

**„Entwicklung und Realisierung einer auf
Lichtstreuung basierenden Messmethode zur
Nanopartikelcharakterisierung von fließenden Proben“**

Dissertation
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Peter Höbel
geboren in Worms

Mainz, 2018

D77

Zusammenfassung

Die Charakterisierung von Nanopartikeldispersionen im Fluss mit Hilfe dynamischer Lichtstreuung ist bisher nur mit relativ wenigen kommerziell erhältlichen Geräten möglich. Beispiele von Geräten mit einer optionalen Durchflussküvette sind "Möbiuζ" von WYATT-Technology, "Zetasizer AT" von Malvern Instruments oder "Vasco" von Cordouan Technologies. Da die vermessbaren Probenflüsse dieser Geräte relativ klein sind, eignen sie sich jedoch eher für Bypass-Messungen [52, 87, 81]. Es gibt bisher kein Gerät, das eine Echtzeitcharakterisierung von größeren Probenflüssen (>50 ml/min) mit hohen Flussgeschwindigkeiten (>50 mm/s) im direkten Durchfluss ermöglicht. Deshalb wurde ein neues Messprinzip für die dynamische Lichtstreuung (DLS) an fließenden Proben entwickelt, welches die Bewegung einer laminar fließenden Probe während der Messung ausgleichen kann. Die gewonnenen Messdaten lassen sich dadurch mit Hilfe der klassischen Verfahren zur Datenauswertung für DLS-Messungen weiterverarbeiten. Für das „Proof of Concept“ des Messprinzips und zur Charakterisierung der verschiedenen Messparameter wurde ein Versuchsaufbau sowie die Software zur Datenverarbeitung auf einem angeschlossenen PC entwickelt. Mit diesem Aufbau konnte die Funktion zum Ausgleich der Probenflussbewegung erfolgreich getestet werden. Anhand dieser Testmessung konnten die für die Genauigkeit der Flussausgleichsfunktion wichtigen Parameter identifiziert und danach mit Hilfe weiterer Messungen charakterisiert werden. Der Messfehler lässt sich demnach durch Anpassung der Messparameter zwar signifikant verringern, dies erfordert jedoch einen größeren Rechenaufwand des angeschlossenen PCs. Weiter wurden die Auswirkungen einer fehlerbehafteten Flussausgleichsfunktion auf die ermittelten Messdaten überprüft. Diese gehen von einer verschlechterten Statistik der Messdaten bis hin zu Artefakten, welche die Möglichkeiten zur weiteren Datenauswertung stark einschränken können. Als nächstes wurden die Auswirkungen einer Verringerung des Dynamikbereichs der digitalen Sensordaten bei der Partikelgrößenbestimmung untersucht. Eine Verringerung von 10bit auf 4bit hatte keine signifikanten Konsequenzen für die Genauigkeit der ermittelten Partikelgrößen. Im letzten Versuch zur Charakterisierung des Systems wurden mehrere Messungen mit einer Partikelprobe in unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Das System kann demnach, innerhalb eines von den Systemparametern und der Partikelgröße abhängigen Konzentrationsbereiches, dynamisch auf Änderung der Probenkonzentration reagieren und unabhängig davon gleichbleibende Messergebnisse liefern. Die Genauigkeit des Messverfahrens wurde anschließend durch Messungen an mehreren Partikelproben überprüft. Der überwiegende Teil der Messergebnisse entsprach den Vergleichswerten innerhalb des ermittelten Messfehlers.

Abstract

The characterization of nanoparticle dispersions in flow with the aid of dynamic light scattering is currently only possible with relatively few commercially available devices. Examples of devices with an optional flow cell are “Möbiuζ” from WYATT-Technology, "Zetasizer AT" from Malvern Instruments or "Vasco" from Cordouan Technologies. However, since the measurable sample flows of these devices are relatively small, they are more suitable for bypass measurements [52, 87, 81]. So far there is no device that allows real-time characterization of larger sample flows (>50 ml/min) with high flow rates (>50 mm/s) in direct flow. Therefore, a new measuring principle for dynamic light scattering (DLS) on flowing samples has been developed, which can compensate for the movement of a laminar flowing sample during the measurement. The measured data obtained from fast-flowing samples can thus be further processed with the aid of classic data-evaluation methods for DLS measurements. For the proof of concept of the measurement principle and for the characterization of the various measurement parameters, a test setup and the software for data processing on a connected PC were developed. With this design, the function for compensating the sample flow movement could be successfully tested. By means of this test measurement, the parameters important for the accuracy of the flow compensation function could be identified and then characterized with the aid of further measurements. Although the measurement error can be significantly reduced by adjusting the measurement parameters, this requires a greater computational effort of the connected PC. Furthermore, the effects of a faulty flow compensation function on the measured data were checked. These range from a worsened statistics of the measurement data to artefacts, which can severely limit the possibilities for further data analysis. Next, the effects of reducing the dynamic range of digital sensor data in particle size determination were investigated. A reduction from 10 bits to 4 bits had no significant consequences for the accuracy of the determined particle sizes. In the last experiment to characterize the system, several measurements were carried out with a particle sample in different concentrations. The system can therefore react dynamically to changes in sample concentration within a concentration range that depends on the system parameters and the particle size and deliver consistent measurement results independently of these changes. The accuracy of the measurement procedure was subsequently checked by measurements on several particle samples. The vast majority of the measurement results corresponded to the comparative values within the determined measurement error.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Statische Lichtstreuung (SLS)	3
2.1.1	Streuung an sehr kleinen Partikeln ($< \frac{\lambda}{20}$):	7
2.1.2	Streuung an kleinen Partikeln ($> \frac{\lambda}{20}$):	9
2.1.3	Lichtstreuung an größeren und unterschiedlich geformten Partikeln	13
2.2	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	14
2.2.1	Heterodyne Messungen	16
2.2.2	Homodyne Messungen	17
2.2.3	Spektrale Analyse des Streulichts heterodyner und homodyner Experimente	18
2.2.4	DLS an polydispersen Proben	19
2.2.5	Datenanalyse an polydispersen Proben	21
2.2.6	DLS mit Bildsensoren	25
2.2.7	Speckle Korrelation	27
2.2.8	DLS an fließenden Proben	27
2.2.9	Kohärenzfaktor der AKF	28
2.2.10	Statistische Analyse der Autokorrelationsfunktion	29
2.2.11	Mehrfachstreuung und hohe Probenkonzentrationen	30
2.3	Das Abbildungsgesetz	33
2.4	Der Verschiebungssatz	34
3	Das Messprinzip	35
3.1	Aufbau	35
3.2	Funktionsweise	36
3.3	Messtiming	41
3.4	Limitierende Faktoren für die Fließgeschwindigkeit bei der Flussmessung	42
4	Der experimentelle Aufbau	45
4.1	Fluidik	46
4.2	Laser und Kollimator	49
4.3	Sensoroptik	50

4.4	Elektronik und Bildsensoren	54
4.4.1	Bildsensoren	54
4.4.2	Elektronik	56
4.4.3	Firmware	60
5	Die Datenverarbeitung	63
5.1	Bildaufnahme durch die Elektronik	63
5.2	Datenverarbeitung auf dem PC	63
5.2.1	Sensorkonfiguration	63
5.2.2	Bildverarbeitung	66
5.2.3	Alternative Bildverarbeitung	77
5.2.4	Berechnung der Partikelgröße	79
6	Versuche zu Aufbau und Messprinzip	87
6.1	Vor- und Nachbereitung einer Messung	87
6.2	Bestimmung der Flussgeschwindigkeit einer fließenden Probe	87
6.3	Positionsbestimmung	89
6.3.1	Zusammenhang zwischen Korrelationswert und Standardabweichung der Position	89
6.3.2	Abhängigkeit der Positionsbestimmung von der Größe des verwendeten Bildausschnitts	91
6.3.3	Auswirkungen einer ungenauen Positionsbestimmung auf die Autokorrelationsfunktion	92
6.4	Abhängigkeit der AKF von der Bitanzahl der Pixelwerte	94
6.5	Konzentrationsabhängigkeit der Messungen	96
6.6	Ergebnisse und Diskussion	99
7	Bestimmung von Partikelgrößen	103
7.1	Eigenschaften der mit Hilfe des Versuchsaufbaus gemessenen Autokorrelationsfunktionen sowie Unterschiede zu klassischen Messungen	103
7.2	Die ausgewertete Autokorrelationsfunktion	109
7.3	Messung des mittleren hydrodynamischen Radius verschiedener Partikelproben	111
7.3.1	Ludox TM-50	113
7.3.2	NexSil20	115
7.3.3	NexSil8	117
7.3.4	NexSil125	119
7.3.5	AE12G	122
7.4	Messung der hydrodynamischen Radien zweier Partikelfraktionen in einer gemischten Probe	123
7.5	Ergebnisse und Diskussion	125
8	Zusammenfassung und Ausblick	127
8.1	Zusammenfassung	127

8.2	Ausblick	129
9	Anhang	133
9.1	Schaltplan der Messelektronik	133
9.2	Autokorrelationsfunktionen der Messungen	142
9.2.1	Nexsil20	142
9.2.2	Ludox-TM50	150
9.2.3	Nexsil125	158
9.2.4	AE12G	164
9.2.5	Mischung Nexsil125 und Nexsil8	167
9.2.6	Nexil125 verschiedene Konzentrationen	172
	Danksagung	179
	Literaturverzeichnis	181
	Notation	189

1 Einleitung

Nanopartikel gewinnen immer mehr an Bedeutung in Forschung und Alltag [83, 9, 16]. Da ihre physikalischen Eigenschaften sehr stark von der Größe abhängig sind, ist eine genaue Größenkontrolle während und nach der Partikelherstellung sinnvoll [44, 10]. Je nach Herstellungsprozess müssen wichtige Parameter wie Temperatur, Konzentration, Volumenflüsse usw. abhängig von der momentanen Größe genau geregelt werden um den gewünschten Größenwert und eine möglichst schmale Partikelgrößenverteilung zu erreichen. Zur gleichen Zeit müssen die Partikel am Agglomerieren gehindert werden, was oft eine große Herausforderung darstellt [7, 43, 69, 5, 50, 96, 86, 84, 35]. Bei einer Partikelsynthese mittels Chargenprozess bedeutet dies Messungen oder Probenentnahmen im Reaktionsgefäß, bei einer kontinuierlichen Synthese Messungen oder Probenentnahmen auf dem Syntheseweg. In beiden Fällen ist eine Partikelcharakterisierung im Durchfluss vorteilhafter als die nachträgliche Analyse vieler einzelner zuvor entnommener Proben, weil bei Durchflussmessungen die Probenentnahme aus den Reaktionsgefäßen kontinuierlich erfolgt oder die Probe auf dem Syntheseweg direkt durch das Messgerät läuft und so Partikelgrößen in Echtzeit ermittelt werden können. Mit aktuellen Messdaten können die Parameter der Herstellungsprozesse besser optimiert werden als mit den Messdaten zeitlich zurückliegender Einzelmessungen. Die Effizienz der Produktion lässt sich dadurch steigern und die Produktqualität verbessern. Auch aus wissenschaftlicher Sicht eröffnet eine Echtzeit-Partikelcharakterisierung im Durchfluss viele Möglichkeiten. Es können sehr dynamische bzw. instabile Syntheseprozesse mit hoher Zeitauflösung „in situ“ beobachtet und über ein entsprechendes Prozessleitsystem beeinflusst werden. Ein für die industrielle Nanopartikelproduktion und den wissenschaftlichen Einsatz nützliches Messverfahren sollte daher die Bestimmung der absoluten Partikelgröße und deren Größenverteilung bei möglichst hohen Probenkonzentrationen und Fließgeschwindigkeiten bzw. Durchflussmengen in Echtzeit ermöglichen.

Es gibt mehrere Verfahren zur Partikelgrößenbestimmung im Nanometerbereich. Ein vielversprechender Kandidat davon ist die dynamische Lichtstreuung (DLS) [99]. Sie ist eine sehr nützliche und, seit ihrer Entwicklung in den 1960ern, breit etablierte Methode zur Charakterisierung von Nanopartikeln und Polymeren in Lösung. DLS ist auf ein weites Spektrum an Partikeln und Lösungsmitteln anwendbar. Bei dieser Methode werden Messungen an einem Probenvolumen durchgeführt, das eine große Anzahl von Partikeln oder Polymeren enthält. Die dabei ermittelte Größe ist der mittlere hydrodynamische Radius der Partikel innerhalb dieses Volumens [2]. Unter Zuhilfenahme verschiedener statistischer Methoden kann in vielen Fällen auch die Größenverteilung der Partikel in der Probe mit DLS ermittelt werden. Das

Ziel dieser Arbeit war es deshalb, eine, für die industrielle und wissenschaftliche Verwendung attraktive und daher kostengünstige, robuste und einfach umsetzbare Messtechnik zu entwickeln, welche die dynamische Lichtstreuung als grundlegendes Funktionsprinzip erweitert und Messungen im Durchfluss mit hohen Flussraten und Probenkonzentrationen erlaubt. Zum Erreichen dieses Ziels wurde ein neues Detektionsprinzip entwickelt, in einem Messaufbau umgesetzt und erfolgreich getestet.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Statische Lichtstreuung (SLS)

Licht kann sowohl als Teilchen (Photon), wie auch als elektromagnetische Welle betrachtet werden. Zur Erklärung der Vorgänge bei der Streuung von Licht an Materie wird nachfolgend von Licht als linear polarisierter, elektromagnetischer Welle und von Materie als nicht leitendes, aber polarisierbares Material ausgegangen.

Trifft eine elektromagnetische Welle auf Materie, so werden dort entlang der Polarisationsrichtung der Welle elektrische Dipole induziert, deren Ausrichtung sich mit der Frequenz der eingehenden Welle ändert. Die Dipole entstehen durch bewegliche Ladungen innerhalb von Atomhüllen oder den delokalisierten Elektronensystemen von Molekülen, die durch den elektrischen Feldanteil der elektromagnetischen Welle aus ihrer Ursprungsposition ausgelenkt werden. Das makroskopische elektrische Dipolmoment \vec{m} in der Materie hängt von deren Polarisierbarkeit α und dem elektrischen Feldvektor, der, in diesem Fall, von x-Richtung einfallenden Welle \vec{E} , ab.

$$\vec{m} = \alpha \vec{E} \quad (2.1)$$

$$|\vec{E}| = E_0 \exp(i(2\pi vt - kx)) \quad (2.2)$$

$v = \frac{c}{\lambda}$ Frequenz des Lichts der Wellenlänge λ

$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ Länge des Wellenvektors

Durch die Oszillation der elektrischen Dipole in der Materie werden ebenfalls elektromagnetische Wellen erzeugt, die sich im Raum ausbreiten. Jeder dieser Dipole ist deshalb ein sogenanntes Streuzentrum. Es handelt sich hier, bei dem beschriebenen Vorgang, um den idealisierten Fall der elastischen Streuung. Die Dipole absorbieren dabei keine Energie aus der einfallenden elektromagnetischen Welle. Deshalb hat die von ihnen ausgehende elektromagnetische Welle die gleiche Wellenlänge wie die einfallende Welle. ¹

In der Ebene der einfallenden Strahlung, senkrecht zur Dipolachse, ergibt sich für den Betrag des elektrischen Feldvektors, einer durch einen schwingenden Dipol emit-

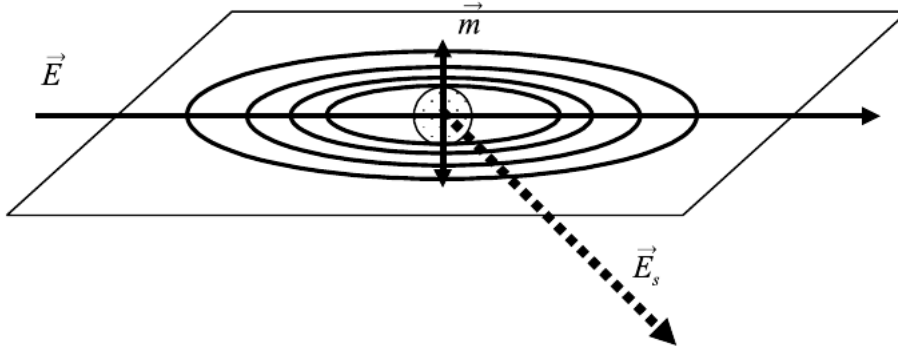


Abbildung 2.1: Ein, durch das dynamische, elektrische Feld \vec{E} von außen angeregter oszillierender Dipol \vec{m} und die dadurch erzeugte elektromagnetische Welle \vec{E}_s [73]

tierten elektromagnetischen Welle, folgender Zusammenhang (Abbildung 2.1) :

$$E_s = \left(\frac{\partial^2 m}{\partial t^2}\right) \frac{1}{r_D c^2} = \frac{-4\pi^2 v^2 \alpha E_0}{r_D c^2} \exp(i(2\pi vt - \vec{k}r_D)) \quad (2.3)$$

\vec{r}_D Vektor zwischen dem Streuzentrum und dem Messpunkt

Für die Intensität der emittierten Welle gilt[55]:

$$I_s = E_s E_s^* = |E_s|^2 \quad (2.4)$$

Experimentell wird Licht nicht durch die Amplitude des elektrischen Wellenanteils E_s , sondern durch seine Intensität I_s nachgewiesen. Eine vereinfachte Skizze eines Lichtstreuexperimentes ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Hier wird eine Probe mit N Partikeln durch eine Anfangsintensität I_0 bestrahlt. Das Streulicht wird von einem Detektor, unter verschiedenen Streuwinkeln θ zwischen dem einfallenden Lichtstrahl und dem Streulicht, vermessen. Die Ebene, welche vom einfallenden Lichtstrahl und dem Detektor aufgespannt wird, heißt Streuebene. Die Streulichtintensität I_s am Detektor ist in der Streuebene nach Gleichung 2.3 und Gleichung 2.4 mit $\frac{1}{r_D^2}$ abhängig von dem Abstand r_D zur Probe. Der Streuwinkel θ , sowie die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts relativ zur Streuebene, wirken sich zusätzlich auf die in unterschiedliche Richtungen ausgestrahlte Streulichtintensitäten aus. Es gibt zwei Effekte zu beachten:

1. Der Volumenbereich, in dem sich das Sichtfeld des Detektors und der einfallende Lichtstrahl überschneiden, wird Streuvolumen genannt. Je größer dieses Volumen ist, desto größer ist die Anzahl der Streuzentren und damit die vom

¹Im Falle der inelastischen Streuung weicht die Wellenlänge der vom Dipol ausgehenden Strahlung von der der einfallenden Strahlung ab. Dieser Vorgang wird auch Raman-Streuung genannt und kann zur Materialanalyse verwendet werden[13].

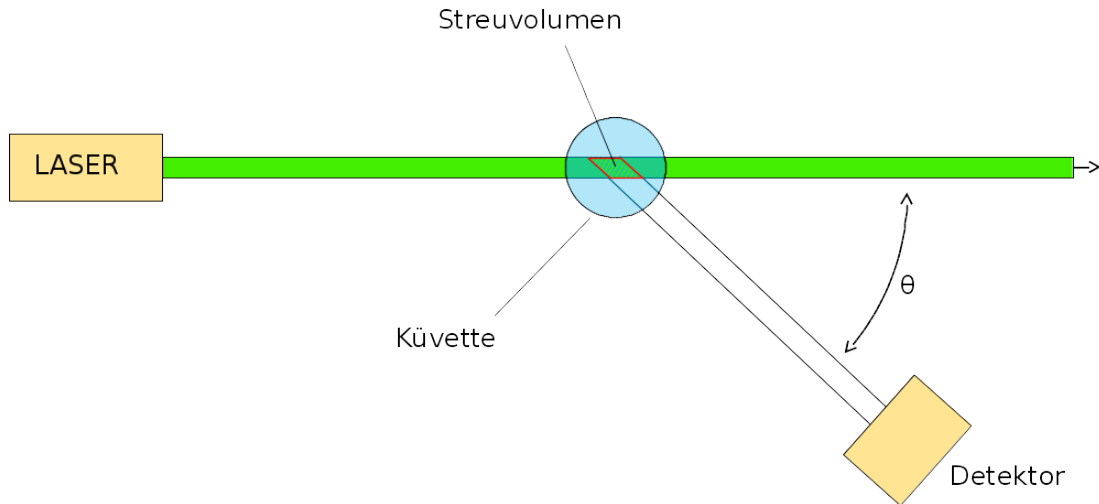


Abbildung 2.2: Vereinfachte Skizze eines Lichtstreuexperimentes

Detektor gemessene Intensität. Je nach Streuwinkel ergeben sich unterschiedlich große Streuvolumen. Dies ist vereinfacht in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Größe des Streuvolumens und damit die gemessene Intensität ist mit dem Faktor $\sin \theta$ vom Streuwinkel abhängig.

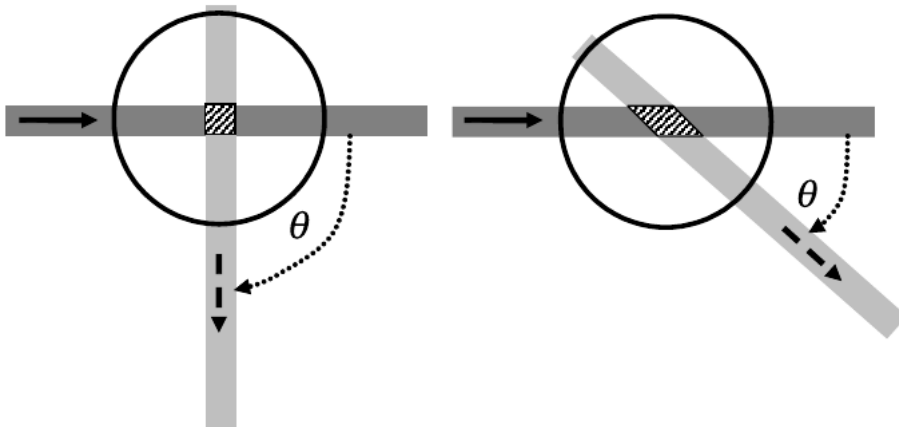


Abbildung 2.3: Abhängigkeit der Größe des Streuvolumens vom Streuwinkel[73]

- Die, von einem oszillierenden Dipol abgestrahlte, Intensität ist abhängig von dem Winkel der Ausbreitungsrichtung der abgestrahlten elektromagnetischen Welle relativ zur Dipolachse. Senkrecht zur Dipolachse wird die höchste Intensität abgestrahlt, parallel dazu erfolgt keine Emission. In Abbildung 2.4 ist die Streuwinkelabhängigkeit der Intensität für verschiedene Ausrichtungen der Dipolachsen in der Probe, relativ zur Betrachtungsebene, dargestellt. Hierbei

wird von einem konstanten Streuvolumen ausgegangen. Der Kreis in der Mitte markiert dessen Position. Das, entlang der Bildebene einfallende, polarisierte Licht ist durch den Pfeil dargestellt. Die ausgestrahlte Lichtintensität entlang der Bildebene ist um so größer, je weiter die entsprechende Linienmarkierung von dem Streuvolumen entfernt ist. Im einfachsten Fall (durchgezogene, kreisförmige Linie) stehen die Dipolachsen der Streuzentren und damit die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts, senkrecht zu der Bildebene (vertikale Polarisation). Die Streulichtintensität ist hier für alle Streuwinkel in der Bildebene gleich groß. Zur Normierung der Intensität mit den anderen Polarisationsrichtungen enthält diese dennoch den Faktor 2. Liegen die Dipolachsen in der Bildebene (horizontale Polarisation), so ist die Intensität proportional zu $2 \cos^2 \theta$ (gepunktete Linie) wobei θ der Streuwinkel ist. Wird die Probe mit unpolarisiertem Licht bestrahlt, ergibt sich eine $1 + \cos^2 \theta$ Abhängigkeit (gestrichelte Linie).

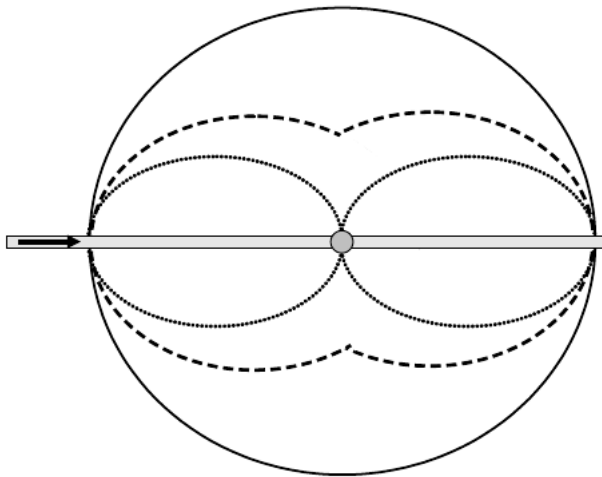


Abbildung 2.4: Die Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität bei Partikeln der Größe $< \frac{\lambda}{20}$ für verschiedene Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichts relativ zur Streuebene. Horizontale Polarisation: Gepunktete Linie; vertikale Polarisation: Durchgezogene Linie; unpolarisiertes Licht: gestrichelte Linie. Weitere Erklärungen, siehe Text.[73]

Wird die Streulichtintensität innerhalb der Ebene des einfallenden Lichts betrachtet, so setzt sich diese aus der mit Gleichung 2.4 berechneten Intensität I_s und den beiden Faktoren, welche die Winkelabhängigkeit des Streuvolumens und die Polarisationsrichtung relativ zur Betrachtungsebene berücksichtigen, zusammen. Daher lässt sich die gemessene Intensität hinsichtlich dieser Faktoren normieren, und ist somit davon unabhängig.

In dem folgenden Text wird von einem, zur Betrachtungsebene vertikal polarisierten, einfallenden monochromatischen Laserstrahl ausgegangen. Es wird immer mit der

bereits, hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Streuvolumens und der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts, normierten Streulichtintensität I_n gerechnet.

In einem Molekül oder einem Partikel in Lösung existieren, je nach Größe, mehrere Streuzentren. Das von diesen Zentren emittierte Streulicht ist genau wie das einfallende Laserlicht kohärent und es treten Interferenzeffekte auf. Je größer der Partikel, desto größer der mögliche Gangunterschied zwischen den verschiedenen Streulichtwellen und desto größer sind damit die auftretenden Interferenzeffekte. Bei stark verdünnten Partikelsuspensionen mit Partikelgrößen kleiner als ca. $\frac{1}{20}$ der Lichtwellenlänge können diese Effekte vernachlässigt werden. In diesem Fall ist die Streulichtintensität unabhängig vom Streuwinkel. Bei Partikelgrößen größer als ca. $\frac{1}{20}$ der Lichtwellenlänge sind Interferenzeffekte zu beobachten. Die Streulichtintensität wird streuwinkelabhängig. Die beiden Fälle werden folgend getrennt behandelt:

2.1.1 Streuung an sehr kleinen Partikeln ($< \frac{\lambda}{20}$):

Der Streuprozess an sehr kleinen Teilchen, ohne Winkelabhängigkeit des gestreuten Lichts, wird Rayleigh-Streuung genannt [56]. Falls das, durch das Lösungsmittel erzeugte, Streulicht ignoriert wird, ist die gestreute Intensität abhängig von der Streufähigkeit eines Partikels b^2 , der Partikelkonzentration c und der partiellen Ableitung des osmotischen Drucks nach der Konzentration $\frac{\partial\pi}{\partial c}$.

$$I_n \sim b^2 k_B T \frac{c}{\left(\frac{\partial\pi}{\partial c}\right)} \quad (2.5)$$

k_B Boltzmann-Konstante

T Temperatur

Die partielle Ableitung des osmotischen Drucks nach der Partikelkonzentration kann durch eine Virialentwicklung angenähert werden. Durch die Entwicklung wird hier den Abweichungen der Lösung von einer idealen Lösung² Rechnung getragen. Der zweite Viralkoeffizient A_2 liefert eine quantitative Angabe über die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Partikeln und dem Lösungsmittel. In einer idealen Lösung, ohne diese Wechselwirkungen, würde $A_2 = 0$. M steht hier für die molare Masse der gelösten Partikel.

$$\frac{\partial\pi}{\partial c} = kT \left(\frac{1}{M} + 2A_2c + \dots \right) \quad (2.6)$$

Die Streufähigkeit der Partikel ist abhängig von der Differenz der Polarisierbarkeiten des Lösungsmittels und des Partikelmaterials ($\Delta\alpha$). Die Polarisierbarkeiten hängen ihrerseits von den jeweiligen Brechungsindizes ab.

$$\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0 = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{4\pi \frac{N}{V}} = \frac{n_D^2 - n_{D,0}^2}{4\pi \frac{N}{V}} = \frac{n_D^2 - n_{D,0}^2}{4\pi n} \quad (2.7)$$

²Die Lösung ist so verdünnt, dass Anziehungskräfte der gelösten Teilchen untereinander vernachlässigt werden können.[31]

n_D Brechungsindex des Partikelmaterials

$n_{D,0}$ Brechungsindex des Lösungsmittels

n Anzahldichte der Partikel

Für das Brechungsindexinkrement, also der partiellen Ableitung des Brechungsindex der Lösung nach der Partikelkonzentration, ergibt sich dann:

$$\left(\frac{\partial n_D}{\partial c}\right) \simeq \frac{n_D - n_{D,0}}{c} \quad (2.8)$$

b^2 wird auch als Kontrastfaktor K bezeichnet und lässt sich mit dem Brechungsindexinkrement darstellen als:

$$b^2 = K = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_L} n_{D,0}^2 \left(\frac{\partial n_D}{\partial c}\right)^2 \quad (2.9)$$

λ_0 Wellenlänge des Lichts im Vakuum

N_L Avogadro konstante

Die Streulichtintensität hat eine inverse Abhängigkeit von der vierten Potenz der Wellenlänge. Kurze Wellenlängen werden deshalb wesentlich stärker gestreut als Lange.

Die von gelösten Partikeln ausgehende Streulichtintensität I_P ist die Differenz aus der Streulichtmenge der Lösung und der Streulichtmenge, welche nur das Lösungsmittel ohne darin gelöste Partikel erzeugen würde.

$$I_P = (I_{Lsg.} - I_{Lsgsmittel}) \quad (2.10)$$

Weil der absolute Wert im Falle eines idealisierten Messaufbaus lediglich von der Größe des Streuvolumens und dem Abstand zum Detektor abhängt, kann die, in einem solchen Aufbau, theoretisch gemessene Intensität für diese Parameter normiert werden. Die normierte, durch die Partikel in der Lösung hervorgerufene Streulichtintensität, wird Rayleigh-Verhältnis R genannt.

$$R = I_P \frac{r_D^2}{V} = (I_{Lsg.} - I_{Lsgsmittel}) \frac{r_D^2}{V} \quad (2.11)$$

In einem realen Aufbau gibt es eine Vielzahl von Parametern, welche die Streulichtintensität auf, mitunter sehr komplizierte Art, beeinflussen. Deshalb wird die Streulichtintensität an einem Messstandard normiert. Der Quotient aus R und I_P , entspricht dem Quotient einer, unabhängig von dem Aufbau bestimmten, absoluten Streulichtintensität eines Standards $I_{std,abs}$ (z.B. reines Toluol) und der Streulichtintensität des Standards in dem konkreten Aufbau I_{std} .

$$\frac{R}{(I_{Lsg.} - I_{Lsgsmittel})} = \frac{I_{std,abs}}{I_{std}} \quad (2.12)$$

Um also das Rayleigh-Verhältnis R zu berechnen müssen zuerst $I_{Lsg.}$, $I_{Lsgsmittel}$ und I_{std} im selben Messaufbau vermessen werden. $I_{std,abs}$ lässt sich in Tabellen nachlesen.

$$R = (I_{Lsg.} - I_{Lsgsmittel}) \frac{I_{std,abs}}{I_{std}} \quad (2.13)$$

R lässt sich darstellen als

$$R = b^2 n \frac{M^2}{N_L^2} \quad (2.14)$$

$n = \frac{N}{V}$ ist die Anzahl der Partikel im Streuvolumen V geteilt durch das Streuvolumen. Der Quotient $\frac{M^2}{N_L^2}$ entspricht dem Quadrat der Masse eines Partikels. Mit Hilfe dieser Zusammenhänge kann beispielsweise die Abhängigkeit des Streulichts vom Radius r kugelförmiger Partikel der Dichte ρ_P berechnet werden.

$$R = b^2 n (\rho_P \frac{4}{3} \pi r^3)^2 \quad (2.15)$$

Man erhält eine $R \sim r^6$ Abhängigkeit. Gleichung 2.5 trifft direkt auf das Rayleigh-Verhältnis zu, da hier bereits die Streulichtintensität des Lösungsmittels herausgerechnet wurde. Mit Gleichung 2.6 für reale Lösungen wird daraus die folgende Gleichung.

$$\frac{Kc}{R} = \frac{1}{M} + 2A_2c + \dots \quad (2.16)$$

Durch konzentrationsabhängige Messungen und einer Extrapolation von $c \rightarrow 0$ kann mit ihrer Hilfe sowohl A_2 als auch M bestimmt werden.

2.1.2 Streuung an kleinen Partikeln ($> \frac{\lambda}{20}$):

Der Streuvorgang mit einer winkelabhängigen Streulichtintensität wird als Mie-Streuung bezeichnet [47].

Die Winkelabhängigkeit wird durch den Streuvektor \vec{q} ausgedrückt. Er wird über den Winkel des Streulichts zum einfallenden Licht und dessen Wellenlänge festgelegt (siehe dazu Abbildung 2.5). Für den Streuvektor gilt: $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$. Es wird von einem rein elastischen Streuprozess ausgegangen, deshalb hat das Streulicht die gleiche Wellenlänge wie das einfallende Licht.

$$|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.17)$$

Es folgt[32]:

$$|\vec{q}| = q = \frac{4\pi n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda} \quad (2.18)$$

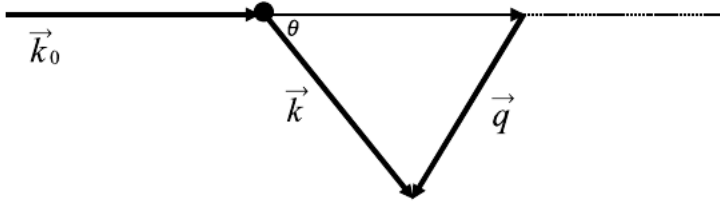


Abbildung 2.5: Skizze zur Definition des Streuvektors [73]

\vec{k}_0 Wellenzahlvektor des einfallenden Lichtstrahls

\vec{k} Wellenzahlvektor des Streulichts

θ Winkel des Streulichts zum einfallenden Lichtstrahl

n Brechungsindex der Lösung

Bei stark verdünnten Partikellösungen kann die Interferenz zwischen unterschiedlichen Partikeln im zeitlichen Mittel vernachlässigt werden. In diesem Fall ist die Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität nur von der Interferenz des, von unterschiedlichen Streuzentren auf einem Partikel ausgehenden, Lichts abhängig. Gleichung 2.19 beschreibt diesen Zusammenhang. Hier wird paarweise über alle Streuzentren eines Partikels summiert. Es wird von N gleichartigen Partikeln im Streuvolumen ausgegangen. Jeder Partikel beinhaltet Z Streuzentren. \vec{r}_{ij} sind die Abstandsvektoren zwischen jeweils zwei unterschiedlichen Streuzentren i und j .

$$I(q) = N^2 b^2 \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \exp[-i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)] = N^2 b^2 \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \exp[-i\vec{q}\vec{r}_{ij}] \quad (2.19)$$

Der Partikelformfaktor ist die winkelabhängige, normierte Streuintensität eines Partikels. Sie kann im Falle kleiner Partikel (Radius 10nm - 50nm) durch eine Taylorentwicklung angenähert werden.

$$P(q) = \frac{1}{N^2 Z^2 b^2} I(q) = \frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{ij}) = \frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z (1 - \frac{1}{6} q^2 r_{ij}^2 + \dots) \quad (2.20)$$

In Gleichung 2.19 zeigen die Ortsvektoren der Streuzentren \vec{r}_i und \vec{r}_j von einem beliebigen Ursprungspunkt zu den Streuzentren eines Partikels. Durch eine Koordinatentransformation kann der Ursprungspunkt des Koordinatensystems auf den Schwerpunkt des Partikels gelegt werden. Die Ortsvektoren \vec{r}_i werden dabei zu den Ortsvektoren im Schwerpunktkoordinatensystem \vec{s}_i transformiert. Geht man von einer homogenen Dichteverteilung im Partikel aus, so ergibt sich:

$$\sum_{i=1}^Z \vec{s}_i = 0 \quad (2.21)$$

$$s^2 = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z \vec{s}_i^2 \neq 0 \quad (2.22)$$

s^2 ist das Quadrat des Trägheitsradius der Partikel. Unter Verwendung von $r_{ij}^{\vec{}} = \vec{s}_i - \vec{s}_j$ für die Darstellung der Abstandsvektoren zwischen den Streuzentren, kann der Doppelsummenteil in Gleichung 2.20 umgeschrieben werden:

$$\frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z r_{ij}^2 = \frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z (s_i^2 + s_j^2 - 2(\vec{s}_i \vec{s}_j)) = 2s^2 \quad (2.23)$$

$$\implies P(q) = 1 - \frac{1}{3}s^2q^2 + \dots \quad (2.24)$$

Durch einsetzen des Strukturfaktors $P(q)$ in Gleichung 2.16 wird ihre Gültigkeit auf größere Partikel erweitert [82].

$$\frac{Kc}{R} = \frac{1}{MP(q)} + 2A_2c + \dots \quad (2.25)$$

$$\implies \frac{Kc}{R} = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{1}{3}s^2q^2\right) + A_2c \quad (2.26)$$

Gleichung 2.26 wird die Zimm-Gleichung genannt. Sie ist, wie oben bereits erwähnt, bei Lichtstreuung gültig für kleinere Partikel mit Radien von 10nm bis 50nm. Ähnlich wie bei Gleichung 2.16 können hier, durch mehrere Messungen unter verschiedenen Streuwinkeln und mit verschiedenen Konzentrationen, die Molare Masse M , der zweite Virialkoeffizient A_2 und der Trägheitsradius s bestimmt werden. Dazu werden für die verschiedenen Messungen $\frac{Kc}{R}$ gegen $q + kc$ in einem Diagramm, dem sogenannten „Zimm-Plot“ aufgetragen (Abbildung 2.6) [30]. k ist hierbei eine Konstante zur Skalierung des Diagramms. Durch Extrapolation der Datenpunkte von $q \rightarrow 0$ oder $c \rightarrow 0$ und anschließendem linearen Fit kann aus der Steigung der Trägheitsradius oder der zweiten Virialkoeffizient bestimmt werden. Gleichung 2.26 gilt so nur für eine monodisperse Probe, in der nur Partikel gleicher Größe und aus dem gleichen Material enthalten sind. Für den Fall einer polydispersen Probe müssen dort für die molare Masse M und das Quadrat des Trägheitsradius s^2 die entsprechenden Mittelwerte eingesetzt werden.

Die mittlere Molare Masse wird durch Mittelung über die Massenanteile der verschiedenen, enthaltenen Partikelsorten bestimmt:

$$M_w = \frac{\sum_{k=1}^K N_k M_k M_k}{\sum_{k=1}^K N_k M_k} \quad (2.27)$$

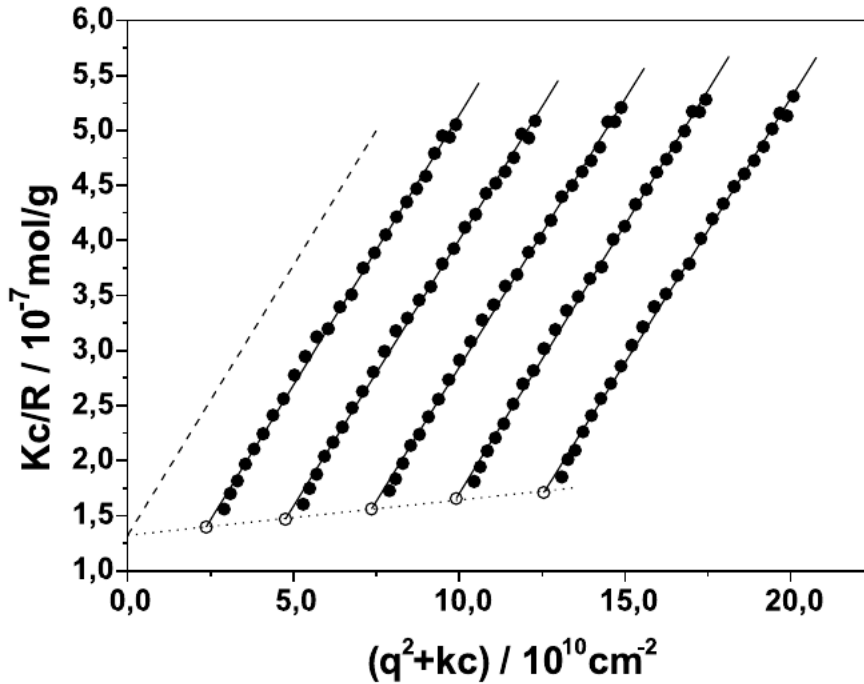


Abbildung 2.6: Zimm Plot für die statische Lichtstreuung an nicht wechselwirkenden Nanopartikeln in verschiedenen Konzentrationen und Streuwinkel [73]

Der Mittelwert des Quadrats des Trägheitsradius wird durch die sogenannte z -Mittelung berechnet:

$$\langle s^2 \rangle_z = \langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum_{k=1}^K N_k M_k^2 s_k^2}{\sum_{k=1}^K N_k M_k^2} \quad (2.28)$$

K Anzahl der verschiedenen Partikelsorten mit jeweils unterschiedlicher Größe und molarer Masse aber gleicher chemischer Zusammensetzung

N_k Anzahl der Partikel der Sorte mit der Nummer k . Alle Partikel einer Sorte gleichen sich beim Quadrat des Trägheitsradius s_k^2 und der molaren Masse M_k

Sind die molare Masse, der zweite Virialkoeffizient und der Trägheitsradius einer Probe bekannt, so kann der von den Eigenschaften des Lösungsmittels unabhängige Trägheitsradius $\langle R_{g\theta}^2 \rangle_z$ berechnet werden. Hierbei werden die Wechselwirkungen zwischen Partikel und Lösungsmittel, welche die Dimensionen des Partikels beeinflussen, durch einen sogenannten Expansionsfaktor α berücksichtigt. Es gilt[14]:

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \alpha^2 \langle R_{g\theta}^2 \rangle_z \quad (2.29)$$

α kann mit Hilfe der Flory-Orofino-Gleichung (Gleichung 2.30) berechnet werden

[14, 15, 58].

$$A_2 = \frac{16\pi}{3^{\frac{3}{2}}} \frac{N}{\langle M_z \rangle^2} \langle R_g^2 \rangle_z^{\frac{3}{2}} \ln \left[1 + \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2} (\alpha^2 - 1) \right] \quad (2.30)$$

2.1.3 Lichtstreuung an größeren und unterschiedlich geformten Partikeln

Für größere Partikel kann der Formfaktor nicht durch eine Taylorentwicklung angenähert werden wie in Gleichung 2.20. Es gilt also:

$$P(q) = \frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{ij}) \quad (2.31)$$

Für unterschiedliche Partikelformen und Größen ergeben sich verschiedene Formfaktoren. Für kugelförmige Partikel mit dem Radius R ergibt sich beispielsweise (Abbildung 2.7):

$$P(q) = \frac{9}{(qR)^6} (\sin(qR) - qR \cos(qR))^2 \quad (2.32)$$

Für sehr dünnwandige, leere Kugelschalen:

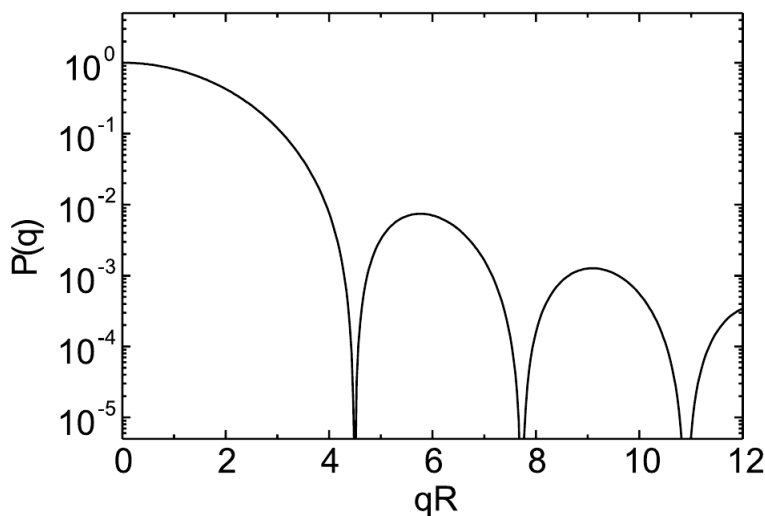


Abbildung 2.7: Partikelformfaktor einer monodispersen Probe sphärischer Partikel, aufgetragen gegen das Produkt aus dem Betrag des Streuvektors und dem Radius der Partikel qR [73]

$$P(q) = \left[\frac{\sin(qR)}{qR} \right]^2 \quad (2.33)$$

Durch Anfitzen der theoretischen Verläufe der Formfaktoren an die winkelabhängigen Messdaten, kann auf die mittlere Form und Größe der Partikel geschlossen werden.

Bei polydispersen Proben überlagern sich die Formfaktoren der verschiedenen Partikelfraktionen. Der Verlauf des winkelabhängig gemessenen Formfaktors einer polydispersen Probe kugelförmiger Partikel gibt nicht mehr klar den Zusammenhang Gleichung 2.32 wider. Die Oszillationen in Abbildung 2.8 sind deshalb um so mehr abgeschwächt, je größer die relative Verteilungsbreite $\Delta R/R$ einer Probe ist.

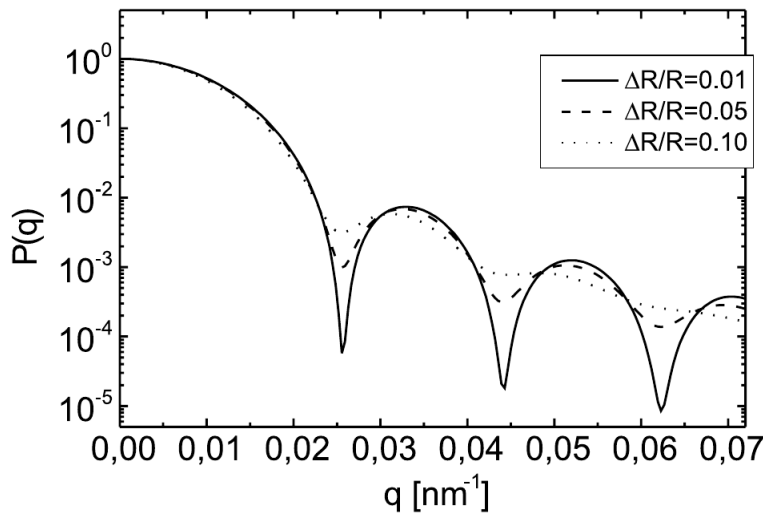


Abbildung 2.8: Die winkelabhängigen Partikelformfaktoren drei verschiedener polydisperser Proben sphärischer Partikel, aufgetragen gegen den Betrag des Streuvektors q . $\Delta R/R$ beschreibt das Maß der Polydispersität einer Probe.[73]

Auf eine genauere Betrachtung der statischen Lichtstreuung wird ab hier verzichtet, da in dieser Arbeit weitgehend die dynamische Lichtstreuung verwendet wurde. Mehr Informationen zum Thema finden sich in [73] und [6].

2.2 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird, wie bei der statischen Lichtstreuung auch, das von einer Lösung oder Partikelsuspension, unter einem bekannten Winkel, gestreute Licht vermessen [63]. Die Messung mit mehreren Streuwinkeln ist hierbei jedoch nicht zwingend notwendig. DLS analysiert die statistischen Schwankungen der Streulichtintensität. Dadurch kann nicht nur auf die Partikelgröße, sondern auch auf deren Verteilung geschlossen werden. Es gibt auch andere Bezeichnungen für das Verfahren wie PCS (photon correlation spectroscopy) oder QELS (quasi elastic light scattering) [19, 65]. Das Grundprinzip wird nun zunächst an einer monodispersen

Partikelsuspension starrer kugelförmiger Partikel in stark verdünnter Suspension erklärt³:

In dem Lösungsmittel einer Partikelsuspension gibt es aufgrund von brownischer Molekularbewegung zeitabhängige Dichteschwankungen. Die sich in der Suspension befindenden Partikel werden durch diese Schwankungen, abhängig von der Partikelgröße, zu brownischer Partikelbewegung angeregt. Wird die Suspension mit kohärentem Laserlicht bestrahlt, so überlagern sich die Streulichtanteile der einzelnen Partikel zu einem Interferenzmuster. Verändert sich die relative Position der Partikel, so verändert sich auch das Muster.

Die Schwankungen der winkelabhängigen Streulichtintensität lassen sich durch die van Hove Selbstkorrelationsfunktion beschreiben.

$$G_s(\vec{r}, \tau) = \langle n(\vec{0}, t)n(\vec{r}, t + \tau) \rangle_{V,T} \quad (2.34)$$

$n(\vec{x}, t)$ ist die lokale Partikelzahldichte in einem sehr kleinen Volumenbereich des Streuvolumens am Ort \vec{x} zur Zeit t . $G_s(\vec{r}, \tau)$ ist ein Mittelwert über das gesamte Streuvolumen V und die gesamte Betrachtungszeit T und gibt die Wahrscheinlichkeit an ein und denselben Partikel zur Zeit t am Ort $\vec{0}$ und zur Zeit $t + \tau$ am Ort \vec{r} zu finden. $\vec{0}$ ist hierbei der Ursprung des momentan betrachteten Koordinatensystems in der Mitte eines sehr kleinen Volumenbereichs im Streuvolumen. Partikel unter brownischer Partikelbewegung bewegen sich zufällig und ohne Vorzugsrichtung. Es ist daher sinnvoll G_s unabhängig von der Bewegungsrichtung einzelner Partikel zu betrachten. Hier ist also nur der zurückgelegte Weg $|\vec{r}| = r$ von Belang. Aufgrund der statistischen Eigenschaften der Partikelbewegung wird für $G_s(r, \tau)$ eine Gaußverteilung angenommen.

$$G_s(r, \tau) = \left(\frac{2\pi}{3} \langle \Delta r(\tau)^2 \rangle \right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3r^2}{2 \langle \Delta r(\tau)^2 \rangle}\right) \quad (2.35)$$

Hierbei ist $\langle \Delta r(\tau)^2 \rangle$ das mittlere Quadrat der in der Zeit τ zurückgelegte Wegstrecke eines Partikels. Es gilt:

$$\langle \Delta r(\tau)^2 \rangle = 6D_s\tau \quad (2.36)$$

wobei D_s der Selbstdiffusionskoeffizient der Partikel ist. Mit Hilfe einer räumlichen Fouriertransformation kann aus $G_s(r, \tau)$ der dynamische Strukturfaktor $F_s(q, \tau)$ berechnet werden. Dieser wird im englischen auch „self-intermediate scattering function“ genannt.

$$F_s(q, \tau) = \int G_s(r, \tau) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.37)$$

³Bei nicht kugelförmigen, verformbaren Partikeln wird die theoretische Betrachtung der dynamischen Lichtstreuung durch die zusätzlichen Freiheitsgrade, welche sich durch die mögliche Rotationsbewegung und Verformung der Partikel ergeben, komplizierter. Zur Erklärung der grundsätzlichen Zusammenhänge ist es sinnvoll von dem einfachen Fall starrer kugelförmiger oder kugelsymmetrischer Partikel auszugehen.

$$F_s(q, \tau) = \exp(-q^2 \langle \Delta r(\tau)^2 \rangle) = \exp(-D_s q^2 \tau) \quad (2.38)$$

Aus D_s kann mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung der hydrodynamische Radius R_H berechnet werden.

$$D_s = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad (2.39)$$

T Temperatur

η Viskosität

Der hydrodynamische Radius R_H ist hier der Radius eines kugelförmigen Partikels, das die gleichen Diffusionseigenschaften hat, wie die bei der Messung betrachteten Partikel. Die Form dieser Partikel muss nicht zwangsläufig kugelförmig sein.

Es gibt verschiedene Messarten um $F_s(q, \tau)$ und damit D_s zu bestimmen:

2.2.1 Heterodyne Messungen

Hier wird auf dem Detektor ein Teil des auf die Probe fallenden, ungestreuten Lichts mit dem Streulicht überlagert. Das ungestreute Licht wird auch der „lokale Oszillator“ genannt. Der Detektor misst hierbei die Lichtintensität, welche einem Rauschsignal ähnelt. Aus dem Signalverlauf werden Intensitätswerte mit definiertem zeitlichen Versatz ermittelt und miteinander korreliert (Abbildung 2.9). Die Korrelationswerte einer großen Anzahl von Messwertpaaren mit jeweils gleichem Zeitversatz wird gemittelt. Aus den Mittelwerten zu verschiedenen Korrelationszeiten τ kann der dynamische Strukturfaktor $F_s(q, t)$ berechnet werden [6]:

$$\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle = B \langle |E_{LO}(q, t + \tau) + E_s(q, t + \tau)|^2 |E_{LO}(q, t) + E_s(q, t)|^2 \rangle \quad (2.40)$$

$$\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle \cong B [I_{LO}^2 + 2I_{LO} \text{Re}(F_s(q, \tau))] \quad (2.41)$$

B Proportionalitätskonstante

E_{LO} Elektrische Feldstärke des lokalen Oszillators

$I_{LO} = \langle |E_{LO}(q, t)|^2 \rangle$ Intensität des lokalen Oszillators

Hierbei wurden folgende Annahmen gemacht:

1. Die Intensität des lokalen Oszillators schwankt nicht

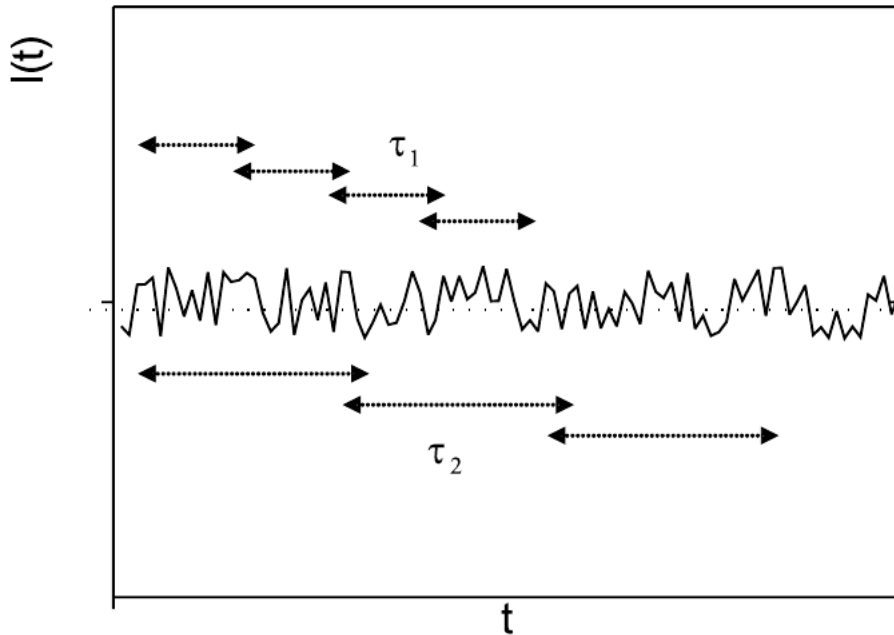


Abbildung 2.9: Skizze des Rauschsignals des Detektors. Es werden viele zeitlich versetzte Messwertpaare zu den Verzögerungszeiten τ_1 und τ_2 bestimmt.[73]

2. Das Feld des lokalen Oszillators und das Streulichtfeld sind statistisch unabhängig voneinander $\langle I_s I_{LO} \rangle = \langle I_{LO} \rangle \langle I_s \rangle$

In den meisten Fällen ist $F_s(q, \tau)$ eine reale Funktion und $Re(F_s(q, \tau)) = F_s(q, \tau)$. (Gegenbeispiele in denen $F_s(q, \tau)$ einen Imaginärteil enthält: Geladene Teilchen in einem elektrischen Feld [93], alle sich im Fluss befindenden Systeme)

Bei heterodynen Messungen wird also direkt der dynamische Strukturfaktor $F_s(q, \tau)$ ermittelt. Er wird daher auch heterodyne Autokorrelationsfunktion oder Amplituden-Autokorrelationsfunktion $g_1(q, \tau)$ genannt.

2.2.2 Homodyne Messungen

Bei einer homodynen Messung wird nur das gestreute Licht durch den Detektor erfasst. Messung und Korrelation der Intensitätswerte erfolgt zunächst wie bei einer heterodynen Messung (Unterabschnitt 2.2.1). $\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle$ wird dann jedoch erst über die Siegert-Relation in die Amplituden-Autokorrelationsfunktion umgerechnet:

$$F_s(q, \tau) = g_1(q, \tau) = \exp(-D_s q^2 \tau)$$

$$= \langle E_s(q, t) E_s^*(q, t + \tau) \rangle = \sqrt{\frac{\langle I(q, t) I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t) \rangle^2}} - 1 \quad (2.42)$$

$$g_2(q, \tau) = 1 + g_1(q, \tau)^2 \quad (2.43)$$

$$g_2(q, \tau) = \frac{\langle I(q, t) I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t) \rangle^2} \quad (2.44)$$

$g_1(q, \tau)$ Amplituden-Autokorrelationsfunktion

$g_2(q, \tau)$ normalisierte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion

Die Siegert Relation ist gültig, wenn die betrachteten Korrelationszeiten wesentlich kleiner sind als die Zeit, die ein Partikel im Mittel benötigt, um einmal das Streuvolumen durch Diffusion zu durchqueren und die Verteilung der gestreuten elektrischen Feldstärken mit einer Gaußverteilung angenähert werden kann. Eine Voraussetzung hierfür ist die Ergodizität der Probe. Eine Probe ist ergodisch, wenn die Mittelwerte der Positionen und Geschwindigkeiten aller enthaltenen Partikel, also die Ensemblemittel, gleich den zeitlichen Mittelwerten über die Positionen und Geschwindigkeiten sind, die ein einzelner Partikel innerhalb einer ausreichend langen Zeit annimmt. Die Gauß-Näherung ist in den meisten Fällen gültig. Sie gilt jedoch zum Beispiel nicht, für sich in einem elektrischen Feld elektrophoretisch bewegende Partikel, oder fließende Partikel im allgemeinen. Die mathematische Herleitung der Siegert Relation ist relativ langwierig. Eine Zusammenfassung mit Betrachtung der Voraussetzungen zu ihrer Gültigkeit kann in [6] nachgelesen werden.

2.2.3 Spektrale Analyse des Streulichts heterodyner und homodyner Experimente

Sowohl bei heterodynen, wie auch homodynen Messungen kann alternativ zu den oben beschriebenen Methoden eine spektrale Analyse des Streulichts durchgeführt werden. Durch die Diffusionsbewegung der Partikel wird die Wellenlänge des Streulichts vergrößert bzw. verkleinert und das optische Spektrum verbreitert. Deshalb ist es möglich die Autokorrelationsfunktionen nicht nur durch eine Korrelation der gemessenen Intensitätssignale, sondern auch durch eine spektrale Analyse des Streulichts zu ermitteln. Hierbei wird, im Falle eines homodynen Lichtstreuexperimentes, das optische Spektrum mit Hilfe eines Fabry-Perot-Interferometers oder anderer optischer Filter vermessen. Aus der Halbwertsbreite des Spektrums kann dann der mittlere hydrodynamische Radius der Partikel in der Probe berechnet werden. Bei heterogenen Lichtstreuexperimenten ergeben sich, wegen der Überlagerung des

Streulichtspektrums mit dem lokalen Oszillator, Schwebungseffekte. Die Frequenzen dieser Effekte liegen aufgrund der geringen Abweichungen zwischen der Frequenz des lokalen Oszillators und des Streulichtspektrums im wesentlich niederfrequenten Radiofrequenzbereich und lassen sich deshalb mit Hilfe einfacher elektronischer Filter oder eines Spektrum-Analysators vermessen. Aus den Schwebungsfrequenzen kann danach wiederum die Halbwertsbreite des Streulichtspektrums berechnet und der mittlere hydrodynamische Radius bestimmt werden. Die spektrale Analyse des Streulichts eignet sich eher für kurze Zeitskalen, also Proben mit relativ kurzen Korrelationszeiten und schnelleren Diffusionsbewegung. Eine genauere Betrachtung der Spektralen Analyse des Streulichts findet sich in [6].

2.2.4 DLS an polydispersen Proben

Proben, die eine Mischung aus Partikelsorten unterschiedlicher Größe enthalten, werden polydispers genannt [2]. Hier kann der mittlere Diffusionskoeffizient mit einer Verteilungsfunktion $P(D_s)$ der Diffusionskoeffizienten der einzelnen Partikelsorten definiert werden. Für den dynamischen Strukturfaktor gilt dann:

$$F_s(q, \tau) = \int_0^{\infty} P(D_s) \exp(-q^2 D_s \tau) dD_s \quad (2.45)$$

$P(D_s)$ ist von der Anzahldichte, der Partikelmasse und von dem Formfaktor der jeweiligen Partikelsorten abhängig. Für Partikel größer als $\frac{\lambda}{20}$ ergibt sich damit auch eine Abhängigkeit von dem Streuwinkel q . Der, unter einem bestimmten Streuwinkel durch Auswertung der AKF (Unterabschnitt 2.2.5) bestimmten, Diffusionskoeffizient wird deshalb der apparente Diffusionskoeffizient $D_{s_{app}}(q)$ genannt. Er kann mit Kenntnis der Eigenschaften, der in der Probe enthaltenen Einzelfraktionen, berechnet werden (Gleichung 2.46). Nach der Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 2.39) kann $D_{s_{app}}(q)$ in den apparenten hydrodynamischen Radius umgerechnet werden. Die beiden Größen sind antiproportional zu einander ($D_{s_{app}}(q) \sim R_{h_{app}}^{-1}(q)$).

$$D_{s_{app}}(q) = \frac{\sum n_i * M_i^2 * P_i(q) * D_i}{\sum n_i * M_i^2 * P_i(q)} \quad (2.46)$$

n_i Anzahldichte

M_i Partikelmasse

$P_i(q)$ Partikelformfaktor

D_i Selbstdiffusionskoeffizient

Der „wahre“ Diffusionskoeffizient $\langle D_s \rangle_z$ und damit auch der „wahre“ hydrodynamische Radius $\langle R_h \rangle_z$ wird ermittelt, indem die apparenten Diffusionskoeffizienten

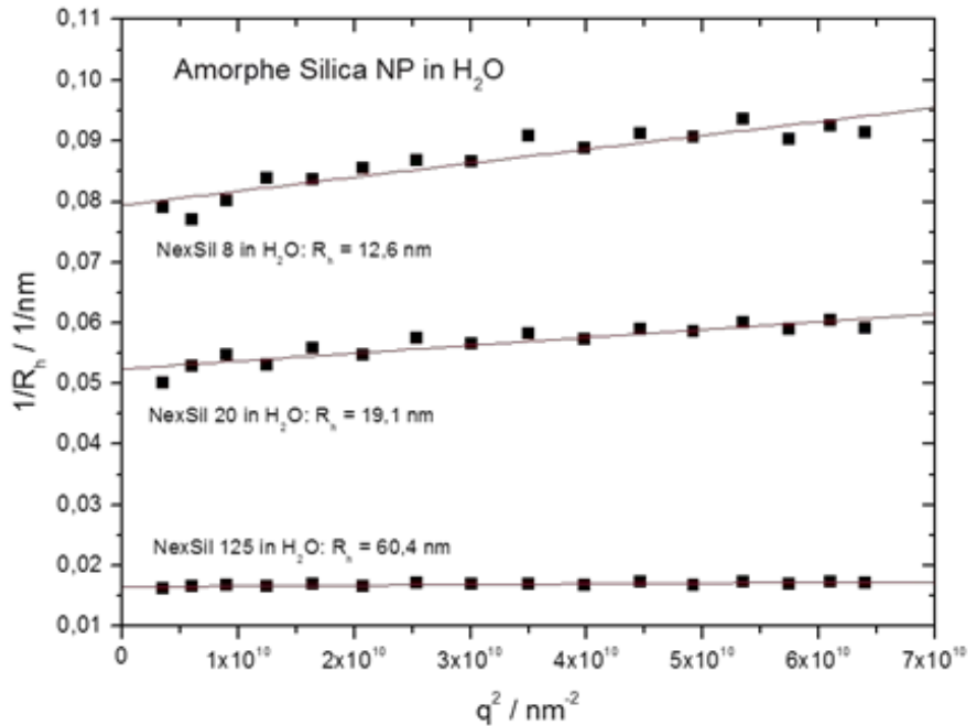


Abbildung 2.10: Winkelabhängigkeit der hydrodynamischen Radien verschiedener Proben [45]

gegen den Streuwinkel aufgetragen, und der Verlauf gegen Null extrapoliert wird (Abbildung 2.10). Bei $q = 0$ gilt $P_i(q) = 1$. Die Gewichtung der einzelnen Partikelfractionen in Gleichung 2.46 geschieht also in diesem Fall nur noch über n_i und M_i^2 . Gleichung 2.46 ist dann eine sogenannte z-Mittelung. $\langle D_s \rangle_z$ heißt deshalb der z-gemittelte Diffusionskoeffizient und $\langle R_h \rangle_z$ der z-gemittelte hydrodynamische Radius. Obwohl sich der mittlere Diffusionskoeffizient leicht in den mittleren hydrodynamischen Radius umrechnen lässt, ist die Umrechnung der Verteilungsbreiten der jeweiligen Größen nicht trivial. Siehe dazu Unterunterabschnitt 2.2.5.3. Im Falle höher konzentrierter Proben und den daraus folgenden, geringeren Abständen zwischen den Partikeln, können die Messergebnisse von Partikel-Partikel-Wechselwirkungen beeinflusst sein. In diesem Fall ist das oben beschriebene Verfahren zur Bestimmung des z-gemittelten Diffusionskoeffizienten nicht mehr ausreichend. Stattdessen kann der dynamische Zimm-Plot verwendet werden. Ähnlich dem statischen Zimm-Plot (Abbildung 2.6) werden die DLS-Messungen unter verschiedenen Streuvektoren und mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Anschließend werden die ermittelten apparenten Diffusionskoeffizienten $D_{sapp}(q)$ gegen $q^2 + kc$ aufgetragen (Abbildung 2.11). Alle Werte mit jeweils der gleichen Konzentration werden linear gefittet und zu $q = 0$ extrapoliert. Zum anfiten der Werte mit jeweils dem gleichen Streuvektor wird eine polynomiale Regression verwendet und zu $c = 0$ extrapoliert. An der Schnittstelle der beiden Linien für $q = 0$ und

$c = 0$ kann der z-gemittelte Diffusionskoeffizient abgelesen werden [28, 92, 14].

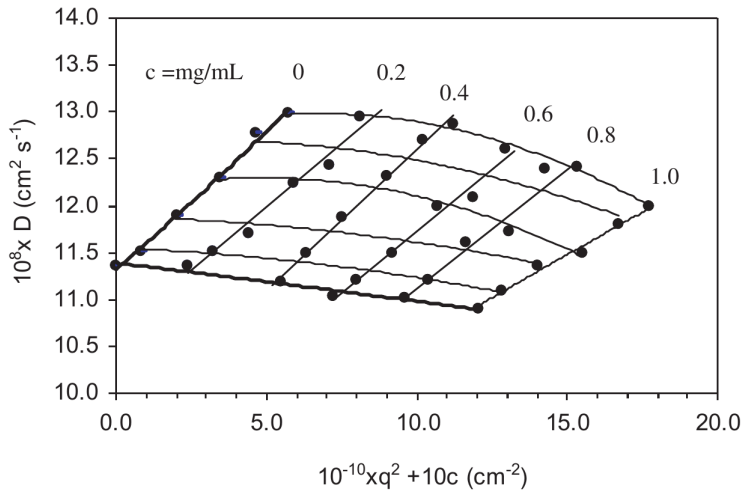


Abbildung 2.11: Beispiel eines dynamischen Zimm-Plots. Die horizontalen Linien verbinden Werte mit gleichem Streuvektor, die vertikalen Linien Werte gleicher Konzentration. Die Grafik und nähere Informationen zu der zugehörigen Messung finden sich in [92].

2.2.5 Datenanalyse an polydispersen Proben

Um die Amplitudenautokorrelationsfunktion einer monodispersen Probe auszuwerten, reicht es, einen monoexponentiellen Zerfall anzufitten und aus der Zerfallszeit den Diffusionskoeffizienten und darüber den hydrodynamischen Radius zu berechnen. Bei polydispersen Proben ist die Auswertung komplizierter. Es gibt eine Reihe von Verfahren dies zu tun. In dieser Arbeit wurde jedoch nur die Kumulantenanalyse und die doppelt exponentielle Methode verwendet. Für nähere Informationen zu anderen Verfahren und deren Vor- und Nachteilen siehe [6, 73].

2.2.5.1 Methode der nicht negativen kleinsten Quadrate (nonnegatively least squares method, NNLS)

Hierbei wird die quadratische Abweichung zwischen der Autokorrelationsfunktion und einer Summe aus exponentiellen Zerfallsfunktionen berechnet und durch Variation der Parameter minimiert. Es kann ein Histogramm der Partikelgrößenverteilung errechnet werden. Die Methode erfordert die Kenntnis, oder eine Abschätzung der Anzahl, der in der Probe enthaltenen Fraktionen. Im folgender Zusammenhang soll

χ^2 minimiert werden:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^N \left[g_1(\tau_j) - \sum_{i=1}^M b_i \exp(-\Gamma_i \tau_j) \right]^2 \quad (2.47)$$

N Anzahl der vermessenen Korrelationszeiten zur Darstellung von $g_1(\tau)$

M Anzahl der exponentiellen Summanden, welche die Anzahl der zu erwartenden Fraktionen widerspiegelt

b_i Amplituden der exponentiellen Summanden. Sie definieren zusammen mit den Zerfallskonstanten Γ_i die Partikelgrößenverteilung

2.2.5.2 Inverse Laplace Transformation und CONTIN Algorithmus

Die Laplace Transformation einer Funktion $f(t)$ lautet [11]:

$$F(k) = \mathcal{L}[f(t)] = \int_0^{\infty} f(t) \exp(-k \cdot t) dt \quad (2.48)$$

Für einen festgelegten Streuvektor \vec{q} kann Gleichung 2.45 als von der Korrelationszeit τ abhängige Gleichung geschrieben werden.

$$F_s(\tau) = \int_0^{\infty} P(D_s) \exp(-D_s \tau) dD_s \quad (2.49)$$

Der Vergleich dieser Darstellung des dynamischen Strukturfaktors mit Gleichung 2.48 zeigt, dass $F_s(\tau)$ die Laplace Transformierte der Verteilungsfunktion der Diffusionskoeffizienten $P(D_s)$ ist.

$$F_s(\tau) = \mathcal{L}[P(D_s)] \quad (2.50)$$

Durch Anwendung einer inversen Laplace Transformation kann daher die Verteilungsfunktion der Diffusionskoeffizienten aus der Amplitudenautokorrelationsfunktion bestimmt werden.

$$\mathcal{L}^{-1}[F_s(\tau)] = P(D_s) \quad (2.51)$$

Es gibt verschiedene Möglichkeiten eine Rücktransformation an analytischen Funktionen durchzuführen. In einfachen Fällen lassen sich Original- und Bildfunktion direkt, oder nach Umformungen, aus einer Tabelle ablesen. Weitere Möglichkeiten bieten die Partialbruchzerlegung, Reihenentwicklung oder die Lösung eines Umkehrintegrals [11]. Bei der Amplitudenautokorrelationsfunktion handelt es sich jedoch nicht um eine analytische Funktion, sondern um Messdaten. Hier kann der

CONTIN-Algorithmus verwendet werden. Einfach dargestellt, werden dabei Amplitudenautokorrelationsfunktion, welche durch Laplacetransformation aus bekannten Größenverteilungen berechnet wurden, an die gemessenen Amplitudenautokorrelationsfunktion $F_s(\tau)$ angefügt. Die inverse Laplacetransformation der Fitfunktionen ist also bereits bekannt. Mit dem Verfahren lässt sich die wahrscheinlichste bzw. am besten passende Größenverteilung ermitteln. Folgender Ausdruck wird dabei minimiert:

$$\chi^2(\alpha) = \sum_i \left(\frac{1}{\sigma_i^2} \right) \left[g_1(\tau_i) - \int B(\Gamma) \cdot \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \right]^2 + \alpha \|\hat{L}B(\Gamma)\|^2 \quad (2.52)$$

$g_1(\tau_i)$ sind die Datenpunkte der $g_1(\tau)$ Autokorrelationsfunktion bzw. der Amplitudenautokorrelationsfunktion ($g_1(\tau) = F_s(\tau)$), σ_i ist deren Standardabweichung. Der Term am Ende wird Regulierungsterm genannt. Der Parameter α liegt zwischen 0 und 1, für den Operator \hat{L} wird üblicherweise die zweite Ableitung verwendet. Die CONTIN-Methode eignet sich für monomodale polydisperse Proben. Für multimodale Größenverteilungen ist sie nicht zu empfehlen [73].

2.2.5.3 Kumulantenanalyse

Diese Methode eignet sich bei monomodalen Partikelverteilungen. Sie gibt Aufschluss über die Polydispersität (ein Maß für die Verteilungsbreite) der Diffusionskoeffizienten und deren Mittelwert. Hierbei wird die Amplitudenautokorrelationsfunktion durch eine Reihenentwicklung dargestellt.

$$\ln(F_s(q, \tau)) = -\kappa_1\tau + \frac{1}{2!}\kappa_2\tau^2 - \frac{1}{3!}\kappa_3\tau^3 + \dots \quad (2.53)$$

Es wird von einer gaußförmigen Verteilung der Diffusionskoeffizienten ausgegangen. Für diesen Fall werden alle Koeffizienten außer κ_1 und κ_2 gleich Null. κ_1 und κ_2 werden mit Hilfe eines Fitalgorithmus bestimmt.

$\kappa_1 = \langle D_s \rangle q^2$ die erste Kumulante enthält den mittleren Diffusionskoeffizienten

$\kappa_2 = (\langle D_s^2 \rangle - \langle D_s \rangle^2) q^4$ die zweite Kumulante ist ein Maß für die Polydispersität.

Aus κ_1 und κ_2 kann die Polydispersität des Diffusionskoeffizienten σ_D ermittelt werden

$$\sigma_D = \frac{\sqrt{(\langle D_s^2 \rangle - \langle D_s \rangle^2)}}{\langle D_s \rangle} = \sqrt{\frac{\kappa_2}{\kappa_1^2}} \quad (2.54)$$

Die tatsächliche Polydispersität der Partikelgrößen σ_R lässt sich aus σ_D mit Kenntnis der Verteilungsfunktion der Partikelgrößen berechnen [64]. Verteilungsfunktionen sind beispielsweise Gauß-, Poisson- oder Rechteckverteilungen.

$$\sigma_R = \frac{\sqrt{(\langle R_H^2 \rangle - \langle R_H \rangle^2)}}{\langle R_H \rangle} \quad (2.55)$$

In Abbildung 2.12 ist σ_D gegen σ_R aufgetragen. Auf dem Diagramm ist gut zu erkennen wie stark sich die Polydispersitäten der Partikelgrößenverteilungen voneinander unterscheiden, obwohl sie jeweils den gleichen Wert für die Polydispersität des Diffusionskoeffizienten haben. Der Wert für die Polydispersität aus der Kumulation

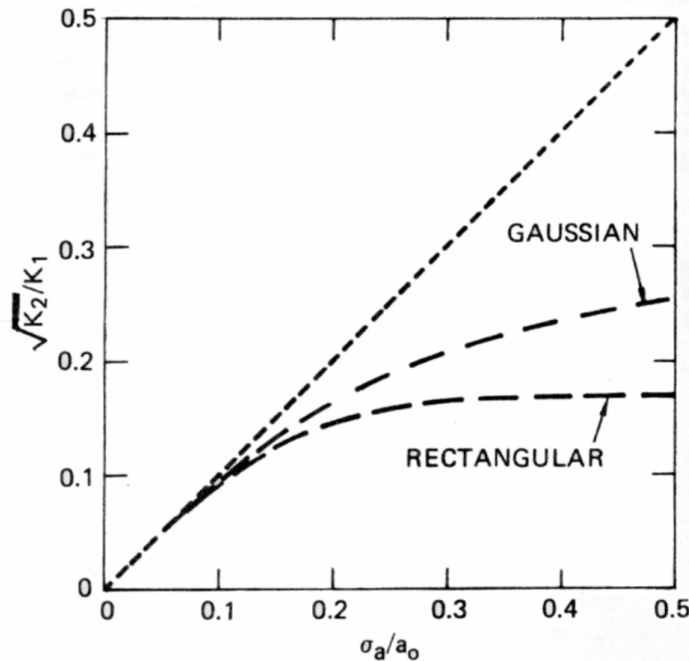


Abbildung 2.12: Hier ist $\sigma_D = \frac{\sqrt{\kappa_2}}{\kappa_1}$ gegen $\sigma_R = \frac{\sigma_a}{a_0}$ für eine gaußförmige und eine rechteckige Partikelgrößenverteilung aufgetragen. σ_a entspricht hierbei der Standardabweichung der jeweiligen Größenverteilung, a_0 ist der mittlere Radius. Anhand dieses Diagramms können die jeweiligen Polydispersitäten ineinander überführt werden. Eine Umrechnung ist dagegen wesentlich aufwendiger [64].

lantenanalyse ist deshalb bei unbekannter Form der Partikelgrößenverteilung nur für kleinere Polydispersitäten $\sigma_D \leq 1,5$ bzw. $\Delta R_H / \langle R_H \rangle \leq 0,2$ überhaupt aussagekräftig und sinnvoll. In diesem Bereich weichen die Werte für σ_R der verschiedenen Verteilungen nur geringfügig voneinander ab. $\sigma_D^2 = \mu_2$ wird oft auch der Polydispersitätsindex (PDI) genannt [22, 33]. Polydispersitäten und PDIs, die wie oben beschrieben über die Kumulantenmethode ermittelt werden, können leicht durch die Anwesenheit von Aggregaten oder Staub in der Probe verfälscht werden [38]. Außerdem sind sie, wie in [22] beschrieben, äußerst sensitiv gegenüber der Wahl der Grenzen des Kumulantenfits, was sich auch während der Messungen für diese Arbeit bestätigte (Kapitel 7). Aufgrund dieser Fehlerquellen ist es relativ schwierig einen akkuraten, vergleichbaren Wert für die Polydispersität bei einer realen Probe zu ermitteln oder veröffentlichte Werte zu interpretieren.

2.2.5.4 Biexponentieller Fit

Der biexponentielle Fit beschreibt eine Probe, bestehend aus zwei wohldefinierten Partikelfraktionen. Die Autokorrelationsfunktion wird als eine gewichtete Überlagerung der Autokorrelationsfunktionen der einzelnen Partikelsorten behandelt.

$$g_1(q, \tau) = A_1 \exp(-D_1 q^2 \tau) + A_2 \exp(-D_2 q^2 \tau) \quad (2.56)$$

$$g_1(q, \tau) = A_1 \exp\left(-\frac{\tau}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{\tau}{t_2}\right) \quad (2.57)$$

Mit Hilfe eines Fitalgorithmus werden die Amplituden A_1 , A_2 und die mittleren Diffusionskoeffizienten D_1 , D_2 bzw. die Zerfallszeiten t_1 und t_2 bestimmt und daraus die hydrodynamischen Radien berechnet. Die Vermutung liegt nahe, anhand der Amplituden und Partikelradien auf die Konzentrationen der einzelnen Fraktionen zurückrechnen zu können. Dies ist jedoch, aufgrund der Abhängigkeit der Streulichtintensität eines Partikels von der sechsten Potenz seines Radiuses (Gleichung 2.15), extrem fehlerbehaftet.

2.2.6 DLS mit Bildsensoren

Für die dynamische Lichtstreuung können Photodetektoren verschiedenster Art verwendet werden. Je nach experimentellem Aufbau, Lichtquelle und Anforderungen an die Messgenauigkeit eignen sich einfache Photodioden oder es sind hoch empfindliche Photomultiplier bzw. Avalance-Photodioden nötig. Tabelle 2.1 vergleicht ein paar, der bei Lichtstreuexperimenten wichtigen, Eigenschaften mehrerer Detektorarten.

Bei Verwendung eines einzigen Detektors wird eine große Anzahl von aufeinander folgenden Lichtintensitätswerten aufgenommen. Mit Hilfe dieser Werte kann, wie in Unterabschnitt 2.2.1 und Unterabschnitt 2.2.2 beschrieben, die Amplitudenautokorrelationsfunktion bestimmt werden. Hierbei wird in der Korrelationsrechnung über die Messzeit gemittelt. Je mehr Messwerte in die Rechnung mit einbezogen werden, desto genauer ist das Ergebnis. Die kleinstmögliche messbare Korrelationszeit τ wird durch die Totzeit des Detektors bzw. der angeschlossenen Elektronik festgelegt.

Werden mehrere gleichartige Detektoren unter dem gleichen Streuwinkel parallel verwendet, so weisen deren normierte Signale die gleichen statistischen Eigenschaften auf. Sie sind ergodisch⁴. Bei der Berechnung der Amplitudenautokorrelationsfunktion kann deshalb die zeitliche Mittelung durch eine Schaarmittelung erweitert oder im Falle einer sehr großen Anzahl parallel messender Detektoren, sogar ersetzt werden. Eine Messung mit vielen parallel geschalteten Detektoren verkürzt deshalb die nötige Gesamtmesszeit. Dadurch können auch thermisch oder chemisch instabilere

⁴Sind die Mittelwerte der einzelnen Messgrößen gleich dem Mittelwert des Ensembles, nennt man die Messgrößen ergodisch[78]

	$QE(\%)$	$\Delta\lambda$	$\sigma_t[ns]$	$gain$
PMT	25	300-550	0,2	10^{5-9}
PD	75	400-1000	2	1
APD	75	400-1000	0,02	10^{1-3}
SiPM	60	400-1000	0,1	10^6
IS	50	400-880	$1,6e7$	1

Tabelle 2.1: Die Tabelle vergleicht die für die jeweilige Detektorart „typischen“ Werte für Quantenausbeute (QE) bei λ_{max} , den empfindlichen Wellenlängenbereich ($\Delta\lambda$) bei halber QE, die Totzeit (σ_t) und die intrinsische Verstärkung (gain). Die verglichenen Detektorarten sind Photovervielfacher (PMT), Photodiode (PD), Avalanche-Photodiode (APD) im Linearmodus, Siliziumphotomultiplier (SiPM) und der für diese Arbeit verwendete Bildsensor (IS) MT9V034 von Aptina. [3, 41]

Proben, sowie sehr langsame Relaxationsprozesse, wie zum Beispiel ein Glasübergang [78, 95, 53, 97], vermessen werden. Prädestiniert hierfür sind Bildsensoren [101, 100, 97, 98, 95, 53]. Sie bieten folgende Vorteile:

- Ein Bildsensor enthält eine sehr große Anzahl parallel arbeitender, baugleicher Photodetektoren
- Einfach zu beschaffen und relativ kostengünstig
- Die Signalverarbeitung ist in modernen Bildsensoren bereits integriert

Nachteile:

- Die Sensitivität ist nicht so hoch wie bei Photomultipliern oder Avalanchephotodioden
- Bei den für handelsübliche Handkameras in Massenproduktion hergestellten (und daher preisgünstigen) Sensoren sind die Bildraten bei der Aufnahme von Vollbildern deutlich kleiner als 1000 Bilder pro Sekunde

Die maximale Bildwiederholrate bestimmt die kleinste mit einem Bildsensor messbare Korrelationszeit. Mit normalen Bildsensoren, welche Bildraten <1000 fps ermöglichen, lassen sich deshalb nur relativ langsame Relaxationsvorgänge, welche Korrelationszeiten im Millisekundenbereich aufweisen, über DLS charakterisieren. Als Beispiel kann hier wieder der Glasübergang eines Mikrogels angeführt werden [78, 75, 40, 90]. Bei einem monoexponentiell zerfallenden Prozess gilt:

$$F_s(q, \tau) = \exp(-D_s q^2 \tau) = \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_D}\right) \quad (2.58)$$

$$\tau_D = \frac{1}{D_s q^2} \quad (2.59)$$

Je kleiner also der Streuvektor q bei gleichbleibendem Diffusionskoeffizienten D_s ist, desto größer ist die Zerfallszeit τ_D der Autokorrelationsfunktion. Bildsensoren eignen sich daher besonders für sehr kleine Streuwinkel (Gleichung 2.18) [21, 18, 98].

2.2.7 Speckle Korrelation

Innerhalb des Streuvolumens eines Lichtstreuexperimentes befinden sich viele einzelne im Raum verteilte Streuzentren. Die Phasenbeziehung zwischen den sich überlagernden Streulichtwellen ist aufgrund der räumlichen Verteilung der Streuzentren ortsabhängig. Wird das Streulicht auf einer Fläche aufgefangen so entsteht dort deshalb ein granulares Interferenzmuster, das Specklemuster genannt wird [29, 4, 1]. Ein Speckle ist ein Bereich mit annähernd gleicher Amplitude. Die ortsabhängigen Streulichtsignale innerhalb eines Speckles sind miteinander korreliert, was der Grund für die gleichbleibende Amplitude ist. Die mittlere Größe der Speckle kann anhand des Raumwinkels zwischen einem Punkt innerhalb eines Speckle und dem Streuvolumen abgeschätzt werden. Abbildung 2.13 zeigt das für den eindimensionalen Fall. Hier gilt:

$$l_k \approx \frac{\lambda}{\alpha} \quad (2.60)$$

Für eine Lichtwellenlänge λ und einem Betrachtungswinkel α , von einem Punkt des Speckle zu dem Streuvolumen, ergibt die Schätzung l_k als maximalen Abstand innerhalb dessen zwei Punkte innerhalb des Specklemusters noch miteinander korreliert sind. Im dreidimensionalen Fall gilt dann:

$$A_k \approx \frac{\lambda^2}{\Omega} \quad (2.61)$$

Je kleiner der Raumwinkel Ω zwischen einem Punkt des Speckle und dem Streuvolumen, desto größer ist die Fläche A_k , innerhalb der die Amplituden miteinander korrelieren. A_k ist also die geschätzte mittlere Fläche der Speckle [6]. Bewegen sich die Streuzentren relativ zueinander, so sind im Specklemuster zeitabhängige Veränderungen zu beobachten. Diese sind abhängig von der Streugeometrie, der Bewegung der Streuzentren und der Beobachtungsposition. Das Specklemuster lässt sich mit Hilfe eines Bildsensors vermessen. Bei den Messungen kann über die Bildpunkte innerhalb jeweils eines Speckle gemittelt werden. Falls sich die Probe ergodisch verhält und die Gauß-Näherung (Unterabschnitt 2.2.2) anwendbar ist, kann dann bei der Berechnung der Autokorrelationsfunktion die Zeitmittelung durch eine Scharmittelung über viele Speckle erweitert werden. Dadurch verringert sich die gesamte Messzeit oder die Statistik der Ergebnisse wird besser [78, 40].

2.2.8 DLS an fließenden Proben

Die Probe bewegt sich in einer gerichteten Flussbewegung durch ein Streuvolumen der Ausdehnung ω . Für die Autokorrelationsfunktionen gilt ([49, 17]):

$$g_1(q, \tau) = \exp(i\vec{q}\vec{v}\tau) * \exp(-Dq^2\tau) * \exp\left(-\frac{v^2\tau^2}{2\omega^2}\right) \quad (2.62)$$

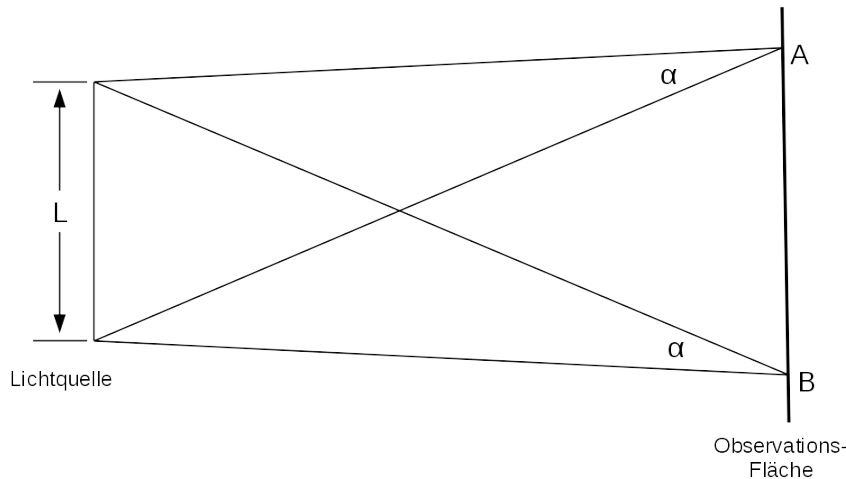


Abbildung 2.13: Eine Lichtquelle der Ausdehnung L emittiert kohärentes Licht, welches dann auf die Observationsfläche fällt und dort Speckle erzeugt.

$$g_2(q, \tau) = 1 + \exp(-2Dq^2\tau) * \exp\left(-\frac{v^2\tau^2}{\omega^2}\right) \quad (2.63)$$

Es gibt also eine zusätzliche Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, sowohl in der homodynen als auch der heterodynen Autokorrelationsfunktion. Bei einer homodynen Messung wäre lediglich eine zusätzliche Zerfallsfunktion vorhanden, während in einem heterodynen Experiment die AKF von einer Kosinusschwingung und einer zusätzlichen Zerfallsfunktion überlagert wäre [6].

$$\text{Re}(F_s(q, t)) = \text{Re}(g_1(q, t)) = \cos(i\vec{q}\vec{v}\tau) * \exp(-Dq^2\tau) * \exp\left(-\frac{v^2\tau^2}{2\omega^2}\right) \quad (2.64)$$

In [49] wurde die Partikelgrößenbestimmung mit Hilfe des Modells für die Autokorrelationsfunktion einer homodynen Flussmessung unter verschiedenen Flussgeschwindigkeiten getestet. Je höher die Flussgeschwindigkeit, desto größer waren die Abweichungen der gemessenen Partikelradien von denen einer nicht fließenden Probe. Für eine genaue Bestimmung der hydrodynamischen Radien fließender Partikel unter Verwendung dynamischer Lichtstreuung ist ein “Herausrechnen” der Flussbewegung, mit diesem Modell, auf Grund der Ergebnisse eher ungeeignet.

2.2.9 Kohärenzfaktor der AKF

Der Y-Achsenabschnitt der Amplitudenautokorrelationsfunktion weicht in der Realität von dem theoretischen Wert 1 ab. Diese Abweichung wird mit Hilfe des Kohärenzfaktors f_c beschrieben. Er kann aus dem Mittelwert der Quadrate und dem

Quadrat des Mittelwerts der gemessenen Intensitäten berechnet werden.

$$f_c = \frac{\langle I(q, t)^2 \rangle}{\langle I(q, t) \rangle^2} - 1 < 1 \quad (2.65)$$

Zur Normierung der Amplitudenautokorrelationsfunktion kann der Kohärenzfaktor in der Siegert-Relation berücksichtigt werden. Für diese gilt dann:

$$g_2(q, \tau) = 1 + f_c * g_1(q, \tau)^2 \quad (2.66)$$

Der Kohärenzfaktor ist von der Größe des Streuvolumens und von dem Signal-Rausch-Verhältnis der Detektoren abhängig. Im Falle eines Experiments mit Kreuzkorrelation (Korrelation der Signale zweier unterschiedlicher Detektoren) kann es Unterschiede bei den Detektoren sowie den Detektionswegen und Streuvolumen geben. Daher kommen weitere, vom jeweiligen Aufbau abhängige Faktoren hinzu.

2.2.10 Statistische Analyse der Autokorrelationsfunktion

Während der Bestimmung von Partikelgrößen und Größenverteilungen müssen, je nachdem welche Methode zur Datenanalyse angewendet wird, Modellfunktionen an die ermittelten Datensätze angefitet werden. Durch den verwendeten Fitalgorithmus werden dabei die in den Modellfunktionen frei wählbaren Parameter so angepasst, dass die jeweilige Modellfunktion mit möglichst geringer Abweichung den Datensatz beschreibt. Für diese Arbeiten wird das Programm „QtiPlot v.0.9.9.6 (64bit)“ verwendet. Zum Anfiten der Modellfunktionen wird der Levenberg Marquardt Algorithmus benutzt. Dabei wird folgendermaßen vorgegangen [48, 23]:

Für einen Messdatensatz, bestehend aus y_i -Werten, welche in Abhängigkeit von bekannten x_i -Werten beobachtet wurden, wird zunächst eine Modellfunktion durch den Benutzer gewählt, die den Datensatz möglichst gut beschreibt bzw. den Zusammenhang widerspiegelt, welcher den Messwerten zugrunde liegt. Der Verlauf der Modellfunktion ist von einem, oder mehreren Parametern ($a, b, c, d...$) abhängig. Der Fitalgorithmus minimiert durch iterative Variation der Parameter den Chi-Quadrat-Wert und damit die mittlere Abweichung zwischen den Messwerten und den Werten der Modellfunktion:

$$\chi^2(a, b) = \sum_{i=1}^N w_i (y_i - f(x_i, a, b))^2 \quad (2.67)$$

a, b Parameter der Modellfunktion

y_i Werte des Messdatensatzes (abhängige Variable)

x_i unabhängige Variable

w_i Gewichtung (z.B. Messfehler σ_i der y_i -Werten $w_i = \frac{1}{\sigma_i}$)

$f(x_i, a, b)$ Modellfunktion

N Anzahl der Messwerte

Ist ein Minimum gefunden, werden zwei Parameter ausgegeben, welche die Güte des Fits beschreiben [67, 48]:

1. χ^2/doF (reduziertes Chi-Quadrat)

$$\frac{\chi^2}{\text{doF}} = \frac{\chi^2}{N - P} \quad (2.68)$$

doF Freiheitsgrade \simeq Stichprobengröße N - Anzahl der Parameter P

Dieser Wert beschreibt die Abweichung der Punkte der Modellfunktion von denen des Messdatensatzes. Je kleiner dieser Wert ist, desto besser ist der Fit. Das reduzierte Chi-Quadrat ist nicht unabhängig von den Messdaten. Werden diese zum Beispiel anders normiert, so ändert sich auch der reduzierte Chi-Quadrat-Wert, obwohl der Fit genauso gut ist. Daher eignet sich dieser Wert zum Beispiel eher für den Vergleich zwischen verschiedenen Modellfunktionen an dem gleichen Datensatz als zur Bewertung des Fits.

2. R^2 (Güte des Fits)

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}} = \frac{\sum w_i (y_i - f(x_i, a, b))^2}{\sum w_i (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (2.69)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \quad (2.70)$$

SS_{res} Residuenquadratsumme (residual sum of squares)

SS_{tot} Gesamtes Abweichungsquadrat (total sum of squares)

\bar{y} Mittelwert der Messdaten

R^2 liegt zwischen 0 und 1. Je näher der Wert an 1 liegt, desto besser der Fit.

Der Bereich des Datensatzes über den der Algorithmus angewendet wird, kann durch den Benutzer eingeschränkt werden. Dazu wird der zu bearbeitende Datenbereich mit Hilfe eine Ober- und Untergrenze markiert. Das Fitprogramm bezieht dann nur die markierten Werte in seine Berechnungen mit ein.

2.2.11 Mehrfachstreuung und hohe Probenkonzentrationen

Die Mehrfachstreuung ist eine Fehlerquelle, welche bei DLS-Messungen mit höheren Probenkonzentrationen auftritt. Ein bereits an einem Streuzentrum gestreutes

Photon gelangt dabei nicht auf direktem Weg in den Detektor, sondern wird vorher noch ein oder mehrmals an anderen Streuzentren gestreut. Die Autokorrelationsfunktion wird dabei von einem schnellen Zerfall überlagert, dessen Amplitude und Zerfallsrate mit der Probenkonzentration zunehmen [94, 54]. Ab welcher Konzentration die Mehrfachstreuung relevant wird, hängt von dem jeweiligen Messaufbau und den Partikelgrößen in der Probe ab. Es gibt verschiedene Ansätze, um die Auswirkungen von Mehrfachstreuung während der Messung zu minimieren. Hierzu zwei Beispiele:

FOQELS: Bei der faseroptischen quasielastischen Lichtstreuung (fiber-optic quasielastic light scattering, FOQELS) ist der Weg des Lichts im Probenvolumen sehr kurz. Der Laser wird durch eine Glasfaser in die Probe eingekoppelt. Nur das direkt aus dem Bereich vor der Faser zurückgestreute Licht, wird durch diese zu einem Detektor geleitet. Aufgrund des kurzen Weges durch die Probe ist die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstreuung, auch bei relativ hohen Probenkonzentrationen, sehr gering [94, 80].

Kreuzkorrelation: Eine weitere Möglichkeit ist die Kreuzkorrelation der Signale zweier Lichtstreuexperimente, welche unter dem gleichen Streuvektor in dem selben Streuvolumen messen. Änderungen der relativen Abstände der Streuzentren innerhalb des vermessenen Volumens werden deshalb in beiden Experimenten synchron detektiert. Durch Kreuzkorrelation der beiden Signale kann eine Autokorrelationsfunktion erstellt werden. Auch wenn aufgrund einer hohen Probenkonzentration häufig Mehrfachstreuung in beiden Experimenten auftritt, geht diese nicht in die Berechnung der Autokorrelationsfunktion ein. Weil sich die Streupfade des mehrfach gestreuten Lichts in beiden Experimenten unterscheiden, sind diese Ereignisse nicht korreliert. Beispiele für diese Methodik sind die zwei Farben Kreuzkorrelation (two-colour cross-correlation) und die 3D-Kreuzkorrelation (three-dimensional cross-correlation) [8, 57, 85, 60, 76, 74].

Wird eines der Verfahren zur Unterdrückung von Mehrfachstreuung angewendet, so können auch die Eigenschaften höher konzentrierter Proben vermessen werden. Bei diesen Messungen müssen jedoch die interpartikulären Wechselwirkungen, welche aufgrund der geringeren Abstände zwischen den Partikeln auftreten, berücksichtigt werden. Die geringeren Partikelabstände bei höheren Probenkonzentrationen manifestieren sich in dem sogenannten Strukturfaktor. Dieser entsteht durch die Interferenz des von unterschiedlichen Partikeln gestreuten Lichts. Er wird erst in der Winkelverteilung des gestreuten Lichts sichtbar, wenn die mittleren Partikelabstände in der Probe klein genug sind und ist wie der Partikelformfaktor abhängig von dem Streuvektor. Der Strukturfaktor beeinflusst, abhängig von Partikelgröße und betrachteten Streuvektor, mit steigender Konzentration, die Ergebnisse der Streumessung immer mehr. Ist der Einfluss gering, wird der Selbstdiffusionskoeffizient, der die Diffusionsbewegung einzelner Partikel beschreibt, gemessen. Bei höher kon-

zentrierten Proben hat der Einfluss des Strukturfaktors zur Folge, dass durch die Messung nun der kollektive Diffusionskoeffizient ermittelt wird, welcher sich aus den gleichzeitigen Diffusionsbewegungen vieler Partikel ergibt. Mit dieser Größe wird zum Beispiel die makroskopische Diffusion der Probe im Lösungsmittel entlang eines Konzentrationsgradienten beschrieben. Die theoretische und experimentelle Behandlung der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten sowie deren Verhalten bei verschiedenen Konzentrationen, Zeitskalen und Streuvektoren und dessen Interpretation für die Probeneigenschaften, kann beispielsweise in [59, 94] nachgelesen werden.

Durch Messungen bei hohen Probenkonzentrationen lassen sich die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln charakterisieren. Dies ist sehr sinnvoll wenn dispergierte Partikel als Modellsysteme für Atom-Atom-Wechselwirkungen in kondensierter Materie verwendet werden sollen. Je nach Aufbau der Partikel gibts es unterschiedliche Wechselwirkungspotentiale, die denen zwischen Atomen gleichen [36, 25, 26]. Zwei Beispiele für Verfahren zur Charakterisierung von solchen Modellsystemen mit sehr hohen Konzentrationen (bis hin zum glasartigen Zustand) sind die forcierte Rayleigh-Streuung (FRS) und particle tracking analysis (PTA).

Forcierte Rayleigh-Streuung: Bei der forcierten Rayleigh-Streuung wird ein Teil der zu untersuchenden Partikel mit einem Farbstoff markiert, die Partikel haben den gleichen Brechungsindex wie das Lösungsmittel und sind daher für die verwendete Lichtwellenlänge durchsichtig [89, 88, 27]. Ein Laser wird in zwei Strahlen geteilt. Die Strahlen werden daraufhin innerhalb der Probe gekreuzt und so zur Interferenz gebracht, wobei ein gitterförmiges Interferenzmuster entsteht. An den beleuchteten Bereichen der Probe bleichen die Farbstoffe in den markierten Partikeln aus und die Gitterstruktur wird invers in die Probe übertragen. Jetzt wird einer der beiden Teillaserstrahlen ausgeblendet und die Leistung des anderen herabgesetzt. Der verbleibende, abgeschwächte Strahl wird nun an dem zuvor in der Probe erzeugten Gitter gebrochen, ohne es weiter signifikant zu beeinflussen. Er projiziert ein Beugungsbild. Die Intensität des ersten Bragg-Maximums dieses Bildes wird mit einem Photodetektor vermessen. Da die zuvor ausgebleichten Partikel in der Probe diffundieren, löst sich die Gitterstruktur mit der Zeit auf und die Intensität des Bragg-Maximums lässt nach. Anhand der zeitlichen Entwicklung des Intensitätssignals kann dann auf die Diffusionsprozesse in der Probe geschlossen und es können Diffusionskoeffizienten ermittelt werden [71, 72, 24].

Particle Tracking Analysis: Auch bei der particle tracking analysis besteht die Probe aus einem Hauptanteil von Partikeln, die den gleichen Brechungsindex besitzen wie das Lösungsmittel und daher unsichtbar sind und einem kleinen Anteil an markierten, sichtbaren Partikeln. Die Markierung kann sowohl durch einen abweichenden Brechungsindex als auch durch Fluoreszenzfarbstoff geschehen. Die markierten Partikel sind dann entweder durch das von ihnen gestreute Licht, oder ihre Fluoreszenzlichtemission zu erkennen. Alle weiteren Eigenschaften der markierten

Partikel sollen denen der unmarkierten entsprechen. Mit Hilfe einer Kamera, einem auf das jeweilige Experiment zugeschnittenen optischen System sowie einer passenden Beleuchtung werden nun die Trajektorien der einzelnen markierten Partikel mit Hilfe digitaler Bildverarbeitung verfolgt und ausgewertet. Auf diese Weise kann die Diffusion der Partikel und die Wechselwirkungen zwischen ihnen charakterisiert werden [99, 70]. Mit steigenden Konzentrationen wird die Bewegungsfreiheit der einzelnen Partikel durch die Nachbarpartikel immer mehr eingeschränkt, was irgendwann zu einem „Käfigeffekt“ führt. Die einzelnen Partikel „wackeln“ dann nur noch innerhalb eines kleinen Raumbereichs. Dieser Effekt lässt sich sehr gut mit PTA beobachten [36].

2.3 Das Abbildungsgesetz

Die in dem Versuchsaufbau verwendete Streulichtoptik und die Optik zur Strahlformung sind einfache Konfigurationen aus jeweils nur zwei plankonvexen Linsen, deren Wirkung sich anhand des Abbildungsgesetzes ausreichend genau berechnen lässt. Es lautet[77]:

$$\frac{1}{b} + \frac{1}{g} = \frac{1}{f} \quad (2.71)$$

b Bildweite

g Gegenstandsweite

f Brennweite der Linse

Für den Abbildungsmaßstab β gilt:

$$\beta = \frac{b}{g} = \frac{B}{G} \quad (2.72)$$

G Größe des Gegenstands

B Größe der Abbildung

Für den Grenzfall $b \rightarrow \infty$ gilt $g = f$. Das Licht aus einer, im Idealfall, punktförmigen Quelle, wird durch eine Sammellinse zu einem Strahl von der Breite der Linse kollimiert. Umgekehrt fokussiert die Linse einen kollimierten Strahl auf einen Punkt innerhalb ihrer Brennebene. Das Abbildungsgesetz gilt für kleine Winkel und dünne Linsen. Im Falle dickerer Linsen und größerer Winkel entstehen zunehmend Abbildungsfehler.

2.4 Der Verschiebungssatz

Für die Varianz gilt [46]:

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i^2 - 2x_i\bar{x} + \bar{x}^2) \quad (2.73)$$

$$\rightarrow \sigma_x^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i^2 - \bar{x}^2) = \overline{x^2} - \bar{x}^2 \quad (2.74)$$

Die Varianz ist die Differenz zwischen dem Mittelwert der Quadrate und dem Quadrat des Mittelwerts. Dies wird in der Datenverarbeitung, des für diese Arbeit entwickelten Messverfahrens, ausgenutzt.

3 Das Messprinzip

Bei der Messung von Partikelgrößen im Durchfluss, mit Hilfe dynamischer Lichtstreuung, ergeben sich die in Unterabschnitt 2.2.8 beschriebenen flussabhängigen Effekte. Durch sie wird die sinnvolle Auswertung der Autokorrelationsfunktion erschwert oder ganz unterbunden. Um dieses Problem zu lösen, wurde ein Verfahren entwickelt, welches die Flussbewegung der Partikeldispersion ausgleicht. Dadurch sind Datenauswertungen wie bei Messungen an nicht fließenden Proben möglich. Das Messverfahren wird im Anschluss anhand eines skizzierten Aufbaus beschrieben. Die genaue Beschreibung des im Zuge dieser Arbeit aufgebauten Experiments erfolgt in Kapitel 4.

3.1 Aufbau

Ein Messaufbau besteht aus folgenden Komponenten (siehe Abbildung 3.1): Einem Strahlteiler, zwei Kameras mit externem Triggereingang und global Shutter Funktion (die Belichtung kann auf der gesamten Bildsensorfläche für alle Pixel gleichzeitig gestartet und gestoppt werden), einer Optik für das Streulicht, einer Durchflussküvette, einem Laser mit Kollimationsoptik, einem Temperatursensor und der Elektronik zum Steuern und Auslesen der Komponenten bzw. Weiterleitung der Daten an einen PC. Die beiden Kameras sind an den Strahlteilerausgängen angebracht. Ihre Bildsensoren sollten möglichst äquivalente Raumwinkelbereiche des in den Strahlteiler einfallenden Lichts abdecken. Weil die Kamerabilder später, während der Messung, mit Hilfe einer Software zur Deckung gebracht werden, ist eine pixelgenaue Justage der Bildsensorpositionen nicht nötig. Der Messaufbau benötigt deshalb auch keinen speziell gegen Erschütterungen gedämpften Tisch für optische Aufbauten. Der Laser ist so positioniert, dass das Laserlicht die Kollimationsoptik durchquert und durch die Flusszelle hindurch in einen Strahlfänger fällt. Zwischen Strahlteiler und der Streuzelle befindet sich eine Optik, welche das Streulicht aus dem Streuvolumen auf die Bildsensoren abbildet. Das Streuvolumen in der Flusszelle wird durch den Laserstrahl und die Objektebene (Abschnitt 2.3) der Streulichtoptik aufgespannt. Für eine Messung muss der Fluss innerhalb des Streuvolumens laminar sein. Die Probe fließt entlang der Objektebene der Streulichtoptik. In Abbildung 3.1 und im späteren Messaufbau strahlt der Laser parallel zur Flussrichtung in die Durchflusszelle. Hierbei ist es egal, ob die Strahlrichtung der Flussrichtung gleich- oder entgegengesetzt ist. Ein paralleler Verlauf ist jedoch nicht prinzipiell erforderlich. Wichtig für das Messprinzip ist, dass sich der Einfallswinkel des Laserlichts innerhalb des

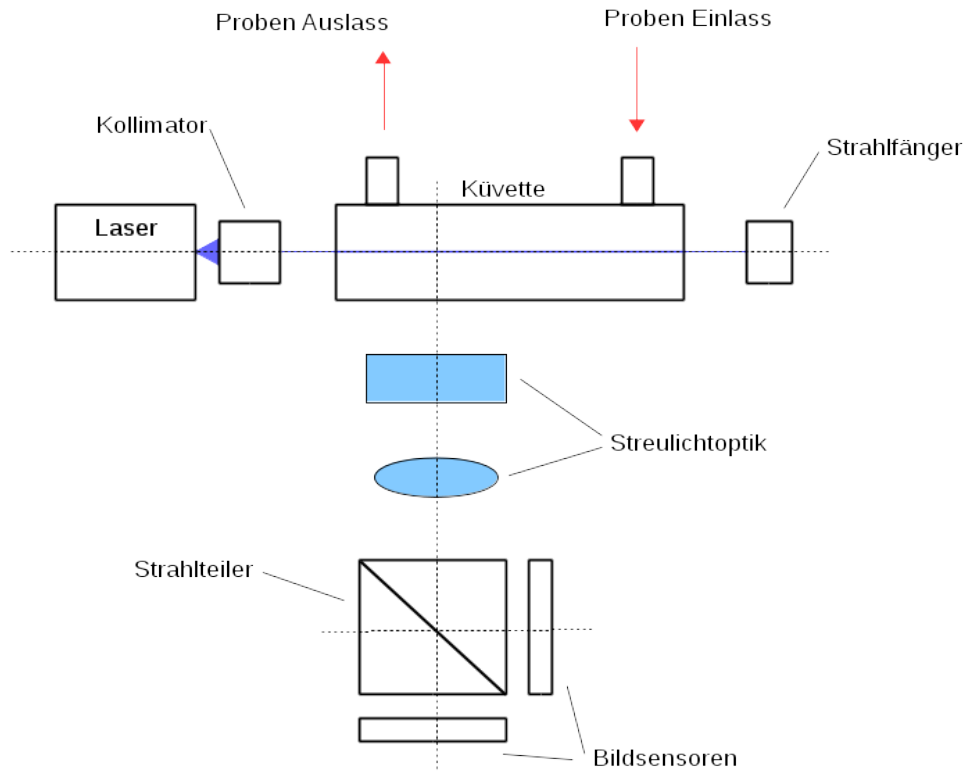


Abbildung 3.1: Skizze eines Messaufbaus.

Streuolumens nicht ändert. Alle Volumenelemente des Stroms im Streuvolumen bewegen sich in eine Richtung, ohne sich zu verformen oder das Streuvolumen seitlich, also senkrecht zur Bewegungsrichtung, zu verlassen. Die Streulichoptik bildet das Streulicht aus einem Volumenbereich des Streuvolumens in der Flusszelle auf einen Flächenbereich der Bildsensoren ab (Abbildung 3.2).

3.2 Funktionsweise

Das Streuvolumen befindet sich idealer Weise nur in einem sehr kleinen Ausschnitt des laminaren Flussprofils. Es hat die Form eines Zylinders mit, gemessen an der Breite des Flussprofils, sehr kleinem Radius. Die Zylinderachse liegt entlang der Flussrichtung. Die Volumenelemente der fließenden Probe bewegen sich deshalb mit annähernd einheitlicher Geschwindigkeit und vernachlässigbarer Scherung durch das Streuvolumen und werden dabei von dem Laser immer aus der gleichen Richtung beleuchtet. Abhängig von Flussprofil, Breite des Lasers und damit des Streuvolumens sowie Toleranzen in Aufbau und Optik wird es in einem realen Aufbau selbstverständlich immer eine Scherung der Volumenelemente im Streuvolumen so-

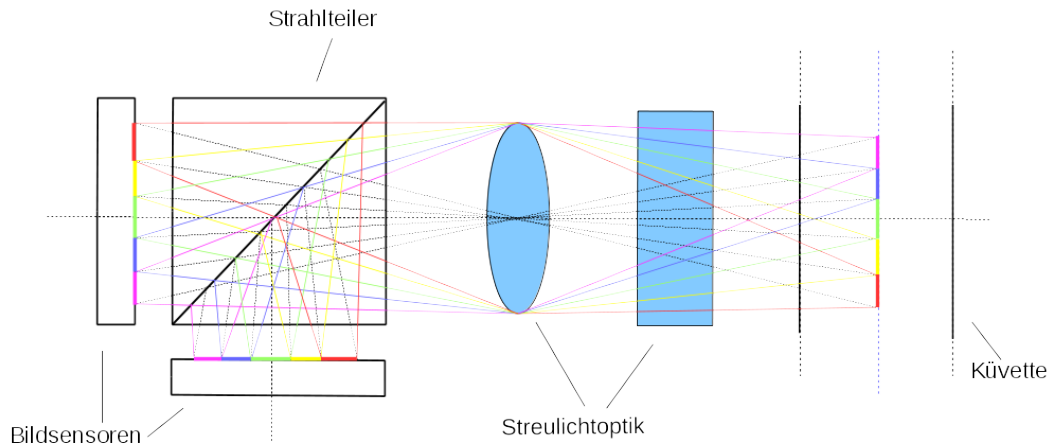


Abbildung 3.2: Skizze der Abbildung des Streulichts auf die Sensoren. Verschiedene Bereiche des Streuvolumens sind durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet. Das aus diesen Bereichen gestreute Licht durchquert die Streulichtoptik, den Strahlteiler und trifft auf die Bildsensoren. Die zu den verschiedenen Bereichen des Streuvolumens korrespondierenden Flächenbereiche der Sensoren sind in den gleichen Farben markiert wie die Volumenbereiche aus denen das Streulicht stammt.

wie Volumenaustausch an dessen Flanken geben, was die späteren Messergebnisse beeinflussen kann (siehe Abschnitt 3.4). Zur einfacheren Erklärung der Funktionsweise wird jedoch im Folgenden von einem idealisierten Zustand ausgegangen. Weil sich im Fall einer vernachlässigbaren Scherung ein Volumenelement durch die Flussbewegung nicht verformt, beeinflusst diese auch nicht die darin enthaltenen Partikel in ihrer relativen Position zueinander. Das, durch die Streuung des kohärenten Laserlichts an diesen Partikeln, entstehende lokale Interferenzmuster, verändert sich daher, trotz der Flussbewegung, nur durch die Brownsche Bewegung der Partikel selbst. Wegen der Optik zwischen Streuvolumen und Bildsensoren ist das Streulicht aus einem Abschnitt des Streuvolumens auf einem Teilbereich der Sensoren begrenzt (Abbildung 3.2). Wandert der Abschnitt nun mit dem Fluss auf eine andere Position im Streuvolumen, so wandert auch das Streulicht aus diesem Abschnitt auf einen anderen Bereich der Sensorfläche (Abbildung 3.3). Da sich alle Volumenabschnitte gleichzeitig in eine Richtung bewegen, verschieben sich auch alle Streulichtbereiche auf dem Sensor, und damit das gesamte Interferenzmuster. Das Bild auf dem Sensor wird wegen des Flusses verschoben, bleibt aber ansonsten davon unbeeinflusst.

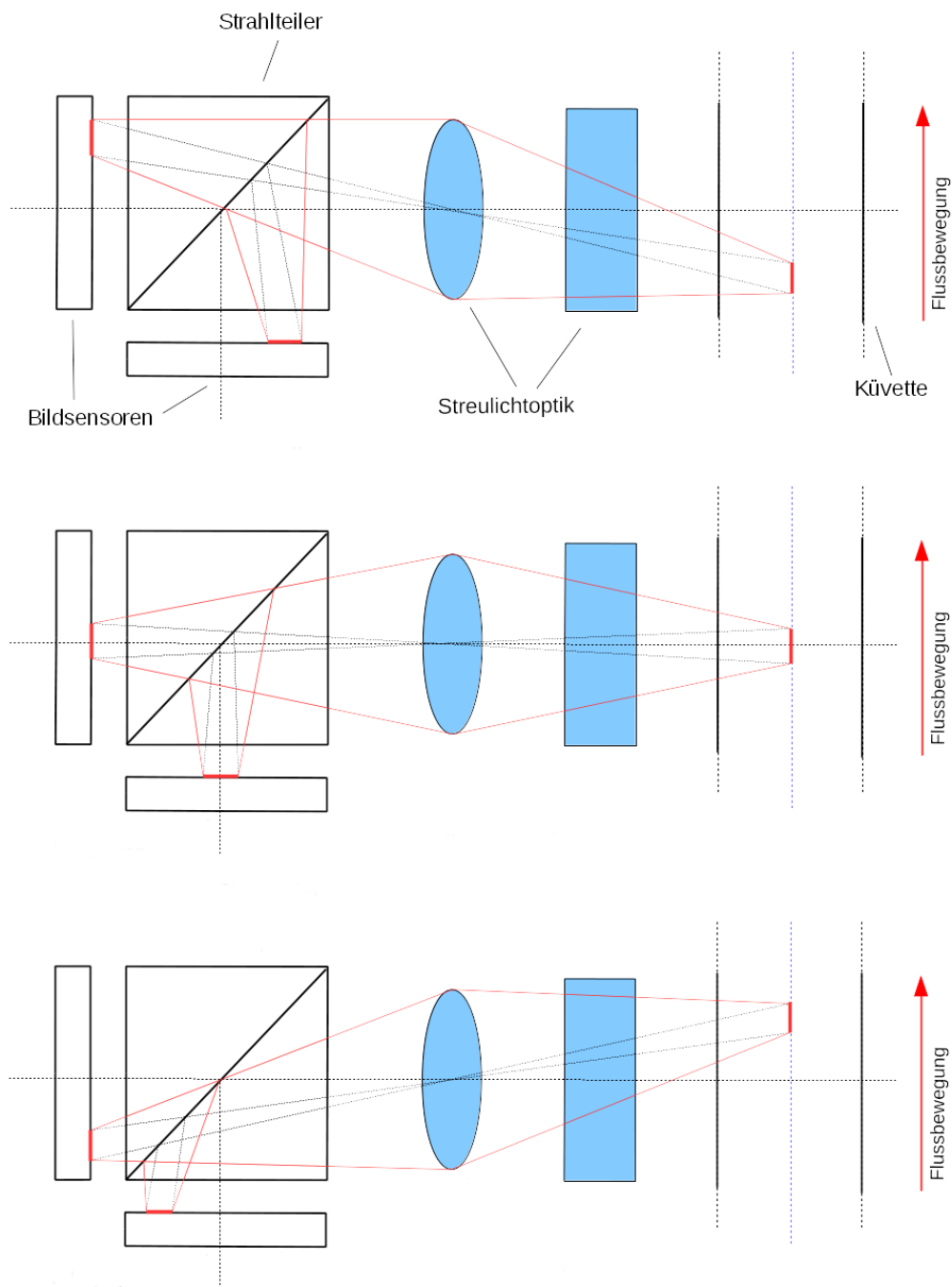


Abbildung 3.3: Skizzen des optischen Teils des Messaufbaus. Ein Volumenelement (rot markiert) wandert mit dem Probenfluss auf unterschiedliche Positionen. Die zugehörige Abbildung des Streulichts wandert analog dazu auf den Sensoren mit.

Die beiden Sensoren erzeugen nun nacheinander ein Bild des Streulichts. Die Inter-

ferenzmuster auf den Bildern sind zueinander entlang eines Flussvektors und um die Abweichung der beiden Sensorpositionen am Strahlteiler verschoben bzw. gedreht (Abbildung 3.4). Außerdem hat das später aufgenommene Bild, wegen der Brownschen Partikelbewegung, zusätzliche Abweichungen. Je länger der Zeitversatz zwischen den Bildern ist, desto größer sind diese Abweichungen. Die Bilder werden zu einem Computer transferiert. Dort werden mit Hilfe einer Software die Interferenzmuster zur Deckung gebracht und die Bilder danach korreliert. Der Fluss der Probe und die Abweichungen in den Positionen der Bildsensoren am Strahlteiler werden durch die Software ausgeglichen (Für eine genauere Erläuterung der Datenverarbeitung siehe Kapitel 5). Durch mehreren Messungen mit verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen den Bildern, kann die Autokorrelationsfunktion für die Probe bestimmt werden. Dies geschieht ebenfalls durch den Computer. Dabei ist es egal, ob sich die Flussgeschwindigkeit der Probe während der Messungen ändert oder sogar ihre Richtung umkehrt. Solange der Fluss laminar ist, gleicht die Software die Probenbewegung aus. Während der Messungen werden die Temperaturwerte der Probe gespeichert. Aus den gemessenen Werten für Korrelation und Temperatur und denen als bekannt vorausgesetzten Eigenschaften der Probe, wie Lösemittelviskosität und Brechungsindex, kann nun der hydrodynamische Radius der Partikel in der Probe, bzw. dessen Verteilung, bestimmt werden. Die dabei verwendeten mathematischen Verfahren (Abschnitt 2.4) müssen den Fluss der Probe nicht berücksichtigen.

Das Messverfahren lässt sich von der theoretischen Betrachtung her nicht dem Messverfahren mit nur einem Bildsensor an einer nicht fließenden Probe gleichsetzen. Nachfolgend, zum Vergleich, die unterschiedlichen Korrelationsrechnungen einer homodynem Messung an einer nicht fließenden Probe mit einem einzelnen Photodetektor, einem Bildsensor und der für das hier beschriebene Messprinzip verwendeten Sensorenkonfiguration.

$$g_2(q, \tau) = \frac{\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t) \rangle^2} \quad (3.1)$$

einzelner Photodetektor: Der Detektor misst unter dem Streuwinkel q die zeitliche Entwicklung des Streulichts

$$\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(q, t)I(q, t + \tau) dt \quad (3.2)$$

Die tatsächlichen Messwerte sind diskrete Werte. Deshalb Gleichung 3.2 in einer Summendarstellung:

$$\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=0}^N I(q, j \cdot \tau)I(q, (j + 1) \cdot \tau) \quad (3.3)$$

Die Korrelationsfunktion wird aus einer großen Anzahl von zeitlichen aufeinander folgenden Intensitätswerten berechnet. Diese Werte stammen alle von dem selben Detektor auf der selben Position.

Bildsensor oder Pixeldetektor: Alle Pixel des Detektors mit der Anzahl A messen unter dem gleichen Streuwinkel q die Streulichtintensität aus dem selben Streuvolumen

$$\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle \cong \frac{1}{A} \sum_{n=0}^A I_n(q, t)I_n(q, t + \tau) \quad (3.4)$$

Jeder Photodetektor auf dem Bildsensor bzw. dem Pixeldetektor erzeugt zwei oder mehr aufeinander folgende Intensitätsmesswerte mit dem zeitlichen Abstand τ . Die Korrelationsfunktion wird aus den Intensitätswertepaaren der großen Anzahl von einzelnen Pixeln auf den Detektoren berechnet. Hierzu muss das System ergodisch sein (Unterabschnitt 2.2.6). Die zeitliche Mittelung in Gleichung 3.3 kann dann durch eine Ensemblemittelung ersetzt werden.

Messaufbau des neuen Messprinzips: Es werden zwei an einem Strahlteiler optisch gekoppelte Bildsensoren verwendet. Das bedeutet, dass der Helligkeitswert eines Pixels auf dem ersten Sensor mit dem Helligkeitswert des korrespondierenden Pixels auf dem zweiten Sensor korreliert wird. Es handelt sich hier um eine Kreuzkorrelation der jeweils A Pixelwerte der Bildsensoren 1 und 2. Wie auf Abbildung 3.2 zu sehen, fällt das Streulicht aus verschiedenen Bereichen des Streuvolumens auf unterschiedliche Bereiche der Sensoren. Keiner der Sensorpixel vermisst das gesamte Streuvolumen auf einmal. Ein Ausschnitt des Streuvolumens liegt immer nur im Sichtbereich einer kleinen Teilmenge der Sensorpixel. Bei der Korrelationsrechnung wird trotzdem über die Korrelationswerte aller Pixel der Bildsensoren gemittelt. Da eine zeitliche Mittelung nur im Falle ergodischer Systeme durch eine Ensemblemittelung ersetzt werden kann, müssen alle gemessenen Streulichtsignale die gleichen statistischen Eigenschaften haben. Da alle Pixel eines Bildsensors baugleich sind, hängen die statistischen Eigenschaften der Streulichtsignale von der Probe innerhalb des Streuvolumens ab. Aus diesem Grund erfordert ein ergodisches System in diesem Fall eine im Streuvolumen homogen verteilte Probe. Für die Korrelationsrechnung gilt dann:

$$\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle \cong \frac{1}{A} \sum_{n=0}^A I_{1n}(q, t)I_{2n}(q, t + \tau) \quad (3.5)$$

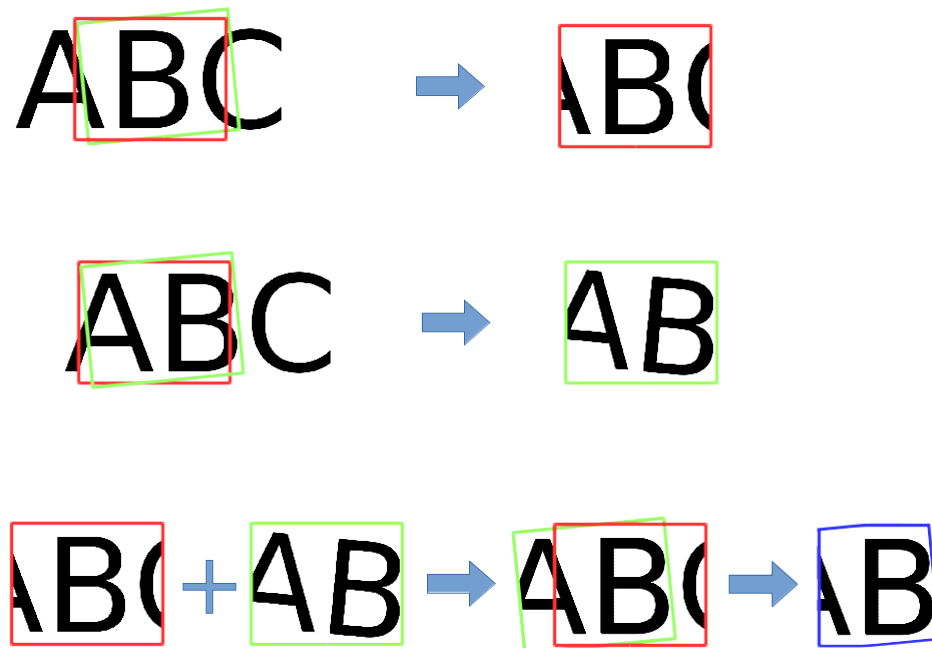


Abbildung 3.4: Skizze zur Darstellung der Abweichungen der Sensorbilder und des Messvorgangs. Die Sensoren sind an einem Strahlteiler befestigt. Sensor 1, dargestellt durch einen roten Rahmen, und Sensor 2, dargestellt durch einen grünen Rahmen, sind relativ zueinander, geringfügig verschoben und verdreht. Deshalb unterscheiden sich die Bereiche des Interferenzmusters, die durch den jeweiligen Sensor detektiert werden, ebenfalls geringfügig. Das Interferenzmuster des Streulichts, dargestellt durch die Buchstaben ABC, läuft aufgrund der Probenbewegung an beiden Sensoren vorbei. Oben: Sensor 1 erzeugt ein Bild des Streulichtmusters. Mitte: Das Muster hat sich innerhalb eines Zeitraums τ relativ zu den Sensorpositionen ein Stück nach rechts bewegt. Sensor 2 erzeugt jetzt ein Bild des Musters. Unten: Die beiden Bilder werden so aufeinander gelegt, dass sich die Muster in den Bildern möglichst gut decken. Die Schnittmenge aus beiden Bildern im blauen Rahmen kann im Anschluss zur Bildkorrelation verwendet werden.

3.3 Messtiming

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird teilweise mit Korrelationszeiten im oder unterhalb des Mikrosekundenbereichs gemessen. Deshalb müssen die Sensoren über eine „Global Shutter“-Funktion verfügen. Bei solchen Sensoren wird die Messung der Lichtintensität auf dem gesamten Sensor instantan ein- bzw. wieder abgeschaltet. Nur so kann der zeitliche Abstand zwischen den beiden Sensorbelichtungen fast

beliebig klein gewählt werden, ohne dass sie überlappen. Auch bei Global-Shutter-Sensoren ist die mögliche minimale Integrationszeit der Lichtintensität, je nach Modell, nach unten begrenzt. Bei dem für diese Arbeit verwendeten Sensoren liegt die kleinste einstellbare Integrationszeit bei $20\mu s$. Falls sich die Integrationszeit der Sensoren für die entsprechende Messung ausreichend klein einstellen lässt, kann ein Dauerstrich-Laser verwendet werden. Um sehr kleine Korrelationszeiten zu erreichen, wird ein gepulster Laser verwendet. Der erste Puls befindet sich innerhalb der Integrationszeit des ersten Sensors, der zweite Puls in der Integrationszeit des zweiten Sensors Abbildung 3.5.

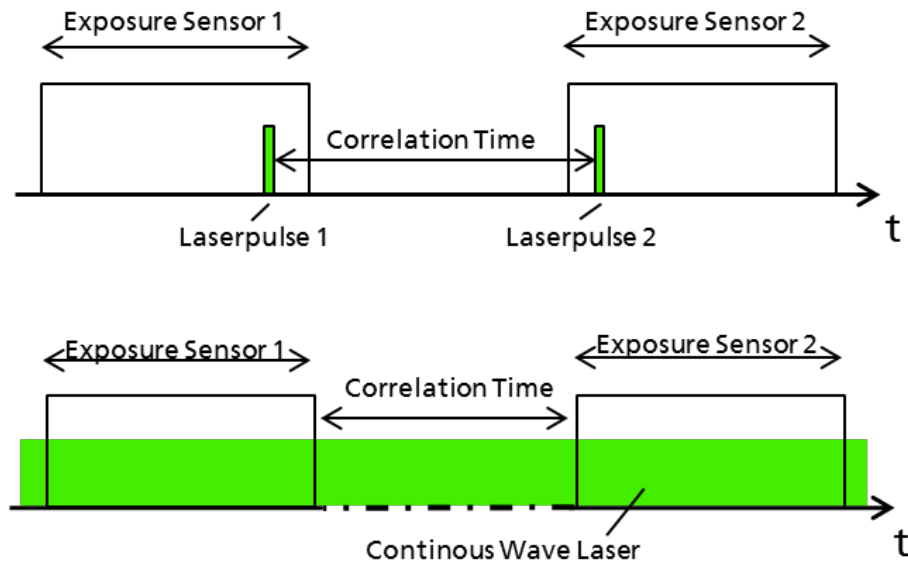


Abbildung 3.5: Zeitleisten der beiden Verfahren zur Sensorbelichtung. Bei sehr kurzen Korrelationszeiten muss ein gepulster Laser verwendet werden (oben). Für längere Korrelationszeiten reicht die Belichtungsfunktion der Sensoren und ein Dauerstrichlaser aus (unten).

3.4 Limitierende Faktoren für die Fließgeschwindigkeit bei der Flussmessung

- Die Größe des Streuvolumens und das daraus resultierende Strömungsprofil darin: Je größer die Flussgeschwindigkeit, desto stärker bildet sich ein Strömungsprofil in der Streuzelle, und damit auch in dem endlich ausgedehnten Streuvolumen aus. Deshalb ergeben sich unterschiedliche Partikelgeschwindigkeiten innerhalb des Messbereichs. Die relativen Abstände der Partikel zueinander sind nicht mehr ausschließlich durch die Brownsche Bewegung der Partikel bestimmt, sondern es kommt ein von der Flussgeschwindigkeit abhängiger

Anteil hinzu, welcher die Messung beeinträchtigt. Dieser Effekt hängt von der Flussgeschwindigkeit und der Flusszellegeometrie, also dem Flussprofil, ab.

- Bildsensoren und Optik: Bei zu schneller Flussbewegung und einem in Flussrichtung zu kurzen Streuvolumen ist das vom ersten Sensor abgebildete Probenvolumen bereits zu einem großen Teil außerhalb des Sichtfelds, wenn die Belichtung des zweiten Sensors startet. Die verwertbaren Bildausschnitte werden dadurch so klein, dass eine Messung mit ausreichender Statistik nicht mehr möglich ist. Dieser Effekt hängt von der Länge des Streuvolumens und den maximal vermessenen Korrelationszeiten ab. Für eine Länge von 1mm und einer Korrelationszeit von 1ms ist bei einer Flussgeschwindigkeit von $0,5\frac{\text{m}}{\text{s}}$ nur noch die halbe Bildsensorfläche für Korrelationsrechnungen verwendbar. Wie groß die verwertbare Fläche mindestens sein muss, hängt von der Pixeldichte des verwendeten Sensors und der Anzahl der Messungen ab.
- Abriss der laminaren Strömung bei zu hohen Flussgeschwindigkeiten: Zur Anwendung des Messprinzips ist eine laminare Strömung zwingend erforderlich. Bei zu hohen Flussgeschwindigkeiten wird die Strömung in der Streuzelle turbulent. Je nach Durchflusszellegeometrie treten Turbulenzen bei hohen oder niedrigen Volumenströmen auf. Ein einfacher analytischer Zusammenhang, der die größtmögliche laminare Flussgeschwindigkeit mit dem Zellendurchmesser in Verbindung setzt, existiert für reale Durchflusszellen nicht. Dieser Wert kann jedoch durch Simulationen ermittelt werden.

Während den Messungen für diese Arbeit wurde nur der als letztes beschriebene Effekt beobachtet. Er ließ sich durch zu hohe Pumpvolumenströme und den damit einhergehenden Verwirbelungen in der Durchflusszelle hervorrufen. Die für diese Arbeit verwendete Flusszelle hat ihre Zu- und Abläufe an den Flanken. Dies begünstigt schon bei relativ niedrigen Volumenflüssen ab $70\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ die Bildung von Turbulenzen im Streuvolumen. Die Korrelationswerte der Sensorbilder sinken dann stark ab. Die für die Messungen verwendeten Volumenströme erzeugen keine Verwirbelungen im Streuvolumen. Dies wurde nicht nur durch die Messergebnisse, sondern auch durch Simulationen bestätigt (siehe dazu Kapitel 4).

4 Der experimentelle Aufbau

Der Versuchsaufbau wurde auf einer Lochrasterplatte für Optikexperimente aufgebaut. Dies ist in Abbildung 4.2 und Abbildung 4.1 dargestellt. Er besteht aus zwei an einem Strahlteiler angebrachten Bildsensoren, zwei Zylinderlinsen als Optik für das Streulicht, einer Streuzelle für fließende Proben mit angeschlossener Schlauchpumpe, Filter und Temperatursensor, einem Laser mit Kollimator und Strahlfänger sowie der Elektronik zum Steuern und Auslesen der Bildsensoren und zur Weiterleitung der Daten an einen PC.

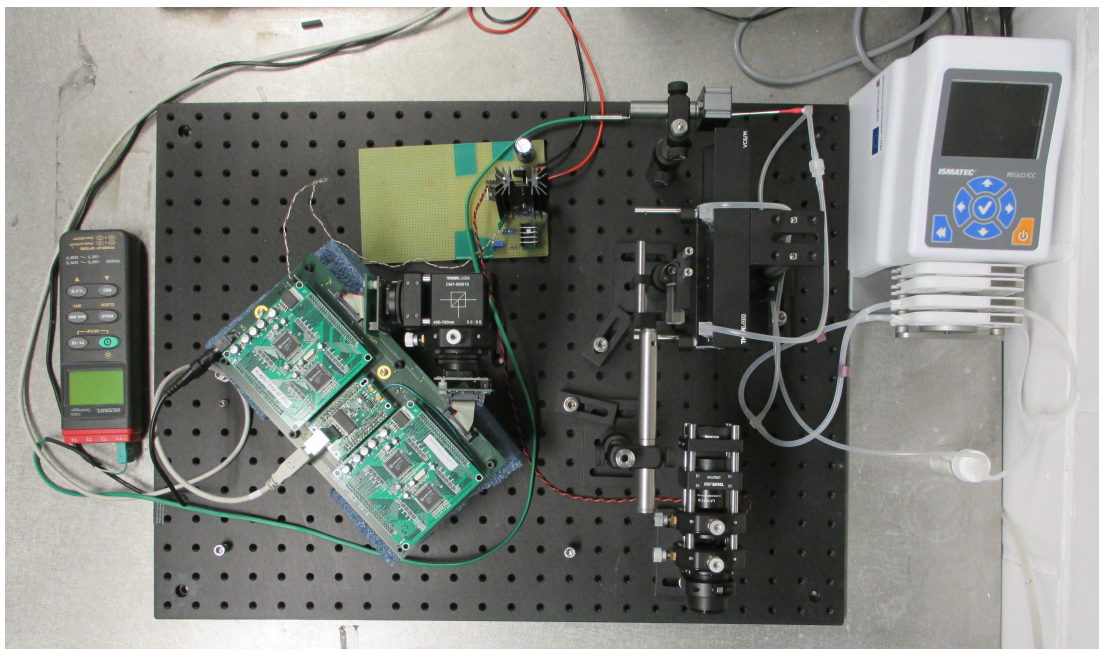


Abbildung 4.1: Foto des Versuchsaufbaus

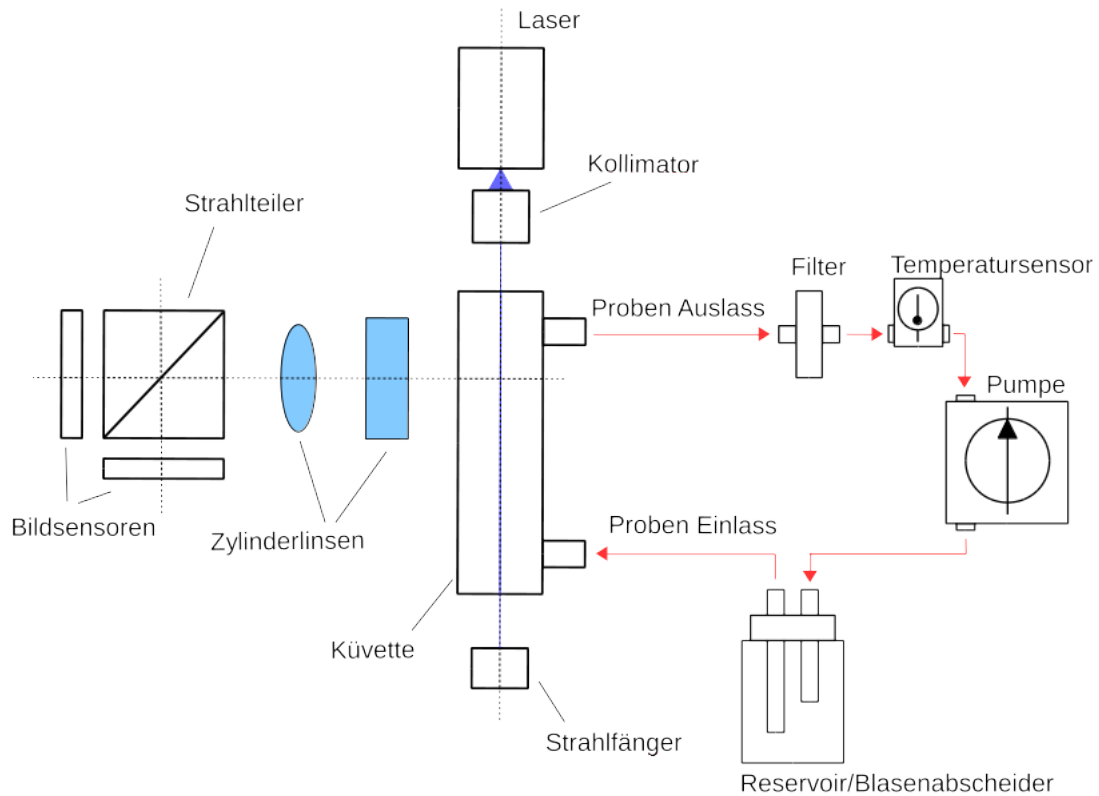


Abbildung 4.2: Skizze des Versuchsaufbaus.

4.1 Fluidik

Der gesamte Durchflussapparat wurde mit Hilfe von Latexschläuchen und Luer-System[68] Komponenten aufgebaut. Diese Verbindungen sind an sich nicht sehr druckstabil, halten aber den, während der Experimente auftretenden, geringen Drücken stand. Eine Probe wird mit Hilfe einer 4 Kanal Schlauchpumpe (Reglo ICC, Ismatec) durch die Streuzelle und ein Probengläschen gepumpt (Abbildung 4.1). Wahlweise lässt sich ein Spritzenfilter in den Kreislauf einsetzen. Das Probengläschen (Abbildung 4.3) dient zum Abscheiden von Gasblasen und dem Zugeben von Proben in den Kreislauf, der Spritzenfilter zum Entfernen von, in den Kreislauf geratenen, Staub, Verunreinigungen und Agglomeraten aus den Proben. In einem T-Stück befindet sich ein Temperatursensor mit angeschlossenem Messgerät (Typ K Thermoelement, Voltcraft K204 Datalogger). Bei der Streuzelle selbst (Abbildung 4.4) handelt es sich um eine Küvette für die Spektroskopie mit zwei Anschlüssen (Hellma, Typ:120-QS). Sie hat auf beiden Seiten jeweils ein Glasfenster. Aufgrund der Position von Zu- und Ablauf und der daraus resultierenden Strömungsform bilden sich schon bei Volumenflüssen ab $70 \frac{ml}{min}$ Verwirbelungen. Daher ist die Geometrie dieser Zelle für ein Durchflussexperiment nicht optimal, dennoch bietet sie für ein

„Proof of concept“ alle nötigen Eigenschaften. In Abbildung 4.5 ist die simulierte Strömungsverteilung in der Küvette für zwei Flussstärken dargestellt. Am Einlass bildet sich ein Bereich mit relativ hohen Strömungsgeschwindigkeiten, der dann in einen Bereich mit gleichmäßigem, laminarem Fluss übergeht. Die Schlauchpumpe erzeugt eine Pulsation des Probenstroms im System. Diese ist gut zu erkennen, wenn sich eine Blase durch die Schläuche bewegt. Die Pulsation hat eine geschätzte Frequenz von 3 - 6Hz und ist damit um viele Größenordnungen von den Zeitskalen der experimentellen Messvorgänge entfernt. Aufgrund der Art der Messungen bleibt sie deshalb ohne Auswirkungen und wird vernachlässigt.

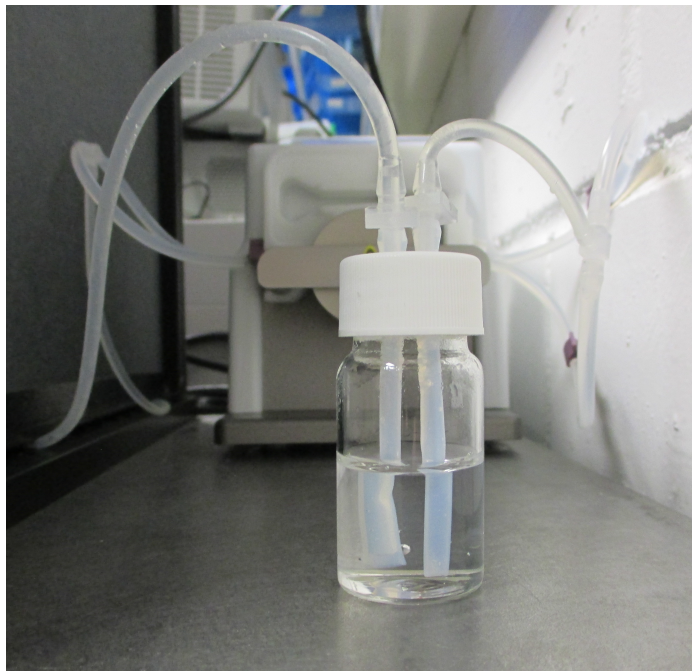


Abbildung 4.3: Foto des Probengläschens

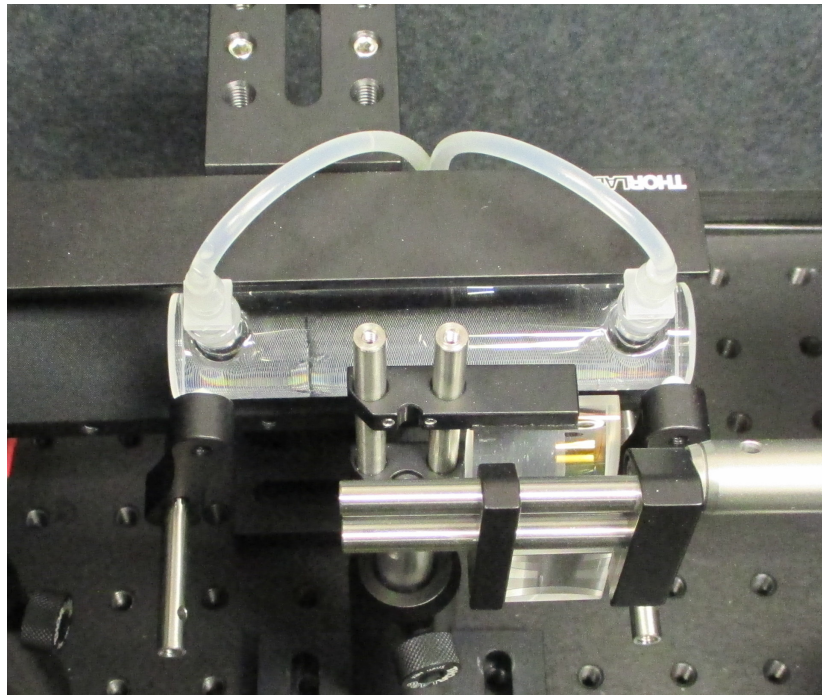


Abbildung 4.4: Foto der Streuzelle

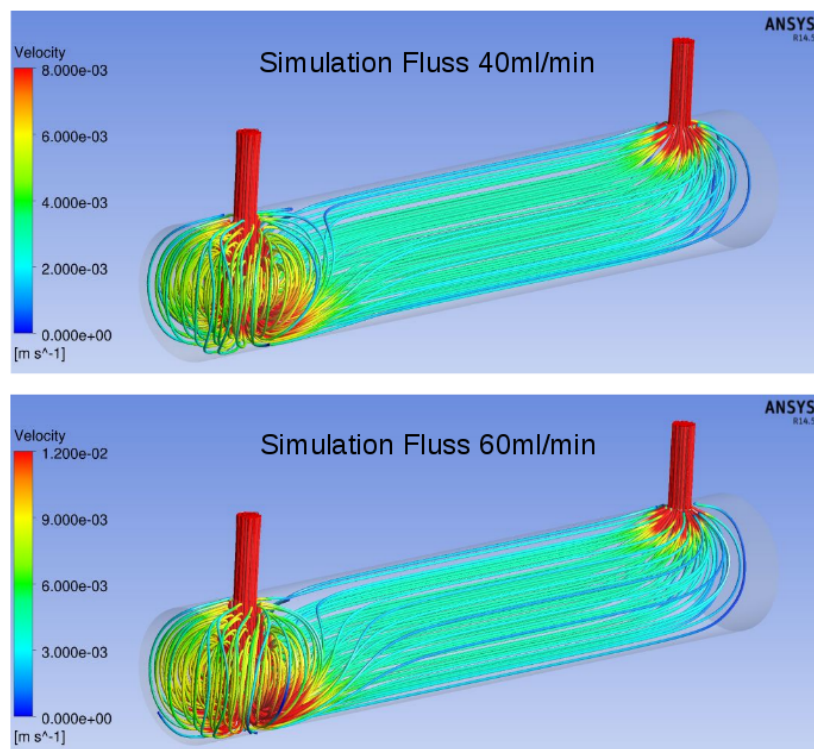


Abbildung 4.5: Die simulierte Strömungsverteilung in der Küvette für 40ml/min und 60ml/min

4.2 Laser und Kollimator

Der verwendete Laser ist ein einfacher, selbst gebauter Diodenlaser (Abbildung 4.6). Es wurde eine multimode Diode [62] von Osram verwendet (PL TB450B). Sie ist relativ günstig, hat eine hohe Ausgangsleistung von bis zu 1,6W und kann mit hohen Frequenzen gepulst werden. Sie wurde in eine für das Diodengehäuse passende Halterung von Thorlabs eingebaut (S05LM56). Die thermische Kopplung erfolgt durch ein, mit in die Halterung gelegtes, Wärmeleitpolster aus Silikonverbundstoff (Kerafol 86/300) [42]. Der Diodentreiber wurde auf eine Prototypenplatine gelötet. Er besteht aus zwei Konstantstromquellen. Die erste bringt die Diode bis kurz unter ihre Laserschwelle, die zweite erzeugt den notwendigen Strom zum Betrieb im Laserbereich. Die Laserdiode kann durch einen schnellen Transistor für die zweite Konstantstromquelle kurzgeschlossen werden. Dadurch lassen sich Laserimpulse mit einer minimalen Dauer von $4\mu\text{s}$ bei voller Leistung erzeugen. Der Laser wird

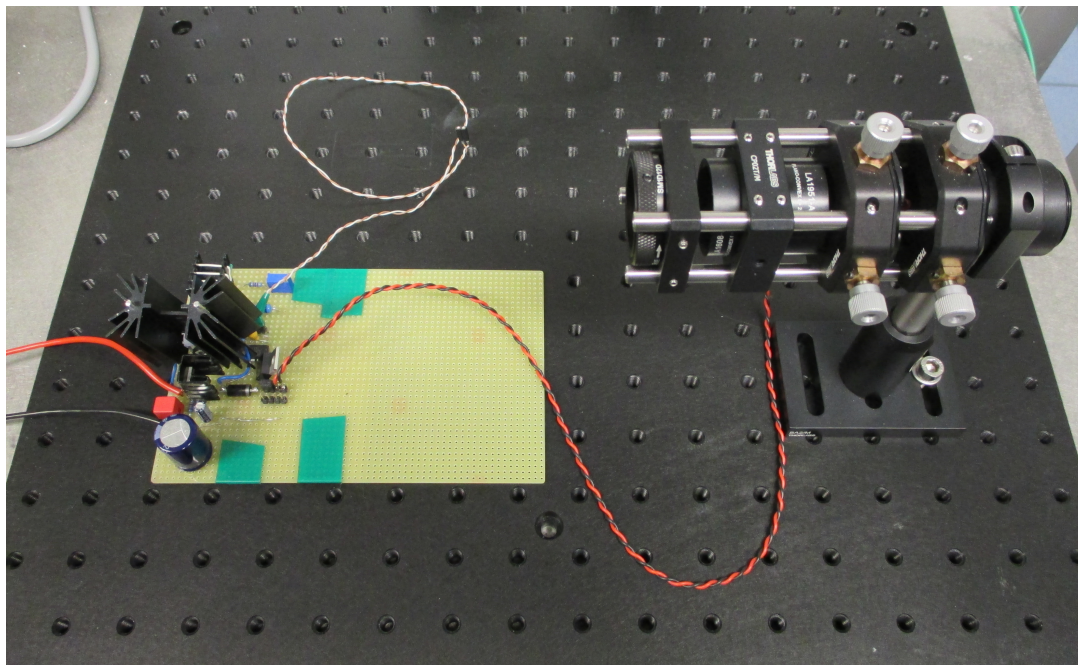


Abbildung 4.6: Foto des Diodenlasers

durch eine plankonvexe Linse (Thorlabs LA1951-A-ML, $D=25,4\text{mm}$, $f=25,4\text{mm}$) kollimiert. Der kollimierte Strahl wird danach durch eine plankonvexe Linse (Thorlabs LA1608-A, $D=25,4\text{mm}$, $f=75\text{mm}$) in die Streuzelle fokussiert (Abbildung 4.7). Wegen der großen Brennweite der Linse ist entlang des Streuvolumens, das eine Länge von ca. 1mm hat, die Lichtintensität und Breite des Laserstrahls annähernd konstant (Abbildung 4.8). Der Fokus des Lasers befindet sich in dem laminaren Teil des Flusses, möglichst nahe an dem Eintrittsfenster des Strahls. Durch die Streuung des Lasers an der Probe wird die Strahlintensität auf dem Weg durch die Zelle abgeschwächt. Deshalb ist es sinnvoll den Weg des Lasers durch die Probe vor dem

Streuolumen zu minimieren, um eine möglichst hohe Strahlintensität darin zu erreichen. Die Polarisationsrichtung des Lasers ist senkrecht zu der optischen Achse der Sensoroptik eingestellt. Laser und Kollimator haben, außer des Pfostens, mit denen sie auf die Bodenplatte montiert sind, keine mechanische Verbindung zu der Streuzelle und der Detektionsoptik. Dies macht den Aufbau anfälliger für Vibrationen und die Justage kompliziert, weil alle Baugruppen relativ zueinander ausgerichtet werden müssen. Die Reproduzierbarkeit von Experimenten wird dadurch erschwert. Gleichzeitig bietet die verwendete Konfiguration jedoch mehr Freiheitsgrade für den Tausch von Komponenten oder Erweiterung der Baugruppen, was in der experimentellen Praxis sehr sinnvoll ist.

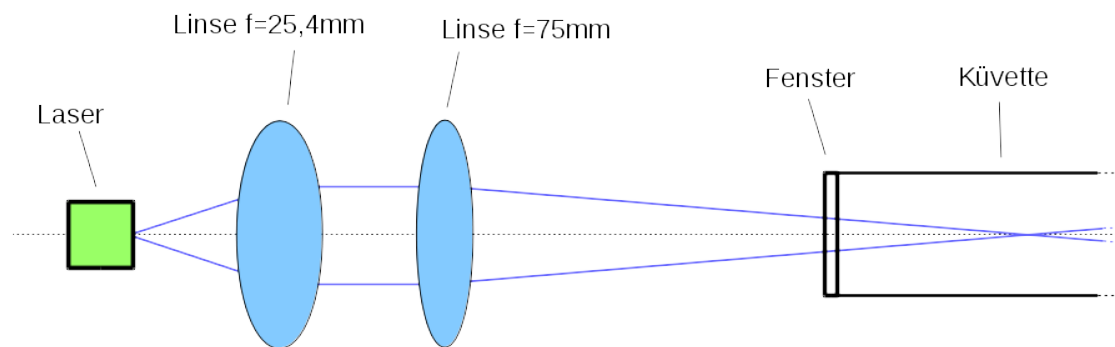


Abbildung 4.7: Strahlengangsskizze der Kollimationsoptik des Lasers

4.3 Sensoroptik

Das optische Setup vor den Sensoren ist auf Abbildung 4.9 zu sehen. Die verwendete Optik besteht aus zwei zylindrischen Linsen (Thorlabs LJ1125L1-A, Thorlabs LJ1622L1-A). Sie sind beschichtet, um Licht aus dem Wellenlängenbereich $350\text{nm} - 700\text{nm}$ mit möglichst geringer Reflexion zu brechen. Die Zylinderachsen der Linsen sind senkrecht zueinander angeordnet. Die erste Linse (Thorlabs LJ1622L1-A) hat eine Brennweite von $25,4\text{mm}$ und sitzt ca. 28mm von dem betrachteten Streuvolumen entfernt. Ihre Zylinderachse liegt parallel zu dem Laserstrahl und der Flussrichtung der Probe im Streuvolumen. Durch diese Linse wird möglichst viel Streulicht auf die Bildsensoren konzentriert (Abbildung 4.10). Sie erzeugt keine scharfe Abbildung im Sinne des Linsengesetzes (Abschnitt 2.3). Die zweite Linse (Thorlabs LJ1125L1-A) hat eine Brennweite von 40mm und sitzt 50mm von dem Streuvolumen entfernt. Ihre Zylinderachse ist senkrecht zur Flussrichtung der Probe und dem Laserstrahl orientiert. Sie erzeugt eine um den Faktor 4 vergrößerte Abbildung des Streuvolumens auf den Sensoren. Zylinderlinsen brechen das einfallende Licht nur entlang einer Raumrichtung. Daher wird das Licht aus einem scheibenförmigen Teilbereich des zylinderförmigen Streuvolumens gemäß des Linsengesetzes

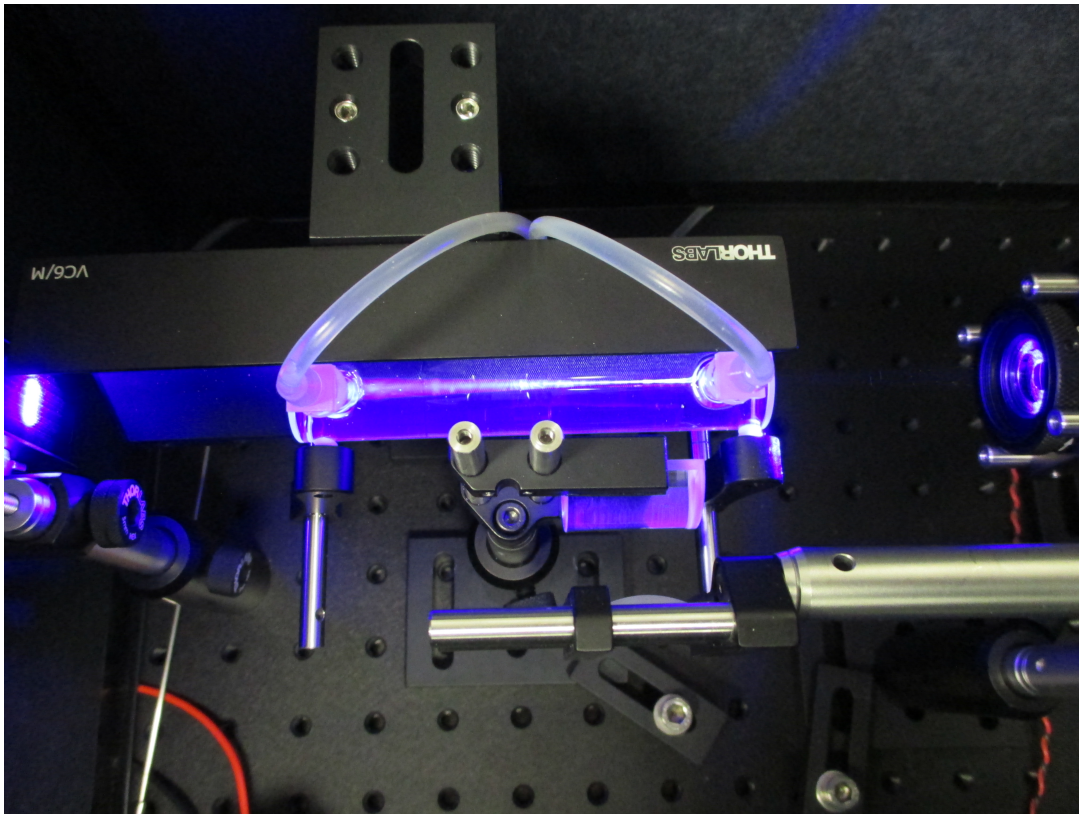


Abbildung 4.8: Foto des Strahlgangs des Lasers

auf einen strichförmigen Bereich des Sensors abgebildet. Die zeitgemittelte Intensitätsverteilung entlang des Striches hängt von der ersten Zylinderlinse und deren Position ab. Wandert ein Volumenelement der Probe entlang des Lasers mit dem Fluss, so wandert aufgrund der Optik auch das Streulicht aus diesem Volumenelement auf dem Sensor (Kapitel 3). Die Optikkonfiguration wurde so gewählt, dass die Speckle in den Bildern ausreichend groß sind. Sind diese zu klein, bzw. kleiner als die Größe der Sensorpixel, so lassen sich die Bilder nicht mehr verarbeiten, da die Specklemuster nicht mehr ausreichend scharf aufgelöst werden können. Die Software, welche sich an den Specklemustern orientiert, kann dadurch die relativen Sensorpositionen nicht mehr finden. Um die Effekte zu beschreiben, muss auch hier wieder anhand der Raumrichtungen unterschieden werden. Wegen der Zylinderlinsen unterscheidet sich der mittlere Durchmesser der Speckle entlang der Bewegungsrichtung des Interferenzbildes auf den Sensoren von dem Durchmesser senkrecht dazu. Zur Anpassung des Durchmessers entlang der Bewegungsrichtung wird der Abstand zwischen der zweiten Linse und den Bildsensoren geringfügig verringert, um eine leichte Unschärfe der Abbildung hervorzurufen. Auf diese Weise trifft das Streulicht aus einem Bereich des Streuvolumens auf mehrere Pixel entlang der Bewegungsrichtung des Interferenzbildes gleichzeitig, und kann dort ausreichend große Speckle erzeugen. Bei einer perfekten Abbildung nach dem Linsengesetz, wäre das Streu-

licht zweier benachbarter Bereiche des Streuvolumens auf dem Sensor zwar direkt in zwei strichförmigen, benachbarten Flächenbereichen abgebildet, es käme jedoch wegen der fehlenden Überlappung zu keiner statistischen Korrelation und damit zur Ausbildung von Specklen, die sich über mehrere der strichförmigen Flächenbereiche ausdehnen können. Durch die geringfügig unscharfe Abbildung wird dies ermöglicht. Für die Speckledurchmesser senkrecht zu der Bewegungsrichtung des Interferenzbildes ist die Größe des, durch die erste Linse auf die Sensoren projizierten, Raumwinkelbereichs, sowie die Größe des Streuvolumenbereichs, aus dem das abgebildete Streulicht stammt, verantwortlich. Je größer der auf die Bildsensorfläche abgebildete Raumwinkelbereich, desto mehr wird das, durch das Streuvolumen in den Raumwinkel abgestrahlte, Specklemuster durch die Zylinderlinse gestaucht und desto kleiner werden die Speckleabmessungen in der Richtung der Stauchung. Je größer der betrachtete Streuvolumenbereich, desto größer ist die Menge der einzelnen Streuzentren, deren Licht interferiert und das Specklemuster erzeugt. Daher werden die Speckle mit steigender Streuvolumengröße immer kleiner. Bei unendlich vielen Streuzentren würden sich die Phasenunterschiede der einzelnen Streulichtwellen an allen Punkten des Raumes heraus mitteln und es gäbe keine Speckle mehr. Die Abstände innerhalb der Optik wurden mit Hilfe des Abbildungsgesetzes (Abschnitt 2.3) berechnet und danach durch Feinjustage anhand der Bilddaten der Sensoren optimiert.

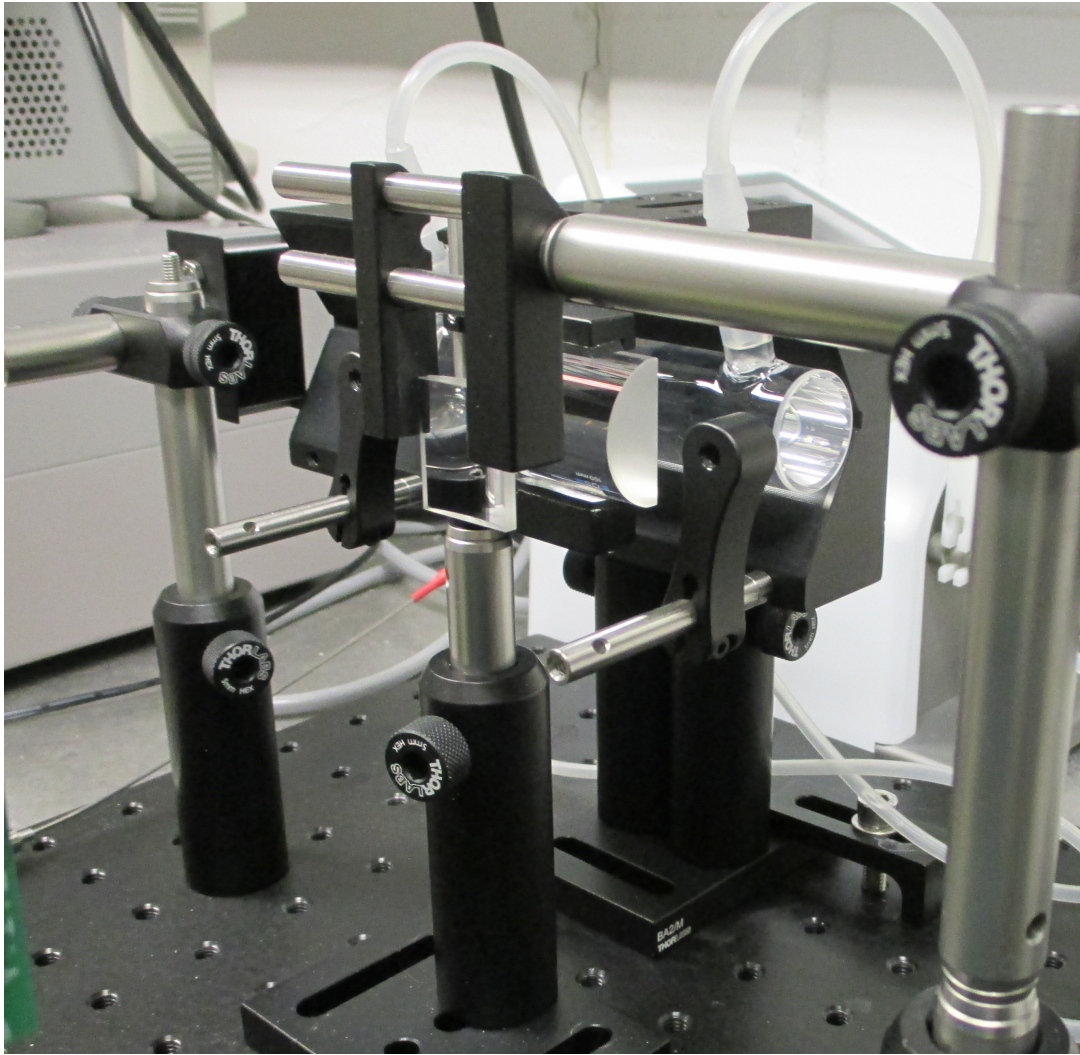


Abbildung 4.9: Foto der Streulichtoptik. Wegen der genau gearbeiteten, massiven Bauteile und Art des Aufbaus können die Abweichungen in den zueinander senkrechten Achsrichtungen der Linsen, Sensoren, Durchflussküvette und des Lasers vernachlässigt werden.

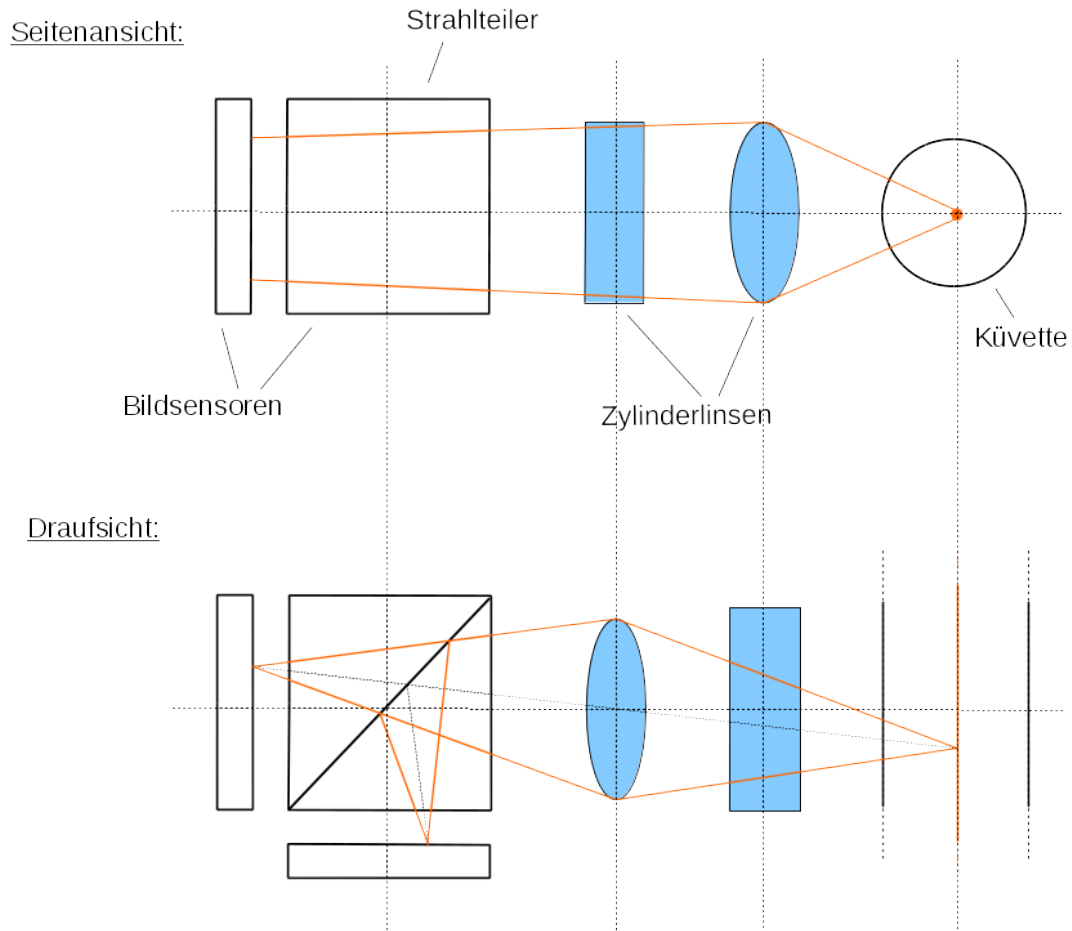


Abbildung 4.10: Skizze der Streulichtoptik

4.4 Elektronik und Bildsensoren

Entgegen der beiden in (Kapitel 3) beschriebenen Einzelkameras wurde der Prototyp einer USB-Kamera mit zwei Bildsensoren gebaut. Ziel der Entwicklung dieser Kamera war ein kompaktes Gerät aus preisgünstigen, aber leistungsfähigen Bauteilen, mit dem sich die für diese Arbeit entwickelte Messmethode nur mit einem PC und ohne zusätzliche Elektronik umsetzen lässt.

4.4.1 Bildsensoren

Bei den Bildsensoren handelt es sich um „System on Chip“-Sensoren [66] der Firma Aptina mit der Bezeichnung MT9V034. Außer den Lichtempfindlichen Pixeln und der Elektronik zum Auslesen der Belichtungswerte sind alle weiteren für den Betrieb

nötigen Mikroelektronikbausteine auf dem gleichen Halbleiter integriert. Sie werden über interne Speicherregister, in die man mit Hilfe einer I²C-Schnittstelle [61] Daten schreiben kann, konfiguriert. Die Sensoren sind dafür ausgelegt, um im normalen Betrieb möglichst ohne Regelung durch weitere Elektronik und mit möglichst wenig Elektronikbauteilen in der Peripherie zu funktionieren. Sie haben verschiedene automatische Funktionen, mit denen zum Beispiel die Belichtungszeit, die Bildhelligkeit usw. optimal eingestellt werden kann. Dadurch startet der Sensor mit einer voreingestellten Konfiguration für möglichst gute, klare Bilder, und reagiert selbstständig auf sich ändernde Lichtverhältnisse. Das ist vorteilhaft bei der Verwendung in einer Überwachungskamera. Bei der Verwendung in dem DLS-Versuchsaufbau müssen jedoch alle automatischen Regelungen ausgeschaltet werden, da die nötige Konfiguration stark von deren Sollwerten abweicht. Das System on Chip bildet eine sogenannte Blackbox. Die genauen Vorgänge im Inneren sind das Betriebsgeheimnis des Herstellers. Es gibt lediglich eine vereinfachte Darstellung der internen Messdatenverarbeitung des Sensors in seinem Datenblatt. Dort finden sich alle für den Anwender wichtigen Informationen. Es konnte aus Urheberrechtsgründen leider nicht an diese Arbeit angehängt werden, da die Herstellerfirma dies nicht erlaubt. Das Datenblatt ist jedoch im Internet zu finden. Danach werden die Sensordaten folgendermaßen aufgenommen:

Wie in [3] beschrieben entlädt beim Belichten eines Pixel der Photostrom einen vorher auf eine definierte Spannung aufgeladenen Kondensator. Die, nach der Belichtung an dem Kondensator, noch anliegende Spannung wird zunächst zu einem Korrekturspannungswert addiert und die Summe danach um einen von 1 bis 4 in kleinen Schritten wählbaren Faktor verstärkt. Der Verstärkte Spannungswert wird nun mit Hilfe eines Analog-Digital-Converters (ADC) [91] in einen digitalen Wert umgesetzt. Auch der ADC kann mit Hilfe mehrerer Register konfiguriert werden. Eine genaue Darstellung der verschiedenen Sensormerkmale und Parameter würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Für nähere Informationen muss wieder auf das Datenblatt verwiesen werden. Der Bildsensor wird zunächst über seinen Reset Anschluss neu gestartet, und danach für die DLS-Messungen konfiguriert. Vor jeder DLS-Messung werden die Sensoren auf die Helligkeitsverhältnisse des Streulichts eingestellt. Die optimale Einstellung ermittelt die Software auf dem an die Elektronik angeschlossenen Rechner (Unterabschnitt 5.2.1). Für die Berechnungen der optimalen Parameter wird die Kennlinie der ADCs des Sensors, und die Pixelausgangsspannung unbelichteter Pixel benötigt. Die ADC-Kennlinie kann aus den Helligkeitswerten mehrerer Testmessungen berechnet werden. Die Ausgangsspannung unbelichteter Bildpunkte wird von eigens dafür vorgesehenen, auf den Sensoren mit Lack abgedeckten Pixeln ausgelesen. Sie befinden sich über und neben den nicht abgedeckten Bildpunkten und haben die gleichen Eigenschaften wie diese. Der Sensor ist so konfiguriert, dass bei jedem aufgenommenen Bild zwei Zeilen der abgedeckten Pixel mit übertragen werden.

4.4.2 Elektronik

Der Elektronikaufbau ist schematisch in Abbildung 4.11 dargestellt. Für die zuvor ausgewählten einzelnen Komponenten fanden sich fertige Platinen auf denen diese bereits verlötet und mit der notwendigen Peripherie für die Spannungs- bzw. Taktversorgung versehen waren. Alle sonstigen Anschlüsse der ICs liegen an Lötösen, womit die jeweilige Platine in ein größeres Setup integriert werden kann. Fertige „Module“ wie diese stellen eine enorme Zeit- und Kostenersparnis dar. Der Aufwand und die Fehlerquote beim Leiterplattendesign wird stark reduziert. Für Versuchsaufbauten sind aus solchen Komponenten zusammengesetzte Elektroniken wesentlich attraktiver als die Neuplanung einer Schaltung auf einer einzigen Platine. Ein Planungsfehler hätte hier oft den kompletten Neubau der Platine und deren Bestückung zur Folge.

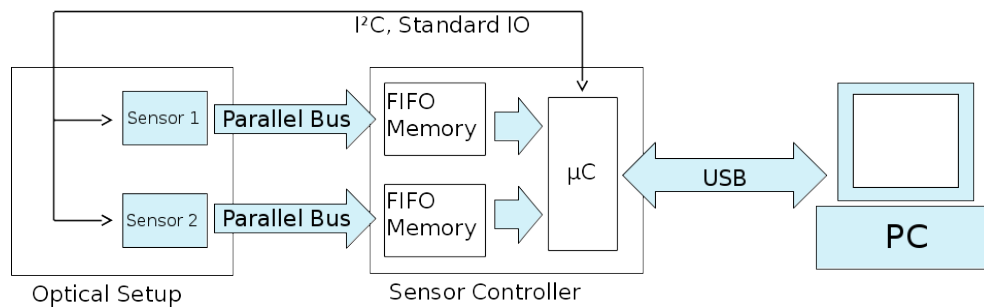


Abbildung 4.11: Skizze des Elektronikaufbaus

Die Bildsensoren sind auf Erweiterungsmodulen für den „Leopardboard“ Minicomputer (Abbildung 4.12) verbaut. Hier war auch eine kleine Optik vorhanden. Diese erwies sich bei der Firmwareentwicklung und Konfiguration der Bildsensoren als nützlich, musste aber später entfernt werden. Auf den Erweiterungsmodulen befinden sich außer den Bildsensoren nur ein Spannungsregler sowie Ausgangswiderstände und Kondensatoren. Deshalb wurden Platinen gleicher Größe entwickelt, welche eine Taktversorgung und einen Kabelsteckplatz bereitstellen. Auf diese Platine kann das Modul aufgesteckt werden (Abbildung 4.13).

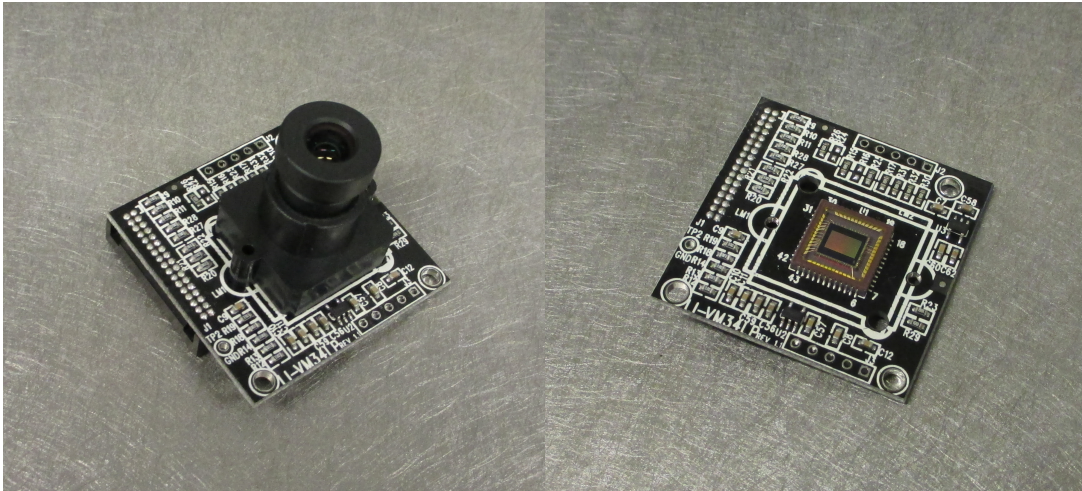


Abbildung 4.12: Fotos des Bildsensormoduls mit und ohne Optik

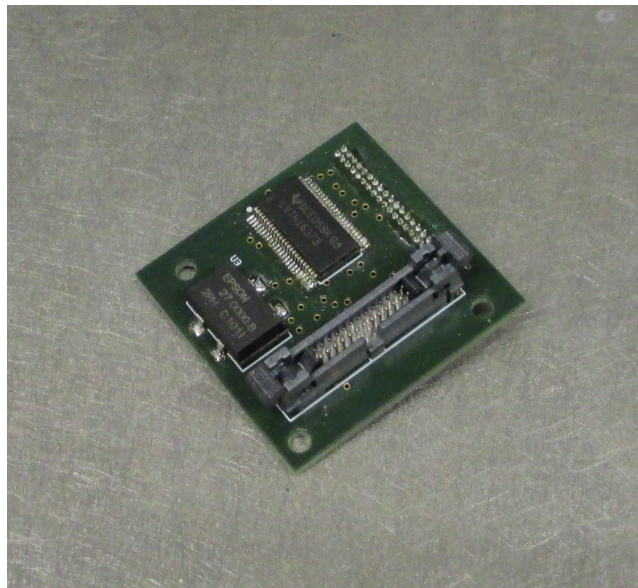


Abbildung 4.13: Foto der Versorgungsplatine für die Bildsensormodule

Die Speicherbausteine zur Zwischenspeicherung der Bilder sind auf Erweiterungsplatinen für ein FPGA-Entwicklungsboard [39] verbaut. Die Erweiterungsplatine enthält sowohl eine Takt-, als auch eine Spannungsversorgung und die nötigen Ausgangswiderstände und Kondensatoren (Abbildung 4.14). Der USB 2.0 Mikrocontroller (Cypress EZ-USB FX2LP) [79] ist auf einer Platine mit Takt und Spannungsversorgung gelötet (Abbildung 4.15). Auch hier wurden alle nötigen passiven Bauteile und der USB-Anschluss bereits verbaut. Die Platine wurde von der Firma „BrainTechnology“ hergestellt. Um die Module zu verbinden, werden sie auf eine dafür entwickelte Platine aufgesteckt (Abbildung 4.16). Auf der Platine befinden

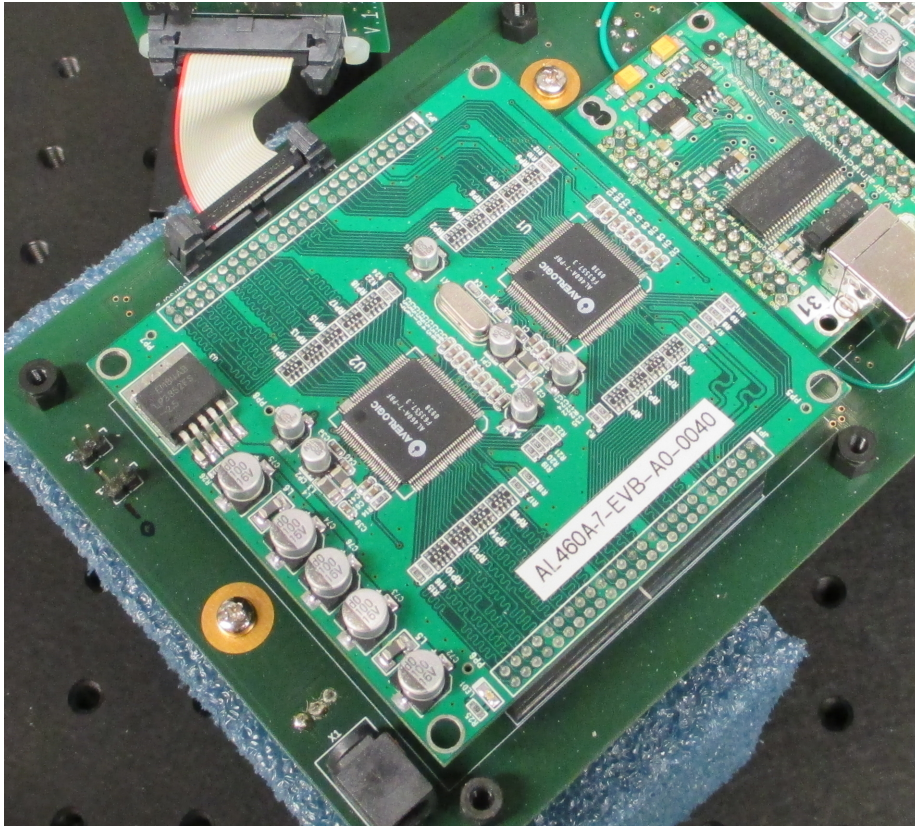


Abbildung 4.14: Foto des Zwischenspeichermoduls für Bilder. Die Platine mit den Speicherbausteinen ist bereits auf die restliche Elektronik aufgesteckt.

sich sowohl die Steckplätze, als auch Anschlüsse für die Spannungsversorgung und den Diodenlaser. Auf Abbildung 4.17 ist die zusammengesetzte Elektronik zu sehen. Die Schaltpläne der für diese Arbeit erstellten Platinen befinden sich im Anhang (Abschnitt 9.1). Die Kamera ist in dieser Form relativ groß, was für diese Arbeit jedoch nicht kritisch war. Es wäre ohne weiteres möglich, anhand der Schaltpläne, eine stark verkleinerte Version auf einer einzigen Platine herzustellen. Die Kamera entspricht dem Stand der Technik einer einfachen low-cost Einplatinenkamera wie der „VRmC-12“ von „VRmagic“. Hier wurden die gleichen Bildsensoren und der gleiche USB-Mikrokontroller verwendet. Diese Kameras sind aktuell (2018) zum Beispiel bei „Stemmer Imaging“ erhältlich.

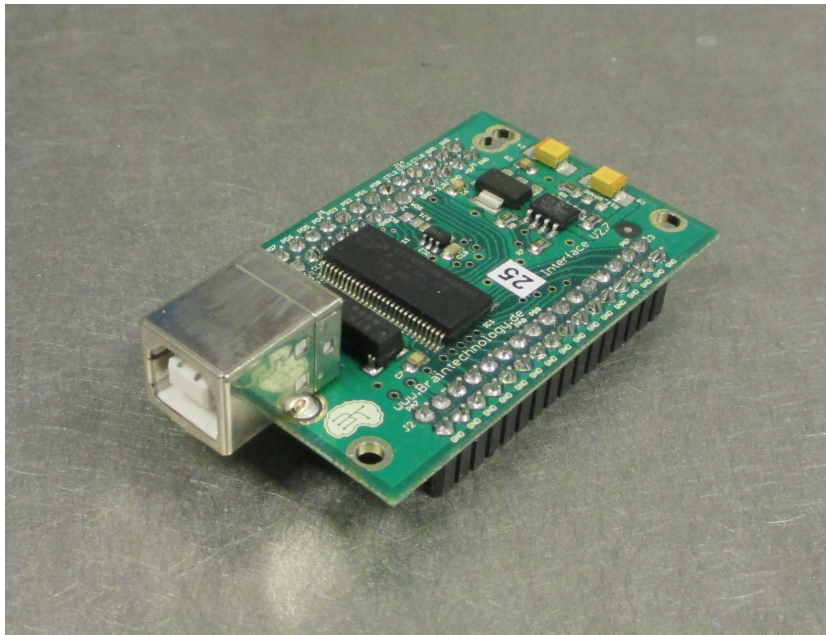


Abbildung 4.15: Foto der USB-Mikrocontrollerplatine

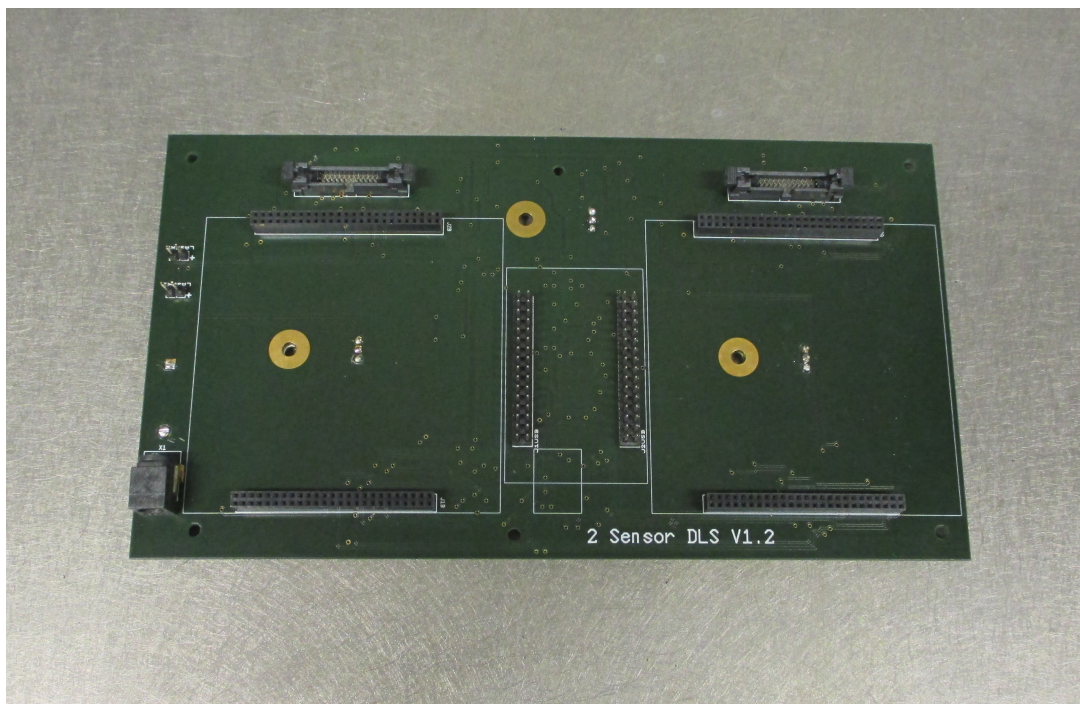


Abbildung 4.16: Foto der Hauptplatine, welche alle anderen Bausteine verbindet

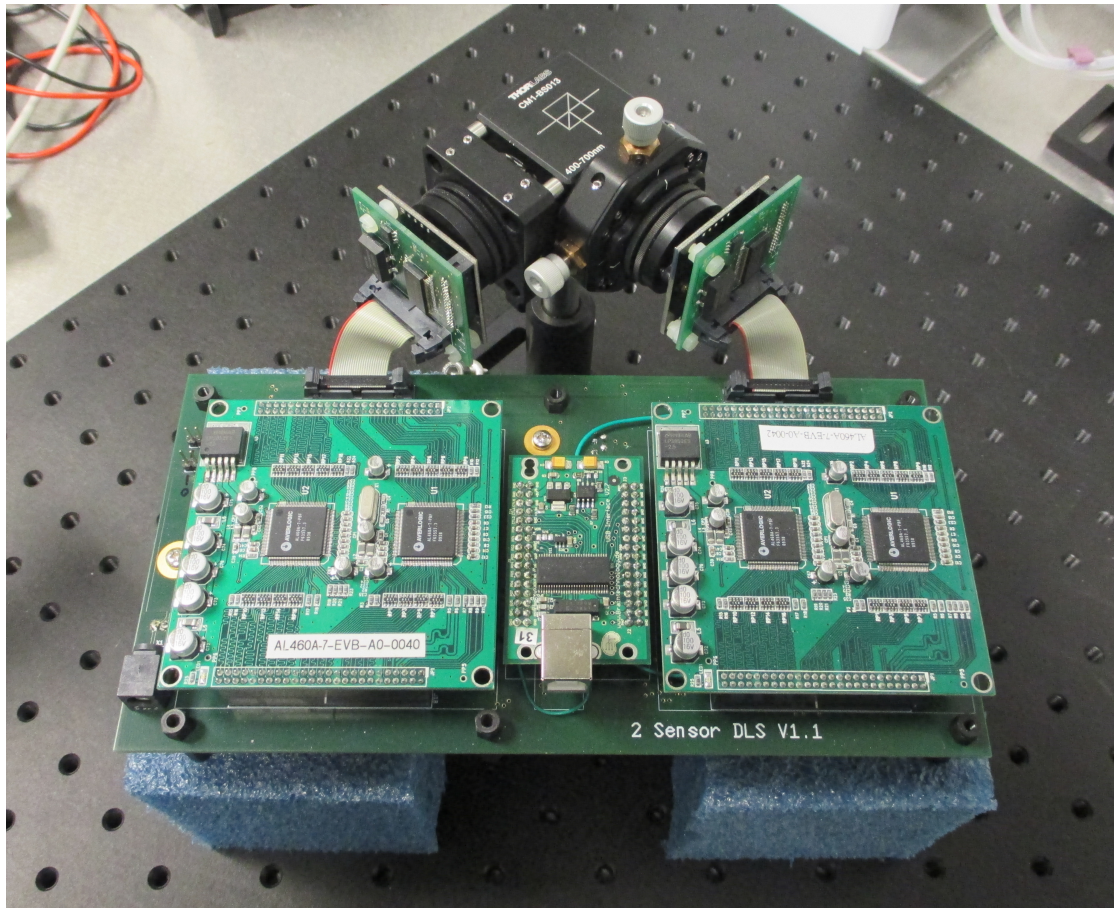


Abbildung 4.17: Foto des gesamten Elektronikaufbaus

4.4.3 Firmware

Die gesamte Elektronik wird durch den USB-Mikrocontroller gesteuert. Die dazu notwendige Firmware wurde mit einer vom Chiphersteller bereitgestellten Entwicklungsumgebung in C programmiert. Der Mikrocontroller bietet sehr viele Konfigurationsmöglichkeiten. Es werden nachfolgend jedoch nur die wichtigen Teile der Firmware kurz beschrieben.

Die Firmware besteht aus zwei Programmteilen:

Der erste Teil (Init) startet und konfiguriert die Komponenten des Mikrocontrollers und führt Aufgaben zum Starten der angeschlossenen Elektronik, wie das Zurücksetzen der Speicher und Sensoren aus. Er wird beim Neustarten des Mikrocontrollers ausgeführt. Der zweite Teil (Poll) wird danach in einer Endlosschleife immer wieder durchlaufen. Zu Beginn dieser Schleife liest das Programm den Zwischenspeicher der USB-Schnittstelle aus. Von der Software auf dem angeschlossenen Rechner können Steuerbefehle in diesen Speicher übertragen werden. Je nach Befehl werden dann verschiedene Funktionen ausgeführt. Findet sich kein oder ein unbekannter Befehl

im USB-Zwischenspeicher, so tut das Programm nichts und beginnt die Schleife von vorne. Der Mikrocontroller hat also nur die Aufgabe, die restliche Elektronik anzusteuern und auszulesen. Die Datenverarbeitung und Regelungsaufgaben übernimmt der angeschlossene Rechner. Es wurden so viele Funktionen wie möglich auf dem Rechner implementiert. Hier ist die Fehlersuche einfacher und bei einer Änderung im Programm muss nicht jedesmal die, im Vergleich zum PC, komplizierte Programmierprozedur des Mikrocontrollers durchlaufen werden.

Init:

- Mikrocontroller Konfigurieren (Takt, Speichernutzung, IO-Ports, usw.)
- USB und I²C Schnittstellen initialisieren
- angeschlossene Elektronik neu starten

Poll:

- USB-Zwischenspeicher auslesen.
- Funktionen:
 1. Bildsensor 1: I²C Register lesen
 2. Bildsensor 1: I²C Register schreiben
 3. Bildsensor 2: I²C Register lesen
 4. Bildsensor 2: I²C Register schreiben
 5. Bildsensor 1+2: Neustarten
 6. Verzögerung zwischen den Belichtungszeiten der Bildsensoren setzen
 7. Bilder machen
 8. ersten Bildzwischenspeicher auslesen
 9. zweiten Bildzwischenspeicher auslesen
 10. Bildzwischenspeicher 1+2 Neustarten

5 Die Datenverarbeitung

5.1 Bildaufnahme durch die Elektronik

Der Mikrocontroller erhält über die USB-Verbindung vom angeschlossenen Rechner den Wert für den gewünschten Zeitversatz zwischen den Bildern und den Startbefehl, um ein Bildpaar aufzunehmen. Daraufhin löst er die Belichtung der beiden Sensoren nacheinander aus. Die Bildsensoren belichten über die Länge ihrer vor-eingestellten Belichtungszeit und übertragen danach die Daten automatisch in den Zwischenspeicher. Im Anschluss werden von dort die Bilddaten durch den Mikrocontroller ausgelesen und über die USB-Verbindung an den angeschlossenen Rechner geschickt.

5.2 Datenverarbeitung auf dem PC

Im Rechner werden die rohen Bilddaten zunächst in ein passendes Datenformat umgewandelt und im Hauptspeicher abgelegt. Daraufhin folgen mehrere Verarbeitungsschritte, um entweder eine Kreuzkorrelation der Bilder, wie in Unterabschnitt 5.2.2 beschrieben, zu berechnen oder die optimalen Sensoreinstellungen zu ermitteln.

5.2.1 Sensorkonfiguration

5.2.1.1 Bestimmung der ADC-Kennlinie

Die Berechnungen zur Ermittlung der optimalen Sensorparametereinstellungen erfordern die Kenntnis der Steigung der ADC-Kennlinie (Unterabschnitt 4.4.1 und Abbildung 5.1). Um diese zu bestimmen werden zwei Ein- und Ausgangs Wertepaare der ADCs benötigt. Diese Werte können, wie folgend beschrieben, aus den Pixelwerten der, auf dem Sensor mit Lack abgedeckten, dunklen Pixel berechnet werden (Kapitel 4).

Zunächst gehen wir von einer idealisierten, geraden ADC-Kennlinie durch den Nullpunkt aus: Mit Hilfe der aus dem Datenblatt bekannten Signalverarbeitungskette des Sensors kann eine Gleichung aufgestellt werden, durch die sich die ADC-Eingangsspannung in den ADC-Ausgabewert umrechnen lässt.

$$N_A = V_A \cdot m = ((V_P + V_O) \cdot g \cdot m) \quad (5.1)$$

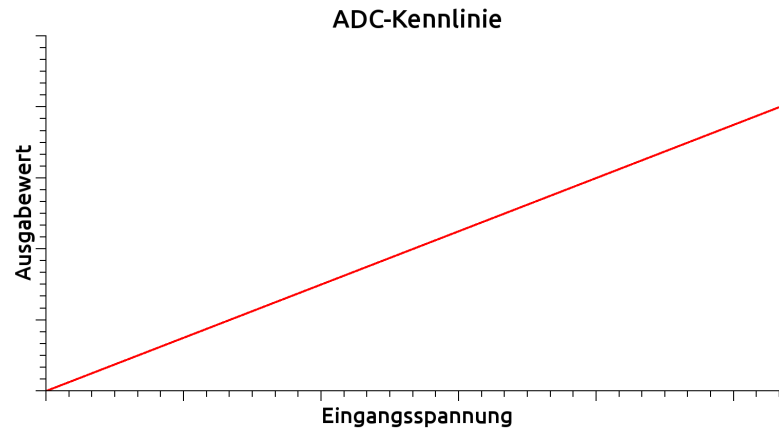


Abbildung 5.1: ADC-Kennlinie. Ein analoger Eingangsspannungswert wird einer digitalen 10bit Zahl zugeordnet

g Gain Selection (Verstärkungsfaktor)

m Steigung der ADC-Kennlinie

V_P Pixel Output (Ausgangsspannung der Pixel)

V_O Offset Correction Voltage (Korrekturspannung)

V_A Eingangsspannung des ADC

N_A Ausgabewert des ADC (Pixeldaten im Bild)

Bei Gleichung 5.1 sind g und V_O bekannte, vorher am Bildsensor eingestellte Parameter. V_P und m sind unbekannt. Es handelt sich also um eine Gleichung mit zwei Unbekannten. Um m zu bestimmen, werden zwei Messungen an den abgedeckten Pixeln mit unterschiedlichen Korrekturspannungen durchgeführt. Daher entsprechen sich bei den Messungen alle Werte außer V_O . Die Ausgangsspannung V_P der abgedeckten Pixel ist zwar unbekannt, aber bei beiden Messungen gleich

$$N_{A1} = ((V_P + V_{O1}) \cdot g \cdot m) \quad (5.2)$$

$$N_{A2} = ((V_P + V_{O2}) \cdot g \cdot m) \quad (5.3)$$

Lösen Richtung m und Gleichsetzen

$$\frac{N_{A1}}{(V_P + V_{O1}) \cdot g} = \frac{N_{A2}}{(V_P + V_{O2}) \cdot g} \quad (5.4)$$

Lösen Richtung V_P

$$V_P = \frac{V_{O2}N_{A1} - N_{A2}V_{O1}}{N_{A2} - N_{A1}} \quad (5.5)$$

Einsetzen und umstellen

$$m = \frac{N_{A1}}{\left(\frac{V_{O2}N_{A1} - N_{A2}V_{O1}}{N_{A2} - N_{A1}} + V_{O1}\right) \cdot g} \quad (5.6)$$

Die Steigung der ADC-Kennlinie ist von den einstellbaren Parametern des ADC abhängig. Sie muss bei einer Änderung der ADC-Konfiguration neu bestimmt werden.

5.2.1.2 Einstellen der Bildsensorparameter

Um die Sensoren zu konfigurieren wird zunächst ein Bild mit empirisch ermittelten Standardparametern aufgenommen und ein Helligkeitsspektrum erstellt. Dazu wird der Helligkeitsunterschied zwischen dem dunkelsten und dem hellsten Bildpunkt in die gewünschte Zahl von Wertebereichen unterteilt und danach die Helligkeitswerte aller Bildpunkte in den jeweiligen Wertebereichen gezählt. Es entsteht ein Histogramm. Über die aus dem Datenblatt der Sensoren bekannten Signalverarbeitungskette und die bekannte ADC Kennlinie wird das Helligkeitsspektrum der Bilder danach in ein Spektrum von Ausgangsspannungen der Sensorpixel zurückgerechnet. Die Sensoreinstellungen werden nun so gewählt, dass dieses Spektrum nach der Addition der Korrekturspannung und der Verstärkung 95% des vollen Messbereichs (1024 Kanäle) des ADCs ausfüllt. Die obere und untere Grenze des Spektrums kann bei verschiedenen Bildern geringfügig schwanken. Deshalb wird die untere Grenze 10 Kanäle über den kleinsten ADC-Kanal und die obere Grenze 40 Kanäle unter den größten ADC-Kanal gelegt.

Zunächst werden mit Gleichung 5.1 und den in den ersten Testmessungen verwendeten Standardparametern für Verstärkung g_S und Korrekturspannung V_{OS} die größte und die kleinste Pixelausgangsspannung berechnet:

$$V_{Pmin} = \frac{N_{Amin}}{g_S \cdot m} - V_{OS} \quad (5.7)$$

$$V_{Pmax} = \frac{N_{Amax}}{g_S \cdot m} - V_{OS} \quad (5.8)$$

Mit den bekannten Spannungswerten lässt sich die optimale Verstärkung bestimmen. Für N_{Amax} und N_{Amin} werden jetzt der gewünschte kleinste und größte ADC-Ausgangskanal eingesetzt:

$$V_{Pmax} - V_{Pmin} = \frac{N_{Amax} - N_{Amin}}{g \cdot m} \quad (5.9)$$

umstellen:

$$g = \frac{N_{Amax} - N_{Amin}}{(V_{Pmax} - V_{Pmin}) \cdot m} \quad (5.10)$$

mit der berechneten Verstärkung g und Gleichung 5.1 wird die Korrekturspannung V_O berechnet:

$$V_O = \frac{N_{Amin}}{g \cdot m} - V_{Pmin} \quad (5.11)$$

Um eine Überbelichtung des Sensors zu vermeiden, ist die Verstärkung bei der ersten Testmessung auf einen relativ kleinen Wert eingestellt. Aus diesem Grund ist das Spektrum meistens auf relativ wenige Kanäle verteilt. Die Berechnungen sind wegen der daraus resultierenden schlechten Auflösung zunächst ungenau. Deshalb wird die Testmessung mit jeweils neu berechneten Parametern mehrmals wiederholt. Die Bildsensorparameter werden während des späteren Messbetriebs ständig überprüft und bei Bedarf angepasst. Damit reagiert das System auf Veränderungen der Streulichtintensität. Ein möglicher Temperaturdrift des Bildrauschens wurde bisher nicht beobachtet, würde aber dabei ebenfalls ausgeglichen werden.

5.2.2 Bildverarbeitung

Die Verarbeitung der Sensorbilder erfolgt in mehreren Schritten.

Schritt 1: Normierung des Spektrums

Abbildung 5.2 zeigt die unverarbeiteten Rohdaten der Sensoren. Das zeitgemittelte Streulicht folgt einer winkelabhängigen Intensitätsverteilung relativ zu der Polarisationsrichtung des Lasers, welche von der Geometrie des Versuchsaufbaus abhängt.

Diese Verteilung wird durch die Optik auf den Sensor abgebildet. Durch eine hohe Probenkonzentration kann der Laser entlang des Streuvolumens abgeschwächt werden. Je höher die Probenkonzentration, desto mehr wird die Winkelabhängige Intensitätsverteilung zusätzlich von der Helligkeitsverteilung entlang des sich abschwächenden Laserstrahls überlagert. Bleibt die Geometrie des Aufbaus unverändert und bewegt sich die Probenkonzentration innerhalb eines gleichbleibenden Wertebereichs, so ändert sich auch die zeitgemittelte Helligkeitsverteilung nicht. Die Breite und Position des Helligkeitsspektrums dagegen wird zusätzlich von den Sensoreinstellungen und der mittleren Streulichtintensität beeinflusst. Diese Parameter können sich bei jeder Messung ändern. Deshalb wird das Helligkeitsspektrum im ersten Verarbeitungsschritt normiert. Dazu werden aus dem Histogramm des Rohbildes zunächst die Mittelwerte und die Standardabweichung bestimmt und daraus ein Proportionalitätsfaktor und ein Korrekturwert berechnet. Durch Multiplikation jedes einzelnen Helligkeitwertes in einem Bild mit dem Proportionalitätsfaktor kann die Standardabweichung angepasst werden. Durch Addition des Korrekturwertes kann die Position des Mittelwerts verschoben werden. Die Spektren werden in der Breite und dem Lagemaß auf willkürlich festgelegte Größen gesetzt. Das Lagemaß liegt dann bei 1000 und die Standardabweichung bei 115. Weil nach diesem Arbeitsschritt alle verarbeiteten Spektren den gleichen Mittelwert und die gleiche Standardabweichung haben (Abbildung 5.3), ist die nachfolgende Bildverarbeitung unabhängig von den momentanen Sensoreinstellungen und der mittleren Streulichtintensität.



Abbildung 5.2: Die unverarbeiteten Rohdaten eines Bildsensors. Das Streulicht ist wegen der geringen Intensität auf den mittleren Bildbereich konzentriert. Die Anzahl der Messwerte wird dadurch verringert, aber auch kleine Intensitäten sind dadurch noch vermessbar.

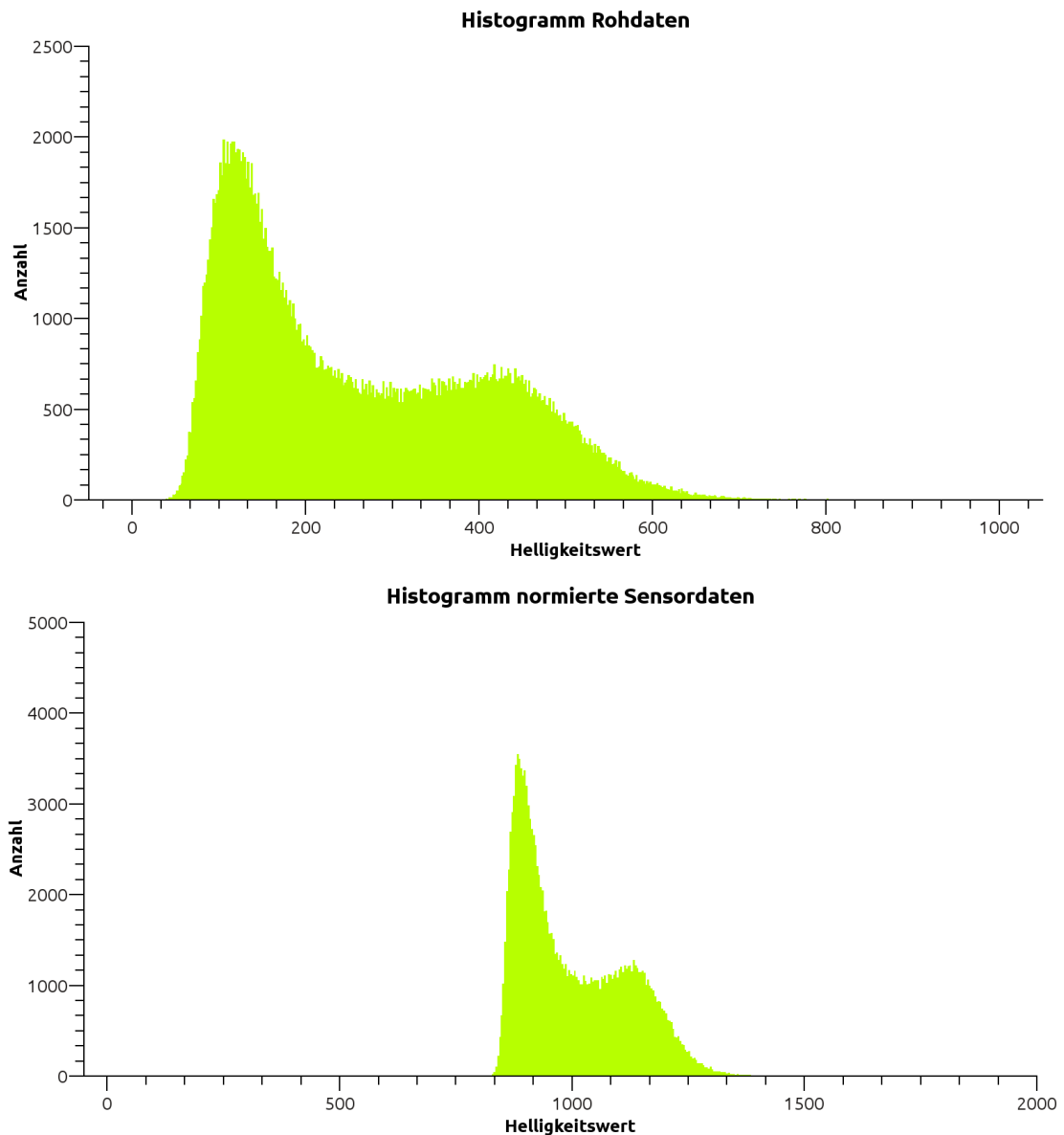


Abbildung 5.3: Das Helligkeitsspektrum der rohen Sensordaten (oben) und das Spektrum der Bilddaten nach der Normierung (unten)

Schritt 2: Normierung der Pixelwerte

Ordnet man die Helligkeitswerte eines einzelnen Pixels über viele Bilder hinweg in einem Histogramm, so ergibt sich genähert eine Normalverteilung. Unterschiedlich belichtete Pixel erzeugen Normalverteilungen, deren Lagemaß und Standardabweichung Proportional zu der mittleren Pixelbelichtung sind. Wegen der Nachweis-schwelle des Sensors und der Verteilung der mittleren Helligkeit auf dem Bild fehlen am unteren Ende der Verteilungen jedoch Werte. Je kleiner die mittlere Belich-

tung und damit das Lagemaß der Verteilung ist, desto größer ist der fehlende Bereich (Abbildung 5.4). Bei einer ausreichend großen mittleren Belichtung des Pixels kann der fehlende Bereich vernachlässigt und eine vollständige Normalverteilung angenommen werden, weil die fehlenden Werte sich wegen ihrer verhältnismäßig kleinen Anzahl kaum auf den Mittelwert oder die Standardabweichung auswirken. Auf die Bilddaten soll die Ergodenhypothese angewendet werden. Eine Voraussetzung für Ergodizität ist, dass sich die einzelnen Bildpunkte in ihren statistischen Eigenschaften wie Mittelwert und Schwankungsbreite nicht unterscheiden. Um das zu gewährleisten, müssen die Helligkeitswerte der einzelnen Pixel normiert werden. Dazu werden im Vorfeld Proportionalitätsfaktoren durch eine Kalibrationsmessung ermittelt. Während dieser Messung wird in jedem Bildpixel über die Helligkeitswerte von 1000 Bildern gemittelt. Diese Bilder haben den ersten Verarbeitungsschritt bereits durchlaufen. Mit Hilfe der so bestimmten mittleren Helligkeitswerte wird dann für jeden Pixel ein Normierungsfaktor berechnet und als Pixelwert in einem zusätzlichen Bild gespeichert. Während der Messung multipliziert das Programm im zweiten Arbeitsschritt die Sensorbilder mit diesem Proportionalitätsfaktorenbild. Dadurch verändert sich die Form des Spektrums des Sensorbildes zu einer annähernden Normalverteilung (Abbildung 5.3). Die Abweichung von einer Gaußkurve lassen sich mit den, wegen der Nachweisschwelle der Sensoren, fehlenden Belichtungswerten erklären. Um die Abweichungen möglichst zu minimieren, werden bei diesem Schritt zusätzlich Pixel mit zu geringer mittlerer Belichtung aussortiert. Dazu setzt das Programm alle Pixel unter einem festgelegten mittleren Belichtungswert in dem Proportionalitätsfaktorenbild gleich Null. Die Grenze, unter der Pixel ignoriert werden, wird hierbei so gewählt, dass ein Drittel der Bildpunkte darüber liegen. Dieser Wert ist anhand der Helligkeitsverteilung auf Abbildung 5.2 abgeschätzt worden. Die hellen Bereiche bedecken etwa ein Drittel des Sensors. Nach der Multiplikation mit dem Proportionalitätsfaktorenbild ist der Wert der zu wenig belichteten Pixel des Sensorbildes an den entsprechenden Positionen dann gleich Null und wird bei der weiteren Datenverarbeitung nicht mehr beachtet.

Schritt 3: Positionsbestimmung

Wie in Kapitel 3 beschrieben, sind die beiden Bildsensoren wegen der ungenauen Justage an dem Strahlteiler um einen festen Translationsvektor versetzt und um einen festen Winkel gegeneinander gedreht. Bei einer Messung mit Fluss verschieben sich die beiden Sensorbilder zusätzlich gegeneinander. Der Betrag dieses Flußvektors ist von der Fließgeschwindigkeit der Probe, und der Verzögerungszeit zwischen den Aufnahmen abhängig. Seine Richtung ist dagegen immer die gleiche. Um während einer Messung Rechenzeit zu sparen, sollten der Drehwinkel und der Translationsvektor zwischen den Bildsensoren sowie der Einheitsflussvektor vorher durch eine Kalibrierung der Apparatur bestimmt werden. Dies erfolgt mit einer beliebigen Probe in ausreichender Konzentration. Wichtig ist hierbei nur, dass ein verarbeitbares Specklebild auf den Sensoren entsteht und sich die Probe durch die Apparatur

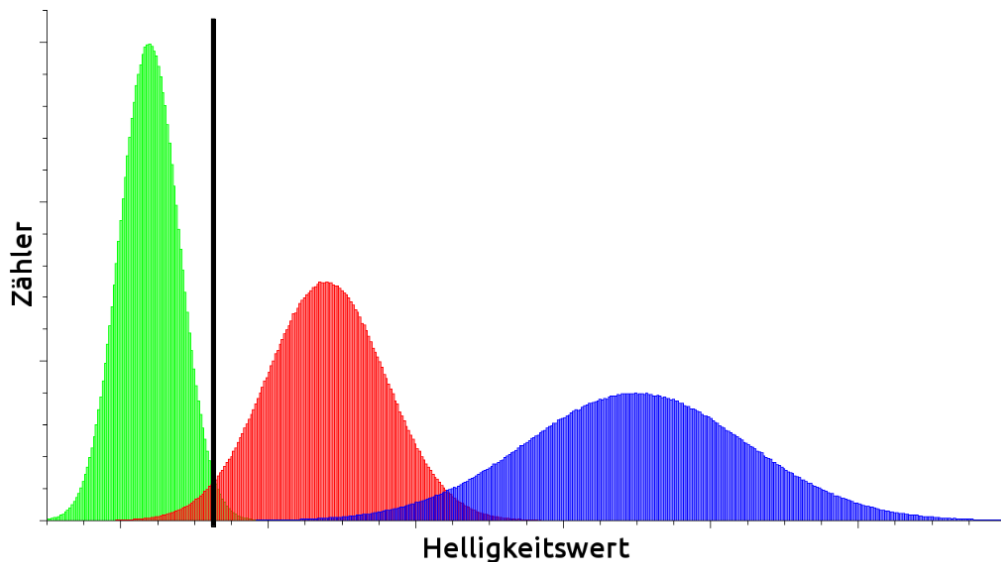


Abbildung 5.4: Eine Skizze mit verschiedenen Helligkeitsverteilungen vor, auf und hinter der Nachweisschwelle des Sensors (dargestellt als schwarzer Strich)

pumpen lässt. Weitere Eigenschaften der Probe sind für diesen Arbeitsschritt nicht wichtig. Der Drehwinkel und der Translationsvektor der Bildsensorpositionen, also der Ursprungspunkt der Flussbewegung, werden aus gleichzeitig aufgenommenen Bildern beider Sensoren bestimmt. Hier ist der Betrag des Flußvektors Null. Zur Ermittlung der relativen Position wird ein Bildausschnitt aus dem ersten Bild an verschiedenen Positionen und unter verschiedenen Drehwinkeln mit dem zweiten Bild verglichen. Es wird die Position gesucht, bei der der Bildausschnitt am besten mit dem zweiten Bild übereinstimmt. Dies geschieht in mehreren Schritten:

- Generierung eines Abtastrasters: Um die Genauigkeit zu erhöhen, und Fehler durch Aliasing-Effekte [34] zu unterdrücken, werden die Pixel des Ausschnitts in vier oder mehr Abschnitte unterteilt. Die Software transformiert die Mittelpunktskoordinaten der Pixelabschnitte aus dem Bildausschnitt des ersten Bildes in ein in dem Koordinatensystem des zweiten Bildes verschobenes und verdrehtes System. Sie bilden im zweiten Bild ein Raster aus Abtastpunkten (Abbildung 5.6). Jeder Punkt des Rasters hat nun sowohl eine Koordinate im zweiten Bild, als auch eine korrespondierende im ersten Bild.
- Erstellen der zu vergleichenden Bildausschnitte: Über die Abtastpunkte wird nun ein Bildausschnitt im zweiten Bild ausgelesen. Dazu werden die Helligkeitswerte an den Abtastpunkten eines Pixels des Abtastrasters gemittelt und als Wert für diesen Bildausschnittpixel gespeichert. Da das Raster der Abtastpunkte einen beliebigen Winkel und eine beliebige Verschiebung zu dem Pixeln des darunterliegenden Bildes hat, können die Abtastpunkte innerhalb eines Pixels des Abtastrasters Werte aus verschiedenen darunter liegenden Bildpixeln auslesen. Ohne die Unterteilung der Abtastrasterpixel in mehrere Abtastpunk-

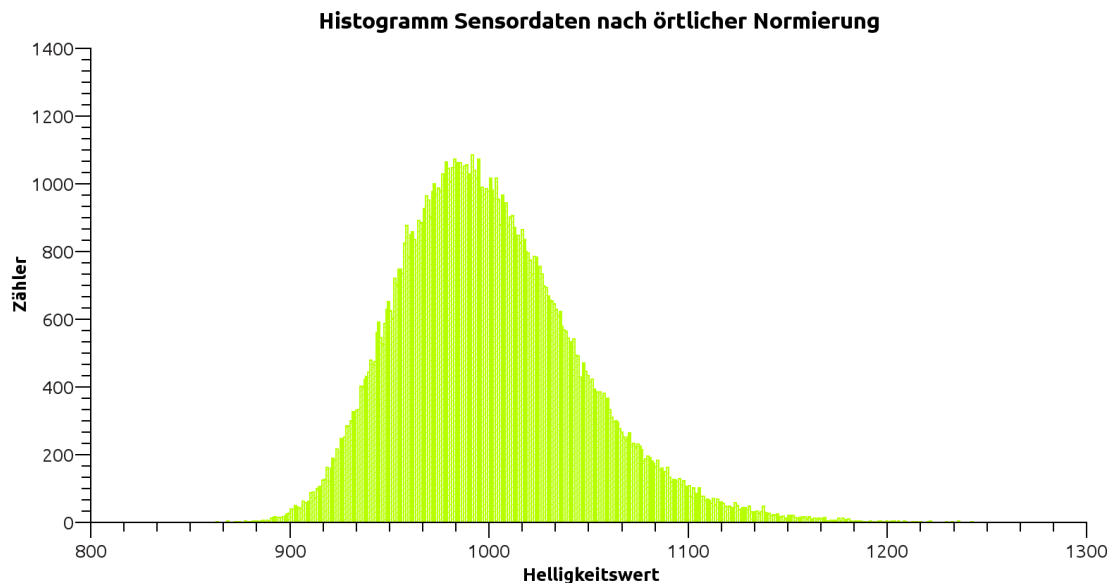


Abbildung 5.5: Das Helligkeitsspektrum nach der Normierung der einzelnen Pixelwerte

te würde nur ein einziger Wert in der Mitte des Pixel ausgelesen, obwohl die Pixelfläche Teile von mehreren Pixeln des darunterliegenden Bildes bedeckt.

- Verkleinerung der Auflösung der Bildausschnitte (Binning): Für jeweils zwei korrespondierende Pixel beider Ausschnitte kann nun ein Korrelationswert oder die Standardabweichung und aus den Werten aller Pixelpaare die entsprechenden Mittelwerte für die gesamten Ausschnitte berechnet werden. Die Berechnung dieser Werte mit Hilfe einzelner, korrespondierender Pixelpaare hat jedoch Nachteile. Die Strukturen der Specklemuster, welche durch die Bildsensoren vermessen werden, sind teilweise kleiner bzw. im Größenbereich eines Bildpixels. Wegen der kleinen Strukturen hat eine geringe Abweichung der Sensorpositionen relativ zum Specklemuster Unterschiede in den resultierenden Bildern zur Folge, obwohl beide Sensoren insgesamt das gleiche Muster sehen. Durch diese Abweichungen verschlechtert sich die Korrelation zwischen den beiden Sensorbildern, bzw. Ausschnitten daraus, beträchtlich (Abbildung 5.7). Aus diesem Grund werden bei der Berechnung des mittleren Korrelationswerts, oder der mittleren Standardabweichung zweier Bildausschnitte immer 4 Pixel auf einem Bildausschnitt zu einem größeren „Pixelbin“ zusammengefasst und gemittelt. Wegen der Mittlung haben die kleineren Strukturen keine Auswirkungen mehr auf die Bilder. Die Bildkorrelation hängt nun von den größeren Strukturen des Interferenzbildes ab. Diese lassen sich auch mit einer um den Faktor 4 verschlechterter Auflösung darstellen.
- Vergleich der Bildausschnitte: Die Helligkeitswerte korrespondierender Pixelbins auf beiden Bildausschnitten werden korreliert oder deren Standardabweichung

chung berechnet (Abbildung 5.6). Die Standardabweichungen oder die Korrelationswerte aller Binpaare werden gemittelt.

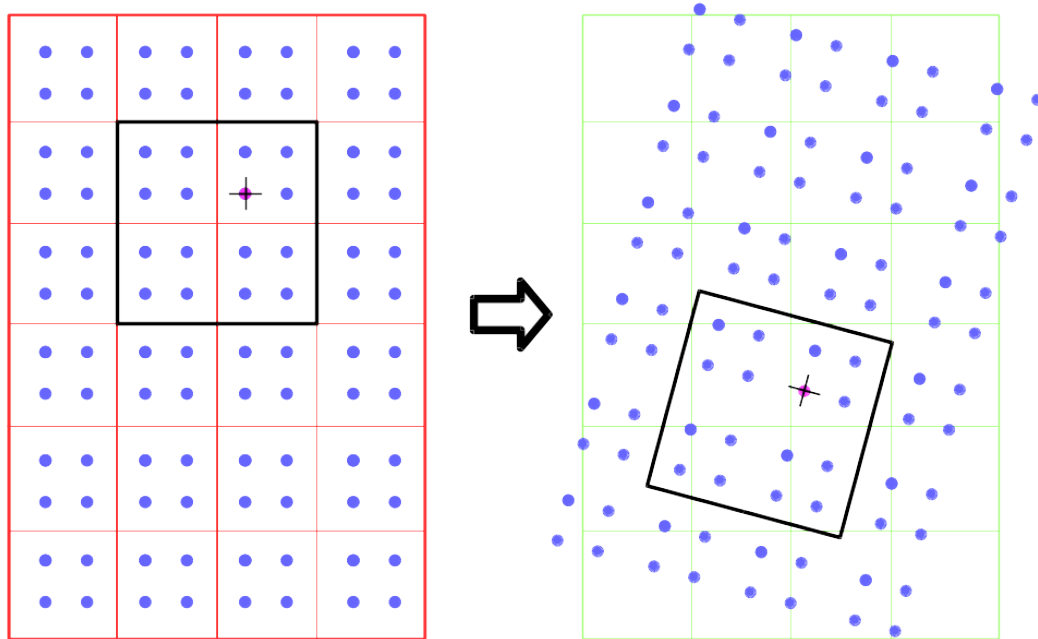


Abbildung 5.6: Skizze der korrespondierenden Abtastraster im Bildausschnitt (die Pixelränder sind durch rote Linien dargestellt) und dem zu vergleichenden Bild (hier sind die Pixelränder durch grüne Linien eingezeichnet). Zur Orientierung ist ein Abtastpunkt mit einem Kreuz markiert). Die schwarze Umrandung begrenzt einen Pixelbin

Der Vorgang wird für viele Positionen und Drehwinkel des Bildausschnitts wiederholt. Bei der optimalen relativen Position ist der mittlere Korrelationswert am größten bzw. die mittlere Standardabweichung am kleinsten. Weil die Bilder aus diskreten Pixeln bestehen, kann die optimale Position jedoch nur mit einer Ungenauigkeit im Bereich von etwa ein bis zwei Pixelbreiten bestimmt werden (Abbildung 5.8). Eine Erklärung hierfür ist das Abtasttheorem [34]. Demnach kann ein Signal nur ohne Fehler wiedergegeben werden, wenn die Abtastrate mindestens doppelt so hoch wie die größte abzutastende Frequenz ist. Dies gilt sowohl für Signale im Zeit-, als auch im Raumbereich. Da die Bildsensoren das kontinuierliche Specklebild mit einem Pixelraster abtasten, nimmt die „Genauigkeit“ der resultierenden Bilder unter einer Länge von zwei Pixeln stark ab. Bei der Kalibrierung des Systems, also der Bestim-

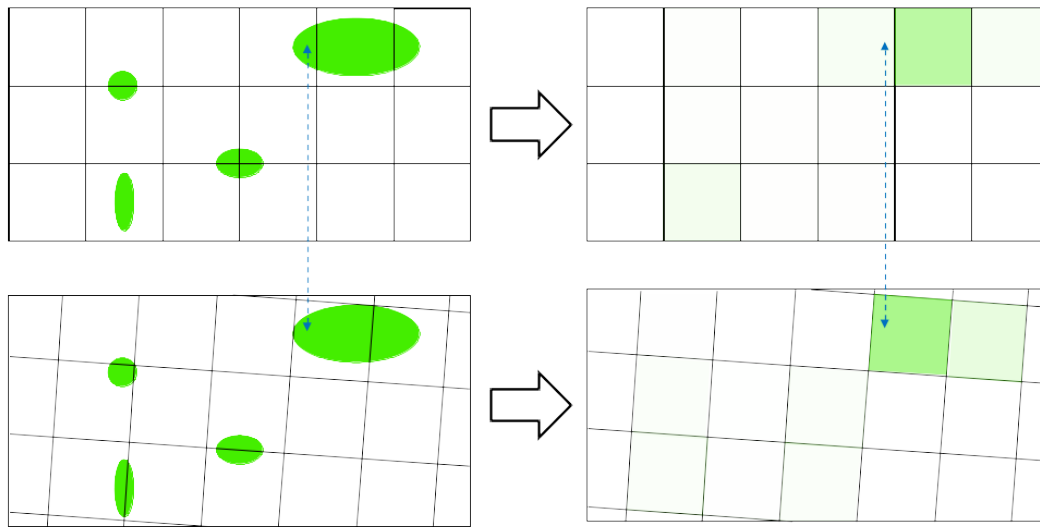


Abbildung 5.7: In den Bildern entstehen Abweichungen durch eine zu geringe örtliche Abtastrate. Kleine Specklestrukturen können nicht aufgelöst werden.

mung der relativen Sensorpositionen am Strahlteiler und des Flusseinheitsvektors, wird wegen der ungenauen Positionsbestimmung das Verfahren jeweils an mehreren Bildpaaren wiederholt und die aus diesen Messungen gemittelte Position verwendet. Die Kalibrierung erfolgt bei eingeschaltetem Probenfluss. Zunächst wird die relative Position am Strahlteiler, und damit die Ursprungsposition der Flussbewegung ermittelt. Die Bildpaare werde dazu gleichzeitig aufgenommen. Danach ermittelt das Programm die relative Position der Bilder mit möglichst langer Verzögerungszeit und berechnet daraus den Flusseinheitsvektor. Die zeitkritische Bestimmung der relativen Bildpositionen während einer Flussmessung verkürzt sich nach dieser Kalibrierung signifikant, weil die relative Position der Sensorbilder nur noch ausgehend von dem Ursprungspunkt, entlang des Flussvektors, gesucht werden muss. Aber auch hier ergibt sich wieder eine Ungenauigkeit von 1-2 Pixeln um die optimale Position. In (Abbildung 5.9) ist der Verlauf der Korrelationswerte gegen die relative Bildposition entlang der Flussverschiebung, welche in x-Richtung verläuft, aufgetragen. Die Werte verhalten sich wie eine Lorentzkurve mit abgeschnittener Spitze. Die Mitte der Kurve und damit ihr Maximum kann durch einen Fit mit

einer Lorentzverteilung ermittelt werden. Dies erfordert jedoch einen relativ großen Rechenaufwand. Einfacher ist es, die Symmetrie der Verteilung auszunutzen. Dabei werden auf den Flanken vor und nach dem Plateau der Verteilung jeweils Punkte von etwa gleicher Höhe gesucht und deren Position entlang der x-Achse gemittelt. Aus 100 solcher Werte wird danach der Mittelwert und damit die optimale Position berechnet. Durch dieses Verfahren verkleinert sich der Fehler der Positionsbestimmung, er ist aber zusätzlich von dem mittleren Korrelationswert der Bilder abhängig. Je schlechter die Bildkorrelation, desto asymmetrischer wird der Werteverlauf in Abbildung 5.9. Die Standardabweichungen der Positionsbestimmung bewegen sich deshalb in Abhängigkeit der mittleren Korrelation zwischen 0,1 und 1 Pixelbreiten (genauer wird dies in Unterabschnitt 6.3.1 untersucht). Während der Messung besteht also der dritte Verarbeitungsschritt aus der Positionsbestimmung entlang der Fließrichtung unter Ausnutzung der Symmetrie des Verlaufs der Korrelationswerte.

Schritt 4: Berechnung des Korrelationswerts

Mit der nun bekannten relativen Bildposition wird das unter Schritt 3 beschriebene Verfahren auf die vollen Bilder angewendet. Im Gegensatz zu den Bildausschnitten müssen die Berechnungen jedoch nur einmal durchgeführt werden. Der so erhaltene mittlere Korrelationswert und damit die Amplitude der Autokorrelationsfunktion zu der entsprechenden Korrelationszeit ist vom Mittelwert und der Standardabweichung des Belichtungswertespektrums in den Bildern abhängig. Im Idealfall sollten das Maximum und das Minimum der $g_2(q, \tau)$ Autokorrelationsfunktion nach der Normierung zwischen 2 und 1 liegen. Nach dem Verschiebungssatz (Abschnitt 2.4) ist dies der Fall, wenn die Varianz gleich dem Quadrat des Mittelwerts ist. Um dies zu erreichen, wäre es am naheliegendsten die Belichtungswerte direkt so zu normieren. Dies würde nur eine Additionsoperation pro Pixelwert bei Schritt 2 mehr erfordern, um den Mittelwert der Belichtungswerte Verteilung entsprechend zu verschieben. Die Normierung wird jedoch bei allen Bildpaaren gleich angewendet. Auf Veränderungen des Bildspektrums, zum Beispiel durch nicht kohärentes Streulicht, könnte nicht reagiert werden und diese Änderungen würden sich in der Autokorrelationsfunktion widerspiegeln. Es ist daher sinnvoller jedes Bilderpaar einzeln zu behandeln. Auch hier gibt es die Möglichkeit, Mittelwert und Varianz der Bildspektren zu berechnen, und diese danach entsprechend anzupassen. Dies erfordert jedoch Rechenoperationen an jedem einzelnen Pixelwert und damit einen hohen Rechenaufwand. Aus diesem Grund wurde eine Methode entwickelt, den mittleren Korrelationswert zweier Bilder so umzurechnen, dass die Autokorrelationsfunktion korrekt normiert ist. Diese kommt mit wesentlich weniger Berechnungen aus:

I_{A1} in dem Pixelbin mit der Nr. 1 gemessene Streulichtintensität. Dieser befindet sich auf Bildsensor A

U Versatz des Mittelwerts der Streulichtverteilung von dem optimalen Mittelwert

K_{A1} Streulichtanteil mit dem optimalen Mittelwert in dem Pixelbin Nr. 1 auf Bild-

sensor A

Die in einem Pixelbin gemessene Streulichtintensität ist eine Summe aus den optimal normierten Belichtungswerten und einem konstanten Wert.

$$I_{A1} = U + K_{A1} \quad (5.12)$$

$$I_{B1} = U + K_{B1} \quad (5.13)$$

Die mittleren Belichtungswerte der Sensoren und der optimale Mittelwert sind nach der Normierung der Sensorspektren für beide Sensoren gleich.

$$\langle I_A \rangle = \langle I_B \rangle = \langle I \rangle \quad (5.14)$$

$$\langle K_A \rangle = \langle K_B \rangle = \langle K \rangle \quad (5.15)$$

Berechnung eines Korrelationswertes :

Das Produkt aus den Messwerten korrespondierender Pixelbins wird gebildet und dann über die gesamte Sensorfläche gemittelt.

$$I_{A1} * I_{B1} = (U + K_{A1})(U + K_{B1}) = U^2 + UK_{A1} + UK_{B1} + K_{A1}K_{B1} \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned} \langle I_A * I_B \rangle_{\tau} = & \frac{N * U^2}{N} + \frac{UK_{A1} + UK_{A2} + UK_{A3} + \dots + UK_{AN}}{N} + \\ & + \frac{UK_{B1} + UK_{B2} + UK_{B3} + \dots + UK_{BN}}{N} + \frac{K_{A1}K_{B1} + K_{A2}K_{B2} + K_{A3}K_{B3} + \dots + K_{AN}K_{BN}}{N} \end{aligned} \quad (5.17)$$

$$= \langle U^2 \rangle + U \langle K_A \rangle + U \langle K_B \rangle + \langle K_A * K_B \rangle_{\tau} \quad (5.18)$$

$$= \langle U^2 \rangle + 2U \langle K \rangle + \langle K_A * K_B \rangle_{\tau} \quad (5.19)$$

Es besteht aus einem konstanten Teil und einem von der Korrelationszeit abhängigen Teil.

Das Quadrat des Mittelwerts:

$$\langle I_A \rangle^2 = \langle (U_A + K_A) \rangle^2 \quad (5.20)$$

$$= \left(\frac{U_{A1} + U_{A2} + U_{A3} + \cdots + U_{AN}}{N} + \frac{K_{A1} + K_{A2} + K_{A3} + \cdots + K_{AN}}{N} \right)^2 \quad (5.21)$$

$$= (\langle U_A \rangle + \langle K_A \rangle)^2 = \langle U \rangle^2 + 2U \langle K \rangle + \langle K \rangle^2 \quad (5.22)$$

Der Mittelwert der Quadrate:

$$\langle I_A^2 \rangle = \langle (U_A + K_A)^2 \rangle = \langle U_A^2 + 2U_A K_A + K_A^2 \rangle \quad (5.23)$$

$$= \langle U^2 \rangle + 2U \langle K \rangle + \langle K^2 \rangle \quad (5.24)$$

Der Maximalwert 2 wird von $g_2(q, \tau)$ erreicht, wenn der Korrelationswert gleich dem Mittelwert der Quadrate ist [6, 73].

$$g_2(q, 0) = \frac{\langle K^2 \rangle}{\langle K \rangle^2} = 2 \quad (5.25)$$

Dies wird ausgenutzt um $g_2(q, \tau)$ ohne den Versatz der Belichtungswerte zu berechnen:

$$\frac{\langle I^2 \rangle}{\langle I \rangle^2} = \frac{\langle U^2 \rangle + 2U \langle K \rangle + \langle K^2 \rangle}{\langle U \rangle^2 + 2U \langle K \rangle + \langle K \rangle^2} \quad (5.26)$$

verwende:

$$\langle I^2 \rangle = C \quad (5.27)$$

$$\langle I \rangle^2 = D \quad (5.28)$$

$$\langle U^2 \rangle + 2U \langle K \rangle = x \quad (5.29)$$

$$\rightarrow \frac{C - x}{D - x} = 2 = \frac{\langle K^2 \rangle}{\langle K \rangle^2} \quad (5.30)$$

$$C - x = 2D - 2x \quad (5.31)$$

$$x = 2D - C = 2 \langle I \rangle^2 - \langle I^2 \rangle \quad (5.32)$$

Sind also die Werte des mittleren Quadrats und des Quadrats des Mittelwertes der Belichtungswerte auf den Bildern bekannt, so kann der Versatz weggerechnet werden. Denn:

$$\langle I_A * I_B \rangle_\tau = \langle U^2 \rangle + 2U \langle K \rangle + \langle K_A * K_B \rangle_\tau = x + \langle K_A * K_B \rangle_\tau \quad (5.33)$$

$$\rightarrow g_2(q, \tau) = \frac{\langle I_A * I_B \rangle_\tau - (2 \langle I \rangle^2 - \langle I^2 \rangle)}{\langle I \rangle^2 - (2 \langle I \rangle^2 - \langle I^2 \rangle)} = \frac{\langle K_A * K_B \rangle_\tau}{\langle K \rangle^2} \quad (5.34)$$

Die Basislinie der resultierenden $g_2(q, \tau)$ Autokorrelationsfunktion liegt bei jeder mit dieser Datenverarbeitung durchgeführten Messung bei 1 (Kapitel 7). Wegen der statistischen Streuung treten auch Korrelationswerte kleiner als 1 auf. Deshalb wird bei der weiteren Auswertung nicht die $g_1(q, \tau)$ Autokorrelationsfunktion, bei der negative Ausdrücke unter der Wurzel entstehen würden, sondern deren Quadrat verwendet.

5.2.3 Alternative Bildverarbeitung

Während der Versuche für diese Arbeit wurden die Daten wie in Unterabschnitt 5.2.2 beschrieben verarbeitet. Es gibt jedoch noch einen alternativen, etwas abgewandelten Weg der Datenverarbeitung mit geringerem Rechenaufwand.

Die in Unterabschnitt 5.2.2 beschriebene Vorgehensweise berücksichtigt die Ergodenhypothese durch eine pixelweise Normierung der Bilddaten. Alternativ und mit Abstrichen bei der Vergleichbarkeit der AKF, kann jedoch auf Schritt 2 und 4 der Datenverarbeitung verzichtet werden. Ohne die pixelweise Normierung der Bilddaten hat das Spektrum nicht die gleichen statistische Eigenschaften wie das einer seriellen Messung mit nur einem Detektor. Die obere und untere Grenze der $g_2(\tau)$ -Autokorrelationsfunktion verschiebt sich. Da Schritt 4 einen Verlauf der $g_2(\tau)$ -Funktion zwischen 1 und 2 voraussetzt, ist dessen Anwendung ohne die pixelweise Normierung, welche den Verlauf der $g_2(\tau)$ -Autokorrelationsfunktion zwischen 1 und 2 als Folge hat, nicht mehr sinnvoll. Folgend eine Herleitung der Unterschiede zwischen den $g_2(\tau)$ -Autokorrelationsfunktionen einer Messung mit und ohne Pixelnormierung:

$g_{2m}(\tau)$ ist die Autokorrelationsfunktion der nicht pixelnormierten Daten.

$$g_{2m}(\tau) = \frac{\langle I_m(t) I_m(t + \tau) \rangle}{\langle I_m(t) \rangle^2} \quad (5.35)$$

Der gemittelte Korrelationswert $\langle I_m(t)I_m(t + \tau) \rangle$ lässt sich durch mehrere Summen von Pixeln ausdrücken. Die Pixel innerhalb einer dieser Summen wurden alle mit dem gleichen Wert k_x normiert. In einem Bild finden sich für einen Normierungswert immer mehrere Pixel. Diese werden jeweils summiert. Diese Summen bilden dann den gemittelten Korrelationswert.

$$\begin{aligned} \langle I_m(t)I_m(t + \tau) \rangle &= \frac{\sum_m^N I_m(t)I_m(t + \tau)}{N} = \frac{\sum(k_p \sum_{ip}^{N_p} I_{ip}(t)I_{ip}(t + \tau))}{\sum N_p} \\ &= \frac{k_1 \sum_i^{N_1} I_i(t)I_i(t + \tau) + k_2 \sum_j^{N_2} I_j(t)I_j(t + \tau) + k_3 \sum_l^{N_3} I_l(t)I_l(t + \tau) + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} \end{aligned} \quad (5.36)$$

Die einzelnen Summen lassen sich durch einen mit einer Konstanten skalierten Mittelwert, zu dem ein Offset addiert ist, darstellen. Der Mittelwert ist hierbei bei allen Summen gleich.

$$\begin{aligned} \langle I_m(t)I_m(t + \tau) \rangle &= \frac{k_1 \sum_i^{N_1} I_i(t)I_i(t + \tau)}{N_1(1 + N_2N_1^{-1} + N_3N_1^{-1} + \dots)} \\ &+ \frac{k_2 \sum_i^{N_1} I_i(t)I_i(t + \tau)}{N_2(N_1N_2^{-1} + 1 + N_3N_2^{-1} + \dots)} + \dots \end{aligned} \quad (5.37)$$

$$\begin{aligned} &= \left(\frac{k_1}{(1 + N_2N_1^{-1} + N_3N_1^{-1} + \dots)} \right) \frac{\sum_i^{N_1} I_i(t)I_i(t + \tau)}{N_1} \\ &+ \left(\frac{k_2}{(N_1N_2^{-1} + 1 + N_3N_2^{-1} + \dots)} \right) \frac{\sum_i^{N_1} I_i(t)I_i(t + \tau)}{N_2} + \dots \end{aligned} \quad (5.38)$$

Die Konstanten und Offsetwerte lassen sich ausklammern und zusammenfassen.

$$= (C_1 \langle I(t)I(t + \tau) \rangle + O_1) + (C_2 \langle I(t)I(t + \tau) \rangle + O_2) + \dots \quad (5.39)$$

$$= \langle I(t)I(t + \tau) \rangle (C_1 + C_2 + \dots) + (O_1 + O_2 + \dots) \quad (5.40)$$

$$= \langle I(t)I(t + \tau) \rangle C_k + O_k \quad (5.41)$$

Das Quadrat des Mittelwerts der nicht pixelnormierten Daten kann durch ein mit einer Konstanten skalierten Quadrat des Mittelwerts von pixelnormierten Daten ersetzt werden.

$$\langle I_m(t) \rangle^2 = C_m \langle I(t) \rangle^2 \quad (5.42)$$

Für die $g_{2m}(\tau)$ -Funktion folgt dann:

$$g_{2m}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle C_k + O_k}{C_m \langle I(t) \rangle^2} = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} K_1 + \frac{K_2}{\langle I(t) \rangle^2} = g_2(\tau) K_1 + \frac{K_2}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (5.43)$$

Die $g_2(\tau)$ -Funktion der nicht pixelnormierten Daten entspricht der $g_2(\tau)$ -Funktion der gleichen Daten mit Pixelnormierung, skaliert mit einer Konstanten und verschoben um einen, von der mittleren Belichtung abhängigen, Offset-Wert. Es ist daher ausreichend Schritt 1 in Unterabschnitt 5.2.2 auszuführen, um die AKF bestimmen zu können. Da der Offset zur Nulllinie zunächst unbekannt ist, muss entweder die komplette AKF bis zu ihrer Grundlinie aufgenommen oder die Grundlinie zusätzlich vermessen werden. Erst dann lässt sich die Abklingzeit durch den Fit mit einer auf die nicht pixelnormierten Daten angepassten Modellfunktion bestimmen.

$$g_2(\tau) = \frac{g_{2m}(\tau) - \frac{K_2}{\langle I(t) \rangle^2}}{K_1} \quad (5.44)$$

$$\sqrt{g_2(\tau) - 1} = g_1(\tau) \quad (5.45)$$

$$g_1^2(\tau) = \frac{g_{2m}(\tau) - \frac{K_2}{\langle I(t) \rangle^2}}{K_1} - 1 \quad (5.46)$$

Wegen der Anwendung von Schritt 1 der Datenverarbeitung ist $\langle I(t) \rangle$ bei allen Bildern gleich und kann als Konstante behandelt werden

$$g_1^2(\tau) = \frac{g_{2m}(\tau)}{K_1} - \frac{\frac{K_2}{\langle I(t) \rangle^2}}{K_1} - 1 = \frac{g_{2m}(\tau)}{K_1} - K_3 \quad (5.47)$$

$$\Rightarrow g_{2m}(\tau) = K_1(g_1^2(\tau) + K_3) = K_1 g_1^2(\tau) + K_4 \quad (5.48)$$

Die zur Auswertung der pixelnormierten Daten verwendeten Modellfunktionen müssen also mit einem Parameter skaliert, und danach muss ein Offsetparameter addiert werden. Dann können damit auch nicht pixelnormierten Daten ausgewertet werden.

5.2.4 Berechnung der Partikelgröße

Die weitere Datenverarbeitung erfolgt mit Hilfe des Programms „QtiPlot (v0.9.9.6)“ (ähnlich „Origin“) zum Fitten der Korrelationswerte (Unterabschnitt 2.2.10), und einem ODF Tabellenkalkulationsdokument (ähnlich Microsoft Excel-Datenblatt) zur Berechnung der Partikelgrößen. Es werden zwei Verfahren verwendet:

5.2.4.1 Die Kumulanten Analyse

Hierbei wird die Autokorrelationsfunktion durch eine Reihenentwicklung, welche nach dem zweiten Glied abbricht, gefittet.

Die Modellfunktion lautet:

$$g_1^2(q, \tau) = A^2 * \exp(2(-\kappa_1\tau + \frac{1}{2!}\kappa_2\tau^2)) + y_0 \quad (5.49)$$

Aus dem daraus gewonnenen Parameter κ_1 und dem Streuvektor q des Streuwinkels θ in einem Medium mit dem Brechungsindex n_D

$$|\vec{q}| = q = \frac{4\pi n_D \sin(\frac{\theta}{2})}{\lambda} \quad (5.50)$$

wird der mittlere Diffusionskoeffizient $\langle D \rangle$ berechnet:

$$\langle D \rangle = \frac{\kappa_1}{q^2} \quad (5.51)$$

Durch Gleichsetzen mit der Stokes Einstein Gleichung:

$$\langle D \rangle = \frac{k_B T}{6\pi\eta(T) \langle R_H \rangle} \quad (5.52)$$

wird der mittlere hydrodynamische Radius $\langle R_H \rangle$ bestimmt.

Der dazu nötige Wert für die Viskosität $\eta(T)$ wird wie folgt ermittelt:

Es werden folgende Werte aus [51] für Wasser verwendet:

$$\eta(20^\circ\text{C}) = 1001,6 \mu\text{Pa} * \text{s}$$

$$\eta(25^\circ\text{C}) = 890,02 \mu\text{Pa} * \text{s}$$

Um aus diesen beiden Werten eine Temperaturabhängigkeit der Viskosität zu errechnen, wird zunächst ein von der Temperatur abhängiger, linearer Verlauf zwischen den Werten angenommen.

Lineare Näherung: $\eta(T) = mT + b$

bestimme m :

$$\begin{aligned} m &= \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{890,02 \mu\text{Pa} * \text{s} - 1001,6 \mu\text{Pa} * \text{s}}{25^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}} \\ &= \frac{-111,58 \mu\text{Pa} * \text{s}}{5\text{K}} = -22,316 \frac{\mu\text{Pa} * \text{s}}{\text{K}} \end{aligned} \quad (5.53)$$

bestimme b :

$$b = \eta(T) - mT = 890,02 \mu\text{Pa} * \text{s} - (-22,316 \frac{\mu\text{Pa} * \text{s}}{\text{K}} * 298,15\text{K}) = 7543,5 \mu\text{Pa} * \text{s}$$

$$(5.54)$$

$$\eta(T) = 7543,5 \mu Pa * s - 22,316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T \quad (5.55)$$

für den mittleren hydrodynamischen Radius ergibt sich damit:

$$\langle R_H \rangle = \frac{k_B T}{6\pi(7543,5 \mu Pa * s - 22,316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T) \kappa_1} \quad (5.56)$$

$$= \frac{k_B T q^2}{6\pi(7543,5 \mu Pa * s - 22,316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T) \kappa_1} \quad (5.57)$$

Zur Fehlerrechnung wird die gaußsche Fehlerfortpflanzung verwendet:

$$\begin{aligned} \Delta R_H = & \left[\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{k_B T q^2}{6\pi(7543,5 \mu Pa * s - 22,316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T) \kappa_1} \Delta T \right)^2 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial}{\partial \kappa_1} \frac{k_B T q^2}{6\pi(7543,5 \mu Pa * s - 22,316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T) \kappa_1} \Delta \kappa_1 \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.58) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} = & \left[\left(\frac{k_B q^2}{6\pi(7543,5 \mu Pa * s - 22,316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T) \kappa_1} - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{k_B T q^2}{(6\pi(7543,5 \mu Pa * s - 22,316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T) \kappa_1)^2} 6\pi \kappa_1 (-22,316 \frac{\mu Pa * s}{K}) \right) \Delta T \right]^2 + \\ & + \left(\frac{k_B T q^2}{(6\pi(7543,5 \mu Pa * s - 22,316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T) \kappa_1)^2} \right. \\ & \left. * 6\pi(7543,5 \mu Pa * s - 22,316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T) \Delta \kappa_1 \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.59) \end{aligned}$$

Mit den Parametern k_1 und k_2 kann die Verteilungsfunktion des Diffusionskoeffizienten σ_D berechnet werden (Abschnitt 2.2).

$$\sigma_D = \sqrt{\frac{\kappa_2}{\kappa_1^2}} \quad (5.60)$$

In [45, 20] wurde $\sigma_D^2 = \mu_2 = \frac{\kappa_2}{\kappa_1^2}$ verwendet. Dieser Wert wird deshalb auch hier bei der Partikelgrößenbestimmung zum Vergleich der Ergebnisse berechnet.

5.2.4.2 Das biexponentielle Modell

Es wird von zwei getrennten Partikelfractionen in der Probe ausgegangen.

Die Modell-Autokorrelationsfunktion lautet:

$$g_1^2(q, \tau) = \left[A_1 \exp(-D_1 q^2 \tau) + A_2 \exp(-D_2 q^2 \tau) \right]^2 \quad (5.61)$$

Streuvektor des Streuwinkels θ mit dem Brechungsindex n_D :

$$|\vec{q}| = q = \frac{4\pi n_D \sin(\frac{\theta}{2})}{\lambda} \quad (5.62)$$

$$D_1 = \frac{1}{q^2 t_1} \quad (5.63)$$

$$D_2 = \frac{1}{q^2 t_2} \quad (5.64)$$

$$\Delta D_x = \sqrt{\left(-\frac{q^2}{(q^2 t_x)^2} \Delta t_x \right)^2} \quad (5.65)$$

Die Fitfunktion für den dynamischen Strukturfaktor lautet:

$$g_1^2(q, \tau) = \left[A_1 \exp\left(-\frac{\tau}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{\tau}{t_2}\right) \right]^2 + y_0 \quad (5.66)$$

Die Berechnung der Partikelgröße der einzelnen Fraktionen erfolgt mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta(T)R_H} \quad (5.67)$$

Die Viskosität $\eta(T)$ errechnet sich wie beim einfach exponentiellen Modell

$$\eta(T) = 7543,5 \mu Pa * s - 22,316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T \quad (5.68)$$

Hydrodynamischer Radius der einzelnen Partikelfractionen:

$$R_{Hx} = \frac{k_B T}{6\pi(7543,5 \mu Pa * s - 22,316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T) D_x} \quad (5.69)$$

$$= \frac{k_B T q^2 t_x}{6\pi(7543, 5\mu Pa * s - 22, 316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T)} \quad (5.70)$$

Zur Fehlerrechnung wird die gaußsche Fehlerfortpflanzung verwendet:

$$\Delta R_{Hx} = \left[\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{k_B T q^2 t_x}{6\pi(7543, 5\mu Pa * s - 22, 316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T)} \Delta T \right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial t_x} \frac{k_B T q^2 t_x}{6\pi(7543, 5\mu Pa * s - 22, 316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T)} \Delta t_x \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.71)$$

$$= \left[\left(\frac{k_B q^2 t_x}{6\pi(7543, 5\mu Pa * s - 22, 316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T)} - \frac{k_B T q^2 t_x}{(6\pi(7543, 5\mu Pa * s - 22, 316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T))^2} 6\pi(-22, 316 \frac{\mu Pa * s}{K}) \Delta T \right)^2 + \left(\frac{k_B T q^2}{6\pi(7543, 5\mu Pa * s - 22, 316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T)} \Delta t_x \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.72)$$

Berechnung des mittleren hydrodynamischen Radius: Die einzelnen Diffusionskoeffizienten werden mit der Streulichtintensität der einzelnen Partikelfractionen gewichtet. Diese sind proportional zu A_1 und A_2 [73]:

$$\langle D \rangle = \frac{A_1 D_1 + A_2 D_2}{A_1 + A_2} \quad (5.73)$$

$$\Delta \langle D \rangle = \left[\left(\frac{A_1}{A_1 + A_2} \Delta D_1 \right)^2 + \left(\frac{A_2}{A_1 + A_2} \Delta D_2 \right)^2 + \left(\left(\frac{D_1}{A_1 + A_2} - \frac{A_1 D_1 + A_2 D_2}{(A_1 + A_2)^2} \right) \Delta A_1 \right)^2 + \left(\left(\frac{D_2}{A_1 + A_2} - \frac{A_1 D_1 + A_2 D_2}{(A_1 + A_2)^2} \right) \Delta A_2 \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.74)$$

$$\langle R_H \rangle = \frac{k_B T}{6\pi(7543, 5\mu Pa * s - 22, 316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T) \langle D \rangle} \quad (5.75)$$

$$\Delta \langle R_H \rangle = \left[\left(\frac{k_B}{6\pi(7543, 5\mu Pa * s - 22, 316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T) \langle D \rangle} - \frac{k_B T}{(6\pi(7543, 5\mu Pa * s - 22, 316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T) \langle D \rangle)^2} (-22, 316 \frac{\mu Pa * s}{K}) 6\pi \langle D \rangle \Delta T \right)^2 + \left(-\frac{k_B T}{(6\pi(7543, 5\mu Pa * s - 22, 316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T) \langle D \rangle)^2} * 6\pi(7543, 5\mu Pa * s - 22, 316 \frac{\mu Pa * s}{K} * T) \Delta \langle D \rangle \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.76)$$

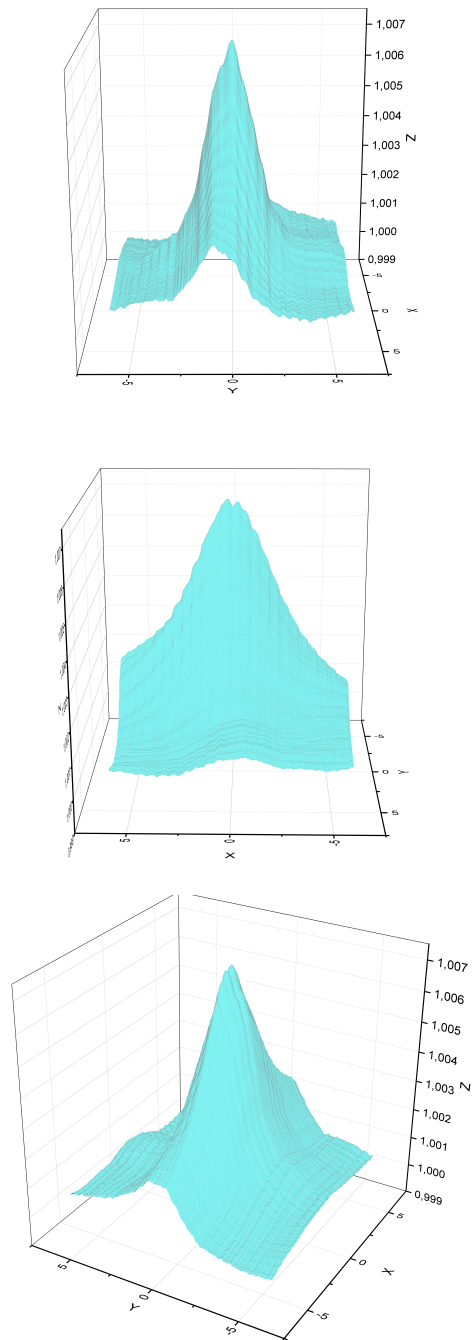


Abbildung 5.8: Ein 3D-Plot der Korrelationswerte um die am besten korrelierende relative Position der Bilder. Aufgrund der Sensoroptik werden die horizontale und die vertikale Raumrichtung unterschiedlich abgebildet. Hier verlaufen auch die Korrelationswerte unterschiedlich.

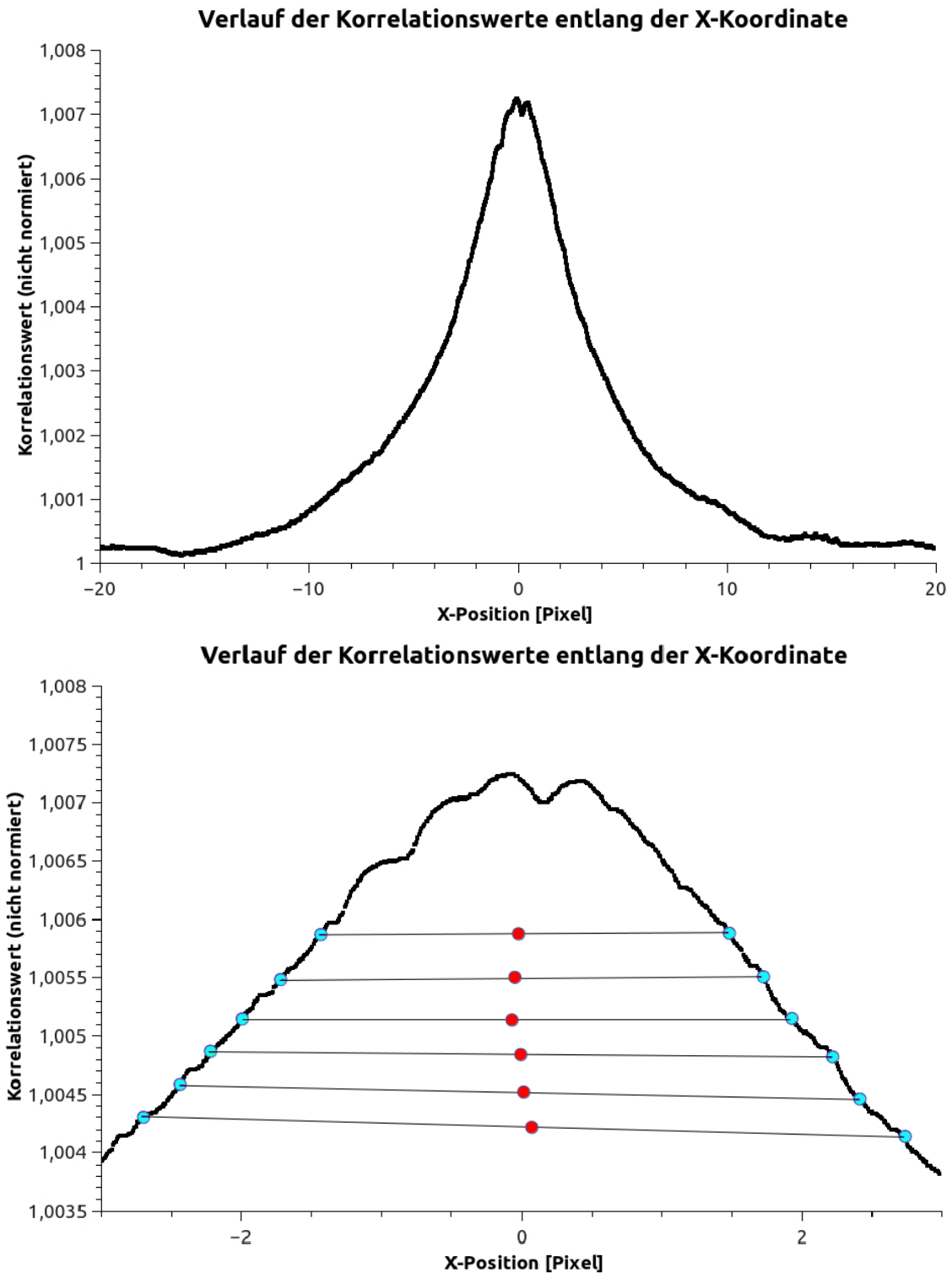


Abbildung 5.9: Verteilung der Korrelationswerte entlang des Flusses in x-Richtung (oben). Die abgeflachte Spitze ist im unteren Bild vergrößert dargestellt. An den Flanken werden sich gegenüberliegende Punkte gleicher Höhe gesucht (hellblau), und jeweils über ihre x-Koordinaten gemittelt. Aus den so berechneten Punkten (rot) wird das Maximum der Verteilung bestimmt.

6 Versuche zu Aufbau und Messprinzip

6.1 Vor- und Nachbereitung einer Messung

Zunächst wird in die gesäuberte Apparatur ein frischer Spritzenfilter¹ eingesetzt und außer dem Ausgleichsgefäß alles mit entionisiertem Wasser gefüllt. Das Ausgleichsgefäß wird mit der jeweiligen nicht vorgefilterten Partikelstammlösung und Wasser auf 10ml aufgefüllt und 4min ins Ultraschallbad gestellt. Danach wird es wieder in die Apparatur eingesetzt. Jetzt wird alles mindestens fünf Minuten mit einem Durchfluss von 50ml/min im Kreis gepumpt. Der Inhalt passiert dadurch mehrmals den Filter und die Partikel können sich durch Mischung im Probengläschen und der Streuküvette in der Apparatur verteilen. Staubteilchen, der Filtervorlauf und Partikelagglomerate werden so aus dem Kreislauf entfernt. Je nach Partikelgröße muss die Filterzeit möglicherweise verlängert werden, weil immer ein gewisser Teil der Partikelagglomerate den Filter passiert. Nach der Messung wird der Filter ausgebaut und das System mit einer Helmanexlösung und entionisiertem Wasser gespült. Die für eine Messung nötige Partikelkonzentration variiert je nach Größe und Material der Probenpartikel. Sie wurde für die einzelnen Proben durch wiederholtes Zugeben von Stammlösung in den Messkreislauf ermittelt.

6.2 Bestimmung der Flussgeschwindigkeit einer fließenden Probe

Mit einer Ludox TM-50 Probe (Hersteller: Grace Davison, $c = 14g/L$) wird bei einem Fluss von 50ml/min für 20 verschiedene Korrelationszeiten von $0\mu s$ bis $190\mu s$ der relative Versatz zwischen den Sensorbildern bestimmt. Die Positionsbestimmung erfolgt dabei wie in (Abschnitt 5.2.2) beschrieben. Für jede Korrelationszeit werden 600 Messungen durchgeführt. Aus allen bei einer Korrelationszeit bestimmten Abstandswerten wird der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.1 aufgetragen. Die Software ist unabhängig von den

¹JETI Syringefilters, Part#: YNY33300N, LOT#: 12064712, Material: Nylon, Pore size: 3.0um, Diameter: 33mm

Maßen der verwendeten Sensoren. Deshalb ist der relative Abstand in Pixel angegeben. Durch einen lineare Fit wird die relative Bewegungsgeschwindigkeit der Bilder auf den Sensoren bestimmt, und über die aus dem Sensordatenblatt bekannte Pixelgröße von $6\mu\text{m}$ und den Vergrößerungsfaktor der Optik zwischen Streuvolumen und Sensoren von 4 in die Flussgeschwindigkeit v des fließenden Mediums umgerechnet.

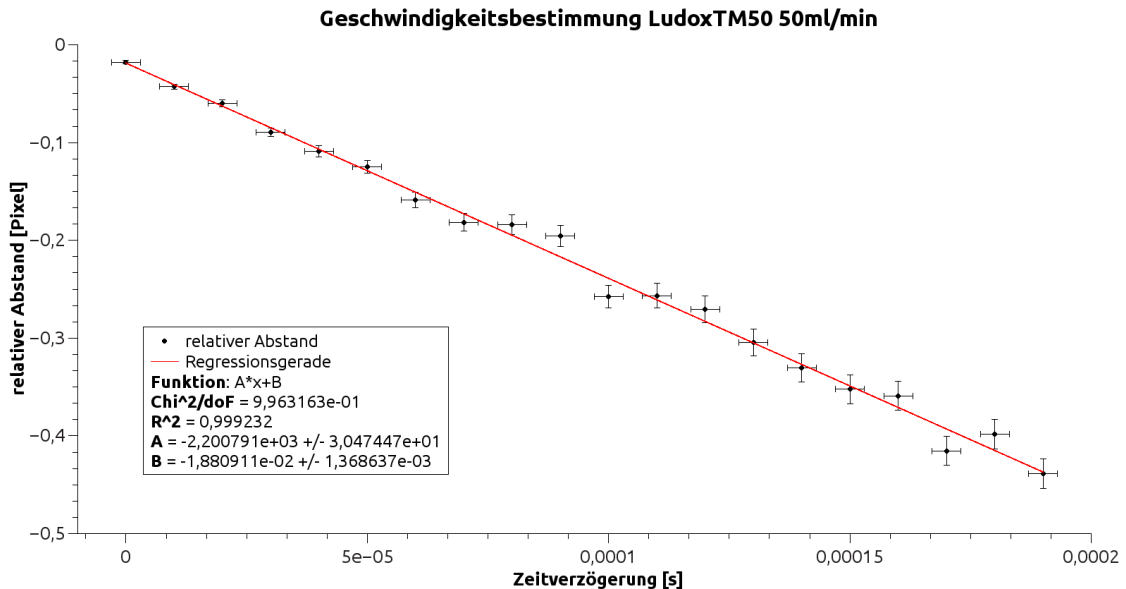


Abbildung 6.1: Bestimmung der Flussgeschwindigkeit. Für die Zeitmessung wurde ein Fehler von $3\mu\text{s}$ angenommen. Für die Positionswerte wurde der Standardfehler (σ/\sqrt{N}) berechnet.

$$v = 2200,8 \frac{\text{Pixel}}{\text{s}} * \frac{6 * 10^{-6} \text{m}}{\text{Pixel}} * \frac{1}{4} = 3,301 * \frac{10^{-3} \text{m}}{\text{s}} \quad (6.1)$$

Für die Fehlerrechnung werden die Fehlerangaben der linearen Regression verwendet:

$$\Delta v = 30,47 \frac{\text{Pixel}}{\text{s}} * \frac{6 * 10^{-6} \text{m}}{\text{Pixel}} * \frac{1}{4} = 4,571 * \frac{10^{-5} \text{m}}{\text{s}} \quad (6.2)$$

Die mit dem Aufbau vermessbaren Geschwindigkeiten sind durch die Geometrie der Streuzelle limitiert da der Fluss im Streuvolumen für die Messung laminar sein muss. Bei $50\text{ml}/\text{min}$ ist ein laminarer Fluss sichergestellt (Abbildung 4.5).

6.3 Positionsbestimmung

6.3.1 Zusammenhang zwischen Korrelationswert und Standardabweichung der Position

Bei der Geschwindigkeitsbestimmung der fließenden Probe in Abschnitt 6.2 wurden für jede Korrelationszeit jeweils 600 Messungen gemacht. Werden in Abbildung 6.2 anstatt des Standardfehlers die Standardabweichungen der relativen Positionen als Fehlerbalken verwendet, so wird klar, wie ungenau die bei dieser Messung verwendete Positionsbestimmung mit steigender Korrelationszeit wurde. In Abbildung 6.3 wur-

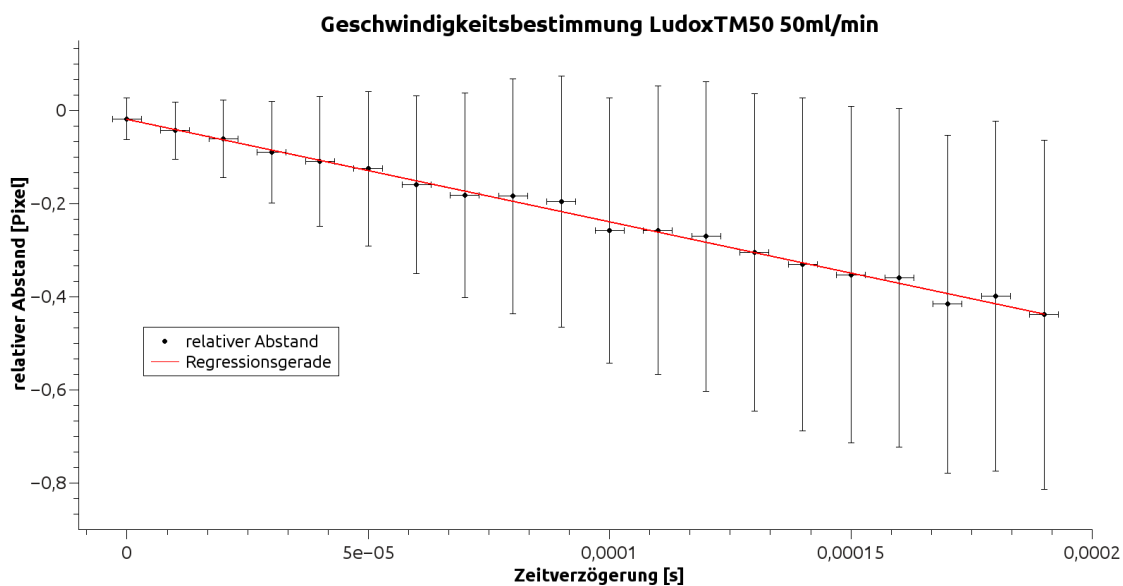


Abbildung 6.2: Relativer Abstand der Sensorbilder gegen die Korrelationszeit. Diese Abbildung soll die zunehmende Ungenauigkeit der Positionsbestimmung bei steigenden Korrelationszeiten hervorheben. Deshalb wurden als Y-Fehlerbalken die Standardabweichung der relativen Bildpositionen anstatt deren Standardfehlers wie in Abbildung 6.1 verwendet.

de die Standardabweichung der Positionsbestimmung aus Abschnitt 6.2 zusammen mit einer g_1 -AKF von LudoxTM-50, welche mit den gleichen Parametern wie bei der Geschwindigkeitsmessung ermittelt wurde, gegen die Korrelationszeit aufgetragen. Während die Werte der AKF mit steigender Korrelationszeit über einen einfach exponentiellen Zusammenhang kleiner werden, so steigen die Standardabweichungen reziprok dazu an. Um den Zusammenhang zwischen dem Korrelationswerten und der Genauigkeit der Positionsbestimmung zu zeigen, wurden in Abbildung 6.4 die Standardabweichungen der Positionsbestimmungen aus Abschnitt 6.2 bei verschiedenen Korrelationszeiten gegen die jeweiligen Korrelationswerte der g_1 -AKF von LudoxTM-50 aufgetragen. Mit fallendem Korrelationswert steigt die Standardab-

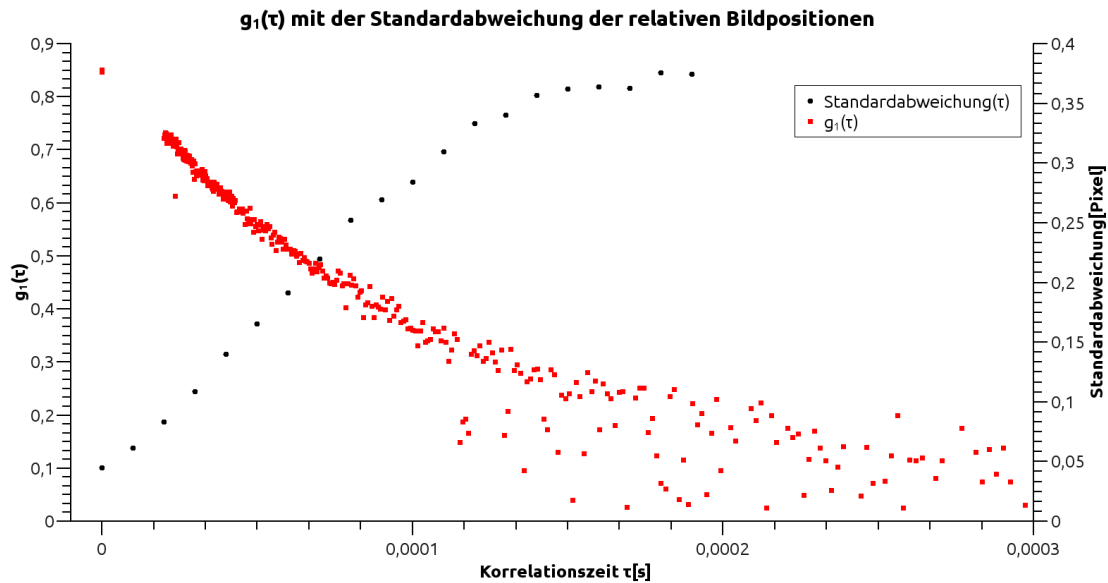


Abbildung 6.3: Standardabweichung der Positionsbestimmung in Pixel und die g_1 -Autokorrelationsfunktion aufgetragen gegen die Korrelationszeit τ . Im Bereich hoher Standardabweichung der Positionsbestimmung, wird die AKF durch niedrige Korrelationswerte, welche aufgrund der fehlerhaften Positionsbestimmung auftreten, überlagert.

weichung und nähert sich einem Maximalwert an. Die Positionsbestimmung wird also mit fallenden Korrelationswerten zunehmend ungenau. Da die Software jedoch immer die relative Position mit dem größtmöglichen Korrelationswert ermittelt, lässt sich folgern, dass die optimale relative Position der Bildausschnitte bei geringen Korrelationswerten nicht mehr mit der optimalen relativen Position der gesamten Bilder zusammenfällt. Dies würde eine Abhängigkeit der Standardabweichung der Positionsbestimmung von der Größe der zu vergleichenden Bildausschnitte bedingen, weil die Abweichung der relativen Positionen immer kleiner werden müssten, je weiter man die Bildausschnittsgröße der Größe des gesamten Bildes annähert. Dieser Zusammenhang wird in Unterabschnitt 6.3.2 behandelt. Die Tatsache, dass die Werte der Standardabweichung trotz kleinerer Korrelationswerte nicht weiter steigen, ist mit dem begrenzten Suchbereich der Funktion zur Positionsbestimmung zu erklären. Die Funktion sucht nur in einem Bereich von $\pm 0,8$ Pixel um die vor der Messung ermittelte Ursprungsposition des Flussvektors. Der Suchbereich wurde anhand der Simulationen zur Flusszelle abgeschätzt. Ohne ausreichende Korrelation der zu vergleichenden Bildabschnitte fällt die gefundene Position auf einen zufälligen Punkt entlang des 1,6 Pixel breiten Suchbereichs. Aus diesem Grund kann die Standardabweichung der Positionen auch nur höchstens einen maximalen, von der Größe des Suchbereichs abhängigen Wert annehmen. Für diese Messung liegt der Wert bei 0,4.

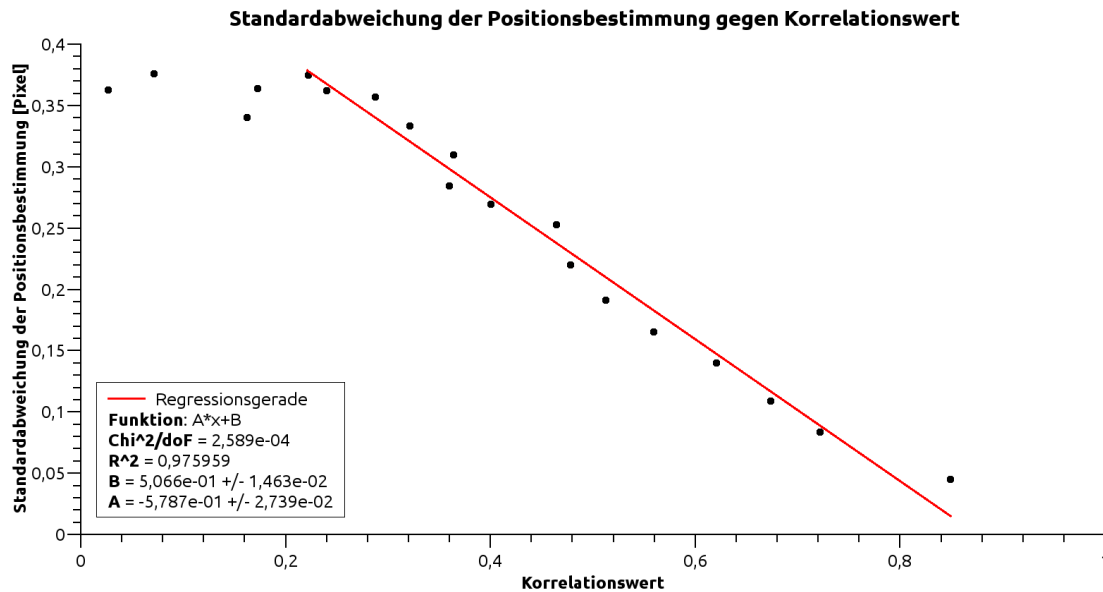


Abbildung 6.4: Die Standardabweichung der Positionsbestimmung aufgetragen gegen die zugehörigen Korrelationswerte der g_1 -Autokorrelationsfunktion

6.3.2 Abhängigkeit der Positionsbestimmung von der Größe des verwendeten Bildausschnitts

Die Software benutzt bei der relativen Positionsbestimmung drei Parameter (siehe Abschnitt 5.2.2). Die Biringgröße, die Anzahl der Subpixel und die Größe des zu vergleichenden Bildausschnitts. Für die Biringgröße und Subpixelanzahl gibt es optimale Werte, mit denen eine größtmögliche Korrelation der Bilder erreicht wird. Variationen dieser Werte verschlechtern das Ergebnis immer. Um herauszufinden, welche Auswirkungen eine Veränderung der Bildausschnittsgröße auf die Genauigkeit der Positionsbestimmung hat, wurde die Standardabweichung der Positionsbestimmung mit einer Nexsil125 Probe (Hersteller: Nyacol Nanotechnologies, $c=0,334\text{g/L}$) bei einer Korrelationszeit von $0,00015\text{s}$ für Bildausschnittsgrößen von 10×10 bis 100×100 Pixel bestimmt. Es wurden jeweils 200 Messungen mit einer Bildausschnittsgröße durchgeführt und daraus die Standardabweichung errechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.5 aufgetragen. Für eine genaue Bestimmung des Verlaufs der Standardabweichungen sind zu wenige Werte vorhanden. Die Standardabweichung verringert sich jedoch mindestens linear mit der Größe des Bildausschnitts. Je kleiner der Ausschnitt, desto weniger Pixelwerte tragen bei der Positionsbestimmung zu den Berechnungen bei. Durch zu wenige Einzelwerte steigen die Fehler der Mittelwerte. Die Ergebnisse beginnen dann selbst statistisch zu schwanken und von den tatsächlichen Werten, die sich bei Berücksichtigung des gesamten Bildes ergeben, abzuweichen.

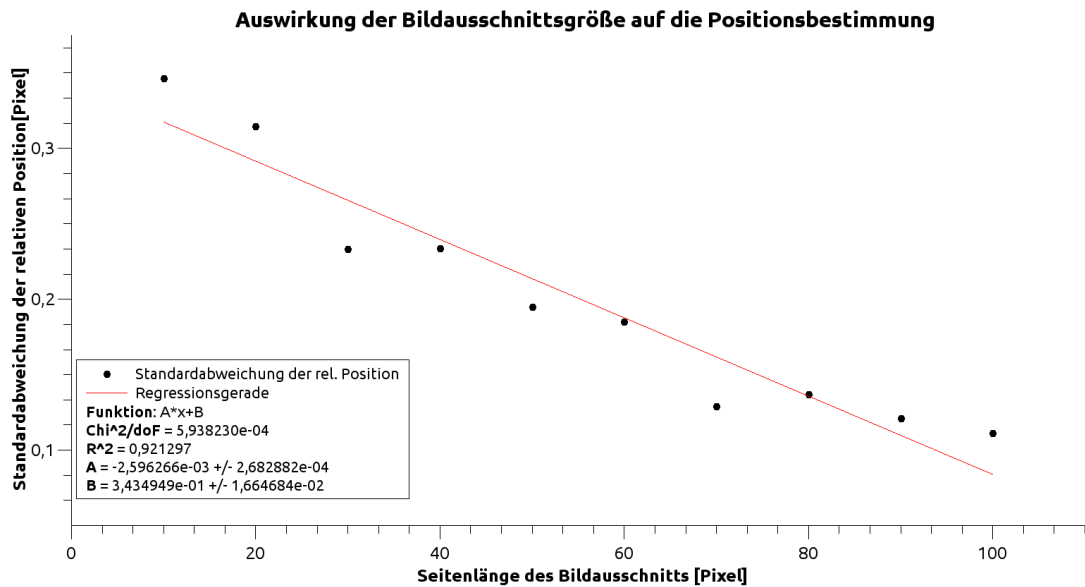


Abbildung 6.5: Standardabweichung der relativen Position aufgetragen gegen die Bildausschnittsgröße. Die Messungen wurden an einer Nexsil125 Probe (Hersteller: Nyacol Nanotechnologies, $c=0,334\text{g/L}$) durchgeführt.

6.3.3 Auswirkungen einer ungenauen Positionsbestimmung auf die Autokorrelationsfunktion

Nach Unterabschnitt 6.3.2 ist die Position, je nach Größe des verwendeten Bildausschnitts, fehlerbehaftet. Die Auswirkungen dieser Abweichung lassen sich nicht durch eine einfache Fehlerrechnung ermitteln. Um sie sichtbar zu machen, wurde die Autokorrelationsfunktion einer nicht fließenden NexSil125 Probe (Hersteller: Nyacol Nanotechnologies, $c=0,334\text{g/L}$) nicht nur für die optimale, sondern auch für davon um 0,2, 1, 2, 5 Pixel abweichende relative Positionen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Die einzelnen Autokorrelationsfunktionen in Abbildung 6.6 wurden monoexponentiell gefittet und die jeweiligen Partikelgrößen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Die ausgewerteten Spektren befinden sich im Anhang. Eine bei allen Korrelationszeiten gleichbleibende Abweichung der Positionsbestimmung würde lediglich die Amplitude der Autokorrelationsfunktion senken. Die Partikelgrößenbestimmung wäre bei ausreichend großer Amplitude jedoch weiterhin möglich. Im Gegensatz zu den vier diskreten Positionsabweichungen der Messung auf Abbildung 6.6 verhalten sich die Fehlerwerte der Positionsbestimmung bei einer realen Messung statistisch. Je größer der mittlere Fehler, desto mehr würden sich die Korrelationswerte im Bereich unterhalb der Autokorrelationsfunktion, welche bei fehlerfreier Positionsbestimmung entstehen würde, verteilen. Die Kurve würde sich stark verbreitern. Dies hätte Auswirkungen auf die Genauigkeit und die Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung. Es ist daher sinnvoll den Fehler der Positionsbestimmung und damit die Breite der

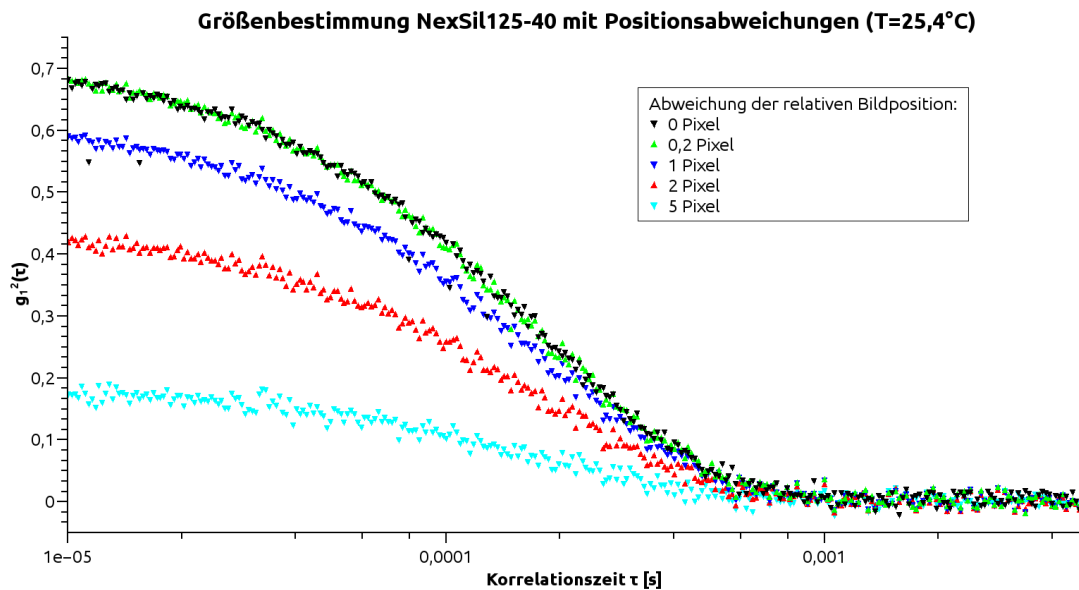


Abbildung 6.6: Diese Grafik zeigt die Auswirkungen einer festen Abweichung von dem optimalen Wert in den relativen Bildpositionen bei der Berechnung der Autokorrelationsfunktion während der Größenbestimmung von NexSil125. Die unterschiedlich gefärbten Kurven wurden jeweils bei unterschiedlichen Abweichungen von der optimalen relativen Position der Bilder berechnet. Bei einer realen Messung sind die Abweichungen keine festen, diskreten Werte wie auf dieser Grafik, sondern statistisch verteilt. Positionsabweichungen von bis zu zwei Pixel ergeben eine AKF, die so breit ist wie die Fläche zwischen der schwarzen und der roten Kurve.

AKF so klein wie möglich zu halten.

Auch wenn bei einer Messung an einer nicht fließenden Probe die relative Position der Sensoren nicht für jeden Korrelationswert neu bestimmt wird und stattdessen von einer festen relativen Position ausgegangen wird, so hat die Autokorrelationsfunktion trotzdem eine gewisse Breite. Diese ist durch die Statistik der Korrelationswerte begründet. Es wird pro Messpunkt nur ein Bildpaar verwendet. Auf jedem Bild werden etwa 30000 Pixelbinpaare gemittelt, weil mit der verwendeten Optikkonfiguration 2/3 des Bildes dunkel sind. Die Statistik lässt sich durch mehrere Messungen und anschließender Mittelung oder durch Verwendung eines größeren Anteils der gesamten Bilder verbessern. Der verwendbare Bildanteil kann zum Beispiel mit einem stärkeren Laser und leicht veränderter Optikkonfiguration für eine bessere Ausleuchtung der Sensoren vergrößert werden. Optimal wäre die Ausleuchtung der gesamten Sensorfläche. Dann könnten mehr Pixel verwendet und die „Statistikausbeute“ pro Bild vergrößert werden.

Verschiebung der relativen Position [<i>Pixel</i>]	$R_H[m]$	$\Delta R_H[m]$
0	6,2e-08	3,57e-09
0,2	6,17e-08	3,55e-09
1	6,21e-08	3,59e-09
2	6,21e-08	3,61e-09
5	6,24e-08	3,86e-09

Tabelle 6.1: Die bei unterschiedlichen Abweichungen von der optimalen relativen Position der Bildsensoren ermittelten hydrodynamischen Partikelradien

6.4 Abhängigkeit der AKF von der Bitanzahl der Pixelwerte

Viele Bildsensoren liefern die Helligkeitswerte in den Bildern als 8-Bit-Binärzahlen. Das bedeutet, die Helligkeiten der Graustufen oder der einzelnen Farben können $2^8 = 256$ verschiedene Werte annehmen. Je mehr Bit die Helligkeitswerte haben, desto feiner ist der Dynamikbereich des Sensors in einzelne Helligkeitsschritte aufgeteilt. Die hier verwendeten Bildsensoren erzeugen 10-Bit Bilder mit 1024 Graustufen. Es soll untersucht werden, ob eine Verringerung der Bittiefe Auswirkungen auf die Partikelgrößenbestimmung hat. Dazu werden mehreren Messungen an einer nicht fließenden Nexil125 Probe (Hersteller: Nyacol Nanotechnologies, $c=0,334\text{g/L}$) mit unterschiedlichen Bittiefen durchgeführt. Die zugehörigen Autokorrelationsfunktionen sind in Abbildung 6.7 - Abbildung 6.10 dargestellt und ausgewertet (Näheres zu den AKF und deren Auswertung siehe Kapitel 7). Um die Bittiefe zu ändern, löscht die Bildverarbeitungssoftware die entsprechende Anzahl von Stellen aus den Eingangswerten. Die Binärzahlen werden nach rechts verschoben. Hier erklärt am Beispiel der Zahl 861 (11 0101 1101b):

10bit 11 0101 1101

8bit 11 0101 11

6bit 11 0101

4bit 11 01

Die berechneten hydrodynamischen Partikelradien sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Obwohl die Helligkeitswerte bei einem 4-Bit-Bild nur 16 verschiedene Werte annehmen können, ist der Fehler der 4-Bit-Messung im Gegensatz zu der 10-Bit-Messung nur geringfügig erhöht. Die ermittelten Partikelgrößen weichen nur um 1nm voneinander ab. Dies liegt noch im Bereich der Fehlerangabe. Der Kohärenzfaktor ist um 0,04 geringer als bei den übrigen Messungen.

Ein 4-Bit-Bild entspricht rein rechnerisch einem 10-Bit-Bild, bei dem sich aufgrund von geringer Belichtungsintensität das gesamte aufgenommene Spektrum auf nur 16 von 1024 Kanälen erstreckt. Dies ist natürlich eine idealisierte Vorstellung, weil

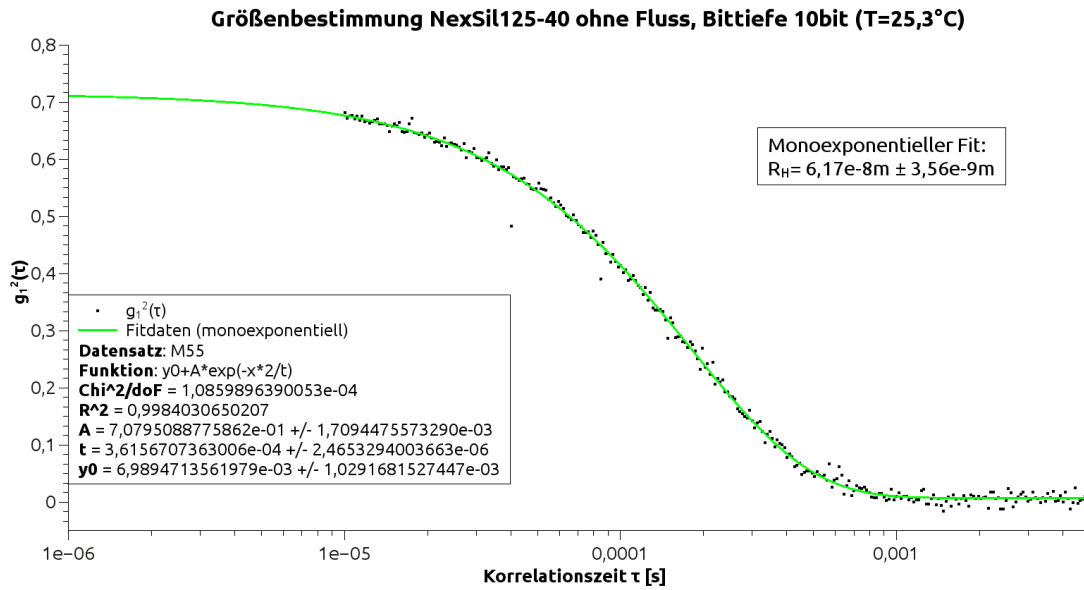


Abbildung 6.7: Autokorrelationsfunktion einer Messung mit 10bit Helligkeitswerten an NexSil125 (Hersteller: Nyacol Nanotechnologies, $c=0,334\text{g/L}$). Der Wert für $\tau = 0$ ist aufgrund der logarithmischen Darstellung nicht sichtbar.

Bittiefe	$R_H[m]$	$\Delta R_H[m]$
10-Bit	$6,17\text{e-}8$	$3,56\text{e-}9$
8-Bit	$6,16\text{e-}8$	$3,56\text{e-}9$
6-Bit	$6,17\text{e-}8$	$3,58\text{e-}9$
4-Bit	$6,26\text{e-}8$	$3,66\text{e-}9$

Tabelle 6.2: Die bei unterschiedlichen Bittiefen der Sensordaten ermittelten hydrodynamischen Partikelradien. Gemessen wurde an einer NexSil125 Probe (Hersteller: Nyacol Nanotechnologies, $c=0,334\text{g/L}$)

dann ein relativ großer Teil des Spektrums unter die Nachweisgrenze des Bildsensors fallen würde. Prinzipiell ist die Verringerung der Bittiefe bis auf nur 1 Bit möglich. Dies wird erfolgreich in Messgeräten mit Sensoren für den Einzelphotonennachweis (Photomultiplier) [12] angewendet. Hier detektiert das Gerät lediglich, ob ein Photon nachgewiesen wurde oder nicht. Durch eine sehr große Menge an Messungen und der daraus resultierenden Statistik kann eine Autokorrelationsfunktion erstellt werden. Der Vorteil dieser Art zu messen ist die hohe Empfindlichkeit der Detektoren, wodurch auch sehr gering konzentrierte Proben vermessbar werden.

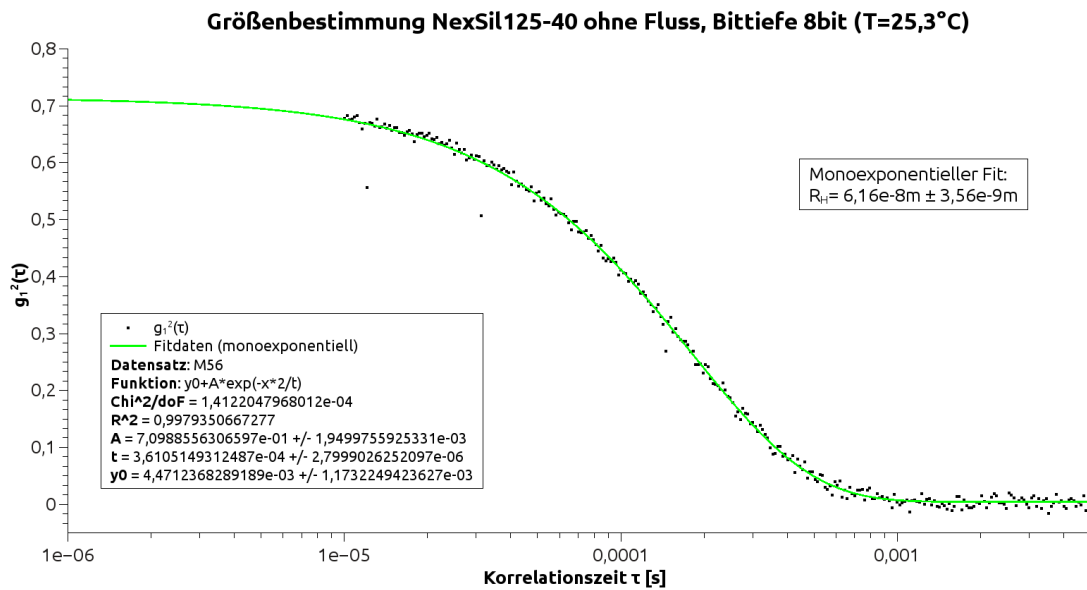


Abbildung 6.8: Autokorrelationsfunktion einer Messung mit 8bit Helligkeitswerten an NexSil125 (Hersteller: Nyacol Nanotechnologies, $c=0,334\text{g/L}$). Der Wert für $\tau = 0$ ist aufgrund der logarithmischen Darstellung nicht sichtbar.

6.5 Konzentrationsabhängigkeit der Messungen

Für verschiedene Nexsil125-Konzentrationen wurden die hydrodynamischen Radien der Partikel an nicht fließenden Proben bestimmt. Die Autokorrelationsfunktion wurde dazu sowohl mit der Kumulantenmethode, als auch mit einer biexponentiellen Funktion gefittet (Abschnitt 2.4). Eine Messung mit der Konzentration von $0,035\text{ g/L}$ war aufgrund der geringen Streulichtintensität nicht möglich. Die relative Position der Bilder konnte durch die Software in diesem Fall nicht bestimmt werden. Zum Vergleich: Ein Silizium-Photomultiplier an der gleichen Position in dem Messaufbau wie einer der Bildsensoren könnte aufgrund seiner intrinsischen Verstärkung eine um den Faktor 10^{-6} geringere Konzentration als die Bildsensoren vermessen (Tabelle 2.1). Die Ergebnisse der restlichen Messungen sind in Tabelle 6.3 aufgelistet, und die entsprechenden, ausgewerteten Autokorrelationsfunktionen befinden sich im Anhang (Kapitel 9). Der Kumulanten Fit konvergierte bei keiner der Messungen zu physikalisch sinnvollen Ergebnissen. Deshalb wurde der Parameter κ_2 als Konstante gleich Null gesetzt. Die Kumulanten Analyse wird dadurch zu einem monoexponentiellen Fit. Der biexponentielle Fit lieferte für beide Summanden die gleichen Abfallzeiten und sehr große Parameterfehler. Daher ist davon auszugehen, dass das biexponentielle Modell hier nicht greift und es sich um annähernd monodisperse Proben handelt, deren Autokorrelationsfunktion monoexponentiell abfällt (Unterabschnitt 2.2.10). Bei der Berechnung der Fehlerwerte wurde ein Fehler der Temperaturmessung von 1°C angenommen, weil die Messspitze des Thermometers

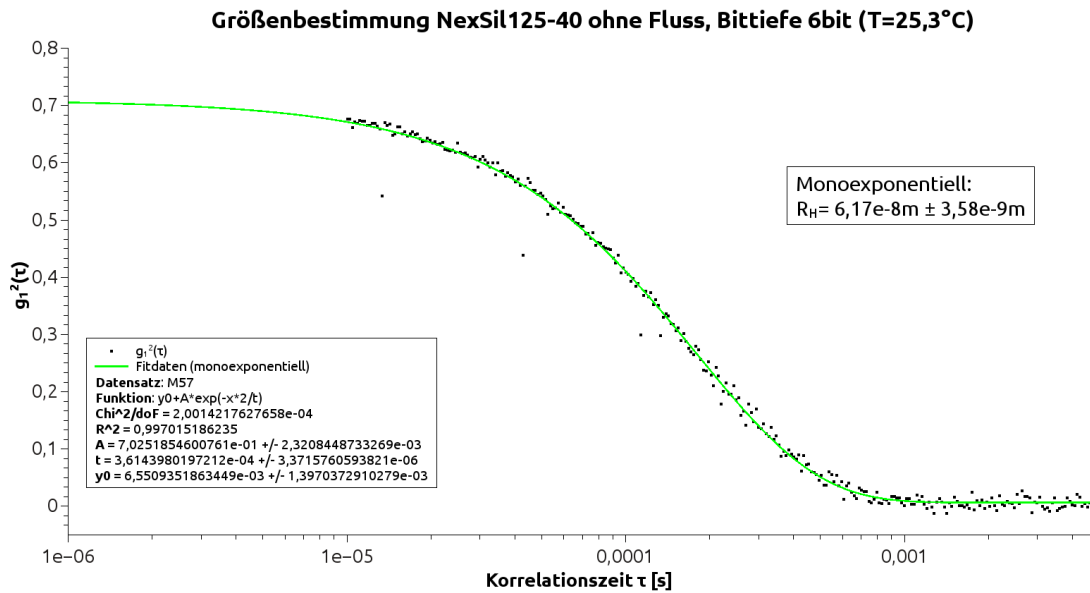


Abbildung 6.9: Autokorrelationsfunktion einer Messung mit 6bit Helligkeitswerten an NexSil125 (Hersteller: Nyacol Nanotechnologies, $c=0,334\text{g/L}$). Der Wert für $\tau = 0$ ist aufgrund der logarithmischen Darstellung nicht sichtbar.

sich nicht direkt in der Streuzelle, sondern im Zulauf zu der Streuzelle befand. Die Ergebnisse der Größenbestimmung sind bis zu der Konzentration von $1,749\text{g/L}$ gleich groß. Eine Verringerung der Konzentration hat also keine Auswirkungen auf die gemessenen Partikelgrößen, so lange das Streulicht zum Messen ausreicht. Bei $2,329\text{g/L}$ wurde ein ca. 5nm größerer Partikelradius gemessen. Er liegt nicht mehr im Fehlerbereich der restlichen Messungen. Durch die hohe Konzentration an Partikeln zwischen dem Streuvolumen und der Küvettenwand tritt in diesem Bereich vermehrt Mehrfachstreuung auf. Wegen der Optikkonfiguration kann dieses Licht jedoch nicht zu den Specklemustern auf den Sensoren und damit zu den Korrelationsrechnungen beitragen. Weil nur das Streuvolumen und der direkt angrenzende Raumbereich im richtigen Abstand zur Optik ist, wird auch nur das Streulicht daraus scharf auf dem Sensor abgebildet. Das Licht aus dem Volumen zwischen Streuvolumen und Zellenwand wird unscharf auf den ganzen Sensor verteilt. Die durch dieses Licht entstehenden Interferenzmuster haben deshalb sehr kleine Speckle, da sich in ihnen das Licht aus dem gesamten Streuvolumen überlagert (Abbildung 6.11). Durch das Binning (Abschnitt 5.2.2) werden diese Pixel wegemittelt. Die Muster werden für das System dadurch zu einem nicht kohärenten Hintergrundlicht, das einen Offset in den Belichtungswerten zur Folge hat und die Dynamik der Sensoren einschränkt. Die Mehrfachstreuung in dem Probenvolumen zwischen Streuvolumen und Zellenwand verringert daher das verwertbare Signal sowohl durch Wegstreuen des Lichts aus dem Streuvolumen in andere Richtungen, als auch durch dessen Umwandlung in ein nicht verwertbares Hintergrundlichtsignal. Dadurch ergibt sich eine stark verringerte Dynamik des verwertbaren kohärenten Streulichts und damit eine verringerte Statis-

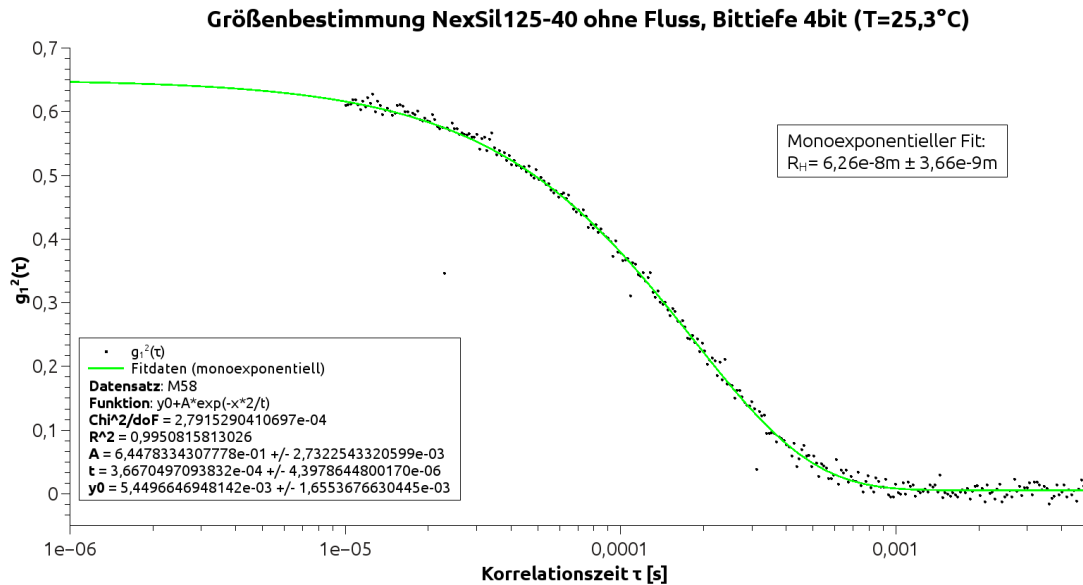


Abbildung 6.10: Autokorrelationsfunktion einer Messung mit 4bit Helligkeitswerten an NexSil125 (Hersteller: Nyacol Nanotechnologies, $c=0,334\text{g/L}$). Der Wert für $\tau = 0$ ist aufgrund der logarithmischen Darstellung nicht sichtbar.

tik (zu erkennen an der verbreiterten AKF). Ein weiterer Effekt ist der Verlust der Pixelnormierung durch die Abschwächung des Laserstrahls entlang des Streuvolumens. Die pixelweise Normierung verwendet einen Datensatz mit einer Normierungskonstanten für jeden einzelnen Pixel. Dieser Datensatz wurde bei einer wesentlich niedrigeren Konzentration, mit vernachlässigbarer Abschwächung des Laserstrahls erstellt (Unterabschnitt 5.2.2). Wegen der fehlenden pixelweise Normierung kann die Ergodenhypothese nicht mehr angewendet werden. Das hat eine Verschiebung des maximalen Korrelationswerts und der Basislinie der Autokorrelationsfunktion zur Folge. Die Abfallzeit der AKF ändert sich jedoch nicht (Unterabschnitt 5.2.3). In Tabelle 6.4 sind der Kohärenzfaktor und die Basislinie gegen die jeweilige Probenkonzentration aufgetragen.

Auf Abbildung 6.12 sind die Mittelwerte der Helligkeitsspektren der Rohdaten eines Sensors gegen die verschiedene Probenkonzentrationen aufgetragen. Bei sehr kleinen Konzentrationen und damit relativ geringen Streulichtintensitäten ist die Signalverstärkung des Sensor auf den Maximalwert eingestellt. Eine Steigerung der Konzentration bewirkt in diesem Bereich eine proportionale Steigerung der mittleren Helligkeit im Sensorbild. Die ersten drei Werte sind hier mit einer Regressionsgeraden gefittet. Diese Gerade geht nicht durch den Nullpunkt, sondern hat einen Y-Achsenabschnitt von 26. Dies ist der Fall, weil das Helligkeitsspektrum aufgrund der Sensoreinstellung mehrere Kanäle über 0 beginnt, und es in diesem Bereich von dem Dunkelrauschen des Sensors überlagert wird. Bei höheren Konzentrationen werden die Sensorparameter durch die Software entsprechend angepasst. Die mittlere Be-

M	$R_H[nm]$	$\Delta R_H[nm]$	$R_{H1}[nm]$	$\Delta R_{H1}[nm]$	$R_{H2}[nm]$	$\Delta R_{H2}[nm]$	$R_{Hm}[nm]$	$\Delta R_{Hm}[nm]$	$c[g/L]$
/	/	/	/	/	/	/	/	/	0,035
81	60,9	3,45	60,9	3,7e6	60,9	9,1e6	60,9	3,7e6	0,058
82	62,2	3,55	62,2	6,5e7	62,2	4,5e7	62,2	3,7e7	0,094
83	60,9	3,46	60,9	6,9e7	60,9	3,9e7	60,9	3,5e7	0,117
84	61,2	3,53	61,2	3,6e7	61,2	2e7	61,2	1,8e7	0,234
85	59,2	3,41	59	1,7e7	59	1e7	59	9,1e6	0,351
86	60,5	3,49	60,5	1,7e7	60,5	2,7e7	60,5	1,5e7	0,467
87	60	3,45	60	8,9e7	60	5,2e7	60	4,6e7	0,701
88	59,8	3,45	59,8	5,2e7	59,8	8,8e7	59,8	4,6e7	0,934
89	59,9	3,48	59,9	2,8e7	59,9	1e7	59,9	1,1e7	1,4
90	59,1	3,45	59,1	8,3e6	59,1	8,4e7	59,1	1,1e7	1,749
91	65,8	4,07	66,6	4,19	0,56	1,26	13,6	25	2,329

Tabelle 6.3: Die hydrodynamischen Radien unterschiedlich konzentrierter Nexsil125 Proben

lichtung bewegt sich dann in einem Bereich um Kanal 200. Wird die Konzentration weiter erhöht, so werden der Laser und das Streulicht aus dem Streuvolumen durch Mehrfachstreuung abgeschwächt. Der Verstärkungswert der Sensoren muss deshalb wieder vergrößert werden. Der optimale Messbereich der Apparatur für Nexsil125 kann mit Hilfe des Diagramms in Abbildung 6.12 abgeschätzt werden. Er liegt zwischen 0,2g/L und 1,4g/L. In diesem Bereich kann die Apparatur auf Schwankungen der Partikelkonzentration oder des Laserlichts mit Nachregelung der Sensorparameter optimal reagieren. Natürlich sind auch außerhalb dieses Bereichs Messungen möglich. Die fehlende bzw. eingeschränkte Regelungsmöglichkeit des Sensors wird dort durch die weitere Datenverarbeitungskette zum Teil aufgefangen.

6.6 Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe der Software zur Bestimmung der relativen Position zweier Bilder wurde die Geschwindigkeit einer fließenden Probe bestimmt. Die Messung erfolgte bei einem Durchfluss von 50ml/min und ergab eine Flussgeschwindigkeit von $3,3 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s} \pm 4,5 \cdot 10^{-5} \frac{m}{s}$. Der bei dieser Messung auftretende Fehler in der Positionsbestimmung konnte durch eine große Anzahl von Einzelmessungen und anschließender Mittelung stark verkleinert werden. Die ungenaue Positionsbestimmung wurde anschließend genauer betrachtet. Ihre Standardabweichung verhält sich umgekehrt proportional zu dem Korrelationswert der beiden vollen Bilder und der Seitenlänge der während der Positionsbestimmung zu vergleichenden Bildausschnitte (Unterabschnitt 5.2.2). Die Genauigkeit der Funktion zur Positionsbestimmung lässt sich also durch die Verwendung möglichst großer Bildausschnitte signifikant erhöhen. Dies erfordert jedoch einen ebenfalls signifikant erhöhten Rechenaufwand.

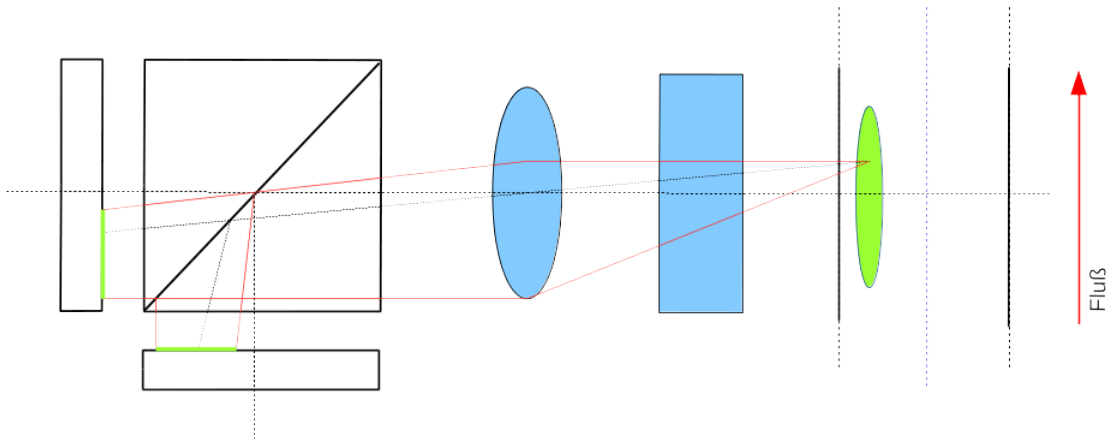


Abbildung 6.11: Mehrfachstreuung durch hohe Konzentration. Das mehrfach gestreute Licht aus dem Küvettenbereich zwischen Streuvolumen und Küvettenwand wird durch die Sensoroptik nur unscharf auf den Sensoren abgebildet. Das Licht aus einem Streuzentrum verteilt sich auf großen Teilen der Sensorfläche. Das Licht aus dem gesamten mehrfach streuenden Bereich überlagert sich daher auf der kompletten Sensorfläche. Die entstehenden Interferenzmuster bilden wegen der großen Anzahl an mehrfachstreuenden Partikel, deren Licht sich überlagert, sehr kleine Speckle, welche sich durch die Pixel der Sensoren nicht mehr auflösen lassen.

Anschließend wurden die Auswirkungen einer ungenauen Positionsbestimmung auf die AKF berechnet. Hierbei wird klar, dass eine Ungenauigkeit von 0,2 Pixeln nicht in den Messwerten sichtbar wird. Bei der Geschwindigkeit von 3,3mm/s welche bei 50ml/min in der verwendeten Küvette auftritt, wird diese Verschiebung erst nach $91\mu s$ erreicht. Selbst bei den größeren der vermessenen Partikel sind deshalb keine Auswirkungen des Probenflusses in der AKF erkennbar. Größenbestimmungen an Partikeln mit $R_h < 65\text{nm}$ erfordern in diesem Geschwindigkeitsbereich mit der verwendeten Optikkonfiguration daher eigentlich keinen aktiven Flussausgleich durch die Software.

Weiter wurden die Auswirkungen eines verringerten Dynamikbereichs auf die Partikelgrößenmessungen ermittelt. Wegen der großen Anzahl von einzelnen Detektoren, also Pixeln, auf dem Bildsensor hat selbst eine Verringerung des Dynamikbereichs von 10bit auf 4 bit außer einer Verkleinerung des Kohärenzfaktors um 0,04 keine signifikanten Auswirkungen auf die AKF und damit die ermittelte Partikelgröße. Der wegen der kleineren Dynamik bei einem einzelnen Pixel stark vergrößerte Messfehler der Streulichtintensität wird durch die Mittelung über den gesamten Sensor ausgeglichen.

Als letztes wurde der optimale Probenkonzentrationsbereich des Versuchsaufbaus auf 0,2g/L bis 1,4g/L ermittelt. Während der Messungen wurde die fehlende Flexibilität der pixelweise Normierung der Bilddaten (Unterabschnitt 5.2.2) gegen-

Konzentration [g/L]	Kohärenzfaktor f_c	Δf_c	Basislinie y_0	Δy_0
0,058	0,826	1,07e-3	0,00204	1,09e-3
0,094	0,848	1,09e-3	0,00269	1,15e-3
0,117	0,858	1,45e-3	0,00311	1,53e-3
0,234	0,871	1,65e-3	0,00234	1,77e-3
0,351	0,876	1,50e-3	0,01044	1,58e-3
0,467	0,878	1,36e-3	0,00063	1,46e-3
0,701	0,874	1,52e-3	0,00068	1,62e-3
0,934	0,868	1,29e-3	0,01159	1,36e-3
1,4	0,837	1,58e-3	0,0316	1,61e-3
1,749	0,793	1,54e-3	0,08741	1,47e-3
2,329	0,676	2,79e-3	0,17132	2,38e-3

Tabelle 6.4: konzentrationsabhängige Parameter

über Schwankungen der Partikelkonzentration sichtbar. Bei höheren Konzentrationen wird der Laser entlang des Streuvolumens abgeschwächt. Dies änderte die Helligkeitsverteilung der Bilder. Die Normierungskonstanten der Pixel passen dann nicht mehr zu den Bildern wodurch die pixelweise Normierung der Bilddaten ihren Effekt verliert. Als Folge davon verschieben sich der Maximalwert und die Basislinie der AKF, wie in Unterabschnitt 5.2.3 beschrieben ändert dies die Abfallzeit jedoch nicht. Der hydrodynamische Radius lässt sich weiter bestimmen. Um die Effekte einer hohen Probenkonzentration zu verringern wäre es sinnvoll den Abstand zwischen dem Streuvolumen und der Zellenwand zu minimieren. Das würde die Anzahl der Streuzentren in diesem Bereich, und damit die Mehrfachstreuung verringern. Die Auswirkungen der Abschwächung des Lasers entlang des Streuvolumens kann durch die Verwendung der alternativen Datenverarbeitung (Unterabschnitt 5.2.3), welche ohne Pixelweise Normierung der Bilddaten auskommt, aufgehoben werden.

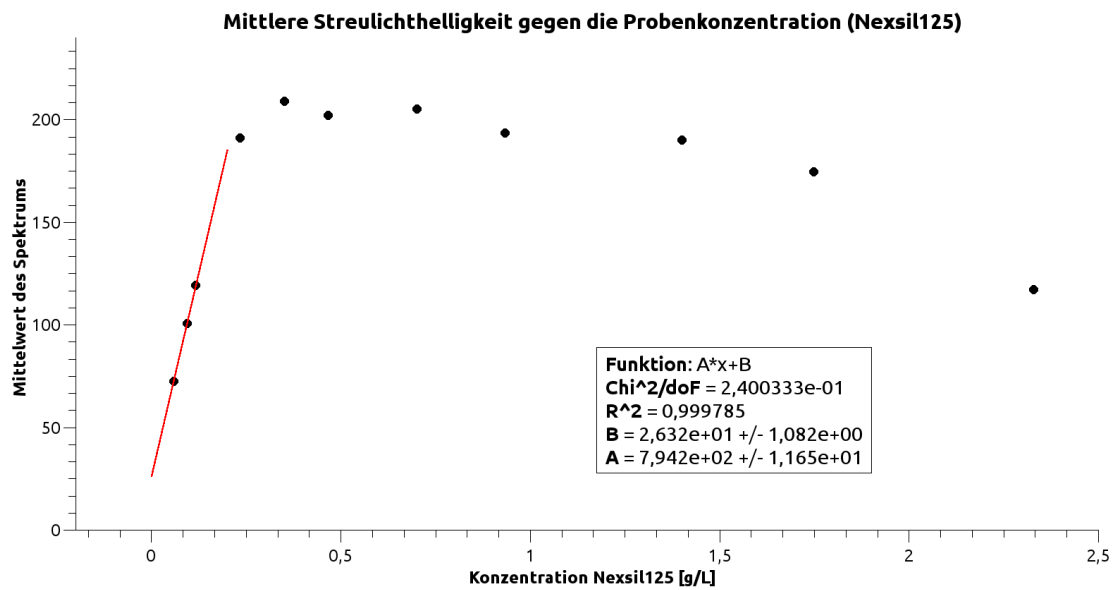


Abbildung 6.12: Mittelwerte der Sensorrohdaten aufgetragen gegen die Probenkonzentration (NexSil125)

7 Bestimmung von Partikelgrößen

7.1 Eigenschaften der mit Hilfe des Versuchsaufbaus gemessenen Autokorrelationsfunktionen sowie Unterschiede zu klassischen Messungen

Bei allen Messungen wird wegen der Verarbeitung der Korrelationswerte durch die Software das Quadrat der Autokorrelationsfunktion $g_1^2(\tau)$ bestimmt. Während der Messungen treten wegen der statistischen Streuung der $g_2(\tau)$ -Funktionswerte auch Werte der $g_2(\tau)$ -Funktion kleiner als 1 auf. Diese Werte ergeben bei der Berechnung von $g_1(\tau)$ in der Siegert-Relation negative Werte unter der Wurzel, was zu keinen verwendbaren Ergebnisse führt. Aus diesem Grund wird $g_1^2(\tau)$ verwendet.

Die Messungen können mit und ohne softwareseitigen Flussausgleich durchgeführt werden.

Messung mit Flussausgleichsfunktion: Hier werden bei jeder Messung alle Schritte der Datenverarbeitungskette (Unterabschnitt 5.2.2) angewendet. Die Bilddaten der Sensoren werden zunächst aufbereitet und die durch den Fluss hervorgerufene relative Verschiebung der Muster in den beiden Sensorbildern bestimmt. Mit Hilfe der bekannten relativen Verschiebung können die Muster auf den Sensorbildern zur Deckung gebracht und anschließend die Bilddaten korreliert werden. Die Flussbewegung der Probe wird ausgeglichen.

Messung ohne Flussausgleichsfunktion: Es werden nicht alle Schritte der Datenverarbeitung ausgeführt und dadurch die Messung beschleunigt. Schritt 3 in der Datenverarbeitung, also die Bestimmung der relativen Positionen bei jedem Bildpaar, entfällt. Eine Flussbewegung der Probe kann weder detektiert noch ausgeglichen werden. Mit diesen Messungen als Vergleich können die Auswirkungen der Flussausgleichsfunktion auf die Autokorrelationsfunktion untersucht werden.

In Abbildung 7.1 und Abbildung 7.2 ist eine ohne Flussausgleich gemessene Autokorrelationsfunktion einer nicht fließenden Nexsil20 Probe zu sehen.

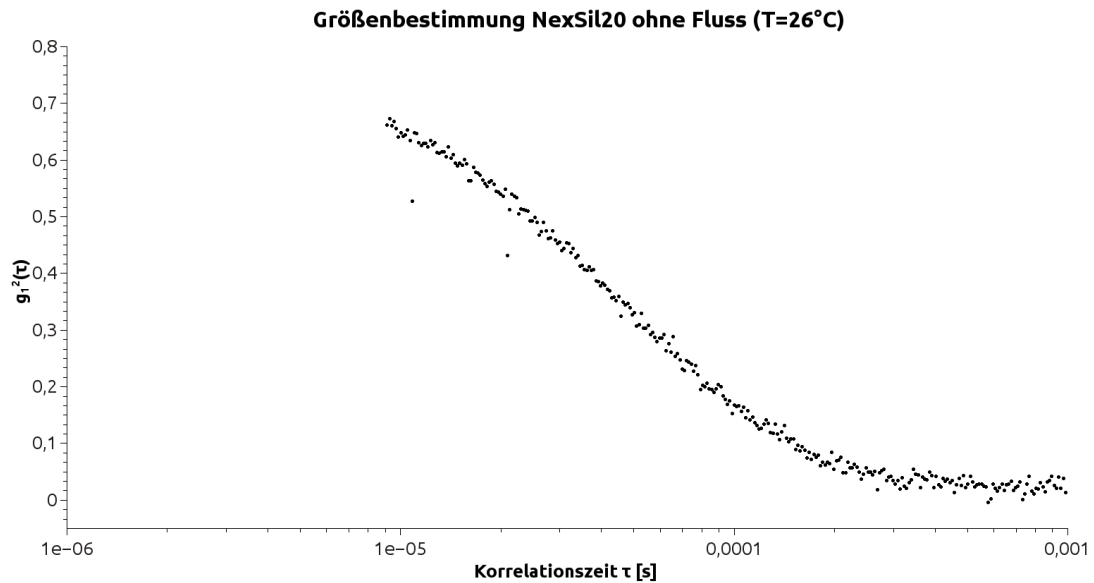


Abbildung 7.1: Autokorrelationsfunktion einer Messung an NexSil 20 ohne softwareseitigen Flussausgleich in linlog-Darstellung

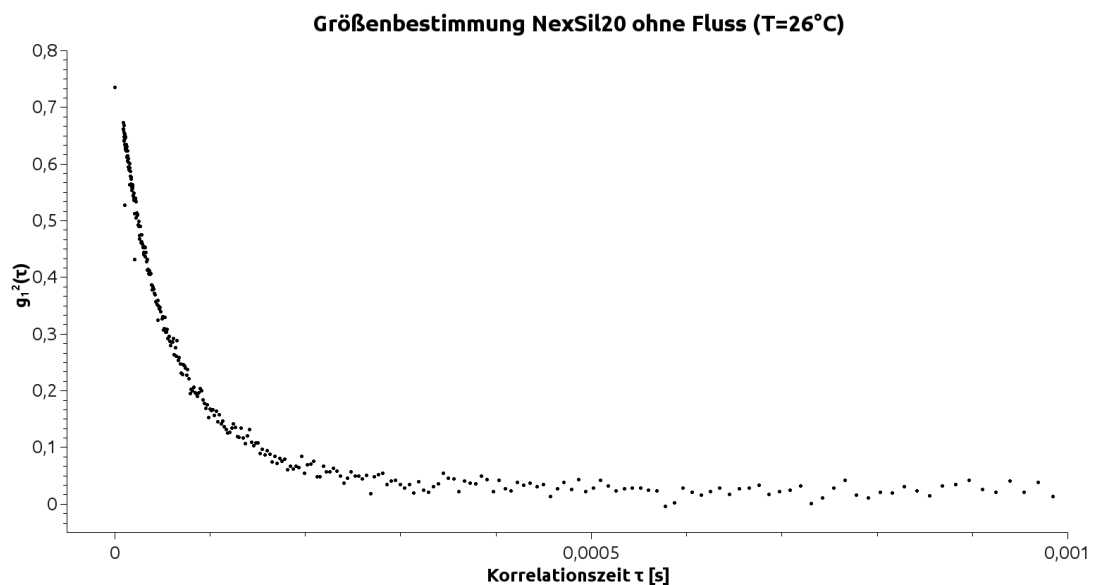


Abbildung 7.2: Autokorrelationsfunktion einer Messung an NexSil 20 ohne softwareseitigen Flussausgleich in linlin-Darstellung

Bei Messungen mit Flussausgleich erfolgt bei jedem Messpunkt eine erneute relative Positionsbestimmung. Dies hat Auswirkungen auf die Autokorrelationsfunktion (Abbildung 7.3 und Abbildung 7.4). Wie in (Unterabschnitt 6.3.1) näher untersucht,

wird die Bestimmung der relativen Musterpositionen in den Sensorbildern mit kleineren Korrelationswerten zunehmend fehlerbehaftet. Die Auswirkungen dieses Fehlers sind beim Vergleich mit Abbildung 7.1 im unteren Bereich der AKF zu erkennen. Die Verteilung ist dort wesentlich breiter als bei der Messung ohne Flussaustausch. Dieser Effekt ist keine Folge des Probenflusses, sondern wird durch die Bestimmung der relativen Musterpositionen auf den Sensorbildern, auch bei einer nicht fließenden Probe, hervorgerufen. Sowohl bei Messungen mit, als auch bei Messungen ohne Flussaustauschfunktion können einzelne im Korrelationswert stark nach unten abweichende Datenpunkte im gesamten Messbereich vorkommen (Abbildung 7.1 im oberen Teil der AKF). Diese sind auf Störungen der Bilddatenübertragung innerhalb der Elektronik zurückzuführen.

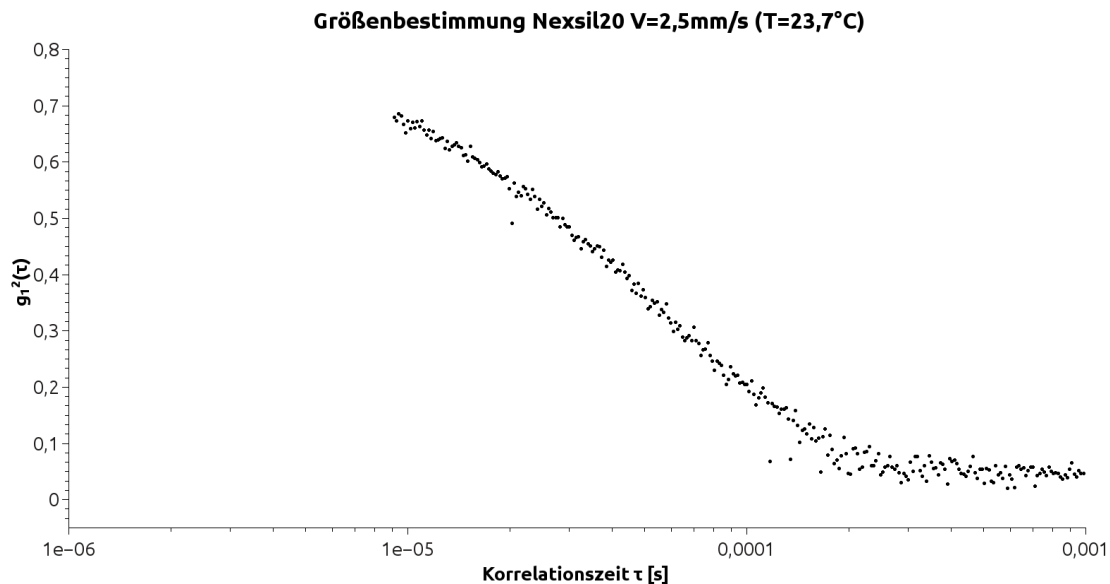


Abbildung 7.3: Autokorrelationsfunktion einer Messung an NexSil 20 mit softwareseitigem Flussaustausch in linlog-Darstellung

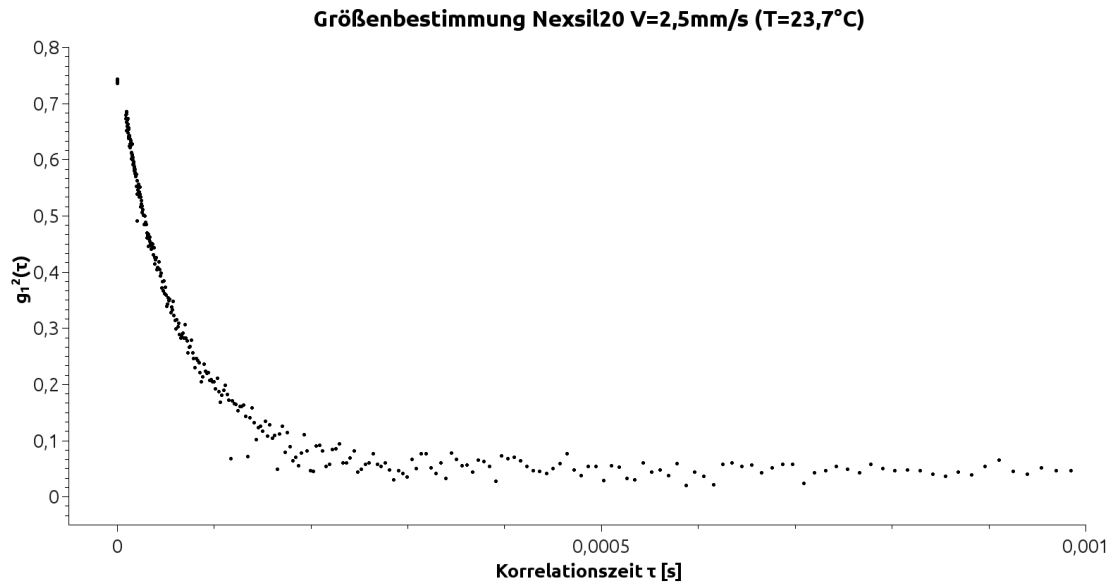


Abbildung 7.4: Autokorrelationsfunktion einer Messung an NexSil 20 mit softwareseitigem Flussausgleich in linlin-Darstellung

Bei allen Messungen gibt es einen leeren Datenbereich zwischen $\tau = 0$ und $\tau = 10\mu s$. Die Steuerelektronik kann zwar die Sensorbelichtungen annähernd gleichzeitig auslösen, bei Zeitverzögerungen kleiner als $10\mu s$ gerät sie jedoch, wegen der verhältnismäßig kleinen Taktrate ($48MHz$), an ihre Grenzen. So kurze Zeiträume können, wider Erwarten, mit dieser Elektronik nicht korrekt geschaltet werden. Des Weiteren beträgt die Belichtungszeit der Sensoren $20\mu s$. Wesentlich kleinere Korrelationszeiten sind aufgrund des Abtasttheorems [34] daher nicht sinnvoll. Aus diesem Grund werden mehrere Messpunkte zunächst bei $\tau = 0$ aufgenommen und die restlichen Korrelationszeiten mit Gleichung 7.1 berechnet. N verläuft hierbei von 0 bis 300. Auf diese Art sind die Messpunkte bei hohen Korrelationswerten wesentlich dichter gesetzt als bei niedrigen. Das erhöht die Genauigkeit beim Anfitzen der Datenpunkte, weil der obere, weniger fehlerbehaftete Bereich der AKF stärker repräsentiert ist. Nachteile mit dieser Verteilung der Messpunkte ergeben sich jedoch bei genauere Analyse der AKF, zum Beispiel durch einen biexponentiellen Fit. Die Exponentialfunktion mit der größeren Zerfallszeit, welche hauptsächlich im unteren Bereich der AKF ermittelt wird, erhält beim Fitten der Daten weniger Gewicht. Der daraus resultierende Fehler wurde jedoch als wesentlich geringer abgeschätzt, als der Fehler, welcher aus einer gleichmäßigen Verteilung der Messpunkte entstehen würde. Der kleinste mögliche Wert für τ eines Messaufbaus ist im allgemeinen von dem je-

weils verwendeten Detektor, der daran angeschlossenen Elektronik und der aus den Eigenschaften der beiden Komponenten resultierenden Totzeit abhängig.

$$\tau_N = 10^{-(3+(0.0068*N))} \quad (7.1)$$

Durch die Messung bei $\tau = 0$ lässt sich die Amplitude der AKF und damit auch der Kohärenzfaktor ermitteln (Unterabschnitt 2.2.9). Bei der Auswertung der AKF kann die Fitroutine die Modellfunktion in dem leeren Bereich nach $\tau = 0$ beliebig legen (Unterabschnitt 2.2.10). Probeneigenschaften, welche sich ausschließlich auf diesen Bereich auswirken, haben deshalb keine Auswirkung auf die beim Fit ermittelten Parameter und damit auf das Messergebnis. Messgeräte und Aufbauten, die eine Kreuzkorrelationsrechnung, also die Berechnung der Korrelation von Signalen aus zwei unterschiedlichen Quellen bzw. Detektoren durchführen, können den Korrelationswert bei $\tau = 0$ ermitteln. Werden die, von nur einem Detektor seriell aufgenommenen Werte korreliert, kann der Korrelationswert bei $\tau = 0$ nicht berechnet werden, da hier nur ein einziger Wert existiert. Eine einfache Quadrierung des einen Messwerts ergibt nur ein idealisiertes, unrealistisches Ergebnis, da dabei das Detektorrauschen und andere den Kohärenzfaktor bestimmende Parameter vernachlässigt werden. Wären zwei unterschiedliche Korrelationswerte vorhanden, so gäbe es durch diese Parameter begründete Abweichungen zwischen den Korrelationswerten und dadurch einen niedrigeren realistischen Kohärenzfaktor.

Die Basislinie ist bei vielen Messung erhöht. Dies hängt mit der pixelweise Normierung der Bilddaten (Schritt 2 in Unterabschnitt 5.2.2) zusammen. Falls sich die Verteilung der mittleren Belichtungswerte im Bild, zum Beispiel durch die Abschwächung des Lasers aufgrund hoher Probenkonzentrationen ändert, passen die mittleren Belichtungswerte der Bilddaten nicht mehr zu den Normierungskonstanten der pixelweisen Normierung. In diesem Fall würde bei der Datenverarbeitung (Kapitel 5) Schritt 4 auf die Korrelationswerte nicht pixelnormierter Bilddaten angewendet. Dies hat zwar Folgen für die AKF, jedoch keine Auswirkung auf die daraus berechneten Partikelgrößen, wie folgend gezeigt wird.

Die Anwendung von Schritt 4 der Datenverarbeitung auf die $g_2(\tau)$ -Funktion der nicht pixelnormierten Bilddaten ($g_{2m}(\tau)$) (Gleichung 5.43) ergibt:

$$\bar{g}_{2m}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle C_k + O_k - (2\langle I_m(t) \rangle^2 - \langle I_m^2(t) \rangle)}{C_m \langle I(t) \rangle^2 - (2\langle I_m(t) \rangle^2 - \langle I_m^2(t) \rangle)} \quad (7.2)$$

Auch bei den nicht pixelnormierten Bilddaten müssen wegen des Verschiebungssatzes (Abschnitt 2.4) $\langle I_m(t) \rangle^2$ und $\langle I_m^2(t) \rangle$ ein festes Verhältnis haben, welches von den in Schritt 1 der Datenverarbeitung festgelegten Werten abhängt.

$$\bar{g}_{2m}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle C_k + O_k - (2\langle I_m(t) \rangle^2 - K_5 \langle I_m(t) \rangle^2)}{C_m \langle I(t) \rangle^2 - (2\langle I_m(t) \rangle^2 - K_5 \langle I_m(t) \rangle^2)} \quad (7.3)$$

$$= \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle C_k + O_k - (2 \langle I_m(t) \rangle^2 - K_5 \langle I_m(t) \rangle^2)}{\langle I_m(t) \rangle^2 (1 - 2 + K_5)} \quad (7.4)$$

$$= \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle C_k}{\langle I(t) \rangle^2 C_m (-1 + K_5)} + \frac{O_k - (2 \langle I_m(t) \rangle^2 - K_5 \langle I_m(t) \rangle^2)}{\langle I_m(t) \rangle^2 (-1 + K_5)} \quad (7.5)$$

Da es sich bei $\langle I_m(t) \rangle^2$ um einen in Schritt 1 der Datenverarbeitung festgesetzten und damit bei allen Bilddaten konstanten Wert handelt, vereinfacht sich der Zusammenhang. Auch hier entspricht die $g_2(\tau)$ -Funktion der nicht pixelnormierten Daten der $g_2(\tau)$ -Funktion der gleichen Daten mit Pixelnormierung, skaliert mit einer Konstanten und verschoben um einen Offset.

$$\bar{g}_{2m}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} K_6 + K_7 = g_2(\tau) K_6 + K_7 \quad (7.6)$$

Für die $g_1(\tau)$ -Funktion gilt dann auch hier Gleichung 5.48. Die zur Auswertung der pixelnormierten Daten verwendeten Modellfunktionen müssen mit einem Parameter skaliert, und danach muss ein Offsetparameter addiert werden. An der Abklingzeit und damit an den gemessenen Partikelgrößen ändert sich jedoch nichts (siehe Unterabschnitt 5.2.3).

$$\Rightarrow g_{2m}(\tau) = K_8 g_1^2(\tau) + K_9 \quad (7.7)$$

Die Autokorrelationsfunktion einer klassischen Messung: Die Messungen der in [45] beschriebenen Anlage mit einem Detektor und elektronischem Autokorrelator erzeugt Autokorrelationsfunktionen wie in Abbildung 7.5. Hier wird die $g_1(\tau)$ -Funktion bestimmt. Der Verlauf beginnt bei dem kleinsten, durch den Aufbau vermessbaren Zeit-Inkrement (τ). Mit ansteigendem τ nimmt der Abstand der Messwerte logarithmisch zu. Deshalb sind sie in der logarithmischen Darstellung der τ -Achse gleichmäßig verteilt. Der Messaufbau erzeugt aufgrund der geringen Totzeit des Sensors und der hohen Arbeitsgeschwindigkeit des Autokorrelators wesentlich mehr Statistik pro Zeiteinheit als das für diese Arbeit aufgebaute Experiment. Zusätzlich dauerte die Messung 15min, dreimal so lange wie die Messungen für diese Arbeit. Aus diesem Grund ist die Autokorrelationsfunktion wesentlich schmaler.

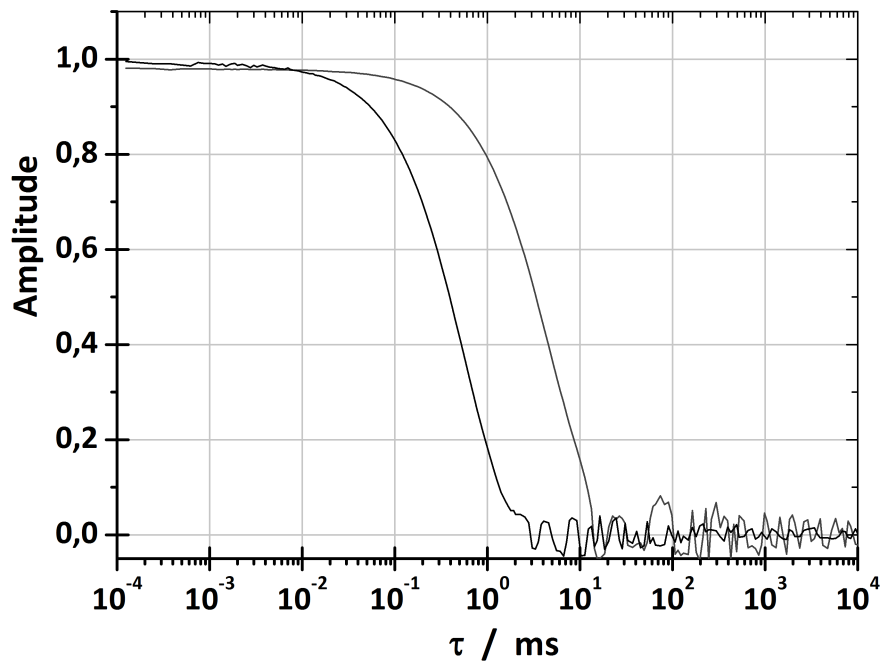


Abbildung 7.5: Die $g_1(\tau)$ -Autokorrelationsfunktionen von DLS-Messungen an Nexsil125 mit der ALV-Goniometeranlage der Uni Mainz [45]. Die rechte AKF wurde unter 90° , die linke unter 30° Streuwinkel gemessen.

7.2 Die ausgewertete Autokorrelationsfunktion

Auf Abbildung 7.6 ist eine fertig ausgewertete Autokorrelationsfunktion abgebildet. In dem Kasten auf der linken Seite sind die in Unterabschnitt 2.2.10 beschriebenen Parameter und Fitergebnisse für die Modellfunktionen der Kumulanten-Analyse und des biexponentiellen Fits eingetragen. Der „Nullwert“, welcher durch einen blauen Punkt in der AKF repräsentiert wird, ist der Wert der AKF bei $\tau = 0$. Er ist in der logarithmischen Darstellung normalerweise nicht sichtbar. In dem Kasten auf der rechten Seite stehen die Ergebnisse der weiteren Berechnungen. Für die Kumulanten-Analyse sind das der hydrodynamische Radius R_H sowie μ_2 , dem Quadrat der Verteilungsfunktion des Diffusionskoeffizienten. Für das doppelt exponentielle Modell werden die hydrodynamischen Radien der beiden Partikelfraktionen R_{H1} und R_{H2} , sowie der mittlere hydrodynamische Radius der Probe R_{Hm} aufgelistet.

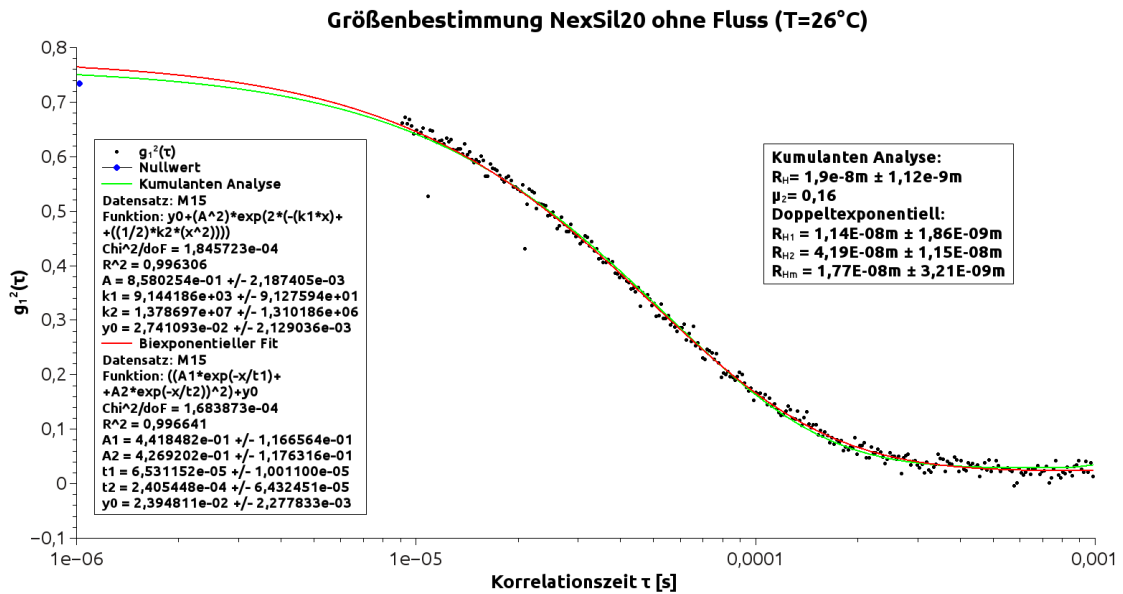


Abbildung 7.6: Die ausgewertete Autokorrelationsfunktion einer Messung an einer nicht fließenden Nexil20 Probe

Ob ein Fit aussagekräftig ist, lässt sich an den gefitteten Parametern und deren von dem Statistikprogramm ausgegebenen Fehlern erkennen. Wird eine monoexponentiell abfallende AKF mit einer biexponentiellen Funktion angefitet, so ergeben sich relativ große Fehler der Parameter, und damit der berechneten hydrodynamischen Radien. Der monoexponentielle Verlauf der AKF kann durch Kombinationen der einzelnen Exponentialverläufe in dem biexponentiellen Modell dargestellt werden. Dabei können die Abklingzeiten der Einzelverläufe innerhalb eines sehr großen Wertebereichs variieren, wodurch die großen Fehlerwerte entstehen. Die Fehlerwerte spiegeln wider, wie genau ein Wert durch den Fit bestimmt ist. Eine Änderung eines Parameterwerts mit großem Fehler hat kaum Auswirkungen auf den Verlauf der Fitfunktion, während die Änderung eines Wertes mit kleinem Fehler den Verlauf stark beeinflusst. Treten sehr große Fehlerwerte auf, so ist das ein Hinweis darauf, dass das Modell nicht zu dem Datensatz passt, bzw. der Verlauf der Messdaten von den jeweiligen Parameter unabhängig ist [48]. Sind in einer Probe zwei klar trennbare Fraktionen im richtigen Verhältnis gemischt, so ergeben sich bei Verwendung des biexponentiellen Modells am Ende Fehler von $< 10\%$ bei den hydrodynamischen Radien der Einzelfraktionen (Abschnitt 7.4).

7.3 Messung des mittleren hydrodynamischen Radius verschiedener Partikelproben

Folgende Proben wurden zur Vermessung des hydrodynamischen Radius verwendet: Die kolloidalen Silica-Dispersionen NexSil8, NexSil20 und NexSil125 von dem Hersteller Nyacol Nanotechnologies und Ludox TM-50 von Grace Davison sowie die von Kyriakos Alexandros Eslahian im Zuge seiner Dissertation ([20]) hergestellte Polystyrol-Dispersion AE12G. Die Proben wurden sowohl mit, als auch ohne Fluss vermessen. Bei den Messungen an fließenden Proben wurde die Flussausgleichsfunktion der Datenverarbeitung verwendet, bei den Messungen an nicht fließenden Proben wurde sie ausgelassen. Die Eigenschaften, Unterschiede und Fehler der dabei erhaltenen Autokorrelationsfunktionen, sowie die Methoden zur Auswertung wurden in (Abschnitt 7.1 und Unterabschnitt 2.2.10) beschrieben. Die Messung an der jeweiligen, sich im System befindenden, Probe wurde zur Abschätzung der statistischen Schwankung der Messergebnisse mehrfach wiederholt. Nur für jeweils eine Messung jeder Partikelart an der fließenden bzw. nicht fließenden Probe ist die ermittelte Autokorrelationsfunktion mit Fitdaten in diesem Kapitel dargestellt. Die Autokorrelationsfunktionen mit Fitdaten aller anderen Messungen befinden sich im Anhang (Kapitel 9). Jede Messung hat eine Nummer, welche auch auf den zugehörigen, ausgewerteten Autokorrelationsfunktionen zu finden ist.

Die DLS-Vergleichsmessungen wurde durch Thomas Lang und Kyriakos Alexandros Eslahian für ihre Dissertationen an einer Messapparatur der Firma ALV (ALV-Laser Vertriebsgesellschaft m.b.H., Langen) an der Universität Mainz durchgeführt. Sie besteht aus einem Goniometer sowie mehreren Photomultiplierdetektoren und digitalen Multiple-Tau Korrelatoren [20]. Die dort verwendete Laserwellenlänge beträgt $632,8\text{nm}$. Alle Proben wurden vor den Messungen dort mit Filtern der Porengröße 450nm filtriert. Nähere Informationen zu der Apparatur und den Messungen finden sich in den Dissertationen [20, 45]. Außer für Ludox TM-50 wurden in [20, 45] die gemessenen inversen hydrodynamischen Radien gegen den Streuvektor in Diagrammen aufgetragen und linear gefittet, um den z-gemittelten Radius zu bestimmen. Die Messungen für diese Arbeit erfolgten ausschließlich unter einem Streuwinkel von 90° . Der inverse hydrodynamische Radius für eine Messung bei 90° wurde in den Diagrammen abgelesen und daraus der jeweilige Partikelradius als Vergleichswert für die Messungen in dieser Arbeit berechnet.

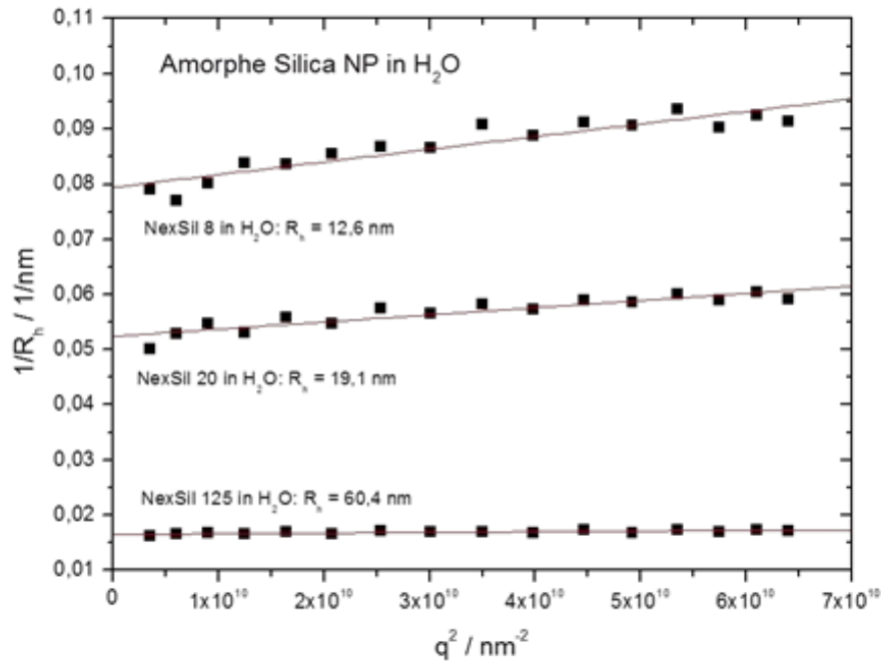


Abbildung 7.7: Winkelabhängigkeit der hydrodynamischen Radien der Proben NexSil8, NexSil20 und NexSil125 [45]

¹ Der μ_2 -Wert der Vergleichsmessung wurde bei 90° bestimmt. Diese Werte sind daher direkt mit den hier ermittelten vergleichbar. Der Vergleichswert für Ludox TM-50 stammt aus [37] hier wurde eine Ludox TM-40 Probe vom gleichen Hersteller ebenfalls mit einer ALV-Goniometeranlage vermessen. Ludox TM-40 enthält die gleichen Partikel wie Ludox TM-50. Die Proben unterscheiden sich lediglich in der Partikelkonzentration.

Bei den NexSil-Proben handelt es sich um monomodale Partikelfraktionen mit einem kleinen Anteil an Agglomeraten [45]. Deshalb, und um eine Vergleichbarkeit mit den Messwerten in [45, 20] zu gewährleisten, werden die Autokorrelationsfunktionen sowohl mit der Kumulante, als auch einer biexponentiellen Verteilung gefittet (Unterabschnitt 2.2.5). Bei der Berechnung der Fehlerwerte wurde ein Fehler der Temperaturmessung von 1°C angenommen, weil die Messspitze des Thermometers sich nicht direkt in der Streuzelle, sondern im Zulauf zu der Streuzelle befand. Für alle Proben gibt es auch Herstellerangaben. Sie wurden ebenfalls mit angegeben.

¹Hierzu ist das Quadrat des Streuvektors für einen Streuwinkel von 90° , der Laserwellenlänge von $632,8\text{nm}$ und dem Brechungsindex von Wasser $1,33$ nötig. Es lautet $3,49^{10}\text{cm}^{-2}$ bzw. $3,49^{14}\text{nm}^{-2}$

7.3.1 Ludox TM-50

Die Stammlösung wurde im Messaufbau von 686g/L auf eine Konzentration von 42g/L verdünnt (1 : 16,3). Die Ergebnisse der einzelnen Messungen finden sich in Tabelle 7.1 und Tabelle 7.2. Die gemittelten Ergebnisse und die Vergleichswerte stehen in Tabelle 7.3.

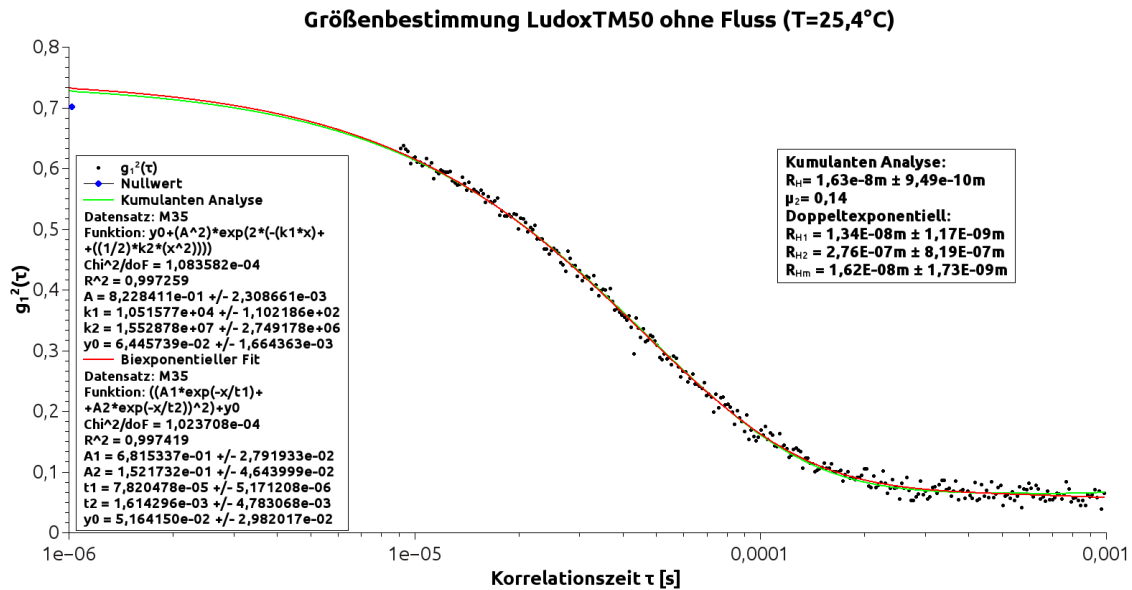


Abbildung 7.8: Größenbestimmung an einer nicht fließenden Ludox TM50 Probe

M	R_H [nm]	ΔR_H [nm]	μ_2	R_{H1} [nm]	ΔR_{H1} [nm]	R_{H2} [nm]	ΔR_{H2} [nm]	R_{Hm} [nm]	ΔR_{Hm} [nm]
35	16,3	0,95	0,14	13,4	1,17	276	819	16,2	1,73
36	16,4	0,96	0,14	12,7	0,92	139	173	16	1,39
37	16,4	0,96	0,14	11,5	1,6	51,7	26,8	15,6	2,69
38	16,5	0,97	0,15	12,6	1,1	106	104	16	1,73
39	16,2	0,95	0,14	12	1,43	53,9	28,2	15,6	2,36
40	16,3	0,94	0,15	12,4	1,6	52	31,3	15,8	2,67

Tabelle 7.1: Ergebnisse der Messungen ohne Probenfluss an Ludox TM50

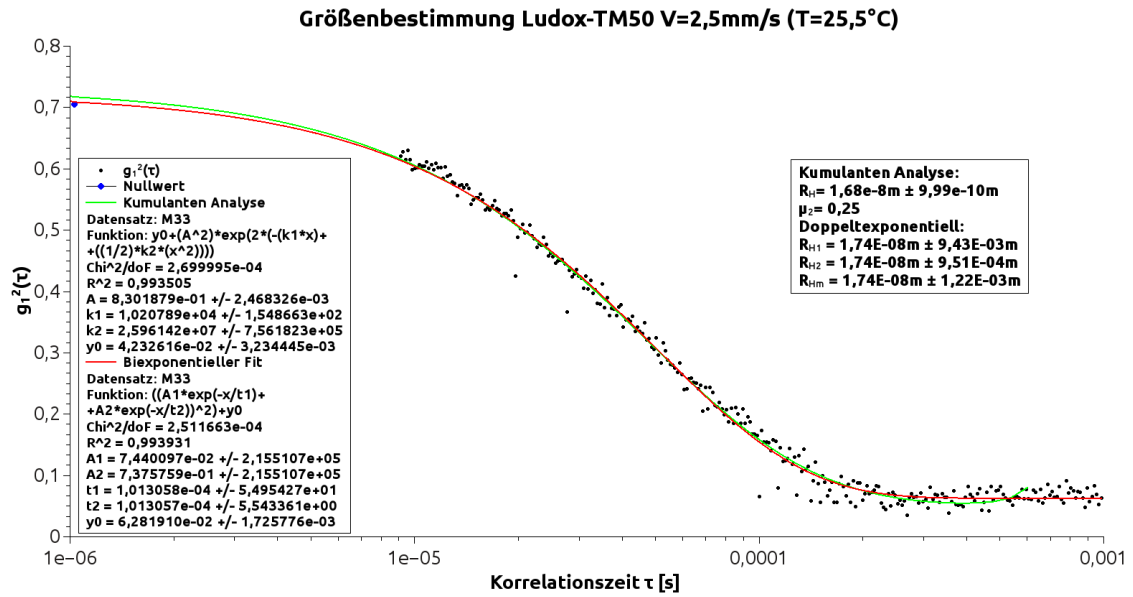


Abbildung 7.9: Größenbestimmung an einer fließenden Ludox TM50 Probe

M	R _H [nm]	ΔR _H [nm]	μ ₂	R _{H1} [nm]	ΔR _{H1} [nm]	R _{H2} [nm]	ΔR _{H2} [nm]	R _{Hm} [nm]	ΔR _{Hm} [nm]
33	16,8	1	0,25	17,4	9,4e6	17,4	9,5e5	17,4	1,2e6
34	16,7	1	0,28	17,3	2,3e7	17,3	2,3e7	17,3	1,6e7
41	17,4	1,04	0,04	16,8	2,61	364	2,6e4	17,4	5,24
42	17,2	1,04	0,04	16,6	2,19	402	2,7e4	17,2	4,37
43	1,6,9	1,02	0,1	15,9	1,22	489	5,8e3	17,1	1,56
44	16,4	0,98	0,23	17,3	1,7e7	17,3	3,1e7	17,3	1,6e7
45	17,5	1,06	0,08	16,7	2,72	256	1e4	17,7	6,06

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Messungen mit Probenfluss an Ludox TM50. Bei mehreren Messungen konnten die Parameter der doppelt exponentiellen Modellfunktion nicht eindeutig auf den Verlauf der Autokorrelationsfunktion angepasst werden. Aus diesem Grund ergeben sich hier sehr große Fehler der Parameterwerte.

	R _H [nm]	ΔR _H [nm]	R _{Hm} [nm]	ΔR _{Hm} [nm]	μ ₂
fließende Probe	17	1,02	17,3	4,8e6	0,14
nicht fließende Probe	16,4	0,95	15,9	2,1	0,14
Vergleichswert[37]	17nm				0,04
Herstellerangabe	11nm				

Tabelle 7.3: Tabelle der gemittelten Messergebnisse der Ludox TM50 Proben und des Vergleichswertes

Sowohl bei den Messungen mit fließender, als auch bei denen mit nicht fließender Probe liegt für die Kumulantenanalyse der Vergleichswert innerhalb der Fehler der Ergebnisse. Der biexponentielle Fit ist aufgrund der großen Fehlerwerte nicht aussagekräftig. Das Biexponentielle Modell passt hier offenbar nicht zu der Größenverteilung in der Probe.

7.3.2 NexSil20

Die Stammlösung wurde im Messaufbau von 575g/L auf eine Konzentration von 35,2g/L verdünnt (1 : 16,3). Die Ergebnisse der einzelnen Messungen finden sich in Tabelle 7.4 und Tabelle 7.5. Die gemittelten Ergebnisse und die Vergleichswerte stehen in Tabelle 7.6

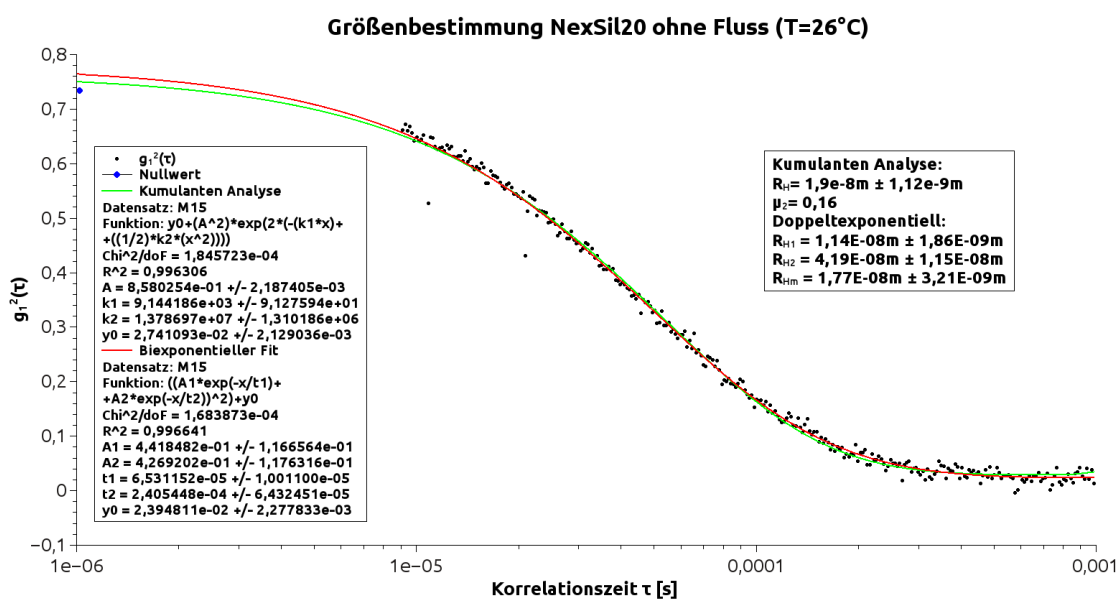


Abbildung 7.10: Größenbestimmung an einer nicht fließenden Nexsil20 Probe

M	R_H [nm]	ΔR_H [nm]	μ_2	R_{H1} [nm]	ΔR_{H1} [nm]	R_{H2} [nm]	ΔR_{H2} [nm]	R_{Hm} [nm]	ΔR_{Hm} [nm]
15	19,04	1,12	0,16	11,4	1,86	41,9	11,5	17,7	3,21
18	19,13	1,13	0,16	11,4	1,33	47,4	10,4	17,6	2,29
19	19,23	1,13	0,17	10,9	1,77	39,0	8,58	17,8	3,09
24	18,77	1,08	0,17	9,5	2,05	33,0	6,51	17,1	3,54
25	19,04	1,09	0,17	12,5	1,71	56,7	23,5	17,9	2,97
26	18,89	1,08	0,16	13,8	1,37	74,0	3,84	18,2	2,27
27	18,94	1,09	0,16	13,3	1,38	73,6	36	18,1	2,32

Tabelle 7.4: Ergebnisse der Messungen ohne Probenfluss an Nexsil20

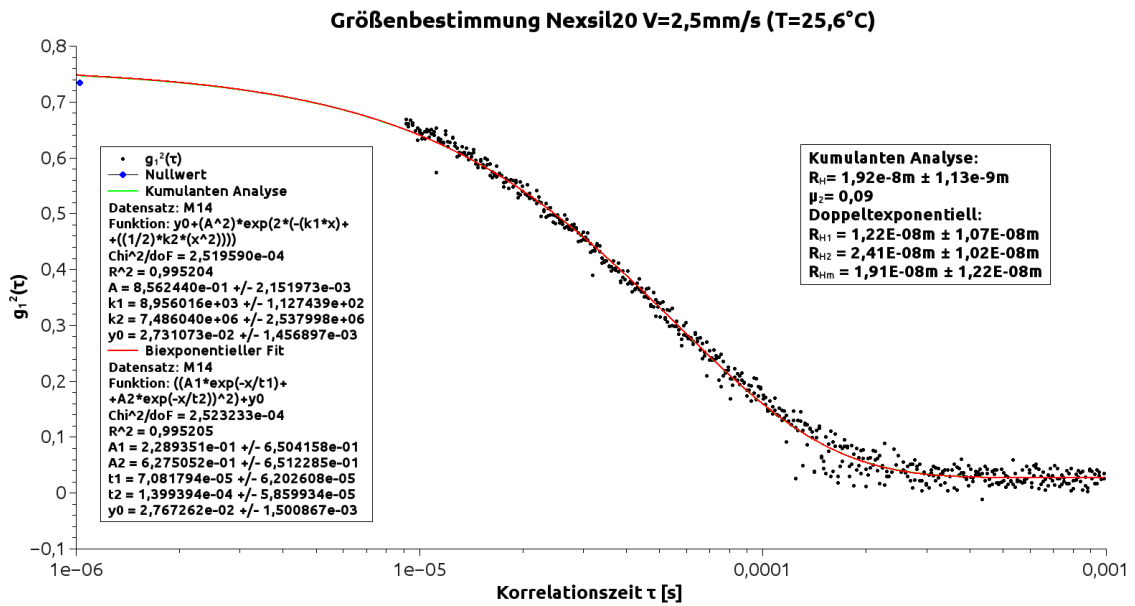


Abbildung 7.11: Größenbestimmung an einer fließenden Nexsil20 Probe

M	R_H [nm]	ΔR_H [nm]	μ_2	R_{H1} [nm]	ΔR_{H1} [nm]	R_{H2} [nm]	ΔR_{H2} [nm]	R_{Hm} [nm]	ΔR_{Hm} [nm]
14	19,2	1,13	0,09	12,2	10,7	24,1	10,2	19,1	12,2
16	19,5	1,17	0,11	120	924	18,1	3,42	19,7	6,52
17	20,2	1,26	0,13	19,9	12e6	19,9	26e6	19,9	12e6
20	18,9	1,06	0,18	27,9	15,2	12,5	7,71	18,9	11,1
21	18,6	1,05	0,17	7,98	5,19	23,3	4,09	18,0	6,48
22	19,5	1,13	0,11	9,32	9,5	23,2	5,46	19,2	9,63
23	19,5	1,16	0,04	506	6,1e4	18,9	3,66	19,5	7,51

Tabelle 7.5: Ergebnisse der Messungen mit Probenfluss an Nexsil20. Bei mehreren Messungen konnten die Parameter der doppelt exponentiellen Modellfunktion nicht eindeutig auf den Verlauf der Autokorrelationsfunktion angepasst werden. Aus diesem Grund ergeben sich hier sehr große Fehler der Parameterwerte.

	$\overline{R_H}$ [nm]	$\overline{\Delta R_H}$ [nm]	$\overline{R_{Hm}}$ [nm]	$\overline{\Delta R_{Hm}}$ [nm]	$\overline{\mu_2}$
fließende Probe	19,4	1,14	19,2	1,7e6	0,12
nicht fließende Probe	19,0	1,10	17,8	2,8	0,16
Vergleichswert[45]	(1/0,056)nm=17,9nm				0,16
Herstellerangabe	10nm				

Tabelle 7.6: Tabelle der gemittelten Messergebnisse der Nexsil20 Proben und des Vergleichswertes

Bei den Messungen an der nicht fließenden Probe kommt die Kumulantenanalyse im Mittel zu größeren Werten als die Vergleichsmessung. Nur bei drei von sieben Einzelmessungen liegt der Vergleichswert noch innerhalb der Messfehler. Der μ_2 -Wert gleicht dem Vergleichswert. Die Ergebnisse des biexponentiellen Fits lassen auf zwei Partikelfraktionen schließen. Die hydrodynamischen Radien der Fraktionen können grob auf den Bereich um $10nm$ und den Bereich um $50nm$ geschätzt werden. Die genauen Größenwerte schwanken zwischen den Messungen jedoch zu stark, um genaue Aussagen über die Größe der Einzelfraktionen zuzulassen. [45] hat bei dieser Probe hydrodynamische Radien von $15nm$ und $> 60nm$ gefunden. Die über den biexponentiellen Fit gewonnenen Werte der mittleren Partikelradien treffen alle den Vergleichswert innerhalb ihrer Fehler. Die Fehlerwerte sind aufgrund der nur ungenauen Bestimmung der Einzelfraktionen, im Gegensatz zu den Ergebnissen der Kumulantenanalyse, jedoch relativ hoch.

Für die Messungen an der fließenden Probe kommt die Kumulantenanalyse ebenfalls im Mittel zu größeren Werten als die Vergleichsmessung. Der μ_2 -Wert ist kleiner als der Vergleichswert. Die Ergebnisse des biexponentiellen Fits sind nicht aussagekräftig, da die ermittelten Radien der Einzelfraktionen im Bereich mehrerer Größenordnungen schwanken und teilweise ebenso große Fehlerwerte haben. Die Autokorrelationsfunktion der fließenden Probe ist breiter als die der nicht fließenden Probe und hat im unteren Bereich durch die Datenverarbeitung hervorgerufene Artefakte. Dadurch gehen Informationen über die Bimodalität der Probe verloren, was sich in den Ergebnissen der biexponentiellen Auswertung widerspiegelt.

7.3.3 NexSil8

Die Stammlösung wurde im Messaufbau von $310g/L$ auf eine Konzentration von $50,6g/L$ verdünnt (1 : 6,1). Für Nexsil8 wurde aus Zeitgründen nur jeweils eine Messung mit Fluss und eine ohne Fluss gemacht. Die Ergebnisse und die Vergleichswerte stehen in Tabelle 7.7

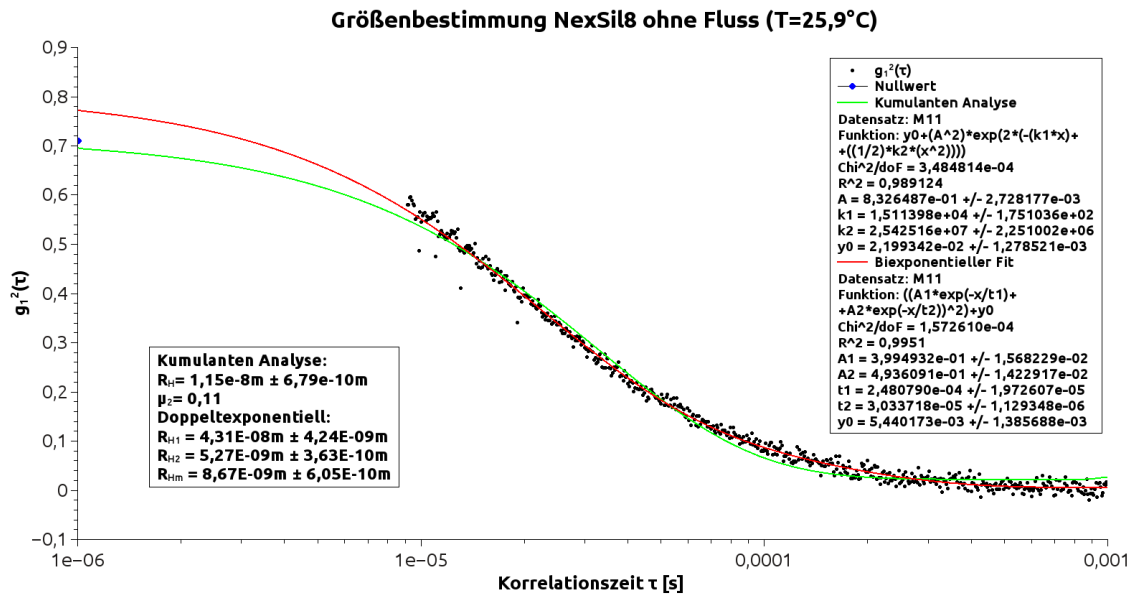


Abbildung 7.12: Größenbestimmung an einer nicht fließenden Nexsil8 Probe

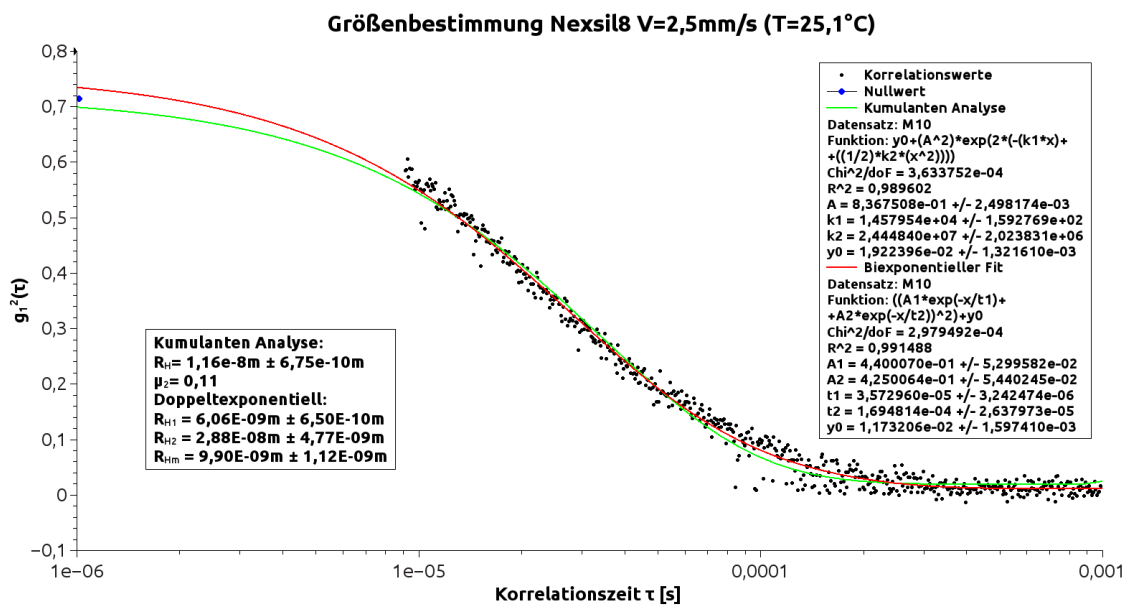


Abbildung 7.13: Größenbestimmung an einer fließenden Nexsil8 Probe

	$\overline{R_H} [nm]$	$\overline{\Delta R_H} [nm]$	$\overline{R_{Hm}} [nm]$	$\overline{\Delta R_{Hm}} [nm]$	$\overline{\mu_2}$
fließende Probe	11,6	0,68	9,90	1,12	0,11
nicht fließende Probe	11,5	0,68	8,67	0,6	0,11
Vergleichsmessung[45]	(1/0,087)nm=11,5nm				0,24
Herstellerangabe	4nm				

Tabelle 7.7: Tabelle der gemittelten Messergebnisse der Nexsil8 Proben und des Vergleichswertes

Die mit der Kumulanten-Analyse ermittelten mittleren hydrodynamischen Radien treffen den aus dem Diagramm zur Winkelabhängigkeit des hydrodynamischen Radius (Abbildung 7.7) von NexSil8 bestimmten Vergleichswert innerhalb ihrer Fehler, die über den biexponentiellen Fit ermittelten mittleren Radien sind kleiner. Der μ_2 -Wert weicht stark von dem Vergleichswert ab. Die Messung mit Flussausgleich ist in diesem Fall weniger aussagekräftig, da im unteren Bereich der Autokorrelationsfunktion Artefakte durch die Flussausgleichsfunktion auftreten (Abschnitt 7.1). Der untere Teil ist jedoch maßgebend für den hydrodynamischen Radius der zweiten, größeren Partikelfraktion. Bei der Messung ohne Fluss wurde eine kleine Fraktion mit $5,3 \pm 0,3nm$ und einer größeren Fraktion mit $43 \pm 4nm$ gefunden (linker Kasten in Abbildung 7.12). Die Messungen in [45] bestätigen eine bimodale Verteilung, kommen aber zu anderen Größen. Dort wurde eine kleine Fraktion von $10nm$ und eine größere Fraktion mit Radien $> 60nm$ gemessen.

7.3.4 NexSil125

Die Stammlösung wurde im Messaufbau von $573g/L$ auf eine Konzentration von $0,334g/L$ verdünnt (1 : 1716). Die Ergebnisse der Einzelnen Messungen finden sich in Tabelle 7.8 und Tabelle 7.9. Die gemittelten Ergebnisse und die Vergleichswerte stehen in Tabelle 7.10

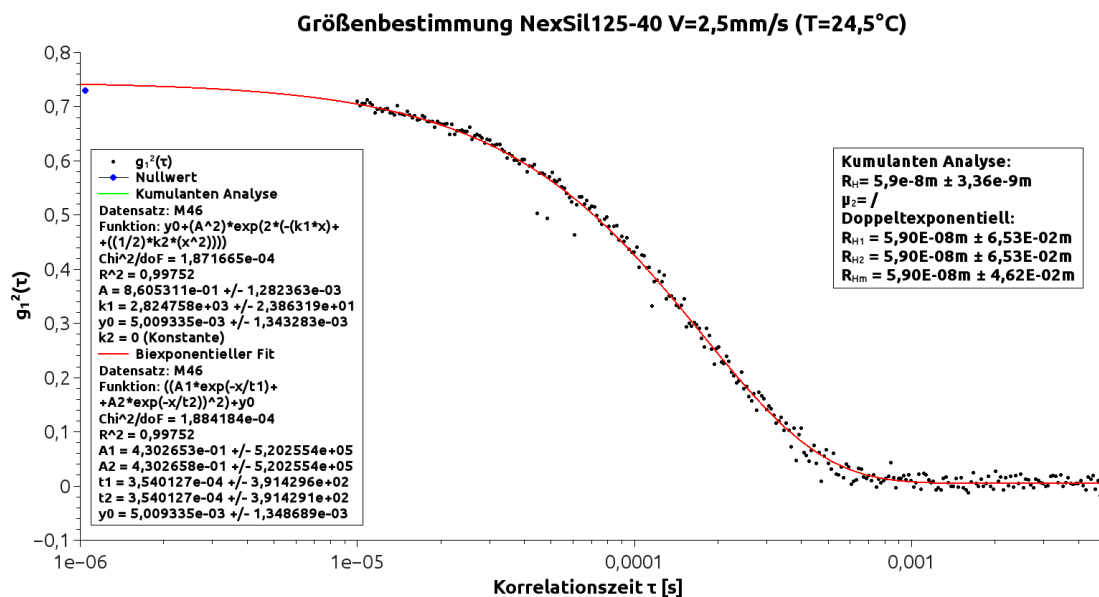


Abbildung 7.14: Größenbestimmung an einer fließenden Nexsil125 Probe

M	R_H [nm]	ΔR_H [nm]	R_{H1} [nm]	ΔR_{H1} [nm]	R_{H2} [nm]	ΔR_{H2} [nm]	R_{Hm} [nm]	ΔR_{Hm} [nm]
46	59,0	3,36	59	6,5e7	59	6,5e7	59	4,6e7
47	59,8	3,42	59,8	7,8e7	59,8	7,8e7	59,8	5,5e7
48	62,3	3,57	62,3	8,4e7	62,3	8,4e7	62,3	5,9e7
49	60,3	3,46	60,3	6e6	60,3	5,8e6	60,3	4,2e6
50	60,5	3,48	60,5	8,5e7	60,5	8,5e7	60,5	6e7

Tabelle 7.8: Ergebnisse der Messungen mit Probenfluss an Nexsil125

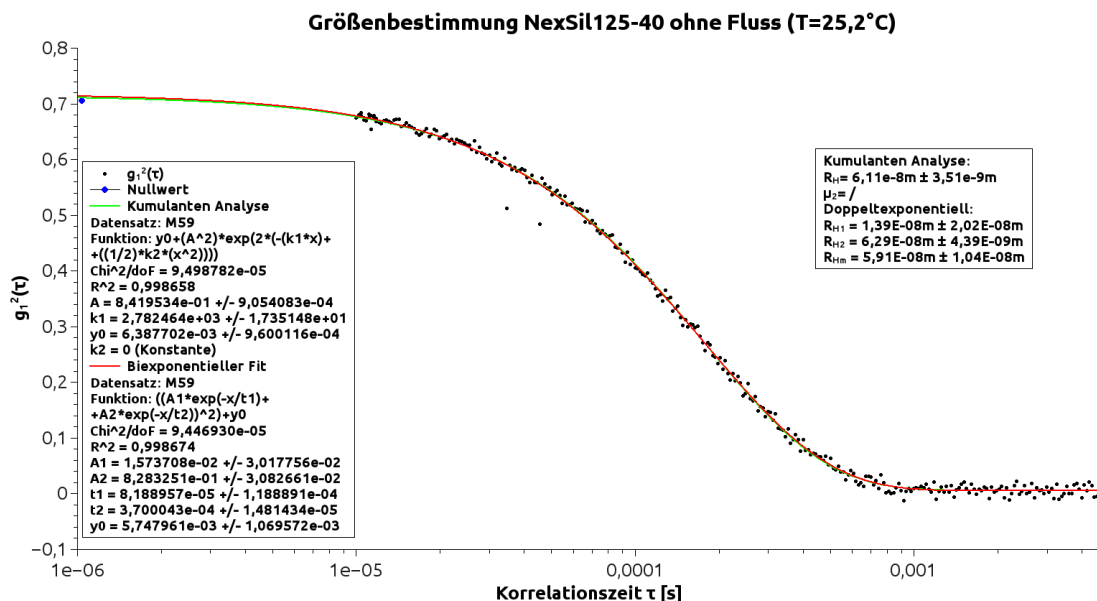


Abbildung 7.15: Größenbestimmung an einer nicht fließenden Nexsil125 Probe

M	R_H [nm]	ΔR_H [nm]	R_{H1} [nm]	ΔR_{H1} [nm]	R_{H2} [nm]	ΔR_{H2} [nm]	R_{Hm} [nm]	ΔR_{Hm} [nm]
59	61,1	3,51	13,9	20,2	62,9	4,39	59,1	10,4
60	61,6	3,54	63	4,07	10,9	16,2	59	9,47
61	61,9	3,57	42,5	58	73,2	50,7	60,6	60,9
62	62,7	3,65	64,7	5,86	15,5	34	60,5	17,2
63	62,0	3,59	58,8	12,3	683	2,4e4	61,3	24

Tabelle 7.9: Ergebnisse der Messungen ohne Probenfluss an Nexsil125

	$\overline{R_H}$ [nm]	$\overline{\Delta R_H}$ [nm]	$\overline{R_{Hm}}$ [nm]	$\overline{\Delta R_{Hm}}$ [nm]	$\overline{\mu_2}$
fließende Probe	60,4	3,46	60,4	4,5e7	/
nicht fließende Probe	61,8	3,57	60,1	24,4	/
Vergleichswert[45]	(1/0,017)nm=58,8nm				<0,05
Herstellerangabe(Datenblatt ChB)	42,5				

Tabelle 7.10: Tabelle der gemittelten Messergebnisse der Nexsil125 Proben und des Vergleichswertes

Bei der Datenauswertung ist der Kumulantenfit mit keinem Anfangsparametersatz zu physikalisch sinnvollen Ergebnissen konvergiert. Daher wurde der κ_2 -Parameter in der Fitfunktion (Gleichung 5.49) gleich Null gesetzt. Dadurch wird aus dem Kumulantenfit ein monoexponentieller Fit. Der Vergleichswert liegt innerhalb des Fehler

der Werte des monoexponentiellen Fits, sowohl bei der fließenden als auch der nicht fließenden Probe. Der biexponentielle Fit ist aufgrund der großen Fehlerwerte nicht aussagekräftig. Es handelt sich hier offenbar um eine monomodale Größenverteilung.

7.3.5 AE12G

Die Stammlösung wurde im Messaufbau von 135g/L auf eine Konzentration von 0,083g/L verdünnt (1 : 1627). Zur Verdünnung wurde eine 5mM NaBr Lösung verwendet. Dadurch erhält die Probe die gleiche Ionenstärke wie die Stammlösung. Die elektrostatischen Wechselwirkungen der Partikel untereinander werden dadurch minimiert und so die Probe stabilisiert. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen finden sich in Tabelle 7.11. Die gemittelten Ergebnisse und die Vergleichswerte stehen in Tabelle 7.12

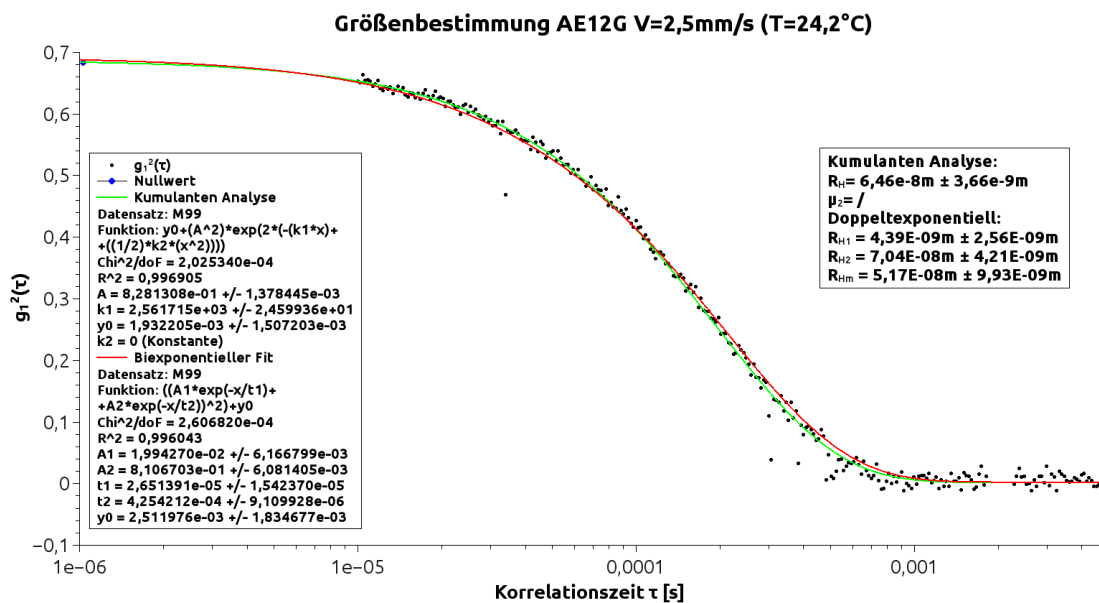


Abbildung 7.16: Größenbestimmung an einer fließenden AE12G Probe

M	R_H [nm]	ΔR_H [nm]	R_{H1} [nm]	ΔR_{H1} [nm]	R_{H2} [nm]	ΔR_{H2} [nm]	R_{Hm} [nm]	ΔR_{Hm} [nm]
99	64,6	3,66	4,39	2,56	70,4	4,21	51,7	9,93
100	63,5	3,57	63,5	5,3e7	63,5	1,7e7	63,5	1,8e7
101	64,4	3,57	64,4	7,9e7	64,4	7,9e7	64,4	5,6e7
102	62,3	3,43	62,3	6,4e7	62,3	6,4e7	62,3	4,5e7

Tabelle 7.11: Ergebnisse der Messungen mit Probenfluss an AE12G

7.4 Messung der hydrodynamischen Radien zweier Partikelfractionen in einer gemischten Probe

	$\overline{R_H} [nm]$	$\Delta R_H [nm]$	$R_{Hm} [nm]$	$\Delta R_{Hm} [nm]$	$\overline{\mu_2}$
fließende Probe	63,7	3,56	60,5	3e7	/
Vergleichswert (Verweis Alexi (S118))	68,5nm				<0,05

Tabelle 7.12: Tabelle der gemittelten Messergebnisse der AE12G Proben und des Vergleichswertes

Nach [20] zeigt die Autokorrelationsfunktion bei A12G keine Winkelabhängigkeit. Daher wird direkt mit dem extrapolierten Wert verglichen. Die Kumulanten-Analyse führte zu keinem physikalisch sinnvollen Ergebnis. Deshalb wurde der Parameter κ_2 in der Fitfunktion (Gleichung 5.49) gleich Null gesetzt. Die Kumulanten-Analyse wird dadurch zu einem monoexponentiellen Fit. Der ermittelte hydrodynamische Radius liegt $5nm$ unterhalb des Vergleichswertes. Der biexponentielle Fit ist wegen der großen Fehlerwerte nicht aussagekräftig. A12G wurde nur fließend vermessen.

7.4 Messung der hydrodynamischen Radien zweier Partikelfractionen in einer gemischten Probe

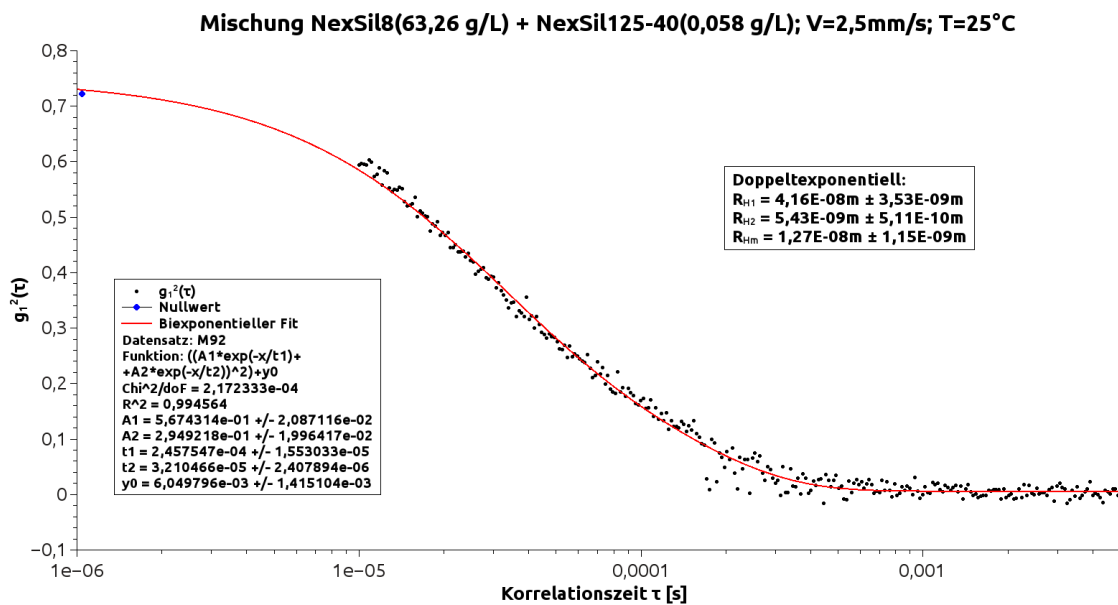


Abbildung 7.17: Größenbestimmung an einer fließenden Probenmischung aus Nexsil8 und Nexsil125

M	$R_{H\alpha}$ [nm]	$\Delta R_{H\alpha}$ [nm]	$R_{H\beta}$ [nm]	$\Delta R_{H\beta}$ [nm]	R_{Hm} [nm]	ΔR_{Hm} [nm]	C_α [g/L]	C_β [g/L]
92	5,43	0,51	41,6	3,53	12,7	1,15	63,3	0,06
93	5,06	0,48	56,3	3,92	15,8	1,38	63,3	0,18
94	5,78	0,58	67,6	4,53	20,7	1,87	63,3	0,29
95	5,42	0,57	63,1	4,01	22,2	2,01	63,3	0,35
96	5,59	0,6	65,2	4,14	23,4	2,13	63,3	0,41
97	6,85	1,46	62,4	4,53	30,9	4,58	63,3	0,47
98	4,68	0,6	64,5	4,06	24,1	2,51	63,3	0,53

Tabelle 7.13: Alpha: Nexil8, Beta: Nexil125. Das Fitprogramm ordnet die Summanden der biexponentiellen Fitfunktion nicht nach der Partikelgröße. Um die Tabelle anschaulicher zu gestalten wurden deshalb die Radien und dazugehörigen Werte nach der Partikelgröße geordnet.

Die Ergebnisse der einzelnen Messungen finden sich in Tabelle 7.13. Zwischen den Messungen M92 bis M98 wurde die Konzentration von Nexsil125 schrittweise erhöht. Dadurch verändert sich das Verhältnis der Fitparameter A_α und A_β (Gleichung 5.61). Mit steigender NexSil125 Konzentration steigen die Fehler der hydrodynamischen Radien leicht an. Auch hier ist wieder die unter Unterabschnitt 7.3.3 bestimmte bimodale Verteilung des NexSil8 zu erkennen [45]. Die kleinere Fraktion ist bei allen Messungen klar nachweisbar. Die größere Fraktion des Nexsil8 addiert sich zu der, wie unter Unterabschnitt 7.3.4 bestimmten, annähernd monodispersen NexSil125

Verteilung. Deshalb steigt der mittlere Radius der größeren Fraktion der gemischten Probe von 41nm mit steigender Nexsil125 Konzentration auf Größen um 63nm .

7.5 Ergebnisse und Diskussion

Die hier bestimmten mittleren Partikelgrößen entsprechen nur zum Teil den Ergebnissen der Vergleichsmessungen innerhalb ihrer Fehler. Gründe für die Abweichungen finden sich sowohl in den unterschiedlichen Probenpräparationen, als auch in den sich voneinander unterscheidenden Messapparaturen (Abschnitt 6.1).

Die Ergebnisse der Kumulanten-Analyse sind sehr stark von dem für den Fit ausgewählten Bereich der Autokorrelationsfunktion abhängig (Unterabschnitt 2.2.10). Es ist nicht möglich die Modellfunktion einfach an die Daten der kompletten AKF anzufitten. Entweder der Fit konvergiert dabei nicht, oder die Ergebnisse sind nicht physikalisch sinnvoll, da sie weitläufig von dem Verlauf der AKF abweichen. Bei der Datenauswertung wurde versucht einen möglichst großen Bereich der AKF zu berücksichtigen. Jedoch selbst kleine Variationen der Grenzen des verwendeten Datensatzes hatten signifikante Änderungen der Fitergebnisse zur Folge. Es ist daher fraglich wie aussagekräftig die ermittelten μ_2 Werte überhaupt sind. Falls die Wahl des berücksichtigten Datenbereichs der AKF auch bei den Vergleichsmessungen derart starke Auswirkungen hatte, müssten bei den Messergebnissen bzw. den ermittelten μ_2 -Werten diese Grenzen eigentlich mit angegeben werden, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Bei allen vermessenen Partikelsorten gab es Abweichungen der Ergebnisse zwischen den Messungen mit aktivem Flussausgleich und Messungen ohne Flussausgleich. Der Grund hierfür sind die von der Flussausgleichsfunktion bei niedrigen Korrelationswerten hervorgerufenen Artefakte in der AKF (Abschnitt 7.1). Werden diese Datenpunkte in die Datenverarbeitung mit einbezogen, kommt es zu Abweichungen von den berechneten hydrodynamischen Radien der Messungen ohne Flussausgleichsfunktion. Es gibt zwei Möglichkeiten diesem Problem zu begegnen:

1. Die den Datenbereich mit den Artefakten nicht in den Fit mit einbeziehen. Hierdurch gehen jedoch Informationen über die Probe verloren.
2. Die Parameter der Flussausgleichsfunktion anpassen um die Fehleranfälligkeit zu verringern (wie in Unterabschnitt 6.3.2 beschrieben). Dies hat jedoch gleichzeitig eine Steigerung des nötigen Rechenaufwands zur Folge und damit eine Verlangsamung des Messvorgangs.

Für den Fall, dass nur der mittlere hydrodynamische Radius durch einen monoexponentiellen Fit bestimmt werden soll, ist es sinnvoller die erste Variante zu verwenden. Für kompliziertere Analyseverfahren bietet sich der zweite Lösungsweg an.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Bei DLS-Messungen an fließenden Nanopartikelproben ergeben sich wegen der durch den Probenfluss hervorgerufenen zusätzlichen Translationsbewegung der Partikel mehrere Effekte, die eine akkurate Charakterisierung der Probe erschweren oder gar unmöglich machen. Deshalb wurde ein Messverfahren entwickelt, das die Flussbewegung der Probe während der Messung ausgleicht. Dazu wird das Streulicht von zwei über einen Strahlteiler gekoppelten Bildsensoren vermessen. Wegen der Konfiguration der Optik zwischen den Bildsensoren und dem Streuvolumen bewegt sich das aus dem Streulicht entstehende dynamische Interferenzbild auf den Sensoren mit dem Probenfluss mit. Von diesem Interferenzbild wird zeitversetzt von beiden Bildsensoren jeweils ein Bild gemacht. Die Muster in den Bildern sind wegen der Flussbewegung gegeneinander verschoben und haben aufgrund des Zeitversatzes und der Partikelbewegung innerhalb der Probe weitere Abweichungen voneinander. Mit Hilfe von digitaler Bildverarbeitung werden die Muster zur Deckung gebracht und so die Verschiebung ausgeglichen. Danach werden die Bilder miteinander korreliert. Der Korrelationswert ist von dem Zeitversatz zwischen den Aufnahmen der beiden Bildsensoren abhängig. Aus mehreren solcher, mit verschiedenen Versatzzeiten aufgenommenen, Bildpaaren wird eine Autokorrelationsfunktion für das Streulicht der Probe erstellt und daraus der hydrodynamische Radius oder auch dessen Verteilung in der Probe bestimmt. Prinzipiell sind bei diesem Verfahren sehr hohe Flussgeschwindigkeiten möglich. Mit der verwendeten Optikkonfiguration hat der Probenfluss und die daraus resultierende Verschiebung des Interferenzmusters auf der Sensorfläche bis 0,2 Pixellängen keine Auswirkungen auf die Autokorrelationsfunktion und damit die gemessenen Partikelgrößen. Aus diesem Grund ist der Einsatz der Flußausgleichsfunktion des Aufbaus, je nach Küvettegeometrie, erst ab bestimmten Flussraten nötig. Bei der verwendeten Küvette wird der Bildversatz von 0,2 Pixellängen bei einer Flussrate von $50\text{ml}/\text{min}$, was einer Flussgeschwindigkeit von lediglich $3,3\text{mm}/\text{s}$ entspricht, erst ab $91\mu\text{s}$ erreicht. In Wasser dispergierte Partikel mit Größen von $R_h < 65\text{nm}$ können daher bei dieser Flussgeschwindigkeit auch ohne Flußausgleichsfunktion vermessen werden (Kapitel 6).

Der Versuchsaufbau zur Umsetzung des Messprinzips besteht größtenteils aus preisgünstigen und leicht zu beziehenden Komponenten aus industrieller Massenproduktion. Dies ermöglicht die spätere Anwendung in einem relativ preisgünstig herzustellenden Messgerät. Die zu charakterisierende Probe fließt durch eine Küvette mit

zwei Glasfenstern. Die Küvette ist an eine Schlauchpumpe angeschlossen, welche die Probe durch einen Filter und ein Probengläschen im Kreis pumpt. Der Laser ist ein einfacher, selbst gebauter Diodenlaser mit hoher Leistung. Der Laserstrahl wird mit einer aus standard-Optikkomponenten aufgebauten Optik durch ein Fenster der Küvette in das Streuvolumen fokussiert. Das an der Probe entstehende Streulicht tritt durch eine ebenfalls aus Standardkomponenten aufgebaute Optik und trifft auf die Bildsensoren. Diese sind Teil einer im Rahmen der Dissertation entwickelten USB-Kamera, welche zwei zeitlich sehr kurz versetzte Einzelbilder mit kurzer Belichtungszeit aufnehmen kann.

Die während der Messungen von der Elektronik erzeugten Bilddaten werden durch eine dafür entwickelte Software auf dem angeschlossenen PC ausgewertet. Hierbei wird zunächst eine Normierung der Helligkeitsspektren beider Bilder, danach eine Normierung der einzelnen Pixelwerte vorgenommen. Dadurch erhalten alle Pixelwerte einer Folge von Bildern den gleichen statistischen Mittelwert und die gleiche Standardabweichung. Dies ist notwendig für die weitere Verarbeitung der Bilddaten. Auf die Normierung folgt die Bestimmung der relativen Bildpositionen. Ist die relative Position bekannt, können die Muster in den Bildern deckungsgleich aufeinander gelegt, und damit die Flussbewegung der Probe ausgeglichen werden. Als letzter Schritt werden die Helligkeitswerte von jeweils vier zu einem „Bin“ zusammengefasster Pixel mit dem Wert des dazu deckungsgleichen Pixelbins auf dem anderen Bild korreliert, und danach über alle Binpaare der Bilder gemittelt. Die berechneten Korrelationswerte werden dabei direkt so normiert, dass eine aus den Korrelationswerten vieler Bildpaare zusammengefasste Autokorrelationsfunktion eine Basislinie bei Null und einen theoretischen Maximalwert bei optimaler Korrelation von 1 hat. Außer der Bildverarbeitung übernimmt die Software außerdem Berechnungen zur Ermittlung der Sensoreigenschaften, die Konfiguration der Bildsensorparameter, die Anzeige der Bilder und die Berechnung der Helligkeitsspektren.

Aus den bei verschiedenen Korrelationszeiten bestimmten relativen Positionen wurde die Bewegungsgeschwindigkeit einer fließenden Probe errechnet und gleichzeitig die Funktionalität des aktiven Flussausgleichs nachgewiesen. Hierbei wurde ein starker Anstieg des Fehlerwerts der relativen Position der Bildmuster bei höheren Korrelationszeiten sichtbar. Durch Vergleich der Fehlerwerte mit den Werten der Autokorrelationsfunktion der Probe und anderen Parametern der Datenverarbeitung konnte ein Zusammenhang der Standardabweichung der relativen Position mit dem jeweiligen Korrelationswert und der Größe des bei der Flussausgleichsfunktion verwendeten Bildausschnitts nachgewiesen werden. Bei zwei weiteren Messungen wurde die Autokorrelationsfunktion einmal mit absichtlichen Abweichungen in der Positionsbestimmung und einmal mit unterschiedlichen Wortlängen der Bilddaten berechnet. Ein großer Fehler in der Positionsbestimmung pflanzt sich demnach zu den berechneten Partikelgrößen fort, während eine Verringerung der Wortlänge bis auf 4bit keine signifikanten Auswirkungen hat. Die vermessbaren Probenkonzentrationen wurden durch mehrere Messungen bestimmt. Der Versuchsaufbau kann demnach eine Variation der Konzentration in einem gewissen Bereich durch auto-

matische Anpassung der Messparameter ausgleichen. Die Grenzen, in denen eine Probe noch messbar ist, hängt von der Geometrie der Streuzelle und den übrigen Parametern des Versuchsaufbaus bzw. des Messgeräts ab.

Das Messverfahren wurde an mehreren bereits durch Lichtstreuung und TEM charakterisierten Partikelproben getestet. Ein großer Teil der Messergebnisse entsprach den Vergleichswerten innerhalb des ermittelten Messfehlers. Die abweichenden Ergebnisse lassen sich durch Unterschiede in der Probenpräparation und den Unterschieden im Messverfahren erklären bzw. den durch die Flussausgleichsfunktion bedingten Abweichungen bei niedrigen Korrelationswerten. Diese können jedoch durch Anpassung der Messparameter wesentlich verringert werden. Das Verfahren ist aufgrund der Messergebnisse grundsätzlich zur Bestimmung des hydrodynamischen Radius einer Probe geeignet. Die Nachweisgrenzen was Partikelgröße, Durchflussgeschwindigkeit und Konzentration angeht, sind von dem jeweiligen Messaufbau abhängig.

8.2 Ausblick

Nach dem erfolgreichen „Proof of Principle“ wurde im Rahmen dieser Dissertation eine Patentmeldung für das Messverfahren und den Aufbau angefertigt und beim Europäischen Patentamt eingereicht. Anschließend wurde im Zuge des Projekts „NanoStream“ am Fraunhofer IMM auf Basis der während dieser Dissertation gewonnen Erkenntnissen und großen Teilen der entwickelten Software mehrere Messgeräte gebaut (Abbildung 8.1). Hierbei wurden folgende Weiterentwicklungen durchgeführt:

- Eine neue Durchflusszelle, welche laminare Flüsse mit Flussgeschwindigkeiten $>5\text{cm/s}$ ermöglicht, wurde in Zusammenarbeit mit den Ingenieuren des Hauses entwickelt.
- Die Detektionsoptik des Laboraufbaus wurde überarbeitet und wesentlich verkleinert.
- Ein pulsbarer Laser mit hoher Leistung und die passende Optik zur Strahlformung wurden in das System integriert.
- Das Elektronikkonzept des Laboraufbaus wurde komplett überarbeitet. Die bisher verwendete, selbst entwickelte 2 Sensor-USB-Kamera wurde durch zwei einzelne OEM-Platinenkameras und ein fertiges ARM-Cortex-M4 Board ersetzt und eine passende Firmware geschrieben.
- Ein Barebone-PC mit kompakten Abmessungen und ein Touchscreen-Display wurden in das Messgerät integriert. Ein externer PC ist dadurch nicht mehr nötig.
- Die Software zur Datenauswertung wurde überarbeitet, auf die neuen Bauteile angepasst und in die QT-Entwicklungsumgebung portiert. Eine grafische Benutzeroberfläche wurde erstellt.

- Eine serielle Schnittstelle zur Kommunikation mit einer Prozesssteuerung von Siemens (PCS7) wurde eingebaut und in die Software integriert.
- Das System wurde mit Standardpartikeln verschiedener Größe und Flussgeschwindigkeiten $>5\text{cm/s}$ sowie Partikeln aus der kontinuierlichen Synthese des NanoStream-Aufbaus erfolgreich getestet. Der Messfehler liegt bei 5%.
- Es wurden 2 Geräte für NanoStream und ein weiteres für ein anderes Projekt fertiggestellt.

Der nächste Entwicklungsschritt würde Kameras mit höherer Bildrate, eine weitere Verkleinerung des Messaufbaus, eine abnehmbare Durchflusszelle sowie einen Rechner zur Bildverarbeitung auf Grafikkartenbasis beinhalten. Eine denkbare Erweiterung des bisherigen Konzepts wäre die Integration einer Vielwinkelmessung zur Bestimmung des Partikelformfaktors.

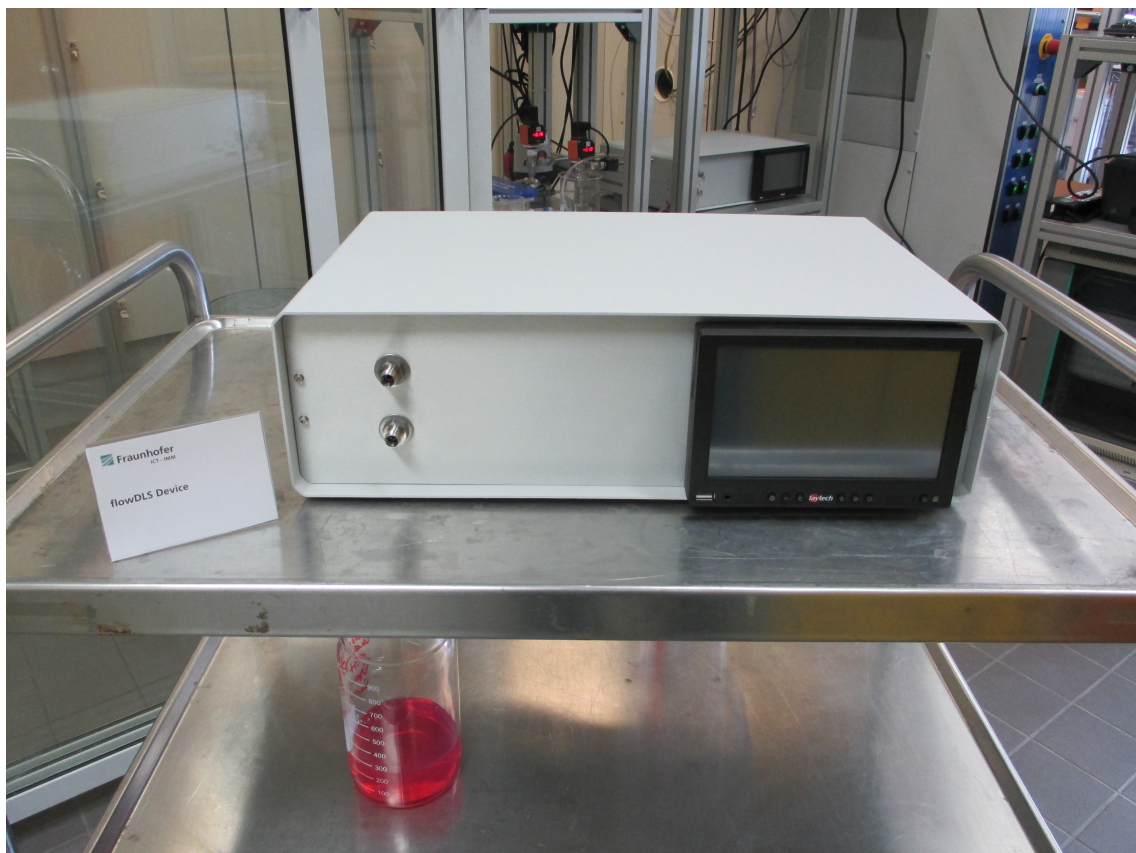


Abbildung 8.1: Außenansicht eines flowDLS-Geräts

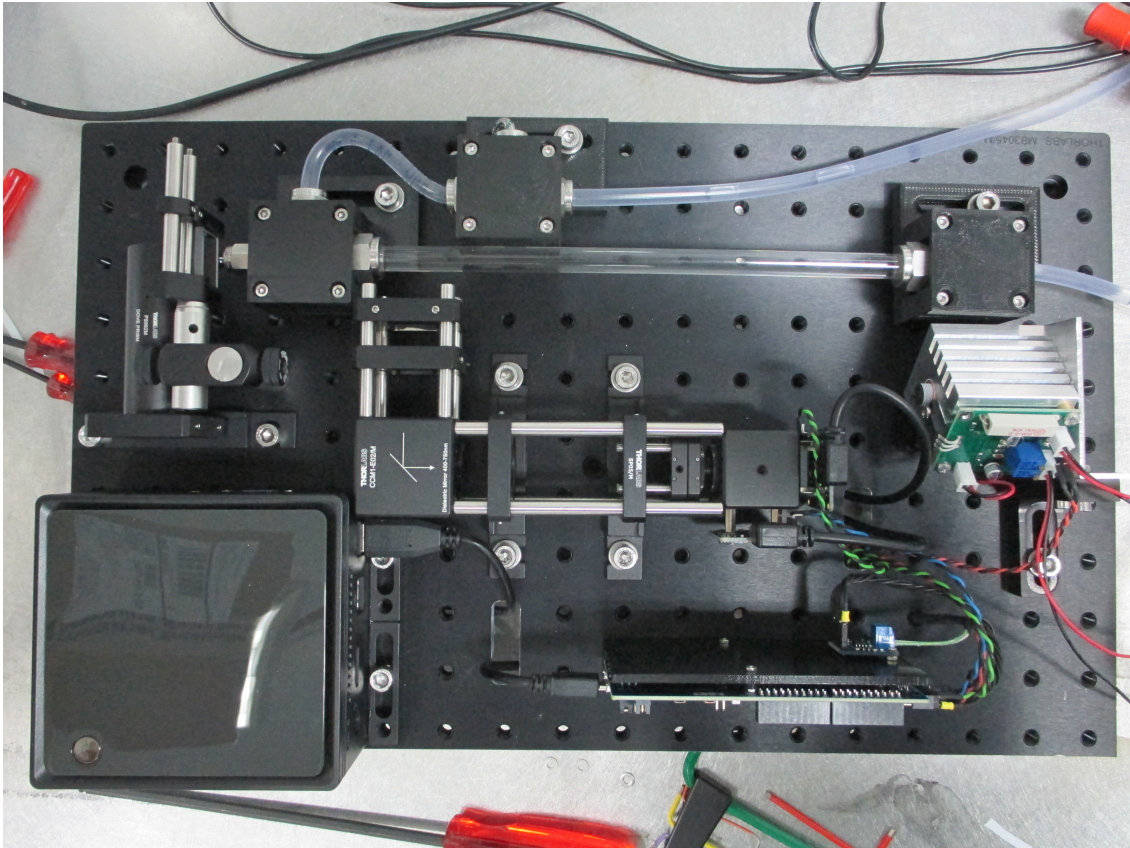


Abbildung 8.2: Der innere Aufbau des flowDLS-Geräts (ausgebaut)

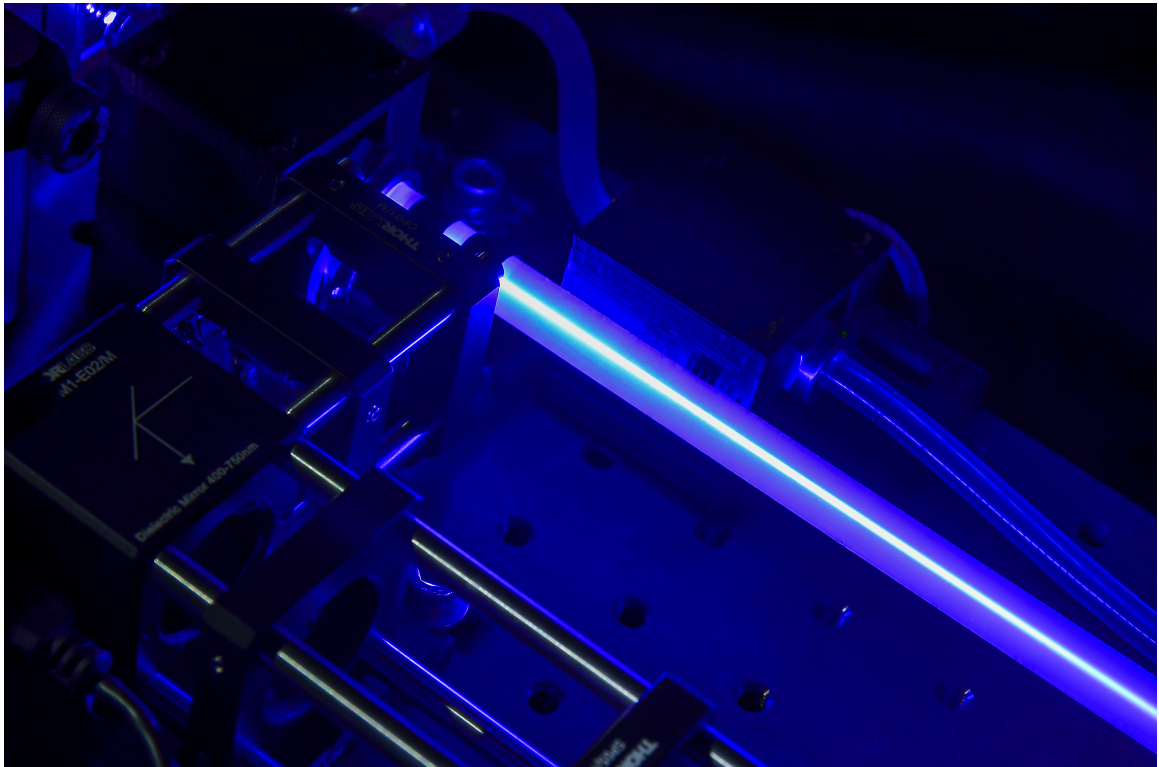


Abbildung 8.3: Der Laserstrahl in der Flusszelle. Die Strahlintensität verringert sich entlang der Zelle aufgrund der streuenden Partikel in der Probe. Eine Abschwächung innerhalb des nur 1mm langen Streuvolumens und die daraus resultierende ungleichmäßige Ausleuchtung haben jedoch keine Auswirkung auf die Messung, so lange die Strahlintensität nicht zu gering wird (Unterabschnitt 5.2.3).

9 Anhang

9.1 Schaltplan der Messelektronik

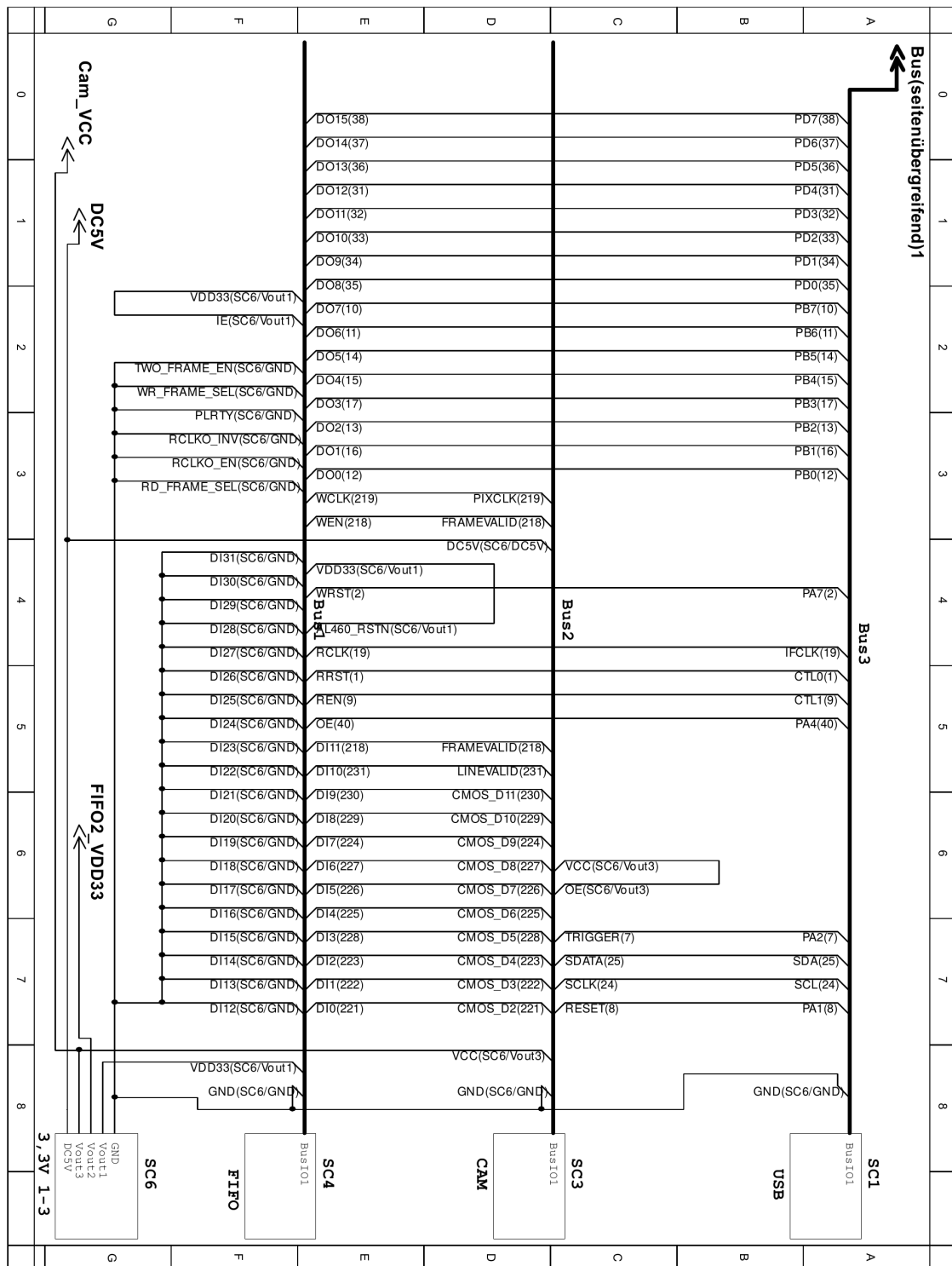


Abbildung 9.1: Schaltplan der Messelektronik Teil 1

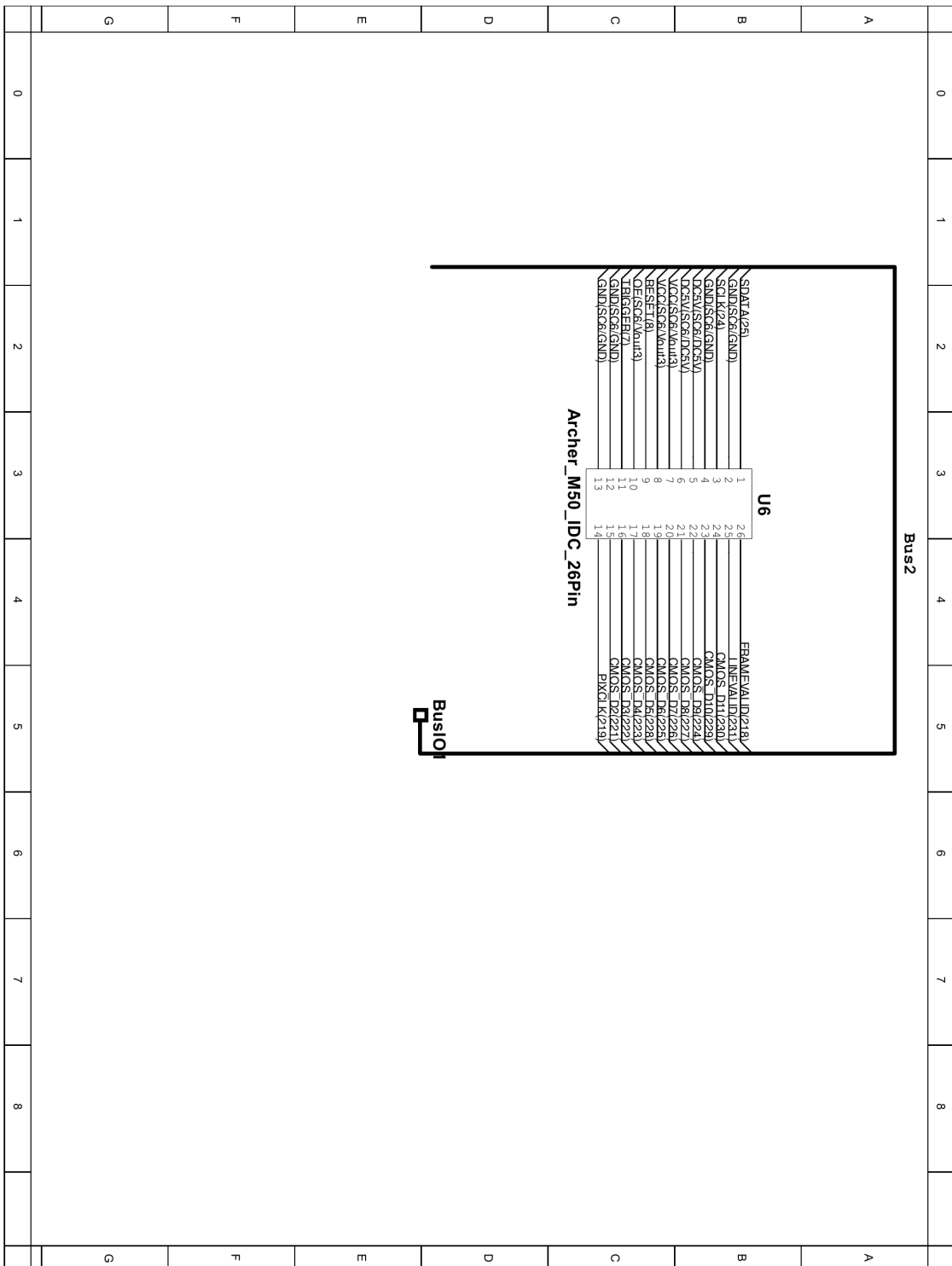


Abbildung 9.3: Schaltplan der Messelektronik Teil 3

9.1 Schaltplan der Messelektronik

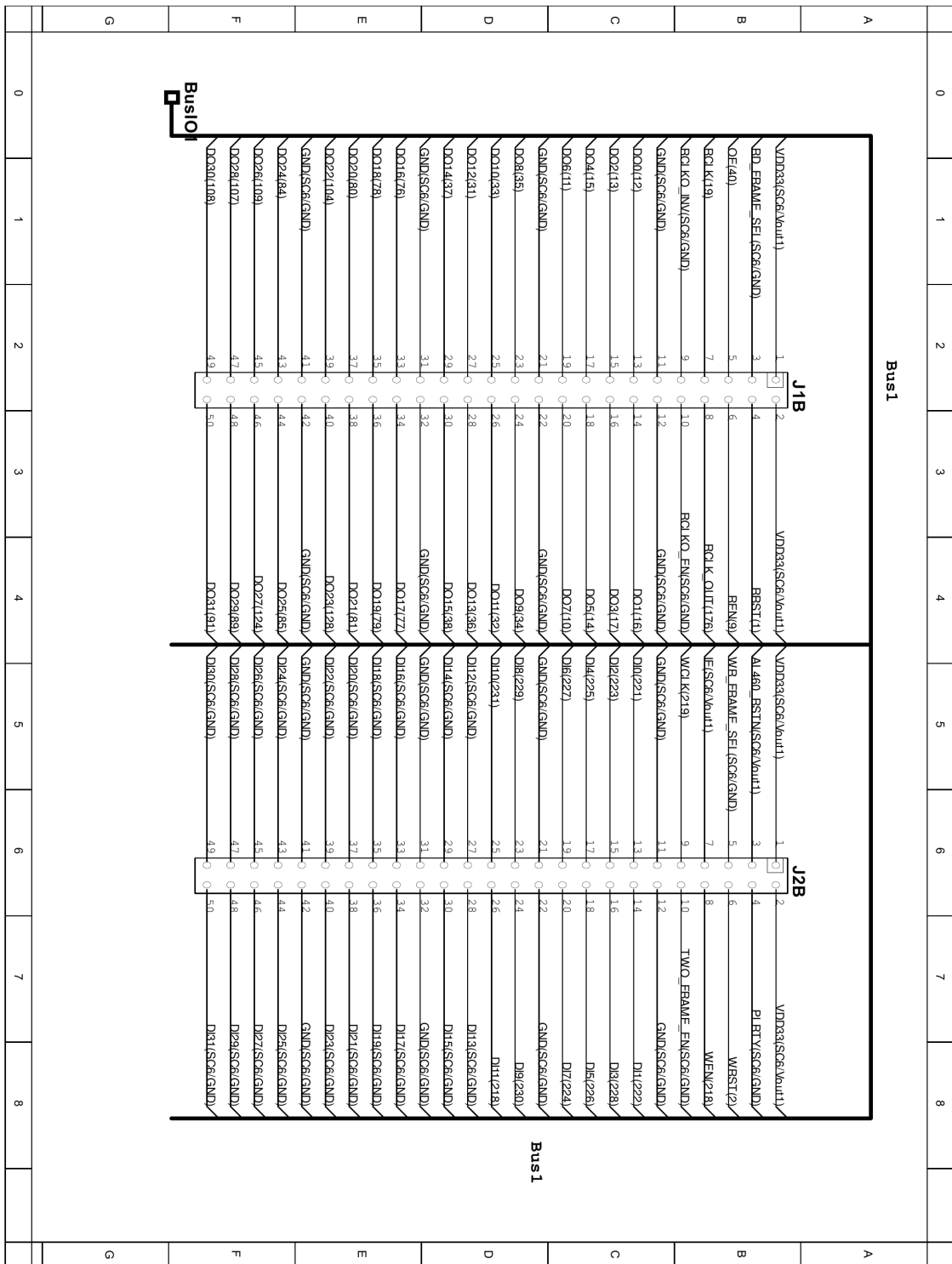


Abbildung 9.4: Schaltplan der Messelektronik Teil 4

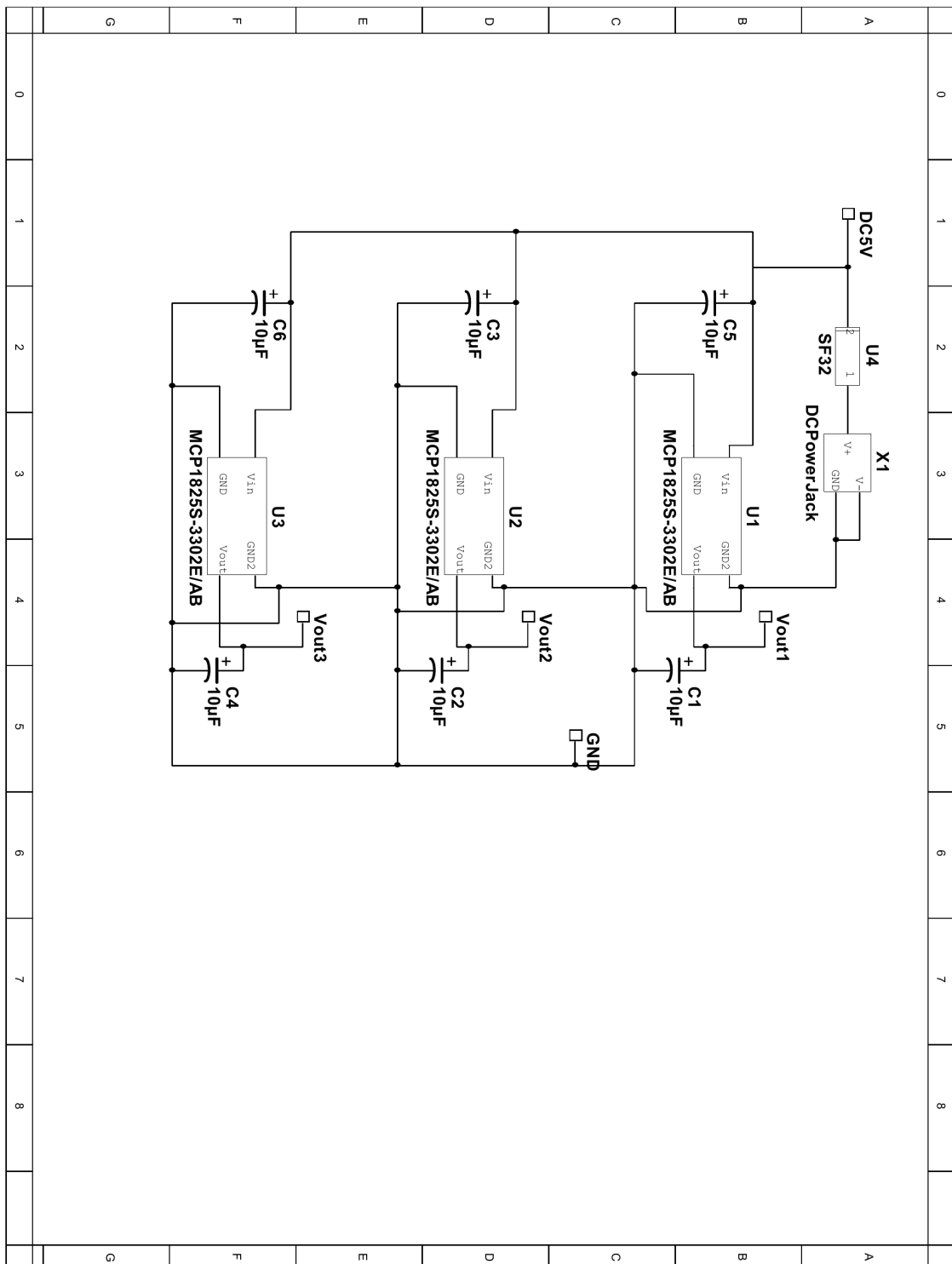


Abbildung 9.5: Schaltplan der Messelektronik Teil 5

9.1 Schaltplan der Messelektronik

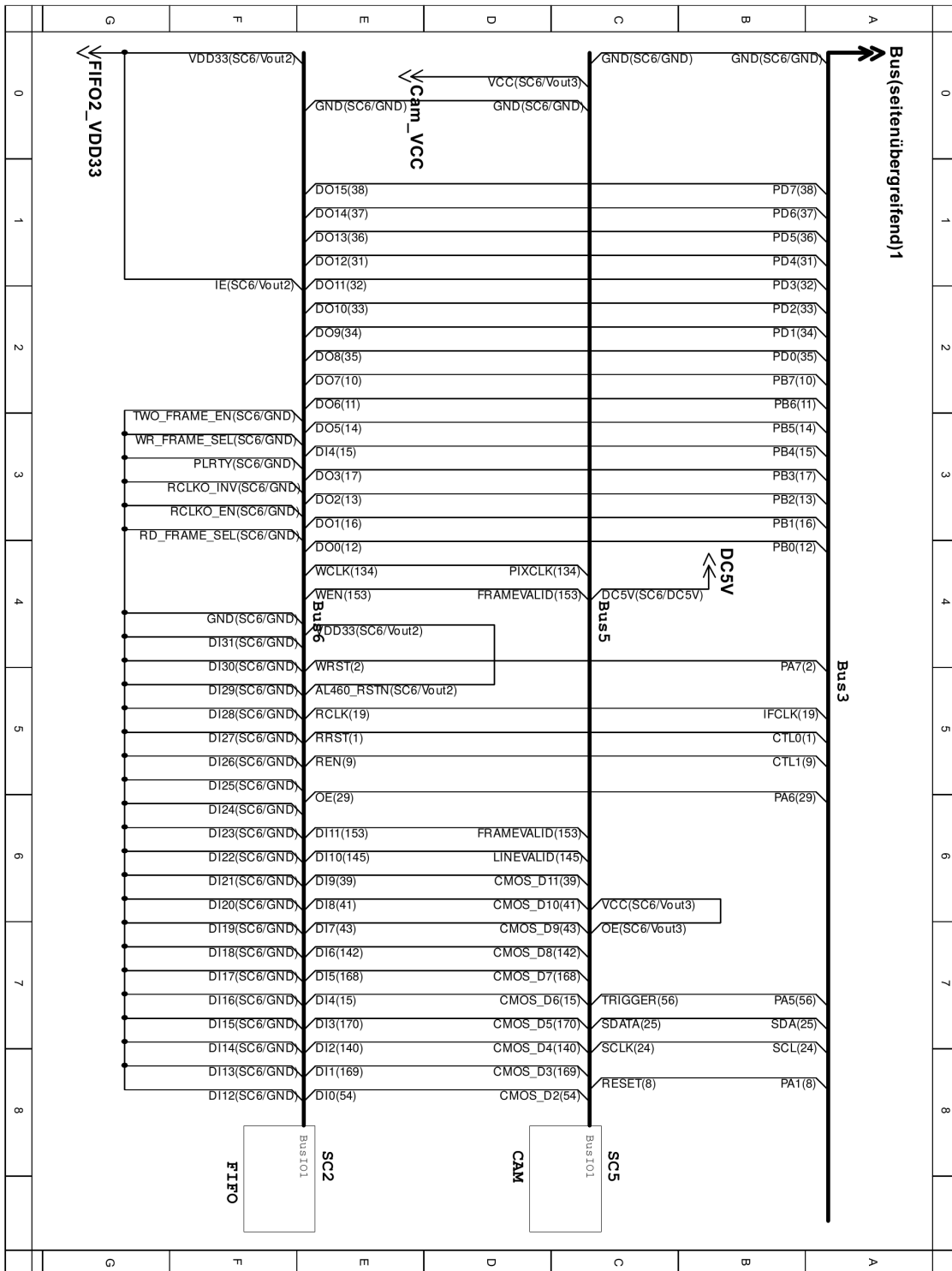


Abbildung 9.6: Schaltplan der Messelektronik Teil 6

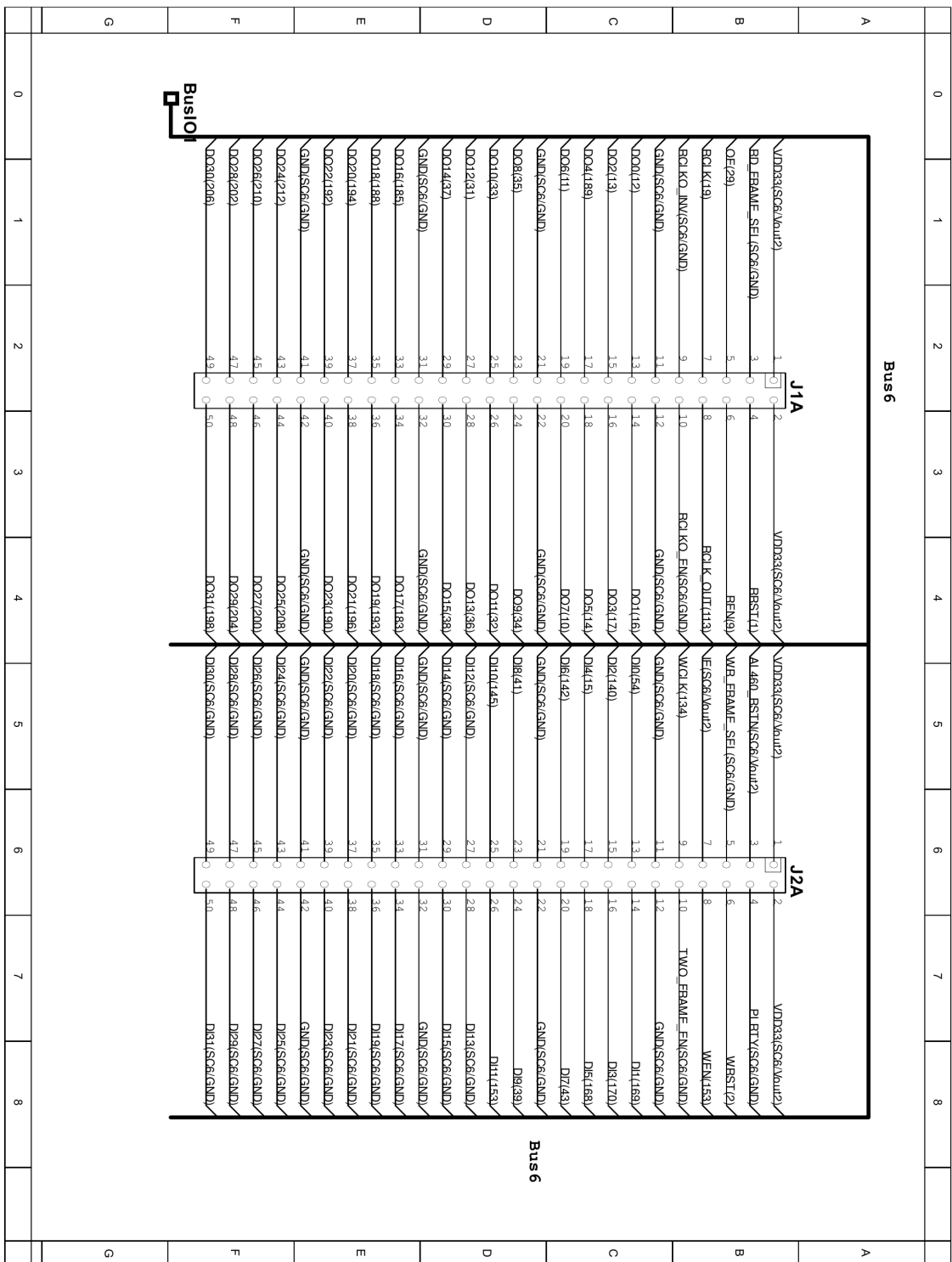


Abbildung 9.7: Schaltplan der Messelektronik Teil 7

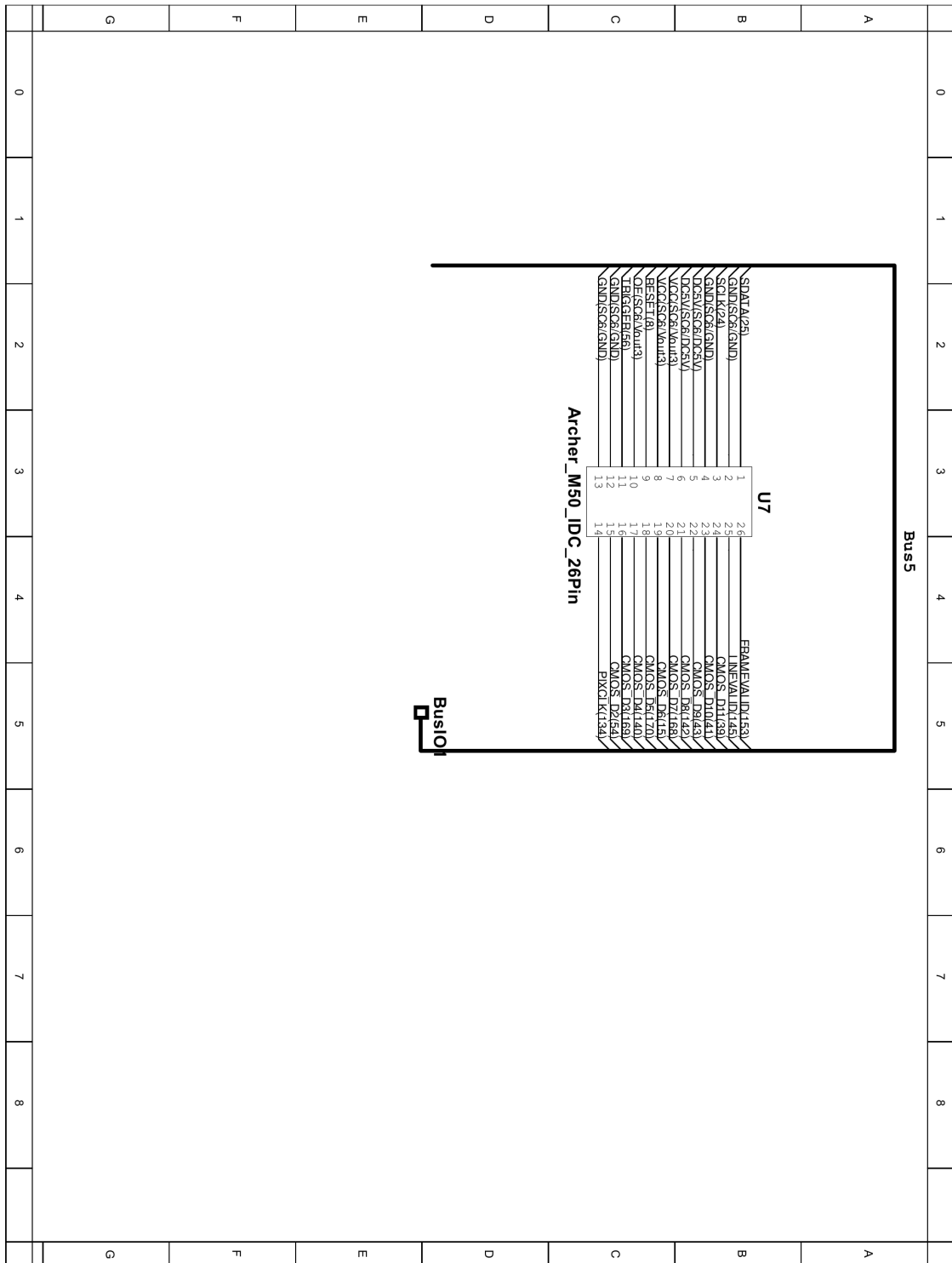


Abbildung 9.8: Schaltplan der Messelektronik Teil 8

9.2 Autokorrelationsfunktionen der Messungen

9.2.1 Nexsil20

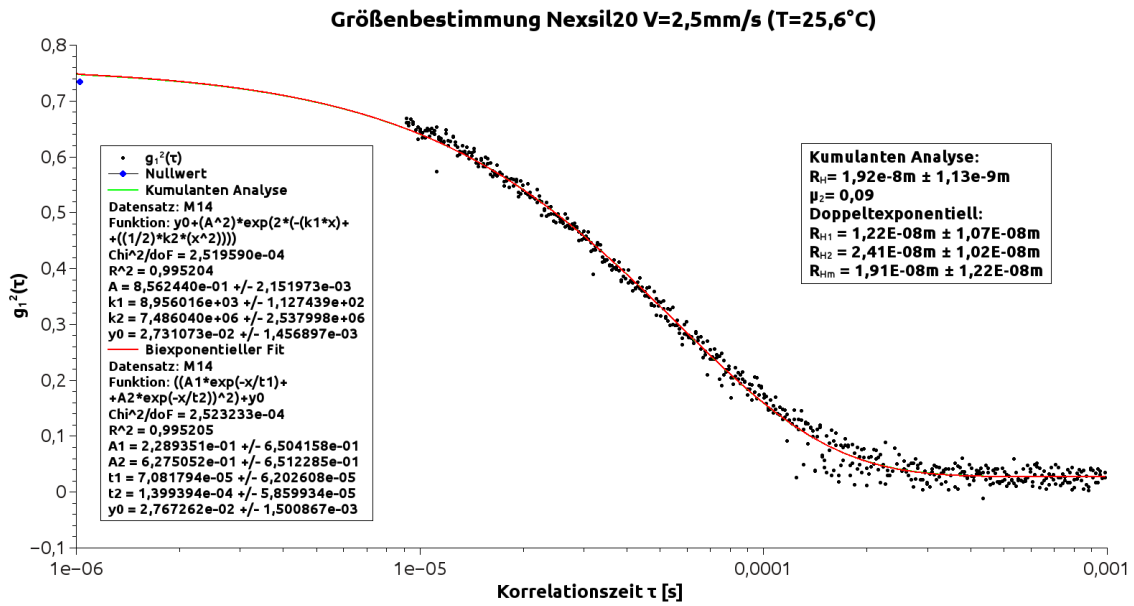


Abbildung 9.9: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M14

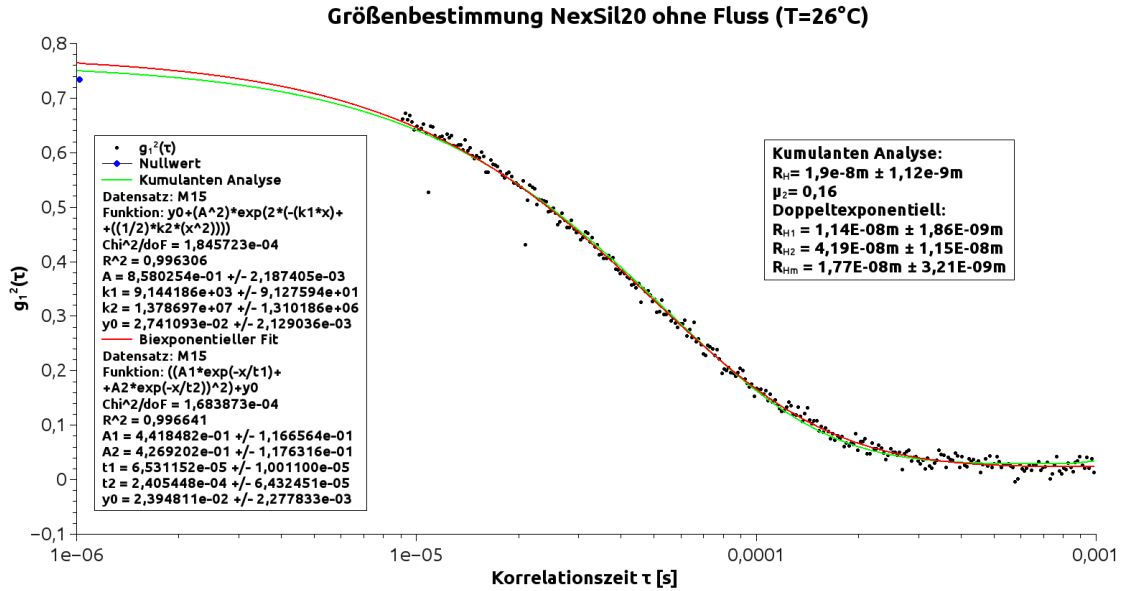


Abbildung 9.10: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M15

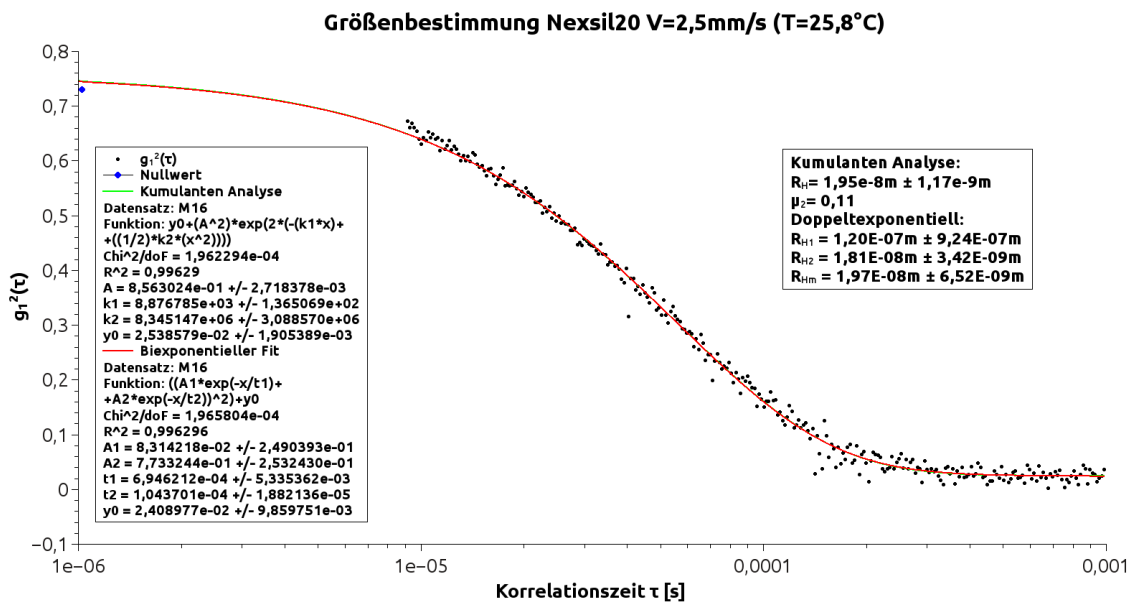


Abbildung 9.11: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M16

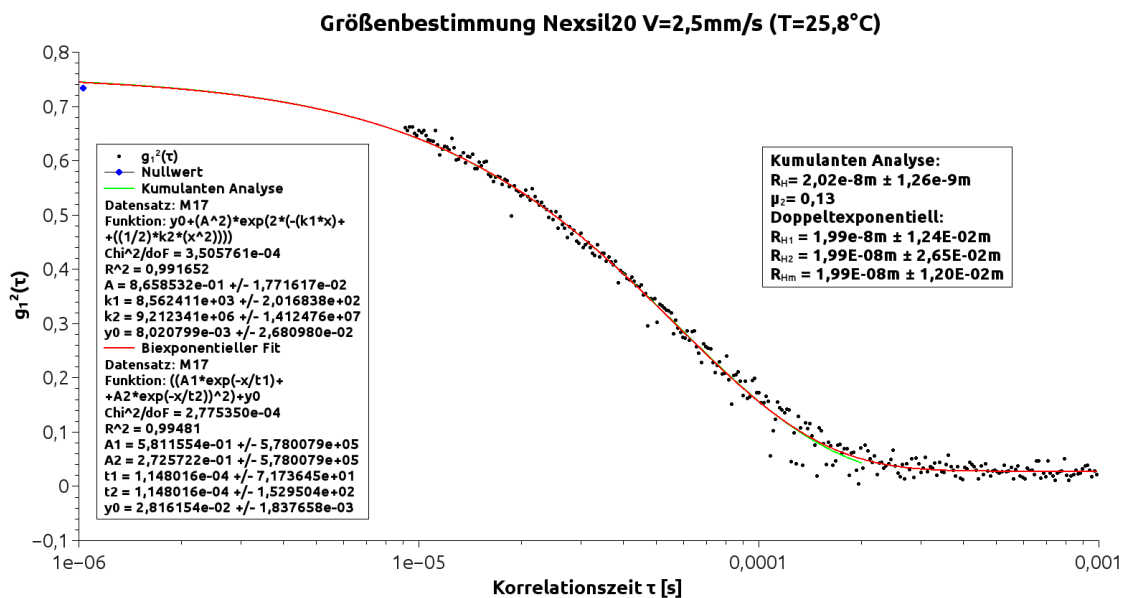


Abbildung 9.12: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M17

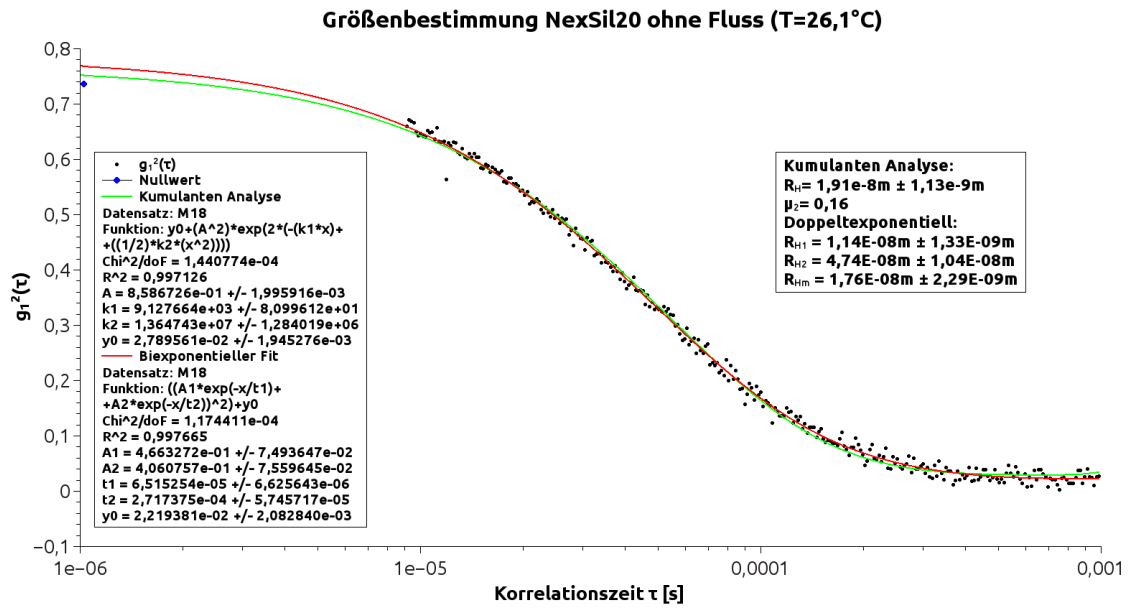


Abbildung 9.13: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M18

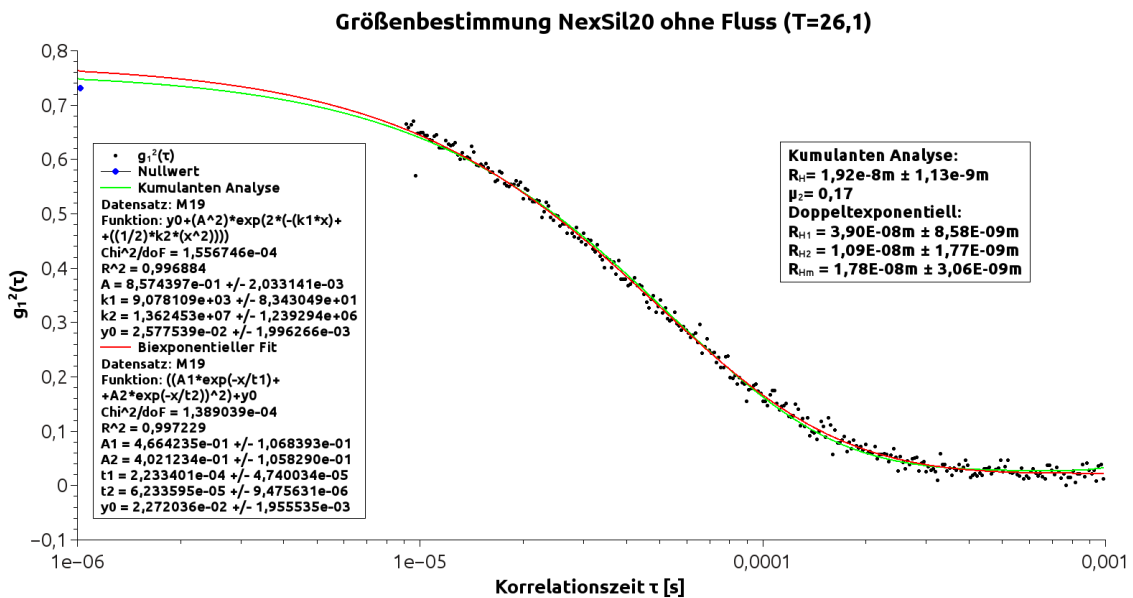


Abbildung 9.14: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M19

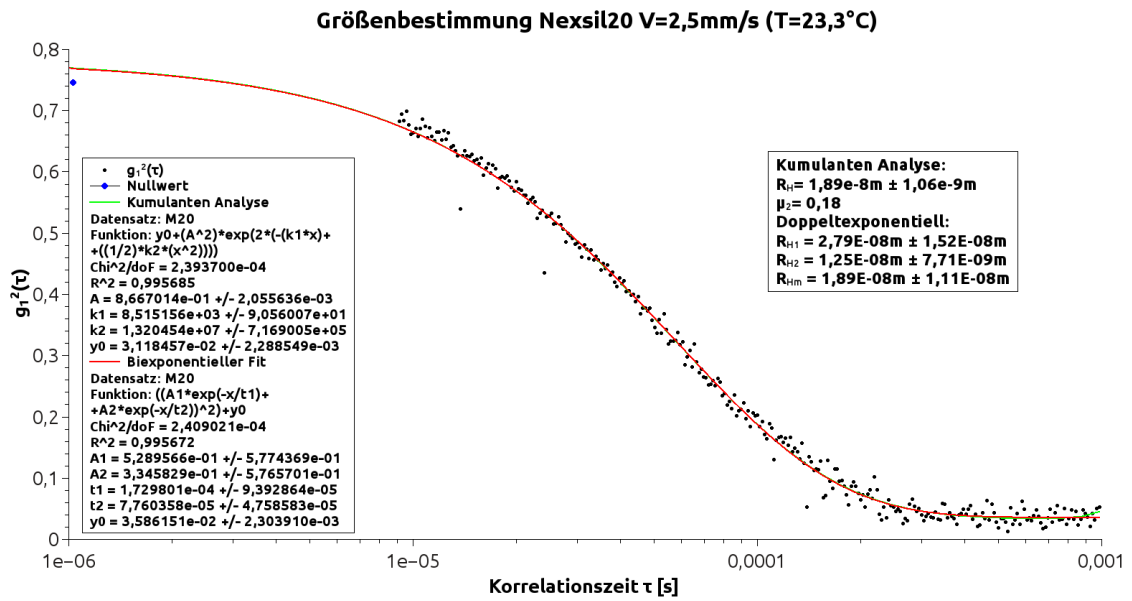


Abbildung 9.15: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M20

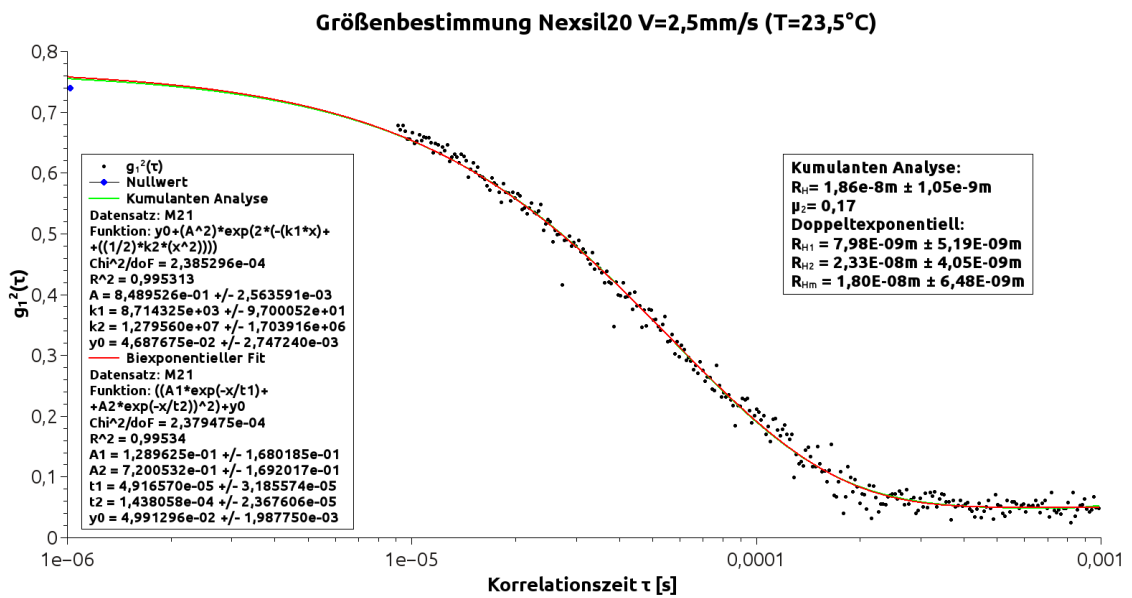


Abbildung 9.16: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M21

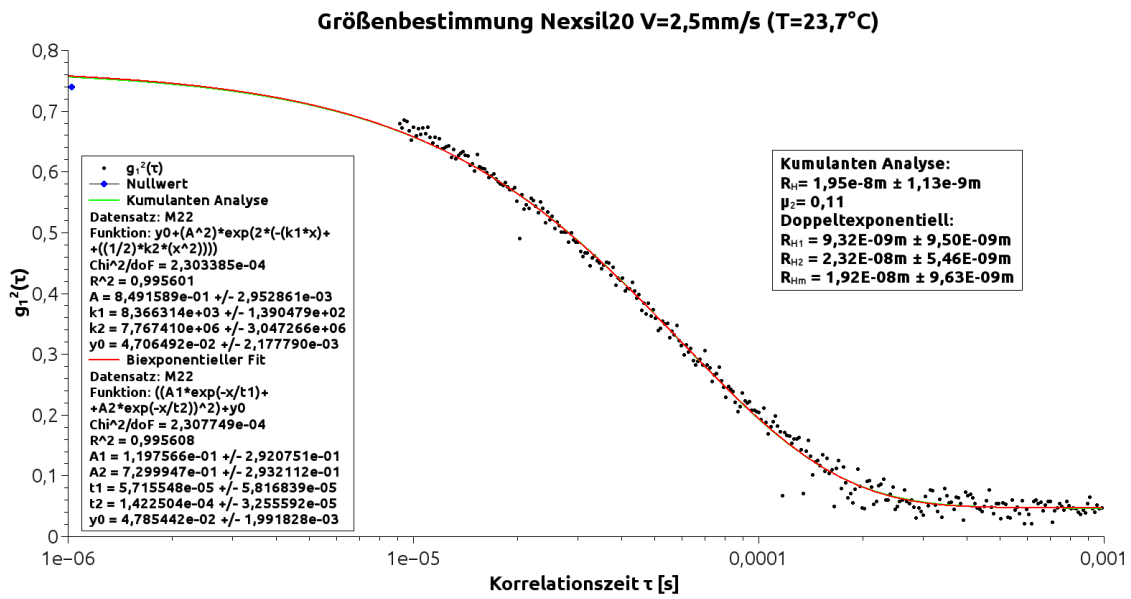


Abbildung 9.17: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M22

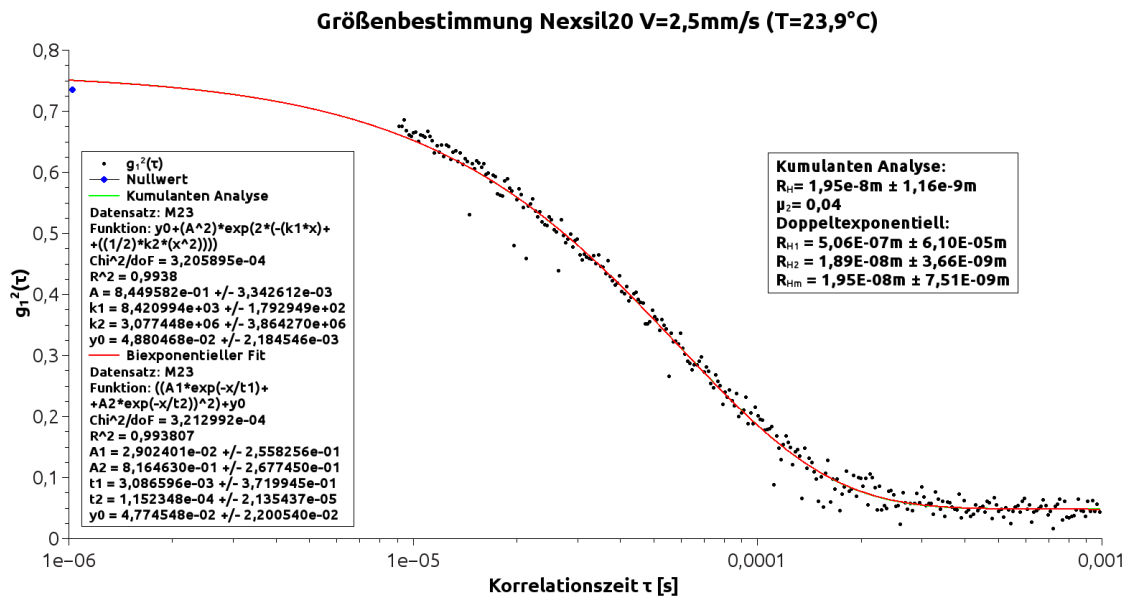


Abbildung 9.18: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M23

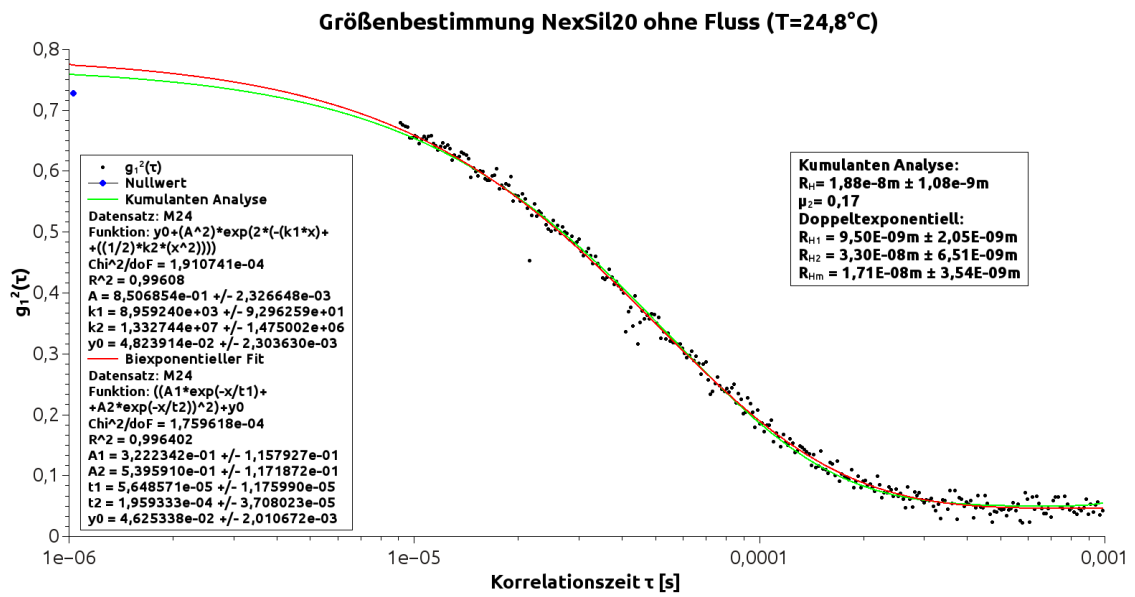


Abbildung 9.19: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M24

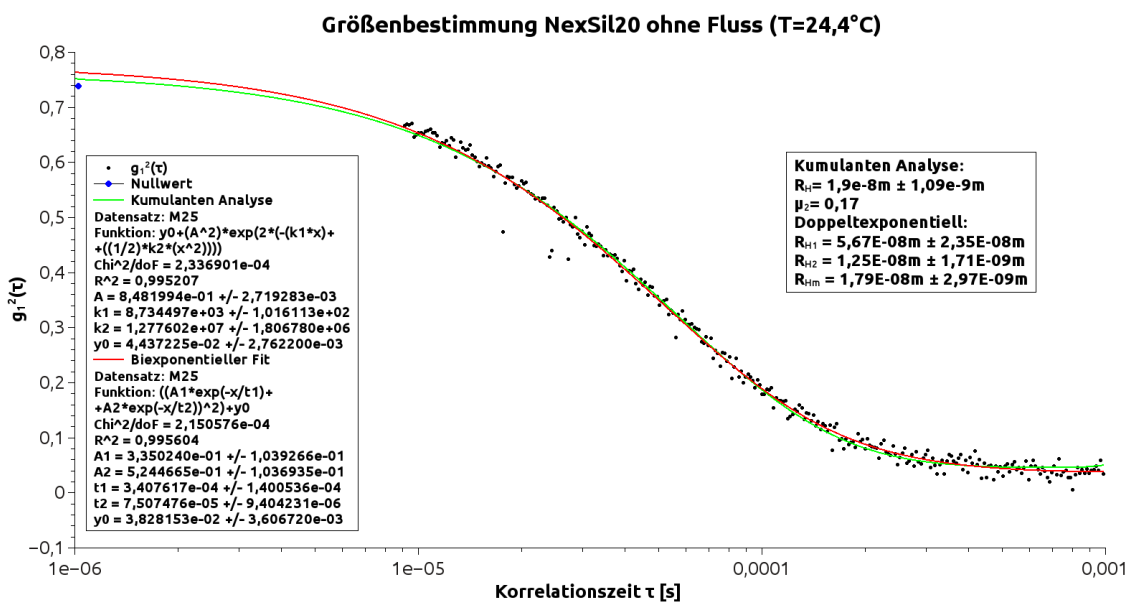


Abbildung 9.20: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M25

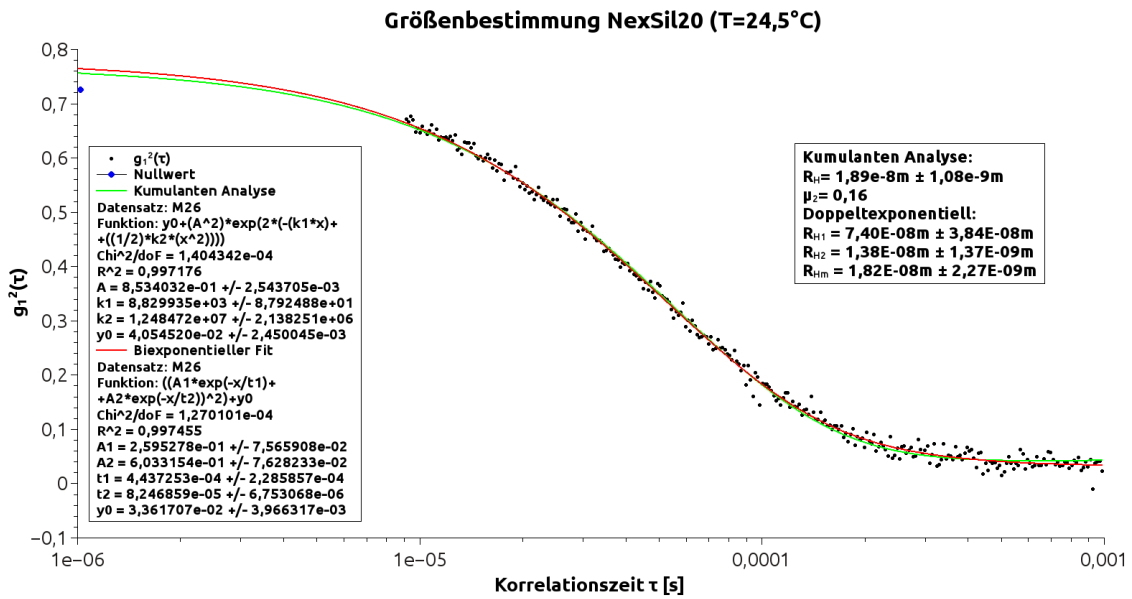


Abbildung 9.21: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M26

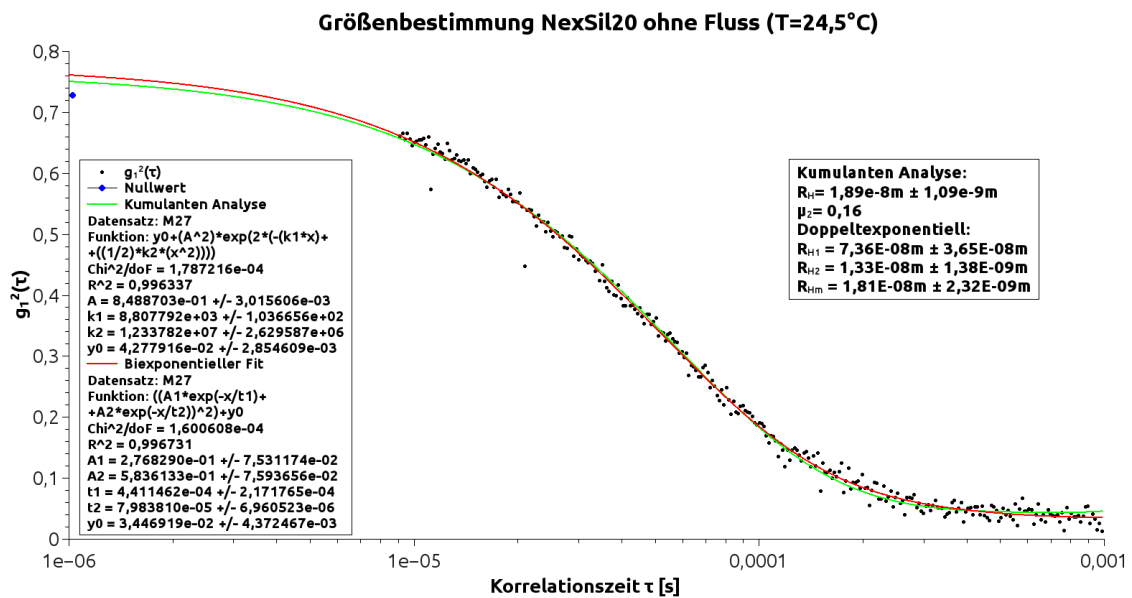


Abbildung 9.22: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M27

9.2.2 Ludox-TM50

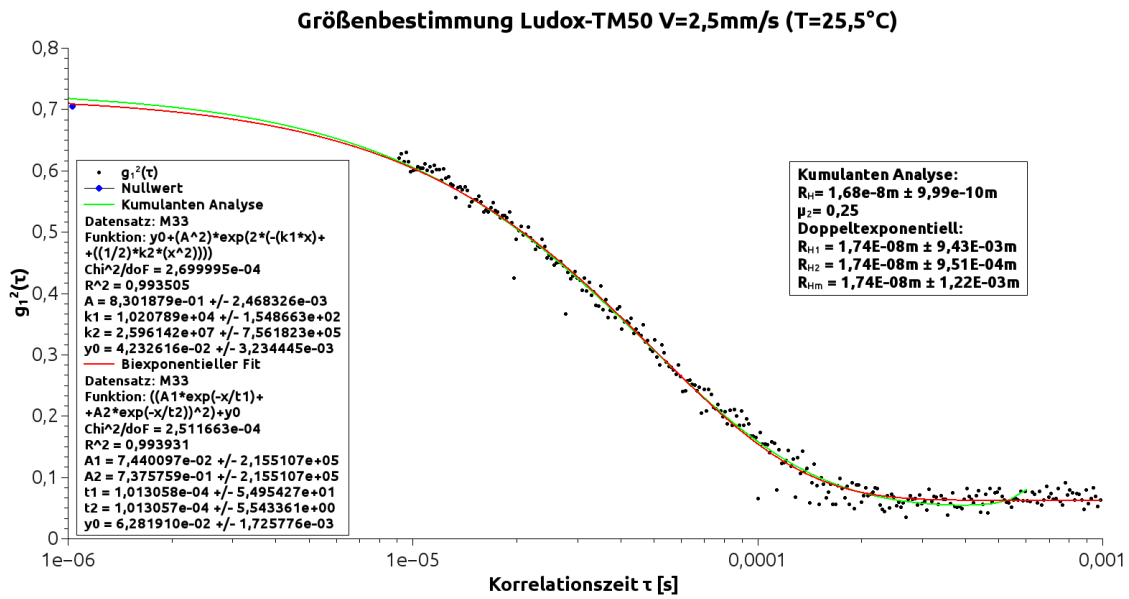


Abbildung 9.23: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M33

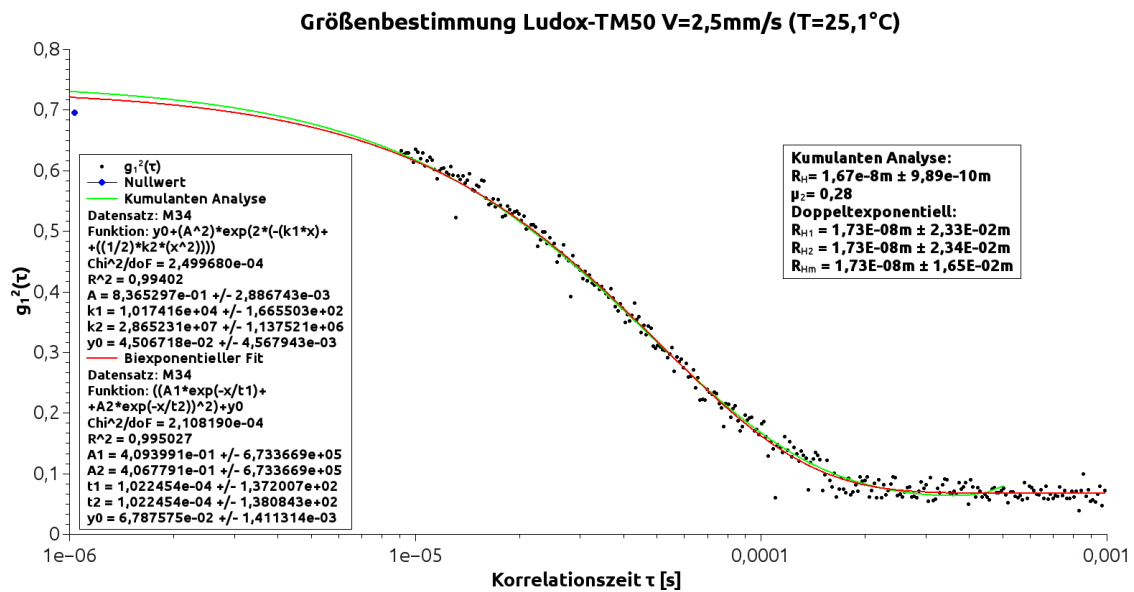


Abbildung 9.24: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M34

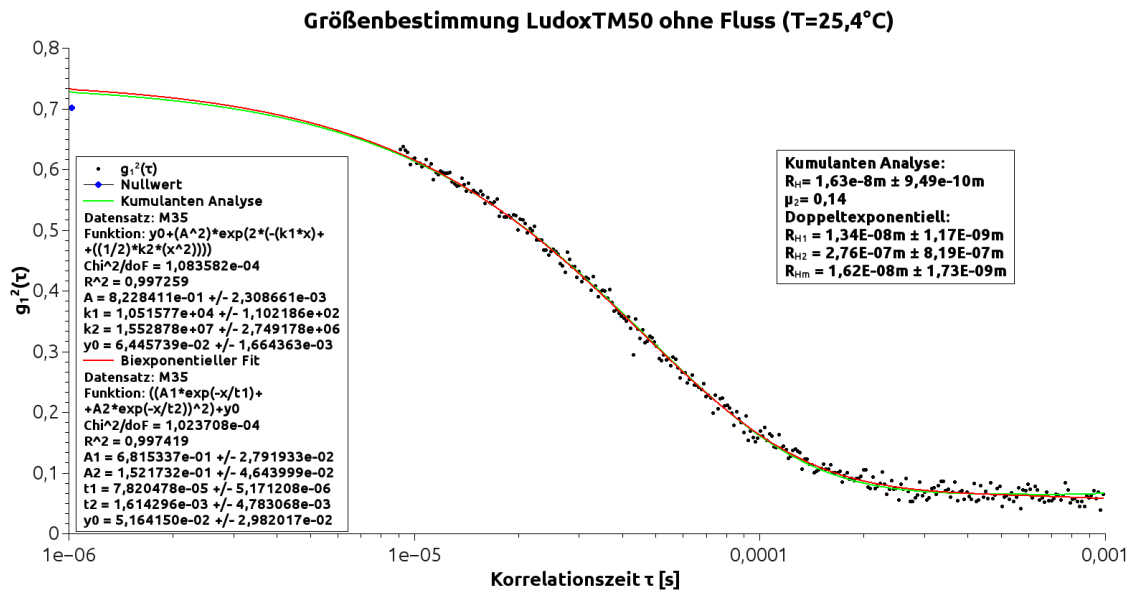


Abbildung 9.25: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M35

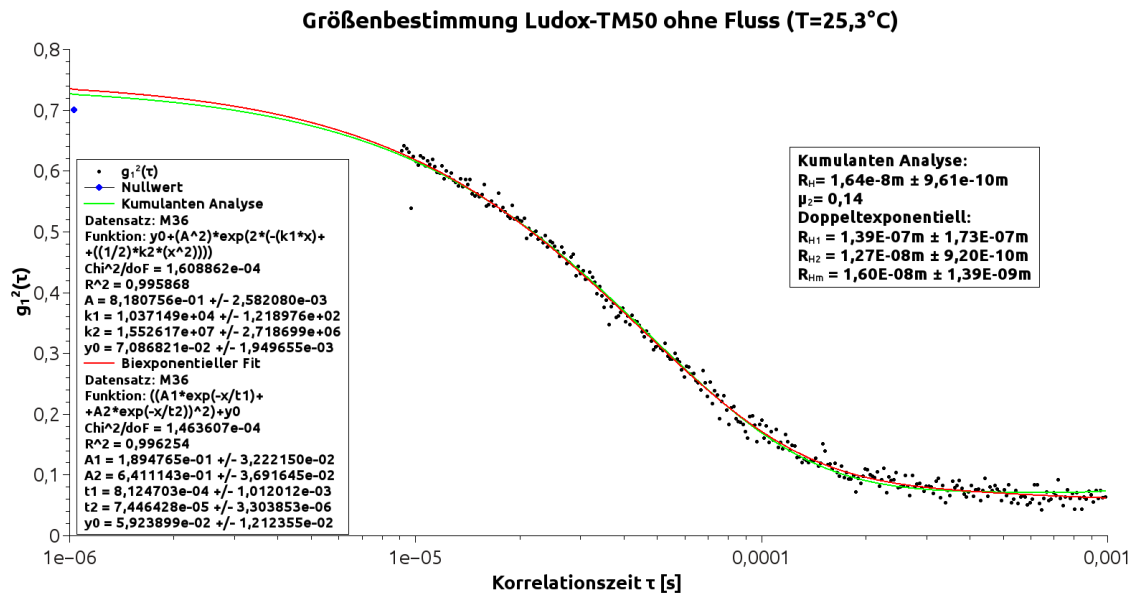


Abbildung 9.26: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M36

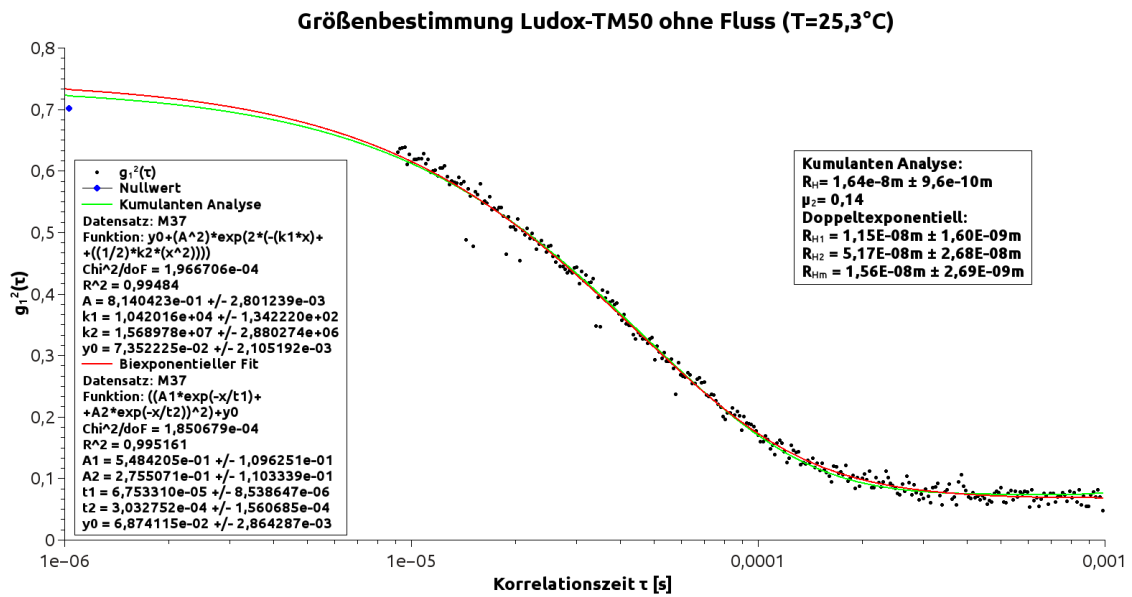


Abbildung 9.27: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M37

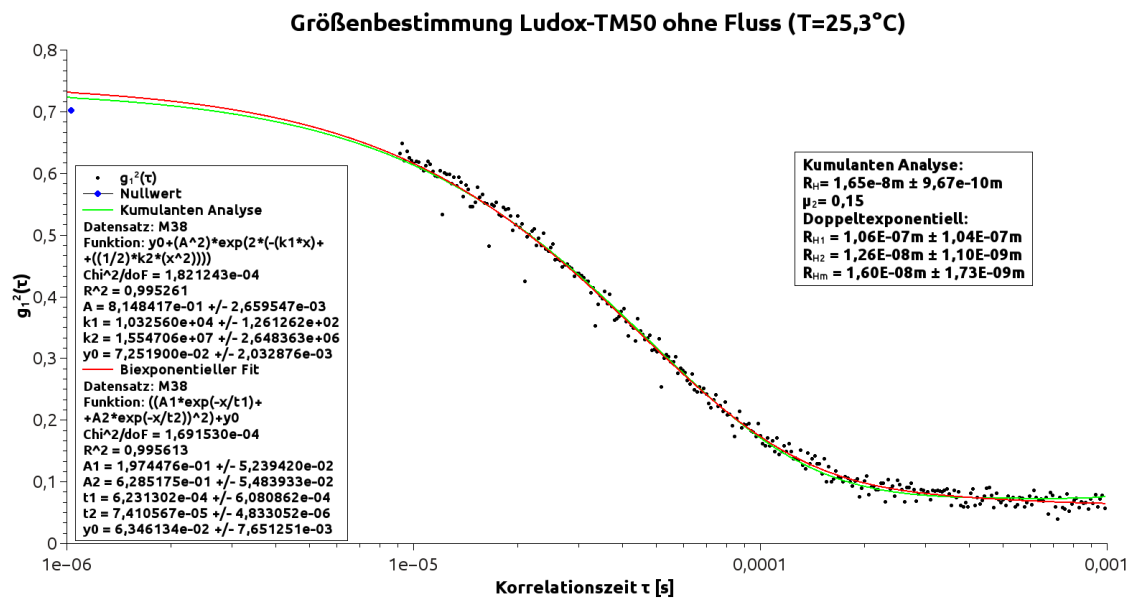


Abbildung 9.28: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M38

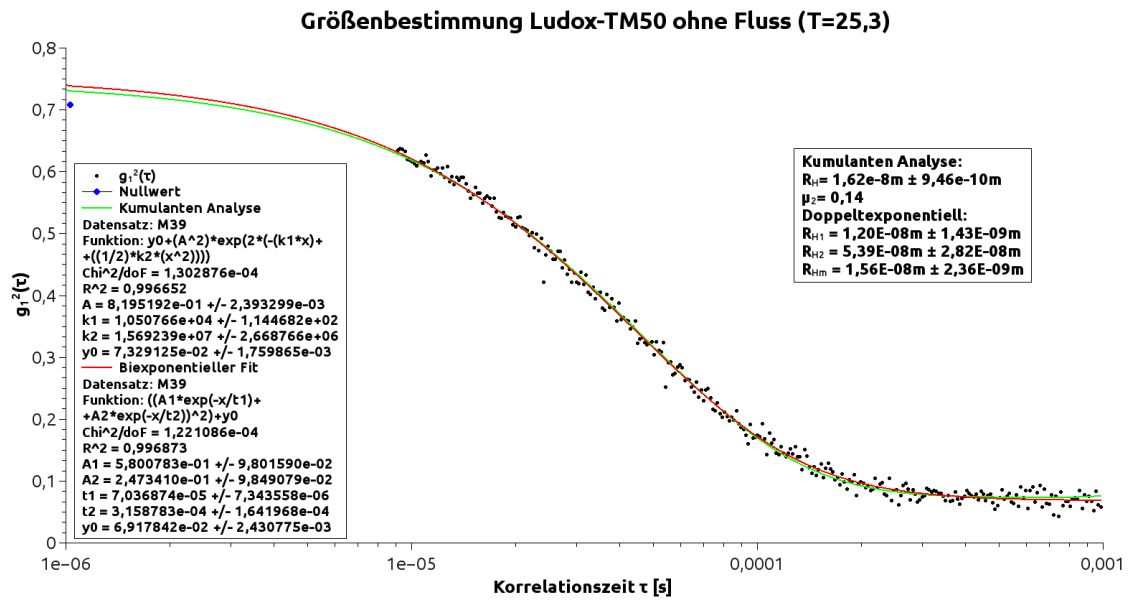


Abbildung 9.29: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M39

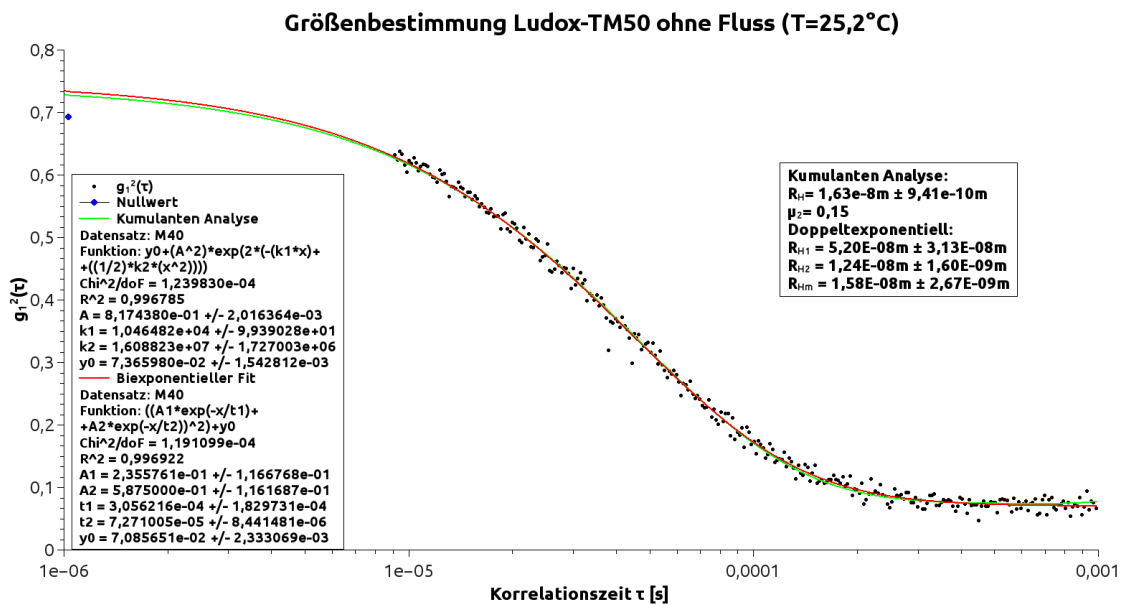


Abbildung 9.30: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M40

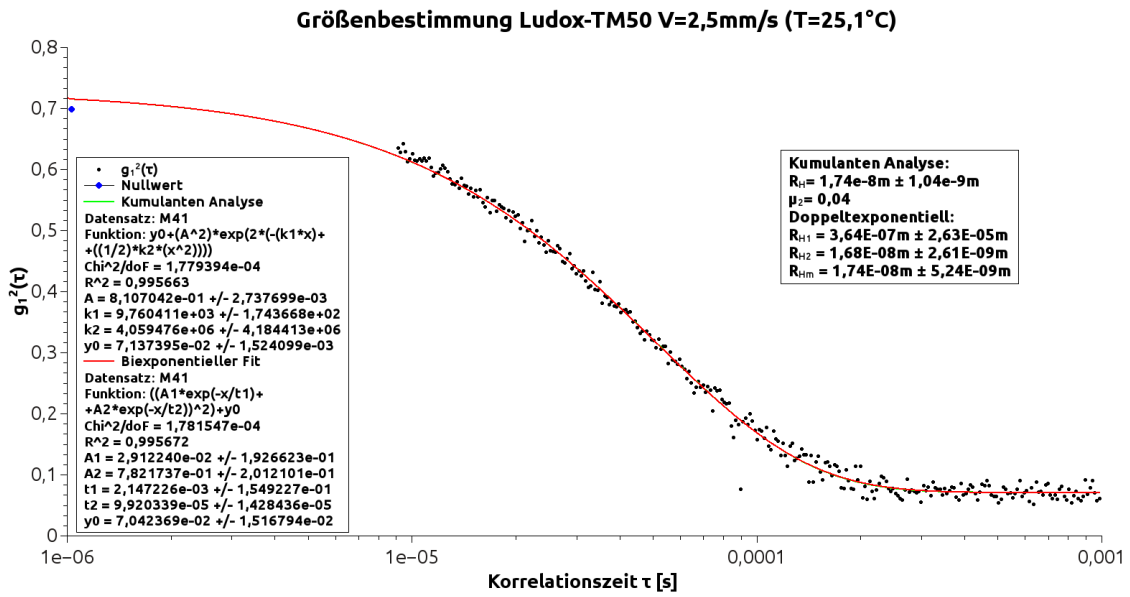


Abbildung 9.31: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M41

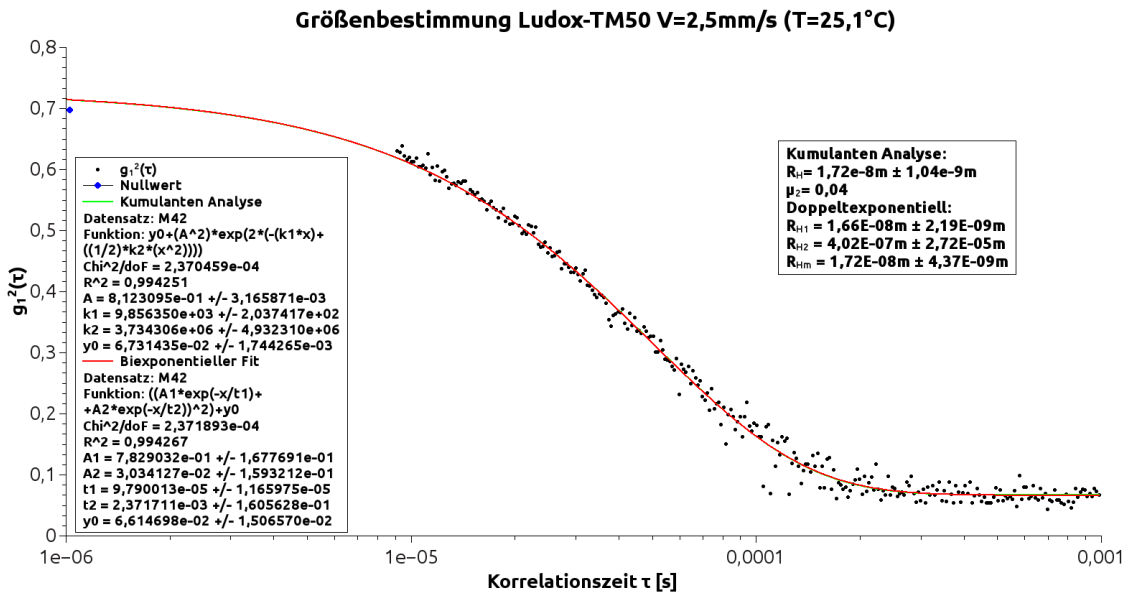


Abbildung 9.32: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M42

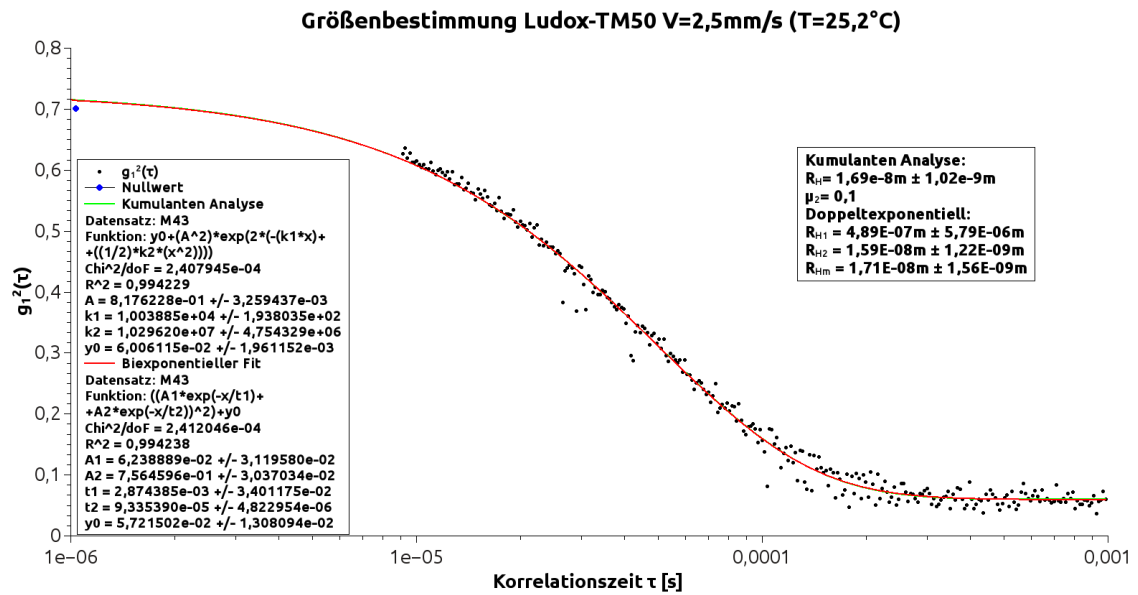


Abbildung 9.33: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M43

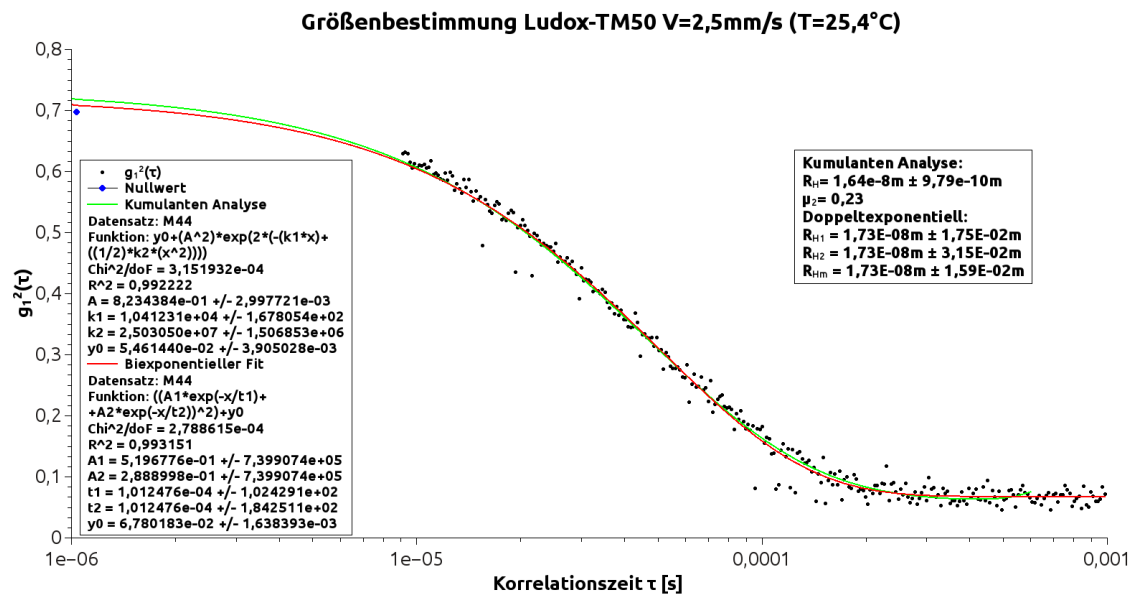


Abbildung 9.34: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M44

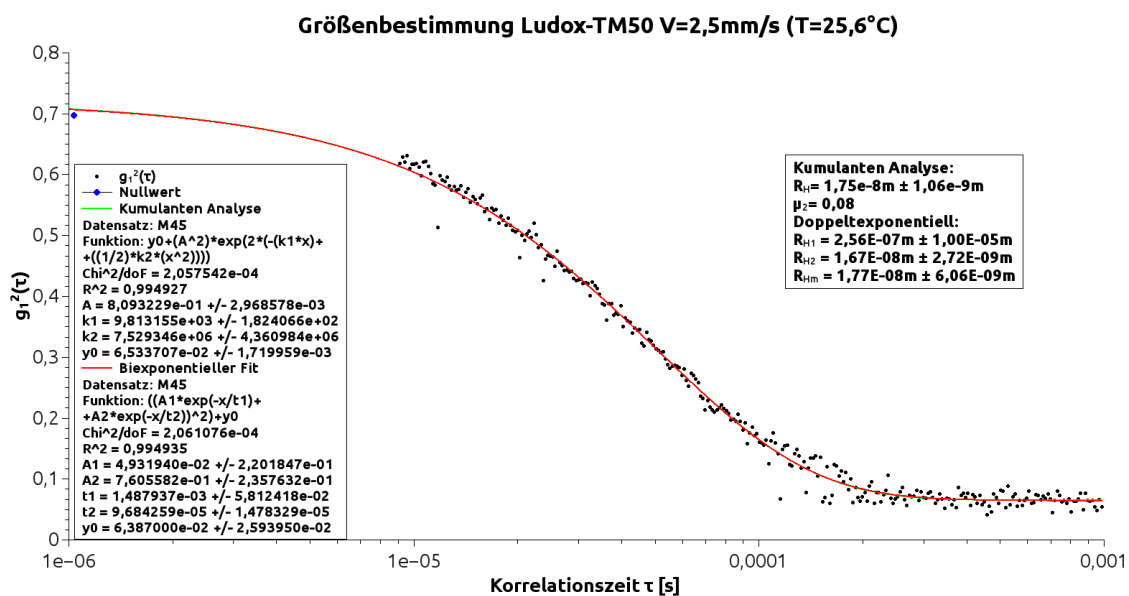


Abbildung 9.35: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M45

9.2.3 Nexsil125

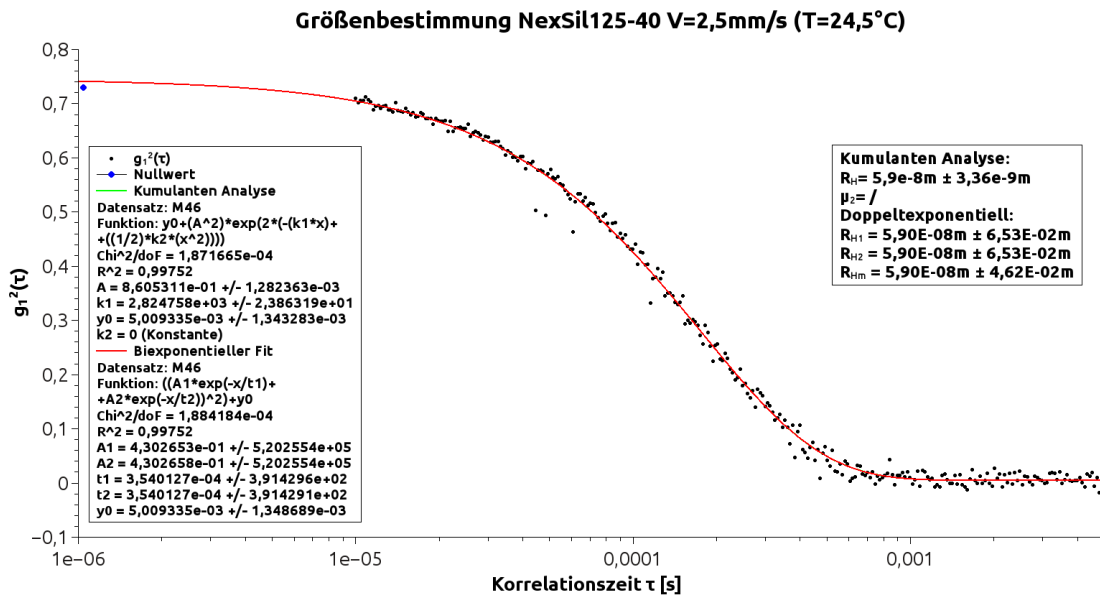


Abbildung 9.36: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M46

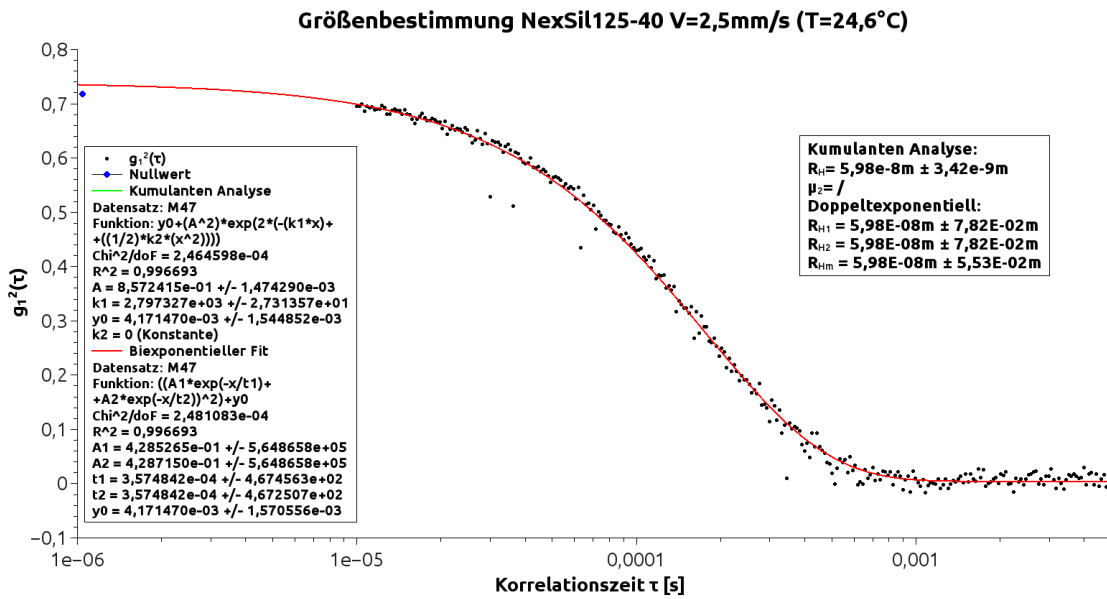


Abbildung 9.37: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M47

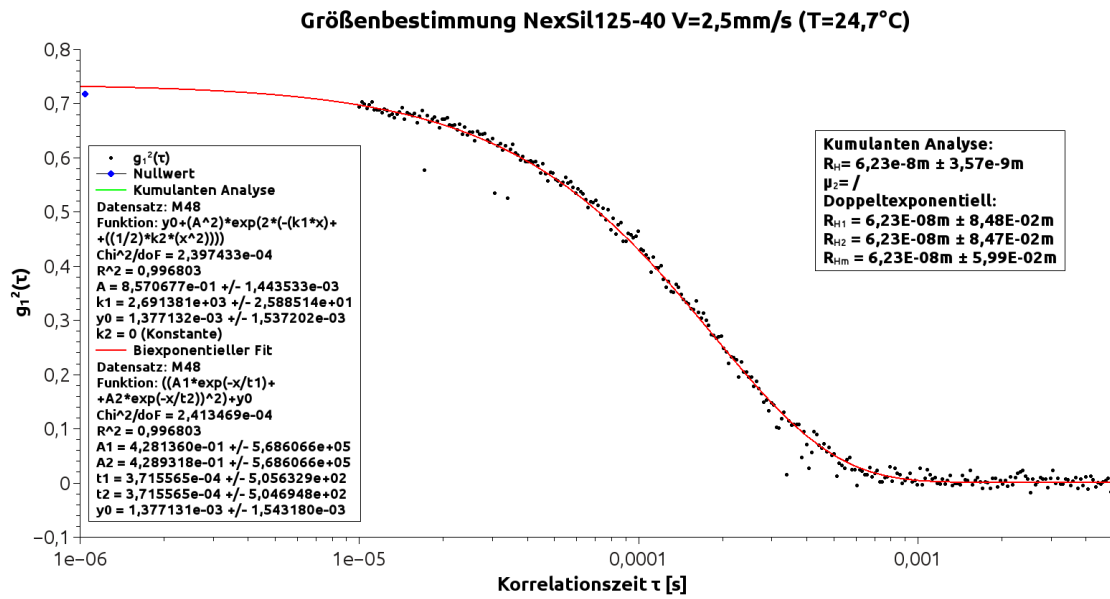


Abbildung 9.38: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M48

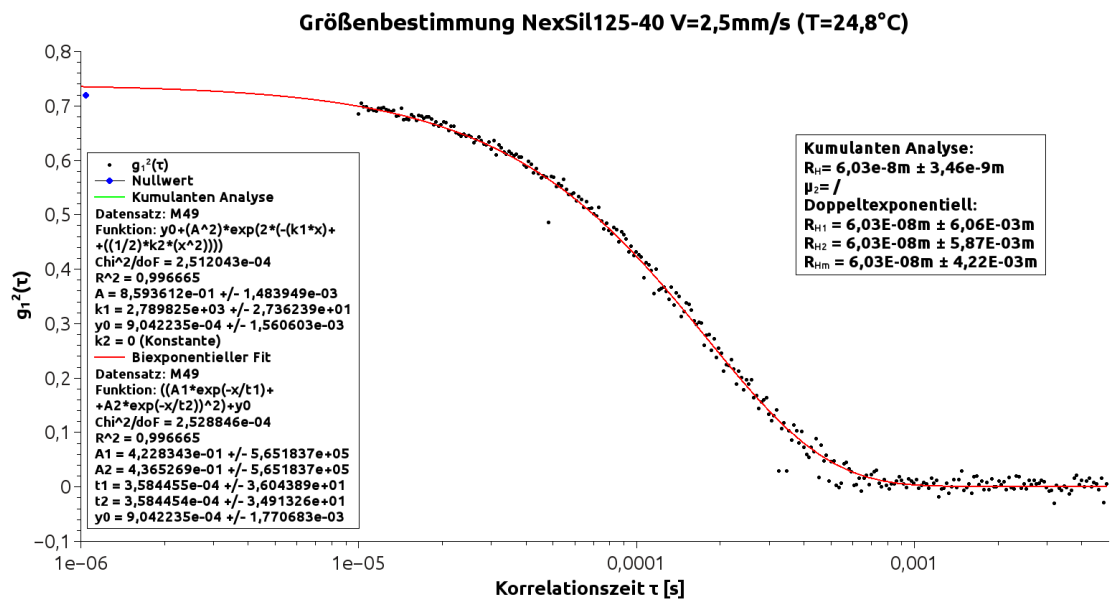


Abbildung 9.39: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M49

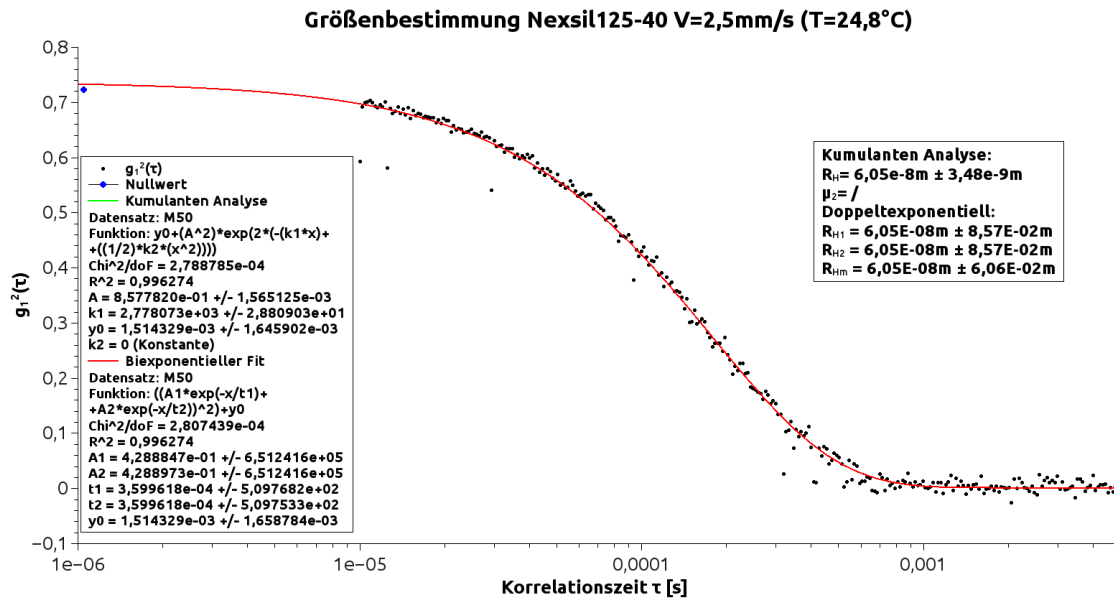


Abbildung 9.40: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M50

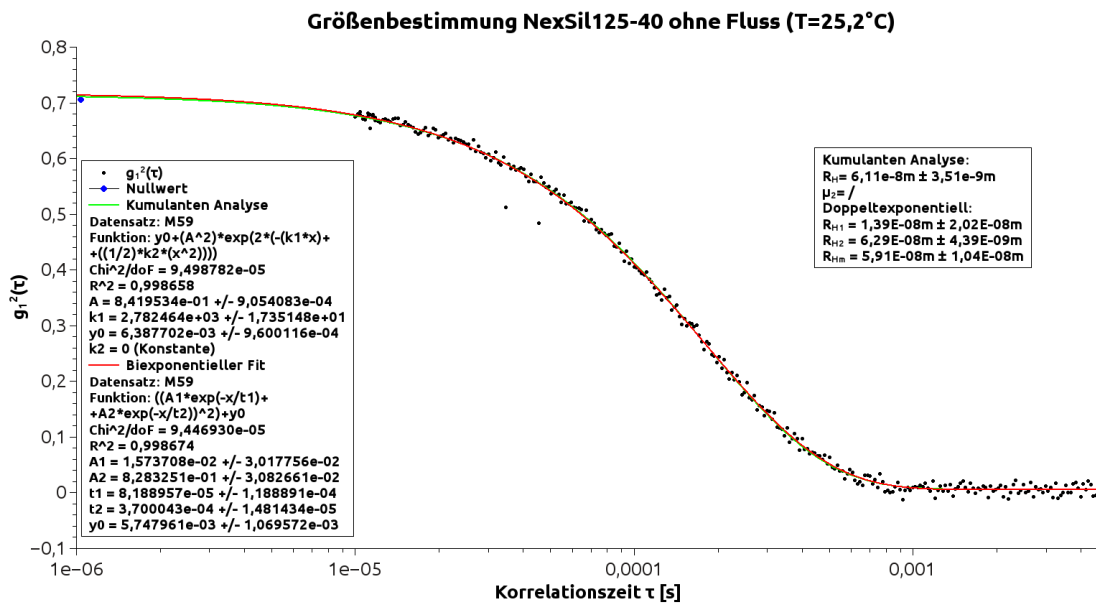


Abbildung 9.41: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M59

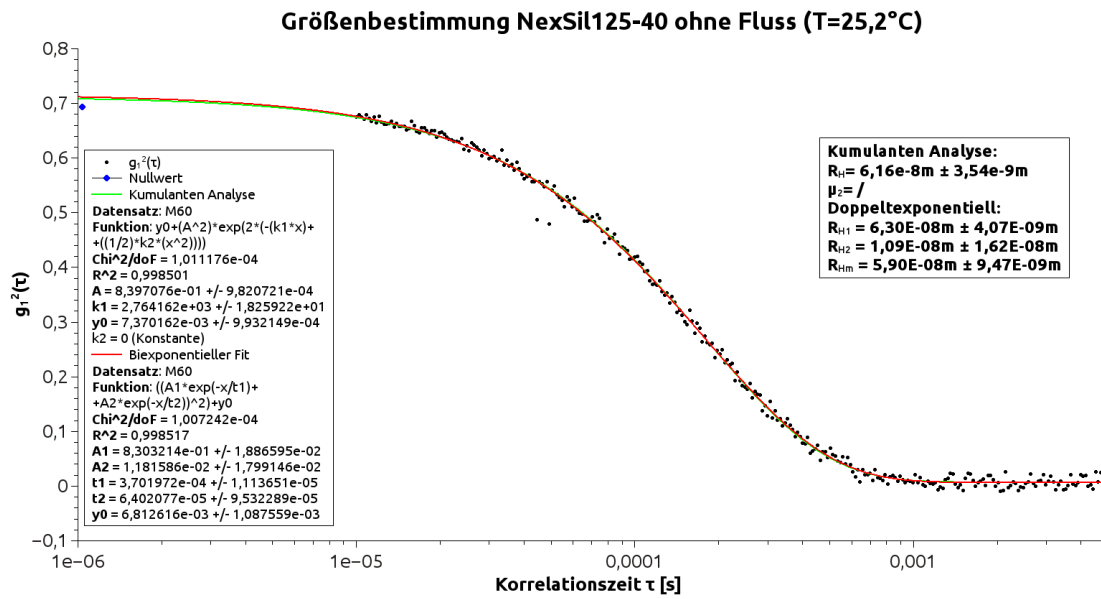


Abbildung 9.42: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M60

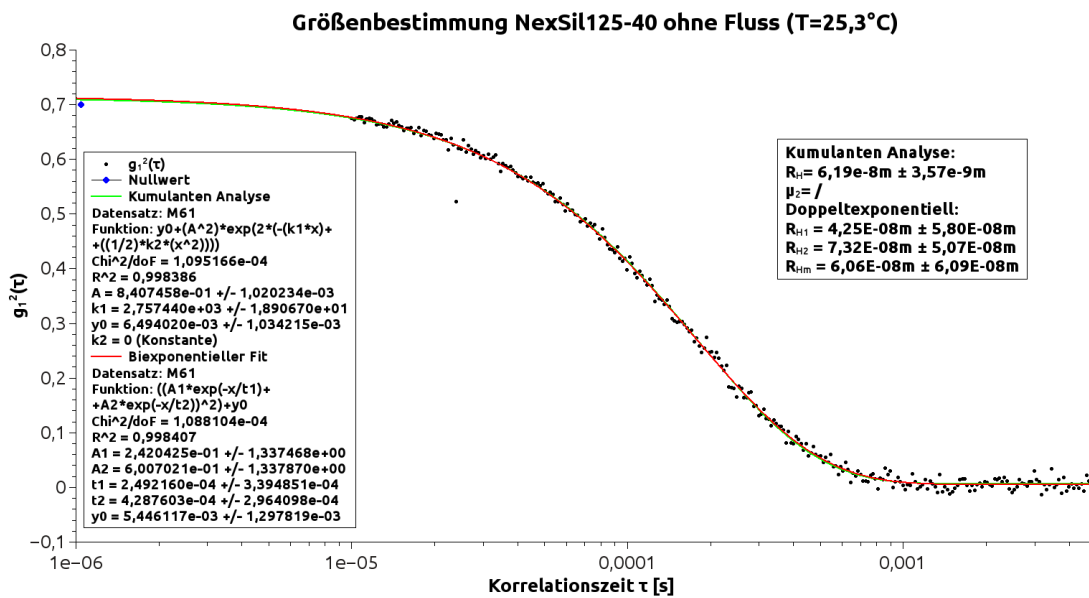


Abbildung 9.43: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M61

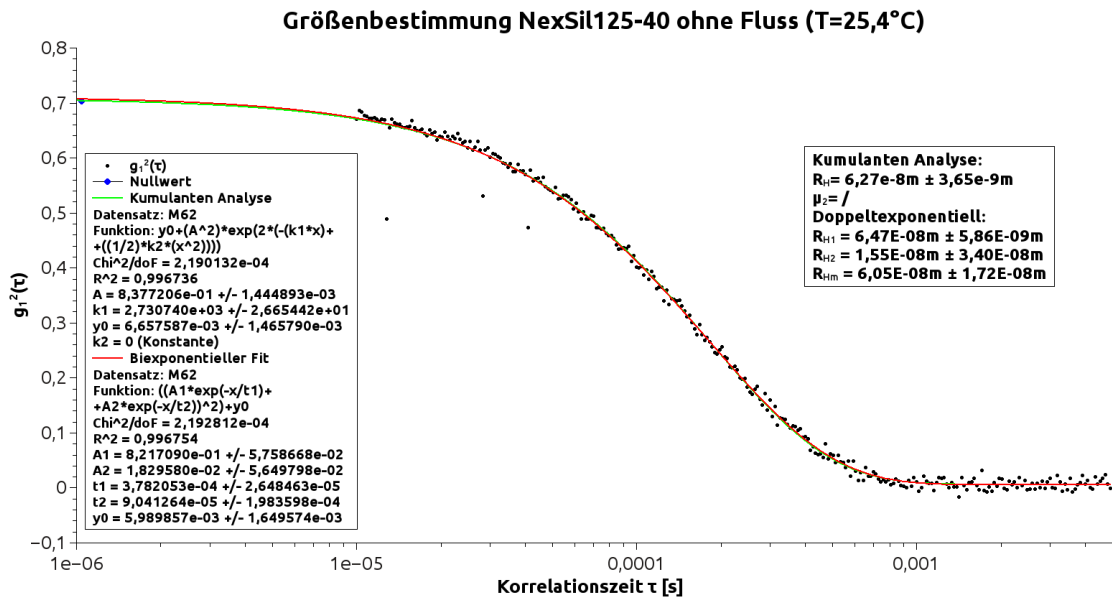


Abbildung 9.44: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M62

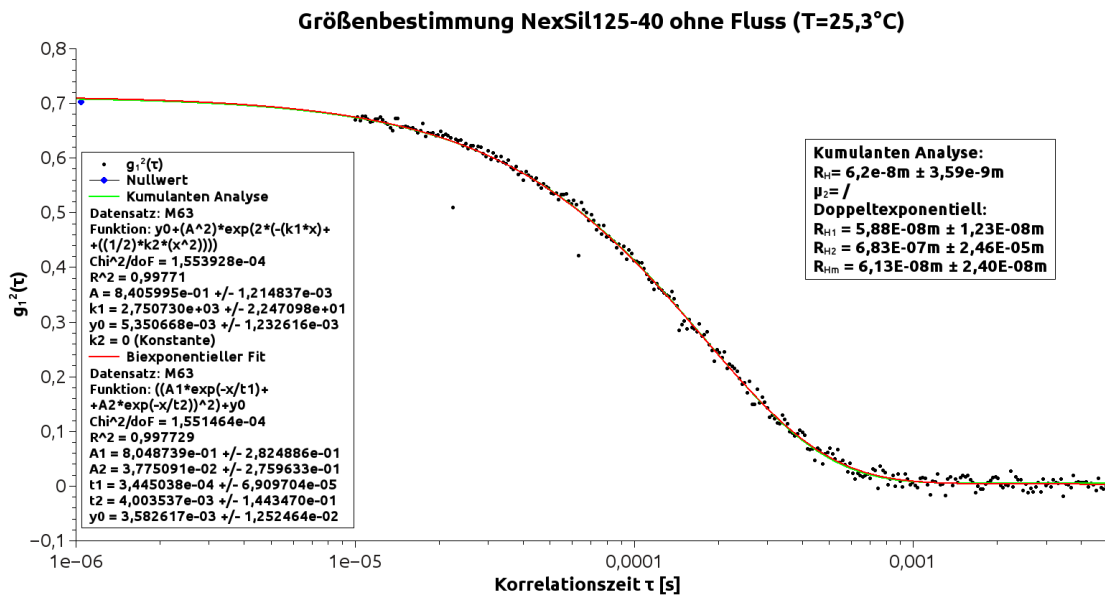


Abbildung 9.45: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M63

9.2.4 AE12G

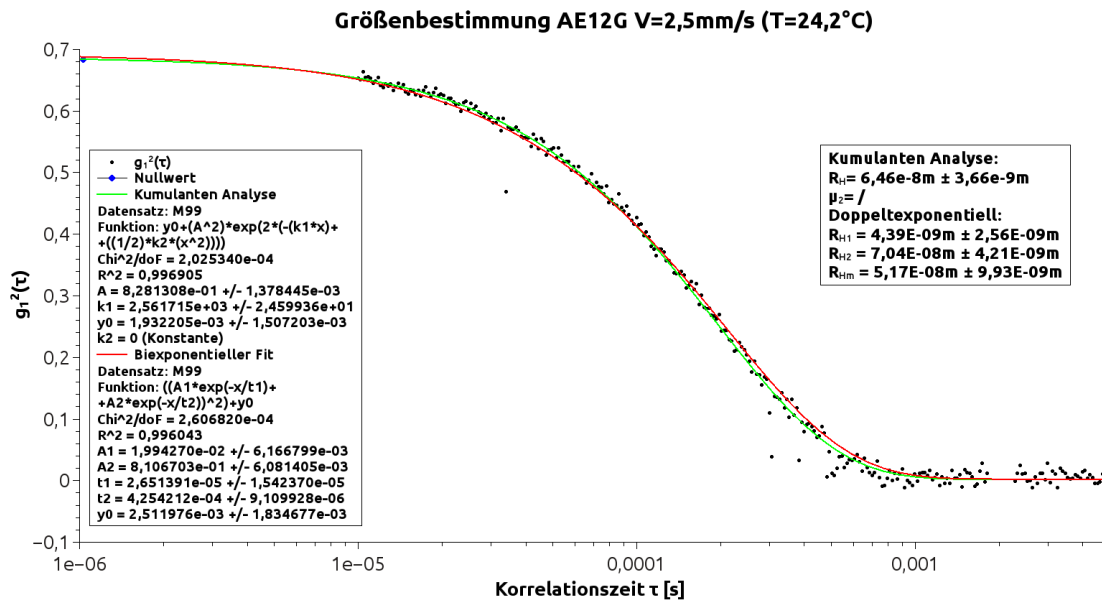


Abbildung 9.46: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M99

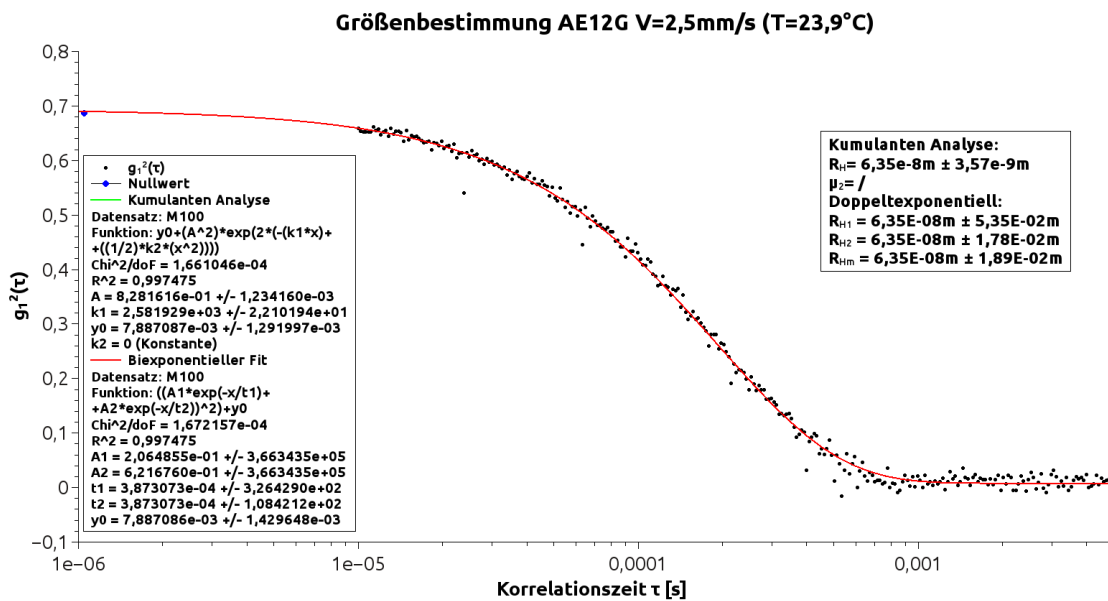


Abbildung 9.47: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M100

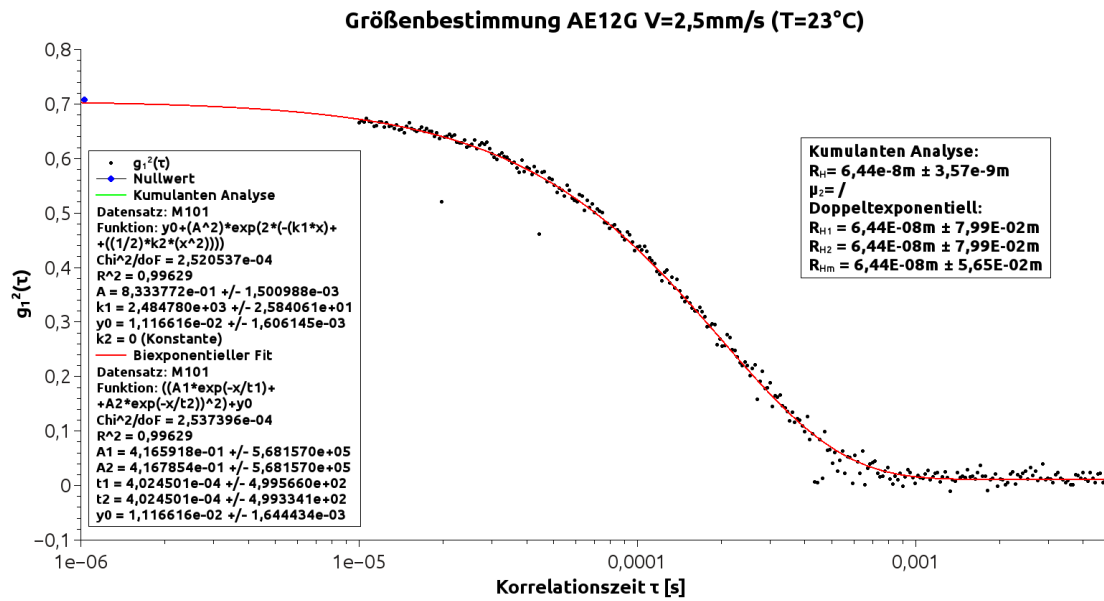


Abbildung 9.48: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M101

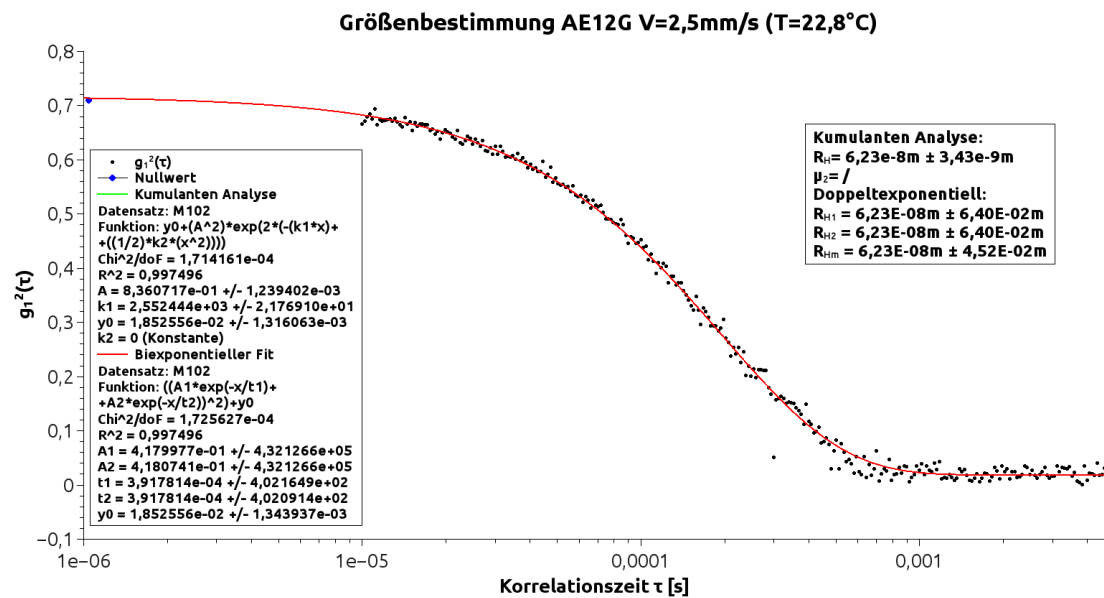


Abbildung 9.49: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M102

9.2.5 Mischung Nexsil125 und Nexsil8

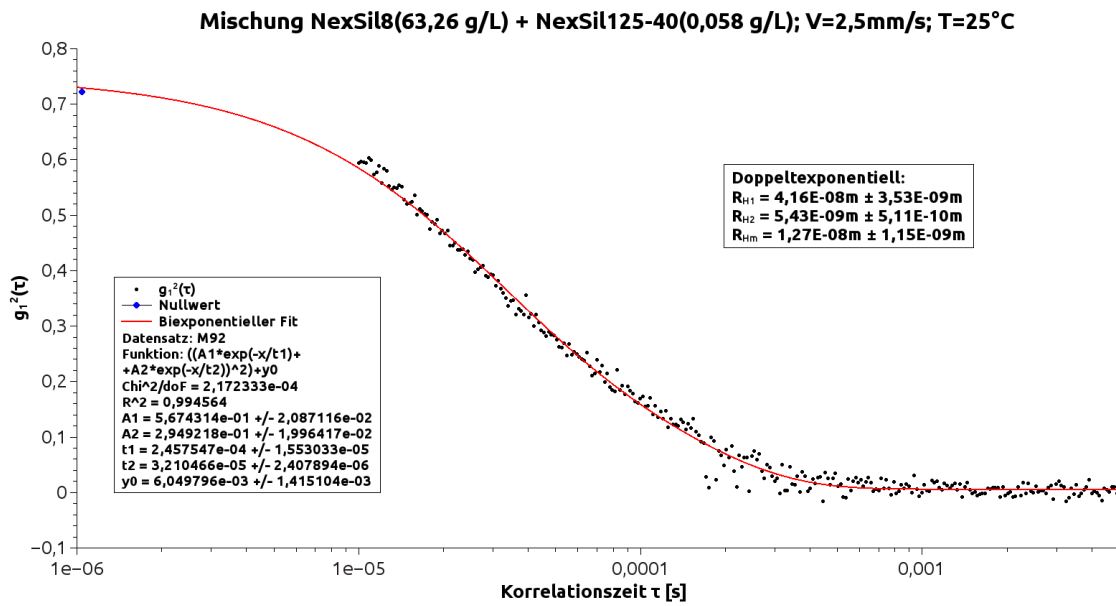


Abbildung 9.50: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M92

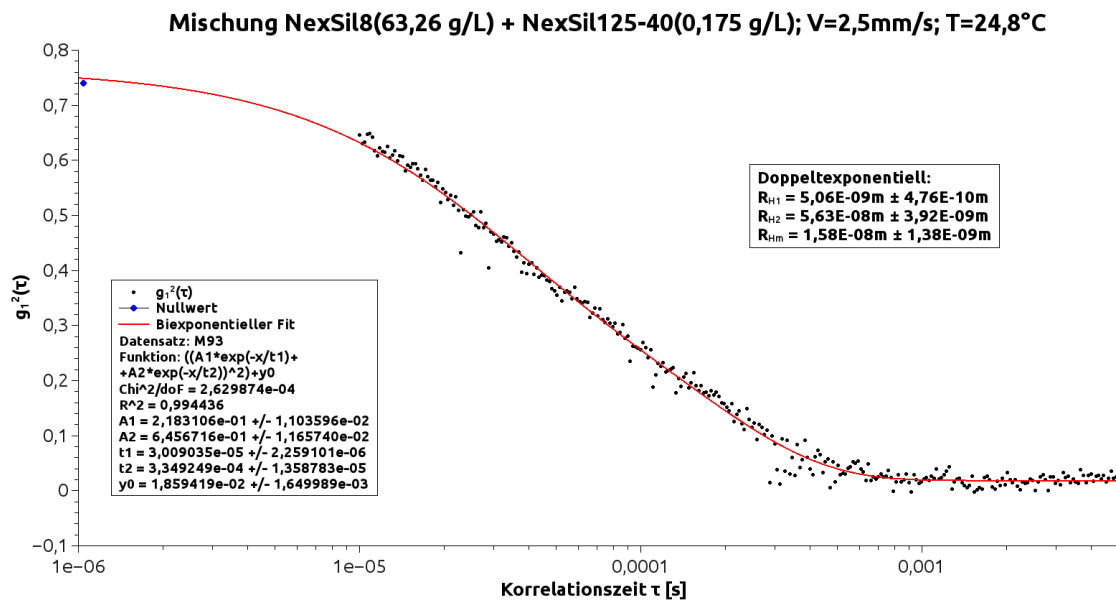


Abbildung 9.51: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M93

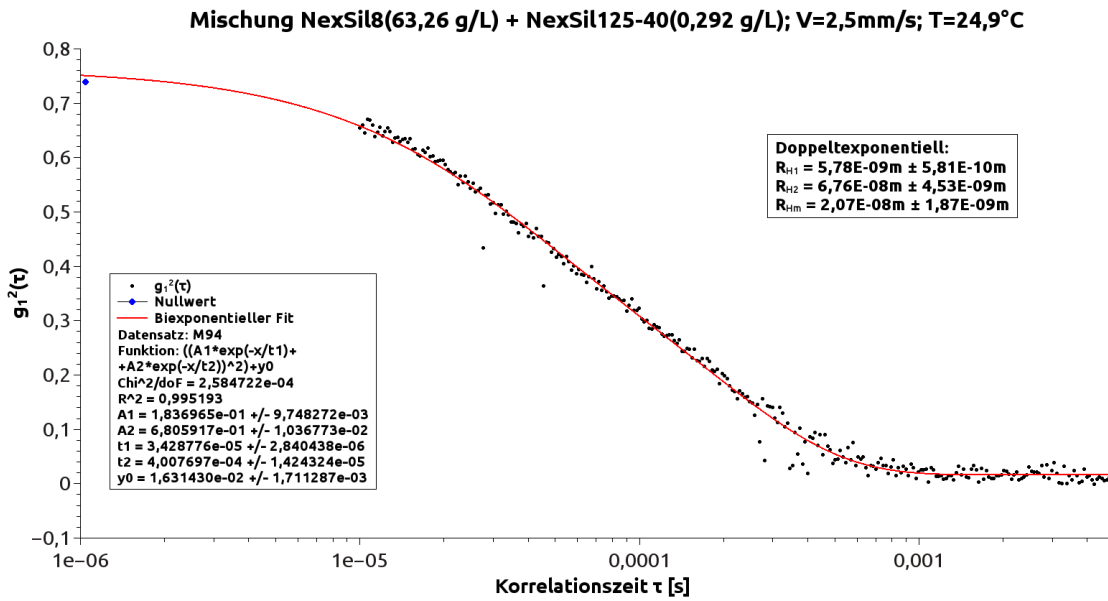


Abbildung 9.52: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M94

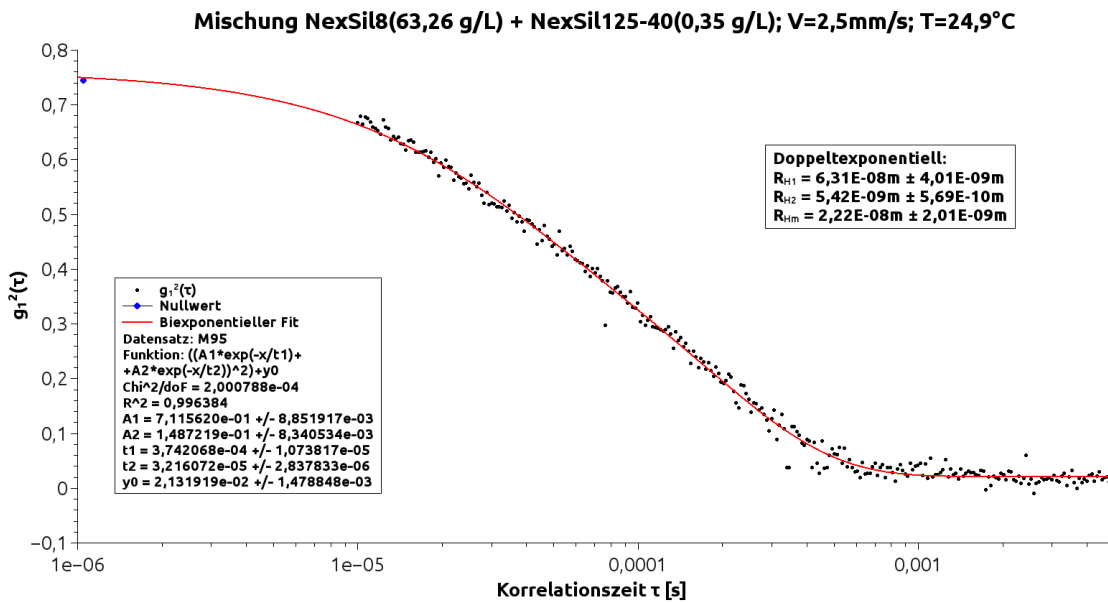


Abbildung 9.53: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M95

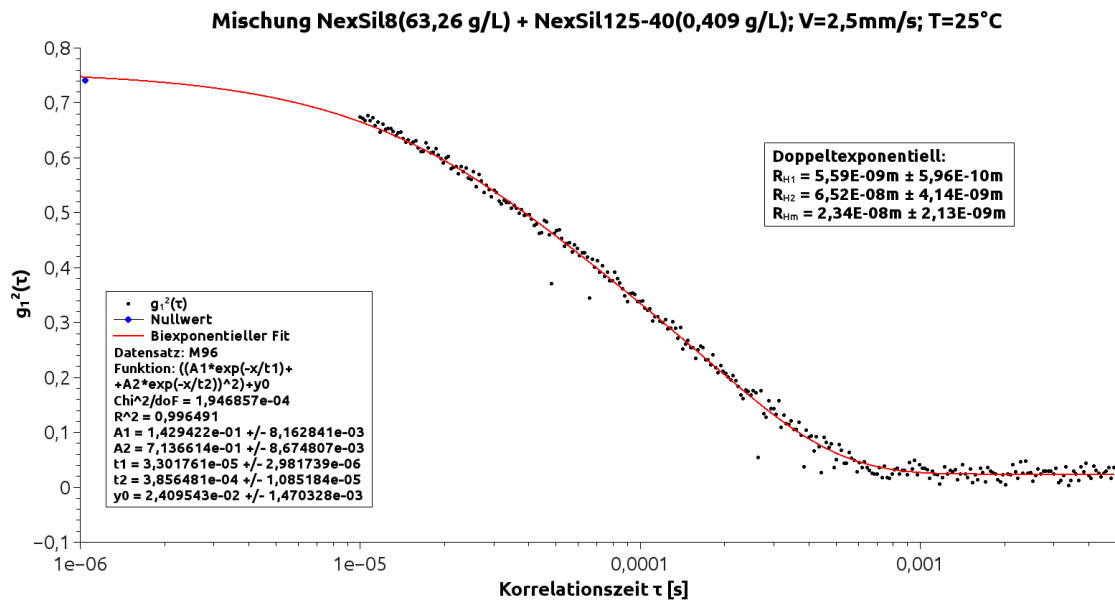


Abbildung 9.54: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M96

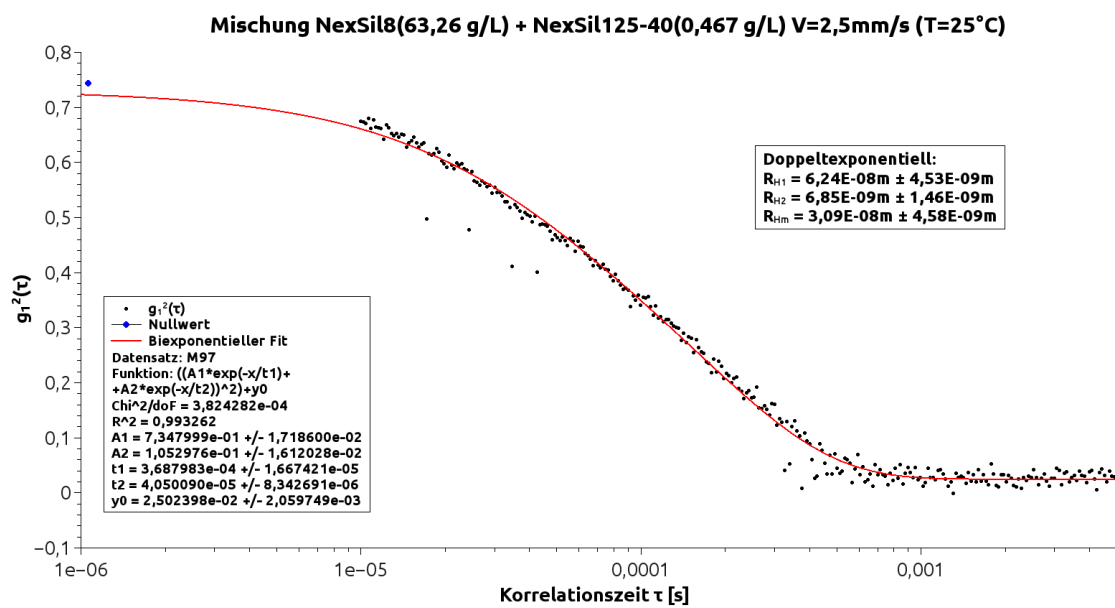


Abbildung 9.55: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M97

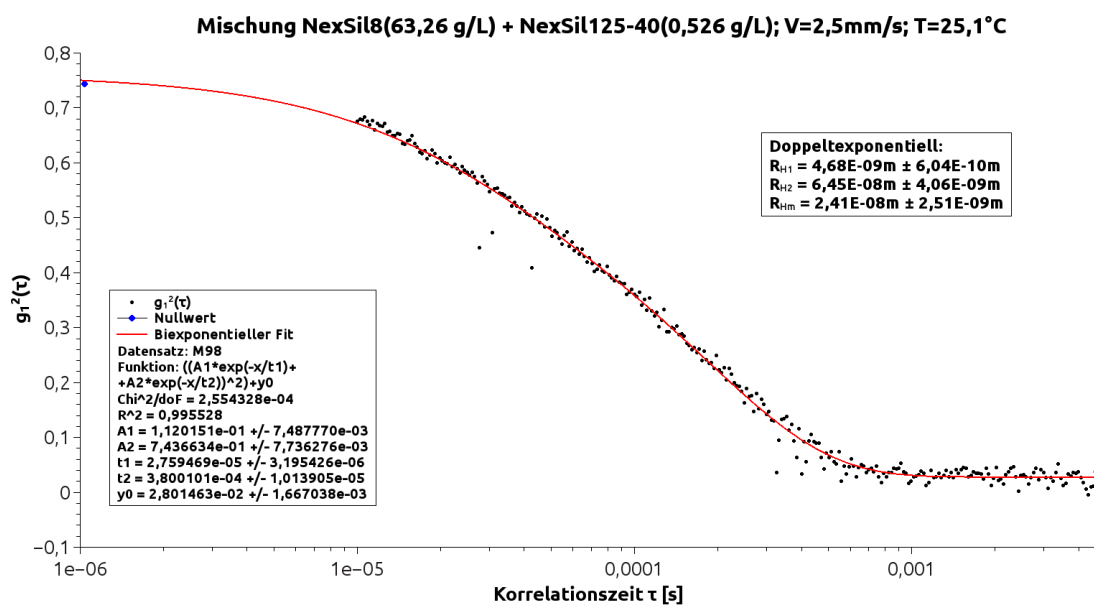


Abbildung 9.56: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M98

9.2.6 Nexil125 verschiedene Konzentrationen

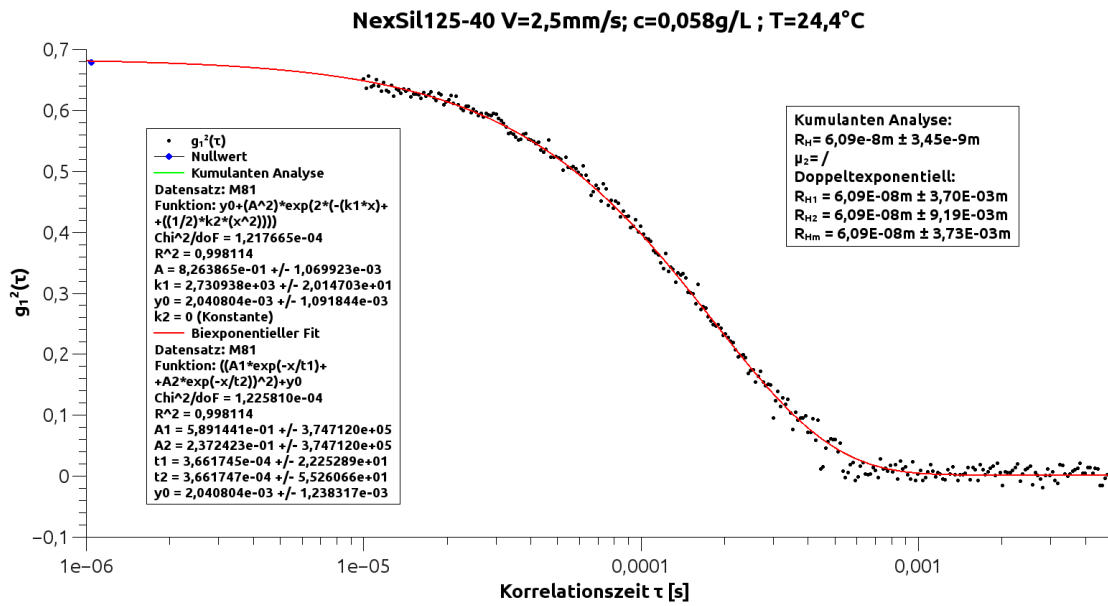


Abbildung 9.57: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M81

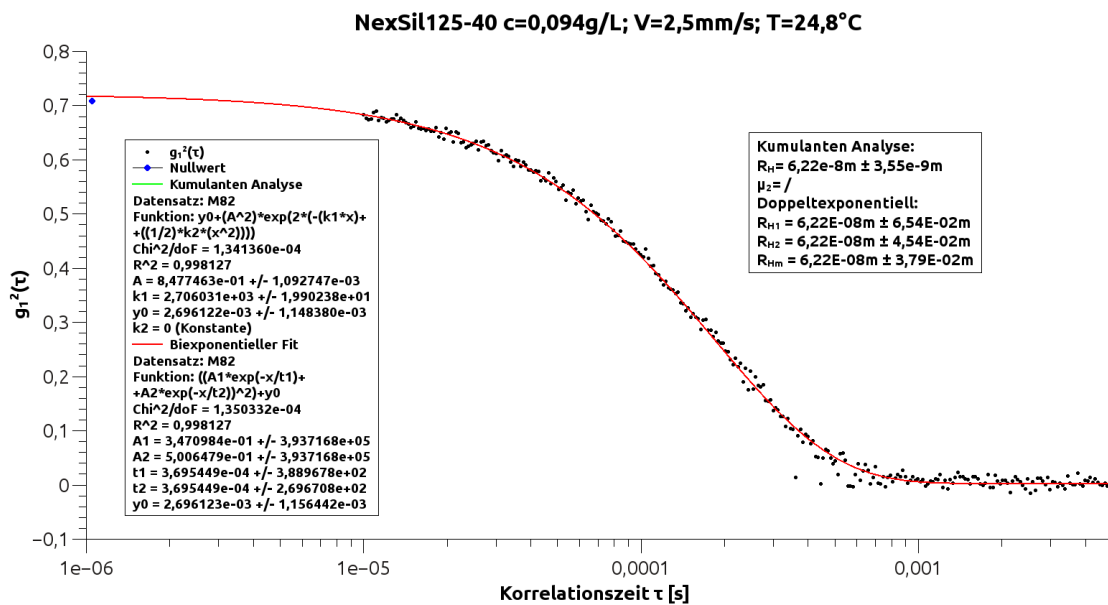


Abbildung 9.58: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M82

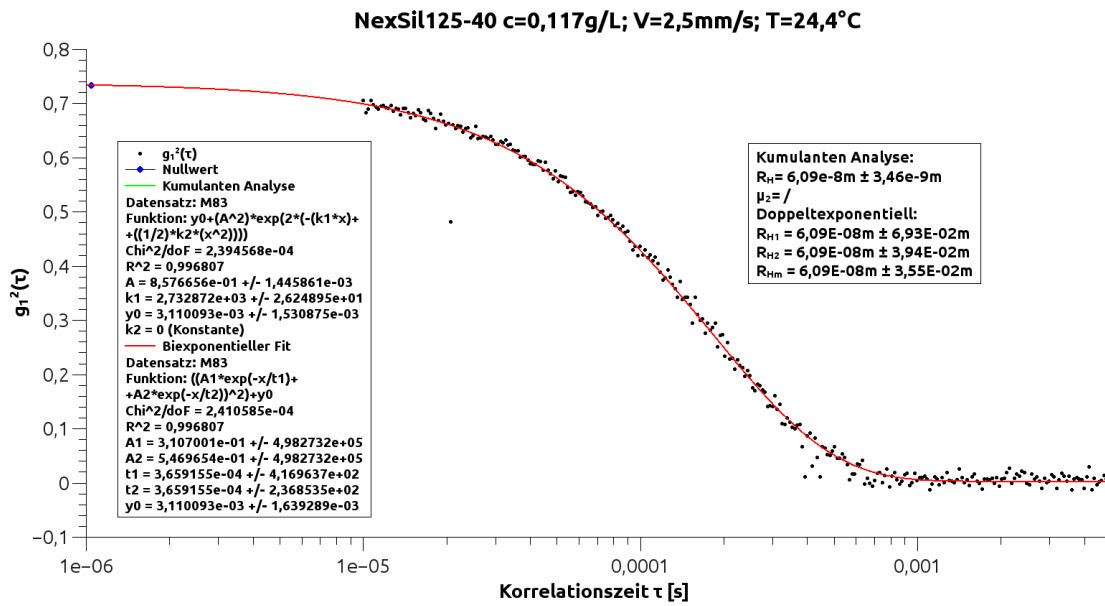


Abbildung 9.59: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M83

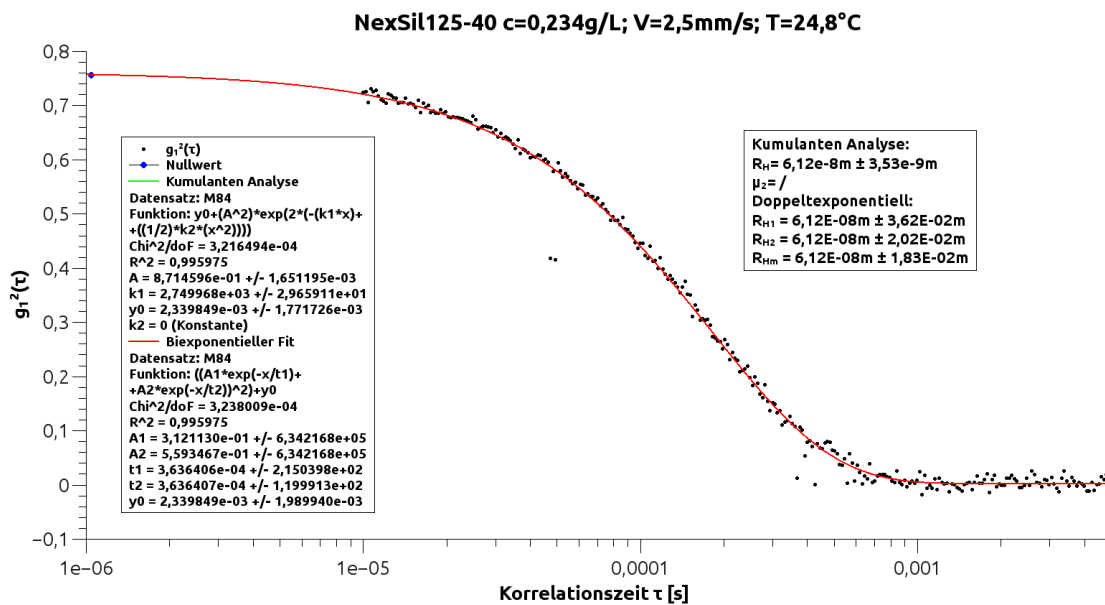


Abbildung 9.60: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M84

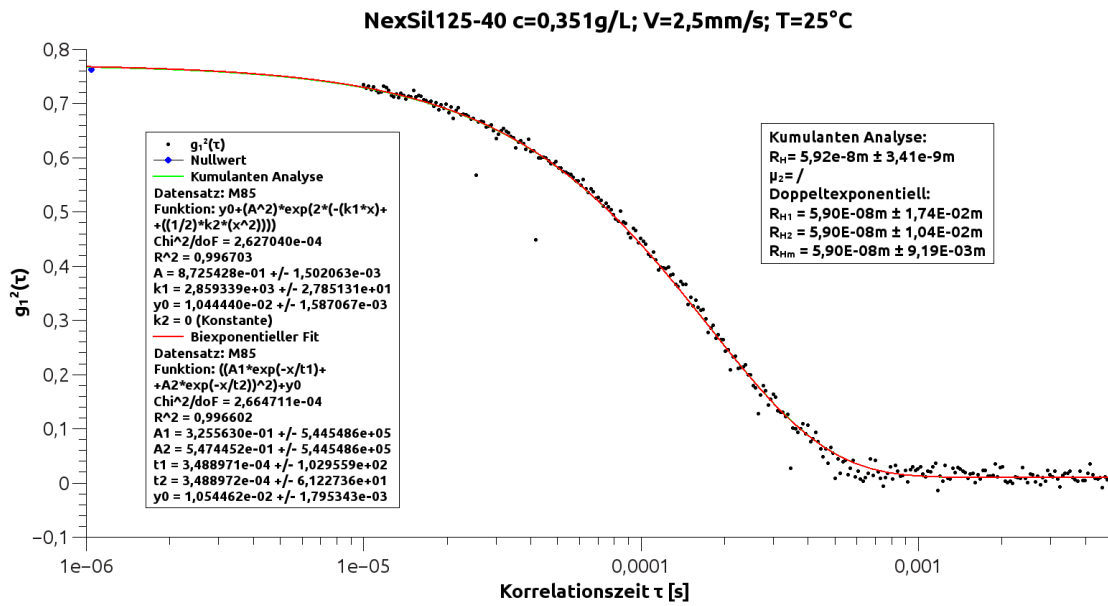


Abbildung 9.61: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M85

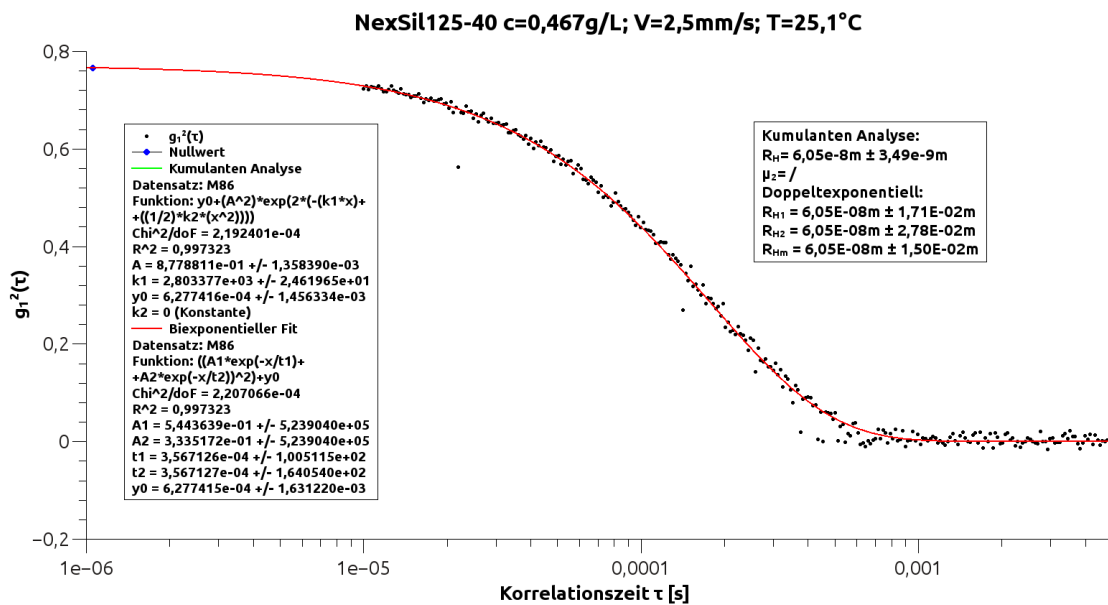


Abbildung 9.62: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M86

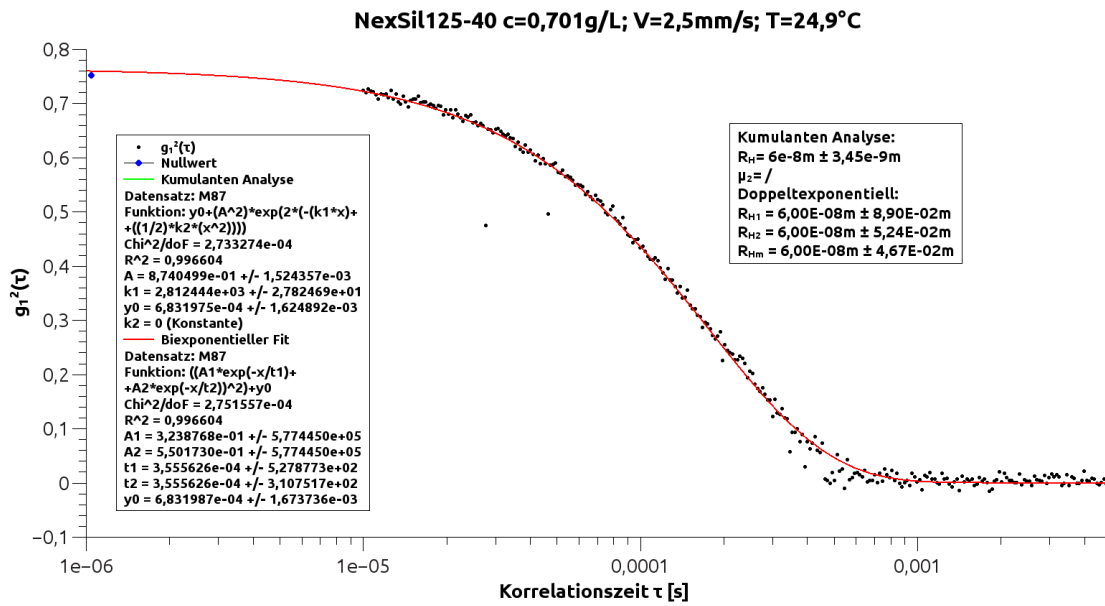


Abbildung 9.63: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M87

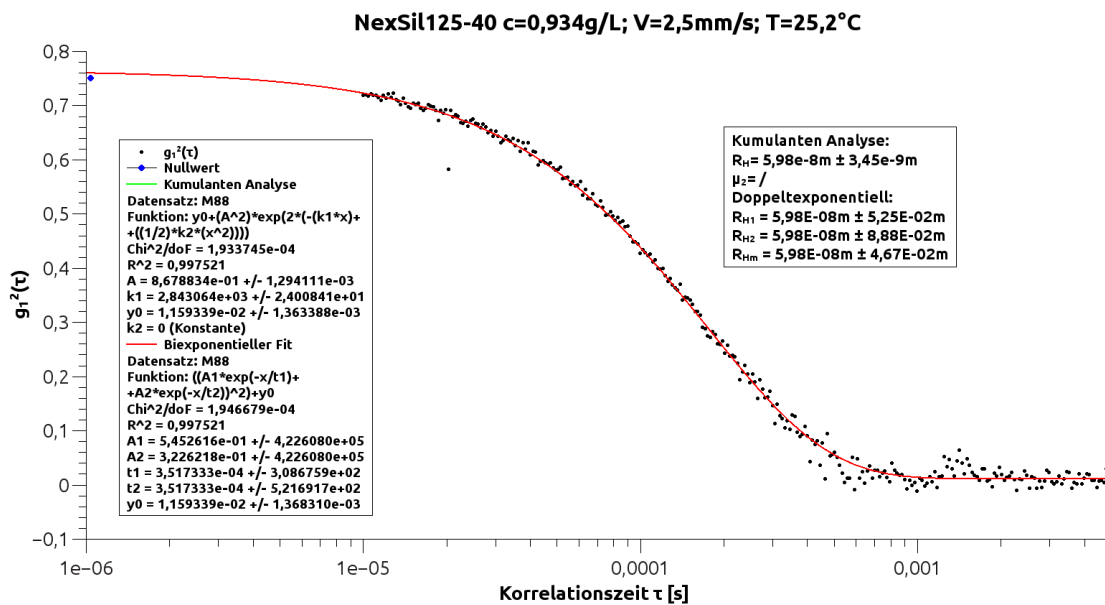


Abbildung 9.64: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M88

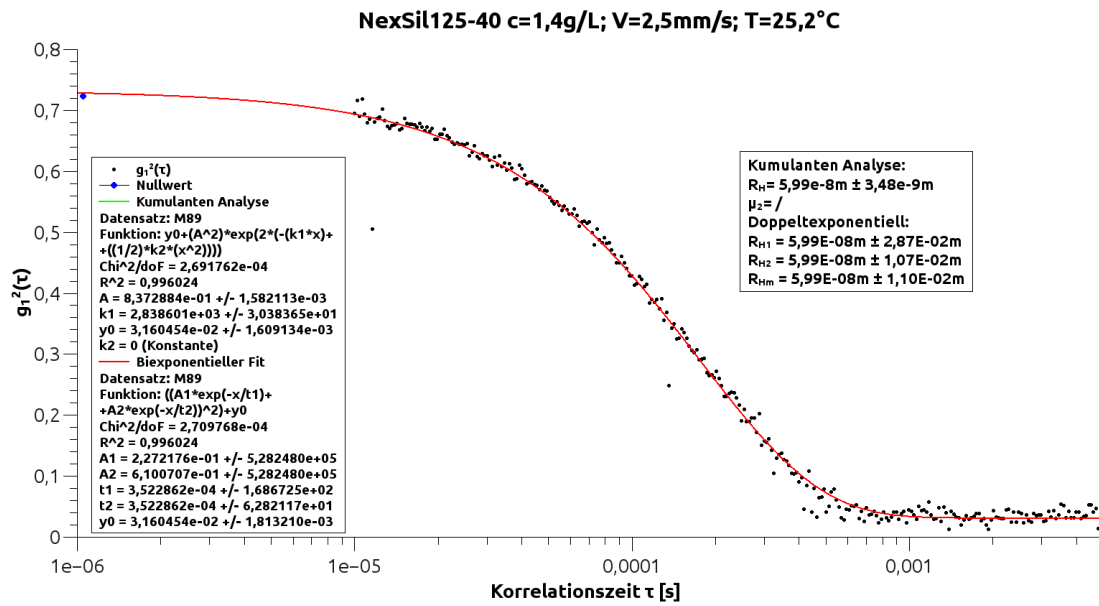


Abbildung 9.65: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M89

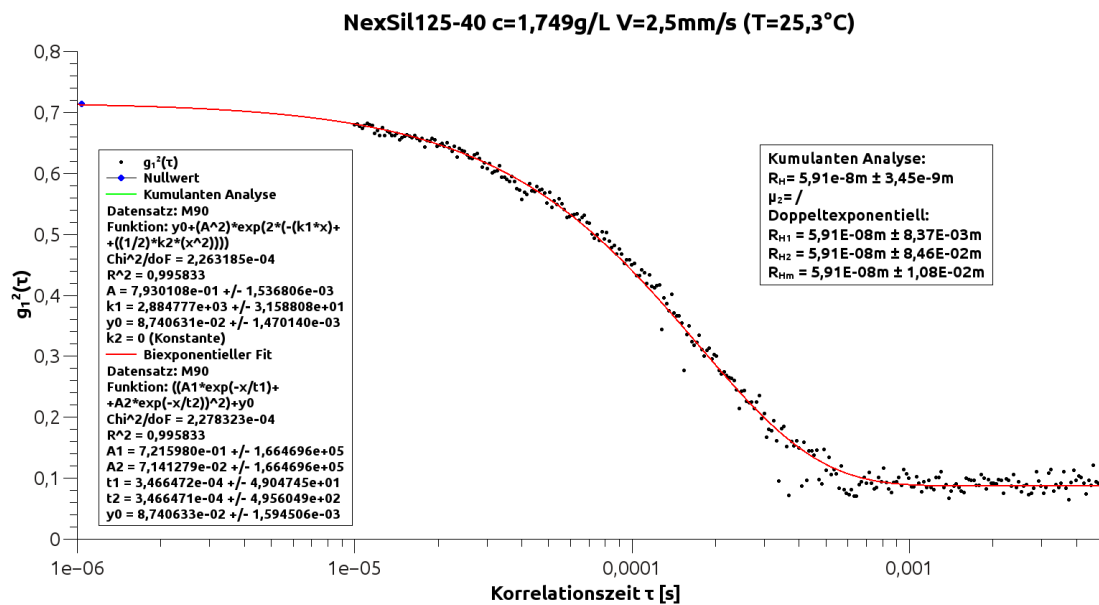


Abbildung 9.66: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M90

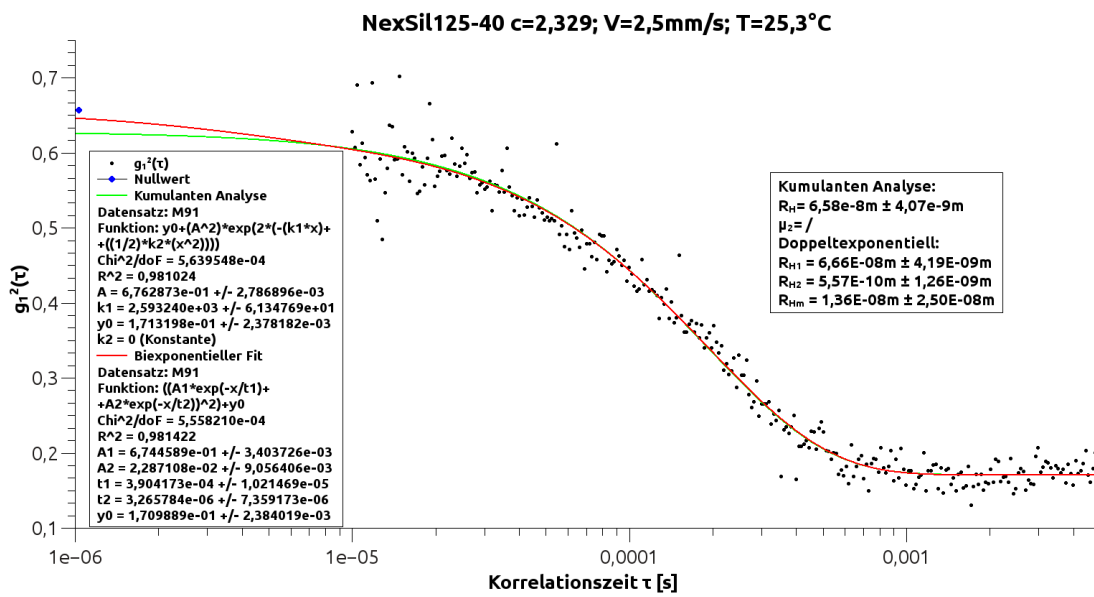


Abbildung 9.67: Die Autokorrelationsfunktion zu Messung M91

Danksagung

Ich danke allen die zum Gelingen dieser Arbeit durch gute Ratschläge, Informationen, oder angeregte Diskussionen beigetragen haben. Insbesondere danke ich den Wissenschaftlern und Ingenieuren des Fraunhofer IMM in Mainz, die immer ein offenes Ohr für Fragen hatten und mir mit Kompetenz zur Seite standen.

Literaturverzeichnis

- [1] Y Aizu, H Ambar, T Yamamoto, and T Asakura. Measurements of flow velocity in a microscopic region using dynamic laser speckles based on the photon correlation. *Optics Communications*, 72(5):269–273, 1989.
- [2] Will Anderson, Darby Kozak, Victoria A Coleman, Åsa K Jämting, and Matt Trau. A comparative study of submicron particle sizing platforms: accuracy, precision and resolution analysis of polydisperse particle size distributions. *Journal of colloid and interface science*, 405:322–330, 2013.
- [3] Aptina Imaging Corporation. *Aptina MT9V034 1/3-Inch Wide-VGA CMOS Digital Image Sensor Datasheet*, rev. c edition, November 2010.
- [4] T Asakura and N Takai. Dynamic laser speckles and their application to velocity measurements of the diffuse object. *Applied physics*, 25(3):179–194, 1981.
- [5] Christoph Bantz, Olga Koshkina, Thomas Lang, Hans-Joachim Galla, C James Kirkpatrick, Roland H Stauber, and Michael Maskos. The surface properties of nanoparticles determine the agglomeration state and the size of the particles under physiological conditions. *Beilstein journal of nanotechnology*, 5:1774, 2014.
- [6] Bruce J Berne and Robert Pecora. *Dynamic Light Scattering With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. Dover Publications Inc., New York, 2000.
- [7] Regina Bleul. *Herstellung, Charakterisierung und Funktionalisierung polymerer Nanopartikel und Untersuchung der Wechselwirkungen mit biologischen Systemen*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2014.
- [8] Ian D Block and Frank Scheffold. Modulated 3d cross-correlation light scattering: Improving turbid sample characterization. *Review of Scientific Instruments*, 81(12):123107, 2010.
- [9] Satinder K Brar and M Verma. Measurement of nanoparticles by light-scattering techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(1):4–17, 2011.
- [10] A Braun, O Couteau, K Franks, V Kestens, G Roebben, A Lamberty, and TPJ Linsinger. Validation of dynamic light scattering and centrifugal liquid sedimentation methods for nanoparticle characterisation. *Advanced Powder Technology*, 22(6):766–770, 2011.

-
- [11] Ilja N Bronstein, Juraj Hromkovic, Bernd Luderer, Hans-Rudolf Schwarz, Jochen Blath, Alexander Schied, Stephan Dempe, Gert Wanka, and Siegfried Gottwald. *Taschenbuch der mathematik*, volume 1. Springer-Verlag, 2012.
- [12] Robert GW Brown. Homodyne optical fiber dynamic light scattering. *Applied Optics*, 40(24):4004–4010, 2001.
- [13] Charles H Camp Jr and Marcus T Cicerone. Chemically sensitive bioimaging with coherent raman scattering. *Nature Photonics*, 9(5):295, 2015.
- [14] F Chanliaud, P Roger, L Saulnier, and J-F Thibault. Static and dynamic light scattering studies of heteroxylans from maize bran in aqueous solution. *Carbohydrate polymers*, 31(1-2):41–46, 1996.
- [15] Helen D Chapman, Victor J Morris, Robert R Selvendran, and Malcolm A O’Neill. Static and dynamic light-scattering studies of pectic polysaccharides from the middle lamellae and primary cell walls of cider apples. *Carbohydrate Research*, 165(1):53–68, 1987.
- [16] Tae Joon Cho and Vincent A Hackley. Fractionation and characterization of gold nanoparticles in aqueous solution: asymmetric-flow field flow fractionation with mals, dls, and uv–vis detection. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 398(5):2003–2018, 2010.
- [17] DP Chowdhury, Christopher M Sorensen, TW Taylor, JF Merklin, and TW Lester. Application of photon correlation spectroscopy to flowing brownian motion systems. *Applied optics*, 23(22):4149–4154, 1984.
- [18] Luca Cipelletti and DA Weitz. Ultralow-angle dynamic light scattering with a charge coupled device camera based multispeckle, multitau correlator. *Review of scientific instruments*, 70(8):3214–3221, 1999.
- [19] STANLEY D DUKE, RONALD E BROWN, and ELLEN B LAYENDECKER. Calibration of spherical particles by light scattering using photon correlation spectroscopy. *Particulate Science and Technology*, 7(3):223–228, 1989.
- [20] Kyriakos Alexandros Eslahian. *Untersuchung der Thermophorese negativ geladener Modellkolloide in wässrigen Suspensionen mittels der Thermischen Feld-Fluss Fraktionierung*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2014.
- [21] Fabio Ferri. Use of a charge coupled device camera for low-angle elastic light scattering. *Review of scientific instruments*, 68(6):2265–2274, 1997.
- [22] Karl Fischer and Manfred Schmidt. Pitfalls and novel applications of particle sizing by dynamic light scattering. *Biomaterials*, 98:79–91, 2016.
- [23] Henri Gavin. The levenberg-marquardt method for nonlinear least squares curve-fitting problems. *Department of Civil and Environmental Engineering, Duke University*, pages 1–15, 2011.

- [24] Kerstin Gohr, Tadeusz Pakula, Kiyoharu Tsutsumi, and Wolfgang Schärrtl. Dynamics of copolymer micelles in an entangled homopolymer matrix. *Macromolecules*, 32(21):7156–7165, 1999.
- [25] Kerstin Gohr and Wolfgang Schärrtl. Dynamics of copolymer micelles in a homopolymer melt: influence of the matrix molecular weight. *Macromolecules*, 33(6):2129–2135, 2000.
- [26] Christina Graf, Wolfgang Schärrtl, Karl Fischer, Norbert Hugenberg, and Manfred Schmidt. Dye-labeled poly (organosiloxane) microgels with core-shell architecture. *Langmuir*, 15(19):6170–6180, 1999.
- [27] Christina Graf, Wolfgang Schärrtl, Michael Maskos, and Manfred Schmidt. Tracer diffusion of polyorganosiloxane nanoparticles in solution: Effects of tracer topology and particle concentration. *The Journal of Chemical Physics*, 112(6):3031–3039, 2000.
- [28] Jana Hajduová, Karel Procházka, Vladimír Raus, Miroslav Šlouf, Vladislav Krzyžánek, Vasil M Garamus, and Miroslav Štěpánek. Structure of polymeric nanoparticles in surfactant-stabilized aqueous dispersions of high-molar-mass hydrophobic graft copolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 456:10–17, 2014.
- [29] Puthusserickal A Hassan, Suman Rana, and Gunjan Verma. Making sense of brownian motion: colloid characterization by dynamic light scattering. *Langmuir*, 31(1):3–12, 2014.
- [30] Michael Heskins and James E Guillet. Solution properties of poly (n-isopropylacrylamide). *Journal of Macromolecular Science*, 2(8):1441–1455, 1968.
- [31] AF Holleman, E Wiberg, N Wiberg, and G Fischer. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. de Gruyter, 2007.
- [32] Christopher M Hoo, Natasha Starostin, Paul West, and Martha L Mecartney. A comparison of atomic force microscopy (afm) and dynamic light scattering (dls) methods to characterize nanoparticle size distributions. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(1):89–96, 2008.
- [33] Malvern Instruments. Zetasizer nano series user manual. *MAN0317*, 1, 2004.
- [34] Bernd Jähne. *Digitale bildverarbeitung: und bildgewinnung*. Springer-Verlag, 2012.
- [35] Jyongsik Jang, Yeonheui Nam, and Hyeonseok Yoon. Fabrication of polypyrrole-poly (n-vinylcarbazole) core-shell nanoparticles with excellent electrical and optical properties. *Advanced Materials*, 17(11):1382–1386, 2005.
- [36] Andreas Kasper, Eckhard Bartsch, and Hans Sillescu. Self-diffusion in concentrated colloid suspensions studied by digital video microscopy of core-shell tracer particles. *Langmuir*, 14(18):5004–5010, 1998.

- [37] Jennifer Kasper, Maria I Hermanns, Christoph Bantz, Michael Maskos, Roland Stauber, Christine Pohl, Ronald E Unger, and James C Kirkpatrick. Inflammatory and cytotoxic responses of an alveolar-capillary coculture model to silica nanoparticles: comparison with conventional monocultures. *Particle and fibre toxicology*, 8(1):6, 2011.
- [38] Michael Kaszuba, David McKnight, Malcolm T Connah, Fraser K McNeil-Watson, and Ulf Nobbmann. Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(5):823–829, 2008.
- [39] Steve Kilts. *Advanced FPGA design: architecture, implementation, and optimization*. John Wiley & Sons, 2007.
- [40] S Kirsch, V Frenz, W Schärftl, E Bartsch, and H Sillescu. Multispeckle auto-correlation spectroscopy and its application to the investigation of ultraslow dynamical processes. *The Journal of chemical physics*, 104(4):1758–1761, 1996.
- [41] Hermann Kolanoski and Norbert Wermes. *Teilchendetektoren*. Springer, 2016.
- [42] Franz Koppe and Werner Haas. Thermally conducting multi-layer film, November 1 2007. US Patent App. 11/660,426.
- [43] Joseph W Krumpfer, Thomas Schuster, Markus Klapper, and Klaus Müllen. Make it nano-keep it nano. *Nano Today*, 8(4):417–438, 2013.
- [44] Andrée Lamberty, Katrin Franks, Adelina Braun, Vikram Kestens, Gert Robben, and Thomas PJ Linsinger. Interlaboratory comparison for the measurement of particle size and zeta potential of silica nanoparticles in an aqueous suspension. *Journal of nanoparticle research*, 13(12):7317–7329, 2011.
- [45] Thomas Lang. *Charakterisierung von Nanopartikel-Protein-Agglomeraten in biologisch relevanten Medien*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2014.
- [46] Ludomir M Laudanski. *Between certainty and uncertainty*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [47] MD Lechner. Influence of mie scattering on nanoparticles with different particle sizes and shapes: photometry and analytical ultracentrifugation with absorption optics. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 70(3):361–369, 2005.
- [48] Marko Ledvij. Curve fitting made easy. *Industrial Physicist*, 9(2):24–27, 2003.
- [49] Alfred B Leung, Kwang I Suh, and Rafat R Ansari. Particle-size and velocity measurements in flowing conditions using dynamic light scattering. *Applied optics*, 45(10):2186–2190, 2006.
- [50] Alexander Liberman, Natalie Mendez, William C Trogler, and Andrew C Kummel. Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine. *Surface science reports*, 69(2):132–158, 2014.
- [51] David R Lide et al. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Boca Raton, 2012.

- [52] Malvern Instruments Limited. Zetasizer at - on-line measurement of particle size for nano-scale processes. Brochure download (<https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-at>); 16.08.2018, 2016. MRK2289-01-EN.
- [53] Lili Liu, Xiaoshu Cai, Jie Zhang, and Chengze Xu. Particle-size measurements in a micro-channel with image dynamic light scattering method. *Procedia engineering*, 102:904–910, 2015.
- [54] G Maret and PE Wolf. Multiple light scattering from disordered media. the effect of brownian motion of scatterers. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 65(4):409–413, 1987.
- [55] Dieter Meschede. *Gerthsen physik*. Springer-Verlag, 2015.
- [56] Richard B Miles, Walter R Lempert, and Joseph N Forkey. Laser rayleigh scattering. *Measurement Science and Technology*, 12(5):R33, 2001.
- [57] Christian Moitzi, Ronny Vavrin, Suresh Kumar Bhat, Anna Stradner, and Peter Schurtenberger. A new instrument for time-resolved static and dynamic light-scattering experiments in turbid media. *Journal of colloid and interface science*, 336(2):565–574, 2009.
- [58] Thomas Allan Orofino and PJ Flory. Relationship of the second virial coefficient to polymer chain dimensions and interaction parameters. *The Journal of Chemical Physics*, 26(5):1067–1076, 1957.
- [59] Ekkehard Overbeck. *Realisierung einer 3D-Kreuzkorrelationsanlage zur Untersuchung von Struktur und Dynamik hochkonzentrierter Kolloide*. PhD thesis, Dissertation, Universität Mainz, 2001.
- [60] Ekkehard Overbeck, Christian Sinn, Thomas Palberg, and Klaus Schätzel. Probing dynamics of dense suspensions: three-dimensional cross-correlation technique. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, 122(3):83–87, 1997.
- [61] Dominique Paret and Carl Fenger. *The I2C bus: from theory to practice*. John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [62] Klaus Petermann. *Laser diode modulation and noise*, volume 3. Springer Science & Business Media, 2012.
- [63] R Peters and W Brown. *Dynamic light scattering: The methods and some applications*, 1993.
- [64] HD Dr. Michael Maskos Prof. Dr. Manfred Schmidt, PD Dr. Wolfgang Schärtl. *Skript zur Vorlesung Einführung in die makromolekulare Chemie - Physikalische Chemie der Polymere" Version 2.1, 23.04.08*.
- [65] Theodore Provder. Challenges in particle size distribution measurement past, present and for the 21st century. *Progress in organic coatings*, 32(1-4):143–153, 1997.

- [66] Rochit Rajsuman. *System-on-a-chip: Design and Test*. Artech House, Inc., 2000.
- [67] John O Rawlings, Sastry G Pantula, and David A Dickey. *Applied regression analysis: a research tool*. Springer Science & Business Media, 2001.
- [68] Ricky R Ruschke. Luer connection system, June 5 1984. US Patent 4,452,473.
- [69] Kim E Sapsford, W Russ Algar, Lorenzo Berti, Kelly Boeneman Gemmill, Brendan J Casey, Eunkeu Oh, Michael H Stewart, and Igor L Medintz. Functionalizing nanoparticles with biological molecules: developing chemistries that facilitate nanotechnology. *Chemical reviews*, 113(3):1904–2074, 2013.
- [70] Hans Saveyn, Bernard De Baets, Olivier Thas, P Hole, J Smith, and Paul Van Der Meeren. Accurate particle size distribution determination by nanoparticle tracking analysis based on 2-d brownian dynamics simulation. *Journal of colloid and interface science*, 352(2):593–600, 2010.
- [71] Wolfgang Schaertl, Kiyoharu Tsutsumi, Kohtaro Kimishima, and Takeji Hashimoto. Frs study of diffusional processes in block copolymer/homopolymer blends containing glassy spherical micelles. *Macromolecules*, 29(16):5297–5305, 1996.
- [72] Wolfgang Schärfl. Structure and diffusion of copolymer micelles in entangled homopolymer chains. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200(3):481–500, 1999.
- [73] Wolfgang Schärfl. *Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [74] Klaus Schätzel. Suppression of multiple scattering by photon cross-correlation techniques. *Journal of modern optics*, 38(9):1849–1865, 1991.
- [75] Frank Scheffold and Roberto Cerbino. New trends in light scattering. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12(1):50–57, 2007.
- [76] Frank Scheffold, Andrey Shalkevich, Ronny Vavrin, J Crassous, and P Schurtenberger. Pcs particle sizing in turbid suspensions: scope and limitations. In *ACS Symposium Series*, pages 3–32. Washington, DC; American Chemical Society; 1999, 2004.
- [77] Gottfried Schröder and Hanskarl Treiber. *Technische Optik (Kamprath-Reihe)*, volume 11. Vogel Buchverlag Munchen, 2014.
- [78] Wolfgang Schupp. *Untersuchungen zur Dynamik mesoskopischer Modellfluide mittels dynamischer Lichtstreuung*. PhD thesis, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 1990.
- [79] Cypress Semiconductor. Ez-usb® technical reference manual, 2002.
- [80] F Stieber and W Richtering. Fiber-optic-dynamic-light-scattering and two-color-cross-correlation studies of turbid, concentrated, sterically stabilized polystyrene latex. *Langmuir*, 11(12):4724–4727, 1995.

- [81] Cordouan Technologies. Want to see your nano particles in the dark - vasco particle size analyzer. Download brochure (<https://www.cordouan-tech.com/products/vasco/>); 16.08.2018, Mai 2010.
- [82] Heiko Thielking, Dierk Roessner, and Werner-Michael Kulicke. Online coupling of flow field-flow fractionation and multiangle laser light scattering for the characterization of polystyrene particles. *Analytical Chemistry*, 67(18):3229–3233, 1995.
- [83] Emilia Tomaszewska, Katarzyna Soliwoda, Kinga Kadziola, Beata Tkacz-Szczesna, Grzegorz Celichowski, Michal Cichomski, Witold Szmaja, and Jaroslaw Grobelny. Detection limits of dls and uv-vis spectroscopy in characterization of polydisperse nanoparticles colloids. *Journal of Nanomaterials*, 2013:60, 2013.
- [84] KK Unger, D Kumar, M Grün, G Büchel, S Lüdtke, Th Adam, K Schumacher, and S Renker. Synthesis of spherical porous silicas in the micron and submicron size range: challenges and opportunities for miniaturized high-resolution chromatographic and electrokinetic separations. *Journal of Chromatography A*, 892(1-2):47–55, 2000.
- [85] Claus Urban and Peter Schurtenberger. Characterization of turbid colloidal suspensions using light scattering techniques combined with cross-correlation methods. *Journal of colloid and interface science*, 207(1):150–158, 1998.
- [86] Stefanie Utech, Christian Scherer, Korinna Krohne, Luca Carrella, Eva Rentschler, Teuta Gasi, Vadim Ksenofontov, Claudia Felser, and Michael Maskos. Magnetic polyorganosiloxane core-shell nanoparticles: Synthesis, characterization and magnetic fractionation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(21):3519–3526, 2010.
- [87] D. Some Wyatt Technology Corporation V. Hsieh, S. Trainoff. Enhanced assessment of nanoparticle colloidal stability via fff-pals. Poster; Download (<https://www.wyatt.com/library/application-notes/by-technique/els.html>); 16.08.2018.
- [88] W Van Megen and SM Underwood. Tracer diffusion in concentrated colloidal dispersions. iii. mean squared displacements and self-diffusion coefficients. *The Journal of chemical physics*, 91(1):552–559, 1989.
- [89] W Van Megen, SM Underwood, and I Snook. Tracer diffusion in concentrated colloidal dispersions. *The Journal of chemical physics*, 85(7):4065–4072, 1986.
- [90] Virgile Viasnoff, Francois Lequeux, and DJ Pine. Multispeckle diffusing-wave spectroscopy: A tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics. *Review of scientific instruments*, 73(6):2336–2344, 2002.
- [91] Robert H Walden. Analog-to-digital converter survey and analysis. *IEEE Journal on selected areas in communications*, 17(4):539–550, 1999.

-
- [92] Qi Wang, Xiaoqing Huang, Akihiro Nakamura, Walther Burchard, and F Ross Hallett. Molecular characterisation of soybean polysaccharides: an approach by size exclusion chromatography, dynamic and static light scattering methods. *Carbohydrate Research*, 340(17):2637–2644, 2005.
- [93] BR Ware and WH Flygare. Light scattering in mixtures of bsa, bsa dimers, and fibrinogen under the influence of electric fields. *Journal of Colloid and Interface Science*, 39(3):670–675, 1972.
- [94] H Wiese and D Horn. Single-mode fibers in fiber-optic quasielastic light scattering: A study of the dynamics of concentrated latex dispersions. *The Journal of chemical physics*, 94(10):6429–6443, 1991.
- [95] Apollo PY Wong and P Wiltzius. Dynamic light scattering with a ccd camera. *Review of Scientific Instruments*, 64(9):2547–2549, 1993.
- [96] Si-Han Wu, Chung-Yuan Mou, and Hong-Ping Lin. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 42(9):3862–3875, 2013.
- [97] Chengze Xu, Xiaoshu Cai, Jie Zhang, and Lili Liu. Fast nanoparticle sizing by image dynamic light scattering. *Particuology*, 19:82–85, 2015.
- [98] J Xu, X Dong, LF Zhang, YG Jiang, and LW Zhou. Diffusing wave spectroscopy method based on high-speed charge coupled device for nonergodic systems of electrorheological fluids. *Review of scientific instruments*, 73(10):3575–3578, 2002.
- [99] Renliang Xu. Light scattering: A review of particle characterization applications. *Particuology*, 18:11–21, 2015.
- [100] Pavel Zakharov, Suresh Bhat, Peter Schurtenberger, and Frank Scheffold. Multiple-scattering suppression in dynamic light scattering based on a digital camera detection scheme. *Applied optics*, 45(8):1756–1764, 2006.
- [101] Wu Zhou, Jie Zhang, Lili Liu, and Xiaoshu Cai. Ultrafast image-based dynamic light scattering for nanoparticle sizing. *Review Of Scientific Instruments*, 86(11):115107, 2015.

Notation

ADC	Analog-Digital-Converter
AKF	Autokorrelationsfunktion
APD	Avalanche Photodiode
DLS	dynamische Lichtstreuung (dynamic light scattering)
FOQELS	fiber-optic quasielastic light scattering
FPGA	Field Programmable Gate Array
fps	Bilder pro Sekunde (frames per second)
FRS	forcierte Rayleigh-Streuung
IC	Integrated Circuit
IS	Bildsensor (image sensor)
ODF	Open Dokument Format
PCS	photon correlation spectroscopy
PD	Photodiode
PDI	Polydispersitätsindex
PMT	Photomultiplier (photomultiplier tube)
PTA	particle tracking analysis
QE	Quantenausbeute (quantum efficiency)
QELS	quasi elastic light scattering
SiPM	Siliziumphotomultiplier
SLS	statische Lichtstreuung (static light scattering)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
USB	Universal Serial Bus