

**Realisierung einer 3D-Kreuzkorrelationsanlage zur  
Untersuchung von Struktur und Dynamik  
hochkonzentrierter Kolloide**

**Dissertation**

Zum Erlangen des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

**Ekkehard Overbeck**  
Geboren in Gelsenkirchen

Mainz 2001

<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2 EIGENSCHAFTEN KOLLOIDALER MODELLSUSPENSIONEN</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Direkte Wechselwirkungspotentiale</b>	<b>3</b>
2.1.1 Van-der-Waals-Anziehung und Harte-Kugel-Abstoßung	3
2.1.2 Stabilisierung von Kolloiden	5
2.1.3 Coulomb-Wechselwirkung	6
<b>2.2 Struktur kolloidaler Suspensionen</b>	<b>7</b>
<b>2.3 Dynamik der suspendierten Partikel</b>	<b>10</b>
2.3.1 Freie Diffusion	10
2.3.2 Selbst- und Kollektivdiffusion	11
<b>3 EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG DER EIGENSCHAFTEN</b>	<b>14</b>
<b>3.1 Statische Lichtstreuung: Struktur</b>	<b>14</b>
<b>3.2 Dynamische Lichtstreuung: Diffusive Dynamik</b>	<b>15</b>
3.2.1 Datenaufnahme und Auswertung	16
<b>3.3 Probenpräparation</b>	<b>18</b>
3.3.1 Standpräparation	18
3.3.2 Probenkreislauf	18
3.3.3 Bestimmung der debyeschen Abschirmlänge $\kappa^{-1}$	19
3.3.4 Bestimmung des Volumenbruchs $\Phi$	20
3.3.5 Eigenschaften der untersuchten Kolloide	21
<b>3.4 Anpassung des Brechungsindex zur Unterdrückung der Mehrfachstreuung</b>	<b>22</b>
<b>4 THEORETISCHE VORHERSAGEN UNTER BERÜCKSICHTIGUNG HYDRODYNAMISCHER UND ELEKTROVISKOSER EFFEKTE</b>	<b>25</b>
<b>4.1 Elektroviskoser Effekt</b>	<b>25</b>
<b>4.2 Theoretische Grundlagen der Hydrodynamik</b>	<b>26</b>
<b>4.3 Einfluß der Hydrodynamik auf die Kurzzeitdiffusion</b>	<b>27</b>
4.3.1 Kurzzeitselbstdiffusion für ein Harte-Kugel-Potential	28
4.3.2 Kurzzeitselbstdiffusion für ein abgeschirmtes Coulomb-Potential	29
4.3.3 Kurzzeitkollektivdiffusion für ein Harte-Kugel-Potential	32
4.3.4 Kurzzeitkollektivdiffusion für ein abgeschirmtes Coulomb-Potential	33

<b>5 KREUZKORRELATIONSEXPERIMENTE ZUR MEHRFACHSTREUUNTERDRÜCKUNG</b>	<b>36</b>
5.1 Einfaches 90°-Experiment	38
5.2 Zwei-Farben-Aufbau	39
5.3 3D-Aufbau	40
5.4 Zeitliche Kodierung	42
5.5 Einfluß der Methode auf den Intercept	43
<b>6 APPARATIVE DETAILS ZUM 3D-AUFBAU</b>	<b>45</b>
6.1 Besonderheiten eines 3D-Aufbaus	45
6.1.1 Der maximal mögliche Signalkontrast	45
6.1.1.1 Kohärenz der Detektion	46
6.1.1.2 Einfluß der Justage	47
6.1.2 Effektivität der Dekorrelation von Mehrfachstreuung	48
6.1.3 Exakte Berücksichtigung der Polarisierung	49
6.2 Charakterisierung des realisierten Experimentes	51
6.2.1 Laserdioden für die dynamische Lichtstreuung	52
6.2.1.1 Leistungs- und Polarisationsstabilität	53
6.2.1.2 Kohärenzlänge und Stabilisierung der Wellenlänge	55
6.2.2 Optische Komponenten	56
6.2.3 Mechanische Komponenten und Justage	57
6.2.4 Besonderheiten bei der Verwendung von Rechteckküvetten	58
6.3 Si-Avalanche-Photodioden als Photonenzähler im NIR	61
6.3.1 Die unterschiedlichen Quenchemethoden	62
6.3.2 Eigenschaften des periodisch quencheden Detektors	63
6.3.3 Theoretische Beschreibung der Nichtlinearitäten	66
6.3.4 Experimenteller Vergleich von drei unterschiedlichen APD-Modulen	70
6.3.4.1 Direkte Effekte auf die Korrelationsfunktion	70
6.3.4.2 Indirekte Effekte auf die Korrelationsfunktion	73
<b>7 BESTÄTIGUNG DER LEISTUNGSFÄHIGKEIT DER 3D-KREUZKORRELATIONSANLAGE</b>	<b>78</b>
7.1 Detaillierte Überprüfung des Signalkontrastes	78
7.2 Bestätigung der Mehrfachstreuunterdrückung	81
7.2.1 Mehrfachstreuung in Abhängigkeit vom Volumenbruch	82
7.2.2 Mehrfachstreuung bei Veränderung des Streuwinkels	84

7.2.3 Mehrfachstreuung in Abhängigkeit vom Partikelradius	85
<b>7.3 Grenzen der Dekorrelation</b>	<b>88</b>
7.3.1 Rechteckküvetten mit unterschiedlicher Schichtdicke	88
7.3.2 Transmissionsgeometrie	90
7.3.3 Reflexionsgeometrie	91
<b>7.4 Vergleich von Zwei-Farben- und 3D-Aufbau</b>	<b>93</b>
7.4.1 Autokorrelation	93
7.4.2 Kreuzkorrelation	93
<b>7.5 Hydrodynamische Radien der PS120 im Vergleich</b>	<b>95</b>
<b>7.6 Untersuchungen an Milch</b>	<b>98</b>
7.6.1 Größenbestimmung der dispergierten Partikel	98
7.6.2 Verhalten von Milch bei Verdünnung: Veränderung der Partikelgröße	100
<b>8 DIFFUSION KOLLOIDALER PARTIKEL BEI MODERATEN UND HOHEN VOLUMENBRÜCHEN</b>	<b>103</b>
<b>8.1 Selbstdiffusion bei Coulomb-Wechselwirkung</b>	<b>103</b>
8.1.1 Experimentelle Details zur Bestimmung der Selbstdiffusion	104
8.1.1.1 Dynamischer Strukturfaktor	104
8.1.1.2 Bestimmung des Volumenbruchs aus der minimalen Leitfähigkeit	105
8.1.2 Salzabhängigkeit der Selbstdiffusion, elektroviskoser Effekt	106
8.1.2.1 Experimentelle Ergebnisse	106
8.1.2.2 Vergleich mit theoretischen Vorhersagen und anderen experimentellen Daten	108
8.1.3 Selbstdiffusion bei geringem Salzgehalt, Einfluß der Hydrodynamik	111
8.1.3.1 Experimentelle Ergebnisse in Abhängigkeit des Volumenbruchs	111
8.1.3.2 Vergleich mit theoretischen Vorhersagen	114
<b>8.2 Kollektivdiffusion bei abgeschirmter Coulomb-Wechselwirkung</b>	<b>116</b>
8.2.1 Experimentelle Bestimmung des Kollektivdiffusionskoeffizienten	116
8.2.2 Vergleich mit theoretischen Vorhersagen	117
<b>8.3 Diskussion der unterschiedlichen Effekte auf die Diffusionskoeffizienten</b>	<b>118</b>
<b>9 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>120</b>
<b>10 ANHANG</b>	<b>121</b>
<b>11 LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>124</b>



## Symbolverzeichnis:

$G_{11}^E$	Autokorrelationsfunktion der Feldstärke
$G_{11}^I$	Autokorrelationsfunktion der Intensität
$G_{12}^E$	Kreuzkorrelationsfunktion der Feldstärke
$G_{12}^I$	Kreuzkorrelationsfunktion der Intensität
$g_{ij}^E$	normierte Korrelationsfunktion der Feldstärke
$g_{ij}^I$	normierte Korrelationsfunktion der Intensität
$\vec{E}$	Elektrisches Feldstärke des gestreuten Lichtes
$I$	Intensität des gestreuten Lichtes
$D_S^C$	Kurzzeitkollektivdiffusionskoeffizient
$D_S^S$	Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizient
$D_L^C$	Langzeitkollektivdiffusionskoeffizient
$D_L^S$	Langzeitselbstdiffusionskoeffizient
$\vec{q}$	Streuvektor
$q$	Betrag des Streuvektors
$\vec{k}_i$	Wellenvektor des einfallenden Lichtes
$\vec{k}_f$	Wellenvektor des gestreuten Lichtes

$\epsilon$	Dielektrizitätszahl
$\zeta$	Drehwinkel der Küvette
$\alpha$	Empfindlichkeit des Detektors
$\beta$	Intercept, Signalkontrast
$\xi$	Mehrfachstreuunterdrückung
$\mu$	Mobilität
$\sigma$	Polydispersität
$\gamma$	Reibungskoeffizient einer Kugel
$\Theta$	Streuwinkel
$\theta$	Totzeitparameter
$\phi$	Updating Parameter
$\lambda$	Vakuumwellenlänge
$\Delta$	Verkipfung der Streuebene
$\tau$	Verschiebungszeit
$\eta$	Viskosität des Suspensionsmittels
$\Phi$	Volumenbruch der suspendierten Partikel
$\kappa^{-1}$	Debye Abschirmlänge
$\tau^*$	Turbidität
$\gamma^*$	Nachpulswahrscheinlichkeit
$\eta^*$	Quanteneffizienz
$\xi'$	Parameter nach Xu
$\tau_0$	Totzeit

$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante
$\delta_{2C}$	Differenzwinkel des 2C-Experimentes
$\delta_{3D}$	Differenzwinkel der 3D-Anlage
$\lambda_B$	Bjerum-Länge
$\Theta_g$	Goniometerwinkel
$\gamma_{ij}$	Reibungstensor
$A$	Hamaker-Konstante
$a$	Radius der suspendierten Partikel
$A_c, B_c$	Kreuzterm Mobilitätsfunktionen
$A_s, B_s$	Selbstmobilitätsfunktionen
$b$	Streuquerschnitt
$c(r)$	direkte Korrelationsfunktion
$c_s$	Fremdsalzkonzentration
$d^*$	mittlerer Abstand der Partikel
$D_0$	Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizient
$e$	Elementarladung
$g(r)$	Paarverteilungsfunktion
$H(q)$	hydrodynamische Funktion
$H_i$	hydrodynamische Koeffizienten
$J(t)$	Lichtintensität
$k_B$	Boltzmannkonstante
$n_P$	Teilchenanzahldichte
$N_A$	Avogadrokonstante

$N$	Ladung der Partikel
$n$	Brechungsindex
$n_g$	Brechungsindex der Küvettenwand
$n_i$	Brechungsindex des Lösungsmittel
$n_k$	Konzentration des Ions k
$P(q)$	Formfaktor
$Q_{sca}$	Streuquerschnitt, berechnet nach der Mie-Theorie
$r$	Abstand zweier Partikel
$R$	Gaußscher Radius des Meßvolumens
$R_H$	hydrodynamischer Radius
$r(t)$	Zählrate
$r_{id}(t)$	ideale Zählrate
$S(q)$	Strukturfaktor
$T$	absolute Temperatur
$U$	Spannung
$U(r)$	Paarpotential zwischen zwei Kolloiden
$v$	Geschwindigkeit der Partikel
$V(r)$	Potential
$Z$	titrierte Ladung der Partikel
$Z^*$	effektive Ladung der Partikel
$z_k$	Valenz des Ions k

# 1 Einleitung

Kolloide werden heterogene Systeme genannt, die Diskontinuitäten mit einer charakteristischen Länge im nm-Bereich aufweisen. Diese Größenordnung der räumlichen Dimension wird zur Abgrenzung von mikroskopischen und makroskopischen Abmessungen mesoskopisch genannt. Das Wort stammt von  $\kappa\omicron\lambda\lambda\alpha$  aus dem Griechischen, was soviel wie Leim bedeutet.

Kolloide definierter Größe und mit präzise einstellbarer, direkter Wechselwirkung stellen ein wichtiges Modellsystem weich-kondensierter Materie dar [1, 2]. An ihnen können moderne Theorien der statistischen Mechanik überprüft werden, die Aussagen über Strukturbildung und Bewegung der suspendierten Partikel treffen. Das experimentelle und theoretische Verständnis der Modellsysteme kann dann auch für industrierelevante Kolloide genutzt werden.

In die Theorien der statistischen Mechanik gehen neben den Partikeleigenschaften wie Größe und Ladung auch Suspensionseigenschaften wie Salzgehalt und Packungsdichte ein. Die freie Diffusion eines Partikels aufgrund der Reibung am Suspensionsmittel ist das einfachste Ergebnis, sie wird auch brownische Bewegung genannt. Auch die direkten Wechselwirkungspotentiale, wie das Harte-Kugel- oder das Coulomb-Potential, sind weitestgehend verstanden [3, 4, 5]. Sie führen zu einem zeit- und längenskalenabhängigen Diffusionskoeffizienten. Doch für die Diffusion der Partikel spielen auch elektroviskose Effekte und die hydrodynamische Wechselwirkung eine entscheidende Rolle. Die elektroviskosen Effekte beschreiben den Einfluß der Wechselwirkung zwischen dem geladenen Partikel und den kleinen Ionen im Suspensionsmittel auf die Bewegung des Partikels. Die hydrodynamische Wechselwirkung wird indirekt über das Suspensionsmedium übermittelt. Sie ist ein Vielkörpereffekt und daher theoretisch schwer zu beschreiben. Viele neue Theorien berücksichtigen die elektroviskosen Effekte und die hydrodynamische Wechselwirkung [6, 7, 8]. Für die Kurzzeitselbstdiffusion geladener Kolloide wird beispielsweise eine beschleunigte Diffusion im Vergleich zum Harte-Kugel-Verhalten vorhergesagt [9].

Voraussetzung für Test und Weiterentwicklungen dieser Theorien sind Präzisionsexperimente. Aufgrund der typischen Längen- und Zeitskalen sind Kolloide mittels Lichtstreuung und Mikroskopie gut zugänglich. Der hierfür notwendige Kontrast ergibt sich durch den Brechungsindexunterschied zwischen Partikel und Suspensionsmedium. Dies führt jedoch bereits in mäßig konzentrierten Systemen, insbesondere bei den gut charakterisierten Latexsuspensionen, zu Mehrfachstreuung, die die Verwendung von Standardlichtstreuapparaturen ausschließt. Es kann versucht werden, durch eine geeignete Auswahl der dispersen Phase und des Suspensionsmittel den Brechungsindexunterschied zu reduzieren [10, 11, 12]. Dies führt aber häufig zu einer nicht nachvollziehbaren Veränderung des Gesamtsystems [13]. Es gibt auch einige Versuche, die Mehrfachstreuung theoretisch in den Griff zu bekommen, doch mit steigender Ordnung der Mehrfachstreuung wird eine solche Berechnung immer schwieriger [14, 15, 16, 17]. Mögliche Auswege bieten sich in der Entwicklung spezieller Lichtstreuverfahren. Die Diffusing Wave Spectroscopy (DWS) ist für den Bereich sehr kurzer Zeiten besonders gut geeignet, doch geht bei dieser Methode die Information über die beteiligten Län-

genskalen verloren [18, 19]. Für den interessierenden Bereich mittlerer und langer Zeiten kann die Zwei-Farben-Kreuzkorrelation verwendet werden. Sie liefert zwar Informationen über die beteiligten Längenskalen, ist jedoch apparativ sehr aufwendig zu betreiben [20, 21].

In dieser Arbeit wird daher ein alternativer Weg der Kreuzkorrelation beschritten. Es wird eine 3D-Kreuzkorrelationsanlage konzipiert, realisiert und an ersten wichtigen Beispielen getestet [22]. Die Idee eines solchen Experiments wurde erstmals von Schätzel vorgestellt [23]. Daraufhin wurde die Realisierung von mir angegangen [24, 25].

Die experimentell maximale Mehrfachstreuunterdrückung wurde durch die Verwendung folgender Komponenten erreicht. Zur Verringerung des Streuquerschnittes wurden Laserdioden mit einer möglichst großen Wellenlänge im NIR verwendet. Wegen ihrer Unempfindlichkeit im NIR können keine Photomultiplier verwendet werden. Es müssen daher Si-Avalanche-Photodioden eingesetzt werden. Alle diese Komponenten werden ausführlich charakterisiert, damit wirklich ein Präzisionsexperiment vorliegt [22, 26]. Durch diese Neuentwicklung steht ein wesentlich verbesserter Zugang zur diffusiven Dynamik konzentrierter Suspensionen offen. Erste Messungen mit der 3D-Anlage konnten die neue Theorie zur Kurzzeitselbstdiffusion geladener Kolloide überprüfen [27].

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Im nächsten Kapitel werden die physikalischen Eigenschaften der Modellsuspensionen genauer beleuchtet. Insbesondere werden die Wechselwirkungspotentiale beschrieben. Die daraus resultierende Struktur und Dynamik wird theoretisch erklärt. Kapitel 3 enthält alle wichtigen experimentellen Grundlagen hinsichtlich der Lichtstreuung. Neben Erläuterungen zur Datenauswertung bei der dynamischen Lichtstreuung wird auch die Probenpräparation dargelegt. Hier wird außerdem gezeigt, daß man bei der Anpassung der Brechungsindizes an Grenzen stößt. In Kapitel 4 werden Theorien zu den elektroviskosen Effekten und zur hydrodynamischen Wechselwirkung vorgestellt. Hier wird besonders auf den Einfluß der hydrodynamischen Wechselwirkung auf die Diffusionskoeffizienten bei unterschiedlichen direkten Wechselwirkungspotentialen eingegangen. Im darauf folgenden Kapitel wird die Kreuzkorrelation verständlich gemacht und ein historischer Überblick über verschiedene Kreuzkorrelationsexperimente gegeben. Kapitel 6 beschäftigt sich mit einer detaillierten Beschreibung des realisierten Aufbaus. Die einzelnen Komponenten werden ausführlich vorgestellt und in ihren physikalischen Eigenschaften charakterisiert. An Standarduntersuchungen von Latexsuspensionen und von einem alltäglichen Kolloid wird in Kapitel 7 die Leistungsfähigkeit der neu entwickelten 3D-Anlage deutlich. Es wird aufgezeigt, wie die Mehrfachstreuung bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen in der Autokorrelationsfunktion erkannt werden kann und wie sie in der Kreuzkorrelationsfunktion dekorreliert wird. In Kapitel 8 werden die experimentellen Ergebnisse hinsichtlich der Diffusion in konzentrierten Suspensionen dargelegt, diskutiert und mit den theoretischen Vorhersagen aus Kapitel 4 verglichen. Dabei zeigt sich, daß mit der 3D-Anlage Effekte im Prozentbereich gemessen werden können. Dies führt zur ersten experimentellen Überprüfung neuer Theorien. Mit Kapitel 9 schließt die Arbeit mit einem Resümee und Ausblick.

## 2 Eigenschaften Kolloidaler Modellsuspensionen

Eine Definition für kolloidale Systeme wird durch die Einschränkung der charakteristischen Längen innerhalb der Dispersionen erreicht. Diese Längen sollten zwischen 10 nm und 10.000 nm liegen. Es können die Abmessungen der dispergierten Partikel oder die Abstände von Diskontinuitäten innerhalb des Systems sein. Es reicht aus, wenn eine Dimension das Größenkriterium erfüllt. Die untere Grenze wird dadurch bestimmt, daß die Partikel größer als Atome oder Moleküle sein müssen, um sich von den molekularen bzw. atomaren Lösungen abzugrenzen. Zusätzlich gewährleistet die untere Grenze die brownsche Bewegung. Die obere Grenze sorgt für moderate Sedimentationsgeschwindigkeiten und den äußeren Anschein eines homogenen Systems.

Je nach Zustand der dispersen Phase und des Dispersionsmittels werden in der Kolloidforschung unterschiedliche Begriffe zur Benennung des Systems verwendet. In dieser Arbeit werden überwiegend Suspensionen untersucht. Suspensionen setzen sich aus festen Partikeln in einem flüssigen Dispersionsmittel zusammen. Beispiele hierfür sind Polystyrol-Latizes in Wasser oder PMMA (Polymethylmethacrylat) bzw. Silica-Partikel in einem organischen Suspensionsmittel. Ein alltägliches Beispiel für eine Suspension ist Wandfarbe. Häufig sind die suspendierten Partikel kugelförmig. Ein bekanntes Beispiel für ein stäbchenförmiges Kolloid hingegen ist eine Suspension des Tabak-Mosaik-Virus. Bei den Emulsionen ist sowohl die disperse Phase als auch das Dispersionsmittel flüssig. Ein alltägliches Beispiel hierfür ist Milch, welche in dieser Arbeit ebenfalls untersucht wurde.

Kolloide können je nach Konzentration der suspendierten Partikel und Stärke der Wechselwirkung fluide, glasartige oder kristalline Struktur annehmen [3, 28]. In dieser Arbeit werden ausschließlich fluide Strukturen untersucht, daher wird nur diese im Folgenden genauer beschrieben.

### 2.1 Direkte Wechselwirkungspotentiale

Die Struktur der Suspension und das diffusive Verhalten der suspendierten Partikel werden durch die Wechselwirkung der Partikel untereinander und die zwischen Partikel und Suspensionsmittel bestimmt. Ausgangspunkt zur Beschreibung sind die Wechselwirkungen auf molekularer Ebene, wobei das Suspensionsmittel wie ein Kontinuum mit makroskopischen Eigenschaften behandelt wird.

#### 2.1.1 Van-der-Waals-Anziehung und Harte-Kugel-Abstoßung

Zwischen den einzelnen Molekülen eines suspendierten Partikels herrscht immer die anziehende van-der-Waals-Wechselwirkung und die abstoßende Harte-Kugel-Wechselwirkung. Die van-der-Waals-Wechselwirkung herrscht zwischen zwei Molekülen durch induzierte Dipolmomente, welche aufgrund von Ladungsfluktuationen entstehen. Die Harte-Kugel-Abstoßung

entsteht beim Überlagern der Elektronenhüllen zweier Moleküle letztlich durch das Pauli-Prinzip und kann durch eine unendlich hohe Potentialbarriere beim Kontaktabstand angenähert werden. Beide Potentiale zusammen werden durch das bekannte Lennard-Jones-Potential beschrieben (vergleiche Abbildung 2.1):

$$U_{\text{LJ}}(r) = 4c \left[ \left( \frac{a}{r} \right)^{12} - \left( \frac{a}{r} \right)^6 \right]. \quad 2.1$$

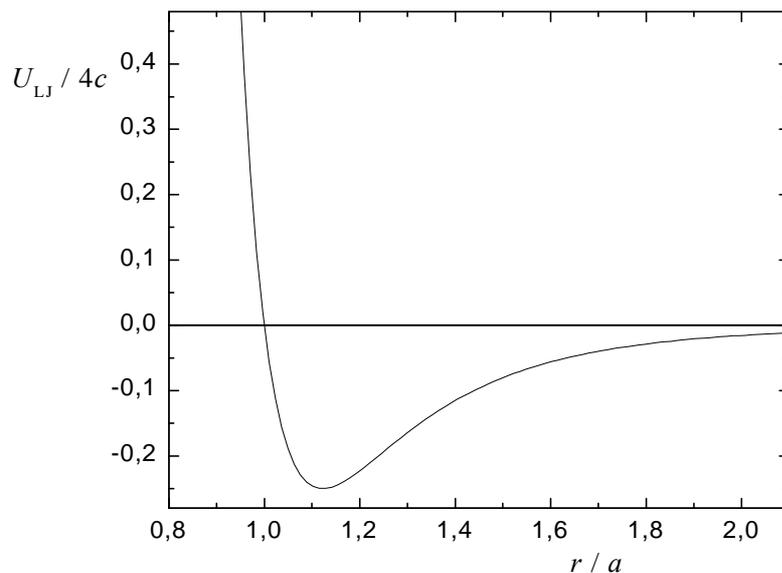


Abbildung 2.1: Wechselwirkungspotential (Lennard-Jones-Potential) zwischen zwei Molekülen.

Die Wechselwirkung zwischen zwei kolloidalen Partikeln erhält man durch folgende Näherung: Man geht davon aus, daß jedes Molekül des einen Partikels mit jedem Molekül des anderen Partikels paarweise wechselwirkt. Durch Summierung über alle Molekülpaare ergibt sich ein Potential, dessen Verlauf ähnlich dem des Lennard-Jones-Potentials ist. Auch dieses Potential kann wieder in einen Harte-Kugel- und einen van-der-Waals-Anteil aufgespalten werden.

Der Harte-Kugel-Anteil des Wechselwirkungspotentials wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$U_{\text{HK}}(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r \leq 2a \\ 0 & \text{für } r > 2a \end{cases}. \quad 2.2$$

Für große Partikelabstände erhält man für die van-der-Waals-Wechselwirkung folgendes Potential [3]:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} U_{\text{vw}}(r) = -\frac{16}{9} \cdot A \cdot \left(\frac{a}{r}\right)^6. \quad 2.3$$

Die Hamaker-Konstante  $A$  ist eine Materialkonstante und wird insbesondere durch die frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten der Teilchen und des Dispersionsmittels bestimmt. Im Falle gleicher Dielektrizitätskonstanten über einen möglichst großen Frequenzbereich würde  $A$  und somit die anziehende Wechselwirkung gegen Null gehen.

### 2.1.2 Stabilisierung von Kolloiden

Bei Kolloiden ist das Minimum des Wechselwirkungspotentials typischerweise um ein Vielfaches tiefer als die thermische Energie, vergleiche Abbildung 2.1. Daher würden die Partikel irreversibel aggregieren, falls nichts zur Stabilisierung unternommen wird.

Für Lichtstreuuntersuchungen an hoch konzentrierten kolloidalen Suspensionen wird häufig versucht, den Streuquerschnitt zu minimieren, um die Mehrfachstreuung zu unterdrücken. Hierzu werden die Brechungsindizes, also die Dielektrizitätskonstanten bei optischen Frequenzen, angepaßt (vergleiche Kapitel 3.4). Dies hat den erwünschten Nebeneffekt der Verringerung der Hamaker-Konstante. Doch gibt es kein reales System, bei dem dadurch das Minimum im Potential zum Verschwinden gebracht werden kann. Daher müssen repulsive Wechselwirkungen zur Stabilisierung eingeführt werden.

Sterische Stabilisierung der Suspension wird durch Aufbringen von lyophilen Polymerketten auf die Oberfläche des lyophoben Partikels erreicht [29]. Anschaulich kann die so erzeugte abstoßende Wechselwirkung durch die Kompression der Ketten bei Annäherung zweier Partikel auf einen Abstand, der kleiner ist als zweimal die Länge der Polymerketten, erklärt werden. Sind die Polymerketten kurz gegenüber dem Durchmesser der Partikel, so entsteht näherungsweise ein Harte-Kugel-Potential, wie Gleichung 2.2. Dieses einfache Potential erlaubt für viele Fragestellungen eine geschlossene und analytische theoretische Beschreibung [2, 30, 31]. Andererseits besteht bei vielen Harte-Kugel-Systemen die Möglichkeit, hochkonzentrierte Suspensionen ohne störende Mehrfachstreuung zu präparieren, was experimentelle Untersuchungen mit einfachen Mitteln erlaubt. Daher existieren umfangreiche experimentelle Ergebnisse an Harte-Kugel-Systemen, die von Kristallisation [32, 33, 34] über Glasübergang [35, 36] bis zum Einfluß der Hydrodynamik [37, 38] reichen, und gut dokumentiert sind. Auch in unserer Gruppe wurden Kristallisation und Glasübergang untersucht [12, 28, 39].

Eine weitere Methode zur Stabilisierung sind Oberflächenladungen. Solche Ladungen besitzen Partikel mit ionisierbaren Oberflächengruppen, die in einem polaren Lösungsmittel teilweise dissoziieren. Die gleichnamig geladenen Partikel stoßen sich durch die Coulomb-Wechselwirkung ab, wodurch die Aggregation verhindert wird. Je nach Anzahl freier Ionen im Suspensionsmittel liegt ein weicher, langreichweitiger Potentialverlauf oder ein nahezu Harte-Kugel-Verhalten vor. Da in dieser Arbeit ausschließlich Suspensionen geladener Partikel untersucht wurden, wird im folgenden die Coulomb-Wechselwirkung detailliert beschrieben.

### 2.1.3 Coulomb-Wechselwirkung

Die von den Oberflächengruppen dissoziierten Gegenionen und gegebenenfalls zusätzliche im Suspensionsmedium vorhandene Ionen bilden angezogen durch das elektrische Feld um das Partikel eine diffuse Ionenwolke. Die Konzentration der Ionen in dieser Wolke gehorcht einer Boltzmann-Statistik. Zusammen mit der Sternschicht, in der die Ionen fest an das Partikel gebunden sind, bildet die diffuse Ionenwolke die elektrische Doppelschicht, welche die Teilchenladung nach außen hin abschirmt. Das elektrostatische Potential  $V_{el}$  in der diffusen Schicht wird durch die Poisson-Boltzmann-Gleichung beschrieben:

$$\nabla^2 V_{el}(r) = -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \cdot \sum_k z_k \cdot n_k \cdot \exp\left(-\frac{e z_k V_{el}(r)}{k_B T}\right). \quad 2.4$$

$n_k$  steht für die Konzentration der Ionen der Sorte  $k$  mit der Valenz  $z_k$ ,  $\epsilon$  bzw.  $\epsilon_0$  sind Dielektrizitätszahl des Suspensionsmittels bzw. die Dielektrizitätskonstante, und  $e$  ist die Elementarladung. Die linearisierte Form der Differentialgleichung (Debye-Hückel-Näherung) gilt für kleine Potentiale ( $e z_k V_{el} < k_B T$ ) und ist analytisch lösbar. Man erhält:

$$\nabla^2 V_{el}(r) = \kappa^2 \cdot V_{el}(r) . \quad 2.5$$

Hierbei gilt für  $\kappa$ :

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \cdot \sum_k z_k^2 \cdot n_k = 4\pi \lambda_B \cdot \sum_k z_k^2 \cdot n_k \quad \text{mit} \quad \lambda_B = \frac{e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 k_B T} . \quad 2.6$$

Es ergibt sich folgende Lösung für ein sphärisches Zentralteilchen:

$$V_{el}(r) = \frac{1}{4\pi \epsilon \epsilon_0} \cdot \frac{Z^* e}{(1 + \kappa r)} \cdot \frac{\exp\{-\kappa(r - a)\}}{r} . \quad 2.7$$

$Z^*$  ist die effektive Ladung und  $a$  der Radius der suspendierten Partikel. Die debyesche Abschirmlänge  $\kappa^{-1}$  ist ein Maß für die Reichweite des Potentials und  $\lambda_B$  heißt Bjerrum-Länge. Unter der Annahme langreichweitiger Wechselwirkung, also  $\kappa^{-1} \gg a$ , erhält man durch Quadrieren der effektiven Ladung das elektrostatische Paarpotential:

$$U_{el}(r) = \frac{1}{4\pi \epsilon \epsilon_0} \cdot \left( \frac{Z^* e}{(1 + \kappa r)} \right)^2 \cdot \frac{\exp\{-\kappa(r - 2a)\}}{r} . \quad 2.8$$

Für die Paarwechselwirkung in einer Suspension aus geladenen Kolloiden müssen die Harte-Kugel-, die van-der-Waals- und die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Berechnungen hierzu stammen von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek. Daher spricht man auch von der DLVO-Theorie zur Beschreibung des Paarpotentials geladener kolloidaler Teilchen [40]. Der Verlauf des Potentials ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Dieses DLVO-Paarpotential ist die Grundlage zur Berechnung vieler weiterer physikalischer Fragestellungen. Doch im Gegensatz zum einfachen Harte-Kugel-Potential erfordert das abgeschirmte Coulomb-Potential häufig numerische Methoden zur Lösung weitergehender physikalischer Fragestellungen.

Ein wichtiger experimenteller Nutzen von geladenen Kolloiden ist die Variationsmöglichkeit

des Potentials. Über die Konzentration der zusätzlichen Ionen kann  $\kappa^{-1}$  und dadurch die Reichweite und Stärke des Potentials verändert werden. Die zusätzlichen Ionen werden auch Fremdionen genannt, da diese nicht vom suspendierten Makropartikel stammen. Die Konzentration der Fremdionen kann durch gezielte Salzzugabe eingestellt werden, vergleiche hierzu Kapitel 3.3.2.

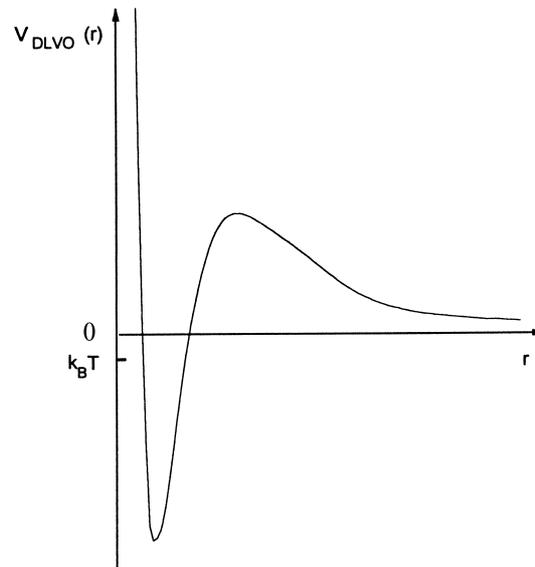


Abbildung 2.2: DLVO-Potential nach [4].

## 2.2 Struktur kolloidaler Suspensionen

Wegen des extremen Größenunterschiedes zwischen den Kolloidteilchen und den Flüssigkeitsmolekülen kann die Flüssigkeit als homogen betrachtet werden, und die Kolloidteilchen verhalten sich in ihr wie ein einkomponentiges Fluid. Die Struktur eines solchen Fluids wird durch die Paarverteilungsfunktion  $g(\vec{r})$  beschrieben:

$$g(\vec{r}) = \frac{\langle \rho(0)\rho(\vec{r}) \rangle}{\rho^2}. \quad 2.9$$

$\rho(\vec{r})$  ist die Anzahldichte der Partikel am Ort  $\vec{r}$ ; bei einer isotropen Struktur hängt  $\rho$  nur vom Betrag  $r = |\vec{r}|$  ab.  $g(\vec{r})$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen am Ort  $\vec{r}$  zu finden, wenn sich ein weiteres am Ursprung befindet. Durch Lichtstreuexperimente kann der Strukturfaktor  $S(\vec{q})$  bestimmt werden, der über eine Fouriertransformation mit  $g(\vec{r})$  zusammenhängt:

$$S(\vec{q}) - 1 = \rho \int_0^{\infty} (g(\vec{r}) - 1) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3 r. \quad 2.10$$

$\vec{q}$  ist der Streuvektor in einem Lichtstreuexperiment, vergleiche hierzu Kapitel 3. Im folgenden werde ich nur noch die Beträge von  $r$  und  $q$  verwenden, da bei den hier untersuchten Sus-

pensionen nur isotrope Strukturen vorliegen.

Um Aussagen über das Wechselwirkungspotential machen zu können, ist ein Zusammenhang zwischen diesem Potential und dem gemessenen Strukturfaktor  $S(q)$  bzw. der Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  notwendig. Diesen Zusammenhang stellt die Ornstein-Zernike-Gleichung her [41]:

$$h(r) = g(r) - 1 = c(r) + \rho \int_0^{\infty} c(|r-r'|) h(r') d^3r'. \quad 2.11$$

Diese Gleichung ist ohne zusätzliche Informationen nur eine formale Definition für die totale Korrelation  $h(r)$ , die sich durch eine Summe aus der direkten Korrelation  $c(r)$  und einem Integral über alle indirekten Korrelationen ergibt, die über dritte Teilchen vermittelt werden. Die zusätzliche Information ist der Zusammenhang zwischen dem Wechselwirkungspotential  $U(r)$  und der direkten Korrelation  $c(r)$  und wird Abschlußrelation genannt. Je nach Reichweite und Stärke von  $U(r)$  haben sich unterschiedliche Abschlußrelationen bewährt. Ist das Wechselwirkungspotential bekannt, so kann mit der Ornstein-Zernike-Gleichung und der Abschlußrelation der Strukturfaktor berechnet werden.

Für Harte-Kugel-Systeme liefert die Percus-Yevick-Abschlußrelation gute Ergebnisse. Sie hat folgende Form [42]:

$$c(r) = g(r) \cdot \left[ 1 - \exp\left(\frac{U(r)}{k_B T}\right) \right]. \quad 2.12$$

Setzt man für  $U(r)$   $U_{HK}(r)$  (Gleichung 2.2) ein, so wird für  $r > 2a$  die direkte Korrelation  $c(r)$  gleich Null; dies muß so sein, da das Potential für  $r > 2a$  identisch Null ist.

Für geladene Partikel bei hohen Konzentrationen und geringer Reichweite des Potentials führt der Abschluß mit der Mean-Spherical-Approximation (MSA) zu guten Ergebnissen. Diese Abschlußrelation besitzt folgende einfache Form [43]:

$$\begin{aligned} c(r) &= -\frac{U(r)}{k_B T} && \text{für } r \geq 2a \\ g(r) &= 0 && \text{für } r < 2a \end{aligned} \quad 2.13$$

Für verschwindende Ladung geht die MSA in die Percus-Yevick-Abschlußrelation über. Diese beiden Abschlußrelationen liefern für ein Harte-Kugel-Potential und ein stark abgeschirmtes Coulomb-Potential eine geschlossene analytische Lösung für  $g(r)$  und somit auch für  $S(q)$ .

Um mit der MSA-Methode auch langreichweitige Potentiale beschreiben zu können, muß eine Reskalierung des Teilchenradius durchgeführt werden;  $a$  wird durch  $a_{\text{eff}}$  ersetzt. Diese von Hansen und Hayter vorgeschlagene Reskalierung (RMSA) berücksichtigt den Einfluß des Potentials auf die Größe des Korrelationslochs [42]. Unter Korrelationsloch versteht man den Abstand vom Ursprung bis zu dem Punkt, an dem  $g(r)$  ungleich Null wird, siehe Abbildung 2.3 und Abbildung 2.4. Der Reskalierungsfaktor kann nur numerisch bestimmt werden. Watzlawek und Nägele finden, daß für große Ladungen, bei denen der Harte-Kugel-Anteil des Potentials völlig vernachlässigt werden kann, der RMSA-Radius mit folgender einfachen Be-

rechnung innerhalb von 3 % übereinstimmt [9]:

$$2a_{\text{eff}} = d^* = a((3\Phi)/(4\pi))^{-1/3}. \quad 2.14$$

Gleichung 2.14 berücksichtigt nur den mittleren geometrischen Abstand zwischen zwei Teilchen  $d^*$ , und daß dieser mit dem Volumenbruch  $\Phi$  skaliert. Die RMSA-Methode und Gleichung 2.14 werden in Kapitel 4.3.2 zur Berechnung des hydrodynamischen Einflusses auf die Kurzzeitselbstdiffusion verwendet.

Sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen sowohl für harte Kugeln als auch für geladene Teilchen liefert die Rogers-Young-Abschlußrelation [44]. Durch Kombination des Percus-Yevick-Abschluß mit der „Hypernetted-Chain-Approximation“ (HNC) wird hier durch geeignete Wahl der Gewichtsfunktionen thermodynamische Konsistenz erreicht. Die HNC wird z.B. in [41] genauer beschrieben. In Kapitel 4.3.4 wird dieser Abschluß bei der Berechnung des hydrodynamischen Einflusses auf die Kollektivdiffusion verwendet.

Abbildung 2.3 zeigt eine Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  für harte Kugeln berechnet mit der Percus-Yevick-Abschlußrelation und Abbildung 2.4 eine für geladene Partikel berechnet mit Hilfe der RMSA-Näherung [45]. In diesen Abbildungen ist zu erkennen, daß bei harten Kugeln der häufigste Abstand immer gleich dem Kontaktabstand ist. Bei geladenen Partikeln hingegen kann der häufigste Abstand durch den mittleren Abstand  $d^*$  angenähert werden [45]. Neuste Messungen in unserer Gruppe zeigen allerdings, daß der häufigste Abstand um 10 % kleiner ist als der mittlere [46]. Dies wurde sowohl anhand von schergeschmolzenen eigentlich kristallinen als auch anhand von fluiden Suspensionen ermittelt. Weiterhin wird deutlich, daß das Korrelationsloch bei den geladenen Partikeln größer als der Durchmesser der Teilchen ist und analog zum mittleren Abstand proportional zu  $\Phi^{-1/3}$  kleiner wird. Wegen des weicheeren Coulomb-Potentials ist der Anstieg zum wahrscheinlichsten Abstand nicht so scharf. Aufgrund der längeren Reichweite des Potentials zeigt  $g(r)$  auch für kleine Volumenbrüche deutlich ein zweites Maximum, was dazu führt, daß auch  $S(q)$  ein zweites Maximum haben wird.

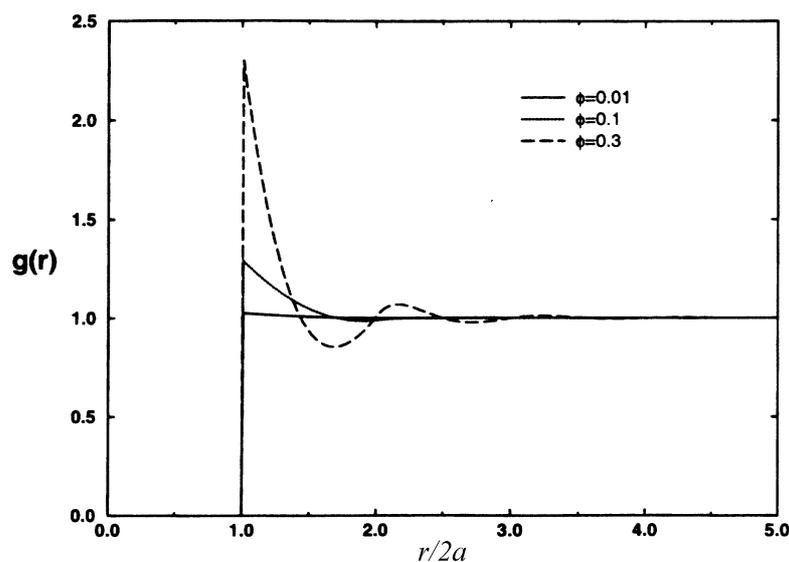


Abbildung 2.3: Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  für ein Harte-Kugel-Potential, berechnet mit der Percus-Yevick-Abschlußrelation, aus [45].

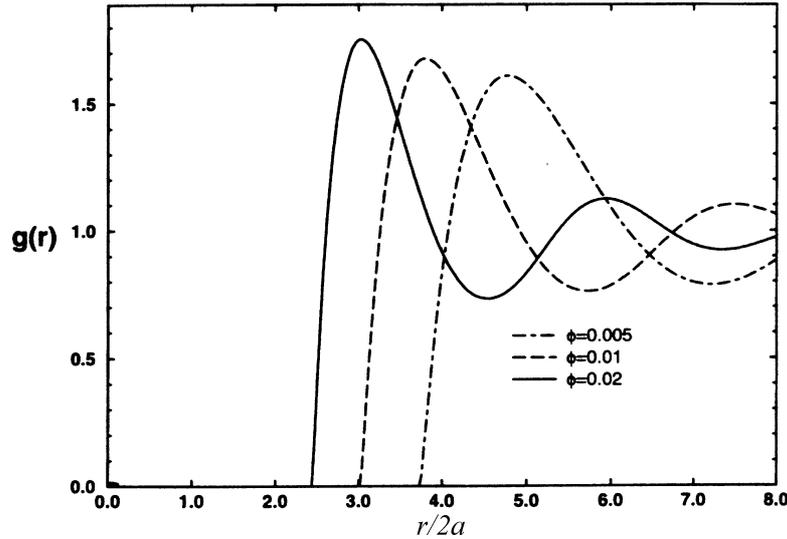


Abbildung 2.4: Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  für ein abgeschirmtes Coulomb-Potential in der RMSA-Näherung, mit  $Z = 200$ ,  $2a = 90$  nm,  $\epsilon = 87$ ,  $T = 294$  und  $n_s = 0$ , aus [45].

## 2.3 Dynamik der suspendierten Partikel

Bis hierher wurden nur statische, d.h. zeitlich gemittelte, Eigenschaften der Kolloide betrachtet. Doch der wesentliche Gegenstand dieser Arbeit ist die Dynamik der suspendierten Partikel. Im Gegensatz zur ballistischen Bewegung, wie sie aus der kinetischen Gastheorie bekannt ist, bewegen sich kolloidale Partikel diffusiv auf Zeitskalen, die größer als die Impulsrelaxationszeit sind. Diese diffusive Bewegung ergibt sich hauptsächlich aus der wesentlich größeren Masse der Kolloide im Vergleich zu der der Flüssigkeitsmoleküle. Diese diffusive Bewegung wird nach ihrem Entdecker auch brownische Bewegung genannt. Zur Herleitung der theoretischen Beschreibung der Diffusion können zwei unterschiedliche Wege eingeschlagen werden. Zum einen können ausgehend von den Newtonschen-Bewegungsgleichungen gekoppelte Langevin-Gleichungen gelöst werden; dies wird in Kapitel 2.3.1 beschrieben. Zum anderen kann im Liouville-Formalismus die Smoluchowski-Gleichung gelöst werden, was in Kapitel 2.3.2 skizziert wird.

### 2.3.1 Freie Diffusion

Falls die Wechselwirkungen zwischen den suspendierten Teilchen aufgrund von großer Verdünnung vernachlässigt werden kann, kann ein einzelnes Teilchen zur Beschreibung der Dynamik herausgenommen werden. Aufgrund des ständigen statistischen Impulsübertrags von den Flüssigkeitsmolekülen wirkt auf das Teilchen eine schnell fluktuierende Kraft  $f(t)$ . Schnell bedeutet für typische Flüssigkeiten  $10^{-14}$  s, denn bei längeren Zeiten befindet sich die Flüssigkeit im thermodynamischen Gleichgewicht. Erhält das Teilchen durch  $f(t)$  eine Geschwindigkeit, so gibt es einen systematischen Impulsübertrag, der zu einer Reibungskraft führt. Diese

Reibungskraft kann durch  $\gamma v$  beschrieben werden, wobei  $v$  die Geschwindigkeit des Teilchens ist und  $\gamma = 6\pi\eta R_H$  der Reibungskoeffizient für eine Kugel. Hier taucht im Reibungskoeffizienten  $\gamma$  der hydrodynamische Radius  $R_H$  auf, der nicht unbedingt mit dem geometrischen Radius  $a$  zusammenfallen muß. Genauer hierzu findet sich in Kapitel 4.1. Mathematisch lassen sich diese Überlegungen in einer Langevin-Gleichung zusammenfassen [8]:

$$m\dot{v} = -\gamma v + f(t). \quad 2.15$$

Die Lösung dieser Gleichung für das mittlere Verschiebungsquadrat  $\Delta\bar{r}^2$  liefert zwei verschiedene Zeitregime. Bei kleinen Differenzzeiten  $\tau = t - t_0$  ( $\tau \leq 10$  ns, für typische Kolloide) sind die Impulse noch nicht relaxiert und  $\Delta\bar{r}^2$  ist proportional zu  $\tau^2$ . Bei großen Zeiten bewegen sich die Teilchen nicht mehr ballistisch sondern diffusiv, und für  $\Delta\bar{r}^2$  gilt:

$$\Delta\bar{r}^2 = \langle (\bar{r}(0) - \bar{r}(\tau))^2 \rangle = 6D_0\tau. \quad 2.16$$

$D_0$  ist die Diffusionskonstante nicht-wechselwirkender Teilchen. Für Kugeln gilt die Stokes-Einstein-Beziehung:

$$D_0 = \frac{k_B T}{\gamma}. \quad 2.17$$

### 2.3.2 Selbst- und Kollektivdiffusion

Bei der Beschreibung wechselwirkender Partikel genügt es nicht mehr, nur ein Partikel zu betrachten. Es muß die Gesamtheit aller Teilchen mit ihren Impulsen und Orten beschrieben werden. Dies wird in der statistischen Mechanik am einfachsten mit Hilfe einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $P(\bar{r}^N, t)$  berechnet, dessen zeitliche Entwicklung durch eine Smoluchowski-Gleichung beschrieben wird:

$$\frac{\partial P(\bar{r}^N, t)}{\partial t} = -\sum_{i=1}^N \nabla_{r_i} \cdot [P(r^N, t)] = \mathbf{O}P(r^N, t). \quad 2.18$$

In Gleichung 2.18 ist  $\mathbf{O}$  der sogenannte Smoluchowski-Operator; er hat folgende Form:

$$\mathbf{O} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \nabla_{r_i} \cdot D_{ij}(r^N, t) \cdot \left[ \frac{1}{k_B T} \nabla_{r_{ij}} U(r^N) + \nabla_{r_{ij}} \right]. \quad 2.19$$

$D_{ij}(r^N, t) = k_B T \cdot \gamma_{ij}^{-1}(r^N, t)$  ist der Diffusionstensor, er ist von den Orten aller Partikel und der Zeit abhängig. Kann die hydrodynamische Wechselwirkung (Kapitel 4.2) vernachlässigt werden, reduziert sich der Tensor auf eine skalare Größe  $D(r^N, t)$  und Gleichung 2.19 zu:

$$\mathbf{O} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \nabla_{r_i} \cdot \delta_{ij} \cdot D(r^N, t) \cdot \left[ \frac{1}{k_B T} \nabla_{r_{ij}} U(r^N) + \nabla_{r_{ij}} \right]. \quad 2.20$$

Untersucht man  $D(r^N, t)$  z.B. mittels dynamischer Lichtstreuung (Kapitel 3.2), so wird wegen der  $r^N$ - und  $t$ -Abhängigkeit im Experiment eine  $q$ - und  $\tau$ -Abhängigkeit, also ein  $D(q, \tau)$  gemessen. Der Übergang von  $r^N$  nach  $q$  liegt an einer Fouriertransformation und  $\tau = t - t_0$  erhält man, da im Experiment nur Differenzzeiten gemessen werden. Bei den unterschiedlichen

räumlichen Skalen ( $q$ -Abhängigkeit) wird zwischen den beiden Grenzfällen Selbst- und Kollektivdiffusion ( $D^S, D^C$ ) unterschieden. Bei der Selbstdiffusion ( $D^S$ ) geht es um die oben beschriebene, zufällige, nicht gerichtete brownische Bewegung eines einzelnen Teilchens. Hierfür muß  $S(q) = 1$  gelten. Das Teilchen bewegt sich nur so weit, daß es die Wechselwirkung noch nicht spürt. Dies ist für große  $q$ -Vektoren der Fall ( $q \rightarrow \infty$ ), bei denen die Oszillationen des Strukturfaktors abgeklungen sind, also auf kleinen räumlichen Skalen. Die Selbstdiffusion zeigt keine  $q$ -Abhängigkeit mehr. Auf der anderen Seite beschreibt die Kollektivdiffusion ( $D^C$ ), wie sich mehrere Teilchen relativ zueinander bewegen. Die Kollektivdiffusion wird durch die Struktur angetrieben und ist im allgemeinen längenskalen-, d.h.  $q$ -abhängig. Häufig wird mit dem Begriff der Kollektivdiffusion auch der spezielle Fall  $D^C(q \rightarrow 0, \tau)$  beschrieben. Diese Größe beschreibt die Diffusion von vielen Partikeln zum Ausgleich großräumiger Dichtefluktuationen [47].

Bis hierher bin ich nur auf die  $q$ - bzw.  $r^N$ -Abhängigkeit eingegangen. Die zeitliche Abhängigkeit kann man sich für die Selbstdiffusion einfach veranschaulichen. Solange ein einzelnes Teilchen sich innerhalb eines Käfigs seiner Nachbarpartikel bewegt und diesen nicht zu nahe kommt, kann es praktisch frei diffundieren. Erst wenn es auf größeren Zeitskalen aufgrund dieses Käfigs die Wechselwirkung spürt, wird es langsamer aus dem Käfig heraus diffundieren [48]. Bei der Kollektivdiffusion treten ähnliche Effekte auf, die die Diffusion auf langen Zeiten verlangsamen.

Es ist also sinnvoll einen Kurz- und Langzeitlimes für die Diffusionskonstante zu definieren ( $D_S, D_L$ ). Insgesamt kann also zwischen vier Diffusionskonstanten unterschieden werden:  $D_S^S, D_L^S, D_S^C, D_L^C$ . In dieser Arbeit sind nur die Einflüsse auf das Kurzzeitverhalten der Selbst- und der Kollektivdiffusion von Interesse (vergleiche Kapitel 8.1 und 8.2). Auf die Kurzzeitkoeffizienten  $D_S^S, D_S^C$  wurde besonderer Wert gelegt, weil diese von fundamentaler Bedeutung sind, da das Langzeitverhalten mit ihnen skaliert. Nur ein exaktes experimentelles und theoretisches Verständnis der Kurzzeitdynamik gibt einen tieferen Einblick in die Langzeitdiffusion [8].

Für die Kurzzeitkoeffizienten ( $D_S^S, D_S^C$ ) gilt ohne Berücksichtigung der hydrodynamischen Wechselwirkung [8]:

$$D_S^S = k_B T \frac{\langle q \cdot \gamma^{-1} q \rangle}{q^2} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} = D_0. \quad 2.21$$

An Gleichung 2.21 ist zu erkennen, daß die Kurzzeitselbstdiffusion nicht durch die direkte Wechselwirkung beeinflusst wird. Dies ist anders bei der Kurzzeitkollektivdiffusion. Über  $S(0)$  beeinflusst die direkte Wechselwirkung die Kollektivdiffusion auf großen Längenskalen [8]:

$$D_S^C(q \rightarrow 0) = \frac{k_B T}{S(0)} \frac{\langle q \cdot \gamma^{-1} q \rangle}{q^2} = \frac{D_0}{S(0)}. \quad 2.22$$

Diese Ergebnisse ohne den Einfluß der hydrodynamischen Wechselwirkung können nur bei extrem verdünnten Systemen eingesetzt werden. In der Literatur finden sich hierzu sowohl theoretische Vorhersagen [49], als auch experimentelle Ergebnisse [50]. Wird  $S(0)$  durch  $S(q)$  ersetzt, so erhält man den  $q$ -abhängigen Kollektivdiffusionskoeffizienten.

Kann nun neben der hydrodynamischen Wechselwirkung auch das direkte Wechselwirkungspotential vernachlässigt werden, so reduziert sich Gleichung 2.18 auf:

$$\frac{\partial P(r^N, t)}{\partial t} = D_0 \nabla^2 P(r^N, t). \quad 2.23$$

Gleichung 2.23 ist äquivalent zu 2.16 und beschreibt genau wie diese nicht-wechselwirkende Partikel.

### 3 Experimentelle Bestimmung der Eigenschaften

In der Kolloidforschung ist die Lichtstreuung eine Standardmethode zur Untersuchung von Struktur und Dynamik verdünnter Dispersionen, da die charakteristischen Längen in der Größenordnung der Lichtwellenlänge sind [51, 52]. Bei der Lichtstreuung wird die Probe mit einer ebenen Lichtwelle (i.a. ein Laserstrahl) beleuchtet, und das unter einem bestimmten Streuwinkel  $\Theta$  gestreute Licht wird detektiert und ausgewertet. Ein einfacher Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.1 skizziert.

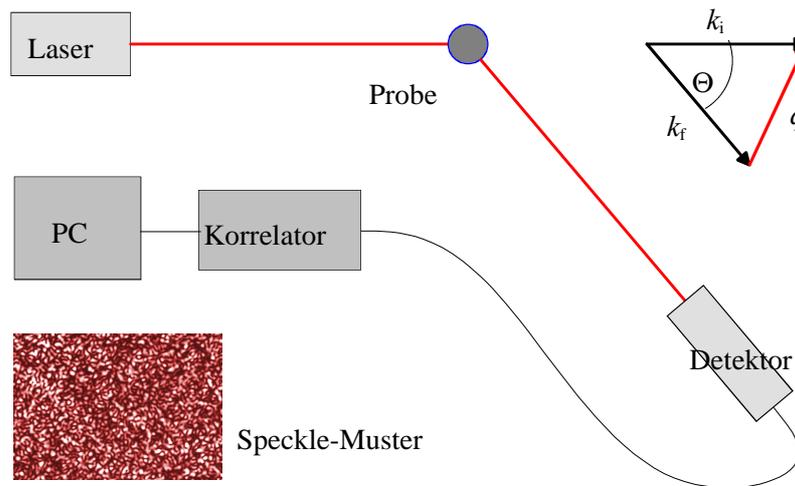


Abbildung 3.1: Einfaches Lichtstreuexperiment, mit Speckle-Muster, welches durch die brownsche Bewegung der Partikel zeitlich fluktuiert.

#### 3.1 Statische Lichtstreuung: Struktur

Für die sogenannte quasielastische Lichtstreuung, bei der die charakteristischen Wellenlängenänderungen aufgrund der zeitlich fluktuierenden Partikelanordnung klein verglichen mit der Lichtwellenlänge sind, gilt:

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f ; \quad q = \frac{4\pi n}{\lambda} \cdot \sin \frac{\Theta}{2} . \quad 3.1$$

$n$  ist der Brechungsindex des Suspensionsmediums und  $\lambda$  die Vakuumwellenlänge. Je nach Meßverfahren wird zwischen der statischen und dynamischen Lichtstreuung unterschieden. Bei der statischen Lichtstreuung wird die zeitlich gemittelte Streulichtintensität in Abhängigkeit vom Streuvektor gemessen. Diese ergibt sich für kugelförmige Teilchen aus dem Produkt von der Teilchenanzahl  $N$  im Streuvolumen, dem Streuquerschnitt  $b$ , dem Formfaktor  $P(q)$  und dem Strukturfaktor  $S(q)$ :

$$I(q) / I_0 = Nb^2 P(q) S(q) . \quad 3.2$$

Der Formfaktor  $P(q)$  kann mit Hilfe der Rayleigh-Debye-Gans-Näherung (RDG) [35] oder der

Mie-Theorie [53] berechnet werden und beinhaltet Informationen über Form, Größe und relativen Brechungsindex der suspendierten Partikel. Die RDG kann nur für den Fall kleiner Partikel und kleiner Brechungsindexunterschiede verwendet werden. Es ergibt sich:

$$P(q) = \frac{9}{(qa)^6} (\sin(qa) - qa \cdot \cos(qa))^2. \quad 3.3$$

Um  $P(q)$  mit der Mie-Theorie zu berechnen, wurde das Programm MieTab verwendet, welches auf einem Algorithmus von Lenz beruht [54]. Die Bedeutung von  $S(q)$  wurde bereits in Kapitel 2.2 erklärt.

### 3.2 Dynamische Lichtstreuung: Diffusive Dynamik

Bei der dynamischen Lichtstreuung interessiert man sich für die zeitlichen Fluktuationen des Streulichtes, in denen die Informationen über die Dynamik der suspendierten Partikel stecken. Um die Fluktuationen zu analysieren, bildet man die Korrelationsfunktion einer bestimmten Fourierkomponente, d.h. bei einem festen  $\vec{q}$ :

$$G_{11}^I(\vec{q}, \tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t=t_0}^{t_0+T} I_1(\vec{q}, t) \cdot I_1(\vec{q}, t + \tau) dt \equiv \langle I_1(\vec{q}, t_0) \cdot I_1(\vec{q}, t_0 + \tau) \rangle. \quad 3.4$$

Für Systeme im Gleichgewicht hängt  $G_{11}^I(\vec{q}, \tau)$  nicht von  $t_0$  ab, so daß im allgemeinen  $t_0 = 0$  gewählt wird. Bei dieser Intensitätsautokorrelationsfunktion wird das Signal aufgrund des gestreuten Lichtes von nur einem Detektor zu verschiedenen Zeiten miteinander korreliert; dieser Ein-Detektor-Aufbau wird durch die Indizes 1,1 gekennzeichnet. Im Folgenden wird zur Vereinfachung der Schreibweise die  $q$ -Abhängigkeit nicht mehr explizit aufgeführt.

Üblicherweise wird eine normierte Intensitätskorrelationsfunktion (IKF) gemessen:

$$g_{ij}^I(\tau) = \langle I_i(0) \cdot I_j(\tau) \rangle / (\langle I_i \rangle \cdot \langle I_j \rangle). \quad 3.5$$

Hierbei bedeuten die Indizes  $i = j = 1$  wie oben die Intensitätsautokorrelationsfunktion (IAKF) und  $i = 1$  und  $j = 2$  Intensitätskreuzkorrelationsfunktion (IKKF). In Kapitel 5 werden Kreuzkorrelationsaufbauten diskutiert, die aus zwei gleichen Experimenten bestehen. In beiden Fällen (IAKF und IKKF) steckt die interessierende Physik aber in der normierten Feldkorrelationsfunktion (FKF),

$$g_{ij}^E(\tau) = \langle \vec{E}_i(0) \cdot \vec{E}_j^*(\tau) \rangle / (\langle \vec{E}_i \rangle \cdot \langle \vec{E}_j^* \rangle). \quad 3.6$$

Sie kann in einem Homodyn-Experiment, wie es hier beschrieben wird, nicht direkt gemessen werden, ist aber über die Siegert-Relation mit der IKF verknüpft:

$$g_{ij}^I(\tau) = 1 + \beta \cdot |g_{ij}^E(\tau)|^2. \quad 3.7$$

$\beta$  ist der sogenannte Intercept oder auch Signalkontrast des dynamischen Lichtstreuexperimentes, da  $g_{ij}^I(\tau)$  um  $g_{ij}^I(0) - g_{ij}^I(\infty) = \beta$  variiert.  $g_{ij}^I(\infty)$  wird auch als der dynamische Untergrund bezeichnet. Gleichung 3.7 gilt nur für den Fall, daß die gestreute elektrische Feldstärke

einer komplexen Gauß-Statistik folgt.  $\beta$  erreicht theoretisch maximal den Wert Eins. Experimentell wird dieser Wert durch unterschiedliche Faktoren reduziert. Diese werden später ausführlich diskutiert.

Im einfachsten Fall nicht-wechselwirkender Partikel ergibt sich für die FKF folgendes:

$$g_{ij}^E(\tau) = e^{-D_0 q^2 \tau}. \quad 3.8$$

$D_0$  ist der Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizient, vergleiche Gleichung 2.17. Falls direkte Wechselwirkungspotentiale die Diffusion beeinflussen, wird  $D$  abhängig von der Verschiebungszeit  $\tau$  und dem Streuvektor  $q$ . Gleichung 3.8 bleibt gültig, falls  $D_0$  durch  $D(\tau, q)$  ersetzt wird. Je nach dem bei welchem Streuvektor und bei welcher Verschiebungszeit gemessen und ausgewertet wird, kann  $D(\tau, q)$  durch die entsprechenden Koeffizienten ( $D_s^S, D_L^S, D_s^C, D_L^C$ ) aus Kapitel 2.3.2 ersetzt werden. Experimentell ist das Kurzzeitverhalten eindeutig durch die Anfangssteigung der Korrelationsfunktion gegeben. Diese wird durch eine Kumulantenanalyse bestimmt, die im nächsten Kapitel erklärt wird. Das Langzeitverhalten hingegen ist schwieriger zu bestimmen, da es hierfür kein eindeutiges Kriterium gibt.

Neben dem Homodyn-Experiment gibt es das Heterodyn-Experiment, bei dem durch Überlagerung von ungestreutem Licht die FKF direkt gemessen werden kann. Dabei ist zu beachten, daß der Anteil des ungestreuten Lichts wesentlich größer sein muß als das Streulicht, um die homodynen Beiträge zu unterdrücken [51]. Auf der anderen Seite muß bei einem Homodyn-Experiment genau darauf geachtet werden, daß kein ungestreutes Licht, also beispielsweise direkt reflektiertes Licht, auf den Detektor gelangt, um Heterodyn-Beiträge zu unterdrücken. Dieses geringfügige Überlagern von kohärentem Licht wird auch partielles Heterodyning genannt [55]. Es führt neben der Verringerung des Intercepts zu einer Vergrößerung der Zeitkonstante, falls bei der Auswertung von einem Homodyn-Experiment ausgegangen wird. Über die Verringerung des Intercepts kann theoretisch auf die Stärke des kohärenten Beitrags zurück geschlossen werden und somit die Zeitkonstante korrekt berechnet werden. Dazu müssen aber alle anderen Einflüsse auf den Intercept bekannt sein. Weiterhin gibt es auch inkohärente Beiträge, also Licht von anderen Quellen wie z.B. der Laborbeleuchtung. Dieses inkohärente Licht verändert nur den Intercept, aber nicht die Zeitkonstante [55].

### 3.2.1 Datenaufnahme und Auswertung

$G_{11}^I(\vec{q}, \tau)$  wird direkt auf elektronischem Wege ermittelt. Dieses Vorgehen liegt nahe, da die interessierenden Verschiebungszeiten  $\tau$  im ms-Bereich Frequenzen im MHz-Bereich entsprechen, die elektronisch keine Probleme bereiten. Wir verwenden eine Korrelatoreinsteckkarte von ALV (ALV-5000/E) mit einer multiple- $\tau$ -Architektur.  $\tau$  reicht dabei von 200 ns bis zu einigen Tagen. Wird die Fastboardoption, eine zusätzliche Einsteckkarte verwendet, so erweitert sich der Zeitbereich bis hinunter zu 12,5 ns [56].

Die multiple- $\tau$ -Architektur verwendet im Gegensatz zu herkömmlichen Korrelatoren, die eine feste Sampling-Zeit besitzen, eine an die jeweilige Verschiebungszeit  $\tau$  angepaßte Samplingzeit. Die unterschiedlichen Sampling-Zeiten werden durch Verdoppelung der aktuellen Sampling-Zeit nach jeweils acht Kanälen erzeugt. Dadurch entsteht eine quasi-logarithmische

Aufteilung. Dies hat den Vorteil, daß die Korrelationsfunktion sowohl bei kurzen Zeiten als auch bei extrem langen Zeiten geringeres Rauschen aufweist. Sowohl das Photonenrauschen bei kleinen Zeiten als auch die klassischen Fluktuationen bei größeren Zeiten werden effektiv unterdrückt [57, 58]. Besonders gute Schätzwerte für die wahre Korrelationsfunktion werden daher im Vergleich zu herkömmlichen Methoden bei vielen unterschiedlichen Zeitkonstanten erreicht. Zusätzlich wird durch die sogenannte symmetrische Normierung das Rauschen gerade bei großem  $\tau$  verringert. Hierbei wird zur Normierung der Korrelationsfunktion sowohl die direkte als auch die verzögerte Zählrate verwendet [56].

Bei starker Mehrfachstreuung ist dennoch wegen des extrem kleinen Signal-Rausch-Verhältnisses aufgrund von viel nicht korrelierter Zählrate eine besonders zeitaufwendige Datenaufnahme notwendig. Aus statistischen Gründen reicht es nicht aus, die Dauer der Einzelmessung zu verlängern. Besonders für die Verbesserung bei kurzen Zeiten ist es notwendig, die Anzahl der einzelnen Messungen zu erhöhen und diese zu mitteln. Die Zuverlässigkeit der Daten bei großen Zeiten wird im wesentlichen durch die Dauer der einzelnen Messung bestimmt. Diese sollte um eine Größenordnung länger sein als die größte Verschiebungszeit. Andererseits sollte die Meßdauer nicht so lange sein, daß Langzeitdrifte der Laser und Detektoren die Messung beeinflussen. Ein solcher Einfluß ist an der Veränderung des Intercepts oder an einer zusätzlichen Zeitkonstante zu erkennen. Ein häufig verwendetes Schema waren 30 Messungen à 100 s. Da die Zeitkonstanten der untersuchten Proben alle im ms-Bereich lagen, reichen 100 s für die Einzelmessung aus. Bezüglich der Verbesserung der Statistik bei kurzen Zeiten zeigte sich experimentell, daß mehr als 30 Einzelmessungen keine entscheidende Verbesserung der Daten mehr brachten.

Zur Auswertung der Daten kann folgende exponentielle Funktion an die normierte IAKF angepaßt werden:

$$g_{ij}^I(\tau, q) = 1 + \beta \cdot e^{-2D(\tau, q) \cdot q^2 \cdot \tau} . \quad 3.9$$

Eine Anpassung, die auch Abweichungen vom exponentiellen Verhalten berücksichtigt, liefert die Kumulantenmethode:

$$\ln(g_{ij}^I(\tau) - 1) = \ln \beta - K_1 \tau + \frac{1}{2} K_2 \tau^2 + \dots . \quad 3.10$$

Eine Kumulantenentwicklung bis zur ersten Ordnung ist analog zu Gleichung 3.9, wobei die einzelnen Datenpunkte unterschiedlich gewichtet werden. Für  $K_1$  gilt folgender Zusammenhang:

$$K_1 = 2D(\tau, q) \cdot q^2 \quad 3.11$$

Die zweite Kumulante  $K_2$  ist für nicht-wechselwirkende Partikel ( $K_1 = 2D_0 \cdot q^2$ ) ein Maß für die Polydispersität  $\sigma$ :

$$\sigma^2 = \left( \overline{R_H^2} / \overline{R_H}^2 \right) - 1 \approx \frac{K_2}{K_1^2} . \quad 3.12$$

Zur exakten Bestimmung von  $R_H$  ist es wichtig  $\sigma$  zu kennen, denn bei polydispersen Proben müssen dann die Formeln aus Anhang III verwendet werden [59].

Eine weitere Methode zur Bestimmung von  $R_H$  ist das sogenannte Contin [60]. Bei dieser besonderen inversen Laplace-Transformation wird ein Regulierungsparameter zur Minimierung der quadratischen Abweichung eingeführt. Dies führt zu besonders guten Ergebnissen bei breiten Verteilungen oder solchen mit mehreren Peaks.

### 3.3 Probenpräparation

Je nach dem welcher Fragestellung nachgegangen werden soll, führen die unterschiedlichen Anforderungen zu zwei verschiedenen Präparationsmethoden. Dies sind die Standpräparation und die Präparation in einem geschlossenen Kreislauf. Bei den hier untersuchten, geladenen Systemen charakterisieren der Volumenbruch  $\Phi$ , die debyesche Abschirmlänge  $\kappa^{-1}$  und die effektive Ladung  $Z^*$  die Wechselwirkung vollständig. Neben den Präparationensmethoden wird auch die Bestimmung dieser Parameter im folgenden erklärt.

#### 3.3.1 Standpräparation

Sollen Suspensionen mit einem hohen Salzgehalt, also einem stark abgeschirmten Coulomb-Potential, untersucht werden, so ist die Standpräparation die geeignete Methode. Ein wesentlicher Vorteil ist das geringe Probenvolumen. Bei der Standpräparation wird die Muttersuspension, wie sie vom Hersteller geliefert wird, für einige Tage mit Ionentauscher in Verbindung gebracht, um überschüssiges Salz aus der Suspension zu entfernen. Weiterhin wird hiermit verhindert, daß bei erneutem Kontakt mit Ionentauscher die Partikel aggregieren. Experimentell hat sich nämlich gezeigt, daß bei Erstkontakt mit Ionentauscher die Partikel reversibel aggregieren und sich zusätzlich am Ionentauscher absetzen [61]. Danach wird die Suspension durch einen 5  $\mu\text{m}$  Filter gefiltert, um sie von restlichen irreversiblen Aggregaten und großen Staubpartikeln zu säubern. Typischerweise verringert sich der Volumenbruch durch diese Prozedur um ca. 10 %, da die irreversiblen Aggregate und auch einzelne Partikel im Filter hängen bleiben. Die so bearbeitete Stammsuspension wird dann mit Salzwasser verdünnt, so daß der Volumenbruch und der Salzgehalt berechnet werden können, falls der Volumenbruch der Stammsuspension bekannt ist (vergleiche Kapitel 3.3.4).

#### 3.3.2 Probenkreislauf

Für minimale oder geringe Ionenstärke ist die Standpräparation wegen der langen Tauschzeiten und der schlechten Kontrolle der Leitfähigkeit nicht geeignet. Weiterhin kann der Salzgehalt nicht kontrolliert variiert werden. Um bei exakt definierter Ionenstärke, also bei bekanntem Salzgehalt, zu messen, wurde der in Abbildung 3.2 dargestellten Probenkreislauf verwendet [62, 63]. Die Suspension wird mittels einer Schlauchpumpe entweder durch den Ionentauscher oder an ihm vorbei gepumpt. Durch Pumpen über den Ionentauscher wird die minimale Leitfähigkeit erreicht. In das darauffolgende Vorratsgefäß kann Suspension oder Salzwasser hinzugefügt werden, um den Volumenbruch und Salzgehalt zu verändern. Danach strömt die

Suspension durch eine Leitfähigkeitsmeßzelle. Hier wird die Leitfähigkeit bestimmt, aus der Volumenbruch und Salzgehalt unter bestimmten Voraussetzungen berechnet werden können. An dieser Stelle wird schon deutlich, daß mit diesem Kreislauf eine besonders exakte Einstellung der Coulomb-Wechselwirkung bei geladenen Kolloiden möglich ist. In diesen Kreislauf wird die Stammsuspension eingefüllt, nachdem sie wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben bearbeitet wurde. Wie  $\kappa^{-1}$  und  $\Phi$  aus der Leitfähigkeit innerhalb des Kreislaufes berechnet werden können, wird in den beiden folgenden Kapiteln dargestellt.

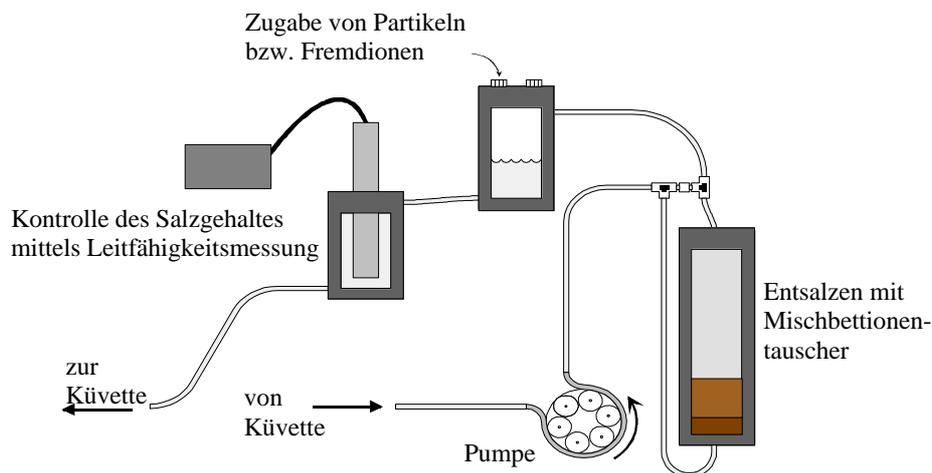


Abbildung 3.2: Probenkreislauf zur Einstellung einer exakten Salzkonzentration [62].

### 3.3.3 Bestimmung der debyeschen Abschirmlänge $\kappa^{-1}$

Um den Salzgehalt und somit die Ionenstärke aus der Leitfähigkeit zu bestimmen, müssen die Beweglichkeiten der Gegen- ( $\text{H}^+$ -), der Fremdionen sowie der Partikel, die Ladung der Partikel und die Partikelkonzentration bekannt sein. Die Beweglichkeiten der kleinen Ionen ( $\mu_{\text{H}^+}, \mu_{\text{Na}^+}, \mu_{\text{Cl}^-}$ ) können aus der Literatur entnommen werden, während Beweglichkeit  $\mu_p$  und effektive Ladung  $Z^*$  der Partikel und die Partikelkonzentration  $n_p$  aus unabhängigen Messungen bestimmt werden müssen. Bei einer vollentsalzten Suspension gilt für die minimale Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{min}}$  [64]:

$$\sigma_{\text{min}} = \sigma_0 + Z^* \cdot n_p \cdot e \cdot (\mu_p + \mu_{\text{H}^+}). \quad 3.13$$

Hierbei sind  $n_p$  die Teilchenanzahldichte und  $\sigma_0$  die Leitfähigkeit von Wasser, die in der Literatur verfügbar ist. Falls  $\mu_p$  mittels Elektrophorese bestimmt werden kann, erhalte ich aus einer Messung von  $\sigma_{\text{min}}$  in Abhängigkeit von  $n_p$  die effektive Ladung  $Z^*$ . Neben der Beweglichkeit  $\mu_p$  wird bei der Elektrophorese auch das sogenannte  $\zeta$ -Potential gemessen. Das  $\zeta$ -Potential ist das Potential am Scherradius  $R_S$ .

Gibt man zur Suspension z.B. eine NaCl-Lösung hinzu, so kann die Salzkonzentration  $c_S$  aus der gemessenen Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{mess}}$  in einem einfachen Modell bei moderatem  $c_S$  und großem  $\Phi$  folgendermaßen berechnet werden [64]:

$$\sigma_{\text{mess}} - \sigma_{\text{min}} = c_S \cdot N_A \cdot (\mu_{\text{Na}^+} + \mu_{\text{Cl}^-}). \quad 3.14$$

Für einen solchen 1:1-Elektrolyten gilt dann für  $\kappa$  (vergleiche Gleichung 2.6):

$$\kappa = \sqrt{4\pi\lambda_B \cdot (2 \cdot N_A \cdot c_S + Z^* \cdot n_p)}. \quad 3.15$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann  $\kappa$  bestimmt werden, falls  $n_p$  bekannt ist.

Dieses einfache Model geht davon aus, daß die zugegebenen  $\text{Na}^+$  bzw.  $\text{Cl}^-$  auch alle direkt zur Leitfähigkeit beitragen. In Wirklichkeit findet aber mit der elektrischen Doppelschicht des Partikels ein Austausch statt, bis das Dissoziationsgleichgewicht erreicht ist. Dadurch muß in Gleichung 3.14  $\mu_{\text{H}^+}$  anstelle von  $\mu_{\text{Na}^+}$  berücksichtigt werden, solange der Austausch mit der Doppelschicht stattfindet. Dadurch verändert sich auch  $\mu_p$  in Gleichung 3.13. Genaueres hierzu findet sich in [65].

### 3.3.4 Bestimmung des Volumenbruchs F

Zur Bestimmung des Volumenbruchs können unterschiedliche Methoden herangezogen werden, die je nach verwendeter Präparationsmethode und je nach Konzentration Vor- und Nachteile haben. Eigentlich wird bei allen Methoden die Teilchenanzahldichte bestimmt, doch kann diese mit folgendem einfachen Zusammenhang in den Volumenbruch umgerechnet werden:

$$\Phi = \frac{4\pi}{3} \cdot a^3 \cdot n_p. \quad 3.16$$

Hierbei bedeutet  $a$  der geometrische Radius, der am genauesten aus statischen Messungen (Bestimmung des Formfaktors) ermittelt werden kann. Doch auch bei Verwendung des Radius aus TEM-Messungen wird kein nennenswerter Fehler gemacht. Vergleiche hierzu auch Kapitel 7.5.

Da bei geladenen Systemen der mittlere Abstand ungefähr gleich dem häufigsten ist, könnte der Volumenbruch aus der Position des ersten Maximums  $q_{\text{max}}$  des Strukturformfaktors  $S(q)$  folgendermaßen abgeschätzt werden:

$$\Phi = \frac{a^3 \cdot q_{\text{max}}^3}{6 \cdot \pi^2}. \quad 3.17$$

Wie in Kapitel 2.2 erwähnt ist Gleichung 3.17 nach den neuesten Erkenntnissen nicht ganz korrekt, da der häufigste Abstand um 10 % kleiner ist als der mittlere Abstand [46]. Um dennoch mittels Gleichung 3.17 den Volumenbruch zu bestimmen, muß der erste Peak von  $S(q)$  unverfälscht durch Mehrfachstreuung meßbar sein. Falls eine kristalline Struktur vorliegt, gilt Gleichung 3.17 in dieser Form nicht. In diesem Fall muß aufgrund von den vorhandenen Peaks die Kristallstruktur bestimmt werden. Ist diese bekannt, so kann aus dem Abstand der Peaks, die zur gleichen Kristallrichtung gehören,  $n_p$  berechnet werden. Diese Vorgehensweise wird in dieser Arbeit nicht verwendet, da alle untersuchten Proben hoch konzentriert und damit stark mehrfach streuend waren. Eine Positionsbestimmung des ersten Maximums von  $S(q)$  oder der Peaks bei kristalliner Struktur war daher unmöglich.

Bei hohen Konzentrationen ( $\Phi > 3\%$ ) kann der Massenbruch durch Wiegen der Suspension und der eingetrockneten Partikel bestimmt werden. Bei kleineren Volumenbrüchen würde der Massenbruch in die Größenordnung des Fehlers der Präzisionswaage kommen. Um den Volumenbruch zu bestimmen, muß man die Dichte der suspendierten Partikel exakt kennen. Wir verwenden für die Polystyrol-Latizes  $\rho = 1,055 \text{ g/cm}^3$ , wie sie vom Hersteller für Polystyrol angegeben wird [66]. Falls diese Dichte nicht korrekt ist, liegt ein großer systematischer Fehler vor. Typischerweise verringert sich die Dichte der Polystyrol-Latizes durch Monomere innerhalb der Partikel, die bei der Synthese nicht vollständig verbraucht werden. Um diesem Problem Rechnung zu tragen, wurde bei der Auswertung so gewonnener Daten ein systematischer Fehler in der Dichte von 5 % angenommen. Zur Bestimmung des Massenbruchs wurden für jede Massenbestimmung fünf Tropfen à 100  $\mu\text{l}$  vor und nach dem Eintrocknen gewogen. Die fünf Quotienten aus Masse der Suspension und Masse der eingetrockneten Partikeln werden gemittelt und ergeben den Massenbruch, der mittels der Dichte in den Volumenbruch umgerechnet wird.

Kennt man den Volumenbruch der Stammsuspension, so kann man sich durch Verdünnung andere Konzentrationen erzeugen. Dies ist besonders gut für die Standpräparation geeignet. So wurde es bei der Untersuchung der Kollektivdiffusion gemacht (vergleiche Kapitel 8.2). Diese Verdünnung ist aber bei hohen Volumenbrüchen innerhalb des Kreislaufs sehr ungenau, da sich Partikel immer wieder am Ionentauscher festsetzen und dadurch den Volumenbruch in der Meßzelle verändern.

Bei hohen Volumenbrüchen kann dieser innerhalb des Kreislaufes über die Leitfähigkeit bestimmt werden. Da zur minimalen Leitfähigkeit nur die Partikel, ihre abdissoziierten Gegenionen und die Eigenleitfähigkeit des Wassers beitragen, kann aus ihr der Volumenbruch bzw. die Partikelanzahldichte berechnet werden. Um genau dies mit Hilfe von Gleichung 3.13 direkt während der Messung machen zu können, wird eine Eichkurve aufgenommen, in der die minimale Leitfähigkeit gegen den Volumenbruch aufgetragen wird. Dazu wird die Leitfähigkeit direkt im Kreislauf gemessen und der Volumenbruch danach durch Einwiegen bestimmt. Aus der Eichkurve kann dann während der eigentlichen Messung der Volumenbruch bestimmt werden (vergleiche Kapitel 8.1.1.2).

### 3.3.5 Eigenschaften der untersuchten Kolloide

In dieser Arbeit werden ausschließlich geladene Kolloide verwendet. Dies sind Polystyrol-Latizes, die bis auf eine Ausnahme von IDC hergestellt wurden [66]. Nur die sogenannten PSSL3 wurden an der Universität Karlsruhe von A. Weiss in der Arbeitsgruppe von Prof. Ballauf synthetisiert. Einige wichtige Eigenschaften und die verwendeten Namen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Batchnummer, Durchmesser  $2a$ , Polydispersität  $\sigma$  und Oberflächenladungsdichte  $\rho_s$  wurden den Herstellerdaten entnommen, während der hydrodynamische Radius  $R_H$  mittels dynamischer Lichtstreuung und die Leitfähigkeitsladung  $Z_\sigma^*$  in unserer Arbeitsgruppe bestimmt wurden.

Tabelle 3.1: Eigenschaften der untersuchten Partikel.

Name	Hersteller	Batchnummer	$2a$ / nm (TEM)	$R_H$ / nm (DLS)	$\sigma$	$Z_\sigma^*$	$\rho_s$ / ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
PS85	IDC	767,1	85	46	6,0 %	-	1,60
PS120	IDC	10-202-66,3	120	64	4,7 %	730	1,70
PS170	IDC	584,1	170	85	2,3 %	-	1,60
PS173	IDC	-	173	86	-	-	-
PS270	IDC	680	270	131	3,3 %	2500	2,60
PS276	IDC	10-256-11	276	123	4,5 %	-	2,42
PS301	IDC	10-66-58	301	158	2,0 %	2440	1,68
PSSL3	Uni K.	-	70	42	-	790	-

### 3.4 Anpassung des Brechungsindex zur Unterdrückung der Mehrfachstreuung

Da das Meßprinzip der DLS und die Probenpräparation der Kolloide nun erklärt wurde, können erste Messungen zur Überprüfung der bestehenden Theorien hinsichtlich der Dynamik kolloidaler Suspensionen begonnen werden. Besonderes Ziel ist es, hochkonzentrierte Suspensionen ohne die störende Mehrfachstreuung zu untersuchen. Daher wurde versucht, die Mehrfachstreuung durch Anpassung des Brechungsindex zu unterdrücken oder zu mindestens zu verringern. Zur Anpassung des Brechungsindex wurde N,N-Dimethylformamid (DMF) verwendet, welches beliebig mit Wasser mischbar ist und ähnliche Dichte und Brechungsindex besitzt. Um die Möglichkeiten der Indexanpassung zu untersuchen, wurden sechs verschiedene Proben hergestellt. Dies waren mit den PS120 und den PS276 Partikeln jeweils eine mit reinem Wasser, eine mit 1:1-Mischung aus Wasser und DMF und eine mit möglichst reinem DMF als Suspensionsmittel. In der letzten Suspension ist immer ein wenig Wasser aus der Stammsuspension vorhanden. Alle Proben hatten einen Volumenbruch von 0,1 %.

Die nun folgenden Ergebnisse wurden mit der neu entwickelten 3D-Anlage erzielt, wie sie in Kapitel 6 beschrieben wird. Ich habe diese Diskussion aber vor die genaue Beschreibung der Meßapparatur gezogen, da die Ergebnisse eindrucksvoll die Entwicklung der 3D-Anlage motivieren. In Abbildung 3.3 ist die Reduzierung der Mehrfachstreuung für die PS120 aufgrund der Anpassung der Brechungsindizes deutlich an der Erhöhung des Intercepts der IKKF zu erkennen. Andererseits verändert sich aber auch die Zeitkonstante. Um diese Veränderung genauer zu analysieren, müssen die Viskositäten und die Brechungsindizes der Suspensionsmittel exakt bekannt sein. Für Wasser und DMF können die Werte für 20°C der Literatur ent-

nommen werden, wobei für den Brechungsindex bei der verwendeten Wellenlänge von 788,7 nm eine Interpolation vorgenommen wurde. Für die 1:1-Mischung wurden die Werte mit einem Refraktometer bzw. einem Kapillarrisosimeter gemessen. Die Werte sind in Tabelle 3.2 eingetragen und wurden zur Bestimmung der hydrodynamischen Radien verwendet.

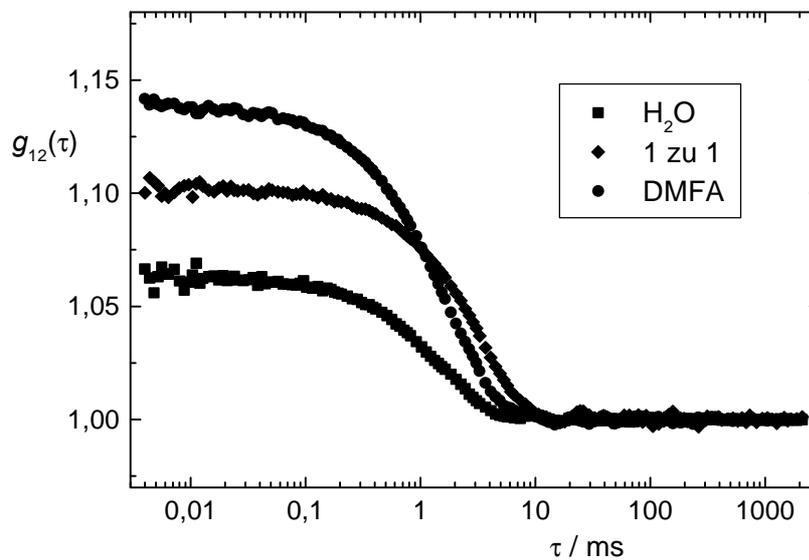


Abbildung 3.3: IKKF der PS120 für die drei Suspensionsmittel Wasser (■), 1:1-Mischung (◆) und DMF (●).

Tabelle 3.2: Brechungsindex und Viskosität für die drei unterschiedlichen Suspensionsmittel.

	Wasser	1:1-Mischung	DMF
Brechungsindex	1,329	1,377	1,420
Viskosität	1,0063 mPa·s	1,5710 mPa·s	1,0199 mPa·s

Es ergeben sich für beide Partikelsorten je nach verwendetem Lösungsmittelgemisch unterschiedliche Radien. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Beide Partikelsorten zeigen in DMF und besonders in der 1:1-Mischung einen größeren Radius bzw. einen kleineren Diffusionskoeffizienten. Dies könnte auf Quellen der Partikel in den unterschiedlichen Lösungsmitteln zurückgeführt werden. Doch auch direkte oder hydrodynamische Wechselwirkung und elektroviskose Effekte können den Diffusionskoeffizient beeinflussen.

Um den hydrodynamischen Radius bzw. den Diffusionskoeffizienten der Partikel in konzentrierten Suspensionen genauer zu verstehen, müssen die entsprechenden Theorien bekannt sein (Kapitel 4), und es muß ein Meßverfahren realisiert werden, welches die Mehrfachstreu-

ung in Suspensionen mit gut definierter Präparation effektiv unterdrückt (Kapitel 6), da die Indexanpassung bei den Polystyrol-Latizes so einfach nicht möglich ist. Die mit der neu entwickelten 3D-Anlage in Kapitel 7.5 gewonnenen Daten, weisen darauf hin, daß die hier gefundenen Effekte wirklich auf Quellen zurückzuführen sind.

Tabelle 3.3: Hydrodynamische Radien der PS120 und PS276 in den unterschiedlichen Suspensionsmitteln.

	Wasser	1:1-Mischung	DMF
PS120	62 nm	160 nm	81 nm
PS276	123 nm	310 nm	127 nm

## 4 Theoretische Vorhersagen unter Berücksichtigung hydrodynamischer und elektroviskoser Effekte

Für das diffusive Verhalten der kolloidalen Partikel spielt neben der bereits diskutierten direkten Wechselwirkung auch der elektroviskose Effekt und die hydrodynamische Wechselwirkung eine wichtige Rolle. Bei den experimentellen Untersuchungen in den Kapiteln 7.5 und 8 wird deutlich, daß bei den dort untersuchten Konzentrationen und Salzgehalten alle drei Einflüsse auf die Diffusion zusammen berücksichtigt werden müssen. Bei bisherigen Untersuchungen der Diffusion kolloidaler Partikel wurde immer versucht, durch geeignete Präparation mindestens einen Einfluß vernachlässigen zu können.

### 4.1 Elektroviskoser Effekt

Prinzipiell lassen sich die elektroviskosen Effekte in Einzelteilchen- und Mehrteilcheneffekt trennen [67]. Im ersten Fall kommt es nur auf die Ausdehnung der elektrischen Doppelschicht und die Polarisierbarkeit des Gesamtsystems bestehend aus Teilchen und Doppelschicht an. Die Wechselwirkung der kolloidalen Partikel mit den kleinen Ionen beeinflusst die Diffusion [68]. Dieser Effekt bremst die Diffusion der Partikel, da sich Partikel und Doppelschicht gegeneinander verschieben. Solange die Teilchen so weit voneinander entfernt sind, daß sich die Doppelschichten zweier Teilchen nicht überlagern, reicht diese Einzelteilchenbeschreibung aus. Überlagern sich aber die Doppelschichten, so bedeutet dies, daß kleine Ionen die Diffusion beeinflussen, die eigentlich zu einem anderen Partikel gehören. Zur Beschreibung solcher Effekte müssen also mehrere Teilchen herangezogen werden. In diesem Fall wird durch die Überlagerung der diffusen Doppelschichten die direkte Wechselwirkung beeinflusst. Ist die Abschirmlänge  $\kappa^{-1}$  wesentlich kleiner als der mittlere Abstand  $d^*$ , wird ein Überlagern der Doppelschichten nicht erwartet. Dann kann sich auf den elektroviskosen Einzelteilcheneffekt beschränkt werden, der strenggenommen nur bei unendlicher Verdünnung alleine auftritt. Im folgenden werden unterschiedliche Theorien zum elektroviskosen Einzelteilcheneffekt erklärt.

Sehr anschaulich kann der elektroviskose Effekt durch einen effektiven Radius der Partikel  $R^*$  beschrieben werden. Dieser größere Radius entsteht durch die elektrische Doppelschicht, wie sie in Kapitel 2.1.3 beschrieben wurde. Die entscheidende Frage hierbei ist, wieviel von der diffusen Doppelschicht noch zu dem effektiven Partikelradius hinzugezählt werden soll. Bei der Elektrophorese spricht man in ähnlichem Zusammenhang vom Scherradius  $R_S$ . Für  $R^*$  gilt dann [69]:

$$R^* = R_H = a + \xi \cdot \kappa^{-1} \approx R_S. \quad 4.1$$

Hierbei ist  $\xi$  ein experimentell zu bestimmender Faktor, der die Lage des hydrodynamischen Radius angibt. Okubo verwendet  $\xi = 1$  und erhält sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment [70]. Im Vergleich zu Ergebnissen aus elektrophoretischen Messungen erscheint dieser Wert für  $\xi$  viel zu groß [69]. Bessere Übereinstimmung mit der Elektrophorese wurde von

Xu gefunden. Er behauptet sogar, daß mit der Messung des hydrodynamischen Radius in Abhängigkeit von der Salzkonzentration eine weitere Methode zu Bestimmung der Lage des Scherradius vorhanden ist. Weiterhin stellt er fest, daß  $\xi$  unabhängig vom  $\zeta$ -Potential ist. Alle seine Messungen von neun unterschiedlichen Latexsuspensionen mit  $\zeta$ -Potentialen von -20 mV bis -80 mV fallen auf eine Masterkurve [71]. Aus seinen Daten kann für  $\xi$  der Wert 0,2 abgeschätzt werden. Gleichung 4.1 führt mit der Stokes-Einstein-Beziehung (Gleichung 2.17) zu einer monotonen Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Abschirmlänge.

Ein anderer Ansatz von Medina-Noyola versucht, den Einfluß nicht direkt über den Radius, sondern über den Reibungskoeffizienten  $\gamma$  zu beschreiben. Für  $\gamma$  setzt er eine Summe aus einem geometrischen und einem elektroviskosen Anteil an [72]:

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_{el}, \quad \text{mit } \gamma_0 = 6\pi\eta a. \quad 4.2$$

Ausgehend von einer Langevin-Gleichung für geladene Kugeln berechnet er mit Hilfe einer Fluktuations-Dissipations-Relation den Einfluß der Abschirmlänge auf den elektroviskosen Anteil des Reibungskoeffizienten  $\gamma_{el}$ :

$$\gamma_{el} = \frac{(Z^* \cdot e)^2}{48\pi\epsilon\epsilon_0\kappa a^2 D_{kl}} \{1 - (1 + 2\kappa a) \cdot e^{-2\kappa a}\}. \quad 4.3$$

Hierbei bedeutet  $D_{kl}$  die Diffusionskonstante der kleinen Ionen und  $Z^*$  die effektive Ladung. Gleichung 4.3 ist identisch mit den theoretischen Vorhersagen von Booth [73] und Schurr [74]. Gleichung 4.3 sagt für  $\kappa a < 1$  wieder einen Anstieg der Diffusionskonstante voraus. Dieser Anstieg wurde experimentell bisher nur von Petsev und Denkov gemessen [75]. Andere Autoren bestätigen mit ihren experimentellen Ergebnissen die monotone Verringerung des Diffusionskoeffizienten (Gleichung 4.1) [70, 71]. Für  $\kappa a > 1$  stimmen experimentelle Ergebnisse und die Gleichungen 4.1 und 4.3 qualitativ gut überein.

Diese Vorhersagen gelten strenggenommen nur für unendliche Verdünnung. Für endliche Volumenbrüche überlagert sich zuerst das volumenbruchabhängige Verhalten der Diffusion, wie es in nächsten Kapitel beschrieben wird, und bei größeren Volumenbrüchen mit  $\kappa^{-1} > d^*$  auch der elektroviskose Mehrteilcheneffekt.

## 4.2 Theoretische Grundlagen der Hydrodynamik

Die hydrodynamische Wechselwirkung ist ein indirekter Einfluß, der über das Suspensionsmittel übertragen wird. In Harte-Kugel-Systemen wurde dieser Einfluß der Hydrodynamik auf die Diffusion in den letzten Jahren sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht [30, 37, 76]. Bei den Systemen mit abgeschirmter Coulomb-Wechselwirkung gibt es hingegen nur wenige experimentelle Ergebnisse [77], während es an theoretischen Vorhersagen nicht mangelt [9, 75].

Die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung wurde bereits beschrieben und war insbesondere für die prinzipiell unterschiedliche Struktur im Vergleich zu Harte-Kugel-Systemen verant-

wortlich. Hier wird ein entscheidendes Zusammenwirken deutlich: Untersucht man die Kurzzeitselbstdiffusion geladener Kolloide, so hat die Coulomb-Wechselwirkung keinen direkten Einfluß auf das diffusive Verhalten (wie in Kapitel 2.3.2 diskutiert), aber aufgrund des größeren Korrelationslochs im Vergleich zu Harte-Kugel-Systemen wird der Einfluß der hydrodynamischen Wechselwirkung auf die Diffusion unterschiedlich sein.

Die Stokes-Einstein-Relation Gleichung 2.17 beschreibt, wie sich ein einzelnes Teilchen in einer Flüssigkeit diffusiv bewegt. Der Diffusionskoeffizient wird aus dem Quotienten der thermischen Energie und des Reibungskoeffizienten berechnet. Dies ist der einfachste Einfluß der Hydrodynamik. Durch die Bewegung des Partikels durch die Flüssigkeit werden Druck- und Scherwellen erzeugt, die sich in der Flüssigkeit ausbreiten. Sind nun mehrere kolloidale Partikel in der Suspension, so wird die Diffusion des einzelnen Teilchens durch die Bewegung aller anderen Teilchen über diese Wellen beeinflusst. Der Reibungskoeffizient  $\gamma$  wird nun zu einem Tensor zweiter Ordnung, der von den Positionen aller Partikel und der Zeit abhängt. Zur mathematischen Beschreibung der Bewegung der kolloidalen Teilchen werden wieder Gleichung 2.18 und 2.19 verwendet.

Um den Einfluß der hydrodynamischen Wechselwirkung auf den Reibungstensor  $\gamma_{ij}$  zu erfassen, muß die Dynamik der Flüssigkeit mathematisch beschrieben werden. Dazu sind die Kontinuitätsgleichung und die Navier-Stokes-Gleichung (Newtonsche Bewegungsgleichung einer Flüssigkeit) die Grundlage. Die Kontinuitätsgleichung reduziert sich für inkompressible Flüssigkeiten und konstante Dichte auf die Bedingung der Quellenfreiheit:

$$\nabla \cdot \vec{u}(\vec{r}, t) = 0. \quad 4.4$$

Hierbei ist  $\vec{u}(\vec{r}, t)$  die Geschwindigkeit eines infinitesimal kleinen Flüssigkeitselements.

Die Navier-Stokes-Gleichung kann für kleine Reynolds-Zahlen und auf der brownischen Zeitskala auf die sogenannte Creeping-Flow-Gleichung reduziert werden. Diese enthält keine zeitlichen Ableitungen mehr. Die Creeping-Flow-Gleichung kann aber nur in eine Smoluchowski-Gleichung eingesetzt werden, da sie nur auf der brownischen Zeitskala gilt. Dies bedeutet, daß die hydrodynamische Wechselwirkung nur auf dieser Zeitskala instantan ist. Die Creeping-Flow-Gleichung lautet folgendermaßen:

$$\nabla p(\vec{r}, t) - \eta_0 \nabla^2 \vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{F}_{ext}(\vec{r}). \quad 4.5$$

Für dynamische Lichtstreuuntersuchungen reicht diese Beschreibung aus, da die brownische Zeitskala genau das untersuchte Zeitregime ist. Eine weitere wichtige Größe bei der theoretischen Beschreibung der Hydrodynamik ist die Oseen-Matrix. Diese Matrix ist die Green-Funktion zur Creeping-Flow-Gleichung. Mit der Methode der Reflexion kann die Oseen-Matrix und damit der gesuchte Reibungstensor  $\gamma_{ij}$  gefunden werden [8].

### 4.3 Einfluß der Hydrodynamik auf die Kurzzeitdiffusion

Die allgemeine Vorgehensweise zur Berücksichtigung des hydrodynamischen Einflusses auf die Kurzzeitdiffusionskoeffizienten wird anhand der folgenden Gleichung deutlich:

$$D_s(q, \tau) = \frac{D_0 \cdot H(q)}{S(q, \tau)} . \quad 4.6$$

Gleichung 4.6 ist eine Erweiterung der Gleichung 2.22 in dem Sinne, daß sowohl die  $q$ -Abhängigkeit als auch die hydrodynamische Wechselwirkung über  $H(q)$  berücksichtigt wird.  $H(q)$  kann durch Einsetzen des Reibungstensor  $\gamma_{ij}$  folgendermaßen berechnet werden:

$$H(q) = \frac{k_B T}{D_0} \frac{\langle q_i \cdot \gamma_{ij}^{-1} q_j \rangle}{q^2} . \quad 4.7$$

Um nun die Selbst- bzw. Kollektivdiffusion zu berechnen, müssen für  $S(q)$  und  $H(q)$  die beiden Grenzfälle  $q \rightarrow \infty$  und  $q \rightarrow 0$  berechnet werden. Über diese Berechnung erhält man dann auch die Abhängigkeit vom Volumenbruch.

Ist die Suspension hinsichtlich der Reichweite sowohl der direkten Wechselwirkung als auch der hydrodynamischen Wechselwirkung verdünnt, so kann zur Beschreibung der Volumenbruchabhängigkeit der Diffusion eine Virialentwicklung durchgeführt werden:

$$D / D_0 = 1 + H_1 \cdot \Phi + H_2 \cdot \Phi^2 + O(\Phi^3) . \quad 4.8$$

Die Koeffizienten  $H_i$  lassen sich dann durch Integrale über die Paarverteilungsfunktion und sogenannte Mobilitätsfunktionen  $A_S(r)$ ,  $B_S(r)$ ,  $A_K(r)$ ,  $B_K(r)$  berechnen (genauer hierzu in den nächsten Kapiteln). Diese Integrale sind für ein Harte-Kugel-Potential analytisch lösbar, doch bei anderen Wechselwirkungspotentialen müssen Teilintegrale mit numerischen Methoden gelöst werden. Die Mobilitätsfunktionen können exakt berechnet werden, doch reicht es meistens aus, sie in einer Potenzreihe zu entwickeln, deren Konvergenz sorgfältig geprüft wird.  $H_1$ , der Koeffizient der Zweikörper-Hydrodynamik, steht für den direkten Einfluß aller anderen Partikel auf ein einzelnes Partikel. Er berechnet sich durch Integration der Mobilitätsfunktionen über alle Partikelpaare.  $H_2$  hingegen bezeichnet den Koeffizienten der Dreikörper-Hydrodynamik, dieser wird durch ein Doppelintegral berechnet, da nun der Einfluß über den Umweg eines dritten Teilchens berechnet werden muß. Im folgenden werden die Kurzzeitselbst- bzw. Kurzzeitkollektivdiffusion jeweils für ein Harte-Kugel-Potential und für ein abgeschirmtes Coulomb-Potential in Abhängigkeit vom Volumenbruch diskutiert.

### 4.3.1 Kurzzeitselbstdiffusion für ein Harte-Kugel-Potential

Zur Beschreibung der Kurzzeitselbstdiffusion werden zu Gleichung 4.8 erklärende Indizes hinzugefügt:

$$D_s^S / D_0 = 1 + H_1^S \cdot \Phi + H_2^S \cdot \Phi^2 . \quad 4.9$$

Ich werde im folgenden nur auf den ersten Koeffizienten näher eingehen. Ergebnisse für den zweiten Koeffizienten werde ich ohne Erläuterung angeben. Für  $H_1^S$  gilt:

$$H_1^S = \int_0^\infty g(r) \cdot [A_S(r) + 2 \cdot B_S(r)] \cdot r^2 dr . \quad 4.10$$

Hierbei sind  $A_S(r)$  und  $B_S(r)$  die Selbstmobilitätsfunktionen, welche den hydrodynamischen

Einfluß auf ein Teilchen aufgrund von Druck- und Scherwellen beschreibt, die das Teilchen vorher selber erzeugt hat. Diese können nach Jeffrey folgendermaßen entwickelt werden [78]:

$$A_s(r) = -\frac{15}{4}\left(\frac{a}{r}\right)^4 + \frac{11}{2}\left(\frac{a}{r}\right)^6 + O\left(\left(\frac{a}{r}\right)^8\right), \quad 4.11$$

$$B_s(r) = -\frac{17}{16}\left(\frac{a}{r}\right)^6 + O\left(\left(\frac{a}{r}\right)^8\right). \quad 4.12$$

Mit  $g(r) = \exp(-U(r)/k_B T)$ , einer Boltzmannverteilung für die Paarverteilungsfunktion ähnlich dem Percus-Yevick-Abschluß, und einem Harte-Kugel-Potential für  $U(r)$  ergibt sich für  $g(r)$  eine Heavisidesche Stufenfunktion:

$$g(r) = \theta(r - 2a). \quad 4.13$$

Setzt man diese Gleichungen in Gleichung 4.10 ein, so erhält man  $-111/64 = -1,734$ . Diese Lösung wurde erstmals von Benakker und Mazur angegeben [30]. Batchelor berechnet für  $H_1^S$  den Wert  $-1,83$  [79] und Felderhof  $-1,831$  [80]. Sie verwendeten die exakten Resultate für die Mobilitätsfunktionen  $A_s(r)$  und  $B_s(r)$ . Die letzten beiden Werte stimmen besser mit experimentellen Ergebnissen überein. Für den zweiten Koeffizienten wurden Werte von  $0,91$  und  $0,88$  je nach Entwicklung der Mobilitätsfunktionen ermittelt. Die Berechnung mit den exakten Mobilitätsfunktionen ist bei diesem Doppelintegral nicht mehr möglich. Watzlawek und Nägele verbesserten die Genauigkeit des zweiten Koeffizienten durch eine Entwicklung der Mobilitätsfunktionen bis zur 20. Ordnung und eine Monte-Carlo-Integration des Koeffizienten der Dreikörper-Hydrodynamik  $H_2^S$ . Sie erhielten einen Wert von  $0,71$  [9]. Setzt man diese Zahlen in Gleichung 4.9 ein, so erhält man für die Kurzzeitselbstdiffusion bei einem Harte-Kugel-Potential folgenden Zusammenhang:

$$D_s^S / D_0 = 1 - 1,831 \cdot \Phi + 0,71 \cdot \Phi^2. \quad 4.14$$

Es wird deutlich, daß die Selbstdiffusion mit zunehmendem Volumenbruch durch die hydrodynamische Wechselwirkung immer stärker verringert wird.

### 4.3.2 Kurzzeitselbstdiffusion für ein abgeschirmtes Coulomb-Potential

Ausgehend von den Gleichungen 4.11 und 4.12 muß das Integral 4.10 nun mit einer Paarverteilungsfunktion, wie sie für ein Coulomb-Potential gilt, gelöst werden.

Petsev und Denkov verwenden für  $g(r)$  auch eine Boltzmannverteilung. Sie setzen als Wechselwirkungspotential eine Summe aus Harte-Kugel-Potential und elektrischem Potential ein und entwickeln den Anteil mit dem elektrischem Potential bis zur ersten Ordnung. Damit kommen sie zu dem Ergebnis, daß der elektrostatische Einfluß durch einen additiven Term auf den ersten Koeffizienten beschrieben werden kann [75]:

$$H_1^S = -1,831 + H_{1,el}^S. \quad 4.15$$

$H_{1,el}^S$  hängt von der Ladung der Partikel, der Dielektrizitätszahl der Suspension und von der debyeschen Abschirmlänge  $\kappa^{-1}$  ab:

$$H_{1,\text{el}}^{\text{S}} = \frac{(Z^* \cdot e)^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B Ta} \cdot \frac{e^{2\kappa a}}{(1+\kappa a)^2} \int_1^{\infty} -\frac{27}{128} \frac{e^{-2\kappa a s}}{s^5} + \frac{15}{16} \frac{e^{-2\kappa a s}}{s^3} ds. \quad 4.16$$

In Abbildung 4.1 ist die numerische Lösung von Gleichung 4.16 zu sehen. Es wurde mit dem Vorfaktor  $\text{const.} = (Z^* \cdot e)^2 / (4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B Ta)$  normiert. Vergleicht man diese mit den in [75] angegebenen Näherungsformeln Gleichungen 4.17 und 4.18, so erkennt man, daß diese nur für  $\kappa a < 0,1$  und  $\kappa a > 2,3$  gelten:

$$H_{1,\text{el}}^{\text{S}} = \frac{(Z^* \cdot e)^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B Ta} \cdot [0,42 - 1,73 \cdot \kappa a + O(\kappa a)^2] \quad , \text{ für } \kappa a \ll 1, \quad 4.17$$

$$H_{1,\text{el}}^{\text{S}} = \frac{(Z^* \cdot e)^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B Ta} \cdot \frac{0,363}{(\kappa a)^3} \left[ 1 - \frac{3,21}{\kappa a} + O(\kappa a)^{-2} \right] \quad , \text{ für } \kappa a \gg 1. \quad 4.18$$

Setze ich 4.15 in 4.9 ein und vernachlässige ich  $H_2$ , so gilt für  $D_s^{\text{S}}$  folgender Zusammenhang:

$$D_s^{\text{S}} / D_0 = 1 + (-1,831 + H_{1,\text{el}}^{\text{S}}) \cdot \Phi. \quad 4.19$$

Die Werte für  $H_{1,\text{el}}^{\text{S}}$  können für das jeweilige  $\kappa a$ , also für die jeweilige Stärke der Coulomb-Wechselwirkung, aus Abbildung 4.1 abgelesen werden. Da  $H_{1,\text{el}}^{\text{S}}$  immer positiv ist wird die Selbstdiffusion bei einem Coulomb-Potential im Vergleich zu einem Harte-Kugel-Potential wieder beschleunigt.

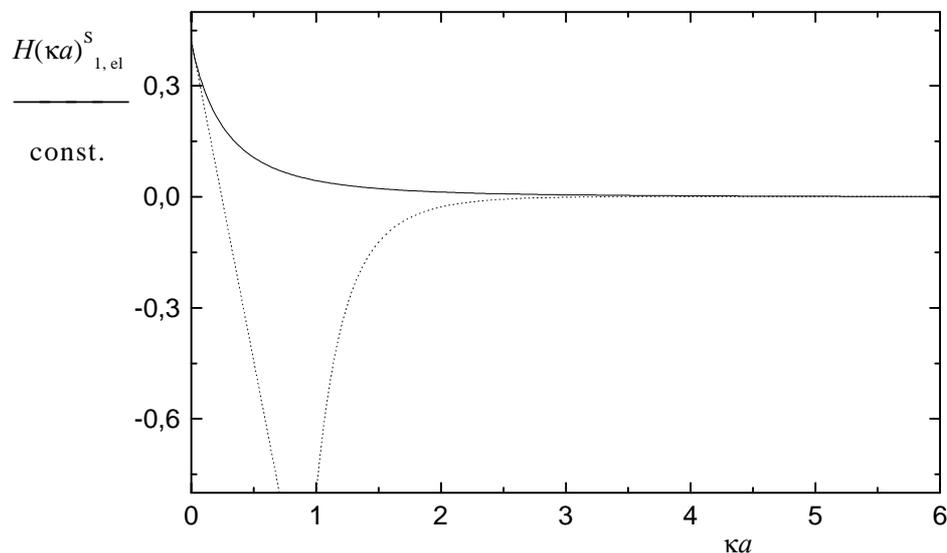


Abbildung 4.1: Numerische Lösung von Gleichung 4.16 normiert mit dem Vorfaktor zur Bestimmung von  $H_{1,\text{el}}^{\text{S}}$  in Abhängigkeit von  $\kappa a$ ; durchgezogene Linie und die Näherungsformeln Gleichungen 4.17 und 4.18; gepunktete Linie.

Watzlawek und Nägele kommen ausgehend von Gleichung 4.6 und 4.7 für  $q \rightarrow \infty$  zu qualitativ und quantitativ anderen Ergebnissen. Durch Entwicklung der Zwei-Partikel-Hydrodynamik bis zur 20. Ordnung und der Drei-Partikel-Hydrodynamik bis zur führenden Ordnung berechnen sie die volumenbruchabhängigen Daten durch eine Monte-Carlo-Integration, wie sie es auch für ein Harte-Kugel-Potential gemacht hatten (vergleiche Kapitel 4.3.1). Doch diesmal mit einem abgeschirmten Coulomb-Potential. Dabei verwenden sie zur Berechnung von  $g(r)$  unterschiedliche Abschlußrelationen. Die Daten lassen sich besonders für minimale Ionenstärke nur durch folgende Potenzfunktion anpassen [9]:

$$D_s^S / D_0 = 1 - \alpha \cdot \Phi^\beta . \quad 4.20$$

Mit typischen Werten für ein abgeschirmtes Coulomb-Potential und mit  $a = 45$  nm erhalten sie  $\alpha = 2,59$  und  $\beta = 1,30$ . Diese Werte sind unabhängig von  $Z^*$ , falls  $Z^*$  größer als 200 ist, und unabhängig von der Methode zur Berechnung von  $g(r)$ , wobei der RMSA-Abschluß die beste Übereinstimmung des berechneten mit einem gemessenen Strukturfaktor liefert. Auch hier zeigt sich wieder, daß Systeme mit Coulomb-Wechselwirkung weniger stark durch die Hydrodynamik beeinflusst werden als Harte-Kugel-Systeme. Diese Ergebnisse können im Modell des effektiven Harte-Kugel-Potentials folgendermaßen motiviert werden. Der detaillierte Verlauf der Paarverteilungsfunktion wird vernachlässigt; wichtig ist nur, daß das Korrelationsloch bei der Coulomb-Wechselwirkung größer ist als bei der Harte-Kugel-Wechselwirkung, da nun der häufigste Abstand nicht mehr der Kontaktabstand, sondern der mittlere Abstand  $d^* = a((3\Phi)/(4\pi))^{-1/3}$  (Gleichung 2.14) ist. Für  $g(r)$  setzt man nun wieder eine einfache Stufenfunktion der Form  $g(r) = \theta(r - d^*)$  ein. Verwendet man die Entwicklung der Mobilitätsfunktionen nur bis zur vierten Ordnung so ergibt sich:

$$A_s(r) \approx -\frac{15}{4} \left(\frac{a}{r}\right)^4 + O(r^{-6}) , \quad B_s \approx 0 . \quad 4.21$$

Damit kann die Zweikörper-Hydrodynamik durch folgendes Integral genähert werden:

$$H_1^S \approx \int_0^\infty g(r) A_s(r) r^2 dr = - \int_0^{d^*} \frac{15}{4} \frac{a^4}{r^2} dr . \quad 4.22$$

Setzt man Gleichung 4.22 in 4.9 ein und verwendet Gleichung 2.14, so erhält man Gleichung 4.20 mit  $\alpha = 2,33$  und  $\beta = 4/3$ . Dieses qualitativ unterschiedliche Verhalten im Vergleich zu Gleichung 4.14 erklärt sich wie folgt: Die Voraussetzung für eine Virialentwicklung ist, daß die Suspension hinsichtlich der Reichweite sowohl der direkten Wechselwirkung als auch der hydrodynamischen Wechselwirkung stark verdünnt ist. Bei Harte-Kugel-Systemen ist dies der Fall. Doch bei einem Coulomb-Potential ist dies nur noch für die Hydrodynamik korrekt. Dies führt zu den Abweichungen von der einfachen Potenzreihe [27]. Eine besondere Herausforderung für diese Arbeit ist es, eben diese Kolloide mit Coulomb-Wechselwirkung hinsichtlich der Volumenbruchabhängigkeit der Selbstdiffusion bis  $\Phi \approx 5\%$  experimentell zu untersuchen, um Aussagen über diese qualitativ unterschiedlichen Vorhersagen zu treffen.

### 4.3.3 Kurzzeitkollektivdiffusion für ein Harte-Kugel-Potential

Erste Berechnungen zur Kollektivdiffusion wurden von Batchelor [79] durchgeführt. Diese Ergebnisse wurden von Felderhof [80] bestätigt. Die Virialentwicklung Gleichung 4.8 für  $D_s^C$  liest sich folgendermaßen, auch hier werden nur die Indizes eingeführt:

$$D_s^C = D_0 \cdot (1 + H_1^C \cdot \Phi + H_2^C \cdot \Phi^2). \quad 4.23$$

Für die Kollektivdiffusion beschränke ich mich auf den ersten Koeffizienten, der sich in fünf Beiträge aufteilt:

$$H_1^C = H_1^V + H_1^O + H_1^D + H_1^K + H_1^S. \quad 4.24$$

Diese fünf Summanden sind im Einzelnen:

Die Virialkorrektur  $H_1^V$  beschreibt den Einfluß des statischen Strukturfaktors und ist gegeben durch:

$$H_1^V = -\frac{3}{a^3} \int_0^\infty [g(r) - 1] \cdot r^2 dr. \quad 4.25$$

Setzt man, wie auch bei allen folgenden Termen, für die Paarverteilungsfunktion wieder die Stufenfunktion  $g(r) = \theta(r - 2a)$  ein, so erhält man  $H_1^V = 8$ .

Der Oseenbeitrag ist der langreichweitige Beitrag der Hydrodynamik, wie er durch die Creeping-Flow-Gleichung beschrieben wird. Verwendet man, daß die Oseen-Matrix die Greensche-Funktion der Creeping-Flow-Gleichung ist, ergibt sich:

$$H_1^O = \frac{3}{a^2} \int_0^\infty [g(r) - 1] \cdot r dr. \quad 4.26$$

Ausführen der Integration liefert den Wert -6.

$H_1^D$  beschreibt die hydrodynamische Dipol-Dipol-Wechselwirkung und ergibt sich zu  $H_1^D = 1$ .

Die beiden restlichen Terme beschreiben über die Mobilitätsfunktionen den kurzreichweitigen Einfluß der Bewegung der Partikel auf die Diffusion. Hierbei wird zwischen Selbst- und Kreuzterm unterschieden. Der Kreuzterm ergibt sich zu:

$$H_1^K = \int_0^\infty g(r) \cdot \left[ A_K(r) + 2 \cdot B_K(r) - 3 \cdot \frac{a}{r} \right] \cdot r^2 dr, \quad 4.27$$

$$A_K(r) = \frac{3}{2} \frac{a}{r} - \left( \frac{a}{r} \right)^3 + \frac{75}{4} \left( \frac{a}{r} \right)^7 + O((a/r)^9), \quad 4.28$$

$$B_K(r) = \frac{3}{4} \frac{a}{r} + \frac{1}{2} \left( \frac{a}{r} \right)^3 + O((a/r)^9). \quad 4.29$$

$A_K(r)$  und  $B_K(r)$  sind die Kreuzterme der Mobilitätsfunktionen. Einsetzen von 4.28 und 4.29 in 4.27 und ausführen der Integration liefert den Wert 0,285.

Als letztes wird der Selbstterm betrachtet. Dieser wurde bereits bei der Kurzzeitselbstdiffusion eingeführt und hat den Wert  $H_1^S = -1,831$ .

Addiert man alle Terme auf, so ergibt sich  $H_1^C = 1,454$ .

Die ersten Berechnungen dieser Integrale stammen von Batchelor. Durch numerische Integration und unter Verwendung der exakten Resultate für die Mobilitätsfunktionen erhielt er  $H_1^C = 1,45$  [79]. Felderhof bestätigte die Ergebnisse von Batchelor durch Entwicklung der Kreuzterme der Mobilitätsfunktionen bis zur 150. Ordnung mit  $H_1^C = 1,454$  [80]. Wird die Entwicklung der Mobilitätsfunktionen für den Selbstterm früher abgebrochen, so erhält man  $H_1^C = 1,56$  [81]. Dies liegt nur an dem Unterschied, wie er in Kapitel 4.3.1 zwischen  $H_1^S = -1,831$  und  $H_1^S = -1,734$  auftritt. Die Kollektivdiffusion wird also durch die hydrodynamische Wechselwirkung beschleunigt.

Es zeigt sich beim Vergleich mit experimentellen Daten, daß der zweite Koeffizient  $H_2$  zur Beschreibung nicht notwendig ist. Wird versucht,  $H_2$  theoretisch zu berechnen, so ergeben sich viel zu große Werte. Dies liegt daran, daß dieser große Wert erst wieder durch sehr viele weitere Koeffizienten der Virialentwicklung korrigiert wird [8].

#### 4.3.4 Kurzzeitkollektivdiffusion für ein abgeschirmtes Coulomb-Potential

Für den Fall stark geladener Partikel und sehr geringer Salzkonzentrationen hat die Hydrodynamik nur einen geringen Einfluß auf die Diffusion, da die mittleren Abstände der Partikel sehr groß sind. In diesem Fall hängt die Kollektivdiffusion nur von der direkten Wechselwirkung ab. Dies wurde in Kapitel 2.3.2 diskutiert. Der andere Grenzfall von schwach geladenen Partikeln und hohen Salzkonzentrationen kann wieder durch ein effektives Harte-Kugel-Potential beschrieben werden, vergleiche hierzu Kapitel 4.3.3. Für moderate Ladungen oder Salzkonzentrationen muß sowohl das direkte Potential als auch die Hydrodynamik berücksichtigt werden.

Petsev und Denkov berechneten auch für die Kollektivdiffusion einen additiven Term, der den elektrostatischen Einfluß beinhaltet [75]. Die Vorgehensweise hier ist analog zu der bei der Selbstdiffusion (Kapitel 4.3.2):

$$H_1^C = 1,454 + H_{1,el}^C \quad 4.30$$

Für  $H_{1,el}^C$  erhalten sie folgenden einfachen Zusammenhang:

$$H_{1,el}^C = \frac{(Z^* \cdot e)^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T a} \cdot \frac{1}{(1 + \kappa a)} \cdot \frac{3}{(\kappa a)^2} = const. \cdot \frac{1}{(1 + \kappa a)} \cdot \frac{3}{(\kappa a)^2} \quad 4.31$$

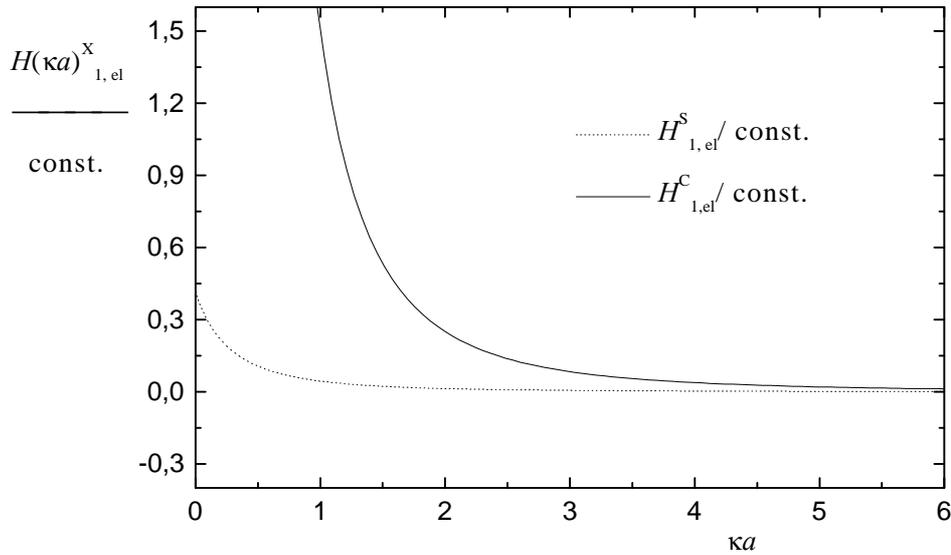


Abbildung 4.2: Gleichung 4.31 für das Verhalten der Kollektivdiffusion (durchgezogene Linie) im Vergleich mit Gleichung 4.16 (gepunktete Linie), wie sie für die Selbstdiffusion gilt.

Gleichung 4.31 ist neben den Ergebnissen für die Selbstdiffusion (aus Abbildung 4.1) in Abbildung 4.2 zu erkennen. Hinsichtlich der Virialentwicklung gilt auch hier wieder, daß diese wegen der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung nur für extrem verdünnte Systeme zu verwenden ist. Offensichtlich ist die wesentlich stärkere Abhängigkeit von  $H_1^C$  von  $\kappa a$  im Vergleich zu  $H_1^S$ . Dies ist verständlich, da die Selbstdiffusion das direkte Wechselwirkungspotential nur über den Umweg der Hydrodynamik spürt, während die Kollektivdiffusion auch direkt beeinflusst wird.

Genz und Klein kamen bei ihren theoretischen Untersuchungen zu qualitativ anderen Ergebnissen. Sie verwendeten Gleichung 4.6 und 4.7 für  $q \rightarrow 0$ . Ausgehend von Beenackers Renormalisierung konnten sie die in Abbildung 4.3 zu erkennenden Ergebnisse für die Kollektivdiffusion einer Suspension mit  $Z^* = 20$  und  $a = 2,5$  nm erzielen [82]. Dazu verwendeten sie den RY- bzw. RMSA-Abschluß. In Abbildung 4.3 ist die Kollektivdiffusion für unterschiedliche Salzgehalte in Abhängigkeit des Volumenbruchs zu sehen. Mit zunehmender Wechselwirkung steigt der Kollektivdiffusionskoeffizient immer stärker mit dem Volumenbruch an. Die Kurven (a) bis (e) sind nicht mit einer Virialentwicklung bis zur ersten Ordnung, wie sie von Petsev und Denkov durchgeführt wurden, in Einklang zu bringen. Bei starker Wechselwirkung (a) und (b) nimmt die Kollektivdiffusion nach einem Maximum wieder ab. Dies liegt an der unterschiedlichen Volumenbruchabhängigkeit von  $S(q)$  und  $H(q)$ , was hauptsächlich durch die unterschiedliche Reichweite beider Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Solche Maxima in der Kollektivdiffusion wurden experimentell bestätigt [83].

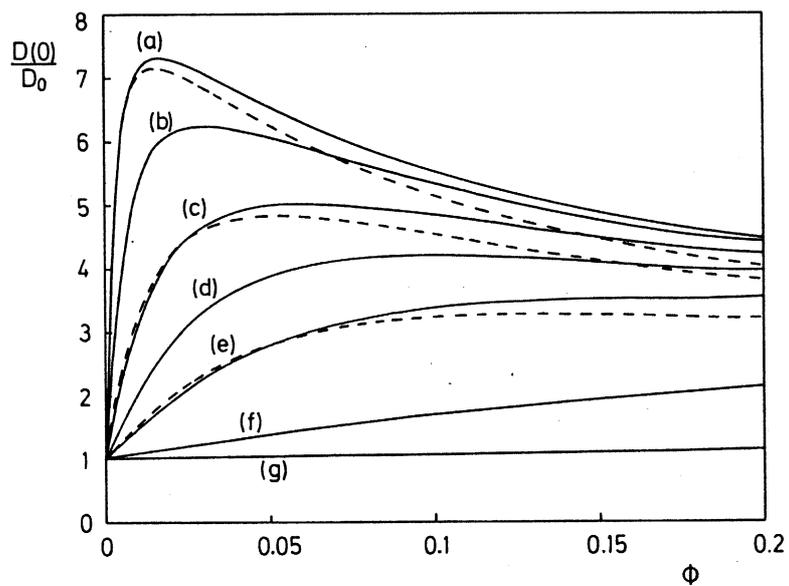


Abbildung 4.3: Kollektivdiffusionskoeffizienten einer kolloidalen Suspension mit  $Z^* = 20$  und  $a = 2,5$  nm, die durchgezogenen Linien sind berechnet mit dem RY-Abschluß und die gestrichelten mit dem RMSA-Abschluß; (a):  $c_s = 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, (b):  $c_s = 2 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, (c):  $c_s = 5 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, (d):  $c_s = 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>, (e):  $c_s = 2 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>, (f):  $c_s = 10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup>, (g): Harte-Kugel-Potential [82].

## 5 Kreuzkorrelationsexperimente zur Mehrfachstreuunterdrückung

Bei der Auswertung von dynamischen Lichtstreuexperimenten ist man darauf angewiesen, daß zur IAKF nur einfach gestreutes Licht beiträgt, da ansonsten die experimentellen Ergebnisse von den üblichen Theorien nicht beschrieben werden. Die theoretischen Beschreibungen der Streulichtfluktuationen aufgrund der Dynamik der Partikel gehen bis auf wenige Ausnahmen davon aus, daß nur einfach gestreutes Licht zur IAKF beiträgt [51]. Ist man an stark turbiden Proben interessiert, so steigt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Photon an mehreren Partikeln gestreut wird. Betrachtet man nun die zuerst auftretende Zweifachstreuung, welche immer noch in der Streuebene stattfindet, dann tragen zur Korrelationsfunktion im allgemeinen zwei verschiedene Fourierkomponenten bei, nämlich die, welche zu den Streuwinkeln der beiden beteiligten Streuprozesse gehören. Während für Einfachstreuung Gleichung 3.2 bzw. 3.9 gilt, müssen bei Mehrfachstreuung Mehrfachintegrale über alle möglichen Streupfade mit Potenzen der Gleichungen 3.2 bzw. 3.9 als Integrand gelöst werden. Die Potenz gibt die Ordnung der Mehrfachstreuung an. Zur Lösung müssen einige nicht triviale Annahmen zum Streupfad und zur Geometrie gemacht werden. Es gibt Versuche, die Mehrfachstreuung auf diese Weise zu berechnen, jedoch wird die Berechnung mit zunehmender Ordnung der Mehrfachstreuung immer schwieriger. Daher beschränken sich die meisten Rechnungen auf Zweifachstreuprozesse [14, 84, 85]. Ein nützliches Resultat dieser Berechnungen ist das Verhältnis von depolarisiert zu polarisiert gestreutem Licht. Andere Theorien gehen von einer Poisson-Verteilung der Mehrfachstreuung aus und versuchen so, die gesamte Mehrfachstreuung zu erfassen [15, 16]. Ausgehend von der Rayleigh-Debye-Gans-Näherung berechnet Dhont sowohl für die SLS als auch für die DLS Korrekturen aufgrund von Zweifachstreuung [17, 86].

Andererseits kann die störende Mehrfachstreuung auch experimentell unterdrückt werden. Hierbei wird im Gegensatz zu den Versuchen in Kapitel 3.4 nicht das zu untersuchende System sondern der experimentelle Aufbau verändert. Die ersten theoretischen und experimentellen Arbeiten hierzu stammen von Phillis [87, 88]. Er schlug vor, zwei gleiche, aber unterscheidbare Experimente aufzubauen und die Intensitäten von diesen kreuzzukorrelieren, d.h.  $G_{12}^l(\vec{q}, \tau)$  zu bilden:

$$G_{12}^l(\vec{q}, \tau) \equiv \langle I_1(\vec{q}, 0) \cdot I_2(\vec{q}, \tau) \rangle. \quad 5.1$$

Die Indizes 1,2 stehen für erstes und zweites Experiment. Gleiche Experimente bedeutet  $|\vec{q}_1 \cdot \vec{q}_2| = |\vec{q}_1| \cdot |\vec{q}_2|$ , d.h. die Streuvektoren müssen in Betrag und Richtung bis auf das Vorzeichen übereinstimmen. Unterscheidbar sind die Experimente, wenn sie verschiedene einfallende Wellenvektoren besitzen, d.h.  $\vec{k}_{i1} \neq \vec{k}_{i2}$ .

Schätzel zeigte theoretisch, daß  $G_{12}^l(\vec{q}, \tau)$  die gleiche physikalische Information enthält wie  $G_{11}^l(\vec{q}, \tau)$ , aber nahezu frei von der störenden Mehrfachstreuung ist [23]. Das zugrunde liegende Prinzip wird an Abbildung 5.1 deutlich. Korreliertes Streulicht ist nur dann zu erwarten, wenn dieselben Streuzentren beteiligt sind. Dies bedeutet, daß nur Licht mit dem gleichen

Streupfad zum Signal der Korrelationsfunktion beiträgt. Weiterhin müssen aber auch alle intermediären Streuvektoren gleich sein. Diese beiden Bedingungen sind in IAKF erfüllt. Betrachtet man aber nun mehrfach gestreutes Licht in IKKF (siehe Abbildung 5.1 unten), dann ergibt sich für den Streuprozess vom ersten zum zweiten Teilchen für die unterschiedlichen Experimente ein verschiedener intermediärer Streuvektor  $\vec{q}_{1AB} \neq \vec{q}_{2AB}$ , da  $\vec{k}_{i1} \neq \vec{k}_{i2}$  ist. Beide Bedingungen für korreliertes Licht, gleiche Streuzentren und gleiche  $q$ -Vektoren für jeden Streuprozess, können also in IKKF nur für einfach gestreutes Licht gleichzeitig erfüllt werden. Dies bedeutet, daß dieses unkorrelierte Licht nur zum Untergrund und nicht zum Signal beiträgt, also  $\beta$  verringert. Dies nennt man auch Dekorrelation von Mehrfachstreuung.

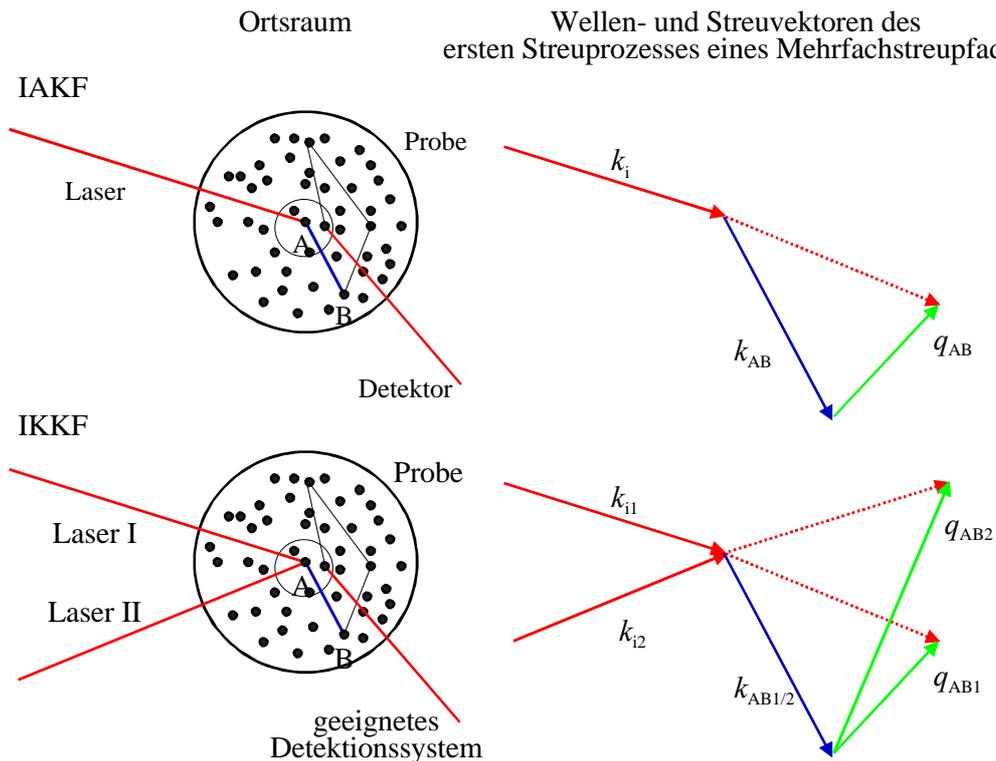


Abbildung 5.1: Unterdrückung der Mehrfachstreuung durch Dekorrelation mit einem Kreuzkorrelationsaufbau, oben: IAKF; unten: IKKF (geeignetes Detektionssystem bedeutet, daß für einfach gestreutes Licht die  $q$ -Vektoren gleich sind, vergleiche dazu Abbildung 5.2, Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4).

Ein anderer experimenteller Weg, trotz Mehrfachstreuung relativ einfach auszuwertende Ergebnisse zu erhalten, ist die DWS (Diffusing Wave Spectroscopy) [18, 19]. Hierbei wird davon ausgegangen, daß ausschließlich mehrfachgestreutes Licht zum Signal beiträgt. Um die Diffusionskoeffizienten aus dem Meßsignal zu extrahieren, müssen bei der Auswertung einige nicht triviale Annahmen gemacht werden. Außerdem geht die räumliche Information verloren, welche bei der DLS über  $q$  zugänglich ist, da das gestreute Licht bei der DWS wegen der langen Streupfade über viele  $q$ -Vektoren mittelt. Bei Kreuzkorrelationsexperimenten hingegen ist man darauf angewiesen, daß überhaupt noch einfach gestreutes Licht den Detektor erreicht. Die experimentelle Grenze ist durch den kleinsten auszuwertenden Intercept gegeben (vergleiche Gleichung 6.6).

Im Folgenden werden unterschiedliche Realisierungen von Kreuzkorrelationsexperimenten vorgestellt. Ausgehend vom  $90^\circ$ -Aufbau von Phillies werden weitere Aufbauten diskutiert, die auch für  $q$ -abhängige Messungen geeignet sind.

## 5.1 Einfaches $90^\circ$ -Experiment

Die ersten Kreuzkorrelationsexperimente wurden zur Unterdrückung der direkten Effekte aufgrund der Detektornichtlinearitäten aufgebaut, siehe Kapitel 6.3. Hierzu wird das Streulicht mit einem Strahlteilerwürfel in zwei Lichtpfade aufgeteilt und diese werden kreuzkorreliert. Diese Methode wird häufig auch Quasikreuzkorrelation genannt und ermöglicht, Verschiebungszeiten  $\tau$  zu verwenden, die ansonsten durch Nachpulsen oder Totzeit des Detektors beeinflusst würden. Hierbei ist die statistische Unabhängigkeit der Nichtlinearitäten beider Detektoren von entscheidender Bedeutung. Dies ist vergleichbar mit der statistischen Unabhängigkeit von Lichtstreuexperimenten mit unterschiedlichen  $q$ -Vektoren oder verschiedenen Streupfaden.

Zur Unterdrückung der Mehrfachstreuung schlug Phillies folgendes einfache Kreuzkorrelationsexperiment vor [87]: Zwei gegenüberliegende Laser mit der gleichen Wellenlänge beleuchten die Probe. Das Streulicht wird mit wiederum zwei gegenüberliegenden Detektoren unter einem Winkel von  $90^\circ$  detektiert. Dieser einfache Aufbau funktioniert nur bei exakt  $90^\circ$ , da zwei Korrelationsfunktionen überlagert werden, für die  $g_{12}^I(90^\circ, \tau) = g_{1'2'}^I(-90^\circ, \tau)$  gelten muß (vergleiche Abbildung 5.2). Weiterhin ist zu bemerken, daß zur Auswertung eine erweiterte Siegert-Relation (Gleichung 5.2) herangezogen werden muß, weil die jeweiligen Telexperimente entgegengesetzte  $q$ -Vektoren besitzen ( $\vec{q}_1 = -\vec{q}_2$ ):

$$g_{12}^I(\tau) = 1 + \beta \cdot \left( \left| \frac{\langle \vec{E}_1(0) \cdot \vec{E}_2^*(\tau) \rangle}{\langle \vec{E}_1 \rangle \cdot \langle \vec{E}_2 \rangle} \right|^2 + \left| \frac{\langle \vec{E}_1(0) \cdot \vec{E}_2(\tau) \rangle}{\langle \vec{E}_1 \rangle \cdot \langle \vec{E}_2 \rangle} \right|^2 \right). \quad 5.2$$

In dieser Gleichung verschwindet in diesem Fall der erste Term in der Klammer, während für  $\vec{q}_1 = \vec{q}_2$  der zweite Term verschwindet. Phillies wies damals schon darauf hin, daß bei Verwendung von zwei unterschiedlichen Laserwellenlängen eine Erweiterung auf  $q$ -abhängige Messungen möglich wäre.

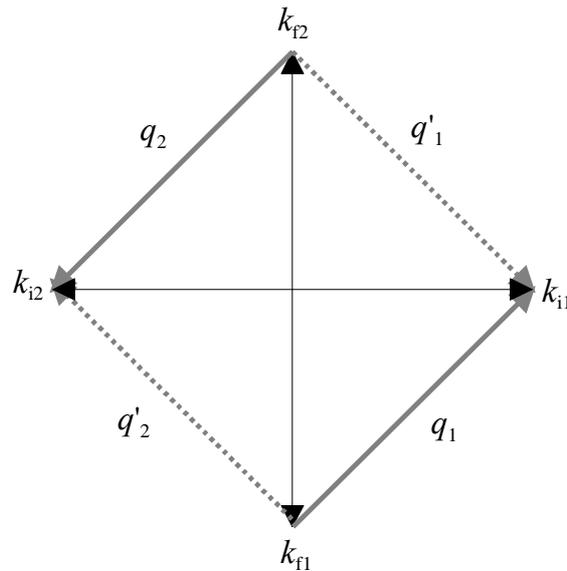


Abbildung 5.2: Wellenvektoren für das  $90^\circ$ -Experiment von Phillies.

## 5.2 Zwei-Farben-Aufbau

Die ersten theoretischen Veröffentlichungen zum Zwei-Farben-Aufbau stammen von Dhont et al. [89]. Da bei dieser Idee die  $q$ -Vektoren nur im Betrag und nicht in ihrer Richtung übereinstimmen, verwendete Mos et al. in einem folgendem Paper den einfachen  $90^\circ$ -Aufbau zur Demonstration der Leistungsfähigkeit der Kreuzkorrelation [90]. 1988 entwickelten Drewel et al. [91] eine Zwei-Farben-Anlage, welche  $q$ -abhängige Messungen ermöglichte. Die Realisierung gleicher Streuvektoren ist in Abbildung 5.3 b) zu erkennen. Für die unterschiedlichen Farben werden die beiden Hauptlinien eines  $\text{Ar}^+$ -Ionen-Lasers ( $\lambda_1 = 514,5 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 488,0 \text{ nm}$ ) verwendet. Diese werden mit einem speziell angefertigtem Köster-Prisma mit dichroitisch beschichteter Schnittfläche separiert. Eine Sendelinse fokussiert beide Strahlen mit dem gleichen Differenzwinkel in die Probe. Auf der Empfangsseite wird das Streulicht mit einer vergleichbaren Linse abgebildet und mit einem Strahlteiler zu den beiden Detektoren geleitet. Die Differenzwinkel auf Beleuchtungs- und Detektionsseite müssen für jeden neuen Streuwinkel nachjustiert werden, um gleiche  $q$ -Vektoren zu erreichen. Vor den jeweiligen Detektoren befinden sich schmalbandige Interferenzfilter zur Separation der Teilerperimente. In der Gruppe in Mainz wurde dieses Experiment mit einer modifizierten Sendeoptik erneut aufgebaut, wie sie auch beim kommerziell erhältlichen Gerät von ALV verwendet wird [56]. Für Vergleichsmessungen und zur Ergänzung bei größeren  $q$ -Vektoren wurde auch diese Anlage verwendet. Eine detaillierte Beschreibung und interessante Anwendungen der kommerziellen Anlage findet man bei Segrè et al. [20]. Die in unserer Arbeitsgruppe aufgebaute Anlage entspricht auf der Detektionsseite noch dem Prototypen und wird in der Dissertation von Niehüser diskutiert [21].

### 5.3 3D-Aufbau

In einem theoretischen Paper über Kreuzkorrelationsexperimente [23] schlug Schätzel neben dem Zwei-Farben-Aufbau noch zwei weitere Geometrien zur Realisierung paralleler bzw. antiparalleler Streuvektoren vor. Dies ist zum einen der mit dieser Arbeit verwirklichte und ausführlich charakterisierte 3D-Aufbau, und zum anderen die Modifizierung des Phyllies-Experimentes mit einer zeitlichen Kodierung zur Unterscheidung beider Einzelexperimente. In Abbildung 5.3 ist die Evolution der Lichtstreuung hinsichtlich der Unterdrückung der Mehrfachstreuung zu sehen. In a) erkennt man das gewöhnliche Lichtstreuexperiment, während in b) das in Kapitel 5.2 erklärte Zwei-Farben-Experiment skizziert ist.

In Abbildung 5.3 c) ist die Anordnung der Wellenvektoren für den 3D-Aufbau gezeigt. Da die verwendeten Wellenlängen gleich sind, muß zur Unterscheidung beider Experimente die gemeinsame Streuebene verlassen werden. Dies führt zu einigen ungewöhnlichen, aber für bestimmte Experimente interessanten Effekten, die in Kapitel 6.1.3 beschrieben werden. Im Vergleich zum Zwei-Farben-Aufbau hat der 3D-Aufbau folgenden wesentlichen Vorteil. Wegen gleicher Wellenlänge in beiden Teilexperimenten ist kein Nachjustieren des Differenzwinkels bei Veränderung des Streuwinkels mehr notwendig. Bei einem Zwei-Farben-Aufbau können die beiden Wellenlängen nicht beliebig gewählt werden; sie müssen nahe bei der spezifizierten Wellenlänge des Achromaten (Sendelinse) liegen, um die Vorteile des Achromaten zu nutzen. Außerdem dürfen sie nur eine kleine Differenz haben, da große Differenzen zu großen Differenzwinkeln führen, welche Linsen mit großer Apertur erfordern. Dies würde die sphärische Aberration vergrößern. Beim 3D-Aufbau treten die eben diskutierten Probleme hinsichtlich der zwei Farben nicht auf, so daß beliebige Wellenlängen eingesetzt werden können und das Experiment so auf den jeweiligen interessierenden  $q$ -Vektorbereich optimiert werden kann. Wir verfolgten an dieser Stelle vorerst das Ziel, möglichst hochkonzentrierte und damit stark turbide Suspensionen zu untersuchen. Daher werden NIR-Laserdioden eingesetzt, um den Streuquerschnitt über die verwendete Wellenlänge (ca. 790 nm) zu verringern. Andererseits ist diese Wellenlänge bei genügend großer Intensität ( $> 5$  mW) noch sichtbar, was die Justage nicht unnötig erschwert.

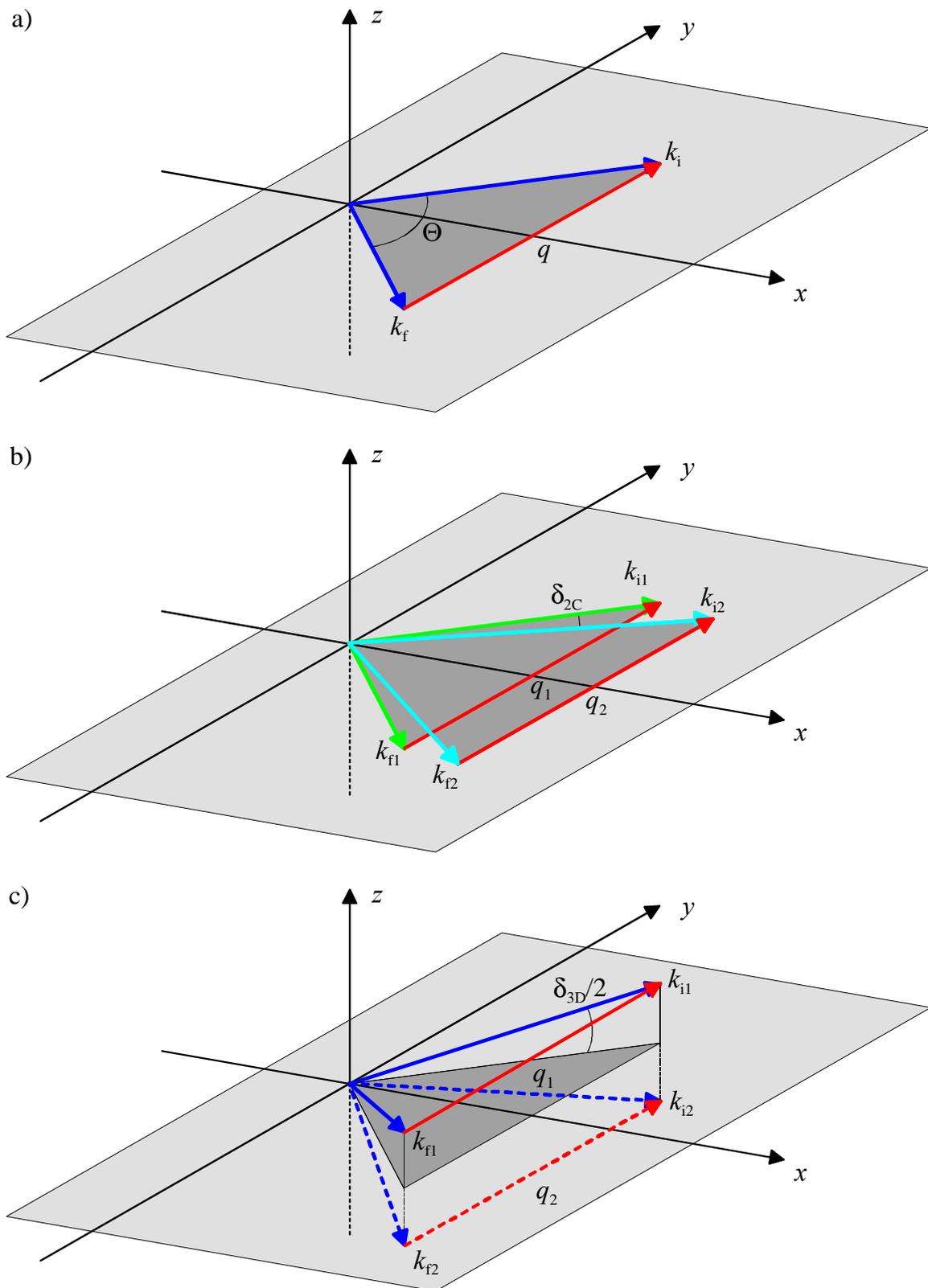


Abbildung 5.3: Evolution der Lichtstreuung  
 a) einfache DLS; b) Zwei-Farben-Aufbau; c) 3D-Aufbau.

## 5.4 Zeitliche Kodierung

Möchte man den  $90^\circ$ -Aufbau von Phillies auf beliebige Winkel erweitern, so kann man dies durch die synchrone Drehung beider Detektoren erreichen (siehe Abbildung 5.4). Nun tragen aber Signale von zwei unterschiedlichen Winkeln zur Kreuzkorrelationsfunktion bei. Man erhält eine Summe aus  $g_a(\Theta, \tau)$  und  $g_b(180^\circ - \Theta, \tau)$ , was für den Spezialfall  $\Theta = 90^\circ$  zu  $2 \cdot g(90^\circ, \tau)$  führt, also im von Phillies durchgeführten Experiment keine besonderen Schwierigkeiten bei der Auswertung hervorruft. Die so gewonnene Korrelationsfunktion kann mit der Nebenbedingung  $\bar{q}_b = \bar{q}_b(\Theta)$  und  $\bar{q}_b = \bar{q}_b(180 - \Theta)$  ausgewertet werden. Voraussetzung hierfür ist aber, daß die jeweiligen Gewichte der Korrelationsfunktionen (also  $I(q) / I_0 = Nb^2 P(q) S(q)$ ) und die  $q$ -Skalierung der Zeitkonstante (i.a.  $q^2$ ) bekannt sind. Um diese Problematik zu umgehen, können die beiden Teilerperimente zeitlich separiert werden. Dazu müssen beide Laserstrahlen synchron mit den entsprechenden Detektoren an- und ausgeschaltet werden [23]. Möchte man bei einer winkelabhängigen Messung Zeit sparen, so könnten die Kreuzkorrelationsfunktionen  $g_a(\Theta, \tau)$  und  $g_b(180^\circ - \Theta, \tau)$  gleichzeitig gemessen werden, indem man den Dualmodus des ALV5000 verwendet ( $\tau_{\min} = 400$  ns) [56]. Um dieses sogenannte „Timecoding“ zu realisieren, müssen Taktraten von ca. 10 MHz erreicht werden. Möglich wäre dies beispielsweise durch elektronisches Schalten der Laserdioden. Das Schalt-signal wird vom Korrelator vorgegeben, der die Detektoren zur Bildung der Kreuzkorrelation wechselseitig auslößt und somit die Ein- und Ausschaltzeit vorgibt. Beim elektronischen Schalten muß besonders auf die Leistungs- und Modenstabilität der Laser geachtet werden.

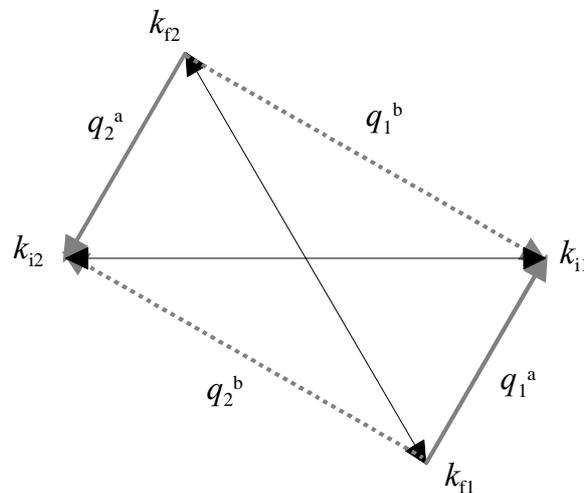


Abbildung 5.4: Modifizierter Phillies Aufbau.

Eine seit kurzem verwendete Kreuzkorrelationsmethode arbeitet mit einer Einstrahlbeleuchtung. Zwei Detektoren mit einem sehr geringen Differenzwinkel senkrecht zur Streuebene detektieren das Streulicht, welches dann kreuzkorreliert wird. Diese Methode geht davon aus, daß der Speckle aufgrund von einfach gestreutem Licht größer ist als der aufgrund von Mehrfachstreuung, da die Mehrfachstreuung von einer größeren Region oberhalb und unterhalb des eigentlichen Meßvolumens detektiert wird. Der Abstand der Detektoren muß also größer sein als der Speckle aufgrund von Mehrfachstreuung, aber kleiner als der Speckle aufgrund von

einfach gestreutem Licht [92, 93]. Bei dieser Methode ist nicht klar, wie effektiv mehrfachgestreutes Licht aus der gleichen Region wie das einfach gestreute Licht unterdrückt wird. Ein Vergleich dieser Methode mit einer Zweistrahlmethode wäre ein wichtiger Test hierfür [94].

## 5.5 Einfluß der Methode auf den Intercept

Der optimale Intercept eines Kreuzkorrelationsexperimentes setzt sich aus folgenden Einzelbeiträgen zusammen:

$$\beta_{\text{opt}} = \beta_m \cdot \bar{\beta}_n \cdot \bar{\beta}_k \cdot \beta_j \cdot \beta_{\text{gv}}. \quad 5.3$$

$\beta_m$  beschreibt den Einfluß der verwendeten Methode,  $\bar{\beta}_n$  den der Nichtlinearitäten beider Detektoren,  $\bar{\beta}_k$  den der Kohärenz beider Detektionssysteme,  $\beta_j$  den der Justage und  $\beta_{\text{gv}}$  den des gemeinsamen Meßvolumens. Hier geht es vorerst nur um den Einfluß der verwendeten Kreuzkorrelationsmethode; die übrigen Faktoren werden in Kapitel 6.1.1 beschrieben. Im Vergleich mit dem Zwei-Farben-Experiment ( $\beta_m = 1$ ) erreicht das 3D-Experiment nur einen maximalen theoretischen Intercept von  $\beta_m = 0,25$ . Dies liegt daran, daß im Zwei-Farben-Aufbau beide Einzelexperimente durch schmalbandige Interferenzfilter effektiv getrennt werden, während beim 3D-Aufbau keine Vorkehrungen getroffen werden, um Licht von Experiment Eins daran zu hindern, in Experiment Zwei detektiert zu werden. Das gleiche gilt natürlich auch umgekehrt. Dieser Effekt, welcher bei jedem Kreuzkorrelationsexperiment auftritt, falls nichts zur Unterdrückung der „falschen“ Intensität getan wird, wird durch folgende Formel beschrieben:

$$G_{12}(\tau) = \langle I_1^i(0) \cdot I_2^i(\tau) \rangle + \langle I_1^i(0) \cdot I_2^{ii}(\tau) \rangle + \langle I_1^{ii}(0) \cdot I_2^i(\tau) \rangle + \langle I_1^{ii}(0) \cdot I_2^{ii}(\tau) \rangle. \quad 5.4$$

Die römischen Ziffern stehen für die jeweiligen Laser und die arabischen für die Detektoren. Betrachten wir zuerst das Zwei-Farben-Experiment. Hier werden alle „falschen“ Intensitäten durch die Interferenzfilter abgeblockt, und man erhält  $G_{12}^{\text{2C}}(\tau) = 0 + \langle I_1^i(0) \cdot I_2^i(\tau) \rangle + 0 + 0$ . Normiert man dies und verwendet die Siegert-Relation (Gleichung 3.7), so erhält man:

$$g_{12}^{\text{2C}}(\tau) = \frac{\langle I_1^i(0) \cdot I_2^i(\tau) \rangle}{\langle I_1^i \rangle \cdot \langle I_2^i \rangle} = 1 + \beta_m \cdot |g_{12}^E(\tau)|^2 = 1 + 1 \cdot |g_{12}^E(\tau)|^2, \text{ also } \beta_m = 1. \quad 5.5$$

Verwendet man nun Gleichung 5.4 für den 3D-Aufbau, so erhöhen der erste, dritte und vierte Summand den Untergrund, da nur der zweite die gewünschte Korrelationsfunktion liefert. Für die normierte Kreuzkorrelationsfunktion erhält man daher:

$$g_{12}^{\text{3D}}(\tau) = \frac{3 \cdot \langle I_1 \rangle \cdot \langle I_2 \rangle + \langle I_1^i(0) \cdot I_2^i(\tau) \rangle}{4 \cdot \langle I_1 \rangle \cdot \langle I_2 \rangle} = 1 + \beta_m \cdot |g_{12}^E(\tau)|^2 = 1 + \frac{1}{4} \cdot |g_{12}^E(\tau)|^2, \text{ mit } \beta_m = 0,25. \quad 5.6$$

Für das Phyllies Experiment liefert Gleichung 5.4 ein ähnliches Ergebnis wie im 3D-Fall, nur daß hier der vierte Summand wieder die gleiche physikalische Information enthält wie der zweite. Es ergibt sich:

$$g_{12}^{\text{PH}}(\tau) = \frac{2 \cdot \langle I_1 \rangle \cdot \langle I_2 \rangle + \langle I_1^i(0) \cdot I_2^{\text{ii}}(\tau) \rangle + \langle I_1^{\text{ii}}(0) \cdot I_2^i(\tau) \rangle}{4 \cdot \langle I_1 \rangle \cdot \langle I_2 \rangle} = 1 + \beta_m \cdot |g_{12}^E(\tau)|^2 = 1 + \frac{1}{2} \cdot |g_{12}^E(\tau)|^2, \text{ mit}$$

$$\beta_m = 0,5. \tag{5.7}$$

Verwendet man die in Kapitel 5.4 beschriebene zeitliche Kodierung für den modifizierten Phyllies Aufbau oder den 3D-Aufbau, so wird der maximale Intercept von 1 wieder erreicht, da keine „falsche“ Intensität detektiert wird.

## 6 Apparative Details zum 3D-Aufbau

In Abbildung 6.1 ist der von mir realisierte Versuchsaufbau in Aufsicht und Seitenansicht dargestellt. Betrachtet man die Aufsicht, so erkennt man einen entscheidenden Vorteil der 3D-Anlage gegenüber dem Zwei-Farben-Experiment. Der Aufbau ist analog einem einfachen Lichtstreuexperiment, wie in Abbildung 3.1, und kann daher bezüglich der Veränderung des Streuwinkels und der möglichen Küvetten (auch Rechteckküvetten) in gleicher Art und Weise eingesetzt werden. In der Seitenansicht ist der konstante, d.h. nicht für jeden Streuwinkel nachzustellende, Differenzwinkel zwischen den beiden Telexperimenten eingezeichnet. Wegen dieser Analogie zum herkömmlichen Lichtstreuexperiment ist es vorstellbar, daß auch einfache Lichtstreuexperimente immer als 3D-Kreuzkorrelation aufgebaut werden, um den Einfluß der Mehrfachstreuung von vorne herein auszuschließen. Doch bevor das realisierte 3D-Experiment im Detail vorgestellt wird, möchte ich auf die generellen Besonderheiten von jedem 3D-Aufbau eingehen.

### 6.1 Besonderheiten eines 3D-Aufbaus

#### 6.1.1 Der maximal mögliche Signalkontrast

Unter Berücksichtigung der Siegert-Relation Gleichung 3.7 kann die Kreuzkorrelationsfunktion der Intensitäten folgendermaßen geschrieben werden:

$$g_{12}^I(\tau) = 1 + \beta_{\text{dec}} \cdot \beta_{\text{opt}} \cdot |g_{12}^E(\tau)|^2, \quad 6.1$$

wobei  $\beta_{\text{dec}}$  ein Maß für die dekorrelierte Mehrfachstreuung ist und das quadrierte Verhältnis von einfach gestreuter zu insgesamt gestreuter Lichtintensität angibt (vergleiche Gleichung 6.6).  $\beta_{\text{opt}} = \beta_m \cdot \beta_n \cdot \beta_k \cdot \beta_j \cdot \beta_{\text{gv}}$  wurde in Kapitel 5.5 eingeführt.  $\beta_m$  gibt die Reduzierung des Intercepts aufgrund der verwendeten Methode an. Für einen 3D-Aufbau ergibt sich  $\beta_m = 0,25$ .  $\beta_n$  beschreibt die indirekten Effekte aufgrund der Detektornichtlinearitäten. Im Vergleich zu den echten gaußschen Fluktuationen des Streulichtes wird die Modulationstiefe des Signals abgeflacht; dies führt zu einer Verringerung des Signalkontrastes. Dieser Effekt hängt im wesentlichen von der Totzeit der verwendeten Detektoren und der Zählrate ab. Für unsere Detektoren und typische Zählraten ergibt sich ein Wert von  $\beta_n \approx 0,9$ . Der Querbalken deutet an, daß hier der Mittelwert (geometrisches Mittel) beider Detektoren verwendet werden muß. Im Detail werden die verwendeten Detektoren und diese Nichtlinearitäten in Kapitel 6.3 beschrieben.

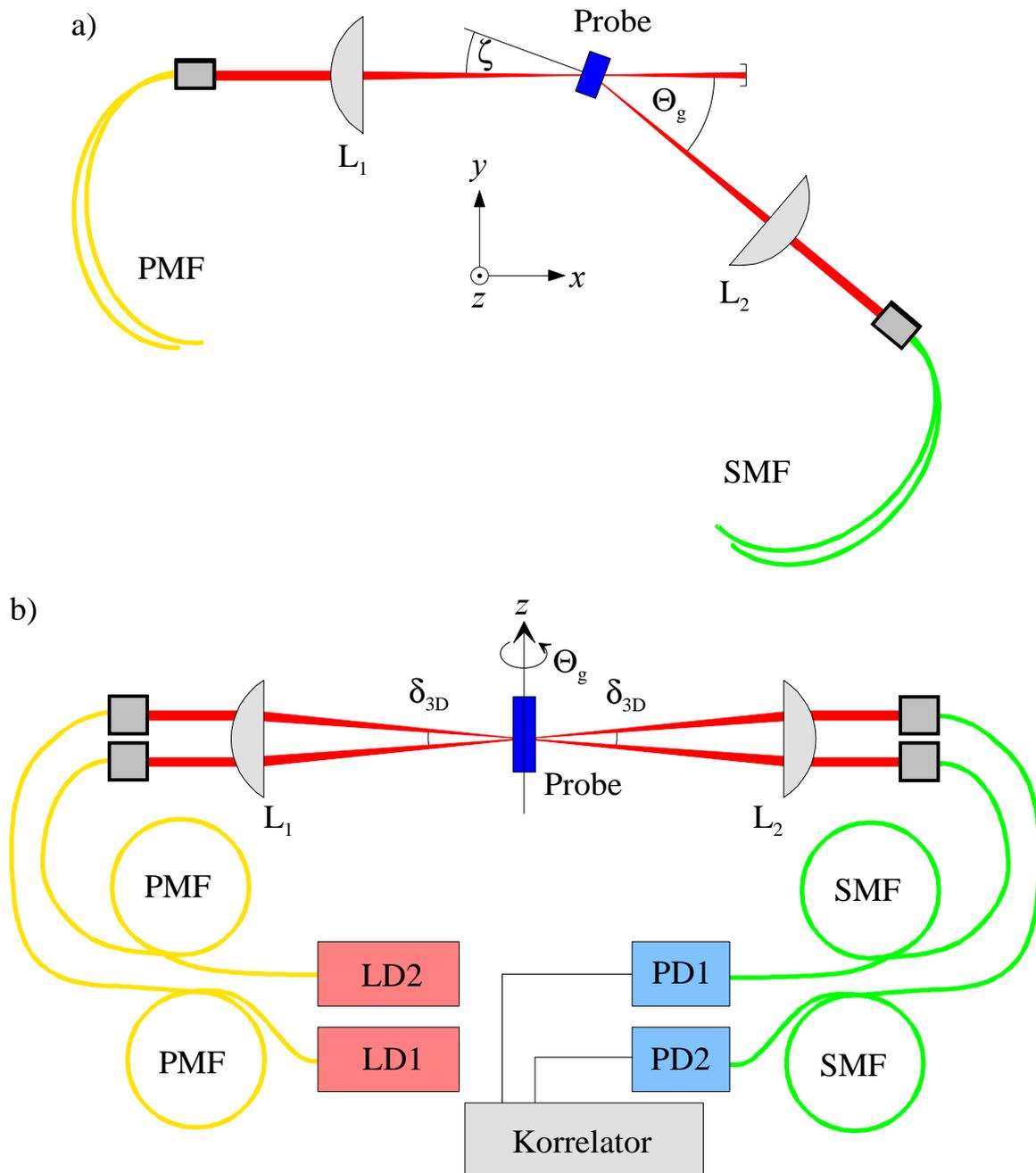


Abbildung 6.1: Versuchsaufbau der realisierten 3D-Kreuzkorrelationsanlage  
 a) Aufsicht, b) Seitenansicht;  
 $L_{1/2}$ : Linsen, LD1/2: Laserdioden, PD1/2: Si-Avalanche-Photodioden,  
 PMF: polarisationserhaltende Faser, SMF: Einmodenfaser.

### 6.1.1.1 Kohärenz der Detektion

Trifft Licht auf eine räumlich inhomogene Probe, so wird durch konstruktive und destruktive Interferenzen ein sogenanntes Specklemuster erzeugt, siehe Abbildung 3.1. Wie in Kapitel 3.2 erklärt werden bei der dynamischen Lichtstreuung die zeitlichen Fluktuationen eines solchen Speckles untersucht. Die charakteristische Größe  $\ell$  des Speckles wird durch die Abbildungsoptik vorgegeben. Dies ist im klassischen Pinhole-Pinhole-Experiment das erste Pinhole, ge-

gebenenfalls mit einer Linse. Die Fläche des zweiten Pinholes  $A$  wird nun an  $\ell^2$  angepaßt, um die Fluktuationen möglichst kohärent zu detektieren; daher wird  $\ell^2$  auch häufig Kohärenzfläche genannt. Wählt man hingegen  $A > \ell^2$  so wird zwar die mittlere Intensität höher, aber das Signal ist nicht mehr voll durchmoduliert, und der Intercept verringert sich. Es wird über unterschiedliche Speckles, je nach Größe des zweiten Pinholes, gemittelt. Ein typischer Wert für einen Pinhole-Pinhole-Aufbau ist  $\bar{\beta}_k \approx 0,9$  [22]. Dieser Effekt ist allgemein bekannt und ausführlich z.B. von Ricka diskutiert [95,96]. Er weist auch drauf hin, daß das Specklekonzept überflüssig wird, wenn Einmodenfasern verwendet werden, da diese automatisch die richtige von der Probe gestreute Mode selektieren. Daher erreichen Detektionssysteme mit Einmodenfasern immer den maximal möglichen  $\bar{\beta}_k = 1$ . Der Balken bedeutet wiederum, daß der Mittelwert (geometrisches Mittel) von beiden Detektionssystemen genommen werden muß. Auch ich habe für den 3D-Aufbau wegen des möglichst großen Signalkontrastes und der einfachen Handhabung Einmodenfasern verwendet.

### 6.1.1.2 Einfluß der Justage

Da bei einem Kreuzkorrelationsexperiment die zwei Einzelexperimente dieselbe physikalische Information beinhalten sollen, ist es offensichtlich, daß beide Streuvolumina und beide Streuvektoren so gut wie möglich übereinstimmen müssen. Da die Justage immer mit Fehlern behaftet ist, reduziert sich der Signalkontrast als Folge der Fehljustage. Für diese Verringerung des Intercepts ist von Schätzel folgende Formel abgeleitet worden [23]:

$$\beta_j = \exp\left(-\frac{(\delta q)^2 \cdot R^2}{4}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(\delta x)^2}{R^2}\right). \quad 6.2$$

Hierbei ist  $R$  der gaußsche Radius des Streuvolumens und  $\delta q$  bzw.  $\delta x$  die Abweichung der beiden Streuvektoren bzw. der beiden Streuvolumina in  $x$ -Richtung voneinander. Gleichung 6.2 wird in Kapitel 7.1 experimentell überprüft.

Selbst bei optimaler Justage gibt es eine Verringerung des Intercepts um den Faktor  $\beta_{gv}$ , da aufgrund der verwendeten Geometrie beide Streuvolumina niemals exakt übereinstimmen. Abbildung 6.2 zeigt in einer Seitenansicht die beiden Streuvolumina und das gemeinsame Streuvolumen für  $\Theta_g = 90^\circ$ . Nur Streulicht aus dem gemeinsamen Streuvolumen trägt zum Signal bei, Streulicht aus den hellgrauen Volumina erhöht den Untergrund. Aus einfachen geometrischen Betrachtungen kann für diesen Faktor  $\beta_{gv}$  folgende Formel berechnet werden:

$$\beta_{gv} = \frac{\langle I_1^{gv} \rangle \cdot \langle I_2^{gv} \rangle}{\langle I_1 \rangle \cdot \langle I_2 \rangle} = \frac{V_{gv}^2}{V_1 \cdot V_2} = \left( \tan \frac{\delta_{3D}}{2} + \tan \frac{\frac{\pi}{2} - \delta_{3D}}{2} \right)^2. \quad 6.3$$

$I_i^{gv}$  ist die Intensität aus dem gemeinsamen Streuvolumen  $V_{gv}$  und  $I_i$  die Intensität aus dem Einzelexperiment  $i$  mit dem Streuvolumen  $V_i$ . Hier wird ein weiterer Vorteil der 3D-Anlage im Vergleich zum Zwei-Farben-Aufbau deutlich: Da der Differenzwinkel zwischen beiden Experimenten nicht verändert werden muß, bleibt der Intercept winkelunabhängig, während er im Zwei-Farben-Aufbau mit zunehmendem Winkel abnimmt, da der Differenzwinkel zunimmt.

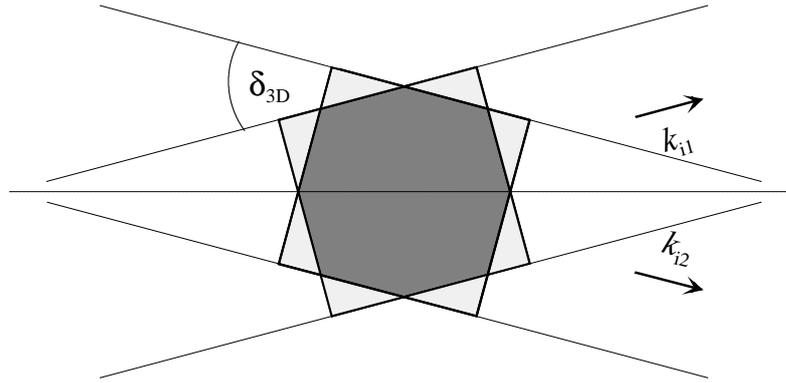


Abbildung 6.2 Gemeinsames Streuvolumen bei optimaler Justage, Seitenansicht für  $\Theta_g = 90^\circ$ ; nur Streulicht aus dem dunkelgrauen Volumen trägt zur IKKF bei.

### 6.1.2 Effektivität der Dekorrelation von Mehrfachstreuung

Ein Maß für die Stärke der Mehrfachstreuunterdrückung ist das Verhältnis von Mehrfachstreubeiträgen in Kreuzkorrelation zu denen in Autokorrelation. Dies kann berechnet werden. Schätzel leitete für die Effektivität  $\xi$  der Dekorrelation von Zweifachstreuung für Streuvolumina mit dem gaußschen Radius  $R$  folgende Formel her [23]:

$$\xi = 1 - \frac{\langle \vec{E}_1^{(d)}(0) \cdot \vec{E}_2^{(d)}(\tau)^* \rangle}{\langle \vec{E}_1^{(d)}(0) \cdot \vec{E}_1^{(d)}(\tau)^* \rangle} = 1 - \frac{(\pi/2)^{1/2}}{R \cdot |\vec{k}_1 - \vec{k}_2|}. \quad 6.4$$

Der Index (d) steht für zweifachgestreutes Licht. Über

$$|\vec{k}_1 - \vec{k}_2| = \frac{4\pi n}{\lambda} \cdot \sin(\delta_{3D}/2) \quad 6.5$$

hängt  $\xi$  vom Differenzwinkel ab. Für Mehrfachstreubeiträge höherer Ordnung wird dieser Quotient immer kleiner. In Abbildung 6.3 ist zu sehen, daß die Unterdrückung mit zunehmendem Differenzwinkel immer besser wird. Aber andererseits wird auch das gemeinsame Streuvolumen und damit  $\beta_{gv}$  kleiner. Dieses Verhalten, welches durch Gleichung 6.3 beschrieben wird, ist zusätzlich in Abbildung 6.3 gezeigt. Wegen der Gegenläufigkeit beider Effekte muß ein Differenzwinkel mit genügender Unterdrückung, aber möglichst großem  $\beta_{gv}$  ausgewählt werden. Um dies zu optimieren, haben wir uns für den optimalen Differenzwinkel von  $\delta_{3D} = 5^\circ$  entschieden. Dieser ist als vertikale Linie in Abbildung 6.3 eingezeichnet. Es ergibt sich für  $\xi = 0,990$  und den theoretisch maximal möglichen Signalkontrast  $\beta_{gv} \cdot \beta_m = 0,23$ . Dieser Wert und alle weiteren vorher diskutierten Einflüsse werden im experimentellen Teil bestätigt. Daher ist es auch sehr exakt möglich,  $\beta_{dec}$  und damit das Verhältnis von einfach- zu mehrfachgestreutem Licht gemäß folgender Gleichung zu bestimmen:

$$\beta_{dec} = \frac{\langle I_1^{(s)} \rangle \langle I_2^{(s)} \rangle}{\langle I_1 \rangle \langle I_2 \rangle}. \quad 6.6$$

Formel 6.6 ist wichtig zur Korrektur von Meßdaten aus der statischen Lichtstreuung, um z.B. mehrfachstrefreie Form- und Strukturaktoren zu bestimmen. Es sei darauf hingewiesen, daß

$\beta_{\text{dec}}$  nichts mit der oben erwähnten Effektivität  $\xi$  zu tun hat, denn diese ist nur eine Apparatekonstante. Strenggenommen gilt Gleichung 6.6 nur für den Fall  $\xi = 1$ . Für den Fall  $\xi < 1$  steht in Gleichung 6.6 im Zähler nicht die einfach gestreute Lichtintensität, sondern die Lichtintensität, die zum Signal beiträgt, also für  $\xi = 0,990$  auch 1 % mehrfach gestreutes Licht. Der Meßfehler in  $\beta$  ist größer als diese einprozentige Abweichung, so daß dieser Unterschied vernachlässigt werden kann.

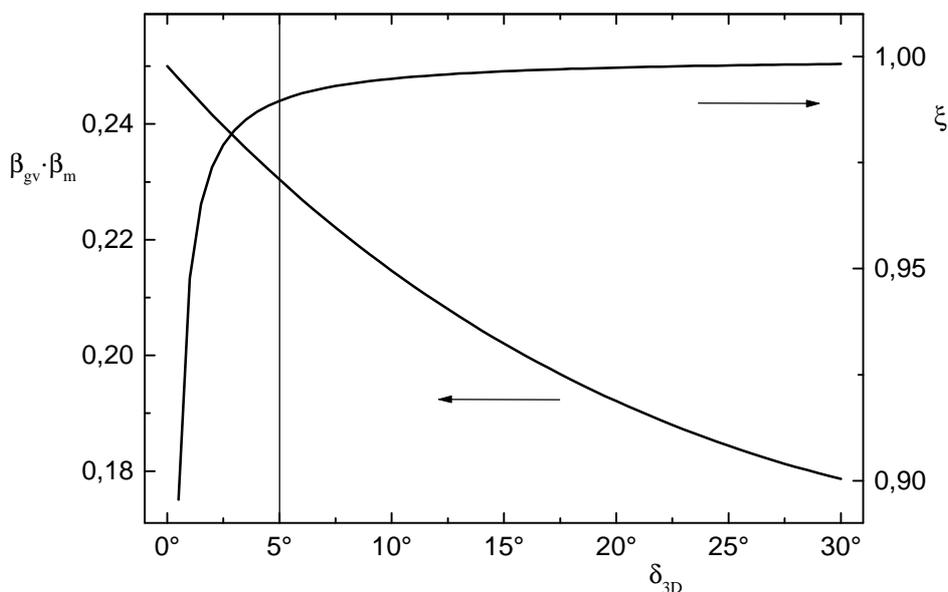


Abbildung 6.3: Effektivität  $\xi$  der Mehrfachstreuunterdrückung für  $R = 125 \mu\text{m}$  und der Einfluß des gemeinsamen Streuvolumens auf  $\beta_{\text{gv}} \cdot \beta_{\text{m}}$  in Abhängigkeit vom Differenzwinkel.

### 6.1.3 Exakte Berücksichtigung der Polarisation

Die beiden im folgenden beschriebenen Effekte werden bei sehr genauen  $q$ - oder polarisationsabhängigen Messungen für Goniometerwinkel größer als  $150^\circ$  wichtig. Grundlegendes Phänomen ist die Verkippung  $\Delta$  der Streuebene bezüglich der Symmetrieebene mit zunehmendem Goniometerwinkel  $\Theta_{\text{g}}$ . Veranschaulichen kann man sich diesen Effekt, indem man die beiden Extremfälle betrachtet: Im ersten Fall  $\Theta_{\text{g}} = 0^\circ$  entspricht der Verkippungswinkel zwischen der Streuebene und der Symmetrieebene dem halben Differenzwinkel  $\Delta = \delta_{3\text{D}}/2$ , während im zweiten Extremfall  $\Theta_{\text{g}} = 180^\circ$   $\Delta = 90^\circ$  gilt. Sie führt dazu, daß der Streuwinkel  $\Theta$  nicht mehr dem Goniometerwinkel  $\Theta_{\text{g}}$  entspricht. Der eigentliche Streuwinkel  $\Theta$  muß aus dem Goniometerwinkel  $\Theta_{\text{g}}$  und dem Differenzwinkel  $\delta_{3\text{D}}$  berechnet werden. Formeln für diese Zusammenhänge werden im Anhang II hergeleitet. Der Zusammenhang zwischen  $\Delta$  und  $\Theta_{\text{g}}$  bzw.  $\Theta$  und  $\Theta_{\text{g}}$  ist in Abbildung 6.4 gezeigt. Dort ist auch zu erkennen, daß der Unterschied zwischen  $\Theta$  und  $\Theta_{\text{g}}$  erst bei  $\Theta_{\text{g}} > 150^\circ$  bedeutsam wird.

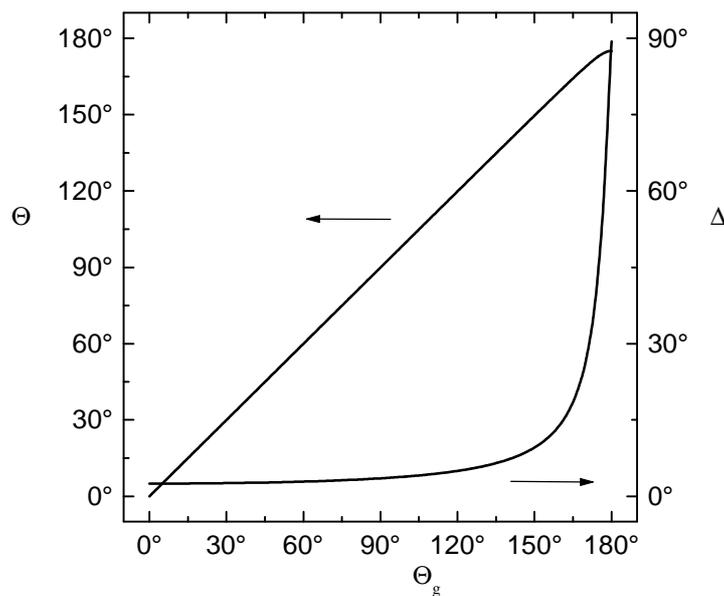


Abbildung 6.4: Zusammenhang zwischen  $\Delta$  bzw.  $\Theta$  und  $\Theta_g$ , für  $\delta_{3D} = 5^\circ$ .

Ein weiterer Effekt aufgrund der Verkipfung der Streuebene betrifft die Polarisation. Da die Polarisationsrichtungen der einfallenden Laserstrahlen nur unverändert bezogen auf die Symmetrieebene bleiben, stehen sie nicht immer senkrecht auf den Streuebene. Dies führt zu einer artifiziellen Depolarisation, da mit zunehmender Verkipfung mit immer größeren Komponenten innerhalb der Streuebene beleuchtet wird. In der Lichtstreuung werden üblicherweise folgende Bezeichnungen zur Beschreibung für polarisationsabhängige Experimente verwendet: Bei den folgenden drei Bezeichnungen steht der Polarisator immer senkrecht zur Streuebene.  $V_V$ -Experiment bedeutet, daß der Analysator auch senkrecht zur Streuebene steht, während  $V_H$  einen parallel stehenden Analysator bezeichnet.  $V_U$  steht für unpolarisierte Detektion. Beim 3D-Experiment ist die Bezugsebene die Symmetrieebene, und Polarisator bzw. Analysator werden der Einfachheit halber vor bzw. hinter den Linsen  $L_1$  und  $L_2$  angeordnet. Formeln für polarisationsabhängige 3D-Experimente werden im Anhang II hergeleitet. Die Zusammenhänge, wie sie von diesen Formeln beschrieben werden, sind in Abbildung 6.5 zu sehen. Ab  $\Theta_g > 150^\circ$  steigt die Intensität im  $V_H$ -Experiment in ähnlicher Weise an, wie sie im  $V_V$ -Experiment kleiner wird. Dieses Verhalten ergibt sich durch die zusätzlichen parallelen Polarisationskomponenten bezogen auf die Streuebene auf der Beleuchtungsseite. Interessant ist, daß durch diese zusätzlichen parallelen Polarisationskomponenten auch in einem  $V_U$ -Experiment die Intensität mit zunehmendem Goniometerwinkel leicht abnimmt, wie in Abbildung 6.5 zu erkennen ist. Weiterhin ist es wichtig zu bemerken, daß das Streulicht immer linear polarisiert bleibt. Bei  $180^\circ$  wäre nach unserer Bezeichnung das  $V_V$ -Experiment bezüglich der Symmetrieebene eigentlich ein  $H_H$ -Experiment bezogen auf die Streuebene.

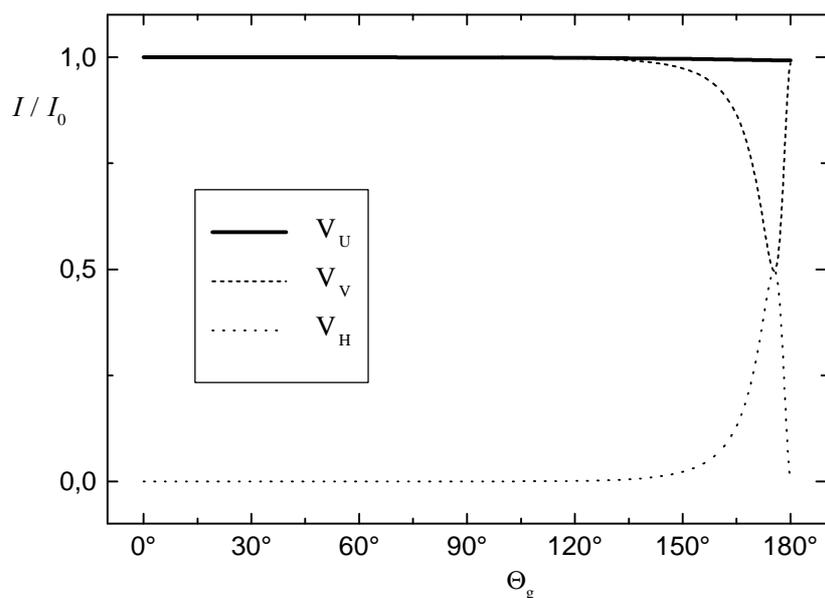


Abbildung 6.5: Polarisationsverhalten für senkrechte Polarisation hinsichtlich der Symmetrieebene des einfallenden Laserstrahls.  $V_U$ : unpolarisierte Detektion,  $V_V$ : Analysator senkrecht zur Symmetrieebene und  $V_H$ : Analysator parallel zur Symmetrieebene.

## 6.2 Charakterisierung des realisierten Experimentes

Anhand der Seitenansicht (Abbildung 6.1) wird nun der Aufbau im Einzelnen erklärt. Das Licht von zwei Laserdioden (LD1 und LD2,  $\lambda \approx 790 \text{ nm}$ ) wird jeweils in eine polarisationserhaltende Einmodenfaser (PMF) eingekoppelt, um radialsymmetrische gaußsche Strahlprofile mit senkrechter Polarisation hinsichtlich der Symmetrieebene (Ebene der Aufsicht) zu erzeugen. Die so erzeugten Beleuchtungsstrahlen treffen parallel mit jeweils dem gleichen Abstand zur optischen Achse auf eine Plankonvexlinse ( $f' = 200 \text{ mm}$ ). Dadurch gelangen beide Strahlen unter jeweils dem gleichen Winkel bezogen auf die Symmetrieebene ( $\delta_{3D}/2 = 2,5^\circ$ , dem optimalen Differenzwinkel) auf die Probe. Auf der Detektionsseite wird die gleiche Linse im gleichen Abstand von der Rotationsachse verwendet. Dieser symmetrische Aufbau gewährleistet eine einfache Justage. Die Lichtwege sind hinter der Linse wieder parallel zur optischen Achse und haben wie auf der Beleuchtungsseite jeweils den gleichen Abstand zu dieser. Das Licht wird in Einmodenfasern (SMF) eingekoppelt, um den größtmöglichen Intercept zu erreichen. Als besonders empfindliche Detektoren im nahen Infrarot werden Si-Avalanche-Photodioden (PD1 und PD2) verwendet, welche für das Einzelphotonenzählen eine besondere Elektronik benötigen. Eine solche Elektronik wurde in Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt des Institutes für Physik realisiert. Diese Detektoren werden in Kapitel 6.3 mit kommerziell erhältlichen Detektoren verglichen.

Faserkoppler und Linse sind gemeinsam sowohl auf der Beleuchtungsseite als auch auf der Detektionsseite auf  $xyz$ -Verstellern montiert. Zusätzlich können die Faserkoppler gegenüber

der Linse in  $yz$ -Richtung und den Eulerwinkeln verstellt werden. Die komplette Detektionseinheit ist auf einem Goniometerarm montiert, der von einem Schrittmotor über ein Getriebe mit einer Auflösung von  $0,02^\circ$  gedreht werden kann. Um Rechteckküvetten in einer  $\Theta/2$ - $\Theta$ -Geometrie zu verwenden, ist auch die Probenhalterung über einen Schrittmotor mit der gleichen Auflösung drehbar befestigt. Runde Küvetten können mittels eines Aufsatzes für das Indexmatchbad zentriert eingesetzt werden. Das Indexmatchbad steht auf einem Taumeltisch mit  $xy$ -Versteller. Es dient dazu Reflexionen an den Küvettenwänden zu verhindern, indem der Brechungsindex der Flüssigkeit an den des Suspensionsmittels angepaßt wird.

### 6.2.1 Laserdioden für die dynamische Lichtstreuung

Wie schon erwähnt werden Laserdioden mit einer Wellenlänge von 790 nm verwendet, um einen möglichst kleinen Streuquerschnitt bei akzeptabler Sichtbarkeit mit dem bloßen Auge zu erreichen. Ein weiterer Vorteil ist ihre Kompaktheit. Laserdioden als Lichtquelle für die dynamische Lichtstreuung zu verwenden ist uneingeschränkt möglich, wenn sie sowohl longitudinalen als auch transversalen Einmodenbetrieb gewährleisten. Wir verwenden GaAlAs Laserdioden mit einer doppelten Heterostruktur (Mitsubishi ML 64114R). Es werden zwei Dioden verwendet, um das in Kapitel 5.4 erklärte zeitliche Kodieren möglicherweise in Zukunft zu implementieren. Die Dioden liefern 50 mW Lichtleistung bei einem Strom von 140 mA. Die Laserschwelle liegt bei 50 mA. Die Wellenlänge wurde vom Hersteller mit  $\lambda = 790$  nm bei  $24^\circ\text{C}$  spezifiziert. Bei Lichtleistungen kleiner ca. 20 mW tauchen zusätzlich longitudinale Moden auf, was anhand einer Verringerung des Intercepts in Autokorrelation festgestellt wurde.

Verwendet man die Laserdiode ohne die Faserkopplung hat das stark elliptische Strahlprofil und der Astigmatismus einen nicht unwesentlichen Einfluß auf den Signalkontrast, da dann eine kohärente Beleuchtung nicht mehr gewährleistet ist. Experimente, bei denen mit einer Laserdiode ohne Faserkopplung beleuchtet wurde, zeigten eine starke Reduzierung des Intercepts, da trotz Einmodendetektion verschiedene Beleuchtungsmoden eingesammelt wurden. Eine sehr elegante Methode, ein gaußsches Strahlprofil zu erzeugen, ist, das Laserlicht durch eine Einmodenfaser zu führen. Hierbei hat man zusätzlich auch noch den Vorteil der platzsparenden und einfachen Justage der Faserenden, die direkt mit einer Kollimatorlinse versehen sind. Wir verwenden polarisationserhaltende Einmodenfasern und Koppler von OZ-Optics [97]. Aufgrund von Koppelverlusten beträgt die maximale Lichtleistung am Faserausgang ungefähr 25 mW.

Um die Wellenlängen über die Temperatur der Laser einzustellen, stecken die Dioden in Kupferblöcken, die mit Peltierelementen auf  $\Delta T = 0,02$  K genau temperiert werden. Dies ist notwendig, damit die  $q$ -Vektoren beider Experimente exakt gleich sind, vergleiche hierzu Kapitel 6.2.1.2. Leistungs- und Temperatursteuerung wurden in Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt selbst entwickelt und gebaut.

### 6.2.1.1 Leistungs- und Polarisationsstabilität

Aufgrund der exakten Temperierung und der Regelung der Lichtleistung bzw. des Stromes wird eine Stabilisierung der Lichtleistung von besser als 0,5 % erreicht. An Abbildung 6.6 unten ist interessanterweise zu erkennen, daß die Lichtleistung besser stabilisiert wird, wenn der Strom die Regelgröße ist. Dann sind die Fluktuationen sogar geringer als 0,1 %. Wenn die Lichtleistung, die über die Monitorphotodiode gemessen wird, die Regelgröße ist, ist die Stabilität mit nur 0,5 % wesentlich schlechter (Abbildung 6.6 oben). Eigentlich würde man erwarten, daß bei Regelung über die Lichtleistung zusätzliche Einflüsse, wie z.B. die Schwankung der Referenzspannung, besser korrigiert werden können. Abbildung 6.6 macht aber deutlich, daß dies nicht der Fall ist. Das Rauschen der Photodiode ist größer als die anderen zusätzlichen Einflüsse. Entscheidend hierfür ist, daß durch die Temperierung der Laserdiode die Temperatureinflüsse keine Rolle mehr spielen. Eine weitere Erklärung der geringen Stabilität bei der Regelung über die Lichtleistung ist die Reflexion an den Faserendflächen, da diese reflektierte Leistung wieder in den Laserresonator einkoppeln kann. Zusätzlich schwankt die Koppeffizienz beim Einkoppeln der Lichtleistung in die Faser aufgrund von thermischen und mechanischen Veränderungen der Faser. Zur Leistungsstabilisierung der Laserdioden wird daher nur der Strom als Regelgröße verwendet.

Die auf der Beleuchtungsseite des Experiments verwendete, polarisationserhaltende Faser kann das Polarisationsverhältnis des Lichtes aus der Laserdiode verändern. Bei einer Überprüfung des Polarisationsverhältnisses mit einem 30 dB Polarisator von Corning [98], der für das Nahe-Infrarot optimiert ist, wurde ein Verhältnis von 16 dB gemessen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem vom Hersteller für die Faser angegebenen Wert von 18 dB [97].

Um die Polarisationschwankungen der Fasern zu ermitteln, wurde das Licht mit einem Strahlteilerwürfel und zwei Polarisatoren in einen senkrecht und einen parallel polarisierten Anteil zerlegt und die Schwankungen der jeweiligen Komponente gemessen. Vergleicht man Abbildung 6.6 unten mit Abbildung 6.7 oben, so ist deutlich zu erkennen, daß die Leistungsschwankungen hinter dem senkrechten Polarisator größer sind; d.h. daß die Polarisationsrichtung zusätzlich zu den Leistungsschwankungen variiert. Man erwartet nun, daß das Licht, was in der einen Polarisationsrichtung fehlt, in der dazu senkrechten Richtung auftaucht, wie auch aus Abbildung 6.7 ersichtlich. Quantitativ konnte dies nicht überprüft werden, da die Empfindlichkeiten beider Detektoren nicht übereinstimmten. Zusammenfassend ist festzuhalten, daß für den geplanten Versuchsaufbau die Leistungs- und Polarisationsstabilität den Anforderungen für exakte Langzeitmessungen entspricht.

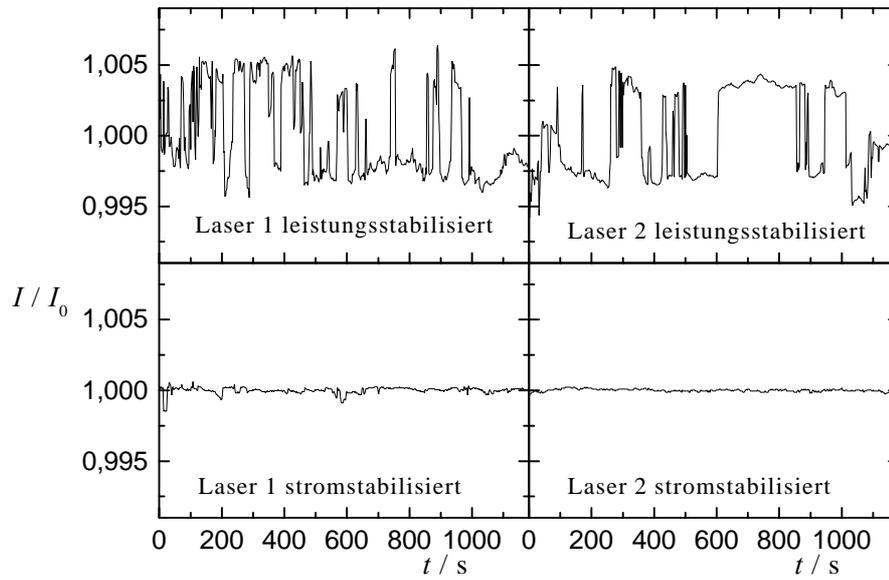


Abbildung 6.6: Leistungsstabilität bei Leistungs- (oben) und Stromregelung (unten); Laser 1 (links) und Laser 2 (rechts).

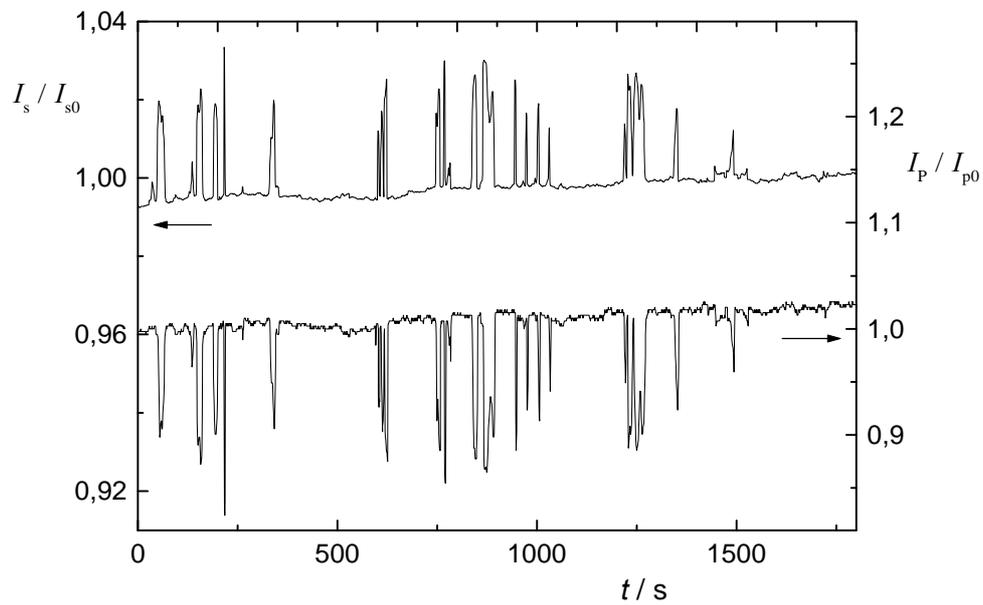


Abbildung 6.7: Leistungsschwankungen in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung, oben senkrechter und unten paralleler Polarisator.

### 6.2.1.2 Kohärenzlänge und Stabilisierung der Wellenlänge

Die Kohärenzlänge der verwendeten Laser wurde mit einem einfachen Michelson-Interferometer bestimmt, indem das Interferenzmuster auf einem Schirm beobachtet wurde und die Weglängendifferenz durch Translation eines Spiegels verändert wurde. Die Messung wurde bei einem maximalen Weglängenunterschied von 4 m abgebrochen, da bei größeren Distanzen die Interferenzringe nur schwer mit dem bloßen Auge sichtbar waren. Es kann also nur festgestellt werden, daß die Kohärenzlänge der Laser größer als 4 m ist. Der Hersteller gibt für vergleichbare Dioden eine Kohärenzlänge von ca. 30 m an. So große Kohärenzlängen werden nicht durch die Güte des Resonators bestimmt, sondern durch das sehr schmale Verstärkungsprofil. Denn bei einer Resonatorlänge von ca. 250  $\mu\text{m}$  (Länge des Halbleiterkristalls) und  $n = 1,77$  (Brechungsindex von GaAlAs) würde die Kohärenzlänge aufgrund der Güte des Resonators nur einige mm betragen [99].

Da sich die Wellenlänge der Laserdioden mit der Temperatur verändert [100], muß dieses Verhalten genauer untersucht werden. Für die Wellenlängenveränderung sind zwei Effekte verantwortlich. Zum einen vergrößert sich die optische Weglänge im Laserresonator mit steigender Temperatur, weil sich der Laserkristall ausdehnt. Zum anderen verschiebt sich das Verstärkungsprofil mit der Temperatur.

Die Änderung der Wellenlängen beider Laserdioden wurde mit einem hoch auflösendem, selbst gebautem Spektrometer gemessen. Das Spektrometer bestand aus einem Reflexionsgitter mit einer Gitterkonstante von  $1,2 \mu\text{m}^{-1}$  und war für 750 nm optimiert. Optimiert bedeutet, daß das Gitter bei dieser Wellenlänge möglichst viel Licht in die erste Ordnung streut. Dies wird durch ein Sägezahnmuster mit einem bestimmten Steigungswinkel erreicht, der auch Blaze-Winkel genannt wird. Das Interferenzmuster wurde in 5 m Entfernung beobachtet, so daß bei einer Ortsauflösung von 1 mm die relative Wellenlänge auf  $\delta\lambda = 0,1 \text{ nm}$  genau bestimmt werden konnte. Abbildung 6.8 zeigt die Meßergebnisse. Die absoluten Zahlen entstehen durch Normierung der Wellenlänge auf 790 nm bei  $24^\circ\text{C}$ , was die Herstellerangabe ist. Die Werte mit der größeren Steigung sind die eigentlichen Meßwerte. Die diskontinuierlichen Stufen mit  $\Delta\lambda \cong 0,35 \text{ nm}$  oder mit Vielfachen davon entsprechen dem longitudinalen Modenabstand, der durch den Brechungsindex von GaAlAs, der typischen Länge des Halbleiterkristalls von 250  $\mu\text{m}$  und der Bedingung für stehende Wellen gegeben ist. Vergleicht man diesen Modenabstand mit der spektralen Breite, die aus der Kohärenzlänge berechnet werden kann, so wird sofort deutlich, daß bei diesen Lasern nur eine einzelne longitudinale Mode anschwingt.

Eine lineare Regression durch die Meßdaten ergibt eine Steigung von 0,25 nm/K. Diese Änderung der Wellenlänge hängt mit der Verschiebung des Verstärkungsprofils zusammen. Ignoriert man die Stufen, so kann eine zweite Steigung bestimmt werden. Diese gehört zur Ausdehnung des Kristalls und hat den Wert 0,06 nm/K. Beide Steigungen sind in Übereinstimmung mit den Daten von Wieman und Hollberg [100]. Um beide Laserdioden mit der gleichen Wellenlänge zu betreiben, wird das Plateau bei  $19^\circ\text{C}$  verwendet. Zur exakten Kontrolle werden beide Laserstrahlen mittels eines Strahlteilerwürfels kollinear auf das Gitter geleitet, um eventuelle Abweichungen besser zu erkennen. Da keine Abweichungen erkennbar waren, stimmen die Wellenlängen mit 788,7 nm bei  $19^\circ\text{C}$  innerhalb der Genauigkeit des Spektrome-

ters überein.

Diese genaue Einstellung der Wellenlänge ist nur für das Kreuzkorrelationsexperiment notwendig. Fasergekoppelte Laserdioden mit einem runden Strahlprofil können ohne besondere Wellenlängenstabilisierung für Autokorrelationsexperimente verwendet werden. Dies zeigen Messungen, bei denen wir bewußt die Temperatur verändert haben. Es wurde in Autokorrelation kein meßbarer Einfluß der Modensprünge festgestellt, während in Kreuzkorrelation der Signalkontrast aufgrund des zunehmenden  $\delta q$  stark abnahm.

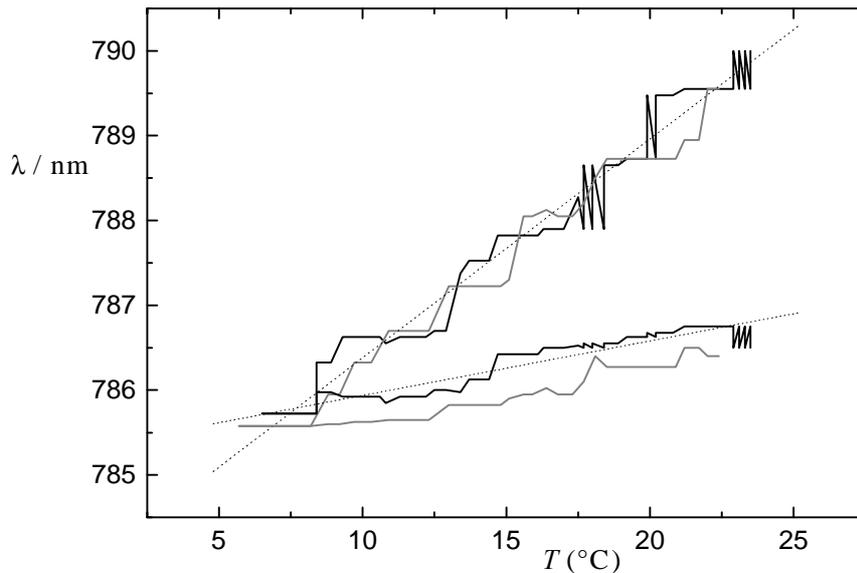


Abbildung 6.8: Wellenlänge beider Laser in Abhängigkeit von der Temperatur, die Kurven mit der geringeren Steigung sind korrigiert indem an den Stellen von Modensprüngen die Stufen abgezogen wurden.

## 6.2.2 Optische Komponenten

Da Transmissions- und Detektionslinse auf den gemeinsamen Fokus justiert werden (vergleiche Abbildung 6.1), kann das Gesamtsystem als afokales Teleskop mit Vergrößerung -1 betrachtet werden. Es werden plankonvexe Singlets aus BK7 (Schott,  $n = 1,511$  bei 790 nm) mit 104,41 mm Krümmungsradius und 8 mm Dicke verwendet. Die effektive fokale Länge beträgt  $f' = 204,3$  mm, die Apertur 61 mm. Der größte Linsenfehler ist bei parallel zur optischen Achse einfallendem Licht die sphärische Aberration; hierdurch wird bei voll ausgenutzter Apertur der Fokus um -8 mm verschoben. Dieser Fehler wird um den Faktor vier reduziert, wenn die Linsen mit der konvexen Seite zum parallel einfallendem Licht zeigen. Da aber ein konfokaler Aufbau immer gewährleistet ist, stört die sphärische Aberration in diesem Experiment nicht. Die Faserkoppler bestehen aus einem Achromaten mit  $f' = 3,9$  mm, daher weist der beugungsbegrenzte Laserstrahl aus der Faser einen Durchmesser von 0,8 mm mit einer Divergenz von 1,25 mrad auf. Diese kleine Divergenz führt zu einer sehr kleinen, aber

nicht verschwindenden Koma. Der Astigmatismus ist vernachlässigbar klein.

Um genaue Aussagen über das gemeinsame Streuvolumen machen zu können, wurden die Parameter der gaußschen Strahltaile berechnet. Dazu wurden die oben angegebenen Daten mit der Zusatzinformation verwendet, daß die Faserkoppler -35 mm vor der Linse sitzen. Für den Rayleigh-Bereich ergab sich 60 mm, für den Radius der Strahltaile  $R = 125 \mu\text{m}$  und für den vollen Divergenzwinkel 4 mrad. Das Ergebnis für  $R$  wird später mit experimentell ermittelten Werten verglichen. Diese Berechnungen wurden mit dem Programm WinLens von Spindler und Hoyer durchgeführt.

### 6.2.3 Mechanische Komponenten und Justage

Wie schon erwähnt, können sowohl auf Beleuchtungsseite als auch auf der Detektionsseite die Linse samt den Kopplern in  $xyz$ -Richtung verstellt werden. Alle vier Koppler können in  $yz$ -Richtung und den drei Eulerwinkeln justiert werden. Die Translationstische besitzen eine Einstellgenauigkeit  $\delta x = 10 \mu\text{m}$ .

Bevor die gesamte Justage im einzelnen genau beschrieben wird, möchte ich auf zwei Eigenschaften eingehen, die schon beim Aufbau berücksichtigt wurden. Zum einen liegen die Rotationsachsen vom Goniometer und vom Probenhalter auf ein und derselben Rotationsachse. Zum anderen müssen die optischen Achsen der beiden Linsen senkrecht auf dieser Rotationsachse stehen. Diese beiden geometrischen Voraussetzungen stimmen nur mit der mechanischen Genauigkeit überein, die beim ersten Aufbauen des Gerätes verwendet wird. Sie werden nicht mehr überprüft oder gar nachjustiert.

Zuerst werden die Wellenlängen beider Laser durch Variation der Temperatur abgeglichen, wie in Kapitel 6.2.1.2 erklärt. Danach wird der Taumeltisch für das Indexmatchbad sowohl zentriert als auch exakt in der Symmetrieebene ausgerichtet. Dazu wird eine Meßuhr am Detektorarm befestigt, mit der in waagerechter Ausrichtung die Zentrität und in senkrechter Ausrichtung die Planarität hinsichtlich der Symmetrieebene überprüft wird. Die Meßuhr wird auf Kontakt mit dem Taumeltisch gebracht und mittels des Goniometerarmes um diesen gedreht. Sind die Abweichungen an der Meßuhr kleiner als  $10 \mu\text{m}$ , so ist die Justage ausreichend. Das Indexmatchbad selbst wird erst später eingebaut.

Ohne daß die beiden Linsen eingesetzt sind, werden nun die Laserstrahlen in Ebenen senkrecht zur Drehachse, also parallel zur Symmetrieebene justiert. Weiterhin müssen beide Strahlen kollinear sein und durchs Drehzentrum gehen. Dazu werden jeweils eine waagerechte und eine senkrechte Nadel am Goniometerarm befestigt. Dieser wird jeweils um  $180^\circ$  gedreht und mit dem senkrechten Versteller auf die jeweils für die Nadeln notwendige Höhe gebracht. Die Translation des senkrechten Verstellers ist innerhalb der mechanischen Genauigkeit des Aufbaus parallel zur Drehachse. Diese Justage wird sukzessive mit der senkrechten bzw. waagerechten Nadel solange durchgeführt, bis keine Abweichungen mehr zu erkennen sind. Am genauesten können diese Abweichungen durch Betrachtung des Beugungsbildes der Nadel beurteilt werden. Dazu wird das Beugungsbild mit einer Linse ( $f = -40 \text{ mm}$ ) aufgeweitet und mit einer Infrarotkamera betrachtet. Falls sich die Nadeln auf der gleichen Seite wie die

Laser befindet, wird mit den Translationsverstellern justiert, andernfalls mit den Versteller für die Eulerwinkel.

Als nächstes werden die Faserkoppler auf der Detektionsseite eingestellt. Hierzu wird unter Verwendung der Translationsversteller und der Versteller der Eulerwinkel maximale Intensität in die Fasern eingekoppelt, indem der Goniometerarm auf  $0^\circ$  gefahren und die Intensität mit einem Leistungsmeßgerät gemessen wird. Maximale Leistung ist dann eingekoppelt, wenn 45 % bis 50 % des einfallenden Lichtes hinter der Faser detektiert wird.

Danach wird die beleuchtungsseitige Linse eingebaut. Alle nun folgenden Justageschritte sollten bei bisher richtiger Justage nur mit den Translationsverstellern funktionieren. Mit der senkrechten Nadel am Goniometerarm wird überprüft, ob die Strahlen nach dem Einbau der Linse noch durch das Drehzentrum gehen. Um dies zu erreichen, werden die waagerechten Versteller der Faserkoppler und die der Linse verstellt. Danach wird das Indexmatchbad eingebaut und mit Flüssigkeit gefüllt. Die senkrechte Nadel muß nun wieder exakt getroffen werden. Ist das nicht der Fall, so muß das Indexmatchbad mit den Teflonschrauben zentriert werden. Mit der waagerechten Nadel wird nun der Kreuzungspunkt beider Laserstrahlen exakt ins Drehzentrum justiert. Hierfür werden nur die senkrechten Translationsversteller der Faserkoppler und die der Linse verwendet. Die Beleuchtungseite ist fertig justiert, wenn die senkrechte und die waagrechte Nadel von beiden Laserstrahlen nach jeweiliger Drehung um  $180^\circ$  und senkrechter Verschiebung des Goniometerarms getroffen werden. Auch diese Justage muß wieder sukzessive mit der senkrechten und waagerechten Nadel überprüft werden.

Nach der kompletten Justage der Beleuchtungsseite wird die Detektionslinse eingebaut. Der Goniometerarm wird auf  $0^\circ$  gestellt. Nur mit den vier Translationsverstellern der Faserkoppler und den dreien der Linse wird maximale Intensität in die Fasern eingekoppelt. Wird eine Koppeleffizienz von 60 % erreicht, so ist auch die Detektionsseite fertig justiert.

Zur Feinjustage wird der Intercept bei verschiedenen Winkeln optimiert. Hierbei wird nur noch das Indexmatchbad mit den Teflonschrauben zentriert und die Fokusslage der detektionsseitigen Linse durch minimales Verschieben der gesamten Linsen-Koppler-Einheit angepaßt.

#### **6.2.4 Besonderheiten bei der Verwendung von Rechteckküvetten**

Solange die mittlere freie, optische Weglänge in der Suspension größer ist als die Abmessungen des Streuvolumens, kann die Mehrfachstreuung durch Reduzierung der Schichtdicke verringert werden. Dies wird bei runden Küvetten durch eine Verringerung des Durchmessers erreicht. Da bei runden Küvetten der Index der Flüssigkeit im Indexmatchbad an den Küvettenindex angepaßt wird, um Reflexionen zu vermeiden, wirkt die Suspension in der Küvette als Zylinderlinse. Der Laserstrahl wird dadurch innerhalb der Streuebene aufgeweitet. Diese Zylinderlinsenwirkung wird durch kleinere Küvettendurchmesser verstärkt. Um die Problematik mit der Zylinderlinse zu umgehen, verwendet man flache Rechteckküvetten in einer  $\Theta/2$ - $\Theta$ -Geometrie. Dies bedeutet, daß die Normale der Küvette immer einen Winkel von  $\zeta = \Theta/2$  mit dem beleuchtenden Laserstrahl bildet (siehe Abbildung 6.1). Diese Geometrie gewährleistet, daß das gemeinsame Streuvolumen immer im Drehzentrum bleibt, und sich

somit  $\beta_{\text{opt}}$  nicht ändert. Wird in dieser Geometrie der Brechungsindex  $n_i$  vom Suspensionsmittel und nicht von der Küvette  $n_g$  durch die Flüssigkeit im Indexmatchbad angepaßt, dann tritt nur ein Strahlversatz  $\delta x$  und keine Ablenkung an der Küvettenwand auf. Mit dem Snellius-Brechungsgesetz und einfachen geometrischen Überlegungen wurde von Schätzel für den Strahlversatz folgende Formel angegeben [23], wobei  $d_g$  die Dicke der Küvettenwand ist:

$$\delta x \approx \left(1 - \frac{n_i}{n_g}\right) \cdot \zeta \cdot d_g. \quad 6.7$$

Bei der Verwendung von Rechteckküvetten in einer  $\Theta/2$ - $\Theta$ -Geometrie mit Indexanpassung an das Suspensionsmittel müssen zwei Effekte bei der statischen Streuung beachtet werden: Erstens wird Licht in Abhängigkeit von  $\zeta$  nach den Fresnel-Formeln reflektiert. Zweitens nimmt die Transmission durch die Probe aufgrund der Veränderung der Weglänge ab. Beide Effekte wurden an einer 1 mm Küvette gemessen. Dazu wurde die Küvette einmal nur mit Wasser gefüllt und für die zweite Messung mit einer turbiden Probe der PS120 ( $\tau = 0,6 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\Phi = 1 \%$ ). Die Meßergebnisse sind in Abbildung 6.9 mit den theoretischen Kurven aus Anhang II zu sehen. Bei der Messung mit Wasser in der Küvette folgen die Meßpunkte der theoretischen Vorhersage aufgrund der Fresnel-Formeln, während mit dem zweiten Experiment eine elegante Methode zur Demonstration der Gültigkeit des Lambert-Beerschen-Gesetzes vorliegt.

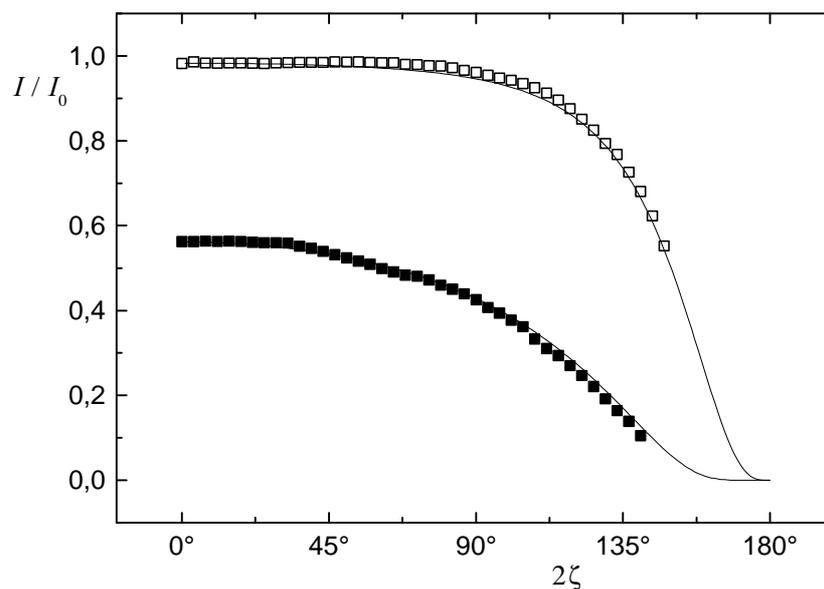


Abbildung 6.9: Transmittierte Intensität ( $\square$ ) mit Wasser in einer 1 mm Küvette, ( $\blacksquare$ ) mit der PS120  $\Phi = 1 \%$  und  $\tau = 0,6 \text{ mm}^{-1}$ , die durchgezogenen Linien sind Gleichung 10.9 und 10.10 aus Anhang II.

Die bisher beschriebenen Effekte haben nur einen Einfluß auf die statische Streulichtintensität. Es wurden aber auch Einflüsse auf den Signalkontrast bei der dynamischen Lichtstreuung untersucht. Ziel war es hier, auch experimentell zu zeigen, daß die  $\Theta/2$ - $\Theta$ -Geometrie diejenige mit der geringsten Fehljustage ist. Weiterhin sollte möglichst genau untersucht werden, was

mit den auftretenden Reflexionen passiert, die an den Grenzflächen von Flüssigkeit und Küvette auftreten. Verläßt man absichtlich die  $\Theta/2$ - $\Theta$ -Geometrie, so reduziert sich der Intercept, da sich das gemeinsame Streuvolumen verringert. In Abbildung 6.10 sind die experimentellen Werte für unterschiedliche  $\Theta_g$  bei Variation von  $\zeta$  eingetragen. Mit Gleichung 6.7 für den Strahlversatz und Gleichung 6.2 für  $\beta_j$  liegen die Gleichungen zur theoretischen Berechnung dieses Effektes vor. Dabei muß zusätzlich beachtet werden, daß  $\delta x$  aus Gleichung 6.7 mit der Projektion auf die Richtung des einfallenden Laserstrahls normiert werden muß. Die so bestimmten theoretischen Kurven sind für verschiedene feste  $\Theta_g$  in Abhängigkeit von  $\zeta$  zusätzlich in Abbildung 6.10 abgebildet. Die theoretischen Kurven stimmen mit den Meßpunkten überein, was für ein richtiges Verständnis des Effekts spricht. Da das Maximum der Kurven bei  $\zeta = \Theta/2$  liegt, konnte also gezeigt werden, daß die  $\Theta/2$ - $\Theta$ -Geometrie wirklich die optimale ist. Weiterhin fällt auf, daß Fehler in  $\zeta$  bei größeren Winkeln zu kleineren Abweichungen führen.

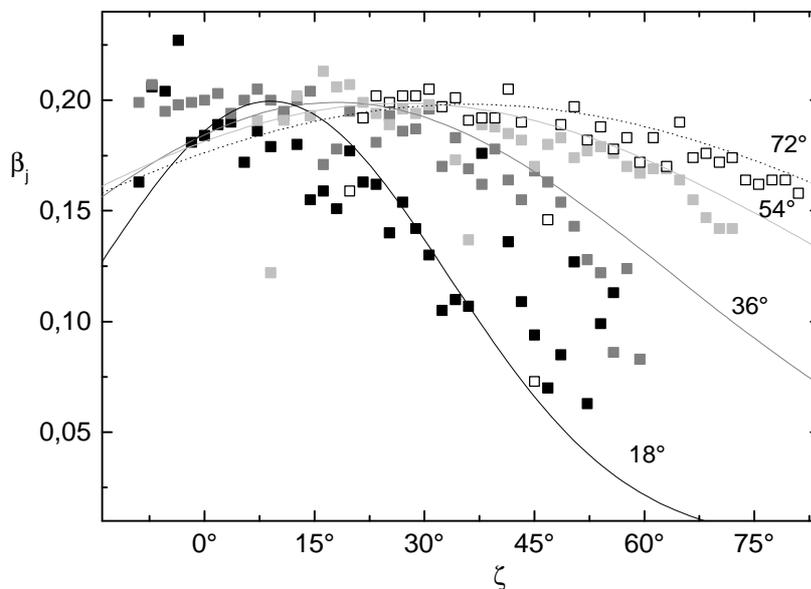


Abbildung 6.10: Verhalten von  $\beta_j$  bei Variation von  $\zeta$  bei verschiedenen  $\Theta_g$ , von dunkel nach hell:  $\Theta_g = \{18^\circ, 36^\circ, 54^\circ, 72^\circ\}$ . Analoges gilt für die Linien, welche die entsprechenden theoretischen Vorhersagen zeigen.

Es gibt jedoch auch einen Fall, in dem eine andere als die  $\Theta/2$ - $\Theta$ -Geometrie sinnvoll ist. Möchte man bei Winkeln größer als  $90^\circ$  messen, so ist es einfacher anstelle der Transmissions- die Reflexionsgeometrie zu verwenden. Bei dieser Geometrie befinden sich Laser und Detektor auf der gleichen Seite der Küvette. Da sehr flache Küvetten verwendet werden, fällt der Reflex vom vorderen Küvettenfenster direkt in den Detektor. Dies liegt an der Symmetrie des 3D-Aufbaus und der  $\Theta/2$ - $\Theta$ -Geometrie. In diesem Fall sind starke Heterodyn-Beiträge die Folge, die den Signalkontrast verringern und die gemessene Zeitkonstante vergrößern (vergleiche Kapitel 3.2). Solange der relative Heterodyn-Beitrag unbekannt ist, macht dieser

Effekt eine korrekte Auswertung unmöglich. Der einfachste Ausweg ist, die Küvette aus der exakten  $\Theta/2$ - $\Theta$  Geometrie um ca.  $2^\circ$  herauszudrehen. Dieser Wert ergibt sich experimentell aus einem Kompromiß zwischen der Verringerung von  $\beta_j$  und des Heterodyn-Effektes.

Auch in Transmissionsgeometrie wurde bei sehr verdünnten Proben bei  $\zeta = \theta/2$  eine leichte Reduzierung des Intercepts gefunden; diese ist auch andeutungsweise in Abbildung 6.10 zu erkennen. Dieser Effekt war aber nicht eindeutig zu reproduzieren. Diese Verringerung des Intercepts kann durch kleine inkohärente Beiträge erklärt werden. Das Licht von Laser 1 wird am ersten Küvettenfenster reflektiert und trifft an der Stelle auf das Indexmatchbad, auf die Detektor 2 schaut. Von dieser Stelle geht der direkte Reflex zwar nicht in Detektor 2, aber diffuses Streulicht kann einen kleinen inkohärenten Beitrag erzeugen. Diese Erklärung wird dadurch untermauert, daß in Autokorrelation kein Effekt zu sehen ist, da ja der „falsche“ Laser für den zusätzlichen inkohärenten Beitrag verantwortlich ist. Nach weiteren systematischen Messungen stellte sich heraus, daß dieser Effekt bei sauberen und intakten Glasflächen vollkommen vernachlässigbar ist. Daher wurden für die eigentlichen Messungen nur Küvetten und Indexmatchbäder mit sauberen und intakten Glasflächen verwendet.

### 6.3 Si-Avalanche-Photodioden als Photonenzähler im NIR

Die maximale Quanteneffizienz  $\eta^*$  von herkömmlichen Photomultipliern liegt im blauen Spektralbereich bei 30 %. Der gut nutzbare spektrale Bereich erstreckt sich von 250 bis 550 nm. Im Roten und Infraroten beträgt  $\eta^*$  weniger als 5 %. Die maximale Quanteneffizienz  $\eta^*$  von Si-Halbleiterdetektoren hingegen ist bei  $\lambda = 800$  nm 90 %. Die spektrale Empfindlichkeit erstreckt sich von 300 bis 1100 nm. Der wesentliche Vorteil der Photomultiplier ist ihre Verstärkung von bis zu  $10^7$ , die es ermöglicht auch einzelne Photonen zu zählen. Um nun die hohe Quanteneffizienz der Siliziumdetektoren im Infraroten zu nutzen, um auch sehr geringe Lichtintensitäten zu detektieren, müssen die Siliziumdetektoren eine interne Verstärkung besitzen. Si-Avalanche-Photodioden (Si-APD) weisen eine interne Verstärkung zwischen  $10^2$  und  $10^6$  auf, je nach Typ und angelegter Hochspannung. Im 3D-Aufbau werden APDs wegen der großen Empfindlichkeit bei  $\lambda = 790$  nm verwendet. Gerade bei Proben mit großer Turbidität, die die besondere experimentelle Herausforderung stellen, ist nur eine geringe Streulichtintensität zu erwarten. Weitere Vorteile im Vergleich zu Photomultipliern sind die geringen Kosten, die moderate Hochspannung und die geringe Größe [101], wobei es mittlerweile auch sehr kleine Photomultiplier mit integrierter Hochspannung gibt [102].

In einer APD wird durch ein Photon ein Elektronen-Loch-Paar erzeugt. Dieses wird in der angelegten Hochspannung so stark beschleunigt, daß es andere Elektronen aufgrund seiner hohen kinetischen Energie mitreißen kann. Es entsteht eine lawinenartige Verstärkung der Ladungsträger. Um einzelne Photonen zu detektieren, muß diese Verstärkung größer als  $10^6$  sein. Dazu muß die Diode oberhalb der Durchbruchspannung betrieben werden. Hierbei tritt die Schwierigkeit auf, daß die erzeugte Lawine abgebrochen (gequencht) werden muß, um erneut ein Photon zu detektieren. Wird eine APD, wie eben beschrieben, betrieben, so spricht man auch vom Geiger-Mode. Aufgrund der Art und Weise, wie das elektronische Quenchen realisiert wird, werden drei Detektortypen unterschieden. In einem sehr ausführlichem Artikel

von Cova et al. werden diese Möglichkeiten vorgestellt [103]. Für den 3D-Aufbau wurde ein periodisch quenchender Detektor entwickelt und in Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt realisiert (vergleiche Kapitel 6.3.2). Diese Eigenbau-Detektoren werden in Kapitel 6.3.4 mit kommerziell erhältlichen APD-Modulen und einem Referenzphotomultiplier verglichen.

### 6.3.1 Die unterschiedlichen Quenchmethoden

Wurde eine Elektronenlawine in der Diode erzeugt, so wird sie durch statistische Fluktuationen unterbrochen, solange der Strom nicht größer als der sogenannte Latch-Strom (ca.  $50 \mu\text{A}$ ) wird. Im Geiger-Mode ist der Lawinenstrom aber immer größer als der Latch-Strom, so daß die Lawine nicht von selbst abbricht. Die Spannung über der Diode muß gesenkt (gequencht) werden, damit der Lawinenstrom kleiner als der Latch-Strom wird. Effektives Quenchen wird normalerweise durch Reduzierung der Spannung auf einen Wert unterhalb der Durchbruchspannung erreicht. Im Gegensatz dazu ist im Sub-Geiger-Mode Quenchen nicht notwendig, da die Hochspannung hierbei permanent unterhalb der Durchbruchspannung liegt. Die Verstärkung erreicht allerdings nur Werte um  $10^2$  [104].

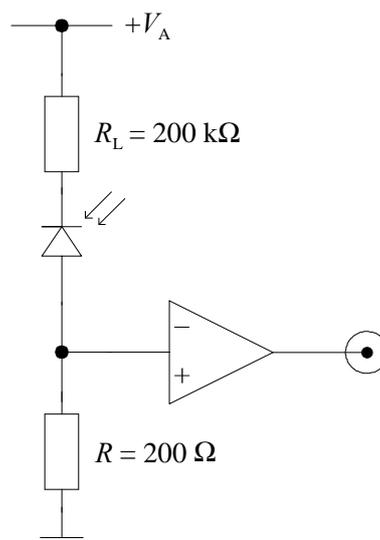


Abbildung 6.11: Schema des passiven Quenchens.

Die einfachste und somit auch historisch erste Methode ist das passive Quenchen. Die grundlegende Elektronik ist in Abbildung 6.11 skizziert [105]. Ein Lastwiderstand  $R_L$  wird in Serie mit der Diode geschaltet. Durch den Lawinenstrom fällt eine Spannung über  $R_L$  ab. Diese reduziert die Spannung über der Diode, so daß der Strom unter den Latch-Strom fällt. Anschließend wird die Verarmungszone der Diode mit der Zeitkonstante  $t_r = R_L \cdot C_D$  wieder aufgeladen, hier ist  $C_D$  die Kapazität der Diode plus die Streukapazität. Mit typischen Werten ( $R_L = 200 \text{ k}\Omega$  und  $C_D = 2 \text{ pF}$ ) ergibt sich  $t_r = 400 \text{ ns}$ . Während dieser Aufladezeit können zwei Zeitbereiche unterschieden werden. Solange die Spannung unterhalb der Durchbruchspannung liegt, ist die Diode vollkommen unempfindlich auf eintreffende Photonen. Wie lange dieser Zustand andauert, hängt von der angelegten Spannung und dem Lastwiderstand ab. Ein typischer Wert ist  $200 \text{ ns}$  [106]. Danach steigt die Empfindlichkeit graduell an, bis die Be-

triebsspannung wieder komplett über der Diode anliegt. Während dieser Zeit können Photonen mit einer geringeren Empfindlichkeit detektiert werden. Diese lange und nicht scharf definierte Totzeit macht solche Geräte für viele Anwendungen, so auch unsere, unbrauchbar.

Eine entscheidende Verbesserung wird mit einer aktiv quencheden Elektronik erzielt [107,108,109]. Eine Skizze zum Verständnis der Elektronik ist in Abbildung 6.12 zu sehen [26]. Der ansteigende Lawinenstrom wird schnell erfaßt und zum aktiven Schalten des Quench-Transistors verwendet. Nach einer gewissen Verzögerungszeit legt der Reset-Transistor die volle Arbeitsspannung wieder an die Diode an. Mit solchen Schaltungen werden Totzeiten von ca. 40 ns erreicht.

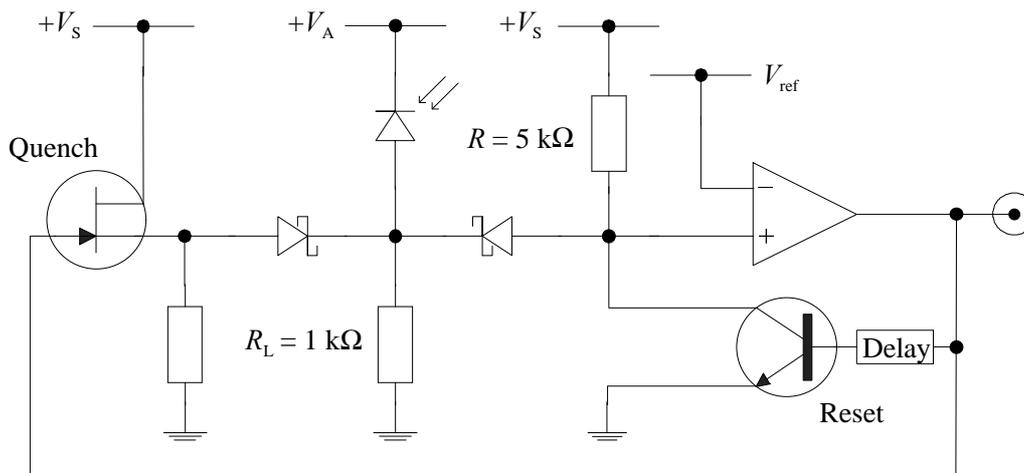


Abbildung 6.12: Schema des aktiven Quenchens.

### 6.3.2 Eigenschaften des periodisch quencheden Detektors

Beim periodischen Quenchen wird die Spannung über der Diode unabhängig von eintreffenden Photonen periodisch unter die Durchbruchsspannung abgesenkt [110,111]. Dies führt zu einfacher und preisgünstiger Elektronik mit einigen Vorteilen des aktiven Quenchens. Denn während der einen Hälfte der Periode ist die Spannung unterhalb des Durchbruchs und damit die Diode vollkommen unempfindlich. Dies ist analog zum aktiven und im krassen Gegensatz zum passiven Quenchen, bei dem die Empfindlichkeit mit der Zeitkonstante des RC-Gliedes langsam wieder ansteigt.

Abbildung 6.13 zeigt die verwendete Elektronik skizzenhaft. Es wird mit einer Frequenz von 10 MHz getaktet, was zu einer theoretischen Totzeit zwischen 50 ns und 100 ns führt. Zu erkennen ist in der Notation von Cova et al. ein AC-gekoppelter, passiv getakteter Schaltkreis, der durch den Takt quencht [103]. Die verwendete dicke Si-APD C30921S [112] ist mit besonders niedriger Dunkelzählrate (3000 Hz bei 5 % Photondetektionswahrscheinlichkeit) spezifiziert. Der Chip verwendet die sogenannte „Reach-through-Struktur“, welche die beste käufliche APD bezüglich Schnelligkeit, geringen Rauschens, kleiner Kapazität und großer Empfindlichkeit auch bei kleinen Wellenlängen ist [113]. Wir verwenden eine „Light-Pipe-Version“, bei der ein kurzes Plexiglasstück von der Öffnung im Gehäuse bis zum Chip reicht,

um das Licht zu leiten. Dies erleichtert das Koppeln an die Einmodenfasern. Der sogenannte „SLIK-chip“ zeigt hinsichtlich Dunkelzählrate und Nachpulsen noch bessere Eigenschaften, ist aber als separates Element nicht kommerziell zu erwerben. Er ist in den Modulen von EG&G eingebaut, die zum Vergleich herangezogen wurden [112].

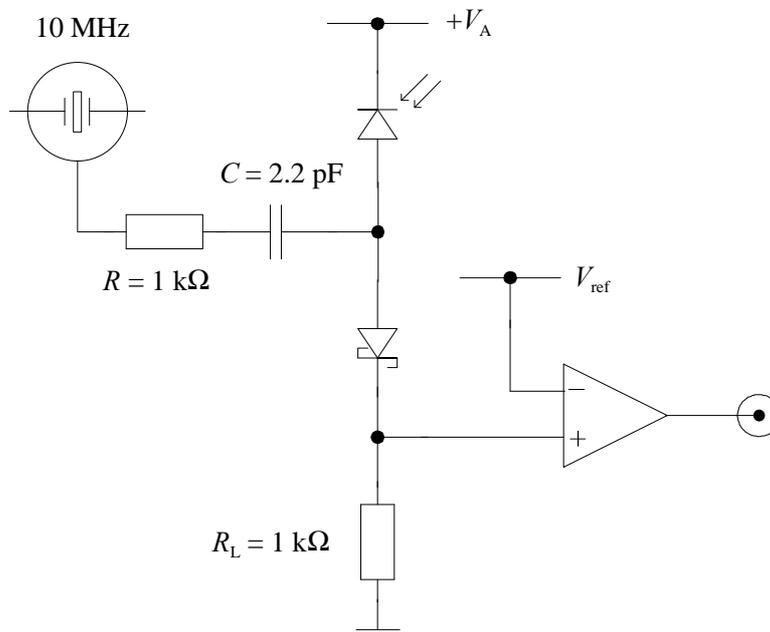


Abbildung 6.13: Schema des periodischen Quenchens.

Photomultiplier zeigen im Vergleich zu APDs nur geringes Nachpulsen. Von Nachpulsen spricht man, wenn auf einen echten Photonenpuls mit charakteristischen Zeitkonstanten weitere Pulse folgen, die nicht durch ein Photon erzeugt wurden. Bei einer APD werden diese Nachpulse durch Prozesse innerhalb des Halbleiters generiert. Der Lawinenstrom füllt Zwischenstufen auf, welche durch Verunreinigungen in jedem Halbleiter vorhanden sind. Wird nach dem Quenchen die Spannung wieder aufgebaut, so können Elektronen aus diesen Niveaus eine neue Lawine auslösen. Höhere angelegte Spannungen können Elektronen aus immer tieferen Niveaus befreien, wodurch die Nachpulswahrscheinlichkeit erhöht wird.

Die Herausforderung beim Design des periodisch gequenchten Detektors war, bei adäquater Detektionsempfindlichkeit  $\alpha$  und einer Totzeit kleiner 200 ns kein übermäßiges Nachpulsen zu erhalten. Um dies zu optimieren, wurde die angelegte Spannung  $U_A$ , die Taktfrequenz, die Symmetrie und die Amplitude des Quenchsignals variiert. Diese wichtigen Parameter können an unseren Detektoren einfach verändert werden, wodurch der Detektor für unterschiedliche Anwendungen optimiert werden kann. Für die DLS wird für eine gute Statistik eine große Zählrate benötigt. Es wäre also sinnvoll durch ein asymmetrisches Quenchsignal die APD nur sehr kurz auszuschalten. Da aber zum Unterdrücken des Nachpulsens ein langes Ausschalten notwendig ist, ist eine Asymmetrie im Quenchsignal für die DLS nicht ratsam. Langes Ausschalten durch ein asymmetrisches Quenchsignal hingegen kann bei Koinzidenzmessungen oder in der Kommunikationstechnik gut eingesetzt werden, um das Nachpulsen effektiv zu unterdrücken. Wird eine schnellere Taktfrequenz als 10 MHz verwendet, um die Totzeit zu verringern, so wird das Nachpulsen wieder stärker, da die Ladungsträger in der Diode nicht

genügend Zeit zum Relaxieren haben (gleicher Effekt wie bei der Asymmetrie mit kurzem Ausschalten). Selbst beim kommerziell erhältlichen aktiv gequenchten Modul wird die Totzeit nicht kleiner als 40 ns gewählt, um zu starkes Nachpulsen zu vermeiden. Aufgrund der beschriebenen Effekte habe ich mich für ein symmetrisches Rechteck mit einer Amplitude von 14 V zum Quenchen entschieden. Wegen des Spannungsteilers wird also mit 7 V gequench. Weiterhin muß sich für eine optimale angelegte Spannung  $U_A$  entschieden werden. Die eigentliche Kenngröße ist die Exzeßspannung  $U_E$  und ergibt sich aus  $U_A = U_E + U_B$ .  $U_B$  bezeichnet die Durchbruchspannung. Wird  $U_E$  vergrößert, so steigt die Photoelektronendetektionswahrscheinlichkeit  $P$  an. Die Empfindlichkeit  $\alpha$  ergibt sich aus dem Produkt von  $P$  und der Quanteneffizienz  $\eta^*$ .  $\eta^*$  ist für die verwendete APD bei  $\lambda = 830$  nm 70 %. Um eine Nachpulswahrscheinlichkeit ähnlich der der kommerziellen Geräte zu erreichen, wird  $U_E = 2$  V gewählt. Damit erhalte ich  $\alpha = P \cdot \eta^* = 5$  %, bei  $\lambda = 830$  nm. Die angelegte Spannung ist besser als 10 mV stabilisiert.

Da die Durchbruchspannung  $U_B$  stark von der Temperatur abhängt und nur die angelegte Spannung  $U_A$  stabilisiert werden kann, muß die Diode temperiert werden. Ansonsten würde sich durch die simultane Änderung der Exzeßspannung  $U_E$  die Empfindlichkeit verändern. Außerdem wird durch das detektierte Licht durch ohmsche Wärme Energie im Chip deponiert, die abgeführt werden muß. Daher steckt die Diode in einem Kupferblock, der über ein Peltierelement auf 19° C mit einer Stabilität von 0,02° C durch einen PID-Regler temperiert wird. Dadurch verändert sich die Durchbruchspannung  $U_B$  auf 220 V; die angelegte Spannung  $U_A$  ist somit 222 V.

Um die Effektivität der Temperierung zu prüfen, wurde der Detektor mit einer Leuchtdiode beleuchtet, die mit 0,12 Hz moduliert wurde. Die Antwort des Detektors ist in Abbildung 6.14 in Abhängigkeit von  $U_A$  und der Lichtleistung der Leuchtdiode zu erkennen. Bei der verwendeten Spannung von 222 V und einer Zählrate kleiner als 0,1 MHz ist kein Temperatureffekt zu erkennen. Dies sind auch die Parameter, die bei den späteren Messungen eingehalten wurden. Nur bei der weiteren Charakterisierung der Detektoren wurde bis zu 1 MHz gemessen. Bei Erhöhung der angelegten Spannung bzw. der Lichtleistung wird der Energieeintrag größer, und der Chip wird nicht mehr so effektiv temperiert. Die Zählrate im Peak entspricht der erwarteten Empfindlichkeit bei der eingestellten Temperatur. Der Chip erwärmt sich sehr schnell (einige ms) und gelangt in einen Gleichgewichtszustand, bei dem er eine höhere Temperatur als der Kupferblock hat; daher die geringere Zählrate auf dem Plateau. Wird nun durch Ausschalten der Lichtquelle der Energieeintrag unterbrochen, so steigt die Empfindlichkeit mit der thermischen Zeitkonstante wieder auf den erwarteten Wert für 19° C an, und damit auch die Dunkelzählrate. Der letzte Effekt ist nur bei der größten angelegten Spannung zu erkennen, da bei allen anderen Messungen die Temperaturdifferenz von Chip und Kupferblock nur sehr klein ist. Weiterhin ist bei höheren angelegten Spannungen auch eine größere Dunkelzählrate zu erkennen. Auch diese Messungen bestätigen, daß  $U_A$  nicht größer als 222 V gewählt werden sollte.

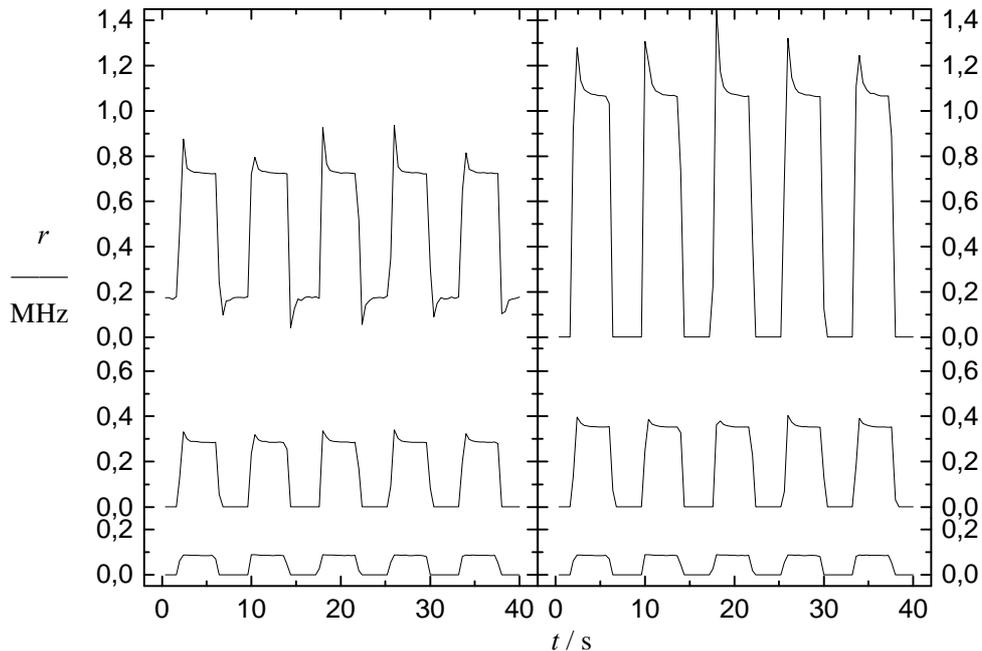


Abbildung 6.14: Temperatureffekte des periodisch gequenchten Detektors;

links: Variation der angelegten Spannung  $U_A$ ; von unten nach oben: 222 V, 224 V, 226 V  
rechts: Variation der Lichtleistung bei  $U_A = 222$  V; Gleichgewichtszählrate von unten nach oben 0,09 MHz, 0,35 MHz, 1,1 MHz.

### 6.3.3 Theoretische Beschreibung der Nichtlinearitäten

Je nach Experiment werden unterschiedliche Ansprüche an das zeitliche Verhalten der Detektoren gestellt. Falls es nur darauf ankommt geringe Lichtintensitäten zu messen, reichen große Empfindlichkeit und adäquate Linearität aus. Um den Zeitpunkt zu bestimmen, an dem einzelne Photonen detektiert werden, benötigt man im wesentlichen ein schmales Zeitraster, während Totzeiteffekte und Nachpulsen eine geringere Rolle spielen, da nach einem Startpuls nur die Zeit bis zum ersten eintreffenden Photon bestimmt werden muß [114]. Experimente, bei denen das Eintreffen von vielen Photonen zeitaufgelöst bestimmt werden muß, stellen hingegen höhere Anforderungen an das zeitliche Verhalten der Detektoren [115]. Solche Experimente sind die DLS [116] und die Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie [117]. Hierbei müssen viele Photonen hintereinander mit ausreichender Empfindlichkeit und ohne falsche oder fehlende Pulse detektiert werden. Totzeit und Nachpulsen spielen hier also eine große Rolle. Für die Charakterisierung der Detektoren und des gesamten 3D-Aufbaus ist der Einfluß auf die IKF und insbesondere auf ihren Intercept von Interesse. Die IKF ergibt sich mit einem digitalen Korrelator folgendermaßen:

$$g_{ij}(\tau) = \frac{\langle n_i(t) n_j(t + \tau) \rangle}{\langle n_i(t) \rangle \langle n_j(t) \rangle}, \quad 6.8$$

mit  $n(t)$  der Anzahl der detektierten Photonen die innerhalb eines Sampling-Intervalls  $[t, t+t_s]$  eingesammelt werden. Die Indizes  $i, j$  stehen wieder für Auto- bzw. Quasikreuzkorrelation, falls zwei Detektoren verwendet werden. Der Querbalken deutet an, daß über den statistischen Prozeß der Detektion von Photonen gemittelt wird. Die eckigen Klammern hingegen stehen für die zeitliche Mittelung über die Lichtleistungsfluktuationen. Für einen idealen Photonen-zähler ergibt sich der Erwartungswert der Photonenzahl folgendermaßen:

$$\bar{n}_{id}(t) = \alpha \cdot \int_t^{t+t_s} J(t') dt' \cong \alpha \cdot J(t) \cdot t_s, \quad 6.9$$

mit  $J(t)$  dem optischen Signal (Erwartungswert des Leistungsoperators) und  $\alpha$  der Empfindlichkeit des Detektors. Die Gleichung gilt für sehr kleine Samplingzeiten. Analog kann die ideale Zählrate  $r_{id}(t) = \alpha \cdot J(t)$  definiert werden. Weiteres Merkmal eines idealen Detektors ist die statistische Unabhängigkeit der Detektion zu verschiedenen Zeiten:

$$\overline{n_{id}(t) n_{id}(t + \tau)} = \overline{n_{id}(t)} \cdot \overline{n_{id}(t + \tau)}. \quad 6.10$$

Bei jedem realen Detektor müssen Totzeit und Nachpulsen berücksichtigt werden. Dabei unterscheidet man zwischen den direkten Effekten, welche durch Verletzung von Gleichung 6.10 auftreten, und den indirekten. Der direkte Effekt der Totzeit macht sich in der IKF am Korrelationsloch ( $g_{ij}(\tau) = 0$ ) für Verschiebungszeiten kleiner als die Totzeit bemerkbar; der des Nachpulsens ist am Überschwingen der IKF bei den charakteristischen Zeiten zu erkennen.

Da aufgrund der Totzeit Pulse fehlen können und wegen des Nachpulsens „unechte“ Pulse auftreten, wird Gleichung 6.9 ungültig. Diese fehlenden und falschen Pulse führen zusätzlich zu den direkten Effekten zu den indirekten, die den Signalkontrast der IKF beeinflussen. Meistens wird der Signalkontrast verringert, da die Modulationstiefe der Streulichtfluktuationen durch die nicht-lineare Antwort des Detektors verringert wird [118, 119].

Eine generelle Beschreibung der indirekten Effekte von Totzeit und Nachpulsen ist sehr schwierig, weil verschiedene Mechanismen, je nach verwendetem Detektor, auftreten können. Schätzel [118] berechnete die Effekte aufgrund einer festen Totzeit, in der  $\alpha$  identisch Null wird. Er erhält Ergebnisse für den paralyzierbaren und nicht-paralyzierbaren Grenzfall. Im Fall eines paralyzierbaren Detektors wird die Totzeit durch einen Puls verlängert, der in die Totzeit fällt. Bei einem nicht-paralyzierbaren Detektor wird ein solcher Puls einfach ignoriert. Schätzel gibt auch eine Interpolationsformel für die Situation zwischen diesen beiden Grenzfällen an, in die eine Wahrscheinlichkeit für die Verlängerung der Totzeit eingeht. Das beschriebene Modell ist für passiv gequenchte APDs nicht brauchbar, da es hier keine eindeutig definierte Totzeit gibt. Burstyn und Sengers [120] entwickelten ein Model zur Beschreibung des Nachpulsens, in dem sie von einer linearen Abhängigkeit von der Zählrate ausgehen. Die Empfindlichkeit  $\alpha$  wird dann einfach durch  $\alpha \cdot (1 + \gamma^*)$  ersetzt, wobei  $\gamma^*$  die integrierte Nachpulswahrscheinlichkeit ist. Bei APDs sind für das Nachpulsen Erzeugung und Rekombination von La-

Trägern an Fehlstellen verantwortlich. Diese Effekte hängen aber nicht linear mit der Zählrate zusammen, so daß auch das Nachpulsen nicht linear von der Zählrate abhängt [115].

Um nun die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Detektoren im Vergleich mit anderen APDs und einem Photomultiplier zu charakterisieren, wurde eine einfache phänomenologische Beschreibung gewählt. Dabei kam es primär darauf an, die indirekten Effekte zu berücksichtigen, da nur diese in der Kreuzkorrelation auftreten. Bei Messungen in Autokorrelation wurden nur Kanäle ausgewertet, die von den direkten Effekten nicht betroffen waren, also solche, für die Gleichung 6.10 erfüllt ist.

Das verwendete Modell von Flammer und Ricka zur Beschreibung der Nichtlinearitäten beruht auf einer Reihenentwicklung der erwarteten Zählrate mit der idealen Zählrate [55]:

$$r(t) = r_{\text{id}}(t) \cdot \left[ 1 - \theta r_{\text{id}}(t) + \phi \theta^2 r_{\text{id}}^2(t) + O(\theta^3 r_{\text{id}}^3(t)) \right]. \quad 6.11$$

In [55] wurde gezeigt, daß es notwendig und ausreichend ist, die Reihenentwicklung bis zur dritten Ordnung zu verwenden. Die Parameter  $\theta$  und  $\phi$  sind im allgemeinen empirische Werte zur Beschreibung der Nichtlinearitäten, wie sie z.B. durch Totzeit, Nachpulsen und Temperatureffekte entstehen. Falls nur die Totzeit relevant ist, bekommen  $\theta$  und  $\phi$  eine physikalische Bedeutung.  $\theta$  steht für eine effektive Totzeit, so daß auch graduell veränderliche Totzeiten berücksichtigt werden können.  $\phi$  ist der sogenannte Updating-Parameter und kann direkt mit  $p$ , der Wahrscheinlichkeit der Totzeitverlängerung in Schätzels Modell, verknüpft werden. Dann wird im nicht-paralysierbaren Grenzfall  $\phi = 1$  und im paralysierbaren  $\phi = 1/2$  [26].

Um nun mit Gleichung 6.11 die mittlere Zählrate oder die Korrelationsfunktion aus dem fluktuierenden Signal  $J(t)$  zu berechnen, muß die Statistik von  $J(t)$  berücksichtigt werden. Für das von einer kolloidalen Suspension gestreute Licht erwartet man eine komplex gaußsche Statistik, die zu einer exponentiellen Verteilung von  $J(t)$  führt [121]:

$$p(J) = \langle J \rangle^{-1} \exp(-J/\langle J \rangle). \quad 6.12$$

Sowohl für die gaußsche als auch für die Poisson-Statistik ist  $\langle J^z \rangle$  und alle höheren Momente einfach mit  $\langle J \rangle$  verknüpft. Für komplex gaußsches Licht erhält man für die mittlere Zählrate folgenden Zusammenhang:

$$\langle r \rangle = \langle r_{\text{id}} \rangle \cdot \left[ 1 - 2\theta \langle r_{\text{id}} \rangle + 6\phi \theta^2 \langle r_{\text{id}} \rangle^2 + O(\theta^3 \langle r_{\text{id}} \rangle^3) \right]. \quad 6.13$$

Bei einer Poisson-Statistik sind alle höheren normierten Momente gleich Eins, so daß in diesem Fall für die gemessene Zählrate Gleichung 6.11 mit spitzen Klammern um  $r_{\text{id}}$  gilt. Es ist also offensichtlich, daß die Statistik des fluktuierenden Signals bei gleichen Detektoren zu unterschiedlich ausgeprägten Effekten führt. Diese sogenannten Transferfunktionen ( $\langle r \rangle = f(\langle r_{\text{id}} \rangle)$ ) können gemessen und bei bekannter Statistik ausgewertet werden, um Detektoren zu charakterisieren. Eine solche Messung könnte z.B. mit exakt kalibrierten Graufiltern oder mit einem möglichst linearem Laserleistungsmeßgerät durchgeführt werden. Eine einfachere und präzisere Methode zur Bestimmung von  $\theta$  und  $\phi$  ohne die Kenntnis von  $\langle r_{\text{id}} \rangle$  wird in [26] vorgeschlagen. Die Idee ist, den normierten Signalkontrast der Autokorrelationsfunktion zu messen:

$$\beta = \lim_{\tau \rightarrow 0} \left( \frac{\langle \bar{n}_i(0) \bar{n}_j(\tau) \rangle}{\langle \bar{n}_i \rangle \langle \bar{n}_j \rangle} \right) - 1. \quad 6.14$$

Mit komplex gaußscher Signalamplitude und einer Entwicklung der Zählrate wie oben beschrieben erhält man für  $\beta$ :

$$\beta = 1 - 4\theta \langle r_{id} \rangle + 24\phi\theta^2 \langle r_{id} \rangle^2. \quad 6.15$$

Um nun in dieser Gleichung  $\langle r_{id} \rangle$  zu eliminieren, wird die Reihenentwicklung 6.13 invertiert (nur bis zur zweiten Ordnung) und eingesetzt [122]:

$$\beta = 1 - 4\theta \langle r \rangle + (24\phi - 8) \cdot \theta^2 \langle r \rangle^2 \quad 6.16$$

Mit dieser Gleichung können  $\theta$  und  $\phi$  bei bekannter Zählrate aus  $\beta$  bestimmt werden.

### 6.3.4 Experimenteller Vergleich von drei unterschiedlichen APD-Modulen

Mit Hilfe der Theorie aus dem vorhergehenden Kapitel und dem Vergleich mit anderen APDs und einem Referenzphotomultiplier wird nun der periodisch quenchede Detektor (GQ) bezüglich der direkten und indirekten Effekte charakterisiert. Die zum Vergleich herangezogenen APDs sind zum einen das passiv gequenchete Modul SPCM-PQ-200 (PQ) und zum anderen das aktiv gequenchete Modul SPCM-AQ-131 (AQ), beide von EG&G [112]. Das PQ ist mit einer Dunkelzählrate von 100 Hz und einer Totzeit von 200 ns, das AQ mit einer Dunkelzählrate von 250 Hz und einer Totzeit von 50 ns spezifiziert. Beide besitzen eine Empfindlichkeit  $\alpha = 50\%$  bei  $\lambda = 830$  nm, eine Größenordnung größer als die der periodisch gequenchten APD. Dies liegt im wesentlichen am SLIK-Chip, der in den kommerziellen Geräten verwendet wird. Unsere APD würde eine vergleichbare Empfindlichkeit erreichen, wenn eine Exzeßspannung  $U_E = 25$  V angelegt würde. Würde man die Diode auf  $-20^\circ\text{C}$  kühlen, so würde der Wert für  $U_E$  geringer ausfallen, um  $\alpha = 50\%$  zu erreichen. Der Referenzphotomultiplier ist ein EMI 9863B (PM) [123], zusammen mit dem Verstärker und Diskriminator PM-PD von ALV [56].

Zur Messung der Empfindlichkeiten  $\alpha$  und der direkten Effekte wurde ein HeNe-Laser SP 127 von Spectra-Physics [124] ( $\lambda = 632,8$  nm) verwendet. Der Laserstrahl wurde zur Messung von  $\alpha$  mit Graufiltern so weit abgeschwächt, daß bei allen Detektoren die Zählrate klein genug war (kleiner 300 kHz), um im linearen Bereich zu bleiben.  $\alpha$  wurde auf die gleiche Art und Weise auch mit einem  $\text{Ar}^+$ -Ionen-Laser [125] ( $\lambda = 514,5$  nm) bestimmt; die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammen mit weiteren Parametern wie  $\tau_1$  der kürzesten Verschiebungszeit und  $\gamma^*$  der Nachpulswahrscheinlichkeit aufgelistet. Die Bedeutungen von  $\tau_1$  und  $\gamma^*$  werden im folgenden Kapitel deutlich.

#### 6.3.4.1 Direkte Effekte auf die Korrelationsfunktion

Die Korrelationsfunktionen zur Bestimmung der direkten Effekte wurden mit der zusätzlichen Fastboard-Option ( $\tau_{\min} = 12,5$  ns) von ALV [56] aufgenommen. Eine Einzelmessung dauerte 100 s. Die vier Detektoren wurden direkt durch einen HeNe-Laser, der geeignet abgeschwächt wurde, beleuchtet, so daß die Zählrate bei allen Detektoren ca. 100 kHz betrug. In Abbildung

6.15 oben ist zu erkennen, daß der Photomultiplier eine extrem kleine Totzeit besitzt, die nur Auswirkungen auf den ersten Kanal (12,5 ns) zeigt. Auch das Nachpulsen ist vernachlässigbar klein, es wirkt sich nur auf den zweiten Kanal aus. Auf dieses geringe Nachpulsen wurde der Photomultiplier durch Verringerung der Hochspannung und Optimieren der Diskriminatorschwelle getrimmt, um einen möglichst idealen Referenzdetektor zu erhalten. Der wesentliche Nachteil dieser Optimierung ist eine relativ geringe Empfindlichkeit. Im Gegensatz zum PM erkennt man in Abbildung 6.15 unten für das AQ einen deutlichen Peak aufgrund des Nachpulsens. Auch die Totzeit ist mit ca. 62,5 ns wesentlich größer als die Totzeit des PM, aber in Übereinstimmung mit den Herstellerangaben.

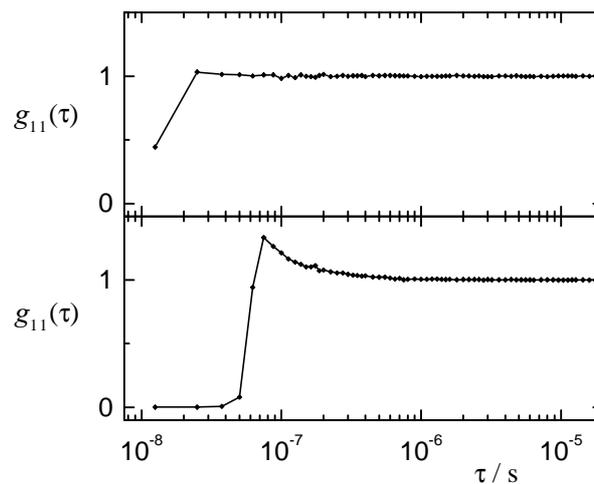


Abbildung 6.15:  $g_{11}(\tau)$  für PM und AQ, zu erkennen sind die direkten Effekte.

Die Meßergebnisse für zwei unterschiedliche PQ sind in Abbildung 6.16 zu sehen. Oben ist  $g_{11}(\tau)$  gemessen mit einem aktuell vorhandenen Modul (PQa) zu erkennen; darunter eine frühere Messung von  $g_{11}(\tau)$  mit einem anderen Modul (PQb). Hinsichtlich der Totzeit liefern beide sehr ähnliche Resultate, aber sie zeigen vollkommen unterschiedliches Nachpulsverhalten. In Abbildung 6.16 wird für beide Module die typische Totzeit von 150 ns bis 200 ns deutlich. Innerhalb dieser Zeit ist die Empfindlichkeit identisch Null. Nach dieser Zeit schließt sich die Phase mit graduell ansteigender Empfindlichkeit an. Im oberen Bild (PQa) ist bei ca. 200 ns ein sehr starker Nachpulspeak vorhanden. Dieser Peak ist im unteren Bild (PQb) wesentlich kleiner und kaum noch zu erkennen. Wahrscheinlich wird er durch eine etwas größere Totzeit im Vergleich zu PQa sehr stark unterdrückt. Die etwas größere Totzeit kann durch kleine Veränderungen am Lastwiderstand oder der Streukapazität entstehen. Es liegt also die Vermutung nahe, daß die zu diesem Peak gehörende Zeit (200 ns) eine charakteristische Nachpulszeit für den SLIK-Chip ist. Dies wird auch dadurch bestärkt, das selbst beim AQ bei ca. 180 ns ein kleiner Peak vorhanden ist (siehe Abbildung 6.15). Die Quench-Elektronik muß daher darauf ausgelegt sein, gerade das Nachpulsen bei 200 ns besonders gut zu unterdrücken.

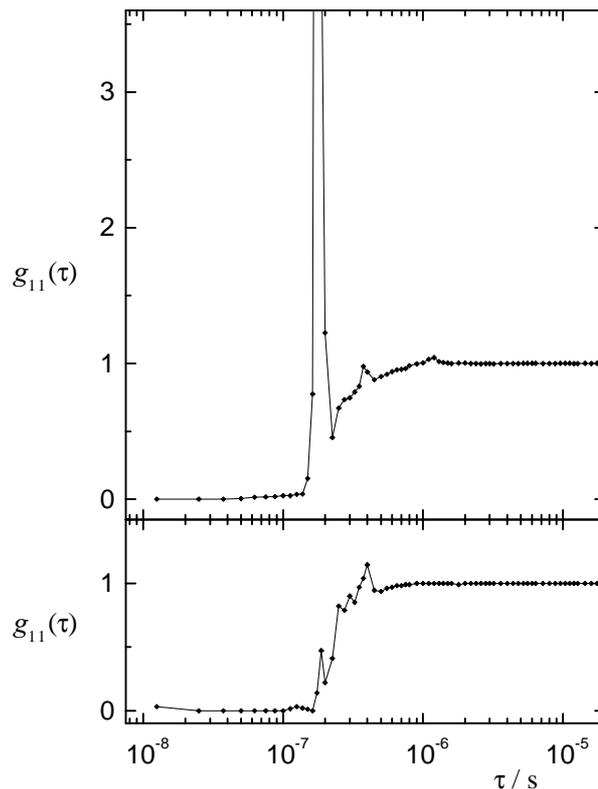


Abbildung 6.16:  $g_{11}(\tau)$  für zwei unterschiedliche PQ, oben: PQa, Messung mit einem aktuell vorhandenen PQ, unten: PQb, alte Messung mit einem nicht mehr vorhandenem PQ; zu erkennen sind die direkten Effekte.

Abbildung 6.17 zeigt  $g_{11}(\tau)$  einmal mit (oben) und einmal ohne (unten) Verwendung der Fastboard-Option. Oben ist eine besondere Eigenschaft des GQ zu erkennen: Das dreieckige Signal (Sägezahn) entsteht durch die Autokorrelation des rechteckigen Quenchesignales. Die Verringerung der Amplitude des Sägezahns mit zunehmender Verschiebungszeit  $\tau$  kann drei unterschiedliche Gründe haben. Erstens wird beim multiple- $\tau$ -Korrelator die Sampling-Zeit mit zunehmender Verschiebungszeit  $\tau$  größer. Dadurch wird über das rechteckige Quenchesignal mehr und mehr gemittelt. Die Amplitude nimmt stufenweise jedesmal ab, wenn sich die Sampling-Zeit erhöht. Wird  $\tau$  größer als die inverse Taktfrequenz, so verschwinden die Dreiecke sogar ganz. Zweitens kann durch eine Veränderung der Phasenlage zwischen dem Quenchesignal und dem Korrelatortakt die Modulationstiefe von  $g_{11}(\tau)$  verringert werden. Drittens entstehen Amplituden größer als Zwei durch Nachpulsen, was nur bei charakteristischen und meistens kleinen Zeiten auftritt. Untersuche ich Zeiten, bei denen kein Nachpulsen mehr auftritt, verringert sich die Amplitude wieder auf Zwei. Wegen der Überlagerung mit den Dreiecken ist eine exakte quantitative Aussage über das Nachpulsen hier nicht möglich. Die Angaben im letzten Abschnitt dieses Kapitels zu den Nachpulswahrscheinlichkeiten sind daher für das GQm nur als grobe Schätzwerte zu verstehen. Die Totzeit des GQ liegt zwischen 50 ns und 100 ns. Die Dreiecke können durch Synchronisation des Taktsignales mit dem Korrelatortakt oder durch Verwendung eines langsameren Korrelators zum Verschwinden gebracht werden. Verwendet man z.B. den Korrelator von ALV ohne das Fastboard

(GQo), so ist keine Korrelation des Taktsignals mehr zu erkennen, siehe Abbildung 6.17 unten. Für den 3D-Aufbau verschwinden die Dreiecke bei beliebig schnellen Korrelatoren, da in Kreuzkorrelation alle direkten Effekte, also auch diese Dreiecke, wegen der statistischen Unabhängigkeit beider Detektoren unkorreliert sind.

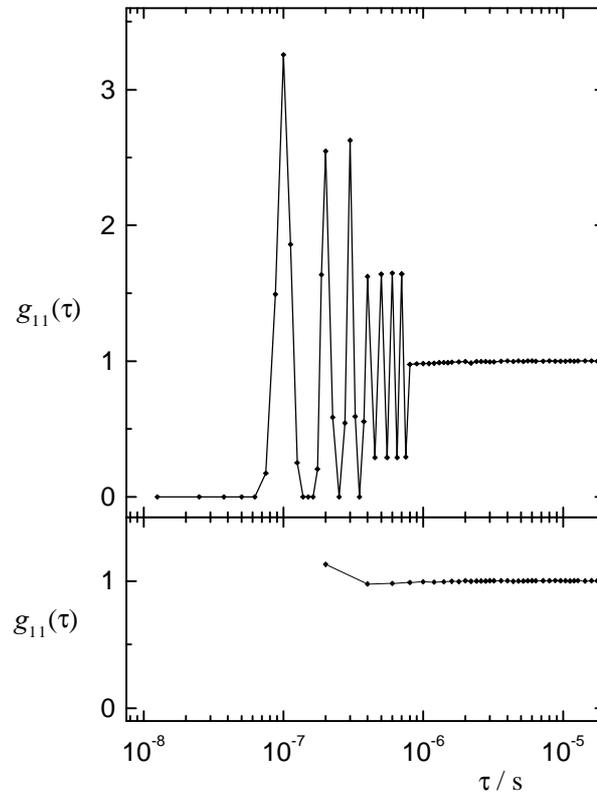


Abbildung 6.17:  $g_{11}(\tau)$  für GQ, oben mit (GQm) und unten ohne (GQo) Fastboard-Option, zu erkennen sind die direkten Effekte.

Die integrierte Nachpulswahrscheinlichkeit  $\gamma^*$  wurde mit Hilfe von den Abbildung 6.15 bis Abbildung 6.17 und folgender Gleichung abgeschätzt [120]:

$$\gamma^* = \sum_{j=j_0}^{j_1} (g_{11}(\tau_j) - 1) \cdot \langle r \rangle \cdot \tau_j, \quad 6.17$$

$j$  ist die Kanalnummer des Korrelators,  $j_0$  ist der Kanal der zu  $\tau_0$  und  $j_1$  der der zu  $\tau_1$  gehört.  $\tau_1$  ist der erste Kanal ohne Einflüsse aufgrund von direkten Effekten. Die Ergebnisse für  $\gamma^*$  sind auch in Tabelle 6.1 aufgelistet. Für die PQ sind die Werte für beide Module angegeben und für das GQ die Werte jeweils mit und ohne Verwendung der Fastboard-Option. Da die Nachpulswahrscheinlichkeit stark von der zeitlichen Auflösung des zur Bestimmung verwendeten Experimentes abhängt, findet man in der Literatur stark differierende Werte [105, 108, 112, 113]. Bei APDs kommt noch das Problem der Normierung hinzu, da die Nachpulswahrscheinlichkeit nicht linear von der Zählrate abhängt. Dies liegt an den nicht trivialen Rekombinationseffekten innerhalb des Halbleiters. Für Autokorrelationsexperimente ist es aber am wichtigsten, den Kanal  $j_1$  zu kennen, ab dem keine direkten Einflüsse auf die

IAKF mehr vorhanden sind. Daher wird dieser Kanal auch in Tabelle 6.1 aufgelistet. In Kreuz- oder Quasikreuzkorrelationsexperimenten werden auch Kanäle  $j < j_1$  zugänglich, doch die indirekten Effekte bleiben bestehen. Daher werden diese im Folgenden genauer experimentell untersucht.

Tabelle 6.1: Eigenschaften der untersuchten Detektoren.

Detektor-system	Empfindlichkeit @ 514 nm / 633 nm	Dunkelzählrate $\langle r_0 \rangle$ / Hz	Nachpulswahrscheinlichkeit $\gamma^*$ (%)	kürzeste Verschiebungszeit $\tau_1$ / ns
PM	0,14 / 0,05	16	0,1±0,1	37,5
PQa PQb	1,0 / 0,9	10	29±2 0,6±0,1	1400 1000
AQ	1 / 1	243	3,5±0,3	600
GQm GQo	0,06 / 0,08	355	4,6±0,5 0,3±0,1	800 400

#### 6.3.4.2 Indirekte Effekte auf die Korrelationsfunktion

Zur Untersuchung der indirekten Effekte der vier Detektorsysteme wurde der  $\text{Ar}^+$ -Ionenlaser zur Beleuchtung der PS173 Suspension ( $\Phi = 10^{-6}$ ) verwendet. Dabei wurde sorgfältig darauf geachtet, daß weder kohärente noch inkohärente Beiträge auf den Detektor gelangen, um deren Einflüsse auf die IAKF zu verhindern. Zur Messung der IAKF und QIKKF (Quasikreuzkorrelation) wurde unter einem Winkel von  $90^\circ$  eine Einmodenfaser verwendet. Zur Messung der QIKKF wird das Streulicht hinter der Einmodenfaser durch einen Strahlteilerwürfel auf zwei Multimodefasern verteilt. Die Signale der an diese beiden Fasern angeschlossenen Detektoren werden dann kreuzkorreliert. Zuerst wird demonstriert, wie in Quasikreuzkorrelation die direkten Effekte verschwinden. In Abbildung 6.18 sind IAKF und QIKKF des AQ Moduls gezeigt. Auch hier sind bei der IAKF wieder deutlich das Korrelationsloch und das Überschwingen aufgrund des Nachpulsens zu erkennen. Bei der QIKKF mit dem PM als zweiten Detektor sind diese beiden Effekte vollkommen verschwunden, und es können alle Kanäle zur Auswertung der Daten herangezogen werden. Das starke Rauschen der Daten bei der QIKKF des AQ für kleine Verschiebungszeiten  $\tau$  entsteht durch die sehr geringe Zählrate des PM. In Abbildung 6.19 sind IAKF und QIKKF des GQ abgebildet. Der Sägezahn, die besondere Eigenschaft des GQ, ist nur in der IAKF zu erkennen. In der QIKKF wiederum ist dieser Effekt vollkommen unkorreliert, und alle Kanäle können ausgewertet werden. Deutlich ist hier ein geringeres Intercept bei der QIKKF im Vergleich zur QIKKF vom AQ sichtbar. Dies ist auf die größeren Nichtlinearitäten des GQ zurückzuführen.

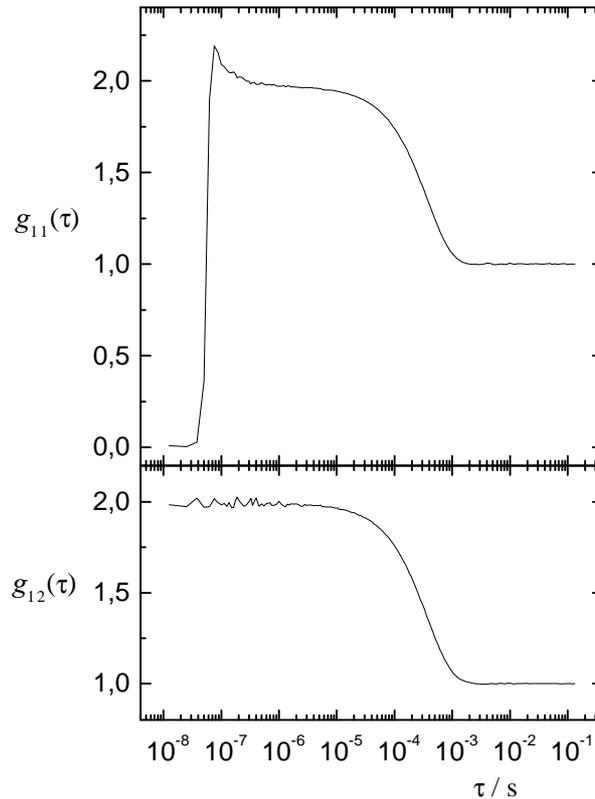


Abbildung 6.18: IAKF und QIKKF der PS173 bei  $90^\circ$   
 oben: IAKF des AQ,  $\langle r \rangle_{\text{AQ}} = 179 \text{ kHz}$   
 unten: QIKKF mit AQ und PM,  $\langle r \rangle_{\text{AQ}} = 182 \text{ kHz}$  und  $\langle r \rangle_{\text{PM}} = 14 \text{ kHz}$ .

Auch diese Reduzierung des Intercepts der QIKKF kann in dem Modell von Flammer et al. [55] beschrieben werden. Dort werden Formeln angegeben, in die die Totzeit- und Updating-Parameter für beide Detektoren mit den entsprechenden Zählraten gewichtet eingehen. Der Einfachheit halber wurden aber im folgenden nur die IAKFs mit großem  $\tau_{\text{min}}$ , also ohne Verwendung der Fastboard-Option, zur Bestimmung der beiden Parameter herangezogen, denn auch in diesem Fall sind die Beziehungen 6.9 und 6.10 erfüllt.

Um  $\theta$  und  $\phi$  zu bestimmen, wurde der Intercept für verschiedene Zählraten mit den jeweiligen Detektoren ermittelt. Dazu wurde eine Korrelationsfunktion über 100 s gemessen und anschließend mittels einer Kumulantenanalyse 2. Ordnung der Intercept ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.20 eingetragen. In der kleinen Abbildung ist zu erkennen, wie sich die IAKFs der einzelnen Detektoren bei einer Zählrate von ca. 0,5 MHz verhalten. An die Meßwerte wurde Gleichung 6.16 angepaßt. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind zusammen mit der aus den direkten Effekten abgeschätzten Totzeit in Tabelle 6.2 aufgeführt. Der Grenzwert des gemessenen Intercepts für verschwindende Zählrate erreicht innerhalb von 1 % den erwarteten Wert von Eins. Dies rechtfertigt im Nachhinein die Vernachlässigung von inkohärenten und kohärenten Beiträgen und die Annahme eines Einmoden-Detektionssystems.

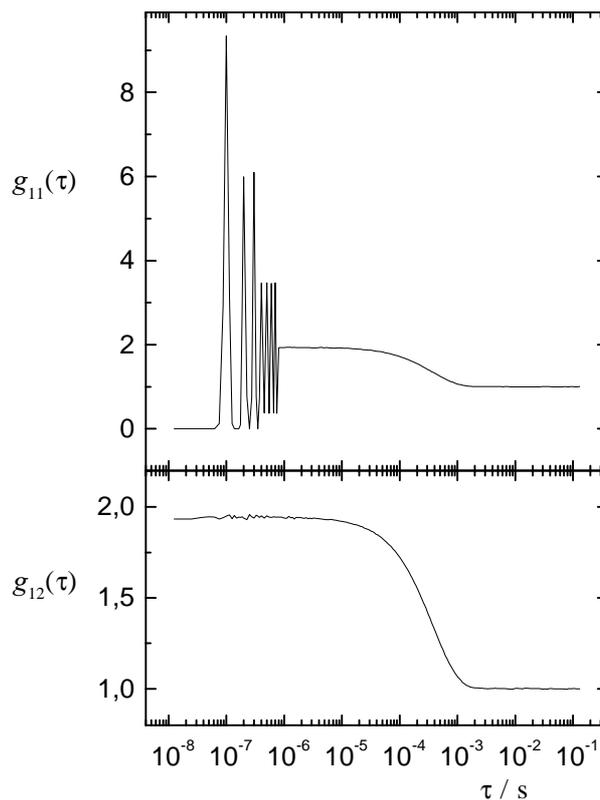


Abbildung 6.19: IAKF und QIKKF der PS173 bei  $90^\circ$   
 oben: IAKF des GQ,  $\langle r \rangle_{\text{GQ}} = 89$  kHz  
 unten: QIKKF mit GQ und PM,  $\langle r \rangle_{\text{GQ}} = 170$  kHz und  $\langle r \rangle_{\text{PM}} = 170$  kHz.

Mit Hilfe der so gewonnenen Parameter können die Transferfunktionen für eine gaußsche Lichtstatistik mit Gleichung 6.13 berechnet werden. Diese sind in Abbildung 6.21 abgebildet.

Abschließend ist zu sagen, daß die selbst gebaute Elektronik zum Quenchen der Avalanche-Photodioden für die Anwendung in der 3D-Anlage besonders gut geeignet ist. Denn neben den Eigenschaften hinsichtlich der Nichtlinearitäten, die besser sind als beim PQ und bis zu 1 MHz nur unwesentlich ungünstiger sind als beim AQ oder PM, könnte mit dem GQ die in Kapitel 5.4 erklärte zeitliche Kodierung sehr einfach realisiert werden. Im Gegensatz zum PM haben zudem alle Detektoren mit einer APD den Vorzug der großen Empfindlichkeit im nahen Infrarot.

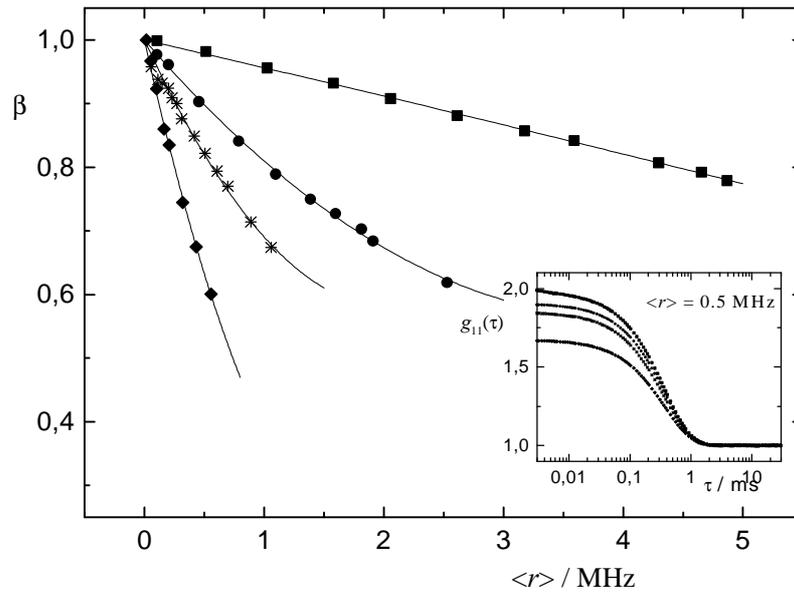


Abbildung 6.20: Intercept  $\beta$  in Abhängigkeit der Zählrate für alle untersuchten Detektionssysteme. In der unten rechts eingesetzten Abbildung sind die IAKF bei  $\langle r \rangle = 0,5 \text{ MHz}$  für die vier Detektionssysteme abgebildet, von oben nach unten (■) PM, (●) AQ, (\*) GQ und (◆) PQ.

Tabelle 6.2: Aus dem Korrelationsloch abgeschätzte Totzeit  $\tau_0$  und Totzeit- und Updating-Parameter ( $\theta$  und  $\phi$ ) aus der Anpassung mittels Gleichung 6.16. Der Fehler in  $\theta$  ist 5 %, und der in  $\phi$  10 %.

Detektor-system	geschätzte Totzeit $\tau_0 / \text{ns}$	Totzeitparameter $\theta / \text{ns}$	Updatingparameter $\phi$
PM	< 12,5	11	0,21
PQ	200	213	0,55
AQ	62,5	54	0,71
GQ	100	102	0,73

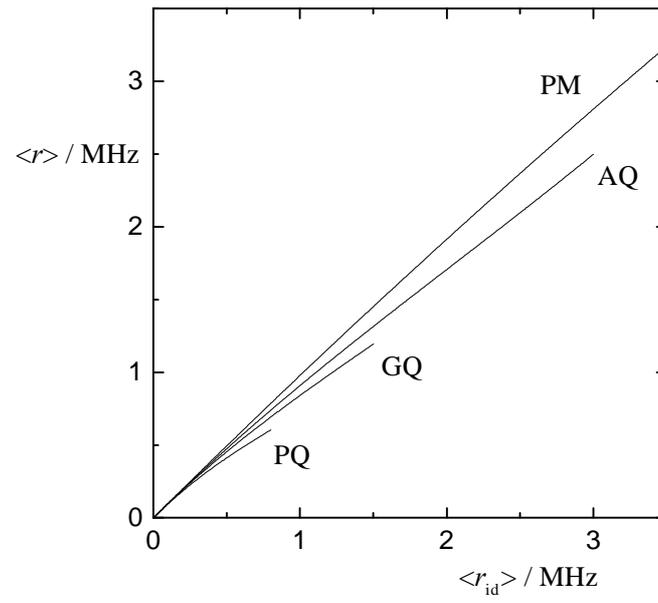


Abbildung 6.21: Transferfunktionen für die vier untersuchten Detektoren.

## 7 Bestätigung der Leistungsfähigkeit der 3D-Kreuzkorrelationsanlage

Nachdem alle Komponenten der Anlage beschrieben und experimentell getestet worden sind, wird nun die 3D-Kreuzkorrelationsanlage hinsichtlich der theoretischen Vorhersagen bezüglich des Intercepts und der Mehrfachstreuunterdrückung charakterisiert, um sicherzustellen, daß bei den folgenden systematischen Messungen alle apparativen Einflüsse bekannt sind.

### 7.1 Detaillierte Überprüfung des Signalkontrastes

Wie in Kapitel 6.1.1 erläutert, hängt der gemessene Intercept von vielen Faktoren ab. Bis auf den Justagefaktor  $\beta_j$  wurden alle Faktoren diskutiert. Nach einer erfolgreich abgeschlossenen Justage können nun die entsprechenden Fehljustagen überprüft werden. Hierzu werden kontrollierte Abweichungen der Überlagerung beider Meßvolumina in  $z$ -Richtung  $\delta z$  und der beiden Streuvektoren  $\delta q$  erzeugt und ihr Einfluß auf  $\beta$  bestimmt. Dazu wurde die PS85 Suspension mit  $\Phi = 10^{-4}$  in einer 2 mm Rechteckküvette verwendet. Diese Probe zeigt keine Mehrfachstreuung, weist also  $\beta_{\text{dec}} = 1$  auf. Desweiteren sorgt die winkelunabhängige Streuung dieser Probe dafür, daß die Effekte durch eventuelle Nichtlinearitäten der Detektoren winkelunabhängig sind.

Zunächst wurde eine Abweichung der Streuvolumina in  $z$ -Richtung simuliert. Dazu wurde ein Sendestrahls in Bezug auf den anderen angehoben. Dies wurde durch Einfügen einer dünnen Glasplatte erreicht, die um eine Achse senkrecht zum Laserstrahl verdreht werden konnte. In Abbildung 7.1 ist die durchgezogene Linie eine Anpassung mit Gleichung 6.2 an die Meßpunkte. Der einzige Anpassungsparameter ist der gaußsche Radius des Laserstrahls, der sich zu  $(168 \pm 3) \mu\text{m}$  ergibt und in guter Übereinstimmung mit dem in Kapitel 6.2.2 berechneten Wert von  $125 \mu\text{m}$  ist. Für den maximalen Intercept erhalten wir  $\beta_{\text{opt,exp}} = 0,20 \pm 0,01$ . Dies ist kein Fitparameter, da dieser Intercept aus der Genauigkeit der verwendeten Mechanik erklärt und berechnet werden kann. Dazu müssen alle Effekte aus Kapitel 6.1.1 mit den Fehlern in  $\delta x$ ,  $\delta y$  bzw.  $\delta q$  berücksichtigt werden. Hierbei wird  $\delta q$  aus den Fehlern in  $\lambda$  und  $\Theta$  mittels gaußscher Fehlerfortpflanzung berechnet:

$$\delta q = \frac{4\pi n \cdot \delta\lambda}{\lambda^2} \cdot \sin \frac{\Theta}{2} + \frac{2\pi n \cdot \delta\Theta}{\lambda} \cdot \cos \frac{\Theta}{2}. \quad 7.1$$

Bei bester Justage kann der optimale Intercept  $\beta_{\text{opt}}$  mit Gleichung 5.3 berechnet werden; für die einzelnen Beiträge wird folgendes eingesetzt:  $\bar{\beta}_k = 1$ ,  $\bar{\beta}_n = 0,9$  und  $\beta_{\text{gv}} \cdot \beta_m = 0,23$ . Der Beitrag  $\beta_j$  wird aus folgenden Größen und den Gleichungen 6.2 und 7.1 berechnet. Der Fehler in  $q$  ergibt sich aus der Auflösung des Spektrometers zur Bestimmung der Wellenlänge ( $\delta\lambda = 0,1 \text{ nm}$ ) und dem Fehler in  $\Theta$ , welcher zu  $\delta\Theta = 5 \cdot 10^{-5}$  folgendermaßen bestimmt wird: Die Genauigkeit des Translationstisches ( $\delta y = 10 \mu\text{m}$ ) geteilt durch die Brennweite der Kollo-

mationslinse ( $f' = 204,3$  mm) ergibt den Tangens des Winkelfehlers  $\delta\Theta$ . Die Meßwerte in Abbildung 7.1 wurden bei  $\Theta_g = 54^\circ$  aufgenommen. Unter Verwendung von  $R = 125$   $\mu\text{m}$  ergibt sich  $\beta_j$  durch Multiplikation von  $\beta_j(\delta q) = 0,994$  und  $\beta_j(\delta x, \delta y) = 0,987$ , auch hier wurde die Genauigkeit der Translationstische eingesetzt. Für den theoretischen Wert ergibt sich also  $\beta_{\text{opt}} = 0,203$ , dies entspricht innerhalb seiner Fehler exakt dem oben angegebenen experimentellen Wert  $\beta_{\text{opt,exp}} = 0,20$ .

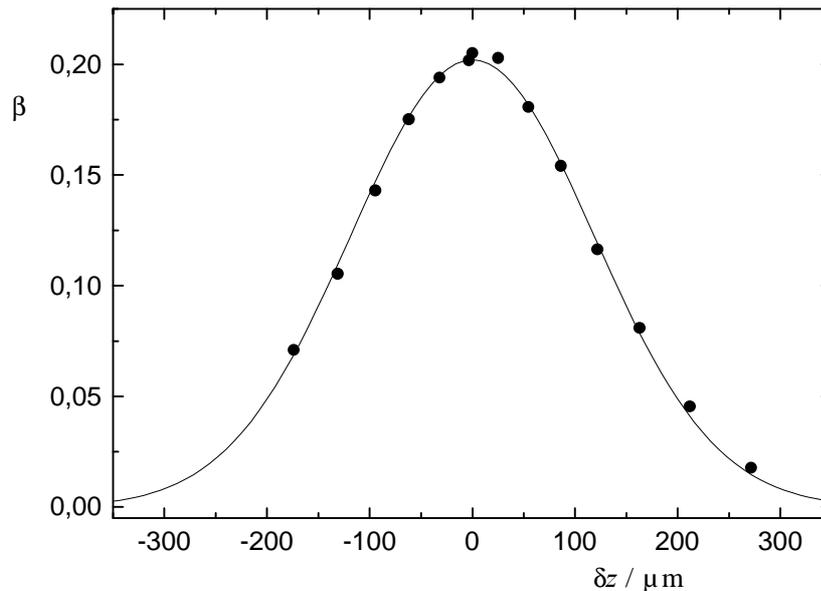


Abbildung 7.1: Abweichung  $\delta z$  mit einer gaußschen Verteilung angepaßt (Gleichung 6.2 mit  $\delta q = 0$ ) bei  $\Theta_g = 54^\circ$ .

Andererseits wurden auch die Abweichungen in  $q$  gemessen. Dabei sind sowohl Fehler in  $\Theta$  als auch in  $\lambda$  zu berücksichtigen. Um Fehler in  $\Theta$  zu erzeugen, wurde ein Koppler auf der Detektionsseite gegen den anderen in  $y$ -Richtung verschoben. Dabei wurde angenommen, daß die Wellenlänge exakt bekannt ist. Die Verschiebung bewegte sich im Bereich von  $0$   $\mu\text{m}$  bis  $130$   $\mu\text{m}$  in  $10$   $\mu\text{m}$  Schritten. Umgerechnet in  $\delta q$  bedeutet dies einen Bereich von  $0$   $\mu\text{m}^{-1}$  bis  $0,022$   $\mu\text{m}^{-1}$  (siehe Abbildung 7.2 schwarze Symbole). Auch hier wurde eine Anpassung mit Gleichung 6.2 durchgeführt. Der Radius wurde zu  $(125 \pm 1)$   $\mu\text{m}$  bestimmt. Für den maximalen Intercept erhält man  $0,20 \pm 0,01$ ; auch dieser kann wieder mit den Justagefehlern berechnet werden. Mit  $\beta_j(\delta x, \delta y, \delta z) = 0,981$  erhält man  $\beta_{\text{opt}} = 0,203$ . Wiederum stimmt dieser Wert innerhalb der Fehler mit dem experimentellen überein. Diese Auswertung ist nur korrekt, wenn man davon ausgeht, daß  $\delta\lambda = 0$  gilt. Die grauen Punkte zeigen den Einfluß des Fehlers in  $q$  aufgrund von  $\delta\lambda$ , welcher durch Veränderung der Laserdiodentemperatur erzeugt wird. Auch diese Meßpunkte fallen auf die Anpassung, welche aufgrund der Winkelfehler durchgeführt wurde.

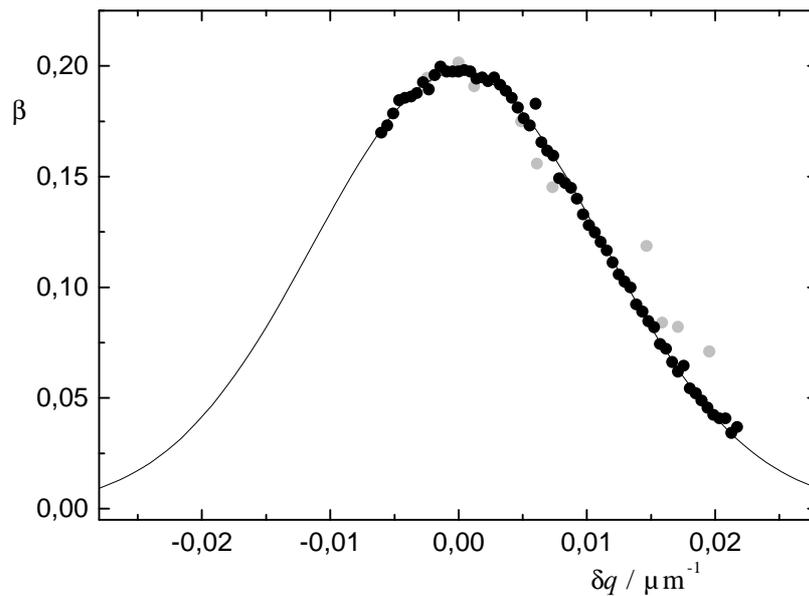


Abbildung 7.2: Abweichung  $\delta q$  mit Gleichung 6.2 angepaßt mit  $\delta x = \delta y = \delta z = 0$  bei  $\Theta_g = 54^\circ$ .

Als letztes wird nun die in Kapitel 6.1.1 theoretisch vorhergesagte Winkelunabhängigkeit des Intercepts experimentell bestätigt. Wie in Abbildung 7.3 sichtbar (schwarze Kreise), gibt es bis  $120^\circ$  nur eine geringe Winkelabhängigkeit bei der runden Standardküvette aus optischem Glas mit 8,1 mm Innendurchmesser. Diese kleine Abnahme mit zunehmendem Winkel kann durch eine geringe Fehljustage und gaußsche Fehlerfortpflanzung (Gleichung 7.1) erklärt werden. Dies wird an der eingezeichneten Linie deutlich, welche alle Einflüsse aus dem vorangegangenen Kapitel und der gaußschen Fehlerfortpflanzung enthält. Die Meßpunkte folgen bis ca.  $120^\circ$  sehr genau dieser Kurve, so daß man sicher sein kann, daß alle möglichen Fehlerquellen bezüglich des Signalkontrastes der Apparatur bekannt sind. Bei Rechteckküvetten sind die Abweichungen von der theoretischen Kurve bei großen Winkeln größer als bei der runden Küvette. Dies liegt besonders an den Abweichungen von der exakten  $\zeta = \theta/2$  Position für Winkel größer  $90^\circ$ , da hier in Reflexionsgeometrie gemessen wurde. Kleine inkohärente Beiträge verringern den Intercept für beide Küvettenarten bei Winkeln größer als  $120^\circ$  zusätzlich.

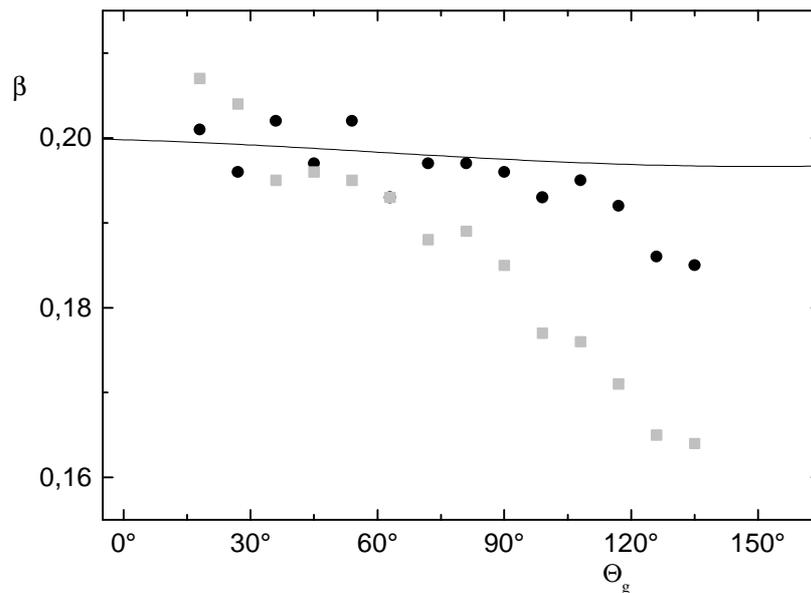


Abbildung 7.3: Intercept in Abhängigkeit vom Goniometerwinkel;  
 schwarze Kreise: runde Standardküvetten ( $d = 8,1 \text{ mm}$ );  
 graue Quadrate: rechteckige Küvetten ( $d = 2 \text{ mm}$ ).

Es ist festzuhalten, daß der 3D Apparat einen optimalen Intercept von ungefähr  $\beta_{\text{opt}} = 0,20$  hat. Dieser Wert ist im Detail verstanden und rührt von nicht vermeidbaren, additiven Justagefehlern, welche zu folgenden Werten bestimmt wurden:  $\delta\lambda = 0,1 \text{ nm}$ ,  $\delta\Theta = 5 \cdot 10^{-5}$  und  $\delta x = \delta y = \delta z = 10 \text{ }\mu\text{m}$ . Nur bei großen Winkeln und bei Rechteckküvetten gibt es zusätzliche Abweichungen aufgrund von inkohärenten Beiträgen.

## 7.2 Bestätigung der Mehrfachstreuunterdrückung

Zur Bestätigung der Dekorrelation von Mehrfachstreubeiträgen wurden hauptsächlich Suspensionen der PS120 bei unterschiedlichen Volumenbrüchen verwendet. Die PS120 sind zur Demonstration der Leistungsfähigkeit der 3D-Anlage in zweierlei Hinsicht ideal. Zum einen sind diese geladenen Systeme sehr gut charakterisiert. Insbesondere zeigen sie nur eine mäßige Polydispersität. Daher werden sie häufig in unserer Gruppe als Modellsysteme eingesetzt. Zum anderen zeigen sie bei relativ geringen Konzentrationen schon enorme Mehrfachstreuung aufgrund des großen Brechungsindexunterschiedes zwischen Polystyrol und Wasser. Zur Vermeidung von Einflüssen aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung und elektroviskoser Effekte auf den Diffusionskoeffizienten wird als Suspensionsmittel Wasser mit einem relativ hohen Salzgehalt von  $c_s = 500 \text{ }\mu\text{M NaCl}$  verwendet. Nur bei den Messungen in Kapitel 7.3.1 wurde versehentlich mit einer NaOH-Lösungen verdünnt.

Die Effekte auf die IAKF und auf den Intercept in IKKF werden nun in Abhängigkeit des Volumenbruchs, des Streuvektors, des Radius der suspendierten Partikel und der Küvetten-

dicke untersucht und erläutert. Alle Messungen in Kapitel 7.2 wurden mit runden Standardküvetten aus optischem Glas mit 8,1 mm Innendurchmesser durchgeführt, wie sie auch in der kommerziellen Zwei-Farben-Anlage verwendet werden.

### 7.2.1 Mehrfachstreuung in Abhängigkeit vom Volumenbruch

Betrachtet man die IAKF in Abbildung 7.4, so ist deutlich die stärkere Krümmung bei kleinen Zeiten mit zunehmendem Volumenbruch zu erkennen. Der Zerfall der Korrelationsfunktion ist nicht mehr einfach exponentiell; die zusätzlichen schnelleren Fluktuationen sind auf die Mehrfachstreuung zurückzuführen. Die Fluktuationen aufgrund der Mehrfachstreuung sind schneller, da bei einem kleinen Goniometerwinkel ( $36^\circ$ ) bei einem Zweifachstreuprozess hauptsächlich intermediäre Streuvektoren  $q_I$  und  $q_{II}$  beteiligt sind, für die gilt:  $q_I > q(36^\circ)$  und  $q_{II} > q(36^\circ)$ . Die gemessene Zeitkonstante für einen Zweifachstreuprozess  $\tau_d$  ergibt sich dann aus einer Summe:

$$\tau_d = 1/q_I^2 D + 1/q_{II}^2 D. \quad 7.2$$

Dies führt zu schnelleren Fluktuationen, solange  $q_I^2 \cdot q_{II}^2 / (q_I^2 + q_{II}^2) > q^2$ . Bei der IKKF, siehe Abbildung 7.4, sind diese schnelleren Beiträge nicht zu erkennen, was die Unterdrückung der Mehrfachstreubeiträge bestätigt. Doch ist hier eine Verringerung des Intercepts mit zunehmender Konzentration zu erkennen:  $\beta_{dec}$  wird geringer. Dies entsteht durch die Dekorrelation der Mehrfachstreuung und wird durch Gleichung 6.6 beschrieben.

Der nächste Schritt ist, zu zeigen, daß die IKKF die gleichen Ergebnisse liefert wie die IAKF ohne Verfälschung durch die Mehrfachstreuung. Dies wurde von Schätzel theoretisch [23] und von anderen Autoren mit dem Zwei-Farben-Aufbau [91, 20] experimentell gezeigt. In Abbildung 7.4 oben links ist zu erkennen, daß die beiden IAKFs, welche keine Mehrfachstreuung zeigen, den gleichen Verlauf wie die IKKF zeigen. Zur quantitativen Auswertung wurde eine Kumulantenanalyse 2. Ordnung verwendet. Hierbei wurde darauf geachtet, daß die zweite Kumulante immer positiv und ihr Fehler nicht größer als der eigentliche Wert ist, da nur solche Ergebnisse physikalisch sinnvoll sind. Falls entweder die zweite Kumulante negativ oder der Fehler größer als der Wert selber war, wurde die Analyse nur bis zur ersten Ordnung durchgeführt. Diese Auswertung liefert für die beiden IAKFs und die IKKF innerhalb der Meßgenauigkeit die gleichen hydrodynamischen Radien, nämlich  $(63,9 \pm 4,0)$  nm,  $(64,8 \pm 4,0)$  nm und  $(66,6 \pm 4,0)$  nm.

Anhand der 2. Kumulante erhält man mit Gleichung 3.12 aus den IAKFs eine Polydispersität von 7 %, während die IKKF 6 % liefert. Ein Vergleich mit dem vom Hersteller angegebenen Wert von 4,7 % zeigt eine akzeptable Übereinstimmung. Dieser Wert wurde mittels TEM ermittelt.

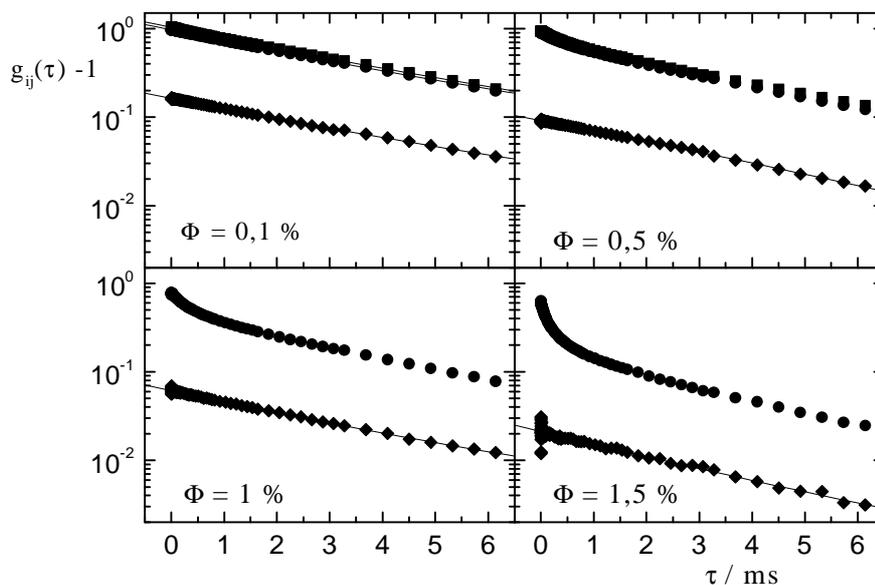


Abbildung 7.4: IAKFs von beiden einzelnen Experimenten (Kreise bzw. Quadrate, nur für die beiden geringen Volumenbrüche beide) und IKKF (Rauten); jeweils für vier verschiedene Volumenbrüche  $\Phi = \{0,1 \%; 0,5 \%; 1 \%; 1,5 \%\}$  bei  $\Theta_g = 36^\circ$ , die Linien sind Kumulantenfits 2. Ordnung.

Die gemessene Mehrfachstreuung ergibt sich aus  $\beta_{\text{dec}}$ . Der Wert  $1 - (\beta_{\text{dec}})^{1/2}$  gibt an, wieviel Streulichtintensität aufgrund von Mehrfachstreuung im Verhältnis zur gesamten Streulichtintensität vorhanden ist. Abbildung 7.5 zeigt für  $1 - (\beta_{\text{dec}})^{1/2}$  in Abhängigkeit von  $\Phi$  einen einfachen linearen Zusammenhang. Dies liegt daran, daß die Zunahme der Mehrfachstreuung im wesentlichen proportional zur Turbidität ist, und diese ist proportional zum Volumenbruch:

$$\tau^* = \pi \cdot R^2 \cdot n \cdot Q_{\text{sca}}(R) = \frac{3}{4} \cdot \frac{Q_{\text{sca}}(R)}{R} \cdot \Phi. \quad 7.3$$

Die hydrodynamischen Radien der Suspensionen mit höherer Konzentration ergeben sich zu 65,4 nm ( $\Phi = 0,5 \%$ ), 61,1 nm ( $\Phi = 1,0 \%$ ) und 57,9 nm ( $\Phi = 1,5 \%$ ). Der Fehler beträgt jeweils  $\pm 4,0$  nm. Diese Abnahme des Radius mit dem Volumenbruch kann durch unterschiedliche Erklärungsversuche plausibel gemacht werden. Dies wird auf Kapitel 7.5 verschoben, da es für eine vollständige Erklärung noch der winkelabhängigen Messungen und des Vergleichs mit dem Zwei-Farben-Experiment bedarf.

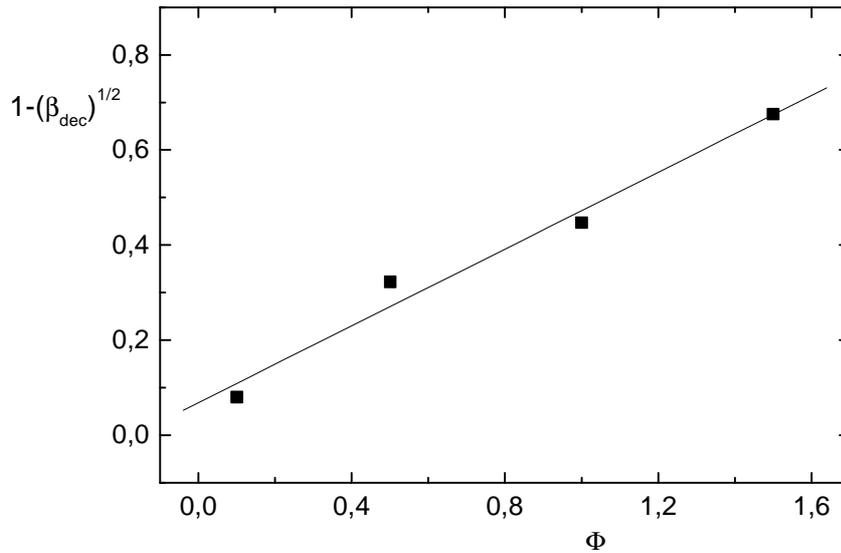


Abbildung 7.5:  $1-(\beta_{\text{dec}})^{1/2}$  in Abhängigkeit von  $\Phi$ , Auswertung der IKKF aus Abbildung 7.4.

## 7.2.2 Mehrfachstreuung bei Veränderung des Streuwinkels

Um die Effekte bei der Veränderung des Streuwinkels zu untersuchen, wurde eine PS120 Suspension mit  $\Phi = 0,5\%$  verwendet. In Abbildung 7.6 ist bei den IAKFs eine scheinbare Abnahme der Mehrfachstreuung zu erkennen, da die schnelleren Fluktuationen abnehmen. Doch ergibt sich aus den IKKFs ein abnehmendes  $\beta_{\text{dec}}$ , nämlich  $0,57 > 0,51 > 0,44 > 0,31$ , was für eine Zunahme der Mehrfachstreuung mit wachsendem Winkel spricht. In Autokorrelation verschwindet die Mehrfachstreuung scheinbar, da diese bei großen Winkeln nicht nur zu schnelleren Zeitkonstanten führt. Die Wahrscheinlichkeit bei Zweifachstreuung für die intermediären Streuvektoren  $q_I$  und  $q_{II}$  auch kleinere Werte als den eigentlichen Streuvektor  $q$  zu erhalten, ist für große Winkel größer als für kleine Winkel. Für den Fall, daß zweimal der halbe Streuvektor beteiligt ist, erhält man einen zweimal langsameren Zerfall:

$$\tau_d = 1/q_I^2 D + 1/q_{II}^2 D = \frac{1}{2 \cdot \left(\frac{q}{2}\right)^2 D} = \frac{2}{q^2 D}, \quad \text{mit } q_I = q_{II} = \frac{q}{2}. \quad 7.4$$

Die Erläuterungen zur Zeitkonstante bei Mehrfachstreuung sind nur heuristische Hinweise. Eigentlich müßte die Mehrfachstreuung, wie am Anfang von Kapitel 5 beschrieben wurde, berechnet werden. Die Abnahme von  $\beta_{\text{dec}}$  mit zunehmendem Winkel könnte hier bei gleichbleibender Mehrfachstreuung nur auf die Verringerung der Einfachstreuung aufgrund des Formfaktors zurückgeführt werden, da  $\beta_{\text{dec}}$  nur das Verhältnis von einfach- zu mehrfachgestreutem Licht widerspiegelt. Betrachtet man die IAKF bei  $100^\circ$ , so sind keine schnelleren Fluktuationen aufgrund einer Krümmung zu erkennen. Eine exponentielle Anpassung aber liefert nicht den korrekten hydrodynamischen Radius, wie auch bei den restlichen Winkeln.

Daher muß in einem Autokorrelationsexperiment gerade bei großen Winkeln darauf geachtet werden, daß Mehrfachstreuung die Daten nicht verfälscht, da sie weniger augenfällig ist.

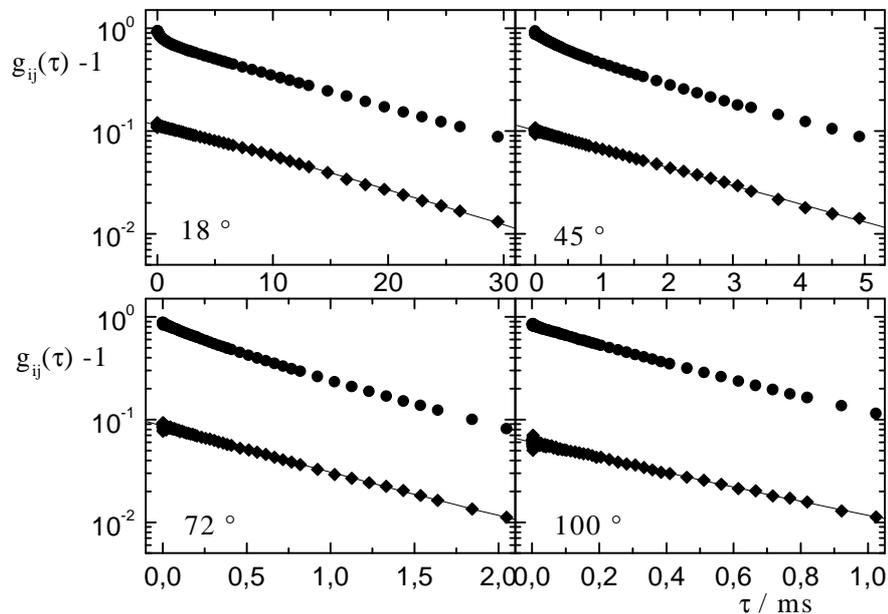


Abbildung 7.6: IAKF (Kreise) und IKKF (Rauten); jeweils für vier verschiedene Winkel  $\Theta_g = \{18^\circ; 45^\circ; 74^\circ; 100^\circ\}$  bei  $\Phi = 0,5 \%$ , die Linien sind Kumulantenfits 2. Ordnung.

Die quantitative Auswertung der IKKFs mit der Kumulantenmethode liefert folgende Radien: 64,4 nm, 68,0 nm, 61,2 nm und 64,7 nm. Es ist kein Gang mit dem Winkel zu erkennen, so daß hier weder Polydispersität noch kohärente Beiträge die Ergebnisse beeinflussen. Der Mittelwert über diese vier Daten ergibt sich zu  $(64,6 \pm 2,8)$  nm. Dieser Wert stimmt mit den Ergebnissen der 0,1 % und 0,5 % Suspension, mit den Werten aus der Literatur [126] und mit Vergleichsmessungen von anderen Geräten in unserer Arbeitsgruppe überein [127].

### 7.2.3 Mehrfachstreuung in Abhängigkeit vom Partikelradius

Im kleinen Plot in Abbildung 7.7 sind die IKKFs für fünf verschiedene Teilchendurchmesser  $2a$  bei einem Volumenbruch  $\Phi = 0,1 \%$  und bei  $\Theta_g = 36^\circ$  abgebildet. Deutlich ist die Abnahme von  $\beta_{\text{dec}}$  mit zunehmendem Partikelradius zu erkennen. Auch hier soll überprüft werden, ob die Mehrfachstreuung proportional zur Turbidität ist.

Anhand Gleichung 7.3 erkennt man, daß die Turbidität  $\tau^*$  proportional zu  $Q_{\text{sca}}(R)$  und umgekehrt proportional zu  $R$  ist. Da  $\Phi$  mit 0,1 % bei allen fünf Suspensionen konstant gehalten wurde, kann dieser Parameter die Änderung in der Turbidität nicht beeinflussen. Da die Mehrfachstreuung zunimmt, muß  $Q_{\text{sca}}(R)$  stärker als linear mit  $R$  ansteigen. Der Radius  $R$  geht in einer nicht trivialen Weise in  $Q_{\text{sca}}$  ein. Der Zusammenhang wird durch die Mie-Theorie be-

schrieben und mittels MieTab berechnet [54]. Die Ergebnisse für den Streuquerschnitt  $Q_{\text{sca}}$  sind neben dem hydrodynamischen Radius  $R_{\text{H}}$  in Tabelle 7.1 eingetragen. Setzt man die Werte für  $\Phi$ ,  $R$  und  $Q_{\text{sca}}$  in Gleichung 7.3 ein, so kann die Turbidität  $\tau^*$  berechnet werden. Die gemessene Mehrfachstreuung ergibt sich wieder aus  $\beta_{\text{dec}}$  über  $1-(\beta_{\text{dec}})^{1/2}$ . Die Werte für  $\tau^*$  und  $1-(\beta_{\text{dec}})^{1/2}$  sind auch in Tabelle 7.1 aufgelistet. In Abbildung 7.7 sind diese Ergebnisse abgebildet. Eine lineare Anpassung ist innerhalb der Fehler gut möglich, so daß auch in diesem Fall gezeigt werden konnte, daß die Mehrfachstreuung direkt proportional zu Turbidität ist. Die Probe mit dem größten Partikelradius scheint etwas von diesem Zusammenhang abzuweichen. Verwendet man, daß die Mehrfachstreuung proportional zur Turbidität ist, so werden die Abmessungen der Küvette vernachlässigt. Bei dieser Probe ist die Mehrfachstreuung aber so stark, daß die Abmessungen der Küvette eine Rolle spielen können.

Ein wichtiger Punkt, der zusätzlich berücksichtigt werden muß, ist die Winkelabhängigkeit des Formfaktors. Messe ich zum Beispiel in einem Minimum des Formfaktors, so wird das Verhältnis von einfach zu mehrfach gestreutem Licht sehr klein. Die nach der Mie-Theorie berechneten Formfaktoren (Abbildung 7.8) zeigen, daß man bei einem Winkel von  $36^\circ$  bei allen untersuchten Partikelsorten weit weg von einem Minimum ist. Es ist also kein Einfluß aufgrund extrem niedriger Einfachstreuung zu erwarten. Bei noch größeren Partikeln kann es sein, daß in einem Formfaktorminimum sogar bei relativ schwach streuenden Proben die Mehrfachstreuung überwiegt, da dort fast kein einfach gestreutes Licht detektiert werden kann. Heymann verwendet eine Kontrastvariations-Methode zur Untersuchung der Struktur von PMMA-Partikeln. Dabei war es notwendig, die Lage des Formfaktorminimums genau zu bestimmen. Er verwendete zur Unterdrückung der Mehrfachstreuung im Minimum einen Zwei-Farben-Aufbau [128].

Tabelle 7.1: Radius, Streuquerschnitt, Turbidität und Intercept der untersuchten Suspensionen.

Probe	$R_{\text{H}} / \text{nm}$	$Q_{\text{sca}}$	$\tau^* / \text{m}^{-1}$	$1-(\beta_{\text{dec}})^{1/2}$
PS85	46,4	$1,52 \cdot 10^{-3}$	26,88	0,05
PS120	65,4	$5,77 \cdot 10^{-3}$	72,10	0,09
PS170	85,1	$2,09 \cdot 10^{-2}$	184,06	0,12
PS270	129,1	$9,05 \cdot 10^{-2}$	502,67	0,35
PS301	158,6	$1,20 \cdot 10^{-1}$	598,50	0,52

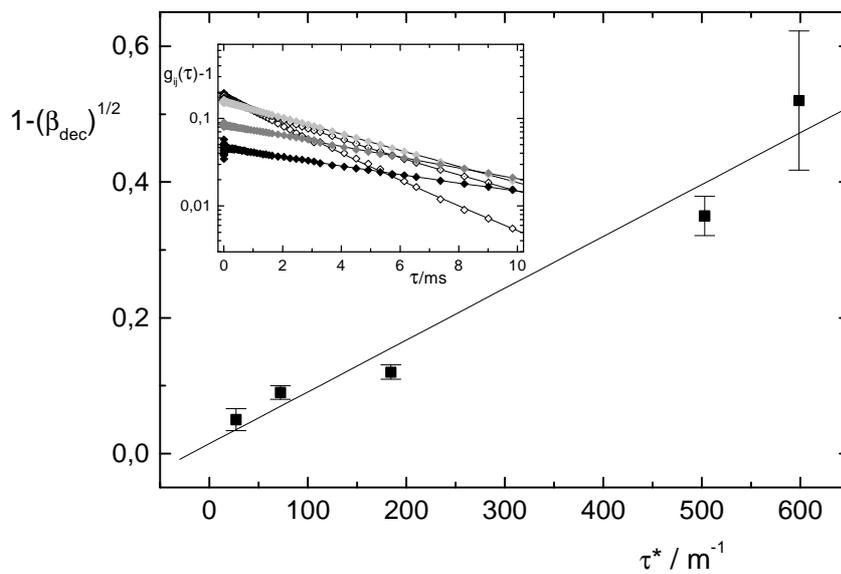


Abbildung 7.7:  $1 - (\beta_{\text{dec}})^{1/2}$  in Abhängigkeit von der Turbidität  $\tau^*$  (Daten aus Tabelle 7.1). Der lineare Fit bezieht sich nur auf die vier kleinsten Turbiditäten bzw. Radien.

In der oben links eingesetzten Abbildung sind IKKF für fünf verschiedene Teilchendurchmesser  $2a = \{85; 120; 170; 270; 301\}$  nm bei einem Volumenbruch  $\Phi = 0,1 \%$  und bei  $\Theta_g = 36^\circ$  abgebildet. Der Radius nimmt von hellen zu dunklen Symbolen zu.

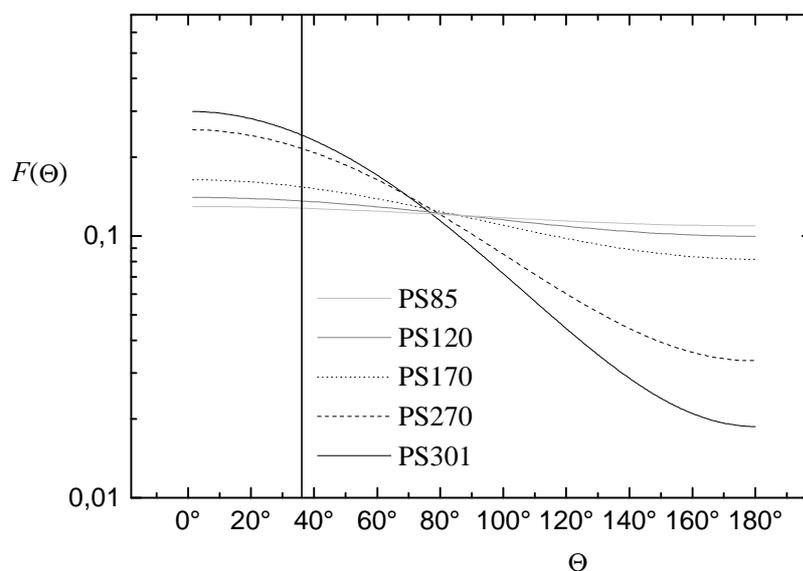


Abbildung 7.8: Formfaktoren der untersuchten Partikel  $2a = \{85; 120; 170; 270; 301\}$  nm bei einem Volumenbruch  $\Phi = 0,1 \%$ .

## 7.3 Grenzen der Dekorrelation

Wie schon vorher erläutert, kann nur bei vorhandener Einfachstreuung ein Signal in der IKKF erwartet werden (vergleiche Gleichung 6.6). Es kann natürlich versucht werden, selbst bei einem Signalkontrast von nur 0,1 % durch Erhöhung der Meßdauer die Statistik der Daten so zu verbessern, daß eine zuverlässige Auswertung möglich ist. Dann würde aber die Meßdauer für eine einzelne Korrelationsfunktion je nach Zählrate bis zu einigen Tagen betragen. Um dann zusätzlich die Einflüsse durch Langzeitdrifte herauszumitteln, müssen viele solcher Messungen gemacht werden (vergleiche Kapitel 3.2.1). Zur Demonstration der Leistungsfähigkeit der 3D-Anlage habe ich mich daher auf Messungen mit einem Intercept größer als 1 % beschränkt, da dann in machbar kurzer Zeit statistisch vertrauenswürdige Daten erzeugt werden.

### 7.3.1 Rechteckküvetten mit unterschiedlicher Schichtdicke

Abbildung 7.9 zeigt den Effekt auf die IAKF und IKKF am Beispiel der PS120 Suspension mit  $\Phi = 1\%$  für drei verschiedene Küvettendicken. Der Einfluß der Mehrfachstreuung nimmt mit abnehmender Küvettendicke stark ab. Der Intercept der IKKF erhöht sich bei Verringerung des Durchmessers von 10 mm auf 1 mm um einen Faktor 10 von unter 1 % auf mehr als 10 %, demnach ist die Mehrfachstreuung auf mehr als 1/3 abgesunken. Dies zeigt, daß bei dieser Konzentration ein großer Teil (bei der 10 mm Küvette mindestens 2/3) der Mehrfachstreuung außerhalb des Streuvolumens stattfindet. Die mittlere freie Weglänge der Photonen ist also größer als das Streuvolumen, aber kleiner als die Küvettenabmessungen. Die starke Streuung der Meßdaten für kleine Zeiten bei der 10 mm Küvette liegt an der extrem geringen korrelierten Zählrate. Bei den IAKFs nimmt die Mehrfachstreuung gleichermaßen ab, was an der Verringerung der Krümmung zu erkennen ist. Die 1 mm Küvette jedoch reicht nicht aus, um die störende Mehrfachstreuung völlig zu unterdrücken; es ist noch eine leichte Krümmung sichtbar, die in den IKKFs nicht vorhanden ist. Quantitativ kann bei der 1 mm Küvette aus der IKKF aus  $\beta = 0,11$  für  $\beta_{\text{dec}} = 0,57$  berechnet werden. Dies bedeutet, daß ca. 25 % der Streulichtintensität auf Mehrfachstreuungsprozesse zurückzuführen ist. Falls der Küvettendurchmesser unter die mittlere freie Weglänge gebracht werden könnte, könnten dadurch auch die störenden Mehrfachstreubeiträge in Autokorrelation beseitigt werden. Dies wird z.B. in der Gruppe von Glatter versucht, um mehrfachstreuungsfreie statische Strukturfaktoren  $S(q)$  zu messen [10].

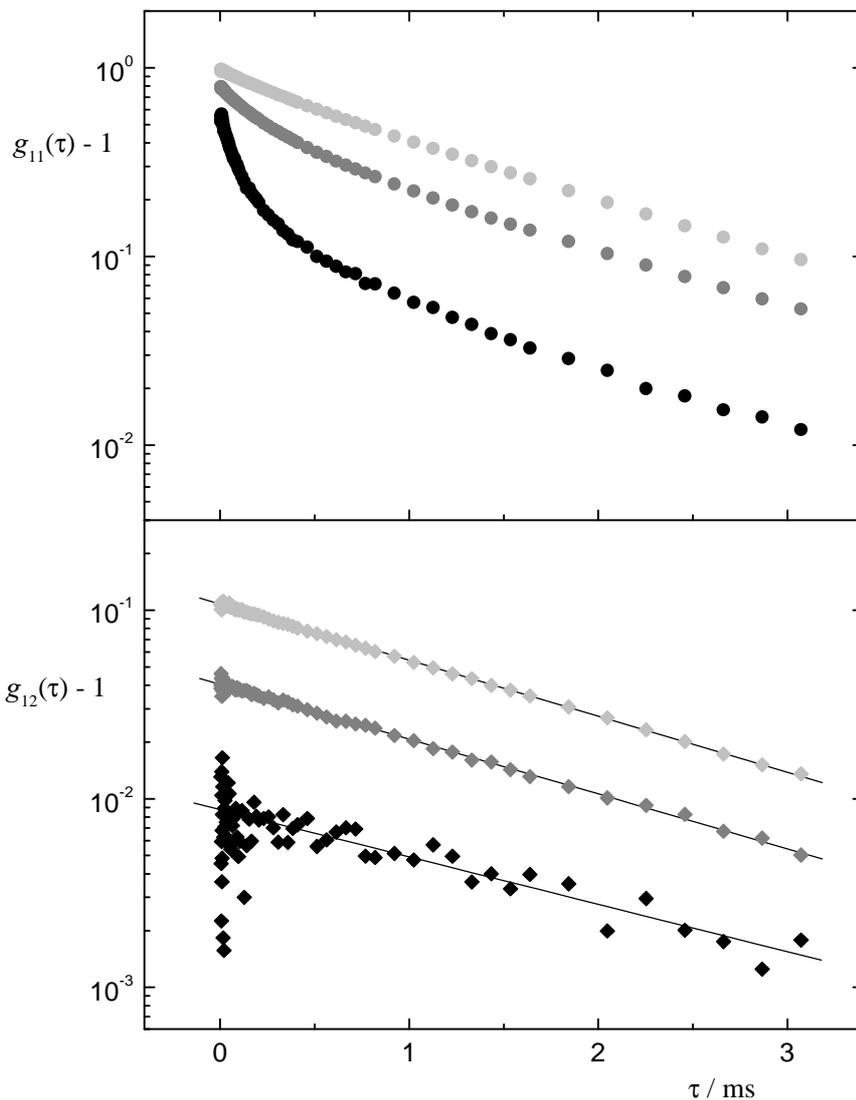


Abbildung 7.9: IAKF (Kreise) und IKKF (Rauten) für drei verschiedene Küvetten ( $d = \{10 \text{ mm}, 5 \text{ mm}, 1 \text{ mm}\}$ ) von unten nach oben bei  $\Phi = 1 \%$  und  $\Theta_g = 54^\circ$ .

Eine quantitative Auswertung der IKKFs liefert für die beiden dünneren Küvetten einen im Rahmen der Fehler identischen hydrodynamischen Radius, nämlich  $(57,5 \pm 4,0) \text{ nm}$  und  $(58,8 \pm 4,0) \text{ nm}$ . Bei der 10 mm Küvette erhält man einen Radius von  $(68,0 \pm 8,0) \text{ nm}$ . Dieser Wert wird für die weiteren Betrachtungen nicht mehr herangezogen, da der Fehler im Vergleich zu den beiden anderen Messungen wesentlich größer ist und an Abbildung 7.9 deutlich wird, daß das Rauschen der Korrelationsfunktion im Verhältnis zum Intercept von unter 1 % viel zu groß ist. Die beiden anderen Ergebnisse werden in Kapitel 7.5 noch einmal aufgegriffen.

### 7.3.2 Transmissionsgeometrie

Bei diesen Messungen soll gezeigt werden, bis zu welchen Konzentrationen bzw. Turbiditäten mit der 3D-Anlage und einer 1 mm Rechteckküvette gemessen werden kann. Dabei werden die beiden in Kapitel 6.2.4 erklärten Geometrien verwendet und deren Vor- und Nachteile erläutert.

Bei der Transmissionsgeometrie liegt das Meßvolumen in der Mitte der Küvette. Licht, welches zum Streuvolumen und anschließend zum Detektor gelangt, durchquert die gesamte Küvette. In Abbildung 7.10 sind IAKF und IKKF der PS120 Suspension mit  $\Phi = 5\%$  dargestellt. Eine solche Probe hat eine Turbidität von  $3,6\text{ mm}^{-1}$ . Gemessen wurde bei  $\Theta_g = 54^\circ$ . Die Dekorrelation der Mehrfachstreuung ist auch hier eindeutig zu erkennen. Der Intercept der IKKF liegt bei  $3\%$ , und ein Kumulantenfit liefert einen Radius von  $(53,8 \pm 4)\text{ nm}$ . Dieser Wert ist wesentlich kleiner als der für verdünnte Proben. Mehrfachstreubeiträge würden einen Effekt in die gleiche Richtung erzeugen. Dies sollte auch in IKKF bei extrem starker Mehrfachstreuung berücksichtigt werden, da für die 3D-Anlage ein  $\xi$  von  $0,990$  berechnet wurde, d.h. daß immer auch etwas Mehrfachstreuung zur Korrelation beiträgt. Aus  $\beta = 0,03$  kann  $\beta_{\text{dec}} = 0,15$  berechnet werden. Dies bedeutet, daß etwas mehr als  $60\%$  der Streulichtintensität durch Mehrfachstreuung entstehen. Geht man nun davon aus, daß  $1\%$  Mehrfachstreuung (wegen  $\xi = 0,990$ ) mit der doppelten Zeitkonstante zur IKKF beiträgt, so erhält man eine Abnahme des Radius von unter einem Prozent. Im Vergleich zu den vorher bestimmten hydrodynamischen Radien ist der hier gemessene um gut  $10\%$  kleiner, so daß der eben beschriebene  $1\%$  Effekt zur Erklärung nicht ausreicht. Eine weitere Erklärung ist die Zunahme des Kollektivdiffusionskoeffizienten mit der Konzentration. Genaueres hierzu wieder in Kapitel 7.5 und in Kapitel 8.2.

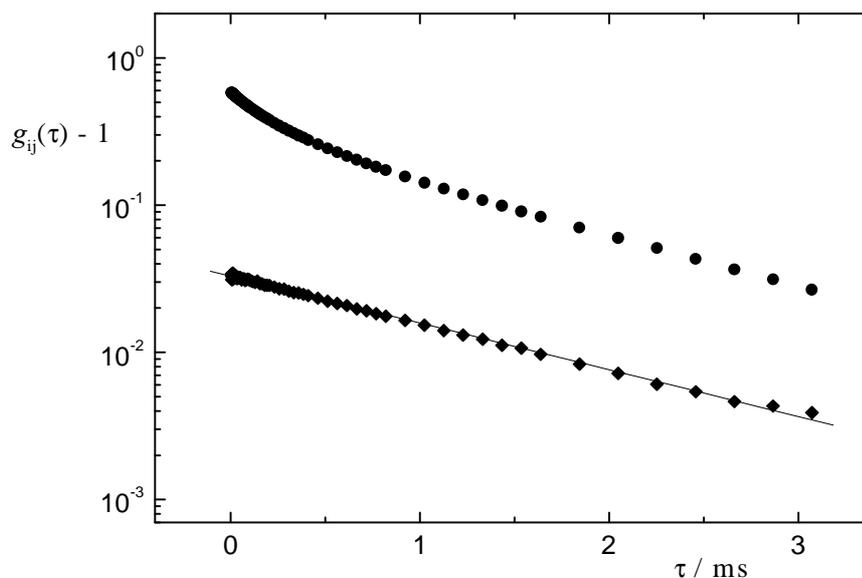


Abbildung 7.10: IAKF und IKKF der PS120 mit  $\Phi = 5\%$  bei  $\Theta_g = 54^\circ$  in Transmissionsgeometrie.

### 7.3.3 Reflexionsgeometrie

Die Reflexionsgeometrie bringt nur einen Vorteil, wenn die optische mittlere freie Weglänge einerseits größer als das Streuvolumen und andererseits wesentlich kleiner als die Küvettenabmessungen ist. Um den Weg des Lichtes durch die Küvette noch weiter einzuschränken, kann das Streuvolumen ganz nah an die Küvettenwand gebracht werden. Das Licht hat nun zum Probenvolumen und weiter zum Detektor nur extrem kurze Wege durch die Suspension zurückzulegen. Dies verringert die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstreuung. Neben der Verkürzung der Lichtwege spielt auch das effektive Volumen eine Rolle, welches für Mehrfachstreuungsprozesse zur Verfügung steht. Bei sehr turbiden Proben, die mittlere freie Weglänge ist nun nur unwesentlich größer als das Streuvolumen, kann durch eine weitere Verringerung des effektiven Volumen die Mehrfachstreuung weiter verringert werden. Bei quadratischen Küvetten kann das Streuvolumen in eine Ecke gelegt werden, dies verringert das effektive Volumen im Vergleich zur Reflexionsgeometrie mit Rechteckküvetten um einen Faktor zwei und damit die Mehrfachstreuung nochmals [129].

Bei der Reflexionsgeometrie muß besonders darauf geachtet werden, daß kein direkter Reflex von der Küvettenoberfläche in den Detektor gelangt, um partielles Heterodyning zu verhindern. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben würde sich hierdurch die ermittelte Zeitkonstante verändern. Das Heterodyning wird, wie in Kapitel 6.2.4 erklärt, durch ein geringes Verdrehen der Küvette von ca.  $2^\circ$  aus der exakten  $\Theta/2$ - $\Theta$ -Geometrie heraus verhindert. Dadurch kann aber nur verhindert werden, daß der direkte Reflex nicht in den Detektor gelangt. Etwas diffus reflektiertes Licht wird jedoch immer detektiert werden. Da diese Geometrie aber nur bei extrem stark streuenden Proben notwendig ist, wird genügend Streulicht vorhanden sein, so daß die gemessene Lichtintensität immer vom Streulicht dominiert werden wird. Außerdem führt das diffus gestreute Licht zu einem inkohärenten Untergrund, der die Zeitkonstante nicht beeinflusst.

In einer solchen Reflexionsgeometrie könnte sogar die Muttersuspension der PS120 ( $\Phi = 8\%$ ) untersucht werden, vergleiche Kapitel 3.3. Doch hier sollen andere stark turbide Proben gezeigt werden, da die PS120 Muttersuspension aufgrund der fehlenden Präparation bezüglich Salzgehalt und Filterung keine eindeutige Interpretation zuläßt und somit schlecht mit den bisherigen Messungen zu vergleichen ist. Um eine gut präparierte, extrem stark mehrfach streuende Probe zu erzeugen, wurde auf die PS270 zurückgegriffen. Die Ergebnisse für eine Suspension mit  $\Phi = 5\%$  bei  $\Theta_g = 122^\circ$  sind in Abbildung 7.11 zu erkennen; diese Suspension besitzt eine Turbidität von  $25\text{ mm}^{-1}$ . Der Intercept beträgt fast  $1\%$ , und die Anpassung mit der Kumulantenmethode liefert  $(161,7 \pm 4)\text{ nm}$  für den hydrodynamischen Radius. Dieser Wert ist größer als der erwartete Wert. Dies liegt daran, daß bei diesem großen Winkel der Selbstdiffusionskoeffizient gemessen wird und dieser mit dem Volumenbruch abnimmt; genaueres dazu findet sich in Kapitel 8.1.3.

Proben mit einer Turbidität von  $25\text{ mm}^{-1}$  wurden bisher nur mittels DWS untersucht. Mit der 3D-Anlage ist es also gelungen, die Lücke zwischen den Dekorrelationsverfahren und der DWS zu schließen. Eine interessante Herausforderung wäre es nun, experimentell mit der 3D-Anlage die theoretischen Annahmen zu überprüfen, welche zur Auswertung der DWS-Daten

verwendet werden.

Abschließend wird versucht, die Vernachlässigung des Heterodyneffekts in der Reflexionsgeometrie quantitativ zu rechtfertigen. Eine einfache Meßgröße für diesen Effekt ist der Intercept. Dieser wird aber nicht nur durch den kohärenten Hintergrund, sondern auch durch den inkohärenten Untergrund des „falschen Lasers“ und durch die Mehrfachstreuung verringert. Versuche, den inkohärenten Untergrund zu berechnen, scheiterten an der Komplexität des Problems. Neben den vielen Grenzflächen, die berücksichtigt werden müssen, wird der größte Teil des inkohärenten Streulichts durch Schmutz und Kratzer erzeugt, vergleiche Kapitel 6.2.4. Ein einfacher experimenteller Test zur Bestimmung des heterodyn Anteils wäre, dieselbe Probe unter demselben Winkel in beiden Geometrien, also der Transmissions- und der Reflexionsgeometrie, zu vermessen und die Intercepts zu vergleichen. Hierbei muß nun aber beachtet werden, daß das Meßvolumen exakt in der Mitte der Küvette ist, damit die Mehrfachstreubeiträge durch Streuung außerhalb des Meßvolumens in beiden Geometrien exakt gleich sind. Diese Justage ist extrem schwierig. Aber dennoch wurde ein solcher Test mit einer groben Justage durchgeführt, und es zeigte sich, daß ab einer Turbidität von  $0,5 \text{ mm}^{-1}$  die Heterodyneffekte vernachlässigt werden können. Der Intercept veränderte sich zwar leicht, aber der Radius blieb innerhalb der Fehler gleich. Dies deutet auf inkohärentes Streulicht hin, wie es durch den „falschen Laser“ erzeugt wird.

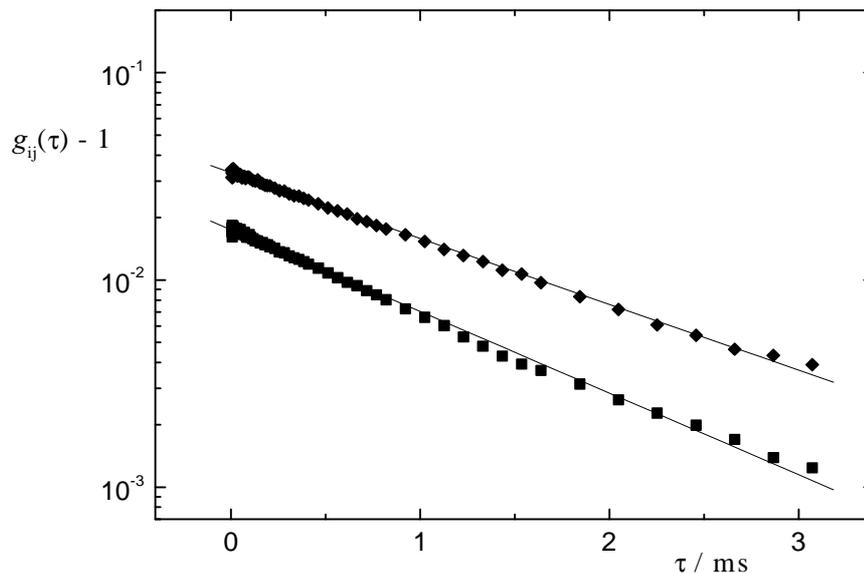


Abbildung 7.11 Transmissionsgeometrie (Rauten) für eine PS120 mit  $\Phi = 5\%$  und  $\Theta_g = 54^\circ$  wie vorher und Reflexionsgeometrie (Quadrate) für eine PS270 mit  $\Phi = 5\%$  und  $\Theta_g = 122^\circ$ .

## 7.4 Vergleich von Zwei-Farben- und 3D-Aufbau

Auch für den Vergleich von Zwei-Farben- und 3D-Experiment wurden Suspensionen der PS120 verwendet. Vier unterschiedliche Volumenbrüche wurden mit beiden Anlagen in exakt denselben Küvetten ( $d = 8,1$  mm) und bei gleichem  $q$ -Vektor vermessen, um zu zeigen, daß beide Experimente dieselben Ergebnisse liefern und keine apparativen Effekte die Messungen verfälschen.

### 7.4.1 Autokorrelation

Neben der anderen Geometrie ist der wesentliche Unterschied beider Meßgeräte die deutliche Wellenlängendifferenz. Der Zwei-Farben-Apparat arbeitet mit der mittleren Wellenlänge  $\lambda = 501,3$  nm (vergleiche Kapitel 5.2), während das 3D-Gerät die wesentlich größere Wellenlänge  $\lambda = 787,7$  nm verwendet. Da in der Rayleigh-Debye-Gans-Näherung der Streuquerschnitt wie  $1/\lambda^4$  variiert, verringert sich die Turbidität um einen Faktor sechs. Dies bedeutet, daß das Verhältnis der Transmissionen  $T_{2C}/T_{3D}$  ca.  $2 \cdot 10^{-3}$  ist, falls in beiden Experimenten Küvetten mit gleichen Abmessungen verwendet werden.

In Abbildung 7.12 ist links unten deutlich der Zusammenhang zwischen Streuintensität und Wellenlänge zu erkennen. Das blaue Licht des Zwei-Farben-Experiments (dunkelgraue Symbole) zeigt stärkere Mehrfachstreuung als das grüne Licht (hellgraue Symbole). Beim infraroten Licht des 3D-Experiments (schwarze Symbole) ist fast keine Mehrfachstreuung mehr zu erkennen. Auf der linken Seite oben sind an den IAKF einer stark verdünnten Probe die Einflüsse der unterschiedlichen Detektionssysteme zu erkennen. Beim Zwei-Farben-Aufbau wird der klassische Pinhole-Pinhole-Aufbau verwendet. Es wird ein experimenteller Wert von 0,9 erreicht, der dem typischen Wert für dieses Detektionssystem entspricht. Im 3D-Aufbau werden Einmodenfasern verwendet, der hier ermittelte experimentelle Intercept bestätigt die theoretische Vorhersage von  $\beta_k = 1$  (vergleiche Kapitel 6.1.1.1).

### 7.4.2 Kreuzkorrelation

Beim Vergleich der eigentlich interessierenden IKKF wird noch einmal der Vorteil aufgrund der größeren Wellenlänge deutlich. Bei der extrem verdünnten Probe ist in Abbildung 7.13 ein deutlich größerer Intercept beim Zwei-Farben-Aufbau zu erkennen. Wie in Kapitel 5.5 erläutert, liegt dieser Unterschied an der verwendeten Geometrie. Wird nun die Konzentration der Probe erhöht, so nimmt der Intercept bei der 3D-Anlage wegen der größeren Wellenlänge langsamer ab als im Zwei-Farben-Experiment. Bei  $\Phi = 0,1$  % liefert der Zwei-Farben-Aufbau noch einen besseren Intercept, während bei  $\Phi = 0,2$  % der Intercept der 3D-Anlage den der Zwei-Farben-Anlage schon überholt hat. Bei einem Volumenbruch von 1 % liefert die Zwei-Farben-Anlage keine brauchbaren Daten mehr, da wegen des extrem niedrigen Intercepts das Signal im Rauschen verschwindet.

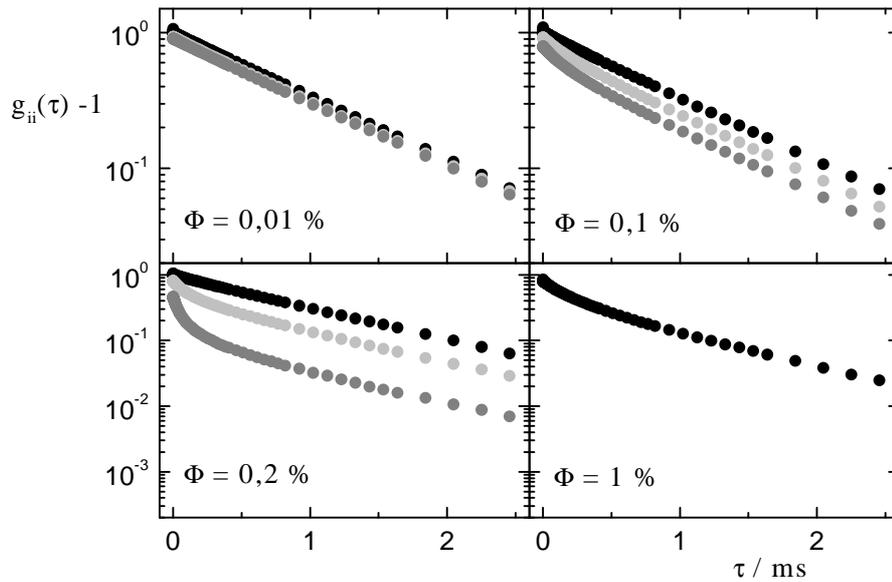


Abbildung 7.12: IAKF für  $\Phi = 0,01 \%$ ,  $\Phi = 0,1 \%$  und  $\Phi = 0,2 \%$  für beide Experimente und für  $\Phi = 1 \%$  für das 3D-Experiment,  $\theta_{2C} = 45^\circ$  und  $\theta_{3D} = 74^\circ$ , d.h. für beide Experimente  $q = 12,8 \mu\text{m}^{-1}$ , dunkelgraue Symbole: blaues Licht des Zwei-Farben-Experiments, hellgraue Symbole: grünes Licht des Zwei-Farben-Experiments, schwarze Symbole: 3D-Experiment.

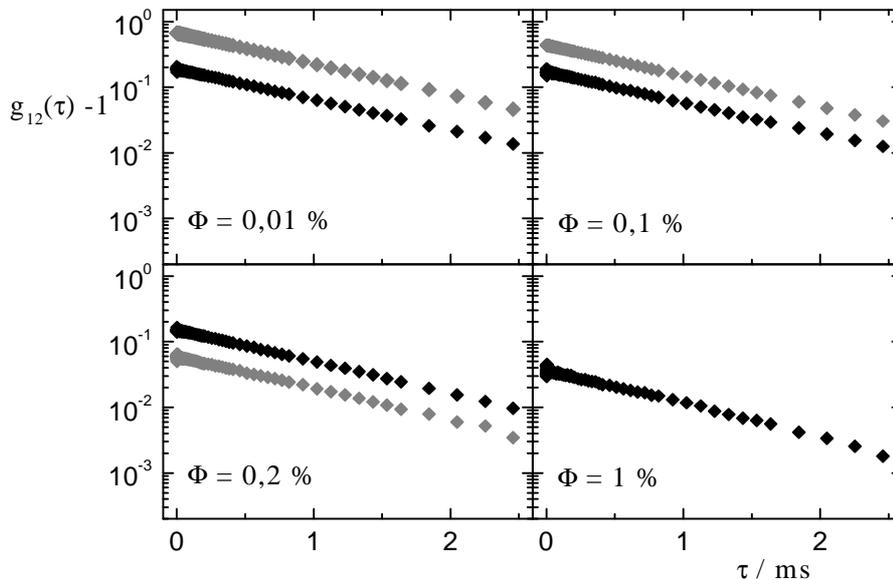


Abbildung 7.13: IKKF für  $\Phi = 0,01 \%$ ,  $\Phi = 0,1 \%$  und  $\Phi = 0,2 \%$  für beide Experimente und für  $\Phi = 1 \%$  für das 3D-Experiment,  $\theta_{2C} = 45^\circ$  und  $\theta_{3D} = 74^\circ$ , d.h. für beide Experimente  $q = 12,8 \mu\text{m}^{-1}$ , dunkelgraue Symbole: Zwei-Farben-Experiment, schwarze Symbole: 3D-Anlage.

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß diese Messungen mit einer Standardküvette mit 8,1 mm Innendurchmesser durchgeführt wurden. Der weitere Vorteil der 3D-Anlage, flache Rechteckküvetten mit einer geringen Schichtdicke zu verwenden (siehe Kapitel 7.3) kommt hier nicht zum Tragen. Wollte man bei der Zwei-Farben-Anlage durch Verringerung der Abmessungen der Küvetten die Mehrfachstreuung verringern, so würde es Probleme mit dem Zylinderlinseneffekt geben (vergleiche Kapitel 6.2.4). Denn wegen der verwendeten Geometrie ist es unumgänglich, zylindrische Küvetten zu verwenden. Trotz dieser Schwierigkeiten wurde auch mit der Zwei-Farben-Anlage die Verringerung der Mehrfachstreubeiträge durch die Verwendung zylindrischer Küvetten mit einem kleinen Innendurchmesser von bis zu 1 mm gezeigt [20].

## 7.5 Hydrodynamische Radien der PS120 im Vergleich

Im Rahmen dieses Vergleiches wurden IKKFs verschiedener Winkel und Konzentrationen von beiden Anlagen zur möglichst genauen Bestimmung des hydrodynamischen Radius herangezogen. Ziel war es, die Vor- und Nachteile beider Anlagen aufzuzeigen. Dabei konnten aber auch zusätzlich interessante Beobachtungen hinsichtlich des hydrodynamischen Radius gemacht werden.

Ein wichtiger Vorteil der Zwei-Farben-Anlage ist der größere maximale  $q$ -Vektor. Dies ist deshalb hervorzuheben, weil der komplementäre Vorteil der 3D-Anlage, kleinerer minimaler  $q$ -Vektor, aufgrund experimenteller Probleme nicht voll ausgespielt werden kann. Daher ist auch der  $q$ -Vektorbereich der Zwei-Farben-Anlage größer. Die experimentellen Probleme der 3D-Anlage sind in Abbildung 7.14 zu erkennen. Beim kleinsten  $q$ -Vektor ( $\Theta = 15^\circ$ ) erkennt man einen wesentlich größeren hydrodynamischen Radius, der mit zunehmender Konzentration abnimmt. Dieser größere Radius ist auf kohärentes Hintergrundlicht zurückzuführen, welches aufgrund des Zylinderlinseneffektes bei kleinen Winkeln in den Detektor gelangt. Der Radius nimmt mit zunehmendem Volumenbruch wieder ab, da durch eine größere Streulichtintensität das Verhältnis von Streulichtintensität zu kohärentem Hintergrundlicht vergrößert wird. Bei einem etwas größerem Winkel von  $18^\circ$  zeigte sich dieser Effekt nicht mehr, vergleiche hierzu Kapitel 7.2.2. Für die weitere Auswertung wurden wegen der experimentellen Probleme bei der 3D-Anlage die Ergebnisse für den kleinsten  $q$ -Vektor nicht mehr berücksichtigt. Mit den dann winkelunabhängigen Ergebnissen wurde der Mittelwert für den jeweiligen Volumenbruch gebildet. Die Ergebnisse und deren Fehler sind in Tabelle 7.2 zu finden und werden zur weiteren Untersuchung der Volumenbruchabhängigkeit herangezogen.

Diese Werte stimmen wiederum innerhalb ihrer Fehler mit denen in Kapitel 7.2 und 7.3 gemessenen überein. Um nun den hydrodynamischen Radius mit dem geometrischen Radius, wie er in der statischen Lichtstreuung oder mit dem TEM bestimmt wird, zu vergleichen, wurde erneut ein Mittelwert über alle Messungen (auch aus den vorherigen Kapiteln 7.2 und 7.3) erstellt, die zu einer Konzentration gehören. Daraus ergeben sich die Werte in Tabelle 7.3.

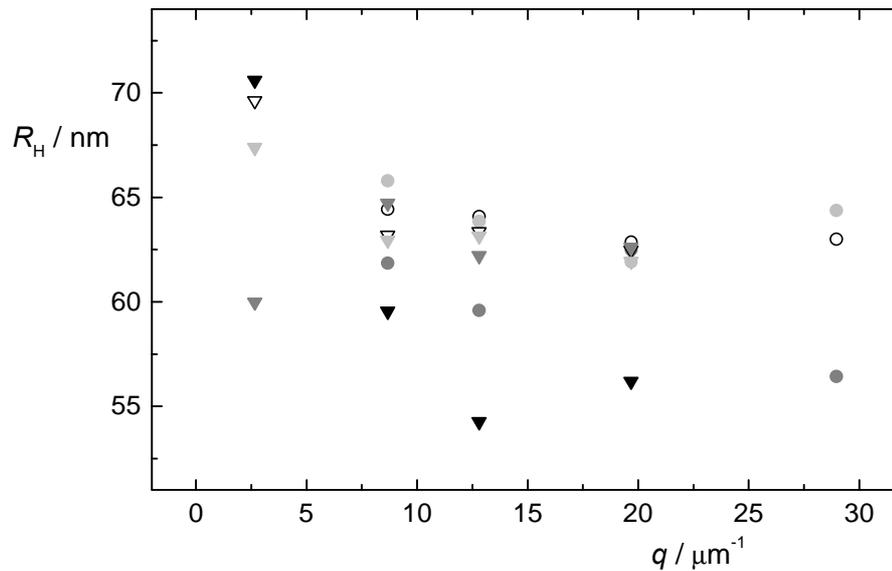


Abbildung 7.14: Hydrodynamische Radien ermittelt sowohl mit der Zwei-Farben-Anlage als auch mit dem 3D-Experiment für unterschiedliche  $q$ -Vektoren; Dreiecke: 3D-Anlage, Kreise: Zwei-Farben-Experiment. Offene Symbole:  $\Phi = 0,01\%$ , hellgraue:  $\Phi = 0,1\%$ , dunkelgraue:  $\Phi = 0,2\%$ , schwarze:  $\Phi = 1\%$ .

Tabelle 7.2: Hydrodynamische Radien gemittelt über alle gemessenen Winkel.

	Zwei-Farben-Experiment	3D-Experiment
Volumenbruch	$R_H / \text{nm}$	$R_H / \text{nm}$
$\Phi = 0,01\%$	$63,6 \pm 0,8$	$63,0 \pm 0,5$
$\Phi = 0,1\%$	$64,0 \pm 1,6$	$62,7 \pm 0,6$
$\Phi = 0,2\%$	$60,1 \pm 2,7$	$63,2 \pm 1,3$
$\Phi = 1\%$		$56,7 \pm 2,7$

Tabelle 7.3: Gemittelte hydrodynamische Radien für unterschiedliche Konzentrationen.

$\Phi$	0,01 %	0,1 %	0,2 %	0,5 %	1,0 %	1,5 %	5,0 %
$R_H/\text{nm}$	$63,3 \pm 0,8$	$64,4 \pm 1,6$	$61,7 \pm 2,7$	$64,7 \pm 2,8$	$59,1 \pm 2,7$	$57,9 \pm 4,0$	$53,8 \pm 4,0$

Aufgrund des hohen Salzgehaltes kann man davon ausgehen, daß selbst bis zu den höchsten Konzentrationen keine direkten Wechselwirkungen auftreten. Eine Veränderung des Radius sollte also ausschließlich auf hydrodynamische bzw. elektroviskose Effekte zurückzuführen

sein. Die Volumenbruchabhängigkeit aufgrund hydrodynamischer Effekte ist für  $\Phi < 1\%$  so klein, daß sie im angegebenen Meßfehler verschwinden. Daher ergibt sich für die PS120 ein hydrodynamischer Radius für verdünnte Systeme von  $(63,5 \pm 2)$  nm indem man über die ersten vier Konzentrationen mittelt. Dieser ist signifikant größer als die  $(60 \pm 2)$  nm, wie sie vom Hersteller angegeben werden (TEM) [66] und auch größer als  $(59 \pm 2)$  nm, wie Sinn et al. durch statische Messungen (Turbiditätsmessungen) ermittelten [126]. Es wird also deutlich, daß die mit statischer Lichtstreuung und mit TEM gemessenen Radien innerhalb der Fehler übereinstimmen. Der etwas geringere Radius bei der Messung mit TEM im Vergleich zum statisch gemessenen kann durch Schrumpfen der Partikel beim Eintrocknen erklärt werden. Der hydrodynamische Radius aber ist um ca. 5 % größer. Hierzu können folgende Erklärungen herangezogen werden:

Bei polydispersen Partikeln ist bei einer korrekten Datenanalyse zu beachten, daß mit der dynamischen Lichtstreuung nicht der Mittelwert gemessen wird, sondern ein höheres Moment [59]. Die Formeln zur Bestimmung dieser Momente sind im Anhang III zu finden. Verwendet man die Formel für  $qa \rightarrow 0$ , dann kann hiermit nur ein Effekt von ca. 1 % erklärt werden [126]. Im übrigen eignet sich bei verdünnten Suspensionen zur exakten Polydispersitätsanalyse das kürzlich von Garbow vorgestellte Verfahren der Einzelteilchenverfolgung wesentlich besser als die DLS [130].

In der Veröffentlichung von Sinn et al. wird auch darauf hingewiesen, daß Haare auf der Oberfläche mit einer Länge von 5 nm den Brechungsindex der Partikel um 3 % ändern würden. Diese Änderung würde bei Ihrer Auswertung auch für den Radius aus der statischen Lichtstreuung einen Wert von 64 nm erzeugen [126].

Eine letzte Erklärungsmöglichkeit ist der elektroviskose Effekt. Der eingestellte Salzgehalt von 500 mM NaCl liefert ein  $\kappa a = 4$ . Dieser Wert wurde eingestellt, da aufgrund der Veröffentlichung von Petsev und Denkov kein elektroviskoser Effekt mehr zu erwarten sein sollte [75]. Diese Annahme erscheint aber nicht universal gültig, wie eigene Messungen (vergleiche Kapitel 8.1.2), Erfahrungen aus der Elektrophorese [69] und Messungen von Xu [71] zeigen. Dort erkennt man überall gerade den stärksten Einfluß bei  $\kappa a = 4$ . Wir messen eine Verringerung der Diffusionskonstante bei den PS270 für verdünnte Systeme bei  $\kappa a = 4$  um 3,5 % (vergleiche Kapitel 8.1.2). Die gleiche Veränderung bei den PS120 würde zu einem hydrodynamischen Radius von 62,1 nm anstelle von 60,0 nm führen. Da das Vorhandensein von Haaren auf der Oberfläche in der Literatur sehr kontrovers diskutiert wird [131], und der elektroviskose Effekt den Unterschied zwischen dem Radius aus statischer Lichtstreuung und TEM einerseits und dem aus der dynamischen Lichtstreuung andererseits quantitativ erklärt, denke ich, daß der elektroviskose Effekt den hydrodynamischen Radius der PS120 auch schon bei  $\kappa a = 4$  vergrößert. Eine endgültige Klärung ist aber anhand der vorliegenden Daten nicht möglich. Auch in der Literatur wird der Unterschied zwischen geometrischem Radius und hydrodynamischem Radius kontrovers diskutiert [126, 130].

Zur Erklärung der Verringerung des Radius bei größeren Volumenbrüchen muß man berücksichtigen, daß bei  $q = 9,6 \mu\text{m}^{-1}$  und einer Teilchengröße von  $2a = 120$  nm weit vor dem ersten Maximum im Strukturfaktor gemessen wird. Für die Diffusion bedeutet dies, daß der Grenzwert  $q \rightarrow 0$  und somit die Kollektivdiffusion untersucht wird [47]. Die Polydispersität der

PS120 ist so klein, daß inkohärente Streubeiträge vernachlässigt werden können. Inkohärente Streuung würden auch für  $q \rightarrow 0$  Beiträge der Selbstdiffusion in der Korrelationsfunktion liefern [132]. Unter der Annahme, daß sich die suspendierten Teilchen bei der eingestellten Salzkonzentration wie harte Kugeln verhalten, können die theoretischen Vorhersagen aus Kapitel 4.3.3 verwendet werden. Diese sagen bei einem Volumenbruch von 5 % eine Abnahme um 7 % voraus. Dies stimmt nicht mit dem hier gefundenen Unterschied von 15 % überein. Es scheint, daß die Annahme eines Harte-Kugel-Potentials nicht gerechtfertigt ist. Genaueres hierzu findet sich in Kapitel 8.2.

## 7.6 Untersuchungen an Milch

Dieses Kapitel zeigt die Möglichkeit auf, industrierelevante Kolloide mit der 3D-Anlage zu untersuchen. Besonders wichtig ist die Tatsache, daß es gelang unverdünnte Milch ohne besondere Präparation und ohne die störende Mehrfachstreuung zu untersuchen.

Milch besteht hauptsächlich aus Wasser und Fett. Diese beiden Flüssigkeiten bilden eine Emulsion in der das Wasser das Dispersionsmittel und die Fetttropfchen die disperse Phase bilden. Neben den Fetttropfchen sind auch Kasein-Mizellen und Whey-Proteine dispergiert. Die Fetttropfchen und die Kasein-Mizellen können durch ein Harte-Kugel-Potential beschrieben werden [133]. Für die Fetttropfchen erwartet man einen Radius von ca. 1  $\mu\text{m}$  und für die Kasein-Mizellen ca. 100 nm; für die Whey-Proteine wird ein Radius von 5 nm angegeben [134]. Die Whey-Proteine werden im folgenden zum homogenen Lösungsmittel gezählt. Die Kasein-Mizellen bestehen aus Kasein-Proteinen und Calciumphosphat und sind an der Oberfläche durch  $\kappa$ -Kasein-Proteine sterisch stabilisiert. Diese  $\kappa$ -Kasein-Proteine sind von entscheidender Bedeutung für viele Prozesse bei der Produktion von Molkereiprodukten, wie Käse, Quark und Yoghurt. Der Volumenbruch der Kasein-Mizellen beträgt normalerweise bis zu 11 %. Da in natürlicher Milch die Fetttropfchen häufig sehr polydispers sind, wird die Milch homogenisiert. Der Volumenbruch der Fetttropfchen hängt naturgemäß mit dem Fettgehalt der Milch zusammen und schwankt zwischen 0,5 und 5,0 %.

Für verschiedene Fettgehalte wurde kommerziell erhältliche Milch der Firma Schwälbchen in einer 1 mm Rechteckküvette auf ihre Partikelgrößen hin untersucht. Hierfür wurden IKKFs für verschiedene Winkel aufgenommen und mit einer Kumulanten- oder Contin-Analyse ausgewertet (vergleiche Kapitel 3.2.1). Bei der Milch mit 3,5 % ( $\Phi \approx 4,4$  %) und 1,5 % ( $\Phi \approx 1,9$  %) Fettgehalt wurden 30 IKKFs mit 200 s Meßdauer gemittelt, während bei der Milch mit 0,3 % ( $\Phi \approx 0,4$  %) Fettgehalt nur 10 mal gemittelt wurde. Messungen an der Milch mit 3,5 % Fettgehalt wurden zwar durchgeführt, konnten aber wegen des geringen Intercepts aufgrund der starken Mehrfachstreuung wegen des hohen Volumenbruchs oder wegen Fettablagerungen an der Küvettenwand nicht sinnvoll ausgewertet werden.

### 7.6.1 Größenbestimmung der dispergierten Partikel

In Abbildung 7.15 sind die relativen Häufigkeiten der dispergierten Partikel nach einer Con-

tin-Analyse mit der Software des ALV-Korrelators [56, 60] für die Milch mit 0,3 % und 1,5 % Fettgehalt zu erkennen. Die Werte für 1,5 % Fettgehalt bei  $\Theta_g = 36^\circ$  zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Messungen von Urban [129]. Es werden eindeutig zwei Partikelgrößen unterschieden, nämlich die Fetttropfen mit  $R_H = 850$  nm und die Kasein-Mizellen mit  $R_H = 80$  nm. Die Untersuchungen von Urban wurden an einer künstlich zusammengestellten Milch durchgeführt, so daß ein detaillierter Vergleich nur bedingt möglich ist. Dort wurde bei einem Fettgehalt von 3,5 % bei  $90^\circ$  mit einem HeNe-Laser gemessen. Wahrscheinlich war auch die Konzentration der Kasein-Mizellen geringer. Daher können die Fetttropfen besser nachgewiesen werden. Unsere Ergebnisse der Milch mit 0,3 % Fettgehalt zeigen nur noch die kleineren Partikel. Bei  $\Theta_g = 36^\circ$  erhält man  $R_H = 145$  nm, während bei  $\Theta_g = 90^\circ$   $R_H = 125$  nm ist. Ähnliches wird bei  $\Theta_g = 90^\circ$  auch für die Milch mit 1,5 % Fettgehalt ermittelt:  $R_H = 70$  nm und eine sehr breite, aber niedrige Verteilung von ca. 120 nm bis 300 nm. Dieses Verhalten kann mittels der Formfaktoren der suspendierten Teilchen und der unterschiedlichen Konzentrationen erklärt werden:

$$g_{ij}^E(\tau) = \beta \cdot \left( \frac{I_1(q, \phi_1, a_1)}{I_1(q, \phi_1, a_1) + I_2(q, \phi_2, a_2)} \cdot e^{-D_{0,1} \cdot q^2 \cdot \tau} + \frac{I_2(q, \phi_2, a_2)}{I_1(q, \phi_1, a_1) + I_2(q, \phi_2, a_2)} \cdot e^{-D_{0,2} \cdot q^2 \cdot \tau} \right). \quad 7.5$$

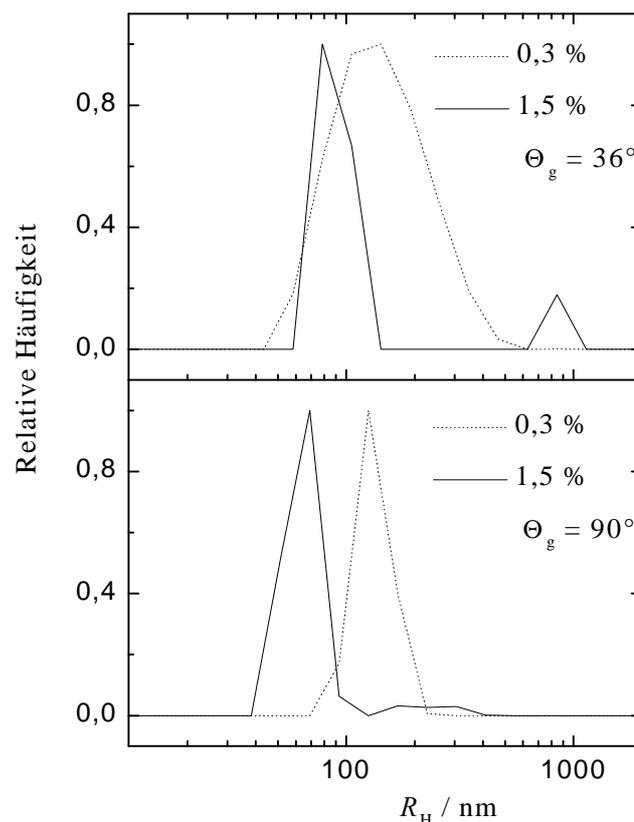


Abbildung 7.15: Relative Häufigkeit der Partikel von Milch mit 0,3 % und 1,5 % Fettgehalt bei  $\Theta_g = 36^\circ$  und  $\Theta_g = 90^\circ$  nach einer Contin-Analyse mit der Software des ALV-Korrelators.

Anhand von Gleichung 7.5 ist sofort zu erkennen, daß das Streulicht von einer Partikelsorte dominiert werden kann. Falls aufgrund von Formfaktor und Konzentration das Streulicht der Partikel 1 wesentlich größer ist als das der Partikel 2, also  $I_1(q, \phi_1, a_1) \gg I_2(q, \phi_2, a_2)$ , so wird die Partikelsorte 2 auch durch eine Contin-Analyse nicht erfaßt werden können. Die in Abbildung 7.15 gezeigten Daten waren die besten, die mit Contin ermittelt werden konnten. Häufig wurden keine zwei Partikelsorten erkannt, sondern es konnte nur ein gemittelter Radius, der sich aus Gleichung 7.5 ergibt, bestimmt werden. Werte für diesen mittleren Radius bewegten sich zwischen 200 nm und 260 nm je nach Fettgehalt und Streuwinkel. Versuche, diesen Radius durch die relativen Streuintensitäten und die Radien aus der Literatur (100 nm und 1000 nm) mittels Gleichung 7.5 zu berechnen, scheiterten. Dies könnte unterschiedlichste Gründe haben. Einerseits waren die Berechnungen des Formfaktors mittels der Mie-Theorie wegen ungenauer Kenntnis des Brechungsindex der Partikel nicht besonders zuverlässig. Eine Berechnung der Formfaktoren mit der Rayleigh-Debye-Gans-Theorie war wegen der Größe der Partikel nicht sinnvoll. Andererseits kann nicht davon ausgegangen werden, daß die Radien bei jeder beliebigen Milch exakt 100 nm und 1000 nm sein müssen. Weiterhin waren die Konzentrationen nicht exakt bekannt.

## 7.6.2 Verhalten von Milch bei Verdünnung: Veränderung der Partikelgröße

Ursprünglich wurden die nun folgenden Messungen zum Vergleich der Zwei-Farben- und der 3D-Anlage durchgeführt [135]. Dieser Vergleich wurde dann aber doch mit den PS120 wiederholt, da bei diesem einfacheren System die Einflüsse der Mehrfachstreuung deutlicher zu zeigen waren (vergleiche Kapitel 7.4). Dennoch gibt es einige interessante Ergebnisse bezüglich des Verhaltens von Milch bei der Verdünnung mit destilliertem Wasser. Im folgenden werden die IKKFs nur mittels einer Kumulantenanalyse ausgewertet. Es ergibt sich also nur ein mittlerer Radius.

Zuerst möchte ich noch einmal auf die winkelabhängigen Messungen der unverdünnten Milch mit 0,3 % Fettgehalt eingehen. In Abbildung 7.16 sind die IAKF und die IKKF normiert mit  $q^2$  für fünf unterschiedliche Winkel abgebildet. Deutlich ist in den IAKFs die Krümmung aufgrund der Mehrfachstreuung zu erkennen. Es fällt auf, daß der Verlauf der IAKFs für die unterschiedlichen Winkel sehr ähnlich ist. Dies ist ein Zeichen für Mehrfachstreuung hoher Ordnung, da die Zeitkonstante aufgrund der Mehrfachstreuung winkelunabhängig wird. Die IKKFs sind wiederum frei von der Mehrfachstreuung und liefern alle den gleichen Radius mit einer geringen Abnahme zu großen Winkeln hin (siehe Tabelle 7.4). Dies kann durch die relativen Streuintensitäten von Kasein-Mizellen und Fetttröpfchen erklärt werden.  $\beta_{\text{dec}}$  nimmt zu großen Winkeln hin ab. Dies ist auch bei winkelunabhängiger Mehrfachstreuung zu verstehen, da die Einfachstreuung aufgrund der Variation des Formfaktors mit zunehmendem Winkel abnimmt.

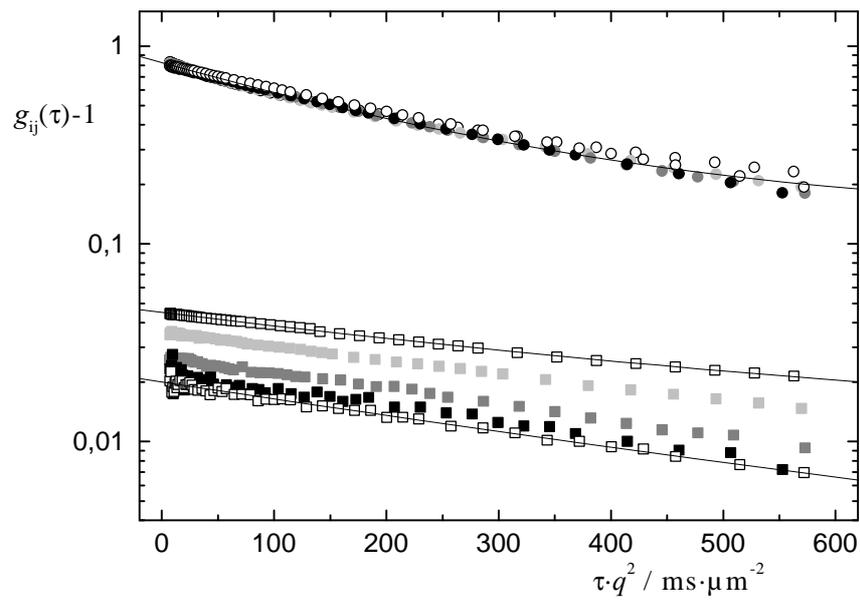


Abbildung 7.16: Unverdünnte Milch mit 0,3 % Fettgehalt, Kreise: IAKF, Quadrate: IKKF für  $\Theta_g = \{36^\circ, 54^\circ, 72^\circ, 90^\circ, 104^\circ\}$  von hellen zu dunklen Symbolen.

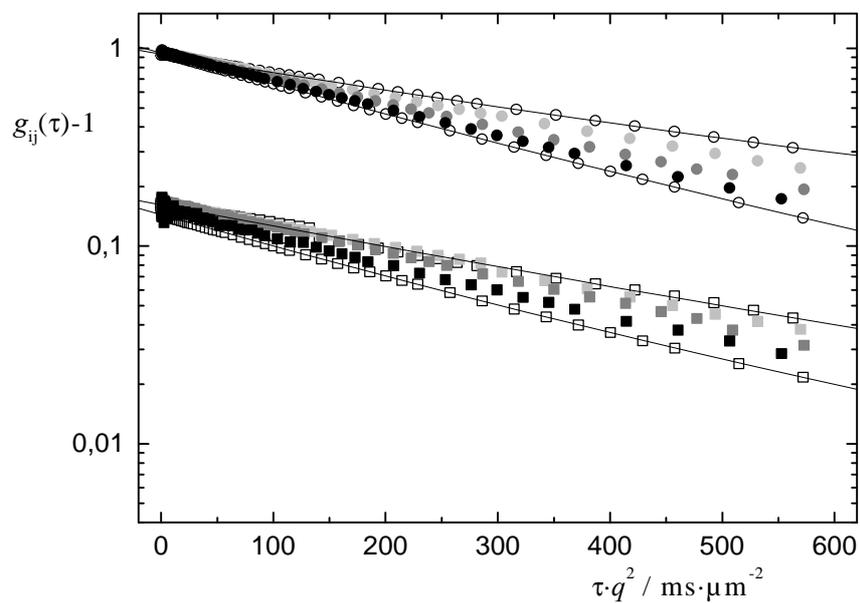


Abbildung 7.17: Mit entionisiertem Wasser 1:100 verdünnte Milch mit 0,3 % Fettgehalt, Kreise: IAKF, Quadrate: IKKF für  $\Theta_g = \{36^\circ, 54^\circ, 72^\circ, 90^\circ, 104^\circ\}$  von hellen zu dunklen Symbolen.

In Abbildung 7.17 sind die IAKF und die IKKF der verdünnten Milch wiederum normiert mit  $q^2$  für fünf unterschiedliche Winkel abgebildet. Eindeutig sind die unterschiedlichen Steigung-

gen und die leichte Krümmung auch in den IKKFs zu erkennen. Dies spricht für eine starke Polydispersität. In Tabelle 7.4 sind die hydrodynamischen Radien aus den IAKFs und den IKKFs eingetragen. Die verdünnte Milch zeigt fast keine Mehrfachstreuung mehr. Doch sind die gemittelten Radien der dispergierten Partikel kleiner und polydisperser als bei der unverdünnten Milch. Rückschlüsse auf die Größe der dispergierten Partikel in der unverdünnten Milch aufgrund einer Messung an einer auf diese Art und Weise verdünnten Probe sind also unmöglich. Es müßte darauf geachtet werden, daß die chemischen und physikalischen Parameter bei der Verdünnung gleich bleiben. Da man dazu diese Parameter exakt kennen müßte, ist es von großem Vorteil, die unverdünnte Milch direkt untersuchen zu können.

Tabelle 7.4: Radien aus der Kumulantenanalyse.

Goniometer- winkel	unverdünnt $g_{11}(\tau), R / \text{nm}$	unverdünnt $g_{12}(\tau), R / \text{nm}$	verdünnt $g_{11}(\tau), R / \text{nm}$	verdünnt $g_{12}(\tau), R / \text{nm}$
36°	119	266	196	174
54°	117	252	164	171
72°	122	252	138	149
90°	131	266	126	124
104°	147	217	118	116

## 8 Diffusion kolloidaler Partikel bei moderaten und hohen Volumenbrüchen

Nach der ausführlichen Charakterisierung und der Darstellung des Anwendungspotentials der 3D-Anlage kann mit systematischen Messungen die Diffusion geladener Kolloide bei moderaten und hohen Volumenbrüchen untersucht werden. Die Neuentwicklung der 3D-Anlage war wesentlich durch dieses Meßvorhaben motiviert. Für die wichtigen und interessanten physikalischen Fragestellungen, wie sie in Kapitel 4 theoretisch diskutiert wurden, ist eine mehrfachstreuungsfreie Meßmethode gerade für die gut charakterisierten Latexsysteme unumgänglich, da diese Systeme bei den zu untersuchenden Volumenbrüchen von 1 % bis über 5 % schon extrem turbid sind. Die geladenen Kolloide haben den Vorteil, daß die Stärke der Wechselwirkung über  $\kappa$  und somit über den Salzgehalt variiert werden kann. Bei der Selbstdiffusion interessierte besonders die minimale Ionenstärke, also möglichst maximale Coulomb-Wechselwirkung, da es hierzu neue theoretische Vorhersagen gibt (vergleiche Kapitel 4.3.3). Der Salzgehalt wurde hierbei mittels eines Schlauchpumpensystems exakt eingestellt, wie es in Kapitel 3.3.2 vorgestellt wurde. Bei der Normierung der Daten zeigte sich, daß ein besseres Verständnis des elektroviskosen Effekts notwendig ist. Bei den Untersuchungen zur Kollektivdiffusion wurde der Grenzfall sehr stark abgeschirmter Coulomb-Wechselwirkung untersucht. Der Fremdsalzgehalt der Suspension war also relativ hoch. Bei dieser Messung wurde die Standpräparation verwendet.

### 8.1 Selbstdiffusion bei Coulomb-Wechselwirkung

Zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten wurde die PS270 Suspension verwendet, da bei diesen Partikeln das Strukturfaktormaximum für die untersuchten Volumenbrüche bei Streuvektoren im unteren Meßbereich der 3D-Anlage liegt. Für Messungen bei einem Streuwinkel größer als  $100^\circ$  wird  $S(q)$  somit unabhängig von  $q$ . Dies bedeutet, daß im Grenzfall der reinen Selbstdiffusion gemessen wird. Aus der Muttersuspension mit  $\Phi = 8\%$  wurde eine Stammsuspension erstellt, wie in Kapitel 3.3 beschrieben. Diese Stammsuspension wurde in den Kreislauf eingefüllt. Neben den in Kapitel 3.3 beschriebenen Verlusten wurde die Suspension durch Wasserrückstände vom Reinigungsprozeß des Kreislaufes zusätzlich verdünnt. Der Volumenbruch der Suspension innerhalb des Kreislaufes betrug dann 6,2 %, was durch Einwiegen bestimmt wurde.

## 8.1.1 Experimentelle Details zur Bestimmung der Selbstdiffusion

### 8.1.1.1 Dynamischer Strukturfaktor

Dieses Kapitel dient zur experimentellen Bestätigung, daß bei Winkeln größer als  $100^\circ$  bei diesem System die Selbstdiffusion gemessen wird. Dazu wurde der dynamische Strukturfaktor der PS270 mit  $\Phi = 1,6\%$  und  $50 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  Salzgehalt untersucht. Die Ergebnisse für  $D_0 / D_S(q, \tau) = S(q, \tau) / H(q)$  sind in Abbildung 8.1 zu erkennen (vergleiche Gleichung 4.6). Die Daten werden durch Normierung der einzelnen IKKFs mit der Anfangssteigung geteilt durch  $D_0$ , also mit  $D_S(q) / D_0$  gewonnen. Betrachtet man  $S(q, \tau \rightarrow 0) / H(q)$ , so erhält man den statischen Strukturfaktor geteilt durch die hydrodynamische Funktion. Die Lage des ersten Maximums wird von  $H(q)$  nicht besonders stark beeinflußt. Daher findet man, daß das erste Maximum in  $S(q)$  bei  $40^\circ$  liegt. Dies ist in Übereinstimmung mit der theoretischen Abschätzung mittels Gleichung 3.17. Da diese Gleichung nur innerhalb von 10 % den richtigen Wert liefert, darf sie nur als grobe Abschätzung betrachtet werden. Für die größte untersuchte Konzentration von 6,2 % liegt dieses erste Maximum bei  $65^\circ$ . In Abbildung 8.1 ist auch das zweite Maximum noch deutlich unter  $100^\circ$ . Die späteren Messungen wurden bei  $\Theta_g > 100^\circ$  gemacht, so daß man davon ausgehen kann, daß im Grenzfall der reinen Selbstdiffusion gemessen wurde. Zusätzlich wird an Abbildung 8.1 deutlich, daß bei großen Winkeln die statistischen Schwankungen stärker werden. Dies liegt am geringen Intercept ( $\beta$  wird bei großen Winkeln apparativ bedingt geringer) und der relativ kurzen Meßdauer. Es ist daher notwendig für die späteren Messungen ein besonderes Meßprotokoll mit einer entsprechenden Datenanalyse zu verwenden, um die Statistik der Messung zu verbessern (siehe Kapitel 8.1.2).

Weiterhin werden noch einmal die Möglichkeiten deutlich, die in einer mehrfachstreuungsfreien Messung stecken. Neben den dynamischen Eigenschaften können über  $S(q, \tau \rightarrow 0) / H(q)$  auch statische Effekte untersucht werden. Um nun Aussagen über  $H(q)$  machen zu können, muß  $S(q)$  statisch gemessen werden. Dies ist wegen der störenden Mehrfachstreuung aber nicht möglich. Ein Ausweg ist, den durch die Mehrfachstreuung verfälschten  $S(q)$  mit  $\beta_{\text{dec}}$  zu korrigieren. Vergleiche hierzu Arbeiten von Aberle et al., Urban et al. und Heymann, die diese Methode für Formfaktormessungen verwendet haben [136, 137, 128]. Dieser Weg wurde hier aber nicht eingeschlagen, da die statistische Genauigkeit der Daten aus Abbildung 8.1 dafür nicht ausreicht. Eine bessere Statistik wäre zwar durch eine Erhöhung der gesamten Meßdauer möglich, würde aber noch höhere Anforderungen an die Langzeitstabilität des gesamten Experiments stellen. Die Messung des in Abbildung 8.1 gezeigten dynamischen Strukturfaktors dauerte ca. 10 Stunden. Innerhalb dieser 10 Stunden gibt es zwar keine apparativen Probleme mit der 3D-Anlage, doch verändert sich der Salzgehalt in der Meßzelle schon signifikant.

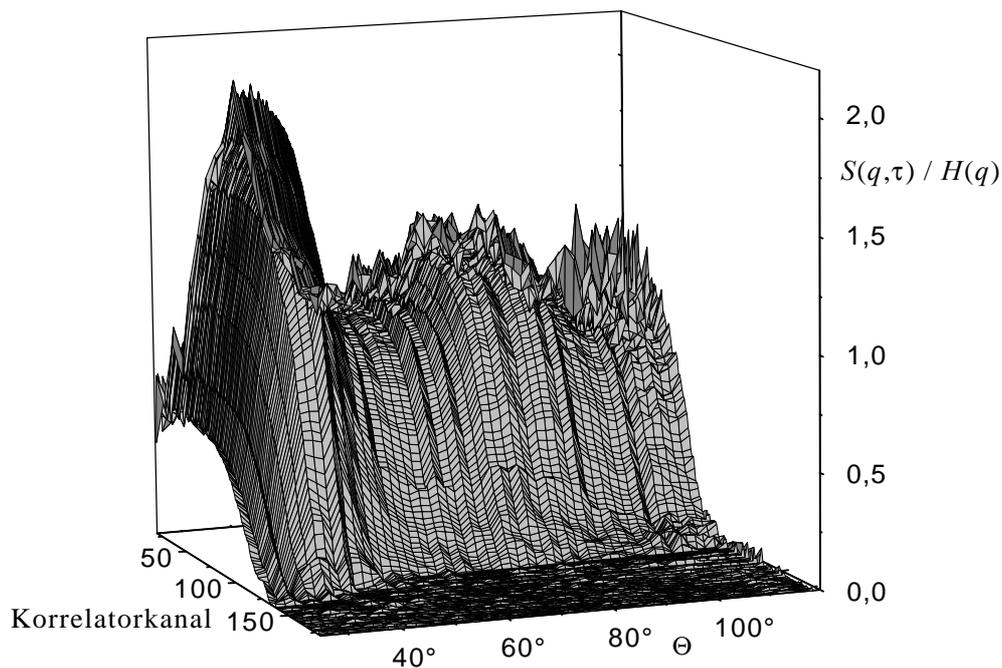


Abbildung 8.1: Dynamischer Strukturfaktor der PS270 bei  $\Phi = 1,6\%$  und  $c_s \approx 50 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ .

#### 8.1.1.2 Bestimmung des Volumenbruchs aus der minimalen Leitfähigkeit

Neben den Messungen der Diffusionskoeffizienten ist zur Untersuchung der Volumenbruchabhängigkeit auch eine exakte Bestimmung des Volumenbruchs notwendig. In Kapitel 3.3.4 wurden die unterschiedlichen Methoden hierfür vorgestellt. Um den Volumenbruch der PS270 in dem uns interessierenden Konzentrationsbereich im Kreislauf zu bestimmen, ist die Methode über die minimale Leitfähigkeit die einzig geeignete. Bei minimaler Ionenstärke kristallisieren die Suspensionen für  $\Phi > 1\%$ . Doch wegen der starken Turbidität war eine einfache Bestimmung der Peak-Positionen unmöglich. Für  $\Phi < 1\%$  war die Suspension fluid, aber immer noch stark mehrfachstreuend. Einen Hinweis auf die Peak-Position des Strukturfaktors könnte man aus der Messung des Kurzzeitdiffusionskoeffizienten  $D_S$  bekommen, doch würde eine solche winkelabhängige Messung mit angemessener Statistik mehr als 10 Stunden dauern, so daß auch dieser Weg nicht genutzt wurde, vergleiche hierzu das vorherige Kapitel. Auch eine kontrollierte Verdünnung war aufgrund von ungenauer Kenntnis des gesamten Kreislaufvolumens und durch immer neue Verluste von Teilchen am Ionentauscher zu ungenau. Zur Bestimmung des Volumenbruchs aus der Leitfähigkeit wurde durch Einwiegen von neun verschiedenen Konzentrationen und der Messung ihrer minimalen Leitfähigkeit die Eichkurve Abbildung 8.2 erzeugt. In dieser Abbildung sind die minimalen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte zu sehen. Die Beweglichkeit der Partikel  $\mu_p$  wurde aus unabhängigen Vergleichsmessungen mittels Elektrophorese zu  $(10 \pm 4) \cdot 10^8 \text{ m}^2/(\text{Vs})$  bestimmt [138]. Damit erhält man aus einer linearen Regression mit Hilfe von Gleichung 3.13  $Z_\sigma^* = 2500$  für die Ladung der Partikel. Anhand der so gewonnenen Fitparameter kann nun

aus der minimalen Leitfähigkeit der Volumenbruch bestimmt werden.

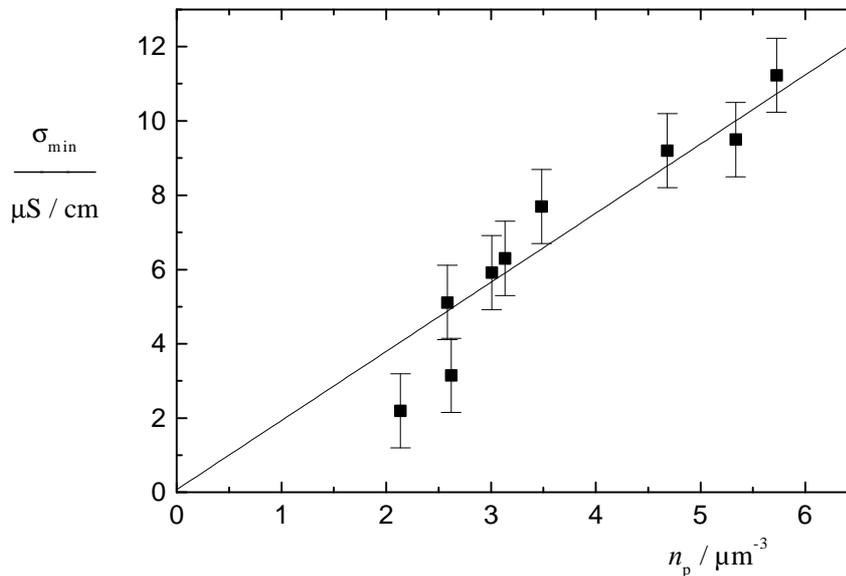


Abbildung 8.2: Minimale Leitfähigkeit  $\sigma_{\min}$  in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte  $n_p$ , zur Bestimmung des Volumenbruches innerhalb des Kreislaufes, die Fehlerbalken beinhalten Fehler aufgrund der Bestimmung sowohl von  $\sigma_{\min}$  als auch von  $n_p$ .

## 8.1.2 Salzabhängigkeit der Selbstdiffusion, elektroviskoser Effekt

Bei den volumenbruchabhängigen Messungen in Kapitel 8.1.3 zeigte sich, daß zur korrekten Normierung dieser Daten ein besseres Verständnis der elektroviskosen Effekte notwendig war. Aufgrund von Problemen bei der Salzzugabe in den Probenkreislauf wurde bei den Untersuchungen in Kapitel 8.1.3 bei geringfügig unterschiedlichem Salzgehalt gemessen. Dies führte zu Effekten aufgrund der Salzabhängigkeit (bzw.  $\kappa a$ -Abhängigkeit), die größer waren als die eigentlich zu messenden. Um eine Eichkurve zur korrekten Normierung zu erhalten, werden die elektroviskosen Effekte im folgenden Kapitel bei moderaten Volumenbrüchen untersucht.

### 8.1.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Hierzu wurde für fünf unterschiedliche Volumenbrüche (1,2 % bis 0,2 %) der salzabhängige Selbstdiffusionskoeffizient gemessen. Dazu wurde für den jeweiligen Volumenbruch der Salzgehalt durch Pumpen über den Ionentauscher variiert und die Leitfähigkeit im Kreislauf gemessen. Diese Rohdaten sind in Abbildung 8.3 zu sehen. Die Werte der Leitfähigkeit wurden mittels Gleichung 3.14 und 3.15 in  $\kappa a$ -Werte umgerechnet. Diese Vorgehensweise ist, wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, insbesondere für geringe Ionenstärken nicht ganz korrekt, reicht aber zur Beschreibung der vorliegenden Effekte für  $\kappa a > 2$  vollkommen aus.

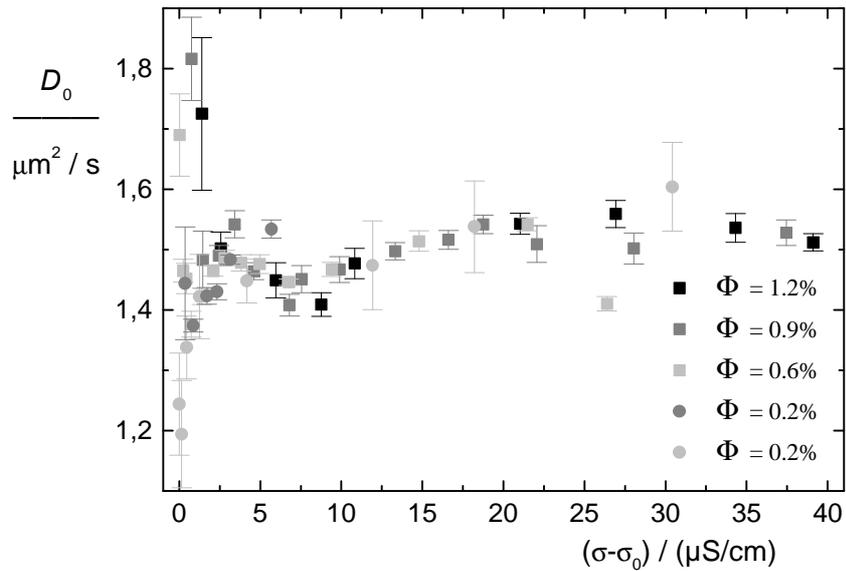


Abbildung 8.3: Selbstdiffusionskoeffizient für fünf unterschiedliche Konzentrationen in Abhängigkeit vom Salzgehalt aufgetragen gegen die Leitfähigkeit.

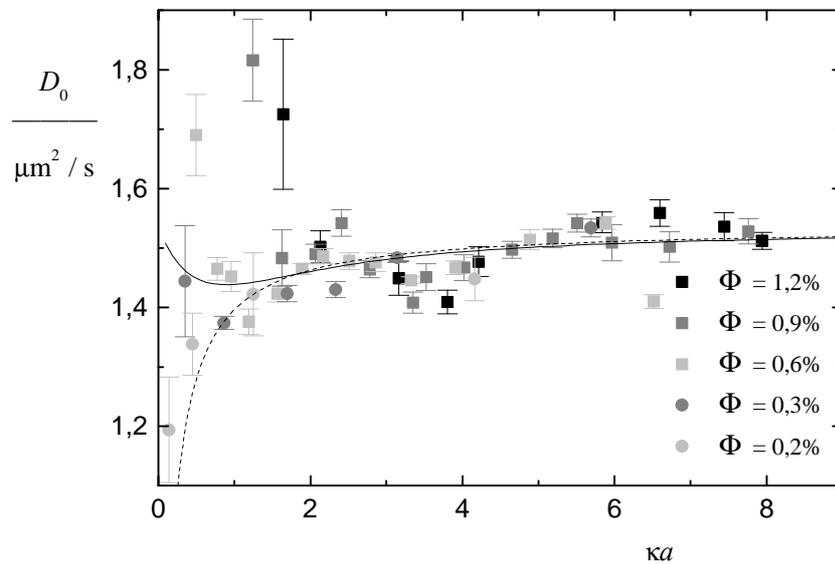


Abbildung 8.4: Selbstdiffusionskoeffizient für fünf unterschiedliche Konzentrationen in Abhängigkeit von  $ka$ . Durchgezogene Linie Theorie von Medina-Noyola (vergleiche Gleichung 4.2 und 4.3), gestrichelte Linie Anpassung wie Okubo und Xu, Gleichung 4.1, aber mit  $\xi = 0,1$  (siehe Kapitel 4.1).

Die so gewonnenen Daten sind in Abbildung 8.4 abgebildet. Für die untersuchten Volumen-

brüche ( $< 1,2\%$ ) fallen alle Werte für  $\kappa a > 2$  auf eine Masterkurve. Daher kann davon ausgegangen werden, daß der zweite elektroviskose Effekt, also das Überlagern der Doppelschichten, in diesem  $\kappa a$ -Bereich keine Rolle spielt. Diese Aussage wird auch dadurch bestärkt, daß die Abschirmlänge selbst bei minimaler Ionenstärke und bei  $\Phi = 1,2\%$  ( $\kappa^{-1} \approx 100\text{ nm}$ ) wesentlich kleiner ist als der mittlere Abstand ( $d^* \approx 950\text{ nm}$ ).

### 8.1.2.2 Vergleich mit theoretischen Vorhersagen und anderen experimentellen Daten

Um die gemessenen Daten mit den Theorien aus Kapitel 4.1 zu vergleichen, wurden diese auch in Abbildung 8.4 eingetragen. Gleichung 4.1 wurde mit  $\xi = 0,1$  zur Anpassung an die Daten verwendet, insbesondere werden so für  $\Phi = 0,2\%$  auch die Daten für  $\kappa a < 2$  erfaßt. Dieser Wert für  $\xi$  ist um einen Faktor 2 kleiner als derjenige, den Xu verwendet, und sogar einen Faktor 10 kleiner als der von Okubo [71, 70]. Diese Unterschiede in  $\xi$  sind nicht verstanden. Sie sind aber analog den Diskussionen über den Scherradius bei der Elektrophorese, wo der genaue Wert des Scherradius von der Definition des  $\zeta$ -Potentials abhängt [69].

Die Theorie von Medina-Noyola wird durch Gleichung 4.3 folgendermaßen an die Daten angepaßt:

$$\gamma_{el} = \frac{300}{\kappa a} \left\{ 1 - (1 + 2\kappa a) \cdot e^{-2\kappa a} \right\}. \quad 8.1$$

Hierbei kommt es nur auf einen qualitativen Vergleich an, Werte für  $D_{kl}$  und  $Z^*$  werden nicht berechnet. Wird Gleichung 8.1 verwendet, so stimmt für  $\kappa a > 2$  die Theorie von Medina-Noyola qualitativ und quantitativ mit der Anpassung nach Okubo und Xu mit  $\xi = 0,1$  überein. Interessant ist nun, die Abweichung der Meßdaten von den theoretischen Vorhersagen für  $\kappa a < 2$  genauer zu verstehen. Der Verlauf der Theorie von Medina-Noyola für  $\kappa a < 2$  wurde bisher nur von Petsev und Denkov experimentell bestätigt [75]. Unsere Daten können in diesem Bereich nicht mit dieser Theorie in Einklang gebracht werden, so daß diese zur Beschreibung des elektroviskosen Effekts ausscheidet. Doch woher kommt dann der starke Anstieg der Selbstdiffusionskoeffizienten bei den drei höchsten Volumenbrüchen für  $\kappa a < 2$ ?

Da dieser Anstieg nicht mit dem elektroviskosen Effekt in Verbindung gebracht werden kann, liegt es nahe, daß dies auf die direkte Wechselwirkung zurückzuführen ist. Um dies zu untersuchen, wurden die experimentellen Daten auch gegen  $\kappa d$  aufgetragen. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 8.5 zu erkennen. Die Daten für  $\kappa a < 2$  fallen nicht auf eine Masterkurve, was bei einem direkten Wechselwirkungseffekt erwartet würde. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die Selbstdiffusion nicht direkt durch die direkte Wechselwirkung beeinflusst wird, sondern nur über den Umweg der Hydrodynamik. Im Fall der Kurzzeitselbstdiffusion bringt die Skalierung mit  $\kappa d$  also keine neue Erkenntnis.

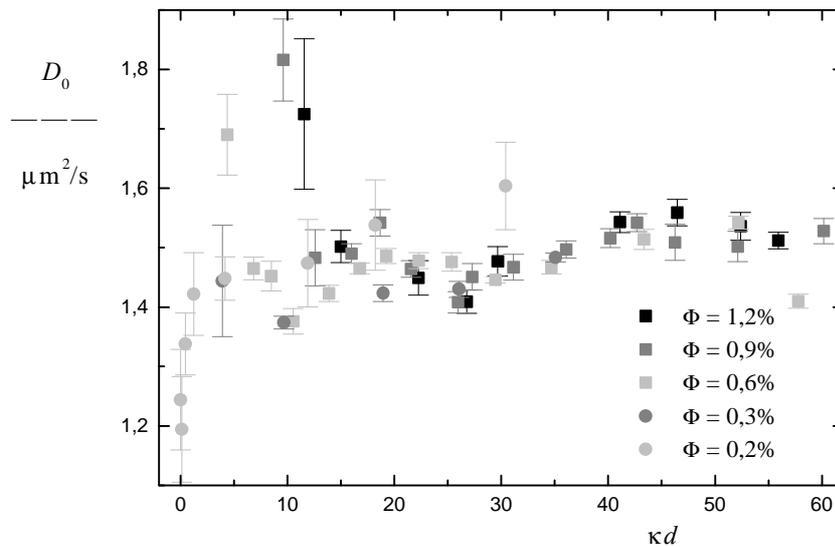


Abbildung 8.5: Selbstdiffusionskoeffizient für fünf unterschiedliche Konzentrationen in Abhängigkeit von  $\kappa d$ .

Daher muß der elektrostatische Beitrag der hydrodynamischen Wechselwirkung auf die Selbstdiffusion berücksichtigt werden, wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben wurde. Dieser ist  $\kappa a$ -abhängig, was an Gleichung 4.16 deutlich wird. Dieser Beitrag überlagert sich für endliche Volumenbrüche mit dem elektroviskosen Effekt. In Abbildung 8.6 ist diese Überlagerung für  $Z_{\text{PD}}^* = 300$  und  $\Phi = 0,9\%$ , sowohl für die Selbst- als auch für die Kollektivdiffusion gezeigt (durchgezogene Linien). Der Wert von 300 für  $Z_{\text{PD}}^*$  ergibt sich durch eine Anpassung an die experimentellen Daten für  $\Phi = 0,9\%$ . Für die Selbstdiffusion ist deutlich zu erkennen, daß der Einfluß der Wechselwirkung erst bei kleinem  $\kappa a$  ausschlaggebend wird. Denn dann wird der Selbstdiffusionskoeffizient größer. Für kleinere Volumenbrüche beginnt dieser Einfluß bei immer kleinerem  $\kappa a$ . Dann wird auch das Ansteigen bei immer kleinerem  $\kappa a$  erfolgen, bis dieser Effekt nicht mehr vorliegt. Es bleibt nur noch der elektroviskose Effekt übrig. So können die Daten aus Abbildung 8.4 für alle von uns gemessenen Volumenbrüche mit den theoretischen Kurven aus Abbildung 8.6 plausibel gemacht werden. An dieser Stelle wird nochmals deutlich, daß zur Bestimmung des elektroviskosen Effektes auf unendliche Verdünnung extrapoliert werden muß. Doch wird der Selbstdiffusionskoeffizient gemessen, so ist die Abweichung bei endlichen Volumenbrüchen vom eigentlichen nur salzabhängigen Koeffizienten nicht so stark wie bei der Kollektivdiffusion (vergleiche Abbildung 8.6).

Dieser stärkere Einfluß auf die Kollektivdiffusion ist einfach zu verstehen, da gerade die direkte Wechselwirkung für die Kollektivdiffusion verantwortlich ist, während die Selbstdiffusion nur über den Umweg der Hydrodynamik beeinflusst wird. Bei der Bestimmung des elektroviskosen Effektes über die Kollektivdiffusionskoeffizienten ist es also wesentlich wichtiger auf unendliche Verdünnung zu extrapolieren, um zu den korrekten Ergebnissen zu gelangen. Dies haben Petsev und Denkov zwar gemacht [75], aber ich interpretiere das Ansteigen bei kleinem  $\kappa a$  auch in ihren Daten als einen Effekt aufgrund der direkten Wechselwirkung. Un-

sere Messung für  $\Phi = 0,2\%$  (vergleiche Abbildung 8.4) und die Ergebnisse von Okubo, Xu und Gorti [70, 71, 139] stimmen alle darin überein, daß durch den elektroviskosen Effekt der Diffusionskoeffizient für unendliche Verdünnung (Selbst- und Kollektivdiffusion ist dann gleich) kontinuierlich mit abnehmendem  $\kappa a$  kleiner wird. Unsere Daten wurden zwar nicht auf unendliche Verdünnung extrapoliert, doch konnte oben gezeigt werden, daß für  $\Phi > 0,2\%$  die Abweichungen von der kontinuierlichen Abnahme auf hydrodynamische Wechselwirkungseffekte zurückzuführen sind.

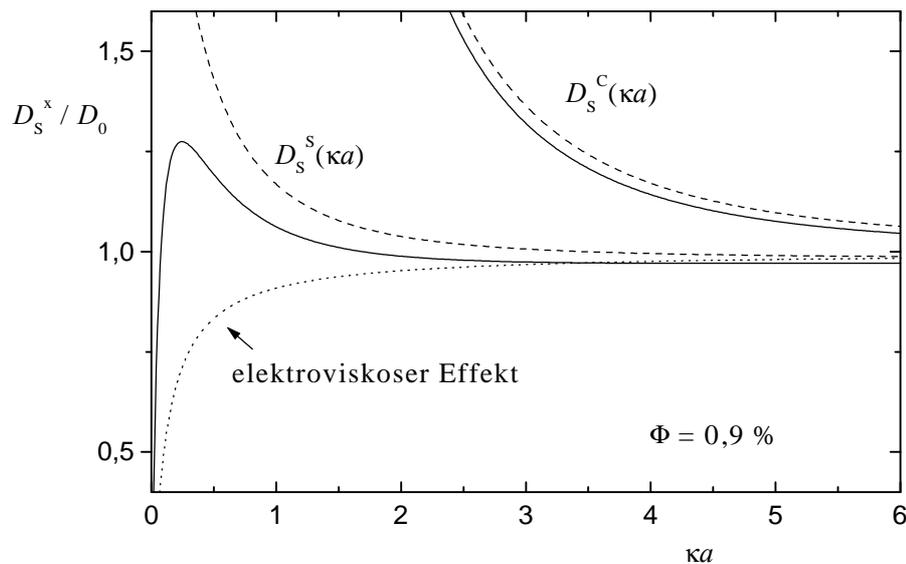


Abbildung 8.6: Elektroviskoser Effekt bei Verwendung der Anpassung nach Xu und Okubo (gepunktete Linie, vergleiche Abbildung 8.4) und Wechselwirkungseffekte bei der Selbst- und der Kollektivdiffusion (gestrichelte Linien, vergleiche Abbildung 4.2 mit  $Z_{PD}^* = 300$  und  $\Phi = 0,9\%$ ). Die durchgezogenen Linien zeigen den Verlauf des Produkts aus beiden Effekten. Weiter links ist die Selbstdiffusion und weiter rechts die Kollektivdiffusion zu erkennen.

Ungeklärt bleibt aber weiterhin der Grund für das lokale Minimum in Abbildung 8.4 und Abbildung 8.7, welches wir eindeutig bei  $\kappa a = 3,8$  sehen. Denn dieses wird durch keine Theorie beschrieben und kann auch nicht durch die Überlagerung mit der Volumenbruchabhängigkeit der Selbstdiffusion erklärt werden. Interessanterweise wird auch in der Elektrophorese gerade bei  $\kappa a \approx 4$  der größte Effekt auf die Mobilität gemessen [69].

Da die salzabhängigen Daten durch keine Theorie exakt beschrieben werden konnten, wurde zur Normierung der volumenbruchabhängigen Daten in Kapitel 8.1.3 die Masterkurve in Abbildung 8.7 mit einem Polynom 4. Grades gefittet. Diese Fitfunktion wurde dann zur Normierung verwendet.

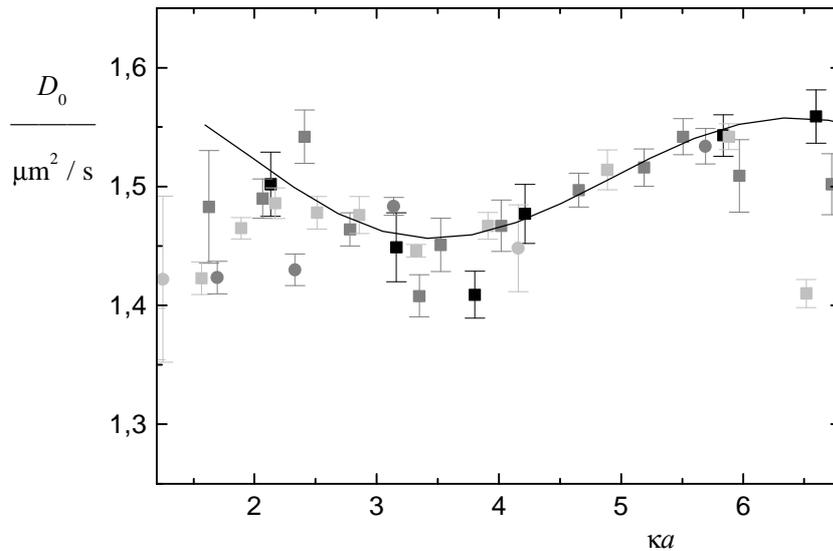


Abbildung 8.7: Masterkurve zur Bestimmung von  $D_0$  zur Normierung der volumenbruchabhängigen Daten.

### 8.1.3 Selbstdiffusion bei geringem Salzgehalt, Einfluß der Hydrodynamik

Um mit den PS270 den Einfluß der hydrodynamischen Wechselwirkung bei starker Coulomb-Wechselwirkung auf die Selbstdiffusion in Abhängigkeit vom Volumenbruch untersuchen zu können, müssen Proben mit  $\Phi > 5\%$  untersucht werden. Denn erst bei diesen Volumenbrüchen ist ein meßbarer Unterschied zwischen Systemen mit Harte-Kugel-Potentialen und solchen mit Coulomb-Wechselwirkung aufgrund der theoretischen Vorhersagen aus Kapitel 4.3.2 zu erwarten. Daher wurde die Messung direkt mit der Stammsuspension  $\Phi = 6,2\%$  begonnen. Die PS270 mit einem solchen Volumenbruch sind so turbid, daß selbst mit der 3D-Anlage nur ein Intercept von 1 % erreicht wird. Daher ist eine besondere Datenaufnahme erforderlich, die im folgenden Kapitel beschrieben wird.

#### 8.1.3.1 Experimentelle Ergebnisse in Abhängigkeit des Volumenbruchs

Der Selbstdiffusionskoeffizient wurde für sieben unterschiedliche Volumenbrüche bestimmt. Hierzu wurde die Stammsuspension mit  $\Phi = 6,2\%$  in den Kreislauf gefüllt. Wegen der Kristallisation bei minimaler Leitfähigkeit wurde versucht, eine Salzkonzentration von ca.  $50\ \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  einzustellen. Nach der erfolgreichen Messung des Diffusionskoeffizienten einer Konzentration wurde salzhaltiges Wasser zugegeben, um den neuen Volumenbruch und wieder ca.  $50\ \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  Salzkonzentration einzustellen. Die Salzkonzentration konnte nur zwischen  $30$  und  $100\ \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  gehalten werden. Dies muß bei der Normierung berücksichtigt werden.

Der Selbstdiffusionskoeffizient für eine feste Konzentration wurde bei 10 unterschiedlichen

Winkeln zwischen  $120^\circ$  und  $140^\circ$  gemessen, dies entspricht einem  $q$ -Vektor von  $18,5 \mu\text{m}^{-1}$  bis  $19,8 \mu\text{m}^{-1}$ . Die Korrelationsfunktion für ein festes  $q$  wurde durch Mittelung über 30 einzelne Messungen à 100 s ermittelt. Aus der so gewonnenen Korrelationsfunktion wurde der Diffusionskoeffizient durch einen Kumulantenfit 3. Ordnung zwischen dem 10. und 90. Korrelator kanal bestimmt. So konnte der Fehler in  $D_s^S$  (für ein festes  $q$ ) trotz des geringen Intercepts auf unter 10 % gedrückt werden. Die normierten Einzelmessungen und der Mittelwert sind in Abbildung 8.8 zu sehen. Statistische Schwankungen sind zwar zu erkennen, aber es gibt keinen eindeutigen Gang in den Daten, was für die Behauptung spricht, daß der Strukturfaktor keine Modulationen mehr zeigt, also im Grenzfall der reinen Selbstdiffusion gemessen wurde. Die einzige Ausnahme bildet hier die Messung beim größten Volumenbruch (links oben in Abbildung 8.8). Die Daten lassen hier eine leichte Abnahme von  $D_s^S$  vermuten. Gerade diese Probe zeigt die ausgeprägteste Struktur. Das erste Maximum in  $S(q)$  liegt bei  $65^\circ$ . Es liegt also die Vermutung nahe, daß die leichte Abnahme von  $D_s^S$  mit zunehmendem  $q$  das Ende des zweiten Peaks sein könnte. Andererseits können es auch einfach nur statistische Schwankungen sein, da der Mittelwert innerhalb der Fehler der Einzelmessungen liegt. Mit dieser Vorgehensweise konnte die Standardabweichung vom Mittelwert auf unter 5 % gehalten werden.

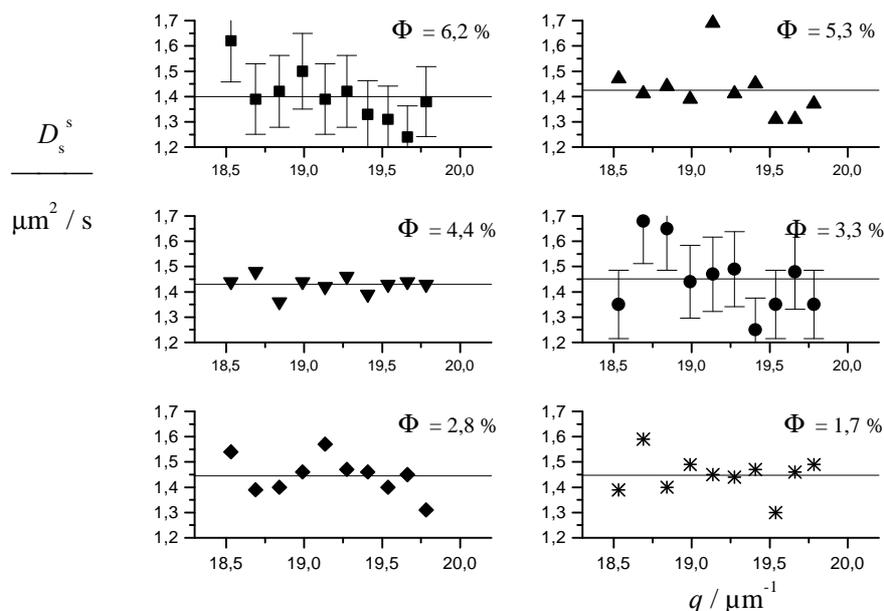


Abbildung 8.8: Einzelmessungen des Selbstdiffusionskoeffizienten für  $\Phi = 6,2; 5,3; 4,4; 3,3; 2,8$  und  $1,7$  %, von links oben nach rechts unten. Die Messung bei  $1,2$  % ist nicht gezeigt.

Die Mittelwerte der Rohdaten  $D_s^S$  aus Abbildung 8.8 werden normiert mit  $D_0$  gegen den Volumenbruch aufgetragen. Zur Normierung muß  $\Phi$ , und  $c_s$  bzw.  $\kappa a$  genau bekannt sein. Die notwendigen Daten sind in Tabelle 8.1 zusammengestellt. Die richtige Normierung wird mit der Masterkurve aus Abbildung 8.7 gewährleistet, da damit der elektroviskose Einzelteilcheneffekt richtig beschrieben wird. Dies wird auch hier nochmals bestätigt indem die Daten auch mit  $D_0(\kappa d)$ , dies würde einen Wechselwirkungseffekt berücksichtigen, und nur mit  $D_0$  normiert werden. Dann erhalte ich als Ergebnis die hellgrauen Kreise bzw. die grauen Rauten

in Abbildung 8.9. Diese Daten werden zur weiteren Auswertung nicht herangezogen. Wird  $D_0(\kappa a)$  zur Normierung verwendet, so erhält man die Quadrate in Abbildung 8.9. Diese volumenbruchabhängigen Selbstdiffusionskoeffizienten werden im folgenden mit der Theorie verglichen.

Tabelle 8.1: Wichtige Eigenschaften:

$\Phi$	$\sigma_{\min} / (\mu\text{S}/\text{cm})$	$\sigma_{\text{mess}} / (\mu\text{S}/\text{cm})$	$c_s / (\mu\text{mol}/\text{dm}^3)$	$\kappa a$
6,2 %	11,23	24,00	105	4,78
5,3 %	9,50	20,50	91	4,43
4,4 %	7,97	18,05	83	4,22
3,3 %	5,92	48,70	352	8,35
2,8 %	5,06	8,56	29	2,58
1,7 %	3,15	13,61	86	4,17
1,2 %	2,19	9,95	64	3,59

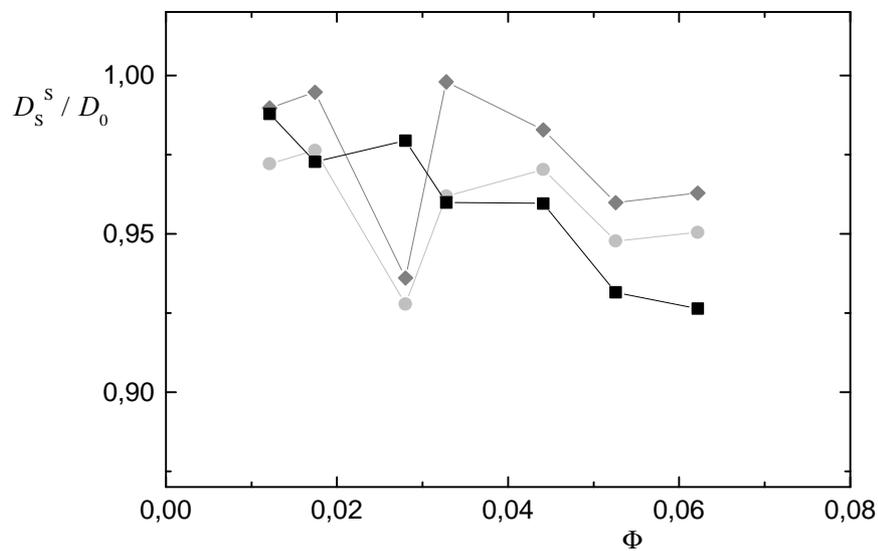


Abbildung 8.9: Normierte Selbstdiffusionskoeffizienten, die schwarzen Quadrate wurden mit  $D_0(\kappa a)$  normiert und die hellgrauen Kreise mit  $D_0(\kappa d)$ , während die grauen Rauten einfach nur mit  $D_0$  ohne Berücksichtigung des elektroviskosen Effektes normiert wurden.

### 8.1.3.2 Vergleich mit theoretischen Vorhersagen

Um die so gewonnenen Daten mit den theoretischen Berechnungen vergleichen zu können, wurden von Watzlawek Rechnungen mit Parametern durchgeführt, die dem experimentellen System sehr nahe kommen. Die Parameter waren  $Z_w^* = 1000$ ,  $a = 135$  nm,  $\varepsilon = 81,0$  und  $T = 293,2$  K. Seine Ergebnisse und die Vorhersage für ein Harte-Kugel-Potential sind in Abbildung 8.10 zu sehen. Die Daten können bis zu einem Volumenbruch von 6 % durch Gleichung 4.20 gut angepaßt werden. Für den salzfreien Fall ergibt sich für die Parameter  $\alpha = 2,37$  und  $\beta = 1,28$ . Dies kommt den Ergebnissen aus der einfachen theoretischen Erklärung sehr nahe, wie sie in Kapitel 4.3.3 beschrieben und berechnet wurden. Dort wurde im Prinzip nur die Vergrößerung des Korrelationslochs berücksichtigt. Die Berechnungen von Watzlawek werden nicht besonders stark durch den exakten Verlauf des Potentials, also durch die Wahl von  $Z_w^*$ , und durch die verwendete Abschlußrelation beeinflusst. Wichtig ist hierbei nur, daß der mittlere Abstand  $d^*$  weiterhin proportional zu  $\Phi^{1/3}$  ist [9]. Für zunehmende Salzkonzentration erreicht  $\beta$  sehr schnell den Harte-Kugel-Fall  $\beta = 1$ .

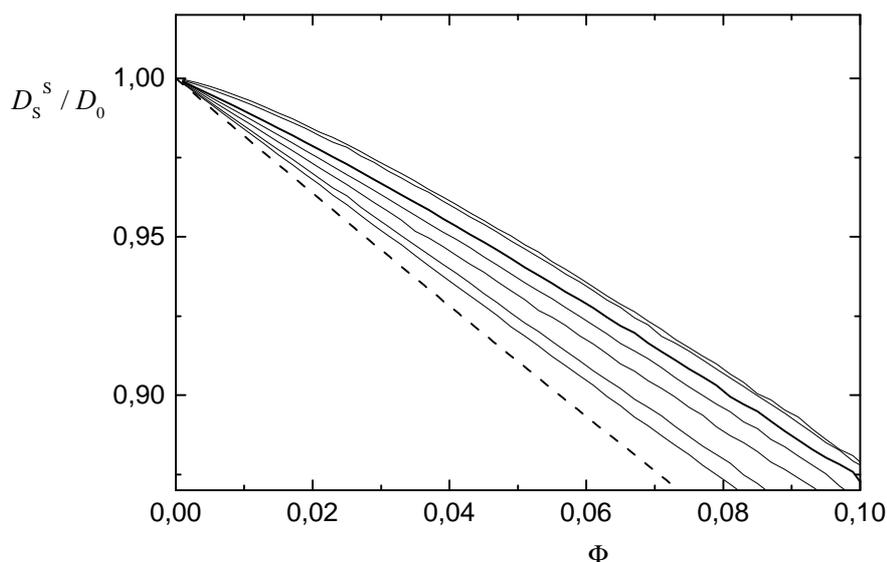


Abbildung 8.10: Simulationsdaten für  $c_s = \{0, 10, \mathbf{50}, 100, 200, 500, 1000\}$   $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , weitere Parameter siehe Text. Die gestrichelte Linie ist die Vorhersage für harte Kugeln.

Zum Vergleich mit den Meßergebnissen wurden diese in Abbildung 8.11 zusammen mit den theoretischen Berechnungen für den salzfreien Fall, für  $c_s = 50$   $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  und mit dem Resultat für ein Harte-Kugel-Potential eingezeichnet. Das experimentelle Problem, den Salzgehalt nicht exakt auf  $50$   $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  zu halten, kann durch die theoretische Berechnung nicht direkt erfaßt werden. Die Meßdaten wurden zwar richtig normiert, doch die so gewonnenen Daten gehören alle zu unterschiedlichen theoretischen Kurven. Daher werden in Abbildung 8.11 zusätzlich auch die theoretischen Ergebnisse für  $c_s = 100$   $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  eingetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Einfluß der hydrodynamischen Wechselwirkung auf die Diffu-

sion für Systeme mit elektrostatischer Wechselwirkung geringer ausfällt, als bei Harte-Kugel-Systemen, oder anders ausgedrückt, daß die Coulomb-Wechselwirkung die Diffusion beschleunigt.

Auch quantitativ zeigt sich eine überraschend gute Übereinstimmung mit den Rechnungen von Watzlawek. Eine Anpassung mit Gleichung 4.20 an die Berechnungen für  $c_s = 50 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  und  $\Phi < 0,06$  liefert  $\alpha = 1,54$  und  $\beta = 1,09$ . Der gleiche Fit an die Meßdaten liefert  $\alpha = 1,67 \pm 1,12$  und  $\beta = 1,12 \pm 0,22$ . Verwendet man die Fehler der Diffusionskoeffizienten als Gewicht für den Fit, erhält man  $\alpha = 1,45 \pm 0,99$  und  $\beta = 1,07 \pm 0,23$ . Innerhalb der Fehler stimmen diese Ergebnisse mit den Parametern aus den theoretischen Berechnungen überein, so daß auch von einer quantitativen Bestätigung der Vorhersagen von Watzlawek gesprochen werden kann.

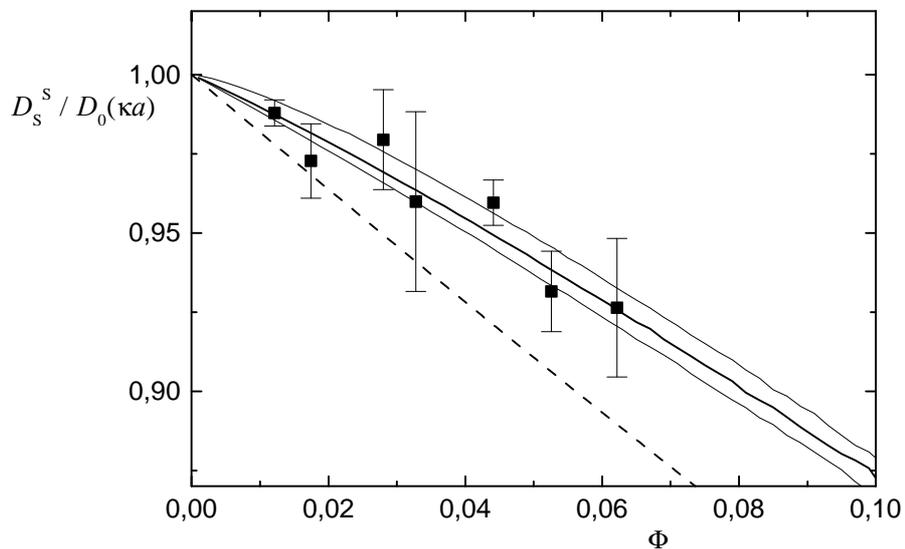


Abbildung 8.11: Selbstdiffusion für sieben verschiedene Volumenbrüche im Vergleich mit Berechnungen von Watzlawek für  $c_s = \{0, 50, 100\}$  und mit dem Harte-Kugel-Verhalten.

Es wurde auch eine Anpassung mit festem  $\beta = 1$  durchgeführt. Für  $\alpha$  wurde dann der Wert  $1,16 \pm 0,08$  erhalten. Hierbei zeigt sich, daß die normierten  $\chi^2$  dieser Anpassung und der Anpassung mit der Theorie von Watzlawek fast gleich waren. Es kann also keine Aussage getroffen werden, welche der beiden die genauere Anpassung ist. Das Ergebnis aus der linearen Regression wurde mit der Vorhersage von Petsev und Denkov verglichen. Mit  $\kappa a = 4,5$  ergab sich mit Hilfe von Gleichung 4.19 ein  $Z_{PD}^*$  von 242. Dieser Wert erscheint für diese Partikel im Vergleich zu  $Z_{\sigma}^* = 2500$  viel zu klein, was zusätzlich für die Vorgehensweise von Watzlawek spricht. Er stimmt aber relativ gut mit  $Z_{PD}^* = 300$  überein, wie er bei den salzabhängigen Messungen verwendet wurde. Die Theorie von Petsev und Denkov erscheint also in sich konsistent. Der Wert für  $Z_w^* = 1000$ , wie er von Watzlawek für die Berechnung verwendet wurde, ist nur eine erste Abschätzung. Er konnte wegen der starken Mehrfachstreuung zwar

nicht direkt über den Strukturfaktor experimentell bestätigt werden, doch da die Phasengrenze zum kristallinen Zustand bei minimaler Ionenstärke bei den PS270 bei  $\Phi = 0,01$  liegt, wird dieses  $Z_w^*$  durch das Hansen-Verlet-Kriterium gerechtfertigt [140, 141].

Mit diesen Messungen wurden erstmals die Vorhersagen über den Einfluß der hydrodynamischen Wechselwirkung bei Coulomb-Wechselwirkung auf die Selbstdiffusion experimentell bestätigt. Ähnliche Messungen wurden zwar von Zahn et al. durchgeführt, doch haben sie keine Konzentrationsabhängigkeit der Selbstdiffusion bestimmt. Dort wurde hauptsächlich der unterschiedliche Einfluß auf die Kurzzeit- und Langzeitdiffusion bestimmt. Dabei wurde deutlich, daß der Selbstdiffusionskoeffizient bei geladenen Systemen im Vergleich zu Harte-Kugel-Systemen bei einem festen Volumenbruch größer ist [142].

## 8.2 Kollektivdiffusion bei abgeschirmter Coulomb-Wechselwirkung

### 8.2.1 Experimentelle Bestimmung des Kollektivdiffusionskoeffizienten

Die Kurzzeitkollektivdiffusion wurde an den hoch geladenen Polystyrolpartikeln PSS3 untersucht (vergleiche Kapitel 3.3.5). Die Teilchen waren in  $200 \text{ mmol/dm}^3$  KCl suspendiert und wurden mit der gleichen Salzlösung verdünnt. Diese Salzkonzentration entspricht  $\kappa a = 62$ . Die Stammsuspension hatte einen Volumenbruch von 5 %. Dieser Volumenbruch wurde mittels Einwiegen überprüft. Anschließend wurde eine Verdünnungsreihe erzeugt. Die winkelabhängigen Diffusionskoeffizienten der fünf verschiedenen Konzentrationen sind in Abbildung 8.12 zu sehen. Die Daten zeigen nur eine geringe Abhängigkeit vom  $q$ -Vektor. Dies spricht entweder gegen eine ausgeprägte Struktur, oder für eine Messung bei  $q$ -Vektoren, bei denen der Strukturfaktor keine Modulationen aufweist. Bei den vier unteren Datensätzen kann ein leichter Anstieg mit zunehmendem Streuvektor vermutet werden. Dies liegt daran, daß das eventuell vorhandene erste Strukturfaktormaximum bei größeren als den gezeigten  $q$ -Vektoren liegt. Die Berechnung des ersten Strukturfaktormaximums mit Gleichung 3.17 für die Probe mit einem Volumenbruch von 0,01 % ergab  $35 \mu\text{m}^{-1}$ . Für größere Volumenbrüche liegt dieses Maximum bei noch größeren  $q$ -Vektoren. Gleichung 3.17 gilt eigentlich nur bei minimaler Ionenstärke, da sich aber mit zunehmender Ionenstärke das Maximum zu noch größeren  $q$ -Vektoren verschiebt, wird dadurch die Argumentation nur noch weiter bestärkt. Die gezeigten Daten liegen daher definitiv bei kleineren  $q$ -Vektoren als das erste Maximum. Die Extrapolation der Diffusionskoeffizienten gegen  $q = 0$  liefert also den Kollektivdiffusionskoeffizienten. Dies ist nur korrekt, falls inkohärente Streubeiträge aufgrund der Polydispersität der Partikel vernachlässigt werden können [132]. Warum die Daten der größten Konzentration mit zunehmendem  $q$  abnehmen, ist nicht verstanden. Doch wegen  $\kappa a = 62$  ist ohnehin keine ausgeprägte Struktur zu erwarten. Daher sind die Diskussionen über  $S(q)$  und die Lage des Maximums mehr als Rechtfertigung zu verstehen, daß die Kollektivdiffusion untersucht wird, als daß sie eine echte Analyse der in Abbildung 8.12 gezeigten Daten darstellen.

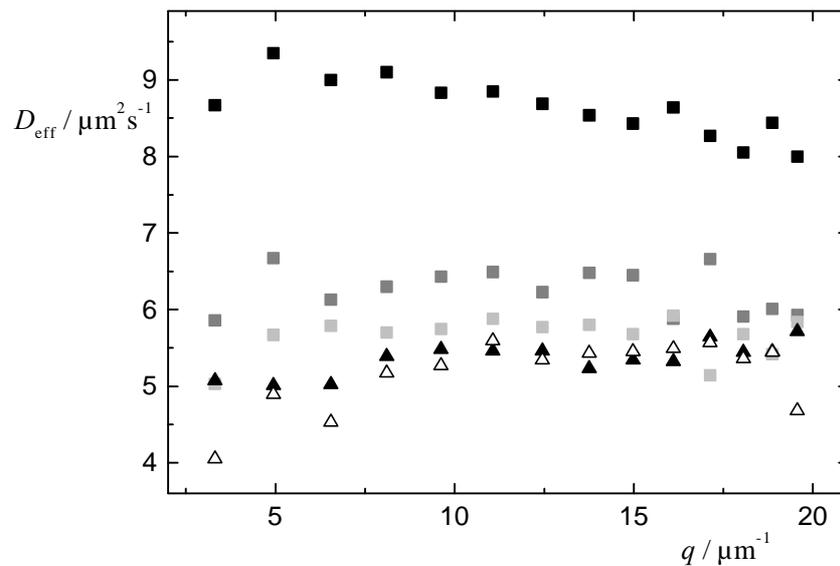


Abbildung 8.12: Effektiver Diffusionskoeffizient der PSSL3 gegen den  $q$ -Vektor für fünf unterschiedliche Konzentrationen, von unten nach oben  $\Phi = \{0,1; 0,2; 1,5; 2,5; 5\}$  %.

Die Werte aus der Extrapolation sind in Abbildung 8.13 gezeigt. Es wird deutlich, daß die Daten weit oberhalb der Harte-Kugel Vorhersage liegen (vergleiche Kapitel 4.3.3). Es handelt sich also trotz der großen Abschirmung ( $\kappa a = 62$ ) nicht wirklich um ein Harte-Kugel-Potential.

## 8.2.2 Vergleich mit theoretischen Vorhersagen

Im Fall der nicht vollständig abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung müssen die Ergebnisse mit den Theorien aus Kapitel 4.3.4 verglichen werden. Ein quantitativer Vergleich mit den Berechnungen von Genz und Klein ist nicht möglich, da in der Veröffentlichung kein einfacher Zusammenhang zur Berechnung des Kollektivdiffusionskoeffizienten für unser System angegeben war. Die dort angegebenen Daten (vergleiche Abbildung 4.3) wurden mit numerischen Methoden für ein anderes System berechnet [82]. Qualitativ können unsere Messungen mit der Kurve (f) am besten in Einklang gebracht werden, da wir weder ein Maximum noch ein Plateau in Abbildung 8.13 erkennen. Quantitativ liegen meine experimentellen Daten zwischen den Kurven (e) und (f). Dies ist der richtige Bereich, da (e) und (f) die theoretischen Berechnungen für moderate bis hohe Salzkonzentrationen sind, also auch für  $\kappa a = 62$  gültig sind.  $\kappa d$  liegt für alle Volumenbrüche zwischen 60 und 215.

Die Meßpunkte können innerhalb der Fehler durch eine Gerade angepaßt werden. Eine quantitative Auswertung der Steigung dieser linearen Regression liefert mit den Vorhersagen von Petsev und Denkov (Kapitel 4.3.4, [75]) mit  $\kappa a = 62$  und  $a = 35$  nm eine Ladung  $Z_{\text{PD}}^* = 7566$ . Vergleicht man diesen Wert mit der titrierten Ladung  $Z = 4580$ , oder den effektiven Ladungen  $Z_{\text{DH}}^* = 570$ ,  $Z_{\sigma}^* = 790$  und  $Z_{\zeta}^* = 495$  (aus der Debye-Hückel-Theorie, einer Leitfähigkeitsmes-

sung und aus der Elektrophorese), wie sie von Evers et al. angegeben werden [69], so ist der hier ermittelte Wert für  $Z_{\text{PD}}^*$  viel zu hoch. Evers et al. diskutierte zwar, daß die Ladung je nach verwendeter Methode zur Bestimmung unterschiedlich ausfällt. Doch in diesem Fall ist  $Z_{\text{PD}}^* > Z$ . Dies ist vollkommen untypisch, da  $Z$  (die titrierte Ladung) normalerweise immer größer ist als alle anderen effektiven Ladungen. Die Theorie von Petsev und Denkov reicht also nicht aus, um die hier gemessene Kollektivdiffusion quantitativ korrekt zu beschreiben. Der große Wert für  $Z_{\text{PD}}^*$  spricht für eine Unterbewertung der direkten Wechselwirkung in dieser theoretischen Beschreibung. Unglücklicherweise können wir unsere Daten quantitativ nicht mit der Theorie von Genz und Klein vergleichen, so daß ein endgültiges Fazit offen bleibt. Es ist aber deutlich geworden, daß selbst bei  $\kappa a = 62$  kein Harte-Kugel-Potential vorliegt. Das abgeschirmte Coulomb-Potential hat sowohl über  $S(0)$  als auch über  $H(0)$  einen Einfluß auf die Kollektivdiffusion. Wobei bis zu den untersuchten Volumenbrüchen aufgrund des Verlaufes der Kurve nicht eindeutig klar wird, wie groß der Einfluß von  $H(0)$  auf  $D_c^s$  ist. Theoretische Daten für das untersuchte System mit der Theorie von Genz und Klein würden hier Abhilfe schaffen.

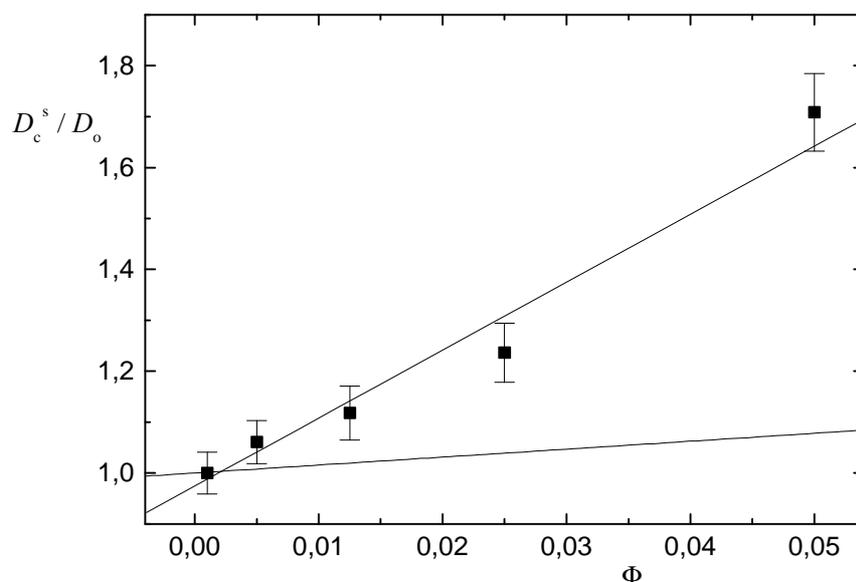


Abbildung 8.13: Kollektivdiffusion der PSS3 mit  $\kappa a = 62$  in Abhängigkeit des Volumenbruchs. Die untere Gerade zeigt das Harte-Kugel Verhalten, die obere Linien ist eine lineare Regression.

### 8.3 Diskussion der unterschiedlichen Effekte auf die Diffusionskoeffizienten

Da sich der elektroviskose Effekt und der hydrodynamische Einfluß schon bei moderaten Konzentrationen und geringem Salzgehalt überlagern, ist es auch bei der Selbstdiffusion notwendig auf unendliche Verdünnung zu extrapolieren, um den elektroviskosen Effekt alleine

zu messen. Bei unendlicher Verdünnung sind Selbst- und Kollektivdiffusionskoeffizient gleich, und es würde keinen Unterschied machen bei welchem  $q$ -Vektor ich den elektroviskosen Effekt untersuche. Bei realen Messungen kann aber immer nur bei endlichen Konzentrationen gemessen werden. Da bei der Kurzzeitselbstdiffusion kein Einfluß aufgrund der direkten Wechselwirkung erwartet wird, und auch der Einfluß aufgrund der hydrodynamischen Wechselwirkung wesentlich geringer ausfällt, ist es zu empfehlen die elektroviskosen Effekte anhand der Selbstdiffusion zu untersuchen. Unsere Ergebnisse zeigen eine monotone Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit abnehmender Ionenstärke, wie es auch von Okubo, Xu und Gorti gemessen wurde. Offen geblieben ist die Erklärung für das Minimum bei  $\kappa a = 3,8$ . Hierzu bedarf es noch weiterer Messungen mittels DLS und Elektrophorese, um diesen Effekt zu manifestieren. Weiterhin fehlt hierzu eine theoretische Erklärung.

Bei den Untersuchungen zur Volumenbruchabhängigkeit der Selbstdiffusion wurde erstmals eindeutig experimentell bestätigt, daß Systeme mit Coulomb-Wechselwirkung im Vergleich zu Harte-Kugel-Systemen eine beschleunigte Diffusion aufweisen. Eine Anpassung an die experimentellen Daten war sowohl mit einer Virialentwicklung erster Ordnung als auch mit den Berechnungen von Watzlawek möglich. Eine eindeutige Bestätigung von Gleichung 4.20 kann hier nicht gegeben werden, obwohl die Meßdaten sehr gut mit dieser Gleichung angepaßt werden können. Diese Anpassung ist aber nicht besser als die mit einer Virialentwicklung. Der Selbstdiffusionskoeffizient konnte mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Das größere experimentelle bzw. präparative Problem lag in der genauen Einstellung und Bestimmung von Volumenbruch und Salzkonzentration. Der große Erfolg besteht darin, daß es erstmals gelungen ist experimentelle Daten von Latexsuspensionen bei diesen hohen Volumenbrüchen zu erlangen. Dies war nur durch die Neuentwicklung und gute Charakterisierung der 3D-Anlage möglich.

Die Volumenbruchabhängigkeit der Kollektivdiffusion hingegen war experimentell einfacher zugänglich, da kleinere Partikel verwendet werden konnten, um bei  $q \rightarrow 0$  im Grenzfall der Kollektivdiffusion zu messen. Hier liegen die Schwierigkeiten in der theoretischen Beschreibung. Diese reichen entweder nicht aus oder sind zu schwierig nachzuvollziehen. Hier ist eine engere Zusammenarbeit zwischen der theoretischen und der experimentellen Physik notwendig, um die gemessenen Daten eindeutig auswerten zu können.

Die Ergebnisse aus Kapitel 8 und 7.5 machen deutlich, daß zum richtigen Verständnis des hydrodynamischen Radius, bzw. der verschiedenen Diffusionskoeffizienten ein tieferes Verständnis des Zusammenwirkens von direkter Wechselwirkung, der hydrodynamischen Wechselwirkung und der elektroviskosen Effekte notwendig ist. So konnte in Kapitel 7.5 gezeigt werden, daß die Erhöhung des hydrodynamischen Radius im Vergleich zu Radien, die mittels SLS oder TEM gemessen wurden, am elektroviskosen Effekt liegt. In Kapitel 8 wurde deutlich, daß bei Erhöhung des Volumenbruchs sich zusätzlich zum elektroviskosen Effekt die hydrodynamische Wechselwirkung überlagert, die wiederum indirekt durch die direkte Wechselwirkung beeinflusst wird.

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der Neuentwicklung der 3D-Kreuzkorrelationsanlage ist ein Präzisionsmeßgerät vorgestellt worden, welches es erlaubt, auch hochkonzentrierte kolloidale Suspensionen zu untersuchen. Dadurch konnten neue Theorien der statistischen Mechanik überprüft werden. Tendenziell zeigten sich gute Übereinstimmungen zwischen Experiment und Theorie, sowohl bei den elektroviskosen Effekten, als auch beim Einfluß der hydrodynamischen Wechselwirkung. Im Detail ist aber noch viel theoretische und experimentelle Arbeit für ein tieferes Verständnis des Zusammenwirkens dieser Effekte, auch in Verbindung mit der direkten Wechselwirkung, notwendig. Insbesondere muß die Präparation der hochkonzentrierten kolloidalen Suspensionen im Kreislauf verbessert werden, um auch bei diesen hohen Konzentrationen die Genauigkeit hinsichtlich des Volumenbruchs und der Salzkonzentration zu erreichen, wie sie bei niedrigen Konzentrationen schon der Standard ist. Mit der Verbesserung der Präparation und dem 3D-Experiment als Präzisionsexperiment können in Zukunft weitere Theorien der statistischen Mechanik überprüft und verbessert werden. Neben den strukturellen und dynamischen Eigenschaften ist hier auch der Zusammenhang zwischen den mesoskopischen und makroskopischen Eigenschaften wie der Diffusionskoeffizienten und der Viskosität von Interesse.

Es konnte aber erstmals experimentell gezeigt werden, daß die hydrodynamische Wechselwirkung den Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Volumenbruch weniger stark verringert, falls das direkte Wechselwirkungspotential ein Coulomb-Potential anstelle eines Harte-Kugel-Potentials ist. Um die Daten korrekt zu normieren, mußte auch der elektroviskose Effekt untersucht werden. Hierbei zeigte sich, daß der elektroviskose Einzelteilcheneffekt zu einer monotonen Abnahme des Diffusionskoeffizienten bei abnehmender Ionenstärke führt.

Um die hier untersuchten Effekte im Prozentbereich bei hochkonzentrierten Suspensionen zu untersuchen, war eine exakte Kenntnis der Meßapparatur von Nöten. Dies führte zu einer sehr ausführlichen, experimentellen Charakterisierung, die einige interessante physikalische Aspekte beinhaltet. So konnte gezeigt werden, daß Laserdioden ohne besondere Einschränkung für die DLS geeignet sind, falls sie transversal und longitudinal einmodig sind. Dies wurde durch eine Faserkopplung und durch Temperierung der Laserdiode gewährleistet. Besonders interessant waren die Erkenntnisse hinsichtlich der Avalanche-Photodioden als Detektoren. Hierbei konnten theoretische Überlegungen hinsichtlich des Nachpulsens und der Totzeit überprüft werden. Ein für die 3D-Anlage neu entwickelter Detektor zeigt vergleichbare Leistungsmerkmale wie kommerziell erhältliche Detektoren und hat den zusätzlichen Vorteil, daß er für eine Implementierung der zeitlichen Kodierung in der 3D-Anlage geeignet ist.

Für die zukünftige Weiterentwicklung der 3D-Anlage ist neben der zeitlichen Kodierung eine Veränderung der verwendeten Wellenlänge zum Optimieren auf die jeweilige Problemstellung aufgrund der Faserkopplung recht einfach zu realisieren. Wegen der Kompaktheit des Gerätes ist es auch möglich, bei der Herstellung konzentrierter, industrieller Kolloide eine Online-Prozeßanalyse aufzubauen.

## 10 Anhang

### Anhang I

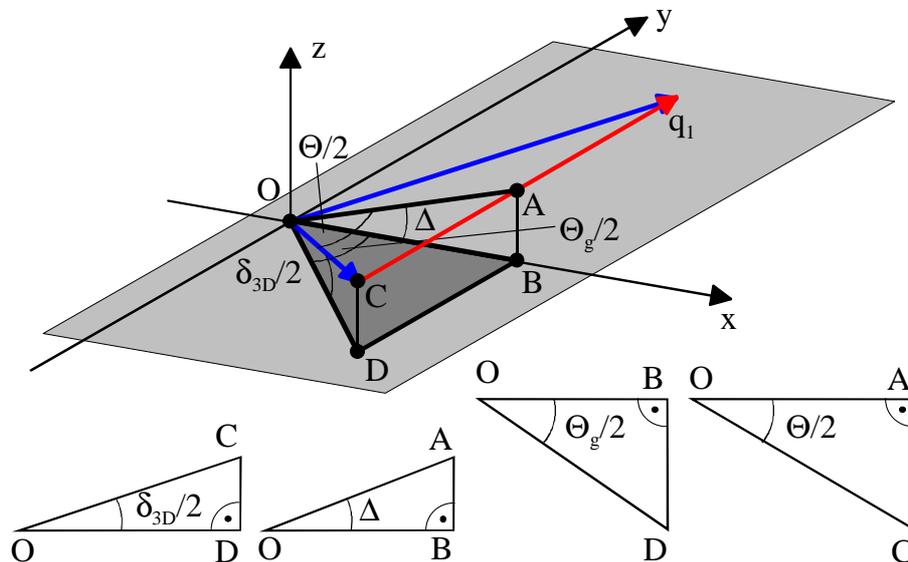


Abbildung 10.1: Alle relevanten Dreiecke

Um den Zusammenhang zwischen Streuwinkel  $\Theta$  und Goniometerwinkel  $\Theta_g$  zu berechnen, ist zur Veranschaulichung Abbildung 10.1 gezeigt. Alle für den 3D Aufbau relevanten Dreiecke sind gesondert gezeichnet; im Vergleich mit Abbildung 5.3 c) ist nur der Teil oberhalb der Symmetrieebene gezeichnet.

Der Zusammenhang zwischen  $\Theta$  und  $\Theta_g$  wird durch Verwendung des Satzes von Pythagoras berechnet:

$$\overline{OB}^2 + \overline{AB}^2 = \overline{OA}^2, \quad 10.1$$

wobei zusätzlich gilt:

$$\cos \frac{\Theta_g}{2} = \frac{\overline{OB}}{\overline{OD}}; \quad \cos \frac{\delta_{3D}}{2} = \frac{\overline{OD}}{\overline{OC}}; \quad \cos \frac{\Theta}{2} = \frac{\overline{OA}}{\overline{OC}}. \quad 10.2$$

Die Höhe der Detektoren über der Symmetrieebene ist unabhängig von  $\Theta_g$ :

$$\overline{AB} = \overline{CD} = \overline{OC} \cdot \sin \frac{\delta_{3D}}{2}. \quad 10.3$$

Unter Verwendung der Gleichungen 10.1 bis 10.3 gilt dann:

$$\cos \frac{\Theta}{2} = \sqrt{\cos^2 \frac{\delta_{3D}}{2} \cdot \cos^2 \frac{\Theta_g}{2} + \sin^2 \frac{\delta_{3D}}{2}}. \quad 10.4$$

Analog kann der Verkippungswinkel  $\Delta$  leicht gefunden werden:

$$\sin \Delta = \frac{\overline{AB}}{\overline{OA}} = \sin(\delta_{3D}/2) / \cos(\Theta/2). \quad 10.5$$

Die Gleichungen 10.4 und 10.5 sind nach Umformung in Abbildung 6.4 eingezeichnet.

Da die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes immer senkrecht auf der Symmetrieebene steht, wird durch das Verkippen der Streuebene eine waagerechte (H) Polarisationskomponente auf der Beleuchtungsseite erzeugt. Mit zunehmender Verkippung wird diese Komponente immer größer. Ohne einen Analysator vor den Detektoren ergibt sich die gestreute Lichtintensität folgendermaßen:

$$I_{VU}/I_0 = \cos^2 \Delta' + \sin^2 \Delta' \cdot \cos^2 \Theta. \quad 10.6$$

mit  $\Delta' = \Delta - \delta_{3D}/2$ . Bei dieser Betrachtung muß darauf hingewiesen werden, daß die jeweiligen Polarisationsrichtungen vor der Beleuchtungs- bzw. hinter der Detektionslinse gemeint sind. Falls auf der Detektionsseite auch ein hinsichtlich der Symmetrieebene fester Analysator steht, kann man zwischen einem  $V_V$  (polarisiert, Analysator senkrecht auf der Symmetrieebene) und einem  $V_H$  (depolarisiert, Analysator in der Symmetrieebene) Experiment unterscheiden; dafür gelten folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} I_{VV}/I_0 &= \cos^2 \Delta'' \cdot \cos^2 \Delta' + \sin^2 \Delta'' \cdot \sin^2 \Delta' \cdot \cos^2 \Theta \\ I_{VH}/I_0 &= \sin^2 \Delta'' \cdot \cos^2 \Delta' + \cos^2 \Delta'' \cdot \sin^2 \Delta' \cdot \cos^2 \Theta \end{aligned} \quad 10.7$$

mit  $\tan \Delta'' = \cos \Theta \cdot \tan \Delta'$ . Um dies anschaulich zu verstehen, muß man berücksichtigen, daß das Beleuchtungslicht hinsichtlich der Streuebene zwei Komponenten hat, und zwar V und H, so daß sich für  $\tan \Delta' = H/V$  ergibt. Beim gestreuten Licht muß nun zusätzlich berücksichtigt werden, daß die H Komponente winkelabhängig gestreut wird, dies führt zu  $\tan \Delta'' = (H \cdot \cos \Theta)/V = \tan \Delta' \cdot \cos \Theta$ . Um zu Gleichung 10.7 zu gelangen muß nun wieder die richtige Projektion ausgewählt werden. Zusätzlich sei noch angemerkt, daß  $I_{VU}/I_0 = (I_{VV} + I_{VH})/I_0$ , genauso wie man es erwartet. Selbst bei einem unpolarisiertem Experiment hängt die Intensität von  $\Theta$  ab. Dies ist im Zweifarben Aufbau nicht so, da es dort keine Verkippung der Streuebene gibt. Als Letztes sei noch darauf hingewiesen, daß für Goniometerwinkel, die größer sind als der, bei dem  $I_{VV} = I_{VH}$ , die dominierende Komponente des einfallenden Lichtes in Bezug auf die Streuebene H und nicht V ist.

## Anhang II

Wenn Rechteckküvetten verwendet werden, muß das Streulicht zusätzlich mit den Fresnel-formeln und der Turbidität korrigiert werden. Hier wird davon ausgegangen, daß die Polarisation parallel zur Küvettenwand liegt. Dies ist äquivalent zu der Aussage, daß der kleine Effekt aufgrund von  $\delta_{3D}$  ignoriert wird. Die Fresnel-formeln ergeben für das transmittierte Licht  $T = I/I_0$  durch eine Glaswand (G) in Wasser (W):

$$\begin{aligned} T_{WG} &= \frac{n_G \cdot \cos \zeta_G}{n_W \cdot \cos \zeta_W} \cdot \frac{4 \cdot \sin^2 \zeta_G \cdot \cos^2 \zeta_W}{\sin^2(\zeta_W + \zeta_G)} \\ T_{GW} &= \frac{n_W \cdot \cos \zeta_W}{n_G \cdot \cos \zeta_G} \cdot \frac{4 \cdot \sin^2 \zeta_W \cdot \cos^2 \zeta_G}{\sin^2(\zeta_G + \zeta_W)} \end{aligned} \quad 10.8$$

Für eine Rechteckküvette mit zwei parallelen Glaswänden erhält man:

$$T = T_{\text{WG}}^2 \cdot T_{\text{GW}}^2 = \frac{256 \cdot \sin^4 \zeta_{\text{G}} \cdot \cos^4 \zeta_{\text{W}} \cdot \sin^4 \zeta_{\text{W}} \cdot \cos^4 \zeta_{\text{G}}}{\sin^8(\zeta_{\text{G}} + \zeta_{\text{W}})}. \quad 10.9$$

Gleichung 10.9 ist mit  $\zeta_{\text{W}} \equiv \zeta$ ,  $\lambda = 790 \text{ nm}$  und  $\sin \zeta_{\text{G}} / \sin \zeta_{\text{W}} = n_{\text{W}} / n_{\text{G}} = 1.329 / 1.516$  in Abbildung 6.5 verwendet worden.

Falls die Turbidität der Probe nicht zu vernachlässigen ist, muß eine winkelabhängige Korrektur gemacht werden. Diese ergibt sich einfach aus dem Lambert-Beerschen-Gesetz und der Winkelabhängigkeit der Weglänge durch die Küvette.

$$T(\zeta) = \exp[-l(\zeta) \cdot \tau] = \exp[-d \cdot \tau / \cos \zeta], \quad 10.10$$

hierbei ist  $d$  die Dicke der Küvette,  $l(\zeta)$  die Weglänge des Lichtes und  $\tau = d^{-1} \cdot \ln(I_0/I)$  die Turbidität der Probe.

### Anhang III

Zur exakten Bestimmung des hydrodynamischen Radius müssen bei polydispersen Proben die folgenden Formeln von Pusey verwendet werden [59]

Für den Formfaktor und die Polydispersität gilt folgendes:

$$P(R_{\text{H}}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\overline{R_{\text{H}}^2} - \overline{R_{\text{H}}})^2}} \exp\left[-\frac{(R_{\text{H}} - \overline{R_{\text{H}}})^2}{2(\overline{R_{\text{H}}^2} - \overline{R_{\text{H}}})^2}\right] \quad 10.11$$

und

$$\sigma^2 = (\overline{R_{\text{H}}^2} / \overline{R_{\text{H}}}) - 1. \quad 10.12$$

Daher müssen bei der Berechnung von  $R_{\text{H}}$  aus der Stokes-Einstein-Beziehung folgende Formeln verwendet werden:

$$D(q) = \frac{k_{\text{B}} T}{6\pi\eta \langle R_{\text{H}} \rangle} \begin{cases} \text{with } \langle R_{\text{H}} \rangle = \overline{R_{\text{H}}^6} / \overline{R_{\text{H}}^5} & \forall q R_{\text{H}} \rightarrow 0 \\ \text{with } \langle R_{\text{H}} \rangle = \overline{R_{\text{H}}^2} / \overline{R_{\text{H}}} & \forall q R_{\text{H}} \rightarrow \infty \end{cases}. \quad 10.13$$

## 11 Literaturverzeichnis

- 1 A.K. Sood, K.F. Kelton, F. Yonezawa, *Solid State Physics*, Academic Press, New York (1991)
- 2 W.C.K. Poon, P. Pusey: *Phase transition of spherical colloids*, in: M. Baus et al.: *Observation, Prediction and Simulation of Phase Transition in Complex Fluids*, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam (1995).
- 3 R.J. Hunter, *Foundations of colloid science*, Vol. I/II, Oxford University Press, Oxford (1989)
- 4 D.H. Everett, *Basic principles of colloid science*, The Royal Society of Chemistry, London (1988)
- 5 M. Schmidt, H. Löwen, *Freezing between two and three dimensions*, Phys. Rev. Lett. **76**, 4552 (1996)
- 6 G.D.J. Phillies, *Light scattering spectrum of a suspension of interacting Brownian macromolecules*, J. Chem. Phys. **75**, 508 (1981)
- 7 G. Nägele; P. Baur, R. Klein, *Non exponential relaxation of density fluctuations in strongly interacting colloidal suspensions*, Physica A **231**, 49 (1996)
- 8 J.K.G. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids*, Elsevier Amsterdam (1996)
- 9 M. Watzlawek and G. Nägele, *Self-diffusion coefficients of charged particles: Prediction of non-linear volume fraction dependence*, Phys. Rev. E **56**, 1258 (1997)
- 10 D. Lehner, G. Kellner, H. Schnablegger, O. Glatter, *Static light scattering on dense colloidal systems: New instrumentation and experimental results*, J. Coll. Int. Sci. **201**, 34 (1998)
- 11 H. Schnablegger, O. Glatter, *Sizing of colloidal particles with light scattering: corrections for beginning multiple scattering*, Appl. Opt. **31**, 3489 (1995)
- 12 A. Heymann, A. Stipp, K. Schätzel, *Scaling in colloidal crystallization*, Nuovo cimento **16 D**, 1149 (1995)
- 13 A. Heymann, A. Stipp, Chr. Sinn, T. Palberg, *Observation of oriented close-packed lattice planes in polycrystalline hard-sphere solids*, J. Colloid Interface Sci. **207**, 119 (1998)
- 14 A. Bøe, T. Sikkeland, *Multiple scattering of light from independent Brownian particles*, Phys. Rev. A **16**, 2105 (1977)

- 15 C.M. Sorensen, R.C. Mockler, W.J. O'Sullivan, *Multiple scattering from a system of Brownian particles*, Phys. Rev. A **17**, 2030 (1978)
- 16 A. Bøe, O. Lohne, *Dynamical properties of multiple scattered light from independent Brownian particles*, Phys. Rev. A **17**, 2023 (1978)
- 17 J.K.G. Dhont, *Multiple Rayleigh-Gans-Debye Scattering in Colloidal Systems - General Theory and Static Light Scattering*, Physica **120A**, 238 (1983)
- 18 D.J. Pine, D.A. Weitz, P.M. Chaikin, E. Herbolzheimer, *Diffusing-Wave Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **60**, 1134 (1988)
- 19 G. Maret, P.E. Wolf, *Multiple Light Scattering from Disordered Media. The Effect of Brownian Motion of Scatterers*, Z. Phys. B **65**, 409 (1987)
- 20 P.N. Segrè, W. van Meegen, P.N. Pusey, K. Schätzel, W. Peters, *Two-colour dynamic light scattering*, J. Modern Optics **42**, 1929 (1995)
- 21 R. Niehüser, Dissertation, Mainz (2001)
- 22 E. Overbeck, C. Sinn, *Three-dimensional dynamic light scattering*, J. Modern Optics **46**, 303 (1999)
- 23 K. Schätzel, *Suppression of multiple scattering by photon cross-correlation techniques*, J. Modern Optics **38**, 1849 (1991)
- 24 E. Overbeck, C. Sinn, T. Palberg, K. Schätzel, *Probing dynamics of dense suspension: three-dimensional cross-correlation technique*, Colloid Surf. A **122**, 83 (1997)
- 25 E. Overbeck, C. Sinn, T. Palberg, *Approaching the limits of multiple scattering decorrelation: 3D light-scattering apparatus utilising semiconductor lasers*, Progr. Colloid Polym. Sci. **104**, 117 (1997)
- 26 E. Overbeck, C. Sinn, I. Flammer, J. Ricka, *Silicon avalanche photodiodes as detectors for photon correlation experiments*, Rev. Sci. Instrum. **69**, 3515 (1998)
- 27 E. Overbeck, C. Sinn, M. Watzlawek, *Enhanced structural correlations accelerate diffusion in charge-stabilized colloidal suspensions*, Phys. Rev. E **60**, 1936 (1999)
- 28 T. Palberg, R. Simon, M. Würth, P. Leiderer, *Colloidal suspension as model liquids and solids*, Progr. Coll. Polym. Sci. **96**, 62 (1994)
- 29 S.E. Phan, W.B. Russel, Z. Cheng, J. Zhu, P.M. Chaikin, J.H. Dunsmuir, R.H. Ottewill, Phys. Rev. E **54**, 6633 (1996)
- 30 C.W.J. Beenakker, P. Mazur, *Diffusion of spheres in a concentrated suspension*, Physica A **120**, 388 (1983)

- 31 B. Cichocki, B.U. Felderhof, *Dynamic scattering function of a dense suspension of hard spheres*, Physica A **204**, 152 (1994)
- 32 T. Palberg, *Crystallization kinetics of repulsive colloidal spheres*, J. Phys. Condens. Matter **11**, R323 (1999)
- 33 K. Schätzel, B.J. Ackerson, *Density fluctuations during crystallization of colloids*, Phys. Rev. E **48**, 3766 (1993)
- 34 P. N. Pusey, W. C. K. Poon, S. M. Ilett, P. Bartlett, *Phase behavior and structure of colloidal suspensions*, J. Phys. Condens. Matter **6**, A29 (1996).
- 35 P.N. Pusey, *Colloidal suspensions*, in J.P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin, *Liquids, Freezing and Glass Transition*, North Holland, Amsterdam, 763 (1991)
- 36 W. van Meegen, S.M. Underwood, *Glass transition in colloidal hard spheres: mode-coupling theory analysis*, Phys. Rev. Lett. **70**, 2766 (1993)
- 37 J.Z. Xue, X.L. Wu, D.J. Pine, P.M. Chaikin, *Hydrodynamic interactions in hard-sphere suspensions*, Phys. Rev. A **45**, 989 (1992)
- 38 P.N. Segrè, O.P. Behrend, P.N. Pusey, *Short-time Brownian motion in colloidal suspensions: Experiment and simulation*, Phys. Rev. E **52**, 5070 (1995)
- 39 H.J. Schöpe, T. Decker, T. Palberg, *Response of the elastic properties of colloidal crystals to phase transitions and morphological changes*, J. Chem. Phys. **109**, 10068 (1998)
- 40 E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier Amsterdam (1948)
- 41 J.P. Hansen, I.R. Mc Donald, *Theory of simple liquids*, Academic Press, London (1986)
- 42 J.P. Hansen, J.B. Hayter, *A rescaled MSA structure factor for dilute charged colloidal suspensions*, Mol. Phys. **46**, 651 (1982)
- 43 J.P. Hansen, J. Penfold, *An analytic structure factor for macroion solutions*, Mol. Phys. **42**, 109 (1981)
- 44 F.J. Rogers, D.A. Young, *New, thermodynamically consistent, integral equation for simple fluids*, Phys. Rev. A **30**, 999 (1984)
- 45 G. Nägele, M. Watzlawek, R. Klein, *Hard spheres versus Yukawa particles: Differences and similarities*, Progr. Colloid Polym. Sci. **104**, 31 (1997)
- 46 J. Liu, H.J. Schöpe, T. Palberg, *An improved empirical relation to determine the particle number density of fluid-like ordered charge-stabilized suspensions*, Part. Part. Charact. **17**, 206 (2000)
- 47 P.N. Pusey, R.J.A. Tough, *Particle Interactions*, in R. Pecora: *Dynamic Light*

- Scattering, Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Plenum Press, New York 85 (1985)
- 48 R. Simon, T. Palberg, P. Leiderer, *Structurally determined Brownian dynamics in ordered colloidal suspensions: Self-diffusion in fluid, supercooled, and crystalline phases*, J. Chem. Phys. **99**, 3030 (1993)
  - 49 A. van Blaaderen, J. Peetermanns, J. Maret, J.K.G. Dhont, *Long-time-diffusion of spherical colloidal particles measured with fluorescence recovery after photobleaching*, J. Chem. Phys. **96**, 4591 (1992)
  - 50 F. Bitzer, T. Palberg, H. Löwen, R. Simon, P. Leiderer, *Dynamical test of interaction potential for colloidal suspensions*, Phys. Rev. E **50**, 2821 (1994)
  - 51 B.J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology, and Physics*, Krieger Malabar (1990)
  - 52 B. Chu, *Laser Light Scattering*, Academic Press, New York (1991)
  - 53 H.C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover, New York (1981)
  - 54 W.J. Lentz, *Generating Bessel functions in Mie scattering calculations using continued fractions*, Appl. Optics **15**, 668 (1976)
  - 55 I. Flammer, J. Ricka, *Dynamic light scattering with single-mode receivers: partial heterodyning regime*, Appl. Optics **36**, 7508(1997)
  - 56 ALV Laser-Vertriebsgesellschaft, Langen, Germany
  - 57 K. Schätzel, *Noise in photon correlation and photon structure functions*, Optica Acta **30**, 155 (1983)
  - 58 K. Schätzel, *Noise on photon correlation data: I. Autocorrelation functions*, Quantum Opt. **2**, 287 (1990)
  - 59 P.N. Pusey, W. van Megen, *Detection of small polydispersities by photon correlation spectroscopy*, J. Chem. Phys. **80**, 3513 (1984)
  - 60 S.W. Provencher, *A general-purpose constrained regularization method for inverting photon correlation data*, in E.O. Schulz-DuBois, *Photon correlation techniques in fluid mechanics*, Springer Berlin, Heidelberg, New York (1983)
  - 61 Mündliche Mitteilung Prof. T. Palberg
  - 62 M. Evers, *Transport und Strukturbildung in kolloidalen Modellsystemen*, Dissertation, Mainz (2000)
  - 63 T. Palberg, W. Härtl, U. Wittig, H. Versmold, M. Würth, E. Simnacher, *Continuous*

- Deionization of Latex Suspensions*, J. Phys. Chem. **96**, 8180 (1992)
- 64 M. Deggelmann, T. Palberg, M. Hagenbüchle, E. Maier, R. Krause, C. Graf, R. Weber, *Electrokinetic properties of aqueous suspensions of polystyrene spheres in gas and liquid-like phase*, J. Coll. Interf. Sci. **143**, 318 (1991)
- 65 D. Hessinger, M. Evers, T. Palberg, *Independent ion migration in suspensions of strongly interacting charged colloidal spheres*, Phys. Rev. E **61**, 5493 (2000)
- 66 IDC, Interfacial Dynamics Corporation, Portland, Oregon USA
- 67 R.W. McDonogh, R.J. Hunter, *The Primary Electroviscous Effect*, J. Rheol. **27**, 189 (1983)
- 68 J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, volume II. Academic Press, London, (1993)
- 69 M. Evers, N. Garbow, D. Hessinger, T. Palberg, *Electrophoretic mobility of interacting colloidal spheres*, Phys. Rev. E **57**, 6774 (1998).
- 70 T. Okubo, *Brownian Movement of Deionized Colloidal Spheres in Gaslike Suspensions and the Importance of the Debye Screening Length*, J. Phys. Chem. **93**, 4352 (1989)
- 71 R. Xu, *Shear Plane and Hydrodynamic Diameter of Microspheres in Suspension*, Langmuir **74**, 2593 (1998)
- 72 M. Medina-Noyola, A. Vizcarra-Rendón, *Electrolyte friction and the Langevin equation for charged Brownian particles*, Phys. Rev. A **32**, 3596 (1985)
- 73 F. Booth, J. Chem. Phys. **22**, 1056 (1954)
- 74 J.M. Schurr, J. Chem. Phys. **45**, 119 (1980)
- 75 D.N. Petsev, N.D. Denkov, *Diffusion of Charged Colloidal Particles at Low Volume Fraction: Theoretical Model and Light Scattering Experiments*, J. Colloid Interface Sci. **149**, 329 (1992)
- 76 A. van Veluwen, H.N.W. Lekkerkerker, C.G. de Kruif, A. Vrij, *Measurement of the short-time self-diffusion coefficient in dilute and concentrated suspensions: Influence of direct particle interactions*, J. Chem. Phys **87**, 4873 (1987)
- 77 D.M.E. Thies-Weesie, A.P. Philipse, G. Nägele, B. Mandl, R. Klein, *Nonanalytical Concentration Dependence of Sedimentation of Charged Silica Spheres in an Organic Solvent: Experiments and Calculations*, J. Colloid Interf. Sci. **176**, 43 (1995)
- 78 D.J. Jeffrey and Y. Onishi, J. Fluid Mech. **139**, 261 (1984)
- 79 G.K. Batchelor, *Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction*, J. Fluid

- Mech. **74**, 1 (1976)
- 80 B. Cichocki, B.U. Felderhof, *Short-time diffusion coefficients and high frequency viscosity of dilute suspensions of spherical Brownian particles*, J. Chem. Phys. **89**, 1049 (1988)
- 81 B.U. Felderhof, *Diffusion of interacting Brownian particles*, J. Phys. A: Math. Gen. **11**, 929 (1978)
- 82 U. Genz, R. Klein, *Collective Diffusion of Charged Spheres in the Presence of Hydrodynamic Interaction*, Physica A **171**, 26 (1991)
- 83 S. Walrand, L. Belloni, M. Drifford, *Diffusion in concentrated micellar and hard sphere solutions*, J. Phys. **47**, 1565 (1986)
- 84 C.M. Sorensen, R.C. Mockler, W.J. O'Sullivan, *Depolarized correlation function of light double scattered from a system of Brownian particles*, Phys. Rev. A **14**, 1520 (1976)
- 85 J. Böheim, W. Hess, R. Klein, *Depolarized Light Scattering from Interacting Brownian Spheres*, Z. Physik B **32**, 237 (1979)
- 86 J.K.G. Dhont, *Multiple Rayleigh-Gans-Debye Scattering in Colloidal Systems - Dynamic Light Scattering*, Physica **129A**, 374 (1985)
- 87 G.D.J. Phillies, *Suppression of multiple scattering effects in quasielastic light scattering by homodyne cross-correlation techniques*, J. Chem. Phys. **74**, 260 (1981)
- 88 G.D.J. Phillies, *Experimental demonstration of multiple-scattering suppression in quasielastic-light-scattering spectroscopy by homodyne coincidence techniques*, Phys. Rev. A **24**, 1939 (1981)
- 89 J.K.G. Dhont, C.G. de Kruif, *Scattered light intensity cross correlation. I. Theory*, J. Chem. Phys. **79**, 1658 (1983)
- 90 H.J. Mos, C. Pathamanoharan, J.K.G. Dhont, C.G. de Kruif, *Scattered light intensity cross correlation. II. Experimental*, J. Chem. Phys. **84**, 45 (1986)
- 91 M. Drewel, J. Ahrens, U. Podschus, *Decorrelation of multiple scattering for an arbitrary scattering angle*, J. Optical Soc. Amer. A **7**, 206 (1990)
- 92 W.V. Meyer, D.S. Cannell, A.E. Smart, T.W. Taylor, P. Tin, *Multiple-scattering suppression by cross correlation*, Appl. Opt. **36**, 7551 (1997)
- 93 U. Nobbmann, S.W. Jones, B.J. Ackerson, *Multiple-scattering suppression: cross correlation with tilted single-mode fibers*, Appl. Opt. **36**, 7571 (1997)
- 94 P.N. Pusey, *Suppression of multiple scattering by photon cross-correlation techniques*,

- Current Opinion in Colloid & Interface Science **4**, 177 (1999)
- 95 J. Ricka, *Dynamic light scattering with single-mode and multimode receivers*, Appl. Optics **32**, 2860 (1993)
- 96 T. Gisler, H. Rüger, S.U. Egelhaaf, J. Tschumi, P. Schurtenberger, J. Ricka, *Mode-selective dynamic light scattering: theory versus experimental realization*, Appl. Optics **34**, 3546 (1995)
- 97 OZ-Optics, Canada
- 98 Corning, USA
- 99 Mitsubishi, Japan
- 100 C.E. Wieman, L. Hollberg, *Using diode lasers for atomic physics*, Rev. Sci. Instrum. **62**, 1 (1991)
- 101 T. Louis, G.H. Schatz, P. Klein-Bölting, A.R. Holzwarth, G. Ripamonti, S. Cova, *Performance comparison of a single-photon avalanche diode with a microchannel-plate photomultiplier in time-correlated single-photon counting*, Rev. Sci. Instrum. **59**, 1148 (1988)
- 102 Hamamatsu Photonics, Japan
- 103 S. Cova, M. Ghioni, A. Lacaita, C. Samori, F. Zappa, *Avalanche photodiodes and quenching circuits for single-photon detection*, Appl. Optics **35**, 1956 (1996)
- 104 R.G.W. Brown, M. Daniels, *Characterization of silicon avalanche photodiodes for photon correlation measurements. 3: Sub-Geiger operation*, Appl. Optics **28**, 4616 (1989)
- 105 R.G.W. Brown, K.D. Ridley, J.G. Rarity, *Characterization of silicon avalanche photodiodes for photon correlation measurements. 1: Passive quenching*, Appl. Optics **25**, 4122 (1986)
- 106 Li-Qiang Li, L.M. Davis, Rev. Sci. Instrum. **64**, 1524 (1993)
- 107 R.G.W. Brown, R. Jones, J.G. Rarity, K.D. Ridley, *Characterization of silicon avalanche photodiodes for photon correlation measurements. 2: Active quenching*, Appl. Optics **26**, 2383 (1987)
- 108 A. Spinelli, L.M. Davis, H. Dautet, *Actively quenched single-photon avalanche diode for high repetition rate time-gated photon counting*, Rev. Sci. Instrum. **67**, 55 (1996)
- 109 I. Prochazka, K. Hamal, B. Sopko, J. Ricka, M. Höbel, Inst. Phys. Conf. Ser. No **126** Section II, 147 (1991)
- 110 B.F. Levine, C.G. Bethea, *Single photon detection at 1.3  $\mu\text{m}$  using a gated avalanche photodiode*, Appl. Phys. Lett. **44**, 553 (1984)

- 111 B.F. Levine, C.G. Bethea, *10-MHz single photon counting at 1.3  $\mu\text{m}$* , Appl. Phys. Lett. **44**, 581 (1984)
- 112 EG&G Optoelectronics, Canada
- 113 H. Dautet, P. Deschamps, B. Dion, A.D. MacGregor, D. MacSween, R.J. McIntyre, C. Trottier, P.P. Webb, *Photon counting techniques with silicon avalanche photodiodes*, Appl. Optics **32**, 3894 (1993)
- 114 D.V. O'Conner, D. Phillipse, *Time correlated single photon counting*, Academic Press, London, (1984)
- 115 M. Höbel and J. Ricka, *Dead-time and afterpulsing correction in multiphoton timing with nonideal detectors*, Rev. Sci. Instrum. **65**, 2326 (1994)
- 116 K. Schätzel in W. Brown, *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, Clarendon Press, Oxford (1993)
- 117 D. Magde E.L. Elson, Biopolymers **17**, 29 (1974)
- 118 K. Schätzel, *Dead Time Correction of Photon Correlation Function*, Appl. Phys. B **41**, 95 (1986)
- 119 K. Schätzel, R. Kalström, B. Stampa, J. Ahrens, *Correction of detection-system dead-time effects on photon-correlation functions*, J. Opt. Soc. Am. B **6**, 937 (1989)
- 120 H.C. Burstyn, J.V. Sengers, *Time dependence of critical concentration fluctuations in binary liquid*, Phys. Rev. A **27**, 1071 (1983)
- 121 J. W. Goodman, *Statistical Optics*, Wiley Intersci. Publ., New York (1985)
- 122 M. Abramowitz, I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, 9<sup>th</sup> printing, Dover Publ., New York (1970)
- 123 THORN EMI Electron Tubes Ltd, United Kingdom
- 124 Spectra-Physics Lasers Inc., California, USA
- 125 Lixel Laser Inc., California, USA
- 126 C. Sinn, R. Niehüser, E. Overbeck, T. Palberg, *Particle Characterization Using Multiple Scattering Decorrelation Methods. Part 1: Standard Latex Particles*, Part. Syst. Charact. **16**, 95 (1999)
- 127 H. Schöpe, *Physikalische Eigenschaften Kolloidaler Festkörper*, Dissertation, Mainz (2000)
- 128 A. Heymann, C. Sinn, T. Palberg, *Particle characterization using multiple scattering decorrelation methods: Hard-sphere model system*, Phys. Rev. E **62**, 813 (2000)

- 129 C. Urban, P. Schurtenberger, *Dynamic light scattering in turbid suspensions: an application of different cross-correlation experiments*, Progr. Colloid Interf. Sci. **110**, 61 (1998)
- 130 N. Garbow, J. Müller, K. Schätzel, T. Palberg, *High-resolution particle sizing by optical tracking of single colloidal particles*, Physica A **235**, 291 (1997)
- 131 J. E. Seebergh, J. Berg, *Evidence of hairy layer at the surface of polystyrene latex particles*, Colloids Surfaces A **100**, 139 (1995)
- 132 G. Nägele, O. Kellerbauer, R. Krause, R. Klein, *Hydrodynamic effects in polydisperse charged colloidal suspensions at short times*, Phys. Rev. E **47**, 2562 (1993)
- 133 C.G. de Kruif, *The Turbidity of Renneted Skim Milk*, J. Coll. Interface Sci. **155**, 38 (1993)
- 134 C. G. de Kruif, *Food Science and Soft Matter, Soft Condensed Matter*, 20<sup>th</sup> Gwatt Workshop, Switzerland
- 135 C. Sinn, R. Niehüser, E. Overbeck, T. Palberg, *Dynamic light scattering by preserved skimmed cow milk: A comparison of two-colour and three-dimensional cross-correlation experiments*, Progr. Colloid Polym. Sci. **110**, 8 (1998)
- 136 L.B. Aberle, P. Hülstede, S. Wiegand, W. Schröer, W. Staude, *Effective suppression of multiply scattered light in static and dynamic light scattering*, Appl. Opt. **37**, 6511 (1998)
- 137 C. Urban, P. Schurtenberger, *Characterization of turbid colloidal suspensions using light scattering techniques combined with cross-correlation methods*, J. Colloid Polym. Sci. **110**, 61 (1998)
- 138 Mündliche Mitteilung Prof. T. Palberg
- 139 S. Gorti, L. Plank, B.R. Ware, *Determination of electrolyte friction from measurements of the tracer diffusion coefficients, mutual diffusion coefficients, and electrophoretic mobilities of charged spheres*, J. Chem. Phys. **81**, 909 (1984)
- 140 Mündliche Mitteilung M. Watzlawek
- 141 J.P. Hansen, L. Verlet, Phys. Rev. **184**, 151 (1969)
- 142 K. Zahn, J.M. Méndez-Alcaraz, G. Maret, *Hydrodynamic interaction may enhance the self-diffusion of colloidal particles*, Phys. Rev. Lett. **79**, 175 (1997)