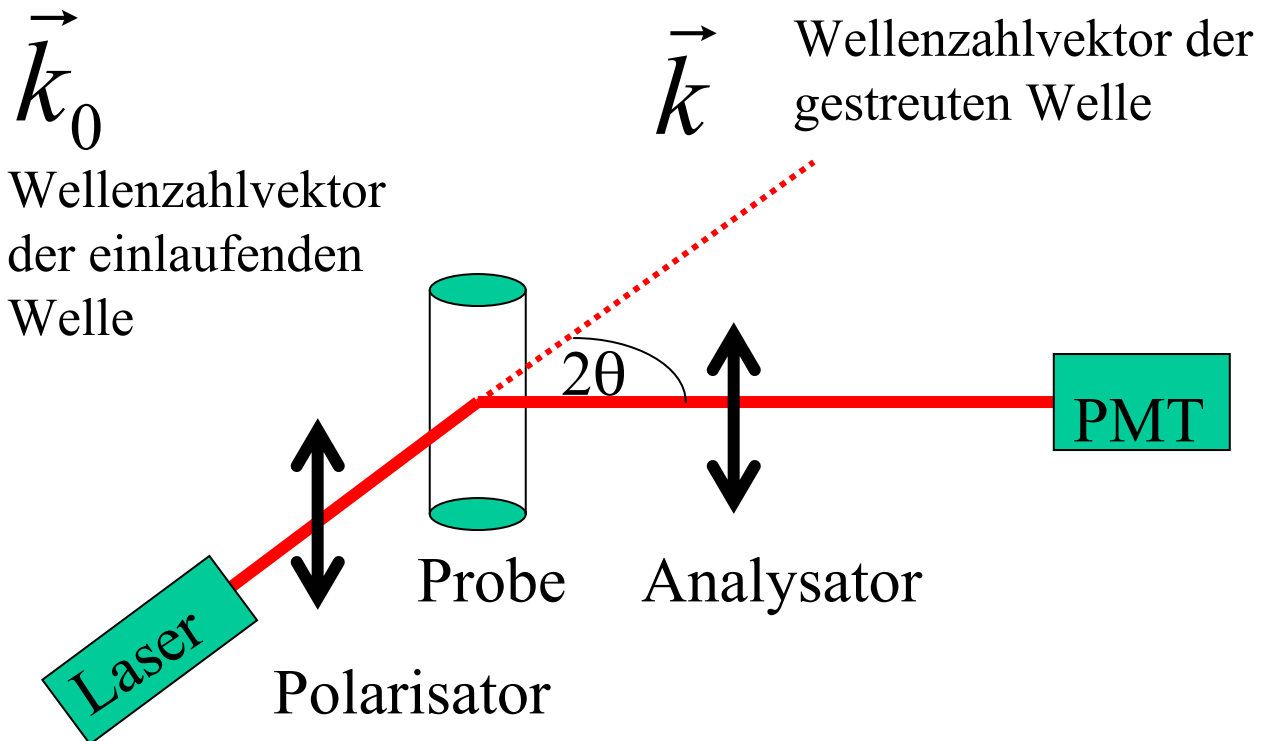


# Lichtstreuung (LS)

## 1. Statische Lichtstreuung (SLS)

Messung der zeitgemittelten Streuintensität

### 1.1 Lichtstreuapparat



Streuolumen  $V$

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

Elastische Streuung

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

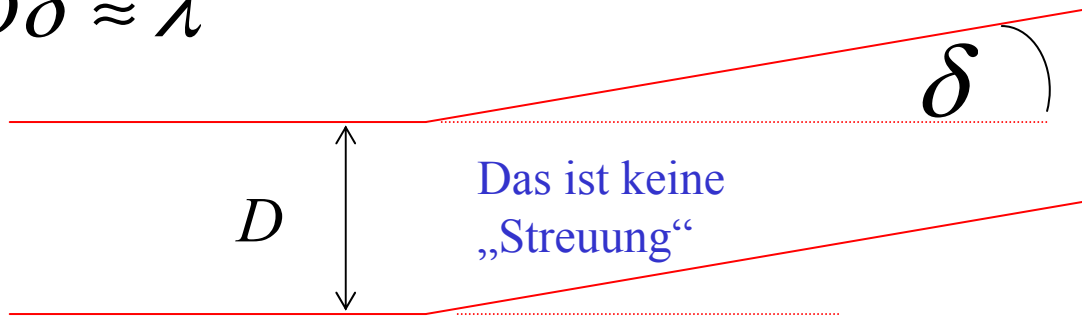


SLS/DLS-Gerät der der Abt. POP  
(Prof. Geschke/PD Helmstedt)

# Lichtstreuungsprozesse

Im reinen **Vakuum** wird ein Laserlichtstrahl nur durch Beugungseffekte an seinem Rand aufgeweitet:

$$D\delta \approx \lambda$$



Bei einer Strahldicke  $D \approx 1$  mm und einer Wellenlänge  $\lambda \approx 500$  nm ergibt sich ein Aufweitungswinkel  $\delta \approx 0,0005$  rad.

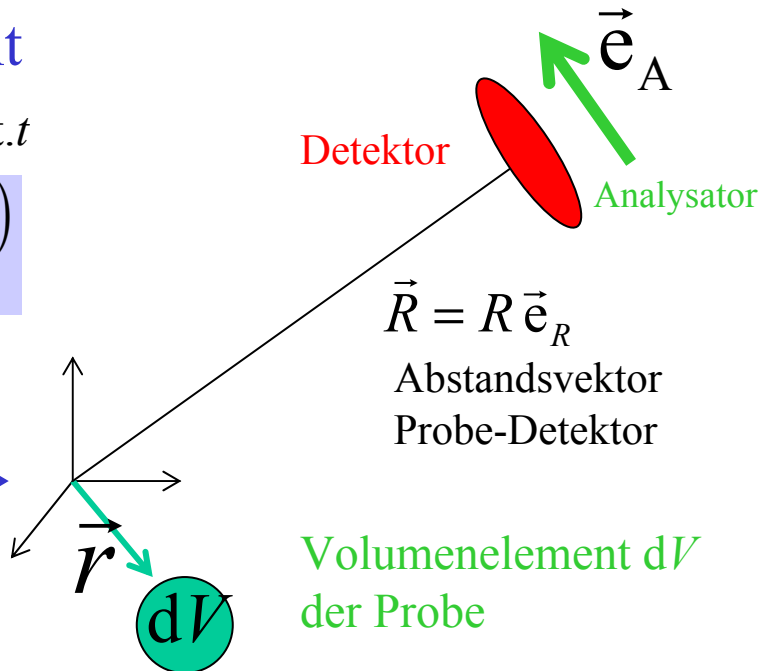
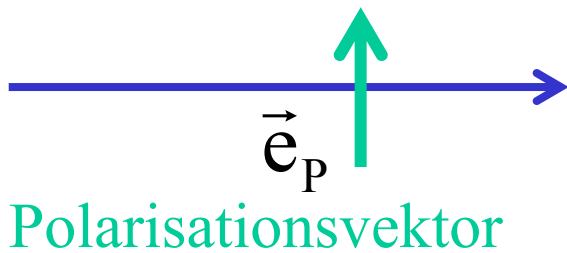
Durchquert der Laserstrahl jedoch eine **Substanz**, dann polarisiert das elektrische Feld des Laserstrahls die **Atome/Moleküle/Partikel** der Probe, die dann **„Streulicht“** in alle Richtungen emittiert. Der Lichtstreumechanismus ist der gleiche wie bei der Streuung von Röntgenstrahlen (s. Vorlesung SAS1), jedoch können die Elektronen in der Probe nicht mehr als quasifrei angesehen werden.

# Zum differentiellen Streuquerschnitt einer Probe bei SLS

## Einlaufendes Laserlicht

Elektrisches Feld am Ort  $r$  z.Zt. $t$

$$\vec{E}_{\text{in}} = \vec{e}_P E_0 e^{-i(\omega t - \vec{k}_0 \vec{r})}$$



Induziertes Dipolmoment des Volumenelements  $dV$

$$d\vec{p} = \vec{\chi} dV \epsilon_0 \vec{E}_{\text{in}}$$

Suszeptibilität  $\chi$

Das vom Volumenelement  $dV$  gestreute Licht besitzt am Detektor zur Zeit  $t$  die elektrische Feldstärke (Fernfeld eines Hertz'schen Dipols)

$$d\vec{E}_{\text{out}}(\vec{R}, t) = \frac{(d\ddot{\vec{p}}(t_r) \times \vec{e}_R) \times \vec{e}_R}{4\pi\epsilon_0 c^2 R}$$

und hängt von der zweiten Zeitableitung des Dipolmoments von  $dV$  zur retardierten Zeit  $t_r$  ab

$$t_r = t - \frac{R}{c} + \frac{\vec{e}_R \vec{r}}{c}$$

Retardierte Zeit in  $dV$

Das von der Probe insgesamt zum Detektor gestreute Licht besitzt in Analysatorrichtung die elektrische Feldstärke

$$\vec{e}_A \vec{E}_{\text{out}}(\vec{R}, t) = - \int_V \frac{\vec{e}_A d\ddot{\vec{p}}(t_r)}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} = \omega^2 \frac{\vec{e}_A \vec{\chi}(\vec{q}) \vec{e}_P}{4\pi c^2 R} E_0 e^{-i(\omega t - kR)}$$

mit der Fouriertransformierten der dielektrischen Suszeptibilität der Probe

$$\vec{\chi}(\vec{q}) = \int_V \vec{\chi}(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} dV$$

*Nebenrechnung:*

$$\vec{e}_A \vec{e}_R = 0$$

$$\begin{aligned} \vec{e}_A \cdot (d\ddot{\vec{p}}(t_r) \times \vec{e}_R) \times \vec{e}_R &= \vec{e}_A \left( -d\ddot{\vec{p}}(t_r) (\vec{e}_R \vec{e}_R) + \vec{e}_R (\vec{e}_R d\ddot{\vec{p}}(t_r)) \right) = \\ &= -d\ddot{\vec{p}}(t_r) \vec{e}_A \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \omega t_r - \vec{k}_0 \vec{r} &\approx \omega t - \frac{\omega}{c} R + \frac{\omega}{c} \vec{e}_R \vec{r} - \vec{k}_0 \vec{r} = \\ &= \omega t - kR + (\vec{k} - \vec{k}_0) \vec{r} = \omega t - kR + \vec{q} \vec{r} \end{aligned}$$

# Definition des differentiellen Streuquerschnitts

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv \frac{1}{j_0} \frac{dP_{out}}{d\Omega}$$

Die ins Raumwinkelement  $d\Omega$  gestreute Leistung geteilt durch die einlaufende Energiestromdichte

$$j_0 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_0^2 c$$

Energiestromdichte des einlaufenden Laserstrahls

$$dP_{out} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left| \vec{e}_A \vec{E}_{out} \right|^2 c R^2 d\Omega$$

Die am Detektor in Analysatorrichtung detektierte Leistung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{16\pi^2 c^4} \left| \vec{e}_A \vec{\chi}(\vec{q}) \vec{e}_P \right|^2 = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \left| F(\vec{q}) \right|^2$$

$$F(\vec{q}) \equiv \vec{e}_A \vec{\chi}(\vec{q}) \vec{e}_P$$

Streuamplitude der Probe

## 1.2 Differentieller Streuquerschnitt SLS

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\pi^2}{\lambda^4} |F(\vec{q})|^2$$

Differentieller Streuquerschnitt der Probe

$$F(\vec{q}) = \vec{e}_A \vec{\chi}(\vec{q}) \vec{e}_P$$

Streuamplitude der Probe

$$\vec{\chi}(\vec{q}) = \int_V \vec{\chi}(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} dV$$

Fouriertransformierte der Suszeptibilität  $\chi$

Lokale **Suszeptibilität** der Probe am Ort  $\vec{r}$

$$\vec{D}(\vec{r}) = \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}) + \vec{P}(\vec{r}) = \vec{\varepsilon}(\vec{r}) \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r})$$

$$\vec{P}(\vec{r}) = \varepsilon_0 \vec{\chi}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r})$$

Induzierte Polarisation

$$\vec{p}_\ell = \vec{\alpha}_\ell \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{R}_\ell)$$

Polarisierbarkeit  $\vec{\alpha}$

$$\vec{P}(\vec{r}) \approx \sum_\ell \vec{p}_\ell \delta(\vec{r} - \vec{R}_\ell)$$

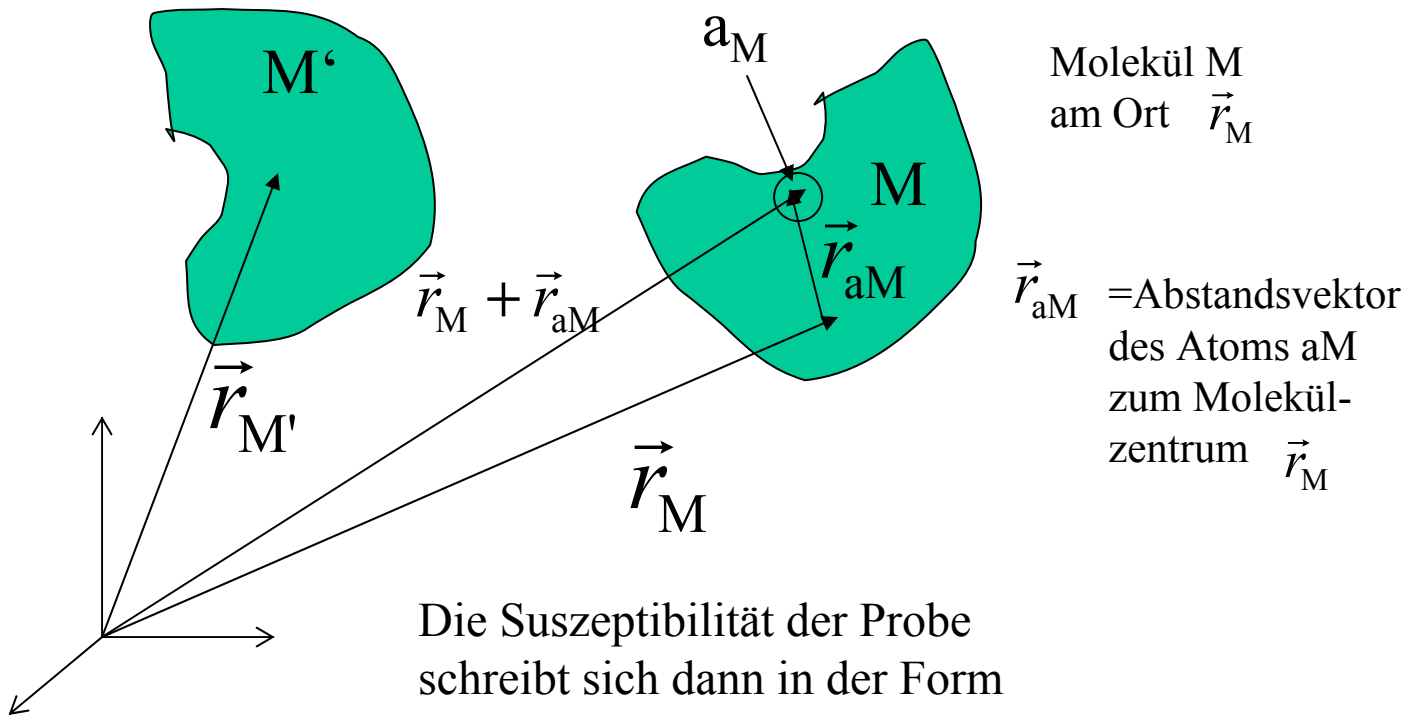
Polarisation als Summe von Pktdipolen an den Orten  $\vec{R}_\ell$

$$\vec{\chi}(\vec{r}) \approx \vec{\alpha}(\vec{r}) \rho(\vec{r})$$

Suszeptibilitätstensor

# Formfaktor und Strukturfunktion

Die Probe bestehe aus Molekülen  $M$ , die aus Atomen  $a_M$  zusammengesetzt sind, deren Polarisierbarkeit in der Probe durch die Tensoren  $\vec{\alpha}_{aM}$  beschrieben werden kann.



$$\vec{\chi}(\vec{r}) \approx \sum_M \sum_{aM} \vec{\alpha}_{aM} \delta(\vec{r} - \vec{r}_M - \vec{r}_{aM})$$

Summe über alle Atome der Probe

$$\vec{\chi}(\vec{q}) \approx \sum_M \sum_{aM} \vec{\alpha}_{aM} e^{-i\vec{q}(\vec{r}_M + \vec{r}_{aM})} = \sum_M \vec{\chi}_M e^{-i\vec{q}\vec{r}_M}$$

$$\vec{\chi}_M(\vec{q}) \equiv \sum_{aM} \vec{\alpha}_{aM} e^{-i\vec{q}\vec{r}_{aM}}$$

Summe über alle Atome im Molekül



Streuamplitude der Lösung als Summe der  
Streuamplituden der einzelnen Teilchen

$$F(\vec{q}) = \sum_M \vec{e}_A \tilde{\chi}_M(\vec{q}) \vec{e}_P e^{-i\vec{q}\vec{r}_M} = \sum_M f_M(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\vec{r}_M}$$

Streuamplitude des  $M$ -ten Teilchens

$$f_M(\vec{q}) \equiv \vec{e}_A \tilde{\chi}_M(\vec{q}) \vec{e}_P$$

Betragsquadrat der Streuamplitude der Probe

$$|F(\vec{q})|^2 = \sum_{MM'} f_M(\vec{q}) f_{M'}^*(\vec{q}) e^{-i\vec{q}(\vec{r}_M - \vec{r}_{M'})}$$

Alle Teilchen seien gleich, aber unregelmäßig  
im Raum verteilt und orientiert und stochastisch bewegt:

**Ensemblemittel (Zeitintegration/Scharmittel)**

Streuquerschnitt als Produkt aus Formfaktor und Strukturfunktion  $I$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \frac{\pi^2}{\lambda^4} \left\langle |f_M(\vec{q})|^2 \right\rangle I(q)$$

$$I(q) = \sum_{MM'} \left\langle e^{-i\vec{q}(\vec{r}_M - \vec{r}_{M'})} \right\rangle$$

**Formfaktor eines Moleküls** bestehend aus den Atomen a, b, ... an den Orten  $r_a, r_b, \dots$

$$\vec{r}_{ab} \equiv \vec{r}_a - \vec{r}_b$$

$$\left\langle \left| f_M(\vec{q}) \right|^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{a,b} (\vec{e}_A \vec{\alpha}_a \vec{e}_P) (\vec{e}_A \vec{\alpha}_b \vec{e}_P) e^{-i\vec{q}\vec{r}_{ab}} \right\rangle$$

Annahmen bei der Ensemblemittelung:

$$\begin{aligned} \vec{e}_A \vec{\alpha}_a \vec{e}_P &\rightarrow \alpha_a \vec{e}_A \vec{e}_P \\ \alpha_a &= \frac{1}{3} \text{Sp}(\vec{\alpha}_a) \end{aligned} \quad \left\langle e^{-i\vec{q}\vec{r}_{ab}} \right\rangle \rightarrow \frac{\sin(qr_{ab})}{qr_{ab}}$$

$$\left\langle \left| f_M(\vec{q}) \right|^2 \right\rangle \rightarrow (\vec{e}_A \vec{e}_P)^2 \sum_{a,b} \alpha_a \alpha_b \left( \frac{\sin(qr_{ab})}{qr_{ab}} \right)$$

Polarisierbarkeit des Moleküls als Summe der Atompolarisierbarkeiten

$$\alpha_M = \sum_a \alpha_a$$

Die **Streuung des Moleküls** ist definiert als

$$P(\theta) = \frac{1}{\alpha_M^2} \sum_{a,b} \alpha_a \alpha_b \frac{\sin(qr_{ab})}{qr_{ab}}$$

Summe über die Atome des Moleküls

Sie enthält Information über die Struktur des Moleküls.

Der Formfaktor ist proportional zur Streufunktion:

$$\left\langle \left| f_M(\vec{q}) \right|^2 \right\rangle \approx (\vec{e}_A \vec{e}_P)^2 \alpha_M^2 P(\theta)$$

# Eigenschaften der Streufunktion

Annahme:

Moleküldurchmesser sei kleiner als etwa  $\lambda/20$  und bestehe aus  $N_a$  Atomen mit mittlerer Polarisierbarkeit  $\alpha_a = \alpha_b = \dots = \bar{\alpha} = \alpha_M / N_a$

Die Streufunktion ergibt sich dann zu

$$P(\theta) = \frac{1}{N_a^2} \sum_{a,b} \frac{\sin(qr_{ab})}{qr_{ab}} \approx \frac{1}{N_a^2} \sum_{a,b} \left( 1 - \frac{(qr_{ab})^2}{6} \right) = 1 - q^2 \frac{R_G^2}{3}$$

mit dem Quadrat des Gyrationradius

$$R_G^2 \equiv \frac{1}{2N_a} \sum_{ab} r_{ab}^2$$

Summe über alle Atomabstands-Quadrate im Molekül

In dieser Näherung hängt die Streufunktion wegen vom Sinus-Quadrat des halben Streuwinkels ab:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

$$P(\theta) \approx 1 - \frac{16\pi^2 R_G^2}{3\lambda^2} \sin^2 \theta$$

Mit wachsender Molekülgröße ( $R_G$ ) erfolgt demnach **stärkere Vorwärtsstreuung**

# Das Molekül sei modellierbar als Kugel mit dem Radius R und homogener Polarisierbarkeit.

Die Streufunktion ist dann gegeben durch

$$P(\theta) = \left( \frac{1}{\frac{4\pi}{3} R^3} 4\pi \int_0^R r^2 dr \frac{\sin(qr)}{qr} \right)^2 = \left\{ \frac{3}{(qR)^3} [\sin(qR) - qR \cos(qR)] \right\}^2$$

Für  $qR \ll 1$  ergibt die Taylor-Entwicklung der Streufunktion

$$P(\theta) \approx 1 - \frac{q^2 R^2}{5}$$

woraus für den **Gyrationsradius einer homogenen Kugel** folgt

$$R_G = \sqrt{\frac{3}{5}} R$$

Reihenentwicklung der reziproken Streufunktion

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{1}{5} (qR)^2 + \frac{4}{175} (qR)^4 + \dots$$

$$qR = 4\pi \frac{R}{\lambda} \sin \theta$$

# Eigenschaften der Strukturfunktion

Definition:

$$I(\vec{q}) \equiv \left\langle \sum_{M, M'} e^{-i\vec{q}\vec{r}_{MM'}} \right\rangle = N_M + \left\langle \sum_{M \neq M'} e^{-i\vec{q}\vec{r}_{MM'}} \right\rangle$$

Die Summe auf der rechten Seite über alle Molekülpaare in der Probe wird ausgewertet, indem man annimmt, dass alle Moleküle des Ensembles gleichberechtigt sind und man sich bei der Mittelung auf ein Molekül „0“ beziehen kann:

$$\left\langle \sum_{M \neq M'} e^{-i\vec{q}\vec{r}_{MM'}} \right\rangle = N_M \left\langle \sum_{M \neq 0} e^{-i\vec{q}\vec{r}_{M0}} \right\rangle \approx N_M \bar{\rho} \int_V dV e^{-i\vec{q}\vec{r}} g(\vec{r})$$

$\bar{\rho}$  ist die mittlere Anzahldichte der Moleküle in der Probe

$$g(\vec{r}) = \frac{dN(\vec{r})}{\bar{\rho} dV}$$

ist die **Paarverteilungsfunktion**, das Verhältnis der sich im Volumenelement  $dV$  bei  $\vec{r}$  sich tatsächlich befindlichen Teilchenzahl  $dN$  zur mittleren Teilchenzahl  $\bar{\rho} dV$

Die Strukturfunktion wird damit zu

$$I(\vec{q}) = N_M \left( 1 + \bar{\rho} \int_V dV e^{-i\vec{q}\vec{r}} g(\vec{r}) \right)$$

Für eine verdünnte Lösung von Makromolekülen hat die Paarverteilungsfunktion fast im gesamten Raum den Wert 1, mit Ausnahme der unmittelbaren Nähe zum Molekül selbst, wo sie verschwindet. Wenn der Molekülradius klein gegen die Wellenlänge des Lichts ist, hängt die Strukturfunktion nicht vom Streuvektor ab und es gilt

$$I \approx N_M (1 + \rho b_1)$$

Der Faktor  $b_1$  bei der Teilchenzahldichte heißt zweiter Virialkoeffizient und liegt in der Größenordnung des Molekülvolumens.

Anstelle des Virialkoeffizienten  $b_1$  verwendet man oft den Koeffizienten  $A_2$  (ebenfalls zweiter Virialkoeffizient genannt), der mit  $b_1$  über die Beziehung

$$b_1 \rho = b_1 \frac{N_A}{M} C_m \equiv -2 A_2 M C_m$$

zusammenhängt, wobei die molare Masse  $M$  und die Massekonzentration  $C_m$  der gelösten Moleküle auftritt.

# Differentieller Streuquerschnitt

Probe aus  $N_M$  gleichen Molekülen der Polarisierbarkeit  $\alpha_M$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\pi^2}{\lambda^4} (\vec{e}_A \vec{e}_P)^2 \alpha_M^2 P(\theta) N_M (1 - 2A_2 M C_m)$$

Zur Eliminierung der Polarisatorverhältnisse und Bezug auf das Streuvolumen führt man das Rayleigh-Verhältnis ein:

$$R_\theta \equiv \frac{1}{2(\vec{e}_A \vec{e}_P)^2} \frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2(\vec{e}_A \vec{e}_P)^2} \left( \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$$

Für ein ideales Gas kleiner isotrop polarisierbarer Moleküle gilt wegen  $P(\theta) = 1$  und  $A_2 = 0$

$$R_\theta = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \alpha_M^2 \rho$$

Mit  $\alpha_M \rho \approx \varepsilon - 1 = n^2 - 1 \approx 2(n - 1)$

erhalten wir die Rayleigh-Formel:

$$R_\theta = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{4(n - 1)^2}{\rho}$$

## Totaler Streuquerschnitt kleiner Teilchen für unpolarisiertes Licht

$$(\vec{e}_A \vec{e}_P)^2 = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (\text{vgl. SAS1})$$

$n$  = Brechzahl des Mediums ( $N_T$  Teilchen im Volumen  $V$ )

$$\rho\alpha \approx n^2 - 1 \quad \alpha^2 \approx \frac{(n^2 - 1)^2}{\rho^2}$$

Differentieller Streuquerschnitt der Probe

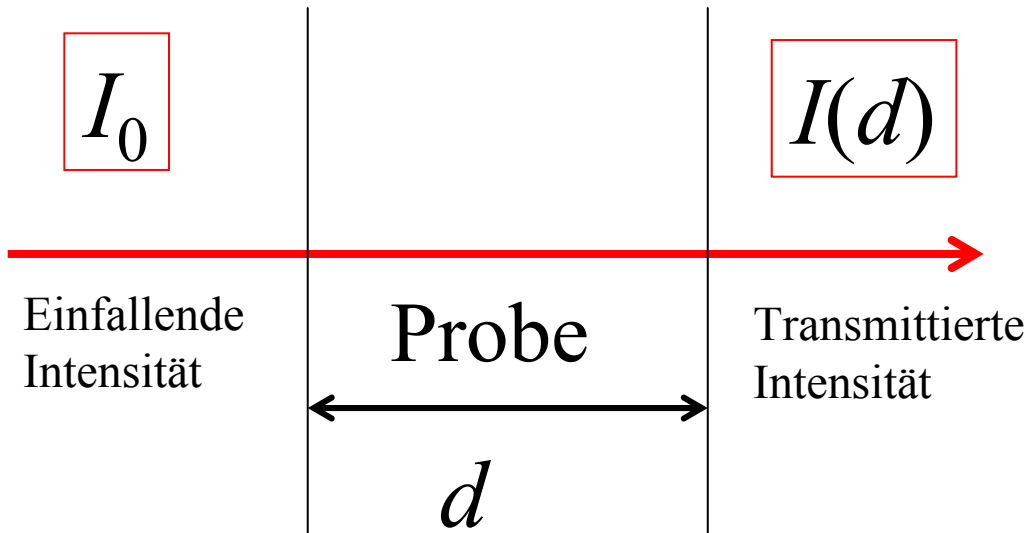
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = N_T \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \frac{\pi^2}{\lambda^4} \frac{(n^2 - 1)^2}{\rho^2}$$

Totaler Streuquerschnitt eines Teilchens

$$\sigma = \left( \frac{8\pi}{3} \right) \frac{\pi^2}{\lambda^4} \frac{(n^2 - 1)^2}{\rho^2}$$



# Trübung $\tau$



$$I(d) = I_0 e^{-\tau d}$$

$$\tau = \rho \sigma$$

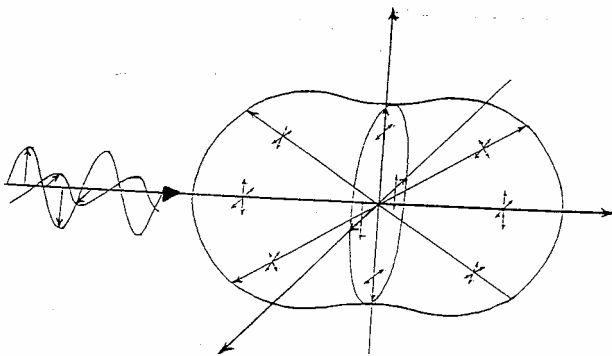
$$\tau = \left( \frac{8\pi}{3} \right) \frac{\pi^2}{\lambda^4} \frac{(n_L^2 - 1)^2}{\rho} \approx \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} \frac{(n_L - 1)^2}{\rho}$$

Rayleigh

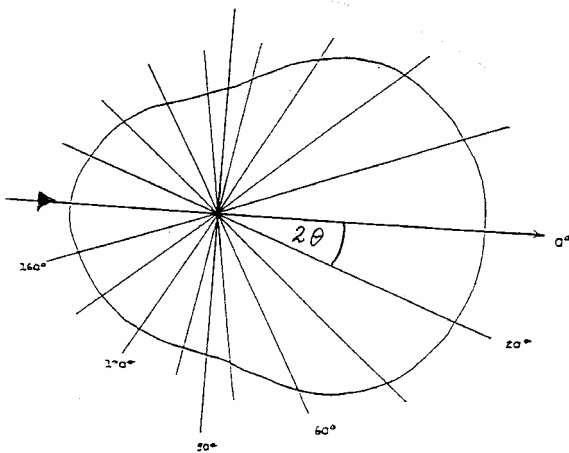
# Winkelabhängigkeit der Streuung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto (\vec{e}_A \vec{e}_P)^2 P(\theta) \propto (1 + \cos^2 2\theta) \left[ 1 - \frac{16\pi^2 R_G^2}{3\lambda^2} \sin^2 \theta \right]$$

## Streudiagramme



$$R_G < \frac{\lambda}{20}$$



$$\frac{\lambda}{2} > R_G > \frac{\lambda}{20}$$

# Lösung von Makromolekülen

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\pi^2}{\lambda^4} (\vec{e}_A \vec{e}_P)^2 \alpha_M^2 P(\theta) N_M (1 - 2A_2 M C_m)$$

Die streuwirksame Polarisierbarkeit der gelösten Moleküle findet man aus der Differenz der Brechzahlen der Lösung und des Lösemittels im Grenzfall verschwindender Konzentration

$$\alpha_M \rho \approx n_L^2 - n_0^2 \approx 2n_0 \left( \frac{dn_L}{dC_m} \right)_0 C_m$$

Für das im Experiment bestimmbare Rayleighverhältnis erhält man dann unter Verwendung der Beziehung

$$\alpha_M^2 \rho = \frac{(\alpha_M \rho)^2}{\rho} = \frac{\left\{ 2n_0 \left[ \frac{dn_L}{dC_m} \right]_0 C_m \right\}^2}{\frac{C_m}{M} N_A} = \frac{4n_0^2 \left[ \frac{dn_L}{dC_m} \right]_0^2 M C_m}{N_A}$$

den Ausdruck

$$R_\theta = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{4n_0^2 \left( \frac{dn_L}{dC_m} \right)_0^2 M C_m}{N_A} P(\theta) [1 - 2A_2 M C_m]$$

Zur übersichtlicheren Auswertung der SLS-Daten fasst man die bekannten Größen in einer Konstanten  $K$  zusammen

$$R_{\theta} = K \cdot MC_m P(\theta) [1 - 2A_2 MC_m]$$

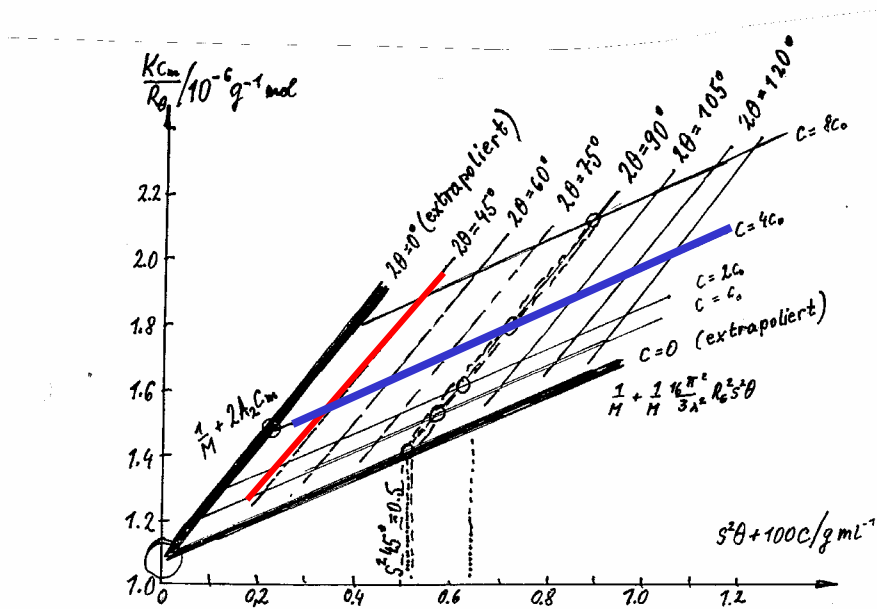
$$K \equiv \frac{2\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_A} \left\{ \left( \frac{dn_L}{dC_m} \right)_0 \right\}^2$$

Diese Gleichung kann benutzt werden, um aus den SLS-Daten einer Lösung die Molmasse, den zweiten Virialkoeffizienten und den Gyrationradius der gelösten Moleküle zu bestimmen.

$$\begin{aligned} \frac{KC_m}{R_{\theta}} &= \frac{1}{MP(\theta)[1 - 2A_2 MC_m]} \approx \\ &\approx \frac{1}{M} + \frac{16\pi^2}{3M} \left( \frac{R_G}{\lambda} \right)^2 \sin^2 \theta + 2A_2 C_m \end{aligned}$$

# ZIMM-Plot

$$\frac{KC_m}{R_\theta} \approx \frac{1}{M} + \frac{16\pi^2}{3M} \left( \frac{R_G}{\lambda} \right)^2 \sin^2 \theta + 2A_2C_m$$

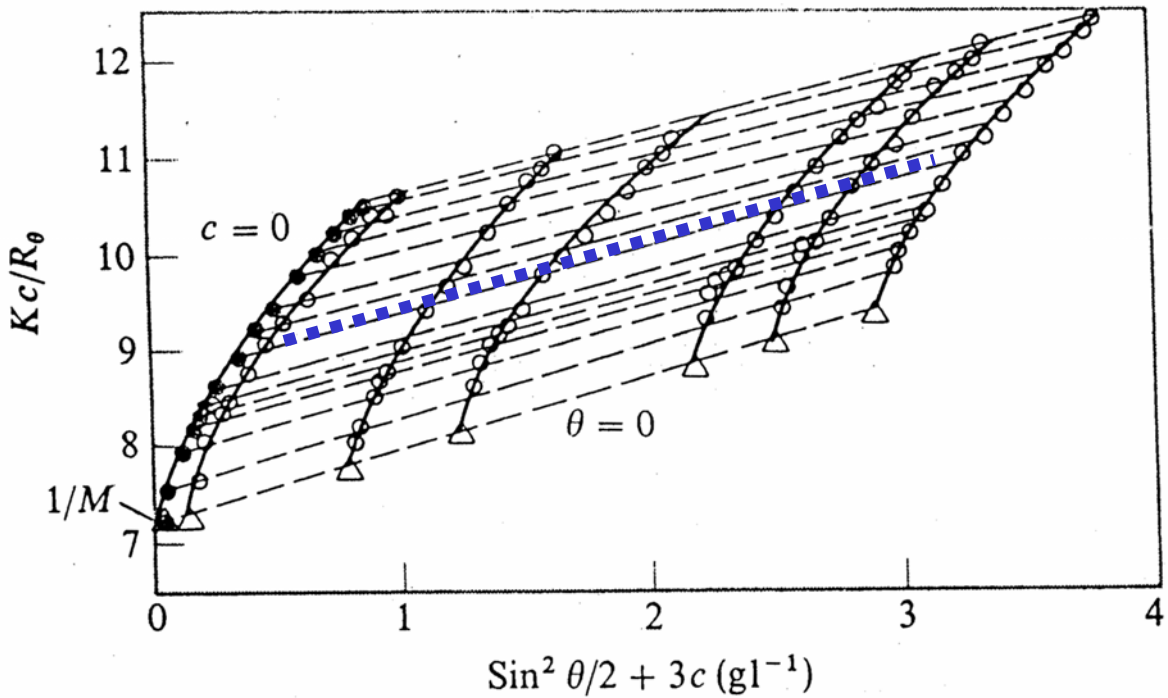


Zahlenwerte:

$$M \approx 9.1 \cdot 10^5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$A_2 \approx 10^{-4} \frac{\text{cm}^3 \text{mol}}{\text{g}^2}$$

$$R_G \approx 92 \text{ nm}$$



**Figure 14-20**

Zimm plot for light scattering measured on solutions of *Ascites* tumor-cell rRNA. Plotted points include experimental data (○), extrapolations to zero concentration (●), and extrapolations to  $\theta = 0$  (△). [After M. J. Kronman et al., *Biochim. Biophys. Acta* 40:410 (1960).]

$$\frac{KC_m}{R_\theta} \approx \frac{1}{M} + \frac{16\pi^2}{3M} \left( \frac{R_G}{\lambda} \right)^2 \sin^2 \theta + 2A_2 C_m$$

Bei fixiertem  
Streuwinkel  
Anderung der  
Konzentration

# Anwendungsbeispiel der SLS (s. Knoll/Winter)

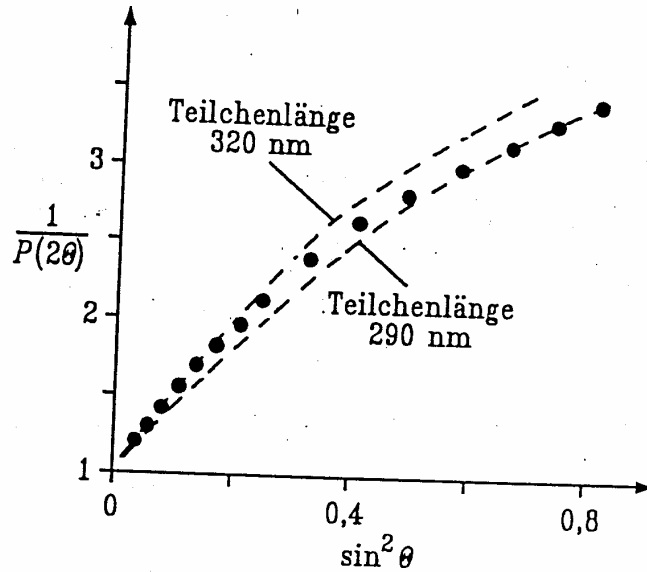


Abb. IV.24:

Lichtstreucurve einer Lösung des Tabak-Mosaik-Virus. Die Modellkurven für zwei verschiedenen lange Stäbchen von 290 nm und 320 nm (gestrichelte Kurven) werden mit den experimentellen Daten (•) verglichen (nach: W.J. Moore, D.O. Hummel, *Physikalische Chemie*, S. 1141, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1976).

## Streuung für ein dünnes Stäbchen der Länge $\ell$

$$P = \left\langle \left[ \frac{1}{\ell} \int_{-\ell/2}^{\ell/2} dz e^{-iqz \cos \vartheta} \right]^2 \right\rangle = \left\langle \left[ \frac{\sin(v \cos \vartheta)}{v \cos \vartheta} \right]^2 \right\rangle \approx 1 - \frac{v^2}{9} + \frac{2v^4}{225}$$

$$v \equiv q \cdot \frac{\ell}{2} = 2\pi \frac{\ell}{\lambda} \sin \theta$$

$$R_G^2 = \frac{\ell^2}{12}$$

$$\frac{1}{P(\theta)} \approx 1 + \frac{1}{9} v^2 + \frac{7}{2025} v^4 + \dots$$