

Die Analyse von gelösten Dendrimeren mittels Neutronenkleinwinkelstreuung und Kontrastvariation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
von der Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe
angenommene

Dissertation

von
Dipl. Chem. Sabine Sigrun Rosenfeldt
aus Annweiler a. Tr.

Promotionsausschuß:

Dekan: Prof. Dr. M. Metzler

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Ballauff

2. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. D. Nattland

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 2002

Alles Wissen und alle Vermehrung unseres Wissens
endet nicht mit einem Schlußpunkt,
sondern mit einem Fragezeichen.

Hermann Hesse

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1998 bis Mai 2002 am Polymerinstitut der Universität Karlsruhe (TH) unter Betreuung von Prof. Dr. M. Ballauff durchgeführt. Ich versichere die Arbeit selbständig und unter Angabe sämtlicher Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	9
2. Stand der Forschung	13
2.1. Theorie und Simulation der Segmentdichteverteilung	13
2.2. Experimentelle Arbeiten zur Segmentdichteverteilung	15
2.3. Arbeiten zur Wechselwirkung von Dendrimeren	17
3. Theorie	19
3.1. Kleinwinkelstreuung	19
3.2. Streuvorgang	19
3.3. Interferenz	20
3.4. Teilchen im umgebenden Medium	22
3.5. Vielteilchensysteme	23
3.6. Beschreibungen bei kleinen Streuwinkeln	25
3.6.1. Formfaktor	25
3.6.2. Strukturfaktor	26
3.7. Kontrastvariation	27
3.7.1. Kontrastzerlegung	28
3.7.2. Kontrastabhängigkeit des Gyrationradius	30
3.8. Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Teilchen	31
3.8.1. Integralgleichungstheorie	31
3.8.2. Modelle für die effektive Wechselwirkung	32
3.8.3. Effektive Wechselwirkung und Streuexperiment	35
4. Experimenteller Aufbau und Auswertung	37
4.1. Beschreibung der Anlage D11	37
4.2. Probenvorbereitung und verwendete Meßkonfigurationen	38
4.3. Durchführung einer Meßserie	39

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung	41
5.1. Neutronenkleinwinkelstreuung und Kontrastvariation an Dendrimern . . .	41
5.2. Segmentdichteverteilung flexibler Dendrimere	43
5.2.1. Auswertung der Daten am Beispiel des Dendrimers G4	43
5.2.2. Segmentdichteverteilung des Dendrimers G5	61
5.2.3. Einfluß der Generation des Dendrimers	66
5.3. Segmentdichteverteilung steifer Dendrimere	67
5.3.1. Segmentdichteverteilung des Dendrimers G4-M	67
5.3.2. Einfluß der Steifheit des dendritischen Gerüsts	75
6. Räumliche Verteilung der Endgruppen eines flexiblen Dendrimers	77
6.1. Einfluß des Deuterierungsprozesses auf die radiale Struktur	77
6.2. Bestimmung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Endgruppen	84
7. Analyse der Wechselwirkung gelöster Dendrimere	93
7.1. Bestimmung des experimentellen Strukturfaktors	93
7.1.1. Einfluß der inkohärenten Streuintensität	93
7.1.2. Experimentelle Strukturfaktoren der Dendrimere G4 und G5	94
7.1.3. Überprüfung der experimentellen Strukturfaktoren	95
7.2. Analyse der Strukturfaktoren des Dendrimers G4	97
7.2.1. Vergleich mit harten Kugeln	97
7.2.2. Vergleich mit Gaussian core-Modell	100
7.3. Analyse der Strukturfaktoren des Dendrimers G5	105
7.3.1. Vergleich mit harten Kugeln	105
7.3.2. Vergleich mit Gaussian core-Modell	106
8. Zusammenfassung	109
Literaturverzeichnis	112
A. Abkürzungen	119
B. Anhang zur Auswertung	123
B.1. Probenübersicht	123
B.2. Verschmierung	125
B.3. Probleme der direkten Rücktransformation	126
B.3.1. Monodisperse radialsymmetrische Systeme	126
B.3.2. Polydisperse radialsymmetrische Systeme	127
B.4. Fehler der experimentellen Strukturfaktoren	129
B.5. Erweiterung des Gaussian core-Modells	130

C. Herleitungen	131
C.1. Paarverteilungsfunktion und Strukturfaktor	131
C.2. Wechselwirkungspotential und Strukturfaktor	132
C.3. Kontrastabhängigkeit des Strukturfaktors	133

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

Der Begriff Dendrimer ist aus den griechischen Wörtern dendron für Baum und meros für Teil abgeleitet und wird zur Beschreibung von stark verzweigten, selbst-ähnlichen Makromolekülen mit einer Dimension im Nanometerbereich verwendet [1]. Experimentell wurde die Dendrimerchemie von Vögtle [2], Newcome [3] und Tomalia [4] eingeführt und hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einem eigenständigen Bereich der supramolekularen Chemie entwickelt.

Dendrimere werden schrittweise über iterativ kontrollierte Reaktionen aufgebaut [5, 6]. Mit jedem Syntheseschritt wird dabei das bestehende Dendrimer um eine Generation erweitert [1]. Die Generation eines Dendrimers wird mit G_i angegeben, wobei sich i auf den i -ten Iterationsschritt bezieht [1]. Werden die Dendrimere vom Zentrum des Moleküls, auch fokaler Punkt genannt, zur Peripherie hin aufgebaut, spricht man von einer konvergenten Synthese [1]. Die entgegengesetzte Strategie startet von der Peripherie her und wird divergente Synthese genannt [1]. Die Zählung der Dendrimergeneration beginnt unabhängig vom verwendeten Syntheseweg immer am fokalen Punkt mit der Zahl 0 [1]. Abbildung 1.1 auf der nächsten Seite zeigt am Beispiel eines Poly(propylenimin)-Dendrimers der vierten Generation (G4) eine typische Dendrimerarchitektur. Die verschiedenen Generationen sind durch Kreise symbolisiert.

Aufgrund ihrer besonderen Architektur besitzen Dendrimere eine ganze Reihe von Eigenschaften, die sie von herkömmlichen Polymeren ähnlicher Größe deutlich unterscheiden [1]. Die wichtigsten Eigenschaften werden im folgenden aufgezählt: Dendritische Systeme sind monodispers. Die Teilchengröße läßt sich über die Wahl der Verzweigungseinheiten und der Generation flexibel einstellen [1]. Dendrimere haben zudem eine hohe und definierte Anzahl an funktionellen bzw. funktionalisierbaren Gruppen. Diese Eigenschaften werden in der Diagnostik zur Wirkungsverstärkung genutzt [7]. Zur Wirkungsverstärkung kommt es beispielsweise, wenn Wirkstoffe an funktionalisierte Endgruppen des Dendrimers andockt und so auf engstem Raum konzentriert werden. In Dendrimern werden Hohlräume vermutet, die eine eigenständige Mikroumgebung innerhalb des dendritischen Gerüsts ausbilden und in die mehr oder weniger dauerhaft Gastmoleküle eingelagert werden können [1]. Diese Eigenschaft spricht für eine potentielle Anwendung als molekularer Container [8, 9].

1. Einleitung

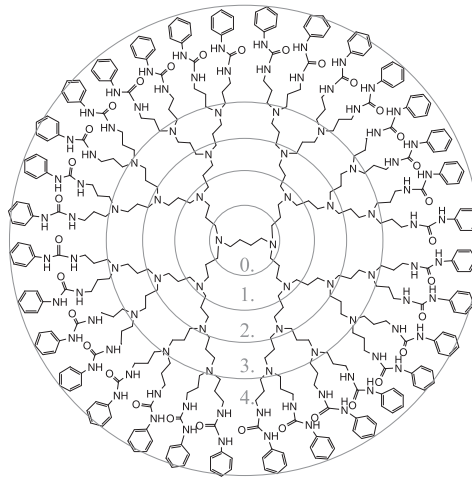


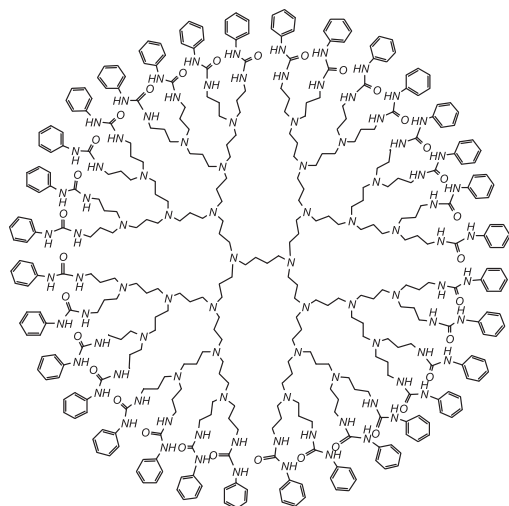
Abbildung 1.1.: *Chemische Struktur eines Poly(propylenimin)-Dendrimers der vierten Generation (G4). Die einzelnen Generationen werden durch die Kreise verdeutlicht.*

Die aufgeführten Charakteristika hängen in entscheidender Weise von der räumlichen Struktur des Dendrimers, der Verteilung der Endgruppen innerhalb der Struktur und der eingesetzten Polymerkonzentration ab. Um also die Eigenschaften eines dendritischen Systems abzuschätzen, ist die Kenntnis der Gleichgewichtsstruktur und der Dynamik des Systems unerlässlich.

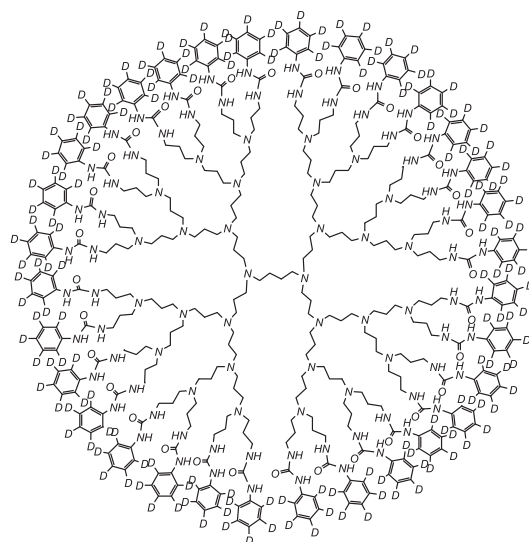
Die Masse eines Dendrimers nimmt mit steigender Generation exponentiell zu, da jede weitere Generation ungefähr zu einer Verdoppelung der Anzahl an Monomereinheiten führt. Als Konsequenz davon kommt es bei höheren Generationen zu Sättigungseffekten in der räumlichen Struktur [1]. In diesem Zusammenhang werden Dendrimere in der Literatur als Strukturen zwischen linearen Polymeren und dicht gepackten, kolloidalen Teilchen diskutiert [4, 10, 11, 12]. Hierbei stellt sich ebenfalls die Frage, inwieweit die Konformation der Dendrimere durch intermolekulare Wechselwirkung beeinflusst werden kann [11, 12].

Experimentell bietet die Kleinwinkelstreuung eine Möglichkeit, ein System mit Teilchen im Nanometer- bis Mikrometer-Bereich störungsfrei im Bezug auf Teilchenform und Teilchenwechselwirkung zu untersuchen [13, 14, 15, 16]. In Verbindung mit der Methode der Kontrastvariation sind darüberhinaus Rückschlüsse auf den inneren Aufbau der Teilchen möglich [17, 18, 19, 20]. Bei der Technik der Kontrastvariation werden einzelne Komponenten selektiv markiert, um sie von anderen Komponenten zu unterscheiden. In der Neutronenkleinwinkelstreuung wird die Änderung des Kontrasts durch geeignete Mischungen von deuterierten zu protonierten Lösungsmitteln eingestellt [21].

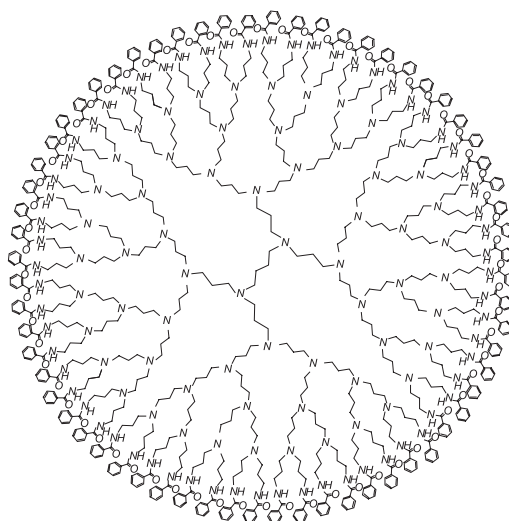
In der vorliegenden Arbeit wird die Gleichgewichtsstruktur und Dynamik gelöster Dendrimere mittels Neutronenkleinwinkelstreuung und Kontrastvariation untersucht. Der



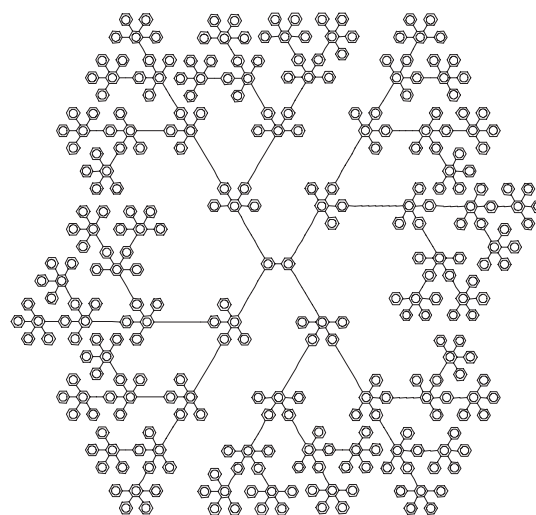
G4



G4-D



G5



G4-M

Abbildung 1.2.: Chemische Struktur der untersuchten Dendrimere der vierten und fünften Generation und ihre jeweiligen Bezeichnungen im Rahmen dieser Arbeit.

Schwerpunkt liegt dabei auf der Analyse eines Poly(propylenimin)-Dendrimers der vierten Generation (G4). Die Strukturformeln der untersuchten Poly(phenylen)-Dendrimere und Poly(propylenimin)-Dendrimere sind in Abbildung 1.2 dargestellt. Die untersuchten Dendrimere sind zentrosymmetrisch und besitzen keine Ladungen. Die Dendrimere G4, G4-D und G5 zählen zu den flexiblen Dendrimern und können in Lösung eine Vielzahl an Konformationen einnehmen. Die Dendrimere G4-M sind Makromoleküle, die aufgrund der hohen Anzahl an direkt verknüpften Phenyleinheiten ein verhältnismäßig starres Grundgerüst besitzen. Es soll diskutiert werden, inwieweit die radiale Segmentdichteverteilung von der unterschiedlichen Architektur der Dendrimere abhängt. Im Falle

1. Einleitung

der flexiblen Dendrimere soll zusätzlich am Beispiel des Dendrimers G4 die Frage einer möglichen Rückfaltung von dendritischen Segmenten durch Lokalisierung der Endgruppen geklärt werden. Weiterhin soll die effektive Wechselwirkung zwischen flexiblen Dendrimermolekülen in Abhängigkeit der Teilchenkonzentration experimentell ermittelt und anschließend beschrieben werden. Hierbei soll die Analyse der effektiven Wechselwirkung zwischen flexiblen Dendrimeren auf mittlere und höhere Dendrimerkonzentrationen ausgedehnt werden.

2. Stand der Forschung

In der Literatur werden Dendrimere in zwei Klassen unterteilt. Steife Dendrimere besitzen eine Architektur mit relativ starr verknüpften Monomereinheiten. Im Gegensatz dazu werden Dendrimere, die infolge ihres molekularen Aufbaus eine Vielzahl an Konformationen einnehmen können, als flexibel bezeichnet.

Über steife Dendrimere ist wenig bekannt [22, 23, 24]. Die in der Literatur bekannten steifen dendritischen Systeme wurden nahezu ausschließlich von Müllen et al. synthetisiert und basieren auf einem Poly(phenylen)-Grundgerüst [22, 24, 25, 26, 27]. MD-Simulationen dieser Systeme gehen davon aus, daß die Abstände der Monomereinheiten in Poly(phenylen)-Dendrimeren aufgrund der hohen Anzahl an Phenylringen in ihrem Grundgerüst nur geringfügig variieren [9, 26, 28]. Die Ergebnisse der MD-Simulationen zeigen, daß die räumliche Struktur dieser Systeme von der Wahl des verwendeten Kernbausteins abhängt. Weitergehende Arbeiten, die sich mit der theoretischen Beschreibung oder experimentellen Bestimmung der Struktur oder Wechselwirkung steifer Dendrimere beschäftigen, sind noch nicht vorhanden.

Im Gegensatz dazu sind zahlreiche Arbeiten zur Theorie, Simulation und experimentellen Bestimmung der Segmentdichteverteilung gelöster flexibler Dendrimere erschienen [1]. Die radiale Struktur von flexiblen Dendrimeren ist bis heute umstritten [1, 9]. Ein Überblick über die bisherigen Arbeiten zu flexiblen Dendrimeren ist im Rahmen der Buchreihe Topics in Current Chemistry – Dendrimers – zu finden [29]. Die effektive Wechselwirkung flexibler Dendrimere wurde bisher nur theoretisch behandelt [11]. Experimentelle Arbeiten, die die Wechselwirkung von gelösten Dendrimeren bei Konzentrationen betrachten, die signifikante Rückschlüsse über die effektive Wechselwirkung erlauben, sind nicht bekannt.

2.1. Theorie und Simulation der Segmentdichteverteilung

Eine der ersten theoretischen Arbeiten auf dem Gebiet der Strukturvorhersage von gelösten Dendrimeren stammt von de Gennes und Hervet [10]. Diese Autoren gingen davon

2. Stand der Forschung

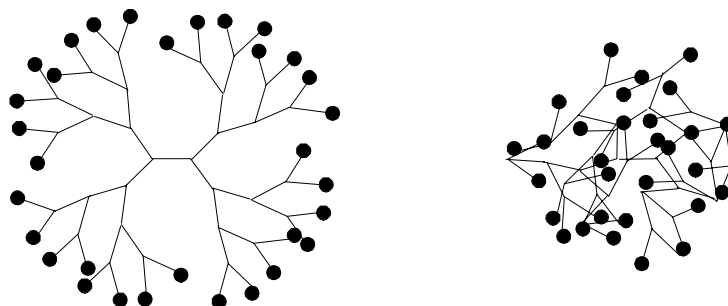


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung möglicher Segmentdichteverteilungen gelöster Dendrimere. Links: Dense-shell-Bild. Das dense-shell Bild setzt eine ausgestreckte Dendrimerkonformation voraus. Die Endgruppen (Punkte) befinden sich alle an der Peripherie. Rechts: Dense-core-Bild. Dieses Dendrimerbild berücksichtigt eine eventuelle Rückfaltung von Dendrimerssegmenten. Die Endgruppen sind zufällig über das Teilchen verteilt.

aus, daß ein Dendrimer nur zur Peripherie hin wachsen kann (Abb. 2.1 links). Die Möglichkeit einer Rückfaltung von Dendrimerssegmenten wurde nicht berücksichtigt. Basierend auf diesen Annahmen leiteten de Gennes und Hervet ein Dichteprofil her, welches über ein Minimum im Zentrum des Moleküls verfügt und zur Peripherie hin monoton ansteigt. Ihr Dichteprofil ist als dense-shell-Bild in die Literatur eingegangen. Lescanec und Muthukumar [30] gingen erstmals davon aus, daß Dendrimere nicht formpersistent sein müssen. Die Autoren gingen von einem zufälligen Wachstum der dendritischen Moleküle aus und schlossen damit auch Nichtgleichgewichtszustände ein. Lescanec und Muthukumar kamen zu dem Ergebnis, daß die Segmentdichteverteilung eines flexiblen Dendrimers vom Zentrum des Moleküls nach außen hin abnehmen muß (dense-core-Bild). Aufgrund der Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen erwarten sie eine Rückfaltung von Endgruppen zum Molekülzentrum hin. In Abbildung 2.1 werden die Unterschiede zwischen den Dendrimernmodellen von de Gennes et al. und Lescanec et al. verdeutlicht. Mansfield und Klushin [31] untersuchten die radiale Struktur flexibler Dendrimere bis zur Generation Neun durch MD-Simulationen. Ihr Ergebnis stimmt mit dem von Lescanec und Muthukumar überein. Weiterhin lieferten die Autoren detaillierte Berechnungen von Streufunktionen. Murat und Grest [32] bezogen die Relaxationszeiten interner Segmentdichtefluktuationen in ihre Molekulardynamiksimulationen mit ein und berücksichtigten dadurch den Einfluß der Lösungsmittelqualität auf die Struktur. Die Autoren sagen eine Dendronsegregation¹ bei gleicher chemischer Konstitution der Dendrons voraus. Weiterhin vermuten sie einen zunehmenden Anteil an zurückgefalteten Endgruppen mit zunehmender Dendrimergeneration. Eine detailliertere Molekulardynamikstudie zur Dendronsegregation unter Berücksichtigung verschiedener Funktionalitäten der Endgruppen

¹Unter einem Dendron versteht man einen Dendrimerarm, der sich von Generation 0 bis n erstreckt. Das Wort Segregation bedeutet eine Absonderung von Teilbereichen innerhalb eines Moleküls.

2.2. Experimentelle Arbeiten zur Segmentdichteverteilung

stammt von Cavallo und Fraternali [33]. Die MD-Simulationen von Cavallo und Fraternali zeigten eine partielle Rückfaltung der Endgruppen und eine Segmentdichteverteilung die für größere Abstände vom Zentrum des Moleküls der von Lescanec und Muthukumar [30] gefundenen Segmentdichteverteilung ähnlich ist, im Zentrum jedoch ein Minimum besitzt. Ein derartiger Abfall der radialen Dichteverteilung im Zentrum des Dendrimers wurde auch von anderen Autoren in Monte-Carlo- und Molekulardynamiksimulationen gesehen [32, 33]. Ein Abfall der radialen Dichteverteilung im Zentrum des Dendrimers wurde von Boris und Rubinstein [34] allerdings unter Hinweis auf die Genauigkeit von Simulationen bezweifelt. Boris und Rubinstein [34] beschrieben flexible Dendrimere mit Hilfe eines mean-field-Modells. Mit Hilfe dieses Modells berechneten sie die Gleichgewichtsstruktur von Dendrimern analytisch. Das Modell lieferte eine Segmentdichteverteilung, die ein Maximum im Abstand Null besitzt und zur Peripherie hin monoton abfällt. Die Endgruppen sind dabei über das ganze Volumen des Dendrimers verteilt. Ihre Theorie stellt weiterhin einen Zusammenhang zwischen verschiedenen physikalischen Größen, wie z. B. Teilchengröße und Lösungsmittelgüte, her. Zusätzlich konnten sie mittels berechneter Streuintensitäten zeigen, daß die Kleinwinkelstreuung eine geeignete Methode zur Unterscheidung zwischen verschiedenen Modellen der radialen Segmentdichteverteilung ist. Nach Überlegungen von Welch und Muthukumar [35] können nur starke elektrostatische Wechselwirkungen für eine Aufweitung der Dendrimersstruktur sorgen und damit zu einer dichter gepackten Schale flexibler Dendrimere führen.

Die theoretischen Arbeiten zur radialen Struktur von flexiblen Dendrimern haben ihren vorläufigen Abschluß erreicht [29, 36]. Zusammenfassend kann man über die publizierten theoretischen Arbeiten sagen, daß alle Theorien, mit Ausnahme der von de Gennes und Hervet [10], für größere Abstände vom Zentrum des Dendrimers einen Abfall der Segmentdichteverteilung vorhersagen. Die Endgruppen eines Dendrimers sind infolge partieller Rückfaltung mehr oder weniger frei über das Teilchen verteilt.

2.2. Experimentelle Arbeiten zur Segmentdichteverteilung

Eine der ersten experimentellen Arbeiten zur Segmentdichteverteilung gelöster Dendrimere stammt von Prosa et al. [37]. Die Autoren untersuchten flexible Dendrimere der Generation Eins bis Zehn mittels Röntgenkleinwinkelstreuung. Mit zunehmender Dendrimergeneration stellten die Autoren einen Übergang von einer strukturlosen Streuintensität (G1-Dendrimer) zu einer strukturierten Streuintensität fest, die im Falle des Dendrimers der zehnten Generation über zwei Maxima verfügte. Aus diesem Streuverhalten schlossen die Autoren auf einen Übergang von einem polymeranalogen Verhalten zu einem kolloidalen Verhalten mit steigender Generation. Diesen Trend konnten Scherrenberg et al. [38]

2. Stand der Forschung

durch Neutronenkleinwinkelstreuexperimente belegen. Bei der Bestimmung der zugrunde liegenden Segmentdichteverteilung kamen die beiden Gruppen jedoch zu entgegengesetzten Ergebnissen. Meijer et al. [39] schlossen während der Synthese Farbstoffmoleküle in flexible Poly(propylenimin)-Dendrimere ein. Mit steigender Generation konnten sie eine größere Anzahl an Gastmolekülen permanent einlagern. Aus ihren Experimenten schlossen die Autoren auf eine zunehmend kompaktere Segmentdichte an der Peripherie des Dendrimers infolge der erhöhten Anzahl an Endgruppen und auf ein Minimum der Segmentdichteverteilung im Zentrum des Moleküls [9, 39]. Baars et al. [40] untersuchten den Einschluß von Farbstoffmolekülen in einem wasserlöslichen Dendrimer der fünften Generation mittels Röntgenkleinwinkelstreuung. Nur durch den Vergleich der Gyrationradien vor und nach dem Einschluß schlossen die Autoren auf einen bevorzugten Aufenthaltsort der Gäste in der Nähe des Zentrums und auf eine Segmentdichteverteilung die über ein Minimum im Zentrum des Dendrimers verfügt.

Prosa, Bauer und Amis [41] führten Röntgenkleinwinkelstremessungen an flexiblen Dendrimern durch. Mit Hilfe der ITP-Methode (ITP=indirekte Rücktransformation des Formfaktors $P(q)$) schlossen die Autoren auf eine starke Abhängigkeit der radialen Segmentdichteverteilung von der Generation und den Lösungseigenschaften. Sie diskutierten eine mehr oder weniger konstante Elektronendichte bei mittleren Generationen (G4-G8). Imae et al. [20] benutzten die Neutronenkleinwinkelstreuung in Verbindung mit der Methode der Kontrastvariation um das Molekulargewicht von gelösten Dendrimern zu bestimmen. Aussagen über die räumliche Struktur der Dendrimere wurden nicht getroffen. Topp et al. [42] untersuchten die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Endgruppen eines Dendrimers der Generation Sieben mittels Neutronenkleinwinkelstreuung. Sie stellten fest, daß der Gyrationradius eines Dendrimers der Generation Sieben mit deuterierten Endgruppen kleiner war als der Gyrationradius der protonierten Variante. Aus dieser Abhängigkeit des Gyrationradius schließen die Autoren auf eine Endgruppenverteilung bei der nahezu 50% der Endgruppen in der Nähe der Moleküloberfläche verbleiben. Lyulin et al. [43] zeigten, daß die Bestimmung von Gyrationradien nur Anhaltspunkte über die Endgruppenverteilung innerhalb eines Dendrimers liefern kann. Rietveld et al. [44] stellten carbonsäurefunktionalisierte Poly(propylenimin)-Dendrimere her und untersuchten die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der teildeutierten Endgruppen als Funktion des pH-Werts unter anderem mittels Neutronenkleinwinkelstreuung. Das Teilchenvolumen der geladenen Dendrimere (pH=2) war größer als das der ungeladenen Dendrimere (pH=6). Aus dieser Tatsache schlossen die Autoren auf eine bevorzugte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Endgruppen an der Peripherie.

Im Gegensatz zu den theoretischen Arbeiten sind die experimentellen Arbeiten über die Segmentdichteverteilung flexibler Dendrimere widersprüchlich. Bei der Interpretation von experimentellen Daten wird oft von bestimmten radialen Dichteverteilungen ausgegangen, der Einfluß von interpartikulären Wechselwirkungen vernachlässigt oder es wer-

den nur Änderungen des Gyrationradius berücksichtigt. Nach wie vor beruht eine große Anzahl an Anwendungsideen auf einer Segmentdichteverteilung, die an der Peripherie über ein Maximum verfügt [29]. Weiterhin werden die Auswirkungen einer potentiellen Rückfaltung von Dendrimersegmenten bei der Diskussion von potentiellen Einsatzmöglichkeiten oft nicht berücksichtigt [29]. Eine ausgeprägte Rückfaltung kann z. B. einen Einsatz von Dendrimeren als molekulare Container erschweren.

2.3. Arbeiten zur Wechselwirkung von Dendrimeren

Lue und Prausnitz [45, 46] simulierten die effektive Wechselwirkung zwischen Dendrimeren mittels eines Potentials der mittleren Kraft (potential of mean force). Durch einen Vergleich der Potentiale von linearen Polymeren und von flexiblen Dendrimeren zeigten sie, daß das repulsive Potential der Dendrimere steiler abfällt. Nach den Autoren ist das Potential der mittleren Kraft von Dendrimeren im Vergleich zum entsprechenden Potential von linearen Polymerketten bei gleichem Polymerisationsgrad tiefer. Eine der wenigen neuen experimentellen Arbeiten zur Wechselwirkung gelöster Dendrimere stammt von Ramzi et al. [47]. Die Autoren bestimmten die Strukturfaktoren konzentrierter Dendrimerdispersionen mittels Neutronenkleinwinkelstreuung. Ihre Messungen zeigten ohne Salzzugabe keine ausgeprägten Maxima, weshalb eine weiche Abstoßung der Partikel untereinander vermutet wurde. Eine SANS-Studie von Topp et al. [48] kam zum gleichen Ergebnis. In Literatur [19] wurden experimentell bestimmte Strukturfaktoren von niedrig konzentrierten Dendrimerlösungen mit einem Hartkugel-Strukturfaktor beschrieben. Eine neuere Arbeit [11], die auf dem selben Datensatz beruht, bedient sich zur Beschreibung der Strukturfaktoren eines rein gaußförmigen effektiven Wechselwirkungspotentials.

2. Stand der Forschung

3. Theorie

3.1. Kleinwinkelstreuung

Die Kleinwinkelstreuung (SAS, small-angle scattering) dient der Strukturaufklärung von Molekülen im Größenbereich von ca. 1 nm-1 μm . Beim Kleinwinkelstreuexperiment trifft ein Strahl der Wellenlänge λ und der Intensität I_0 die Probe und tritt mit ihr in Wechselwirkung. Dabei kommt es zur Aussendung von Sekundärstrahlung, deren Intensitätsverteilung winkelabhängig durch einen ortsempfindlichen Detektor registriert wird. Handelt es sich bei der einfallenden Strahlung um Neutronen, spricht man von Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS, small-angle neutron scattering).

Im Falle der Neutronenstreuung enthält die gemessene Streuintensität neben der kohärenten Streuintensität noch zusätzliche Streubeiträge. Diese Streubeiträge sind hauptsächlich auf das vom Spin des Neutrons herrührende magnetische Moment zurückzuführen. Wenn es im streuenden Objekt ungepaarte Elektronen gibt, kann zwischen dem Feld der Elektronen und dem magnetischen Moment der Neutronen eine Kopplung erfolgen [15]. Die unterschiedlichen Spinzustände des Neutrons ($\pm 1/2$) führen zu unterschiedlichen Streulängen l^+ und l^- . In der Praxis ist es ausreichend nur den Effekt des Kernspins auf Wasserstoffatome zu berücksichtigen, da Wasserstoff das einzige Element ist, bei dem sich die zum jeweiligen Spin gehörenden Streulängen um mehrere Größenordnungen unterscheiden ($l_H^+ = 1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$, $l_H^- = -4,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ [15]). Diese Eigenheit der Wasserstoffatome führt in der Neutronenkleinwinkelstreuung zu einem nicht vernachlässigbaren inkohärenten Streubeitrag. Die gemessene Streuintensität setzt sich additiv aus diesem Streubeitrag und dem im folgenden näher beschriebenen kohärenten Streubeitrag zusammen.

3.2. Streuvorgang

Im Idealfall kann man bei der Beschreibung des Streuvorgangs von folgenden Voraussetzungen ausgehen [13]:

- Die einfallenden Strahlen sind kohärent, monochromatisch und werden elastisch gestreut.

3. Theorie

- Aufgrund des großen Abstands zwischen Strahlenquelle und Probe bzw. Probe und Detektor können die einfallenden und gestreuten Wellen als ebene Wellen beschrieben werden (Fraunhofer-Näherung).
- Es wird von Einfachstreuung ausgegangen, da der Brechungsindex der Teilchen nahezu 1 ist (Erste Bornsche Näherung).

Da die Anzahl der Streuzentren eines Teilchens sehr hoch und ihr Aufenthaltsort nicht exakt bekannt sind, wird bei der theoretischen Betrachtung anstelle der Streuzentren die kontinuierliche Streulängendichteverteilung $b(r)$ verwendet. Die Streulängendichteverteilung ist die Zahl der Streuzentren pro Volumeneinheit V am Ort r .

In der Neutronenkleinwinkelstreuung ergibt sich die Streulängendichte für ein Teilchen $b(r)$ [cm^{-2}] aus der Summe der Streulängen l_i der Einzelatome bezogen auf das Molekulargewicht M_W [15]:

$$b(r) = \frac{N_A \rho_S \sum_{i=1}^n l_i}{M_W}, \quad (3.1)$$

wobei ρ_S die Dichte des Teilchens in Lösung und N_A die Avogadrokonstante sind. Die Streulänge l_i ist eine element- und isotopenspezifische Größe.

Die Streuintensität wird durch den differentiellen Streu- oder Wirkungsquerschnitt $I(q)$ [cm^{-1}] beschrieben [13, 15]. Der Streuquerschnitt $I(q)$ ist das Verhältnis der Zahl an Teilchen, die pro Zeit- und Volumeneinheit der Probe in eine Raumwinkeleinheit gestreut werden im Verhältnis zur Zahl der einfallenden Teilchen.

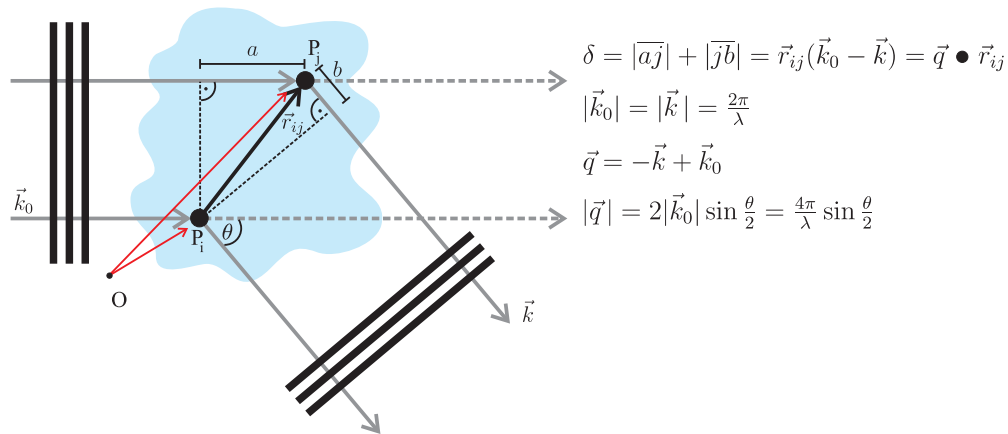
3.3. Interferenz

Die Streuintensität eines Moleküls wird durch die Interferenz der von verschiedenen Streuzentren des Moleküls ausgehenden Sekundärwellen bestimmt [13, 15]. Zwei gestreute Wellen, die von verschiedenen Streuzentren P_i und P_j des Moleküls ausgehen, legen unterschiedlich lange Wege bis zum Detektor zurück. Sie unterscheiden sich dadurch in ihrer Phase. Abbildung 3.1 auf der nächsten Seite zeigt die entscheidenden Größen zur Berechnung der Phase und die verwendete Notation. Zur Beschreibung der Phasendifferenz zwischen den verschiedenen Wellen legt man willkürlich einen frei wählbaren Ursprung O fest. Die Phasendifferenz δ entspricht dann dem Skalarprodukt $\vec{q} \bullet \vec{r}_{ij}$. Dabei gilt [13]:

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad \text{mit} \quad |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (3.2)$$

Der Streuvektor \vec{q} wird auch als Impulsübertrag bezeichnet. Die resultierende Streuamplitude einer Streuwelle $A(\vec{q})$ erhält man durch Summation aller Sekundärwellen [13]:

$$A(\vec{q}) = \int_V b(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r}. \quad (3.3)$$



$$\delta = |\overline{aj}| + |\overline{jb}| = \vec{r}_{ij}(\vec{k}_0 - \vec{k}) = \vec{q} \bullet \vec{r}_{ij}$$

$$|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\vec{q} = -\vec{k} + \vec{k}_0$$

$$|\vec{q}| = 2|\vec{k}_0| \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

\vec{k}	: Vektor in Richtung der Streustrahlung	P_i, P_j	: Streuzentren
\vec{k}_0	: Vektor in Richtung des einfallenden Strahls	\vec{q}	: Streuvektor
\vec{r}_{ij}	: Verbindungsvektor zwischen den Streuzentren	O	: Ursprung
θ	: Streuwinkel	δ	: Gangunterschied

Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des Streuvorgangs an zwei willkürlich gewählten Streuzentren eines Moleküls und Einführung der im folgenden verwendeten Notation.

Die Streuamplitude ist folglich die Fouriertransformierte der Streulängendichte des Objekts. Aus dem Betragsquadrat der Amplitude ergibt sich die eigentliche Meßgröße, die Streuintensität $I(\vec{q})$ [13]:

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A(\vec{q})^* = \int_V \int_V b(\vec{r}_1)b(\vec{r}_2)e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (3.4)$$

Die Integration der Gleichung 3.4 wird in zwei Schritten durchgeführt:

- Zuerst führt man eine Variablensubstitution durch, bei der über alle Paare von Streulängendichten mit relativem Abstand $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ integriert wird. Das entspricht der Berechnung der Autokorrelationsfunktion $\tilde{b}^2(\vec{r})$ der Streulängendichte des Teilchens (Pattersonfunktion).

$$\tilde{b}^2(\vec{r}) := \int_V b(\vec{u})b(\vec{u} + \vec{r}) d\vec{u} \quad \text{mit} \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \text{ fest.} \quad (3.5)$$

Eine anschauliche Beschreibung der Autokorrelationsfunktion $\tilde{b}^2(\vec{r})$ ist mit dem particle-ghost-Konzept (Abb. 3.2 auf der nächsten Seite) möglich [13]. Man verschiebt dabei eine Kopie des Teilchens um den Vektor \vec{R} und betrachtet das gemeinsame Überlappvolumen $V_C(\vec{R})$ der Teilchen. Das Ergebnis ist dabei vom Betrag und der Richtung der Verschiebung abhängig. Wenn man das gemeinsame Volumen und den Verschiebungsvektor kennt, kann man auf die Teilchenform zurückschließen. Es ist zu beachten, daß diese Entfaltung nicht immer eindeutig ist.

3. Theorie

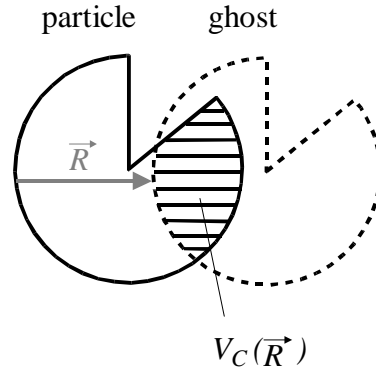


Abbildung 3.2.: *Particle-ghost-Konzept: Bei diesem Konzept wird ein Teilchen um den Vektor \vec{R} verschoben und dann das gemeinsame Überlappvolumen $V_C(\vec{R})$ betrachtet. Die vektorielle Autokorrelationsfunktion der Streulängendichte wird auch Pattersonfunktion genannt. [13]*

- Im zweiten Schritt wird über alle möglichen Abstände integriert. Durch diese Fouriertransformation ist die Streuintensität $I(\vec{q})$ mit der Autokorrelationsfunktion $\tilde{b}^2(\vec{r})$ verknüpft.

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) &= FT\{\tilde{b}^2(\vec{r})\} \\ &= \int_V \tilde{b}^2(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Die Streuintensität $I(\vec{q})$ ist folglich die Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion der Streulängendichte. Bei dieser Berechnung sind aufgrund der Faltung sämtliche Informationen über die Phasen der Sekundärwellen nicht mehr enthalten. Diese Tatsache wird als Phasenproblem der Streuung bezeichnet.

3.4. Teilchen im umgebenden Medium

Im folgenden wird das Molekül nicht mehr im Vakuum betrachtet, sondern in einem umgebenden Medium mit konstanter Streulängendichte b_m . Bei der theoretischen Behandlung werden Lösungs- und Dispersionsmittel als ein derartiges Kontinuum angenommen. Die über das gesamte Probenvolumen konstante Streulängendichte b_m führt zu einer Streustrahlung, die aufgrund der geringen Größe der Teilchen schnell abfällt und somit vernachlässigt werden kann [13, 15]. Für die Teilchenstreuung in Lösung ist nur die Exzeßstreulängendichte $\Delta b(\vec{r}) = b(\vec{r}) - b_m$, der sog. Kontrast, relevant. Die Streuintensität eines Teilchens (Gl. 3.4 auf der vorherigen Seite) geht deshalb über in:

$$I(\vec{q}) = \int_V \int_V [b(\vec{r}_1) - b_m] [b(\vec{r}_2) - b_m] e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (3.7)$$

Gelöste Teilchen sind nicht räumlich fixiert, sie führen translative und rotative Bewegungen aus. Die zugehörigen Systeme sind meist isotrop, d. h. ihre physikalischen Eigenschaften sind richtungsunabhängig. Im Gegensatz zur Translation ändert sich durch die Rotation der Phasenfaktor der Streuintensität. Für isotrope Systeme kann der Phasenfaktor durch räumliche Mittelung (Raumwinkel Ω) vereinfacht werden [17]. Es gilt:

$$\langle e^{-i\vec{q}\vec{r}} \rangle_{\Omega} = \frac{\sin(qr)}{qr}. \quad (3.8)$$

Damit geht Gleichung 3.7 auf der vorherigen Seite über in:

$$I(q) = 4\pi \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} [b(\vec{r}_1) - b_m] [b(\vec{r}_2) - b_m] \frac{\sin(q|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{q|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (3.9)$$

Eine weitere Vereinfachung ist für radialsymmetrische Systeme möglich, da hier der Mittelwert über das Amplitudenquadrat gleich dem Quadrat des Mittelwerts der Amplitude ist ($\langle A(\vec{q}) \rangle_{\Omega}^2 = \langle A(\vec{q})^2 \rangle_{\Omega}$). Für Kugeln mit dem Radius R_K gilt folgender analytische Ausdruck [49]:

$$I(q) = (\Delta b)^2 \left(\frac{4\pi}{3} R_K^3 \right)^2 \left[3 \left(\frac{\sin(qR_K) - qR_K \cos(qR_K)}{(qR_K)^3} \right) \right]^2, \quad (3.10)$$

wobei Δb für $\Delta b = b(r) - b_m$ steht.

3.5. Vielteilchensysteme

Die gemessene Streuintensität von monodispersen, isotropen Vielteilchensystemen kann in zwei Anteile faktorisiert werden, einen für die intramolekularen (Formfaktor $P(q)$) und einen für die intermolekularen Interferenzen (Strukturfaktor $S(q)$). Für ein monodisperses System mit N Kugeln im Probenvolumen V gilt [13]:

$$I(q) = \frac{N}{V} (\Delta b)^2 \underbrace{P(q)}_{\text{intra}} \underbrace{S(q)}_{\text{inter}}, \quad (3.11)$$

$I_0(q)$

wobei mit $I_0(q)$ die Streuintensität eines Partikels bezeichnet wird.

Das charakteristische Streuverhalten verschiedener Moleküle wird mittels des Formfaktors $P(q)$ verglichen. Unter dem Formfaktor versteht man das Verhältnis zwischen der Streuintensität des Einzelteilchens beim Streuvektor q und der Vorwärtsstreuung bei $q = 0$ [13]:

$$P(q) := \frac{I(q)}{I(0)} = \frac{I(q)}{[\int_V \Delta b(\vec{r}) d\vec{r}]^2}. \quad (3.12)$$

In der Regel liegen keine monodispersen, sondern polydisperse Mehrteilchensysteme vor. Für polydisperse, isotrope Vielteilchensysteme ist eine Faktorisierung der Streuintensität

3. Theorie

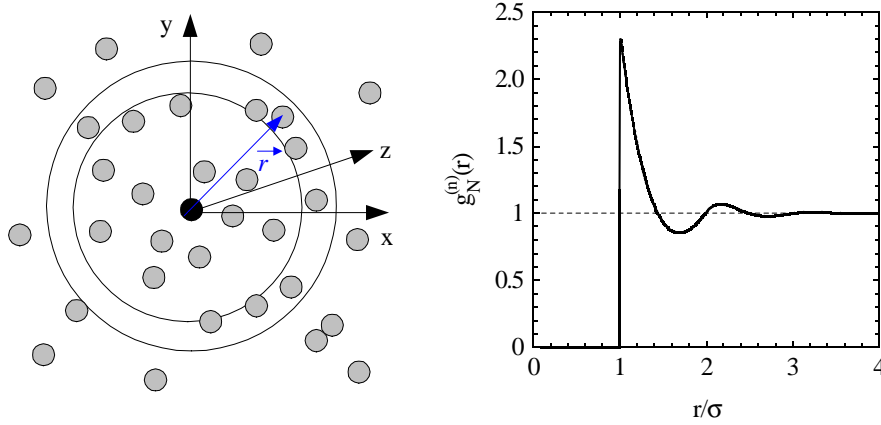


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der radialen Verteilungsfunktion $g_N^{(n)}(r)$ von n harten Kugeln mit Durchmesser σ . Für ein isotropes System der mittleren Teilchendichte N/V ist $4\pi\frac{N}{V}g_N^{(n)}(r)r^2 dr$ gleich der Anzahl der Teilchen in der Kugelschale mit Radius r und Dicke dr . Bei harten Kugeln ist $g_N^{(n)}(r)$ erst bei $r \geq \sigma$ endlich, da sich die Teilchen nicht durchdringen können.

in Formfaktor und Strukturfaktor nur durch Definition eines experimentell zugänglichen Strukturfaktors $S^M(q)$ möglich [13, 50, 51]. Für N zufällig orientierte Teilchen der Sorte i , ist die Streuintensität $I(q)$ bei unendlicher Verdünnung gleich der Summe der Formfaktoren der Einzelteilchen $P_i(q)$ gewichtet mit der Teilchenzahldichte (N_i/V) [13, 15]:

$$I(q) = \sum_i \frac{N_i}{V} (\Delta b_i(r))^2 P_i(q). \quad (3.13)$$

Für ein System aus N Teilchen, die eine feste Position zueinander einnehmen, gilt folgende Definitionsgleichung des Strukturfaktors $S(q)$ [13]:

$$S(q) = 1 + \frac{\langle \int_l^N \int_{l \neq m}^N A_l(\vec{q}) A_m(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}_{ml}} \rangle_{\Omega}}{\langle |A_l(\vec{q})|^2 \rangle_{\Omega}}, \quad (3.14)$$

wobei A_i für die Amplitude der Streuwelle i steht. Der Strukturfaktor gibt also die Interferenzen aufgrund der räumlichen Lage der Einzelteilchen zueinander wieder. Die interpartikulären Interferenzen kommen aufgrund der räumlichen Nähe der Moleküle zustande. Analytische Ausdrücke für $S(q)$ sind nur mit vereinfachten Annahmen bzgl. der Korrelationen der Abstände, Orientierungen und Größen der Partikel zu erhalten [13, 16]. Die Berechnung dieser Korrelationen der Teilchen erfolgt mittels der Teilchenkorrelationsfunktion. Die Teilchenkorrelationsfunktion bzw. radiale Verteilungsfunktion $g_N^{(n)}(r)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, von einem beliebigen Ausgangsteilchen aus im Abstand r n weitere Teilchen der insgesamt N Teilchen des Systems zu finden (Abb. 3.3).

In der Streutheorie reicht die Betrachtung der Paarkorrelationsfunktion $g_N^{(2)}(r)$ (Zweiteilchenkorrelation) aus [13]. Aus diesem Grund wird statt $g_N^{(2)}(r)$ nur $g(r)$ geschrieben. Der Strukturfaktor für ein monodisperses, kugelsymmetrisches System mit N Teilchen

im Probenvolumen V ist mit der Paarverteilungsfunktion durch eine Fouriertransformation verknüpft (Anh. C.1 auf Seite 131). Es gilt [13, 16]:

$$S(q) = 1 + \frac{4\pi N}{V} \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr. \quad (3.15)$$

Bei großen q -Werten gilt $S(q) \rightarrow 1$, da die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen dort zu finden vom Abstand r unabhängig wird. Im Grenzfall $q = 0$ ist der Strukturfaktor mit den makroskopischen Eigenschaften des Systems verknüpft. In diesem Fall ist $S(q)$ umgekehrt proportional zur osmotischen Kompressibilität $(\delta\Pi/\delta c)_T$ [16].

3.6. Beschreibungen bei kleinen Streuwinkeln

In begrenzten Streuvektorbereichen gibt es allgemeingültige Beschreibungen der Streuintensität, die keine Annahme eines Teilchenmodells voraussetzen. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Beschreibungen werden im folgenden kurz behandelt.

3.6.1. Formfaktor

Eine wichtige Beschreibung der Streuintensität im Kleinstwinkelbereich ist das Guiniergesetz. Es wird zur Bestimmung des Gyrationradius R_g , des Teilchenvolumens V_p und indirekt des Molekulargewichts M_W eingesetzt.

Das Guiniergesetz (Gl. 3.17) wird durch eine Reihenentwicklung des Phasenfaktors erhalten ($\sin(qr)/(qr) \cong 1 - (qr)^2/3!$). Es ist im Bereich $qR_g \ll 1$ gültig. Der Gyrationradius R_g entspricht dem mittleren quadratischen Abstand vom Schwerpunkt der Streulängendichteverteilung, gewichtet mit der lokalen Exzeßstreulängendichte. Für den Gyrationradius gilt [13, 52]:

$$R_g^2 := \frac{\int_{V_p} [b(\vec{s}) - b_m] s^2 d\vec{s}}{\int_{V_p} [b(\vec{s}) - b_m] d\vec{s}}, \quad (3.16)$$

wobei \vec{s} der Vektor vom Schwerpunkt aus ist.

Mit dieser Definition kann das Guiniergesetz aus Gleichung 3.7 auf Seite 22 hergeleitet werden:

$$\begin{aligned} I(q) &\approx (V_p \Delta b)^2 \left(1 - q^2 \frac{R_g^2}{3}\right) \\ &\approx \underbrace{(V_p \Delta b)^2}_{I(0)} \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (\text{Guiniernäherung}). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Nach dem Guiniergesetz streuen sämtliche Partikel mit gleichem Gyrationradius unabhängig von ihrer Form und ihrem inneren Aufbau bei kleinen Winkeln identisch. Ein Vorteil des Guiniergesetzes ist sein Gültigkeitsbereich: Entgegen der Herleitung ist es in

3. Theorie

der Praxis meist im Bereich $qR_g < 1$ erfüllt. Für Kugeln ist der Gültigkeitsbereich sogar noch größer ($qR_g < 1,4$) [17].

Durch Extrapolation der Streuintensität auf $I(0)$ kann das Molekulargewicht M_W bestimmt werden [13]:

$$M_W = \frac{I(0)}{Kc} \quad \text{mit} \quad K := \frac{(\Delta b)^2}{\rho_S^2 N_A}. \quad (3.18)$$

Dabei bezeichnet K den Kontrastfaktor, ρ_S die Dichte des Teilchens in Lösung und N_A die Avogadrokonstante.

3.6.2. Strukturfaktor

Die Entwicklung des Strukturfaktors in Potenzen von q^2 bietet die Möglichkeit, die Genauigkeit des Strukturfaktors bei kleinen Winkeln zu überprüfen und $S(0)$ modellfrei zu bestimmen. In der Praxis können die Beschreibungen des Strukturfaktors zur Abschätzung des von apparativen Effekten oder Aggregatbildung unbeeinflussten Streuvektorbereichs verwendet werden.

Für monodisperse Systeme kann der Strukturfaktor in Reihe entwickelt werden ($\frac{\sin(qr)}{qr} \approx 1 - \frac{(qr)^2}{3!} + \frac{(qr)^4}{5!} \mp \dots$). Es gilt [16]:

$$S(q) = S(0) + \alpha q^2 - \beta q^4 \pm \dots \quad (3.19)$$

Im Falle harter Kugeln gilt für die Koeffizienten aus Gleichung 3.19 [16, 53, 54]:

$$S(0) = \frac{(1 - \eta)^4}{(1 - 2\eta)^2}, \quad (3.20)$$

$$\alpha = \frac{\sigma^2 \eta (16 - 11\eta + 4\eta^2)(1 - \eta)^4}{20(1 + 2\eta)^4}, \quad (3.21)$$

$$\beta = \eta \sigma^4 \frac{(80 - 72\eta + 12\eta^2 + 7\eta^3)(1 - \eta)^4}{2800(1 + 2\eta)^4} - \frac{\alpha^2}{S(0)}. \quad (3.22)$$

Während der Koeffizient $S(0)$ nur von der Packungsdichte η abhängt¹, sind die weiteren Koeffizienten auch Funktionen des Teilchendurchmessers σ ($\eta := \pi N \sigma^3 / (6V)$). Der Parameter α definiert die Stärke der repulsiven Wechselwirkung. Je größer der Maximalwert von α , desto langsamer fällt das zugehörige effektive Wechselwirkungspotential ab und um so schwächer ist die repulsive Abstoßung zwischen den Teilchen [55]. Der Entwicklungskoeffizient α ist immer positiv und durchläuft in einer Auftragung von α gegen den effektiven Volumenbruch η ein Maximum. Der Verlauf der höheren Entwicklungskoeffizienten ist komplexer. Sie durchlaufen in der selben Auftragung mehrere Extrema [16].

¹Statt η wird oft ϕ_{eff} geschrieben und von einem effektiven Volumenbruch gesprochen.

Im Grenzfall $q, \phi \rightarrow 0$ ist der Strukturfaktor $S(q)$ mit der osmotischen Kompressibilität verknüpft. Durch Virialkoeffizientenentwicklung derselben erhält man [14, 56, 57]:

$$\frac{1}{S(q)} \cong 1 + 2B_{app}\phi + 3C_{app}\phi^2 + \dots \quad (3.23)$$

Hierbei werden die Parameter B_{app}, C_{app} als apparente Virialkoeffizienten bezeichnet.

Für harte Kugeln mit einem Durchmesser σ gilt² [58]:

$$B_{app} = 4 \frac{4\pi}{3} \frac{\sigma^3}{V_p} \left(1 - \frac{1}{10} \sigma^2 q^2 + \dots \right). \quad (3.24)$$

Der zweite apparente Virialkoeffizient B_{app} hängt somit explizit vom Streuvektor ab [14, 58]. Im Grenzfall $q \rightarrow 0$ geht der apparente Virialkoeffizient in den zweiten Virialkoeffizienten über [14, 58].

Ersetzt man den Hartkugeldurchmesser σ in Gleichung 3.24 durch einen effektiven Durchmesser d_{eff} , kann man den Einfluß der endlichen Konzentration auch für Polymere diskutieren [15]. Der Parameter d_{eff} ist in diesem Fall der kleinste Abstand, den zwei Teilchen in einem Lösungsmittel voneinander einnehmen können ohne zu verformen. Eine Abschätzung der Größenordnung von d_{eff} bei kleinen Konzentrationen ist in diesem Fall durch $d_{eff} \approx 2R_g$ möglich.

3.7. Kontrastvariation

Die Methode der Kontrastvariation wurde von Stuhmann und Kirste eingeführt [21]. Bei der Kontrastvariation variiert man die Streulängendichte des Teilchens oder seines umgebenden Mediums, um mehrere voneinander unabhängige Streuintensitäten eines Systems zu erhalten. Auf diese Weise werden detailliertere Aussagen über die innere Struktur des Teilchens möglich. Die Grundidee dieser Methode ist in Abbildung 3.7 auf der nächsten Seite schematisch dargestellt.

Es gibt zwei Grenzfälle: Unendlichen Kontrast ($\Delta b = \pm\infty$) und verschwindenden Kontrast ($\Delta b = 0$). Bei unendlichem Kontrast ist nur die Kontur des Teilchens zu erkennen, die interne Struktur des Partikels ist nicht detektierbar. Im Gegensatz dazu, sind bei verschwindendem Kontrast die Details der inneren Struktur deutlich sichtbar, die Form des Teilchens ist es nicht. Mittels einer Kontrastserie ist es möglich auf die Bedingungen von unendlichem Kontrast zu extrapolieren, um so Aussagen über die äußere Teilchenform und Größe zu erhalten.

²Gleichung 3.24 läßt sich durch einen Vergleich der Gleichungen 3.23 und C.11 auf Seite 133 mit Hilfe der Taylornäherung herleiten.

3. Theorie

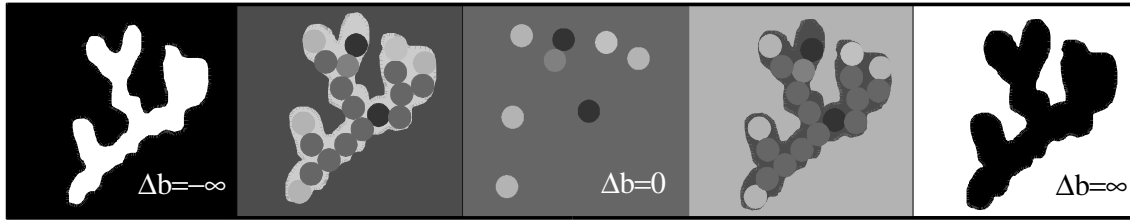


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung der Kontrastvariation. Verschiedene Kontraste werden in der Neutronenkleinwinkelstreuung durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse von deuterierten und protonierten Lösungsmitteln erzielt. Die unterschiedlichen Kontraste Δb sind hier durch unterschiedliche Graustufen symbolisiert. Je nach Kontrast ist die Teilchenform bzw. ihre innere Struktur unterschiedlich gut zu erkennen.

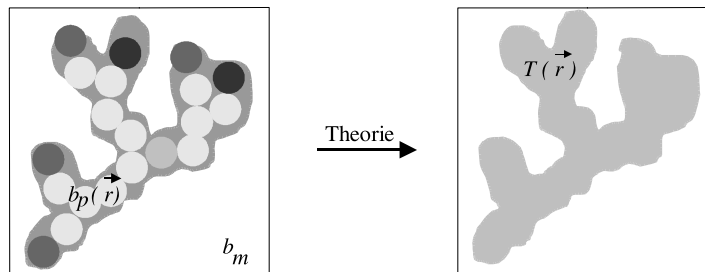


Abbildung 3.5.: Reale Teilchen werden in der Theorie oft als homogene Partikel betrachtet, d. h. es wird davon ausgegangen, daß die Streulängendichte $b_p(\vec{r})$ überall im Teilchen gleich ist. Über das Konzept der Shapefunktion $T(\vec{r})$ hat man experimentell einen Zugang, der einen Vergleich mit der Theorie ermöglicht. Die lokale Streulängendichte $b(\vec{r})$ am Ort \vec{r} läßt sich mit Hilfe der Streulängendichte des Teilchens an diesem Ort $b_p(\vec{r})$, der Streulängendichte des umgebenden Mediums b_m und der Funktion $T(\vec{r})$ darstellen. $T(\vec{r})$ beschreibt die Kontur des Teilchens, und somit das Volumen, in welches kein Lösungsmittel eindringen kann.

3.7.1. Kontrastzerlegung

Bei der Kontrastzerlegung wird die Streuintensität in kontrastabhängige und kontrast-unabhängige Terme zerlegt. Dies entspricht einer Zerlegung des realen Teilchens in ein Teilchen mit einer homogenen Kontrastverteilung (einheitlicher Kontrast) und in einen Anteil, der die Abweichungen von diesem homogenen Teilchen beschreibt. Das homogene Teilchen wird mit Hilfe der Shapefunktion $T(\vec{r})$ beschrieben (Abb. 3.5). Mit Hilfe der Funktion $T(r)$ wird die Streulängendichte $b(\vec{r})$ am Beobachtungspunkt \vec{r} ausgedrückt [59, 60, 61]:

$$b(\vec{r}) = T(\vec{r})b_p(\vec{r}) + b_m [1 - T(\vec{r})], \quad (3.25)$$

hierbei bezeichnet $b_p(\vec{r})$ die lokale Streulängendichte im Teilchen am Ort \vec{r} und b_m die Streulängendichte des Lösungsmittels. Für Objekte mit scharfen Grenzflächen kann die

Shapefunktion $T(r)$ nur die Werte 0 (\vec{r} im umgebenden Medium) und 1 (\vec{r} im Teilchen) annehmen. Bei Systemen, deren strukturelle Details kleiner als das Auflösungsvermögen des Beobachters (Detektor) sind, variiert $T(\vec{r})$ kontinuierlich zwischen 0 und 1 [62]. Die Shapefunktion definiert folglich ein Volumen, in welches das Lösungsmittel nicht eindringen kann. Aufgrund dieser Definition ist das Teilchenvolumen in Lösung V_p gegeben durch:

$$V_p = \int_0^\infty T(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.26)$$

Für die mittlere Streulängendichte \bar{b} gilt [62]:

$$\begin{aligned} \bar{b} &= \frac{\int_0^\infty T(\vec{r})b_p(\vec{r}) d\vec{r}}{\int_0^\infty T(\vec{r}) d\vec{r}} \\ &= \frac{1}{V_p} \int_0^\infty T(\vec{r})b_p(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Mit der Definition der mittleren Streulängendichte ergibt sich der Kontrast des Systems zu $\bar{b} - b_m$. Der verschwindende Kontrast, auch match-point genannt, ist bei $\bar{b} = b_m$. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß bei polydispersen Systemen der mittlere Kontrast \bar{b} vom mittleren Kontrast der Einzelkomponenten abweichen kann. In diesem Fall ist der match-point nicht mehr eindeutig.

Für die bei der Kontrastzerlegung erforderliche Aufspaltung der lokalen Exzeßstrelängendichte $b(\vec{r}) - b_m$ in einen kontrastabhängigen und einen kontrastunabhängigen Teil gilt [61]:

$$b(\vec{r}) - b_m = T(\vec{r})[\bar{b} - b_m] + T(\vec{r})\Delta b(\vec{r}). \quad (3.28)$$

In Gleichung 3.28 wird eine neue Funktion $T(\vec{r})\Delta b(\vec{r})$ eingeführt. Sie beschreibt die Abweichungen der Streulängendichte im Objekt vom Mittelwert \bar{b} . Eine wichtige Folge dieser Definition ist:

$$\int_0^\infty T(\vec{r})\Delta b(\vec{r}) d\vec{r} = 0. \quad (3.29)$$

Die Streuintensität eines isotropen Teilchens $I_0(q)$ im Medium kann ebenfalls durch einen kontrastabhängigen und einen kontrastunabhängigen Teil dargestellt werden. Die Streuintensität eines Teilchens in Lösung $I_0(q)$ ist durch Gleichung 3.7 auf Seite 22 gegeben. Einsetzen von Gleichung 3.27 in Gleichung 3.7 liefert:

$$I_0(q) = (\bar{b} - b_m)^2 I_S(q) + 2(\bar{b} - b_m) I_{SI}(q) + I_I(q) \quad (3.30)$$

$$\text{mit } I_S(q) = \int_V \int_V T(\vec{r}_1)T(\vec{r}_2) \frac{\sin(q|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{q|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2,$$

$$I_{SI}(q) = \int_V \int_V T(\vec{r}_1)T(\vec{r}_2)\Delta b(\vec{r}_2) \frac{\sin(q|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{q|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2,$$

$$I_I(q) = \int_V \int_V T(\vec{r}_1)\Delta b(\vec{r}_1)T(\vec{r}_2)\Delta b(\vec{r}_2) \frac{\sin(q|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{q|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2.$$

3. Theorie

Das Aufteilen der Streuintensität in die partiellen Streufunktionen $I_S(q)$, $I_{SI}(q)$ und $I_I(q)$ nach Gleichung 3.30 auf der vorherigen Seite wird Kontrastzerlegung genannt. Der Term $I_S(q)$ skaliert mit dem Quadrat des Kontrasts und ist der Hauptterm der Zerlegung. Er hängt nur von der über alle Konformere gemittelten Shapefunktion $T(r)$ ab, die man durch Rücktransformation von $I_S(q)$ in den Ortsraum erhält [21]. Unter der Annahme, daß $\langle T^2(q) \rangle \cong \langle T(q) \rangle^2$ ist, wobei $\langle \rangle$ für die Mittelung über alle Konformere steht, gilt:

$$I_S(q) = T(q)^2 \quad (3.31)$$

$$\text{mit } T(q) = 4\pi \int_0^\infty T(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr.$$

Aus der Funktion $T(r)$ erhält man Aussagen über die äußere Teilchenform und über die Teilchengröße. $I_S(q)$ entspricht der Streuintensität eines Partikels bei unendlichen Kontrastbedingungen. Der Selbstterm $I_I(q)$ enthält den Anteil der Streuintensität, der durch Variationen der lokalen Streulängendichte im Teilchen verursacht wird. $I_{SI}(q)$ ist der Kreuzterm.

3.7.2. Kontrastabhängigkeit des Gyrationradius

Der Gyrationradius R_g ist analog zum Trägheitsradius der klassischen Mechanik definiert. Er ist ein Maß für die Verteilung der Streuzentrendichte über das Teilchen. Der Gyrationradius bei unendlichem Kontrast $R_{g,\infty}$ entspricht dem Gyrationradius der Shapefunktion $T(r)$. Die Kontrastabhängigkeit des Gyrationradius läßt sich folgendermaßen beschreiben [18, 60, 63]:

$$R_g^2 = R_{g,\infty}^2 + \frac{\alpha}{\bar{b} - b_m} - \frac{\beta}{(\bar{b} - b_m)^2} \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } R_{g,\infty} &= \frac{1}{V_p} \int_0^\infty T(\vec{r}) r^2 d\vec{r}, \\ \alpha &= \frac{1}{V_p} \int_0^\infty T(\vec{r}) \Delta b(\vec{r}) r^2 d\vec{r}, \\ \beta &= \frac{1}{V_p^2} \left[\int_0^\infty T(\vec{r}) \Delta b(\vec{r}) \vec{r} d\vec{r} \right]^2. \end{aligned}$$

Gleichung 3.32 zeigt, daß der Gyrationradius am match-point divergiert, und daß bei entsprechendem Kontrast das Quadrat des Gyrationradius sogar negative Werte annehmen kann. Während der Gyrationradius von Partikeln mit inhomogenen Strukturen in charakteristischer Weise vom Kontrast abhängt, ist er im Falle von homogenen Kugeln diesbezüglich invariant.

Der Koeffizient α ist ein Maß für die räumliche Ausdehnung der Inhomogenitäten der Streulängendichteverteilung des Moleküls. α entspricht dem zweiten Moment der Verteilungsfunktion $T(\vec{r}) \Delta b(\vec{r})$, die durch Gleichung 3.28 auf der vorherigen Seite definiert

ist [64]. Ist der Koeffizient α positiv, besitzt das System eine höhere Streulängendichte an der Peripherie des Partikels [64]. Bei negativen Werten von α befindet sich die größte Dichte im Zentrum des Moleküls [64]. Der Parameter β ist das Quadrat des Abstands zwischen den Schwerpunkten der Funktionen $T(\vec{r})$ und $T(\vec{r})\Delta b(\vec{r})$ [64]. Der Parameter β beschreibt folglich die Veränderung des Schwerpunkts der Streulängendichteverteilung mit dem Kontrast. Für zentrosymmetrische Partikel ist β gleich 0 [64].

3.8. Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Teilchen

Die Wechselwirkung zwischen Teilchen kann mit Hilfe der klassischen statistischen Mechanik beschrieben werden. Dabei geht man von folgenden Vereinfachungen aus: Der molekulare Charakter des Dispersionsmediums wird vernachlässigt [16]. Die Einflüsse von Dispersions- oder Lösungsmittel, Gegenionen, Fremdsalzzugabe,... werden zusammengefaßt und in Form eines effektiven Wechselwirkungspotentials berücksichtigt. Für Flüssigkeiten ist die Integralgleichungstheorie (IET, integral equation theory) eine Möglichkeit, die Strukturen auf molekularer Ebene mit dem makroskopischen Verhalten des Systems zu verknüpfen [16].

3.8.1. Integralgleichungstheorie

In der Integralgleichungstheorie ist die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ mit der Thermodynamik über die Ornstein-Zernicke-Relation (OZ-Relation) verknüpft [16]:

$$h(r) = c(r) + \frac{N}{V} \int_0^\infty c(|\vec{r} - \vec{r}_2|)h(r_2) d\vec{r}_2, \quad (3.33)$$

wobei $h(r) := g(r) - 1$ als totale Korrelationsfunktion bezeichnet wird. Die Ornstein-Zernicke-Relation (Gl. 3.33) stellt die Definitionsgleichung der direkten Korrelationsfunktion $c(r)$ dar. Die OZ-Relation enthält zwei unbekannte Funktionen, nämlich $h(r)$ und $c(r)$. Die Lösung der Gleichung 3.33 setzt folglich die Annahme bestimmter Beziehungen (closures, closure relations) zwischen diesen Funktionen und eine Annahme des effektiven Wechselwirkungspotentials $V_{eff}(r)$ voraus.

In der Literatur gibt es eine Vielzahl von closure relations, die zur Lösung der OZ-Gleichung (Gl. 3.33) vorgeschlagen werden. Zu den bekanntesten closures gehören die Percus-Yevick-Beziehung (PY) und die Näherung für hyperverzweigte Ketten (HNC, hypernetted chain closure) [16, 65]. Für die PY-closure gilt [16]:

$$c(r) = g(r) \left[1 - e^{\frac{V_{eff}(r)}{k_B T}} \right] \quad (3.34)$$

3. Theorie

und für die HNC-closure [16]:

$$g(r) = e^{-\frac{V_{eff}(r)}{k_B T} + h(r) + c(r)}. \quad (3.35)$$

Die Genauigkeit der Ergebnisse von closure relations hängt von den Eigenschaften des gewählten Wechselwirkungspotentials ab [66]. Die PY-closure ist am besten zur Beschreibung von kurzreichweitigen, stark repulsiven Wechselwirkungen geeignet, während die HNC-closure bei langreichweitigen Wechselwirkungen und langsam abfallenden Potentialen die besten Ergebnisse liefert [16, 66]. Nur bei exakter Kenntnis der radialen Verteilungsfunktion hängt das Ergebnis der OZ-Relation nicht von der Wahl der closure relation ab [16].

Der Strukturfaktor $S(q)$ ist mit der Ornstein-Zernicke-Relation verknüpft [16]:

$$S(q) = 1 + \frac{N}{V} \int_0^\infty h(r) e^{-iqr} dr \quad \text{bzw.} \quad S(q) = 1 + \frac{N}{V} \tilde{h}(q), \quad (3.36)$$

hierbei ist $\tilde{h}(q)$ die Fouriertransformierte von $h(r)$. Die Ornstein-Zernicke-Relation erlaubt also die Bestimmung der Größen $c(r)$, $g(r)$ und $S(q)$ für ein bestimmtes Wechselwirkungspotential $V_{eff}(r)$. Bei radialsymmetrischen Funktionen hängt der Strukturfaktor nur von der Größe des Streuvektors q ab.

3.8.2. Modelle für die effektive Wechselwirkung

Zur Beschreibung der Wechselwirkungen in Flüssigkeiten ist oft das klassische Hartkugelpotential ausreichend [16]. Das Hartkugelmodell idealisiert Moleküle als kompakte, inkompressible, harte Kugeln. Es geht davon aus, daß die potentielle Energie der Kugeln bei Kontakt ins Unendliche steigt und sonst gleich 0 ist. Im Falle dieses steil abfallenden Wechselwirkungspotentials (scharfer Potentialsprung ins Unendliche) ist der kleinste Abstand zweier Teilchen durch den Hartkugeldurchmesser gegeben. Hat man es hingegen mit flexiblen, kompressiblen Teilchen zu tun, kann der Wechselwirkungsabstand auch kleiner als der Kugeldurchmesser werden. Dies ist z. B. durch Überlappung zweier Moleküle möglich. In diesem Fall hat man es mit einer weichen Abstoßung zu tun. Ein Beispiel für ein Modell, daß eine weiche Wechselwirkung zwischen den Teilchen annimmt, ist das Gaussian core-Modell. Hier hat das Wechselwirkungspotential die Form einer Gaußfunktion.

3.8.2.1. Wechselwirkungspotential harter Kugeln

Bei der Beschreibung des Wechselwirkungspotentials harter Kugeln wird vorausgesetzt, daß nur Kugeln einer Sorte und Größe im umgebenden Medium vorliegen. In diesem Fall

3.8. Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Teilchen

ist das Wechselwirkungspotential $V_{12}(r)$ zweier Kugeln mit Durchmesser σ im Abstand r definiert durch [16, 67]:

$$V_{12}(r) = \begin{cases} \infty: & r \leq \sigma, \\ 0: & r > \sigma. \end{cases} \quad (3.37)$$

In einem System aus N Kugeln im Volumen V hängen alle strukturellen Korrelationen nur von der Teilchenzahldichte N/V ab [16]. Die Eigenschaften eines Hartkugelsystems werden mit Hilfe der Packungsdichte η ($\eta := \pi N \sigma^3 / (6V)$) beschrieben [16, 68]. Der Wert von η kann zwischen 0 und $\pi\sqrt{2}/6 \approx 0,74$, dem Wert einer dichtesten Kugelpackung, liegen. Der Übergang von der ungeordneten zur geordneten Phase führt zu ausgeprägten Maxima im Strukturfaktor [16]. Mit zunehmendem Ordnungsgrad werden die Maxima des Strukturfaktors immer höher und schmaler [16]. Der Strukturfaktor eines Kristallits kann unter Zugrundelegung der Positionen eines Kristallgitters nach Gleichung 3.15 auf Seite 25 berechnet werden.

Für einfache Fluide ist die Beschreibung einer glasartigen Ordnung durch das Percus-Yevick-Modell möglich [16, 69], das den Vorteil einer analytischen Lösung hat [70, 71]. Die Beschreibung der Ordnungsstruktur durch das Percus-Yevick-Modell ist für kleine Volumenbrüche gut und wird mit steigender Packungsdichte schlechter. In der Nähe der Kristallisation (bei $\eta \approx 0,49$) unterschätzt es den Kontaktabstand der Kugeln deutlich und liefert einen zu hohen Strukturfaktor (3,05 statt 2,85) [16]. Das Percus-Yevick-Modell wurde von Vrij et al. auf polydisperse Systeme erweitert (sog. Percus-Yevick-Vrij-Modell) [72, 73] und von Frenkel et al. in Computersimulationen getestet [74]. Die Einführung der Polydispersität verhindert eine dichteste Kugelpackung und ermöglicht so auch die Beschreibung von glasartig erstarrten Feststoffen mit diesem Modell.

3.8.2.2. Gaussian core-Modell

Das Gaussian core-Modell geht davon aus, daß sich die Wechselwirkung zwischen zwei gelösten Teilchen $V_{12}(r)$ durch eine Wechselwirkung, welche die Form einer Gaußfunktion hat, beschreiben läßt [12]:

$$V_{12}(r) = \varepsilon \exp\left(\frac{-r^2}{\sigma^2}\right), \quad (3.38)$$

wobei $\varepsilon > 0$ einen Energieparameter und σ einen Längenparameter darstellt. Eine Besonderheit dieses Potentials ist sein endlicher Wert bei totaler Überlappung der Moleküle. Man spricht deshalb auch von einem sog. bounded potential³ [12].

Das durch Gleichung 3.38 gegebene Wechselwirkungspotential wird als Gaussian core-Modell (GC) bezeichnet [65, 75, 76, 77]. Im folgenden werden die Eigenschaften

³Obwohl zwei Moleküle nicht den selben Raum einnehmen können, ist ein bounded potential physikalisch erlaubt: Konfigurationen, bei denen die (gedachten) Massenzentren zweier Moleküle übereinstimmen sind ohne Verletzung der excluded volume-Bedingung möglich[12].

3. Theorie

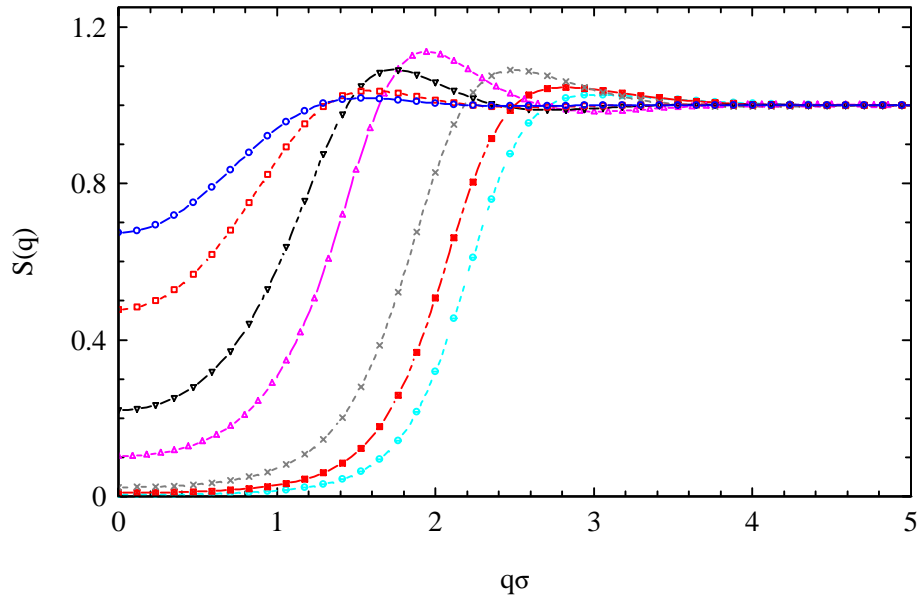


Abbildung 3.6.: Abhängigkeit des Strukturfaktors von der Packungsdichte η bei einer Energiebarriere von $\varepsilon = 10k_B T$. Zu den gezeigten Strukturfaktoren gehören die Packungsdichten: 0,02, 0,05, 0,10, 0,20, 0,40, 1,00 und 2,00 (von links nach rechts).

dieses Modells mit Hilfe der dimensionslosen Größen t (Temperatur) und η (Packungsdichte der Teilchen mit Durchmesser σ) diskutiert. Sie sind für ein System mit der Teilchendichte N/V folgendermaßen definiert:

$$t := \frac{k_B T}{\varepsilon}, \quad (3.39)$$

$$\eta := \frac{\pi N}{6 V} \sigma^3. \quad (3.40)$$

Die im Rahmen dieser Arbeit wichtigen Eigenschaften des GC-Modells sind:

- Das Wechselwirkungspotential zweier Teilchen hängt von der Temperatur des Systems ab⁴.
- Bei niedrigen Teilchenzahldichten und Temperaturen verhält sich ein GC-System wie ein Hartkugelsystem [75].
- Für Energiewerte von $\varepsilon \leq 100$ liegt das System unabhängig von der Konzentration im flüssigen Zustand vor. Bei Energien von $\varepsilon > 100$ zeigt ein GC-Modell einen Schmelz- und Einfrierübergang [65, 75].

Berechnet man den Strukturfaktor eines System mit einer GC-Wechselwirkung mit Hilfe der Integralgleichungstheorie (Gl. 3.36 auf Seite 32) stellt man fest, daß der Struk-

⁴Das Wechselwirkungspotential harter Kugeln (Kap. 3.8.2.1 auf Seite 32) ist invariant gegenüber der Temperatur.

3.8. Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Teilchen

turfaktor mit steigender Packungsdichte bei mittleren Teilchendichten ein schwaches Maximum ausbildet und danach monoton abfällt [11]. Dieser Verlauf ist auf die Eigenschaften einer Gaußfunktion bei der Fouriertransformation zurückzuführen und daher charakteristisch für Teilchen, die über ein gaußförmiges Potential wechselwirken [12, 75]. Der typische Verlauf des Strukturformfaktors ist in Abbildung 3.6 auf der vorherigen Seite beispielhaft für eine Energiebarriere von $\varepsilon = 10k_B T$ gezeigt.

3.8.3. Effektive Wechselwirkung und Streuexperiment

Im Falle von polymeren Systemen kann als Ausgangspunkt zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der effektiven Wechselwirkung und dem Streuexperiment das Monomerdichteprofil $m(r)$ um den Massenschwerpunkt eines isolierten Moleküls verwendet werden [11]. Da die Shapefunktion $T(r)$ eine dimensionslose Größe ist, kann $m(r)$ näherungsweise geschrieben werden als [11]:

$$m(r) = m_0 T(r), \quad (3.41)$$

wobei m_0 eine Konstante mit der Dimension einer Dichte darstellt. Die Shapefunktion $T(r)$ ist aus dem Streuexperiment zugänglich (Kap. 3.7.1 auf Seite 28).

Verknüpft man Gleichung 3.41 mit Gleichung 3.26 auf Seite 29 erhält man folgenden Zusammenhang zwischen dem Monomerdichteprofil $m(r)$ und dem Teilchenvolumen V_p [11]:

$$\int_0^\infty m(r) d\vec{r} = m_0 V_p. \quad (3.42)$$

Das Integral über das Monomerdichteprofil ist naturgemäß mit der Anzahl der Monomereinheiten N_m verknüpft, d. h. es gilt:

$$m(r) = \frac{N_m}{V_p} T(r). \quad (3.43)$$

Geht man von der mean-field-Näherung aus, kann das effektive Wechselwirkungspotential des Gesamtsystems $V_{eff}(\vec{R})$ mit Hilfe der Integralgleichungstheorie aus dem Monomer-Monomer-Wechselwirkungspotential $v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ abgeschätzt werden [11, 78]. Für zwei Teilchen im Abstand \vec{R} gilt dann:

$$V_{eff}(\vec{R}) = \int_0^\infty \int_0^\infty m(\vec{r}_1 - \vec{R}) m(\vec{r}_2 - \vec{R}) v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (3.44)$$

Dieses Wechselwirkungspotential ist nur unter der Annahme gültig, daß sich die Teilchen nicht zu stark durchdringen, da im Überlappbereich der Moleküle Vielteilchen-Korrelationen und Deformationen der Partikel nicht mehr vernachlässigbar sind [12].

Die Kontaktabstoßung zweier Monomere läßt sich mit Hilfe einer Deltafunktion $\delta(\vec{r})$ beschreiben [12, 16]. Unter der Annahme, daß

$$v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = v_0 k_B T \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (3.45)$$

3. Theorie

gilt, wobei mit v_0 der excluded-volume-Parameter bezeichnet wird, geht Formel 3.44 auf der vorherigen Seite über in:

$$V_{eff}(\vec{R}) = v_0 k_B T \int_0^\infty m(\vec{r}) m(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}. \quad (3.46)$$

Die Wechselwirkung V_{eff} ist also proportional zur Faltung der Monomerdichte eines Einzelpartikels mit sich selbst. Der excluded-volume Parameter v_0 kann aus der Monomerlänge l_0 abgeschätzt werden ($v_0 \approx l_0^3$ [11]).

4. Experimenteller Aufbau und Auswertung

Die Neutronenkleinwinkelstreuexperimente wurden an der Anlage D11 des Instituts Laue-Langevin (ILL) in Grenoble (Frankreich) durchgeführt. Im folgenden werden die Neutronenstrahllinie D11, die verwendete Meßkonfiguration, die Probenvorbereitung und die Auswertung vor Ort kurz vorgestellt.

4.1. Beschreibung der Anlage D11

Bei der Anlage D11 handelt es sich um eine Kleinwinkelanlage, deren prinzipieller Aufbau in Abbildung 4.1 gezeigt ist [79, 80, 81, 82].

Die Kleinwinkelanlage D11 wird von der kalten Quelle des Hochflußreaktors mit Neutronen versorgt und liegt in ca. 100 m Entfernung vom Reaktor. Die Probenkammer befindet sich nochmals ca. 40 m weiter [79]. Über Neutronenleiter, deren Funktion

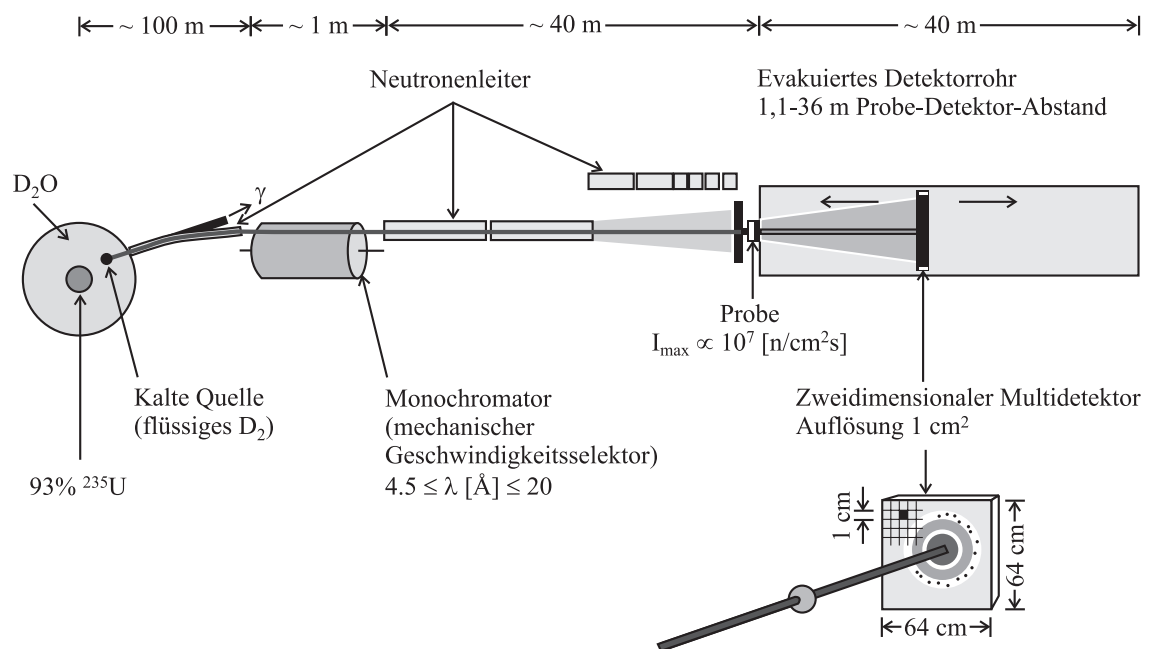


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der Neutronenstrahllinie D11.

4. Experimenteller Aufbau und Auswertung

auf Totalreflexion an den Leiterwänden beruht, gelangen die Neutronen zum Instrument. Durch einen mechanischen Geschwindigkeitsselektor wird der Strahl monochromatisiert. Anschließend werden die Neutronen mittels beweglichen, aus dem Strahlengang herausfahrbaren Glaswellenleitern kollimiert. Die Anzahl der benötigten Wellenleiter ist vom gewünschten Neutronenfluß, der Wellenlänge und der Wechselwirkungswahrscheinlichkeit des Neutronenstrahls mit der Probe abhängig. Bei einer Kollimationsstrecke von 2,5 m und einer Wellenlänge von 6 \AA beträgt der Neutronenfluß ca. $10^7 \text{ n/(s cm}^2\text{)}$. Der Neutronenfluß nimmt mit besserer Kollimation und größerer Wellenlänge um mehrere Zehnerpotenzen ab [79]. Die Probenkammer ist mit einem automatischen, temperierbaren Probenwechsler für Glasküvetten (Hellma 104-QS, 1 mm Dicke) mit einem typischen Probenvolumen von ca. 1 ml ausgestattet.

Die Streustrahlung wird von einem zweidimensionalen ^3He -Gasdetektor der Firma CERCA registriert. Der Detektor selbst besteht aus 64×64 Einzeldetektoren à 1 cm^2 und ist fahrbar in einem evakuierten Rohr gelagert. Auf diese Weise kann er beliebig auf Positionen zwischen 1,1 und 36,7 m von der Probe entfernt verschoben werden. Durch eine geeignete Wahl der Wellenlängen, der Kollimationen und der Detektorabstände kann mit dieser Anlage ein Streuvektorbereich von ca. $0,01$ bis 5 nm^{-1} abgedeckt werden [79].

4.2. Probenvorbereitung und verwendete Meßkonfigurationen

Die Poly(propylenimin)-Dendrimere¹ der vierten (G4, G4-D) und fünften (G5) Generation (Abb. 1.2 auf Seite 11) wurden in Mischungen von protoniertem und deuteriertem Dimethylacetamid (DMA-h9: Fluka, analytical grade, DMA-d9: Deutero GmbH, Deuterierungsgrad 98 % bzw. 99 %) gelöst. Die chemischen Strukturformeln sind in Abbildung 1.2 auf Seite 11 zu sehen. Das spezifische Volumen der Dendrimere in Lösung \bar{v} wurde durch Dichtemessungen (Gerät: DMA-60, Paar-AG, Graz, Österreich) bestimmt. Für die einzelnen Systeme wurden folgende Werte erhalten: $\bar{v}_{G4} = 0,84 \pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\bar{v}_{G4-D} = 0,82 \pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ und $\bar{v}_{G5} = 0,84 \pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Die Poly(phenylen)-Dendrimere der vierten Generation² (G4-M in Abb. 1.2 auf Seite 11) wurden in Mischungen von protoniertem und deuteriertem Toluol (Euriso-top, Deuterierungsgrad 99,96 %) gelöst. Das spezifische Volumen der Dendrimere in Lösung \bar{v} wurde zu $\bar{v}_{G4-M} = 0,82 \pm 0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$ bestimmt. Zusätzlich wurde das System G4-M mit-

¹Die Poly(propylen)-Dendrimere wurden von Frau Werner (Universität Bonn) synthetisiert, mittels ^{13}C -Spektroskopie und MALDI-TOF-MS charakterisiert und als Pulver erhalten [83].

²Die Poly(phenylen)-Dendrimere wurden von Herr Berresheim (Max-Planck-Institut, Mainz) synthetisiert und mittels MALDI-TOF-MS und GPC untersucht [25]. Die Molmasse der Dendrimere wurde dabei zu 22983 g/mol (MS) bzw. zu 23324 g/mol (GPC) bestimmt. Die Dendrimere wurden als Pulver erhalten.

Poly(propylenimin)-Dendrimere				
Detektorabstand [m]	Wellenlänge [Å]	Kollimation [m]	$q_{min.}$ [nm ⁻¹]	$q_{max.}$ [nm ⁻¹]
1,1	6	13	0,41	3,30
5	6	5,5	0,09	0,75
10	6	10,5	0,05	0,37
Poly(phenylen)-Dendrimere				
Detektorabstand [m]	Wellenlänge [Å]	Kollimation [m]	$q_{min.}$ [nm ⁻¹]	$q_{max.}$ [nm ⁻¹]
1,1	4,5	10,5	0,68	4,40
5	4,5	5,5	0,15	0,99
10	4,5	10,5	0,07	0,50

Tabelle 4.1.: *Verwendete Meßkonfiguration der Anlage D11 bei den Streuuntersuchungen an Dendrimeren.*

tels der dynamischen Lichtstreuung (Gerät: Peters ALV 4000) vermessen. Dabei wurde ein hydrodynamischer Radius von 3,06 nm erhalten.

Da die untersuchten Poly(propylenimin)-Dendrimere Lösungen einen geringen Kontrast aufweisen, wurde mit maximaler Neutronenintensität gearbeitet. Diese liegt an der D11 bei einer Wellenlänge von 6,0 Å. Bei dieser Wellenlänge kann ein maximaler Streuvektor von $q_{max} = 3,30 \text{ nm}^{-1}$ erreicht werden. Im Falle der Poly(phenylen)-Dendrimere sollte die Analyse auf höhere Streuvektoren ausgedehnt werden. Um Streuvektoren im Bereich von ca. $4,5 \text{ nm}^{-1}$ zu erreichen, wurde eine Wellenlänge von 4,5 Å gewählt und mit drei Detektorpositionen gearbeitet. Eine Übersicht über die verwendeten Meßkonfigurationen gibt Tabelle 4.1. Die genauen Einwaagen und eingestellten Kontraste der Dendrimere Lösungen sind in den Tabellen B.1 bis B.3 im Anhang B auf Seite 123 aufgeführt.

4.3. Durchführung einer Meßserie

Neben den Messungen der Leerküvette, der Proben und aller verwendeten Lösungsmittel sind bei jeder Detektorposition und Wellenlänge bestimmte Kalibriermessungen durchzuführen, die zur Bestimmung der absoluten Skalierung der Streuintensitäten dienen. Pro Detektorposition sind dies eine Messung von Wasser und Cadmium. Mit Hilfe der experimentell ermittelten Streuintensität von Wasser erfolgt die Kalibrierung auf Absolutintensitäten [84]. Die absolute Skalierung der Streuintensität kann durch Messungen von Wasser überprüft werden, da die durch Dichtefluktuationen hervorgerufene Streuintensität bei $q = 0$ proportional zur isothermen Kompressibilität κ_T der Flüssigkeit ist [85]. Die Messung von Cadmium dient der Überprüfung der parasitären Streustrahlung und des strahlunabhängigen elektronischen Rauschens [86]. Zur Normierung auf

4. Experimenteller Aufbau und Auswertung

Absolutintensitäten benötigt man weiterhin Transmissionsmessungen aller Proben und des Primärstrahls bei der Detektorposition 5 m [86]. Bei den Transmissionsmessungen wird ein Abschwächer in den Neutronenstrahl gefahren. Auf diese Weise wird die Primärstrahlintensität und die durch die jeweilige Probe durchgelassene Intensität bestimmt um so auf die Absorption der Proben normieren zu können. Die Messung der Primärstrahlintensität erfolgt bei allen Detektorpositionen und wird aus Kontrollgründen auch bei weiteren Meßreihen bei identischer Detektorposition wiederholt [86]. Die Meßzeiten der Proben orientieren sich an der integralen Zählrate. Die zugehörigen Lösungsmittel werden genauso lange wie die Proben gemessen. Die registrierte Gesamtintensität der Probe sollte dabei so gewählt werden, daß die Differenz zwischen der Streuintensität der Probenmessung und der Streuintensität der Lösungsmittelmessung mindestens 1.000.000 Impulsen entspricht.

Um mögliche Fehler in den Messungen zu erkennen, werden die grundlegenden Auswerteschritte (radiale Mittelung, Untergrundkorrektur, Normierung auf Absolutintensitäten) vor Ort durchgeführt. Das ILL stellt für die einzelnen Auswerteschritte die Programme DET, RMASK, RNILS und SPOLLY zur Verfügung [86]. Das Programm DET [86] ermittelt aus dem Detektorfenster das Strahlfenster, das bei der radialen Mittelung unberücksichtigt bleibt. Das Strahlfenster ist durch die Größe und die Position des Primärstrahls gegeben. Weiterhin werden mit diesem Programm die Transmissionsintensitäten aller Proben mit dem soeben ermittelten Fenster bestimmt. Mit dem Programm RMASK [86] wird eine Maske von dem Bereich des Detektorfensters erstellt, der bei der späteren radialen Mittelung nicht berücksichtigt werden soll. Die Maske umfaßt den Bereich des Primärstrahlblockers, die Randlinien des Detektors und evtl. vorhandene schadhafte Detektorzellen. Das Programm RNILS [86] erzeugt eine radiale Verteilungsfunktion $I(q)$ aus dem Inhalt des nicht maskierten Detektorfensters und rechnet dafür den Abstand der Detektorzellen vom Strahlschwerpunkt (mittels DET bestimmt) in den Streuvektor q um. Gleichzeitig wird der Fehler der so bestimmten radial gemittelten Streuintensität aus der Wurzel der Summe aller Impulse pro Anzahl an Einzeldetektorzellen berechnet. Das Programm SPOLLY [86] normiert die radial gemittelten Streuintensitäten auf Neutronenfluß und Meßzeit, erlaubt die Addition von identischen Messungen, dient der Umrechnung der Streuintensität in absolute Einheiten und zieht die Streuintensität der Leerküvette ab. Bei einem zweiten Durchgang durch das Programm kann der Lösungsmitteluntergrund volumengewichtet abgezogen werden.

Die Genauigkeit der gemessenen Streuintensitäten wird oft durch die instrumentelle Auflösung und durch die radiale Mittelung beschränkt [17]. In Anhang B.2 auf Seite 125 wird an einem Beispiel gezeigt, daß die gemessenen Streuintensitäten nicht durch derartige Effekte verfälscht sind.

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

Im folgenden Kapitel wird die experimentelle Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung gelöster Dendrimere behandelt. Als Analysemethode wird die Neutronenkleinwinkelstreuung in Kombination mit der Methode der Kontrastvariation verwendet. Zu Beginn des Kapitels wird auf die Probleme der Neutronenkleinwinkelstreuung an Dendrimern eingegangen. Danach wird eine allgemeingültige Methodik der Auswertung zur Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung gelöster Dendrimere vorgestellt, die im Gegensatz zur von Pötschke et al. [19] geschilderten Methodik nicht die Vernachlässigbarkeit von inkohärenten Streubeiträgen im Kleinstwinkelbereich voraussetzt. Weiterhin werden die Segmentdichteverteilungen der flexiblen Poly(propylenimin)-Dendrimere G4 und G5 aus Abbildung 1.2 auf Seite 11 und die Segmentdichteverteilung des steifen Poly(phenylen)-Dendrimers G4-M (ebenfalls in Abbildung 1.2 gezeigt) experimentell ermittelt. Motiviert durch die dense-core/dense-shell-Diskussion in der Literatur (Kap. 2, Abb. 2.1 auf Seite 14) soll dabei geklärt werden, ob die jeweilige radiale Segmentdichteverteilung zur Peripherie des Moleküls hin abfällt oder nicht.

5.1. Neutronenkleinwinkelstreuung und Kontrastvariation an Dendrimern

In diesem Kapitel werden die experimentellen Probleme aufgelistet, die sich aufgrund der geringen Größe der Dendrimere und aufgrund von zusätzlichen Streubeiträgen in der Neutronenkleinwinkelstreuung ergeben:

- Normalerweise werden in der Kleinwinkelstreuung nur kohärente Streubeiträge betrachtet [13, 15]. In der Neutronenstreuung führen die Protonen zu einem zusätzlichen inhomogenen Streubeitrag I_{incoh} [15]. Der inkohärente Streubeitrag ist kontrastunabhängig und skaliert mit der Teilchenzahldichte N/V [15, 86]. Im Falle der Neutronenstreuung muß folglich neben dem kohärenten Streubeitrag $I_{coh}(q)$ auch

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

der inkohärente Streubeitrag I_{incoh} berücksichtigt werden, d. h. die Streuintensität $I(q)$ aus Gleichung 3.11 auf Seite 23 geht über in:

$$I(q) = \frac{N}{V} \underbrace{(\Delta b)^2 P(q)}_{I_0(q)} S(q) + \frac{N}{V} I_{incoh} \quad (5.1)$$

$$\stackrel{3.30}{=} \frac{N}{V} [(\Delta b)^2 I_S(q) + 2\Delta b I_{SI}(q) + I_I(q)] S(q) + \frac{N}{V} I_{incoh}. \quad (5.2)$$

Bei kleinen Objekten, wie sie Dendrimere in Lösung darstellen, dominiert bei kleinen Streuvektoren q der kohärente Anteil der Streuintensität $I_{coh}(q)$ [15]. Bei größeren q -Werten hat der inkohärente Anteil I_{incoh} an der gemessenen Streuintensität $I(q)$ eine vergleichbare Größenordnung [15].

Die inkohärente Streuung von Polymeren kann nach Higgins und Benoit [15] bei großen q -Werten als Konstante abgeschätzt und anschließend von der gemessenen Streuintensität abgezogen werden.

- Die untersuchten Dendrimere sind kleine Moleküle mit einem Gyrationradius R_g von wenigen Nanometern. Wichtige Strukturinformationen über das Teilchen erhält man hauptsächlich bei Streuvektoren q für die gilt $qR_g > 1$ [13]. Aufgrund des kleinen Molekulargewichts der Teilchen ist die Streuintensität gering, was eine schlechte Statistik zur Folge hat und dadurch die Genauigkeit der Daten bei größeren q -Werten einschränkt.
- Da die Dendrimere nur um ein bis zwei Größenordnungen größer als das umgebende Medium sind, kann auch die Behandlung des Lösungsmittels als Kontinuum fehlerhaft sein. In diesem Fall führen die Fluktuationen im Lösungsmittel auch am match-point zu einem Streubeitrag.
- In der Theorie wird ein Dendrimer als ein homogenes Teilchen mit einer einheitlichen Streulängendichte beschrieben. Reale Dendrimere besitzen aufgrund ihres Aufbaus aus verschiedenen Atomsorten eine lokale Streulängendichte, die von Ort zu Ort variiert (Abb. 3.5 auf Seite 28). Die gemessene Streuintensität enthält daher einen Beitrag $I_I(q)$, der auf die verschiedenen lokalen Streulängen innerhalb des Partikels und nicht auf die räumliche Struktur des Dendrimers zurückzuführen ist (Gl. 3.30 auf Seite 29).
- Die Methode der Kontrastvariation setzt voraus, daß die Löslichkeit der Dendrimere im protonierten Lösungsmittel gleich der im (teil-)deutierten Lösungsmittel ist, d. h. eine präferentielle Solvation muß ausgeschlossen sein.

5.2. Segmentdichteverteilung flexibler Dendrimere

In diesem Kapitel werden als Beispiel für die radiale Segmentdichteverteilung gelöster flexibler Dendrimere die Segmentdichteverteilung der Poly(propylenimin)-Dendrimere der vierten und fünften Generation (G4 und G5 in Abb. 1.2 auf Seite 11) bestimmt und anschließend miteinander verglichen. Zusätzlich wird die iterative Methodik der Auswertung ausführlich am Beispiel des Dendrimers G4 vorgestellt.

5.2.1. Auswertung der experimentellen Daten am Beispiel des Dendrimers G4

Ausgangspunkt der Analyse sind kontrast- und konzentrationsabhängig gemessene Streuintensitäten des zu untersuchenden Systems. Die kontrastabhängigen Messungen ermöglichen die Extrapolation der Streuintensitäten auf unendliche Kontrastbedingungen. Bei unendlichem Kontrast lassen sich Rückschlüsse auf die räumliche Struktur des gelösten Moleküls ziehen. Die Messungen der Streuintensität bei verschiedenen Konzentrationen sind nötig um einen Einfluß der interpartikulären Wechselwirkung bei der Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung eines Moleküls auszuschließen. Die bei verschiedenen Kontrasten gemessenen Streuintensitäten $I(q)$ der Poly(propylenimin)-Dendrimere der vierten Generation (G4), normiert auf den Volumenbruch ϕ ($\phi = V_p N/V$), sind in Abbildung 5.1 auf der nächsten Seite zu sehen. In Abbildung 5.2 auf der nächsten Seite wird ebenfalls in normierter Form, der Einfluß der Konzentration auf den Verlauf der gemessenen Streuintensität bei höchstem Kontrast gezeigt.

Um von den in Abb. 5.1 und 5.2 auf der nächsten Seite gezeigten normierten Streuintensitäten $I(q)/\phi$ zu einer Aussage über die Struktur der gelösten Partikel zu gelangen, sind mehrere Auswerteschritte erforderlich. In Abbildung 5.3 auf Seite 45 sind die Auswerteschritte schematisch dargestellt. Die wesentlichen Schritte werden im folgenden kurz aufgezählt und in den nachfolgenden Kapiteln ausführlich erklärt:

1. Die Größe der inkohärenten Streuintensität I_{incoh}/V_p wird bei hohen Streuvektoren q abgeschätzt und anschließend von der gemessenen Streuintensität $I(q)/\phi$ abgezogen (Gl. 5.1 auf der vorherigen Seite). Bei genügend hohen Streuvektoren bzw. homogenen Systemen wird $I(q)/\phi$ in diesem Bereich allein von I_{incoh}/V_p bestimmt.
2. Für jeden Streuvektor wird eine Extrapolation der Streuintensität $I(q)/\phi - I_{incoh}/V_p$ auf den Volumenbruch $\phi = 0$ durchgeführt. Auf diese Weise wird die Vorwärtsstreuung $I_0(q)$ und der Strukturfaktor $S(q)$ erhalten (Gl. 5.1 auf der vorherigen Seite).

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

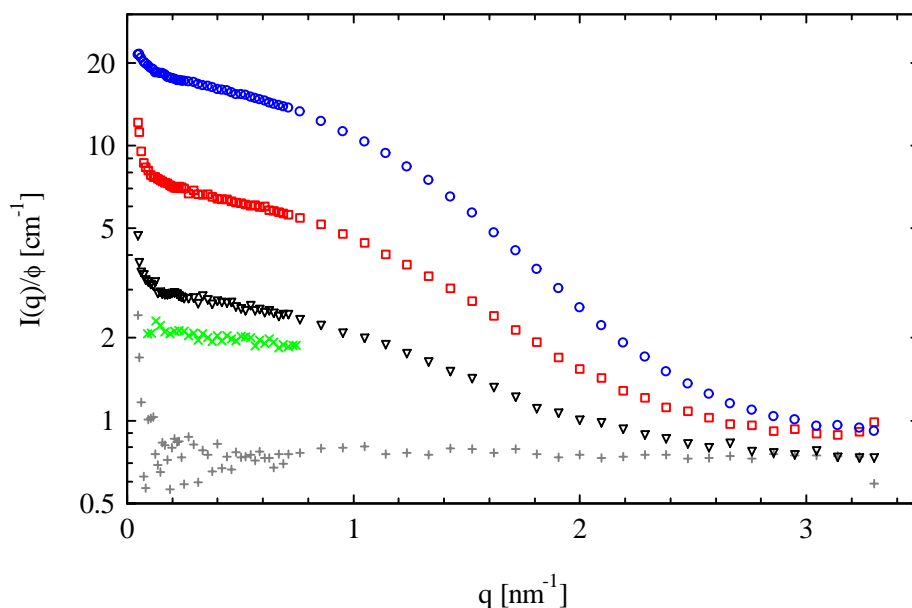


Abbildung 5.1.: Gemessene Streuintensitäten des Dendrimers G4 bei verschiedenem Kontrast Δb . Bei dieser Serie wurden ca. 40 g/l Dendrimere in entsprechenden Mischungen DMA-d9/DMA-h9 gelöst. Die einzelnen Streuintensitäten wurden auf den selben Volumenbruch ϕ normiert. Die zugehörigen DMA-d9/DMA-h9-Mischungen sind: 100:0, 70:30, 50:50, 0:100 und 25:75 (von oben nach unten).

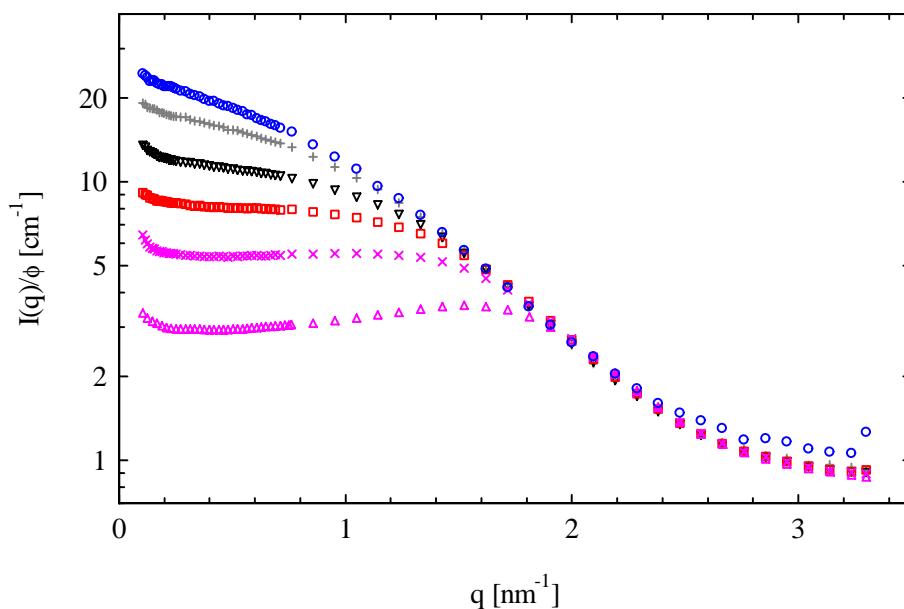


Abbildung 5.2.: G4: Gemessene Streuintensitäten $I(q)/\phi$ als Funktion von q . Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nicht alle gemessenen Konzentrationen gezeigt. Die dargestellten Streuintensitäten gehören zu Volumenbrüchen von 0,009, 0,033, 0,070, 0,105, 0,153 und 0,237 (von oben nach unten).

5.2. Segmentdichteverteilung flexibler Dendrimere

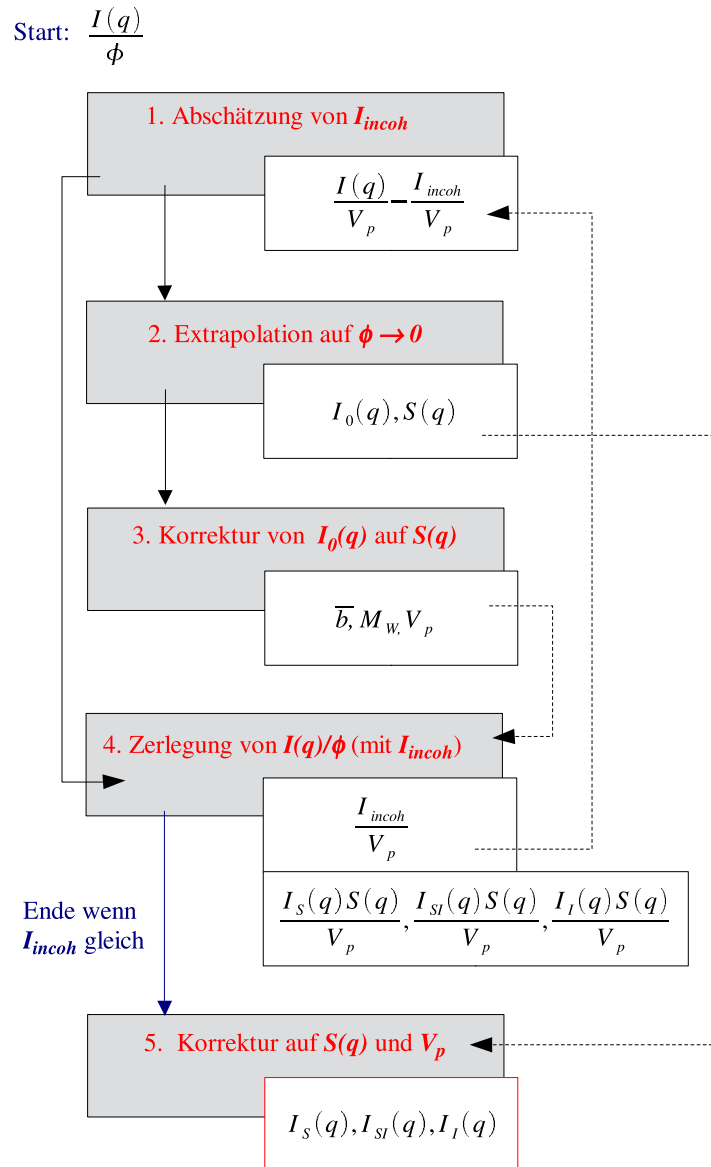


Abbildung 5.3.: Schematische Darstellung der iterativen Methodik der Auswertung. Bei der Auswertung wird die gemessene Streuintensität $I(q)$ in kontrastunabhängige und in kontrastabhängige Beiträge zerlegt (Gl. 5.2 auf Seite 42). Ausgangspunkt sind die radial gemittelten Streuintensitäten in absoluten Einheiten. Die Auswertung der Daten beruht auf der Bestimmung der partiellen Streuintensitäten $I_S(q)$, $I_{SI}(q)$ und $I_I(q)$ (Def. s. Gl. 3.30 auf Seite 29). Aus den partiellen Streufunktionen können Rückschlüsse auf die räumliche Struktur der gelösten Teilchen gezogen werden. Die gestrichelten Linien deuten an, welche Parameter in welchen Iterationsschritt eingehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die einzelnen Auswerteschritte entsprechend den nachfolgenden Kapiteln nummeriert.

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

3. Nach Korrektur der Streuintensität $I(q)/\phi - I_{incoh}/V_p$ auf den Strukturfaktor $S(q)$, wird mit Hilfe der Guiniernäherung (Gl. 3.17 auf Seite 25) der mittlere Kontrast \bar{b} und das Volumen V_p der Dendrimere bestimmt. Aus der Vorwärtsstreuung ist das Molekulargewicht M_W zugänglich (Gl. 3.18 auf Seite 26).
4.
 - a) Mit dem bestimmten Wert von \bar{b} wird die Streuintensität $I(q)/\phi$ mit inkohärenten Streubeiträgen in kontrastabhängige und in kontrastunabhängige Streufunktionen zerlegt (Gl. 5.2 auf Seite 42). Die Höhe der kontrastunabhängigen Streuintensität $I_{incoh}/V_p + I_I(q)S(q)/V_p$ wird bei hohen Streuvektoren mit dem Startwert von I_{incoh}/V_p aus Schritt 1 verglichen. Solange die bestimmten Werte von I_{incoh}/V_p nicht übereinstimmen, wird zu Schritt 1 zurückgegangen, wobei der neue Startwert der Wert aus der Zerlegung von $I(q)/\phi$ ist.
 - b) Zu Kontrollzwecken wird anschließend die Streuintensität $I(q)/\phi - I_{incoh}/V_p$ in kontrastabhängige und in kontrastunabhängige Streubeiträge zerlegt (Gl. 5.2 auf Seite 42). Die Streuintensität $I_S(q)S(q)/V_p$ muß dabei mit dem entsprechenden Term aus Schritt 4a übereinstimmen, während der Selbstterm in diesem Fall den reinen Streubeitrag $I_I(q)S(q)/V_p$ liefert. Wenn diese Konsistenzprüfung fehlschlägt, muß wieder bei Schritt 1 mit einem neuen geschätzten Wert angefangen werden. Dies kann für Systeme mit starken internen Kontrastunterschieden der Fall sein, bei denen bei hohen Streuvektoren noch Beiträge aufgrund von Kontrastunterschieden im Teilchen vorhanden sind.
5. Durch Korrektur der Einzelterme der Zerlegung auf den in Schritt 2 erhaltenen Strukturfaktor $S(q)$ werden die partiellen Streuintensitäten erhalten¹. In einem anschließenden Schritt kann die Segmentdichteverteilung, genauer die Shapefunktion $T(r)$ aus dem Hauptterm der Zerlegung $I_S(q)$ über eine Sinusfourierücktransformation berechnet werden (Gl. 3.31 auf Seite 30).

5.2.1.1. Einfluß der inkohärenten Streuintensität (Schritt 1)

Der erste Schritt der Auswertung ist der Abzug der inkohärenten Streubeiträge I_{incoh} von der gemessenen Streuintensität $I(q)$. Bei hohen Streuvektoren q ist der kohärente Anteil an der gemessenen Streuintensität bereits stark abgefallen [15]. Die gemessene Streuintensität $I(q)$ wird folglich in diesem Streuvektorbereich von der inkohärenten Streuintensität I_{incoh} dominiert (Gl. 5.1 auf Seite 42). Daher kann bei hohen Streuvektoren der Wert der inkohärenten Streuintensität abgeschätzt werden. Für die vorliegenden dendritischen Systeme war diese Abschätzung ab Streuvektoren von $q > 3 \text{ nm}^{-1}$ möglich. Obwohl die

¹Auf die Bedeutung der partiellen Streuintensitäten $I_S(q)/V_p$, $I_{SI}(q)/V_p$ und $I_I(q)/V_p$ wurde in Kapitel 3.7.1, Gleichung 3.30 auf Seite 29 eingegangen.

Größe des inkohärenten Streubeitrags I_{incoh}/V_p in allen Streuintensitäten $I(q)/\phi$ konstant ist, mißt man experimentell oft geringfügig unterschiedliche Werte von I_{incoh}/V_p . Die Ursachen dafür sind Fehler in der optischen Weglänge von wenigen Prozent ($\leq 5\%$ im Falle der verwendeten 1 mm Kapillaren) und Probleme bei der Normierung auf Absolutintensitäten. Kleinere Unterschiede, wie sie in Abbildung 5.2 auf Seite 44 für $\phi = 0,009$ im hinteren q -Bereich zu sehen sind, sind auf derartige Einflüsse zurückzuführen.

5.2.1.2. Einfluß der endlichen Teilchenkonzentration (Schritt 2)

Bevor man mit Hilfe der integralen Parameter (R_g , M_W , V_p) Aussagen über die räumliche Ausdehnung des zu untersuchenden Systems treffen kann, muß der Einfluß des Strukturfaktors $S(q)$ auf die Streuintensität eliminiert werden. Aus diesem Grund werden die Streuintensitäten $I(q)/\phi$ von mehreren Dendrimerlösungen unterschiedlicher Konzentration bei höchstem Kontrast (reines DMA-d9 bei G4) gemessen. Abbildung 5.4 auf der nächsten Seite zeigt den Einfluß des Strukturfaktors auf die Streuintensität $I(q)/\phi - I_{incoh}/V_p$. Zusätzlich ist die Streuintensität eines Teilchens (Linie) abgebildet. Schon bei sehr geringen Dendrimerkonzentrationen ist ein merkliches Abbiegen der Streuintensität aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen im vordersten Streuvektorbereich festzustellen. Der Einfluß des Strukturfaktors darf daher bei kleinen Polymerkonzentrationen nicht vernachlässigt werden. Bei Streuvektoren größer als $q = 2,0 \text{ nm}^{-1}$ fallen die Streuintensitäten zusammen und ein Einfluß des Strukturfaktors ist nicht mehr zu erkennen.

Durch Extrapolation der einzelnen Streuintensitäten $I_{coh}(q) = I(q) - NI_{incoh}/V$ auf $\phi \rightarrow 0$ für jeden q -Wert gewinnt man die Streuintensität eines einzelnen Teilchens $I_0(q)$. Bei der Extrapolation auf $\phi \rightarrow 0$ wurde eine quadratische Approximation verwendet, d. h. es wurde der Einfluß der Konzentration bis zum dritten Virialkoeffizienten berücksichtigt (Abb. 5.5 auf der nächsten Seite). Für Volumenbrüche kleiner als 0,02 wurde durch eine lineare Extrapolation ein ähnliches Ergebnis erzielt.

Durch Division der kohärenten Streuintensität $I_{coh}(q)$ durch die Streuintensität eines Einzelteilchens $I_0(q)$ und durch die Teilchenzahldichte N/V erhält man den Strukturfaktor $S(q)$ (Gl. 3.11 auf Seite 23). Im verdünnten Konzentrationsbereich muß sich bei kleinen Streuvektoren q bei einer Auftragung von $1/S(q)$ gegen q^2 eine lineare Abhängigkeit ergeben (Gl. 3.23 auf Seite 27). Eine Überprüfung dieser Beziehung ermöglicht es, den experimentellen Strukturfaktor zu kontrollieren und einen minimalen Streuvektor $q_{min.}$ zu bestimmen, ab dem die experimentelle Streuintensität eines Teilchens nicht durch unerwünschte Effekte, wie z. B. Streubeiträge von Aggregaten, verfälscht wird. Die entsprechende Auftragung ist in Abbildung 5.6 auf Seite 49 gezeigt. In der Abbildung ist eine gute Linearität der Daten ab $q^2 = 0,032 \text{ nm}^{-2}$ festzustellen, d. h. ab einem minimalen Streuvektor von $q_{min.} = 0,18 \text{ nm}^{-1}$ sind die experimentell bestimmten Strukturfaktoren

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

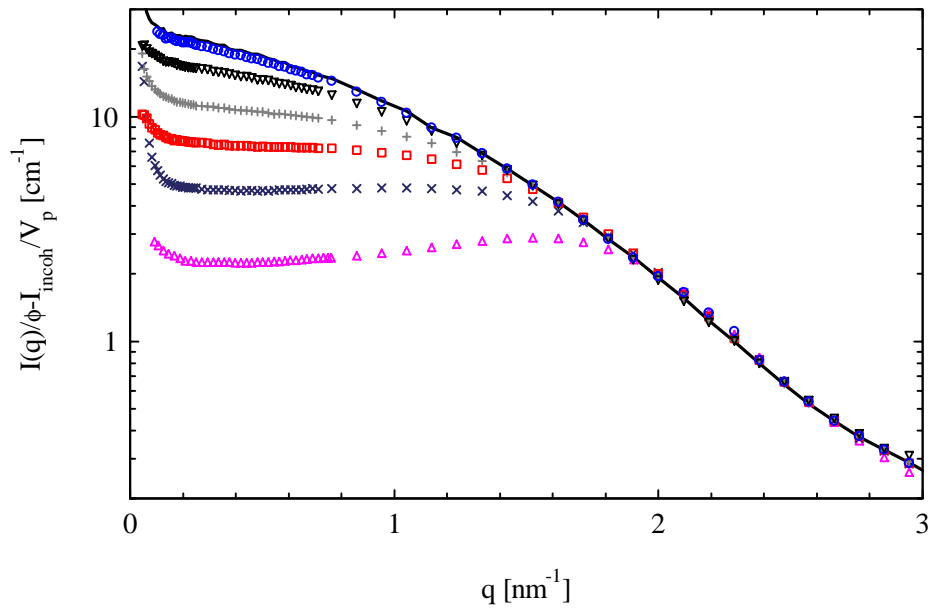


Abbildung 5.4.: G4: Einfluß des Strukturfaktors auf die gemessene Streuintensität bei höchstem Kontrast. Der Einfluß der unterschiedlichen Konzentrationen auf den vorderen Streuvektorbereich ist deutlich zu erkennen. Die inkohärenten Streubeiträge sind abgezogen. Die dargestellten Streuintensitäten gehören zu den Volumenbrüchen: 0,000 (Linie), 0,009, 0,033, 0,070, 0,105 und 0,237 (von oben nach unten).

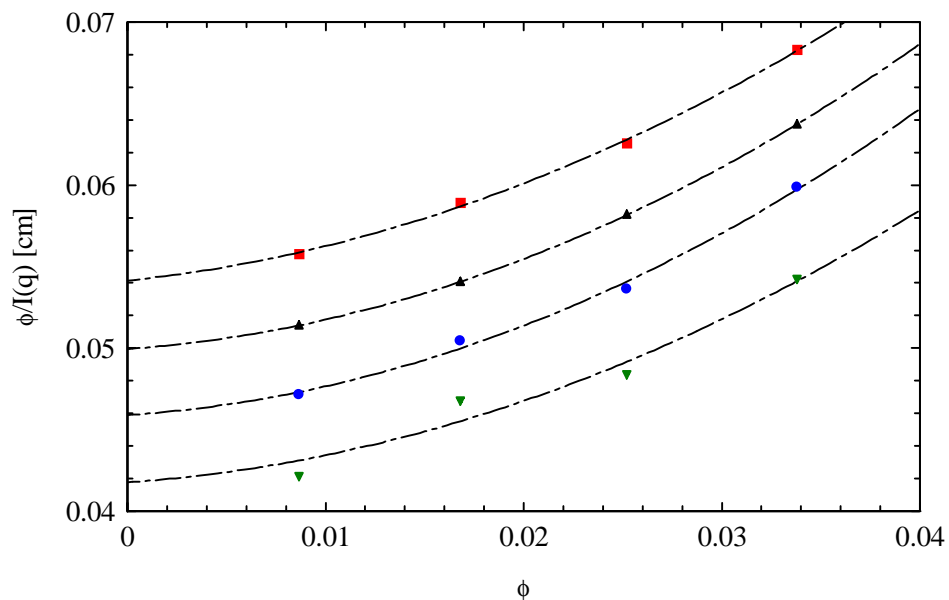


Abbildung 5.5.: G4: Bestimmung des Strukturfaktors im verdünnten Konzentrationsbereich. Die Extrapolation von $\phi/I(q)$ auf $\phi \rightarrow 0$ ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur für ausgewählte Streuvektoren gezeigt. q -Werte in nm^{-1} : 0,48, 0,35, 0,21 und 0,10 (von oben nach unten).

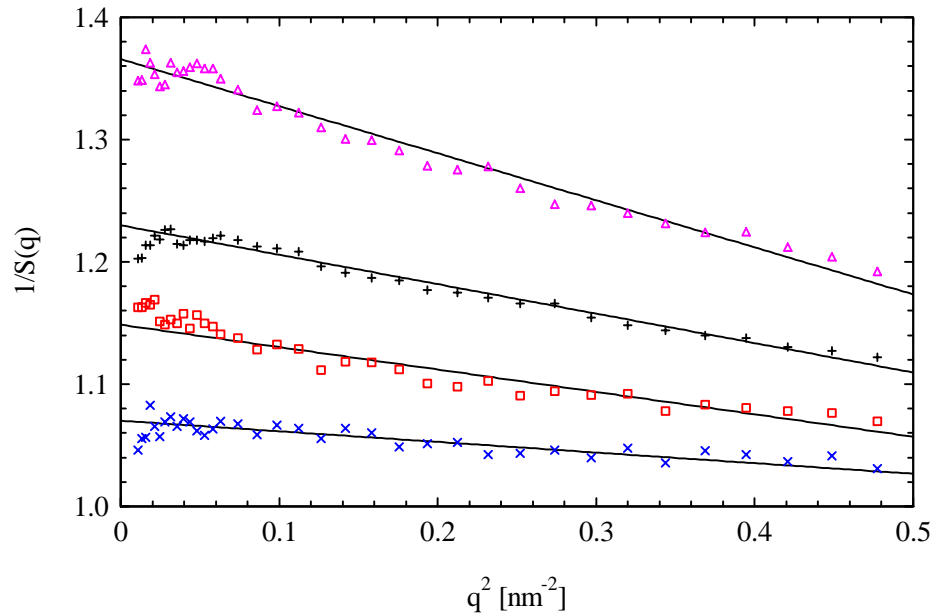


Abbildung 5.6.: G4: Überprüfung des experimentellen Strukturfaktors im verdünnten Konzentrationsbereich (Gl. 3.23 auf Seite 27). Volumenbrüche von oben nach unten: 0,033, 0,025, 0,017 und 0,009.

brauchbar. Aus der Steigung der Geraden ist der effektive Durchmesser der Wechselwirkung zugänglich (Gl. 3.24 auf Seite 27). Er wurde zu $2,9 \pm 0,1$ nm bestimmt und liegt damit in der Größenordnung von $2R_g$. Auf die weitere Analyse des Strukturfaktors wird in Kapitel 7 eingegangen.

Für radialsymmetrische Objekte mit einer einheitlichen Streulängendichte hängt der Strukturfaktor nicht vom Kontrast des Systems ab (Anh. C.3 auf Seite 133). Aus diesem Grund kann der bei einem Kontrast gemessene Strukturfaktor $S(q)$ auch zur Korrektur der Streuintensität auf den Einfluß der Konzentration (bei gleicher Konzentration) bei anderen Kontrasten verwendet werden. Aus Gründen des statistischen Fehlers wird hierfür der bei höchstem Kontrast bestimmte Strukturfaktor verwendet.

5.2.1.3. Bestimmung der integralen Parameter (Schritt 3)

Nach der Korrektur der Streuintensität $I(q)/\phi$ auf inkohärente Streubeiträge und auf den Strukturfaktor ist es möglich, die integralen Parameter aus der Vorwärtsstreuung zu bestimmen. Integrale Parameter sind das Teilchenvolumen V_p , das Molekulargewicht M_W und der Gyrationradius R_g . Es sind kontrastabhängige Größen, die sich voraussetzungs-frei aus dem Kleinstwinkelbereich der Streuintensität berechnen lassen (Kap. 3.6.1 auf Seite 25). Integrale Parameter, die sich auf die Shapefunktion (also auf $\Delta b \rightarrow \pm\infty$) beziehen, lassen Rückschlüsse auf die räumliche Struktur des Teilchens in Lösung zu.

In vielen Arbeiten der Literatur wird bei der Bestimmung der integralen Parameter durch Näherungen im Kleinstwinkelbereich ein Einfluß der inkohärenten Streubeiträge

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

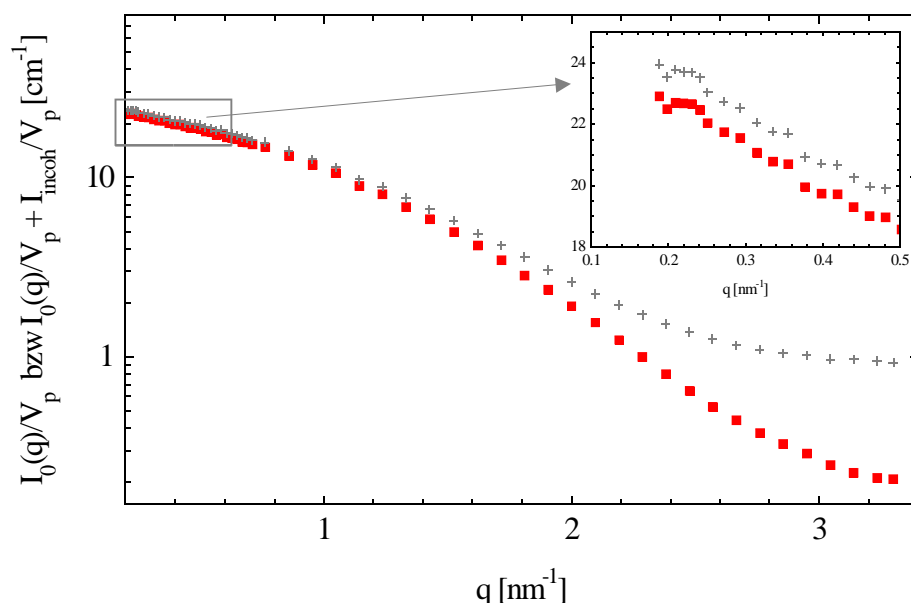


Abbildung 5.7.: G4: Experimentell bestimmte Streuintensitäten des Einzelteilchens, die unter Annahme einer (Kreuze: $I_0(q)/V_p + I_{incoh}/V_p$) bzw. keiner vernachlässigbaren (Quadrate: $I_0(q)/V_p$) inkohärenten Streuintensität bestimmt wurden. Der Einfluß der inkohärenten Streuintensität macht sich vor allem im hinteren Streuvektorbereich bemerkbar. Er ist ebenfalls im vorderen Streuvektorbereich (Inset) vorhanden und beeinflusst damit die Bestimmung von integralen Parametern wie Molekulargewicht und Teilchenvolumen.

vernachlässigt und nur der Einfluß des Strukturfaktors $S(q)$ eliminiert. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Dendrimeren der vierten und fünften Generation war diese Annahme nicht gerechtfertigt. Der Einfluß der inkohärenten Streuintensität I_{incoh} zeigt sich unter anderem bei einem Vergleich der experimentell bestimmten Streuintensitäten $I_0(q)/\phi$, die unter Annahme eines bzw. keines vernachlässigbaren inkohärenten Streubeitrags bestimmt wurden (Abb. 5.7). Die Abbildung verdeutlicht, daß eine korrekte Bestimmung der integralen Parameter neben der Korrektur auf den Strukturfaktor auch den Abzug des inkohärenten Streubeitrags voraussetzt (Gl. 5.1 auf Seite 42).

Bestimmung des mittleren Kontrasts und des Molekulargewichts Mit Hilfe des Guiniergesetzes kann man für jeden Einzelkontrast den Wert der Vorwärtsstreuung $I_0(0)$ und den Gyrationradius R_g bestimmen (Gl. 3.17 auf Seite 25). Für die Streuintensität $I_0(q)$ des Dendrimers G4 sind die entsprechenden Auftragungen in Abbildung 5.8 auf der nächsten Seite gezeigt. Die Steigungen der Geraden in Abbildung 5.8 zeigen im Rahmen der Fehler keine Abhängigkeit des Gyrationradius vom Kontrast. Dies deutet auf einen vernachlässigbaren Einfluß der Streuintensität $I_I(q)$, welche als Folge von variierenden lokalen Streulängendichten im Molekül entsteht, hin. Die Kontrastabhän-

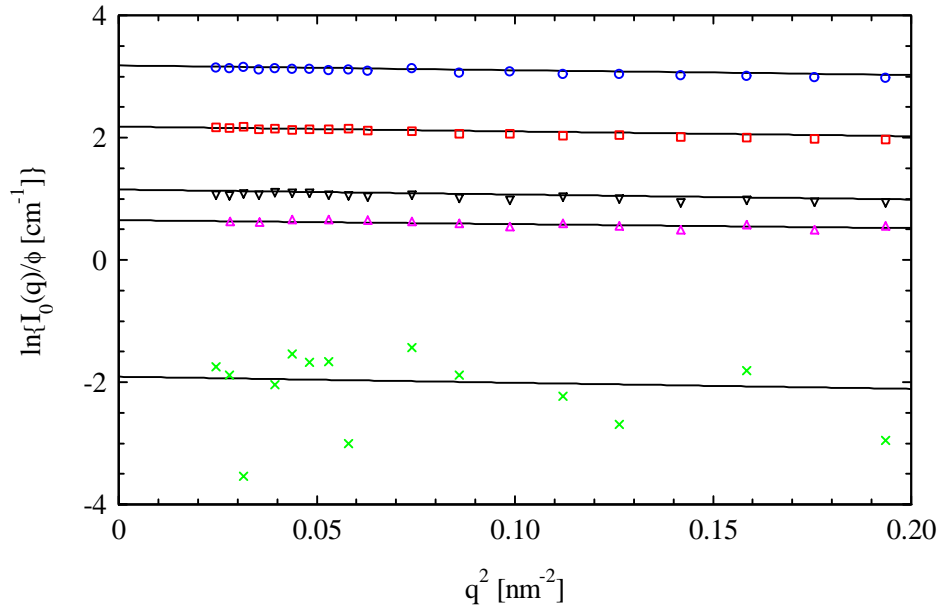


Abbildung 5.8.: G4: Guinierauftragung der Streuintensitäten bei verschiedenen Kontrasten. Alle Datensätze wurden vor der Extrapolation auf die Einflüsse des Struktur factors und der inkohärenten Streuintensität korrigiert. Die verschiedenen Kontraste Δb wurden durch entsprechende Mischungsverhältnisse an DMA-d9/DMA-h9 eingestellt: 100 % DMA-d9, 70 % DMA-d9, 50 % DMA-d9, 0 % DMA-d9, 25 % DMA-d9 (von oben nach unten in Vol%).

gigkeit der Vorwärtsstreuung $I_0(0)/\phi$ zeigt sich durch die unterschiedlichen Werte der y-Achsenabschnitte der Geraden in der Abbildung.

Aus einer Auftragung von $\sqrt{I_0(0)/\phi}$ gegen den Kontrast des Lösungsmittels b_m erhält man den mittleren Kontrast des Systems \bar{b} (Abb. 5.9 auf der nächsten Seite). Die mittlere Streulängendichte \bar{b} ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse zu $\bar{b} = 1,53 \pm 0,06 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (theor. $1,52 \cdot 10^{10}$). Das Volumen des Dendrimers ist über die Steigung der Geraden zugänglich: $V_p = 9,9 \pm 0,3 \text{ nm}^3$ (theor. 10,2). Mit der Dichte des Dendrimers in Lösung ρ_S ergibt sich daraus ein Molekulargewicht von $7100 \pm 220 \text{ g/mol}$ (theor. 7326; $M_W = \rho_S V_p N_A$). Das untersuchte Dendrimer weist also keine nennenswerten Strukturdefekte auf. Dieses Ergebnis wurde durch MALDI-TOF-MS bestätigt. Hier wurde ein Molekulargewicht von 7300 g/mol gemessen. Weiterhin verdeutlicht die Abbildung 5.9 nochmal die Notwendigkeit der Korrektur der gemessenen Streuintensitäten auf inkohärente Streubeiträge. In der Abbildung sind zwei Datensätze zu sehen. Die gefüllten Symbole wurden aus Daten erhalten, die auf die inkohärente Streuung I_{incoh} korrigiert wurden. Die ungefüllten Quadrate wurden unter der Annahme erhalten, daß der Einfluß von inkohärenten Streubeiträgen im Guinierbereich vor einer Bestimmung der Vorwärtsstreuung nicht von der gemessenen Streuintensität abgezogen werden muß. Dies zeigt, daß die Annahme eines vernachlässigbaren Einflusses von

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

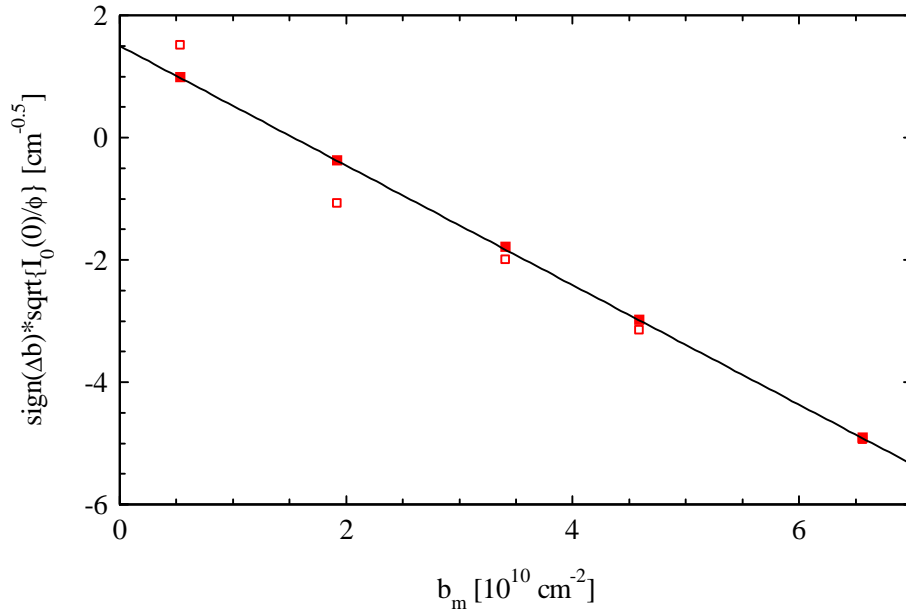


Abbildung 5.9.: G4: Auftragung der Quadratwurzel der Vorwärtsstreuung, die durch Guinierextrapolation erhalten wurde (Gl. 3.17 auf Seite 25), gegen die Streulängendichte des Lösungsmittels. Das Vorzeichen der Wurzel wurde aus dem Vorzeichen des zugehörigen Kontrasts Δb des Systems bestimmt. Die Steigung der Geraden liefert V_p , der Achsenabschnitt \bar{b} . Die gefüllten Quadrate wurden nach Abzug von I_{incoh} und die ungefüllten Symbole ohne diese Korrektur erhalten. Der Unterschied zwischen den beiden Datensätzen hängt stark vom Kontrast ab (Gl. 5.2 auf Seite 42).

inkohärenten Streubeiträgen I_{incoh} im Guinierbereich der Streuintensität stets überprüft werden muß. Die hier untersuchten Dendrimerlösungen sind Beispiele für Systeme bei denen diese Annahme nicht erfüllt ist. Hier beeinflussen die inkohärenten Streubeiträge I_{incoh} auch die Bestimmung des mittleren Kontrasts \bar{b} und der Vorwärtsstreuung $I_0(0)/\phi$.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß es nur mit Hilfe der Methode der Kontrastvariation möglich ist, die mittlere Streulängendichte \bar{b} und das Teilchenvolumen V_p unabhängig voneinander zu bestimmen. Messungen bei einem Kontrast erlauben es nicht zwei unbekannte Größen (\bar{b} , V_p) parallel zu bestimmen. In diesem Fall müßte der mittlere Kontrast mit Hilfe der chemischen Strukturformel bestimmt werden und eine eventuelle Beeinflussung von \bar{b} durch Strukturdefekte, wie z. B. fehlende Dendrimersegmente, wäre nicht detektierbar. Da über das Volumen V_p auch das Molekulargewicht M_W zugänglich ist, wären in diesem Fall die experimentell bestimmten Werte für V_p und M_W mit einem deutlich größeren Fehler behaftet.

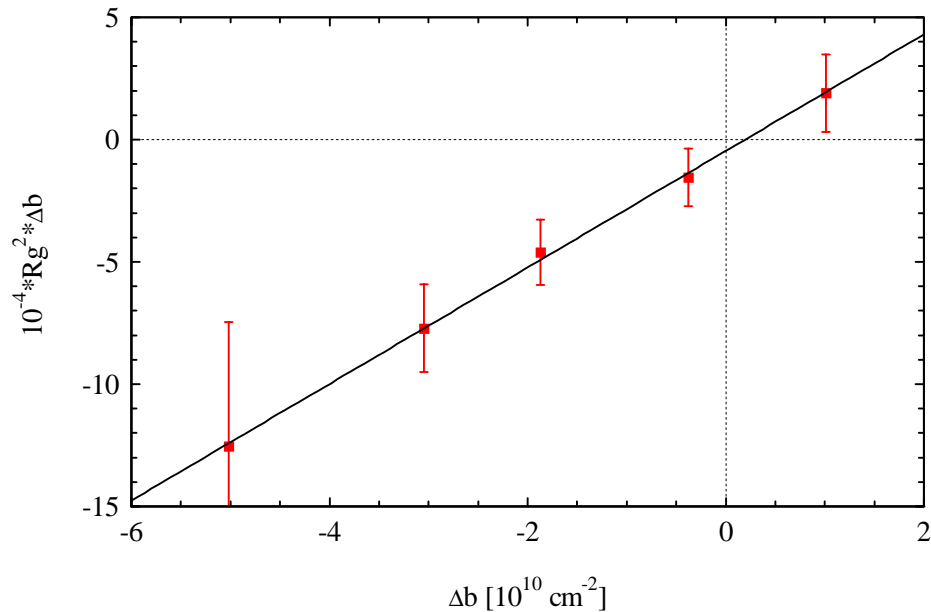


Abbildung 5.10.: G4: Darstellung der Abhängigkeit des Gyrationradius R_g vom Kontrast $\Delta b = \bar{b} - b_m$ (sog. Stuhmannndiagramm).

Bestimmung des Gyrationradius Bei bekannter mittlerer Streulängendichte \bar{b} läßt sich der Gyrationradius der Shapefunktion $R_{g,\infty}$ durch eine Auftragung von $R_g^2 \Delta b$ gegen Δb bestimmen (Gl. 3.32 auf Seite 30). Die dafür benötigten Gyrationradien R_g bei verschiedenen Kontrasten sind aus den Steigungen der Geraden der Guinierauftragung (Abb. 5.8 auf Seite 51) erhältlich. Die resultierende Abhängigkeit des Gyrationradius vom Kontrast ist in Abbildung 5.10 gezeigt. Das Stuhmannndiagramm zeigt eine lineare Abhängigkeit des Gyrationradius vom Kontrast, wie es für zentrosymmetrische Teilchen erwartet wird. Der Parameter β in Gleichung 3.32 ist für zentrosymmetrische Teilchen Null. Dies beweist, daß nicht-zentrosymmetrische Konformationen des Dendrimers eine untergeordnete Rolle spielen und man bei der Analyse der Streudaten näherungsweise mit zentrosymmetrischen Funktionen für $T(r)$ arbeiten darf. Der Gyrationradius R_g zeigt nur eine geringe Abhängigkeit vom Kontrast (Tab. 5.1 auf der nächsten Seite). Aus den gezeigten Werten ergibt sich ein Gyrationradius der Shapefunktion von $R_{g,\infty} = 1,5 \pm 0,2 \text{ nm}$ und ein Parameter α von $-0,00005 \pm 0,00008$. Da der Fehler des Parameters α in der selben Größenordnung liegt und nicht einmal das Vorzeichen von α im Rahmen des Fehlers sicher ist, erfolgt die nachfolgende Diskussion nur qualitativ.

Geht man davon aus, daß die Kontrastabhängigkeit des Gyrationradius und der leicht negative Wert von α real sind, sind kleine Variationen der lokalen Streulängendichte im Teilchen anzutreffen (Kap. 3.7.2 auf Seite 30). Der Anstieg des Gyrationradius R_g mit steigendem Kontrast $\Delta b = \bar{b} - b_m$ und der negative Wert von α lassen ein Maximum der Segmentdichteverteilung im Molekül vermuten. Der Gyrationradius R_g kann bei allen Kontrasten im Rahmen des Fehlers auch durch den Gyrationradius bei unendlichem

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

Dendrimer G4				
DMA-d9/h9 [Vol%]	$\Delta b [10^{10} \text{ cm}^{-2}]$	$R_g^2 [\text{nm}^2]$	$R_g [\text{nm}]$	$\Delta R_g [\text{nm}]$
100:0	-5,02	2,50	1,6	0,1
70:30	-3,05	2,53	1,6	0,1
50:50	-1,87	2,49	1,6	0,2
25:75	-0,38	4,02	2,0	0,2
0:100	1,01	1,89	1,4	0,2

Tabelle 5.1.: Experimentell bestimmte Gyrationradien in Abhängigkeit vom Kontrast.

Kontrast $R_{g,\infty}$ beschrieben werden, was mit einem Wert von $\alpha = 0$ verbunden ist. In diesem Fall variiert die lokale Streulängendichte im Dendrimer nicht.

5.2.1.4. Kontrastzerlegung der Streuintensität (Schritt 4)

Um allgemeingültige Aussagen über die radiale Struktur der Dendrimere in Lösung aus der gesamten Streuintensität zu erhalten, wird eine Zerlegung der bei höchstem Kontrast gemessenen Streuintensitäten in kontrastabhängige und in kontrastunabhängige Streubeiträge durchgeführt. Im weiteren wird bei der Beschreibung der Methode der Kontrastzerlegung von folgender Gleichung und Notation ausgegangen:

$$\frac{I(q)}{\phi} = (\Delta b)^2 \underbrace{\frac{1}{V_p} I_S(q) S(q)}_{I_{S,Zerl.}} + \Delta b \underbrace{2 \frac{1}{V_p} I_{SI}(q) S(q)}_{I_{SI,Zerl.}} + \underbrace{\frac{1}{V_p} I_I(q) S(q) + \frac{1}{V_p} I_{incoh.}}_{I_{I,Zerl.}} \quad (5.3)$$

Der Term $I_S(q)$ entspricht der Streuintensität eines Partikels bei unendlichen Kontrastbedingungen. Der Selbstterm $I_I(q)$ enthält den Anteil der Streuintensität, der durch Variationen der lokalen Streulängendichte im Teilchen verursacht wird. $I_{SI}(q)$ ist der Kreuzterm. Ziel der Kontrastzerlegung ist die Bestimmung der Streufunktion $I_S(q)$ (Def. Gl. 3.30 auf Seite 29), die einen direkten Zugang zur Shapefunktion $T(r)$ liefert (Gl. 3.31 auf Seite 30).

Zerlegung der Streuintensität mit inkohärenten Streubeiträgen (Schritt 4a)

Die Zerlegung der gemessenen Intensität $I(q)/\phi$ einschließlich inkohärenter Streubeiträge erfolgt punktweise für jeden q -Wert durch quadratische Regression. Die quadratische Regression gewichtet den Term $(\Delta b)^2 I_{S,Zerl.}$ am stärksten (Gl. 5.3). Aus diesem Grund ist eine Bestimmung des Shape-Terms $I_{S,Zerl.}$ auch ohne Wissen über den Term $I_{I,Zerl.}$ ohne größere Fehler möglich. Da die Streuintensität $I(q)/\phi$ einschließlich der Beiträge aufgrund von $S(q)$ und I_{incoh}/V_p zerlegt wird, ist der Term $I_{I,Zerl.}$ gleich der gemessenen Streuintensität bei verschwindendem Kontrast. Man beachte, daß der lineare Term

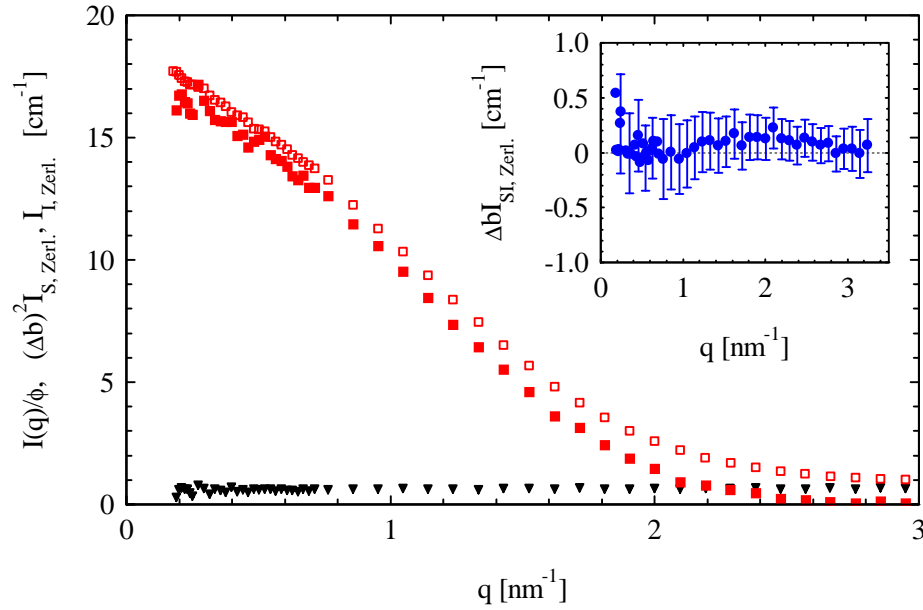


Abbildung 5.11.: G4: Vergleich der verschiedenen Streubeiträge die durch Zerlegung der gemessenen Streuintensität bei höchstem Kontrast des Dendrimers G4 (ungefüllte Quadrate) erhalten wurden (Gl. 5.3 auf der vorherigen Seite). Die gefüllten Quadrate zeigen die Streuintensität $(\Delta b)^2 I_{S,Zerl.}$ und die Dreiecke den kontrastunabhängigen Term $I_{I,Zerl.}$. Der Streubeitrag $\Delta b I_{SI,Zerl.}$ schwankt um den Nullwert (Inset).

$\Delta b I_{SI,Zerl.}$ keinen Kreuzterm zweier Streuamplituden darstellt, da die q -weise durchgeführte quadratische Regression die in der Realität vorhandene Kopplung der Streuintensitäten $I_S(q)$ und $I_I(q)$ im Kreuzterm $I_{SI}(q)$ ignoriert.

In Abbildung 5.11 wird das Ergebnis der Zerlegung für das Dendrimer G4 im Vergleich zur gemessenen Streuintensität $I(q)/\phi$ bei höchstem Kontrast gezeigt. Die einzelnen Terme der Zerlegung sind mit dem entsprechenden Kontrast multipliziert (Gl. 5.3 auf der vorherigen Seite). Die Abbildung zeigt den Einfluß der Beiträge aufgrund von unterschiedlichen Streulängendichten im Molekül und aufgrund von inkohärenter Streuung. Selbst bei kleinen Streuvektoren ist ein geringer Unterschied zwischen $I(q)/\phi$ und $(\Delta b)^2 I_{S,Zerl.}$ festzustellen. Der Hauptterm $(\Delta b)^2 I_{S,Zerl.}$ dominiert den vordersten Streuvektorbereich. Bei höheren Streuvektoren q liegt er in der Größenordnung von $I_{I,Zerl.}$. Der nahezu konstante Term $I_{I,Zerl.}$ wird hauptsächlich durch die inkohärente Streuintensität I_{incoh}/V_p bestimmt. Der Kreuzterm $\Delta b I_{SI,Zerl.}$ (Inset) kann im Rahmen des Fehlers als Null angesehen werden. Ein leichter Streubeitrag von $I_I(q)$ kann nicht ausgeschlossen werden. Der Kreuzterm zeigt im mittleren und hinteren Streuvektorbereich leichte Abweichungen vom Nullwert, die sowohl durch die experimentellen Fehler als auch durch lokale Kontrastunterschiede im Dendrimer erklärt werden können.

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

Zerlegung der Streuintensität ohne inkohärente Streubeiträge (Schritt 4b)

Um das Ergebnis der Zerlegung zu bestätigen, wurde der Wert von $I(q)/\phi$ bei hohen Streuvektoren als rein inkohärente Streuintensität angesehen und von der gemessenen Streuintensität $I(q)/\phi$ abgezogen (Gl. 5.3 auf Seite 54). Anschließend wurde die Zerlegung nochmals durchgeführt, wobei die erhaltenen Terme zur Unterscheidung von den Termen der vorherigen Zerlegung im folgenden mit einer Tilde versehen werden. Die Tilde soll verdeutlichen, daß der Streubeitrag I_{incoh}/V_p vor der Zerlegung von der gemessenen Streuintensität $I(q)/\phi$ abgezogen wurde. Der erhaltene Term $\tilde{I}_{S,Zerl.}$ ist mit dem Term $I_{S,Zerl.}$ identisch. Die Terme $\tilde{I}_{SI,Zerl.}$ und $\tilde{I}_{I,Zerl.}$ schwanken beide um Null. Dies zeigt, daß der Streubeitrag aufgrund lokaler Änderungen der Streulängendichte im Dendrimer $I_I(q)$ näherungsweise vernachlässigt werden kann. Die Tatsache, daß $\tilde{I}_{I,Zerl.} \approx 0$ ist, bestätigt den gewählten Wert von I_{incoh}/V_p .

Theoretisch ist auch eine Kontrastzerlegung der zusätzlich auf den Strukturfaktor $S(q)$ korrigierten Streuintensitäten möglich. Dieser Weg ist in der Praxis nicht zu empfehlen, da $S(q)$ als experimentelle Größe an sich schon fehlerbehaftet ist. Bei einer Korrektur auf $S(q)$ vor der Zerlegung kann sich der statistische Fehler vergrößern, was die Sicherheit der Zerlegung einschränkt. Die Korrektur auf den experimentellen Strukturfaktor erfolgt in diesem Fall in einem anschließenden Schritt.

5.2.1.5. Bestimmung der Shapefunktion (Schritt 5)

In diesem Schritt werden die aus der Zerlegung erhaltenen Terme auf den experimentellen Strukturfaktor $S(q)$ korrigiert (falls noch nicht geschehen). Aus dem erhaltenen Hauptterm der Zerlegung $I_S(q)/V_p$ kann die Shapefunktion $T(r)$ ermittelt werden. Dies kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen geschehen. Eine Möglichkeit ist die Auswertung im Ortsraum, was eine Rücktransformation der gemessenen Streuintensität in den Ortsraum voraussetzt. Die andere Möglichkeit ist die Auswertung im Fourierraum. Hierbei wird die gemessene Streuintensität $I_S(q)$ mit der theoretischer Modelle verglichen.

Interpretation im Ortsraum Die direkte Ermittlung der Shapefunktion $T(r)$ aus der gemessenen Streuintensität der Shapefunktion $I_S(q)$ stellt den Idealfall dar, da bei dieser Vorgehensweise keine Annahmen bzgl. des Teilchens getroffen werden müssen. Die Rücktransformation der gemessenen Streuintensität der Shapefunktion $I_S(q)$ ist für monodisperse, radialsymmetrische Teilchen durch umgekehrte Fouriertransformation möglich [14, 15]:

$$T(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \pm \sqrt{I_S(q)} q^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dq. \quad (5.4)$$

In den meisten Fällen ist das Vorzeichen der nur dem Betrag nach bekannten Streuamplitude unbekannt [14]. Weiterhin ist das Ergebnis der direkten Rücktransformation aufgrund von Abbrucheffekten oft stark fehlerbehaftet (Anh. B.3 auf Seite 126).

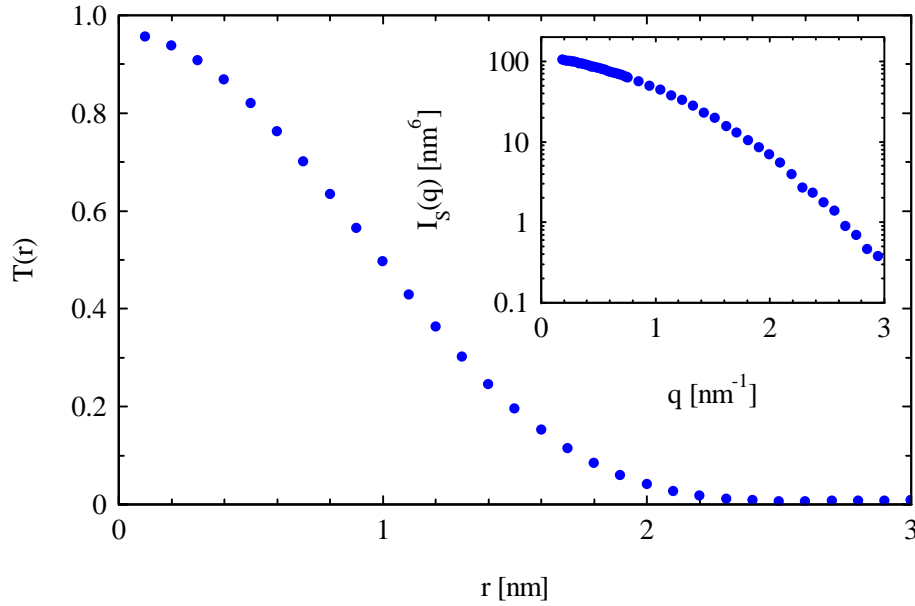


Abbildung 5.12.: G4: Experimentell ermittelte Shapefunktion $T(r)$ (Gl. 5.4 auf der vorherigen Seite). Inset: Experimentelle Streuintensität der Shapefunktion $I_S(q)$.

In Abbildung 5.12 ist das Ergebnis der direkten Rücktransformation der Streuintensität der Shapefunktion des Dendrimers G4 zu sehen. Die erhaltene Shapefunktion $T(r)$ verfügt über ein Maximum im Zentrum des Moleküls und fällt zur Peripherie hin ab. Dies läßt den Schluß zu, daß sich die untersuchten Dendrimere in Lösung wie fluktuierende, weiche Strukturen verhalten, denn harte Systeme besitzen ein $T(r)$, welches sich durch ein homogenes Kastenprofil oder durch eine Shapefunktion mit einem Maximum an der Peripherie beschreiben läßt [30, 31, 34, 36, 87].

Interpretation im Fourierraum Bei der Interpretation im Fourierraum wurde die Streuintensität $I_S(q)/V_p$ mit einer Gaußfunktion beschrieben. Die Sinusfouriertransformierte einer Gaußfunktion $f(r)$ ist wieder eine Gaußfunktion $F(q)$ [88]:

$$f(r) = c e^{-ar^2} \quad F(q) = c \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{y}{4a} e^{-\frac{y^2}{4a}}. \quad (5.5)$$

Zu der experimentell bestimmten Funktion $I_S(q)/V_p$ existiert daher eine Shapefunktion $T(r)$, die ebenfalls gaußförmig ist. In Abbildung 5.13 auf der nächsten Seite ist die Anpassung der Gaußfunktion an die experimentell bestimmte Streuintensität $I_S(q)/V_p$ und ihr Ergebnis abgebildet. Aus der Shapefunktion $T(r)$ wurde V_p zu $9,8 \text{ nm}^3$ und $R_{g,\infty}$ zu $1,49 \text{ nm}$ bestimmt. Hierbei wurde die Näherung $T(r) = V_p [3/(2\pi R_{g,\infty}^2)]^{3/2} \exp[-3r^2/(2R_{g,\infty}^2)]$ verwendet. Die Werte des Teilchenvolumens V_p und des Gyrationradius der Shapefunktion $R_{g,\infty}$ stimmen gut mit den experimentell bestimmten Werten von $9,9 \text{ nm}^3$ bzw. $1,53 \text{ nm}$ aus Kap. 5.2.1.3 auf Seite 49 (integrale Parameter) überein.

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

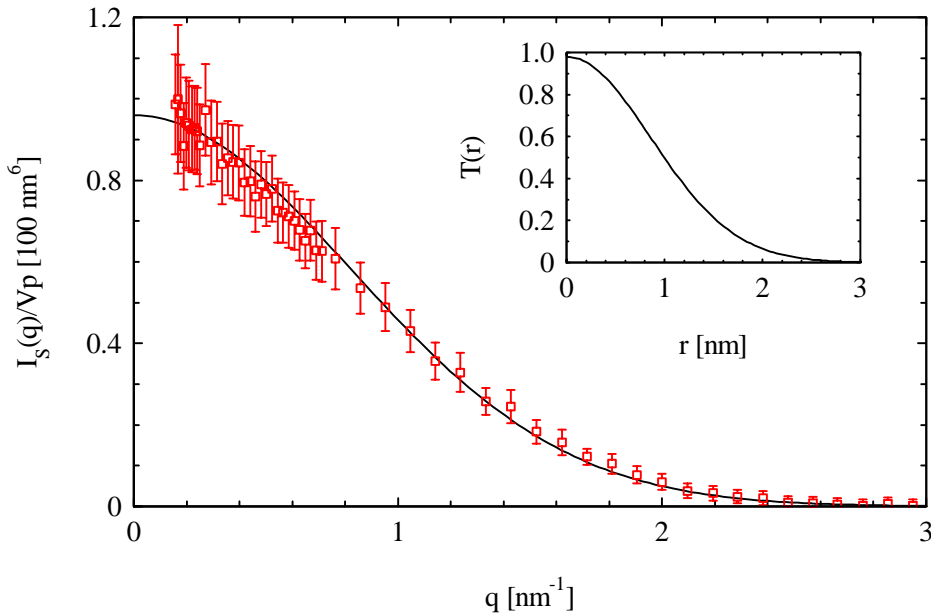


Abbildung 5.13.: G4: Experimentell ermittelte Streuintensität der Shapefunktion und zugehöriger Fit mit einer Gaußfunktion ($I_S(q) = 96,4 \exp(-0,74q^2)$). Inset: Bestimmte Shapefunktion $T(r)$ des Dendrimers ($T(r) = 0,98 \exp(-0,68r^2)$).

Kontrolle der bestimmten Shapefunktion In Abbildung 5.14 auf der nächsten Seite werden die Shapefunktionen, die durch eine Interpretation der Streuintensität der Shapefunktion im Orts- (Index: Rueck.) bzw. im Fourierraum (Index: Fit) erhalten wurden, miteinander verglichen. Man erkennt, daß beide Interpretationswege im Rahmen der Fehler zum selben Ergebnis kommen: Einer Shapefunktion $T(r)$ die über ein Maximum bei $r = 0$ verfügt und danach monoton abfällt. Ein derartiger Verlauf der Segmentdichteverteilung flexibler Dendrimere wurde von Lescanec und Muthukumar [30] theoretisch vorhergesagt (dense-core-Bild). Die Genauigkeit der experimentellen Streuintensität $I_S(q)/V_p$ schließt eine Shapefunktion $T(r)$ die nach außen hin monoton ansteigt aus. Die Segmentdichteverteilung des Dendrimers G4 kann folglich nicht mit dem dense-shell-Modell von Boris und Rubinstein [34] beschrieben werden, welches eine zur Peripherie hin zunehmende Massendichte vorhersagt.

Um Sicherheit über die Shapefunktion $T(r)$ zu gewinnen, aber auch um das Ergebnis der Kontrasterlegung nochmals zu überprüfen, wurden basierend auf $T(r)_{Fit}$ die Streuintensitäten $(\Delta b)^2 I_S(q)/V_p$ für alle Kontraste theoretisch berechnet (Gl. 3.30 auf Seite 29). Anschließend wurden diese berechneten Streuintensitäten mit den experimentell bestimmten Streuintensitäten $(\Delta b)^2 I_S(q)/V_p$ verglichen. In Abbildung 5.15 auf der nächsten Seite wird das Ergebnis am Beispiel der Streuintensitäten des Dendrimers G4 für den höchsten und den niedrigsten Kontrast gezeigt. In der Abbildung sind zwei verschiedene experimentelle Datensätze dargestellt. Sie wurden aus der experimentell bestimmten

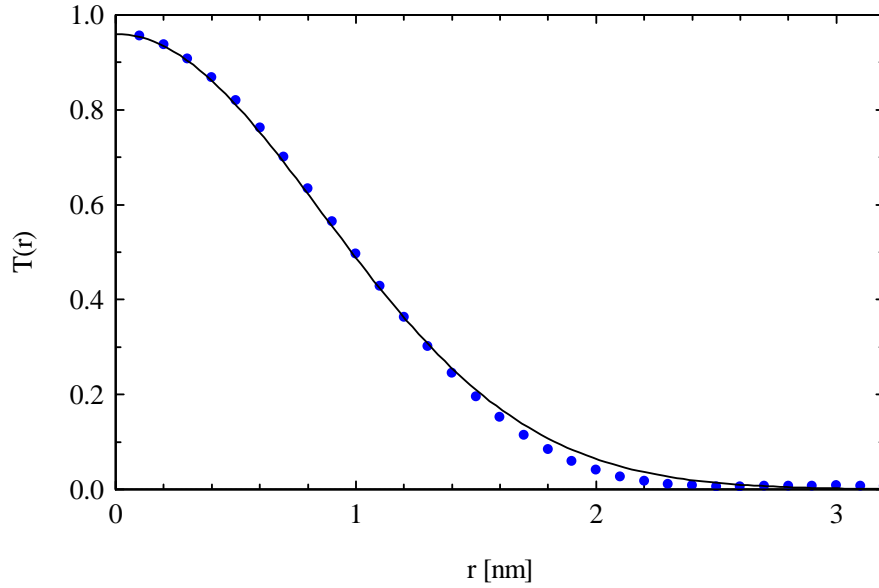


Abbildung 5.14.: G4: Vergleich der auf verschiedenen Wegen ermittelten Shapefunktionen $T(r)$. Die Shapefunktion $T_{Rueck.}(r)$ (Punkte) wurde durch direkte Rücktransformation erhalten. $T_{Fit}(r)$ (Linie) kam durch Interpretation der Streuintensität der Shapefunktion im Fourierraum zustande.

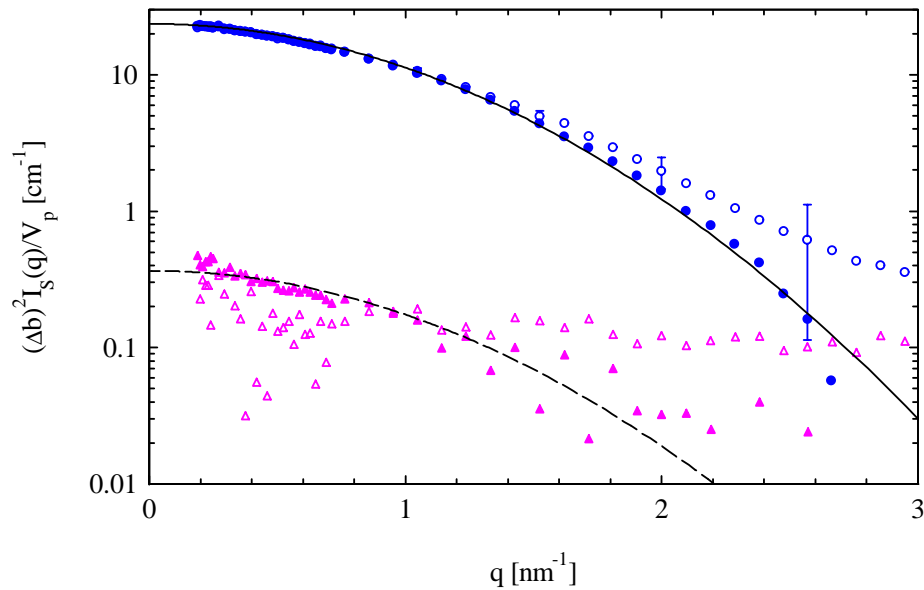


Abbildung 5.15.: G4: Vergleich der experimentell bestimmten Streuintensitäten $(\Delta b)^2 I_S(q)/V_p$ mit den theoretisch aus $T(r)_{Fit}$ berechneten Streuintensitäten der Shapefunktion (Linien, Gl. 3.30 auf Seite 29). In der Abbildung sind zwei verschiedene experimentelle Datensätze dargestellt. Sie wurden aus der experimentell bestimmten Streuintensität eines Partikels $I_0(q) = (\Delta b)^2 I_S(q) + 2\Delta b I_{SI}(q) + I_I(q) + I_{incoh}$ unter den Annahmen erhalten, daß $I_I(q) = 0$ (ungefüllte Symbole) bzw. $I_I(q) \neq 0$ (gefüllte Symbole) gilt. Die zu den gezeigten Streuintensitäten gehörenden Kontraste Δb in $[10^{10} \text{cm}^{-2}]$ sind -5,03 und -0,38 (von oben nach unten).

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

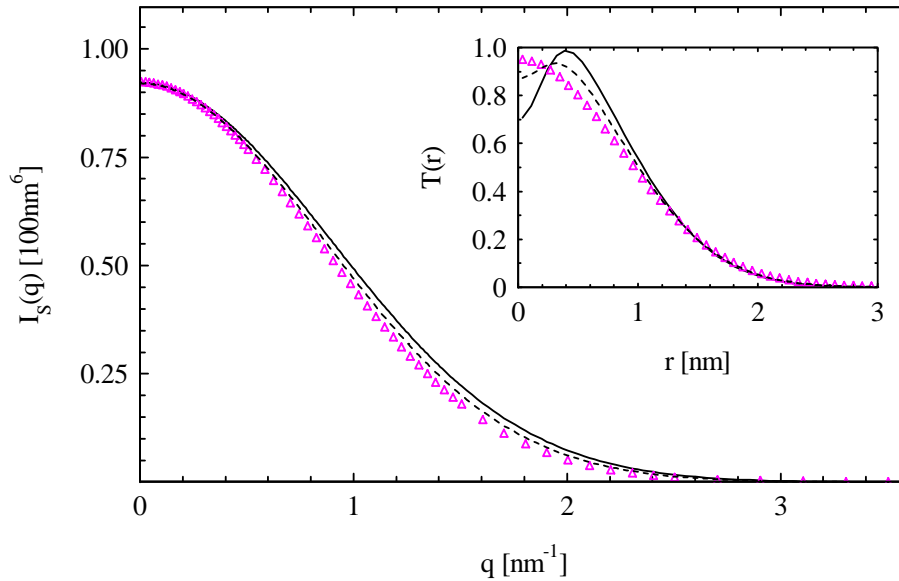


Abbildung 5.16.: Modellrechnung: Verschiedene Shapefunktionen $T(r)$ und ihre zugehörigen Streuintensitäten $I_S(q)$ (Gl. 3.31 auf Seite 30). Erst ein tieferes Minimum bei $T(0)$ führt zu einem merklichen Unterschied in den Streuintensitäten der Shapefunktion $I_S(q)$.

Streuintensität eines Partikels $I_0(q) = (\Delta b)^2 I_S(q) + 2\Delta b I_{SI}(q) + I_I(q) + I_{incoh}$ unter den Annahmen erhalten, daß $I_I(q) = 0$ bzw. $I_I(q) \neq 0$ gilt. Die für diese Bestimmung benötigten partiellen Streufunktionen $I_{SI}(q)$, $I_I(q)$ und I_{incoh} stammen aus der Kontrasterlegung der gemessenen Streuintensitäten $I(q)/\phi$ bei höchstem Kontrast. Beide experimentellen Datensätzen werden im Rahmen der Fehler von den theoretisch berechneten Streuintensitäten beschrieben. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist besser, wenn man von $I_I(q) \neq 0$ ausgeht. Dies läßt leichte Unterschiede in der lokalen Streulängendichte des Dendrimers der vierten Generation vermuten. Auf diesen Punkt wird in Kapitel 6.2 näher eingegangen.

Grenzen der bestimmten Shapefunktion Der Weitwinkelbereich der Streuintensität $I_S(q)/V_p$ gibt Auskunft über ein lokales Minimum der Shapefunktion $T(r)$ bei kleinen Abständen r . Um die Größe eines lokalen Minimum von $T(r)$ bei kleinen Abständen r abzuschätzen, wurden Modellrechnungen durchgeführt. Dazu wurde die Shapefunktion $T(r)$ des Dendrimers durch eine Summe aus zwei Gaußfunktionen dargestellt. Die Einführung der zweiten Gaußfunktion ermöglicht die Modellierung des lokalen Minimum. Bei den Modellrechnungen wurden das Teilchenvolumen V_p und die Teilchenzahldichte N/V (experimentell gesicherte Größen) festgehalten und nur die Form von $T(r)$ variiert. Basierend auf diesen Shapefunktionen $T(r)$ wurden die Streuintensitäten $I_S(q)$ nach Gleichung 3.31 auf Seite 30 berechnet. Es zeigte sich, daß erst ein tieferes Minimum in $T(r)$ zu einer experimentell unterscheidbaren Streuintensität $I_S(q)$ führt (Abb. 5.16).

Zusammenfassend kann man über die hier vorgestellte Methodik der Auswertung sagen: Die Methode der Kontrastvariation erlaubt neben der Bestimmung der partiellen Streufunktionen $I_S(q)$, $I_{SI}(q)$ und $I_I(q)$, auch die Bestimmung der inkohärenten Streuintensität I_{incoh} . Es zeigte sich, daß der Anteil der inkohärenten Streuintensität an der gemessenen Streuintensität selbst im Kleinstwinkelbereich nicht vernachlässigbar ist und vor einer Aufteilung der gemessenen Streuintensität in kontrastabhängige und in kontrastunabhängige partielle Streubeiträge abgezogen werden muß. Der Hauptterm der Kontrastzerlegung $I_S(q)$ ist über eine Fouriertransformation mit dem Quadrat der Shapefunktion $T(r)$ verknüpft (Gl. 5.4 auf Seite 56). Da sich die Shapefunktion auf unendliche Kontrastbedingungen bezieht, ist in diesem Fall die Kontrastverteilung bis auf einen Vorfaktor gleich der Massendichteverteilung des Teilchen (Gl. 3.41 auf Seite 35). Mittels der Methode der Kontrastzerlegung ist daher die Massendichteverteilung direkt aus dem Streuexperiment zugänglich.

5.2.2. Segmentdichteverteilung des Dendrimers G5

In diesem Kapitel wird auf die experimentelle Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilungen des Poly(propylenimin)-Dendrimers der fünften Generation (G5) eingegangen. Weiterhin wird am Beispiel der Dendrimere G4 und G5 die Abhängigkeit der Segmentdichteverteilung von der Generation angesprochen.

5.2.2.1. Bestimmung der Segmentdichteverteilung

Das Poly(propylenimin)-Dendrimer der fünften Generation (G5) wurde ebenfalls mittels der in Kapitel 5.2.1 auf Seite 43 vorgestellten Methode analysiert. Da in Kapitel 5.2.1 die Methodik der Auswertung ausführlich vorgestellt wurde, werden im folgenden nur die wesentlichen Auswerteschritte und ihr Ergebnis behandelt. Die kontrast- und konzentrationsabhängigen Messungen der Streuintensität des Dendrimers G5 sind in Abbildung 5.17 bzw. in Abbildung 5.18 auf der nächsten Seite in normierter Form gezeigt. Die gemessenen Streuintensitäten sind im vorderen Streuvektorbereich ($q \leq 0,15 \text{ nm}^{-1}$) aufgebogen. Daß die gemessenen Streuintensitäten in diesem Bereich durch unerwünschte Effekte wie Aggregatbildung verfälscht werden, zeigte sich durch eine nicht lineare Abhängigkeit in einer Auftragung von $S(q)$ gegen q^2 (Gl. 3.19 auf Seite 26). Bei der nachfolgenden Analyse der Segmentdichteverteilung des Dendrimers wurden diese Punkte weggelassen. Bei zwei in der Abbildung 5.17 gezeigten Streuintensitäten (bei DMA-d9/DMA-h9 70:30 und 50:50) war die Normierung infolge von Fehlern in der optischen Weglänge und Problemen bei der Normierung auf Absolutintensitäten problematisch. Diese Fehler wurden in der Auswertung berücksichtigt.

Mit Hilfe der Guiniernäherung (Gl. 3.17 auf Seite 25) wurde die Kontrastabhängigkeit der Vorwärtsstreuung $I_0(0)/\phi$ und die Kontrastabhängigkeit des Gyrationradius R_g be-

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

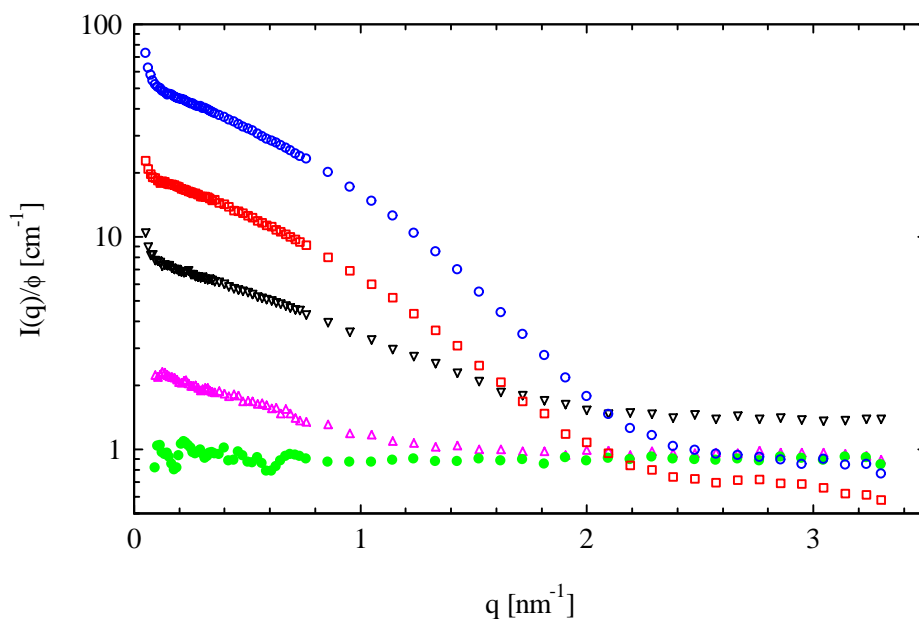


Abbildung 5.17.: Gemessene Streuintensitäten des Dendrimers G5 bei verschiedenem Kontrast Δb . Bei dieser Serie wurden ca. 30 g/l Dendrimer in entsprechenden Mischungen DMA-d9/DMA-h9 gelöst. Die zugehörigen DMA-d9/DMA-h9-Mischungen sind: 100:0, 70:30, 50:50, 0:100 und 25:75 (von oben nach unten in Vol%).

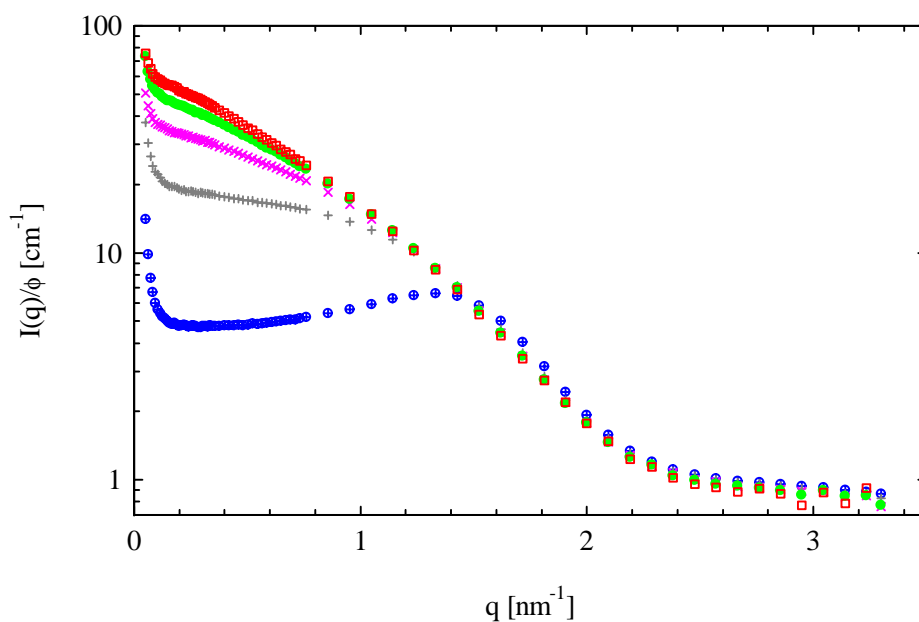


Abbildung 5.18.: G5: Gemessene Streuintensitäten $I(q)/\phi$ als Funktion von q . Der Übersichtlichkeit halber wurden nicht alle gemessenen Streuintensitäten dargestellt. Die dargestellten Streuintensitäten gehören zu Volumenbrüchen von 0,009, 0,025, 0,050, 0,102 und 0,238 (von oben nach unten).

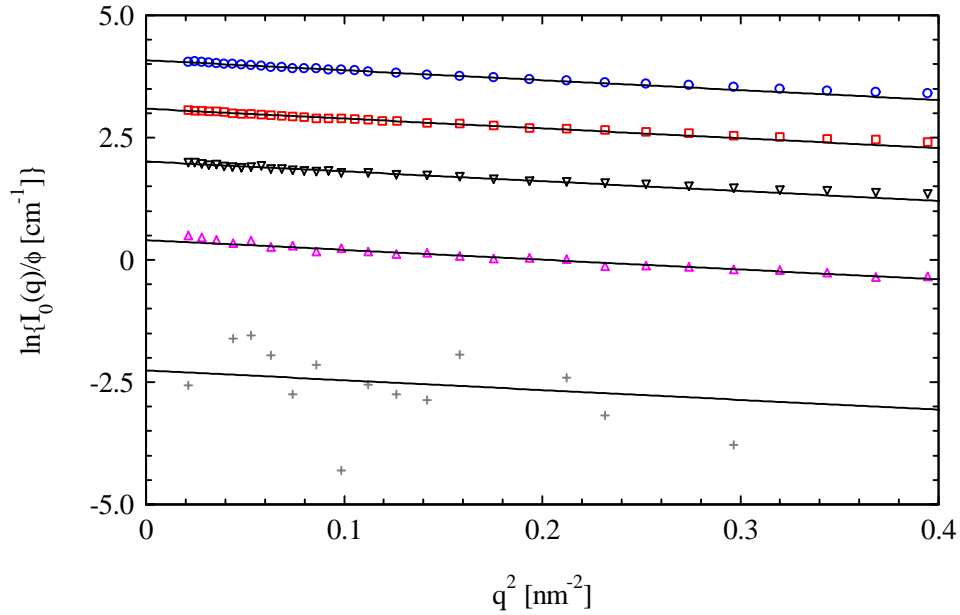


Abbildung 5.19.: G5: Guinierauftragung der Streuintensitäten bei verschiedenen Kontrasten. Die verschiedenen Kontraste Δb wurden durch entsprechende Mischungsverhältnisse an DMA-d9/DMA-h9 eingestellt: 100:0, 70:30, 50:50, 0:100 und 25:75 (von oben nach unten in Vol%).

stimmt. Die Guinierauftragung der Einteilchenstreuintensität $I_0(q)/\phi$ bei verschiedenen Kontrasten ist in Abbildung 5.19 zu sehen. Die in der Abbildung gezeigten Geraden besitzen vergleichbare Steigungen, was auf eine vernachlässigbare Kontrastabhängigkeit des Gyrationradius zurückzuführen ist. Dieses Ergebnis bestätigt sich in der Auftragung von $R_g^2 \Delta b$ gegen Δb (Abb. 5.20 auf der nächsten Seite, Gl. 3.32 auf Seite 30). Hier liegen alle Punkte auf einer Geraden, die durch den Punkt (0,0) geht. Aus der Steigung dieser Geraden ergibt sich der Gyrationradius der Shapefunktion zu $R_{g,\infty} = 2,5 \pm 0,2$ nm.

Aus der Auftragung $\sqrt{I_0(0)}/\phi$ gegen b_m (Abb. 5.21 auf der nächsten Seite) wurden die integralen Parameter \bar{b} , V_p und M_W bestimmt. Dabei ergab sich für das Dendrimer G5 ein mittlerer Kontrast von $\bar{b} = (1,37 \pm 0,07) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (theor. $1,50 \cdot 10^{10}$), ein Teilchenvolumen von $V_p = 21,3 \pm 1,5 \text{ nm}^3$ (theor. 20,8) und ein Molekulargewicht von $M_W = 15150 \pm 1100 \text{ g/mol}$ (theor. 14790).

Die durch Kontrastzerlegung der gemessenen Streuintensitäten erhaltenen partiellen Streufunktionen $(\Delta b)^2 I_S(q)/V_p$, $2\Delta b I_{SI}(q)/V_p$ und $I_I(q)/V_p$ sind in Abbildung 5.22 auf Seite 65 abgebildet (Gl. 5.2 auf Seite 42). Die Kontrastzerlegung der Streuintensität des Dendrimers der fünften Generation zeigt, daß das Dendrimer G5 näherungsweise als ein Molekül mit einer einheitlichen Streulängendichte betrachtet werden kann ($I_I(q)/V_p \approx 0$). Durch eine Sinusfourierücktransformation des Hauptterms $I_S(q)$ erhält man eine Shapefunktion $T(r)$, die über ein Maximum im Zentrum des Moleküls verfügt und nach außen hin abfällt (Gl. 5.4 auf Seite 56). Dieses Ergebnis wurde sowohl durch

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

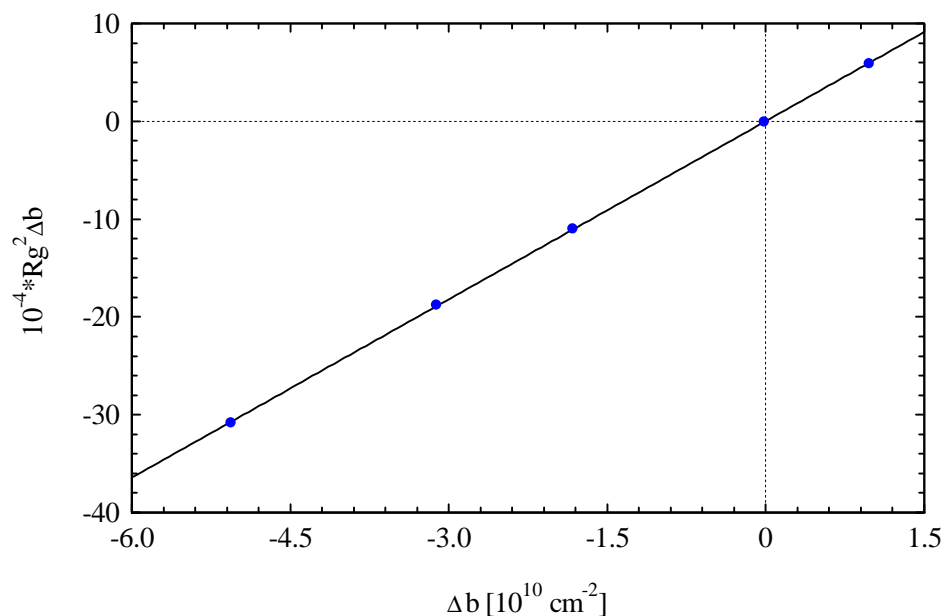


Abbildung 5.20.: G5: Darstellung der Abhängigkeit des Gyrationradius R_g vom Kontrast $\Delta b = \bar{b} - b_m$. Aus der Geraden sind $R_{g,\infty}$ und α berechenbar (Gl. 3.32 auf Seite 30).

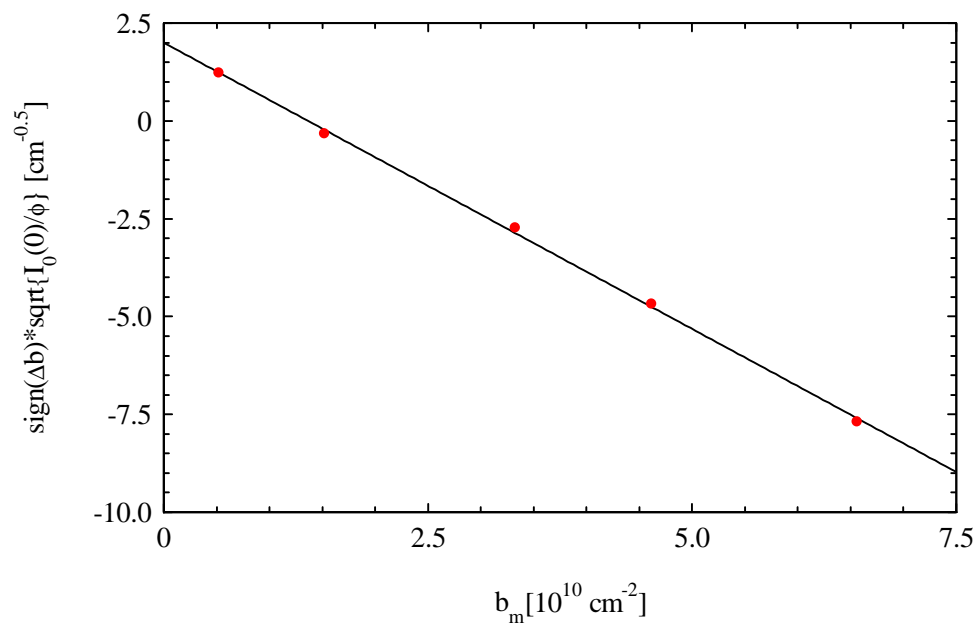


Abbildung 5.21.: G5: Ermittlung der integralen Parameter. Das Vorzeichen der Wurzel wurde aus dem Vorzeichen des zugehörigen Kontrasts des Systems Δb bestimmt. Die Steigung der Geraden liefert V_p , der Achsenabschnitt \bar{b} .

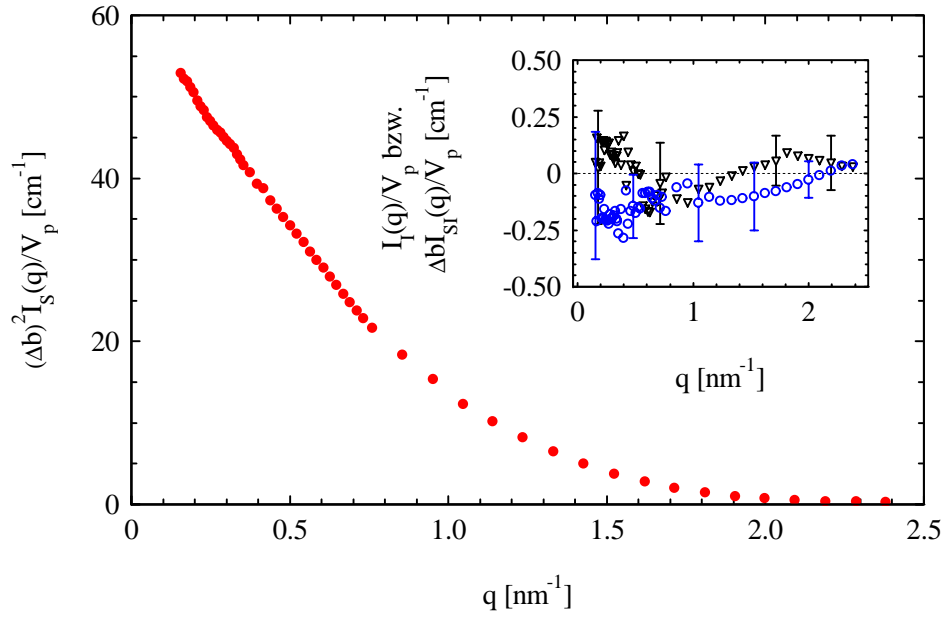


Abbildung 5.22.: G5: Partielle Streufunktionen der gemessenen Streuintensität bei höchstem Kontrast (Gl. 5.3 auf Seite 54). Die ausgefüllten Kreise zeigen die Streuintensität $(\Delta b)^2 I_S(q)/V_p$. Im Inset sind die Terme $I_I(q)/V_p$ und $2\Delta b I_{IS}(q)/V_p$ dargestellt.

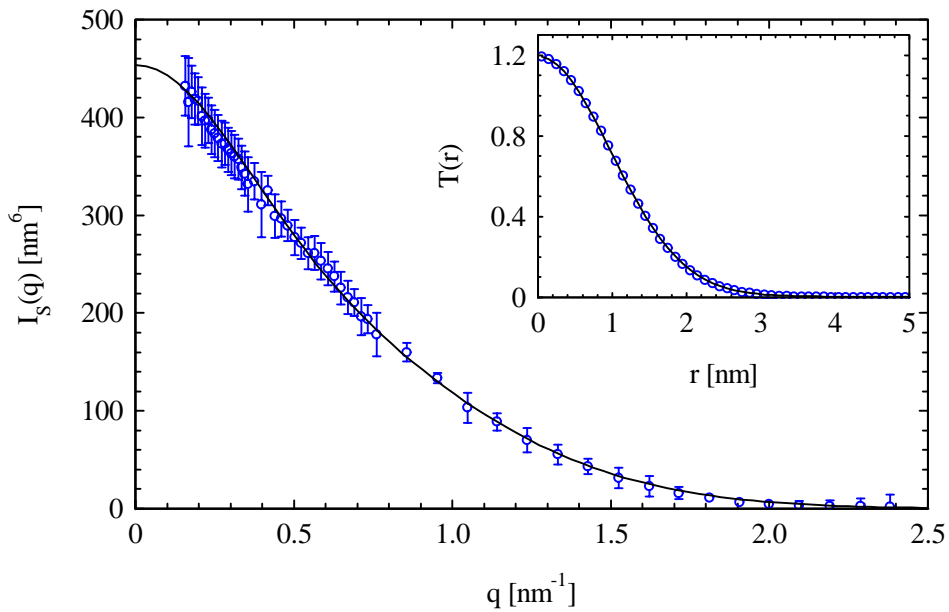


Abbildung 5.23.: G5: Darstellung der aus der Zerlegung der Streuintensitäten bei höchstem Kontrast gewonnenen experimentell bestimmten Streuintensität $I_S(q)$. Die Daten lassen sich durch die Summe aus zwei Gaußfunktionen (Linie) gut beschreiben. Inset: Shapefunktion $T(r)$. Die Shapefunktion $T(r)$ wurde durch direkte Rücktransformation (Punkte) bzw. durch Interpretation der Streuintensität $I_S(q)$ im Fourierraum (Linie) erhalten.

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

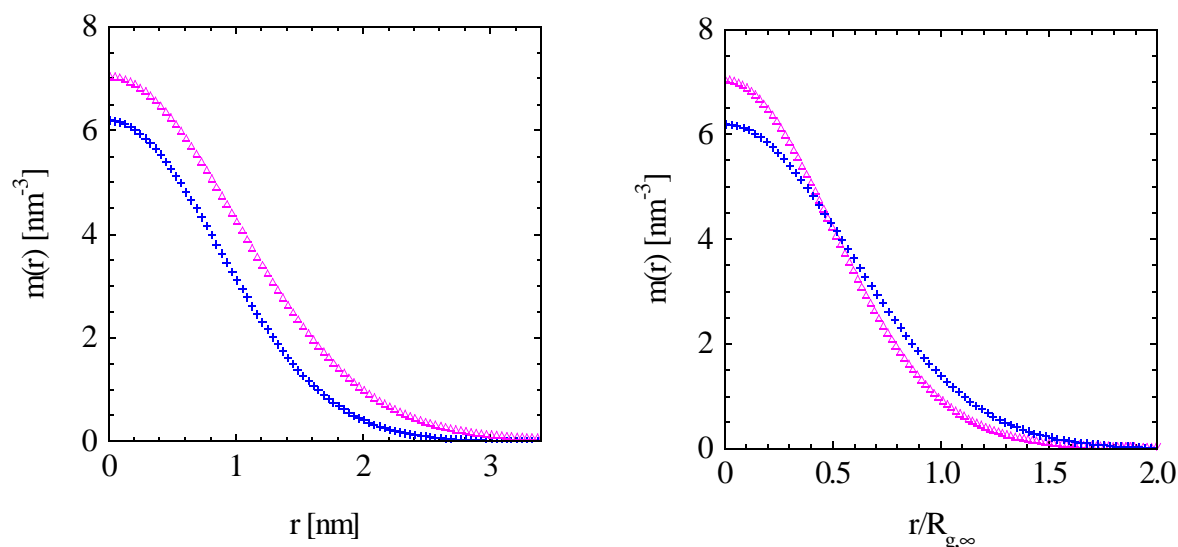


Abbildung 5.24.: Links: Monomerdichteprofile der Dendrimere G4 (Kreuze) und G5 (Dreiecke). Rechts: Um die Dichteprofile besser vergleichen zu können, wurde die Breite der links abgebildeten Verteilungen durch den Gyrationradius der Shapefunktion $R_{g,\infty}$ geteilt.

eine Interpretation der Streuintensität der Shapefunktion im Ortsraum als auch durch eine Interpretation im Fourierraum erhalten. Bei der Interpretation der Streuintensität $I_S(q)$ im Fourierraum war es nicht mehr möglich, den gesamten Verlauf der Streuintensität $I_S(q)$ durch eine Gaußfunktion ausreichend zu beschreiben. Die Summe zweier Gaußfunktionen liefert eine gute Beschreibung über den gesamten Meßbereich (Abb. 5.23 auf der vorherigen Seite). Transformiert man die Streuintensität der Shapefunktion des Poly(propylenimin)-Dendrimers G5 zurück (Gl. 5.4 auf Seite 56), erhält man eine Segmentdichteverteilung, die über ein Maximum im Inneren des Moleküls verfügt und zur Peripherie hin stetig abfällt. Dieses Verhalten steht in Einklang mit neueren theoretischen Betrachtungen, z. B. mit den Arbeiten von Boris und Rubinstein [34]. Auf die theoretischen Arbeiten wurde bereits in Kapitel 2 auf Seite 13 eingegangen.

5.2.3. Einfluß der Generation des Dendrimers

Die Abhängigkeit der radialen Segmentdichteverteilung von der Dendrimergeneration kann mit Hilfe der zugehörigen Monomerdichteprofile $m(r)$ diskutiert werden (Kap. 3.8.3 auf Seite 35). Berücksichtigt man den Zusammenhang von $T(r)$ und $I_S(q)$, geht Gleichung 3.43 auf Seite 35 über in:

$$m(r) = \frac{N_m}{2V_p \pi^2 r} \int_0^\infty q \sin(qr) \sqrt{I_S(q)} dq \quad \text{mit} \quad \sqrt{I_S(q)} = T(q). \quad (5.6)$$

Die Monomerdichteprofile der Dendrimere der vierten (G4) und fünften Generation (G5) werden in Abbildung 5.24 miteinander verglichen. Aufgrund der größeren Mono-

meranzahl ist das Monomerdichteprofil des Dendrimers der fünften Generation breiter und höher als das Monomerdichteprofil des Dendrimers der vierten Generation. Zum Vergleich der Monomerdichteprofile der Dendrimere G4 und G5 wurde der Gyrationradius der Shapefunktion als ein Maß für die räumliche Ausdehnung der Dendrimere verwendet. Durch die Skalierung erkennt man, daß sich Verlauf der beiden Monomerdichteprofile ähnlich ist, jedoch im Falle des Dendrimers G5 etwas steiler abfällt. Der steilere Abfall läßt vermuten, daß sich flexible Dendrimere mit steigender Generation zunehmend wie kolloidale Partikel verhalten. Eine Überprüfung dieser Vermutung war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da keine geeigneten Dendrimere höherer Generation zur Verfügung standen.

5.3. Segmentdichteverteilung steifer Dendrimere

Poly(phenylen)-Dendrimere sind Makromoleküle, die aufgrund der hohen Anzahl an Phenylenheiten ein verhältnismäßig starres Grundgerüst besitzen. Als ein Beispiel für derartige Systeme wurde das Poly(phenylen)-Dendrimer der vierten Generation (G4-M in Abb. 1.2 auf Seite 11) mittels Neutronenkleinwinkelstreuung vermessen. In diesem Kapitel wird die räumlich Struktur der gelösten Dendrimere G4-M mittels der in Kapitel 5.2.1 auf Seite 43 vorgestellten Methode analysiert. Weiterhin wird diskutiert, wie sich eine Einschränkung der konformellen Freiheitsgrade der Monomereinheiten eines Dendrimers auf die Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung auswirkt.

5.3.1. Segmentdichteverteilung des Dendrimers G4-M

Wie bereits im Falle des Dendrimers G5 wird bei der Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung des Dendrimers G4-M nur auf die wichtigsten Auswerteschritte eingegangen. Der Ausgangspunkt der Analyse der Segmentdichteverteilung des Dendrimers G4-M sind die in den Abbildungen 5.25 und 5.26 auf der nächsten Seite gezeigten kontrast- und konzentrationsabhängigen Messungen der Streuintensität des Systems. Im Gegensatz zu den bisher behandelten flexiblen Dendrimeren zeigen die gemessenen Streuintensitäten $I(q)/\phi$ des Dendrimers G4-M ein Seitenmaximum bei $q \approx 1,7 \text{ nm}^{-1}$. Dies ist ein Indiz dafür, daß sich die Segmentdichteverteilung des Poly(propylenimin)-Dendrimers G4-M nicht wie im Falle des flexiblen Dendrimers G4 durch eine Gaußfunktion beschreiben läßt.

Wie bereits in Kapitel 5.2.1.3 auf Seite 49 gezeigt, lassen sich aus dem Guinierdiagramm der Streuintensität $I_0(q)/\phi$ bei verschiedenem Kontrast, über die Kontrastabhängigkeit des Gyrationradius R_g und der Vorwärtsstreuung $I_0(0)$, Rückschlüsse auf die Homogenität der lokalen Streulängendichte des Dendrimers ziehen. Die entsprechende

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

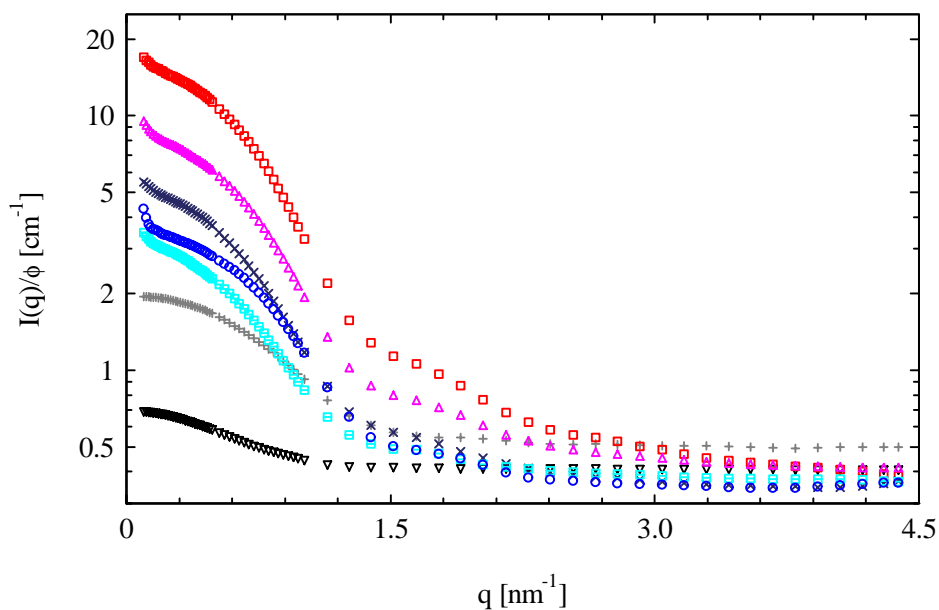


Abbildung 5.25.: Gemessene Streuintensitäten des Dendrimers G4-M bei verschiedenem Kontrast Δb . Bei dieser Serie wurden ca. 75 g/l Dendrimer in entsprechenden Mischungen Toluol-d8/Toluol-h8 gelöst. Die zugehörigen Toluol-d8/Toluol-h8-Mischungen sind: 100:0, 80:20, 70:30, 0:100, 60:40, 10:90 und 40:60 (von oben nach unten in Vol%).

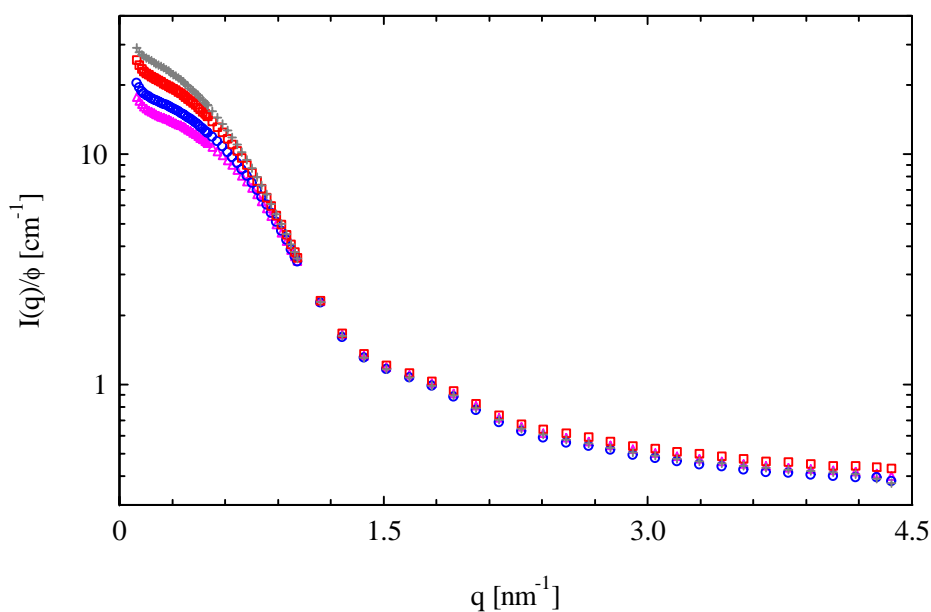


Abbildung 5.26.: G4-M: Gemessene Streuintensitäten $I(q)/\phi$ als Funktion von q . Aus Übersichtsgründen ist nur ein Teil der gemessenen Streuintensitäten abgebildet. Die dargestellten Streuintensitäten gehören zu Volumenbrüchen von 0,018, 0,033, 0,050 und 0,064 (von oben nach unten).

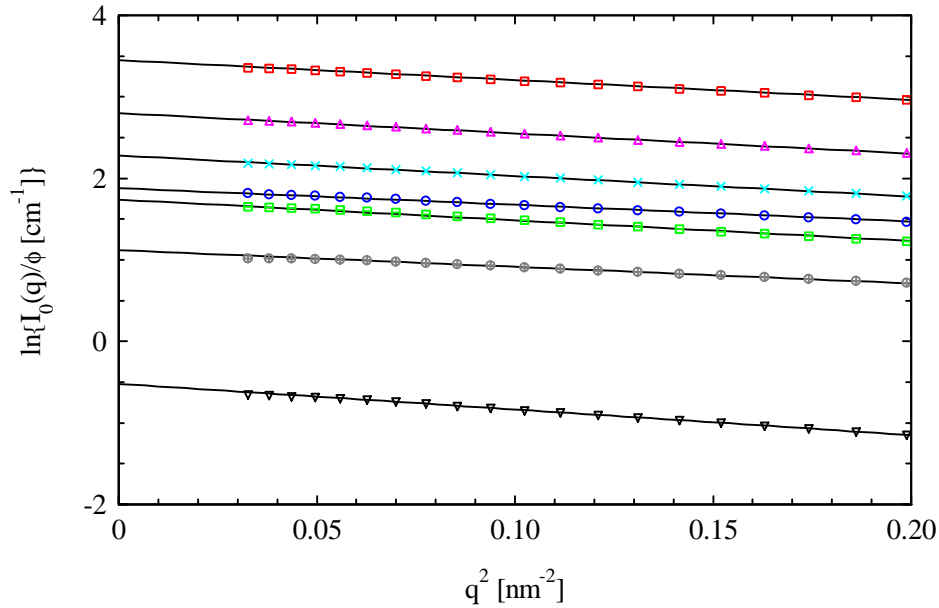


Abbildung 5.27.: G4-M: Guinierauftragung der Streuintensität bei verschiedenem Kontrast. Alle Datensätze wurden vor der Extrapolation auf die Einflüsse des Strukturfaktors und der inkohärenten Streuintensität korrigiert. Die verschiedenen Kontraste Δb wurden durch entsprechende Mischungsverhältnisse an Toluol-d8/Toluol-h8 eingestellt: 100:0, 80:20, 70:30, 0:100, 60:40, 10:90 und 40:60 (von oben nach unten in Vol%).

Auftragung von $\ln(I_0(q)/\phi)$ gegen q^2 ist in Abbildung 5.27 gezeigt (Gl. 3.17 auf Seite 25). Die Geraden in Abbildung 5.27 besitzen im Rahmen der Fehler gleiche Steigungen, was einen vernachlässigbaren Streubeitrag $I_I(q)/V_p$ infolge von Variationen in der lokalen Streukängendichte des Dendrimers vermuten lässt.

In Abbildung 5.28 auf der nächsten Seite sind die Werte von $Rg^2\Delta b$ gegen Δb aufgetragen. Dieses Diagramm zeigt eine lineare Abhängigkeit des Gyrationradius vom Kontrast, wie es für zentrosymmetrische Teilchen erwartet wird (Gl. 3.32 auf Seite 30). Aus dieser Abhängigkeit ergibt sich ein Gyrationradius bei unendlichem Kontrast von $2,6 \pm 0,3$ nm.

In Abbildung 5.29 auf der nächsten Seite sind die Werte von $\sqrt{I_0(0)/\phi}$ gegen b_m aufgetragen. Aus der Auftragung erhält man durch Anwendung der Gleichungen $I_0(0)/\phi = V_p(\bar{b} - b_m)^2$ und $M_W = \rho_S N_A V_p$ einen mittleren Kontrast des Systems von $\bar{b} = 2,42 \pm 0,02 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (theor. $2,47 \cdot 10^{10}$), ein Molekulargewicht von $M_W = 22250 \pm 600 \text{ g/mol}$ (theor. 22927) und ein Teilchenvolumen von $V_p = 30,3 \pm 0,3 \text{ nm}^3$ (theor. 30,2).

Die durch Kontrastzerlegung der Streuintensitäten erhaltenen partiellen Streufunktionen $I_S(q)/V_p$, $I_{SI}(q)/V_p$ und $I_I(q)/V_p$ sind in Abbildung 5.30 auf Seite 71 gezeigt (Gl. 5.2 auf Seite 42). Die partiellen Streuintensitäten $I_I(q)/V_p$ und $2\Delta b I_{IS}(q)/V_p$ schwanken um den Wert Null. Größere strukturelle Inhomogenitäten aufgrund lokaler Unterschiede in

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

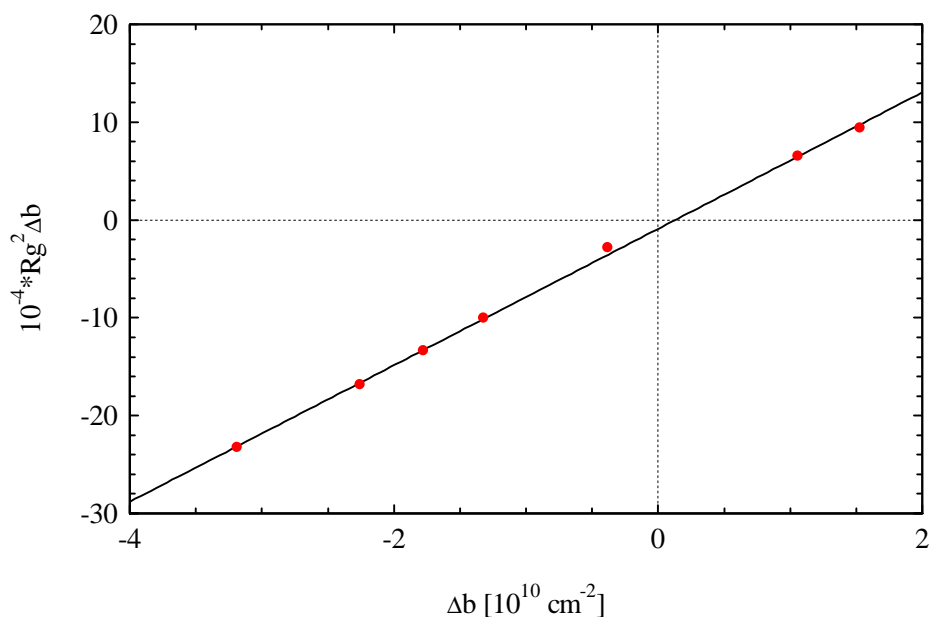


Abbildung 5.28.: *G4-M*: Darstellung der Abhängigkeit des Gyrationradius R_g vom Kontrast $\Delta b = \bar{b} - b_m$. Die der Abbildung 5.28 zugrunde liegenden Gyrationradien wurden aus den Geraden der Abbildung 5.27 auf der vorherigen Seite erhalten (Gl. 3.17 auf Seite 25).

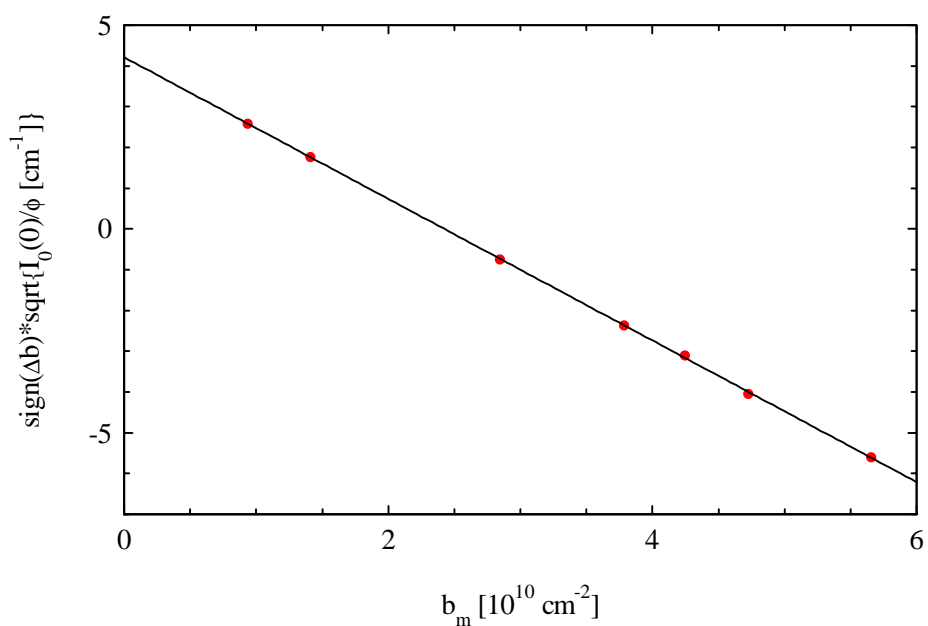


Abbildung 5.29.: Bestimmung der integralen Parameter des Dendrimers *G4-M*. Das Vorzeichen der Wurzel aus der Vorwärtsstreuung wurde aus dem Vorzeichen des zugehörigen Kontrasts Δb bestimmt. Die Steigung der Geraden liefert V_p , der Achsenabschnitt \bar{b} .

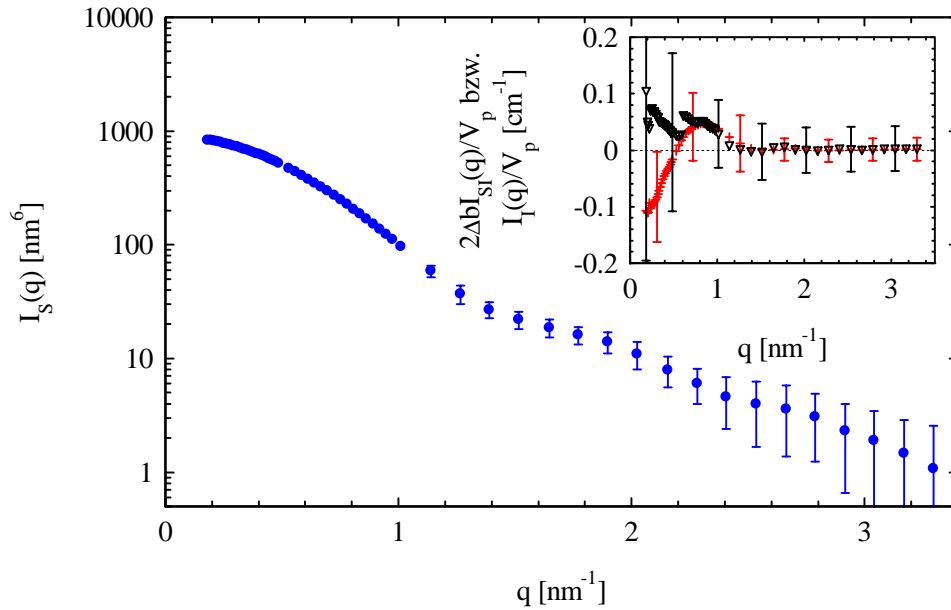


Abbildung 5.30.: G4-M: Partielle Streufunktionen bei höchstem Kontrast (Gl. 5.3 auf Seite 54). Die Punkte zeigen die Streuintensität $I_S(q)$. Im Inset sind die Terme $I_I(q)/V_p$ (Dreiecke) und $2\Delta I_{IS}(q)/V_p$ (Kreuze) gezeigt.

der Streulängendichte innerhalb des Dendrimers können daher ausgeschlossen werden (Kap. 3.7). Im Gegensatz zur gemessenen Streuintensität besitzt der Hauptterm der Zerlegung $I_S(q)$ zwei Nebenmaxima, bei $q \approx 1,7 \text{ nm}^{-1}$ bzw. bei $q \approx 2,8 \text{ nm}^{-1}$. Dies verdeutlicht, daß durch die Kontrastzerlegung der Streuintensitäten Strukturfeinheiten besser erkannt werden können. Die Oszillationen der Streuintensität der Shapefunktion $I_S(q)$ zeigen, daß die Segmentdichteverteilung der Dendrimere G4-M nicht wie im Falle der Dendrimere G4 durch eine Gaußfunktion beschrieben werden kann.

5.3.1.1. Interpretation im Ortsraum

Die oszillierenden Nebenmaxima der Streuintensität der Shapefunktion legen eine im Vergleich zur Gaußfunktion scharfe Teilchengrenze nahe. Bei der direkten Rücktransformation der Streuintensität der Shapefunktion $I_S(q)$ kam es jedoch zu ausgeprägten Abbrucheffekten². Daher ist eine Interpretation der durch direkte Rücktransformation gewonnenen Segmentdichteverteilung nur eingeschränkt möglich. Um zu klären, welche Bereiche der Segmentdichteverteilung durch Abbrucheffekte beeinflusst sind, wird das Ergebnis der direkten Rücktransformation der experimentell bestimmten Streuintensität $I_S(q)$ mit dem Ergebnis der Rücktransformation von deutlich unterschiedlich fortgesetzten Streuinten-

²Auf die Probleme der direkten Rücktransformation der Streuintensität $I_S(q)$ wird in Anhang B.3 auf Seite 126 eingegangen.

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

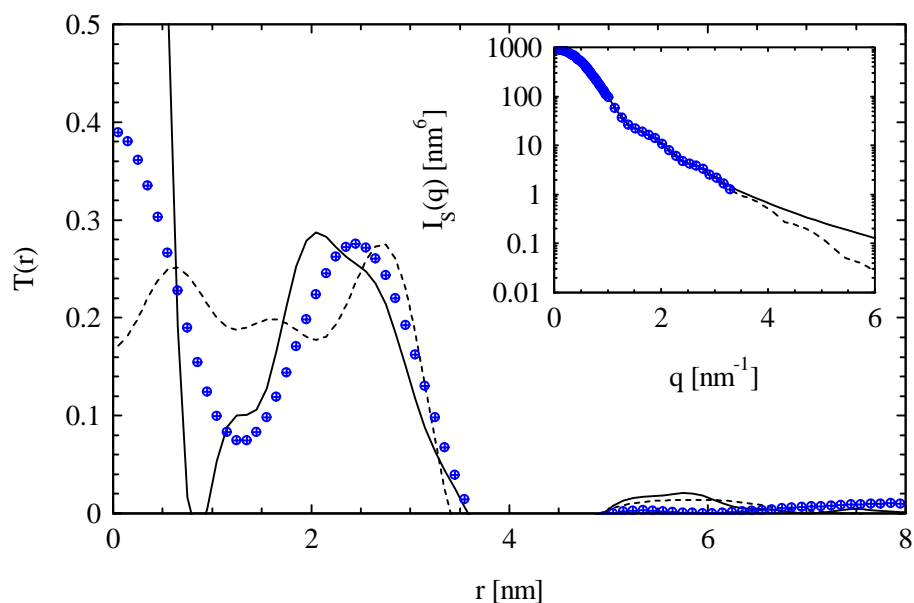


Abbildung 5.31.: *G4-M*: Ergebnis der Rücktransformation der Streuintensität der Shapefunktion in den Ortsraum. Inset: Verschieden fortgesetzte Streuintensitäten der Shapefunktion. Punkte: nur im vordersten Streuvektorbereich fortgesetzt, Linien: zusätzlich zu höheren Streuintensitäten fortgesetzt.

sitäten $I_S(q)$ verglichen³. Abbildung 5.31 zeigt den Einfluß der unterschiedlichen Fortsetzungen auf die mittels Rücktransformation bestimmte Segmentdichteverteilung. Wie schon aufgrund der Oszillationen der Streuintensität $I_S(q)$ zu erwarten, zeigt sich unabhängig von der Fortsetzung eine relativ scharf ausgeprägte Teilchengrenze bei Abständen r von ca. 3,2 nm. Der ähnliche Abfall der Shapefunktionen $T(r)$ im Bereich von $r \approx 2,6 - 3,4$ nm zeigt, daß ein stetiger Abfall der Segmentdichteverteilung wie im Falle des Dendrimers G4 ausgeschlossen werden kann, d. h. im Vergleich zum Dendrimer G4 besitzt das Dendrimer G4-M an der Peripherie deutlich mehr Masse. Die Abbildung 5.31 zeigt ebenfalls, daß bei kleinen Abständen ($r \leq 2$ nm) keine Aussage bzgl. der Segmentdichteverteilung möglich ist.

5.3.1.2. Interpretation im Fourierraum

Bei der Interpretation im Fourierraum wurden verschiedene monodisperse Verteilungen der Shapefunktion $T(r)$ angenommen und ihre Streuintensität mit den experimentellen Daten verglichen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.32 auf der nächsten Seite dargestellt.

³Bei kleinen Streuvektoren ist eine Fortsetzung der Streuintensität mit Hilfe des Guiniergesetzes (Gl. 3.17 auf Seite 25) möglich. Die Fortsetzung der Streuintensität zu hohen Streuvektoren ist nicht eindeutig. Daher wurde im ersten Fall auf die Fortsetzung der Streuintensität $I_S(q)$ zu höheren Streuvektoren verzichtet. Im zweiten Fall wurde die gemessene Streuintensität mit einer q^{-4} -Funktion (=Abfall im doppelt-logarithmischen Diagramm) fortgesetzt. Im dritten Fall wurde die Streuintensität mit ihren Nebenmaxima fortgesetzt.

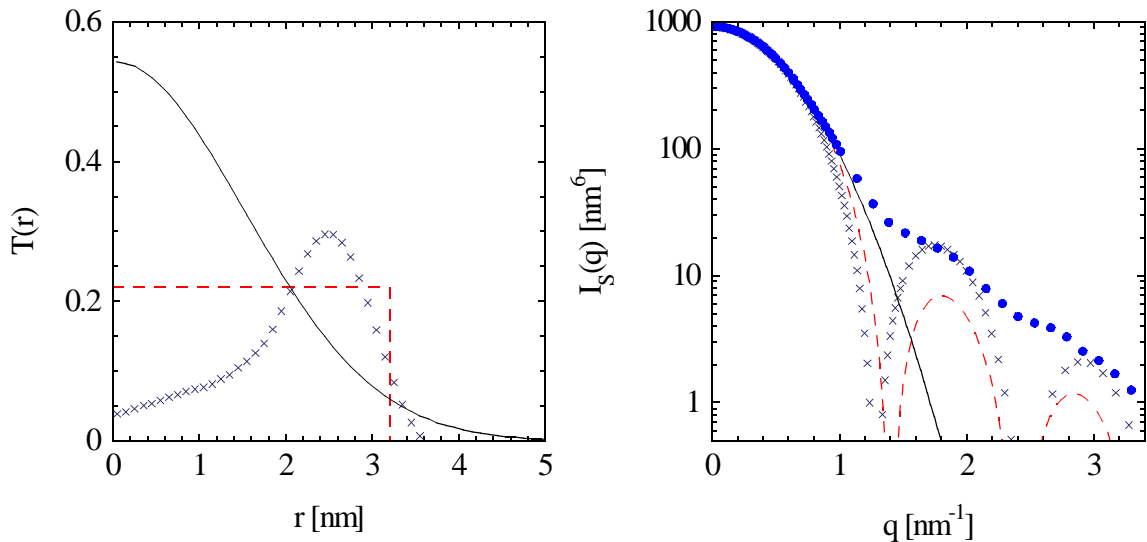


Abbildung 5.32.: Interpretation der Streuintensität der Shapefunktion des Dendrimers G4-M (Punkte) im Fourierraum. Links: Angenommene Shapefunktionen $T(r)$. Rechts: Resultierende Streuintensitäten der Shapefunktion $I_S(q)$.

Man erkennt, daß eine Shapefunktion, die über ein deutliches Maximum im Zentrum des Moleküls verfügt und zur Peripherie hin stetig abfällt, ausgeschlossen werden kann. Die Annahme einer konstanten Shapefunktion führte ebenfalls zu keinem zufriedenstellenden Resultat. Eine Beschreibung des Abfalls der Streuintensität der Shapefunktion $I_S(q)$ mit einem radialsymmetrischen Modell konnte nur erreicht werden, wenn man von einer höheren Segmentdichte an der Peripherie gegenüber dem Zentrum des Moleküls ausging. Als Beispiel für ein derartiges Profil ist in Abbildung 5.32 eine Shapefunktion $T(r)$ gezeigt, die bei höheren Abständen r dem Ergebnis der direkten Rücktransformation (Abb. 5.31 auf der vorherigen Seite) entspricht und bei kleineren Abständen mit einer niedrigeren Dichte fortgesetzt wurde.

Bei der Annahme von radialsymmetrischen, monodispersen Teilchen war es nicht möglich, die Ausprägung der Extrema der experimentellen Streuintensität $I_S(q)$ korrekt zu beschreiben. Mögliche Ursache hierfür sind Abweichungen der Teilchenform von der Radialsymmetrie bzw. eine Polydispersität der Shapefunktion. Da es sich bei den hier vorliegenden Dendrimern G4-M um chemisch perfekte Moleküle handelt⁴, ist eine Polydispersität der Masse bzw. des Volumens des Teilchens nicht möglich. Die Konformation der Dendrimere kann dennoch leicht variieren, z. B. infolge von Drehungen um Einfachbindungen oder cis/trans-Konfiguration der Phenyleinheiten.

Erste MD-Simulationen lassen eine Änderung der Abstände zwischen Monomereinheiten im Bereich von 10 % zu [26, 89]. Für ein radialsymmetrisches Modell bedeutet dies, daß eine Konformation mit einer größeren Ausdehnung eine veränderte Massenver-

⁴Das experimentell ermittelte Molekulargewicht der Dendrimere G4-M entspricht dem theoretisch erwarteten Molekulargewicht.

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

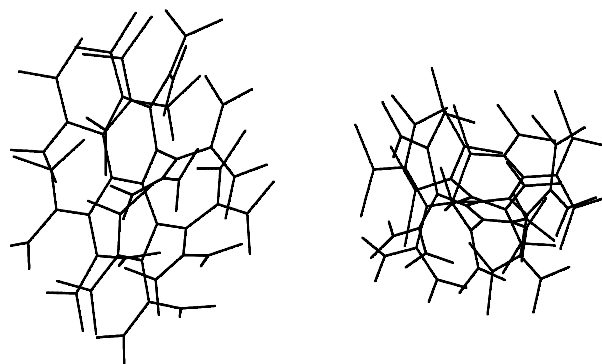


Abbildung 5.33.: *Verschiedene Blickrichtungen auf eine mögliche Konformation eines steifen Dendrimers mit einer linearen Kerneinheit.*

teilung über das Gesamtvolumen aufweisen muß, da sich sonst das Polymervolumen der einzelnen Konformationen und damit das Molekulargewicht unterscheiden. Aus dem Abfall der Streuintensität der Shapefunktion und aus dem Ergebnis der Rücktransformation kann man auf eine erhöhte Massendichte an der Peripherie im Vergleich zum Zentrum des Dendrimers G4-M schließen. Aus diesem Grund wurde eine Beschreibung der Polydispersität in der Konformation anhand eines einfachen Kern-Schale-Modells versucht. Das Modell geht von einer höheren Massendichte der Schale im Vergleich zum Kern aus. Die Abmessungen der Schale und des Kerns werden in diesem Modell so variiert, daß das Teilchenvolumen konstant gehalten wird. Auch bei Berücksichtigung einer möglichen Konformationspolydispersität durch dieses Modell, konnte die Streuintensität $I_S(q)$ nicht beschrieben werden. Um die geringe Ausprägung der Maxima der Streuintensität der Shapefunktion $I_S(q)$ zu beschreiben, war eine Polydispersität in der Konformation von über 20 % nötig. Ein derartig hoher Wert ist chemisch nicht realistisch. Weiterhin werden selbst bei einer angenommenen Polydispersität in der Konformation von 20 % die Positionen und die Abstände der Nebenmaxima nicht korrekt wiedergegeben.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß eine Beschreibung der Streuintensität $I_S(q)$ mit einem radialsymmetrischen Teilchenmodell nicht möglich ist. Mögliche Ursachen hierfür sind Abweichungen von der Radialsymmetrie durch innere Inhomogenitäten in der Segmentdichteverteilung, die selbst bei einer Mittelung über alle Konformere erhalten bleiben bzw. Abweichungen der äußeren Form des Dendrimers von der Radialsymmetrie. Beide Möglichkeiten lassen sich durch ein steiferes dendritisches Gerüst erklären. Erste MD-Simulationen an diesen Systemen zeigen die Dendrimere in Momentaufnahmen als leicht asymmetrische Partikel [26, 89]. Abbildung 5.33 zeigt eine mögliche Konformation eines steifen Dendrimers mit einer linearen Kerneinheit. In der Momentaufnahme ist ebenfalls die Abweichung der äußeren Form von der Radialsymmetrie zu erkennen. Bereits mit Hilfe dieses stark vereinfachten Dendrimersmodells, das die Steifheit der dendritischen Architektur vorausgesetzt und eine Konformationsänderung nur infolge einer Drehbarkeit um eine Bindungsstelle erlaubt, gelangt man zu einer besseren Übereinstimmung zwischen

der berechneten und der experimentell bestimmten Streuintensität der Shapefunktion. Für einen quantitativen Vergleich der Streuexperimente mit Dendrimermodellen müssen noch weitere Simulationen, die auch Aussagen über die mittleren Konformationen von Poly(phenylen)-Dendrimeren treffen, durchgeführt werden.

5.3.2. Einfluß der Steifheit des dendritischen Gerüsts

Einen ersten Beleg für die unterschiedliche Steifheit der Dendrimere G4 und G4-M erhält man aus einem Vergleich der Gyrationenradien der Shapefunktion $R_{g,\infty}$ bezogen auf die Monomerlänge l_0 . Der Gyrationenradius der Shapefunktion bezieht sich auf unendliche Kontrastbedingungen und ist daher gleich dem Massengyrationenradius. Bei der Abschätzung der Verhältnisse von $R_{g,\infty}/l_0$ wurden die in Literatur [67] tabellierten Längen von kovalenten Bindungen verwendet und von einer annähernd planaren Konformation ausgegangen. Für die Dendrimere G4-M wurde ein Wert von $R_{g,\infty}/l_0 \approx 3,2$ und für die Dendrimere G4 ein Wert von $R_{g,\infty}/l_0 \approx 2,5$ abgeschätzt. Die mittlere Konformation der Poly(phenylen)-Dendrimere G4-M ist folglich im Vergleich zu der mittleren Konformation der Poly(propylenimin)-Dendrimere G4 ausgestreckter. Die ausgestrecktere mittlere Konformation weist auf die höhere Steifheit dieses Dendrimergerüsts hin.

Die Steifheit der Dendrimerarchitektur äußert sich ebenfalls im zugehörigen Monomerdichteprofil $m(r)$. Das Dendrimer G4-M besitzt im Vergleich zum Dendrimer G4 deutlich mehr Masse an der Peripherie des Moleküls. Weiterhin fällt im Falle des Dendrimers G4-M die Massendichteverteilung an der Peripherie deutlich steiler ab. Zu diesem Ergebnis kam man auch durch eine radialsymmetrische Beschreibung der Streuintensität der Shapefunktion im Fourierraum. Darüberhinaus konnte hier gezeigt werden, daß ein radialsymmetrisches Modell auch bei Berücksichtigung einer Polydispersität in der Konformation nicht geeignet ist, um die Streuintensität der Shapefunktion $I_S(q)$ ausreichend zu beschreiben. Aus den aufgezählten Fakten läßt sich auf ein steifes Grundgerüst des Dendrimers G4-M schließen. Dieser kurze Vergleich zeigt, daß sich eine erhöhte Steifheit in der Dendrimerarchitektur durch eine erhöhte Massendichte an der Peripherie äußert.

5. Bestimmung der radialen Segmentdichteverteilung

6. Räumliche Verteilung der Endgruppen eines flexiblen Dendrimers

Die Kenntnis der räumlichen Verteilung der Endgruppen eines Dendrimers erlaubt die Diskussion einer möglichen Rückfaltung von Dendrimersegmenten zum Molekülzentrum hin. Nachfolgend wird auf die experimentelle Bestimmung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Endgruppen innerhalb eines Dendrimers eingegangen. Bei der folgenden Analyse wird eine Methode verwendet, die voraussetzt, daß die räumliche Struktur eines gelösten Dendrimers durch eine Deuterierung der Endgruppen nicht verändert wird. Die verwendete Analyseverfahren basiert auf einem Vergleich der partiellen Streufunktionen eines protonierten Dendrimers mit den partiellen Streufunktionen der entsprechenden Endgruppen-deuterten Variante. Aus diesem Grund wurden an einem Dendrimer der Struktur des Dendrimers G4, welches über deuterierte Endgruppen verfügt (G4-D in Abb. 1.2 auf Seite 11)¹ Kontrastvariationsexperimente durchgeführt. Die Neutronenkleinwinkelstreuemessungen wurden dabei unter identischen Bedingungen, wie z. B. Konzentrationen an Polymer und Streulängendichte der Lösungsmittel, wie beim protonierten System G4 durchgeführt.

6.1. Ausschluß eines Einflusses des Deuterierungsprozesses auf die radiale Struktur des gelösten Dendrimers

Der Ausgangspunkt bei der Bestimmung der Endgruppenverteilung sind kontrast- und konzentrationsabhängige Messungen des Systems (Abb. 6.1 auf der nächsten Seite und

¹Das teildeuterte Dendrimer der vierten Generation (G4-D) wurde von Frau Werner aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Vögtle (Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn) im Rahmen ihrer Dissertation synthetisiert. Das Dendrimer G4-D wurde über Reaktion der Aminvorstufe mit deuteriertem Phenylisocyanat hergestellt. Dabei wurde die selbe Charge der Aminvorstufe wie beim Dendrimer G4 (protonierte Variante) verwendet.

6. Räumliche Verteilung der Endgruppen eines flexiblen Dendrimers

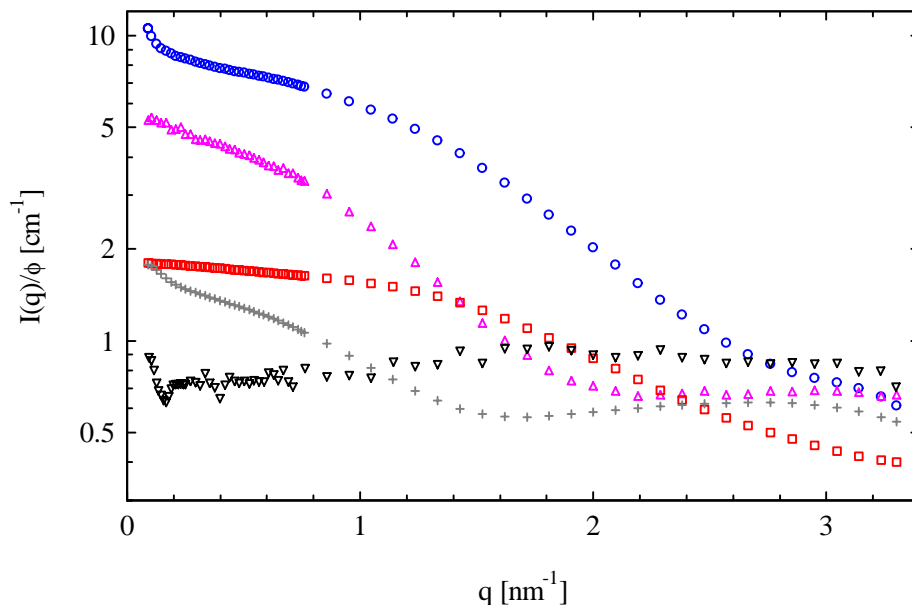


Abbildung 6.1.: Gemessene Streuintensitäten des Dendrimers G4-D bei verschiedenem Kontrast Δb . Bei dieser Serie wurden ca. 40 g/l Dendrimere in entsprechenden Mischungen DMA-d9/DMA-h9 gelöst. Die zugehörigen DMA-d9/DMA-h9-Mischungen in Vol% sind: 100:0, 0:100, 70:30, 25:75 und 50:50 (von oben nach unten).

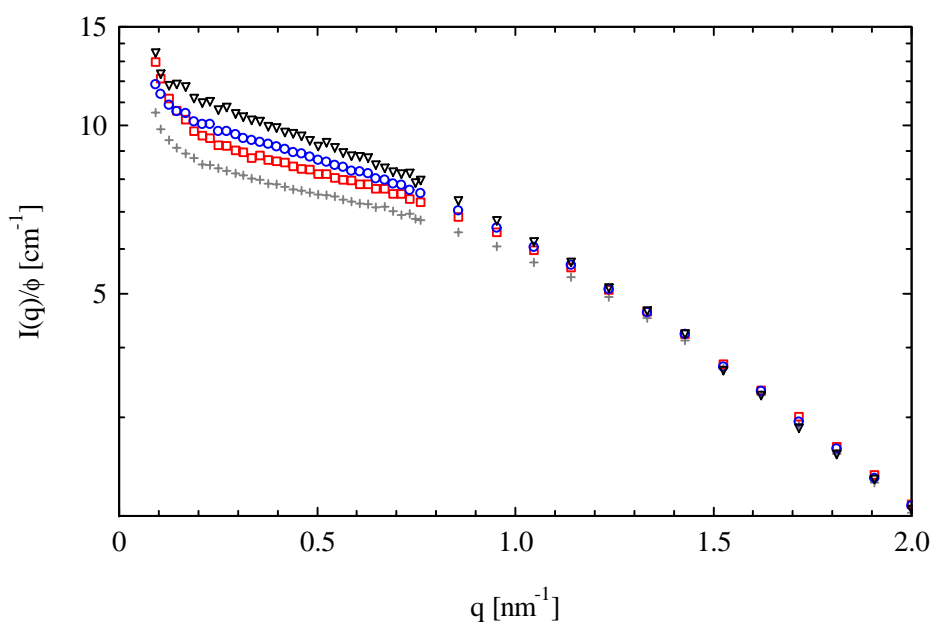


Abbildung 6.2.: Gemessene Streuintensitäten $I(q)/\phi$ des Dendrimers G4-D als Funktion von q . Die dargestellten Streuintensitäten gehören zu Volumenbrüchen von 0,009, 0,016, 0,025 und 0,033 (von oben nach unten).

6.1. Einfluß des Deuterierungsprozesses auf die radiale Struktur

Abb. 6.2 auf der vorherigen Seite). Die gemessenen Streuintensitäten sind im vorderen Streuvektorbereich ($q \leq 0,20 \text{ nm}^{-1}$) vermutlich infolge von Aggregatbildung verfälscht. Dies zeigte sich durch eine nicht-lineare Abhängigkeit der gemessenen Streuintensitäten in diesem Streuvektorbereich in einer Auftragung von $S(q)$ gegen q^2 (Gl. 3.19 auf Seite 26). Bei der nachfolgenden Analyse der Segmentdichteverteilung des Dendrimers G4-D werden diese Punkte nicht berücksichtigt. Die Differenzen der gemessenen Streuintensitäten im Auslaufbereich in Abbildung 6.1 auf der vorherigen Seite lassen sich auf Normierungsprobleme und leichte Unterschiede in der optischen Weglänge zurückführen.

Zur Untersuchung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Endgruppen werden die partiellen Streufunktionen $I_S(q)$, $I_{SI}(q)$ und $I_I(q)$ (Gl. 3.30 auf Seite 29) verwendet, da sie alle Informationen über die Struktur der Dendrimere beinhalten, die aus der Streuintensität zugänglich sind. Ein Einfluß der Deuterierung auf die radiale Struktur des Dendrimers in Lösung kann ausgeschlossen werden, wenn die experimentell bestimmten Streuintensitäten der Shapefunktionen $I_S(q)$ der Dendrimere G4 und G4-D gleich sind. Der Grund hierfür ist, daß $I_S(q) \cong V_p^2 \exp\left(\frac{-R_{g,\infty}^2 q^2}{3}\right)$ gilt. Der Nachweis, daß die Streuintensität $I_S(q)$ (und damit auch $T(r)^2$ und der Strukturfaktor³ $S(q)$ für beide Dendrimervarianten gleich sind, ist Voraussetzung für die weitere Analyse und bestätigt außerdem die Methode der Kontrastzerlegung.

Abbildung 6.3 auf der nächsten Seite zeigt den Einfluß der Teildeuterierung auf die Streuintensitäten $I(q)/\phi$ bei verschiedenem Kontrast. Die gemessenen Streuintensitäten der Dendrimere G4 (protoniert) und G4-D (teildeuteriert) unterscheiden sich trotz gleicher Meßbedingungen in ihrer Absoluthöhe und in ihrem Verlauf beträchtlich. Ursache hierfür ist die Änderung in der Streulängendichteverteilung infolge der Teildeuterierung des Dendrimers. Die Streuintensitäten des Dendrimers G4 bei verschiedenem Kontrast wurden in Kapitel 5 auf Seite 41 ausführlich behandelt. Die Analyse der Streuintensitäten des Dendrimers G4-D erfolgte analog. Im folgenden wird auf die wesentlichen Schritte der Analyse der Streuintensitäten des teildeuterierten Dendrimers G4-D und auf die Unterschiede zu den entsprechenden Ergebnissen der protonierten Variante G4 eingegangen.

Aufgrund der deuterierten Endgruppen erwartet man im Falle des Dendrimers G4-D einen Streubeitrag infolge von Variationen in der lokalen Streulängendichte. Bei der Bestimmung des inkohärenten Streubeitrags wird daher als Startwert nicht mehr die Höhe der Streuintensität $I(q)/\phi$ bei großen Streuvektoren verwendet, da diese eine Kombination aus I_{incoh}/V_p und $I_I(q)S(q)/V_p$ ist. Der für die iterative Auswerte-

²Das Quadrat der Shapefunktion $T(r)$ ist über eine inverse Fouriertransformation mit der Streuintensität $I_S(q)$ verknüpft (Gl. 3.31 auf Seite 30).

³Bei Konzentrationen unterhalb der Überlappkonzentration zweier Dendrimermoleküle wird der experimentelle Strukturfaktor ausschließlich durch die Shapefunktion $T(r)$ bestimmt.

6. Räumliche Verteilung der Endgruppen eines flexiblen Dendrimers

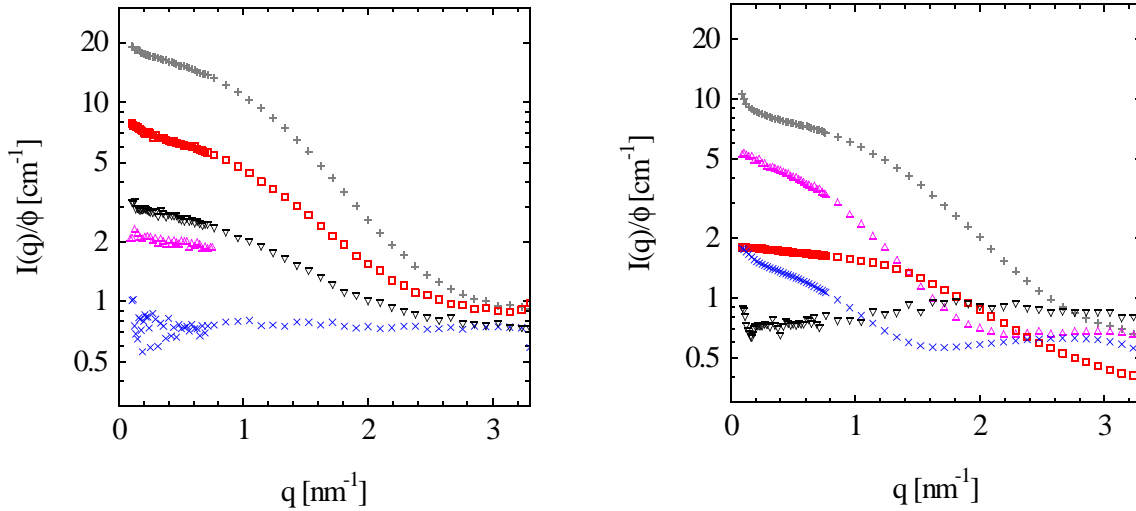


Abbildung 6.3.: Gemessene Streuintensitäten der Dendrimere G4 (links) und G4-D (rechts) bei verschiedenem Kontrast Δb . Bei diesen Serien wurden ca. 40 g/l Dendrimer in entsprechenden Mischungen DMA-d9/DMA-h9 gelöst. Die zugehörigen DMA-d9/DMA-h9-Mischungen in Vol% sind: 100:0, 70:30, 50:50, 0:100 und 25:75 (für G4 von oben nach unten) bzw. 100:0, 0:100, 70:30, 25:75 und 50:50 (für G4-D von oben nach unten).

methode benötigte Startwert der inkohärenten Streuintensität wurde folgendermaßen abgeschätzt: Der bei der protonierten Variante G4 bestimmte inkohärente Streubeitrag I_{incoh}^{G4}/V_p wurde durch die Anzahl der Protonen des Dendrimers G4 geteilt und mit der Anzahl an Protonen der teildeuterten Variante G4-D multipliziert. Die Anzahl der Protonen stammte aus der jeweiligen Summenformel. Der so bestimmte Startwert von $I_{incoh}^{G4-D}/V_p = 0,55 \text{ cm}^{-1}$ stimmte praktisch mit dem Endwert der iterativen Auswertung überein ($I_{incoh}^{G4-D}/V_p = 0,59 \text{ cm}^{-1}$). Diese Tatsache ist ein Beleg für die vollständige Deuterierung der Endgruppen des Dendrimers G4-D.

Abbildung 6.4 auf der nächsten Seite zeigt das Guinierdiagramm der Streuintensitäten bei verschiedenem Kontrast für das System G4-D⁴. Die starken Änderungen der Steigungen sind direkt auf die Kontrastabhängigkeit des Gyrationradius zurückzuführen (Gl. 3.32 auf Seite 30). Die Kontrastabhängigkeit des Gyrationradius des Dendrimers G4-D ist deutlich ausgeprägter als im Falle des protonierten Dendrimers, was auf die Teildeuterierung des Dendrimers zurückgeführt werden kann. Die Streuintensität des teildeuterten Dendrimers bei kleinstem Kontrast (DMA-d9/DMA-h9 50:50, d. h. $\Delta b = -0,38 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) ist unsicher. Der Grund für die Unsicherheit der Daten ist, daß der Hauptanteil der gemessenen Streuintensität $I(q)/\phi$ bei diesem Kontrast durch die inkohärente Streuintensität I_{incoh}/V_p bestimmt wird (Gl. 5.2 auf Seite 42). Der inko-

⁴Für das Dendrimer G4 wurde das entsprechende Guinierdiagramm der Streuintensitäten bei verschiedenem Kontrast bereits in Abbildung 5.8 auf Seite 51 gezeigt.

6.1. Einfluß des Deuterierungsprozesses auf die radiale Struktur

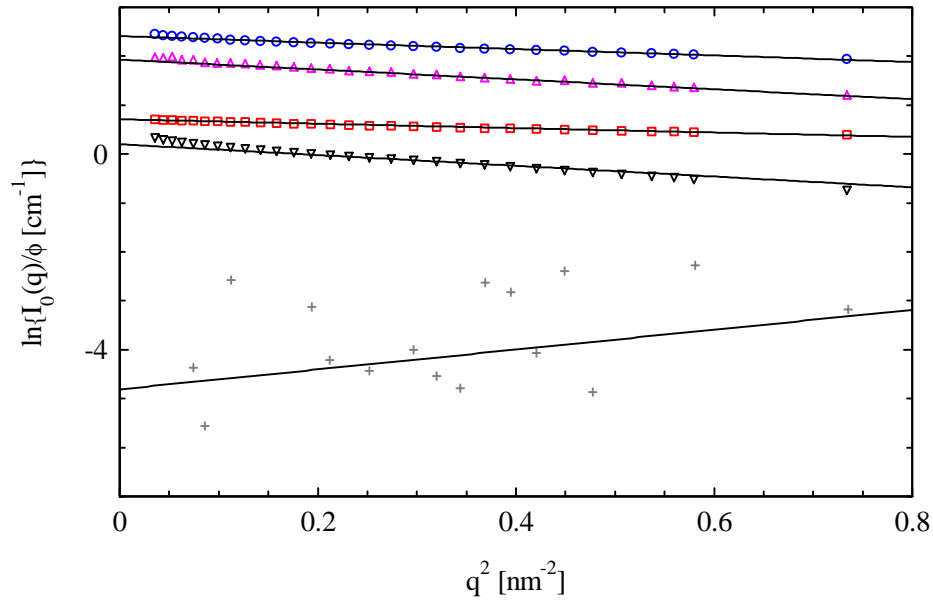


Abbildung 6.4.: G4-D: Guinierauftragung der Streuintensität bei verschiedenem Kontrast. Alle Datensätze wurden vor der Extrapolation auf die Einflüsse des Strukturfaktors und der inkohärenten Streuintensität korrigiert. Die zugehörigen DMA-d9/DMA-h9-Mischungen in Vol% sind: 100:0, 0:100, 70:30, 25:75 und 50:50 (von oben nach unten).

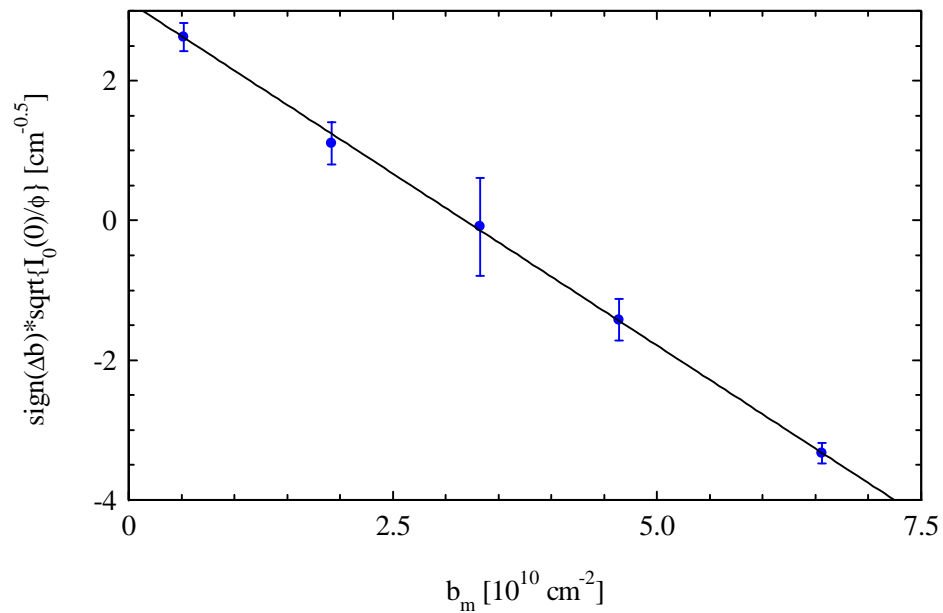


Abbildung 6.5.: G4-D: Auftragung der Quadratwurzel der Vorwärtsstreuung, die durch Guinierextrapolation erhaltenen wurde (Gl. 3.17 auf Seite 25), gegen die Streulängendichte des Lösungsmittels. Das Vorzeichen der Wurzel wurde aus dem Vorzeichen des zugehörigen Kontrasts Δb des Systems bestimmt. Die Steigung der Geraden liefert V_p , der Achsenabschnitt \bar{b} .

6. Räumliche Verteilung der Endgruppen eines flexiblen Dendrimers

härente Anteil an der gemessenen Streuintensität nimmt mit steigendem Streuvektor zu. Aus dieser Tatsache ergibt sich in Einklang mit der Theorie in der Nähe des match-point ein negativer Wert für R_g^2 (R_g ist über die Steigung der Geraden zugänglich, Gl. 3.17 auf Seite 25). Auf die Bestimmung des genauen Werts von R_g wurde bei diesem Kontrast verzichtet. Für die weitere Auswertung wurde nur ein Schätzwert von $I_0(0)/\phi$ (aus dem y-Achsenabschnitt berechnet) verwendet.

In Abbildung 6.5 auf der vorherigen Seite sind die Werte von $\sqrt{I_0(0)/\phi}$ gegen b_m bei verschiedenen Kontrasten für das Dendrimer G4-D aufgetragen. Aus der Auftragung erhält man durch Anwendung der Gleichungen $I_0(0)/\phi = V_p(\bar{b} - b_m)^2$ und $M_W = \rho_S N_A V_p$ einen mittleren Kontrast des Systems von $\bar{b} = 3,18 \pm 0,18 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (theor. $3,17 \cdot 10^{10}$), ein Molekulargewicht von $M_W = 7111 \pm 330 \text{ g/mol}$ (theor. 7487) und ein Teilchenvolumen von $V_p = 9,7 \pm 0,6 \text{ nm}^3$. Das Dendrimer G4-D ist im Rahmen der experimentellen Fehler strukturperfekt.

Nach der Bestimmung des mittleren Kontrasts \bar{b} wurde eine Kontrastzerlegung der experimentell bestimmten Streuintensitäten $I_0(q)$ durchgeführt (Gl. 5.2 auf Seite 42). Das Ergebnis der Kontrastzerlegung und die daraus bestimmte Shapefunktion sind in Abbildung 6.6 auf der nächsten Seite zu sehen. Im Falle des Dendrimers G4-D liefert die Kontrastzerlegung einen Hauptterm $I_S(q)$, der mit dem der protonierten Variante G4 übereinstimmt (Abb. 6.6 auf der nächsten Seite unten links). Im Gegensatz zum G4 sind die weiteren Terme, $I_I(q)$ und $I_{SI}(q)$ deutlich von Null verschieden (Abb. 6.6 auf der nächsten Seite oben rechts). Dies ist eine Folge der durch die Teildeuterierung hervorgerufenen Kontrastunterschiede innerhalb des Moleküls. Die Streuintensitäten $I_{SI}(q)$ und $I_I(q)$ durchlaufen ein Extrema. Im Grenzfall $q \rightarrow 0$ laufen sie auf Null zu, wie es die Theorie voraussagt [29]. Die Genauigkeit des Kreuzterms ist im Vergleich zum Selbstterm höher, da $I_{SI}(q)$ linear mit dem Kontrast skaliert.

Der Vergleich der Ergebnisse der Kontrastzerlegung der Streuintensitäten der Dendrimere G4 bzw. G4-D zeigt, daß die Streuintensitäten $I_S(q)/V_p$ gleich sind (Abb. 6.6 auf der nächsten Seite unten links). Das bedeutet, auf der Ebene der Shapefunktion $T(r)$ sind keine Unterschiede zwischen den Dendrimern G4 und G4-D festzustellen. Die Konformation des Dendrimers in Lösung wird folglich nicht durch den Deuterierungsgrad beeinflusst. Dies bestätigt sich bei einer Betrachtung der Strukturfaktoren. Bei gleichen Konzentrationen und bei gleichen Kontrasten stimmen die Strukturfaktoren des protonierten und des teildeuterierten Dendrimers im Rahmen der Fehler überein (Abb. 6.7 auf Seite 84).

6.1. Einfluß des Deuterierungsprozesses auf die radiale Struktur

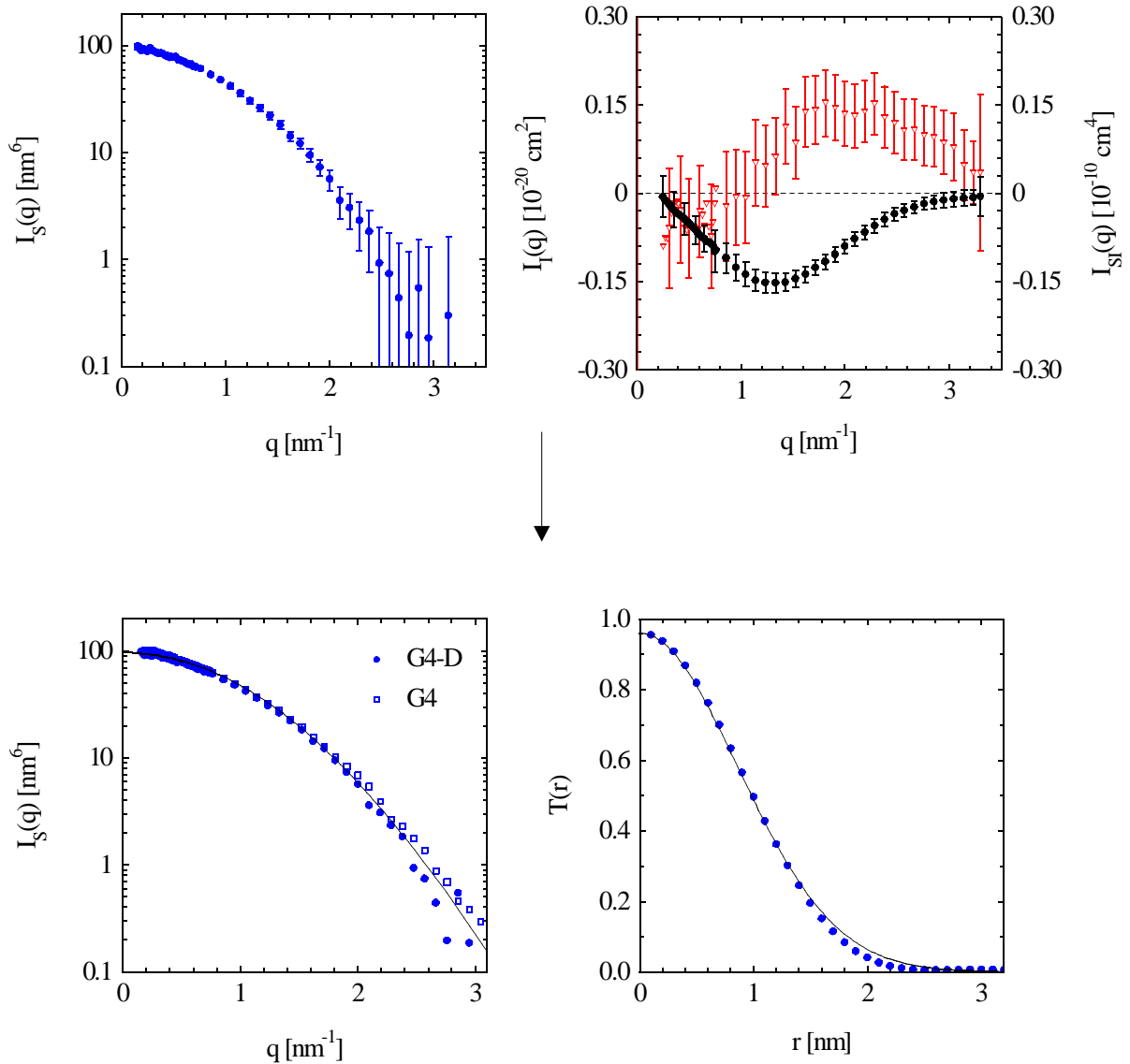


Abbildung 6.6.: G4-D: Einfluß der Teildeuterierung auf die räumliche Struktur der gelösten Dendrimere. Oben: Aus der Kontrastzerlegung gewonnene partielle Streuintensitäten $I_S(q)$, $I_I(q)$ und $I_{SI}(q)$ des teildeuterierten Dendrimers G4-D (Gl. 5.3 auf Seite 54). Die Streuintensität $I_I(q)$ wird durch Dreiecke und die Streuintensität $I_{SI}(q)$ durch Punkte symbolisiert. Unten: Vergleich der partiellen Streuintensitäten $I_S(q)$ des Dendrimers G4 und des Dendrimers G4-D und zugehöriger Fit mit einer Gaußfunktion. Zusätzlich wird die Shapefunktion $T(r)$ gezeigt. Die Shapefunktion wurde auf zwei Arten bestimmt: In einem Fall wurde sie durch direkte Rücktransformation der experimentellen Werte der Streuintensität $I_S(q)$ erhalten (Punkte), im anderen Fall wurde die Shapefunktion aus dem Fit an die experimentelle Streuintensitäten $I_S(q)$ der Dendrimere G4 und G4-D berechnet (Linie).

6. Räumliche Verteilung der Endgruppen eines flexiblen Dendrimers

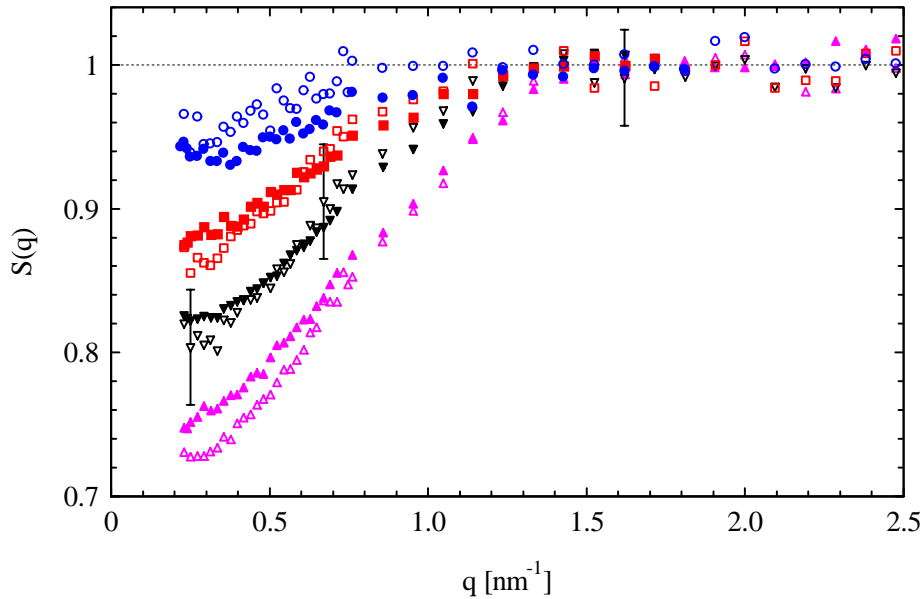


Abbildung 6.7.: Vergleich der ermittelten Strukturformfaktoren $S(q)$ des teildeuterierten Dendrimers G4-D (ungefüllte Symbole) und des protonierten Dendrimers G4 (gefüllte Symbole). Die leichten Abweichungen zwischen den Strukturformfaktoren des Dendrimers G4 und G4-D sind auf Unterschiede in der Teilchendichte und auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Die zugehörigen Volumenbrüche von oben nach unten sind: 0,008, 0,016, 0,025 für G4-D und 0,033 bzw. 0,009, 0,017, 0,025 und 0,034 für G4.

6.2. Bestimmung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Endgruppen

Die folgende Bestimmung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Endgruppen basiert auf einem Vergleich des Streuverhaltens der Dendrimere G4 (protoniert) und G4-D (Endgruppen-deuteriert). Die Dendrimere G4 und G4-D unterscheiden sich nur durch die verschiedenen Streulängendichten der Endgruppen. Durch einen Vergleich der Streulängendichteverteilungen kann man daher Rückschlüsse auf den Aufenthaltsort der Endgruppen ziehen.

Über die Kontrastabhängigkeit der Gyrationradien R_g sind die Abweichungen der Streulängendichteverteilung von ihrem Mittelwert \bar{b} zugänglich (Kap. 3.7.2 auf Seite 30, Gl. 3.32 auf Seite 30). Als Maß für die Ausdehnung der räumlichen Inhomogenitäten der Streulängendichteverteilung wird dabei der Parameter α verwendet, der sich aus dem y-Achsenabschnitt einer Geraden ergibt, wenn man $R_g^2 \Delta b$ gegen Δb aufträgt. Die Kontrastabhängigkeit der Gyrationradien der Dendrimere mit deuterierten und nicht markierten Endgruppen ist in Abbildung 6.8 auf der nächsten Seite zu sehen. In Tabelle 6.1 auf der nächsten Seite sind die zugehörigen Werte der Gyrationradien in Abhängigkeit des Kontrasts für die untersuchten Systeme G4 und G4-D aufgelistet.

6.2. Bestimmung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Endgruppen

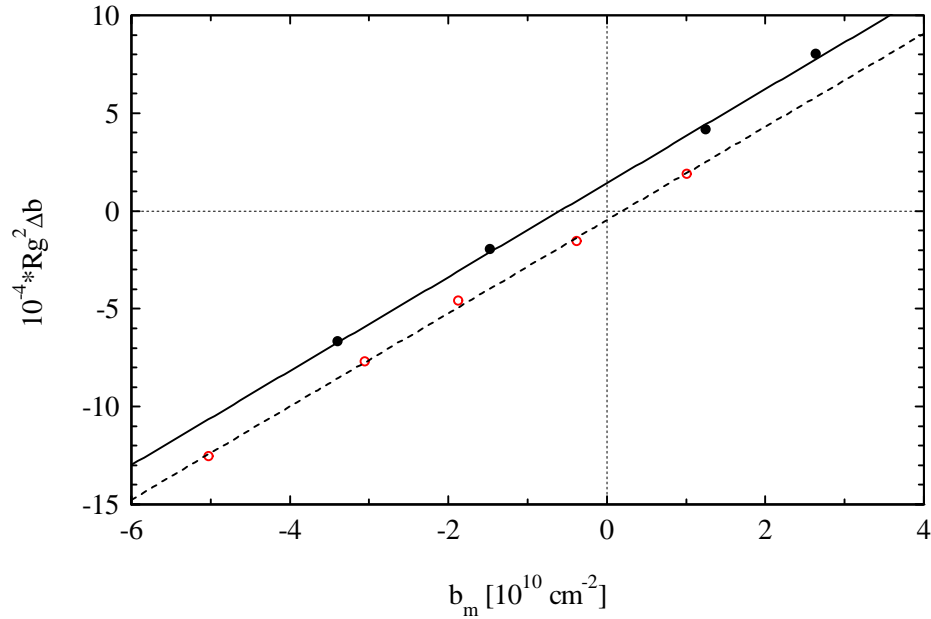


Abbildung 6.8.: Darstellung der Abhängigkeit der Gyrationenradien R_g vom Kontrast $\Delta b = \bar{b} - b_m$ (Gl. 3.32 auf Seite 30). Die Daten beziehen sich auf die Dendrimere G4 (ungefüllte Kreise) und G4-D (gefüllte Kreise). Da die Steigungen der Geraden gleich sind, ergibt sich ein identischer Wert $R_{g,\infty}$. Der Parameter α (y-Achsenabschnitt bei $\Delta b = 0$) ist beim teildeutierten Dendrimer G4-D deutlich größer als beim protonierten Dendrimer G4.

DMA-d9 [Vol%]	G4		G4-D	
	$\Delta b [10^{10} \text{ cm}^{-2}]$	$R_g [\text{nm}]$	$\Delta b [10^{10} \text{ cm}^{-2}]$	$R_g [\text{nm}]$
100	-5,02	$1,6 \pm 0,1$	-3,39	$1,4 \pm 0,1$
70	-3,05	$1,6 \pm 0,1$	-1,47	$1,2 \pm 0,2$
50	-1,87	$1,6 \pm 0,2$	-0,16	–
25	-0,38	$2,0 \pm 0,2$	1,25	$1,8 \pm 0,3$
0	1,01	$1,4 \pm 0,2$	2,65	$1,7 \pm 0,1$

Tabelle 6.1.: Experimentell bestimmte Gyrationenradien in Abhängigkeit vom Kontrast.

Abbildung 6.8 zeigt eine lineare Abhängigkeit der Gyrationenradien der protonierten und der teildeutierten Poly(propylenimin)-Dendrimere der vierten Generation. Aus der Abhängigkeit der Gyrationenradien vom Kontrast ergeben sich im Falle der Dendrimere G4 und G4-D identische Werte für den Gyrationenradius der Shapefunktionen $R_{g,\infty}$ (Gl. 3.32 auf Seite 30). Die gleichen Werte von $R_{g,\infty} = 1,5 \text{ nm}$ sind ein weiterer Beleg dafür, daß die Konformation des gelösten Dendrimers der vierten Generation durch

6. Räumliche Verteilung der Endgruppen eines flexiblen Dendrimers

die Deuterierung der Endgruppen nicht verändert wird⁵. Der Wert des Parameters α nimmt deutlich zu, wenn man von G4 auf G4-D übergeht ($\alpha_{G4} = -0,00005 \pm 0,00008$, $\alpha_{G4-D} = 0,00012 \pm 0,00009$). Der Anstieg von α_{G4-D} gegenüber α_{G4} ist ein Anhaltspunkt für eine erhöhte Streulängendichte $b_p(r)$ des Dendrimers G4-D bei größeren Abständen vom Zentrum des Moleküls (Kap. 3.7.2 auf Seite 30). Da die experimentell bestimmten Werte von α mit einem Fehler in der Größenordnung des Werts selbst behaftet sind, ist eine genauere Analyse des Parameters α nicht möglich.

Ein geeigneterer Weg, um Aussagen über die Abweichungen der Segmentdichteverteilung von ihrem Mittelwert \bar{b} und damit Informationen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Endgruppen zu erhalten, ist die Analyse der partiellen Streufunktionen $I_I(q)$ und $I_{SI}(q)$ (Def. s. Gl. 3.30 auf Seite 29). Beim teildeuterierten Dendrimer der vierten Generation sind die Streuintensitäten $I_I(q)$ und $I_{SI}(q)$ deutlich von Null verschieden (Abb. 6.6 auf Seite 83). Die Streuintensitäten $I_I(q)$ und $I_{SI}(q)$ werden nach Gleichung 3.30 durch die Shapefunktion $T(r)$ und durch die lokale Streulängendichte $b_p(r)$ bestimmt. Durch die Teildeuterierung wurde selektiv die Streulängendichte der Endgruppen im Dendrimer G4-D im Vergleich zur protonierten Variante G4 stark erhöht. Zusammen mit der Tatsache, daß die partielle Streuintensität $I_I(q)$ des Dendrimers G4 vernachlässigbar ist, bedeutet dies, daß die Abweichungen der Verteilung $b_p(r)$ von einem konstanten Wert im Falle des Dendrimers G4-D allein durch die veränderte Streulängendichte der Endgruppen verursacht werden⁶. Daher sind die Abweichungen der Verteilung $b_p(r)$ von einer Konstanten direkt proportional zur Segmentdichteverteilung der Endgruppen. Die Verteilung $b_p(r)$ kann folglich im vorliegenden Fall als ein Maß für die Wahrscheinlichkeit angesehen werden, daß eine Gruppe im Abstand r eine Endgruppe ist. Zur Beschreibung der Terme $I_I(q)$ und $I_{SI}(q)$ wurde ein Modell verwendet, das die experimentell bestimmte Shapefunktion unverändert übernimmt und den Kontrast als Funktion des Abstands r variiert⁷. Die Anpassung dieses Modells an die experimentellen Daten erfolgte aufgrund der beschränkten Genauigkeit des Selbstterms $I_I(q)$ an die Streuintensität $I_{SI}(q)$. Abbildung 6.9 auf der nächsten Seite zeigt das Ergebnis und die der Anpassung zugrunde liegende lokale Streulängendichte $b_p(r)$. Die experimentell bestimmte Verteilung $b_p(r)$ durchläuft ein Maximum bei r ca. 2 nm und fällt danach wieder monoton ab. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Segment eine bestimmte Streulängendichte hat, ist gegeben durch $T(r)b_p(r)$. Der Vergleich der experimentell ermittelten Shapefunktion $T(r)$

⁵Der Gyrationradius der Shapefunktion $R_{g,\infty}$ ist von der Teildeuterierung unabhängig. Da er sich auf unendlichen Kontrast bezieht, ist er gleich dem Massengyrationradius.

⁶Es gilt: $b_p(r) = \bar{b} + \Delta b(r)$. $I_I(q) = 0$ bedeutet, daß keine Variationen $\Delta b(r)$ in der lokalen Streulängendichte $b_p(r)$ auftreten und die Streulängendichte des Teilchens daher durch die mittlere Streulängendichte \bar{b} beschrieben wird.

⁷Die lokale Streulängendichte $b_p(r)$ wurde dabei durch 30 Balken dargestellt.

6.2. Bestimmung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Endgruppen

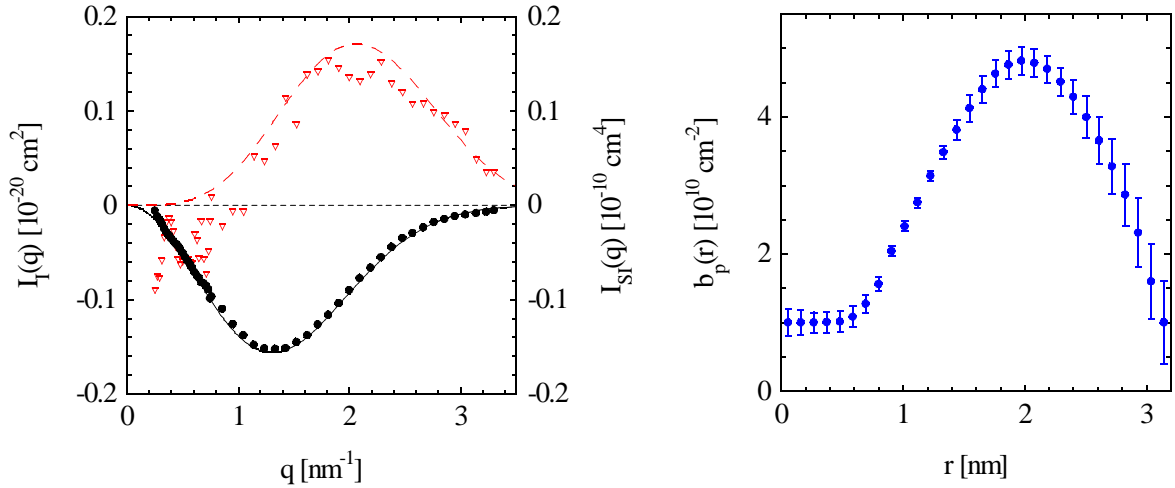


Abbildung 6.9.: Beschreibung der Inhomogenitäten des Dendrimers G4-D: Partielle Streufunktionen $I_I(q)$ (Dreiecke) und $I_{SI}(q)$ (Punkte) und zugehörige Fits, die auf der rechts gezeigten Streulängendichteverteilung $b_p(r)$ und der in Abbildung 6.6 auf Seite 83 bestimmten Shapefunktion beruhen (Gl. 3.30 auf Seite 29).

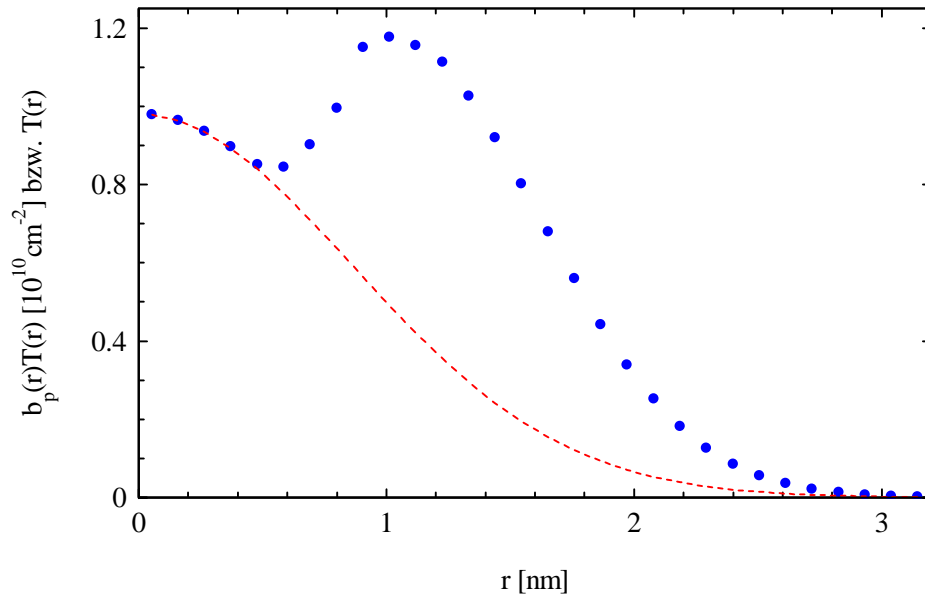


Abbildung 6.10.: G4-D: Vergleich der Verteilung $T(r)b_p(r)$ (Symbole) mit der Shapefunktion $T(r)$ (Linie).

mit der Verteilung $T(r)b_p(r)$ zeigt deutlich, daß die meisten Endgruppen des Systems zurückgefaltet sind (Abb. 6.10).

Zur Kontrolle dieses Ergebnisses wurden anschließend die Streuintensitäten bei allen gemessenen Kontrasten berechnet (Gl. 3.30 auf Seite 29) und mit den experimentellen Streuintensitäten $I_0(q)/\phi$ verglichen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.11 auf der nächsten Seite dargestellt. Unterhalb von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ist die experimentelle Streuintensität

6. Räumliche Verteilung der Endgruppen eines flexiblen Dendrimers

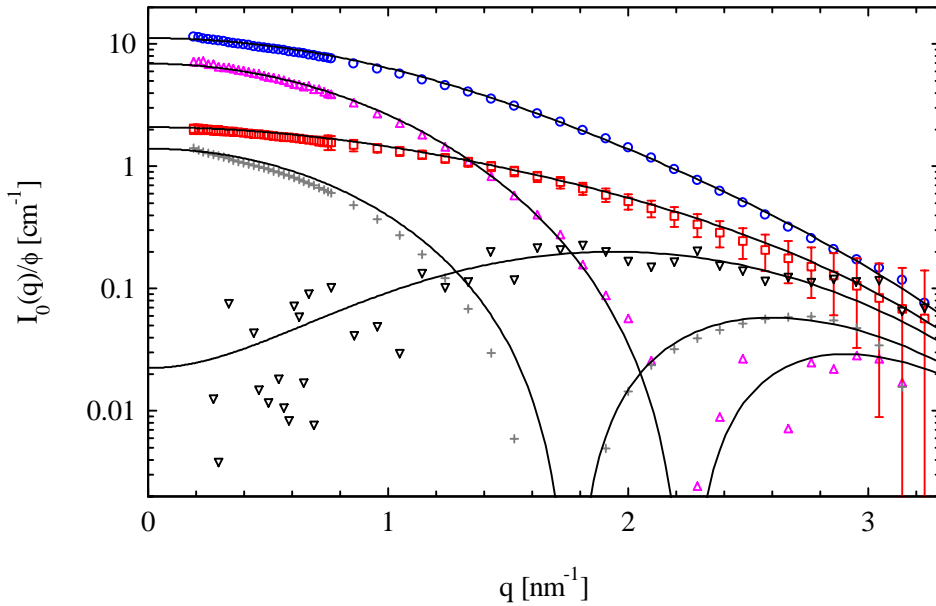


Abbildung 6.11.: *G4-D*: Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Streuintensitäten $I_0(q)/\phi$ bei verschiedenem Kontrast. Der Kontrast wurde durch entsprechende Mischungen an DMA-d9/DMA-h9 eingestellt. Die zugehörigen DMA-d9/DMA-h9-Mischungen in Vol% sind: 100:0, 0:100, 70:30, 25:75 und 50:50 (von oben nach unten). Den berechneten Streuintensitäten (Gl. 3.30 auf Seite 29) liegen die in Abbildung 6.10 auf der vorherigen Seite gezeigten Funktionen zugrunde.

stark fehlerbehaftet, da sich in diesem Bereich die Streuintensität des Untergrunds kaum von der Streuintensität der Probe unterscheidet. In Folge dessen ist der Vergleich zwischen den berechneten und den experimentellen Streuintensitäten $I_0(q)/\phi$ nur bei höheren Streuintensitäten signifikant. Trotz dieser Schwierigkeiten geben die berechneten Funktionen den Verlauf der Streuintensitäten korrekt wieder. Bei kleinen Kontrasten (DMA-d9/DMA-h9: 50:50, 25:75 und 0:100) zeigen die Streuintensitäten ein Minimum. Die Position des Minimum verschiebt sich beim Übergang von negativen nach positiven Kontrasten zu kleineren Streuvektoren. Eine genaue Lokalisierung der Position des Minimum ist aufgrund der Unsicherheiten beim Abzug des inkohärenten Streubeitrags I_{incoh}/V_p von der gemessenen Streuintensität $I(q)/\phi$ (Schritt 1, Kap. 5.2.1 auf Seite 43) nicht möglich. In der Nähe des match-point (DMA-d9/DMA-h9 50:50) ist in der Streuintensität $I_0(q)/\phi$ ein Maximum bei mittleren Streuvektoren ($q \approx 2 \text{ nm}^{-1}$) zu erkennen. Auch dieses Verhalten wird von der Theorie vorhergesagt ($\lim I_I(q)_{q \rightarrow 0} = 0$).

Die Analyse des teildeuterten Dendrimers zeigte, daß ein Großteil der Endgruppen zurückgefaltet ist. Da sich die radiale Struktur des Dendrimers in Lösung durch die Teildeuterierung nicht geändert hat (Kap. 6.1 auf Seite 77), muß dies auch für die protonierte Variante G4 gelten. Die Verteilungen $b_p(r)^{G4-D}$ und $b_p(r)^{G4}$ müssen folglich kor-

6.2. Bestimmung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Endgruppen

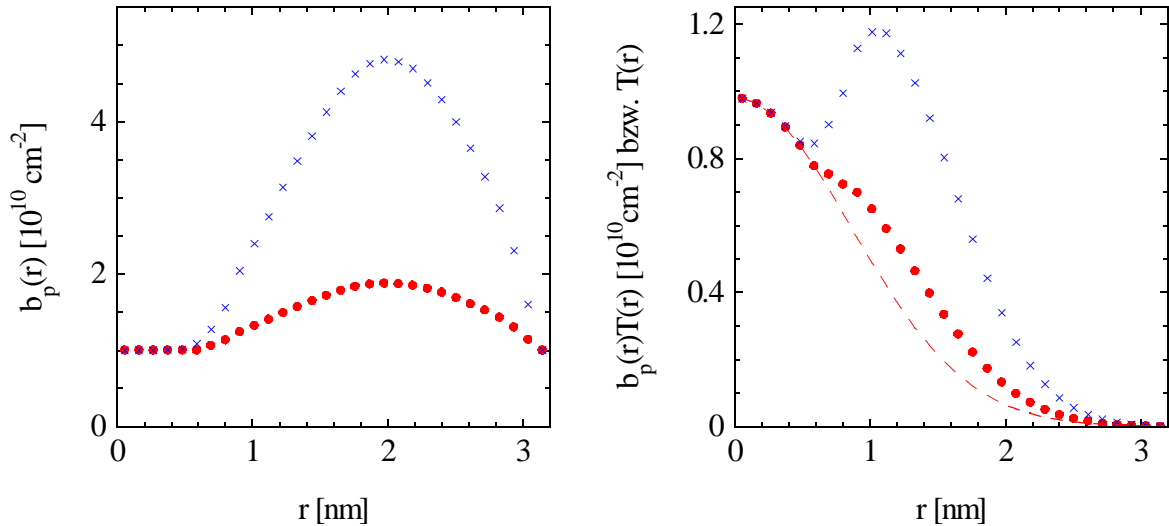


Abbildung 6.12.: Links: Vergleich der angenommenen lokalen Streulängen $b_p(r)$ der Dendrimere G4 (Punkte) und G4-D (Kreuze). Rechts: Vergleich der Verteilungen $T(r)b_p(r)^{G4}$ (Punkte) und $T(r)b_p(r)^{G4-D}$ (Kreuze) mit der Shapefunktion $T(r)$ (gestrichelte Linie).

reliert sein (Abb. 6.12 links), da die Wahrscheinlichkeit an einem bestimmten Ort eine zurückgefaltete Gruppe zu finden für beide Dendrimervarianten gleich wahrscheinlich sein sollte. In Abbildung 6.12 werden die lokalen Streulängendichten $b_p(r)^{G4-D}$ und $b_p(r)^{G4}$ miteinander verglichen. Ein Vergleich der Verteilungen $T(r)b_p(r)^{G4}$ und $T(r)b_p(r)^{G4-D}$ zeigt, daß der Maximalwert der Verteilungen bei ungefähr gleichen Abständen erreicht wird (Abb. 6.12 rechts). Mit der angenommenen lokalen Streulängendichte konnten die gemessenen Streuintensitäten des Dendrimers G4 bei verschiedenen Kontrasten und die durch Kontrastzerlegung ermittelten partiellen Streufunktionen $I_I(q)$ und $I_{SI}(q)$ beschrieben werden. Dies wird in Abbildung 6.13 auf der nächsten Seite gezeigt. Als Folge der schlechten Statistik der Streuintensitäten $I_{SI}^{G4}(q)$ und $I_I^{G4}(q)$ ist die bestimmte Verteilung $b_p(r)^{G4}$ stark fehlerbehaftet.

Aus der Differenz der Verteilungen $b_p(r)^{G4-D}$ und $b_p(r)^{G4}$ (Abb. 6.12) läßt sich die Wahrscheinlichkeit eine Endgruppe am Ort r zu finden abschätzen. Die erhaltene Verteilung läßt sich mit dem Ergebnis der Berechnungen von Boris und Rubinstein [34] vergleichen. Ausgehend von der Massenverteilung sagten Boris und Rubinstein die in Abbildung 6.14 auf der nächsten Seite gezeigte Wahrscheinlichkeitsverteilung der Endgruppen flexibler Dendrimere der Generation zwei bis sieben voraus. Da die Autoren flexible Dendrimere mit einer dreiaxigen Kerneinheit (G0) und längeren Monomereinheiten betrachteten, ist ein Vergleich nur qualitativ möglich. Für den Vergleich zwischen Theorie und Experiment wurde die Monomerlänge des Dendrimers G4/G4-D auf die von Boris und Rubinstein verwendete Monomerlänge hoch skaliert und die Fläche der Verteilung $b_p(r)^{G4-D} - b_p(r)^{G4}$ auf 1 normiert. Das Ergebnis stimmt qualitativ mit den Vorhersagen von Boris und Rubinstein [34] überein.

6. Räumliche Verteilung der Endgruppen eines flexiblen Dendrimers

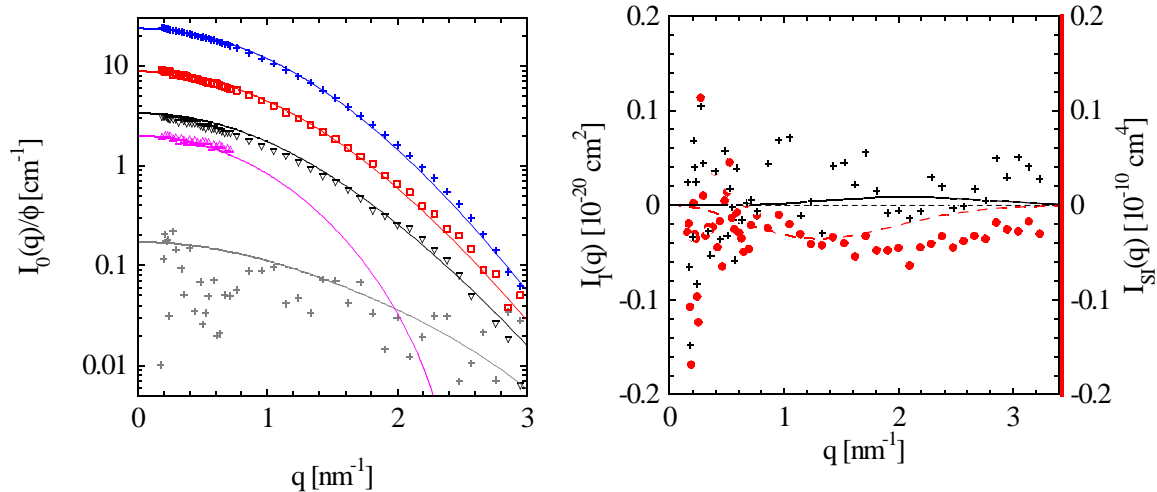


Abbildung 6.13.: Links: Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Streuintensitäten $I_0(q)/\phi$ bei verschiedenem Kontrast des Dendrimers G4. Der Kontrast wurde durch entsprechende Mischungen an DMA-d9/DMA-h9 eingestellt. Die zugehörigen DMA-d9/DMA-h9-Mischungen in Vol% sind: 100:0, 70:30, 50:50, 0:100 und 25:75 (von oben nach unten). Rechts: Experimentell bestimmte Streufunktionen $I_I(q)$ (Kreuze) und $I_{SI}(q)$ (Punkte) im Vergleich mit den entsprechenden partiellen Streuintensitäten, die auf den in Abbildung 6.12 auf der vorherigen Seite gezeigten Streulängendichten $b_p(r)$ beruhen (Linien).

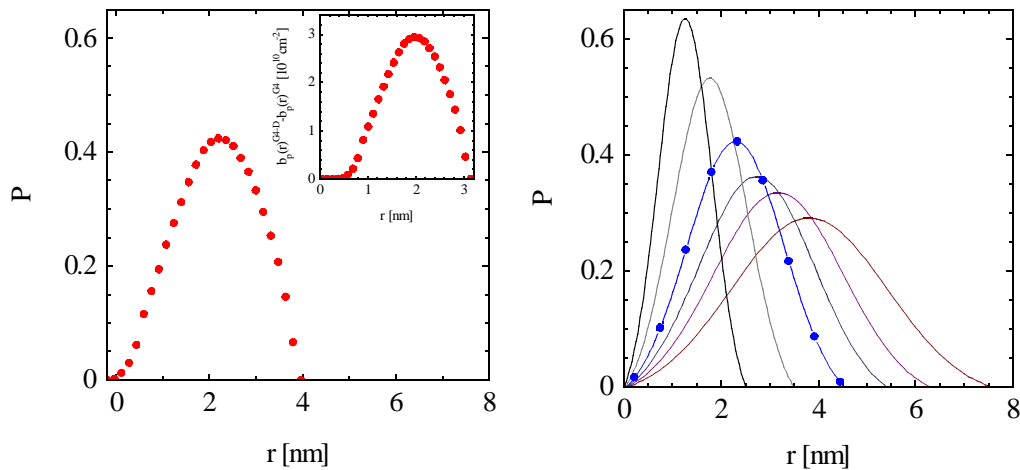


Abbildung 6.14.: G4/G4-D: Wahrscheinlichkeit P eine Endgruppe am Ort r zu finden. Links: Experimentell bestimmte Wahrscheinlichkeitsverteilung der Endgruppen der Dendrimere G4/G4-D. Die Verteilung wurde auf die Dimensionen des von Boris und Rubinstein [34] analysierten Dendrimers skaliert. Im Inset ist die Differenz der Streulängendichten $b_p(r)^{G4-D} - b_p(r)^{G4}$ vor der Umskalierung gezeigt. Rechts: Aus Literatur [34] entnommene Endgruppenverteilung als Funktion des Abstandes r für flexible Dendrimere der Generationen zwei bis sieben. Die Endgruppenverteilung der Generation vier wurde zum besseren Vergleich mit der Abbildung links mit Symbolen versehen.

6.2. Bestimmung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Endgruppen

In diesem Kapitel wurde gezeigt, daß die lokale Streulängendichte $b_p(r)$ der gelösten Dendrimere mittels Kontrastvariation bestimmt werden kann. Mit Hilfe der Verteilung $b_p(r)T(r)$ konnte eine teilweise Rückfaltung der Endgruppen zum Zentrum der dendritischen Struktur festgestellt werden. Dies ist ein wesentliches Ergebnis der Arbeit, da es hier erstmals gelang, die theoretisch vorhergesagte partielle Rückfaltung von Dendrimersegmenten experimentell eindeutig zu beweisen. Die Genauigkeit der ermittelten Verteilung $b_p(r)$ zeigte sich durch eine gute Übereinstimmung beim Vergleich zwischen den theoretisch berechneten und den experimentell gemessenen Streuintensitäten der Dendrimere G4 und G4-D.

6. Räumliche Verteilung der Endgruppen eines flexiblen Dendrimers

7. Analyse der Wechselwirkung gelöster Dendrimere

Die interpartikuläre Wechselwirkung ist über den Strukturfaktor experimentell zugänglich. In diesem Kapitel wird am Beispiel der flexiblen Dendrimere G4 und G5 auf die experimentelle Bestimmung der Strukturfaktoren in Abhängigkeit der Teilchenkonzentration eingegangen. Anschließend werden die experimentellen Strukturfaktoren mit theoretischen Modellen verglichen. Der Vergleich zwischen den experimentell bestimmten Strukturfaktoren und den theoretisch berechneten Strukturfaktoren, denen eine Gaußsche Wechselwirkung zugrunde liegt, wurde in Zusammenarbeit mit Dr. C. N. Likos (Universität Düsseldorf) durchgeführt.

7.1. Bestimmung des experimentellen Strukturfaktors

Im diesem Kapitel werden allgemeingültige Auftragungen, die eine Überprüfung des experimentellen Strukturfaktors erlauben, betrachtet und der Einfluß von inkohärenten Streubeiträgen bei der Bestimmung des Strukturfaktors diskutiert.

7.1.1. Einfluß der inkohärenten Streuintensität

Der Strukturfaktor $S(q)$ ist durch Division der Streuintensität $I(q)$ durch den mit der Teilchenzahldichte N/V und dem Kontrastfaktor $(\Delta b)^2$ gewichteten Formfaktor $P(q)$ zugänglich (Gl. 3.11 auf Seite 23). Bei dieser Bestimmung wird vorausgesetzt, daß die Streuintensität $I(q)$ keinerlei inkohärente Streubeiträge I_{incoh} enthält. Dies trifft im Falle der Neutronenstreuung nicht zu (Gl. 5.1 auf Seite 42). Abbildung 7.1 auf der nächsten Seite zeigt die Notwendigkeit eines Abzugs der inkohärenten Streubeiträge von der gemessenen Streuintensität vor der Berechnung des Strukturfaktors¹. Um den Einfluß von

¹Viele in der Literatur vorgestellte experimentelle Arbeiten, setzen auch im Falle der Neutronenstreuung voraus, daß die inkohärenten Streubeiträge im Kleinstwinkelbereich und bei der Bestimmung des experimentellen Strukturfaktors vernachlässigt werden können.

7. Analyse der Wechselwirkung gelöster Dendrimere

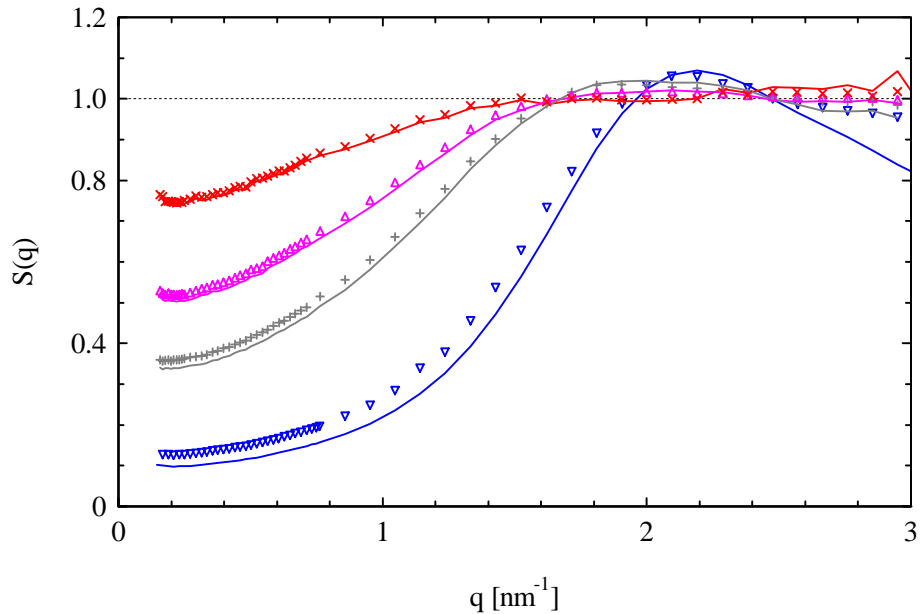


Abbildung 7.1.: Einfluß der inkohärenten Streuintensität auf die experimentellen Strukturfaktoren des Dendrimers G4. In einem Fall wurde die inkohärente Streuintensität vor der Bestimmung des experimentellen Strukturfaktors abgezogen (Linien). Im anderen Fall (Symbole) wurde dies nicht getan. Hier wurde vorausgesetzt, daß die inkohärenten Streubeiträge so klein sind, daß sie bei der Bestimmung von $S(q)$ nicht stören. Besonders deutlich zeigt sich der Unterschied zwischen den beiden Bestimmungsmethoden im Wert $S(0)$. Volumenbrüche von oben nach unten: 0,033, 0,070, 0,105 und 0,0237.

inkohärenten Streubeiträge zu demonstrieren, wurden in einem Fall die inkohärenten Streubeiträge I_{incoh} vor der Berechnung der Strukturfaktoren von der gemessenen Streuintensität $I(q)$ abgezogen, im anderen Fall nicht. Bei Volumenbrüchen ϕ größer als 0,033 ist experimentell ein Unterschied zwischen den beiden Bestimmungsmethoden des Strukturfaktor zu erkennen. Der nicht durch inkohärente Streubeiträge verfälschte Strukturfaktor ist stärker ausgeprägt. Da sich experimentell ein Unterschied zwischen den beiden Bestimmungsmethoden des Strukturfaktors zeigte, wurden die inkohärenten Streubeiträge vor der Bestimmung des Strukturfaktors von der gemessenen Streuintensität abgezogen.

7.1.2. Experimentelle Strukturfaktoren der Dendrimere G4 und der Dendrimere G5

Die experimentellen Strukturfaktoren der flexiblen Dendrimere G4 und G5 sind für verschiedene Volumenbrüche in Abbildung 7.2 auf der nächsten Seite gezeigt. Man erkennt unabhängig vom Volumenbruch kein ausgeprägtes Maximum der Strukturfaktoren. Bei gleicher Polymerkonzentration sind die Strukturfaktoren des Dendrimers G5 ausgeprägter als die Strukturfaktoren des Dendrimers G4. Dies ist am deutlichsten bei der höchsten

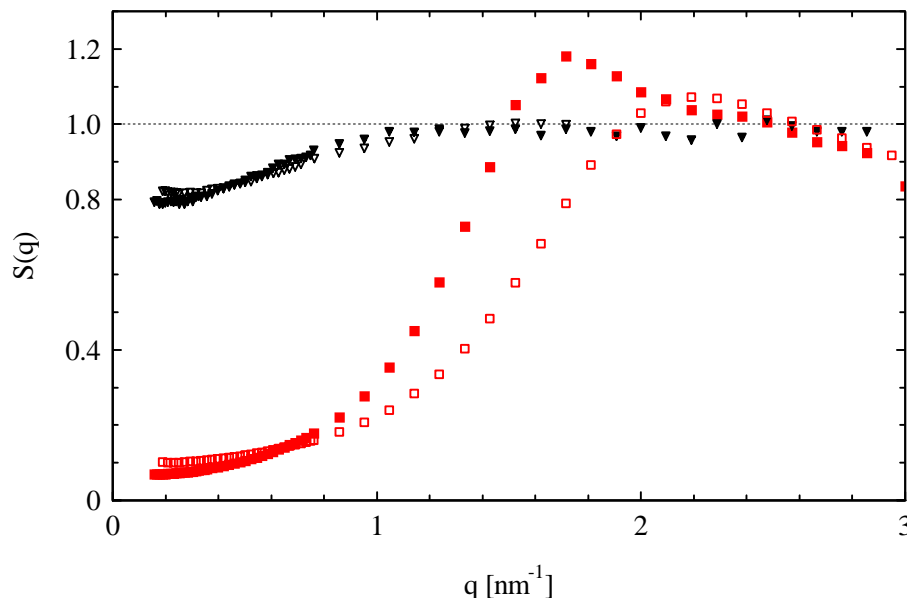


Abbildung 7.2.: G4/G5: Abhängigkeit des Strukturfaktors von der Generation. Die experimentellen Strukturfaktoren des Dendrimers G4 sind durch ungefüllte Symbole, die des Dendrimers G5 durch gefüllte Symbole dargestellt. Volumenbrüche des Dendrimers G4: 0,025 und 0,0237 (von oben nach unten). Volumenbrüche des Dendrimers G5: 0,025 und 0,0238 (von oben nach unten).

Konzentration zu erkennen. Weiterhin ist das Maximum der Strukturfaktoren des Dendrimers G5 zu kleineren Streuvektoren q verschoben. Letzteres läßt sich durch das größere Teilchenvolumen des Dendrimers G5 erklären. Der höhere Wert des Strukturfaktors des Dendrimers der fünften Generation ist durch die höhere Monomeranzahl bedingt.

7.1.3. Überprüfung der experimentellen Strukturfaktoren

Bei kleinen Volumenbrüchen und kleinen Streuvektoren muß sich eine lineare Abhängigkeit des experimentellen Strukturfaktors von der Konzentration in einer Auftragung von $1/S(q)$ gegen q^2 ergeben (Gl. 3.23 auf Seite 27). Darauf wurde bereits in Kapitel 5.2.1.2, Abbildung 5.6 auf Seite 49 eingegangen.

Jeder Strukturfaktor muß bei kleinen Winkeln in einer Auftragung von $S(q)$ gegen q^2 im gesamten Konzentrationsbereich eine lineare Abhängigkeit zeigen (Gl. 3.19 auf Seite 26). Durch eine Kontrolle dieser Beziehung können Verfälschungen des Strukturfaktors im Kleinstwinkelbereich erkannt werden. Derartige Verfälschungen des Strukturfaktors können z. B. durch Aggregate oder apparative Effekte bedingt sein. Als Beispiel ist in Abbildung 7.3 auf der nächsten Seite die entsprechende Auftragung der experimentellen Strukturfaktoren des Dendrimers G4 für höhere Volumenbrüche gezeigt. Im Falle des Dendrimers der vierten Generation konnte der Strukturfaktor ab einem minimalen Streuvektor von $q_{min} = 0,018 \text{ nm}^{-1}$ verwendet werden. Aus den Geraden der Abbildung kann

7. Analyse der Wechselwirkung gelöster Dendrimere

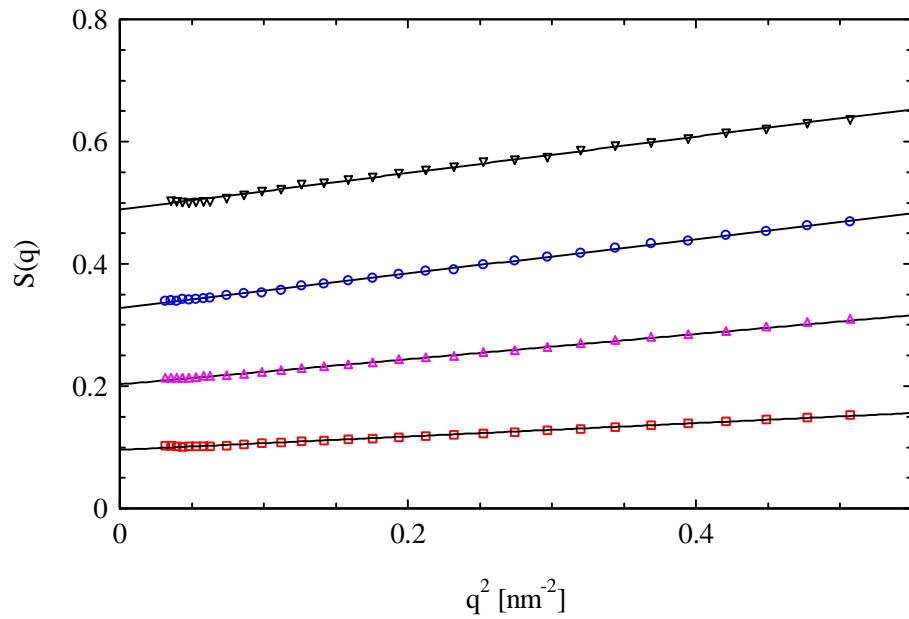


Abbildung 7.3.: Überprüfung der Genauigkeit der experimentellen Strukturfaktoren des Dendrimers der vierten Generation bei höheren Konzentrationen (Gl. 3.19 auf Seite 26). Volumenbrüche von oben nach unten: 0,070, 0,105, 0,153 und 0,0237.

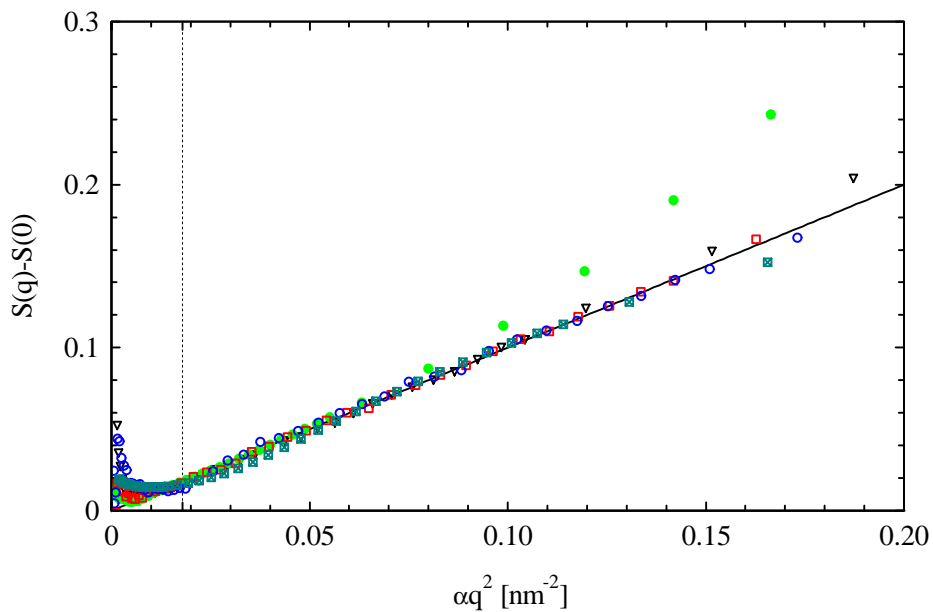


Abbildung 7.4.: Überprüfung der Genauigkeit der experimentellen Strukturfaktoren $S(q)$ des Dendrimers der vierten Generation im gesamten Konzentrationsbereich. Unterhalb der Überlappkonzentration liegen die Daten auf einer Geraden (durchgezogene Linie). Die gestrichelte Linie gibt den minimalen Streuvektor an, ab dem die experimentellen Strukturfaktoren im folgenden betrachtet werden.

man $S(0)$ und α modellfrei bestimmen. Trägt man anschließend $S(q) - S(0)$ gegen αq^2 auf, sollte sich eine Gerade ergeben (Gl. 3.19 auf Seite 26). Abbildung 7.4 auf der vorherigen Seite zeigt den experimentellen Strukturfaktor des Dendrimers G4 in der entsprechenden Darstellung. Die experimentellen Daten stimmen für Volumenbrüche $\phi < 0,237$ (unterhalb der Überlappkonzentration) mit einer Geraden überein. Im Bereich der Überlappkonzentration kommt es für $\alpha q^2 > 0,8 \text{ nm}^{-2}$ zu Abweichungen von dieser Geraden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß bei dieser Konzentration die räumliche Struktur des gelösten Dendrimers durch starke Mehrteilchenwechselwirkungen gestört wird.

Im Falle des Dendrimers G5 wurden die experimentellen Strukturfaktoren $S(q)$ ebenfalls mittels der oben vorgestellten Auftragungen überprüft. Es zeigte sich, daß in diesem Fall die experimentellen Strukturfaktoren ab einem minimalen Streuvektor von $q_{min.} = 0,15 \text{ nm}^{-1}$ verwendet werden können. Wie bereits im Falle des Dendrimers der vierten Generation kann der Strukturfaktor des Dendrimers der fünften Generation oberhalb der Überlappkonzentration nicht mehr interpretiert werden.

7.2. Analyse der Strukturfaktoren des Dendrimers der vierten Generation

Ein Vergleich der experimentellen Strukturfaktoren mit theoretischen Modellen liefert Informationen über das Wechselwirkungspotential der Teilchen.

7.2.1. Vergleich mit harten Kugeln

Vor einer Beschreibung der experimentellen Strukturfaktoren mit theoretischen Modellen kann als erster Test für die Teilchenwechselwirkung die Reihenentwicklung des Strukturfaktors betrachtet und nach dem Virialkoeffizienten α abgebrochen werden ($S(q) \cong S(0) + \alpha q^2$, Gl. 3.19 auf Seite 26). Die experimentell bestimmten Werte von $S(0)$ und α können mit den entsprechenden Werten eines Hartkugelsystems verglichen werden. Für ein System aus harten Kugeln sind die Werte von $S(0)$ und α im Rahmen der Percus-Yevick-Theorie zugänglich (Gl. 3.20 und Gl. 3.21 auf Seite 26). Der dafür notwendige effektive Volumenbruch ϕ_{eff} wurde aus den experimentellen Strukturfaktoren $S(0)$ des Dendrimers G4 bestimmt. Dazu wurden die experimentellen Werte von $S(0)$ gegen die Konzentration c in g/l ($c \leq 40,2 \text{ g/l}$) aufgetragen und auf $c \rightarrow 0$ extrapoliert. Hierbei wurde vorausgesetzt, daß $S(0) = 1 - 8\phi_{eff} + \dots$ gilt. In Tabelle 7.1 auf der nächsten Seite sind die berechneten Werte für harte Kugeln und die entsprechenden experimentellen Werte aufgeführt. Wie ein Vergleich der Werte zeigt, ist der Unterschied zwischen ϕ und ϕ_{eff} gering. Die Werte von $S(0)_{exp.}$ und $S(0)_{HS}$ sind ähnlich, d. h. Experiment und Theorie sagen unter diesen thermodynamischen Bedingungen eine vergleichbare osmotische Kompressibilität voraus [14]. Die zugehörigen Werte des Parameters α zeigen

7. Analyse der Wechselwirkung gelöster Dendrimere

Experiment				Hartkugelmodell		
c [g/l]	ϕ	$S(0)_{exp.}$	$\alpha_{exp.}$ [nm ²]	ϕ_{eff}	$S(0)_{HS}$	α_{HS} [nm ²]
10,3	0,009	0,933	0,074	0,012	0,914	0,067
20,0	0,017	0,829	0,194	0,023	0,841	0,114
30,0	0,025	0,761	0,211	0,035	0,771	0,150
40,2	0,034	0,708	0,225	0,047	0,707	0,175
83,7	0,070	0,489	0,298	0,098	0,488	0,206
125,0	0,105	0,328	0,280	0,146	0,344	0,181
182,3	0,153	0,203	0,206	0,213	0,211	0,129
279,6	0,237	0,096	0,109	0,326	0,090	0,059

Tabelle 7.1.: Experimentell (*exp.*) bestimmte bzw. berechnete (*HS*) Werte für $S(0)$ und α für verschiedene Konzentrationen des Dendrimers der vierten Generation (Gl. 3.19 auf Seite 26). Man erkennt, daß die Hartkugelnäherung für die hier untersuchten Systeme mit zunehmender Konzentration schlechter wird. (*c*: Konzentration, ϕ : Volumenbruch, ϕ_{eff} : effektiver Volumenbruch)

größere Unterschiede: $\alpha_{exp.}$ durchläuft ein höheres Maximum als α_{HS} (Abb. 7.5 auf der nächsten Seite). Das höhere Maximum ist nach Niewenhuis et al. [55] ein experimenteller Beweis für eine geringere repulsive Abstoßung der Dendrimermoleküle G4 im Vergleich zu harten Kugeln.

Um dieses Ergebnis zu verdeutlichen, wurden die experimentellen Strukturen mit den entsprechenden Strukturfaktoren eines Hartkugelsystems verglichen. Bei der Berechnung der Hartkugel-Strukturfaktoren wurde ein Hartkugeldurchmesser von $\sigma_{HS} = 2R_{g,\infty}^{G4}$ gewählt. Die Abschätzung von σ_{HS} basiert auf der Annahme, daß der minimale Abstand zweier Dendrimere unterhalb der Überlappkonzentration durch einen effektiven Hartkugeldurchmesser von $\sigma_{HS} \cong 2R_{g,\infty}^{G4}$ beschrieben werden kann. Zusätzlich wurde von den experimentell ermittelten Werten von ϕ_{eff} ausgegangen. Bei einer individuellen Anpassung des Parameters ϕ_{eff} wird eine bessere Übereinstimmung von $S(0)_{exp.}$ mit $S(0)_{HS}$ erzielt, an der generellen Tendenz ändert sich jedoch nichts. In Abbildung 7.6 auf der nächsten Seite werden die auf diese Weise berechneten Hartkugel-Strukturfaktoren mit den experimentellen Strukturfaktoren verglichen². Ab Volumenkonzentrationen größer als $\phi = 0,033$ ist das Hartkugelmodell zur Beschreibung der Strukturfaktormaxima zunehmend schlechter geeignet. In diesem Konzentrationsbereich überschätzt es die Höhe des Maximum und liefert bei kleinen Streuvektoren q einen zu flachen Verlauf des Strukturfaktors.

²Auf die Berechnung der Fehler der experimentellen Strukturfaktoren wird in Anhang B.4 auf Seite 129 eingegangen.

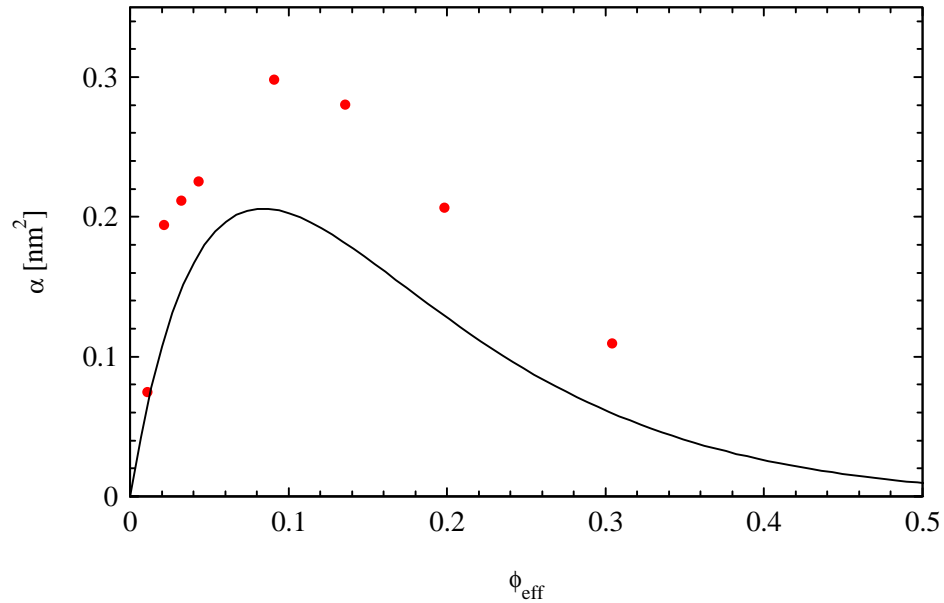


Abbildung 7.5.: G4: Vergleich der experimentell bestimmten Werte des Parameters α des Dendrimers der vierten Generation (Kreise) mit den entsprechenden Werten einer theoretischen harten Kugel (Linie). Der Parameter α ist ein Maß für den Grad des Abfalls des effektiven Wechselwirkungspotentials (Kap. 3.6.2, Gl. 3.19 auf Seite 26). Je höher der Maximalwert von α ist, umso langsamer fällt das zugehörige Potential ab.

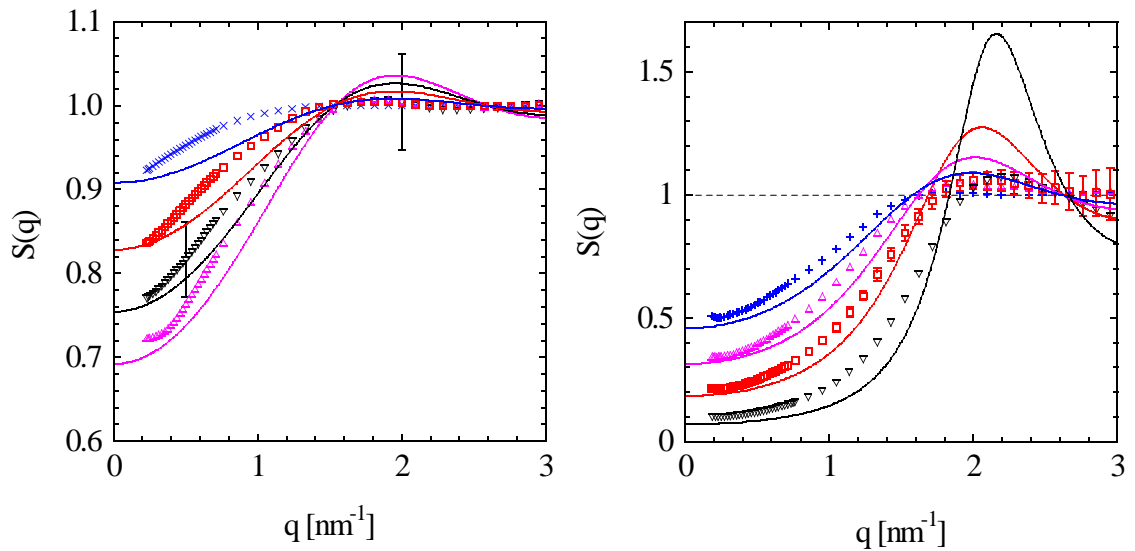


Abbildung 7.6.: G4: Vergleich der experimentell gemessenen Strukturfaktoren (Symbole) mit den entsprechenden Strukturfaktoren eines Hartkugelsystems (Linien). Volumenbrüche: 0,009, 0,017, 0,025 und 0,033 (links, von oben nach unten) bzw. 0,070, 0,105, 0,153 und 0,237 (rechts, von oben nach unten).

7. Analyse der Wechselwirkung gelöster Dendrimere

Zusammenfassend läßt sich sagen: Für eine Beschreibung der experimentellen Strukturfaktoren der Dendrimere G4 ist das Hartkugelmodell ungeeignet. Die Analyse der Werte von $S(0)_{exp.}$ und $\alpha_{exp.}$ zeigt, daß die Dendrimere im Vergleich zu harten Kugeln ein langsam abfallenderes Wechselwirkungspotential besitzen, d. h. die Dendrimere sind im Vergleich zur harten Kugel flexiblere, weichere Objekte.

7.2.2. Vergleich mit Gaussian core-Modell

Unter dem Begriff Gaussian core-Modell (Kap. 3.8.2.2 auf Seite 33) versteht man eine gaußförmige Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen. Im folgenden wird zuerst das Ergebnis der Anpassung eines Gaussian core-Modells vorgestellt. Anschließend wird gezeigt, wie das gaußförmige Wechselwirkungspotential aus den Streudaten berechnet werden kann. Am Ende des Kapitels wird kurz auf die Parameter der Anpassung eingegangen.

7.2.2.1. Vergleich der experimentellen und theoretischen Strukturfaktoren

Das Ergebnis der Anpassung des Gaussian core-Modells an die experimentellen Strukturfaktoren des Dendrimers der vierten Generation ist in Abbildung 7.7 auf der nächsten Seite für niedrige Konzentrationen und in Abbildung 7.9 auf Seite 106 für höhere Konzentrationen gezeigt. Zum Vergleich sind zusätzlich noch einmal die Strukturfaktoren harter Kugeln mit einem Durchmesser σ_{HS} von $2R_{g,\infty}^{G4}$ abgebildet. Die Verwendung eines Gaußschen Wechselwirkungspotentials führt für kleinere und mittlere Konzentrationen zu einer guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Selbst bei einem Volumenbruch von $\phi = 0,153$ (Abb. 7.8 auf Seite 102 unten links) ist die Beschreibung perfekt, obwohl diese Konzentration bereits im Bereich der Überlappkonzentration zweier Moleküle liegt. Bei $\phi = 0,237$ (Abb. 7.8 auf Seite 102 unten rechts) ist bei höheren Streuvektoren q eine Abweichung festzustellen. Hier liefert die Theorie ein zu stark ausgeprägtes Maximum. Bei dieser Konzentration ist zu bemerken, daß sie bereits deutlich im Überlappbereich zweier Dendrimermoleküle liegt. Oberhalb der Überlappkonzentration ist die Grenze der Anwendbarkeit des GC-Modells erreicht, da Korrelationen zwischen mehr als zwei Teilchen nicht mehr vernachlässigt werden können [12].

7.2.2.2. Berechnung der Gaußförmigen Wechselwirkung aus den Streudaten

Als Ausgangspunkt bei der Beschreibung der effektiven Wechselwirkung von gelösten Dendrimern kann das Monomerdichteprofil verwendet werden. Durch Einsetzen der

7.2. Analyse der Strukturfaktoren des Dendrimers G4

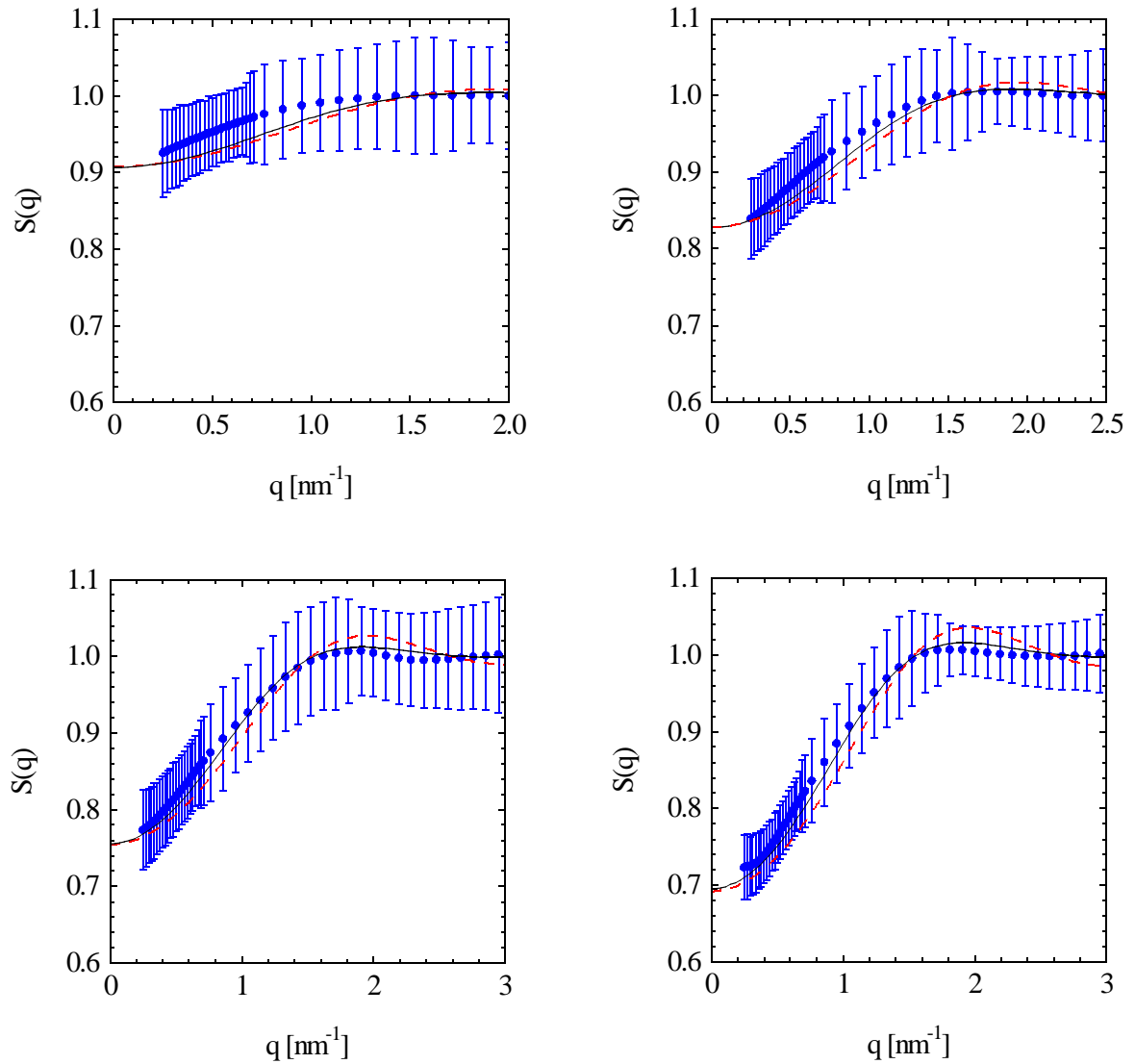


Abbildung 7.7.: Experimentell gemessene Strukturfaktoren des Dendrimers der vierten Generation (Punkte) bei niedrigen Volumenbrüchen und theoretisch berechnete Strukturfaktoren (Linien). Die durchgezogenen Linien stellen das Resultat dar, das bei Verwendung einer Gaußschen Wechselwirkung erzielt wurde, die gestrichelten das, welches auf einem Hartkugelpotential beruht. Volumenbrüche: 0,009, 0,017, 0,025 und 0,033 (von oben links nach unten rechts).

7. Analyse der Wechselwirkung gelöster Dendrimere

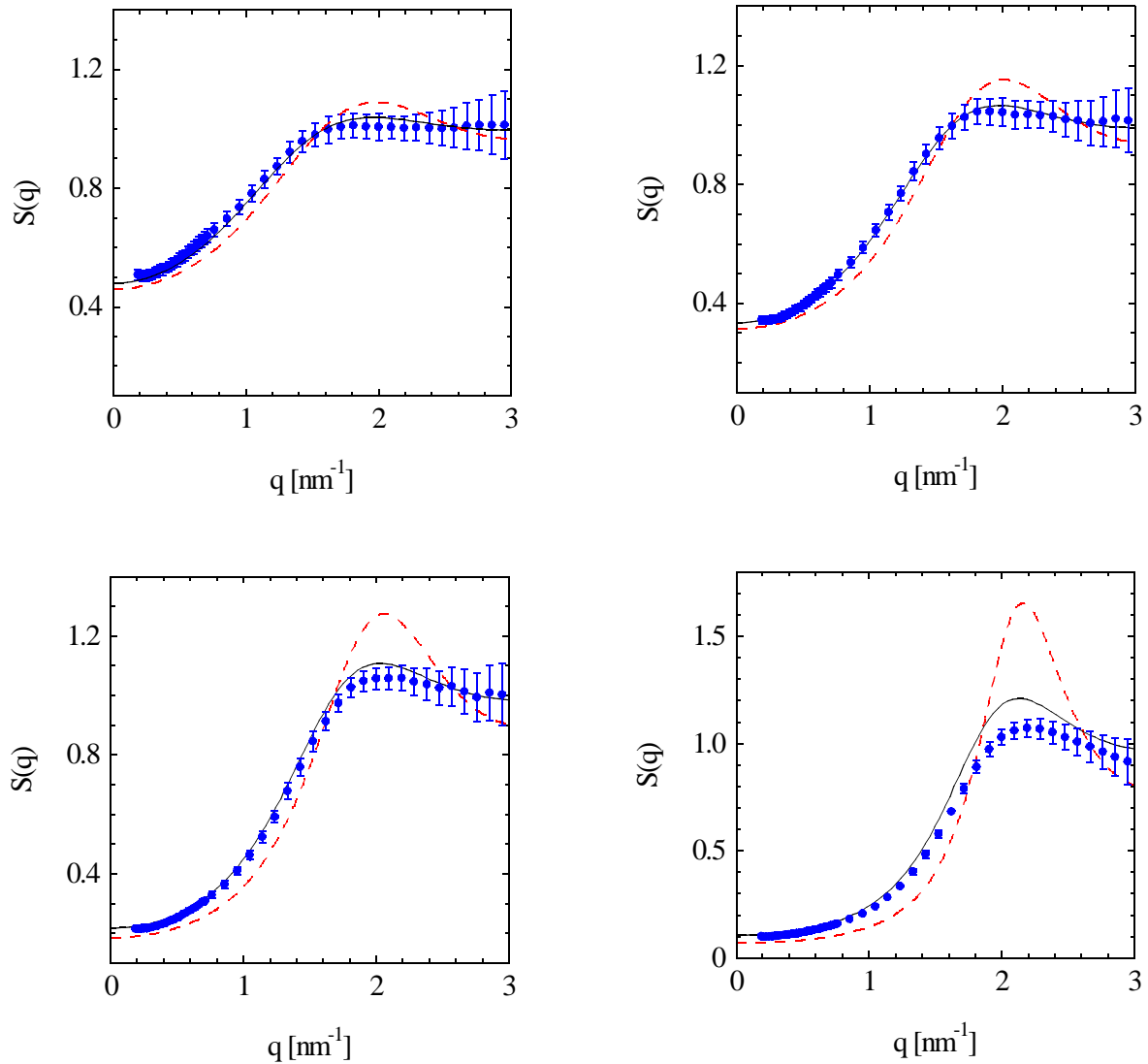


Abbildung 7.8.: Experimentell gemessene Strukturfaktoren des Dendrimers der vierten Generation (Punkte) bei höheren Volumenbrüchen und theoretisch berechnete Strukturfaktoren (Linien). Die durchgezogenen Linien stellen das Resultat dar, das bei Verwendung einer Gaußschen Wechselwirkung erzielt wurde, die gestrichelten das, welches auf einem Hartkugelpotential beruht. Volumenbrüche (von oben nach unten): 0,070, 0,105, 0,153 und 0,237.

Shapefunktion $T(r)$ des Dendrimers G4 in Gleichung 3.43 auf Seite 35 erhält man ein Monomerdichteprofil $m(r)$, welches die Gestalt einer Gaußfunktion hat:

$$m(r) = N_m \left(\frac{3}{2\pi R_{g,\infty}^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{-3r^2}{2R_{g,\infty}^2} \right). \quad (7.1)$$

Als resultierendes Potential $V_{eff}(r)$ ergibt sich (Gl. 3.46 auf Seite 36):

$$V_{eff}(r) = N_m^2 \left(\frac{3}{4\pi R_{g,\infty}^2} \right)^{\frac{3}{2}} v_0 k_B T \exp \left(\frac{-3r^2}{2R_{g,\infty}^2} \right). \quad (7.2)$$

Gleichung 7.2 entspricht in ihrer Struktur dem Gaussian-core-Modell (Gl. 3.38 auf Seite 33), wenn man folgende Substitutionen durchführt:

$$\varepsilon = N_m^2 \left(\frac{3}{4\pi R_{g,\infty}^2} \right)^{\frac{3}{2}} v_0 k_B T, \quad (7.3)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{4}{3}} R_{g,\infty}. \quad (7.4)$$

Das Gaussian-core Modell kann folglich zur Beschreibung der effektiven Wechselwirkungen und der Strukturfaktoren der Dendrimere G4 herangezogen werden.

Der Gyrationradius $R_{g,\infty}$ und das Teilchenvolumen V_p sind aus der experimentell bestimmten Shapefunktion $T(r)$ bekannt. Die Anzahl der Monomereinheiten N_m des Dendrimers kann aus der chemischen Struktur (Abb. 1.2 auf Seite 11) berechnet werden. Die Strukturperfektheit wurde experimentell über das Molekulargewicht nachgewiesen. Bei der Anpassung des Gaussian-core-Modells an die experimentellen Strukturfaktoren ist der excluded-volume Parameter v_0 der einzige freie Parameter. Seine Größenordnung kann im Vorfeld über die Monomerlänge l_0 abgeschätzt werden ($v_0 \cong l_0^3$ [12]).

An dieser Stelle sei bemerkt, daß das Monomerdichteprofil $m(r)$ basierend auf der experimentell ermittelten Shapefunktion $T(r)$ erhalten wurde. Aus diesem Monomerdichteprofil wurde die Wechselwirkung direkt berechnet. Dabei wurde ein gaußförmiges effektives Wechselwirkungspotential erhalten. Nur aus diesem Grund war eine Anpassung des Gaussian core-Modells an die experimentellen Daten gerechtfertigt. Weiterhin ist zu betonen, daß basierend auf der experimentell ermittelten Shapefunktion analoge Überlegungen auch im Falle von nicht-gaußförmigen Monomerdichteprofilen die Bestimmung der Wechselwirkung und des Strukturfaktors ermöglichen. Dieses Verfahren erlaubt also die direkte Berechnung des Wechselwirkungspotentials aus den experimentellen Daten.

7.2.2.3. Anpassung des Gaussian core-Modells³

Die Anpassung des Gaussian-core Modells an die experimentellen Strukturfaktoren geschah mit Hilfe der Integralgleichungstheorie³. Bei der Modellierung wurde die Ornstein-

³Die Berechnungen der theoretischen Strukturfaktoren wurden von Dr. C.N. Likos (Universität Düsseldorf) durchgeführt.

7. Analyse der Wechselwirkung gelöster Dendrimere

Poly(propylenimin)-Dendrimer der vierten Generation						
Probe	ϕ	$\eta [10^{-2}]$	N_m	$R_{g,\infty} [\text{nm}]$	$V_p [\text{nm}^3]$	$v_0 [\text{nm}^3]$
G4/G4-D	0,009	0,23	62	1,49	9,82	0,076
G4/G4-D	0,017	0,46	62	1,49	9,82	0,076
G4/G4-D	0,025	0,68	62	1,49	9,82	0,076
G4/G4-D	0,033	0,89	62	1,49	9,82	0,076
G4	0,070	1,90	62	1,49	9,82	0,076
G4	0,105	2,84	62	1,49	9,82	0,082
G4	0,153	4,14	62	1,49	9,82	0,087
G4	0,237	6,42	62	1,49	9,82	0,093

Tabelle 7.2.: Parameterset, welches zur besten Übereinstimmung zwischen der theoretischen Beschreibung mittels eines GC-Modells und den experimentell bestimmten Strukturparametern führte. Die effektive Packungsdichte des Dendrimers der vierten Generation wurde zu $\eta = 0,271\phi$ bestimmt ($\eta := \pi N \sigma^3 / (6V)$ mit $\sigma = \sqrt{(4/3)R_{g,\infty}^2}$ [11]).

Zernicke-Gleichung (Gl. 3.33 auf Seite 31) in Verbindung mit der PY-closure (Gl. 3.34 auf Seite 31) für jede Packungsdichte η (Gl. 3.40 auf Seite 34) gelöst⁴. Zu diesem Zweck wurde der experimentelle Volumenbruch ϕ in eine Teilchenzahldichte N/V umgerechnet ($\phi = NV_p/V$). Der Strukturfaktor wurde in einem anschließenden Schritt nach Gleichung 3.36 auf Seite 32 erhalten.

Eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den theoretisch berechneten Strukturparametern wurde für die in der Tabelle 7.2 angegebenen Werte erhalten. Bei niedrigeren Konzentrationen standen sowohl die experimentellen Strukturparametern des protonierten als auch die des teildeutierten Dendrimers der vierten Generation zur Verfügung. Aus dem excluded volume Parameter v_0 ergibt sich bei niedrigen und mittleren Konzentrationen eine effektive Monomerlänge l_0 von 0,423 nm. Bei höheren Volumenbrüchen liefert die Anpassung des Modells etwas höhere Werte für v_0 . Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten sind Drei- und Mehrmonomerwechselwirkungen [12]. Weiterhin ergibt sich aus den Werten der Tabelle ein Energieparameter von $\varepsilon = 10,32k_B T$ (Gl. 7.3 auf der vorherigen Seite) und ein Längenparameter von $\sigma = 1,41$ nm (Gl. 7.4 auf der vorherigen Seite). Nach Lang et al. [65] ist dieser Wert der Energiebarriere ε zu niedrig, um zu einer starken Abstoßung der Teilchen zu führen. Nach Stillinger [75, 76] liegt ein System, welches ausschließlich eine Gaußförmige Wechselwirkung besitzt, für Energiewerte von $\varepsilon \leq 100$ immer im fluiden Zustand vor.

⁴Die Anpassung des GC-Modells mit der HNC-closure (Gl. 3.35 auf Seite 32) anstelle der PY-closure lieferte das gleiche Resultat. Für Volumenbrüche $\phi > 0,07$ wurde dabei ein leicht erhöhter excluded volume-Parameter benötigt.

Experiment				Hartkugelmodell		
c [g/l]	ϕ	$S(0)_{exp.}$	$\alpha_{exp.}$ [nm ²]	ϕ_{eff}	$S(0)_{HS}$	α_{HS} [nm ²]
5,0	0,004	0,964	0,048	0,005	0,962	0,046
9,9	0,008	0,931	0,080	0,009	0,927	0,086
19,9	0,017	0,839	0,183	0,019	0,858	0,153
30,0	0,025	0,796	0,282	0,029	0,795	0,204
59,3	0,050	0,579	0,467	0,057	0,637	0,286
120,1	0,102	0,308	0,526	0,116	0,403	0,288
280,6	0,238	0,061	0,188	0,270	0,119	0,115

Tabelle 7.3.: Experimentell (*exp.*) bestimmte bzw. berechnete (*HS*) Werte für $S(0)$ und α für verschiedene Konzentrationen des Dendrimers der fünften Generation. Man erkennt, daß die Hartkugelnäherung mit zunehmender Konzentration schlechter wird. (*c*: Konzentration, ϕ : Volumenbruch, ϕ_{eff} : effektiver Volumenbruch)

7.3. Analyse der Strukturfaktoren des Dendrimers der fünften Generation

7.3.1. Vergleich mit harten Kugeln

Um zu testen, ob ein Hartkugelmodell im Falle des Dendrimers G5 zur Beschreibung der experimentellen Strukturfaktoren geeignet ist, wurde die Reihenentwicklung des Strukturfaktors betrachtet (Gl. 3.19 auf Seite 26). Die entsprechenden Werte für ein System aus harten Kugeln wurden im Rahmen der Percus-Yevick-Theorie berechnet (Gl. 3.20 und Gl. 3.21 auf Seite 26). Der dafür notwendige effektive Volumenbruch ϕ_{eff} wurde aus den experimentellen Strukturfaktoren $S(0)$ bestimmt. Der entsprechende Vergleich für die Dendrimere der fünften Generation ist der Tabelle 7.3 zu entnehmen. Im Falle des Dendrimers der fünften Generation überschätzt das Hartkugelmodell die Stärke der Abstoßung zwischen zwei Teilchen. Dies zeigt sich durch Betrachtung des Parameters α . Wie bereits im Falle des Dendrimers G4 durchläuft $\alpha_{exp.}$ ein höheres Maximum als α_{HS} . Im Gegensatz zum Dendrimer G4 stimmen im Falle des Dendrimers G5 die Werte von $S(0)_{exp.}$ und $S(0)_{HS}$ bei Volumenbrüchen $\phi \geq 0,050$ nicht überein. In diesem Konzentrationsbereich liefert das Hartkugelmodell einen zu hohen Wert für $S(0)_{HS}$ und unterschätzt damit die osmotische Kompressibilität des Dendrimers G5 in diesem Konzentrationsbereich. Für eine Beschreibung der experimentellen Strukturfaktoren ist das Hartkugelmodell folglich ungeeignet.

7. Analyse der Wechselwirkung gelöster Dendrimere

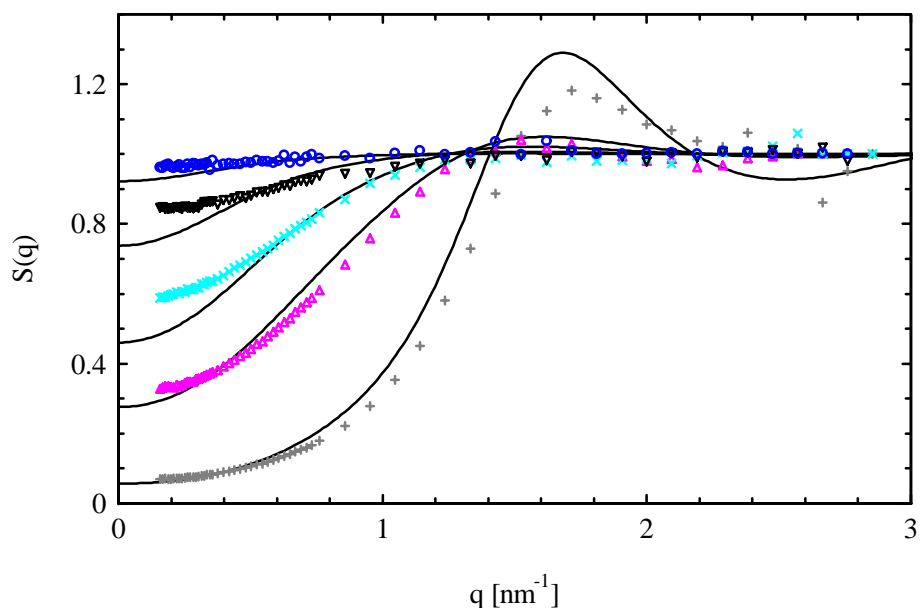


Abbildung 7.9.: Experimentell gemessene Strukturformfaktoren des Dendrimers der fünften Generation (Punkte) und theoretisch berechnete Strukturformfaktoren (Linien). Als theoretisches Modell wurde das Gaussian-core-Modell verwendet. Volumenbrüche: 0,004, 0,017, 0,050, 0,102 und 0,238 (von oben nach unten).

7.3.2. Vergleich mit Gaussian core-Modell

In Abbildung 7.9 werden die experimentellen Strukturformfaktoren mit theoretischen Strukturformfaktoren verglichen. Auf die Anpassung des Gaussian core-Modells an die experimentellen Strukturformfaktoren des Dendrimers G5 wird in Anhang B.5 auf Seite 130 eingegangen. Die theoretischen Strukturformfaktoren stellen das Resultat dar, welches bei Verwendung einer Gaußschen Wechselwirkung erzielt wurde. Die der Anpassung des GC-Modells zugrunde liegenden Werte sind in Tabelle 7.4 auf der nächsten Seite aufgeführt. Oberhalb der Überlappkonzentration ist wie erwartet, eine Beschreibung des experimentellen Strukturformfaktors mittels des GC-Modells nicht möglich. Hier überschätzt das Modell die Höhe des Strukturformfaktors. Als Ursache hierfür werden Drei- und Mehrteilchenwechselwirkungen vermutet. Auf die Präsenz von Vielteilchenwechselwirkungen weist der veränderte Wert des excluded-volume-Parameters von $v_0 = 0,140 \text{ nm}^3$ hin [12]. Unterhalb der Überlappkonzentration ist die Übereinstimmung von Theorie und Experiment für Streuvektoren $q > 0,5 \text{ nm}^{-1}$ gut. Für Streuvektoren $q \leq 0,5 \text{ nm}^{-1}$ liegen die experimentell bestimmten Werte des Strukturformfaktors im Vergleich mit den theoretisch berechneten Strukturformfaktoren zu hoch. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten sind leichte Strukturdefekte im Molekül, wie sie z. B. durch das Fehlen einiger Endgruppen zustande kommen können. Im Rahmen des Fehlers des experimentell bestimmten Molekulargewichts kann das Dendrimer G5 Strukturdefekte, die sich im

Poly(propylenimin)-Dendrimer der fünften Generation					
ϕ	$\eta [10^{-2}]$	N_m	$R_{g,\infty} [\text{nm}]$	$V_p [\text{nm}^3]$	$v_0 [\text{nm}^3]$
0,004	1,94	126	2,05	21,28	0,060
0,008	3,87	126	2,05	21,28	0,060
0,017	7,79	126	2,05	21,28	0,060
0,025	11,66	126	2,05	21,28	0,060
0,050	23,14	126	2,05	21,28	0,060
0,102	46,93	126	2,05	21,28	0,060
0,238	109,63	126	2,05	21,28	0,140

Tabelle 7.4.: Parameterset, welches zur besten Übereinstimmung zwischen der theoretischen Beschreibung und den experimentell bestimmten Strukturfaktoren führte. Die effektive Packungsdichte des Dendrimers der fünften Generation wurde experimentell zu $\eta = 4,61\phi$ bestimmt.

5 % Bereich bewegen, aufweisen. Ebenso kann ein Effekt aufgrund der vereinfachten Modellannahme, daß chemisch unterschiedliche Monomereinheiten den selben excluded volume-Parameter besitzen (Kap. 3.8.3 auf Seite 35), vorliegen. Ein derartiger Effekt kann nur durch weitere theoretische Betrachtungen und experimentellen Untersuchungen ausgeschlossen werden.

Im Kapitel Analyse der interpartikulären Wechselwirkungen wurden die Strukturfaktoren flexibler Dendrimere erstmals bis zu Dendrimerkonzentrationen im Überlappbereich experimentell bestimmt und anschließend mit theoretischen Modellen verglichen. Im ersten Teil dieses Kapitels wurde gezeigt, daß inkohärente Streubeiträge vor der Bestimmung des Strukturfaktors eliminiert werden müssen. Weiterhin wurden die experimentellen Strukturfaktoren im Kleinstwinkelbereich auf Konsistenz überprüft. Die Konsistenzüberprüfungen basierten auf bekannten Reihenentwicklungen des Strukturfaktors in Potenzen von q^2 . Im zweiten Teil dieses Kapitels wurden die experimentellen Strukturfaktoren mit theoretischen Modellen verglichen, wobei der Schwerpunkt auf der Analyse der Strukturfaktoren des Dendrimers G4 lag. Durch den Vergleich mit einem Hartkugelmodell konnte erstmals gezeigt, daß sich die Wechselwirkung zwischen gelösten, flexiblen Dendrimern nicht durch ein Hartkugelpotential erklären läßt. Mittels des Gaussian core-Modells konnten die experimentellen Strukturfaktoren des Dendrimers G4 gut beschrieben werden. Die gaußförmige Wechselwirkung zwischen Dendrimern konnte auf das zugrundeliegende Massendichteprofil zurückgeführt werden. Dieses Ergebnis wurde ausgehend von der experimentell bestimmten Shapefunktion ohne Benutzung von frei-

7. Analyse der Wechselwirkung gelöster Dendrimere

en Fitparametern erzielt. Weiterhin konnte durch das GC-Modell die Tatsache, daß die Dendrimere auch bei hohen Volumenkonzentrationen kein ausgeprägtes Maximum im Strukturfaktor aufweisen, quantitativ erklärt werden.

8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die räumliche Struktur und Wechselwirkung gelöster Dendrimere mittels Neutronenkleinwinkelstreuung in Verbindung mit der Methode der Kontrastvariation untersucht. Bei der Methode wird der Kontrast des Systems durch geeignete Mischungen von protoniertem zu deuteriertem Lösungsmittel variiert. Auf diese Weise war es möglich, von einem System mehrere unabhängige Streuintensitäten zu erhalten und mehr Informationen über die untersuchten Systeme zu gewinnen. Im Gegensatz zu Messungen bei nur einem Kontrast ist es durch Messung einer Kontrastserie möglich, die mittlere Streulängendichte und das Molekulargewicht der Teilchen unabhängig voneinander zu bestimmen.

Darüberhinaus erlaubt die Methode der Kontrastvariation den inkohärenten Streuannteil an der gemessenen Streuintensität zu bestimmen. Bei der Analyse der Streudaten zeigte sich, daß der Anteil der inkohärenten Streuintensität an der gemessenen Streuintensität selbst im Kleinstwinkelbereich nicht vernachlässigbar ist. Die korrekte Bestimmung des Strukturfaktors und der Einteilchenstreuung setzt somit den vorherigen Abzug der inkohärenten Streuintensität voraus.

Der wichtigste Schritt bei der Analyse der räumlichen Struktur der gelösten Dendrimere ist die Aufspaltung der gemessenen kohärenten Streuintensitäten in kontrastabhängige und in kontrastunabhängige Streubeiträge. Als Endergebnis werden die partiellen Streuintensitäten $I_S(q)$, $I_{SI}(q)$ und $I_I(q)$ erhalten. Der Hauptterm $I_S(q)$ hängt nur von der Shapefunktion ab. Die Shapefunktion bezieht sich auf unendliche Kontrastbedingungen und entspricht daher der Segmentdichteverteilung der gelösten Dendrimere. Der Selbstterm $I_I(q)$ enthält den Anteil der Streuintensität, der durch Variationen der lokalen Streulängendichte im Teilchen verursacht wird. $I_{SI}(q)$ ist der Kreuzterm. Mittels der Methode der Kontrastzerlegung ist folglich die Segmentdichteverteilung direkt aus dem Streuexperiment zugänglich.

Die Analyse der radialen Segmentdichteverteilung der Poly(propylenimin)-Dendrimere G4 und G5 führte zu Shapefunktionen, die jeweils über ein Maximum im Inneren des Moleküls verfügen und zur Peripherie hin abfallen. Dies bestätigt neuere theoretische Arbeiten, wie z. B. die von Boris und Rubinstein [34] und experimentelle Untersuchungen an ähnlichen Systemen [19]. Die Segmentdichteverteilung der Dendrimere G5 fällt im Vergleich zu der Segmentdichteverteilung der Dendrimere G4 etwas steiler ab. Dieses

8. Zusammenfassung

Verhalten steht ebenfalls in Einklang mit der theoretischen Behandlung der Segmentdichteverteilung flexibler Dendrimere, die mit zunehmender Generation einen Übergang zu einer kolloidähnlichen Segmentdichteverteilung vorhersagt.

Zusätzlich wurde erstmals die räumliche Struktur von Poly(phenylen)-Dendrimern experimentell untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß die Poly(phenylen)-Dendrimere G4-M im Vergleich zu den Poly(propylenimin)-Dendrimern G4 eine deutlich starrere Architektur besitzen. Im Gegensatz zu den Dendrimern G4 wurde bei den Dendrimern G4-M bei großen Abständen vom Zentrum des Moleküls eine konstante bis nach außen hin leicht zunehmende Shapefunktion erhalten. Dies läßt sich mit nur einer hohen Massendichte an der Peripherie der Dendrimer G4-M erklären, wie sie für steife Dendrimere, deren Verzweigungs- und Endgruppen sich bevorzugt zur Moleküloberfläche hin orientieren, erwartet wird. Weiterhin wurde gezeigt, daß die räumliche Struktur der Dendrimere G4-M von der Radialsymmetrie abweicht und eine Beschreibung der Streuintensität dieses Systems mit einem radialsymmetrischen Teilchenmodell daher nicht möglich ist.

Über die radiale Segmentdichteverteilung hinaus wurde die Verteilung der Endgruppen innerhalb eines flexiblen Dendrimers untersucht. Zu diesem Zweck wurde der Kontrast der Endgruppen eines Poly(propylenimin)-Dendrimers der vierten Generation durch Deuterierung selektiv erhöht. Durch Kontrastvariationsexperimente wurde bestätigt, daß die Teildeuterierung des Dendrimers der vierten Generation keinen Effekt auf die radiale Struktur des Dendrimers in Lösung hat. Damit war eine wichtige Voraussetzung bewiesen, die es ermöglichte, den Aufenthaltsort der Endgruppen des Dendrimers G4-D zu untersuchen. Die experimentelle Analyse der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Endgruppen basierte auf der Analyse der partiellen Streuintensitäten $I_I(q)$ und $I_{SI}(q)$, die eine Bestimmung der lokalen Streulängendichteverteilung im Molekül erlauben. Infolge der selektiven Deuterierung der Endgruppen ist die lokale Streulängendichteverteilung des gelösten Dendrimers proportional zur Endgruppenverteilung. Es zeigt sich, daß die erhaltene Verteilung ein Maximum bei mittleren Abständen vom Zentrum des Moleküls entfernt besitzt und danach monoton abfällt, d. h. es liegt eine teilweise Rückfaltung der Endgruppen zum Zentrum der dendritischen Struktur vor. Dies ist ein wesentliches Ergebnis der Arbeit, da es hier erstmals gelang, die theoretisch vorhergesagte partielle Rückfaltung von Dendrimersegmenten experimentell eindeutig zu beweisen. Die gefundene Endgruppenverteilung des untersuchten Dendrimers bestätigt darüberhinaus qualitativ die theoretischen Überlegungen und die Simulationen von Boris und Rubinstein [34].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Strukturfaktoren gelöster flexibler Dendrimere erstmals bis zu Dendrimerkonzentrationen im Überlappbereich experimentell bestimmt

und anschließend mit theoretischen Modellen verglichen. Es wurden allgemeingültige Auftragungen, die eine Überprüfung der experimentellen Strukturfaktoren im Kleinstwinkelbereich erlauben, vorgestellt. Diese Konsistenzüberprüfungen basieren auf bekannten Reihenentwicklungen des Strukturfaktors nach Potenzen von q^2 . Durch eine Überprüfung der Gültigkeit dieser Beziehungen wurde gezeigt, daß die erhaltenen Strukturfaktoren in sich konsistent sind.

Durch den Vergleich mit einem Hartkugelmodell konnte erstmals gezeigt werden, daß sich die Wechselwirkung zwischen flexiblen Dendrimeren nicht durch ein Hartkugelpotential beschreiben läßt. Bereits die modellunabhängige Analyse des Anfangswerts und der Steigung der Strukturfaktoren ergab, daß das effektive Wechselwirkungspotential der Dendrimere im Vergleich zum Hartkugelpotential langsamer abfällt. Mittels eines Gaussian core-Modells konnten die experimentellen Strukturfaktoren gut beschrieben werden. Weiterhin erklärt das Gaussian core-Modell die Tatsache, daß die Dendrimere auch bei hohen Volumenkonzentrationen kein ausgeprägtes Maximum im Strukturfaktor aufweisen. Das effektive gaußförmige Wechselwirkungspotential zwischen den Dendrimeren wurde direkt aus der experimentell ermittelten Segmentdichteverteilung berechnet. Dies ist ein wichtiges Resultat, da hier die Wechselwirkung zwischen gelösten Teilchen erstmals aus experimentellen Daten direkt ermittelt werden konnte. Die untersuchten flexiblen Dendrimere sind ideale Modellkolloide mit einer gaußförmigen Wechselwirkung, die an diesen Systemen zum ersten Mal nachgewiesen werden konnte. Darüberhinaus ist zu betonen, daß die verwendete Methodik auch im Falle von nicht-gaußförmigen Monomerdichteprofilen die Bestimmung des effektiven Wechselwirkungspotentials und des daraus resultierenden Strukturfaktors erlaubt.

8. Zusammenfassung

Literaturverzeichnis

- [1] B. Windisch, F. Vögtle, S. Gestermann, R. Hesse und H. Schwierz. *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, 987.
- [2] E. Weber und F. Vögtle. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1974**, 13, 814.
- [3] V. K. Gupta, G. R. Newkome, Z. Yao und G. R. Baker. *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2003.
- [4] P. Smith, D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Hartin und J. Roeck. *Macromolecules*, **1986**, 19, 2466.
- [5] W. A. Goddard, D. A. Tomalia und A. Naylor. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 138.
- [6] F. Vögtle und M. Fischer. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 884.
- [7] R. B. Laufer. *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 901.
- [8] E. W. Meijer, A. W. Bosman und H. M. Janssen. *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1665.
- [9] M. Baars. *Topics of Current Chemistry: Dendrimers – Host-Guest Chemistry of Dendritic Molecules*. Springer, Berlin, **2000**.
- [10] H. Hervet und P. G. de Gennes. *J. Phys. (Paris)*, **1983**, 44, L 351.
- [11] P. Lindner, C. N. Likos, M. Schmidt, H. Löwen, M. Ballauff und D. Pötschke. *Macromolecules*, **2001**, 34, 2914.
- [12] C. N. Likos. *Phys. Rep.*, **2001**, 348, 267.
- [13] G. Fournet und A. Guinier. *Small-Angle Scattering of X-Rays*. Wiley, New York, **1955**.
- [14] D. L. Svergun und L. A. Feigin. *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray Scattering and Neutron Scattering*. Plenum Press, New York, **1987**.

- [15] H. C. Benoit und J. S. Higgins. *Polymers and Neutron Scattering*. Clarendon Press, Oxford, **1994**.
- [16] I. R. MacDonald und J. -P. Hansen. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, London, **2nd. Ed. 1986**.
- [17] O. Kratky und O. Glatter. *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press INC., London LTD., **2. Auflage, 1983**.
- [18] H. B. Stuhrmann, V. Luzzatti, A. Tardieu und L. Mateau. *J. Mol. Biol.*, **1976**, *101*, 115.
- [19] F. Vögtle, D. Pötschke, P. Lindner M. Ballauff und M. Fischer. *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 330.
- [20] M. Furusaka, T. Imae, K. Funayama, K. Tsutsumiuchi K. Aoi und M. Okada. *Langmuir*, **1999**, *15*, 4076.
- [21] R. G. Kirste und H. B. Stuhrmann. *Z. Phys. Chem. NF*, **1965**, *46*, 247.
- [22] K. Müllen, A. J. Berresheim und M. Müller. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1747.
- [23] T. X. Neenan und T. M. Miller. *Chem. Mater.*, **1990**, *2*, 346.
- [24] M. A. Meador, H. Hart, A. Bashirhashemi und J. Luo. *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 1641.
- [25] K. Müllen und F. Morgenroth. *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 15349.
- [26] K. Müllen, U. -M. Wiesler, A. J. Berresheim, F. Morgenroth und G. Lieser. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 187.
- [27] K. Müllen, M. Schlupp, T. Weil, A. J. Berresheim, U. -M. Wiesler und J. Bargon. *Angew. Chem.*, **2001**, *113 (21)*, 4124.
- [28] K. Müllen, F. Morgenroth und E. Reuther. *Angew. Chem.*, **1997**, *109 (6)*, 647.
- [29] F. Vögtle (Ed.). *Dendrimers III – Design, Dimension, Function*. Schriftenreihe: Topics of Current Chemistry, Vol. 212, **2001**.
- [30] M. Muthukumar und R. L. Lescanec. *Macromolecules*, **1990**, *23*, 2280.
- [31] L. L. Klushin und M. L. Manfield. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 2280.
- [32] G. S. Grest und M. Murat. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1278.
- [33] F. Fraternali und L. Cavallo. *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 927.
- [34] M. Rubinstein und D. Boris. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 7251.

- [35] M. Muthukumar und P. Welch. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5892.
- [36] M. L. Mansfield. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 8043.
- [37] R. Scherrenberg, T. Prosa, E. J. Bauer B. J. Bauer und D. A. Tomalia. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **1997**, *35*, 2913.
- [38] K. Mortensen, R. Scherrenberg, P. van Vliet B. Coussens, G. Edouard J. Brackmann und E. de Brabander. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 456.
- [39] E. W. Meijer. *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 1341.
- [40] E. W. Meijer, M. W. Baars, M. H. Koch R. Kleppinger und S. L. Yeu. *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 1341.
- [41] E. J. Amis, T. Prosa und B. J. Bauer. *Macromolecules*, *Web-Vorabveröffentlichung*, **2001**, *10.1021/ma0002186*, 1.
- [42] E. J. Amis, A. Topp, B. J. Bauer und D. A. Tomalia. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 7226.
- [43] D. B. Adolf, A. V. Lyulin und G. R. Davies. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 6899.
- [44] R. K. Heenan, I. B. Rietveld, W. G. Bouwman und M. W. Baars. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 8380.
- [45] J. M. Prausnitz und L. Lue. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6650.
- [46] Lue, L. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2266.
- [47] K. Mortensen, A. Ramzi, R. Scherrenberg, J. Brackman und J. Joosten. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 1621.
- [48] E. J. Amis, A. Topp, B. J. Prosa und R. Scherrenberg. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8923.
- [49] Rayleigh, L. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **1911**, *A84*, 25.
- [50] B. D'Aguzzo und R. Klein. *Light Scattering*. Oxford Press, Oxford, **1996**.
- [51] A. Vrij, J. A. Moonen und C. D. de Kruif. *Colloid Polym. Sci.*, **1988**, *268*, 1068.
- [52] Ballauff, M. *Basic concepts of small-angle scattering*. Skriptum zur Vorlesung *Einführung in die Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung*, Polymerinstitut der Universität Karlsruhe, **WS 2000/01**.
- [53] A. Vrij und A. K. Van Helden. *J. Coll. Int. Sci.*, **1980**, *76*, 418.

- [54] M. J. Grimson. *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, 5070.
- [55] A. Vrij, E. A. Niewenhuis und C. Pathmamanoharan. *J. Colloid. Interface Sci.*, **1981**, 81, 196.
- [56] B. H. Zimm. *J. Chem. Phys.*, **1948**, 16, 1099.
- [57] A. Vrij, J. W. Jansen und C. G. de Kruif. *J. Colloid. Interface Sci.*, **1986**, 114, 492.
- [58] Mortensen, K. *Europhys. Lett.*, **1992**, 19, 599.
- [59] S. C. Harrison. *J. Mol. Biol.*, **1969**, 42, 457.
- [60] I. Sholer und L. A. Feigin. *Soc. Phys. Crystallogr. Engl.*, **1975**, 20, 302.
- [61] M. Ballauff und P. Hickl. *Physica A*, **1997**, 235, 238.
- [62] R. Pecora und R. Borsali. *Structure and Dynamics of Polymer and Colloidal Systems*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **2002**.
- [63] R. G. Kirste und H. B. Stuhmann. *Z. Phys. Chem. NF*, **1967**, 56, 334.
- [64] H. B. Stuhmann, V. Luzatti, A. Tardieu und L. Mateu. *J. Mol. Biol.*, **1976**, 101, 115.
- [65] H. Löwen, A. Lang, C. N. Likos und M. Watzlawek. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2000**, 12, 5087.
- [66] D. A. Young und F. A. Rogers. *Phys. Rev. A*, **1984**, 30, 999.
- [67] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, **2. korr. Nachdr. d. 1. Aufl. 1990**.
- [68] A. F. Hollemann, E. Wiberg und N. Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. De Gruyter, Berlin, New York, **91.-100. erw. Aufl. 1985**.
- [69] G. Yevick und J. Percus. *Phys. Rev.*, **1958**, 110, 1.
- [70] Thiele, E. *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39, 474.
- [71] M. S. Wertheim. *Phys. Rev. Letters*, **1963**, 10, 321.
- [72] Vrij, A. *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71, 3267.
- [73] A, Vrij und P. van Beuten. *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 2744.
- [74] A. J. Vrij, D. Frenkel, R. J. Vos und C. G. DeKruif. *J. Chem. Phys.*, **1986**, 84, 4625.
- [75] F. H. Stillinger. *J. Chem. Phys.*, **1976**, 65, 3968.

- [76] F. H. Stillinger. *Phys. Rev. B*, **1979**, 20, 299.
- [77] D. K. Stillinger und F. H. Stillinger. *Physica A*, **1997**, 244, 358.
- [78] H. Löwen und H. Graf. *Phys. Rev. E*, **1998**, 57, 5744.
- [79] P. A. Timmins, P. Lindner und R. P. May. *Physica B*, **1992**, 180 & 181, 976.
- [80] Ibel, K. *J. Appl. Cryst.*, **1976**, 9, 296.
- [81] J. Haas, R. P. May und K. Ibel. *J. Appl. Cryst.*, **1982**, 15, 15.
- [82] T. Springer, K. Ibel und W. Schmatz. *ATKE (Atomkernenergie)*, **1971**, 17, 15.
- [83] Werner, N. *Laufende Dissertation unter der Betreuung von Prof. Dr. F. Vögtle*. Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn, **2001**.
- [84] Brumberger, H. *Modern Aspects of Small-Angle Scattering*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1995**.
- [85] D. A. Quarry. *Statistical Mechanics*. Harper&Row, New York, **1979**.
- [86] A. R. Rennie, R. E. Ghosh und S. U. Engelhaaf. *A Computing Guide for Small-Angle Scattering Experiments*. Institut Max von Laue Paul Langevin, Grenoble, ILL98GH14T, **1998**.
- [87] L. I. Klushin und M. L. Mansfield. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 3994.
- [88] K. A. Semendjajew und I. N. Bronštein. *Taschenbuch der Mathematik (Hauptbd.)*. Verlag Harri Deutsch Tun, Frankfurt/Main, **23. Aufl. 1987**.
- [89] K. Müllen, F. Morgenroth und C. Kübel. *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7(7), 1207.
- [90] V. Ramakrishnan, G. Wignall und D. Christen. *J. Appl. Cryst.*, **1988**, 21, 438.
- [91] K. Mortensen, J. Pedersen und D. Posselt. *J. Appl. Cryst.*, **1990**, 23, 321.
- [92] Dingenouts, N. *Berichte aus der Physik: Röntgenkleinwinkelstreuung als Methodik der Strukturanalyse teilgeordneter Systeme*. Dissertation, Universität Karlsruhe, Fakultät für Physik, Shaker Verlag, Aachen, **1999**.

Literaturverzeichnis

A. Abkürzungen

$A(\vec{q})$	Streuamplitude
$A_i(\vec{q})$	Streuamplitude der Streuwelle i
α	Entwicklungskoeffizient
α	zweites Moment der Verteilung $T(\vec{r})\Delta\rho(\vec{r})$
B_{app}	zweiter apparenter Virialkoeffizient
b	Streulängendichte
\bar{b}	mittlere Streulängendichte
$\tilde{b}^2(\vec{r})$	Autokorrelationsfunktion der Streulängendichte (=Pattersonfunktion)
Δb	Kontrast
$b_i(r)$	Streulängendichte der Komponente i am Ort r
$b(r)$	Streulängendichteverteilung
$b(\vec{r})$	Streulängendichte am Ort \vec{r}
$b_p(\vec{r})$	lokale Streulängendichte am Ort \vec{r}
b_m	Streulängendichte des Lösungsmittels
β	Entwicklungskoeffizient
β	Quadrat des Schwerpunktabstandes zwischen $T(\vec{r})$ und $T(\vec{r})\Delta\rho(\vec{r})$
c	Konzentration
$c(r)$	direkte Korrelationsfunktion
C_{app}	dritter apparenter Virialkoeffizient
D	Teilchendurchmesser
D11	Neutronenkleinwinkelanlage am ILL (Grenoble)
D_{eff}	effektiver Wechselwirkungsabstand harter Kugeln
d_{eff}	effektiver Durchmesser
DL	Dynamische Lichtstreuung
DMA	Dimethylacetamid
δ	Gangunterschied (Phasendifferenz) zwischen Wellen
δ	Deltafunktion
δ_{ij}	Kroneckersymbol (1 für $i = j$, sonst 0)
<i>exp.</i>	experimentell
η	Packungsdichte

A. Abkürzungen

ε	Energieparameter
ε_i	Energieparameter der Komponente i
$F(q)$	Sinusfouriertransformierte von der Funktion $f(r)$
$f(r)$	Funktion mit Variablen r
GC-Modell	Gaussian core-Modell
G_i	Dendrimer der Generation i
GPC	Gelpermeationschromatographie
$g_N^{(n)}(r)$	(n)-Teilchenverteilungsfunktion (bei N Gesamteilchen)
$g(r), g_{ij}(r)$	Paarverteilungsfunktion (betrachtete Teilchen i und j)
HNC	Hypernetted-Chain closure
$h(r)$	totale Korrelationsfunktion
$\tilde{h}(r)$	Fouriertransformierte von $h(r)$
HS	harte Kugel (hard sphere) bzw. Hartkugel-Modell
I_0	Primärstrahlintensität nach Absorption
$I_0(0)$	Vorwärtsstreuung
$I_0(q)$	Streuintensität eines Teilchens in Lösung
IET	Integralgleichungstheorie
$I_{coh}(q)$	kohärente Streuintensität
$I_I(q)$	Streuintensität eines Teilchens aufgrund interner Kontrastunterschiede
I_{incoh}	inkohärente Streuintensität
ILL	Institut Laue Langevin (Grenoble, Frankreich)
$I(q)$	Streuintensität
$\tilde{I}(q)$	verschmierte Streuintensität
$I_S(q)$	Streuintensität der Shapefunktion
ITP	indirekte Rücktransformation des Formfaktors $P(q)$
K	Kontrastfaktor
Kap.	Kapillare
\vec{k}	Vektor in Richtung der Streustrahlung
\vec{k}_0	Vektor in Richtung des einfallenden Strahls
k_B	Boltzmannkonstante
κ_T	isotherme Kompressibilität
l	Streulänge
l^+	Streulänge eines Protons mit Spin $+1/2$
l^-	Streulänge eines Protons mit Spin $-1/2$
l_0	Monomerlänge
l_i	Streulänge des Atoms i
LM	Lösungsmittel
λ	Wellenlänge
m_0	konstante Massendichte

max	maximal
$m(r)$	Monomerdichte am Ort r
$\tilde{m}(r)$	Fouriertransformierte des Monomerdichteprofiles $m(r)$
MC	Monte-Carlo Simulation
MD	Moleküldynamik
MS	Massenspektroskopie
M_W	Molekulargewicht
N	Anzahl der Moleküle im System
N_A	Avogadrokonstante
N_m	Anzahl der Monomereinheiten eines Dendrimers
O	Ursprung
OZ	Ornstein-Zernicke
Ω	Raumwinkel
P	Wahrscheinlichkeit
P_i, P_j	Streuzentren
$P(q)$	Formfaktor
$P_i(q)$	Formfaktor des Teilchens i
PY	Percus-Yevick closure
ϕ	Volumenbruch
ϕ_i	Volumenbruch der Komponente i
$\left(\frac{\delta\Pi}{\delta c}\right)_T$	osmotische Kompressibilität
q, \vec{q}	Streuvektor, $ \vec{q} = q$
$q_{min.}$	minimaler Streuwinkel
Rueck.	Abkürzung für direkte Rücktransformation in den Ortsraum
\vec{R}	Abstandsvektor
r	Abstand zweier Streuzentren
\vec{r}	Verbindungsvektor zwischen den Streuzentren
R_g	Gyrationsradius
$R_{g,\infty}$	Gyrationsradius der Shapefunktion
R_K	Radius einer homogenen Kugel
ρ_S	Dichte des Teilchens in Lösung
\vec{s}	Schwerpunktsvektor
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung (Small Angle Neutron Scattering)
SAS	Kleinwinkelstreuung (Small Angle Scattering)
$S(q)$	Strukturfaktor
$S^M(q)$	experimenteller Strukturfaktor polydispenser Systeme
σ	Hartkugeldurchmesser
σ	Längenparameter
σ_i	Längenparameter der Komponente i

A. Abkürzungen

σ_λ	Standardabweichung der Wellenlängenverteilung
T	Temperatur
t	dimensionslose Temperaturskala
theor.	theoretisch
$T(q)$	Shapefunktion bei Streuvektor q
$T(r)$	Shapefunktion am Ort r
θ	Streuungswinkel
$V_{12}(r)$	effektives Wechselwirkungspotential zweier Partikel
V	Probenvolumen
\bar{v}	partielles spezifisches Volumen
v_0	excluded-volume Parameter
$V_C(\vec{r})$	gemeinsames Teilchenvolumen nach Verschiebung um Vektor \vec{r}
$V_{eff}(r)$	effektives Wechselwirkungspotential
$v(\vec{r})$	Monomerwechselwirkungspotential am Ort \vec{r}
V_p	Teilchenvolumen
$W\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)$	Wellenlängenverteilung
Zerl.	Zerlegung

B. Anhang zur Auswertung

B.1. Probenübersicht

Poly(propylenimin)-Dendrimere G4 in DMA-d9/h9					
Konzentrationsserie			Kontrastserie		
c [g/l]	LM-d9 [Vol%]	Δb [10^{10} cm^{-2}]	c [g/l]	LM-d9 [Vol%]	Δb [10^{10} cm^{-2}]
10,29	100,0	-5,03	40,22	100,0	-5,03
20,02	100,0	-5,03	39,91	67,3	-3,05
30,03	100,0	-5,03	40,19	47,7	-1,87
40,22	100,0	-5,03	40,14	23,1	-0,39
83,73	100,0	-5,03	40,33	0,0	1,01
125,04	100,0	-5,03			
182,32	100,0	-5,03			
279,59	100,0	-5,03			

Poly(propylenimin)-Dendrimere G4-D in DMA-d9/h9					
Konzentrationsserie			Kontrastserie		
c [g/l]	LM-d9 [Vol%]	Δb [10^{10} cm^{-2}]	c [g/l]	LM-d9 [Vol%]	Δb [10^{10} cm^{-2}]
10,02	100,0	-3,39	40,06	100,0	-3,39
20,02	100,0	-3,39	39,74	67,8	-1,47
30,03	100,0	-3,39	40,29	46,4	-0,16
40,06	100,0	-3,39	40,19	23,1	1,25
			40,19	0,0	2,65

Tabelle B.1.: Einwaagen an Poly(propylenimin)-Dendrimer der vierten Generation und eingestellte Kontraste der Lösungen (*c* steht für die Konzentration an Dendrimer, Δb für den Kontrast der Lösung, LM für das Lösungsmittel, wobei *di* die *i* deuterierten H-Atome des Lösungsmittels bezeichnet).

B. Anhang zur Auswertung

Poly(propylenimin)-Dendrimere G5 in DMA-d9/h9					
Konzentrationsserie			Kontrastserie		
c [g/l]	LM-d9 [Vol%]	Δb [10^{10} cm^{-2}]	c [g/l]	LM-d9 [Vol%]	Δb [10^{10} cm^{-2}]
4,99	100,0	-5,19	29,84	100,0	-5,19
9,88	100,0	-5,19	29,53	67,8	-3,25
19,94	100,0	-5,19	30,05	46,4	-1,96
29,98	100,0	-5,19	29,89	46,4	-1,96
59,26	100,0	-5,19	29,98	16,5	-0,15
120,13	100,0	-5,19	29,56	0,0	0,85
280,62	100,0	-5,19			

Tabelle B.2.: Einwaagen an Poly(propylenimin)-Dendrimer der fünften Generation und eingestellte Kontraste der Lösungen (*c* steht für die Konzentration an Dendrimer, Δb für den Kontrast der Lösung, LM für das Lösungsmittel, wobei *d_i* die *i* deuterierten H-Atome des Lösungsmittels bezeichnet).

Poly(propylenimin)-Dendrimere G4-M in Toloul-d8/h8					
Konzentrationsserie			Kontrastserie		
c [g/l]	LM-d8 [Vol%]	Δb [10^{10} cm^{-2}]	c [g/l]	LM-d8 [Vol%]	Δb [10^{10} cm^{-2}]
19,41	100,0	-3,19	75,18	100,0	-3,19
21,89	100,0	-3,19	77,00	80,2	-2,26
39,14	100,0	-3,19	76,28	70,1	-1,78
40,61	100,0	-3,19	75,66	60,4	-1,32
54,02	100,0	-3,19	75,75	40,5	-0,38
56,52	100,0	-3,19	78,19	10,0	1,06
61,17	100,0	-3,19	75,31	0,0	1,53
72,04	100,0	-3,19			
75,18	100,0	-3,19			
78,43	100,0	-3,19			
97,65	100,0	-3,19			

Tabelle B.3.: Einwaagen an Poly(propylenimin)-Dendrimer und eingestellte Kontraste der Lösungen (*c* steht für die Konzentration an Dendrimer, Δb für den Kontrast der Lösung, LM für das Lösungsmittel, wobei *d_i* die *i* deuterierten H-Atome des Lösungsmittels bezeichnet).

B.2. Verschmierung

Die Genauigkeit der gemessenen Streuintensitäten ist durch die instrumentelle Auflösung und durch die radiale Mittelung beschränkt [17]. Die Auswirkungen infolge der beschränkten Meßgenauigkeit werden als Verschmierung bezeichnet, da eine eventuelle Strukturierung der Streuintensität ausgeschmiert wird [17, 90]. Die Umkehrung der Verschmierung wird als Entschmierung bezeichnet [17]. Die instrumentelle Auflösung der Anlage D11 wird größtenteils durch die Strahlgröße, die Geometrie und Auflösung des Detektors sowie durch die Wellenlängenverteilung bestimmt [86].

Pedersen et al. [91] geben eine Methode an, die eine Entschmierung der gemessenen Streuintensitäten erlaubt. Ihre Methode beruht auf der Annahme, daß das radial gemittelte experimentelle Primärstrahlprofil automatisch alle Verschmiereffekte beinhaltet, die aufgrund der beschränkten Strahlgröße, der endlichen Geometrie und der beschränkten Auflösung des Detektors sowie aufgrund der radialen Mittelung entstanden sind. Die Methode von Pedersen et al. setzt voraus, daß sich das experimentelle Primärstrahlprofil als Gaußfunktion idealisieren läßt. Nach den Autoren ist die gemessene verschmierte Streuintensität durch eine Faltung dieser Gaußfunktion mit der theoretischen (nicht verschmierten) Streuintensität gegeben. Da sich das radial gemittelte Primärstrahlprofil der Anlage D11 gut mit einer Gaußfunktion beschreiben läßt, kann mit Hilfe dieser Beziehung die gemessene Streuintensität entschmiert werden.

Der Einfluß einer Wellenlängenverteilung kann nach Pedersen et al. [91] nicht mit Hilfe des experimentellen Primärstrahlprofils korrigiert werden, sondern muß extra betrachtet werden. Die Wellenlängenverteilung der Neutronenanlage D11 kann in guter Näherung durch eine Gaußfunktion mit einer Halbwertsbreite von 4,5 % (Standardabweichung $\sigma_\lambda = 3,8\%$) beschrieben werden [79]. Für den Verschmiereffekt $\tilde{I}(q)$ infolge einer Wellenlängenverteilung $W(\frac{\lambda}{\lambda_0})$ gilt [79, 91]:

$$\tilde{I}(q) = \int_0^\infty W\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right) I\left(\frac{q}{\frac{\lambda}{\lambda_0}}\right) d\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right) \quad \text{mit} \quad W\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right) = \frac{\lambda_0}{\sqrt{2\pi}\sigma_\lambda} \exp\left(-\frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2}{2\left(\frac{\sigma_\lambda}{\lambda_0}\right)^2}\right). \quad (\text{B.1})$$

In Abbildung B.1 auf der nächsten Seite wird am Beispiel einer Streuintensität gezeigt, daß bei den untersuchten dendritischen Systemen ein Einfluß von Verschmiereffekten (geometrische Effekte, Detektorauflösung, radiale Mittelung, Wellenlängenverteilung) auf die gemessenen Streuintensitäten vernachlässigt werden kann. Eine Entschmierung der gemessenen Streuintensitäten wurde daher nicht durchgeführt.

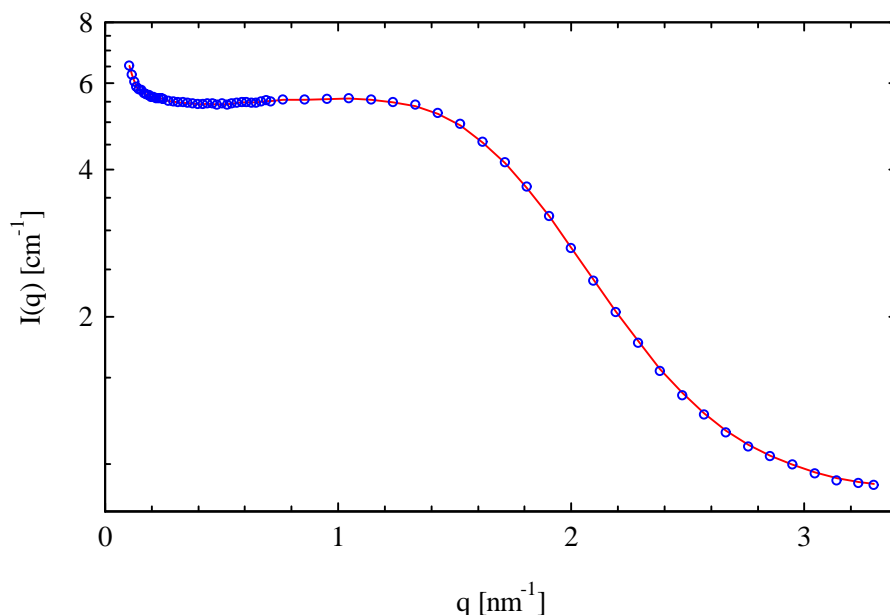


Abbildung B.1.: *Einfluß von Verschmiereffekten auf die gemessene Streuintensität: Streuintensität eines Dendrimers vor (Linie) und nach (Symbole) einer Verschmierung mit dem experimentellen Primärstrahlprofil und dem Wellenlängenprofil der Anlage D11.*

B.3. Probleme der direkten Rücktransformation

Bei der Rücktransformation der gemessenen Einteilchenstreuintensität wird von folgender Gleichung ausgegangen [13, 15]:

$$b(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \pm \sqrt{I_0(q)} q^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dq. \quad (\text{B.2})$$

Diese Gleichung ist nur für radialsymmetrische monodisperse Systeme gültig. In den meisten Fällen ist das Vorzeichen der nur dem Betrag nach bekannten Streuamplitude unbekannt [14]. Bei der direkten Rücktransformation der Streuintensität wurde angenommen, daß das Vorzeichen der Streuamplitude in jedem Minimum wechselt und für $I_0(0)$ positiv ist.

B.3.1. Monodisperse radialsymmetrische Systeme

Bei einer Fouriertransformation experimenteller Daten treten bekannterweise Abbrucheffekte auf [15]. Abbildung B.2 auf der nächsten Seite zeigt den Einfluß von Abbrucheffekten bei der Rücktransformation einer Kleinwinkel-Streuintensität. Die Abbildung zeigt deutlich, daß das Ergebnis der Rücktransformation der Streuintensität von dem zur Verfügung stehenden Streuvektorbereich abhängt. Verwendet man bei der Rücktransformation der Streuintensität $I_0(q)$ nur einen eingeschränkten Streuvektorbereich, schwingt die zugehörige Streulängendichteverteilung $b(r)$ um die theoretische Streulängendichte.

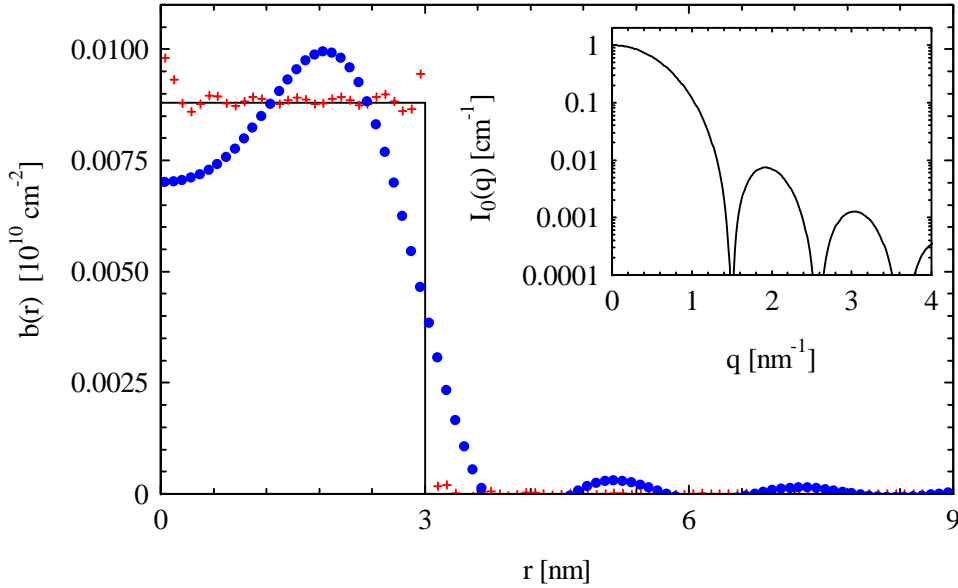


Abbildung B.2.: Rücktransformation der Streuintensität eines Systems aus monodispersen Kugeln. Bei der Rücktransformation wurde ein Streuvektorbereich von $0 \leq q \leq 50 \text{ nm}^{-1}$ (Kreuze) bzw. von $0 \leq q \leq 3 \text{ nm}^{-1}$ (Punkte) verwendet. Zusätzlich ist die theoretische Streulängendichteverteilung des Systems eingezeichnet (Linie). Inset: Theoretische Streuintensität des Systems.

Je eingeschränkter der verwendete Streuvektorbereich ist, umso größer sind die Abweichungen.

B.3.2. Polydisperse radialsymmetrische Systeme

Die Streuintensität eines Systems aus verschiedenen großen Kugeln ergibt sich durch Addition der Einzelstreuintensitäten $A_i^2(q)$ im Fourierraum. Da $\sum_i A_i^2(q)$ im Gegensatz zu $(\sum_i A_i(q))^2$ nicht das Quadrat einer Sinusfouriertransformation darstellt, ist die direkte Rücktransformation der Streuintensität von polydispersen Systemen theoretisch nicht möglich.

Im Bereich kleiner Streuvektoren q unterscheidet sich die Streuintensität eines nicht zu polydispersen Systems nur geringfügig von der Streuintensität eines monodispersen Systems (Abb. B.3 auf der nächsten Seite). Transformiert man die Streuintensität eines polydispersen Systems mittels Gleichung B.2 auf der vorherigen Seite in den Ortsraum zurück, erhält man eine mittlere polydisperse Streulängendichte $b(r)$:

$$b(r) = \sum_i b_i(r). \quad (\text{B.3})$$

In Abbildung B.4 auf der nächsten Seite wird das Ergebnis der direkten Rücktransformation der Streuintensität eines Systems aus polydispersen Kugeln gezeigt. Man erkennt, daß eine direkte Rücktransformation möglich ist, solange $\sum_i A_i^2(q) \approx (\sum_i A_i(q))^2$ gilt,

B. Anhang zur Auswertung

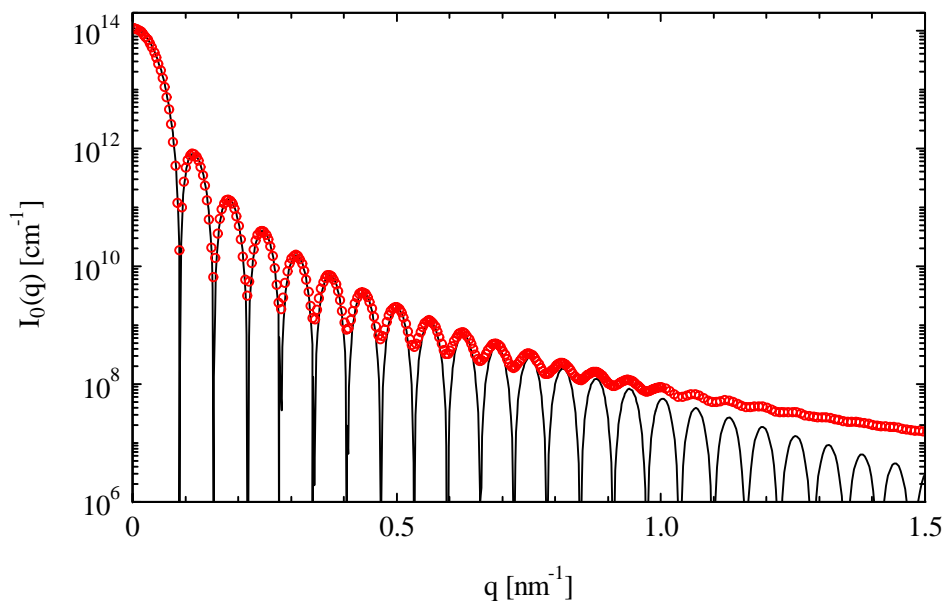


Abbildung B.3.: Vergleich der Streuintensität eines Systems aus monodispersen Kugeln (Linie) mit der Streuintensität eines Systems aus polydispersen Kugeln (Kreise).

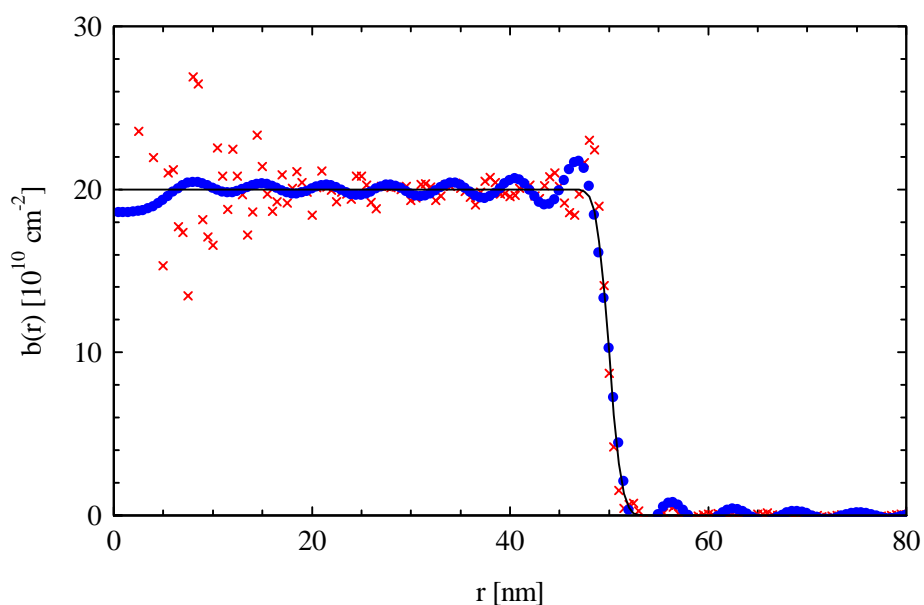


Abbildung B.4.: Ergebnis der Rücktransformation der Streuintensität eines polydispersen Systems. Vor der Rücktransformation wurde die Streuintensität im hinteren Streuvektorbereich unterschiedlich abgeschnitten (Kreuze: $q = 5 \text{ nm}^{-1}$, Punkte: $q = 1 \text{ nm}^{-1}$). Zusätzlich ist die theoretische mittlere Streulängendichteverteilung $b(r)$ des polydispersen Systems eingezeichnet (Linie).

hier bis $q \approx 1 \text{ nm}^{-1}$. Verwendet man einen größeren Streuvektorbereich, so ist infolge der deutlichen Unterschiede zwischen den Streuintensitäten des monodispersen und des polydispersen Systems das Ergebnis schlechter als bei Verwendung eines kleineren Streuvektorbereichs. Bei der Rücktransformation der Streuintensität polydisperser Proben wird der zur Verfügung stehende Streuvektorbereich folglich alleine durch die Polydispersität des Systems bestimmt. Abbrucheffekte sind in diesem Fall nicht zu vermeiden. Aus diesem Grund liefert die direkte Rücktransformation meist nur eine grobe Information über die Streulängendichteverteilung der Teilchen.

B.4. Fehler der experimentellen Strukturfaktoren

Die Fehler der experimentellen Strukturfaktoren (Abb. 7.7 auf Seite 101 und Abb. 7.8 auf Seite 102) sind hauptsächlich auf die Statistik der gemessenen Streuintensität zurückzuführen. Der Fehler der Strukturfaktoren beinhaltet den Untergrundabzug, die Konzentrationsextrapolation und die Berechnung des inkohärenten Untergrunds. Der Hauptanteil des Fehlers ist auf die Unsicherheiten bei der Konzentrationsextrapolation zurückzuführen. Da der Formfaktor durch Konzentrationsextrapolation ermittelt wurde, ist der Fehler des Formfaktors größer als der Fehler einer einzelnen Streuintensität. Bei der Berechnung der experimentellen Strukturfaktoren geht dieser Formfaktor immer mit ein. Diese Tatsache erklärt auch die Korrelation der Fehler der verschiedenen experimentellen Strukturfaktoren. Vor der Berechnung der experimentellen Strukturfaktoren wurden zusätzlich die experimentellen Daten mit kubischen Splines geglättet, wobei allerdings der Fehler vor der Glättung beibehalten wurde. Aufgrund der schlechten Statistik bei kleinen Konzentrationen besitzt der durch Konzentrationsextrapolation ermittelte Formfaktor bei höheren Streuvektoren ebenfalls eine schlechte Statistik. In diesem Bereich wurde daher der Formfaktor durch die Streuintensität höherer Konzentrationen fortgesetzt. Dies ist in der Kleinwinkelstreuung eine gängige Methode zur Darstellung des experimentellen Formfaktors, bei der gleichzeitig die Statistik in diesem Bereich erhöht wird [17, 92]. Voraussetzung der Fortsetzung ist, daß die Streuintensität, mit der fortgesetzt wird, in diesem Bereich keinen Einfluß des Strukturfaktors mehr zeigt.

B.5. Erweiterung des Gaussian core-Modells

Im erweiterten Gaussian core-Modell (GC-Modell) wird das effektive Wechselwirkungspotential $V_{12}(r)$ zwischen den Teilchen 1 und 2 durch eine Summe aus mehreren Gaußfunktionen dargestellt¹:

$$V_{12}(r) = \sum_i \varepsilon_i \exp\left(\frac{-r^2}{\sigma_i^2}\right). \quad (\text{B.4})$$

wobei ε_i einen Energieparameter und σ_i einen Längenparameter darstellt.

Zur Beschreibung der experimentellen Strukturfaktoren des Dendrimers G5 benötigt man das erweiterte Gaussian core-Modell (Gl. B.4). Die Streuintensität der Shapefunktion des Dendrimers der fünften Generation läßt sich nach Kap. 5.2.1.5 auf Seite 56 nicht mehr mit einer Gaußfunktion beschreiben. Zur Beschreibung der experimentellen Streuintensität der Shapefunktion $I_S(q)$ benötigt man eine Gleichung der Form:

$$I_S(q) = V_1^2 \exp(-\tau_1^2 q^2) + V_2^2 \exp(-\tau_2^2 q^2). \quad (\text{B.5})$$

In diesem Fall ergibt sich das Teilchenvolumen V_p zu $V_p = \sqrt{V_1^2 + V_2^2}$. Setzt man Gleichung B.5 in Gleichung 3.46 auf Seite 36 ein, ergibt sich für das effektive Wechselwirkungspotential des Dendrimers G5:

$$V_{eff}^{G5}(r) = v_0 k_B T N_m^2 \left[\left(\frac{V_1}{V_p}\right)^2 \left(\frac{1}{4\pi\tau_1^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-(r/2\tau_1)^2} + \left(\frac{V_2}{V_p}\right)^2 \left(\frac{1}{4\pi\tau_2^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-(r/2\tau_2)^2} \right]. \quad (\text{B.6})$$

Gleichung B.6 entspricht dem erweiterten GC-Modell, wenn man folgende Substitutionen durchführt:

$$\varepsilon_i = v_0 k_B T N_m^2 \left(\frac{V_i}{V_p}\right)^2 \left(\frac{1}{4\pi\tau_i^2}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad (\text{B.7})$$

$$\sigma_i = \frac{1}{2\tau_i}. \quad (\text{B.8})$$

Die effektive Wechselwirkung kann folglich auch im Falle des Dendrimers der fünften Generation durch ein Gaussian core-Modell beschrieben werden.

Bei der Anpassung des Gaussian core-Modells an die experimentellen Strukturfaktoren des Dendrimers G5 war der Parameter v_0 der einzige freie Parameter, da die Parameter V_i und τ_i aus der Anpassung der Summe zweier Gaußfunktionen an die partielle Streuintensität $I_S(q)$ und die Anzahl der Monomereinheiten N_m aus der Strukturformel bekannt waren. Im Falle des Dendrimers G5 hatten die einzelnen Parameter folgende Werte: $V_1^2 = 148 \text{ nm}^6$, $V_2^2 = 305 \text{ nm}^6$, $\tau_1^2 = 5,32 \text{ nm}^2$, $\tau_2^2 = 0,95 \text{ nm}^2$, $N_m = 126$, $V_p = 21,28 \text{ nm}^3$ und $v_0 = 0,060 \text{ nm}^3$.

¹Unveröffentlichte Ergebnisse. Die theoretische Arbeiten zur Wechselwirkung wurde von Dr. C. N. Likos (Universität Düsseldorf) durchgeführt.

C. Herleitungen

C.1. Zusammenhang zwischen der Paarverteilungsfunktion und dem Strukturfaktor

Die Streuintensität $I(q)$ eines isotropen Systems aus N Punktstreuern und dem Kontrast Δb im Probenvolumen V ist gegeben durch [13]:

$$I(\vec{q}) = (\Delta b)^2 \left\langle \sum_{j=1}^N e^{i\vec{q}\vec{r}_j} \sum_{k=1}^N e^{-i\vec{q}\vec{r}_k} \right\rangle, \quad (\text{C.1})$$

wobei $\langle \rangle$ für die Mittelung über alle Konformationen und Orientierungen der Teilchen steht. Für ein derartiges Ensemble aus Elementarteilchen ist die Teilchenverteilungsfunktion $n_N^{(n)}(\vec{r}) d\vec{r}^n$ gegeben durch den Term $N!/(N-n)!$ mal der Wahrscheinlichkeit im Abstand \vec{r} n weitere Teilchen im Volumenelement $d\vec{r}^n$ zu finden. Es gilt:

$$\int_0^\infty n_N^{(n)}(\vec{r}) d\vec{r}^n = \frac{N!}{(N-n)!} \quad \text{mit} \quad \int_0^\infty n_N^{(1)}(\vec{r}) d\vec{r} = N,$$

$$n_N^{(1)}(\vec{r}) = \frac{N}{V}.$$

Solange die Teilchen untereinander nicht korreliert sind, gilt für die Paarverteilungsfunktion des Mikroensembles:

$$n_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{V^2} \quad (\text{C.2})$$

und somit für die Paarkorrelationsfunktion $g(\vec{R})$ ($\vec{R} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$) des großkanonischen Ensembles:

$$\left(\frac{N}{V}\right)^2 n_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(\vec{R}). \quad (\text{C.3})$$

Die Teilchenzahldichte eines Ensembles kann auch in Termen der Deltafunktion $\delta(\vec{r})$ ausgedrückt werden [16]:

$$n_N^{(1)}(\vec{r}) = \left\langle \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \right\rangle, \quad (\text{C.4})$$

C. Herleitungen

$$n_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left\langle \sum_{j \neq k} \sum_k \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_j) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_k) \right\rangle, \quad (\text{C.5})$$

$$\sum_j e^{iq\vec{r}_j} = \int_0^\infty \sum_j e^{iq\vec{r}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) d\vec{r}. \quad (\text{C.6})$$

Durch Einsetzen dieser Gleichungen in Gleichung C.1 auf der vorherigen Seite erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{I(\vec{q})}{N(\Delta b)^2} &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k e^{i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)} \right\rangle \\ &= 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j \neq k} \sum_k e^{i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)} \right\rangle \\ &= 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j \neq k} \sum_k \int_0^\infty \int_0^\infty e^{i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_j) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_k) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right\rangle \\ &= 1 + \frac{1}{N} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} n_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= 1 + \frac{1}{N} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{i\vec{q}(\vec{R})} n_N^{(2)}(\vec{r}_2 + \vec{R}, \vec{r}_2) d\vec{R} d\vec{r}_2 \\ &= 1 + \frac{1}{N} \int_0^\infty e^{i\vec{q}(\vec{R})} g(\vec{R}) d\vec{R} \\ &= 1 + \underbrace{(2\pi)^3 \frac{N}{V} \delta(\vec{q})}_{=0} + \underbrace{\frac{N}{V} \int_0^\infty e^{i\vec{q}(\vec{R})} [g(\vec{R}) - 1] d\vec{R}}_{=S(\vec{q})}. \end{aligned}$$

C.2. Verknüpfung zwischen effektivem Wechselwirkungspotential und Strukturfaktor

Für sphärisch symmetrische Partikel hängt die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ mit dem Strukturfaktor über folgende Formel zusammen [15]:

$$S(q) = 1 + \frac{4N\pi}{V} \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr. \quad (\text{C.7})$$

Die Paarverteilungsfunktion ist für kleine Konzentrationen mit dem effektiven Wechselwirkungspotential $V_{eff}(r)$ verknüpft [16]:

$$g(r) \cong e^{\left(\frac{-V_{eff}(r)}{k_B T}\right)}. \quad (\text{C.8})$$

Entwickelt man den Sinusterm aus Gleichung C.7 für kleine Winkel in Reihe ($\frac{\sin(qr)}{qr} \approx 1 - \frac{(qr)^2}{3!}$) erhält man folgendes Resultat:

$$S(q) = 1 + 4 \frac{N}{V} \pi \int_0^\infty \left(e^{\frac{-V_{eff}(r)}{k_B T}} - 1 \right) \left(1 - \frac{(qr)^2}{6} \right) r^2 dr$$

$$S(q) \stackrel{(N/V=\phi V_p)}{=} 1 - 2\phi b_2 \left(1 - \frac{q^2 d_{eff}^2}{6} \right) \quad \text{für } \phi \text{ klein} \quad (\text{C.9})$$

$$\text{mit } b_2 = \frac{-2\pi}{V_p} \int_0^\infty e^{-\frac{V_{eff}(r)}{k_B T}} r^2 dr,$$

$$d_{eff}^2 = \frac{\int_0^\infty e^{-\frac{V_{eff}(r)}{k_B T}} r^4 dr}{\int_0^\infty e^{-\frac{V_{eff}(r)}{k_B T}} r^2 dr}.$$

Im Falle eines Hartkugelpotentials ist die Paarkorrelationsfunktion von Kugeln mit dem Durchmesser σ gegeben durch [16]:

$$g(r) = \begin{cases} 0 & : r < \frac{\sigma}{2} \\ 1 & : r \geq \frac{\sigma}{2} \end{cases} \quad (\text{C.10})$$

und Gleichung C.7 auf der vorherigen Seite geht über in

$$\begin{aligned} S(q) &= 1 - \frac{4N\pi}{V} \int_0^\sigma \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \\ &\stackrel{qr \ll 1}{\cong} 1 - \frac{4N\pi}{V} \int_0^\sigma \left[1 - \frac{(qr)^2}{6} \right] r^2 dr \\ &\stackrel{N/V=6\eta/(\pi\sigma^3)}{=} \underbrace{1 - 8\eta}_{:=S(0)} + \underbrace{\frac{4}{5}\eta\sigma^2}_{:=\alpha} q^2. \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Nach Gleichung C.11 ist die Ausprägung der Extrema des Strukturfaktors, nicht aber ihre q -Position abhängig von der Packungsdichte η .

C.3. Kontrastabhängigkeit des Strukturfaktors

Bezeichnet man die Streuamplitude beim Streuvektor \vec{q} mit $A(\vec{q})$, ist der Strukturfaktor $S(q)$ gegeben durch [13]:

$$S(q) = 1 + \frac{\langle A(\vec{q}) \rangle^2}{\langle A(\vec{q})^2 \rangle} \frac{N}{V} 4\pi \int_0^\infty [g(R) - 1] \frac{\sin(qR)}{qR} R^2 dR, \quad (\text{C.12})$$

wobei $\langle \rangle$ die Mittelung über alle Konformationen und Orientierungen symbolisiert und $g(R)$ die Paarkorrelation zwischen den Schwerpunkten zweier Dendrimermoleküle im Abstand R ausdrückt.

Die Streuintensität eines einzelnen Moleküls $I_0(q)$ ist definiert als [13]:

$$I_0(q) = \langle A(\vec{q})^2 \rangle. \quad (\text{C.13})$$

Für radialsymmetrische Objekte mit $\langle A(\vec{q}) \rangle^2 = \langle A(\vec{q})^2 \rangle$ ist der Strukturfaktor $S(q)$ folglich kontrastunabhängig.

C. Herleitungen

Die gemessene Shapefunktion $T(r)$ ist ein Mittelwert über alle möglichen Konformationen der gelösten Moleküle. Es ist zu beachten, daß bei starken Variationen der lokalen Streulängendichte innerhalb der Teilchen der Strukturfaktor eine leichte Kontrastabhängigkeit aufgrund des Faktors $\frac{\langle A(\vec{q}) \rangle^2}{\langle A(\vec{q})^2 \rangle}$ aufweisen kann. In den Fällen, in denen eine einheitliche Streulängendichte im Molekül vorliegt, ist dies nicht der Fall.

Danksagung

Anschließend möchte ich mich bei allen bedanken, die auf vielfältige Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere bei:

Herrn Prof. Dr. M. Ballauff für die interessante Aufgabenstellungen, sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und seine wertvollen Anregungen.

Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Natland für die Übernahme des Koreferats.

Meinem Kollegen Dr. Nico Dingenouts für zahlreiche Diskussionen, seine Hilfe bei sämtlichen Computerproblemen und etliche Nachtschichten an den Anlagen D11 und ID02A in Grenoble.

Herrn Prof. Dr. C. N. Likos für seine Unterstützung bei der Analyse der experimentellen Strukturfaktoren und seine stetige Diskussionsbereitschaft.

Frau Nicole Werner und Herrn Alexander Berresheim für die Herstellung und Überlassung der untersuchten Dendrimere.

Herrn Dr. Peter Linder für die Betreuung der Arbeiten vor Ort an der Anlage D11 (ILL, Grenoble).

Herrn Dr. Christian Riede für seine Hilfe beim Formatieren der Arbeit und für seine fundierten LaTeX-Kenntnisse.

Herrn Ralph Delong, Frau Dorothee Allmeroth und Frau Marion Würtele für die kritische Durchsicht dieser Arbeit und für die moralische Unterstützung.

Meiner Familie für ihre geduldige Unterstützung während des Studiums.

Meinen Freunden für die zahlreichen Ablenkungen während meiner Doktorandenzeit.

Schriftenverzeichnis

- S. Seelenmeyer, I. Deike, N. Dingenouts, S. Rosenfeldt, Ch. Norhausen, M. Ballauff, T. Narayanan, *J. App. Cryst.*, *33*, 574 (2000), Titel: Analysis of the volume transition in thermosensitive core-shell particles by synchrotron small-angle x-ray scattering.
- S. Seelenmeyer, I. Deike, S. Rosenfeldt, Ch. Norhausen, M. Ballauff, T. Narayanan, P. Lindner, *J. Chem. Phys.*, *Vol. 114, Nr. 23*, 10471 (2001), Titel: Small-angle x-ray and neutron scattering studies of the volume phase transition in thermosensitive core-shell colloids.
- S. Seelenmeyer, I. Deike, S. Rosenfeldt, Ch. Norhausen, M. Ballauff, P. Lindner, T. Narayanan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *3*, 1169 (2001), Titel: Analysis of thermosensitive core-shell colloids by small-angle neutron scattering including contrast variation.
- C. N. Likos, S. Rosenfeldt, N. Dingenouts, M. Ballauff, P. Lindner, N. Werner, F. Vögtle, *J. Chem. Phys.*, *117*, 1869 (2002), Titel: Gaussian effective interaction between flexible dendrimers of fourth generation: a theoretical and SANS-study.
- S. Rosenfeldt, N. Dingenouts, M. Ballauff, C. N. Likos, P. Lindner, N. Werner, F. Vögtle, *Macrom. Chem. Phys.*, im Druck (2002), Titel: Determination of the structure factor of polymeric systems in solution by small-angle scattering: a SANS-study of a dendrimer of fourth generation.
- S. Rosenfeldt, N. Dingenouts, M. Ballauff, N. Werner, F. Vögtle, P. Lindner, *Macromolecules*, angenommen Juli 2002, Titel: The distribution of end-groups within a dendritic structure: A SANS-study including contrast variation.
- N. Dingenouts, S. Rosenfeldt, N. Werner, F. Vögtle, P. Lindner, A. Roulamo, K. Rissanen, M. Ballauff, *J. Appl. Cryst.*, eingereicht August 2002, Titel: Segmental Contrast of Dendrimers: A SANS-Study Including Contrast Variation.

C. Herleitungen

Lebenslauf

zur Person:

Name: Sabine Sigrun Rosenfeldt
Wohnort: Beethovenstr. 3, D-76887 Bad Bergzabern
geboren: 17.8.1971 in Annweiler a. Tr.
Familienstand: ledig

Schulausbildung:

1978-1982 Grundschule Bad Bergzabern
1982-1984 Kooperative Gesamtschule Bad Bergzabern (Orientierungsstufe)
1984-1991 Kooperative Gesamtschule Bad Bergzabern (Gymnasium)
Jun. 1991 Abitur

Studium:

Okt. 1991-Jun. 1998 Chemie-Studium an der Universität Karlsruhe (TH)
Apr. 1994 Vordiplom
Dez. 1997-Jun. 1998 Diplomarbeit, Thema: Röntgenkleinwinkelstreuung an α -Cyclodextrin und Rotaxan

Promotion:

Aug. 1998-Jul. 2002 Promotionsarbeit, Thema: Die Analyse von gelösten Dendrimeren mittels Neutronenkleinwinkelstreuung und Kontrastvariation, Polymerinstitut der Universität Karlsruhe (TH), Arbeitskreis Prof. Dr. M. Ballauff

Forschungsaufenthalte und Praktika:

Dez. 1998-Jan. 1999 Praktikum des interdisziplinären Graduiertenkolleg 366, Grenzflächenphänomene in aquatischen Systemen und wässrigen Phasen, Universität Karlsruhe (TH), Université Louis Pasteur de Strasbourg (Frankreich)
Feb. 1999- Mai 2001 11 kurzzeitige Forschungsaufenthalte am International Research Center (ESRF-Synchrotronanlage ID02A, ILL-Neutronenanlage D11, Grenoble, Frankreich) bzw. am DESY (Synchrotron Hamburg, Anlage JUSIFA-B1)