

Spezielle Untersuchungsmethoden der Liposomen Lichtstreuung



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

1. D.



Lichtstreuung im Nebel



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

2. D.

- ❖ echte Lösungen
- ❖ kolloide Lösungen

In **echten Lösungen** kann der gelöste Stoff nicht durch **Filtrieren** oder durch **Zentrifugieren** vom Lösungsmittel getrennt werden.

Kolloid(al)e Lösungen stellen Stoffgemische dar, bei denen die gelösten Teilchen so groß sind, dass sie sich durch **Filtrieren** oder **Zentrifugieren** trennen lassen. Man unterscheidet:

Suspensionen: unlösliche, feste Stoffe in einer Flüssigkeit fein verteilt sind, z.B. wenn Gartenerde oder Mehl mit Wasser verrührt wird; Liposomen-Suspension

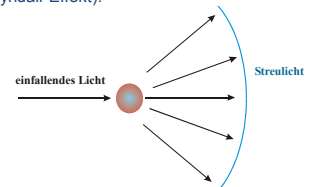
Emulsionen: zwei nicht lösliche Flüssigkeiten sich vermischen, die Flüssigkeitströpfchen fein verteilt werden, z.B. bei der Milch oder bei Mayonnaise.

Außerdem existieren eine Reihe weiterer kolloider Lösungen wie Sole, Schäume oder Aerosole.

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

3. D.

Lichtstrahlen „brechen“, der Gang der Lichtstrahlen ist sichtbar (sogenannter Tyndall-Effekt).



Optisch keine Auflösung!



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

4. D.

Wechselwirkungen:

a.) „Echte“ Ww.-en: Treten echte Wirkkräfte auf

➤ Ion-Ion-Kräfte

➤ Dipol-Dipol Kräfte

➤ Ion-Dipol-Kräfte

Coulombsche-Kräfte zwischen ständigen/permanenten oder partiellen Ladungen

Induziertes Dipolmoment:

→ Wechselwirkung zwischen Molekülen — Asymmetrie in Ladungsverteilung;

→ Wechselwirkung mit äußeren Feldern — elektrisches/magnetisches Feld

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

5. D.

b.) hydrophobe Wechselwirkungen

— Triebkraft → Streben an Minimum in Freienenthalpie

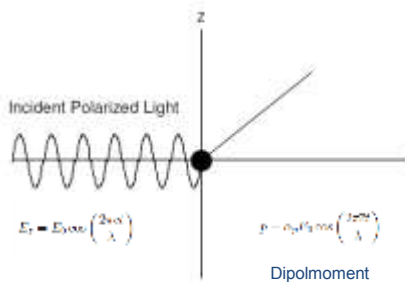
✓ Hydratation ist thermodynamisch nur für polare Kopfgruppen günstig.

✓ Konsequenz: die apolare Ketten werden aus der Wasser-Lipid Oberfläche entfernt — Entropie nimmt ab, aber die Änderung der Freienenthalpie führt zu mehr stabilem Zustand.

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

6. D.

Rayleigh-Gans Theorie: nicht sehr kleine Teilchen

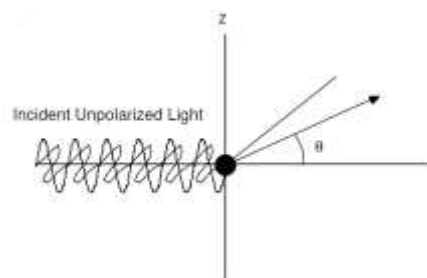


Wir brauchen aber, für die Intensität: $\frac{1}{r^2} \frac{d^2 p}{dt^2} \left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \right)$

$$E_x = \frac{1}{r^2} \frac{d^2 p}{dt^2} = -\frac{1}{r^2} \omega^2 E_0 \frac{4\pi^2 r^2}{\lambda^2} \sin \theta_x \cos \left(\frac{2\pi x}{\lambda} \right)$$

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

7. D.



$$I_x = \frac{1}{2} I_{\text{ein}} + \frac{1}{2} I_{\text{aus}} = I_0 \frac{\sin^2 \theta}{2} (\sin^2 \theta_z + \sin^2 \theta_y)$$

$$\text{aber } \sin^2 \theta_z + \sin^2 \theta_y = 1 \quad \cos^2 \theta$$

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

8. D.

I_0
 einfallendes Licht
 $E_0 = E_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$
 α
 Streulicht
 I_g
 $i_g^o = \frac{I_0 n N_A}{V} \cdot \frac{8\pi^4 \alpha_p^2}{r^2 \lambda^4} (1 + \cos^2 \vartheta)$
 n mol Teilchen in V Volumen.
 Abstand bis zu Beobachter
 α_p — Polarisierbarkeit;
 p — induziertes Dipolmoment
 $p = \alpha \cdot E$ — El. Feldstärke
 $\alpha = ?$
 $E=0$
 E

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane 9. D.

$$i_g^o = \frac{I_0 n N_A}{V} \cdot \frac{8\pi^4 \alpha_p^2}{r^2 \lambda^4} (1 + \cos^2 \vartheta)$$

Polarisierbarkeit

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane 10. D.

$$\alpha_p = \frac{n_0 c V}{2\pi n N_A} \cdot \frac{dn_0}{dc}$$

c ist Konzentration, n_0 ist Brechzahl der Lösung
 Aber $c = nM/V$ wo M ist die molare Masse, also haben wir c z.B. in g/mL aufgeschrieben.
 Damit:

$$\alpha_p = \frac{n_0 M}{2\pi N_A} \cdot \frac{dn_0}{dc}$$

$$\alpha_p \propto M \cdot \frac{dn_0}{dc}$$

$$i_g^o = i_g^o(M, n_0, \lambda, \vartheta, \dots)$$

Bedeutungen von: n
 M
 λ ,
 ϑ

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane 11. D.

Rayleigh-Verhältniss: R $R_\vartheta = r^2 \frac{I_\vartheta}{I_0}$

$$\vec{E}_g^o = \vec{E} \cdot \vec{E}_0$$

$$E_g^o = \frac{E_0^2 r^2}{\lambda^2} \left(\frac{\sin^2 \vartheta}{2} + \cos^2 \vartheta \right) \quad L = N_A$$

$$\vec{E}_g^o = \vec{E} \cdot \sum_i \vec{E}_i$$

Wenn die Lösung inhomogen ist, dann können wir gewichtete Summe bilden

Also:

$$\vec{E}_g^o = \sum_i \vec{E}_i \cdot \vec{E}_i = \sum_i \vec{E}_i \cdot \vec{E}_i = \vec{E}_g^o$$

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane 12. D.

Intensität des Streulichtes:

- Molgewicht — M_w
- Größe des Moleküls — Gyrationradius

$$\bar{M}_n = \sum_i x_i M_i \quad \text{Zahlenmittel}$$

Molgewicht eines Moleküls: M

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i x_i M_i^2}{\sum_i x_i M_i} \quad \text{Gewichtsmittel}$$

$$\bar{M}_w = \sum_i \frac{x_i M_i}{\sum_i x_i M_i} M_i = \sum_i w_{i,M_i} M_i$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i x_i M_i^3}{\sum_i x_i M_i^2} \quad \text{Z-Mittel}$$

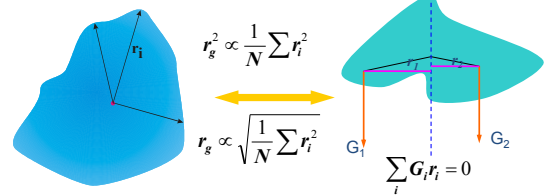
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

13. D.

➤ Größe des Moleküls — Gyrationradius

Gyrationradius — (r_g): der mittlere Abstand der einzelnen Massenpunkte eines Moleküls vom Molekülschwerpunkt

Annäherungsweise:



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

14. D.

Große Teilchen: Man muss korrigieren!

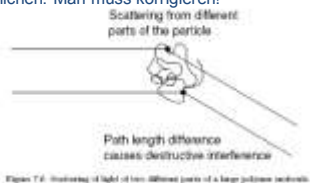


Figure 7.6: Interference of light of two different parts of a large polymer molecule.

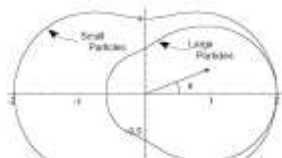


Figure 7.7: Scattering diagrams for both small particles and large particles.

Die räumliche Verteilung der Streuintensität ist durch die Form des Moleküls beeinflusst.

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

15. D.

$$P(\theta) = \frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{M_w}{M_0^2} \quad \begin{array}{l} \rightarrow \text{Nicht im Idealfall} \\ \rightarrow \text{Kleine Teilchen} \end{array}$$

Damit lässt sich aufschreiben:

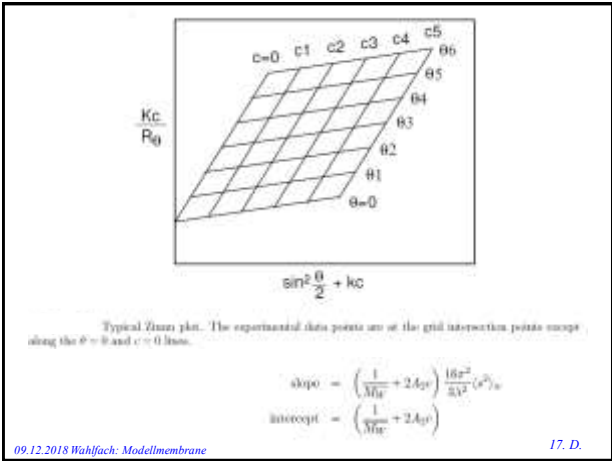
$$\frac{M_w}{M_0^2} = \frac{P(\theta)}{P(0)} = \frac{1}{M_0^2} \frac{P(\theta)}{P(0)}$$

$$\sqrt{\frac{M_w}{M_0^2}} < \lambda/2 \quad \text{Nicht kleine moleküle}$$

$$\text{gewichteter Gyrationradius} \quad \langle r_g^2 \rangle_w = \frac{\sum_i N_i r_i^2 / M_i^2}{\sum_i N_i / M_i} = \sum_i w_i r_i^2$$

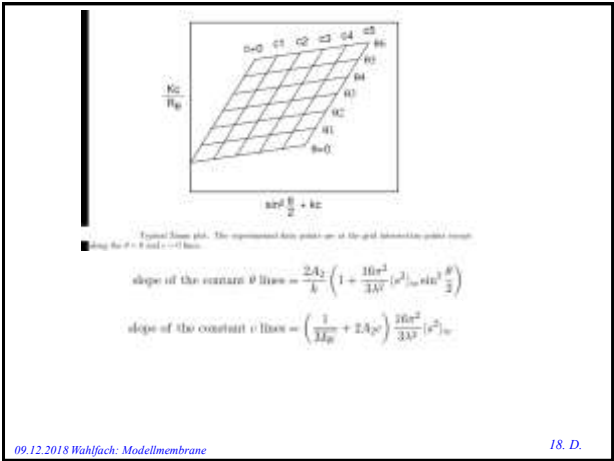
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

16. D.



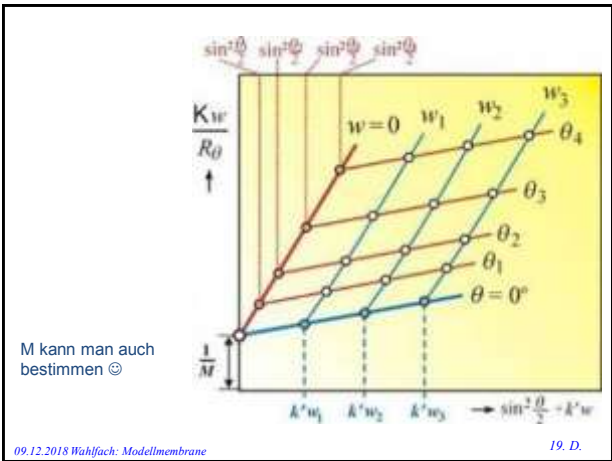
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

17. D.



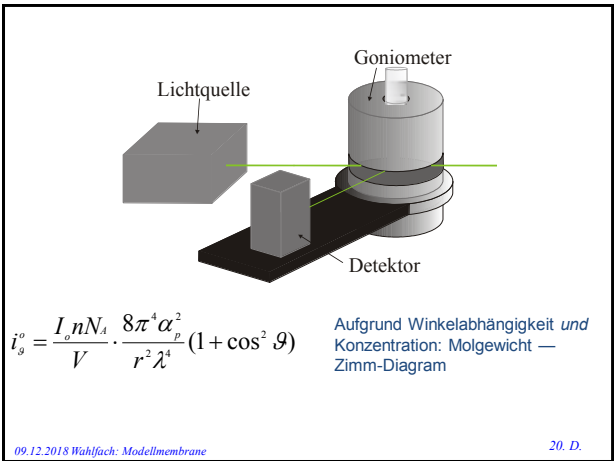
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

18. D.



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

19. D.



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

20. D.

Wie groß kann das zu untersuchende Teilchen sein?

Für kleinere Teilchen ohne theoretische Korrekturen:
— $r_g < \lambda/20$;

Für größere Teilchen mit Korrekturen:
— $r_g < \lambda/2$

$\lambda = 700 \text{ nm}$ — 35 nm

$\lambda = 700 \text{ nm}$ — 350 nm

$\lambda = 400 \text{ nm}$ — 200 nm

Vorteil einer kürzeren Wellenlänge:
größere Streuintensität — besseres
Signal/Rausch Verhältnis;
kleinere Konzentrationen der Teilchen

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

21. D.

Bestimmung der Teilchengröße durch seine Bewegung

- Translation
- Rotation

Charakterisierung durch die Diffusionskonstante (D_T , D_R)

Lichtstreuung — größere empfindlichkeit gegen D_T

Dynamische Methoden: Quasielastische Lichtstreuung
(eigentliche) Dynamische LS.

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

22. D.

Dynamische Lichtstreuung

Streuintensität verändert sich in der Zeit während sehr kurzer Zeitstrecke

Frage:

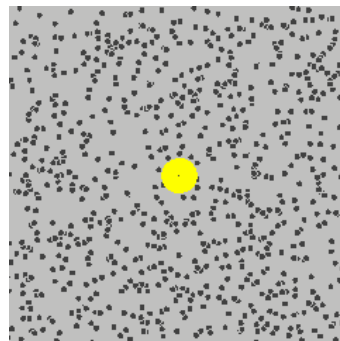
gibt es ein Zusammenhang (Korrelation) zwischen den
Intensitäten gemessen zur Zeit t und $t+\tau$?

Antwort: die zunehmende Größe

$$F(t) = \int I(t)I(t+\tau)d\tau \quad \text{Autokorrelationsfunktion}$$

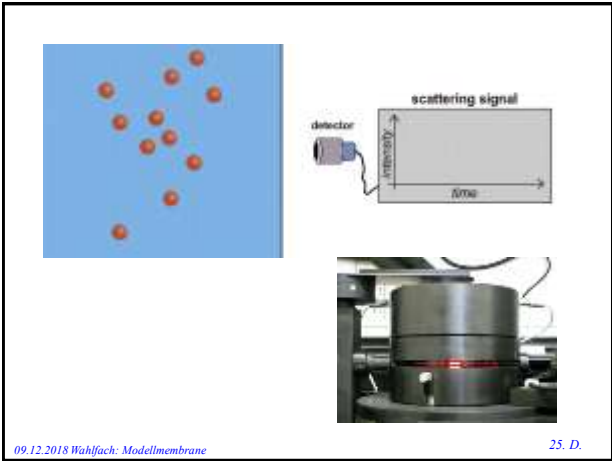
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

23. D.



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

24. D.



Im Falle von monodispersen Systemen, diese Funktion ergibt nach einer Transformation von Autokorrelation ($t \rightarrow \tau$):

$$G(\tau) = A[1 + B \exp(-2\Gamma\tau)]$$

$\Gamma = Dq^2$ refractive index of dispersant

$$q = (4\pi n / \lambda_0) \sin(\theta/2)$$

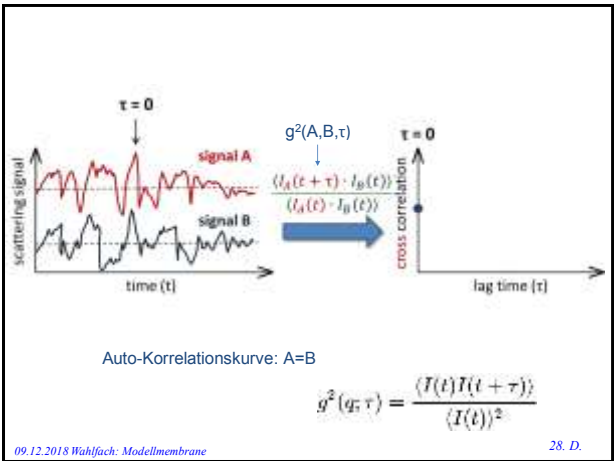
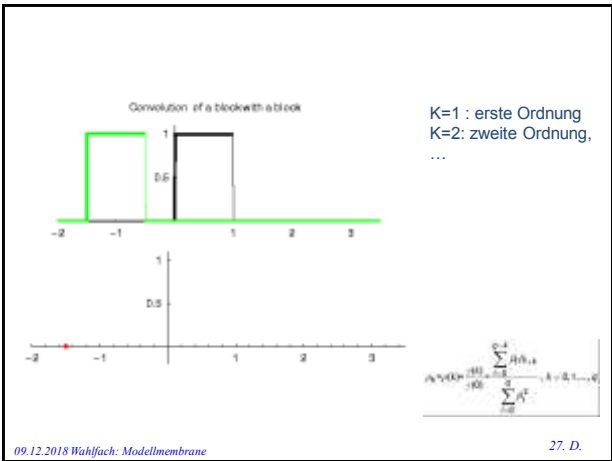
$$f(\tau) \propto e^{-\Gamma\tau} \quad \Gamma \propto D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

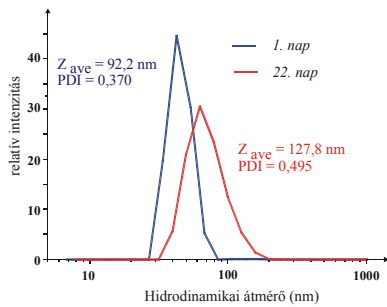
Für polydisperse Systeme:

$$f(\tau) \propto \sum p_i \cdot e^{-\Gamma_i\tau}$$

p_i : relativer Beitrag von Teilchen mit bestimmter Radien

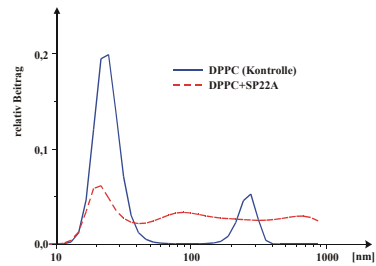
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane 26. D.





09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

29. D.



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

30. D.

Quasielastische Lichtstreuung

Laserlicht ist benutzt (monochromatisches Licht)
(5-10 nm Frequenzbreite) $f: f_0 \pm \Delta f$

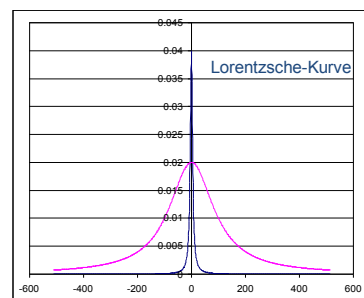
Wegen Bewegung — Dopplerverbreiterung der Laserstrahlsfrequenz

$$\tau = \frac{l^2}{D} \quad \text{Zeit um eine Strecke „l“ zu diffundieren}$$

Dopplereffekt — kleinere und größere Frequenzen herum f_0

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

31. D.



$$D_{\text{trans}} \sim 10^{-8} - 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \Delta f: 100 - 10^4 \text{ Hz}$$

$$\text{Auflösungsvermögen: } A = \frac{v_p}{\Delta v} \approx 10^{13}$$

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

32. D.