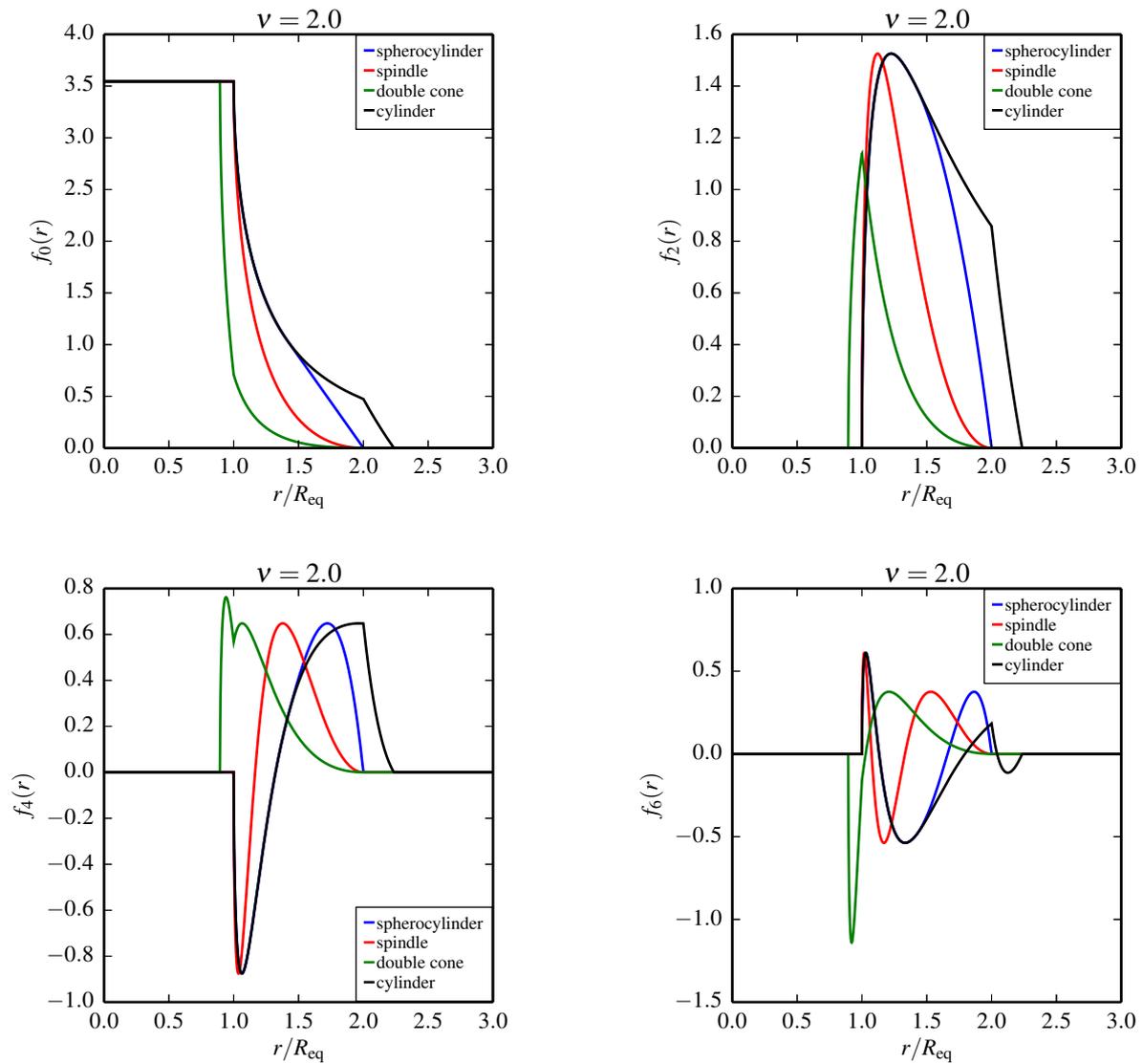


Abbildung 7.5 Entwicklungskoeffizienten $f_0(r)$, $f_2(r)$, $f_4(r)$ und $f_6(r)$ für Sphärozyylinder, Spindeln, Doppelkonen und Zylinder mit einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 2$.

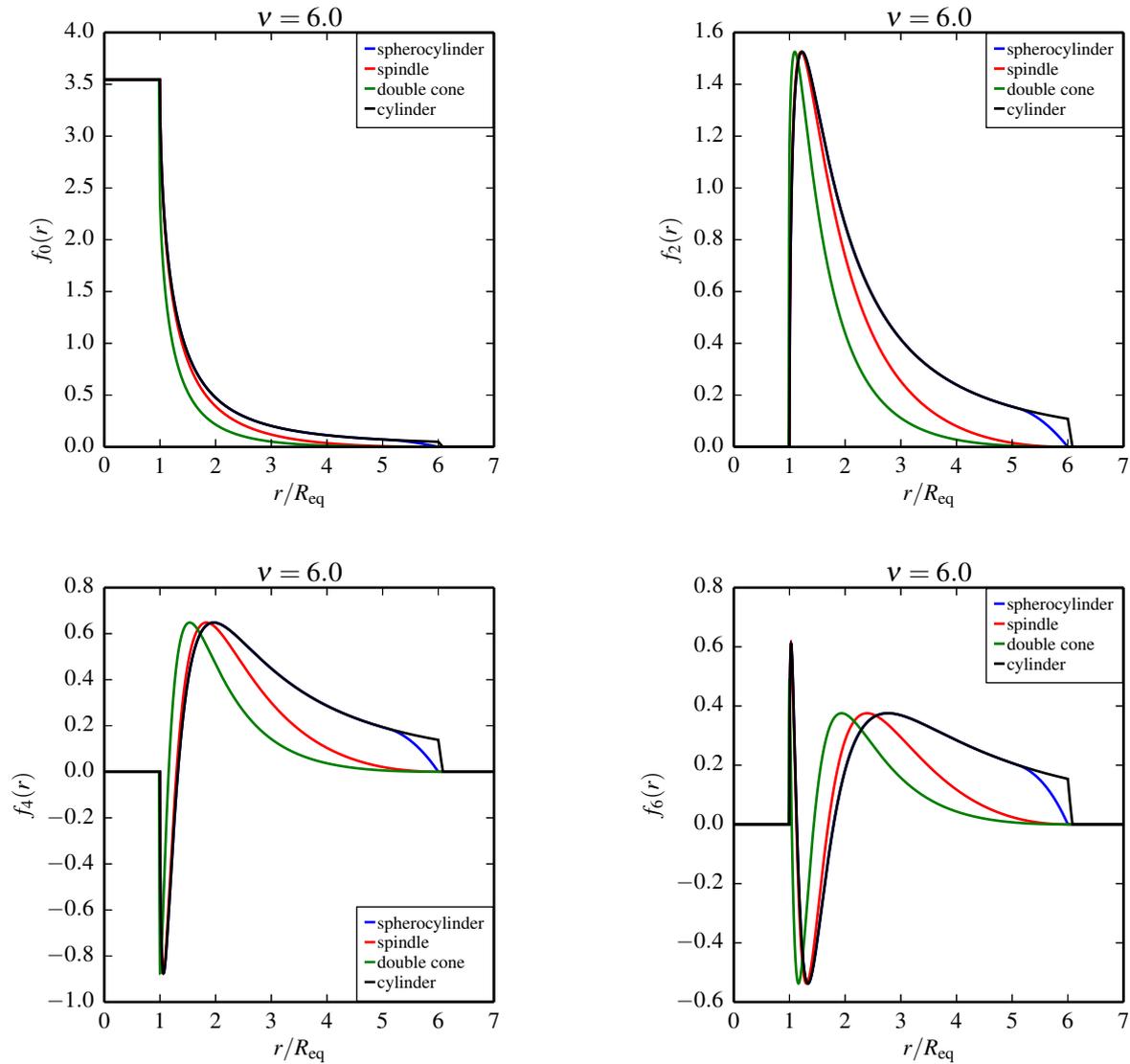


Abbildung 7.6 Entwicklungskoeffizienten $f_0(r)$, $f_2(r)$, $f_4(r)$ und $f_6(r)$ für Sphärozyylinder, Spindeln, Doppelkonen und Zylinder mit einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 6$.

Rekonstruktion durch Entwicklungskoeffizienten

Als Test wurde die Entwicklung in Kugelflächenfunktion der Rotationskörper durch einen Meridianschnitt mittels einer Rekonstruktion aus den Entwicklungskoeffizienten $f_{2l}(r)$ visualisiert. In der Abbildung 7.7 ist die Summe der Beiträge bis zur Ordnung $l = 40$ dargestellt. Eine schrittweise Rekonstruktion von der Ordnung $l = 0$ bis $l = 40$ ist exemplarisch für Sphärozyylinder im Anhang E dargestellt.

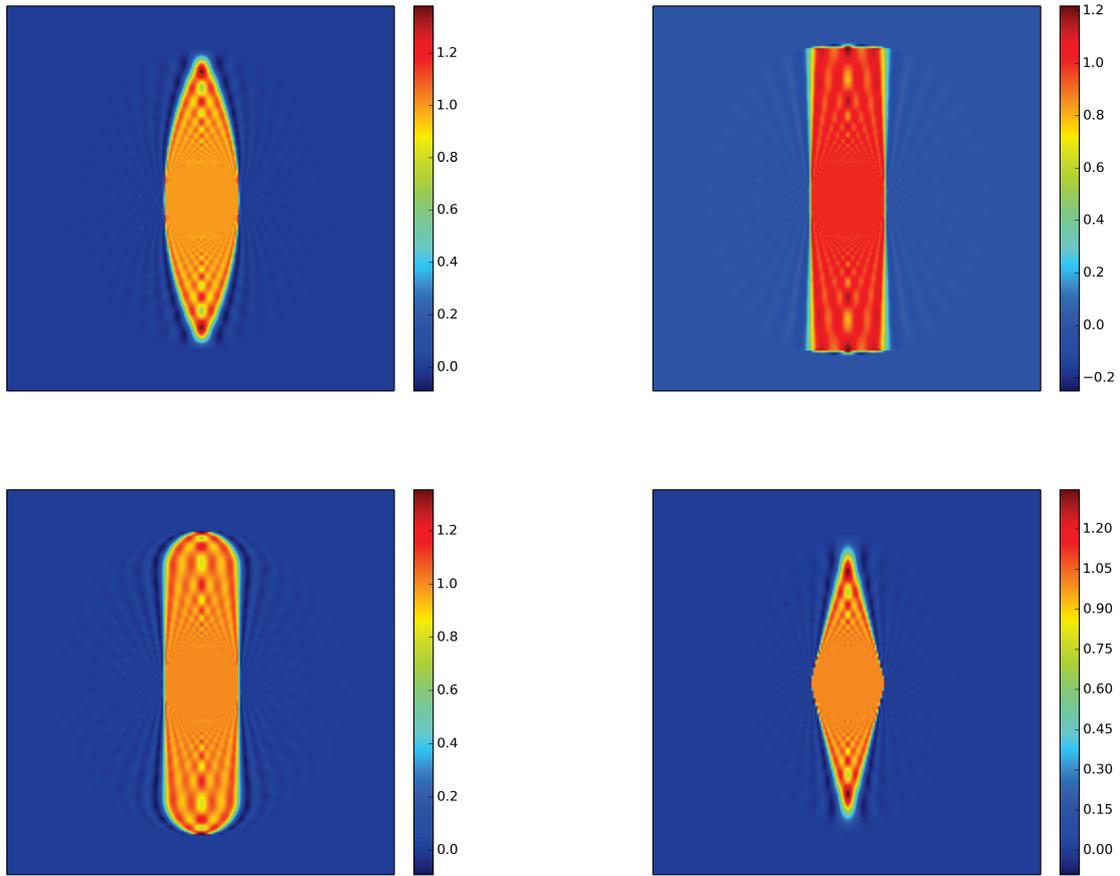


Abbildung 7.7 Rekonstruktion einer Spindel, eines Zylinders, eines Sphärozyinders und eines Doppelkonus mit dem Halbachsenverhältnis $\nu = 6$. Berücksichtigt sind alle Beiträge bis zur Ordnung $l = 40$. Die Abweichungen von einer homogenen Streulängendichte sind in der Streufunktion nur bei großen Streuvektoren relevant, welche Dichtefluktuationen auf kleinen Längenskalen abbilden.

7.3. Die depolarisierte Streufunktion

Die Streufunktion eines homogenen Partikels kann durch

$$P(\mathbf{Q}) = \frac{1}{V^2} \left(\iiint_V \Psi(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right) \left(\iiint_V \Psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right) \quad (7.68)$$

als Formfaktor formuliert werden, wobei \mathbf{Q} den Streuvektor und V das Partikelvolumen bezeichnen. Die Funktion $\Psi(\mathbf{r})$ ist die reduzierte Streulängendichte mit den Werten $\Psi(\mathbf{r}) = 1$ innerhalb und $\Psi(\mathbf{r}) = 0$ außerhalb des Partikels. Die Normierung auf das quadratische Partikelvolumen normiert das Streuvermögen beim Streuvektor \mathbf{Q} auf die Vorwärtsstreuung bei $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$. Mit $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(r\boldsymbol{\Omega})$, wobei $\boldsymbol{\Omega}$ die Richtung von \mathbf{r} in Polarkoordinaten kennzeichnet, kann der Formfaktor durch eine Entwicklung in

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

Kugelflächenfunktionen ausgedrückt werden

$$P(Q, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{V^2} \left(\int_0^\infty \oint_{4\pi} \sum_l f_{2l}(r) Y_{2l,0}^*(\vartheta, \varphi) e^{iQr \cos \vartheta} d \cos \vartheta d\varphi dr \right) \times \left(\int_0^\infty \oint_{4\pi} \sum_{l'} f_{2l'}(r) Y_{2l',0}(\vartheta, \varphi) e^{-iQr \cos \vartheta} d \cos \vartheta d\varphi dr \right), \quad (7.69)$$

wobei die Richtung von \mathbf{Q} als positiv zur z -Richtung gewählt wurde. Der zwischen \mathbf{Q} und \mathbf{r} eingeschlossene Winkel ist ϑ . Unter diesen Annahmen können die Entwicklungskoeffizienten $f_{2l}(Q)$ im Fourierraum durch eine Hankel-Transformation

$$f_{2l}(Q) = (i)^{2l} \int_0^\infty 4\pi r^2 f_{2l}(r) j_{2l}(r) dr \quad (7.70)$$

berechnet werden, wobei $j_{2l}(r)$ die sphärische Besselfunktion der Ordnung $2l$ bezeichnet. Somit hängt der Ausdruck nicht mehr von den Winkelkoordinaten ab und man erhält direkt das Orientierungsmittel, wodurch das Ergebnis unabhängig von der Wahl des Laborkoordinatensystems ist. Richtigungsabhängig kann die gestreute Intensität als

$$P(Q, \boldsymbol{\Omega}) = \frac{1}{V^2} \left(\sum_l f_{2l}(Q) Y_{2l,0}(\boldsymbol{\Omega})^* \right) \left(\sum_{l'} f_{2l'}(Q) Y_{2l',0}(\boldsymbol{\Omega}) \right) \quad (7.71)$$

formuliert werden, wobei Q den Betrag und $\boldsymbol{\Omega}$ die Orientierung des Streuvektors bezüglich der Partikelachse bezeichnen. Daraus folgt, dass für ein Ensemble statistisch ausgerichteter Partikel mit der Orientierungsverteilungsfunktion $p(\boldsymbol{\Omega}) = 1/(4\pi)$ der orientierungsgemittelte Formfaktor die Gestalt

$$\langle P(\mathbf{Q}) \rangle_{\boldsymbol{\Omega}} = \frac{1}{V^2} \oint_{4\pi} \sum_l \sum_{l'} f_{2l}(Q) f_{2l'}(Q) Y_{2l,0}^*(\boldsymbol{\Omega}) Y_{2l',0}(\boldsymbol{\Omega}) d\boldsymbol{\Omega} = \frac{1}{V^2} \sum_l f_{2l}^2(Q) \quad (7.72)$$

annimmt. Infolge der Normierung auf die Vorwärtsstreuung wird der aus der ODF resultierende Faktor $1/(4\pi)$ eliminiert: auch für $Q \rightarrow 0$ ist eine Orientierungsmittelung erforderlich. Der Vergleich der Summe der ersten l Entwicklungskoeffizienten $S_l(Q)$ mit dem Formfaktor, welcher durch die Integration in Zylinderkoordinaten erhalten wurde, kann herangezogen werden, um die Konvergenz der Entwicklung in Rotationsinvarianten zu testen. Hierfür definiert man die reduzierten Entwicklungskoeffizienten als

$$S_l(Q) = \frac{f_l^2(Q)}{\sum_l f_l^2(Q)} = \frac{f_l^2(Q)}{V^2 \langle P(Q, \boldsymbol{\Omega}) \rangle_{\boldsymbol{\Omega}}}. \quad (7.73)$$

Dann ist der erste Term $S_0(Q)$ formal der reduzierte Monopolbeitrag zur Streuintensität, $S_2(Q)$ der Quadrupolbeitrag, $S_4(Q)$ der Hexadekapolbeitrag etc. Ein Beitrag der Ordnung l entspricht hierbei einem 2^l -Pol. Aufgrund der Rotationssymmetrie sind für die Streufunktion hier nur die Beiträge $S_l(Q) = S_{l,0}(Q)$ relevant. Die äquatoriale Symmetrieebene bewirkt, dass nur Koeffizienten $S_{2l,0}(Q)$ mit geraden l von null verschieden sind. Da einzig die Beiträge $S_{2l,0}(Q)$ ungleich null sind, wird wiederum auf das zweite Subskript verzichtet ($S_{2l}(Q) = S_{2l,0}(Q)$).

Definiert man

$$\mathfrak{S}_l(Q) = \sum_{n=0}^l S_n(Q) \quad (7.74)$$

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

als die Summe aller ersten l Entwicklungskoeffizienten, kann man die Beziehung $\lim_{l \rightarrow \infty} \mathfrak{S}_l(Q) \equiv 1$ als Konvergenztest für die Entwicklung in Rotationsinvarianten nutzen, wenn man die orientierungsgemittelten Formfaktoren $\langle P(Q, \Omega) \rangle_{\Omega}$ über numerische Integration in Zylinderkoordinaten bestimmt und anschließend durch numerische Integration das Orientierungsmittel berechnet.

In den Abbildungen 7.8, 7.9 und 7.10 sind die ersten Entwicklungskoeffizienten für verschiedene Geometrien aufgezeigt. Als Kontrolle ist gezeigt, dass bei einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 1$ Sphärozyylinder und Spindeln vollständig durch eine Kugel, respektive $S_0(Q)$, beschrieben werden können und alle höheren Ordnungen $S_{l>0}(Q) = 0$ keine Beiträge liefern. Zusätzlich ist für die verschiedenen Geometrien ein Konvergenztest durchgeführt worden (Abb. 7.11 und 7.12). Für stark anisotrope Objekte ist eine Limitierung des Q -Bereichs, in denen durch die Entwicklung ausreichende Genauigkeit erzielt werden kann, selbst bis zu Ordnungen von $l = 30$ erkennbar. Die Entwicklungskoeffizienten größerer Ordnungen führen unter Verwendung doppelt genauer Zahlen bei der numerischen Hankel-Transformation zu numerischer Instabilität. Die numerische Hankel-Transformation für $l > 30$ erfordert bei großen Anisotropien vierfach genaue Arithmetik.

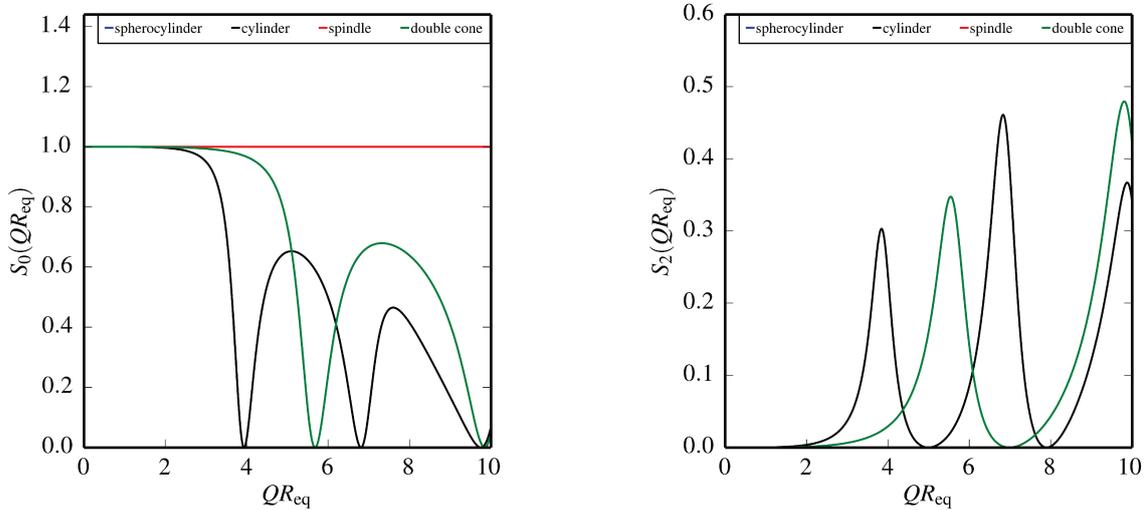


Abbildung 7.8 Entwicklungskoeffizienten $S_{2l}(Q)$ für prolate Rotationskörper mit einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 1$. Geometrien, die sich auf eine Kugel zurückführen lassen, können vollständig durch $S_0(Q) = 1$ beschrieben werden und höhere Entwicklungskoeffizienten liefern keine Beiträge.

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

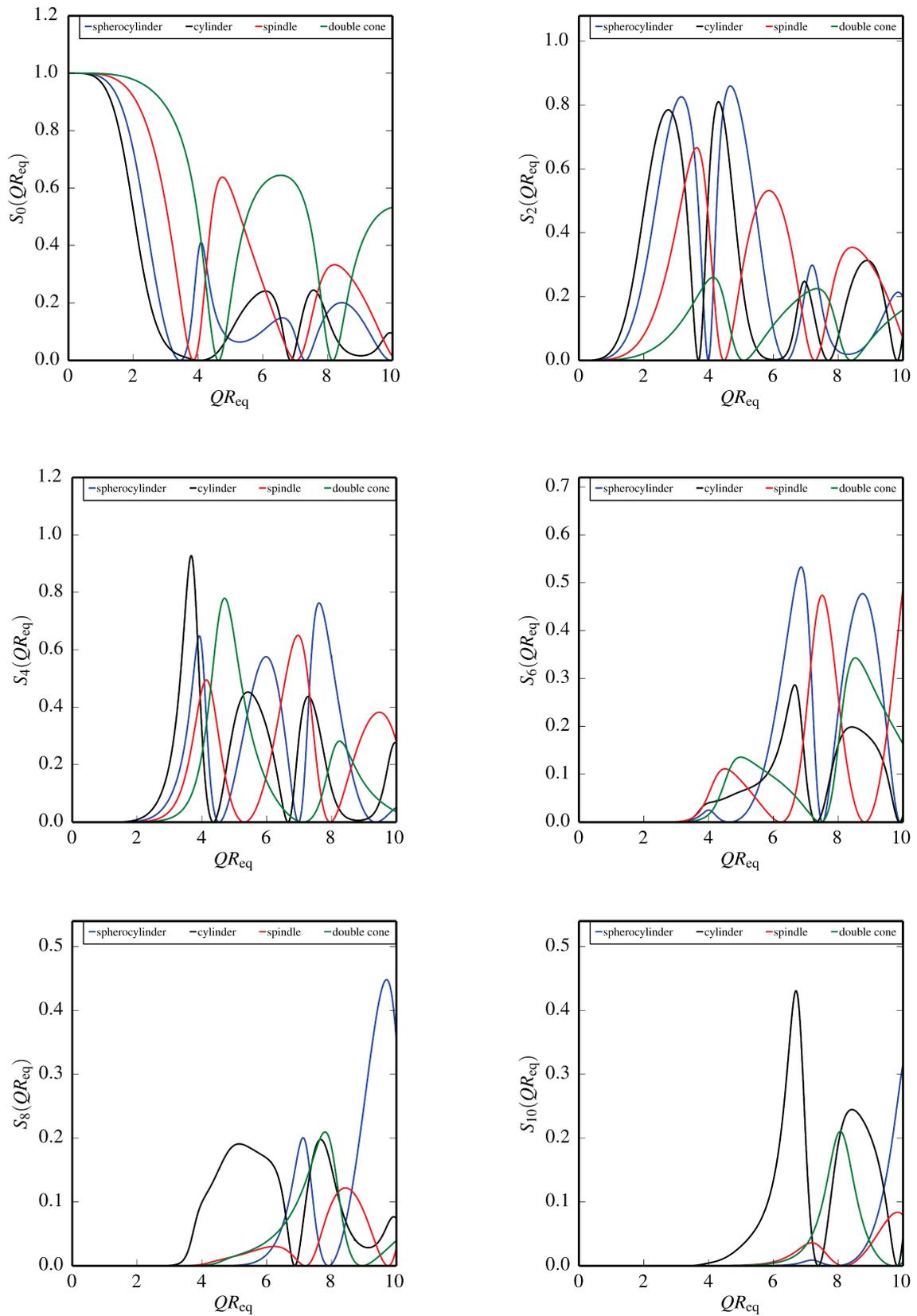


Abbildung 7.9 Entwicklungskoeffizienten $S_{2l}(Q)$ für prolate Rotationskörper mit einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 2$.

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

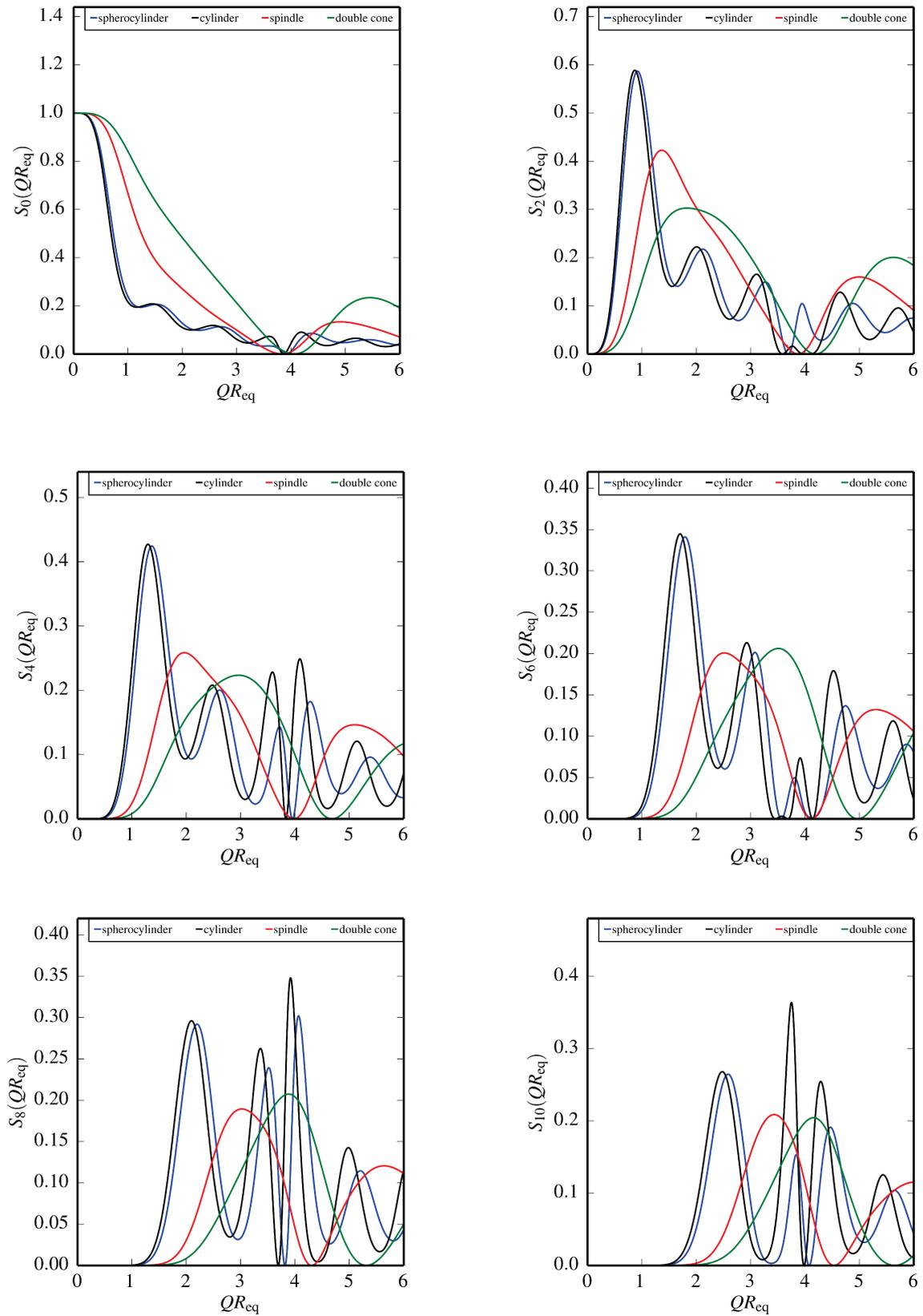


Abbildung 7.10 Entwicklungskoeffizienten $S_{2l}(Q)$ für prolate Rotationskörper mit einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 6$.

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

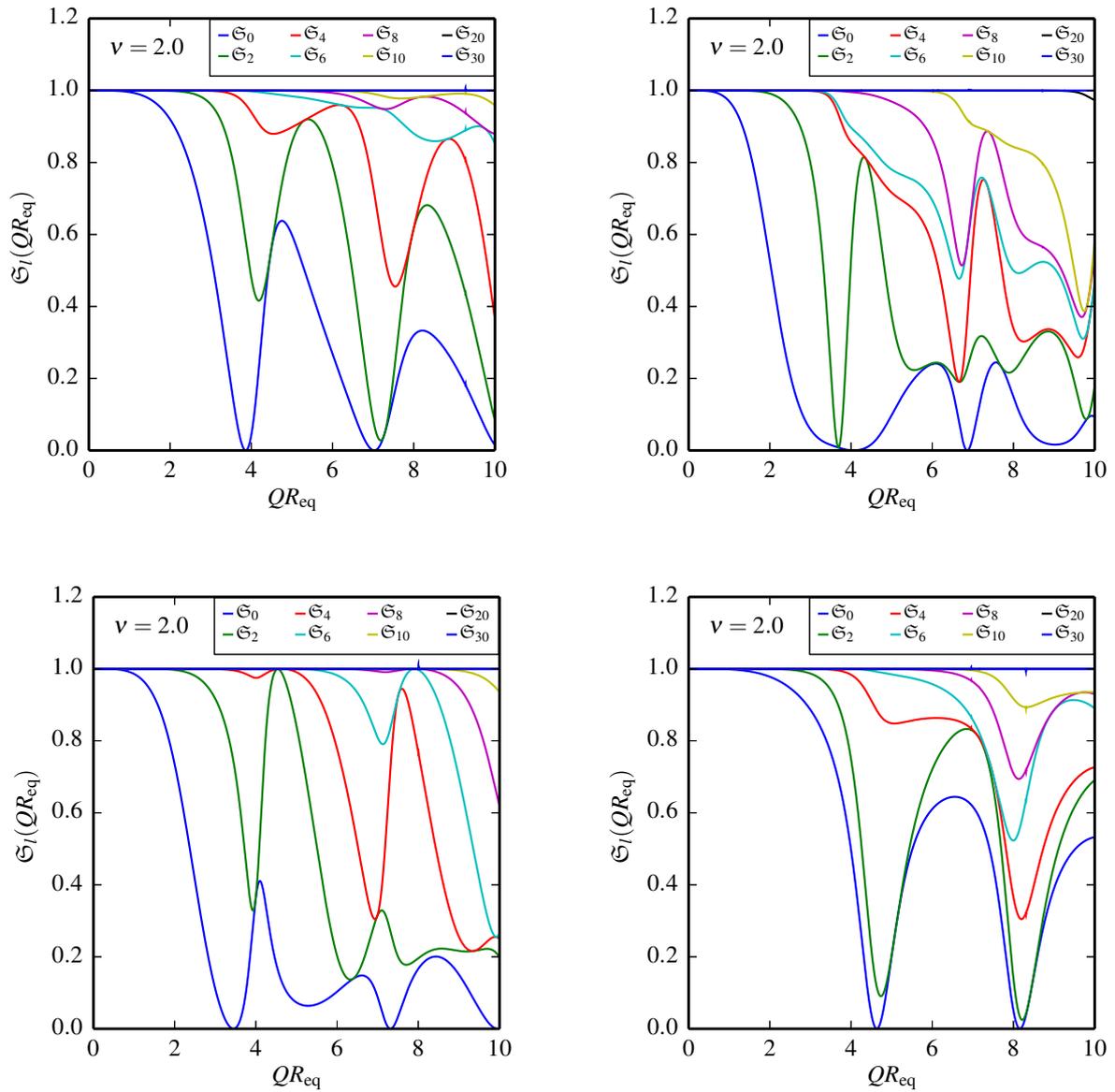


Abbildung 7.11 Konvergenztest für die Entwicklungskoeffizienten für Spindeln (oben links), Zylinder (oben rechts), Sphärozyylinder (unten links) und Doppelkonen (unten rechts) mit dem Halbachsenverhältnis $\nu = 2$.

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

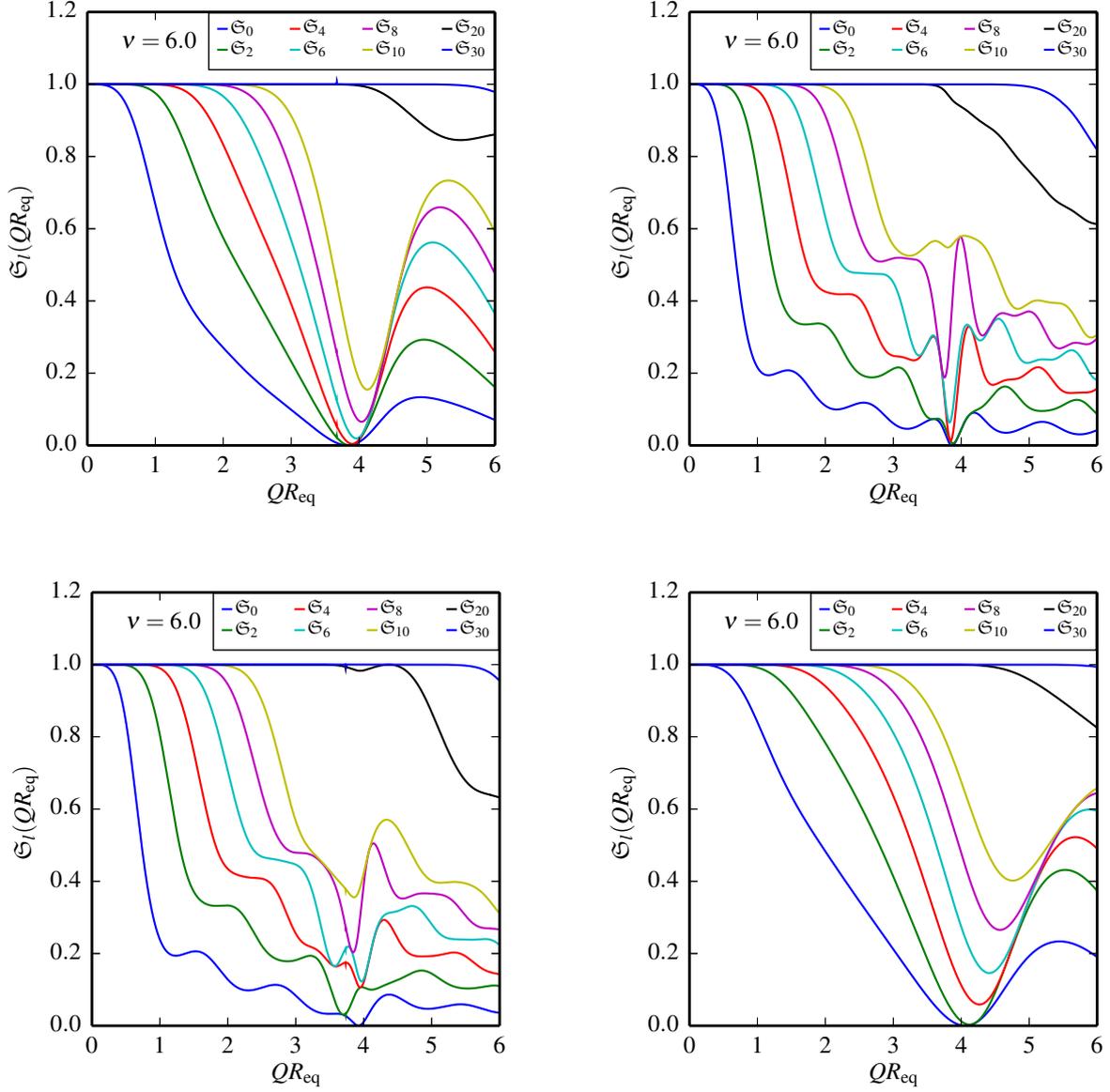


Abbildung 7.12 Konvergenztest für die Entwicklungskoeffizienten für Spindeln (oben links), Zylinder (oben rechts), Sphärozyylinder (unten links) und Doppelkonen (unten rechts) mit dem Halbachsenverhältnis $\nu = 6$.

Eine Änderung der Polarisationsrichtung des gestreuten Lichtes bei der Rotation eines Körpers wird nur durch die nicht-kugelsymmetrischen Beiträge ($l \neq 0$) bewirkt. Der kugelsymmetrische Beitrag mit $l = 0$ bewirkt wegen

$$g_{1,\text{rot},l=0}^{\text{VH}}(Q, t) = S_0(Q) e^{-0(0+1)D_{\text{rot}}t} \quad (7.75)$$

keine Zeitabhängigkeit des rotatorischen Beitrags der Feldautokorrelationsfunktion.

Die Kopplungsfunktion, welche in Gleichung 7.38 dargestellt ist, hängt von den Entwicklungskoeffizienten $f_{2l}(Q)$ ab, welche über die Gaunt-Koeffizienten gewichtet sind. Die Kopplungsfunktionen für verschieden geformte Objekte sind in Abbildung 7.13 für die Halbachsenverhältnisse $\nu = 2$ und $\nu = 6$ gezeigt. Es ist erkennbar, dass bei wachsendem Halbachsenverhältnis der Unterschied in $C(Q)$ für Zylinder und Sphärozyylinder verschwindet. Nur bei großen Streuvektoren, welche kurze intrapartikuläre

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

Korrelationen abbilden, sind dann noch Unterschiede sichtbar. Diese Konvergenz für große Halbachsenverhältnisse ist aufgrund der geometrischen Konvergenz langer Zylinder und Sphärozyylinder plausibel.

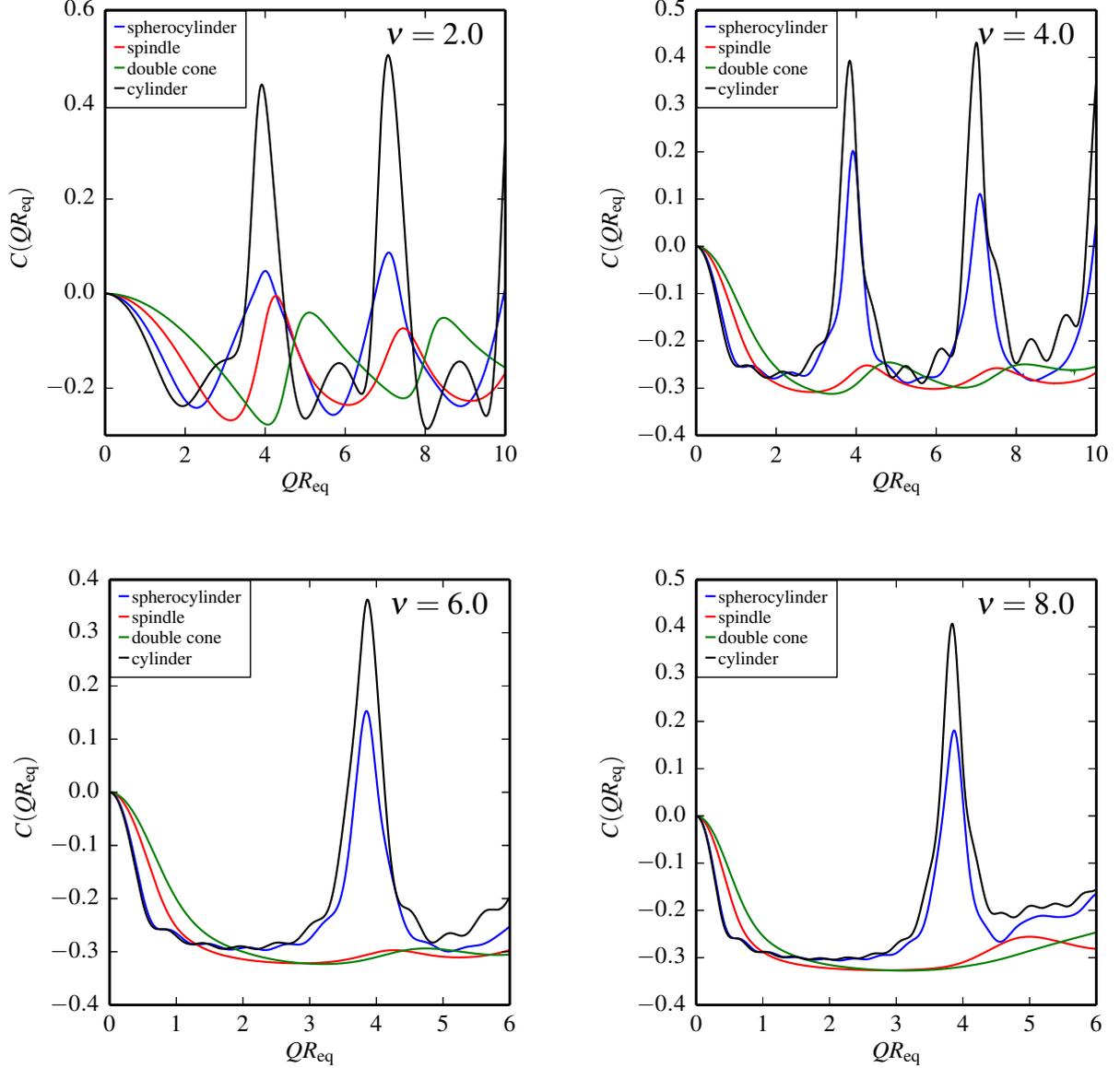


Abbildung 7.13 Kopplungsfunktion $C(Q)$ für Sphärozyylinder, Spindeln, Zylinder und Doppelkonen mit den Halbachsenverhältnissen $\nu = 2$ (oben links), $\nu = 4$ (oben rechts), $\nu = 6$ (unten links) und $\nu = 8$ (unten rechts).

7.4. Berechnung der Diffusionskoeffizienten

Die intermediäre Streufunktion $g_1^{VH}(Q, t)$ (Gl. 7.76) sowie auch ihre ersten Kumulanten $\Gamma(Q)$ (Gl. 7.77) hängen von den translatorischen und rotatorischen Diffusionskoeffizienten der suspendierten Partikel ab. Für die hier angenommenen Partikelformen wurden die Diffusionskoeffizienten über ein *bead model* unter der Verwendung der Software HYDRO++^{61–63} berechnet. Durch Verwendung einer großen Anzahl an Kugeln können mit diesem Algorithmus die hydrodynamischen Eigenschaften kolloidaler

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

Partikel approximiert werden.^{59,64} Hierbei wurden die Kugeln auf äquidistante Ringe gesetzt, welche durch die Meridiankurven der rotationssymmetrischen Partikel festgelegt wurden. Die zur Approximation der Körper verwendeten Kugelmodelle sind in Abbildung 7.14 veranschaulicht, während die erhaltenen Werte der translatorischen und rotatorischen Diffusionskoeffizienten in Abbildung 7.15 dargestellt sind. Vergleichend zu diesem Computerexperiment sind die von Perrin⁶⁵ analytisch berechneten Werte für Ellipsoide dargestellt, um die Approximation der Diffusionstensoren durch Kugelmodelle zu überprüfen.

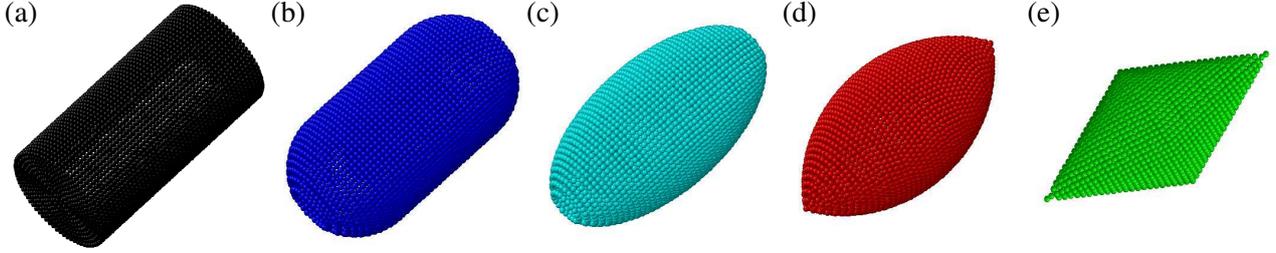


Abbildung 7.14 Körper für die betrachteten prolaten Partikelformen mit dem Halbachsenverhältnis $\nu = 2$: (a) Zylinder, (b) Sphärozyylinder, (c) Ellipsoid, (d) Spindel und (e) Doppelkegel. Approximation der Körper durch Kugelmodelle.

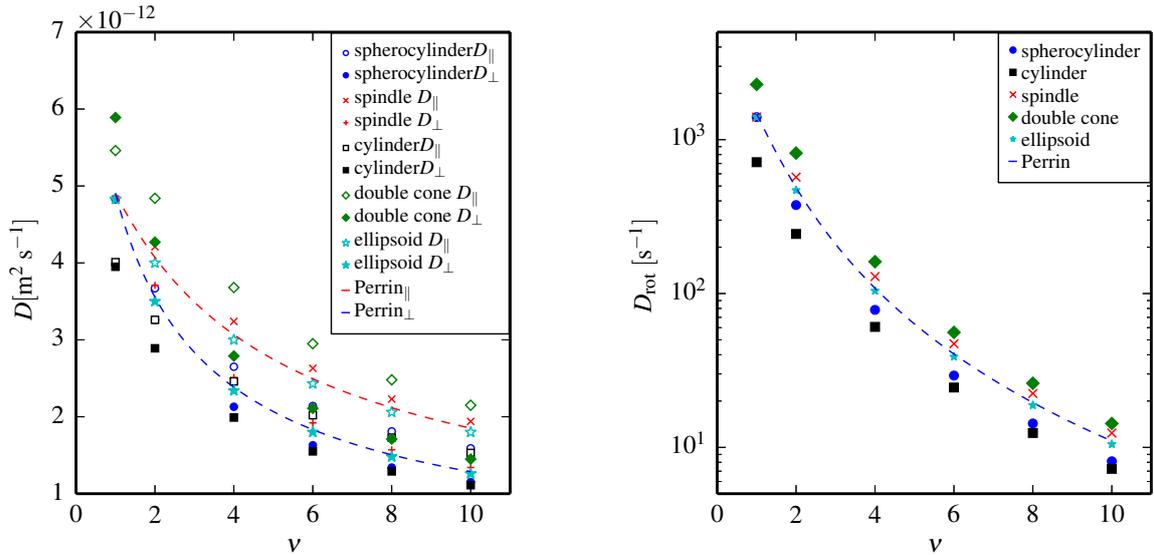


Abbildung 7.15 Translatorische (links) und rotatorische (rechts) Diffusionskoeffizienten für Zylinder, Sphärozyylinder, Spindeln und Doppelkegel mit $R_{\text{eq}} = 50 \text{ nm}$ in Wasser bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom Halbachsenverhältnis ν . Die strichlierten Linien repräsentieren die analytisch von Perrin berechneten Werte für Ellipsoide.

7.5. Die ersten Kumulanten $\Gamma(Q)$

Die depolarisierte Streufunktion $g_1^{\text{VH}}(Q, t)$ kann durch das Produkt der drei Beiträge $g_{1, \langle D_{\text{tr}} \rangle}^{\text{VH}}(Q, t)$, $g_{1, \Delta D_{\text{tr}}}^{\text{VH}}(Q, t)$ und $g_{1, \text{rot}}^{\text{VH}}(Q, t)$ ausgedrückt werden. Während die ersten beiden für die gemittelte und richtungsabhängige translatorische Diffusion stehen, beschreibt der dritte die Relaxation infolge der

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

rotatorischen Bewegung. Zusammenfassend kann die gesamte depolarisierte Streufunktion als

$$g_1^{\text{VH}}(Q, t) = \exp(-Q^2 \langle D_{\text{tr}} \rangle t) \cdot (1 - Q^2 \Delta D_{\text{tr}} C(Q)t + \mathcal{O}(t^2)) \quad (7.76)$$

$$\times \sum_l S_l(Q) \exp(-l(l+1)D_{\text{rot}}t)$$

geschrieben werden, wobei der aus der anisotropen, translatorischen Diffusion resultierende Beitrag durch eine Kurzzeit-Entwicklung gewonnen wird.

Experimentell wird das Verhalten der intermediären Streufunktion $g_1^{\text{VH}}(Q, t)$ bei kurzen Zeiten durch die ersten Kumulanten $\Gamma(Q)$ zugänglich. $\Gamma(Q)$ ist der negative Kurzzeitlimes der partiellen Ableitung der Feldautokorrelationsfunktion nach der Zeit:

$$\Gamma(Q) = -\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial g_1^{\text{VH}}(Q, t)}{\partial t} = -\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial \ln g_1^{\text{VH}}(Q, t)}{\partial t} \quad (7.77)$$

$$= Q^2 \langle D_{\text{tr}} \rangle + Q^2 \Delta D_{\text{tr}} C(Q) + \sum_l l(l+1)D_{\text{rot}} S_l(Q).$$

Nach der Landau-Placzek-Beziehung sind in einem polarisierten Streuexperiment mit VV-Geometrie die ersten Kumulanten proportional zu Q^2 .⁶⁶ In einem depolarisierten Streuexperiment treten zwei zusätzliche Beiträge auf: zum einen ein Term bezogen auf die Anisotropie der translatorischen Diffusion, welcher einen zusätzlichen Beitrag proportional zu Q^2 liefert und durch eine Kopplungsfunktion $C(Q)$ moduliert ist, und zum anderen ein Term, der in Beziehung zur rotatorischen Diffusion steht. Die berechneten Kumulanten für polarisierte und depolarisierte Streuexperimente sind in Abbildung 7.16 für Partikel mit Halbachsenverhältnissen von $\nu = 2$ und $\nu = 6$ dargestellt. Begründet durch die formale Multipolentwicklung wird der rotatorische Beitrag für Objekte mit typischen Längenskalen, die vergleichbar oder größer als die Wellenlänge des einfallenden Lichts sind ebenfalls vom Streuvektor abhängig.

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

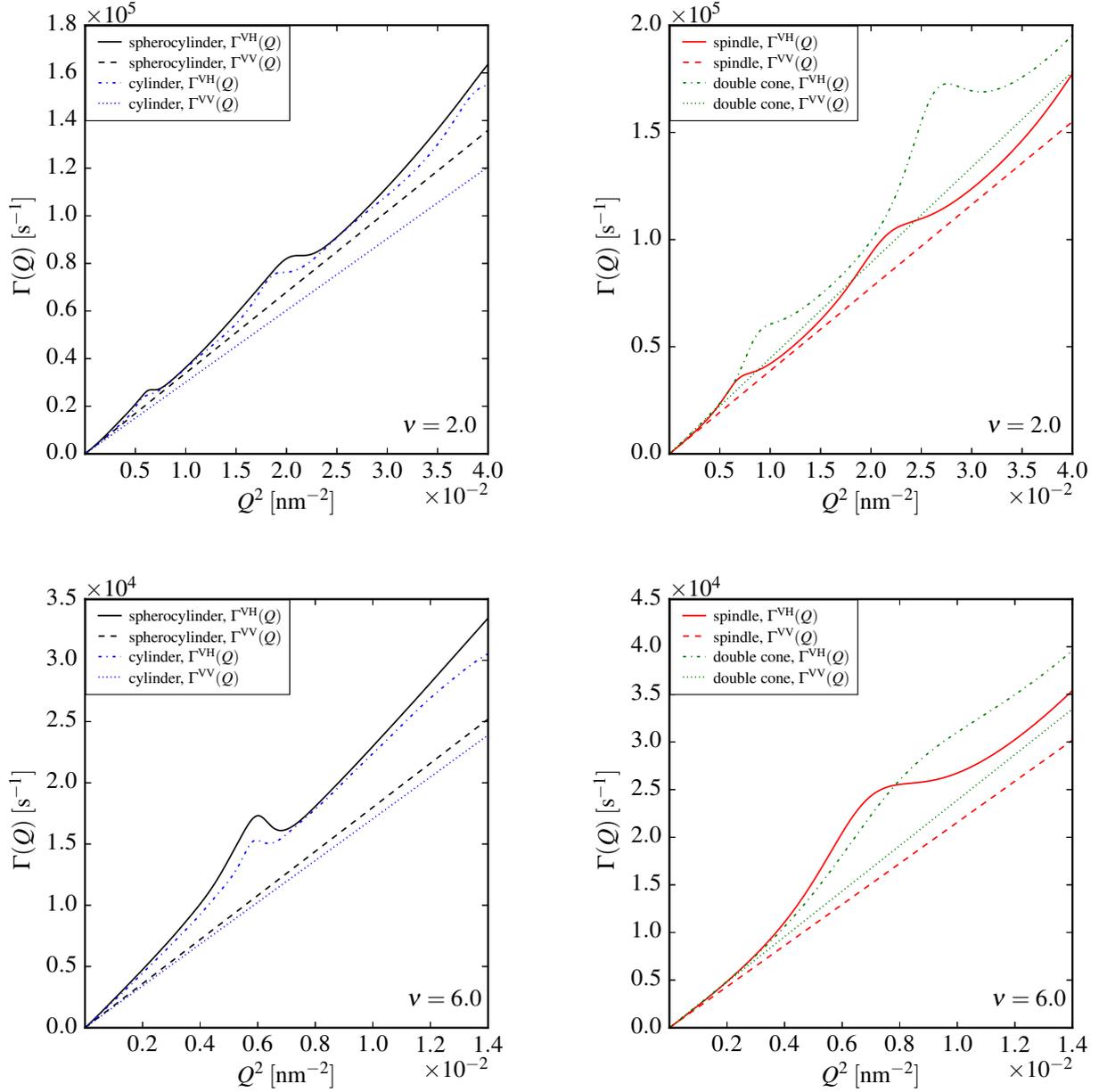


Abbildung 7.16 Erste Kumulanten für verschieden geformte Partikel mit einem äquatorialen Radius $R_{\text{eq}} = 50$ nm und einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 2$ (links) und $\nu = 6$ (rechts). Die ersten Kumulanten der depolarisierten Streufunktion $\Gamma^{\text{VH}}(Q)$ sind denen der polarisierten Streufunktion $\Gamma^{\text{VV}}(Q)$ gegenübergestellt.

Der Einfluss der Kopplungsfunktion kann in Abbildung 7.17 gesehen werden, in der die ersten Kumulanten $\Gamma^{\text{VH}}(Q)$ mit den Werten unter Vernachlässigung der Kopplungsfunktion verglichen werden, die durch strichlierte Linien dargestellt sind. Für Spindeln und Doppelkonen als Objekte mit ausgebildeten Spitzen kann der Einfluss der Rotations-Translations-Kopplung bei großen Streuvektoren nicht vernachlässigt werden. Ist die Kopplungsfunktion $C(Q)$ negativ für prolate Objekte mit $\Delta D_{\text{tr}} > 0$, führt der Quadrupolbeitrag des Diffusionstensors zu einer langsameren Relaxation der depolarisierten Streufunktion, während eine positive Kopplungsfunktion $C(Q)$ zur Beschleunigung der Relaxation führt, wie es bei charakteristischen Streuvektoren für Zylinder und Sphärozyylinder zu beobachten ist.

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

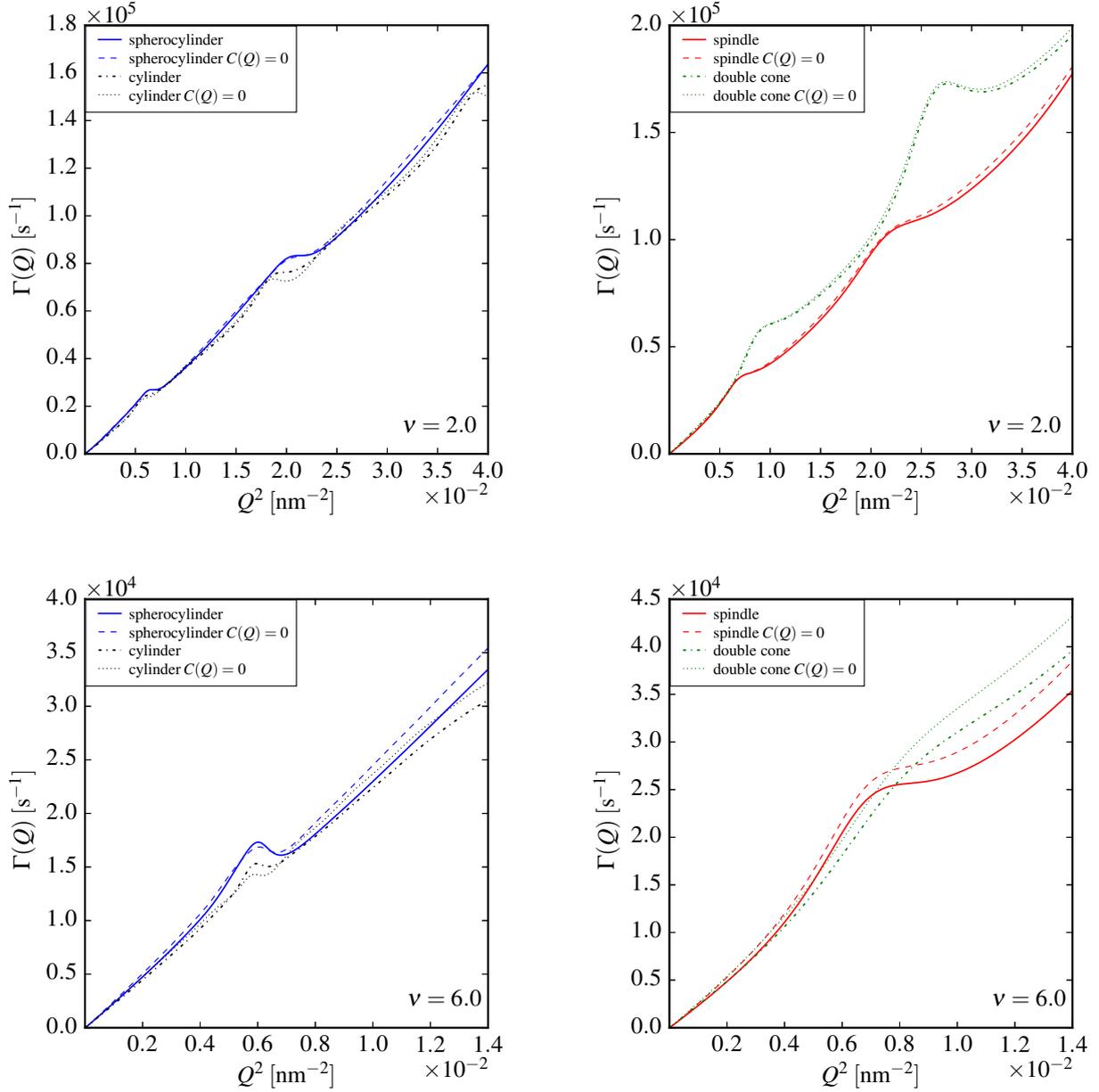


Abbildung 7.17 Erste Kumulanten für verschieden geformte Partikel mit einem äquatorialen Radius $R_{\text{eq}} = 50$ nm und einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 2$ (links) und $\nu = 6$ (rechts). Der Einfluss der Kopplungsfunktion wird durch den Vergleich der ersten Kumulanten $\Gamma^{\text{VH}}(Q)$ unter Einfluss der Kopplungsfunktion $C(Q)$ und unter Vernachlässigung der Kopplungsfunktion ($C(Q) = 0$) verdeutlicht.

Neben der translatorischen spielt auch die rotatorische Diffusion eine Rolle bei der Dynamik formanisotroper Partikel. Die makroskopischen rheologischen Eigenschaften dieser komplexen Fluide sind somit nicht nur vom Volumenbruch, sondern auch von der Form der in ihr suspendierten Partikel beeinflusst. Die depolarisierte, dynamische Lichtstreuung gewährt hierbei Zugang zur translatorischen und rotatorischen Diffusion dieser Partikel. Selbst in hochverdünnten Suspensionen ohne Partikelwechselwirkungen zeigt die depolarisierte Streufunktion eine komplexe Abhängigkeit vom Streuvektor Q , wenn mindestens eine typische Partikeldimension vergleichbar oder länger als die Wellenlänge des einfallenden Lichts ist. Die ersten Kumulanten der intermediären Streufunktion weichen vom Landau-Placzek-Verhalten

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

mit einer Proportionalität zu Q^2 ab. Die Abweichungen der Kumulanten hängen stark von der Form der Partikel ab und stehen sowohl in Verbindung mit der rotatorischen Diffusion als auch mit der Rotations-Translations-Kopplung. Die Beiträge der Kopplung auf die Anfangsrelaxationsraten können sowohl negativ als auch positiv sein, was von der Partikelgeometrie und dem Streuvektor abhängt. Geometriebedingt ist $\Delta D = D_{\parallel} - D_{\perp}$ für prolate Objekte positiv und für oblate Objekte negativ.

Für die Berechnung von $g_1^{VH}(Q, t)$ ist eine Multipolentwicklung notwendig, wobei mit größer werdendem Halbachsenverhältnis eine größere Anzahl an Entwicklungskoeffizienten benötigt wird, um eine zufriedenstellende Konvergenz für ein angemessenes Intervall des Streuvektors zu erhalten.

In Lichtstreuexperimenten ist der maximal erreichbare Streuvektor auf $Q_{\max} = 4\pi n/\lambda$ limitiert, wobei λ die Wellenlänge und n den Brechungsindex des Suspensionsmediums beschreiben. Mit einer effektiven Wellenlänge von $\lambda/n \approx 400$ nm für einen grünen Laser in wässrigen Suspensionen ist der maximale, reduzierte Streuvektor ungefähr $QR_{\text{eq}} \approx 1.5$ für Partikel mit $R_{\text{eq}} = 50$ nm, was dem typischen Radius spindelförmiger Hämatit-Partikel entspricht. Sowohl translatorische als auch rotatorische Diffusionskoeffizienten von Spindeln und Doppelkonen sind, bedingt durch die kleineren Oberflächen und Volumina, größer als die von Zylindern oder Sphärozyklindern. Als Konsequenz ist ebenso die Differenz ΔD_{tr} bei diesen Geometrien größer. Da der Effekt der Rotations-Translations-Kopplung zu ΔD_{tr} proportional ist, ist er für diese Geometrien ausgeprägter als für die übrigen. Hämatit-Partikel sind daher ein vielversprechendes Modellsystem für die Untersuchung der Kopplung zwischen rotatorischer und translatorischer Diffusion.

Bei vergleichsweise kleinen Objekten kann mit sichtbarem Licht als Sonde kein für die Interpretation der Experimente ausreichend großer Bereich von Streuvektoren erfasst werden. Mit polarisierter, kohärenter Röntgenstrahlung, wie sie an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation⁶⁷ und Freie-Elektronen-Lasern⁶⁸ zur Verfügung steht, besteht praktisch keine Limitierung des maximalen Streuvektors auf für mesoskopische Objekte relevanten Skalen.

XPCS mit Polarisationsanalyse würde daher prinzipiell den Zugang zu einem ausreichend großen Bereich von Streuvektoren ermöglichen.⁶⁹ Die Analyse der experimentell gut bestimmbaren ersten Kumulanten $\Gamma(Q)$ über einen großen Bereich von Streuvektoren kann daher über das Halbachsenverhältnis hinausgehende Informationen zur Partikelgeometrie sowie zu translatorischen und rotatorischen Diffusionskoeffizienten liefern.

Der hier beschriebene theoretische Ansatz kann direkt auf oblate Rotationskörper übertragen werden. Auch Objekte ohne Rotationsymmetrie können ähnlich behandelt werden, wobei Entwicklungskoeffizienten mit $m \neq 0$ und verschiedene rotatorische Diffusionskoeffizienten für Rotationsbewegungen um die Hauptachsen der Körper berücksichtigt werden müssen.⁷⁰

Für Körper ohne Inversionssymmetrie muss jedoch ein anderer Ansatz gewählt werden, da die rotatorischen und translatorischen Beiträge des *Smoluchowski*-Operators dann nicht mehr kommutieren.

Der hier dargestellte Ansatz gilt für Gaußsche Diffusion nicht wechselwirkender Partikel. Diese Bedingung ist bei verdünnten Suspensionen mit großen interpartikulären Abständen in guter Näherung erfüllt. Bei höheren Anzahldichten und damit verbundenen sinkenden Teilchenabständen werden jedoch Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zunehmend relevant. Dies können neben dem ausgeschlossenen Volumen langreichweitige elektrostatische, magnetische und auch indirekte, hydrodynamische Wechselwirkungen sein.

Die Dynamik anisotroper, in einem ebenfalls anisotropen Potential diffundierender Partikel ist theoretisch erheblich anspruchsvoller. Dieser Fall kann prinzipiell durch die Fokker-Planck-Gleichung beschrieben werden. Unter gewissen Randbedingungen kann beispielsweise ein vereinfachtes *tube model*^{71,72} verwendet werden, das von den Nachbarn elongierter Partikel vorgebildete, röhrenförmige Diffusionswege annimmt. Generell wird bei steigenden Anzahldichten zunächst die rotatorische Mobilität von Körpern hoher Anisotropie eingeschränkt. Dies kann als mesoskopische Ursache für die Bildung flüssigkristalliner, nematischer Phasen angesehen werden, bei denen eine Orientierungskorrelation, jedoch keine Korrelation der Partikelschwerpunkte vorliegt.⁷³

7.6. Depolarisierte Lichtstreuung an spindelförmigen Hämatit-Partikeln

Rotiert ein formanisotropes Partikel um seinen Schwerpunkt, beeinflusst dies unabhängig von einer translatorischen Bewegung die räumliche Korrelation der Streulängendichte als Funktion der Zeit. In VV-Geometrie können im Ensemblemittel nur translatorische Beiträge der Diffusion beobachtet werden, die zum bekannten Landau-Plazek-Verhalten führen: die ersten Kumulanten folgen der Beziehung $\Gamma^{\text{VV}}(Q) = \langle D_{\text{tr}} \rangle Q^2$, wobei $\langle D_{\text{tr}} \rangle$ das Orientierungsmittel der translatorischen Diffusionskoeffizienten bezeichnet. Für spindelförmige Hämatit-Partikel als zylindersymmetrische Objekte ist $\langle D_{\text{tr}} \rangle = (2D_{\perp} + D_{\parallel})/3$. Hier ist D_{\parallel} der Diffusionskoeffizient für die Bewegung in Richtung der Symmetrieachse und D_{\perp} der für die Bewegung senkrecht zur Symmetrieachse.

Bei ausreichend verdünnten Systemen, bei denen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln vernachlässigt werden können, wird mit $S(Q) = 1$ die Selbstdiffusion der Partikel beobachtet. Hohe Verdünnungen verhindern zudem Mehrfachstreuung, die eine Interpretation der experimentellen Daten unmöglich machen würde.

Wegen der deutlich geringeren Intensität in depolarisierten Streuexperimenten muss die Messzeit im Vergleich zu polarisierten Streuexperimenten deutlich verlängert werden, um ausreichende Statistik zu erreichen.

Da translatorische und rotatorische Diffusionskoeffizienten umgekehrt proportional zur Viskosität skalieren, kann die Dynamik mit Wasser-Glycerin-Mischungen als Suspensionsmedium verlangsamt werden. Insbesondere bei vergleichsweise geringen Zählraten ist die statistische Unsicherheit der Korrelationsfunktionen bei kurzen Zeiten, die zur Untersuchung schneller Prozesse relevant sind, deutlich größer als bei längeren Korrelationszeiten.

In Abbildung 7.18 sind die mittels dynamischer Lichtstreuung gemessenen ersten Kumulanten den theoretisch berechneten gegenübergestellt.

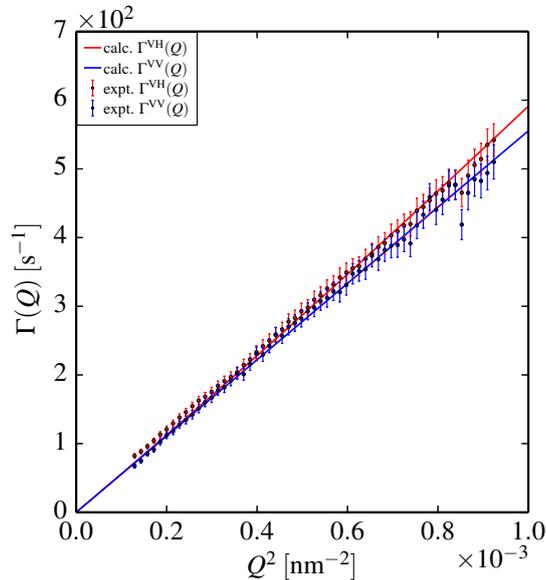


Abbildung 7.18 Theoretisch für $R = 40$ nm und $\nu = 6$ berechnete und aus dynamischer Lichtstreuung gewonnene erste Kumulanten für Hämatit-Spindeln für VV- und VH-Geometrie.

Man beobachtet in VV-Geometrie das erwartete Landau-Plazek-Verhalten $\Gamma^{\text{VV}}(Q) \propto Q^2$, wohingegen in VH-Geometrie eine Abweichung vom Verhalten in VV-Geometrie erkennbar ist. Im mit optischen Wellenlängen zugänglichen Q -Bereich lassen sich die Beiträge der Rotations-Translations-Kopplung

7. Theorie der depolarisierten Lichtstreuung an formanisotropen Partikeln

nicht nachweisen (vgl. Abb.7.17).

Die aus der Multipolentwicklung des Streuvermögens resultierenden, vom Betrag des Streuvektors abhängigen rotatorischen Beiträge bedingen jedoch die erwarteten Abweichungen vom Landau-Placzek-Verhalten. Insbesondere kann man eindeutig die Abhängigkeit der rotatorischen Beiträge vom Streuvektor erkennen. Würde die optische Anisotropie von einem Punkt-Quadrupol resultieren, ergäbe sich die für die Rotation optisch anisotroper Moleküle bekannte Beziehung $\Gamma^{\text{VH}} = \langle D_{\text{tr}} \rangle Q^2 + 6D_{\text{rot}}$ mit einem vom Streuvektor unabhängigen, rotatorischen Beitrag.

Um mit optischen Wellenlängen einen ausreichenden Bereich von Streuvektoren abdecken zu können, wären deutlich größere, anisotrope Partikel erforderlich. Wenn solche Partikel präparativ zugänglich sind, treten jedoch andere Probleme wie die Sedimentation im Gravitationsfeld auf, die bei anisotropen Partikeln Drehmomente bewirkt: sedimentierende, anisotrope Partikel richten sich im Strömungsfeld aus.

Eine weitere Möglichkeit, solche Phänomene experimentell zu untersuchen, besteht darin, kohärente, polarisierte Röntgenstrahlung zu nutzen, wie sie an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation und den entstehenden Freie-Elektronen-Lasern zur Verfügung stehen. Bei quasielastischen Röntgenstreuexperimenten mit Polarisationsanalyse besteht praktisch keine Limitierung des maximal zugänglichen Streuvektors in für mesoskopische Längenskalen relevanten Bereichen. Da hier die Dimension der Partikel stets größer als die im Ångström-Bereich liegenden Wellenlängen ist, muss zur Analyse solcher Experimente zwingend eine Multipol-Entwicklung durchgeführt werden.

8. Richtungsabhängige Dynamik kolloidaler Tracer in einer paramagnetischen Flüssigkeit

Typische Mechanismen für die Selbstorganisation kolloidaler Partikel basieren auf kugelsymmetrischen Wechselwirkungen wie zum Beispiel Harte-Kugel-Wechselwirkungen, welche auf dem Eigenvolumen der Partikel basieren, oder verschiedene Monopol-Wechselwirkungen, wie sie zwischen zwei gleich geladenen Partikeln in einem Ein-Komponenten-Plasma als elektrostatische Repulsion vorliegt. In einem flüssigen Medium suspendierte, magnetische Partikel hingegen wechselwirken zusätzlich über ein Dipol-Potential, welches die Symmetrie der Strukturen erniedrigt und von externen Magnetfeldern beeinflusst werden kann.⁷⁴ Durch ihre magnetischen Eigenschaften bieten *Ferrofluide* sowohl in Gebieten der Grundlagen- als auch der angewandten Forschung eine Vielzahl von Möglichkeiten.⁷⁵

Während Dipol-Dipol-Wechselwirkungen für kleine Partikel gegenüber der thermischen Energie $k_B T$ vernachlässigbar sind, führen diese bei größeren Partikeln häufig zur Kettenbildung oder einer irreversiblen Agglomeration unter Verlust der kolloidalen Stabilität. Um dem entgegenzuwirken, werden diese magnetischen Nanopartikel häufig mit einer diamagnetischen Hülle, unter anderem Silica,⁷⁶ umgeben, um die magnetische Attraktion am Kontaktabstand zu vermindern, da die Wechselwirkung der Dipole umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Abstandes abnimmt. Durch schwach azide Funktionalitäten auf der Silica-Oberfläche wird zudem eine elektrostatische Repulsion eingeführt und gleichzeitig wird die topologische Polydispersität der Partikel reduziert.

Trotz des großen wissenschaftlichen Interesses an Ferrofluiden sind bisher jedoch keine Modellsysteme bekannt, die ähnlich definiert und reproduzierbar hergestellt werden können wie etwa Polystyrol-Latices, PMMA oder Silica Partikel. Oftmals werden magnetische Nanopartikel über physikalische Prozesse präpariert. Hier wird neben der Inertgaskondensation von Metaldämpfen etwa mechanisches Zermahlen mikrokristalliner Präkursoren eingesetzt. Da im Unterschied zu nasschemischen Verfahren der Wachstumsprozess nicht über eine Balance zwischen Nukleation und diffusionskontrolliertem Wachstum gesteuert wird, sind die Produkte solcher Verfahren sehr polydispers und wenig reproduzierbar. Gerade die Größenverteilung magnetischer Nanopartikel beeinflusst wesentlich die makroskopischen Eigenschaften solcher Suspensionen: das magnetische Moment ist in erster Näherung proportional zu seinem Volumen. Da magnetische Zwischenteilchenwechselwirkungen vom Produkt der magnetischen Momente bestimmt werden, sind daher die magnetischen Eigenschaften einer Suspension wesentlich von den größeren Spezies bestimmt. Die physikalische Aussagekraft und Vergleichbarkeit von Experimenten hängt daher wesentlich von der Reproduzierbarkeit der Größenverteilung der Proben ab.

Betrachtet man ein inverses Ferrofluid bestehend aus monodispersen, diamagnetischen Partikeln als diamagnetische Löcher in einer paramagnetischen Umgebung, resultieren identische Wechselwirkungen. In einer paramagnetischen Umgebung besitzen die kolloidalen Tracer formal ein negatives magnetisches Moment, welches jedoch quadratisch in das Wechselwirkungspotential eingeht.

Bei Experimenten mit paramagnetischen Partikeln, deren Größe gegenüber sphärischer Polystyrol-Partikel vernachlässigbar ist,⁷⁷ resultieren unerwünschte Effekte aus der Gegenwart der kleineren Partikel. Attraktive depletion forces senken die kolloidale Stabilität und durch die Adsorption kleinerer Partikel auf der Oberfläche steigt der hydrodynamische Radius der Polystyrol-Partikel.

Unter Verwendung eines molekularen, magnetischen Fluids wie Bis-(1-ethyl-3-methylimidazolium)-tetrakis-isothiocyanatocobaltat(II), $(EMIm)_2[Co^{(II)}(NCS)_4]$ werden diese Probleme umgangen. Der sterische Anspruch des heterocyclischen Kations und die Delokalisierung der positiven Ladung im aromatischen System senken die Gitterenergie signifikant, woraus ein erniedrigter Schmelzpunkt resultiert. Liegt der Schmelzpunkt unterhalb von 100° wird von einer room temperature ionic liquid (RTIL) gesprochen.

Während die Dichte der RTILs auch in der Nähe des Schmelzpunktes nahezu linear mit steigender Temperatur sinkt, sind in den dynamischen Eigenschaften ausgeprägte nichtlineare Phänomene zu beobachten. So folgt etwa die Viskosität in der Nähe des Festpunktes einem Vogel-Fulcher-Tamann-Verhalten, wobei sie häufig aufgrund des sterischen Anspruchs der Kationen Glasbildner sind.

Mit einem Gesamtdrehimpuls von $J = 9/2$ besitzt Co^{2+} in d^7 -high-spin-Konfiguration das größte bei den Übergangsmetallen mögliche magnetische Moment. Unter der Annahme diamagnetischer Löcher

8. Richtungsabhängige Dynamik kolloidaler Tracer in einer paramagnetischen Flüssigkeit

in einem paramagnetischen Kontinuum (Abb. 8.3) ist die relative Magnetisierung M_{rel} .

$$\begin{aligned} M_{\text{rel}} &= (\chi_{\text{SiO}_2} - \chi_{\text{IL}}) \mathbf{H}_{\text{ext}}. \\ &\approx -\chi_{\text{IL}} \mathbf{H}_{\text{ext}}, \end{aligned} \quad (8.1)$$

wobei die magnetische Suszeptibilität der kolloidalen Tracer vernachlässigbar klein gegenüber der des $(\text{EMIm})_2[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{NCS})_4]$ ist. Das relative magnetische Moment $\boldsymbol{\mu}_{\text{rel}}$ wächst hierbei mit der dritten Potenz des Teilchendurchmessers σ :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_{\text{rel}} &= \chi_{\text{IL}} V_{\text{SiO}_2} \mathbf{H}_{\text{ext}}. \\ &= -\chi_{\text{IL}} \frac{\pi}{6} \sigma^3 \mathbf{H}_{\text{ext}}. \end{aligned} \quad (8.2)$$

Die Wechselwirkung der Partikel lässt sich für Entfernungen größer als der Kontaktabstand über ein Dipol-Dipol-Potential beschreiben

$$V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}, \boldsymbol{\mu}_i, \boldsymbol{\mu}_j) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^5} \right). \quad (8.3)$$

Für Systeme mit identischen Richtungen $\hat{\boldsymbol{\mu}}_i = \hat{\boldsymbol{\mu}}_j$ der magnetischen Momente kann die Winkelabhängigkeit nach der Einführung von $\vartheta = \angle(\hat{\boldsymbol{\mu}}_i, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) = \angle(\hat{\boldsymbol{\mu}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij})$ für den eingeschlossenen Winkel durch das zweite Legendre-Polynom beschrieben werden

$$\begin{aligned} V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}, \boldsymbol{\mu}_i, \boldsymbol{\mu}_j) &= \frac{\mu_0 (-\mu_{\text{rel}})^2}{4\pi r_{ij}^3} (\hat{\boldsymbol{\mu}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_j - 3(\hat{\boldsymbol{\mu}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \cdot (\hat{\boldsymbol{\mu}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})) \\ &= \frac{\mu_0 \mu_{\text{rel}}^2}{4\pi r_{ij}^3} (1 - 3 \cos^2 \vartheta) \\ &= \frac{-\mu_0 \mu_{\text{rel}}^2}{2\pi r_{ij}^3} P_2(\cos \vartheta). \end{aligned} \quad (8.4)$$

Es resultiert eine abstoßende Wechselwirkung, wenn der Abstandsvektor orthogonal zum magnetischen Feld steht ($\vartheta = \pi/2$), während eine doppelt so große Anziehung bei paralleler Anordnung von Abstandsvektor und Feldrichtung vorliegt ($\vartheta = 0$). Im *magischen Winkel* $\vartheta = \arccos(\sqrt{3}/3)$ besitzt das zweite Legendre-Polynom $P_2(\cos \vartheta)$ eine Nullstelle und die Dipol-Wechselwirkungen verschwinden (Abb. 8.1 links).

Bedingt durch die Abhängigkeit des effektiven magnetischen Moments vom Partikeldurchmesser wurden Silica-Partikel mit einer Größe von $\langle \sigma \rangle = (376 \pm 1)$ nm und Polydispersität von $p = (\langle \sigma^2 \rangle / \langle \sigma \rangle^2 - 1)^{1/2} = 0.029 \pm 0.001$ präpariert (Abb. 8.2).

8. Richtungsabhängige Dynamik kolloidaler Tracer in einer paramagnetischen Flüssigkeit

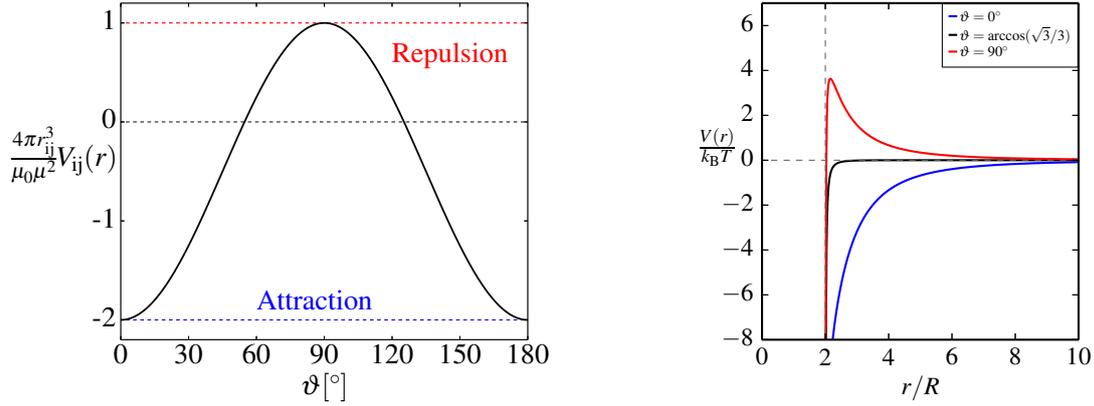


Abbildung 8.1 Darstellung der Abhängigkeit der Dipol-Wechselwirkungen vom Winkel ϑ , welcher zwischen Abstandsvektor und externem Magnetfeld eingeschlossen ist. Steht der Abstandsvektor orthogonal auf dem magnetischen Feldvektor, resultiert eine Repulsion, während es bei einer parallelen Anordnung zu einer doppelt so starken Attraktion kommt. Bei 54.7° und den Symmetrieäquivalenten verschwinden alle anziehenden und abstoßenden magnetischen Wechselwirkungen. Potentialverlauf von Partikeln mit Radius $R = 100$ nm, mit magnetischen Dipolen ($\mu_r = 10^{-4}$) und van der Waals-Kräften (mit einer typischen Hamaker-Konstante von $A = 10^{-20}$) bei 25°C in Wasser (rechts).

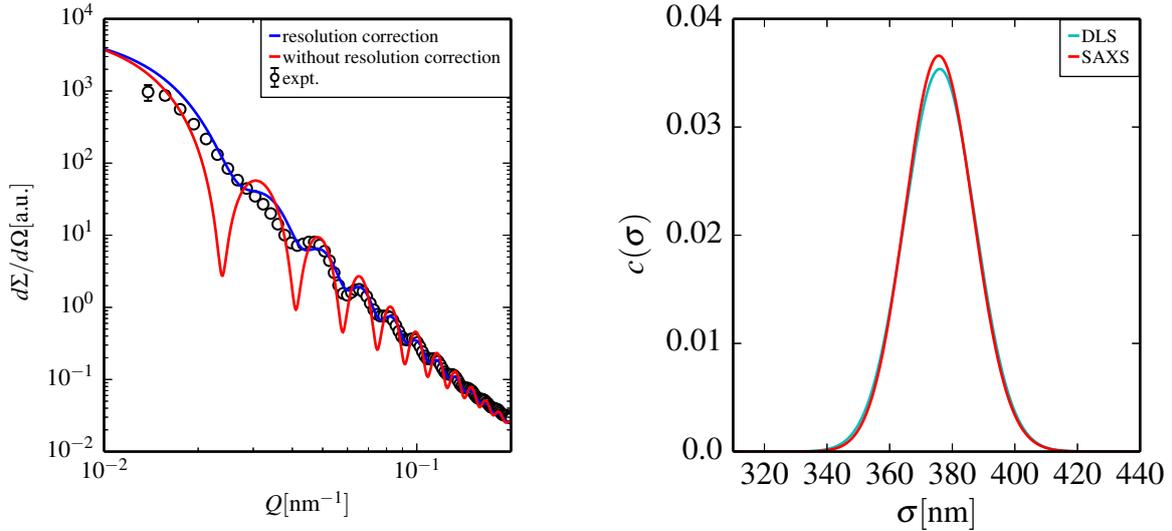


Abbildung 8.2 Experimentell gemessener Formfaktor der suspendierten Silica-Partikel in Wasser nach Zugabe von 10^{-3} mol L^{-1} KCl. Während die blaue Linie den Least-Squares-Fit des Formfaktors Schulz-Flory-verteilter Kugeln nach der Auflösungskorrektur darstellt, zeigt die rote Linie die Theoriefunktion mit gleichen Parametern ohne Auflösungskorrektur (links). Darstellung der mittels DLS und SAXS gemessenen Größenverteilung der Silica-Tracer (rechts).

Da die Viskosität von $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ um Größenordnungen oberhalb gängiger Suspensionsmedien wie Wasser oder Ethanol liegt, ist der maximal erreichbare Volumenbruch bezogen auf die Silica-Partikel durch den starken Anstieg der Viskosität limitiert.⁷⁸

Da die für die magnetischen Eigenschaften verantwortlichen, ungepaarten Elektronen die ionische Flüssigkeit für optische Wellenlängen intransparent machen, werden die PCS-Experimente mit Röntgenstrahlung durchgeführt. In Hinsicht auf die Absorptionskante von Cobalt bei 7.7089 keV (Abb. 8.3) wurde bei den Experimenten an P10 eine Energie von 7.6 keV genutzt, um Fluoreszenzstrahlung zu

8. Richtungsabhängige Dynamik kolloidaler Tracer in einer paramagnetischen Flüssigkeit

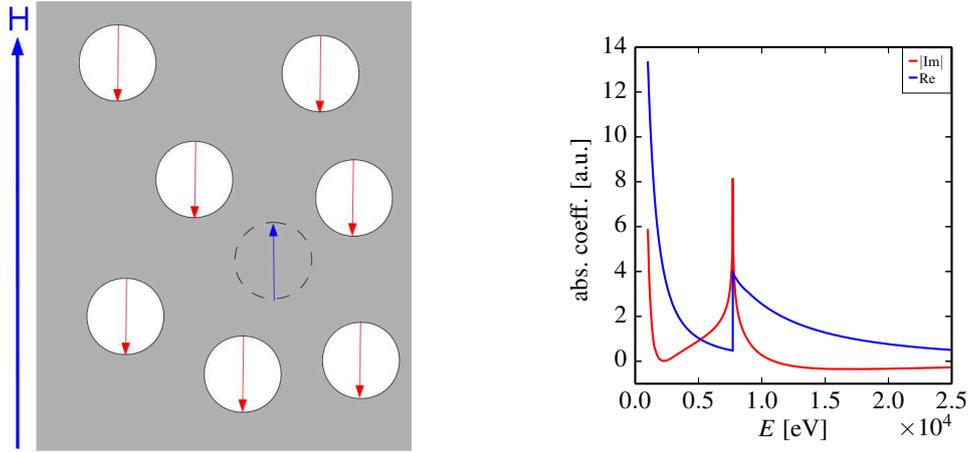


Abbildung 8.3 Diamagnetische Löcher in einem paramagnetischen Fluid. Die magnetischen Momente richten sich antiparallel zu der Richtung des extern angelegten magnetischen Feldes aus, bedingt durch die Energiereduzierung um den Betrag der Zeeman-Energie (links). Absorptionskoeffizienten von Cobalt mit Realteil und Betrag des Imaginärteils in Abhängigkeit von der Strahlungsenergie. Ein Minimum im Realteil kennzeichnet die maximale Transmission, während der Betrag des Imaginärteils ein Maß für die vom System aufgenommene Energie ist (rechts).⁷⁹

vermeiden und eine möglichst hohe Transmission zu gewährleisten. Genutzt wurde eine mit einem Stickstoffstrom gegengekühlte, resistiv heizbare Probenkammer, in der mit Seltenerdmetallen am Probenort eine homogene magnetische Flussdichte von 0.93 T erzeugt werden konnte.

Da Silica-Partikel einen weitaus geringeren Massenschwächungskoeffizienten aufweisen als die cobalthaltige RTIL, steigt die Transmission der Suspension mit steigendem Volumenbruch der Silica-Partikel. Da der Volumenbruch mit der dritten Potenz des Partikeldurchmessers steigt, sind hierfür ebenfalls große Partikel vorteilhaft. Bedingt durch den maximalen Detektorabstand von 5.075 m ist der minimal erreichbare Streuvektor Q und damit das Auflösungsvermögen des Experimentes eine Limitierung für die maximale Partikelgröße. Die gewählte Partikelgröße ist ein Kompromiss aus der einstellbaren Wechselwirkungsstärke und der maximal möglichen Auflösung des Kleinwinkelexperimentes.

In den statischen Streuexperimenten wurden im Rahmen der experimentellen Fehler keine Unterschiede in den gestreuten Intensitäten in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes beobachtet. Die jeweiligen Streubilder (Abb. 8.4 links), dargestellt durch eine Falschfarbendarstellung, zeigen keine Anisotropie, welche auf das Vorhandensein einer richtungsabhängigen, übergeordneten Struktur, also $S(Q) \neq 1$, schließen lassen würde. Dies wird durch den Vergleich der sektorgemittelten Daten bestätigt (Abb. 8.4 rechts).

Aus den zentrosymmetrischen Streubildern der statischen Streuexperimente ist erkennbar, dass auf der für Brownsche Bewegung relevanten Längenskala die kolloidalen Partikel weiterhin isotrop verteilt sind und ihre Strukturen von externen magnetischen Feldern nicht beeinflusst werden. Die für stark dipolare Ferrofluide typische Kettenbildung kann hier ausgeschlossen werden.⁸⁰ In solch einem aprotischen Medium ist die Dissoziation der schwach aziden funktionellen Gruppen, welche sich auf der Oberfläche der Partikel befinden, nicht begünstigt und weiterhin resultiert aus der hohen Ionenstärke der ionischen Flüssigkeit⁸¹ eine sehr kleine Debye-Länge von $\sim 1 \text{ \AA}$, wodurch sich die Silica-Partikel in $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ wie harte Kugeln verhalten. Hierbei ist auch bei einem maximalen Volumenbruch von $\varphi \approx 0.11$ keine Korrelation ersichtlich, welche auf einen Strukturfaktor hindeuten würde. Damit ist die Wechselwirkung effektiv ein Harte-Kugel-Potential. Bei einem vergleichsweise geringen Volumenbruch von $\varphi \approx 0.11$ ist der Harte-Kugel-Strukturfaktor (Abb.3.5) in sehr guter Näherung $S(Q) = 1$, so dass Selbstdiffusion beobachtet wird.

Für die Untersuchung der Dynamik wurden XPCS-Experimente bei verschiedenen Temperaturen in An- und Abwesenheit eines Magnetfeldes durchgeführt. Ohne Einwirkung eines magnetischen Feldes (Abb. 8.5) ist der Abfall der Intensitätsautokorrelationsfunktion nur vom Betrag, nicht jedoch von der

8. Richtungsabhängige Dynamik kolloidaler Tracer in einer paramagnetischen Flüssigkeit

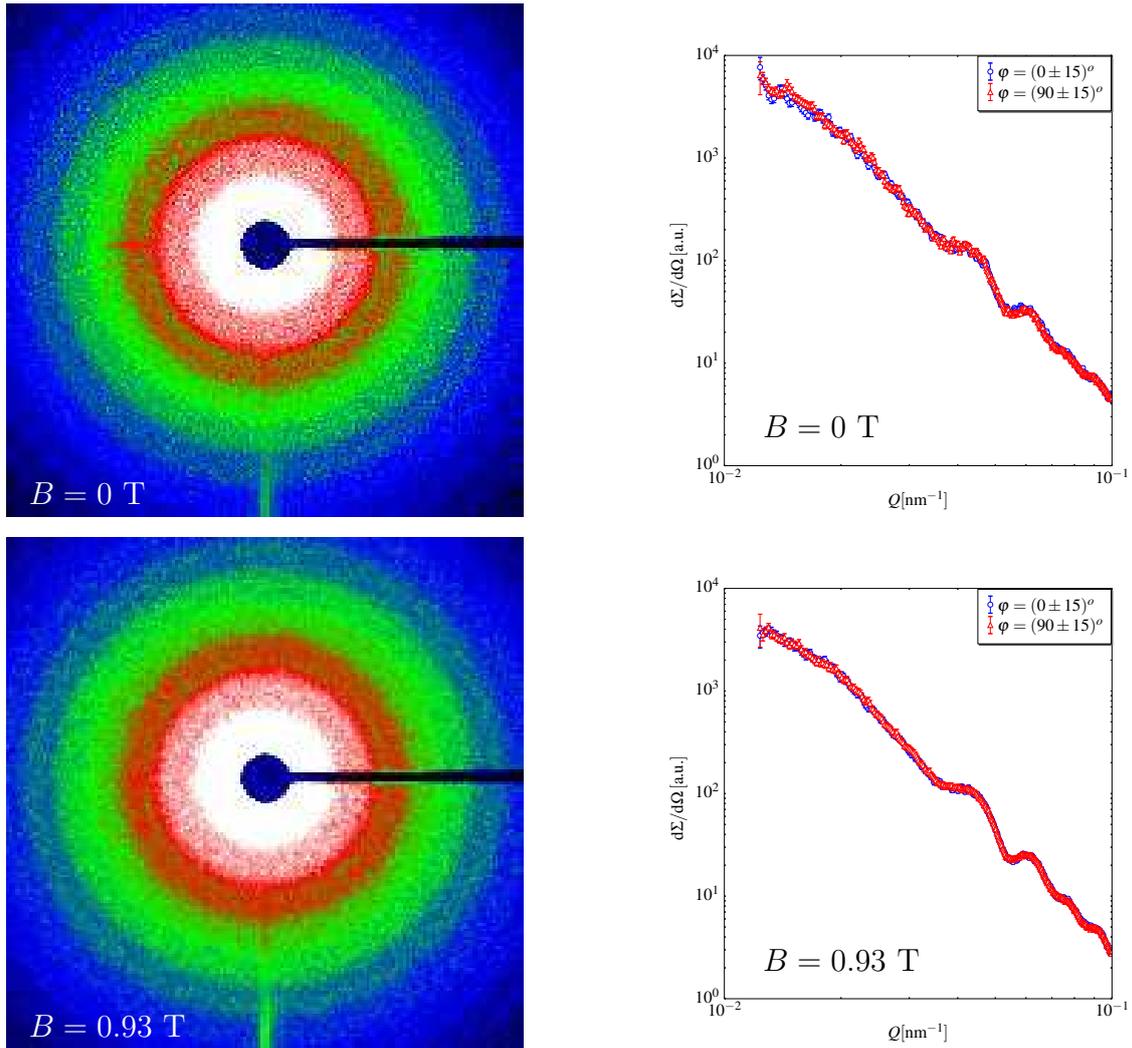


Abbildung 8.4 Falschfarbendarstellung (links) der Streuintensität der Silica-Tracer in einer ionischen Flüssigkeit bei 353 K in Abwesenheit (oben) und Anwesenheit (unten) eines externen Magnetfeldes. In den Streubildern und sektorgemittelten Intensitäten (rechts) der SAXS-Experimente sind keine Unterschiede in den verschiedenen Richtungen auf der Detektorebene sichtbar.

Orientierung des Streuvektors \mathbf{Q} abhängig.

In Anwesenheit eines externen magnetischen Feldes (Abb. 8.6) wird die Relaxation nahe dem Gefrierpunkt der Suspension jedoch richtungsabhängig.

8. Richtungsabhängige Dynamik kolloidaler Tracer in einer paramagnetischen Flüssigkeit

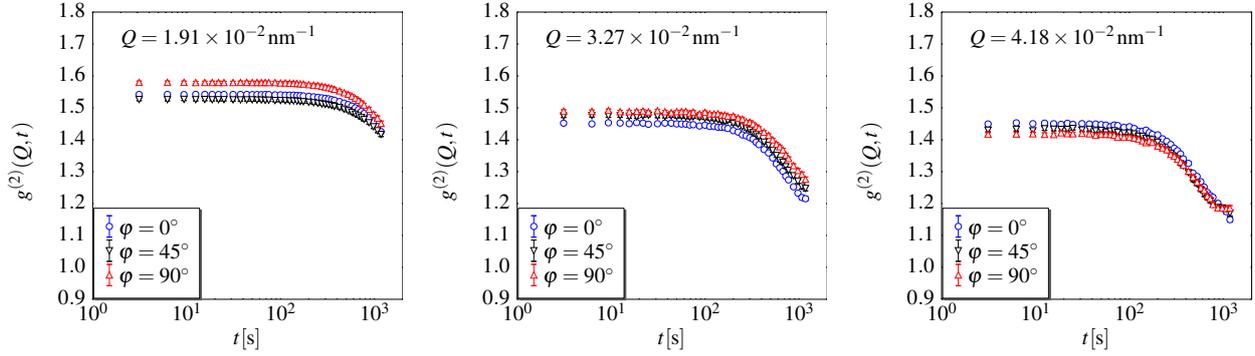


Abbildung 8.5 Intensitätsautokorrelationsfunktion der Silica-Tracer in einer paramagnetischen ionischen Flüssigkeit bei 353 K und $Q = 1.91 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, $3.27 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ und $4.18 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ ohne ein externes magnetisches Feld ($B = 0 \text{ T}$). Alle Sektoren in der Detektorebene stimmen mit dem radialen Mittel überein.

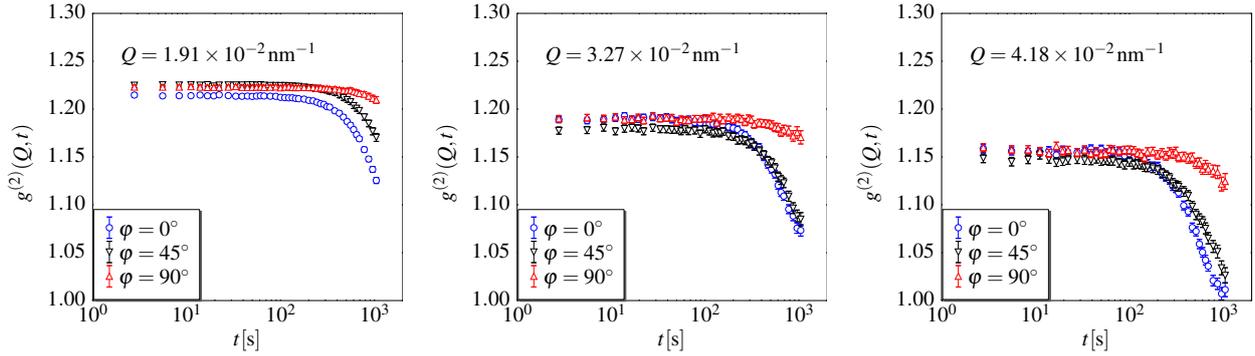


Abbildung 8.6 Intensitätsautokorrelationsfunktion der Silica-Tracer in einer paramagnetischen ionischen Flüssigkeit bei 353 K und $Q = 1.91 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, $3.27 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ und $4.18 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ in Anwesenheit eines externen magnetischen Feldes ($B = 0.93 \text{ T}$) für die Sektoren 0° (parallel), 90° (senkrecht) und 45° in Bezug zum externen Feld.

Bei dem maximal verwendeten Volumenbruch $\varphi \approx 0.11$ wurden bei 353 K richtungsabhängige Relaxationsraten beobachtet. Die diffusive Bewegung der Tracer ist hier in Feldrichtung ($\vartheta = 0^\circ$) schneller als senkrecht dazu ($\vartheta = 90^\circ$), was aus der magnetischen Attraktion in Feldrichtung und Repulsion senkrecht dazu resultiert. Bei Temperaturen unterhalb des Phasenübergangs kommt die Diffusion unabhängig von der Richtung zum Erliegen (Abb. 8.7 obere Reihe), während sie bei Temperaturen deutlich darüber auch in Gegenwart eines externen Feldes im Rahmen der experimentellen Genauigkeit isotrop erscheint (Abb. 8.7 untere Reihe).

8. Richtungsabhängige Dynamik kolloidaler Tracer in einer paramagnetischen Flüssigkeit

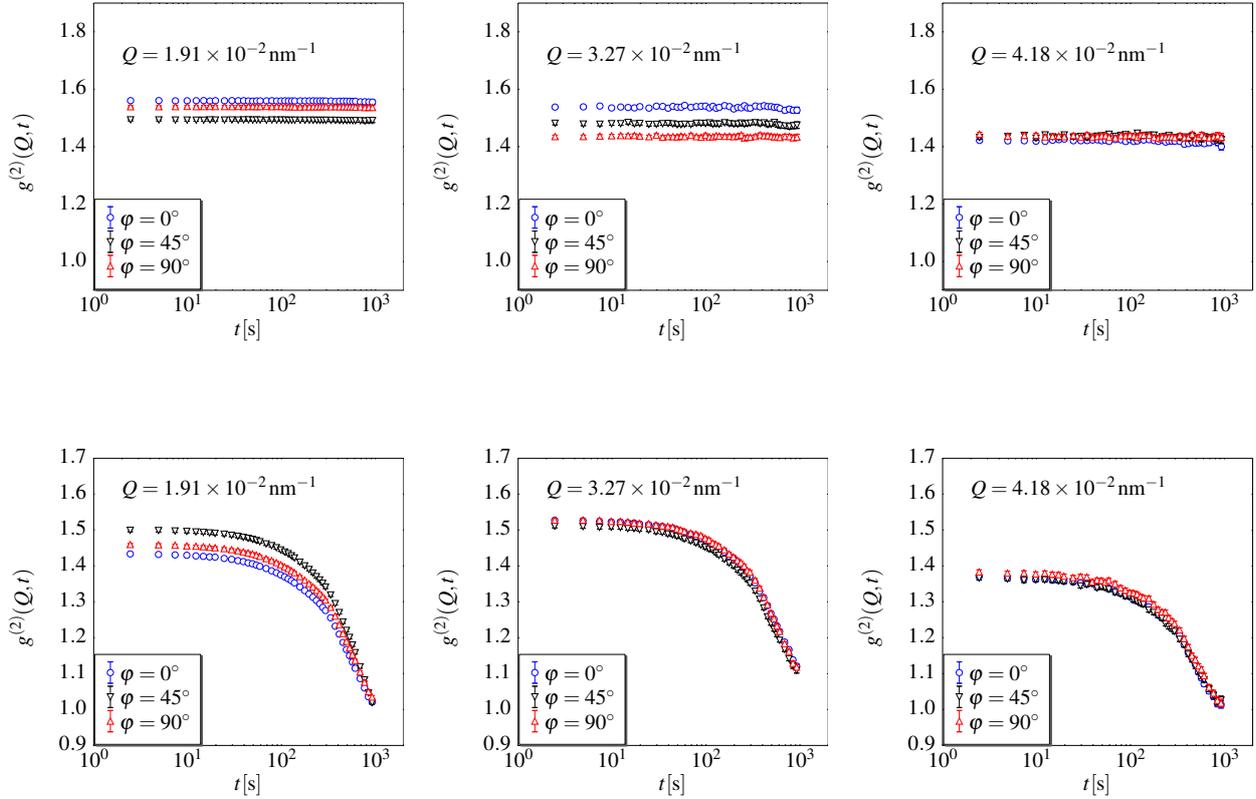


Abbildung 8.7 Intensitätsautokorrelationsfunktion der Silica-Tracer in einer paramagnetischen ionischen Flüssigkeit bei 348 K (oben) und 363 K für $Q = 1.91 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, $3.27 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ und $4.18 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ in Anwesenheit eines externen magnetischen Feldes ($B = 0.93 \text{ T}$) für die Sektoren 0° (parallel), 90° (senkrecht) und 45° in Bezug zum externen Feld. Während bei Temperaturen unterhalb des Festpunktes das System vollständig eingefroren ist und keine Relaxation im beobachteten Zeitfenster aufgelöst werden kann, kommt es bei höheren Temperaturen im Rahmen der experimentellen Genauigkeit zu einer isotropen Relaxation.

Die Einsteinschen Diffusionskoeffizienten für die nicht wechselwirkenden Systeme können aus den negativen Anfangssteigungen der Feldautokorrelationsfunktion, den ersten Kumulanten $\Gamma = 1/\tau$, bestimmt werden. Während in Abwesenheit eines externen Magnetfeldes die Diffusionskoeffizienten übereinstimmen, unterscheiden sich die Relaxationsraten für die Sektoren parallel und orthogonal zu einem externen, angelegten Magnetfeld (Abb. 8.8). Die Relaxationsrate der Autokorrelationsfunktion der parallelen Sektoren steigt um etwa den Faktor zwei beim Anlegen des Magnetfeldes an, während die Abklingrate der Sektoren orthogonal zum externen Feld auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Wertes abfällt.

Das Verhältnis der magnetischen Wechselwirkungen der Partikel zur thermischen Energie kann über die Magnetisierung des Suspensionsmediums abgeschätzt werden. Unter der Annahme von 4.40 Bohrschen Magnetonen pro Formeleinheit als Sättigungsmagnetisierung in einer magnetischen Flussdichte von 0.93 T bei 353 K kann die effektive Magnetisierung als

$$m_{\text{sph.}} = \frac{4.4\mu_{\text{B}}}{M} \rho N_{\text{L}} \mathcal{L}(x) = 149 \frac{\text{A}}{\text{m}} \quad (8.5)$$

quantifiziert werden, wobei μ_{B} ein Bohrsches Magneton, ρ die Dichte, M die molare Masse der ionischen Flüssigkeit und N_{L} die Lohschmitt-Zahl darstellen. $\mathcal{L}(x)$ bezeichnet die Langevin-Funktion

8. Richtungsabhängige Dynamik kolloidaler Tracer in einer paramagnetischen Flüssigkeit

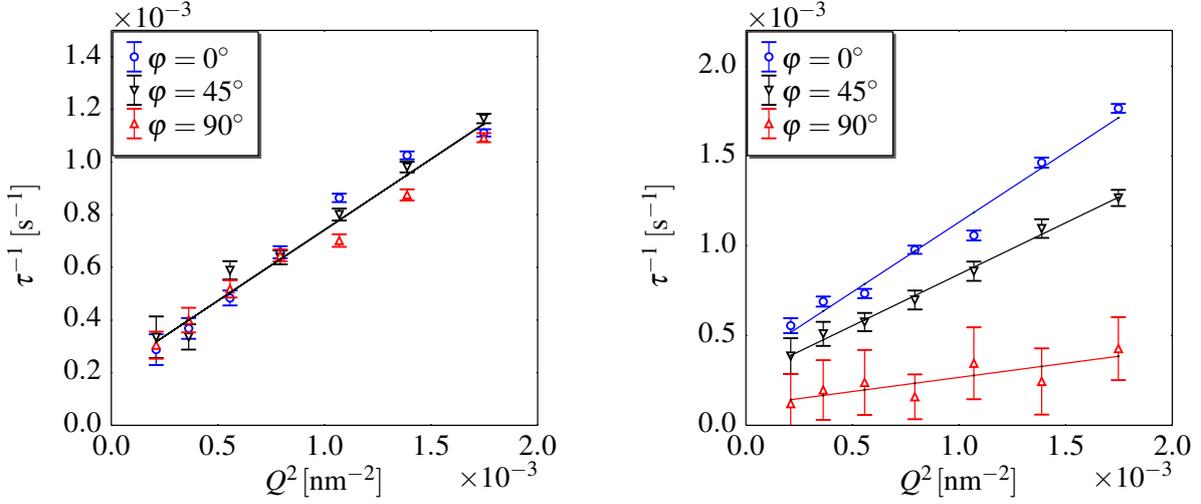


Abbildung 8.8 Erste Kumulanten $\Gamma = D_E Q^2$ der Feldautokorrelationsfunktionen für Silica-Tracer in einer paramagnetischen ionischen Flüssigkeit Q^2 in Abwesenheit (links) und Anwesenheit eines magnetischen Feldes (rechts) bei 353 K. Die diffusive Bewegung gefriert in der Richtung senkrecht zum externen magnetischen Feld. Der Sektors $\varphi = 45^\circ \pm 15^\circ$ beinhaltet den magnetischen Winkel und der hier gemessene Diffusionskoeffizient stimmt im Rahmen der experimentellen Genauigkeit mit dem in Abwesenheit eines magnetischen Feldes überein.

$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - 1/x$ mit dem Argument

$$x = 4.4\mu_B B / k_B T = 7.79 \times 10^{-3}, \quad (8.6)$$

wobei B die magnetische Flussdichte und $k_B T$ die thermische Energie beschreiben. Unter den gegebenen Randbedingungen resultiert ein effektives magnetisches Moment von

$$\mu_{\text{Sph.}} = -m_{\text{sph.}} V_{\text{Sph.}} = -4.15 \times 10^{-18} \text{ A m}^2 \quad (8.7)$$

für die Silica-Tracer. Bei minimalem Abstand, dem Kontaktabstand, ist das Verhältnis von repulsiver Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur thermischen Energie

$$\frac{4\pi\mu_0}{k_B T \sigma^3} \mu_{\text{Sph.}}^2 \approx 7 \times 10^{-3}. \quad (8.8)$$

Die Richtungsabhängigkeit der Tracerdiffusion in Anwesenheit eines externen Magnetfeldes ist besonders bei Temperaturen nahe dem Einfrieren der Tracerdiffusion ausgeprägt. Bei hohen Temperaturen ist die Mobilität der Tracer noch so groß, dass vergleichsweise kleine magnetische Störungen der Wechselwirkungen das dynamische Verhalten der Partikel nicht merklich beeinflussen. Bei niedrigen Temperaturen ist die Dynamik der Tracer unabhängig vom Magnetfeld eingefroren. Nur in der Nähe des Gefrierpunkts der Suspension, in der die Viskosität über ein Vogel-Fulcher-Verhalten beschrieben werden kann,⁸² können die vergleichsweise kleinen Störungen in den Wechselwirkungen die dynamischen Prozesse maßgeblich beeinflussen.

Dieses Verhalten ist aus isotropen Gefrierprozessen bekannt. Durch Computersimulationen eines stark dipolaren Stockmeyer-Fluids, eines Modellfluids mit kurzreichweitigen Lennard-Jones-Wechselwirkungen und langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen wurde gezeigt, dass die dipolinduzierten anisotropen Eigenschaften in der flüssigen Phase gerade in der Nähe des Gefrierpunktes signifikant sind und bei höheren Temperaturen wieder nahezu isotropes Verhalten beobachtet wird.⁸³

8. Richtungsabhängige Dynamik kolloidaler Tracer in einer paramagnetischen Flüssigkeit

Bei einer Suspension von Silica-Partikeln in einer paramagnetischen ionischen Flüssigkeit konnte richtungsabhängige Tracerdiffusion bei 353 K in Anwesenheit eines externen Magnetfeldes beobachtet werden. Bei deutlich höheren bzw. niedrigen Temperaturen oder Abwesenheit eines Magnetfeldes stimmen alle Relaxationsraten im Rahmen der Messgenauigkeit überein (8.8 links). In der Nähe des Phasenübergangs wird der Selbstdiffusionskoeffizient bei einem angelegten Magnetfeld von der relativen Orientierung des Streuvektors \mathbf{Q} bezüglich des externen Feldes \mathbf{H} abhängig (8.8 rechts). Dynamische Streuexperimente sind sensitiv zur Projektion der diffusiven Verrückung auf den Streuvektor \mathbf{Q} . Wählt man daher den Streuvektor in Richtung bzw. senkrecht zur Richtung des externen Feldes, beobachtet man selektiv die Komponente der diffusiven Bewegung in bzw. senkrecht zur Feldrichtung. Infolge der Richtungsabhängigkeit der magnetischen Wechselwirkung wird daher auch die Diffusion richtungsabhängig. Im magischen Winkel $\vartheta = \arccos(\sqrt{3}/3)$ verschwinden die magnetischen Wechselwirkungen. Deshalb stimmt das dynamische Verhalten in den Sektoren $(45^\circ \pm 15^\circ)$ und $(135^\circ \pm 15^\circ)$, welche sich nahe am magischen Winkel befinden, mit und ohne magnetisches Feld im Rahmen der experimentellen Genauigkeit überein. Durch die vergleichsweise hohe Eigenviskosität der ionischen Flüssigkeit, welche durch die Hinzugabe von kolloidalen Partikeln noch erhöht wird, kommt die Diffusion der Tracer schon vor der eigentlichen Glastemperatur der ionischen Flüssigkeit von 212 K zum Stillstand.

Durch den im Experiment zugänglichen Q -Bereich wird die Diffusion im Bereich mehrerer hundert Nanometer aufgelöst, was Größenordnungen über der molekularen Längenskala des Suspensionsmediums liegt. Die Richtungsabhängigkeit der Diffusion kann auf solchen Längenskalen nur durch die Wechselwirkungen der kolloidalen Tracern erklärt werden und nicht durch mikrorheologische Effekte der nach wie vor isotropen ionischen Flüssigkeit.

Für isotrope Gefrierprozesse in Kolloiden ist aus der Modenkopplungstheorie bekannt, dass kleinste Änderungen in der Mesostruktur, welche experimentell nicht aufgelöst werden können, die Zeitskalen dynamischer Prozesse um mehrere Größenordnungen verändern können.⁸⁴ Somit kann in der direkten Umgebung des Phasenübergangs eine magnetische Störung der effektiven Wechselwirkung in der Größenordnung von $\Delta V_{\text{mag}}/k_{\text{B}}T \approx 0.01$ ausreichen, um deutliche Veränderungen in der richtungsabhängigen Diffusion zu bewirken. Um den Effekt auch in der Statik besser aufzulösen, bieten sich Experimente mit größeren Partikeln, also ausgeprägteren magnetischen Wechselwirkungen, an. Hierfür sind hochauflösende USAXS-Untersuchungen erforderlich.

9. Formanisotrope Hämatit-Partikel in externen Magnetfeldern

Spindelförmige Hämatit-Partikel richten sich mit ihrer Längsachse senkrecht zu einem externen Magnetfeld aus. Streuexperimente an ausgerichteten Partikeln sind wesentlich aussagekräftiger, da die Streufunktion dann zusätzlich zur Abhängigkeit vom Betrag des Streuvektors eine Abhängigkeit von der Richtung des Streuvektors bezüglich des äußeren Feldes aufweist.

Richtet man bei Kleinwinkelstreuexperimenten ein externes Feld senkrecht zum Primärstrahl aus, kann mit einem 2D-Detektor simultan die Abhängigkeit der Streufunktion von Betrag und Richtung des Streuvektors erfasst werden (Abb. 9.1).

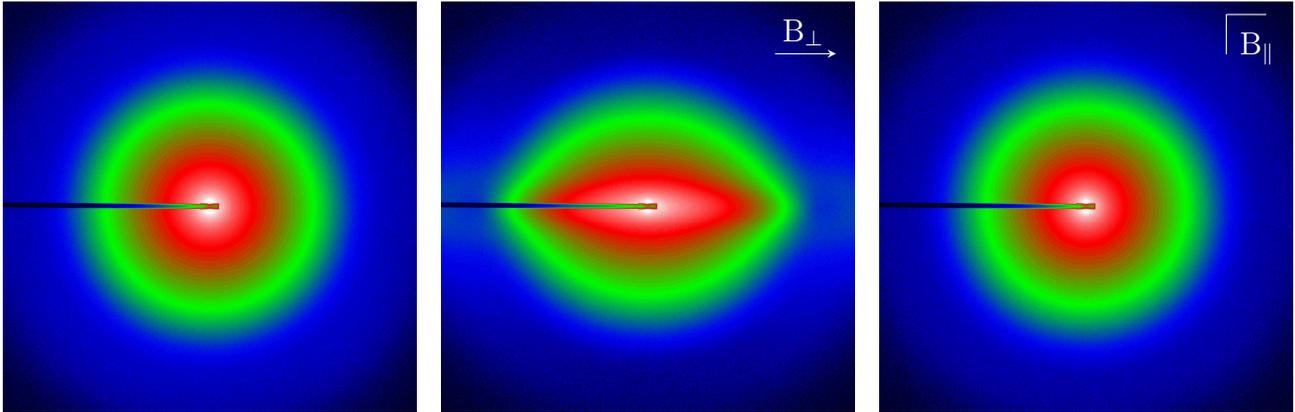


Abbildung 9.1 Experimentelle Streuintensität eines Ensembles von formanisotropen Hämatit-Partikeln in Abwesenheit (links) und Anwesenheit eines externen Magnetfeldes senkrecht (Mitte) und parallel zum Primärstrahl (rechts) in logarithmisch skaliertes Falschfarbendarstellung.

Durch systematische Variation der Feldstärke des externen Feldes können zusätzliche Informationen über die Wechselwirkungen der Partikel mit externen Feldern erhalten werden, wenn die Abhängigkeit der Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) von der Feldstärke analysiert wird.

An der high brilliance beamline ID02 der europäischen Synchrotronstrahlungsquelle ESRF wurde die Kleinwinkelstreuung spindelförmiger Hämatit-Partikel in Abhängigkeit von Richtung und Flussdichte eines externen Magnetfeldes untersucht.

In einer verdünnten Suspension - ohne Wechselwirkungen zwischen den Partikeln ($S(Q) \equiv 1$) und ohne äußeres Feld - liegen die Partikel statistisch orientiert vor und liefern ein isotropes Streubild (Abb. 9.1 links). Die gemessene Intensität ist über alle möglichen Orientierungen $\Omega_P = \{\vartheta_P, \varphi_P\}$ der Partikelachse zum Laborsystem gemittelt und es resultiert nach Gl. 6.6

$$\langle P(Q, \sigma_{eq}, \nu, Z) \rangle_{\Omega_P} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} P(Q, \vartheta_Q, \sigma_{eq}, \nu, Z) \sin \vartheta_Q d\vartheta_Q, \quad (9.1)$$

wobei der Spindelformfaktor in Kapitel 6 behandelt wurde.

Die von einem Ensemble ausgerichteter Partikel gestreute Intensität kann mit Kenntnis der ODF $p(\vartheta, \varphi)$ über

$$I(Q, \vartheta) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} p(\vartheta, \varphi) P(Q, \gamma(\vartheta_Q, \varphi_Q, \vartheta_P, \varphi_P)) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (9.2)$$

berechnet werden.

Aus den Falschfarbendarstellungen in Abb. 9.1 kann man unmittelbar erkennen, dass sich die Partikel mit ihrer langen Achse senkrecht zur Feldrichtung ausrichten. Ein Kontrollexperiment mit einem

9. Formanisotrope Hämatit-Partikel in externen Magnetfeldern

parallel zum Primärstrahl gerichteten Magnetfeld bestätigt diesen Befund. Auch hier richten sich die Partikel senkrecht zur Feldrichtung aus, können jedoch um die kurze Partikelachse nahezu frei rotieren, was zu einem radialsymmetrischen Streubild führt.

Ist die Wechselwirkung eines Partikels mit einem externen Feld bekannt, kann die Orientierungsverteilungsfunktion mittels eines Boltzmann-Ansatzes beschrieben werden. Die Wechselwirkung eines Partikels mit einem externen Feld kann über ein permanentes, magnetisches Dipolmoment des Partikels oder über ein im externen Feld induziertes Dipolmoment erfolgen, wenn das Partikel eine anisotrope magnetische Suszeptibilität aufweist.

Das Potential V_P eines formanisotropen Partikels im externen Magnetfeld lässt sich als

$$V_P = -\mu B \cos \vartheta_\mu - \frac{\Delta\chi V}{2\mu_0} B^2 \cos^2 \vartheta_P \quad (9.3)$$

darstellen, wobei B die magnetische Flussdichte, μ_0 die magnetische Feldkonstante, μ das magnetische Moment und V das Volumen des Partikels beschreiben.⁸ Hier ist ϑ_μ der Winkel zwischen dem magnetischen Moment des Partikels und dem externen Feld und ϑ_P der Winkel zwischen dem Partikeldirektor und dem externen Magnetfeld.

Die Orientierungskorrelation kann hierbei über den Ordnungsparameter

$$S_2 = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta_P - 1 \rangle_{\vartheta_P} \quad (9.4)$$

quantifiziert werden, welcher von isotroper ($S_2 = 0$) zu nematischer Phase ($S_2 = -1/2$) übergeht (Abb. 9.2), wenn die Partikel sich senkrecht zum Feld ausrichten.

Eine Ausrichtung der Partikel senkrecht zum externen Magnetfeld kann demnach durch eine negative magnetische Anisotropie $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, wobei χ_{\parallel} und χ_{\perp} die Komponenten des magnetischen Suszeptibilitätstensors parallel bzw. senkrecht zur Partikelachse sind, oder durch ein zur Partikelachse senkrecht orientiertes magnetisches Moment bewirkt werden. Da der Beitrag der magnetischen Anisotropie quadratisch mit der Flussdichte ansteigt, wird dieser Beitrag bei hinreichend hohen Flussdichten überwiegen.

Wenn der Beitrag eines im externen Feld induzierten Momentes dominiert, kann die ODF phänomenologisch als

$$p(\vartheta_P) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\operatorname{erf}\left(\alpha^{\frac{1}{2}}\right)} \exp(-\alpha \cos^2 \vartheta_P) \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{\Delta\chi V}{2\mu_0 k_B T} B^2 \quad (9.5)$$

beschrieben werden. Der Parameter α sollte also quadratisch mit der Flussdichte ansteigen. Die doppelt logarithmische Auftragung des Parameters α gegen die magnetische Flussdichte im Bereich $0.1 \text{ T} < B < 1.5 \text{ T}$ zeigt jedoch einen Exponenten kleiner als 2 (Abb. 9.2). Für unterschiedliche Hämatit-Proben wurden Exponenten $n \sim 0.85$ gefunden, die für eine in erster Näherung lineare Abhängigkeit der Energie von der Flussdichte sprechen.

Zur Beschreibung der Wechselwirkung mit einem externen Feld wird daher ein Modell gewählt, das sowohl ein zur Partikelachse um den Winkel ϑ_{offs} geneigtes magnetisches Moment als auch eine magnetische Anisotropie $\Delta\chi$ berücksichtigt. Die Parameter ϑ_{offs} , $\Delta\chi$ und der Betrag des magnetischen Momentes werden durch eine simultane Anpassung der experimentellen Streudaten in Abhängigkeit von Betrag und Richtung sowie der magnetischen Flussdichte bestimmt.

9. Formanisotrope Hämatit-Partikel in externen Magnetfeldern

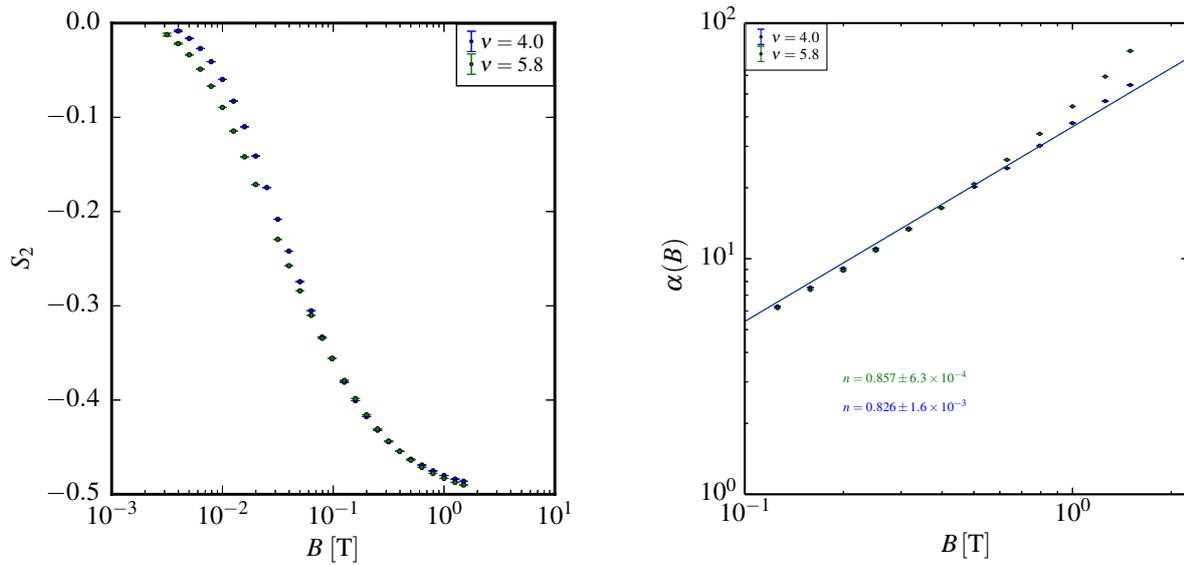


Abbildung 9.2 Links: Mit Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmter Ordnungsparameter S_2 von spindelförmigen Hämatit-Partikeln in wässrigen Suspensionen in Abhängigkeit der Flussdichte eines externen Magnetfeldes. Der Verlauf des Ordnungsparameters zeigt einen feldinduzierten Übergang von einer isotropen in eine nematische Phase. Rechts: Doppelt logarithmische Auftragung des Parameters α (Gl. 9.5) gegen die magnetische Flussdichte. Der im Bereich größerer Flussdichten auftretende Exponent $n < 1$ spricht gegen eine Ausrichtung infolge anisotroper magnetischer Suszeptibilität, wobei sich der Unterschied im Halbachsenverhältnis bei höheren Flussdichten bemerkbar macht.

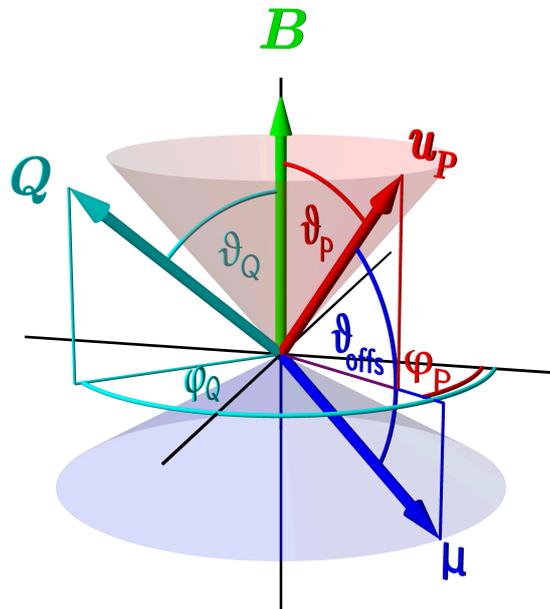


Abbildung 9.3 Geometrie des Streuexperimentes: externes Magnetfeld \mathbf{B} , Partikeldirektor \mathbf{u}_P , magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$ und Streuvektor \mathbf{Q} .

9. Formanisotrope Hämatit-Partikel in externen Magnetfeldern

Der Direktor des Partikels kann als

$$\hat{\mathbf{u}}_P = \begin{bmatrix} \cos \varphi_P \sin \vartheta_P \\ \sin \varphi_P \sin \vartheta_P \\ \cos \vartheta_P \end{bmatrix} \quad (9.6)$$

formuliert werden. Schließt die Richtung des magnetischen Momentes $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ mit dem Direktor $\hat{\mathbf{u}}_P$ den Winkel ϑ_{offs} ein, ergibt sich damit für die Orientierung des Momentes

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \begin{bmatrix} \cos \varphi_P \sin \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} \\ \sin \varphi_P \sin \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} \\ \cos \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} \end{bmatrix} \quad (9.7)$$

mit $\cos \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} = \cos \vartheta_P \cos \vartheta_{\text{offs}} - \sin \vartheta_P \sin \vartheta_{\text{offs}}$, wobei hier wegen der Rotationssymmetrie der Azimut willkürlich $\varphi_{\boldsymbol{\mu}} = \varphi_P$ gewählt werden kann. Lautet die Rotationsmatrix für eine Rotation um eine Achse $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ parallel zum magnetischen Moment $\boldsymbol{\Xi}(\xi)$ (Anhang G), ergibt sich damit für die Orientierung des Direktors bei der Rotation um das magnetische Moment die Orientierung $\boldsymbol{\Xi}(\xi) \cdot \hat{\mathbf{u}}_P$.

Zwar ändert sich die Zeeman-Energie bei einer Rotation um die Richtung des magnetischen Momentes $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ nicht, durch diese Rotation wird jedoch die Energie des infolge der magnetischen Anisotropie induzierten magnetischen Momentes im externen Feld beeinflusst. Der Beitrag der magnetischen Anisotropie ist von dem Kosinus des zwischen Feldrichtung $\hat{\mathbf{B}}$ und Direktor $\boldsymbol{\Xi}(\xi) \cdot \hat{\mathbf{u}}_P$ eingeschlossenen Winkels und damit vom Euler-Winkel ξ abhängig.

Für geringe magnetische Anisotropien $\Delta\chi$ kann die Energie eines Partikels im externen Feld als

$$V_P(B) = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} + \frac{\Delta\chi V}{2\mu_0} (\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\Xi}(\xi) \cdot \hat{\mathbf{u}}_P)^2 \quad (9.8)$$

formuliert werden, wobei \mathbf{B} die magnetische Flussdichte, $\boldsymbol{\mu}$ das magnetische Moment des Partikels und $\boldsymbol{\Xi}(\xi) \cdot \hat{\mathbf{u}}_P$ den Direktor des Partikels nach Rotation um den Euler-Winkel ξ bezeichnen. $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ ist die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität, μ_0 die magnetische Feldkonstante und V das Volumen des Partikels.

Da der Direktor des Partikels ebenso wie die Orientierung des magnetischen Moments von den Eulerwinkeln $\{\varphi_P, \vartheta_P, \xi\}$ abhängig ist, muss, obwohl die Energie im externen Feld wie aus Abb. 9.3 ersichtlich unabhängig von φ_P ist, das Streuvermögen in Abhängigkeit der drei Eulerwinkel $\{\varphi_P, \vartheta_P, \xi\}$ beschrieben werden, da das Streuvermögen von dem zwischen Partikeldirektor und Streuvektor eingeschlossenen Winkel abhängig ist.

Damit lässt sich das Streuvermögen eines Ensembles, dessen normierte Orientierungsverteilungsfunktion $p(\vartheta_P, \varphi_P, \xi)$ ist, als

$$I(Q, \vartheta_Q) = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} p(\vartheta_P, \varphi_P, \xi) P(Q, \gamma(\vartheta_Q, \vartheta_P, \varphi_P, \xi)) \sin \vartheta_P d\vartheta_P d\varphi_P d\xi \quad (9.9)$$

formulieren, wenn $\gamma(\vartheta_Q, \varphi_Q, \vartheta_P, \varphi_P, \xi)$ den zwischen Partikeldirektor und Streuvektor eingeschlossenen Winkel und $P(Q, \gamma)$ das Streuvermögen eines Partikels bei gegebener relativer Orientierung zum Streuvektor beschreibt. Die Orientierung des Streuvektors ist durch

$$\hat{\mathbf{Q}} = \begin{bmatrix} \sin \vartheta_Q \\ 0 \\ \cos \vartheta_Q \end{bmatrix} \quad (9.10)$$

gegeben, wobei die Orientierung des Magnetfeldes das Laborkoordinatensystem definiert und damit willkürlich $\varphi_Q = 0$ gewählt werden kann.

9. Formanisotrope Hämatit-Partikel in externen Magnetfeldern

Mit einem Boltzmann-Ansatz kann damit die Orientierungsverteilungsfunktion als

$$p(\vartheta_P, \varphi_P, \xi, B) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{V_P(\vartheta_P, \varphi_P, \xi, B)}{k_B T}\right) \quad (9.11)$$

formuliert werden, wobei die Zustandssumme Z als

$$Z = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{V_P(\vartheta_P, \varphi_P, \xi, B)}{k_B T}\right) \sin \vartheta_P d\vartheta_P d\varphi_P d\xi \quad (9.12)$$

definiert ist. Da keine analytische Lösung für das Dreifachintegral existiert, muss der Normierungsfaktor Z durch numerische Integration berechnet werden, wobei die Integration über $d\varphi_P$, da die Energie im externen Feld nicht vom Azimut φ_P abhängig ist, einen konstanten Faktor 2π ergibt.

Um einen möglichst einfachen Ausdruck für $\hat{\mathbf{Q}} \cdot \hat{\mathbf{u}}_P = \cos \gamma$ zu erhalten, wird das System durch eine Rotationsmatrix so transformiert, dass das magnetische Moment in positiver z -Richtung orientiert ist.

Seien $\mathbf{T}(\vartheta)$ und $\mathbf{P}(\varphi)$ zwei Rotationsmatrizen, die eine Rotation um ϑ um die positive y -Achse bzw. um φ um die positive z -Achse in mathematisch positivem Sinn bewirken. Mit

$$\mathbf{T}(\vartheta) = \begin{bmatrix} \cos \vartheta & 0 & \sin \vartheta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \vartheta & 0 & \cos \vartheta \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{P}(\varphi) = \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (9.13)$$

wird ein in positiver z -Richtung orientiertes magnetisches Moment durch

$$\mathbf{P}(\varphi_P) \cdot \mathbf{T}(\vartheta_\mu) \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \varphi_P \sin \vartheta_\mu \\ \sin \varphi_P \sin \vartheta_\mu \\ \cos \vartheta_\mu \end{bmatrix} \quad (9.14)$$

in die zuvor beschriebene Orientierung des magnetischen Momentes überführt, indem zunächst eine Rotation um die y -Achse und dann eine Rotation um die z -Achse durchgeführt wird. Der Umkehroperator dieser Rotation lautet

$$\mathbf{T}(-\vartheta_\mu) \cdot \mathbf{P}(-\varphi_P). \quad (9.15)$$

Wird dieser Operator auf die Orientierung des externen Feldes $\hat{\mathbf{B}}$ angewendet, erhält man

$$\hat{\mathbf{B}}' = \begin{bmatrix} -\sin \vartheta_\mu \\ 0 \\ \cos \vartheta_\mu \end{bmatrix} \quad (9.16)$$

mit den Polarkoordinaten $\{\vartheta_\mu, 0\}$. Wird der Operator auf die Orientierung des Streuvektors $\hat{\mathbf{Q}}$ angewendet, ergibt sich

$$\hat{\mathbf{Q}}' = \begin{bmatrix} \cos \vartheta_\mu \sin \vartheta_Q \cos \varphi_P - \sin \vartheta_\mu \cos \vartheta_Q \\ -\sin \varphi_P \sin \vartheta_Q \\ \cos \vartheta_\mu \cos \vartheta_Q + \cos \varphi_P \sin \vartheta_\mu \sin \vartheta_Q \end{bmatrix}. \quad (9.17)$$

Da in dem transformierten Koordinatensystem der Direktor des Partikels stets orthogonal zum magnetischen Moment in z -Richtung orientiert ist, folgt für dessen Orientierung

$$\hat{\mathbf{u}}'_P = \begin{bmatrix} \cos \xi \\ \sin \xi \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (9.18)$$

9. Formanisotrope Hämatit-Partikel in externen Magnetfeldern

Damit lassen sich die Skalarprodukte $\hat{\mathbf{u}}'_P \cdot \hat{\mathbf{B}}'$ und $\hat{\mathbf{u}}'_P \cdot \hat{\mathbf{Q}}'$, die invariant unter Rotation des Koordinatensystems sind, durch die vergleichsweise einfachen Beziehungen

$$\hat{\mathbf{u}}'_P \cdot \hat{\mathbf{B}}' = -\cos \xi \sin \vartheta_\mu \quad (9.19)$$

$$\hat{\mathbf{u}}'_P \cdot \hat{\mathbf{Q}}' = \cos \xi \cos \varphi_P \sin \vartheta_Q \cos \vartheta_\mu - \cos \xi \cos \vartheta_Q \sin \vartheta_\mu - \sin \xi \sin \varphi_P \sin \vartheta_Q \quad (9.20)$$

ausdrücken. Die Energie im externen Feld ist nach Gl. 9.19 und Gl. 9.8 unabhängig vom Winkel φ_P . Damit ist auch die ODF unabhängig von φ_P .

Nach Gl. 9.9 lässt sich damit das Dreifachintegral als

$$I(Q, \vartheta_Q) = \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} p(\vartheta_P, \xi) P(Q, \cos[\gamma(\vartheta_P, \varphi_P, \xi, \vartheta_{\text{offs}})]) d \cos \vartheta_P d \varphi_P d \xi \quad (9.21)$$

mit

$$\cos \gamma = \hat{\mathbf{u}}'_P \cdot \hat{\mathbf{Q}}' = \cos \xi \cos \varphi_P \sin \vartheta_Q \cos \vartheta_\mu - \cos \xi \cos \vartheta_Q \sin \vartheta_\mu - \sin \xi \sin \varphi_P \sin \vartheta_Q \quad (9.22)$$

formulieren.

Da zur Anpassung der experimentellen Daten an die diskutierte Fitfunktion ein iterativer Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwendet wird, ist der numerische Aufwand bei der Berechnung des Dreifachintegrals nicht unerheblich. Dies wird noch dadurch erschwert, dass die Berechnung des Formfaktors für ein polydisperses System spindelförmiger Partikel bereits eine zweifache numerische Integration erfordert.

Der Formfaktor $P(Q, \cos \gamma)$ in Gleichung 9.21 ist von der Topologie der Partikel und deren Polydispersität abhängig. Die Topologie der spindelförmigen Partikel wird mit dem Äquatorialdurchmesser σ_{eq} und dem Halbachsenverhältnis ν , die Polydispersität mit dem Parameter Z der Schulz-Flory-Verteilung beschrieben.

Um die Integration über die Eulerwinkel effizient zu gestalten, wird für jeden neuen Parametersatz $\sigma_{\text{eq}}, \nu, Z$ der Formfaktor $P(Q, \cos \gamma, \sigma_{\text{eq}}, \nu, Z)$ in einem zweidimensionalen Gitter mit den Punkten Q_i und $(\cos \gamma)_j$ berechnet. Zur Integration wurde in dem experimentell erfassten Bereich $9 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1} \leq Q \leq 0.5 \text{ nm}^{-1}$ von Streuvektoren in 4096 logarithmisch äquidistanten Schritten sowie im Bereich $0 \leq \cos \gamma \leq 1$ in 200 äquidistanten Schritten der Formfaktor berechnet. Für die Integration über die Euler-Winkel wurde unter Verwendung dieses Gitters der Formfaktor mittels einer bikubischen Spline-Interpolation approximiert.

Mit einem least-squares fit wurden simultan die experimentellen Daten bei 27 logarithmisch äquidistanten Flussdichten im Bereich von $3 \times 10^{-3} \text{ T} \leq B \leq 1.5 \text{ T}$ in Abhängigkeit von Betrag und Richtung des Streuvektors relativ zum externen Feld und der magnetischen Flussdichte angepasst (Abb. 9.4). Neben den topologischen Parametern Äquatorialdurchmesser σ_{eq} , Halbachsenverhältnis ν und Schulz-Flory-Parameter Z wurden das magnetische Moment μ , die magnetische Anisotropie $\Delta\chi$ sowie der Winkel ϑ_{offs} als Parameter des Modells angepasst. Mit einem zusätzlichen Skalenfaktor, der proportional zur Anzahldichte der Partikel und deren Streulängendichtedifferenz zum Suspensionsmedium ist, umfasst das Modell sieben freie Parameter. Zur Bestimmung dieser Parameter wurden mehr als 2×10^5 symmetrisch unabhängige Datenpunkte verwendet.

Die topologischen Parameter des Simultanfits stimmen im Bereich der statistischen Fehler mit den topologischen Parametern überein, die aus einer Anpassung bei der höchsten erreichten Flussdichte von 1.5 T erhalten wurden. Diese topologischen Parameter sind konsistent mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

9. Formanisotrope Hämatit-Partikel in externen Magnetfeldern

Als beste Parameter erhält man

A	$5.305 \times 10^{-3} \pm 6 \times 10^{-3}$	$\frac{\mu}{k_B T}$	151.222_2 T^{-1}
σ_{eq}	53.17_1 nm	$\frac{\Delta\chi}{2\mu_0 k_B T}$	$-3.0023_2 \times 10^{-4} \text{ T}^{-2} \text{ nm}^{-3}$
Z	46.92_1	$\cos \vartheta_{\text{offs}}$	0.19718_4
ν	4.012_1		

Bei einer Temperatur der Probe von $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ erhält man daraus für das magnetische Moment eines Partikels $\mu = 6.11_2 \times 10^{-19} \text{ A m}^2$, für die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität $\Delta\chi = -3.054 \times 10^{-3}$ sowie für den Winkel $\vartheta_{\text{offs}} = 78.6_1^\circ$.

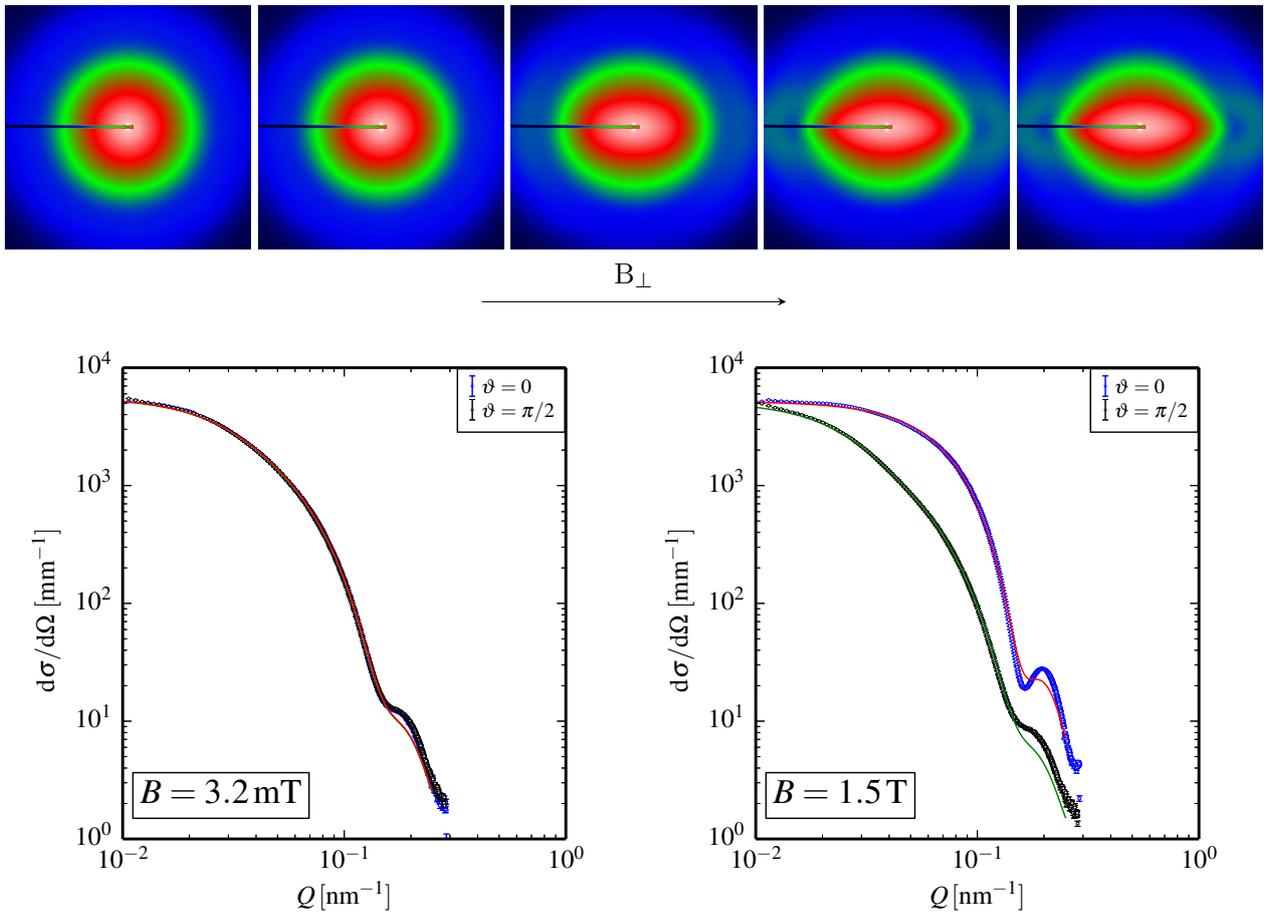


Abbildung 9.4 Falschfarbendarstellung der Kleinwinkelstreuung einer wässrigen Suspension spindelförmiger Hämatit-Partikel ($\nu = 4$) in Abhängigkeit eines externen Feldes (obere Reihe). Die magnetische Flussdichte steigt von links nach rechts ($B_{\perp} = [3.2 \text{ mT}, 10.0 \text{ mT}, 97.7 \text{ mT}, 1.00 \text{ T}, 1.50 \text{ T}]$) an, wobei das externe Feld parallel zum Schatten des Primärstrahlängers verläuft. Darunter sind die experimentellen Streukurven und die numerischen Anpassungen exemplarisch für die Feldstärken $B_{\perp} = 3.2 \text{ mT}$ und $B_{\perp} = 1.5 \text{ T}$ für die Winkel $\vartheta_Q = 0^\circ$ und $\vartheta_Q = 90^\circ$ dargestellt. Während im isotropen Streubild die Kurven aufeinander fallen, wird bei größeren Feldstärken eine Ausrichtung der Partikel sichtbar.

Der zwischen Partikeldirektor und magnetischem Moment eingeschlossene Winkel $\vartheta_{\text{offs}} = 78.6^\circ$ steht im Einklang zur Untersuchung der magnetischen Struktur von nanoskaligem Hämatit mittels Neutrorendiffraktometrie.⁸⁵ Die Identität der trigonalen Achse mit der Rotationsachse der in dieser Arbeit verwendeten spindelförmigen Hämatit-Partikel wurde mittels Elektronenbeugung und Dunkelfeldauf-

9. Formanisotrope Hämatit-Partikel in externen Magnetfeldern

nahmen gezeigt.⁵²

Die Ergebnisse der Neutronendiffraktometrie legen nahe, dass der Winkel ϑ_{offs} von dem relativen Anteil zweier magnetischer Phasen mit einer Magnetisierung in bzw. senkrecht zur Richtung der trigonalen Achse abhängig ist. Der Spinreorientierungs-Phasenübergang zwischen beiden Phasen tritt bei der Morin-Temperatur auf, die bei bulk-Hämatit bei ~ 260 K liegt, jedoch durch die Morphologie und Größe der Partikel beeinflusst wird. Unterhalb der Morin-Temperatur ist die Phase mit Magnetisierung in Richtung der trigonalen Achse, oberhalb die Phase mit einer Magnetisierung in der zur trigonalen Achse orthogonalen Basalebene stabil. Die Magnetisierung der Partikel ergibt sich durch Superposition beider magnetischer Momente. Die für die Neutronendiffraktometrie in⁸⁵ verwendeten, in einem porösen Glas präparierten, sphärischen Hämatit-Partikel sind mit einem Durchmesser von $\sigma = 15.7_2$ nm deutlich kleiner und zeigten mit $\vartheta_{\text{offs}} = 72^\circ$ eine stärkere Abweichung des magnetischen Momentes von der trigonalen Basalebene als die für die hier beschriebenen Kleinwinkelstreuexperimente verwendeten spindelförmigen Partikel.

Das zur trigonalen Achse nicht vollständig orthogonale Moment wirkt bei moderaten Feldstärken, bei denen die Wechselwirkung mit dem permanenten magnetischen Moment die Energie der Partikel im externen Feld dominiert, einer vollständig senkrechten Ausrichtung zum externen Feld entgegen.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Richtungsabhängige Phänomene in mesoskaligen Systemen, bedingt durch anisotrope Form oder anisotrope Wechselwirkungen, sind von grundlegendem Interesse. Zur Untersuchung solcher Systeme eignen sich Streuexperimente unter Verwendung sichtbaren Lichts, Röntgenstrahlung oder Neutronen und liefern dabei Informationen über strukturelle und dynamische Eigenschaften. Mit zweidimensionalen Detektoren kann simultan die Abhängigkeit der Streufunktion von Betrag und Richtung des Streuvektors bestimmt werden. Insbesondere, wenn sich formanisotrope Partikel in Gegenwart externer Felder ausrichten, lassen sich aus der Richtungsabhängigkeit statischer und dynamischer Streufunktionen zusätzliche Informationen gewinnen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden spindelförmige Hämatit-Partikel als formanisotrope Modellsysteme eingesetzt, deren Halbachsenverhältnis in der nasschemischen Synthese gezielt beeinflusst werden kann. Aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften richten sie sich senkrecht zu externen Magnetfeldern aus, was für die Untersuchung richtungsabhängiger Phänomene von besonderem Interesse ist. Die Orientierung wurde in Abhängigkeit eines angelegten Magnetfeldes untersucht, wodurch auf die magnetischen Eigenschaften der Partikel geschlossen werden konnte.

Bei Flussdichten unterhalb von 1 T ist die Ausrichtung der Partikel im externen Feld, die einen isotropenematischen Phasenübergang bedingt, wesentlich durch ein magnetisches Moment bedingt, das nahezu senkrecht zur Partikelachse ausgerichtet ist. Die negative magnetische Anisotropie führt ebenfalls zu einer Orientierung der Partikelachse senkrecht zur Feldrichtung. Da dieser Beitrag proportional zur zweiten Potenz der Flussdichte ansteigt, kann die Anisotropie bei sehr hohen Flussdichten dominieren. Die Kenntnis der magnetischen Eigenschaften der Partikel ist eine wichtige Voraussetzung zum Verständnis der viskoelastischen Eigenschaften von Ferrogele, die spindelförmige Hämatit-Partikel enthalten. Solche Ferrogele zeigen in Gegenwart externer Magnetfelder deutlich steigende Speichermodul.

Neben formanisotropen Partikeln wurden in einer paramagnetischen ionischen Flüssigkeit suspendierte, sphärosymmetrische Silica-Partikel als Modellsysteme für formisotrope Partikel mit anisotropen Wechselwirkungen untersucht. Mittels Röntgenphotonenkorrelationsspektroskopie konnte eine richtungsabhängige Dynamik der diamagnetischen Tracer in Gegenwart eines externen Magnetfeldes beobachtet werden. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit konnte mittels Röntgenkleinwinkelstreuung keine Veränderung der mesoskopischen Struktur beobachtet werden, da das Verhältnis von magnetischer Wechselwirkung zur thermischen Energie sehr gering ist. Die translatorische Diffusion senkrecht zum externen Feld kommt jedoch mit sinkender Temperatur schneller zum Erliegen als parallel zur Feldrichtung. Durch höhere magnetische Flussdichten bzw. größere magnetische Momente der Partikel sollte es in Zukunft möglich sein, auch strukturelle Änderungen nachzuvollziehen. Die magnetischen Momente der diamagnetischen Löcher skalieren hierbei mit der Partikelgröße, wobei aus Gründen der experimentellen Auflösung bei größer werdenden Partikeln auf USAXS-Experimente ausgewichen werden muss. Es wurde gezeigt, dass monodisperse, in einem magnetischen Fluid suspendierte Silica-Partikel formal ein negatives magnetisches Moment besitzen und somit inverse Ferrofluide darstellen.

Die Streutheorie für anisotrope Rotationskörper mit Zylindersymmetrie wurde entwickelt, welche für die Interpretation von Streuexperimenten benötigt wird. Die Streufunktionen von Körpern mit Singularitäten der Krümmung zeigen in Abhängigkeit des Winkels zwischen Streuvektor und Partikeldirektor ungewöhnliches asymptotisches Grenzverhalten, was für spindelförmige Körper bereits nachgewiesen wurde, aber auch bei Doppelkonen und Linsen auftritt.

Ein besonderer Aspekt ist die Berechnung der depolarisierten, intermediären Streufunktion, welche essentiell für die Interpretation depolarisierter, quasielastischer Streuexperimente an formanisotropen Partikeln ist. Bei Experimenten mit Polarisationsanalyse müssen sowohl die translatorische, die rotatorische als auch die Kopplung zwischen translatorischer und rotatorischer Diffusion berücksichtigt werden. Hierzu wurde das Streuvermögen anisotroper Körper in Rotationsinvarianten entwickelt und die depolarisierte Streufunktion für unterschiedliche Geometrien und Halbachsenverhältnisse berechnet. Die Beiträge der Streufunktionen, die aus rotatorischer Diffusion und der Kopplung von rotatorischer und translatorischer Rotation resultieren - also nicht dem bekannten Landau-Placzek Verhalten folgen - zeigen eine nicht triviale Abhängigkeit vom Streuvektor Q und können somit nicht durch einen Punkt-Quadrupol beschrieben werden, wie es von der Rotation optisch anisotroper Moleküle bekannt

10. Zusammenfassung und Ausblick

ist. Es zeigte sich ein Verhalten, das über das Halbachsenverhältnis hinaus explizit von der Partikelgeometrie abhängig ist. Die hierfür erforderlichen translatorischen und rotatorischen Diffusionstensoren wurden anhand von Kugelmodellen, mit denen die unterschiedlichen Geometrien approximiert werden, berechnet. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten lassen sich unter Beibehaltung der Geometrie - Form und Halbachsenverhältnis - in Bezug auf Größe und Viskosität des Suspensionsmediums skalieren.

Eine Erweiterung des Modells auf optisch anisotrope Partikel, wie sie als teilkristalline Polymerpartikel auftreten, kann durch ein Kern-Schale-Modell realisiert werden. Betrachtet man einen anisotropen Kern mit einer kugelförmigen Hülle mit unterschiedlichen Streulängendichten, resultiert ein sphärisches, optisch anisotropes Partikel. Trivialerweise entfällt hierbei durch den isotropen Diffusionstensor der Kopplungsterm, und Translation und Rotation sind entkoppelt.

In depolarisierten, dynamischen Lichtstreuexperimenten an spindelförmigen Hämatit-Partikeln wurde die Abhängigkeit der rotatorischen Beiträge vom Streuvektor sichtbar. Jedoch genügt der durch die effektive Wellenlänge beschränkte maximale Streuvektor nicht, um die Beiträge der Rotations-Translations-Kopplung nachzuweisen. Um ausgeprägtere Effekte zu beobachten, wären größere Partikel geeignet, welche aber bedingt durch ihre mangelnde kolloidale Stabilität präparativ schwer zugänglich sind.

Mit linear polarisierter, kohärenter Röntgenstrahlung wie sie an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation und Freie-Elektronen-Lasern verfügbar ist, besteht praktisch keine Limitation des maximal zugänglichen Streuvektors in für mesoskopische Objekte relevanten Bereichen. Röntgenphotonenkorrelationspektroskopie mit Polarisationsanalyse könnte den experimentellen Zugang zur rotatorischen Dynamik anisotroper Kolloide in einem erweiterten Bereich von Streuvektoren ermöglichen.

Anhang

A. Präparationsvorschriften

Silica-Partikel

Für die Präparation monodisperser Silica-Partikel nach der Brutto-Reaktionsgleichung



wird Kieselsäuretetraethylester (TEOS) in 0.5 Liter Ethanol dispergiert. Anschließend wird schnell, unter starkem Rühren, Ammoniak-Lösung ($w = 25\%$) hinzugesetzt, wobei es nach wenigen Minuten zu einer schwach weißen Trübung kommt. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur ($20.8 - 21.5^\circ\text{C}$) durchgeführt, wobei eine mindestens 24 Stunden dauernde Reaktionsperiode eingehalten wird. Die größer werdenden Silica-Partikel lassen die Suspensionen nach mehreren Stunden durch ihren hohen Brechungsindex von $n_D=1.45$ komplett opak erscheinen. Durch die Konzentrationen von $\text{NH}_3(\text{s})$ und Wasser, durch die Zugabe von Ammoniak-Lösung und TEOS wird die Größe der Partikel reguliert. Eine Erhöhung von $\text{NH}_3(\text{s})$ und TEOS beschleunigt die ablaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen, wodurch die Keimbildungsphase verkürzt ist und größere Partikel gebildet werden. Es bildet sich über weite Konzentrationsbereiche nur eine monodisperse Population. Durch eine Übersättigung mit Präkursoren wie sie bei zu hohen Konzentrationen von TEOS und $\text{NH}_3(\text{s})$ auftritt, kann es zur Bildung weiterer Populationen kommen, welche nicht zugunsten der größeren Population verschwinden.⁸⁶ Durch das Ausbleiben der Konkurrenz von Keimbildung und Keimwachstum kann eine längere Reaktionsperiode abgewartet werden, wobei anschließend filtriert und eine Woche gegen deionisiertes Wasser dialysiert wird, da die Partikel über elektrostatische Wechselwirkungen in einem protischen Medium besser stabilisiert sind. Die Charakterisierung der sphärischen Silica-Partikel erfolgt anschließend mittels dynamischer Lichtstreuung, wobei Polydispersitäten von kleiner 10% gemessen wurden. Nachfolgend ist eine Auswahl an hergestellten Silica-Proben dargestellt.

R_H [nm]	37*	45	63	90	130	170	180	251
m(TEOS) [g]	8.7	18	10	30	30	30	50	74
m(NH_3) [ml]	23	25	27	40	45	50	60	80

* Für die Herstellung der kleineren Partikel wurde zusätzlich die Reaktion nach 16 Stunden mittels frühzeitiger Dialyse abgebrochen.

Hämatit-Spindeln

Die Synthese spindelförmiger Hämatit-Partikel



erfolgt aus einer Reaktion mit Eisenchlorid (FeCl_3) als Eisen(III)-Quelle. Es wird eine Natriumdihydrogenphosphatlösung im Ölbad (120°C) temperiert und anschließend in Wasser gelöstes FeCl_3 ($c_{\text{FeCl}_3}=0.02 \text{ mol/l}$) durch einen Spritzenfilter (Porengröße $0.2 \mu\text{m}$) hinzugegeben. Durch Siedepunkterhöhung stellt sich je nach verwendeten Salzkonzentrationen eine Temperatur von 102 bis 105°C im Reaktionskolben ein. Das Reaktionsgemisch wird 48 bis 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Bei längeren Alterungsperioden oder zu langsamem Wachstum durch eine zu hohe Phosphationenkonzentration entstehen mehrere Partikelpopulationen, welche nicht mehr abtrennbar sind und die Polydispersität

A. Präparationsvorschriften

der beobachteten kolloidalen Partikel erhöhen. Nach kurzer Zeit färbt sich die zunächst transparente und gelbe Lösung dunkelbraun, wobei eine im Verlauf von Stunden zunehmende Trübung die Bildung von Partikeln anzeigt. Kommt es nicht zur Folgereaktion, der Hämatitbildung, bleibt die durch die Akanegit-Partikel entstehende transparente dunkelbraune Färbung erhalten, was bei Reaktionstemperaturen unter 100 °C der Fall ist. Eine Substitution von Natriumdihydrogenphosphat (NaH_2PO_4) durch Natriumhydrogenphosphat (Na_2HPO_4) führt zu keiner Veränderung im Reaktionsverhalten, da der pH-Wert durch die gebildete Salzsäure bestimmt wird ($\text{pH} < 1$). Bei Verwendung anderer Eisen(III)-Quellen wie $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ oder $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ kommt es durch die Abwesenheit von Chloridionen nicht zur Bildung der Präkursoren und die Lösung nimmt die bekannte Ockerfarbe von Eisen(III)hydroxide an, ohne Partikel zu bilden. Nach der Alterungsperiode wird die Suspension durch mehrmaliges Zentrifugieren und Redispergieren gewaschen und aufkonzentriert.

Umhüllung mit Siliciumdioxid

Im ersten Schritt wird 1 g Polyvinylpyrrolidon (PVP, $M_w \sim 29$ kDa) in 30 Milliliter destilliertem Wasser unter Zuhilfenahme eines Ultraschallbades gelöst. Hierzu werden 30 - 40 ml der aufkonzentrierten Suspension von Hämatit-Partikeln hinzugegeben und eine Stunde lang geschüttelt. Diese Dispersion wird bei 4000 Umdrehungen pro Minute 30 Minuten lang zentrifugiert und der Überstand wird abdekantiert. Das Sediment wird in 40 ml Ethanol aufgenommen, 15 Minuten im Ultraschallbad redispergiert und anschließend auf 150 ml mit Ethanol aufgefüllt. Nun wird langsam über einen Zeitraum von zwei Stunden unter starkem Rühren Ammoniak-Lösung ($w = 25\%$) und in Ethanol gelöstes TEOS hinzugegeben. Hierfür wird eine Zweikanalspritzenpumpe mit als Kapillaren ausgezogenen Teflonschläuchen verwendet, die in die Suspension eintauchen, damit durch Zutropfen entstehende lokale Konzentrationsgradienten vermieden werden. Die Dicke der Silica-Schicht ist durch die Menge an zugegebenem Monomer regulierbar, wobei sich bei zu großen Mengen TEOS Silica-Partikel als Nebenprodukte bilden. Da hierbei die Gesamtoberfläche der Partikel die entscheidende Rolle spielt, beeinflussen neben der Menge an zugesetztem Monomer auch der Volumenbruch und die Geometrie der Partikel maßgeblich die Schichtdicke, was in Abbildung A.1 exemplarisch gezeigt ist. Abschließend werden die Partikel in Wasser überführt und mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Dies wird durch mehrmaliges Zentrifugieren und Redispergieren erreicht. Die Suspension wird hierzu bei 3000 UPM während 25 min zentrifugiert, anschließend im Ultraschallbad in Wasser redispergiert. Die umhüllten Partikel fallen im Sediment als brauner Niederschlag aus, während Silica-Partikel als weißer Niederschlag eine klar getrennte Schicht darüber bilden. Beim Auftreten von Silica-Partikeln wird der Waschvorgang wiederholt, bis kein weißer Niederschlag mehr auftritt.

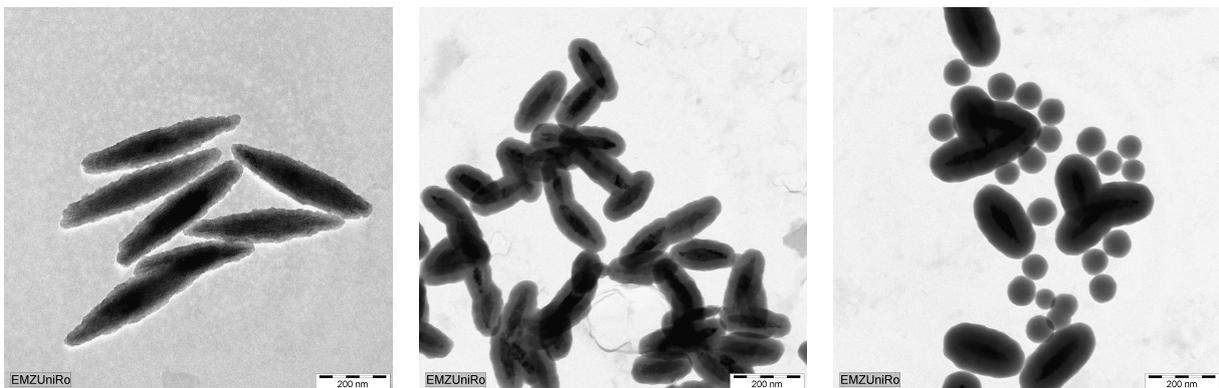
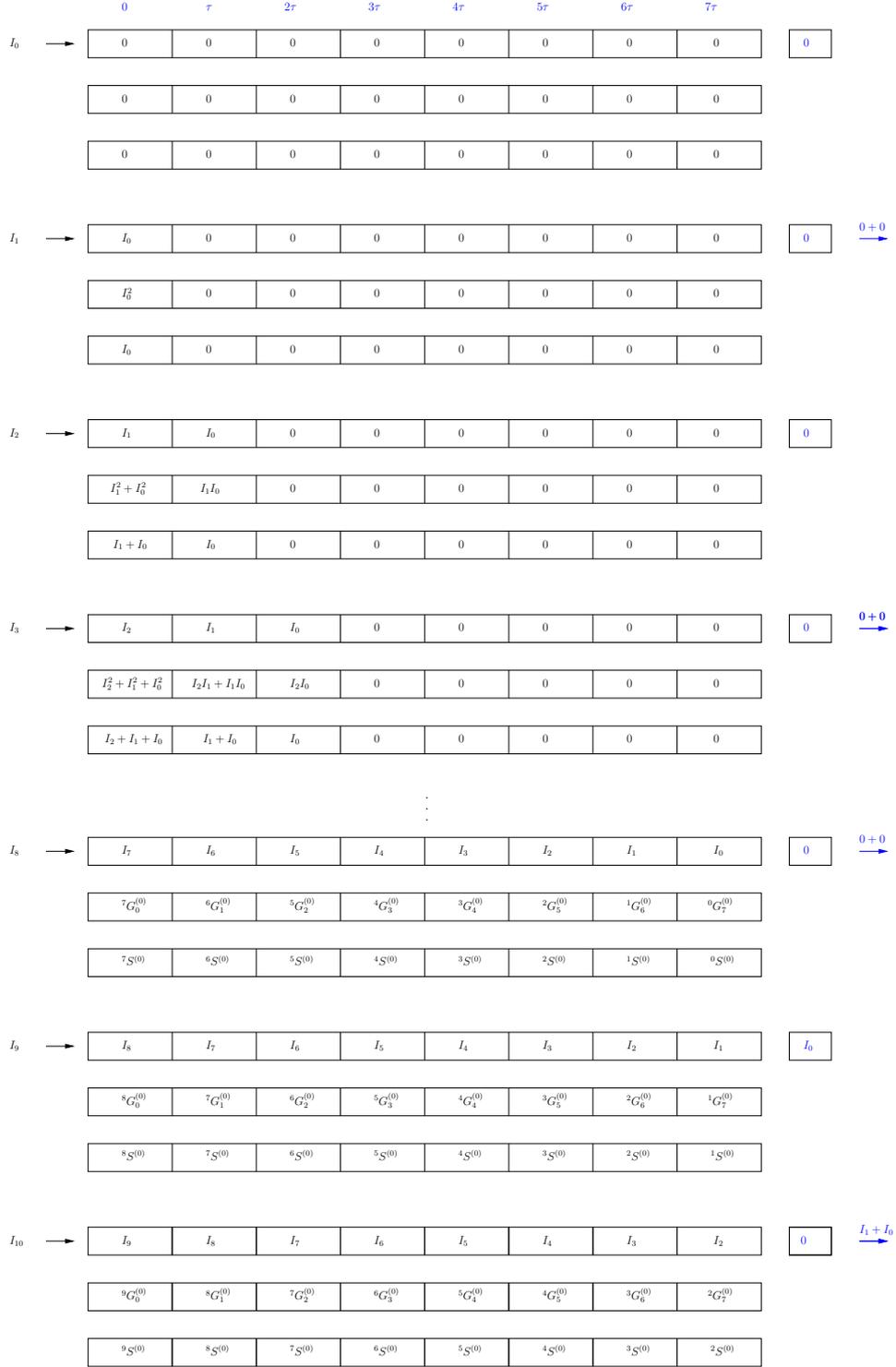


Abbildung A.1 TEM-Aufnahmen verschiedener mit Silica umhüllter Hämatit-Partikel.

A. Präparationsvorschriften

Bild	TEOS [ml]	EtOH [ml]	
links	0.05	5 ml	Schichtdicke ≈ 20 nm
Mitte	1.00	24 ml	Schichtdicke ≈ 30 nm
rechts	3.00	22 ml	Schichtdicke ≈ 50 nm und Silica-Partikel ($d_{\text{partikel}} \approx 90$ nm) (vor dem letzten Reinigungsschritt)

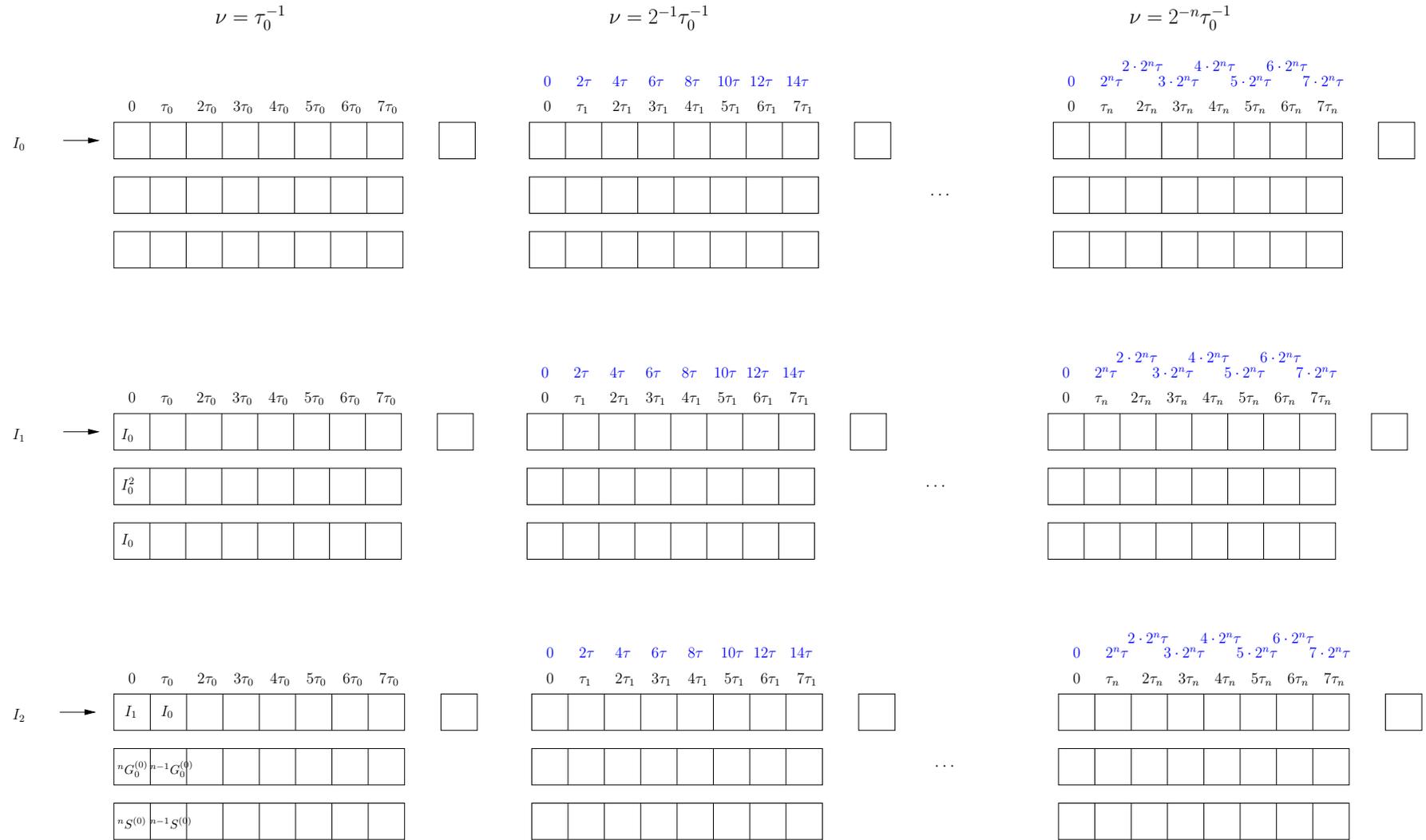
B. Multi- τ -Korrelator



$$nG^{(0)} = \sum_{i=0}^n I_i \quad (\text{B.1})$$

$$nG_j^{(0)} = \sum_{i=0}^n I_i I_{i+j} \quad (\text{B.2})$$

B. Multi- τ -Korrelator



C. Bikubische Spline-Interpolation

Für die Interpolation zwischen Datenpunkten auf einem zweidimensionalen Gitter wird eine erweiterte *kubische Spline*-Interpolation (cSpline) durchgeführt. Hierbei entsteht im Vergleich zu anderen Interpolationsmethoden eine glattere Interpolationsfläche, wobei 4×4 anstatt z.B. bei der bilinear Spline-Interpolation 2×2 Koeffizienten benötigt werden.

Die zu interpolierende Fläche kann als

$$f(x, y) = \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^3 c_{i,j} t^i u^j \quad (\text{C.1})$$

mit

$$t = \frac{x - x_i}{x_{i+1} - x_i} \quad (\text{C.2})$$

$$u = \frac{y - y_j}{y_{j+1} - y_j} \quad (\text{C.3})$$

dargestellt werden.

Die Punkte befinden sich in einem interpolierten Einheitsquadrat $[0, 1] \times [0, 1]$, wobei für jeden der vier Eckpunkte der Funktionswert $f(x, y)$ und die Ableitungen

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^3 i c_{i,j} t^{i-1} u^j \quad (\text{C.4})$$

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^3 j c_{i,j} t^i u^{j-1} \quad (\text{C.5})$$

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^3 i j c_{i,j} t^{i-1} u^{j-1} \quad (\text{C.6})$$

bekannt sein müssen. Es resultiert für die interpolierte Fläche eine Ausdruck mit 16 Koeffizienten

$$\begin{aligned} f(t, u) = & c_{0,0} & + c_{0,1} u & + c_{0,2} u^2 & + c_{0,3} u^3 \\ & + c_{1,0} t & + c_{1,1} t u & + c_{1,2} t u^2 & + c_{1,3} t u^3 \\ & + c_{2,0} t^2 & + c_{2,1} t^2 u & + c_{2,2} t^2 u^2 & + c_{2,3} t^2 u^3 \\ & + c_{3,0} t^3 & + c_{3,1} t^3 u & + c_{3,2} t^3 u^2 & + c_{3,3} t^3 u^3 . \end{aligned}$$

Die zur Bestimmung der Koeffizienten $c_{i,j}$ benötigten 16 Gleichungen ergeben sich aus den vier Funktionswerten

$$f^{(0)} = f(0, 0) = c_{0,0} \quad (\text{C.7a})$$

$$f^{(1)} = f(1, 0) = c_{0,0} + c_{1,0} + c_{2,0} + c_{3,0} \quad (\text{C.7b})$$

$$f^{(2)} = f(0, 1) = c_{0,0} + c_{0,1} + c_{0,2} + c_{0,3} \quad (\text{C.7c})$$

$$\begin{aligned} f^{(3)} = f(1, 1) = & c_{0,0} + c_{0,1} + c_{0,2} + c_{0,3} + c_{1,0} + c_{1,1} + c_{1,2} + c_{1,3} \\ & + c_{2,0} + c_{2,1} + c_{2,2} + c_{2,3} + c_{3,0} + c_{3,1} + c_{3,2} + c_{3,3} \end{aligned} \quad (\text{C.7d})$$

und nach

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(t, u)}{\partial x} = & [c_{1,0} + c_{1,1} u + c_{1,2} u^2 + c_{1,3} u^3 + 2c_{2,0} t + 2c_{2,1} t u + 2c_{2,2} t u^2 + 2c_{2,3} t u^3 \\ & + 3c_{3,0} t^2 + 3c_{3,1} t^2 u + 3c_{3,2} t^2 u^2 + 3c_{3,3} t^2 u^3] \frac{\partial t}{\partial x} \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

C. Bikubische Spline-Interpolation

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(t, u)}{\partial y} = & [c_{0,1} + 2c_{0,2} u + 3c_{0,3} u^2 + c_{1,1} t + 2c_{1,2} t u + 3c_{1,3} t u^2 \\ & + c_{2,1} t^2 + 2c_{2,2} t^2 u + 3c_{2,3} t^2 u^2 + c_{3,1} t^3 + 2c_{3,2} t^3 u + 3c_{3,3} t^3 u^2] \frac{\partial u}{\partial y} \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f(t, u)}{\partial x \partial y} = & [c_{1,1} + 2c_{1,2} u + 3c_{1,3} u^2 + 2c_{2,1} t + 4c_{2,2} t u + 6c_{2,3} t u^2 \\ & + 3c_{3,1} t^2 + 6c_{3,2} t^2 u + 9c_{3,3} t^2 u^2] \frac{\partial t}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial y} \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

durch die partiellen Ableitungen

$$f_x^{(0)} = \left. \frac{\partial f(t, u)}{\partial x} \right|_{\substack{t=0 \\ u=0}} = c_{1,0} \frac{\partial t}{\partial x} \quad (\text{C.11a})$$

$$f_x^{(1)} = \left. \frac{\partial f(t, u)}{\partial x} \right|_{\substack{t=1 \\ u=0}} = [c_{1,0} + 2c_{2,0} + 3c_{3,0}] \frac{\partial t}{\partial x} \quad (\text{C.11b})$$

$$f_x^{(2)} = \left. \frac{\partial f(t, u)}{\partial x} \right|_{\substack{t=0 \\ u=1}} = [c_{1,0} + c_{1,1} + c_{1,2} + c_{1,3}] \frac{\partial t}{\partial x} \quad (\text{C.11c})$$

$$\begin{aligned} f_x^{(3)} = \left. \frac{\partial f(t, u)}{\partial x} \right|_{\substack{t=1 \\ u=1}} = & [c_{1,0} + c_{1,1} + c_{1,2} + c_{1,3} + 2c_{2,0} + 2c_{2,1} + 2c_{2,2} + 2c_{2,3} \\ & + 3c_{3,0} + 3c_{3,1} + 3c_{3,2} + 3c_{3,3}] \frac{\partial t}{\partial x} \end{aligned} \quad (\text{C.11d})$$

C. Bikubische Spline-Interpolation

$$f_y^{(0)} = \frac{\partial f(t, u)}{\partial y} \Bigg|_{\substack{t=0 \\ u=0}} = c_{0,1} \frac{\partial u}{\partial y} \quad (\text{C.12a})$$

$$f_y^{(1)} = \frac{\partial f(t, u)}{\partial y} \Bigg|_{\substack{t=1 \\ u=0}} = [c_{0,1} + c_{1,1} + c_{2,1} + c_{3,1}] \frac{\partial u}{\partial y} \quad (\text{C.12b})$$

$$f_y^{(2)} = \frac{\partial f(t, u)}{\partial y} \Bigg|_{\substack{t=0 \\ u=1}} = [c_{0,1} + 2c_{0,2} + 3c_{0,3}] \frac{\partial u}{\partial y} \quad (\text{C.12c})$$

$$f_y^{(3)} = \frac{\partial f(t, u)}{\partial y} \Bigg|_{\substack{t=1 \\ u=1}} = [c_{0,1} + 2c_{0,2} + 3c_{0,3} + c_{1,1} + 2c_{1,2} + 3c_{1,3} \\ + c_{2,1} + 2c_{2,2} + 3c_{2,3} + c_{3,1} + 2c_{3,2} + 3c_{3,3}] \frac{\partial u}{\partial y} \quad (\text{C.12d})$$

$$f_{xy}^{(0)} = \frac{\partial^2 f(t, u)}{\partial x \partial y} \Bigg|_{\substack{t=0 \\ u=0}} = c_{1,1} \frac{\partial t}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial y} \quad (\text{C.13a})$$

$$f_{xy}^{(1)} = \frac{\partial^2 f(t, u)}{\partial x \partial y} \Bigg|_{\substack{t=1 \\ u=0}} = [c_{1,1} + 2c_{2,1} + 3c_{3,1}] \frac{\partial t}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial y} \quad (\text{C.13b})$$

$$f_{xy}^{(2)} = \frac{\partial^2 f(t, u)}{\partial x \partial y} \Bigg|_{\substack{t=0 \\ u=1}} = [c_{1,1} + 2c_{1,2} + 3c_{1,3}] \frac{\partial t}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial y} \quad (\text{C.13c})$$

$$f_{xy}^{(3)} = \frac{\partial^2 f(t, u)}{\partial x \partial y} \Bigg|_{\substack{t=1 \\ u=1}} = [c_{1,1} + 2c_{1,2} + 3c_{1,3} + 2c_{2,1} + 4c_{2,2} + 6c_{2,3} \\ + 3c_{3,1} + 6c_{3,2} + 9c_{3,3}] \frac{\partial t}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial y}. \quad (\text{C.13d})$$

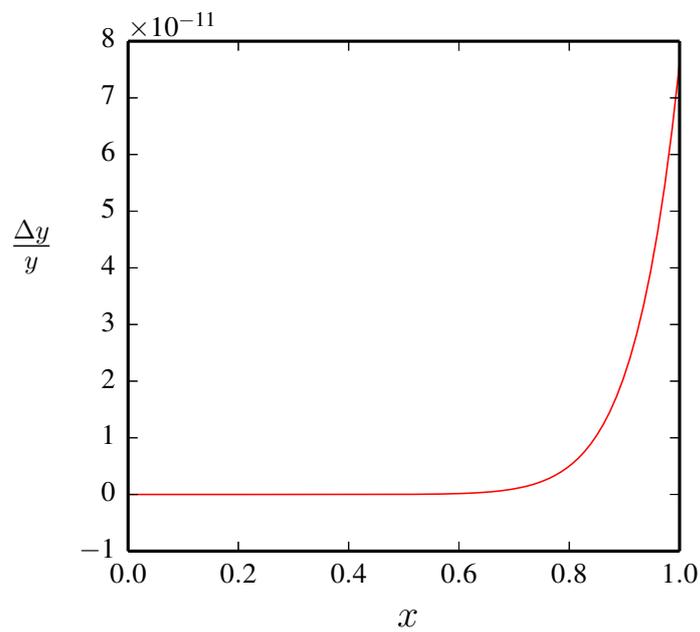
Die hiermit erhaltenen Gleichungen lassen sich in Matrixschreibweise als

$$\mathbf{A} \mathbf{c}_{i,j} = \mathbf{f} \quad (\text{C.14})$$

D. Entwicklung des Quotienten $J_1(x)/x$ für kleine Abstände

$$\frac{J_1(x)}{x} = \frac{1}{2} - \frac{x^2}{16} + \frac{x^4}{384} + \frac{x^6}{18432} + \frac{x^8}{1474560} + \frac{x^{10}}{176947200} + \mathcal{O}(x^{12}) \quad (\text{D.1})$$

Eine Taylor-Entwicklung bis zum Polynom 10. Ordnung garantiert für $x < 1$ eine relative Genauigkeit von besser als 10^{-10} .



E. Rekonstruktion eines Sphärozyinders

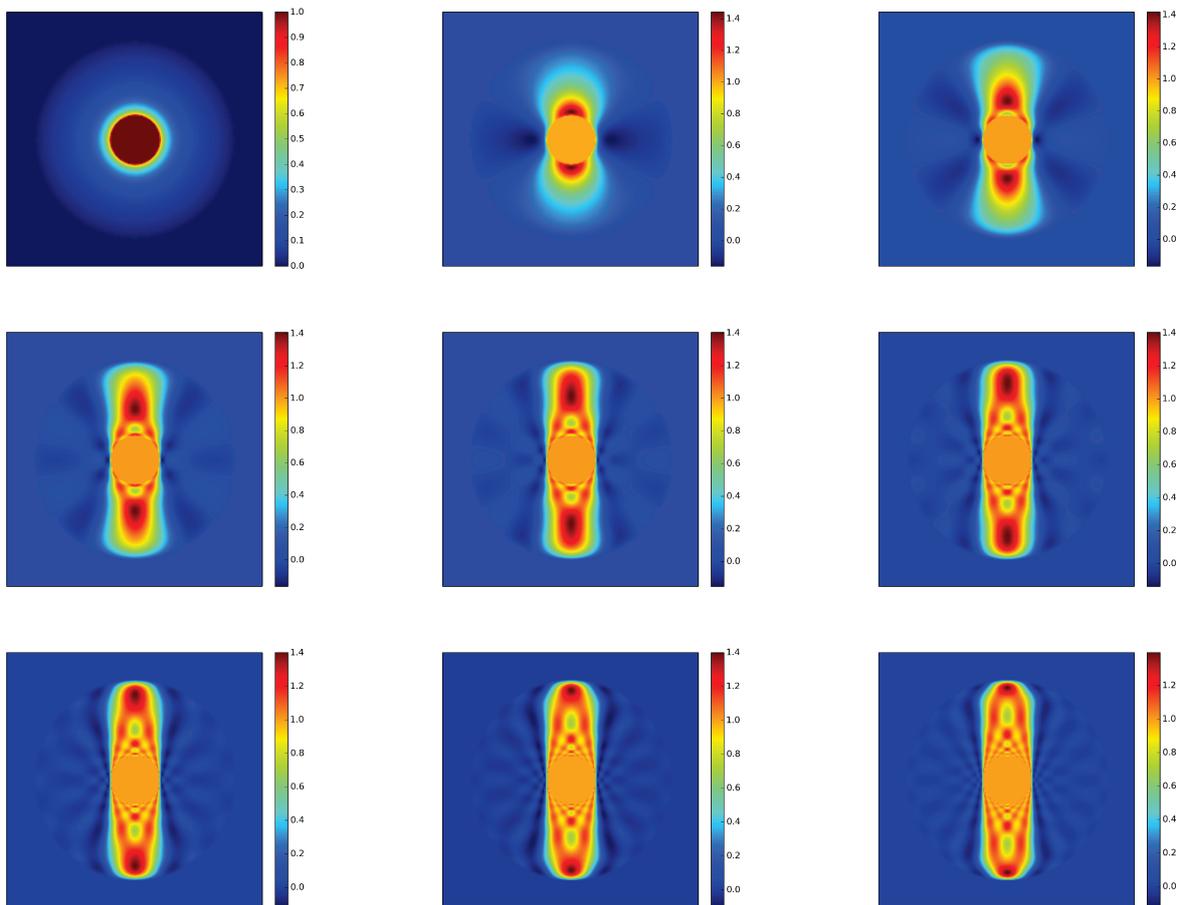


Abbildung E.1 Rekonstruktion eines Sphärozyinders aus einer Entwicklung in Kugelflächenfunktionen: $f_0(r)$

bis $\sum_{l=0}^8 f_{2l}(r)$.

E. Rekonstruktion eines Sphärozyinders

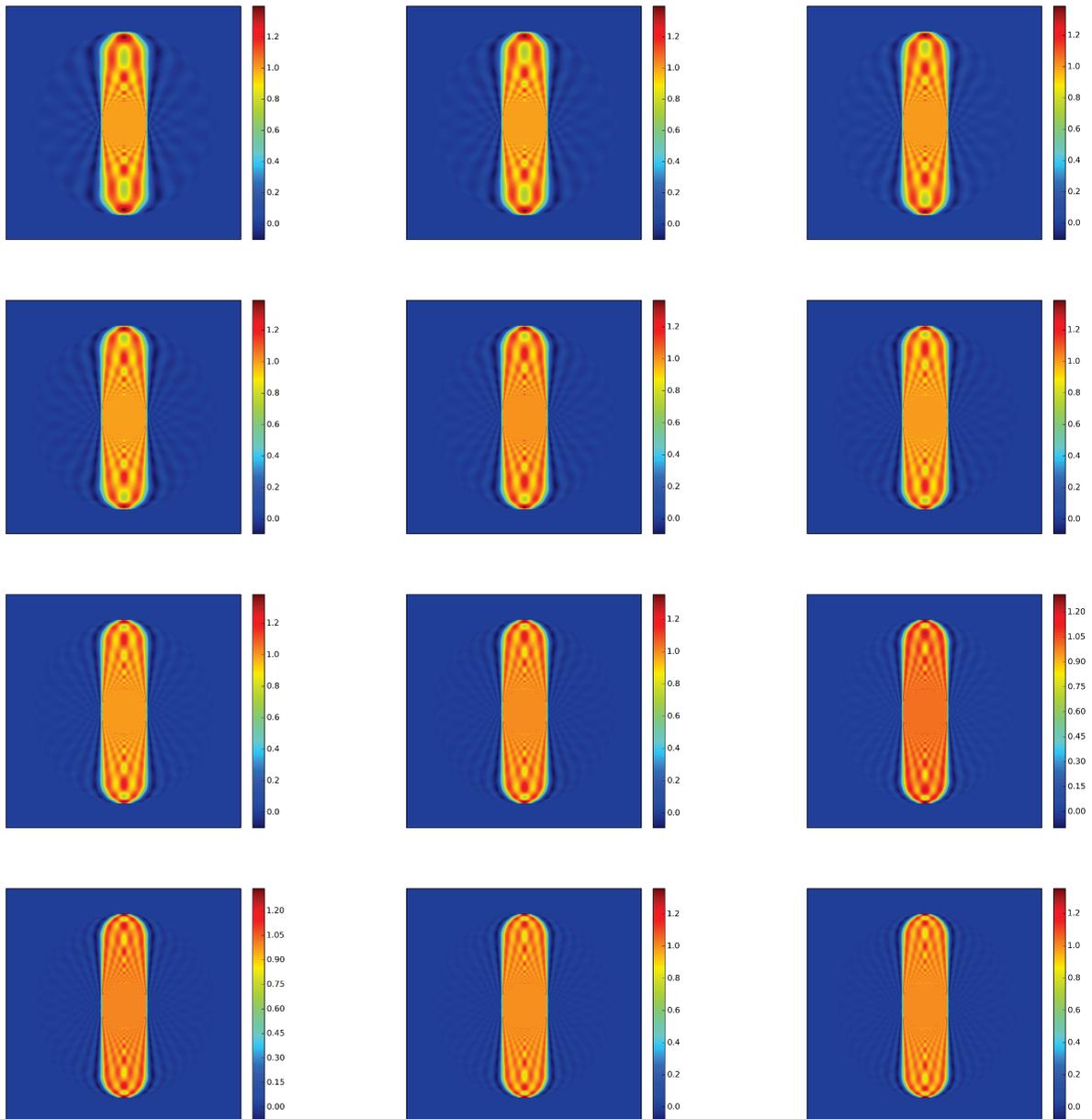


Abbildung E.2 Rekonstruktion eines Sphärozyinders aus einer Entwicklung in Kugelflächenfunktionen:

$$\sum_{l=0}^9 f_{2l}(r) \text{ bis } \sum_{l=0}^{20} f_{2l}(r).$$

F. Gaunt-Koeffizienten für die Kopplungsfunktion

$$c_{i,j} = \oint\!\!\!\oint_{4\pi} \frac{1}{4\pi} Y_{2i,0}(\boldsymbol{\Omega}) Y_{2,0}(\boldsymbol{\Omega}) Y_{2j,0}(\boldsymbol{\Omega}) d\boldsymbol{\Omega}$$

$$c_{i,j} = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \times$$

0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	$4/7\sqrt{5}$	$\frac{12}{7}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	$\frac{12}{7}$	$\frac{40\sqrt{5}}{77}$	$\frac{30\sqrt{65}}{143}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	$\frac{30\sqrt{65}}{143}$	$\frac{28\sqrt{5}}{55}$	$\frac{56\sqrt{1105}}{1105}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	$\frac{56\sqrt{1105}}{1105}$	$\frac{48\sqrt{5}}{95}$	$\frac{90\sqrt{1785}}{2261}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	$\frac{90\sqrt{1785}}{2261}$	$\frac{220\sqrt{5}}{437}$	$\frac{132\sqrt{105}}{805}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	$\frac{132\sqrt{105}}{805}$	$\frac{104\sqrt{5}}{207}$	$\frac{182\sqrt{145}}{1305}$	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	$\frac{182\sqrt{145}}{1305}$	$\frac{140\sqrt{5}}{279}$	$\frac{240\sqrt{4785}}{9889}$	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	$\frac{240\sqrt{4785}}{9889}$	$\frac{544\sqrt{5}}{1085}$	$\frac{306\sqrt{6105}}{14245}$	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{306\sqrt{6105}}{14245}$	$\frac{228\sqrt{5}}{455}$	$\frac{380\sqrt{7585}}{19721}$	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{380\sqrt{7585}}{19721}$	$\frac{280\sqrt{5}}{559}$	$\frac{462\sqrt{41}}{1763}$	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{462\sqrt{41}}{1763}$	$\frac{1012\sqrt{5}}{2021}$	$\frac{552}{329}$	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{552}{329}$	$\frac{400\sqrt{5}}{799}$	$\frac{650\sqrt{265}}{6307}$	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{650\sqrt{265}}{6307}$	$\frac{468\sqrt{5}}{935}$	$\frac{756\sqrt{15105}}{55385}$	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{468\sqrt{5}}{935}$	$\frac{1624\sqrt{5}}{3245}$	$\frac{870\sqrt{17385}}{68381}$	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{756\sqrt{15105}}{55385}$	$\frac{1624\sqrt{5}}{3245}$	$\frac{870\sqrt{17385}}{68381}$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{870\sqrt{17385}}{68381}$	$\frac{620\sqrt{5}}{1239}$

G. Rotationsmatrix $\Xi(\xi)$

Wenn φ_P der Azimut des Partikeldirektors $\hat{\mathbf{u}}_P$, ϑ_P dessen Polabstand ist, ist der Azimut der Orientierung $\hat{\boldsymbol{\mu}}_P$ des magnetischen Momentes ebenfalls φ_P , der Polabstand des magnetischen Momentes $\vartheta_{\boldsymbol{\mu}} = \vartheta_P + \vartheta_{\text{offs}}$. Die Rotationsmatrix für eine Rotation um das magnetische Moment eines Partikels, dessen Orientierung durch

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \begin{bmatrix} \cos \varphi_P \sin \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} \\ \sin \varphi_P \sin \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} \\ \cos \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} \end{bmatrix} \quad (\text{G.1})$$

gegeben ist, lautet dann $\Xi(\xi)$ mit den Matrixelementen Ξ_{ij}

$$\Xi_{11}(\xi) = \cos \xi - \sin^2 \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} \cos^2 \varphi_P (\cos \xi - 1) \quad (\text{G.2a})$$

$$\Xi_{12}(\xi) = -\sin^2 \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} \sin \varphi_P \cos \varphi_P (\cos \xi - 1) - \cos \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} \sin \xi \quad (\text{G.2b})$$

$$\Xi_{13}(\xi) = -\sin \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} (\cos \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} \cos \varphi_P (\cos \xi - 1) - \sin \varphi_P \sin \xi) \quad (\text{G.2c})$$

$$\Xi_{21}(\xi) = \cos \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} \sin \xi - \sin^2 \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} \sin \varphi_P \cos \varphi_P (\cos \xi - 1) \quad (\text{G.2d})$$

$$\Xi_{22}(\xi) = 1 + \sin \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} \cos \varphi_P (\cos \xi - 1) + \cos^2 \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} (\cos \xi - 1) \quad (\text{G.2e})$$

$$\Xi_{23}(\xi) = -\sin \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} (\cos \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} \sin \varphi_P (\cos \xi - 1) + \cos \varphi_P \sin \xi) \quad (\text{G.2f})$$

$$\Xi_{31}(\xi) = -\sin \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} (\cos \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} \cos \varphi_P (\cos \xi - 1) + \sin \varphi_P \sin \xi) \quad (\text{G.2g})$$

$$\Xi_{32}(\xi) = -\sin \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} (\cos \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} \sin \varphi_P (\cos \xi - 1) - \cos \varphi_P \sin \xi) \quad (\text{G.2h})$$

$$\Xi_{33}(\xi) = \cos \xi - \cos^2 \vartheta_{\boldsymbol{\mu}} (\cos \xi - 1). \quad (\text{G.2i})$$

Abbildungsverzeichnis

3.1.	Streuung einer einfallenden Welle \mathbf{k}_0 an zwei punktförmigen Streuzentren unter dem Streuwinkel ϑ . Der Streuvektor \mathbf{Q} ist die Differenz der Wellenvektoren von einfallender Strahlung (\mathbf{k}_i) und gestreuter Strahlung (\mathbf{k}_f).	6
3.2.	Formfaktor $P(QR)$ einer homogenen Kugel normiert auf das Volumen- und Streulängendichtequadrat $\rho^2 V^2$	10
3.3.	Formfaktor $P(QR)$ für ein Ensemble polydispenser Kugeln normiert auf das Volumen- und Streulängendichtequadrat $\rho^2 V^2$. Als Größenverteilungsfunktion wurde eine Schulz-Flory-Verteilung ($Z = 50, 100, 150$) mit den Polydispersitäten $p = 15\%$, 10% und 8% angenommen.	12
3.4.	Allgemeines Verhalten der gestreuten Intensität ideal verdünnter Partikel im reziproken Raum. Die verschiedenen Bereiche geben Aufschluss über verschiedene Charakteristika wie Größe, Form und Oberflächenbeschaffenheit. Bis zum Bereich atomarer Abstände, bei dem Bragg-Reflexe beobachtet werden, kann die Elektronendichte oder Neutronenstreulängendichte als Kontinuum angenommen werden.	13
3.5.	Aus einer Anpassung der RMSA an einen experimentellen Strukturfaktor können die Potentialparameter und damit die Anzahl der effektiven Ladungen sowie die Anzahldichte der Partikel bestimmt werden (links). Percus-Yevick-Strukturfaktoren für Harte-Kugel-Systeme mit unterschiedlichen Volumenbrüchen. Harte-Kugel-Systeme zeigen aufgrund der kurzreichweitigen Ausschlusswechselwirkungen im Vergleich zu geladenen Systemen erst bei deutlich höheren Volumenbrüchen eine Selbstorganisation zu flüssigkeitsähnlichen Strukturen (rechts). Der Volumenbruch des hochgeladenen Systems (links) ist $\phi = 3.5 \times 10^{-3}$	17
3.6.	Vergleich verschiedener Streumethoden. Die Längenskalen decken den makroskopischen Bereich von wenigen mm bis hin zur atomaren Auflösung einiger Å ab. In den Zeitskalen werden Prozesse von mehreren Minuten bis hin zu Femtosekunden aufgelöst. Namentlich: DLS (Photonenkorrelationsspektroskopie mit Laserlicht), XPCS (Röntgenphotonenkorrelationsspektroskopie), Brillouinstreuung (inelastische Streuung an akustischen Phononen), Ramanstreuung (inelastische Streuung an optischen Phononen bzw. Molekülschwingungen), INS (inelastische Neutronstreuung), IXS (inelastische Röntgenstreuung), RIXS (resonante inelastische Röntgenstreuung) und XRS (nicht resonante inelastische Röntgenstreuung bzw. Ramanstreuung mit Röntgenstrahlung). ³⁷	18
3.7.	Links: Erste Kumulanten der intermediären Streufunktion für ein geordnetes System (rot) und ungeordnetes System (blau) geladener PTFEA-Partikel. Durch Fremdsalzzugabe kann die Debye-Länge derart verringert werden, dass infolge der Abschirmung durch die kolloidalen Makroionen umgebende Ladungswolke effektiv ein Harte-Kugel-System vorliegt. Rechts: Normierter effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff}/D_0 und Strukturfaktor $S(Q)$ der flüssigkeitsähnlich geordneten Suspension von geladenen PTFEA-Partikeln. Im flüssigkeitsähnlich geordneten System bedingen direkte und indirekte hydrodynamische Wechselwirkungen den von der erweiterten de-Gennes-Beziehung vorhergesagten, gegenläufigen Verlauf von Strukturfaktor und effektiven Diffusionskoeffizienten.	22
4.1.	Hämatit-Spindeln mit (oben links) und ohne (oben rechts) Akaganeit-Präkursoren. Das Vorliegen von Hämatit und Akaganeit wurde mittels röntgenographischer Phasenanalyse bestätigt.	25
4.2.	Links: Die Dunkelfeld-Mikroskopie-Aufnahme bildet das gesamte Eindomänenpartikel ab. Rechts: Anhand der HR-Mikroskopie wird der Verlauf der Netzebenenschar dargestellt. ⁵²	26
4.3.	Transmissionselektronenmikroskopien spindelförmiger Partikel mit den Halbachsenverhältnissen $\nu \sim 2$ (links), $\nu \sim 4$ (Mitte) und $\nu \sim 6.5$ (rechts)	26

Abbildungsverzeichnis

4.4.	Halbachsenverhältnis ν von Hämatit-Partikeln bestimmt über TEM und Röntgenkleinwinkelstreuung.	27
4.5.	Schematischer Ablauf der Umhüllung von Hämatit-Partikeln mit einer Silica-Schicht. Nachdem im ersten Schritt PVP auf der Oberfläche adsorbiert wird, folgt eine Stöber-Polykondensation in Ethanol.	27
5.1.	Schematischer Aufbau der Lichtstreuapparatur. Als Sonde wird monochromatisches, kohärentes Licht eines frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers ($\lambda_L = 532$ nm) mit 50 mW Leistung verwendet, welches eine vertikale Polarisierung besitzt. Das Laserlicht wird über ein System von Spiegeln (S) und Linsen (L) in den Probenraum, bestehend aus einem Kieselglasbehältnis (P), geleitet. Die Primärstrahlintensität wird durch einen Abschwächer (A) gesteuert und mittels Strahlteiler (ST) über eine Monitordiode (MD) quantifiziert. Im Probenraum wird Toluol zur Temperierung eingesetzt. Da der Brechungsindex von Toluol sehr dicht an dem von Kieselglas liegt, werden Reflexionen an den Probengefäßen weitgehend vermieden. Das Streulicht kann unter Winkeln von 15° bis 150° detektiert werden. Die Detektion erfolgt mit zwei Avalanche-Photodioden (PD), die optisch über zwei Monomodenfasern und einen faseroptischen Strahlteiler das Streulicht erfassen. Die Berechnung der Intensitätsautokorrelationsfunktion erfolgt mit einem ALV/LSV-5004 Multi- τ -Korrelator (K). Durch das Verwenden eines Glan-Thompson-Prismas (GT) ist eine Polarisationsanalyse des Streulichtes möglich.	28
5.2.	Schematische Darstellung von VV-Geometrie mit $\hat{\mathbf{E}}_i \parallel \hat{\mathbf{E}}_f$ (links) und VH-Geometrie mit $\hat{\mathbf{E}}_i \perp \hat{\mathbf{E}}_f$ (rechts).	29
5.3.	Schematischer Aufbau eines XPCS-Experimentes. Der von einem oder mehreren Undulatoren erzeugte Primärstrahl wird mittels Röntgenlinsen (CRL) fokussiert. Die Monochromatisierung erfolgt durch einen Doppelkristall-Monochromator (Si[111]). Vor und hinter dem Monochromator befinden sich Kollimationsblenden (PS) und (SS). Zur Abtrennung unerwünschter höherer Harmonischer wird ein Röntgenspiegel (M) verwendet. Der für das Experiment genutzte Strahlquerschnitt wird durch eine Kollimationsblende (BDS) definiert. Von dieser Blende ausgehende Fraunhofer-Streuung wird durch Guard-Slits (GS) als letztes optisches Element vor der Probe (P) eliminiert. Die Detektion erfolgt in der Regel durch einen zweidimensional ortsauflösenden Detektor (D), wobei der direkte Strahl durch einen Primärstrahlfänger unmittelbar vor dem Detektor absorbiert wird. Der Streuwinkel ϑ ist durch den Abstand der Streustrahlung vom Primärstrahl sowie den Probe-Detektor-Abstand d definiert. Wenn erforderlich kann die Intensität des Primärstrahls durch einen oder mehrere Abschwächer (A) verringert werden. Die Strahlführung kann durch mehrere Strahlverschlüsse (FE) und (SH) vor dem Eintritt in die Optikhütte (OH) und Experimentierhütte (EH) unterbrochen werden. Um Luftstreuung zu verhindern, verläuft möglichst die gesamte Strahlführung im Vakuum.	30
5.4.	Streuintensität in Abhängigkeit von Richtung und Betrag des Streuvektors Q , wobei parasitäre Streustrahlung resultierend von vertikalen und horizontalen Blenden entfernt wurde. Die Pixel wurden in 8 Sektoren und 8 Ringe, welche äquidistante Schritte im Betrag des Streuvektors darstellen, partitioniert.	32
5.5.	Schematische Darstellung des Intensitätsprofils durch Strahldivergenz (links oben) und der Verteilung von Q-Klassen auf Pixeln, wobei keine beliebig kleine Ortsauflösung erreicht werden kann (links unten). Numerische Anpassung eines experimentell gemessenen Formfaktors verdünnter Silica-Partikel nahe der Auflösungsgrenze des Instruments (rechts).	33
5.6.	Intensitätsautokorrelationsfunktionen eines richtungsabhängigen Diffusionsprozesses kolloidaler Tracer. Die beiden orthogonal zueinander stehenden Richtungen zeigen unterschiedliche Relaxationsraten.	34

6.1.	Experimentelle Streuintensität eines Ensembles von formanisotropen Hämatit-Partikeln in Abwesenheit (links) und Anwesenheit eines externen Magnetfeldes (rechts) in logarithmisch skaliertes Falschfarbendarstellung.	35
6.2.	Umskalieren des Kugelformfaktors für Ellipsoide mit den Halbachsenverhältnissen $\nu = 0.2$ und 5.0 . In der gestreckten Richtung fällt die Intensität schneller ab, während sie in der gestauchten Richtung langsamer abklingt.	36
6.3.	Darstellung eines ellipsoiden Partikels im sphärischen Koordinatensystem	37
6.4.	Darstellung der vorhandenen ∞/mmm -Symmetrie (links) und orthogonale Zerlegung des Streuvektors \mathbf{Q} (rechts)	38
6.5.	$P(QR_{eq})$ für ein Ensemble Schulz-Flory-verteilter ausgerichteteter Ellipsoide ($Z = 100$) verschiedener Halbachsenverhältnisse für prolate (links) und oblate (rechts) Partikel. Die strichlierten Linien zeigen, dass im Porod-Bereich das Grenzwertverhalten von Q^{-4} gilt.	39
6.6.	Formfaktoren $P(Q, \vartheta_Q = 0^\circ)$ und $P(Q, \vartheta_Q = 90^\circ)$ für ein entlang der z -Achse ausgerichtetes, nematisches Ensemble und $\langle P(Q) \rangle_{\vartheta_Q}$ für ein statistisch orientiertes Ensemble von Ellipsoiden mit $\nu = 5$ (links). Rechts sind orientierungsgemittelte Formfaktoren $\langle P(Q) \rangle_{\vartheta_Q}$ für ein statistisch orientiertes Ensemble von Ellipsoiden mit den Halbachsenverhältnissen $\nu = 1/8, 1/5, 1/3, 1, 3, 5$ und 8 dargestellt. Alle Formfaktoren sind für ein Schulz-Flory-größenverteiltes Ensemble mit $Z = 100$ dargestellt.	40
6.7.	Veranschaulichung der trigonometrischen Gleichungen im I. Quadranten der Partikelmeridiankurve.	41
6.8.	Links: Darstellung der Meridiankurve $x(z)$ einer Spindel. Rechts: Formfaktoren für ein statistisch orientiertes Ensemble von Spindeln mit den Halbachsverhältnissen $\nu = 1.25, 2, 5,$ und 10 (durchgezogene Linien) und unter dem Einfluss einer Schulz-Flory-Verteilung mit $Z = 100$ (strichlierte Linien).	44
6.9.	Links: Darstellung der Meridiankurve $x(z)$ eines Zylinders. Rechts: Formfaktoren für ein statistisch orientiertes Ensemble von Zylindern mit den Halbachsverhältnissen $\nu = 1.25, 2, 5,$ und 10 (durchgezogene Linien) und unter dem Einfluss einer Schulz-Flory-Verteilung mit $Z = 100$ (strichlierte Linien).	45
6.10.	Links: Darstellung der Meridiankurve $x(z)$ eines Sphärozyinders. Rechts: Formfaktoren für ein statistisch orientiertes Ensemble von Sphärozyindern mit den Halbachsverhältnissen $\nu = 1.25, 2, 5,$ und 10 (durchgezogene Linien) und unter dem Einfluss einer Schulz-Flory-Verteilung mit $Z = 100$ (strichlierte Linien).	46
6.11.	Links: Darstellung der Meridiankurve $x(z)$ eines Doppelkonus. Rechts: Formfaktoren für ein statistisch orientiertes Ensemble von Doppelkonen mit den Halbachsverhältnissen $\nu = 1.25, 2, 5,$ und 10 (durchgezogene Linien) und unter dem Einfluss einer Schulz-Flory-Verteilung mit $Z = 100$ (strichlierte Linien).	47
6.12.	Formfaktoren für monodisperse Ellipsoide, Spindeln, Zylinder, Sphärozyylinder und Doppelkonen mit dem Halbachsenverhältnis $\nu = 1$ (links) und unter Berücksichtigung einer Schulz-Flory-Größenverteilung mit $Z = 100$ (rechts). Ellipsoide, Spindeln und Sphärozyylinder sind im Grenzfall $\nu = 1$ Kugeln. Damit sind für $\nu = 1$ die Streufunktionen für diese Objekte identisch.	48
6.13.	Formfaktoren für monodisperse, prolate Ellipsoide, Spindeln, Zylinder, Sphärozyylinder und Doppelkonen mit dem Halbachsenverhältnis $\nu = 2$ (links) und unter Berücksichtigung einer Schulz-Flory-Größenverteilung mit $Z = 100$ (rechts).	48
6.14.	Formfaktoren für monodisperse, prolate Ellipsoide, Spindeln, Zylinder, Sphärozyylinder und Doppelkonen mit dem Halbachsenverhältnis $\nu = 5$ (links) und unter Berücksichtigung einer Schulz-Flory-Größenverteilung mit $Z = 100$ (rechts).	49
6.15.	Formfaktoren für monodisperse, prolate Ellipsoide, Spindeln, Zylinder, Sphärozyylinder und Doppelkonen mit dem Halbachsenverhältnis $\nu = 10$ (links) und unter Berücksichtigung einer Schulz-Flory-Größenverteilung mit $Z = 100$ (rechts).	49

Abbildungsverzeichnis

7.1.	Die reduzierte Streulängendichte $\Psi(r, \vartheta)$ als Stufenfunktion des kritischen Polabstandes ϑ_c und $\pi - \vartheta_c$. Die kritischen Polabstände ϑ_c und $\pi - \vartheta_c$ hängen vom Radius r ab und sind über die Meridiankurve $x(z)$ des Partikels zugänglich.	59
7.2.	Die Meridiankurven eines Zylinders mit einem kritischen Polabstand für die Schnittpunkte mit Kugeln des Radius $r < \nu$ und zwei kritischen Polabständen für Schnittpunkte mit Kugeln des Radius $\nu < r \leq (\nu^2 + 1)^{1/2}$ (links) und eines Doppelkonus mit zwei kritischen Polabständen für die zwei Schnittpunkte eines Doppelkonus mit Kugeln des Radius $r_c < r < 1$ (rechts)	61
7.3.	Kritischer Polabstand der Schnittpunkte verschiedener Rotationskörper mit den Halbachsenverhältnissen $\nu = 1, 1.5, 2, 4, 6$ und 10 mit Kugeln als Funktion des Radius. . .	62
7.4.	Darstellung der ersten Legendre-Polynome $P_l(x)$. Gerade Ordnungen $P_{2l}(x)$ sind achsensymmetrisch und ungerade Ordnungen $P_{2l+1}(x)$ punktsymmetrisch in Bezug auf den Koordinatenursprung	63
7.5.	Entwicklungskoeffizienten $f_0(r), f_2(r), f_4(r)$ und $f_6(r)$ für Sphärozyylinder, Spindeln, Doppelkonen und Zylinder mit einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 2$	65
7.6.	Entwicklungskoeffizienten $f_0(r), f_2(r), f_4(r)$ und $f_6(r)$ für Sphärozyylinder, Spindeln, Doppelkonen und Zylinder mit einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 6$	66
7.7.	Rekonstruktion einer Spindel, eines Zylinders, eines Sphärozyinders und eines Doppelkonus mit dem Halbachsenverhältnis $\nu = 6$. Berücksichtigt sind alle Beiträge bis zur Ordnung $l = 40$. Die Abweichungen von einer homogenen Streulängendichte sind in der Streufunktion nur bei großen Streuvektoren relevant, welche Dichtefluktuationen auf kleinen Längenskalen abbilden.	67
7.8.	Entwicklungskoeffizienten $S_{2l}(Q)$ für prolate Rotationskörper mit einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 1$. Geometrien, die sich auf eine Kugel zurückführen lassen, können vollständig durch $S_0(Q) = 1$ beschrieben werden und höhere Entwicklungskoeffizienten liefern keine Beiträge.	69
7.9.	Entwicklungskoeffizienten $S_{2l}(Q)$ für prolate Rotationskörper mit einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 2$	70
7.10.	Entwicklungskoeffizienten $S_{2l}(Q)$ für prolate Rotationskörper mit einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 6$	71
7.11.	Konvergenztest für die Entwicklungskoeffizienten für Spindeln (oben links), Zylinder (oben rechts), Sphärozyylinder (unten links) und Doppelkonen (unten rechts) mit dem Halbachsenverhältnis $\nu = 2$	72
7.12.	Konvergenztest für die Entwicklungskoeffizienten für Spindeln (oben links), Zylinder (oben rechts), Sphärozyylinder (unten links) und Doppelkonen (unten rechts) mit dem Halbachsenverhältnis $\nu = 6$	73
7.13.	Kopplungsfunktion $C(Q)$ für Sphärozyylinder, Spindeln, Zylinder und Doppelkonen mit den Halbachsenverhältnissen $\nu = 2$ (oben links), $\nu = 4$ (oben rechts), $\nu = 6$ (unten links) und $\nu = 8$ (unten rechts).	74
7.14.	Körper für die betrachteten prolates Partikelformen mit dem Halbachsenverhältnis $\nu = 2$: (a) Zylinder, (b) Sphärozyylinder, (c) Ellipsoid, (d) Spindel und (e) Doppelkonus. Approximation der Körper durch Kugelmodelle.	75
7.15.	Translatorische (links) und rotatorische (rechts) Diffusionskoeffizienten für Zylinder, Sphärozyylinder, Spindeln und Doppelkonen mit $R_{\text{eq}} = 50$ nm in Wasser bei 25 °C in Abhängigkeit vom Halbachsenverhältnis ν . Die strichlierten Linien repräsentieren die analytisch von Perrin berechneten Werte für Ellipsoide.	75
7.16.	Erste Kumulanten für verschieden geformte Partikel mit einem äquatorialen Radius $R_{\text{eq}} = 50$ nm und einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 2$ (links) und $\nu = 6$ (rechts). Die ersten Kumulanten der depolarisierten Streufunktion $\Gamma^{\text{VH}}(Q)$ sind denen der polarisierten Streufunktion $\Gamma^{\text{VV}}(Q)$ gegenübergestellt.	77

Abbildungsverzeichnis

7.17.	Erste Kumulanten für verschieden geformte Partikel mit einem äquatorialen Radius $R_{\text{eq}} = 50$ nm und einem Halbachsenverhältnis von $\nu = 2$ (links) und $\nu = 6$ (rechts). Der Einfluss der Kopplungsfunktion wird durch den Vergleich der ersten Kumulanten $\Gamma^{\text{VH}}(Q)$ unter Einfluss der Kopplungsfunktion $C(Q)$ und unter Vernachlässigung der Kopplungsfunktion ($C(Q) = 0$) verdeutlicht.	78
7.18.	Theoretisch für $R = 40$ nm und $\nu = 6$ berechnete und aus dynamischer Lichtstreuung gewonnene erste Kumulanten für Hämatit-Spindeln für VV- und VH-Geometrie. . . .	80
8.1.	Darstellung der Abhängigkeit der Dipol-Wechselwirkungen vom Winkel ϑ , welcher zwischen Abstandsvektor und externem Magnetfeld eingeschlossen ist. Steht der Abstandsvektor orthogonal auf dem magnetischen Feldvektor, resultiert eine Repulsion, während es bei einer parallelen Anordnung zu einer doppelt so starken Attraktion kommt. Bei 54.7° und den Symmetrieäquivalenten verschwinden alle anziehenden und abstoßenden magnetischen Wechselwirkungen. Potentialverlauf von Partikeln mit Radius $R = 100$ nm, mit magnetischen Dipolen ($\mu_r = 10^{-4}$) und van der Waals-Kräften (mit einer typischen Hamaker-Konstante von $A = 10^{-20}$) bei 25°C in Wasser (rechts).	84
8.2.	Experimentell gemessener Formfaktor der suspendierten Silica-Partikel in Wasser nach Zugabe von 10^{-3} mol L^{-1} KCl. Während die blaue Linie den Least-Squares-Fit des Formfaktors Schulz-Flory-verteilter Kugeln nach der Auflösungskorrektur darstellt, zeigt die rote Linie die Theoriefunktion mit gleichen Parametern ohne Auflösungskorrektur (links). Darstellung der mittels DLS und SAXS gemessenen Größenverteilung der Silica-Tracer (rechts).	84
8.3.	Diamagnetische Löcher in einem paramagnetischen Fluid. Die magnetischen Momente richten sich antiparallel zu der Richtung des extern angelegten magnetischen Feldes aus, bedingt durch die Energiereduzierung um den Betrag der Zeeman-Energie (links). Absorptionskoeffizienten von Cobalt mit Realteil und Betrag des Imaginärteils in Abhängigkeit von der Strahlungsenergie. Ein Minimum im Realteil kennzeichnet die maximale Transmission, während der Betrag des Imaginärteils ein Maß für die vom System aufgenommene Energie ist (rechts). ⁷⁹	85
8.4.	Falschfarbendarstellung (links) der Streuintensität der Silica-Tracer in einer ionischen Flüssigkeit bei 353 K in Abwesenheit (oben) und Anwesenheit (unten) eines externen Magnetfeldes. In den Streubildern und sektorgemittelten Intensitäten (rechts) der SAXS-Experimente sind keine Unterschiede in den verschiedenen Richtungen auf der Detektorebene sichtbar.	86
8.5.	Intensitätsautokorrelationsfunktion der Silica-Tracer in einer paramagnetischen ionischen Flüssigkeit bei 353 K und $Q = 1.91 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, $3.27 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ und $4.18 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ ohne ein externes magnetisches Feld ($B = 0$ T). Alle Sektoren in der Detektorebene stimmen mit dem radialen Mittel überein.	87
8.6.	Intensitätsautokorrelationsfunktion der Silica-Tracer in einer paramagnetischen ionischen Flüssigkeit bei 353 K und $Q = 1.91 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, $3.27 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ und $4.18 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ in Anwesenheit eines externen magnetischen Feldes ($B = 0.93$ T) für die Sektoren 0° (parallel), 90° (senkrecht) und 45° in Bezug zum externen Feld.	87
8.7.	Intensitätsautokorrelationsfunktion der Silica-Tracer in einer paramagnetischen ionischen Flüssigkeit bei 348 K (oben) und 363 K für $Q = 1.91 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, $3.27 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ und $4.18 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ in Anwesenheit eines externen magnetischen Feldes ($B = 0.93$ T) für die Sektoren 0° (parallel), 90° (senkrecht) und 45° in Bezug zum externen Feld. Während bei Temperaturen unterhalb des Festpunktes das System vollständig eingefroren ist und keine Relaxation im beobachteten Zeitfenster aufgelöst werden kann, kommt es bei höheren Temperaturen im Rahmen der experimentellen Genauigkeit zu einer isotropen Relaxation.	88

Abbildungsverzeichnis

8.8.	Erste Kumulanten $\Gamma = D_E Q^2$ der Feldautokorrelationsfunktionen für Silica-Tracer in einer paramagnetischen ionischen Flüssigkeit Q^2 in Abwesenheit (links) und Anwesenheit eines magnetischen Feldes (rechts) bei 353 K. Die diffusive Bewegung gefriert in der Richtung senkrecht zum externen magnetischen Feld. Der Sektors $\varphi = 45^\circ \pm 15^\circ$ beinhaltet den magischen Winkel und der hier gemessene Diffusionskoeffizient stimmt im Rahmen der experimentellen Genauigkeit mit dem in Abwesenheit eines magnetischen Feldes überein.	89
9.1.	Experimentelle Streuintensität eines Ensembles von formanisotropen Hämatit-Partikeln in Abwesenheit (links) und Anwesenheit eines externen Magnetfeldes senkrecht (Mitte) und parallel zum Primärstrahl (rechts) in logarithmisch skaliertes Falschfarbendarstellung.	91
9.2.	Links: Mit Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmter Ordnungsparameter S_2 von spindelförmigen Hämatit-Partikeln in wässrigen Suspensionen in Abhängigkeit der Flussdichte eines externen Magnetfeldes. Der Verlauf des Ordnungsparameters zeigt einen feldinduzierten Übergang von einer isotropen in eine nematische Phase. Rechts: Doppelt logarithmische Auftragung des Parameters α (Gl. 9.5) gegen die magnetische Flussdichte. Der im Bereich größerer Flussdichten auftretende Exponent $n < 1$ spricht gegen eine Ausrichtung infolge anisotroper magnetischer Suszeptibilität, wobei sich der Unterschied im Halbachsenverhältnis bei höheren Flussdichten bemerkbar macht.	93
9.3.	Geometrie des Streuexperimentes: externes Magnetfeld \mathbf{B} , Partikeldirektor \mathbf{u}_P , magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$ und Streuvektor \mathbf{Q}	93
9.4.	Falschfarbendarstellung der Kleinwinkelstreuung einer wässrigen Suspension spindelförmiger Hämatit-Partikel ($\nu = 4$) in Abhängigkeit eines externen Feldes (obere Reihe). Die magnetische Flussdichte steigt von links nach rechts ($B_\perp = [3.2 \text{ mT}, 10.0 \text{ mT}, 97.7 \text{ mT}, 1.00 \text{ T}, 1.50 \text{ T}]$) an, wobei das externe Feld parallel zum Schatten des Primärstrahl-fängers verläuft. Darunter sind die experimentellen Streukurven und die numerischen Anpassungen exemplarisch für die Feldstärken $B_\perp = 3.2\text{mT}$ und $B_\perp = 1.5\text{T}$ für die Winkel $\vartheta_Q = 0^\circ$ und $\vartheta_Q = 90^\circ$ dargestellt. Während im isotropen Streubild die Kurven aufeinander fallen, wird bei größeren Feldstärken eine Ausrichtung der Partikel sichtbar.	97
A.1.	TEM-Aufnahmen verschiedener mit Silica umhüllter Hämatit-Partikel.	VI
E.1.	Rekonstruktion eines Sphärozyinders aus einer Entwicklung in Kugelflächenfunktionen: $f_0(r)$ bis $\sum_{l=0}^8 f_{2l}(r)$	XV
E.2.	Rekonstruktion eines Sphärozyinders aus einer Entwicklung in Kugelflächenfunktionen: $\sum_{l=0}^9 f_{2l}(r)$ bis $\sum_{l=0}^{20} f_{2l}(r)$	XVI

Literaturverzeichnis

- [1] A. Einstein. On the movement of small particles suspended in stationary liquids required by the molecular-kinetic theory of heat. *Annalen der Physik*, 17:549–560, 1905.
- [2] J. Perrin. *Brownian movement and molecular reality*. Annales de Chimie et de Physique, 1909.
- [3] P. N. Pusey, W. van Meegen, S. M. Underwood, P. Bartlett, and R. H. Ottewill. Colloidal fluids, crystals and glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(S):SA373, 1990.
- [4] G. J. Vroege and H. N. W. Lekkerkerker. Phase transitions in lyotropic colloidal and polymer liquid crystals. *Reports on Progress in Physics*, 55(8):1241, 1992.
- [5] B. J. Lemaire, P. Davidson, J. Ferré, J. P. Jamet, P. Panine, I. Dozov, and J. P. Jolivet. Outstanding magnetic properties of nematic suspensions of goethite (α -feoh) nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, 88(12):125507, Mar 2002.
- [6] B. J. Lemaire, P. Davidson, D. Petermann, P. Panine, I. Dozov, D. Stoenescu, and J. P. Jolivet. Physical properties of aqueous suspensions of goethite (α -feoh) nanorods part ii: In the nematic phase. *The European Physical Journal E - Soft Matter*, 13(3):309–319, Mar 2004.
- [7] B. J. Lemaire, P. Davidson, P. Panine, and J. P. Jolivet. Magnetic-field-induced nematic-columnar phase transition in aqueous suspensions of goethite (α -feoh) nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, 93(26):267801, Dec 2004.
- [8] B. J. Lemaire, P. Davidson, J. Ferré, J. P. Jamet, D. Petermann, P. Panine, I. Dozov, and J. P. Jolivet. Physical properties of aqueous suspensions of goethite (α -feoh) nanorods part i: In the isotropic phase. *The European Physical Journal E - Soft Matter*, 13(3):291–308, Mar 2004.
- [9] M. Ozaki, S. Kratochvil, and E. Matijevic. Formation of monodispersed spindle-type hematite particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 102(1):146–151, Nov 1984.
- [10] C. Märkert, B. Fischer, and J. Wagner. Small-angle scattering from spindle-shaped colloidal hematite particles in external magnetic fields. *Journal of Applied Crystallography*, 44(3):441–447, Jun 2011.
- [11] J. Wagner, C. Märkert, B. Fischer, and L. Müller. Direction dependent diffusion of aligned magnetic rods by means of x-ray photon correlation spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 110:048301, Jan 2013.
- [12] J. E. G. J. Wijnhoven, D. van't Zand, D. van der Beek, and H. N. W. Lekkerkerker. Sedimentation and phase transitions of colloidal gibbsite platelets. *Langmuir*, 21:10422–10427, 2005.
- [13] J. E. G. J. Wijnhoven. Seeded growth of monodisperse gibbsite platelets to adjustable sizes. *J. Colloid Interface Sci.*, 292:403–409, 2005.
- [14] N. Nemoto, J. L. Schrag, J. D. Ferry, and R. W. Fulton. Infinite-dilution viscoelastic properties of tobacco mosaic virus. *Biopolymers*, 14(2):409–417, 1975.
- [15] J. A. N. Zasadzinski and R. B. Meyer. Molecular imaging of tobacco mosaic virus lyotropic nematic phases. *Phys. Rev. Lett.*, 56(6):636–638, Feb 1986.
- [16] R. Oldenbourg, X. Wen, R. B. Meyer, and D. L. D. Caspar. Orientational distribution function in nematic tobacco-mosaic-virus liquid crystals measured by x-ray diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 61(16):1851–1854, Oct 1988.
- [17] H. Graf and H. Löwen. Phase diagram of tobacco mosaic virus solutions. *Phys. Rev. E*, 59:1932–1942, 1999.

- [18] Z. Dogic and S. Fraden. Smectic phase in a colloidal suspension of semiflexible virus particles. *Phys. Rev. Lett.*, 78:2417–2420, Mar 1997.
- [19] T. A. J. Lenstra, Z. Dogic, and J. K. G. Dhont. Shear-induced displacement of isotropic-nematic spinodals. *The Journal of Chemical Physics*, 114(22):10151–10162, 2001.
- [20] K. R. Purdy, Z. Dogic, S. Fraden, A. Rühm, L. Lurio, and S. G. J. Mochrie. Measuring the nematic order of suspensions of colloidal fd virus by x-ray diffraction and optical birefringence. *Phys. Rev. E*, 67:031708, Mar 2003.
- [21] H. C. Hamaker. The london - van der waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4(10):1058 – 1072, 1937.
- [22] E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, and K. van Nes. *Theory of the stability of lyophobic colloids: The interaction of sol particles having an electric double layer*. Elsevier Publishing Company, 1948.
- [23] A. Guinier and G. Fournet. *Small-Angle Scattering of X-rays*. New York: Wiley., 1955.
- [24] J. Goodisman. The correlation function, intersect distribution and scattering from a cube. *Journal of Applied Crystallography*, 13(2):132–134, Apr 1980.
- [25] W. Gille. The small-angle scattering correlation function of the cuboid. *Journal of Applied Crystallography*, 32(6):1100–1104, Dec 1999.
- [26] O. Glatter and O. Kratky. *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press, London, 1982.
- [27] S. Ciccariello. The correlation functions of the regular tetrahedron and octahedron. *Journal of Applied Crystallography*, 47(4):1445–1448, Aug 2014.
- [28] X. Li, C.-Y. Shew, L. He, F. Meilleur, D. A. A. Myles, E. Liu, Y. Zhang, G. S. Smith, K. W. Herwig, R. Pynn, and W.-R. Chen. Scattering functions of platonic solids. *Journal of Applied Crystallography*, 44(3):545–557, Jun 2011.
- [29] G. Schulz. Molecular weight determination on macromolecular compounds. viii. distribution function of multimolecular compounds and their determination by fractionation. *Z. Phys. Chem. B*, 46:155–193, 1949.
- [30] J. Wagner. Small-angle scattering from spherical core-shell particles: an analytical scattering function for particles with schulz-flory size distribution. *Journal of Applied Crystallography*, 37(5):750–756, Oct 2004.
- [31] J. Wagner. An analytical scattering function for polydisperse spherical core-shell particles with schulz-flory size distributions of both core size and shell thickness. *Journal of Applied Crystallography*, 45(3):513–516, Jun 2012.
- [32] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. University Science Books, 2000.
- [33] B. J. Berne and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering*. Dover, 2000.
- [34] J. L. Lebowitz and J. K. Percus. Mean spherical model for lattice gases with extended hard cores and continuum fluids. *Phys. Rev.*, 144:251–258, Apr 1966.
- [35] J.-P. Hansen and J. B. Hayter. A rescaled msa structure factor for dilute charged colloidal dispersions. *Molecular Physics*, 46(3):651–656, 1982.
- [36] M. S. Wertheim. Exact solution of the percus-yevick integral equation for hard spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 10:321–323, Apr 1963.

- [37] A. Robert, J. Wagner, T. Autenrieth, W. Härtl, and G. Grübel. Coherent x-rays as a new probe for the investigation of the dynamics of opaque colloidal suspensions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289(0):47–49, 2005. Proceedings of the 10th International Conference on Magnetic Fluids.
- [38] M. Sutton, S. G. J. Mochrie, T. Greytak, S. E. Nagler, L. E. Berman, G. A. Held, and G. B. Stephenson. Observation of speckle by diffraction with coherent x-rays. *Nature*, 352(6336):608–610, Aug 1991.
- [39] A. J. F. Siegert. *On the fluctuations in signals returned by many independently moving scatterers*. Cambridge, Mass. Radiation Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, 1943.
- [40] J. Wagner, W. Härtl, and H. Walderhaug. Long time self-diffusion in suspensions of highly charged colloids: A comparison between pulsed field gradient nmr and brownian dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 114(2):975–983, 2001.
- [41] G. Nägele. On the dynamics and structure of charge-stabilized suspensions. *Physics Reports*, 272(5-6):215 – 372, 1996.
- [42] I. A. Rahman and V. Padavettan. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites a review. *Journal of Nanomaterials*, 2012:15, 2012.
- [43] S.B. Bhaduri. The physics and chemistry of sol-gel processing. *Materials and Manufacturing Processes*, 8(3):391–392, 1993.
- [44] T. M. Davis, M. A. Snyder, J. E. Krohn, and M. Tsapatsis. Nanoparticles in lysine-silica sols. *Chemistry of Materials*, 18(25):5814–5816, 2006.
- [45] J. Esquena, R. Pons, N. Azemar, J. Caelles, and C. Solans. Preparation of monodisperse silica particles in emulsion media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 123-124(Complete):575–586, 1997.
- [46] T. Matsoukas and E. Gulari. Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 124(1):252–261, 1988.
- [47] H. Míguez, A. Blanco, F. Meseguer, C. López, H. M. Yates, M. E. Pemble, V. Fornés, and A. Mifsud. Bragg diffraction from indium phosphide infilled fcc silica colloidal crystals. *Phys. Rev. B*, 59:1563–1566, Jan 1999.
- [48] A. Yanqing, C. Miao, X. Qunji, and L. Weimin. Preparation and self-assembly of carboxylic acid-functionalized silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(2):507 – 513, 2007.
- [49] C. Graf, Q. Gao, I. Schütz, C. N. Noufele, W. Ruan, U. Posselt, E. Korotianskiy, D. Nordmeyer, F. Rancan, S. Hadam, A. Vogt, J. Lademann, V. Haucke, and E. Rühl. Surface functionalization of silica nanoparticles supports colloidal stability in physiological media and facilitates internalization in cells. *Langmuir*, 28(20):7598–7613, 2012.
- [50] M. Qhobosheane, S. Santra, P. Zhang, and W. Tan. Biochemically functionalized silica nanoparticles. *Analyst*, 126(8):1274–1278, 2001.
- [51] T. Sugimoto and A. Muramatsu. Formation mechanism of monodispersed α - Fe_2O_3 particles in dilute FeCl_3 solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 184(2):626–638, 1996.
- [52] C. Märkert. *Präparation und Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von Suspension formanisotroper Kolloide*. PhD thesis, Universität Rostock, 2013.

- [53] T. Sugimoto, Y. Wang, H. Itoh, and A. Muramatsu. Systematic control of size, shape and internal structure of monodisperse α - Fe_2O_3 particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 134(3):265 – 279, 1998.
- [54] C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, and A. van Blaaderen. A general method to coat colloidal particles with silica. *Langmuir*, 19(17):6693–6700, 2003.
- [55] S. W. Provencher. Contin: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Computer Physics Communications*, 27(3):229–242, 1982.
- [56] DESY. *P10 beamline specifications*. http://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/beamlines/p10_coherence_applications/unified_data_sheet_p10/index_eng.html.
- [57] ESRF. *ID02 beamline specifications*. <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/SoftMatter/ID02/BeamlineLayout>.
- [58] C. Passow. Röntgenkleinwinkelstreuung an formanisotropen kern-schale-partikeln. Master’s thesis, Universität Rostock, 2011.
- [59] J. K. G. Dhont. *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier, 1996.
- [60] C. G. Gray and K. E. Gubbins. *Theory of Molecular Liquids*. Clarendon Press, 1984.
- [61] J. Garcia de la Torre, G. del Rio Echenique, and A. Ortega. Improved calculation of rotational diffusion and intrinsic viscosity of bead models for macromolecules and nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 111:955–961, 2007.
- [62] J. Garcia de la Torre, S. Navarro, M. C. Lopez Martinez, F. G. Diaz, and J. J. Lopez Cascales. Hydro: a computer program for the prediction of hydrodynamic properties of macromolecules. *Biophys. J.*, 67:530–531, 1994.
- [63] B. Carrasco and J. Garcia de la Torre. Improved hydrodynamic interaction in macromolecular bead models. *J. Chem. Phys.*, 111:4817, 1999.
- [64] A. Kaiser, A. Peshkov, A. Sokolov, B. ten Hagen, H. Löwen, and I. S. Aranson. Transport powered by bacterial turbulence. *Phys. Rev. Lett.*, 112:158101, 2014.
- [65] F. Perrin. Mouvement brownien d’un ellipsoïde - i. dispersion diélectrique pour des molécules ellipsoïdales. *J. Phys. Radium*, 5:497–511, 1934.
- [66] L. Landau and G. Placzek. Structure of the undisplaced line of scattering. *Phys. Z. Sowjetunion*, 5:172, 1934.
- [67] M. Blume and D. Gibbs. Polarization dependence of magnetic x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 37:1779–1789, Feb 1988.
- [68] M. Suzuki, Y. Inubushi, M. Yabashi, and T. Ishikawa. Polarization control of an x-ray free-electron laser with a diamond phase retarder. *Journal of Synchrotron Radiation*, 21(3):466–472, May 2014.
- [69] C. Detlefs, M. Sanchez del Rio, and C. Mazzoli. X-ray polarization: General formalism and polarization analysis. *The European Physical Journal Special Topics*, 208(1):359–371, 2012.
- [70] D. J. Kraft, R. Wittkowski, B. ten Hagen, K. V. Edmond, D. J. Pine, and H. Löwen. Brownian motion and the hydrodynamic friction tensor for colloidal particles of complex shape. *Phys. Rev. E*, 88:050301(R), 2013.

- [71] M. Doi and S. F. Edwards. Dynamics of rod-like macromolecules in concentrated solution. part 1. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74:560–570, 1978.
- [72] M. Doi and S. F. Edwards. Dynamics of rod-like macromolecules in concentrated solution. part 2. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74:918–932, 1978.
- [73] L. Onsager. The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51(4):627–659, 1949.
- [74] H. Löwen. Colloidal soft matter under external control. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(24):R415, 2001.
- [75] K. Haneda. Recent advances in the magnetism of fine particles. *Canadian Journal of Physics*, 65(10):1233–1244, 1987.
- [76] J. Wagner, T. Autenrieth, and R. Hempelmann. Core shell particles consisting of cobalt ferrite and silica as model ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252(0):4 – 6, 2002. Proceedings of the 9th International Conference on Magnetic Fluids.
- [77] R. Saldivar-Guerrero, R. Richter, I. Rehberg, N. Aksel, L. Heymann, and O. S. Rodriguez-Fernandez. Viscoelasticity of mono - and polydisperse inverse ferrofluids. *The Journal of Chemical Physics*, 125(8):084907, 2006.
- [78] A. J. Hughes. The einstein relation between relative viscosity and volume concentration of suspensions of spheres. *Nature*, 173(4414):1089–1090, Jun 1954.
- [79] S. Brennan and P. L. Cowan. A suite of programs for calculating x-ray absorption, reflection, and diffraction performance for a variety of materials at arbitrary wavelengths. *Review of Scientific Instruments*, 63(1):850–853, 1992.
- [80] B. J. de Gans, Blom C., A. P. Philipse, and J. Mellema. Linear viscoelasticity of an inverse ferrofluid. *Phys Rev E*, 60(4 Pt B)(1063-651):4518–27., Oct 1999.
- [81] T. Peppel, M. Köckerling, M. Geppert-Rybczynska, R. V. Ralys, J. K. Lehmann, S. P. Verevkin, and A. Heintz. Low-viscosity paramagnetic ionic liquids with doubly charged [co(ncs)₄]²⁻ ions. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(39):7116–7119, 2010.
- [82] J. Rault. Origin of the vogel-fulcher-tammann law in glass-forming materials: the α – β bifurcation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271(3):177–217, 2000.
- [83] G. T. Gao and X. C. Zeng. Freezing transition of a strongly dipolar simple fluid. *Phys. Rev. E*, 61:R2188–R2191, Mar 2000.
- [84] W. Götze. *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids: A Mode-Coupling Theory: A Mode-Coupling Theory*, volume 143. Oxford University Press, 2008.
- [85] I.V. Golosovsky, I. Mirebeau, F. Fauth, D.A. Kurdyukov, and Yu.A. Kumzerov. Magnetic structure of hematite nanostructured in a porous glass. *Solid State Communications*, 141(4):178 – 182, 2007.
- [86] I. A. M. Ibrahim, A. A. F. Zikry, and M. A. Sharaf. Preparation of spherical silica nanoparticles: Stöber silica. *J. Am. Sci*, 6(11):985–989, 2010.

Publikationen

Direction dependent freezing of an inverse ferrofluid by means of X-ray Photon Correlation Spectroscopy, *Langmuir*, 2014, 30 (25), pp 7283-7288

C. Passow, B. Fischer, M. Sprung, M. Köckerling, J. Wagner

Depolarized light scattering from anisotropic particles: the influence of the particle shape on the field autocorrelation function, *Journal of Chemical Physics* submitted, 2015, <http://arxiv.org/abs/1503.05893>

C. Passow, B. ten Hagen, H. Löwen, J. Wagner

Konferenzbeiträge

Shear induced aligning of anisotropic colloids: simultaneous rheological and small angle X-ray scattering experiments, 111th General Assembly of the German Bunsen Society for Physical Chemistry, Vortrag, 17. - 19. Mai 2012, Universität Leipzig

C. Passow, A. Nack, B. Fischer, B. Struth, J. Wagner

Rheological properties of binary colloidal mixtures consisting of thermosensitive polymer particles and anisotropic hematite particles, 113th General Assembly of the German Bunsen Society for Physical Chemistry, Vortrag, 29. - 31. Mai 2014, Universität Hamburg

A. Nack, F. Ziegert, **C. Passow**, J. Wagner

Direction dependent freezing of an inverse ferrofluid by means of X-ray Photon Correlation Spectroscopy, 113th General Assembly of the German Bunsen Society for Physical Chemistry, Poster, 29. - 31. Mai 2014, Universität Hamburg

C. Passow, B. Fischer, M. Sprung, M. Köckerling, J. Wagner

Hydrodynamic interactions in suspensions of highly charged polymer particles, 113th General Assembly of the German Bunsen Society for Physical Chemistry, Poster, 29. - 31. Mai 2014, Universität Hamburg

F. Ziegert, A. Nack, **C. Passow**, J. Wagner

Depolarized light scattering from anisotropic particles, 2nd Colloquium of SPP 1681, Poster, 29. September - 1. Oktober 2014, Benediktbeuern

C. Passow, B. ten Hagen, H. Löwen, J. Wagner

Depolarized light scattering from anisotropic particles: the influence of the particle shape on the field autocorrelation function, 114th General Assembly of the German Bunsen Society for Physical Chemistry, Poster, 14. - 16. Mai 2015, Ruhr-Universität Bochum

C. Passow, B. ten Hagen, H. Löwen, J. Wagner

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben bzw. mich auf diesem Weg begleitet haben. Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. Joachim Wagner für die Betreuung der Arbeit, auch schon zur Diplomarbeit, und die Aufnahme in den zu Beginn doch sehr überschaubaren Arbeitskreis. Mit der interessanten Themenwahl und durch viele wissenschaftliche, lehrreiche Diskussionen wurde mein Interesse geweckt, wobei es auch genügend Anknüpfungspunkte an für jedermann verständliche Aspekte gibt. Vor allem wegen der professionellen, lehrreichen und herzlichen Arbeitsatmosphäre bin ich persönlich zu Dank verpflichtet. Nächtliche Messzeiten und gutes französisches Essen und Getränke trugen wahrscheinlich auch etwas dazu bei.

Annemarie Nack für ihre immerwährende Hilfsbereitschaft und ihre belebte und freundschaftliche Art. Falko Ziegert für seine ruhige Art und seine Fähigkeit, Dinge sehr akribisch zu planen. Praktische Erfahrungen mit dem Schwenker, einer saarländischen Variation des Grills, blieben bis jetzt leider aus.

Margitta Prieß und Sabine Kindermann für ihre organisatorische und administrative Unterstützung auf eine sehr unkomplizierte Art und Weise, was vieles vereinfacht hat.

Den Kollegen und Wissenschaftlern am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) und der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Unter anderem: Dr. Birgit Fischer, Dr. Michael Sprung und Dr. Beatrice Ruta.

Frau Dr. Viola von Oeynhausen und Gerhard Fulda für die Einführung in die Elektronenmikroskopie und die Unterstützung an den entsprechenden Gerätschaften.

Prof. Dr. Hartmut Löwen und Dr. Borge ten Hagen für zahlreiche interessante Diskussionen und die Unterstützung bei der Berechnung von Diffusionskoeffizienten.

Dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Köckerling für die Unterstützung durch Diffraktogrammaufnahmen.

Abschließend möchte ich auch meiner Familie, allen voran meinen Eltern, und meinen Freunden danken, die mich auf verschiedenste Weise unterstützt haben.

Erklärung der Urheberschaft

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt wurde. Es wurden keine anderen Quellen außer den von mir angegebenen verwendet und inhaltlich und wörtlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form in keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Ort, Datum

Unterschrift