

Entwicklung einer optischen Messtechnik zur Erfassung der Kinetik schneller Partikelbildungsprozesse

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der
Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg zur
Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte
Dissertation

von
Diplom-Ingenieur
Jörg Perwin

aus Lübben

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Riebel
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen Reif
Tag der mündlichen Prüfung: 15.7.2015

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung Motivation	5
I. Grundlagen	7
2. Physikalische Grundlagen	9
2.1. Licht	9
2.2. Lichtausbreitung im Medium und Lichtstreuung	10
3. Messtechnisches Konzept	19
3.1. Auswertung	19
3.2. Signalverarbeitung	27
3.3. Korrekturen	30
II. Technische Umsetzung	37
4. Messtechnik	39
4.1. Laser	39
4.2. Photosensoren	40
4.3. Akustooptische Geräte	45
4.4. Lock-in-Messtechnik	47
4.5. Software	48
5. Extinktionsmessung	49
5.1. Interferometrische Messmethode	51
5.2. Nicht interferometrische Messmethode	55
6. Streulichtmessung	59
7. Reaktor	61
III. Experimente und Ergebnisse	67
8. Partikel-Erzeugung	69
8.1. Anorganische Partikel	69
8.2. Mizellen	74
8.3. Mikroemulsionen	75
9. Kalibrierung der Streulichtmessung	79
9.1. Relative Kalibrierung	80
9.2. Absolute Kalibrierung	82

Inhaltsverzeichnis

10. Signalstabilität und Kalibrierung der Extinktionmessung	87
10.1. Interferometrische Messmethode	87
10.2. Nicht interferometrische Messmethode	89
11. Testmessungen	93
11.1. Messung Imaginärteil	93
11.2. Vergleichsmessungen an farbigen Emulsionen	94
12. Zusammenfassung und Ausblick	99
A. Rohdatenbeispiele und weitere Ergebnisse	101
B. Literaturverzeichnis	119
C. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	123

1. Einleitung Motivation

Diese Arbeit beschäftigt sich damit, dem beachtlichen Zoo an Partikelmessverfahren ein weiteres hinzuzufügen. Dies bedarf sicher erst einmal einer gewissen Rechtfertigung. Da sich Partikel je nach Größe, Material und Dispergiermedium sehr unterschiedlich verhalten, ist hier zuallererst eine Einordnung notwendig. Die Arbeit ergab sich aus Experimenten mit einem Fällungsreaktor¹, welche auf die nasschemische Produktion von Nanopartikeln abzielten. Als Modellsubstanzen dienten Magnetit und Bariumsulfat [10]. Es erwies sich dabei als sehr hinderlich, dass der Prozess ausschließlich an Hand seiner Produkte untersucht werden konnte. So wurden zum Beispiel schwammförmige Bariumsulfatpartikel beobachtet, was die Frage nach deren Entstehungsmechanismus aufwirft. Gesucht war also eine Methode, welche einen In-situ-Zugang zur Bildung nassdispergierter, anorganischer Nanopartikel bietet². Um zwischen Agglomeration und Einzelionenwachstum unterscheiden zu können, sollte es neben der Partikelgröße d_p auch die Anzahlkonzentration c_N liefern. Das mögliche Auftreten von instationären Strömungen und die sehr schnellen Keimbildungs- und Wachstumsprozesse lassen außerdem eine möglichst hohe zeitliche Auflösung der Messungen in den Vordergrund treten.

Nun kurz zur Frage, welche Methoden bereits zur Verfügung stehen. Neben der extrem zeitaufwändigen Auswertung von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM) ist die dynamische Lichtstreuung (DLS) heute das Standardverfahren zur Messung von Partikelgrößen. Diese, auch als Photonenkorrelationspektroskopie (PCS) bezeichnete Methode, diente auch im Rahmen dieser Arbeit als Referenz. Mittels einer zeitlich hoch aufgelösten Streulichtmessung wird hierbei die Zeitkonstante der thermischen Bewegung der Partikel in einem bekannten Medium ermittelt. Mittels der Stokes-Einstein-Gleichung lässt sich aus dieser Zeitkonstante der hydrodynamische Durchmesser der Partikel berechnen. Die thermische Bewegung darf dabei von keiner anderen Geschwindigkeitskomponente überlagert sein. Deshalb ist dieses Verfahren nur in ruhenden Medien durchführbar. Selbst Konvektionsströme oder Sedimentation stören die Messung. Eine Messung nimmt einige Minuten in Anspruch, sodass nur sehr langsame Veränderungen des Partikelsystems verfolgt werden können.

Eine Alternative bildet die Röntgenkleinwinkelbeugung (SAXS) [31]. Dieses Verfahren ist eng mit den weit verbreiteten Laserbeugungsspektrometern verwandt. Durch die Verkürzung der Wellenlänge von einigen hundert auf deutlich unter 1 nm verschiebt sich entsprechend auch der Messbereich. Die SAXS kann sehr umfangreiche Informationen über ein Partikelsystem liefern bis hin zu Partikelformen und Molekülstrukturen, leidet jedoch mitunter unter Mehrdeutigkeiten der Ergebnisse. Hinzu kommen sehr lange Messzeiten. Diese sind vor allem in den geringen Photonenströmen begründet. Laborgeräte erreichen derzeit 10^7 Photonen/s, an Synchronquellen werden $10^{11} - 10^{13}$ Photonen/s erreicht. Zum Vergleich: Ein 5 mW HeNe-Laser liefert 10^{16} Photonen/s.

Zu den neusten Entwicklungen auf diesem Gebiet zählt die Verwendung der UV-Vis-Spektroskopie zur Partikelmessung. Dies ist möglich, weil unterhalb von 6-10 nm eine

¹näheres zu siehe Kapitel 7

²An dieser Stelle sei kurz angemerkt, dass das entwickelte Verfahren weder auf nassdispergierte noch auf anorganische Partikel beschränkt ist.

1. Einleitung Motivation

größenabhängige Verschiebung der Bandlücke und Auflösung der Bänderstruktur in Einzellenergieniveaus einsetzt [14]. Optisch äußert sich das in einer entsprechenden Verschiebung der Absorptionsschwelle im Spektrum. Damit sind sogar bimodale Verteilungen messbar [35]. Voraussetzung ist nur eine nicht streuende Probe. Die Messzeiten betragen nur wenige Sekunden.

Will man nun die zeitliche Auflösung noch weiter steigern, geht das unweigerlich mit einer Reduktion der gewinnbaren Informationsmenge einher. Die wichtigste Einschränkung im Rahmen dieser Arbeit ist der Verzicht auf das Gewinnen einer Partikelgrößenverteilung. Es soll nur ein mittlerer Teilchendurchmesser ermittelt werden. Diese Herangehensweise ist insofern gerechtfertigt, als das Ziel der Messung ja neu gebildete Partikelkollektive sind, welche noch keinerlei Alterungserscheinungen aufweisen. Diese Kollektive können in der Regel als monodispers angesehen werden. Deshalb können sie durch einen mittleren Partikeldurchmesser d_P und die ihre Anzahlkonzentration c_N vollständig charakterisiert werden. Diese beiden Größen können aus einem einzigen synchron aufgenommenen Messdatensatz berechnet werden.

Es gibt eine ganze Reihe von Messgrößen, die für diesen Zweck in Frage kommen. Beispiele sind der effektive Brechungsindex der Suspension, die Leitfähigkeit, Extinktion und Streulicht. Sie alle haben gemein, dass sie von beiden Zielgrößen gleichzeitig beeinflusst werden. Deshalb muss eine Kombination von zwei Messgrößen mit unterschiedlicher Abhängigkeit von den Zielgrößen gefunden werden. Im hier interessanten Rayleigh-Bereich gilt, dass die Absorption proportional zu d_P^3 und die Lichtstreuung proportional zu d_P^6 ist. Grundsätzlich sollte eine Kombination dieser beiden Größen also eine Auswertung ermöglichen.

Teil I.
Grundlagen

2. Physikalische Grundlagen

Da diese Arbeit sich hauptsächlich mit der Wechselwirkung zwischen Licht und Partikelkollektiven beschäftigt, soll an dieser Stelle eine kurze Einführung gegeben werden. Dies soll nur in dem Umfang geschehen, in dem es für das weitere Verständnis notwendig ist. Dabei werden auch einige Sachverhalte, soweit es für die nachfolgenden Betrachtungen zulässig ist, vereinfacht dargestellt. Eine ausführliche Darstellung findet man in den Lehrbüchern der Optik, z.B. Born [4], Hecht [13].

2.1. Licht

Unter Licht versteht man im engeren Sinne den, mit dem menschlichen Auge wahrnehmbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums. Häufig wird der Bereich des Infraroten mit längeren Wellenlängen und der Bereich des Ultravioletten mit kürzeren Wellenlängen noch hinzugezählt. Die Abgrenzung nach oben und unten ist im Wesentlichen willkürlich und historisch bedingt. Für unsere Zwecke wichtig ist, dass es sich um eine elektromagnetische Transversalwelle handelt. Sie besteht also aus einer elektrischen und einer magnetischen Feldkomponente, die sowohl zueinander als auch zur Ausbreitungsrichtung senkrecht stehen. Diese Welle breitet sich mit der konstanten Geschwindigkeit c (Lichtgeschwindigkeit) aus.

Die wichtigsten Eigenschaften dieser Welle sind die Wellenlänge λ und die übertragene Leistung P . Licht aus thermischen Quellen, wie der Sonne, enthält eine breite Mischung von Wellenlängen. In dieser Arbeit wurde jedoch nahezu monochromatisches Laserlicht verwendet, meist 473 nm, in einigen Fällen auch 633 nm. Alternativ kann auch die Wellenzahl k angegeben werden.

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.1)$$

Die übertragene Leistung wird meist über eine Leistungsdichte charakterisiert. Sie wird in der Optik Intensität I genannt. Dabei gilt:

$$I = \frac{dP}{dA} \quad (2.2)$$

$$I = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0}{\mu\mu_0}} \cdot \overline{E^2} \quad (2.3)$$

Außerdem ist zu beachten, dass Licht nur in bestimmten Energiepaketen mit Materie wechselwirkt. Diese Pakete werden allgemein Quanten oder speziell für Licht Photonen genannt. Ihre Energie W beträgt:

$$W = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.4)$$

Mit Gleichung 2.4 kann Licht auch mit Hilfe des Photonenstroms Φ und der Photonenstromdichte ϕ quantifiziert werden. Dies ist zum Beispiel für die Betrachtung der Sensitivität und des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses von Photosensoren sinnvoll (dazu unter 4.2 mehr).

2. Physikalische Grundlagen

Betrachtet man nur thermische Effekte des Lichts, ist die Ausrichtung der beiden Feldkomponenten uninteressant. Thermische Quellen liefern dementsprechend eine Gleichverteilung aller möglichen Richtungen. Für die Betrachtung der Lichtstreuung und bestimmte messtechnische Aufgaben kann dies aber durchaus erhebliche Bedeutung haben. Da das elektrische und das magnetische Feld senkrecht zueinander stehen, reicht es aus, nur eine der beiden Komponenten zu betrachten. Per Konvention wird dazu das E-Feld verwendet. Liegt dieses konstant in einer Ebene, liegt lineare Polarisation des Lichts vor. Je nach Ausrichtung dieser Ebene zum Experiment wird auch von horizontaler und vertikaler Polarisation gesprochen. Rotiert das E-Feld einmal pro Schwingungszyklus / Wellenlänge nennt man das zirkulare Polarisation. Je nach Rotationsrichtung werden rechts- und linkszirkulare Polarisation unterschieden. Die beiden Grundformen der Polarisation lassen sich auch ineinander überführen. Überlagert man eine rechts- und eine linkszirkulare Welle mit gleicher Amplitude, erhält man eine linear polarisierte Welle. Überlagert man zwei senkrecht zueinander linear polarisierte Wellen mit 90° Phasenversatz und gleicher Amplitude, erhält man eine zirkular polarisierte Welle. Bei Abweichungen von den genannten Bedingungen ist das Ergebnis eine elliptisch polarisierte Welle. Im Falle der eingangs erwähnten Gleichverteilung der Richtungen liegt unpolarisiertes Licht vor.

Wie gerade schon erwähnt, lassen sich Wellen überlagern. Man spricht von Interferenz. Mathematisch wird dies durch eine Addition ihrer komplexen Amplituden beschrieben. Interferenz tritt immer auf, wenn zwei oder mehr gleichartige Wellen zur selben Zeit am selben Ort vorliegen. Es ist wichtig, davon die Beobachtbarkeit von Interferenzmustern zu unterscheiden. Diese ist an bestimmte Voraussetzungen gebunden, die als Kohärenz des Lichts bezeichnet werden. Die Kohärenz beschreibt dabei die Stabilität der Phasenbeziehung zwischen zwei Wellen. Dabei unterscheidet man zwischen der Kohärenzlänge und Kohärenzbreite. Die Kohärenzlänge beschreibt den maximalen Weglängenunterschied zwischen zwei Lichtstrahlen, bei dem noch ein Interferenzmuster zu beobachten ist.

$$l_{koh} \approx \frac{\lambda^2}{2 \cdot \Delta\lambda} \quad (2.5)$$

$\Delta\lambda$ gibt dabei die Bandbreite an, auf der die Wellenlänge variiert. Die Kohärenzbreite beschreibt die Breite, auf der ein zeitliches Interferenzmuster phasengleich schwingt.

$$b_{koh} \approx \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\Delta\alpha)} \quad (2.6)$$

$\Delta\alpha$ gibt dabei den Einfallswinkeln beider Wellen an. Die vollständig inkohärente Überlagerung von Lichtwellen wird durch die Addition der Intensitäten beschrieben.

2.2. Lichtausbreitung im Medium und Lichtstreuung

Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie findet an Ladungsträgern statt. Das sind in erster Linie die Elektronen der Atomhüllen. Die Atomhüllen werden durch die elektromagnetischen Wellen zyklisch polarisiert. Es bilden sich schwingende Dipole, die ihrerseits wieder Strahlung emittieren. Die reemittierte Strahlung hat in der Regel dieselbe Wellenlänge wie die anregende aber nicht dieselbe Ausbreitungsrichtung. Man nennt diesen Vorgang deshalb analog zu mechanischen Stoßvorgängen elastische Streuung.

Die makroskopisch beobachtbaren Effekte sind Überlagerungen vieler Streuvorgänge. In dünnen Gasen sind die Abstände der einzelnen Streuzentren statistisch verteilt. Es gibt an keiner Stelle eine feste Phasenbeziehung zwischen den gestreuten Wellen und damit

2.2. Lichtausbreitung im Medium und Lichtstreuung

eine inkohärente Überlagerung in allen Richtungen. Man spricht von unabhängigen Streuern. In Festkörpern sind die Streuzentren regelmäßig angeordnet und vor allem befinden sich innerhalb einer Wellenlänge immer viele davon. Unter diesen Umständen ist die Vorwärtsrichtung gegenüber allen anderen Richtungen ausgezeichnet. Nur in dieser Richtung entspricht der Phasenversatz der gestreuten Einzelwellen immer genau dem Abstand der Streuzentren. Es kommt also zu rein konstruktiver Interferenz. Für alle anderen Richtungen finden sich immer Paare von gestreuten Wellenpaketen, deren Streuzentren genau eine halbe Wellenlänge von einander entfernt sind. Es findet also rein destruktive Interferenz statt. Dies führt dazu, dass sich ein Lichtstrahl in einem Kristall scheinbar ungestört ausbreiten kann. Allerdings gibt es immer einen Phasenversatz zwischen einfallender und gestreuter Welle. Dieser Phasenversatz führt zu einer scheinbaren Änderung der Lichtgeschwindigkeit, zur materialabhängigen Phasengeschwindigkeit c_i . Das Verhältnis zwischen Vakuumlichtgeschwindigkeit und Phasengeschwindigkeit wird Brechungsindex n genannt.

$$n_i = \frac{c}{c_i} \quad (2.7)$$

Außerdem kommt es zu einer Änderung der Wellenlänge.

$$\lambda_i = \frac{\lambda_0}{n_i} \quad (2.8)$$

Für die Streuwirkung eines Partikel im Medium ist der Brechungsindexkontrast oder relative Brechungsindex entscheidend.

$$n = \frac{n_1}{n_2} \quad (2.9)$$

Der zweite wichtige Prozess, der bei der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie abläuft, ist die Absorption. Allgemein bedeutet das, dass ein Ladungsträger angeregt wird, die aufgenommene Energie aber anschließend nicht reemittiert, sondern in Form von Wärme an die Umgebung abgibt. Im Fall von Halbleitermaterialien sind das meist Übergänge zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband. Aber auch Moleküle können zu Schwingungen angeregt werden, die dann durch Reibung wieder abgebaut werden. Mathematisch kann man diese Vorgänge unabhängig von ihrem genauen Mechanismus durch Erweiterung des Brechungsindex zu einer komplexen Zahl beschreiben. Die Wellenfunktion zerfällt dann in drei Komponenten [13]:

2. Physikalische Grundlagen

$$E = E_0 e^{-i(\omega t - k_M r)} \quad (2.10)$$

$$k_M = m k_V \quad (2.11)$$

$$E = E_0 e^{-i(\omega t - m k_V r)} \quad (2.12)$$

$$m = n + i n' \quad (2.13)$$

$$E = E_0 e^{-i(\omega t - n k_V r - i n' k_V r)} \quad (2.14)$$

$$E = E_0 \underbrace{e^{-i\omega t}}_{\text{Zeitabhängigkeit}} \underbrace{e^{i n k_V r}}_{\text{Ortsabhängigkeit}} \underbrace{e^{-n' k_V r}}_{\text{Dämpfung}} \quad (2.15)$$

M = Medium

V = Vakuum

r = Raumkoordinate in Ausbreitungsrichtung

Man erkennt, dass die Welle im absorbierenden Medium exponentiell abklingt. Dieser Vorgang wird phänomenologisch durch das Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz (BLBG) beschrieben.

$$E = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = c \cdot \alpha_{dec} \cdot l \quad (2.16)$$

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = c \cdot \alpha_n \cdot l \quad (2.17)$$

Darin sind c die Konzentration der absorbierenden Komponente, α der Absorptionskoeffizient und l die Weglänge. E wird als Extinktion bezeichnet. Für die Verwendung des natürlichen Logarithmus gilt:

$$\alpha_n = \frac{4\pi n'}{\lambda} \quad (2.18)$$

Diese Form des BLBG ist nur für nicht streuende Medien gültig. Sie ist zum Beispiel die Grundlage für die Konzentrationsbestimmung von gelösten Stoffen mittels Photometrie.

Alternativ kann auch eine komplexe Dielektrizität angegeben werden.

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (2.19)$$

$$= m^2 \quad (2.20)$$

Die Werte für den komplexen Brechungsindex oder die komplexe Dielektrizität finden sich in speziellen Stoffdatensammlungen oder etwas mühsamer in Einzelveröffentlichungen. Für Halbleiter ist Palik [30] eine umfangreiche Quelle, die Daten für Magnetit finden sich bei Fontijn u. a. [9].

Einzelpartikelstreuung

Wenn man die Streuung von Licht an Partikeln betrachtet, interessieren zwei Dinge: Zum einen die Frage, wie viel Energie der beleuchtende Lichtstrahl verliert und zum anderen, wie viel Energie unter einem bestimmten Winkel zur Beleuchtungsrichtung empfangen werden

2.2. Lichtausbreitung im Medium und Lichtstreuung

kann. Ausführliche Informationen dazu findet man in den Standardwerken zum Thema [17, 20, 3].

Für die Beschreibung des ersten Problems definiert man:

$$P_{Verlust} = C \cdot I_0 \quad (2.21)$$

Wobei C die Dimension einer Fläche hat und Wirkquerschnitt genannt wird. An dieser Stelle liegt natürlich der Vergleich mit der geometrischen Querschnittsfläche nahe.

$$Q = \frac{C}{A_{quer}} \quad (2.22)$$

Q wird Effizienz genannt. Wie oben bereits beschrieben, gibt es zwei unabhängige Mechanismen für den Energieverlust aus einem Lichtstrahl, die Streuung und die Absorption. Man schreibt deshalb:

$$C_{ext} = C_{sca} + C_{abs} \quad (2.23)$$

Dabei ist C_{ext} der Extinktionsquerschnitt, C_{sca} der Streuquerschnitt und C_{abs} der Absorptionsquerschnitt des Partikels. Damit kann das BLBG aus Gleichung 2.17 für streuende Systeme erweitert werden.

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = c_N \cdot C_{ext} \cdot l \quad (2.24)$$

Diese Erweiterung unterliegt allerdings einigen Einschränkungen [34]. Insbesondere vernachlässigt sie alle Partikel-Partikel-Wechselwirkungen, die sich auf die Streu- und Absorptionsvorgänge auswirken (siehe „Partikelsysteme“). Sie gilt deshalb nur für gering konzentrierte Partikelsysteme.

Für die Beschreibung des zweiten Problems wird nach Ishimaru [18] über die Gleichung

$$C_{sca} = \int_{4\pi} C_d d\omega \quad (2.25)$$

der differentielle Streuquerschnitt C_d definiert. $d\omega$ ist dabei ein differentieller Raumwinkel. Der differentielle Streuquerschnitt gibt also den wirksamen Streuquerschnitt je Steradian für eine bestimmte Richtung an. Für eine grafische Darstellung der Richtungsverteilung der gestreuten Strahlung werden entweder differentielle Streuquerschnitte oder differentielle Effizienzen in Polardiagrammen aufgetragen, die meist die Ebene von Polarisations- und Ausbreitungsrichtung oder die Ebene senkrecht zur Polarisationsrichtung zeigen.

Die tatsächlich empfangene Streulichtleistung ist nicht nur vom streuenden System und seiner Beleuchtung abhängig, sondern auch vom Empfänger und insbesondere seiner Empfangsfläche. Diese Fläche wird Apertur A genannt. Der Raumwinkel, den die Apertur vom Streuzentrum aus gesehen aufspannt, wird als Aperturwinkel Θ bezeichnet.

$$\Theta = \frac{A}{a^2} \quad (2.26)$$

a ist darin der Abstand zwischen Streuer und Detektor. Damit lässt sich ein für den Empfänger wirksamer Streuquerschnitt des Partikels berechnen.

$$C_{sca,eff} = \int_{\Theta} C_d d\omega \quad (2.27)$$

Mit Gleichung 2.21 lässt sich damit die am Empfänger ankommende Leistung berechnen.

2. Physikalische Grundlagen

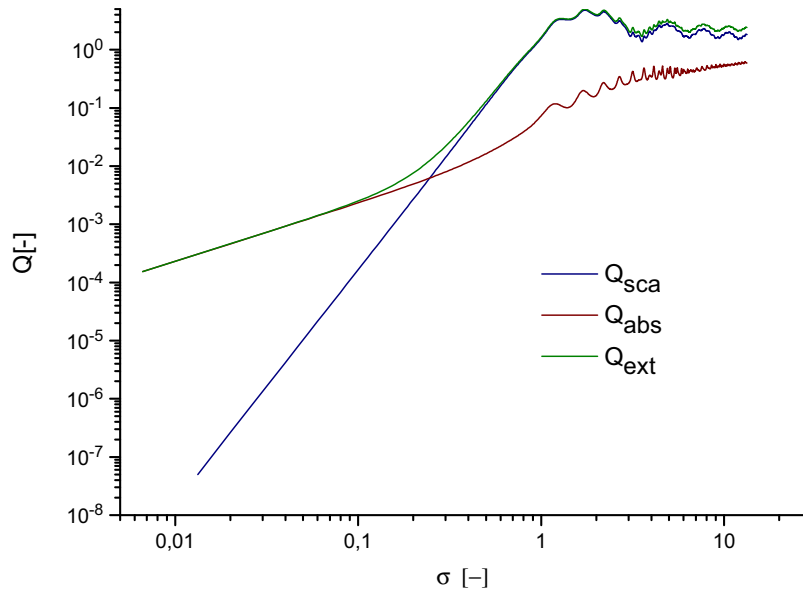


Abbildung 2.1.: Effizienzen in Abhängigkeit vom Mie-Parameter

Als Nächstes soll der Einfluss der Partikelgröße auf den Streuvorgang kurz beleuchtet werden. In der Regel geht sie in Form einer dimensionslosen Zahl des Partikelgrößen- oder Mie-Parameters σ in die Berechnungen ein.

$$\sigma = \frac{\pi \cdot d_p}{\lambda} \quad (2.28)$$

Abbildung 2.1 zeigt die Effizienzen in Abhängigkeit von σ am Beispiel Zinksulfid¹ in Wasser bei 473 nm². Offensichtlich unterliegt vor allem die Streuwirkung einem deutlichen Wechsel im Mechanismus, der um $\sigma = 1$ auftritt.

Der Abschnitt für $\sigma \ll 1$ wird Rayleigh-Bereich genannt. Unter diesen Umständen liegen alle Elementarstreucentren des Partikels weniger als eine zehntel Wellenlänge voneinander entfernt. Das hat zur Folge, dass ausschließlich konstruktive Interferenz in allen Richtungen auftritt. Das Partikel verhält sich als Ganzes wie ein Elementarstreuer. In dieser Arbeit wird Rayleighverhalten der Streuer als Grundannahme vorausgesetzt. Als praktischer Richtwert für die obere Grenze dieses Bereichs wird von Kerker [20] $\sigma < 0,1$ angegeben. Der auftretende Fehler bei Überschreiten dieses Wertes ist allerdings stark brechungsindexabhängig. Dies wird unter 3.3 auf Seite 30 noch eine Rolle spielen. Die Wirkquerschnitte lassen sich recht einfach berechnen.

$$C_d = \frac{\pi^4 d_p^6}{4\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \sin^2 \psi \quad (2.29)$$

Dabei ist ψ der Winkel zwischen Polarisationsrichtung und Beobachtungsrichtung ist.

$$C_{sca} = \frac{2\pi^5 d_p^6}{3\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (2.30)$$

¹ $m = 2,45 + 0,015i$

²gerechnet mit ScatLab 1.2

2.2. Lichtausbreitung im Medium und Lichtstreuung

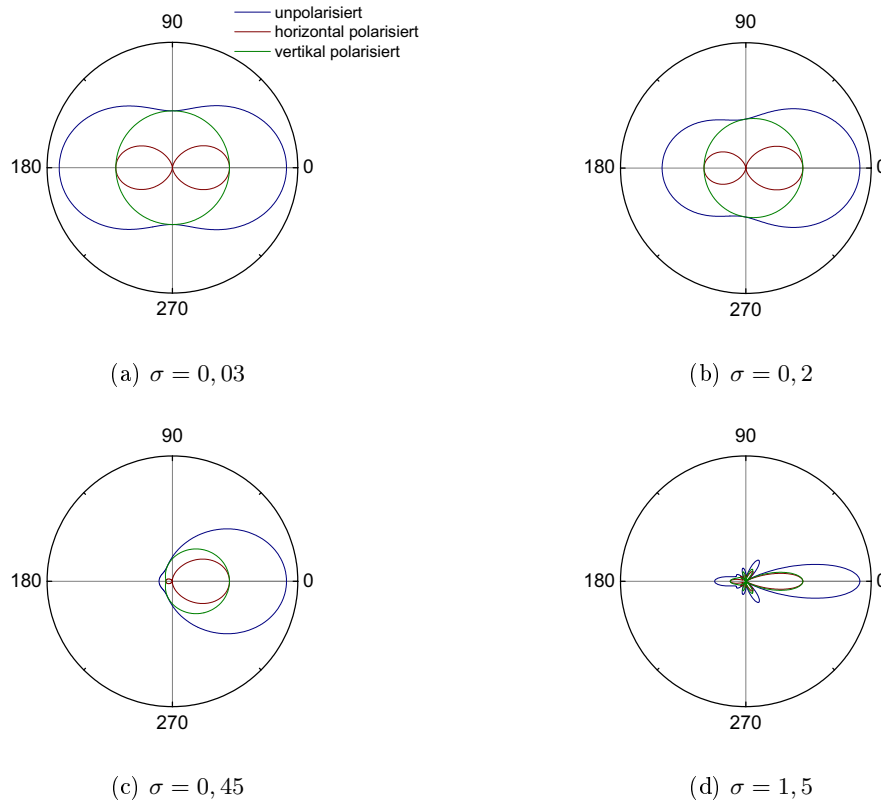


Abbildung 2.2.: Richtungsabhängigkeit der Lichtstreuung

$$C_{abs} = \frac{\pi^2 d_p^3}{\lambda} \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \quad (2.31)$$

Für $\sigma \gg 1$ verhalten sich die Partikel wie ausgedehnte Festkörper. Unter diesen Umständen kann die Fraunhofer-Näherung angewendet werden. Dieser Abschnitt wird deshalb Fraunhofer-Bereich genannt. Als praktische Untergrenze wird $\sigma > 10$ verwendet.

Dazwischen existiert eine Übergangsbereich, für den Mie [28] eine Lösung für kugelförmige Partikel angegeben hat. Deshalb wird dieser Abschnitt Mie-Bereich genannt, obwohl die Mie-Theorie auch die Lösungen für Fraunhofer- und Rayleigh-Bereich als Grenzfälle enthält.

Für die weitere Arbeit ist außerdem die Richtungsverteilung des Streulichts interessant. Abbildung 2.2 zeigt die auftretenden Änderungen beim Übergang vom Rayleigh- in den Mie-Bereich³. Es werden dort auf den Maximalwert normierte differentielle Streuquerschnitte in einem Polardiagramm dargestellt. 0° entspricht der Ausbreitungsrichtung des einfallenden Lichts (Vorwärtsrichtung). Man erkennt, dass es immer eine deutliche Abhängigkeit von der Polarisation relativ zur Zeichenebene gibt. In Abbildung 2.2a ist die Situation für reines Rayleighverhalten zu sehen. Charakteristisch ist hier die Symmetrie zwischen Vorwärts- und Rückwärtsstreuung und dass für eine horizontal polarisierte Beleuchtung nichts in die 90°-Richtung gestreut wird. Überschreitet man die Grenze zum Mie-Bereich, so sieht das Bild qualitativ noch recht ähnlich aus. Es kommt nur zu einer zunehmenden Asymmetrie zwischen Vorwärts- und Rückwärtsrichtung (Abbildung 2.2b und 2.2c). Hier sei schon einmal auf die 90°-Richtung für vertikale Polarisation hingewiesen.

³ebenfalls mit ScatLab 1.2 gerechnet für $m = 2,5 + 0i$

2. Physikalische Grundlagen

Diese entspricht der Richtung der Streulichtmessung im Messaufbau. Man erkennt, dass mit zunehmendem σ der Anteil am Gesamtstreulicht für diese Richtung sinkt. Ab einem bestimmten Punkt, der wiederum sehr stark vom Brechungsindex abhängt, kommt es dann zu einer sehr komplexen Richtungsverteilung, wie in Abbildung 2.2d zu sehen ist.

Abbildung 2.1 zeigt eine Volumenabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von der es nur im Mie-Bereich geringe Abweichungen gibt. Für sehr kleine Partikel wird diese Situation deutlich komplexer. In ausgedehnten Kristallen wird die Lichtabsorption von der Bänderstruktur der Energieniveaus der Elektronen bestimmt. Diese ergibt sich aus der Überlagerung von nahezu unendlich vielen diskreten Energieniveaus der Einzelatome. Unterhalb einer Grenze von etwa 6 bis 10 nm wird die Bedingung „nahezu unendlich viel“ verletzt. Die Energiezustände werden nun auch von den Rändern des Kristalls beeinflusst. Dies äußert sich in einem zu kleinen Partikelgrößen hin fortschreitenden Zerfall der Bänder in diskrete Energieniveaus [14]. Man spricht von Quanten-Size-Effekten. Bei Halbleitern äußern sich diese Effekte in einer Verschiebung der Absorptionsschwelle zu kürzeren Wellenlängen. Nur diese Verschiebung ist nach derzeitigem Forschungsstand modellierbar und kann sogar für die Messung von Partikelgrößenverteilungen herangezogen werden [43, 35]. Die Berechnung des komplexen Brechungsindex für eine bestimmte Partikelgröße und Wellenlänge ist aktuell nicht möglich. Das bedeutet für die hier zu entwickelnde Messtechnik, dass eine Auswertung unter diesen Umständen nicht möglich ist. Unter der Voraussetzung, dass die Absorptionsschwelle weit genug von der Messwellenlänge entfernt ist, halten sich die Auswirkungen jedoch in engen Grenzen. Moreels u. a. [29] gibt für Bleisulfid größenabhängige Absorptionsspektren an, die stabile Bedingungen für Wellenlängen kleiner 500 nm zeigen.

Partikelsysteme

Bei den in dieser Arbeit betrachteten Partikelgrößen, hat man es in aller Regel nicht mit einzelnen isolierten Partikeln zu tun. Das empfangene Signal einer Streulicht oder Extinktionsmessung stammt vielmehr von sehr vielen Objekten. Die Auswirkungen dieser Tatsachen hängen entscheidend von der Packungsdichte der Partikel ab.

Die einfachste Situation ergibt sich, wenn die Packungsdichte sehr gering ist. In diesem Fall kann der Beitrag eines Partikels unter Vernachlässigung der Wirkung der anderen Partikel bestimmt werden. Im Fall inkohärenter Beleuchtung addiert man die Intensitäten am Sensor. Im Fall kohärenter Beleuchtung ergibt sich ein unregelmäßiges Interferenzmuster, das als Specklemuster bezeichnet wird. Je dichter die Partikel liegen, desto feinkörniger wird dieses Muster. Es gibt Messverfahren (z.B. dynamische Lichtstreuung) für die Aperturen in der Größenordnung der Specklestrukturen oder kleiner gewählt werden. Für diese Arbeit wurden Sensoraperturen eingesetzt, die diese Strukturen um mehrere Größenordnungen übertreffen. In diesem Fall kann man wieder mit der Intensitätsaddition arbeiten.

Nimmt die Packungsdichte zu, treten nacheinander Abweichungen von diesem Ideal auf. Als Erstes wird man bemerken, dass die Verluste entlang der Lichtwege im streuenden Medium nicht mehr vernachlässigbar sind. Diese Tatsache ist bei der Modellbildung noch vergleichsweise einfach zu handhaben (siehe 3.1 auf Seite 19). Weitaus komplexer wird die Situation, wenn bereits einmal gestreutes Licht in signifikantem Umfang zum Empfänger gestreut wird. Die Behandlung der Mehrfachstreuung im Rahmen dieser Arbeit wird unter 3.3 auf Seite 33 erläutert.

Bei sehr hoher Partikeldichte ist schließlich der Streuvorgang am Partikel selbst nicht mehr unabhängig von den Nachbarpartikeln (dependent Scattering). Durch Nahfeldinterferenz der gestreuten Wellen kommt es zur Annäherung an das Festkörperverhalten. Zur Beschreibung dieser Situation gibt es unterschiedliche Ansätze. Die Effective-Medium-Theory,

2.2. Lichtausbreitung im Medium und Lichtstreuung

zum Beispiel in Form der Maxwell-Garnett-Gleichung, gibt eine konzentrationsabhängige Änderung des effektiven Brechungsindexkontrastes zwischen Partikel und Suspension an [8].

$$m^2 = m_0^2 + \frac{3\eta_1\gamma_1}{1 - \eta_1\gamma_1} m_0^2 \quad (2.32)$$

$$\gamma_1 = \frac{m_1^2 - m_0^2}{m_1^2 + 2m_0^2} \quad (2.33)$$

Der Index 0 bezeichnet die Eigenschaften des Dispersionsmediums und der Index 1 die der dispersen Phase. Üblicherweise wird diese Gleichung mit komplexen Dielektrizitäten angegeben, hier ist die Schreibweise mit komplexen Brechungsindizes aber zweckmäßiger.

Alternativ wurden die Partikel-Partikel-Interaktion auch numerisch simuliert, z.B. [38]. Zu beachten ist, dass es in der Literatur teils widersprüchliche Angaben gibt. Nach [22] ist der Effekt abhängig vom Oberflächenabstand der Partikel, welcher zur Anzahlkonzentration c_N proportional ist, die Effective-Medium-Theory verwendet dagegen die Volumenkonzentration c_V . Im Rahmen dieser Arbeit ergaben Rechnungen mit der Maxwell-Garnett-Gleichung, dass der Einfluss dieses letzten Effekts vernachlässigbar ist.

2. *Physikalische Grundlagen*

3. Messtechnisches Konzept

3.1. Auswertung

Die zugrunde liegende Idee dieser Arbeit ist die gleichzeitige Messung von Extinktion und Streulicht an derselben Probe. Das Partikelkollektiv soll sich dabei in einer rechteckigen Küvette mit mindestens drei optischen Fenstern befinden (Abbildung 3.1). Ein Lichtstrahl durchleuchtet die Probe und wird nach Austritt auf den Extinktionssensor geleitet. Unter einem Winkel von 90° zum Lichtstrahl wird das Streulicht gemessen. Es muss dabei in der Regel in Kauf genommen werden, dass das Messvolumen der Streulichtmessung kleiner ist als das der Extinktionsmessung. Deshalb muss gefordert werden, dass die Suspension wenigstens entlang der Strahlachse homogen ist.

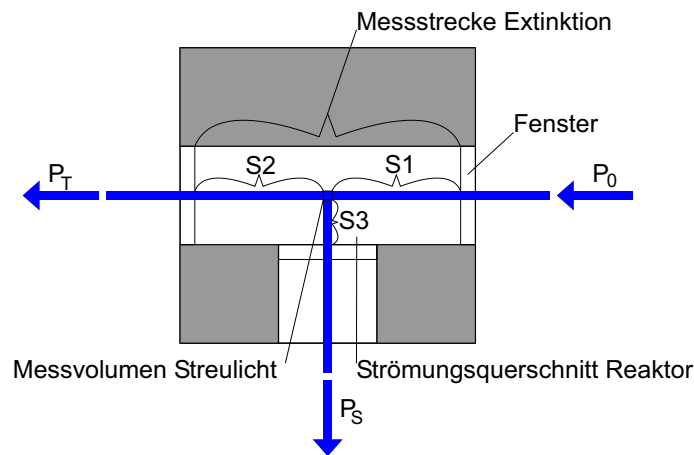


Abbildung 3.1.: Prinzipskizze der Messanordnung

Wie bereits unter „Partikelsysteme“ auf Seite 16 ausgeführt, treten entlang der Lichtwege S1 bis S3 Verluste auf, die im Modell berücksichtigt werden müssen. Bei Ishimaru [18], der sich hauptsächlich mit der Anwendung als Wetterradar beschäftigt hat, wird dieser Fall mit der bistationären Radargleichung mit Mehrfachstreuung erster Ordnung beschrieben. Physikalisch gesehen ist die Anwendung dieser Gleichung gar nicht so weit hergeholt, wie es scheint, es treten nämlich Mie-Parameter in der selben Größenordnung wie in unserem Fall auf. Allerdings treten auf Grund der Anwendung von Antennen einige Größen auf, die in der Optik nicht zweckmäßig sind. Da auch die Nomenklatur in der Funkmesstechnik völlig von der hier verwendeten abweicht, soll auf eine Angabe an dieser Stelle verzichtet werden. Es soll nur der Grundgedanke weiterverfolgt werden. Damit kommt man für die beiden Messgrößen auf folgende Ansätze:

$$\frac{P_S}{P_0} = \text{Transmission } S_1(C_{sca}, C_{abs}) \cdot \text{Streuung im Messvolumen}(C_{sca}) \cdot \text{Transmission } S_3(C_{sca}, C_{abs}) \quad (3.1)$$

$$\frac{P_T}{P_0} = \text{Transmission } S_1(C_{sca}, C_{abs}) \cdot \text{Transmission } S_2(C_{sca}, C_{abs}) \quad (3.2)$$

3. Messtechnisches Konzept

In diesen Formeln ist nach Gleichung 2.30 $C_{sca} \sim d_p^6$ und nach Gleichung 2.31 $C_{abs} \sim d_p^3$. Das bedeutet, dass im Fall $C_{abs} = 0$ gilt:

$$\frac{P_S}{P_0} \sim d_p^6, c_N \text{ und } \frac{P_T}{P_0} \sim \frac{1}{d_p^6}, \frac{1}{c_N}$$

Eine Auswertung nach d_p und c_N ist dann nicht möglich. $C_{abs} \neq 0$ ist also zwingende Voraussetzung für die Anwendung dieser Messmethode. Als erster praktischer Anhaltswert kann gelten, dass mit $n' \approx 10^{-3}$ in den Experimenten noch brauchbare Ergebnisse erzielt wurden.

Für die weiteren Ausführungen müssen noch einige weitere Einschränkungen eingeführt werden. Unter „Einleitung Motivation“ wurde bereits das Problem der beschränkten Informationsmenge angesprochen, die zu einer Beschränkung auf monodisperse Partikelsysteme führt. Anders ausgedrückt bedeutet das, dass nur ein mittlerer Partikeldurchmesser bestimmt werden kann. Vorerst wird auch von reinen Rayleigh-Streuern ausgegangen und Mehrfachstreuungseffekte ausgeschlossen. Abweichungen von diesem Verhalten werden später unter 3.3 ab Seite 30 behandelt. Die Quanten-Size-Effekte¹ sollen in Ermangelung einer geeigneten Behandlungsmöglichkeit ausgeschlossen werden. Dies schließt leider eine ganze Reihe von Anwendungsfällen aus. So können Halbleiterpartikel unterhalb von 10 nm nur beobachtet werden, wenn ihre Absorptionsschwelle ausreichend weit von der Messwellenlänge entfernt ist. Das dependent Scattering wird nicht behandelt und die Ausdehnung des Laserstrahlprofil, außer bei der Korrektur der Mehrfachstreuung, vernachlässigt.

Grundlegendes Modell

An dieser Stelle wird zunächst hilfswiese die Größe $\sum C_{sca,eff}$ eingeführt. Dies soll der gesamte beobachtbare Streuquerschnitt aller Partikel sein. Die Koordinate z gibt die Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls an. ω ist die Laufvariable des Raumwinkels. Mit Gleichung 2.27 kann man dann schreiben:

$$\frac{\sum C_{sca,eff}}{dz} = \int_{\Theta} C_d d\omega \cdot N_P \quad (3.3)$$

$$\approx C_d \cdot \Theta(z) \cdot c_N \cdot A_{Strahl} \quad (3.4)$$

Die Vereinfachung in Gleichung 3.4 ist dann legitim, wenn sich C_d wie im Rayleigh-Bereich mit dem Beobachtungswinkel kaum ändert und der Aperturwinkel klein ist. Die Bestimmung von Θ wird unter Empfängermetrie ab Seite 24 behandelt.

Auf Basis von Gleichung 2.21 gilt dann in Kombination mit Gleichung 3.4 weiter:

$$\frac{dP_S}{dz} = I(z) \cdot \frac{\sum C_{sca,eff}}{dz} \quad (3.5)$$

$$= \frac{P_i(z)}{A_{Strahl}} \cdot \frac{\sum C_{sca,eff}}{dz} \quad (3.6)$$

$$= P_i(z) \cdot C_d \cdot \Theta(z) \cdot c_N \quad (3.7)$$

Gleichung 3.7 wird als Integral geschrieben und die Verluste entlang der Lichtwege mit dem Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz (Gleichung 2.24) beschrieben.

¹siehe Abschnitt Einzelpartikelstreuung auf Seite 16, letzter Absatz

$$P_S = \int_{z_0}^{z_{max}} P_i(z) \cdot c_N C_d \Theta(z) dz \quad (3.8)$$

$$P_S = P_0 \cdot \int_{z_0}^{z_{max}} \exp\{-c_N C_{ext}(z - z_0 + a_1)\} \cdot c_N C_d \Theta(z) dz \quad (3.9)$$

z_0 und z_{max} sind die Anfangs- und Endpunkte des Lichtwegs in der Suspension und a_1 ist der Abstand zwischen Strahlachse und dem Küvettenfenster für die Streulichtmessung. Aus dem BLBG folgt außerdem:

$$P_T = P_0 \exp\{-c_N C_{ext}(z_{max} - z_0)\} \quad (3.10)$$

Rückrechnung

Im nächsten Schritt müssen die Zielgrößen c_N und d_p aus dem soeben aufgestellten Modell hergeleitet werden. c_N kann unmittelbar mit Gleichung 3.10 berechnet werden.

$$\ln \frac{P_T}{P_0} = -c_N C_{ext}(z_{max} - z_0) \quad (3.11)$$

$$c_N = -\frac{\ln \frac{P_T}{P_0}}{C_{ext}(z_{max} - z_0)} \quad (3.12)$$

Jedoch ist hierfür die Kenntnis von C_{ext} und damit von d_p erforderlich.

Nun wird Gleichung 3.10 nach $-c_N C_{ext}$ umgestellt und in Gleichung 3.9 eingesetzt.

$$\frac{P_S}{P_0} = -\frac{C_d}{C_{ext}} \cdot \int_{z_0}^{z_{max}} \exp\left\{\ln \frac{P_T}{P_0} \cdot \frac{z - z_0 + a_1}{z_{max} - z_0}\right\} \cdot \ln \frac{P_T}{P_0} \cdot \frac{\Theta(z)}{z_{max} - z_0} dz \quad (3.13)$$

c_N ist damit eliminiert und man erhält eine Größe C_d/C_{ext} , welche aus den Messungen bestimmbar ist und die Partikelgrößeninformation enthält. Im Rayleigh-Bereich gilt mit den Gleichungen 2.23 und 2.29 bis 2.31:

$$\frac{C_d}{C_{ext}} = \frac{\frac{\pi^4 d_p^6}{4\lambda^4} \left|\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right|^2 \sin^2 \psi}{\frac{2\pi^5 d_p^6}{3\lambda^4} \left|\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right|^2 + \frac{\pi^2 d_p^3}{\lambda} \operatorname{Im}\left\{\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right\}} \quad (3.14)$$

$$= \frac{\frac{\pi^2 d_p^3}{4\lambda^3} \cdot \sin^2 \psi}{\frac{2\pi^3 d_p^3}{3\lambda^3} + \frac{\operatorname{Im}\left\{\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right\}}{\left|\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right|^2}} \quad (3.15)$$

$$= \frac{\frac{1}{4\pi} \sigma^3 \cdot \sin^2 \psi}{\frac{2}{3} \sigma^3 + \frac{\operatorname{Im}\left\{\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right\}}{\left|\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right|^2}} \quad (3.16)$$

Das Ergebnis wird wieder in Gleichung 3.13 eingesetzt. Gleichzeitig werden die beiden Größen mT mit Gleichung 3.22 und IT mit Gleichung 3.23 eingeführt, die nur der Über-

3. Messtechnisches Konzept

sichtlichkeit der Gleichungen dienen.

$$\frac{P_S}{P_0} = -\frac{3}{8\pi} \cdot \frac{\sigma^3}{\sigma^3 + \frac{3}{2}mT} \cdot IT \cdot \sin^2 \psi \quad (3.17)$$

$$\sigma^3 + \frac{3}{2}mT = -\frac{3}{8\pi} \cdot \frac{P_0}{P_S} \cdot \sigma^3 \cdot IT \cdot \sin^2 \psi \quad (3.18)$$

$$-\frac{3}{2}mT = \sigma^3 \left(1 + \frac{3}{8\pi} \cdot \frac{P_0}{P_S} \cdot IT \cdot \sin^2 \psi \right) \quad (3.19)$$

$$\sigma^3 = -\frac{\frac{3}{2}mT}{1 + \frac{3}{8\pi} \cdot \frac{P_0}{P_S} \cdot IT \cdot \sin^2 \psi} \quad (3.20)$$

Das Ergebnis für die Berechnung des Partikeldurchmessers lautet dann:

$$d_p = \frac{\lambda}{\pi} \cdot \sqrt[3]{\frac{\frac{3}{2}mT}{1 + \frac{3}{8\pi} \cdot \frac{P_0}{P_S} \cdot IT \cdot \sin^2 \psi}} \quad (3.21)$$

$$mT = \frac{\text{Im} \left\{ \frac{m^2-1}{m^2+2} \right\}}{\left| \frac{m^2-1}{m^2+2} \right|^2} \quad (3.22)$$

$$IT = \int_{z_0}^{z_{max}} \exp \left\{ \ln \frac{P_T}{P_0} \cdot \frac{z - z_0 + a_1}{z_{max} - z_0} \right\} \cdot \ln \frac{P_T}{P_0} \cdot \frac{\Theta(z)}{z_{max} - z_0} dz \quad (3.23)$$

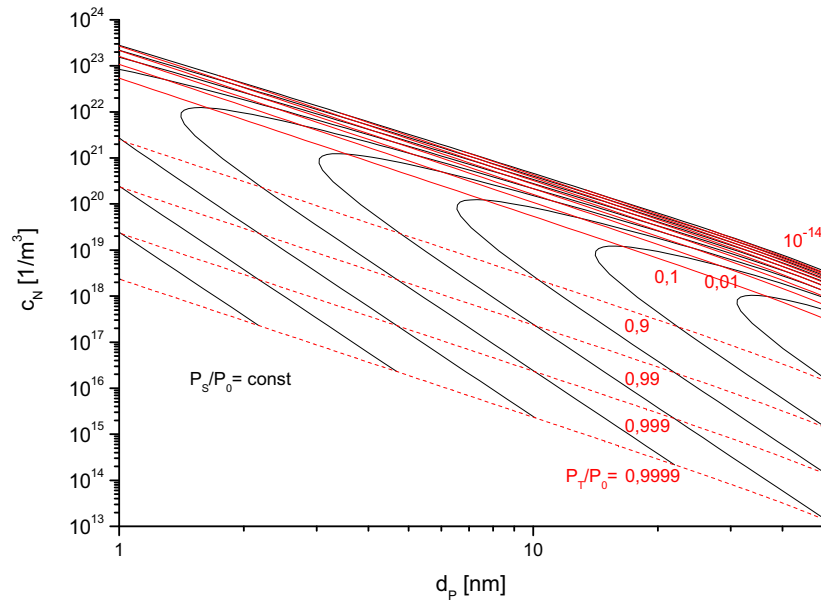


Abbildung 3.2.: Auswertediagramm

Dieses Resultat soll an dieser Stelle noch etwas näherer untersucht werden. Für Abbildung 3.2 wurde das Beispiel Bleisulfid² bei einer Wellenlänge von 473 nm in einer 10x10 mm-Küvette gewählt. In diesem Diagramm sind die Linien konstanten Streulichts schwarz ($P_S/P_0 = \text{const}$) und die Linien konstanter Transmission rot ($P_T/P_0 = \text{const}$).

² $m = 4,31 + 2,12i$

Variationsrechnungen mit unterschiedlichen Werten für Real- und Imaginärteil des Brechungsindex zeigten, dass sich die grundsätzliche Form dieser Linien nicht ändert. Lediglich der Wertebereich verschiebt sich.

Man erkennt, dass das Diagramm in zwei Bereiche zerfällt. Oben rechts befindet sich eine Zone mit hoher Extinktion (durchgängige rote Linien). Unten links dagegen ist eine Zone mit hoher Transmission (gestrichelte rote Linien) zu erkennen. An der Grenze der beiden Bereiche ändern die Streulichtkurven deutlich ihre Richtung. In der Zone hoher Transmission dominieren die primären Streuprozesse, in der Zone hoher Extinktion die Verluste. Wichtig werden diese Erkenntnisse vor allem für die Entwicklung der Extinktionsmesstechnik. Es ergeben sich ihr zwei fundamental widersprüchliche Anforderungen. In der Zone hoher Extinktion wird ein großer Dynamikbereich benötigt, in der Zone hoher Transmission kommt es vor allem auf hohe Messgenauigkeit und Nullpunktstabilität an. Die Lösung dieser Probleme wird unter 5 ab der Seite 49 besprochen.

Für nichtabsorbierendes Material

Für die Kalibrierung des Messaufbaus wird später noch der Fall $C_{abs} = 0$ interessant. Die unter „Grundlegendes Modell“ angestellten Betrachtungen behalten unter dieser Bedingung ihre Gültigkeit, die Ableitungen unter „Rückrechnung“ werden ihrer Voraussetzungen beraubt. Dafür gibt es unter diesen Umständen eine eindeutige Beziehung zwischen Streulicht und Extinktion.

$$\frac{P_S}{P_0} = f_K \left(\frac{P_T}{P_0} \right) \quad (3.24)$$

f_K wird in dieser Arbeit auf Grund ihrer weiteren Verwendung Kalibrierfunktion genannt. Für reine Rayleighstreuung ist sie unabhängig von der Partikelgrößenverteilung, Konzentration oder Brechungsindex der Partikel. Noch einmal zur Erinnerung:

$$C_{ext} = C_{sca} = \frac{2\pi^5 d_p^6}{3\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (3.25)$$

$$C_d = \frac{\pi^4 d_p^6}{4\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \sin^2 \psi \quad (3.26)$$

Durch Gleichsetzen in $\left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2$ erhält man:

$$C_{ext} \cdot \frac{3\lambda^4}{2\pi^5 d_p^6} = C_d \cdot \frac{4\lambda^4}{\pi d_p^6} \cdot \frac{1}{\sin^2 \psi} \quad (3.27)$$

$$\frac{3}{2\pi} C_{ext} = 4C_d \cdot \frac{1}{\sin^2 \psi} \quad (3.28)$$

$$C_d = \frac{3}{8\pi} \cdot C_{ext} \cdot \sin^2 \psi \quad (3.29)$$

für $\psi = 90^\circ$:

$$C_d = 0,01116 \cdot C_{ext} \quad (3.30)$$

aus Gleichung 3.10:

$$C_{ext} c_N = -\ln \left\{ \frac{P_T}{P_0} \right\} \cdot \frac{1}{(z_{max} - z_0)} \quad (3.31)$$

3. Messtechnisches Konzept

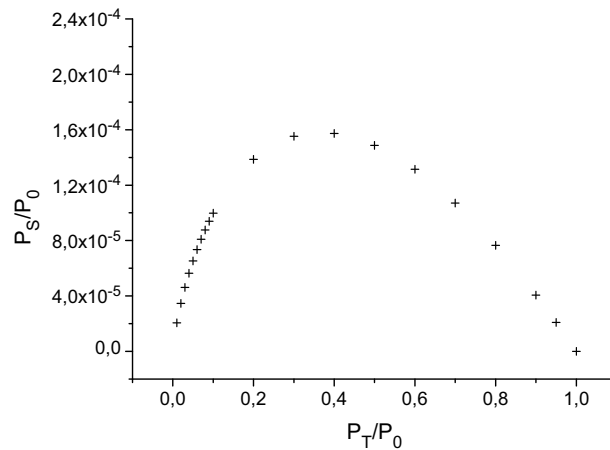


Abbildung 3.3.: Kalibrierfunktion $f_K \left(\frac{P_T}{P_0} \right)$ für 10x10 mm-Küvette

mit Gleichung 3.9:

$$P_S = P_0 \cdot \int_{z_0}^{z_{max}} \exp \{ -C_{ext} c_N (z - z_0 + a_1) \} \cdot \frac{3}{8\pi} C_{ext} c_N \sin^2 \psi \cdot \Theta(z) dz \quad (3.32)$$

$$\frac{P_S}{P_0} = f_K \left(\frac{P_T}{P_0} \right) = \int_{z_0}^{z_{max}} \exp \left\{ \ln \left\{ \frac{P_T}{P_0} \right\} \cdot \frac{1}{(z_{max} - z_0)} (z - z_0 + a_1) \right\} \cdot \frac{3}{8\pi} \left(-\ln \left\{ \frac{P_T}{P_0} \right\} \right) \cdot \frac{1}{(z_{max} - z_0)} \sin^2 \psi \cdot \Theta(z) dz \quad (3.33)$$

Die Abbildungen 3.3 und 3.4 zeigen numerisch berechnete Werte von f_K für 10x10 mm und 10x4 mm Küvetten. Die 10x4 mm Küvetten sind dabei so orientiert, dass die lange Seite parallel zur Durchgangsrichtung steht. Man würde zunächst erwarten, dass das Streulicht maximal wird, wenn alles Licht gestreut und deshalb die Transmission null wird. Dies ist nicht so, da das Modell auch die Verluste an Streulicht auf dem Weg durch die Küvette zum Sensor berücksichtigt. Zu beachten ist aber, dass die Tatsache, dass P_S/P_0 für $P_S/P_0 = 0$ ebenfalls null wird, nur bedeutet, dass kein einfach gestreutes Licht mehr messbar ist. Der Sensor gibt dann aber trotzdem ein von null verschiedenes Signal aus. Dieses geht aber ausschließlich auf mehrfach gestreutes Licht zurück. Der Vergleich der beiden Kurven zeigt, dass eine schmale Küvette weniger anfällig für diese Störung ist als eine breite.

Die weitere Nutzung von Gleichung 3.33 wird unter 3.2 auf Seite 29 und experimentelle Umsetzung unter 9.2 auf Seite 82 beschrieben.

Empfängergeometrie

Bisher wurden die geometrischen Verhältnisse der Streulichtmessung durch die noch recht abstrakte Größe des Aperturwinkels Θ beschrieben. Dabei tut man so, als käme alles Streulicht aus einer Punktquelle. Tatsächlich beobachtet man aber einen ausgedehnten Abschnitt der Strahlachse. Wie schon erwähnt, nimmt die Beleuchtungsintensität entlang der Strahlachse in Abhängigkeit vom untersuchten Material ab. Die Geometrie der Beobachtung wird dabei von zwei Blenden festgelegt. Eine Blende befindet sich unmittelbar am Küvettenfenster, die andere wird von der Begrenzung der aktiven Sensorfläche gebildet.

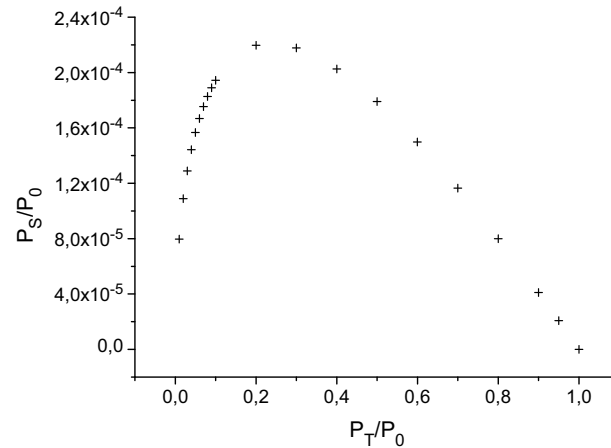


Abbildung 3.4.: Kalibrierfunktion $f_K \left(\frac{P_T}{P_0} \right)$ für 4x10 mm-Küvette

Daraus ergibt sich zum Beispiel, dass Streuzentren am Rand der beobachteten Zone nicht die gesamte Sensorfläche beleuchten. Jedem Punkt auf der Strahlachse muss deshalb ein eigener Aperturwinkel zugeordnet werden.

$$\Theta(z) = \frac{A_{eff}(z)}{a_2^2} \quad (3.34)$$

Für die Küvettenblende hat man die Wahl zwischen einer Rund- und einer Schlitzblende. Nähere Überlegungen finden sich im Kapitel 6 auf Seite 60.

Rundblende-Rundblende

Abbildung 3.5 zeigt eine Skizze der Beleuchtungsgeometrie des Streulichtensors. Die Ebene der Küvettenblende ist mit B1 und die der Sensorfläche mit B2 bezeichnet. Außerdem ist für einen Beispielpunkt auf der Strahlachse die Projektion der Blende B1 auf die Ebene von B2 dargestellt.

In den folgenden Ausführungen ist r der Radius der Blenden, a der Abstand der Blenden von der Strahlachse, z die Koordinate in Strahlrichtung und r' und z' die Eigenschaften der Projektionen auf die Ebene B2.

$$\frac{r_{B1}}{r'_{B1}} = \frac{a_1}{a_2} \quad (3.35)$$

$$\frac{z}{z'} = \frac{a_1}{a_2 - a_1} \quad (3.36)$$

Die wirksame Apertur $A_{eff}(z)$ ist entweder die volle Sensorfläche oder sie ist aus zwei Kreisabschnitten zusammengesetzt. φ bezeichnet dabei den Öffnungswinkel dieser Kreisabschnitte. Für den Fall der zusammengesetzten Fläche gilt:

$$A_{eff}(z) = A_{B1}(z) + A_{B2}(z) \quad (3.37)$$

$$= \frac{r_{B1}^2}{2} \left(\frac{\pi\varphi_1}{180^\circ} - \sin \varphi_1 \right) + \frac{r_{B2}^2}{2} \left(\frac{\pi\varphi_2}{180^\circ} - \sin \varphi_2 \right) \quad (3.38)$$

$$= \frac{r_{B1}^2}{2} (\varphi_1 - \sin \varphi_1) + \frac{r_{B2}^2}{2} (\varphi_2 - \sin \varphi_2) \quad (3.39)$$

3. Messtechnisches Konzept

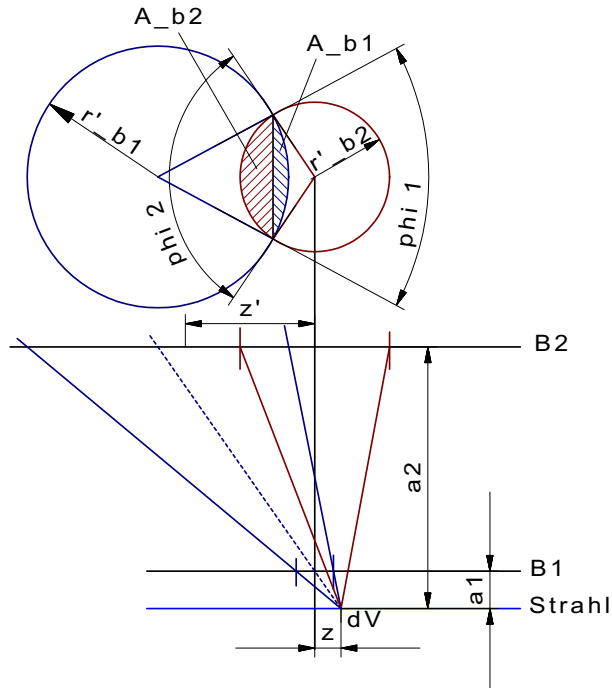


Abbildung 3.5.: Geometrieskizze Rundblende-Rundblende

mit

$$\cos\left(\frac{\varphi_1}{2}\right) = \frac{r_{B1}'^2 + z'^2 - r_{B2}^2}{2 \cdot r_{B1}' \cdot |z'|} \quad (3.40)$$

$$\cos\left(\frac{\varphi_2}{2}\right) = \frac{r_{B2}^2 + z'^2 - r_{B1}'^2}{2 \cdot r_{B2} \cdot |z'|} \quad (3.41)$$

Insgesamt lautet dann der Ausdruck:

$$A_{eff}(z) = \begin{cases} 0 & \frac{r_{B2}^2 + z'^2 - r_{B1}'^2}{2 \cdot r_{B2} \cdot |z'|} > 1 \\ \frac{r_{B1}'^2}{2} (\varphi_1 - \sin \varphi_1) + \frac{r_{B2}^2}{2} (\varphi_2 - \sin \varphi_2) & -1 \leq \frac{r_{B2}^2 + z'^2 - r_{B1}'^2}{2 \cdot r_{B2} \cdot |z'|} \leq 1 \\ \pi r_{B2}^2 & \frac{r_{B2}^2 + z'^2 - r_{B1}'^2}{2 \cdot r_{B2} \cdot |z'|} < -1 \end{cases} \quad (3.42)$$

Schlitzblende-Rundblende

Die Schlitzblende lässt sich analog behandeln. b ist hier die Breite der Blende. Wieder ist $A_{eff}(z)$ entweder gleich der vollen Sensorfläche oder ein Kreisabschnitt.

$$\frac{b_{B1}}{b_{B1}'} = \frac{a_1}{a_2} \quad (3.43)$$

$$\frac{z}{z'} = \frac{a_1}{a_2 - a_1} \quad (3.44)$$

$$h = r_{B2} - |z'| + \frac{b_{B1}'}{2} \quad (3.45)$$

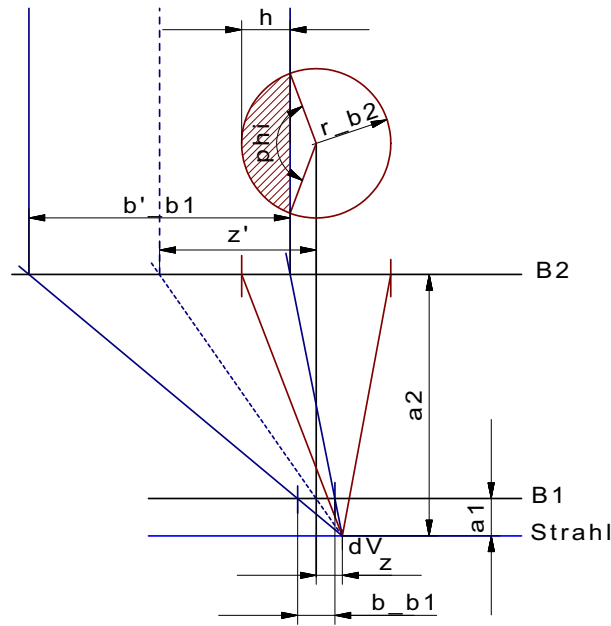


Abbildung 3.6.: Geometrieskizze Schlitzblende-Rundblende

$$\sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) = \frac{\sqrt{2hr_{B2} - h^2}}{r_{B2}} \quad (3.46)$$

$$A_{eff}(z) = \begin{cases} 0 & h \leq 0 \\ \frac{r_{B2}^2}{2} (\varphi - \sin \varphi) & 0 < h < 2r_{B2} \\ \pi r_{B2}^2 & h \geq 2r_{B2} \end{cases} \quad (3.47)$$

3.2. Signalverarbeitung

Die Gleichungen in den vorangegangenen Abschnitten enthalten als Messgrößen relative Strahlungsleistungen (P_S/P_0 oder P_T/P_0). Tatsächlich sind diese Größen aber nicht unmittelbar messbar. Die verwendeten Sensoren liefern Spannungs- oder Zählsignale, welche im Idealfall proportional zur absoluten Strahlungsleistung sind. Außerdem unterliegen die Bauteile des Experimentalaufbau verschiedenen kurz- und langfristigen Drift- und Schwankungserscheinungen. Im Kapitel Messtechnik ab Seite 39 werden diese Probleme zur Sprache kommen. An dieser Stelle werden die Methoden erläutert, die notwendig sind, um aus den aufgezeichneten Daten die Zielmessgrößen in brauchbarer Qualität berechnen zu können.

Dazu müssen als erstes einige Größen eingeführt werden. Unabhängig vom verwendeten Messverfahren gibt es am Experiment drei Messstellen: den Messkanal der Extinktionsmessung, den Streulichtkanal und den Referenzkanal. Die Rohdaten dieser Messstellen werden in den Gleichungen durch MK , SK und RK symbolisiert. Analog werden noch die Übertragungsfunktionen der Sensoren der einzelnen Kanäle MC , SC und RC eingeführt

Signalstabilisierung

Unter 3.1 wurde gezeigt, dass die Extinktionsmessung im Rahmen dieser Arbeit besonders hohe Anforderungen erfüllen muss. Formal müssen folgende Forderungen erfüllt sein:

3. Messtechnisches Konzept

1. Für eine Transmission von null muss auch das Messsignal null sein. Diese Forderung klingt banal, Photodioden haben aber zum Beispiel einen temperaturabhängigen Dunkelstrom und auch Messverstärker können eine Nullpunktabweichung einführen.

$$MK_{NPK} = MK - MK_{NullP} \quad (3.48)$$

$$RK_{NPK} = RK - RK_{NullP} \quad (3.49)$$

Der Index *NullP* bezeichnet dabei Messungen mit abgeschalteter Beleuchtung, *NPK* bedeutet nullpunktkorrigiert.

2. Der Messwert für eine Extinktion von null muss bekannt sein. Deshalb muss jede Messung mit einer Referenzmessung an einer partikelfreien Probe verglichen werden.

$$MK_{rel} = \frac{MK_{NPK}}{\overline{MK_{NPK}}^{RZ}} \quad (3.50)$$

$$RK_{rel} = \frac{RK_{NPK}}{\overline{RK_{NPK}}^{RZ}} \quad (3.51)$$

Die Schreibweise $\overline{\quad}^{RZ}$ steht für den Mittelwert eines Messwertes während der Referenzmessung. Diese Konstruktion ist notwendig, weil Mess- und Referenzprobe nicht gleichzeitig gemessen werden können.

3. Schwankungen der eingestrahlten Beleuchtungsleistung dürfen zu keinen Änderungen des Messwertes führen. Für die hier gemachten Messungen kann die Ausgangsleistung der verwendeten Laserquellen leider nicht als konstant angesehen werden. Dieses Problem wird durch Abzweigen und Messen eines konstanten Anteils der Laserleistung gelöst.

$$MK_{stab} = \frac{MK_{NPK}}{RK_{rel}} \quad (3.52)$$

$$MK_{stabrel} = \frac{MK_{stab}}{\overline{MK_{stab}}^{RZ}} = \frac{P_T}{P_0} \quad (3.53)$$

Dieser Referenzkanal arbeitet kontinuierlich und darf nicht mit der Messung an der Referenzprobe verwechselt werden. Außerdem muss darauf hingewiesen werden, dass diese Methode nur Störungen beseitigen kann, welche vor dem ersten Strahlteiler³ eingeführt werden. Um die Zielgröße P_T/P_0 direkt aus messbaren Größen berechnen

³T1 in Abbildung 5.1 und 5.2 auf Seite 50

zu können, wird die Gleichung noch etwas umgestellt:

$$MK_{stabrel} = \frac{\frac{MK_{NPK}}{RK_{rel}}}{\frac{MK_{NPK}}{RK_{rel}}^{RZ}} \quad (3.54)$$

$$= \frac{\frac{MK_{NPK} \cdot \overline{RK_{NPK}}^{RZ}}{RK_{NPK}}}{\frac{RK_{NPK}}{\overline{RK_{NPK}}^{RZ} \cdot MK_{NPK}}} \quad (3.55)$$

$$= \frac{\frac{MK_{NPK} \cdot \overline{RK_{NPK}}^{RZ}}{RK_{NPK}}}{\overline{RK_{NPK}}^{RZ} \cdot \frac{MK_{NPK}}{RK_{NPK}}} \quad (3.56)$$

$$\frac{P_T}{P_0} = \frac{\frac{MK_{NPK}}{RK_{NPK}}}{\frac{MK_{NPK}}{RK_{NPK}}^{RZ}} \quad (3.57)$$

Kalibrierrechnung

Im Gegensatz zum vorangegangenen Abschnitt widmet sich dieser den Problemen der Streulichtmessung. Für die Extinktionsmessung können die Größen P_T und P_0 mit dem selben Sensor gemessen werden. Da nur das Verhältnis beider Größen gefragt ist, ist keine Kalibrierung notwendig. P_S ist aber um viele Größenordnungen kleiner als P_0 , sodass es technisch nicht möglich ist, so zu verfahren. Man benötigt deshalb eine Kalibrierung der Sensoren. Aus 3.1 auf Seite 23 ist für den Fall von nicht absorbierenden Rayleighstreuern bereits bekannt:

$$\frac{P_S}{P_0} = f_K \left(\frac{P_T}{P_0} \right) = f_K \left(\frac{MK}{MK_0} \right) \quad (3.58)$$

Zu den unbekanntenen Größen zählen die Beleuchtungsleistung P_0 , das Teilungsverhältnis des Strahlteilers ⁴ $T4$, die Verluste an den Küvettenfenstern KV und die Sensitivitäten der Sensoren SC , MC und RC . Zwischen den Größen bestehen folgende Zusammenhänge:

$$RK = RC \cdot T4 \cdot P_{in} \quad (3.59)$$

$$SK = SC \cdot P_S \quad (3.60)$$

$$MK = MC \cdot P_T \quad (3.61)$$

$$MK_0 = MC \cdot P_0 \quad (3.62)$$

Für die experimentelle Umsetzung gilt, dass $MK_0 = \overline{MK_{stab}}^{RZ}$ und $MK = MK_{stab}$ ist. P_{in} bezeichnet die Laserleistung vor dem Strahlteiler 4 und P_0 die Eingangsleistung an der Probe. Für P_0 und P_S ergibt sich dann:

$$P_0 = (1 - T4) \cdot P_{in} \cdot KV \quad (3.63)$$

$$= \frac{RK}{RC} \cdot \frac{(1 - T4)}{T4} \cdot KV \quad (3.64)$$

$$P_S = \frac{SK}{SC} \quad (3.65)$$

⁴siehe Skizze in Abbildung 5.1 und 5.2 auf Seite 50

3. Messtechnisches Konzept

Damit lassen sich alle Unbekannten zu einer Größe zusammenfassen.

$$\underbrace{\frac{P_S}{P_0}}_{\text{Zielgröße}} = \underbrace{\frac{SK}{RK}}_{\text{Messgröße}} \cdot \underbrace{\frac{RC}{SC} \cdot \frac{T4}{(1-T4)} \cdot \frac{1}{KV}}_{\text{Konstante}} = f_K \left(\underbrace{\frac{MK}{MK_0}}_{\text{Messgröße}} \right) \quad (3.66)$$

$$\frac{P_S}{P_0} = \frac{SK}{RK} \cdot KC = f_K \left(\frac{P_T}{P_0} \right)$$

Die Kalibrierkonstante KC lässt sich aus Messungen an nicht absorbierenden Suspensionen bestimmen. Sie ist dann nur für die in diesem Experiment verwendete Kombination von Sensoren und Küvette gültig. Die Überlegungen, die zu diesem Kalibrierkonzept geführt haben sowie die experimentelle Umsetzung finden sich unter 9 ab Seite 79.

3.3. Korrekturen

Mie-Korrektur

Das bisher behandelte Konzept der Auswertung geht von der Anwendbarkeit des Rayleigh-Ansatzes aus. Im Rahmen der experimentellen Arbeiten erwies es sich jedoch als notwendig, auch bei Partikelgrößen messen zu können, die deutliche Abweichungen vom Rayleigh-Verhalten zeigen. In Abschnitt 2.2 auf Seite 12 wurde gezeigt, dass es beim Überschreiten der Grenze des Rayleighbereichs zu zunehmenden Abweichungen der Streu- und Extinktionsquerschnitte kommt⁵. Außerdem führt die jetzt auftretende Vorwärts-Rückwärts-Asymmetrie zu Abweichungen in der 90°-Richtung relativ zum gesamten Streuquerschnitt⁶. Zu beachten ist, dass hier nur Größenbereiche betrachtet werden, in denen noch keine Abweichung von der grundsätzlichen Form der Richtungsverteilungen des Streulichts im Vergleich zur Rayleigh-Streuung auftreten. Die hier vorgestellte Vorgehensweise stellt eine Hilfskonstruktion dar, um zu verhindern, dass die komplette Mie-Rechnung in die Auswertesoftware integriert werden muss. Sollte zukünftig häufiger in diesem Größenbereich gemessen werden, wäre es sicher komfortabler und weit weniger fehleranfällig, dies nachzuholen.

Die für diese Arbeiten notwendigen Mie-Kalkulationen wurden mit dem Programm ScatLab 1.2 durchgeführt. Mit diesem Programm können C_{sca} und C_{ext} berechnet werden. Die Richtungsverteilung des Streulichts wird nur in Form eines auf den Maximalwert normierten Polardiagramms ausgegeben. Es besteht also leider kein direkter Zugang zu C_d . Die hier vorgestellte Lösung besteht deshalb aus drei Komponenten, je einer Korrektur für C_{sca} und C_{ext} und einer Asymmetriekorrektur. Für die unter 9.2 vorgestellte Kalibrierung des Streulichts ist nur die Asymmetriekorrektur notwendig. Für die Messungen der Partikelgröße und -konzentration sind alle drei Korrekturen zu verwenden.

Die Asymmetriekorrektur ist am besten für die Kalibrierexperimente zu verstehen. Durch die zunehmende Verlagerung der Streuung in Vorwärtsrichtung sieht der Streulichtsensor im Vergleich zur Extinktionsmessung zu wenig. Dies kann durch einen Korrekturfaktor k_{asym} ausgeglichen werden.

$$k_{asym} = \frac{C_{dMie90^\circ}}{C_{dMie}} \quad (3.67)$$

C_{dMie90° beschreibt dabei die Wirkung auf den Streulichtkanal und $\overline{C_{dMie}}$ die auf den Messkanal der Extinktion. Da wie gesagt C_d nicht zugänglich ist, benutzt man stattdessen die normierten Werte aus dem Polardiagramm. Für die Auswertungssoftware wird ein

⁵siehe Abbildung 2.1 auf Seite 14

⁶siehe Abbildung 2.2 auf Seite 15

Funktion k_{asym} über d_p in der Form von Gleichung 3.74 angepasst. In den Experimenten wurde eine Mikroemulsion verwendet. Im Modell wurde stattdessen vereinfachend das System n-Decan in Wasser angenommen. Decan hat einen Brechungsindex von $n = 1,4119$ [2]. Dafür sind für 473 nm Wellenlänge bei 80 nm mit etwa 1 % und bei 140 nm mit zirka 10 % Fehler zurechnen. Die Korrektur sollte bis 180 nm ($\sigma = 1, 2$) möglich sein.

Die Korrekturen für C_{sca} und C_{ext} sind wie folgt definiert

$$C_{sca\ Mie} = k_{sca}(d_p) \cdot C_{sca\ Ray} \quad (3.68)$$

$$C_{ext\ Mie} = k_{ext}(d_p) \cdot C_{ext\ Ray} \quad (3.69)$$

und lassen sich damit aus parallelen Mie- und Rayleigh-Rechnungen ermitteln. Die Korrektur für C_d ist analog definiert

$$C_{d\ Mie} = k_d(d_p) \cdot C_{d\ Ray} \quad (3.70)$$

lässt sich so aber nicht berechnen. Deshalb wird der folgende Ansatz verwendet

$$k_d(d_p) = k_{sca}(d_p) \cdot k_{asym}(d_p) \quad (3.71)$$

Alle drei Faktoren gehen in Form von Anpassungsfunktionen der Form

$$k_{ext} = \frac{1}{1 + a_{ext} \cdot d_p^{b_{ext}}} \quad (3.72)$$

$$k_{sca} = \frac{1}{1 + a_{sca} \cdot d_p^{b_{sca}}} \quad (3.73)$$

$$k_{asym} = \frac{1}{1 + a_{asym} \cdot d_p^{b_{asym}}} \quad (3.74)$$

in die Auswertung ein. Die Abbildungen 3.7 bis 3.9 zeigen solche Anpasskurven. Auffällig ist, dass insbesondere die Kurve für k_{sca} in Abbildung 3.7 kein schönes Verhalten aufweist. Dies ist auf numerische Limitierungen der Ausgabe von ScatLab zurückzuführen. Die Werte für $Q_{sca\ Mie}$ für kleine Partikelgrößen besaßen nur ein bis zwei signifikante Stellen und waren deshalb nur sehr ungenau bestimmt.

Die Auswertungsgleichungen lassen sich dann analog zur Ableitung auf Seite 21 wie folgt formulieren

$$\frac{C_{d\ Mie}}{C_{ext\ Mie}} = \frac{k_d(d_p) \cdot \frac{\pi^4 d_p^6}{4\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \sin^2 \psi}{k_{ext}(d_p) \cdot \frac{2\pi^5 d_p^6}{3\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 + \frac{\pi^2 d_p^3}{\lambda} \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\}} \quad (3.75)$$

$$= \frac{k_d(d_p) \cdot \frac{1}{4\pi} \sigma^3 \cdot \sin^2 \psi}{k_{ext}(d_p) \cdot \frac{2}{3} \sigma^3 + \frac{\operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\}}{\left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2}} \quad (3.76)$$

$$\frac{P_S}{P_0} = -\frac{3}{8\pi} \cdot \frac{k_d(d_p)}{k_{ext}(d_p)} \cdot \frac{\sigma^3}{\sigma^3 + \frac{3}{2} mT} \cdot IT \cdot \sin^2 \psi \quad (3.77)$$

$$\sigma^3 = -\frac{\frac{3}{2} mT}{1 + \frac{3}{8\pi} \cdot \frac{k_d(d_p)}{k_{ext}(d_p)} \cdot \frac{P_0}{P_S} \cdot IT \cdot \sin^2 \psi} \quad (3.78)$$

3. Messtechnisches Konzept

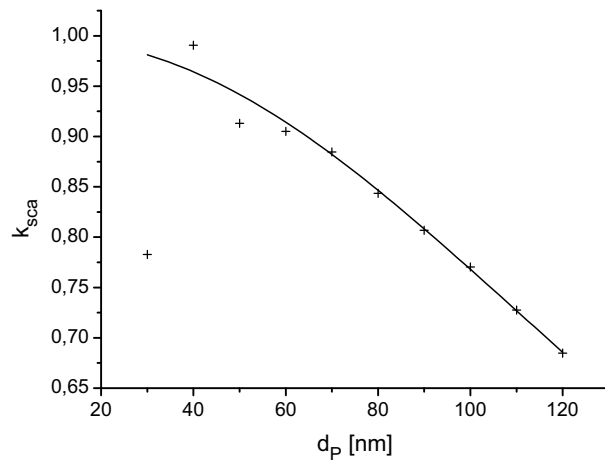


Abbildung 3.7.: Fit für k_{sca}

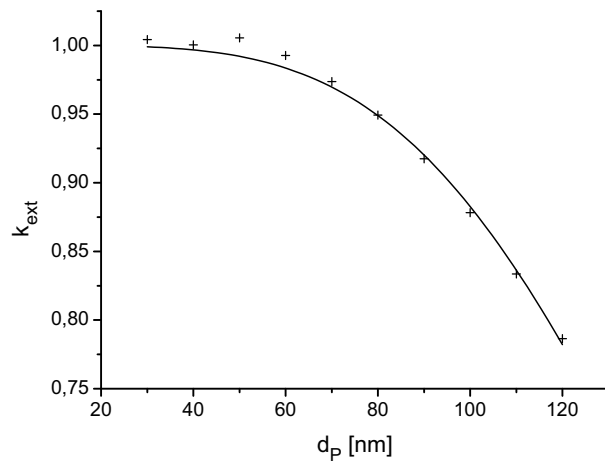


Abbildung 3.8.: Fit für k_{ext}

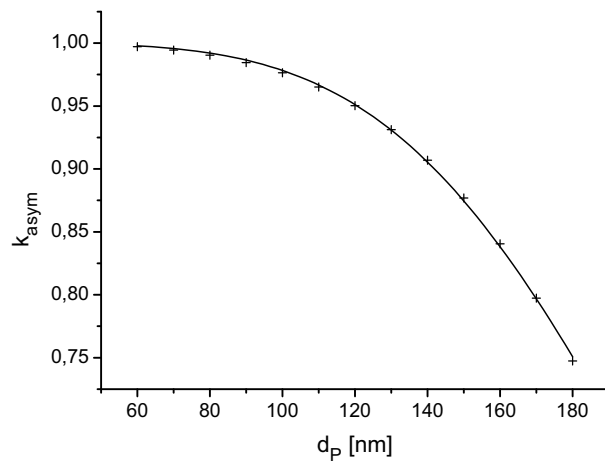


Abbildung 3.9.: Fit für k_{asym}

$$d_p = \frac{\lambda}{\pi} \cdot \sqrt[3]{\frac{k_{ext}(d_p)}{k_d(d_p)} \cdot \frac{\frac{3}{2}mT}{1 + \frac{3}{8\pi} \cdot \frac{P_0}{P_S} \cdot IT \cdot \sin^2 \psi}} \quad (3.79)$$

$$d_{pn+1} = \sqrt[3]{\frac{k_{ext}(d_{pn})}{k_d(d_{pn})}} \cdot d_{p0} \quad (3.80)$$

Die Partikelgröße d_p ist also nur in einem iterativen Prozess zu berechnen, der aber in der Regel in zwei bis drei Durchläufen konvergiert. Die Anzahlkonzentration c_N lässt sich dann direkt berechnen.

$$c_N = \frac{1}{k_{ext}(d_p)} \cdot \frac{\ln \frac{P_T}{P_0}}{C_{ext Ray}(z_{max} - z_0)} \quad (3.81)$$

Mehrfachstreuungskorrektur

Neben dem einsetzenden Mie-Verhalten musste in den Experimenten noch eine weitere Abweichung von den ursprünglichen Modellannahmen berücksichtigt werden. Der unter 3.1 vorgestellte Ansatz berücksichtigt zwar die Verluste auf dem Lichtweg korrekt, ein Teil dieser Verluste kommt aber durch Streuung zustande und dieses gestreute Licht kann erneut gestreut werden und dann den Sensor doch erreichen. Durch die Mehrfachstreuung wird also mehr Licht gemessen als das Modell vorhersagt.

Es sind einige experimentelle Gegenmaßnahmen möglich. Durch Abblenden kann der Winkelbereich, aus dem das mehrfachgestreute Licht den Sensor erreicht, verkleinert werden. Durch Einsatz möglichst kleiner Küvetten kann der Lichtweg, der für die Mehrfachstreuung zur Verfügung steht, verkürzt werden. Unter 9.2 wird gezeigt, dass diese Maßnahmen durchaus eine Wirkung haben, aber für die dort durchgeführten Experimente nicht ausreichen. Deshalb soll hier eine Methode vorgestellt werden, die eine Korrektur mittels einer numerischen Simulation ermöglicht.

Zuerst soll dazu die Ebene, die vom Laserstrahl und den Streulichtsensoren aufgespannt wird betrachtet werden. In dieser Ebene ist das Streuverhalten rotations-symmetrisch, da Rayleighverhalten vorliegt und das einfallende Licht vertikal polarisiert zu dieser Ebene ist. Außerdem nimmt der C_d mit steigendem Winkel zu dieser Ebene stark ab. Es wird deshalb angenommen, dass der größte Teil der Mehrfachstreuung in einer flachen Scheibe um diese Ebene stattfindet. Daraus wird die Annahme abgeleitet, dass C_d vom Einfallswinkel des Lichts unabhängig ist und dass die ursprüngliche Polarisation erhalten bleibt. Beides ist bei strenger Betrachtung falsch. Diese Annahmen ermöglichen es jedoch erst, die Simulation soweit zu vereinfachen, dass sie mit vertretbarem Aufwand gerechnet werden kann.

Da die Küvetten und die Beobachtungsanordnung rechtwinklig sind, wurde ein kartesisches Koordinatensystem gewählt. Dieses teilt das Suspensionsvolumen in Zellen ein. Die primäre Beleuchtung erfolgt mit einem für die Auflösung des Koordinatensystems diskretisierten Gaußstrahl. Wobei hier nur das transversale Profil berücksichtigt wird. Weil der Abstand zur Quelle im Vergleich zur betrachteten Länge sehr groß ist, kann das axiale Profil des Strahls vernachlässigt werden.

In jedem Iterationsschritt beleuchtet jede Zelle jede, auch sich selbst. Dies geschieht in Abhängigkeit von der im vorangegangenen Schritt ermittelten Beleuchtungsintensität der emittierenden Zelle und des Abstandes der Zellen voneinander. Der Abstand geht zu einen in den Aperturwinkel ein, unter dem die Zielzelle von der Quellzelle aus gesehen erscheint,

3. Messtechnisches Konzept

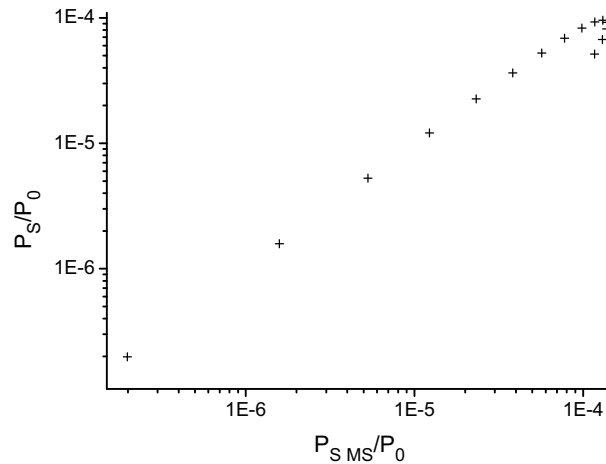


Abbildung 3.10.: P_S/P_0 über P_{SMS}/P_0

zum anderen müssen auch die Verluste auf dem Lichtweg zwischen den Zellen berücksichtigt werden. Für diese Verluste wird wieder der Mehrfachstreuungsansatz 1. Ordnung nach Ishimaru [18] eingesetzt. Für die Distanz der Zellen wird hier der Abstand ihrer Mittelpunkte gesetzt. Dies ist insoweit problematisch, als die Ausdehnung der Zellen nicht klein gegenüber diesem Abstand ist und die Verluste sich nicht linear zur Wegstrecke verhalten. Die Beleuchtung jeder Zelle wird dann entsprechend den oben gemachten Annahmen richtungsunabhängig aufaddiert.

Ein weiterer Fehler folgt aus der Tatsache, dass auch die Mehrfachstreuung vom einsetzenden Mie-Verhalten beeinflusst wird. Grob in Sensorrichtung gestreutes Licht wird verstärkt in den Sensor gestreut. Dadurch nehmen die Fehler des Modells mit steigender Partikelgröße zu. Dies ist auch in den Korrekturergebnissen beobachtbar.

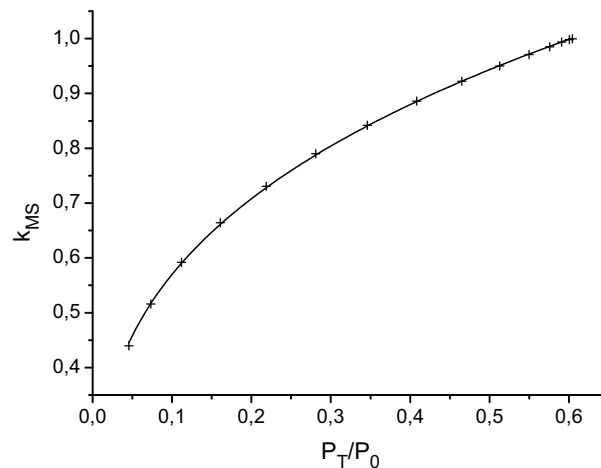
Wegen des erheblichen Rechenaufwandes für die Simulation fließen die Ergebnisse in Form einer Anpassfunktion des Korrekturfaktors k_{MS} in die Auswertung ein. Dabei gilt

$$k_{MS} = \frac{P_S/P_0}{P_{SMS}/P_0} \quad (3.82)$$

$$k_{MS} = a_{MS} \cdot \left(\frac{P_T}{P_0}\right)^{b_{MS}} \quad (3.83)$$

Die Lösung k_{MS} als Funktion von P_T/P_0 darzustellen, hat mehrere Gründe. Trägt man P_S/P_0 über P_{SMS}/P_0 auf, so erkennt man Doppeldeutigkeiten, wie in Abbildung 3.10. Wie in Abbildung 3.11 zu sehen ist, tritt dieses Problem nun nicht mehr auf. Die Experimente zeigten auch, dass P_T/P_0 wesentlich unanfälliger gegen die Beeinflussung durch die Mehrfachstreuung ist als P_S/P_0 . Mit Hilfe der interferometrischen Extinktionsmessung lässt sich diese Störung auch ganz ausschalten (dazu mehr unter 5.1 auf Seite 51).

Der andere Grund liegt in der Berücksichtigung der Blenden im Simulationsmodell. Die Ansätze unter 3.1 auf Seite 24 gehen von einem Beleuchtungsstrahl mit vernachlässigbarer radialer Ausdehnung aus. Diese Annahme ist jetzt nicht mehr haltbar. Andererseits kann für die Ermittlung einer Korrektur auch ein einfacherer Ansatz dienen. Hier wurde die 90°-Streuung aller Zellen, die senkrecht hinter der Blende liegen, am Sensor aufaddiert. Das Ergebnis ist nicht direkt mit dem des Hauptmodells vergleichbar, das ist aber auch nicht notwendig. Dazu repräsentiert der erste Durchlauf den mehrfachstreuungsfreien Zustand

Abbildung 3.11.: k_{MS} über P_T/P_0

und der letzte den durch die Mehrfachstreuung beeinflussten.

$$k_{MS} = \frac{P_{S \text{ erster Durchlauf}}}{P_{S \text{ letzter Durchlauf}}} \quad (3.84)$$

Abschließend soll noch kurz der Rechenaufwand diskutiert werden. Auf Grund der Symmetrie der Anordnung muss nur 1/4 der Zellen berücksichtigt werden. Die Rechenzeit reduziert sich dementsprechend um den Faktor vier, jedoch nimmt sie mit der sechsten Potenz der Gesamtzahl der Zellen zu. Würde man die Richtungs- und Polarisationsabhängigkeit der Streuung korrekt berücksichtigen, würde sich sogar ein Zunahme zur zwölften Potenz ergeben. Es stellt sich nun die Frage, welche Zellengröße man wählt. Um diese Frage zu klären, wurde für eine 10x10 mm-Küvette für fünf verschiedene Auflösungen (1..5 Zellen pro mm) und fünf unterschiedlich stark streuende Suspensionen Vergleichsrechnungen durchgeführt. In Abbildung 3.12 auf der nächsten Seite wurden die auf die höchste Auflösung normierten Ergebnisse aufgetragen. Das Ideal wäre, wenn ab einer Mindestauflösung eine Unabhängigkeit der Ergebnisse von der Zellengröße erreicht würde. Das konnte hier nicht gezeigt werden. Dazu ist zu bedenken, dass jeder Punkt für 5 Zellen pro mm schon einem Tag Rechenzeit entspricht. Das sich hier zeigende Zick-Zack-Verhalten ist ebenfalls noch nicht erklärbar. Da die Werte für 3 Zellen pro mm nur einen geringen Unterschied zu denen der maximalen betrachteten Zelldichte aufweisen und vor allem weil für diese Zelldichte die Rechenzeiten gerade noch erträglich sind, wurden alle Korrektur dieser Arbeit damit bestimmt.

3. Messtechnisches Konzept

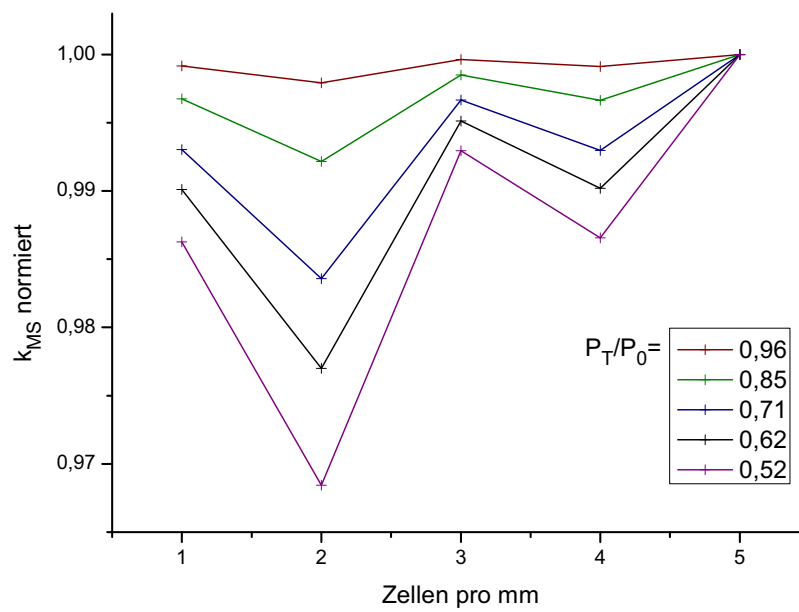


Abbildung 3.12.: k_{MS} in Abhängigkeit von der Zellengröße

Teil II.

Technische Umsetzung

4. Messtechnik

An dieser Stelle soll die verwendete Messtechnik besprochen werden. Die Darstellungen erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit und sind sicher etwas vereinfacht. Sie sollen nur als Bezugspunkt dienen, um später Entscheidungen und Vorgehensweisen besser erläutern zu können.

4.1. Laser

Ein Laser ist eine Lichtquelle, die auf stimulierter Emission beruht [27, 13]. Wesentliche Eigenschaften dieser Quellen sind hohe Kohärenz und hohe Intensität sowie eine extrem gerichtete Abstrahlung.

Wird ein angeregtes Atom oder Molekül von einem Photon getroffen, welches die gleiche Energie besitzt wie die Differenz zwischen dem angeregtem Niveau und einem erlaubten niedrigeren Niveau, so kommt es zu einer Emission eines weiteren Photons. Dieses besitzt dieselbe Wellenlänge, Phasenlage, Ausbreitungsrichtung und Polarisation wie das ursprüngliche. Es ist dadurch also eine kohärente Verstärkung eines Lichtstroms möglich. Die stimulierte Emission steht aber in Konkurrenz zur Absorption. Um eine Verstärkung zu erreichen, ist es deshalb notwendig, dass es stets mehr Atome im angeregten Zustand gibt als im Grundzustand. Diese Situation wird Besetzungsinversion genannt. Sie wird durch das sogenannte Pumpen erreicht und durch das Ausnutzen unterschiedlich langer Lebensdauern von verschiedenen Anregungszuständen verstärkt. Das Pumpen ist eine Energiezufuhr, die zum Beispiel in Form von elektrischen Entladungen bei Gaslasern, Lichteinstrahlung bei Festkörperlasern oder elektrischen Strömen bei Halbleiterlasern erfolgen kann.

In der Regel reicht die Verstärkung, die bei einem Durchlauf des Lichtstrahls durch das angeregte Lasermedium erzielt wird, nicht aus. Er wird deshalb durch eine Anordnung von zwei gegenüberliegenden Spiegeln, den Resonator, mehrfach in sich selbst zurückreflektiert. Die Nutzleistung wird dadurch ausgekoppelt, dass einer der Spiegel halbdurchlässig ist. Wichtig ist hier, dass nur dann eine Verstärkung zustande kommt, wenn die Resonatorlänge ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt. Diese Bedingung kann durchaus für mehrere Zustände, Moden, gleichzeitig erfüllt sein. Man unterscheidet transversale und longitudinale Moden. Im Falle der transversalen Moden kommt es zu einer Phasenlagenverteilung quer zur Ausbreitungsrichtung. Es entsteht ein räumliches Hell-Dunkel-Muster. Die benachbarten Moden sind dabei jeweils um 180° phasenversetzt. Die Ursache für dieses Phänomen ist eine Winkelabhängigkeit der Resonatorlänge. Seinen Umfang beschreibt man in der Form TEM_{mn} ¹, wobei die Bezeichnung TEM_{00} für den Grundmode mit nur einem Maximum steht. Die longitudinalen Moden entstehen dadurch, dass der Emissionspeak des Lasermedium eine gewisse Breite besitzt. Deshalb kann die oben genannte Verstärkungsbedingung für mehrere sehr dicht zusammenliegende Wellenlänge erfüllt sein. Für HeNe-Laser sind das zum Beispiel 3-4 im Abstand von zirka 250-1000 MHz [42]. Dies führt entsprechend Gleichung 2.5 zu einer Verringerung der Kohärenzlänge auf zirka 30 cm, was sich experimentell bestätigen ließ². Sogenannte Single-Mode-Laser mit nur einem lon-

¹transverse electric and magnetic

²siehe dazu Abschnitt 5.1

4. Messtechnik

gitudinalen Mode erreichen dagegen Kohärenzlängen von mehreren Metern.

Für die Experimente in dieser Arbeit wurden meist blaue Laser eingesetzt. Zum einen kann dadurch im Rayleigh-Bereich deutlich mehr Streulicht erzielt werden. Das spielt besonders bei sehr kleinen Partikeln eine entscheidende Rolle, weil die Wellenlängenabhängigkeit für große Störpartikel bei weitem nicht so groß ist. Andererseits kann man mit blauem Licht für bestimmte Stoffe die Quanten-Size-Effekte umgehen. Folgende Geräte waren im Einsatz (Angaben laut Datenblatt):

Oxxius SLIM 473 S-50 col

- DPSS-Laser, war nach kurzem Einsatz defekt und musste ersetzt werden
- 473 nm, 50mW, TEM_{00} , longitudinal singlemode, 1,0 mrad Divergenz, linear Polarisiert, Stabilität $\pm 1\%$, Kohärenzlänge > 10 m

Lasos BLK 7310 TS

- DPSS-Laser
- 473 nm, 10 mW, TEM_{00} , longitudinal singlemode, 1,2 mrad Divergenz, linear Polarisiert, Stabilität $\pm 2\%$

JDS Uniphase 1135P

- HeNe-Laser, nur hilfsweise eingesetzt
- 633 nm, 10 mW, TEM_{00} , longitudinal multimode, 1,2 mrad Divergenz, linear Polarisiert, Stabilität $\pm 3\%$ über 8 h

4.2. Photosensoren

In dieser Arbeit werden primär optische Größen gemessen. Dafür sind geeignete Sensoren notwendig. Hier wird der Begriff Photosensor im Sinne einer Baugruppe aus einer eventuell vorgeschalteten Optik, einem Wandler und einem Messverstärker gebraucht. Als vorgeschaltete Optik wurden hier Blenden, Filter und Ulbrichtkugeln eingesetzt. Meist dienten diese Elemente der Unterdrückung von Störungen. Der Wandler setzt das optische Signal in ein elektrisches um. Dazu wurden Photodioden und ein Photomultiplier eingesetzt. Der Messverstärker hebt das elektrische Signal auf ein störungsarm übertragbares Niveau an.

An dieser Stelle ist eine kurze Betrachtung des Rauschverhaltens von Photosensoren angebracht. Da die meisten Wandler ein Stromsignal abgeben, wird hier der Rauschstrom I_R betrachtet. Dieser setzt sich aus dem Strom des thermischen Rauschens I_{TR} und des Schrotrauschens I_{SR} zusammen [12]. Das thermische Rauschen ist Folge der Energieunterschiede der Ladungsträger entsprechend der Boltzmannverteilung.

$$I_{TR} = \sqrt{\frac{4k_B T \Delta f}{R_{sh}}} \quad (4.1)$$

Darin ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, Δf die gemessene Frequenzbandbreite und R_{sh} der Shuntwiderstand des Wandlers. Das Schrotrauschen entsteht durch die stochastische Ankunftszeitenverteilung der gemessenen Ladungsträger. Man kann es getrennt für den Dunkelstrom I_D und den Photostrom I_P betrachten.

$$I_{SRD} = \sqrt{2eI_D\Delta f} \quad (4.2)$$

$$I_{SRP} = \sqrt{2eI_P\Delta f} \quad (4.3)$$

Der Gesamttrauschstrom ist dann

$$I_R = \sqrt{I_{TR}^2 + I_{SRD}^2 + I_{SRP}^2} \quad (4.4)$$

In der Regel ist, abhängig vom gemessenen Photonenstrom und der verwendeten Technik, eine der Komponenten dominant. Für sehr niedrige Werte, wie sie bei der Streulichtmessung an sehr schwach streuenden Proben auftreten, überwiegt das Schrotrauschen. Die Ankunftszeiten der einzelnen Photonen unterliegen der Poisson-Verteilung. Bei einer mittleren Zählrate \bar{n} beträgt die Standardabweichung dann $\sqrt{\bar{n}}$. Für die daraus resultierende Unsicherheit gilt

$$u \sim \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}} \quad (4.5)$$

Das bedeutet, dass durch Steigerung der Anzahl der gemessenen Photonen die Messgenauigkeit gesteigert werden kann. Für die Messtechnik bedeutet das den Einsatz größerer Aperturen und/oder längerer Messzeiten.

Photodioden

Photodioden sind photoelektrische Wandler auf Halbleiterbasis. Das eingestrahlte Licht erzeugt Ladungsträgerpaare an einem PN-Übergang. Diese werden durch Diffusion getrennt und dadurch eine Spannung erzeugt. Schließt man die Pole der Diode kurz, so fließt ein Strom, der gemessen werden kann. Da jedes Photon maximal ein Ladungsträgerpaar erzeugen kann, ist der Ausgangsstrom proportional zum Photonenstrom. Die photonenstrombezogene Sensitivität der Photodioden ist über ihren spektralen Empfindlichkeitsbereich meist recht konstant, wohingegen die leistungsbezogene Sensitivität zu größeren Wellenlängen zunimmt. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Photonen- und Elektronenstrom heißt Quanteneffizienz. Der spektrale Empfindlichkeitsbereich wird zu langen Wellenlängen von der Energiedifferenz der Bandlücke und zu kurzen Wellenlängen von der Transmissivität des Fenstermaterials begrenzt.

Die Auswahl von Photodioden für ein Experiment erfolgt nach zwei Kriterien. Zum einen muss die Ansprechzeit kurz genug sein, um der Signalfrequenz folgen zu können, zum anderen muss auf Basis des Signalpegels ein ausreichendes Signal/Rausch-Verhältnis erreicht werden. Die Hersteller geben hierzu die Größe *NEP* (noise equivalent power) an, die wie folgt definiert ist.

$$NEP = \frac{I_R}{S \cdot \Delta f}$$

Darin ist *S* die Sensitivität der Diode. Hierbei ist zu beachten, dass *NEP* von der gemessenen Frequenzbandbreite abhängt und dass die Diode nicht die einzige Rauschquelle bei der Messung ist. Die Ansprechzeit hängt von der Kapazität der Photodiode ab, die vom Photostrom auf- bzw. umgeladen werden muss. Diese Kapazität hängt wiederum vom Aufbau und der Größe der aktiven Fläche ab. Kleinere Dioden haben deshalb in der Regel eine höhere Grenzfrequenz als große, haben dafür aber ein schlechteres Signal/Rauschverhältnis bei der Messung geringer Intensitäten durch stärkeres Schrotrauschen. Bei PIN-Dioden wird die Kapazität durch eine zusätzliche Schicht zwischen p- und n-Material reduziert. Solche Bauteile ermöglichen in Kombination mit einer angelegten Spannung in Sperrrichtung Grenzfrequenzen im GHz-Bereich.

Tabelle 4.1 führt die eingesetzten Bauteile auf³. Die S2281-01 wurde für die Streulichtmessung und die Extinktionsmessung mit den Ulbrichtkugeln verwendet. Die S5971 bis

³alle von Hamamatsu

4. Messtechnik

S5973 dienen der interferometrischen Extinktionsmessung. Die S5821-03 besitzt eine Mikrolinse und kommt dadurch auf effektiv 5 mm Durchmesser. Sie wurde nur vorübergehend an den Ulbrichtkugeln eingesetzt.

Typ	S2281-01	S5971	S5972	S5973	S5821-03
Bauart	PN	PIN	PIN	PIN	PIN
Durchmesser [mm]	11,3	1,2	0,8	0,4	1,2
aktive Fläche [mm ²]	100	1,1	0,5	0,12	1,1
Peaksensitivität [A/W]	0,36	0,64	0,57	0,52	0,6
Grenzfrequenz [Hz]	$3,5 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^9$	$2,5 \cdot 10^7$
NEP [W/ \sqrt{Hz}]	$8,6 \cdot 10^{-15}$	$7,4 \cdot 10^{-15}$	$3,1 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$6,7 \cdot 10^{-15}$

Tabelle 4.1.: Verwendete Photodioden

Photomultiplier

Photomultiplier sind röhrenbasierte Photowandler für sehr niedrige Intensitäten [6, 11]. Sie sind in der Lage, ein einzelnes auftreffendes Photon in einen messbaren Stromimpuls umzuwandeln. Dazu wird eine Abfolge von Elektroden verwendet, die der Reihe nach an einer Hochspannungskaskade anliegen. Trifft ein Photon die Photokathode, so setzt es ein Elektron frei. Dieses wird im elektrischen Feld zwischen den Elektroden beschleunigt und kann beim Auftreffen mehrere Elektronen freisetzen. Der Vorgang wiederholt sich mehrfach. Man spricht von einem Sekundärelektronenvervielfacher. Die Elektroden, die daran beteiligt sind, werden Dynoden genannt. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Photon ein Elektron aus der Photokathode schlägt, heißt Quanteneffizienz, die, mit der das Elektron die Dynoden erreicht, Kollektoreffizienz. Am Ende gelangen die Elektronen zur Anode und können dort abgegriffen werden. Trotz Verstärkungen von 10^3 bis 10^8 ist der Prozess extrem rauscharm.

Für die Messung stehen dann zwei Verfahren zur Verfügung, die Strommessung und die Pulszählung. Die Pulszählung eignet sich besonders für die Erfassung sehr geringer Photonenströme bis hin zum Einzelphotonennachweis. Da keine weitere Verstärkung stattfindet und nur diskrete Zustände erfasst werden, trägt dieses Verfahren kein Rauschen in die Messung ein und bietet hervorragende Linearität. Ein Nachteil ist, dass das Verfahren grundsätzlich nicht zwischen Einfach- und Mehrfachereignissen unterscheiden kann. Treffen zwei Photonen gleichzeitig auf die Kathode, so wird nur ein Puls erzeugt. Der minimale Abstand zwischen zwei Photonen, um noch getrennt gezählt zu werden, beträgt einige zehn Nanosekunden. Für das verwendete Photomultipliermodul vom Typ Hamamatsu H7360-01 weicht die Zählrate ab 10^6 cps^4 deutlich vom Ideal ab. Der Hersteller gibt eine Korrekturfunktion an, die den Messbereich bis etwa $5 \cdot 10^7 \text{ cps}$ erweitert.

$$\dot{n}_{wahr} = \frac{\dot{n}_{mess}}{1 - \dot{n}_{mess} \cdot 1,8 \cdot 10^{-8}} \quad (4.6)$$

Darin ist n_{wahr} die erwartete und n_{mess} die gemessene Zählrate. Für höhere Photonenströme ist deshalb die Strommessung besser geeignet.

Eigene Messungen zeigten dann aber, dass mit dem vorhandenen Gerät schon vorher ein anderes Problem dominant wird. Dies hängt damit zusammen, dass die Photokathode

⁴counts per second

hier nur aus einem dünnen Metallfilme mit vergleichsweise hohem elektrischem Widerstand besteht. Treffen nun zu viele Photonen auf die Kathode, so kann es zu einer Entladung kommen. Dies äußert sich dann dadurch, dass trotz steigender Beleuchtungsintensität die gemessene Zählrate sinkt. Abbildung 4.1 zeigt zwei Streulichtmessungen bei denen die Beleuchtung auf unterschiedlich stark streuende Proben mit sehr kurzer Anstiegszeit (einige 100 ns) zugeschaltet wurde. Das obere Diagramm zeigt das erwartete Verhalten. Im ausgeschalteten Zustand ist nur die äußerst geringe Dunkelzählrate zu erkennen. Danach erfolgt ein sprunghafter Anstieg auf einen im weiteren konstanten Wert. Das untere Diagramm zeigt ebenfalls einen sprunghaften Anstieg, aber nicht auf die hier erwarteten $8 \cdot 10^7 \text{ cps}$. Kurz darauf folgt ein Abfall auf Null, nicht auf die Dunkelzählrate. Der Photomultiplier ist also komplett blind in diesem Zeitraum. Danach folgt ein langsamer Anstieg auf ein Niveau, welches sich vom Erwartungswert deutlich unterscheidet. Dieser Wiederanstieg ist wahrscheinlich auf ein Nachregeln der Spannungsversorgung zurückzuführen.

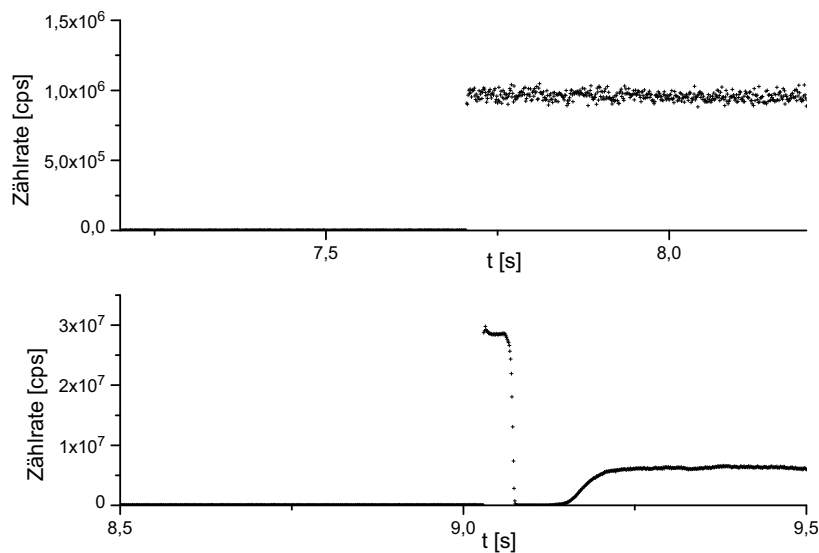


Abbildung 4.1.: Einschaltexperiment mit Photomultiplier

Messverstärker und Messgeräte

Das schwache Stromsignal, welches Photodioden liefern, ist extrem störanfällig. Schon kleine Bewegungen des Messkabels können deutliche Störungen verursachen. Deshalb ist es ratsam dieses Signal nur möglichst kurzen Übertragungswegen auszusetzen und auf einen stabilen Pegel zu verstärken. In der Regel erfolgt auch eine Umwandlung in ein Spannungssignal, da dies besser verstärk- und messbar ist.

Dagegen verbessert die Verstärkung nicht das Signal/Rausch-Verhältnis, weil zum einen das Rauschen am Eingang auch verstärkt wird, zum anderen eigenes Rauschen hinzugefügt und auch verstärkt wird. Da das Rauschen aber immer von der Bandbreite abhängig ist⁵, hat eine geeignete Wahl des Frequenzgangs des Verstärkers trotzdem erheblichen Einfluss auf das Signal/Rausch-Verhältnis. Ein Beispiel ist der in dieser Arbeit verwendete Verstärker für die PIN-Photodioden für die interferometrischen Messungen⁶. Dieser hat eine Bandbreite von 100 MHz. Die Messfrequenz wurden im Laufe der Entwicklung aber auf

⁵siehe Gleichung 4.1 bis 4.3 auf Seite 40

⁶Hamamatsu C8366

10..100 kHz reduziert. Im Nachhinein betrachtet, ist dieser Verstärker also eine schlechte Wahl. Näheres dazu findet sich im Kapitel 5 ab Seite 49. Die Verstärker für die S2281-01 Dioden⁷ für die Streulichtmessung und die Extinktionsmessung über Ulbrichtkugeln sind dagegen von Grund auf für die präzise Messung von langsamen Signalen ausgelegt. Sie haben eine Bandbreite von 1,6 kHz bzw. 16 Hz für die höchste Verstärkungsstufe.

Der letzte Schritt der Verarbeitungskette ist die Umwandlung des Spannungssignals in digital aufgezeichnete Messwerte. Die wichtigsten Eigenschaften dieses Vorgangs sind die Auflösung des Signalpegels und die zeitliche Auflösung. Die Auflösung des Signalpegels wird in der Regel binär in Bit angegeben. Strebt man, wie in Abbildung 3.2 auf Seite 22 dargestellt, eine Auflösung von 10^{-4} des Messwertes an, so benötigt man 14 bit Messauflösung. Dies steht aber unter der Voraussetzung, dass der AD-Wandler vollständig angesteuert wird. Dies setzt wiederum eine recht flexibel anpassbare Messverstärkung voraus. Da der Messaufbau in dieser Hinsicht nicht sehr weit optimiert war, lagen die tatsächlichen Signalpegel nicht selten ein bis zwei Größenordnungen unterhalb der vollständigen Aussteuerung. Dies wurde durch eine Messung mit 24 bit Auflösung kompensiert⁸. Die zeitliche Auflösung wird als Taktrate der Messungen in Sa/s⁹ angegeben. In unserem Fall waren maximal 4800 Sa/s möglich. Diese Angabe versteckt leider eine andere wichtige Größe, die in den Datenblättern meist nicht angegeben ist. Jeder Messwert repräsentiert nicht einen infinitesimal kurzen Zeitpunkt, sondern einen Mittelwert über eine kurze Zeitspanne. Da Messungen, vor allem bei niedrigem Intensitäten, immer vom Schrotrauschen überlagert werden, hat die Länge dieser Zeitspanne Einfluss auf die Rauschunterdrückung. Dies ist analog zu den Überlegungen beim Photonencounting mit Photomultipliern.

Ulbrichtkugeln

Es gibt Bedingungen, unter denen nicht der gesamte interessierende Lichtstrom auf einen Photosensor geleitet werden kann. Dies kann zum Beispiel vorkommen, weil dadurch der Sensor übersättigt werden würde oder weil der Lichtstrom räumlich zu ausgedehnt ist. Daraus ergibt sich ein Probenahmeproblem. Laserstrahlen besitzen ein radiales Intensitätsprofil. Im Idealfall ist dies ein Gaußprofil, praktisch wird dies jedoch noch von Interferenzerscheinungen überlagert. Für sehr genaue Messungen muss sowohl das Profil als auch seine Position als variabel betrachtet werden. Misst man jetzt nur einen Ausschnitt des Laserprofils, entstehen Probenahmefehler, die die Messung empfindlich stören können.

Die Ulbrichtkugel ist ein Bauteil, welches den gesamten Lichtstrom, hier den Messlaserstrahl, aufnimmt und durch intensive Mehrfachstreuung homogenisiert. Man spricht vom optischen Mischen. Die Strahlung verliert dabei alle Polarisations- und Phaseninformationen, Interferenzerscheinungen spielen also keine Rolle mehr. Sie trifft dann, in einem begrenzten Winkelbereich, isotrop auf den Sensor. Bei diesem Vorgang treten sehr große Strahlungsverluste auf, deshalb werden in der Regel deutlich empfindlichere Sensoren benötigt als bei der direkten Messung.

Die Ulbrichtkugel ist eine Hohlkugel, welche innen eine diffus reflektierende Beschichtung aufweist. Die Kugeln, die in dieser Arbeit verwendet wurden, haben einen Innendurchmesser von 40 mm und eine mit Wasserglas gebundene Bariumsulfatbeschichtung. Sie besitzen je eine Eingangs- und Ausgangsöffnung in einem Winkel von 90° zueinander. Der Aufbau wurde so gewählt, dass es keinen direkten Lichtweg zwischen dem Punkt, an dem der Laserstrahl die Wand der Ulbrichtkugel trifft und der eingebauten Photodiode gibt.

⁷Hamamatsu C9329

⁸verwendet wurde ein Data Translation DT9824

⁹engl. samples per second

4.3. Akustooptische Geräte

Für die heterodyn interferometrische Extinktionsmessung (siehe Abschnitt 10.2) werden Geräte benötigt, die in der Lage sind, die Wellenlänge des Lichts um einen kleinen Betrag zu verschieben. Dies ist mit Hilfe der Akustooptik möglich. Dabei wird mit Hilfe eines Ultraschallwandlers eine Schallwelle in einem optischen Kristall erzeugt. Die regelmäßigen räumlichen Dichteschwankungen haben dann auf das eingestrahlte Licht eine Wirkung, die einem Beugungsgitter entspricht. Für diesen Vorgang gilt die Bragg-Gleichung.

$$n\lambda = 2d \sin(\Theta) \quad (4.7)$$

Darin sind n eine natürliche Zahl, λ die Wellenlänge des Lichts, d der Abstand der Gitterebenen und Θ der Braggwinkel. Die technische Umsetzung wird deshalb auch Bragg-Zelle genannt. Der Braggwinkel ist der Winkel zwischen der Einfallrichtung des Lichts und den Wellenfronten der Schallwelle, unter dem konstruktive Interferenz zwischen den gestreuten Elementarwellen überwiegt. Aus der Gleichung ist ferner zu entnehmen, dass dies auch für ganzzahlige Vielfache von Θ gilt. Übertragen auf den speziellen Fall der Akustooptik (Bragg-Regime) gilt dann:

$$\sin(\Theta) = \frac{\lambda_m}{2\Lambda} \quad (4.8)$$

mit λ_m , der Wellenlänge des Lichts im Kristall und Λ , der Wellenlänge des Ultraschalls. Man kann den Vorgang auch quantenmechanisch als Mischung eines Photons mit einem Phonon betrachten. Dann gilt:

$$h\nu_{\text{Photon, vorher}} \pm h\nu_{\text{Phonon}} = h\nu_{\text{Photon, nachher}} \quad (4.9)$$

Dadurch erklärt sich die eingangs erwähnte Frequenzverschiebung.

Der reale Vorgang in technischen Geräten lässt sich mit dem Qualitätsfaktor Q beschreiben [16].

$$Q = \frac{2\pi\lambda L}{n\Lambda^2} \quad (4.10)$$

In dieser Gleichung sind L die Weglänge der Interaktion und n der Brechungsindex. Für $Q \ll 1$ spricht man vom Raman-Nath-Regime. In diesem Fall gibt es sehr viele Beugungsordnungen deren Intensität entlang einer Besselfunktion verteilt ist. Ist $Q \gg 1$ so liegt das Bragg-Regime vor, es tritt nur eine Beugungsordnung auf. Auch wenn das Bragg-Regime technisch angestrebt wird, wird es praktisch nicht erreicht. In der Regel sind neben der 0. und 1. Beugungsordnung auch die 2. und -1. zu beobachten. Abbildung 4.2 zeigt solch ein Beugungsbild. Rechts von der Mitte ist die 0. Ordnung zu sehen. Bei genauer Betrachtung sind auch noch höhere Beugungsordnungen und einige Geisterbilder zu erkennen, die mit zunehmender Treiberleistung an Intensität gewinnen. Es handelt sich wahrscheinlich um Beugungseffekte an gestreuten Schallwellen.

Die Braggzellen bestehen aus einem optischen Kristall oder Glasblock, einem Ultraschallwandler auf der einen und einem Dämpfer auf der gegenüberliegenden Seite. Dazu kommt eine Anpasselektronik. Sie sind für grundsätzlich sehr verschiedene Zwecke einsetzbar. Sehr häufig werden sie als Modulator in der Nachrichtentechnik verwendet, aber auch als variabler Strahlableiter und eben als Frequenzschieber. Der Beugungswinkel ist entsprechend Gleichung 4.8 über die Treiberfrequenz steuerbar. Die Beugungseffizienz hängt von der Treiberleistung ab. Dieser Zusammenhang ist aber nicht linear, sondern es gibt ein ausgeprägtes Optimum. Die maximale mögliche Modulationsfrequenz wird von der Schallgeschwindigkeit und dem Strahldurchmesser vorgegeben. Deshalb wird für solche Anwendungen meist mit einer Fokussieroptik und der Strahltaile im Schallfeld gearbeitet.

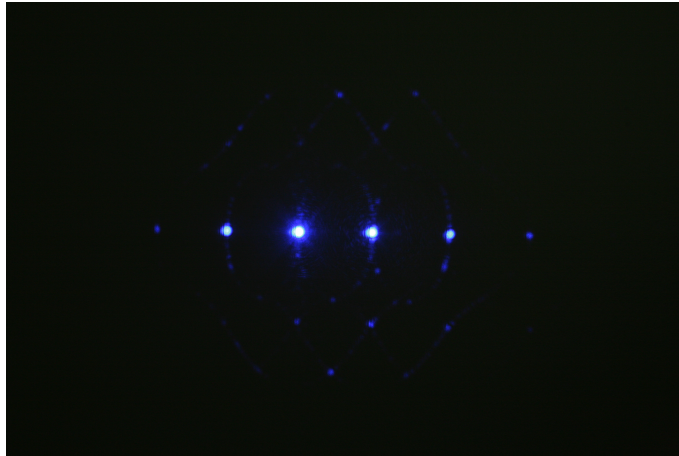


Abbildung 4.2.: Beugungsbild einer Braggzelle

Außerdem unterscheidet man die Braggzellen in Longitudinal- und Transversalwellentypen. Die Begriffe beziehen sich auf die Art der Schallwelle. Transversalwellen können nur in bestimmten anisotropen Kristallen angeregt werden. Sie ermöglichen höhere Beugungseffizienzen und größere Beugungswinkel. Aus der Notwendigkeit, die unerwünschten Beugungsordnungen für die heterodyne Interferometrie vollständig abzutrennen, ergibt sich, dass dadurch der erforderliche Lichtweg deutlich kürzer werden würde. Damit wäre ein erheblich kleinerer und leichter Aufbau möglich als der tatsächlich realisierte. Leider führt die Verwendung von Transversalwellen zu schwer vorhersagbaren Änderungen des Polarisationszustandes [21]. Das liegt daran, dass im Gegensatz zu Longitudinalwellen sich nicht die Dichte der streuenden Dipole zyklisch ändert, sondern die Ausrichtung.

Die Zellen, die in dieser Arbeit verwendet wurden¹⁰ besitzen einen TeO_2 -Kristall. Da dieses Material doppelbrechend ist, gibt es für den Betrieb eine bevorzugte Polarisationsrichtung. Aus oben genannten Gründen wurde mit Longitudinalwellen bearbeitet. Die Apertur der Zelle ist mit 4 mm vergleichsweise groß. Dadurch konnte auf zusätzliche optische Bauteile für eine Fokussierung verzichtet werden. Eine Modulation der Lichtquelle war ja nicht vorgesehen. In einigen Fällen wurden die Braggzellen trotzdem als Schalter eingesetzt. Für diese Zwecke ist eine Reaktionszeit von 150 ns/mm ¹¹ immer noch sehr schnell. Der Beugungswinkel beträgt $12,7 \text{ mrad}$. Zum Vergleich erreicht eine sonst fast baugleiche Transversalwellenzelle 90 mrad aber nur eine Reaktionszeit $1 \text{ }\mu\text{s/mm}$ durch die geringere Schallgeschwindigkeit. Die eingesetzte Zelle kann mit Treiberfrequenzen von 71 bis 119 MHz betrieben werden. Das Optimum liegt bei 95 MHz. Die optimale Treiberleistung ist von der Wellenlänge des Lichts abhängig. Für 633 nm beträgt sie etwa 1,6 W und für 473 nm etwa 0,4 W. Dies führt zu einer deutlichen Aufheizung der Zellen. Ohne Gegenmaßnahmen werden mit 1,6 W Treiberleistung zirka 70°C erreicht, mit 0,4 W zirka 30°C ¹². Diese Temperaturänderung führen zu einer Änderung der optischen Eigenschaften der Braggzelle und damit des optimalen Winkels zwischen Zelle und Laserstrahl. Beobachtbar war dann ein Abfall der Signalstärke im interferometrischen Betrieb um zirka die Hälfte innerhalb einer Stunde. Leider geht weder die Literatur noch die technische Dokumentation darauf ein [21, 16]. Es ist also eine Temperaturdrift ähnlich analogen elektronischen Schaltungen möglich. Die maximale Beugungseffizienz der Zelle beträgt laut Datenblatt 85%.

¹⁰Intra-Action ATM-954DA1B

¹¹Die Reaktionszeit ist die Zeit, die die anschwellende oder abfallende Flanke der Schallwelle benötigt, um den Laserstrahl zu durchlaufen. Sie ist deshalb auch abhängig von Strahldurchmesser.

¹²bei etwa 20°C Raumtemperatur

Für den Betrieb der akustooptischen Geräte ist außerdem noch eine Signalquelle und je ein Verstärker notwendig. Als Signalquelle wurde eine zweikanalige digitale Synthesizerkarte vom Typ Intra-Action DVE-120 verwendet. Damit ist es möglich, die Treiberfrequenz mit einer Auflösung von 1 Hz einzustellen. Die Verstärker sind vom Typ Intra-Action PA-4. Ihre Verstärkung war mit 40 dB leider etwas zu groß, sodass die Synthesizerkarte am unteren Ende ihrer möglichen Ausgangsamplituden betrieben werden musste. Die kleinste einstellbare Treiberleistung lag dann bei 0,1 W.

4.4. Lock-in-Messtechnik

Die Messungen im Bereich sehr hoher Extinktionen¹³ sind im Wesentlichen durch das noch vorhandene Signal/Rausch-Verhältnis begrenzt. Die Lock-in-Messtechnik ist ein technischer Ansatz, Signale zu messen, die deutlich schwächer sind als das Gesamtrauschen. Unter günstigen Bedingungen kann dieser Abstand bis zu 130 dB betragen [37].

Die Grundlage für diese Leistung ist ein frequenz- und phasenselektiver Messverstärker. Dazu ist immer ein Referenzsignal notwendig. Das Herzstück eines solchen Geräts ist der Demodulator. Dieser multipliziert Mess- und Referenzsignal. Das Ergebnis dieses Arbeitsschritts ist ein Signal, welches aus einer Gleichspannung und überlagerten Wechselspannungskomponenten besteht. Der Gleichspannungsanteil ist nur proportional zu der Komponente des Messsignals, welche dauerhaft phasengleich und damit auch frequenzgleich zum Referenzsignal ist. Alle anderen Anteile tragen nur zu den Wechselspannungskomponenten bei. Der interessierende Gleichspannungsanteil lässt sich nun mittels eines Tiefpassfilters abtrennen. Er wird dann entweder an einem Geräteausgang oder als Messwert der weiteren Verarbeitung zur Verfügung gestellt. Der ganze Vorgang kann entweder mit analogen Komponenten umgesetzt werden oder digital von einem Messrechner.

Dieser einfache Aufbau hat den Nachteil, dass selbst sehr geringe Frequenzunterschiede zwischen Referenz- und Messsignal zu einer Phasendrift und damit zu einem Verlust der Aufschaltung auf das gewünschte Signal führen. In der Regel wird dieses Problem gelöst, indem zwei Demodulatoren eingesetzt werden. Diese werden mit um 90° zueinander phasenversetzten Referenzsignalen gespeist. Eine Vektoraddition der Ergebnisse gibt dann den Phasenwinkel zwischen Referenz- und Messsignal sowie die Amplitude des Messsignals. Solche Geräte werden als Zweiphasen-Demodulatoren¹⁴ bezeichnet. Ergänzend stehen in den Geräten in der Regel ein Eingangs- und ein Ausgangsverstärker sowie eine Referenzsignalquelle zur Verfügung.

Für diese Arbeit wurde ein Signal Recovery 7270 eingesetzt. Dieses Gerät ist bis auf die Ein- und Ausgangsverstärker vollständig digital aufgebaut. Es kann Signal von 1 mHz bis 250 kHz und von 2 nV bis 1 V bzw. 2 fA bis 1 μ A messen. Für das Verständnis einiger Experimente ist es außerdem wichtig zu wissen, dass das Gerät über zwei Zweiphasen-Demodulatoren verfügt. Dadurch ist hilfsweise ein Zweikanalbetrieb möglich. Dabei ist aber zu beachten, dass sich die beiden Kanäle in den Analog-Digital-Konvertern unterscheiden. Es steht ein Haupt-ADC mit 1 MSa/s zur Verfügung, welcher den einen Kanal speist und ein Hilfs-ADC mit 200 kSa/s, welcher dann den anderen Kanal speist. Das bedeutet, dass im Zweikanalbetrieb die maximal nutzbare Frequenz um den Faktor fünf geringer ist als im Einkanalbetrieb. Eine weitere interessante Eigenschaft des hier verwendeten Geräts ist die Möglichkeit von Messungen ohne Referenzquelle. Dazu wird die interne Referenzquelle dem Messsignal nachgeführt.

¹³siehe Abschnitt 3.1

¹⁴engl. dual phase

4.5. Software

Da alle verwendeten Auswertemethoden bis zum Ende dieser Arbeit noch experimentell waren, wurde noch keine voll integrierte Messsoftware entwickelt. Vielmehr wurden die einzelnen Schritte, Messwertegewinnung, Messdatenaufbereitung und Auswertung, in unterschiedlichen Programmen durchgeführt und die Daten jeweils manuell weitergegeben.

Die Datenerfassung erfolgte mit Hilfe der Messsoftware der jeweiligen Gerätehersteller. In der Regel wurden die Messungen mit deutlich höherer zeitlicher Auflösung durchgeführt als später notwendig. Dieses Vorgehen hat zwei Vorteile. Zum einen können auftretende Störereignisse bei Bedarf nachträglich noch genauer untersucht werden. Zum anderen kann dieser Überschuss an Daten zur Rauschreduzierung durch zeitliche Mittelung genutzt werden. Diese Mittelung wurde als erster Datenverarbeitungsschritt von einem kleinen selbst geschriebenen Programm namens Datenreduzierer durchgeführt. Die Zahl der Datensätze reduzierte sich dabei in der Regel um einen Faktor 10 bis 50. Die unter 3.2 auf Seite 27 beschriebene Verarbeitung zur Signalstabilisierung wurde in einer Tabellenkalkulation durchgeführt.

Alle anderen Berechnungen wurden in einer in Object-Pascal¹⁵ geschriebenen Windowssoftware durchgeführt. Diese bietet folgende Möglichkeiten:

- Berechnung der Optische Daten P_s/P_0 und P_T/P_0 aus vorgegebenem Partikelsystem
- Berechnung des Partikelsystems d_P und c_N aus vorgegebenen optischen Daten
- Berechnung der Datenbasis für die Auswertediagramme
- Kalibrierrechnung
- Berücksichtigung von Loch- und Schlitzblenden
- Kalkulation der Mehrfachstreuungskorrektur
- Einbindung der Mie-Korrektur (nur mit Eingabe der Korrekturfunktionen)
- Einbindung der Effektive-Medium-Theorie
- Stapelverarbeitung

¹⁵Borland Delphi 5

5. Extinktionsmessung

Die Art und Weise, in der die Extinktionsmessung in dieser Arbeit realisiert wurde, ist Ergebnis eines Evolutionsprozesses und teilweise nur in diesem Rahmen zu erklären. In der Rückschau betrachtet hätten einige Dinge sicher einfacher gelöst werden können, wenn bestimmte Erkenntnisse früher vorgelegen hätten. Deshalb soll hier mit einem kurzen „historischen“ Abriss begonnen werden.

Am Anfang der Arbeiten stand bei den Überlegungen zur Extinktionsmessung der notwendige hohe Dynamikbereich im Vordergrund. Mit Blick auf die hohen Partikelkonzentrationen, die bei vorangegangenen Fällungsexperimenten mit Magnetit und Bariumsulfat erreicht wurden [10] und die Notwendigkeit an absorbierenden Partikeln zu messen, schien dies plausibel. Für derartige Aufgabenstellungen existierten ältere Vorarbeiten [5], deren Basis ein heterodynes Interferometer mit nachgeschalteter Lock-in-Messtechnik bildete. Die Details zu diesem Verfahren finden sich weiter unten unter 5.1. Die Ausgangsbasis für die weitere Entwicklung bildete eine Hochfrequenzvariante. In einem Ast eines Mach-Zehnder-Interferometers wird dabei eine Bragg-Zelle installiert, die eine Frequenzverschiebung des Lichts um etwa 100 MHz erzeugt. Werden die Teilstrahlen überlagert, ergibt sich ein mit eben diesen 100 MHz moduliertes Signal. Diese ursprüngliche Variante war die Grundlage für die Entscheidung, PIN-Dioden und Hochfrequenz-Messverstärker einzusetzen. Das gemessene Signal und das Treibersignal müssen dann elektronisch heruntergemischt werden und dienen dann als Mess- bzw. Referenzsignal für die Lock-in-Messung.

Hochfrequenzsignale unterliegen vielfältigen Störungen, zum Beispiel durch Signalübersprechen zwischen Kabeln. Deshalb wurde in einem ersten Evolutionsschritt eine zweite Braggzelle eingeführt. Dadurch ist es möglich, statt mit der Treiberfrequenz mit der Differenzfrequenz zwischen den beiden Treibersignalen zu arbeiten. Ein derartiger Aufbau findet sich zum Beispiel bei [33]. Für die Experimente wurden typischerweise Frequenz von 10..100 kHz gewählt, es war aber auch möglich bis auf 1 Hz herunterzugehen. Um die Verarbeitung von elektrischen Hochfrequenzsignalen vollständig zu umgehen, schien es sinnvoll, auch das Referenzsignal für die Lock-in-Messung auf optischem Weg zu erzeugen. Dazu wurde ein Doppel-Mach-Zehnder-Interferometer gebaut, wie es Abbildung 5.1 schematisch zeigt. Nach den Braggzellen, jedoch vor der Messzelle wurde in jedem Ast ein zusätzlicher Strahlteiler eingesetzt (T3 und T4) und das Licht in einem zweiten Punkt (T5) zusammengeführt. Dieser zweite Messpunkt wird nicht von der Messküvette beeinflusst und liefert dadurch stets ein deutliches Sinussignal.

Mit dem Fortschritt der Modellbildung wurde klar, dass auch Methoden für hochpräzise Messungen notwendig waren. Der erste Ansatz zu deren Realisierung war der Versuch einer kompensierten interferometrischen Messung. Dazu wurde das jetzt verfügbare Referenzsignal im Zweikanalbetrieb¹ vom Lock-in-Messgerät mitgemessen. Es stellte sich heraus, dass beide Kanäle im Wesentlichen unabhängige Signalschwankungen aufwiesen und deshalb eine Kompensation nicht möglich war. Die Ursachen dafür werden unter 10.1 noch diskutiert.

Es schien deshalb unvermeidlich, auch ein nicht interferometrisches Messverfahren einzuführen. Dieses wurde ursprünglich durch einfaches Abschalten einer Braggzelle realisiert.

¹siehe Abschnitt 4.4

5. Extinktionsmessung

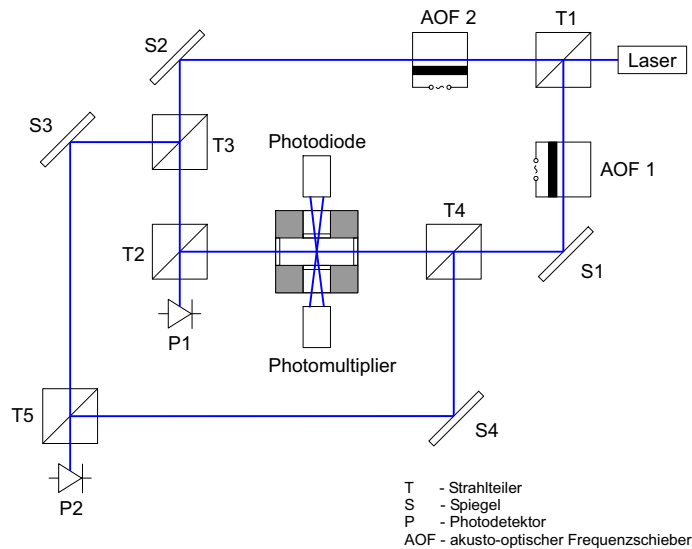


Abbildung 5.1.: Skizze interferometrischer Betrieb

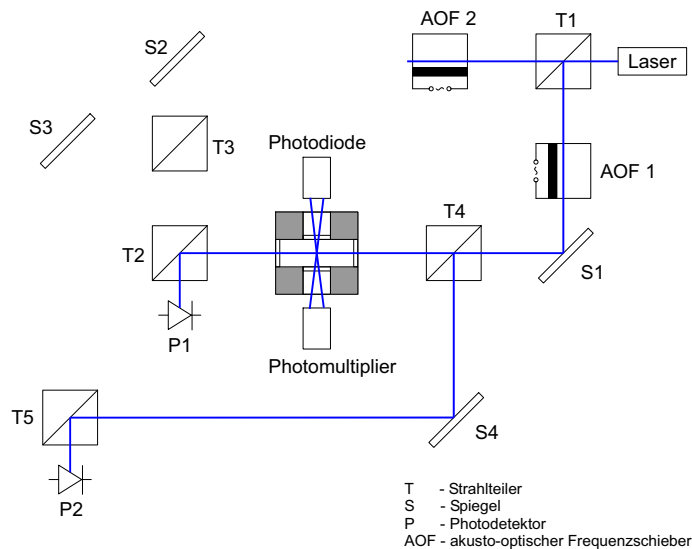


Abbildung 5.2.: Skizze nicht interferometrischer Betrieb

Da die nullte Beugungsordnung abgeblendet wird, war dadurch der betroffene Interferometerast dunkel. Diese Lösung wird in Abbildung 5.2 dargestellt. Im Rahmen der umfangreichen Experimente zur Signalstabilisierung zeigte sich, dass es günstiger ist, beide Braggzellen abzuschalten und entsprechend die Strahlage anzupassen. Außerdem zeigte sich, dass die Störungen durch Blendeneffekte vor allem an den sehr kleinen PIN-Dioden dominiert waren, was zum Einsatz von Ulbrichtkugel führte. Eine kurze Besprechung findet sich bereits im Abschnitt Ulbrichtkugeln auf Seite 44. Die Verluste der Ulbrichtkugeln reduzierten die Beleuchtungsintensität soweit, dass die Kombination aus sehr kleinen PIN-Dioden und Hochfrequenzmessverstärkern endgültig unhaltbar wurde. Als Zwischenlösung wurde noch große PIN-Dioden derselben Baureihe und eine Version mit vorgeschalteter Sammellinse getestet², jedoch nach kurzer Zeit verworfen. Die Dioden-Messverstärker-Kombination, welche bereits für die Streulichtmessung eingesetzt wurde, lieferte deutlich bessere Ergeb-

²siehe Tabelle 4.1 auf Seite 42

nisse.

Diese Ausführungen zeigen, wie der erhebliche Aufwand für die Extinktionsmesstechnik zustande kam, obwohl zum Beispiel die interferometrische Methode später kaum noch zum Einsatz kam. Außerdem soll sie als Anhaltspunkt für die Optimierung zukünftiger Arbeiten dienen.

5.1. Interferometrische Messmethode

Nun muss natürlich dargestellt werden, was die heterodyn interferometrische Extinktionsmessung trotz des erheblichen Aufwandes so attraktiv erscheinen ließ. Dafür soll hier vorläufig wieder ein einfaches Mach-Zehnder-Interferometer, wie in Abbildung 5.3 skizziert, angenommen werden. Der Lichtstrahl wird im Strahlteiler T1 geteilt und in T2 wieder zusammengeführt. Die Spiegel S1 und S2 sind nur aus geometrischen Gründen notwendig. Ein solcher Aufbau hat den grundsätzlichen Vorteil, dass nur ein Interferometerast von der Probe beeinflusst wird, der zweite aber ungestört bleibt. Der beeinflusste Ast heißt Messast, der unbeeinflusste Referenzast. Nun wird mit Hilfe von akusto-optischen Bauteilen ein Frequenzunterschied zwischen beiden Ästen eingeführt. Die Funktionsweise dieser Geräte wird in Abschnitt 4.3 auf Seite 45 erklärt. Das Signal, welches von P1 empfangen wird, setzt sich dann wie folgt zusammen:

$$I = \frac{1}{4} \left[I_{Koh} + I_{Ink} + I_{Ref} + \sqrt{I_{Koh} \cdot I_{Ref}} \cdot \cos(\omega_B t + \Delta\psi) \right] \quad (5.1)$$

In dieser Gleichung besteht der Messstrahl nach der Messzelle aus zwei Komponenten, einem kohärent transmittierten I_{Koh} und einem inkohärent transmittierten Anteil I_{Ink} . Der kohärente Anteil wurde von den Partikeln in der Messzelle nicht beeinflusst, während der inkohärente Teil durch Mehrfachstreuung seine Weglängen- bzw. Phaseninformation verloren hat. Der Referenzstrahl wird als vollständig kohärent angenommen. Es entsteht eine zeitlich konstante Signalkomponente und eine zeitlich variable, die mit der eingeführten Differenzfrequenz ω_B schwingt. Dieser zeitlich variable Anteil wird für die Extinktionsmessung herangezogen. Er hat drei wesentliche Eigenschaften. Als Erstes fällt auf, dass darin I_{Ink} nicht enthalten ist. Das heißt, dass eine solche Extinktionsmessung nicht durch Mehrfachstreuung gestört werden kann. Als Nächstes stehen die Intensitäten unter einer Wurzel. Dies führt unmittelbar zu einer Verdopplung des Dynamikbereichs. Und zuletzt führt die Multiplikation von I_{Koh} und I_{Ref} zu einer Signalverstärkung. Das ist insbesondere bei sehr hohen Extinktionen wichtig.

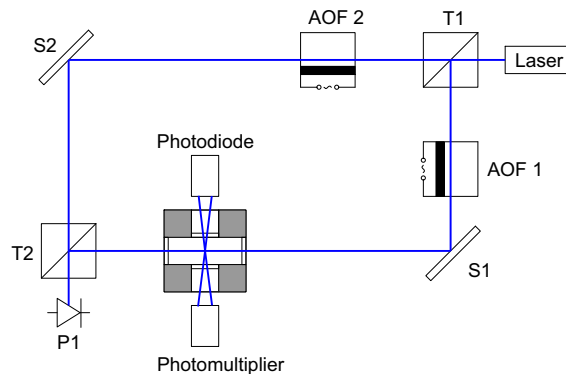


Abbildung 5.3.: Skizze heterodynes Mach-Zehnder-Interferometer

Mechanischer Aufbau

Die entscheidende Fragestellung für die technische Umsetzung eines solchen Interferometers ist die nach der Justierbarkeit. Die Überlagerung der beiden Teilstrahlen in T2 setzt voraus, dass diese sowohl in ihrer Position als auch in ihrer Richtung übereinstimmen. Tanaka und Ohta [41] geben einen maximalen Positionsfehler von 20% des Strahldurchmessers und einen maximalen Winkelfehler von $1 \cdot 10^{-4}^\circ$ an. Diese Angabe soll später noch einmal diskutiert werden. Vorerst ist entscheidend, dass der Winkelfehler die kritische Größe für den Aufbau darstellt. Es ist also anzunehmen, dass selbst kleinste Deformationen, sei es durch Wärmeausdehnung oder durch mechanische Schwingungen, sich auf das gemessene Signal störend auswirken. Dazu kommen noch einige Nebenanforderungen. Die Lasersicherheit muss gewährleistet sein. Der Aufbau wird mit einem Klasse 3b Laser in einem normalen Labor ohne zusätzliche Abschirmungen betrieben. Die Messzelle muss gegen Tageslicht abgeschirmt sein, um die empfindlichen Streulichtmessungen zu ermöglichen. Und schließlich ist es dringend notwendig, einen flexiblen Aufbau zu haben, der an neue Erkenntnisse und Ideen einfach angepasst werden kann.

Aus diesen Anforderungen wurde ein modulare Aufbau entwickelt. Er stellt in vielerlei Hinsicht eine Weiterentwicklung des Vorgängerexperiments von Breitenstein [5] dar. Die mechanische Struktur jedes Moduls wird von einem würfelförmigen Aluminiumblock gebildet. Diese Würfel können in allen drei Raumachsen mit Gewindestangen miteinander verschraubt werden. Dadurch erreicht der Aufbau einerseits eine hohe Steifigkeit, ist aber andererseits flexibel zusammensetzbar. Die hohe Wärmeleitfähigkeit in Kombination mit der reflektierenden Oberfläche schützt vor Deformationen durch Wärmeeintrag, z.B. Sonnenlicht. Jeder Würfel ist in ein, zwei oder drei Achsen mittig durchbohrt. Diese Bohrungen dienen der Aufnahme der Optikträger und als geschlossener Lichtweg, der die Lasersicherheit gewährleistet und Konvektion und Staubeintrag verhindert. Dabei dienen einachsige Module als reiner Längenausgleich in stark vereinfachter Bauweise, zweiachsige Module für die Aufnahme der Optikträger für Spiegel und Strahlteiler und das einzige dreiachsige Modul für den Einbau der Messzelle und den Anschluss der Streulichtmesstechnik. Der mechanische Anschluss der Optikträger wurde vom Vorgängerversuch übernommen, um vorhandene Bauteile (Kreuztische und eine Klemmhalterung für HeNe-Laser) weiter nutzen zu können. Die Abmessungen der Optikträger waren dadurch festgelegt.

Diese Optikträger haben die Aufgabe, die Verstellbarkeit der Spiegel und Strahlteiler zu gewährleisten. Wie oben gesehen, müssen sehr kleine Winkeländerungen definiert möglich sein. Auch hier wurde wieder die Grundidee aus dem Vorgängerexperiment aufgegriffen und weiterentwickelt. Die optischen Elemente werden dabei zwischen zwei Elastomer-Bauteilen gelagert (Abbildung 5.4). Es handelt sich hier um O-Ringe. Dieses Paket wird dann durch Verstellerschrauben deformiert. Diese Anordnung bietet zwar nur einen sehr kleinen Verstellweg, dafür gibt es aber keinen Übergang zwischen Haft- und Gleitreibung, kein Umkehrspiel und eine hohe innere Dämpfung. Dieses Konzept wurde durch die Einführung einer orthogonale Zwei-Achsen-Verstellung erweitert. Als Pivotpunkt dient dabei eine Vorspannschraube, welche möglichst nah der Mitte platziert wurde. Ideal wäre unmittelbar in der Mitte, was aber durch andere Bauelemente nicht möglich ist. Dadurch dreht sich das optische Element nahezu um einen Punkt auf seiner Oberfläche. Diese Eigenschaft ist vor allem für die Überlagerungsstrahlteiler (T2 und T5) entscheidend, weil dadurch eine Winkelverstellung ohne Strahlversatz möglich wird. Als Antrieb werden zwei Messschrauben verwendet. Der kleinste mögliche Verstellwinkel liegt dann bei etwa $0,5 \text{ mrad}$. Die Optikträger, die die Strahlteiler aufnehmen, sind zusätzlich mit Strahlfängern in der zentralen Bohrung ausgestattet.

Nicht genutzte Öffnungen der Module werden mit Deckeln verschlossen. Ein Modifikation

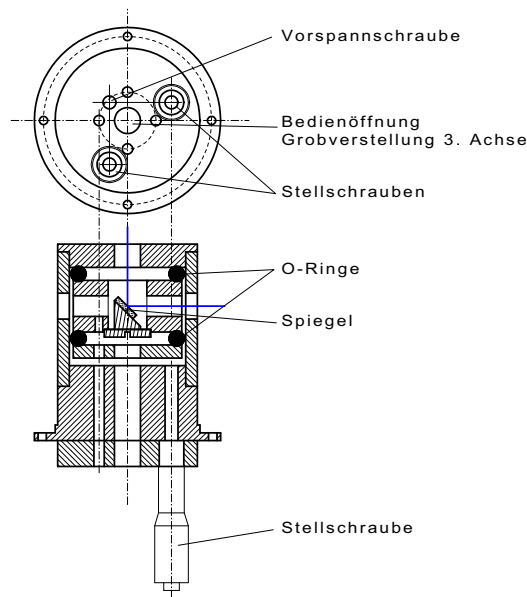


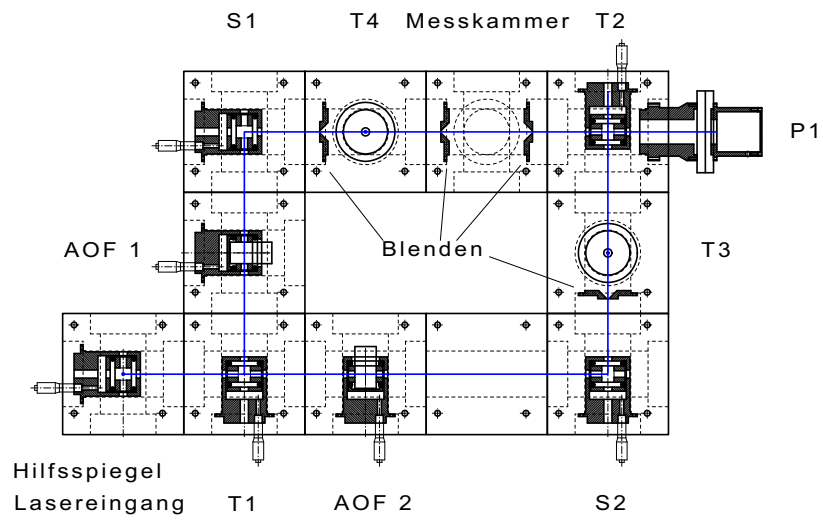
Abbildung 5.4.: Funktionsskizze Optikträger

dieser Deckel dient als fest installierbare Blende im Aufbau. In Abbildung 5.5a sieht man die Positionen dieser Blenden. Diejenigen, die in den Modulen von T3 und T4 eingebaut sind, dienen der Abtrennung der unerwünschten Beugungsordnungen der Frequenzschieber. Außerdem ist vor und nach der Messkammer noch je eine Blende eingebaut, die dort die Funktion eines Streulichtabsorbers hat. Ursprünglich waren diese Blenden nicht austauschbar, ohne den ganzen Aufbau zu zerlegen. Später wurde die Messkammer mit von außen wechselbaren Blenden ausgestattet. Die Gründe dafür werden unter 5.2 erläutert.

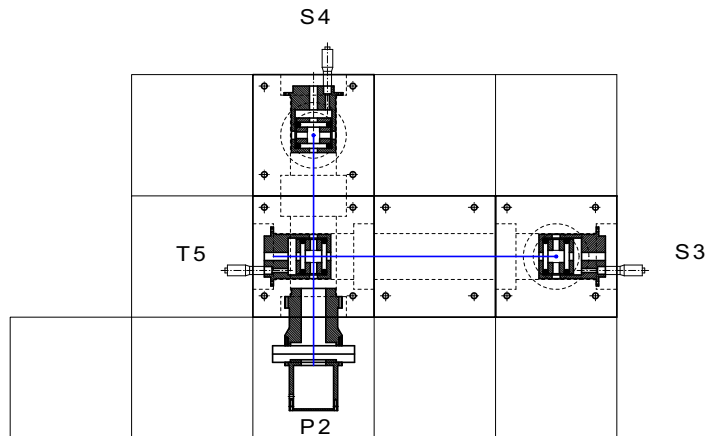
Die Träger der akustooptischen Frequenzschieber sind unmittelbar aus den Optikträgern abgeleitet, besitzen aber nur eine einachsige Verstellmöglichkeit. Jede Braggzelle verfügt über einen Kühlkörper, der direkt mit ihr verschraubt ist und sich bei der Verstellung mitbewegt. In Abbildung 5.5a ist zu sehen, dass die Frequenzschieber auf die beiden Interferometeräste aufgeteilt sind. In der Literatur finden sich auch Beispiele für unmittelbar hintereinander angeordnete Braggzellen, z.B. [33]. Diese Anordnung lässt sich aber sehr schlecht justieren, da es, durch den geringen Beugungswinkel, nicht möglich ist, die unerwünschten Beugungsordnungen vor der zweiten Braggzelle abzublenken. Das führt zu einer Unzahl an Lichtflecken, bei denen es sehr schwierig ist, den richtigen zu identifizieren.

Die Abbildung 5.5 zeigt den Gesamtaufbau. Die Module sind in zwei Ebenen angeordnet. Die untere liefert an P1 das Messsignal, die obere an P2 das Referenzsignal. Für die obere Ebene gibt es zwei Varianten. Die in Abbildung 5.5b gezeigte, ist der Standardaufbau. Sie bietet volle Steifigkeit, hat aber für bestimmte Zwecke den Nachteil, dass die Lichtwege des oberen Teilinterferometers um etwa 30 cm unterschiedlich lang sind. Für Singlemode-Laser mit einigen Metern Kohärenzlänge ist das kein Problem, für die Verwendung von HeNe-Laser aber bereits die Grenze, bei der überhaupt noch ein messbares Signal zustande kommt. Für diesen Fall wurde die Version in Abbildung 5.5c verwendet. Sie ist wesentlich schlechter verschraubbar und deshalb bei weitem nicht so stabil. Experimentell kam sie nur übergangsweise zum Einsatz, während der blaue Laser defekt war.

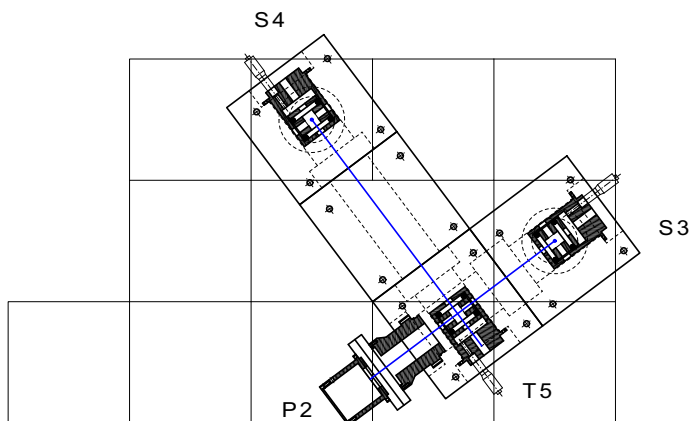
5. Extinktionsmessung



(a) untere Ebene



(b) obere Ebene



(c) obere Ebene alternativ

Abbildung 5.5.: Aufbau interferometrischer Betrieb

Justageverfahren

An dieser Stelle muss noch einmal die Angabe von Tanaka und Ohta [41] diskutiert werden, dass der maximale Winkelfehler nur $1 \cdot 10^{-4}^\circ$ betragen darf. Diese Aussage darf aus eigener Erfahrung angezweifelt werden, die kleinste Verstellmöglichkeit im eigenen Aufbau liegt in der Größenordnung von 10^{-2}° . Um dieses Problem zu verstehen, muss man sich zunächst verdeutlichen, dass der Winkel zwischen den beiden Strahlen auch dem Winkel zwischen den Wellenfronten dieser Strahlen entspricht. Dies führt zu räumlich variablen Phasenlagen in der Detektorebene. Dies äußert sich in Form eines wandernden Interferenzmusters. Misst man die Intensität an einem Punkt dieses Musters, so erhält man das angesprochene zeitlich variable Signal. Das Muster ist umso feiner strukturiert³ und wandert umso schneller je größer der Winkelfehler zwischen den beiden Strahlen ist. Da man aber nicht an einem Punkt messen kann, sondern jeder Sensor eine räumliche Ausdehnung hat, bedeutet das im Umkehrschluss, dass die maximale nutzbare Sensorgröße von der erreichten Qualität der Justage abhängt. Größere Sensorflächen erhöhen also die Anfälligkeit für Dejustagefehler. Experimentell wurde dies bei der Kalibrierung der interferometrischen Extinktionsmessung deutlich (siehe Abschnitt 10.1 auf Seite 87). Der Wert $1 \cdot 10^{-4}^\circ$ gilt wahrscheinlich für den Versuch den gesamten Strahlquerschnitt phasengleich durchzumodulieren. Durch vielfältige Störungen der Wellenfront, z.B. durch Staub oder Imperfektionen der Spiegel und Strahlteiler, ist dies ohnehin nicht erreichbar.

Hinsichtlich der Tatsache, dass die Strahlpositionsfehler wesentlich unproblematischer sind als die Winkelfehler, konnte die praktische Arbeit Tanaka und Ohta [41] jedoch bestätigen. Es reicht aus, die Position des Laserstrahls mittels eines Justierwerkzeugs nach Augenmaß auf die Mitte des jeweiligen Moduls einzurichten. Da der Drehpunkt des Spiegel oder Strahlteilers mit ausreichender Genauigkeit mit dieser Position zusammenfällt, ist in der Regel keinerlei iterative Vorgehensweise notwendig. Da es sehr schwierig ist, eine optimale Überlagerung der beiden Teilstrahlen an einer bestimmten Position (der es Sensors) zu erreichen, sind die Sensoren auf Kreuztischen gelagert. Ihre Position wird dann an die des kombinierten Laserstrahls angepasst.

Stellt man die Differenzfrequenz der beiden Frequenzschieber auf sehr niedrige Werte ein, z.B. 1 Hz, so kann man das bewegliche Interferenzmuster mit bloßem Auge beobachten. Diese Tatsache kann zum Feinjustieren des Interferometers herangezogen werden. Die Bewegungsrichtung der Streifen ist nämlich die Richtung, in der der Winkelfehler am größten ist. Der Abstand der Streifen ist, wie schon erwähnt, ein Maß für die bereits erreichte Qualität. So ist ein gezieltes Anfahren der optimalen Strahlage möglich. Dabei wird aber nur noch der Winkel zwischen den beiden Strahlen am letzten Strahlteiler (T2 und T5) geändert.

5.2. Nicht interferometrische Messmethode

Die nicht interferometrische Extinktionsmessung wurde eingeführt, um auch sehr geringe Abschwächungen des Lichtstrahls messen zu können. Da zum Zeitpunkt der Entscheidung für die Einführung dieser Methode der experimentelle Aufbau schon festgelegt war und die interferometrische Messung auch weiterhin möglich sein sollte, war eine schnelle Umschaltung zwischen Mess- und Referenzprobe nicht realisierbar. Deshalb kommt der zeitlichen Stabilität⁴ der Messungen eine entscheidende Rolle zu. Nicht die Messauflösung, sondern

³siehe Kohärenzbreite Gleichung 2.6 auf Seite 10

⁴Der hier verwendete Stabilitätsbegriff wird im Abschnitt 3.2 unter Signalstabilisierung näher erläutert.

5. Extinktionsmessung

die Messstabilität ist die limitierende Größe für die Messbarkeit von sehr geringen Extinktionen.

Welche Störgrößen sind zu erwarten? Als Erstes kommen einem Schwankungen der Ausgangsleistung des Lasers in den Sinn. Diese spielen vor allem in der Aufwärmphase, die über eine Stunde dauern kann, eine Rolle, ansonsten sind sie zumindest bei den hier verwendeten DPSS-Lasern von untergeordneter Bedeutung. Auf den ersten Blick weniger einsichtig, spielt die Richtungsstabilität und die Stabilität des Strahlprofils mitunter eine bedeutende Rolle. Durch Interferenzen mit gebeugtem und gestreutem Licht können selbst kleinste Schwankungen im Abstrahlwinkel deutlich messbare Intensitätsänderung hervorrufen. Dies gilt vor allem Dingen dann, wenn die Sensorflächen vergleichsweise klein sind. Letztlich führen auch die Sensoren selbst Störungen ein. Im Zeitrahmen eines Experiments spielt hier vor allem die Stabilität des Messverstärkers eine wesentliche Rolle.

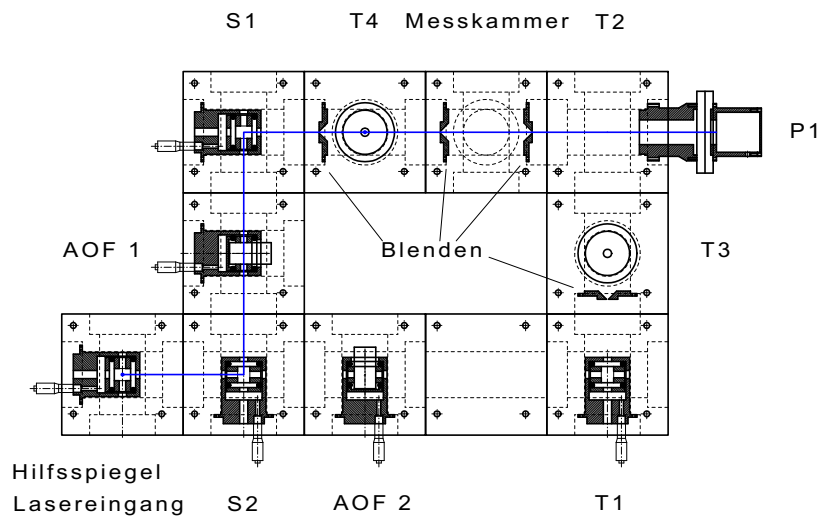
Schwankungen der Beleuchtungsintensität können mit Hilfe von Referenzmessungen kompensiert werden. Die theoretischen Grundlagen dazu wurden bereits unter 3.2 auf Seite 27 besprochen. Dazu wird ein Teil des Beleuchtungsstrahls abgezweigt und auf einem zweiten Sensor geleitet. Zu diesem wird der Grundaufbau des Interferometers, wie in Abbildung 5.6 zu sehen, leicht modifiziert. Die Braggzellen werden abgeschaltet um Störeinflüsse durch sie zu vermeiden. Hier sei nochmals auf ihr Aufwärmverhalten verwiesen. Da nicht interferometrisch gearbeitet wird, wird der Referenzast dunkel gelegt. Dazu werden T1 und S2 getauscht. Ursprünglich wurde auf diesen Umbau verzichtet. Für eine schnelle Umschaltung zwischen den Betriebsarten reicht eine Abschaltung von AOF2, da die nullte Beugungsordnung in der dann alles Licht ist, ja abgeblendet wird. Der Umbau und die zusätzliche Abschaltung von AOF1 sorgen aber für deutlich mehr Licht auf allem Sensoren, sowohl für die Extinktions- als auch für die Streulichtmessung. Die damit verbundene bessere Aussteuerung verbessert auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Die Auswirkungen von Position und Profil des Laserstrahl zeigen sich in Form von Blendeneffekten. Misst man aus irgendeinem Grund nur einen Teil des Beleuchtungsstrahls, sei es durch eine zu klein gewählte Blende im Strahlengang oder durch einen Sensor mit zu geringer Fläche, so wirken sich alle Veränderungen in Verhältnis zwischen gemessenem und nicht gemessenem Anteil als Störung auf das Messsignal aus. Befindet sich die verursachende Blende hinter dem Strahlteiler für die Referenzmessung, so ist diese Störung auch nicht kompensierbar. Im Fall von zu kleinen Sensorflächen ist dies immer der Fall und wirkt sich sogar doppelt aus, da der Referenzsensor ebenfalls und in der Regel asynchron zum Messsensor gestört wird. Es waren also zwei Maßnahmen notwendig. Zum einen wurden die Messkammerblenden gegen solche getauscht, die auch von außen wechselbar sind. Zum anderen wurden für den nicht interferometrischen Betrieb optimierte Sensorköpfe eingeführt. Diese unterscheiden sich in zwei Punkten von denen für den interferometrischen Betrieb. Zum einen wird durch eine Ulbrichtkugel⁵ mit ausreichend bemessener Eingangsöffnung sichergestellt, dass der gesamte Strahl gemessen wird oder genauer gesagt, repräsentativ beprobt wird. Zum anderen wurden diese Sensoren mit Photodioden und Messverstärkern ausgestattet welche für deutlich geringere Frequenz ausgelegt sind. Durch wurde das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wesentlich verbessert⁶.

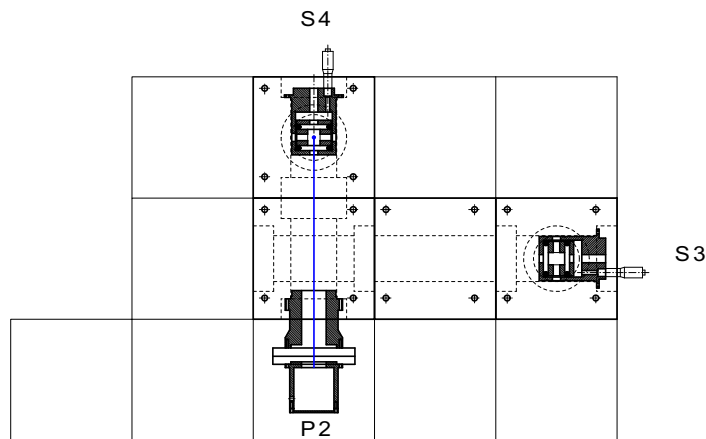
Abschließend soll noch kurz die Stabilität der Verstärker betrachtet werden. Unter 10.2 auf Seite 89 wird experimentell gezeigt, dass diese bei den hier verwendeten Geräten keine limitierende Wirkung hat. Sie hängt aber von der Form der Stromversorgung ab. Es bestand sowohl die Möglichkeit einer Batterieversorgung als auch einer Speisung über Netzteile aus dem Stromnetz. Die Idee hinter der Batterieversorgung ist, die Übertragung hochfrequen-

⁵siehe 4.2 auf Seite 44

⁶ 4.2 auf Seite 43



(a) untere Ebene



(b) obere Ebene

Abbildung 5.6.: Aufbau nicht interferometrischer Betrieb

ter Störungen aus dem Stromnetz zu vermeiden. Diese spielen bei den hier diskutierten Experimenten aber keine Rolle. Andererseits liefern auch Batterien kein konstante Ausgangsspannung. Da jeder Verstärker sein eigene Batterie besitzt, wirken sich diese Veränderungen asynchron auf die Kompensationsschaltung aus. Es hat sich deshalb als günstiger erwiesen, die Verstärker am Netzteil zu betreiben.

5. Extinktionsmessung

6. Streulichtmessung

Die Anforderungen an die Streulichtmessung werden von dem notwendigen großen Dynamikbereich dominiert. An dieser Stelle sei noch einmal auf die Zunahme der Streulichtmenge mit der sechsten Potenz der Partikelgröße hingewiesen. Zudem lässt sich der erforderliche Dynamikbereich nicht genau eingrenzen. Die dafür notwendige Kenntnis der Partikelkonzentration ist ja gerade Ziel der Messung. Die ersten Abschätzung ergaben 10 bis 12 Größenordnungen, beginnend bei Photonenströmen von einigen 1000/s. Die materialspezifische Darstellung in Abbildung 3.2 auf Seite 22 umfasst schon etwa 10 Größenordnungen. Der Abstand zwischen den schwarzen Streulichtlinien beträgt dort Faktor 10. Eine solcher Dynamikbereich ist von einem Sensor allein nicht zu erbringen.

Umgesetzt wurde eine Kombination aus einem Photomultiplier für die niedrigen Photonenströme und einer rauscharmen Photodiode für die höheren. Dabei wurde darauf geachtet, dass die beiden Sensoren die Messzelle unter gleichen geometrischen Bedingungen beobachten. Abbildung 6.1 zeigt einen Schnitt durch das Messkammermodul senkrecht zur Strahlrichtung. In diesem Fall ist ein Küvettenhalter für 10x10 mm Rechteckküvetten eingesetzt. Auf der rechten Seite befindet sich die Aufnahme für den Photomultiplier, auf der linken die für die Photodiode. Die roten Linien geben die Aperturdurchmesser an, die grünen Lage und Größe der Sensorflächen. Die Aufnahme des Photomultipliers ist mit einem Filterrad ausgestattet. Dies hat drei Positionen: geschlossen, offen und einen Neutrale-Dichte-Filter mit OD3¹. Diese Bauweise ist in der Empfindlichkeit des Photomultipliers gegen Überlastung begründet². Es ist deshalb nötig, immer zuerst eine Messung mit der Photodiode durchzuführen und dann zu entscheiden, ob Photomultiplier eingesetzt werden kann und wenn ja, ob der ND-Filter notwendig ist. Ist der Photomultiplier einsetzbar, liefert er deutlich rauschärmere Messergebnisse als die Photodiode.

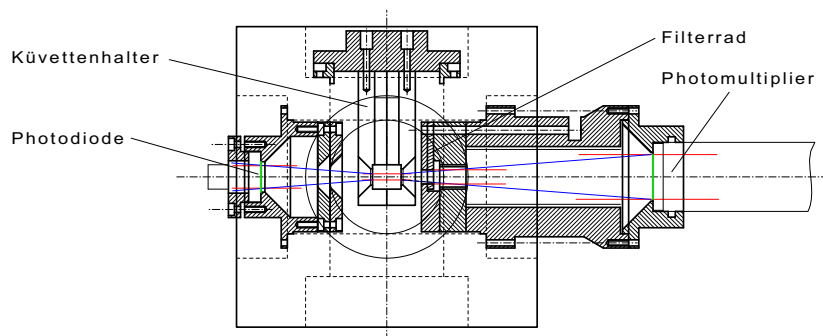


Abbildung 6.1.: Aufbau Streulichtmessung

Ein wichtiger Aspekt bei der Streulichtmessung ist die Abschirmung der Sensoren gegen indirekten Lichteinfall. Dazu wurde eine ganze Reihe von Maßnahmen getroffen, die als Ergebnis eines iterativen experimentellen Vorgehens zu sehen sind. Die Sensoren sind einzeln eingehaust und werden durch Blenden abgeschirmt. Die sägezahnförmige Doppelblende

¹Abschwächung ca. 10^3

²siehe hierzu Abschnitt 4.2 auf Seite 42

6. Streulichtmessung

vor der Photodiode ist Ergebnis dieses Experimentierens. Vor dem Photomultiplier konnte eine vergleichbare Konstruktion aus Platzgründen nicht angebracht werden. Dafür sind in die Innenseiten dieses Gehäuses Gewinde geschnitten, um streifende Reflektionen zu minimieren. Zudem sind alle Oberflächen matt schwarz lackiert.

Der Lichtweg wird durch zwei Blenden definiert. Eine befindet sich unmittelbar an der Küvette, die andere wird von der Sensorapertur gebildet. Alle anderen Zwischenblenden zur Unterdrückung von indirektem Lichteinfall sind bewusst etwas größer ausgelegt. Da die Küvettenblende sehr klein ist (ca. 2mm) und die Höhe des Laserstrahls zu dieser Blende nicht eindeutig definiert ist, besteht die Gefahr, dass ein nicht bekannter Anteil des Strahl abgeschirmt wird. Deshalb wurde in den Experimenten eine senkrechte Schlitzblende eingesetzt. Die Länge des Schlitzes sollte jedoch so kurz wie möglich gewählt werden, weil dadurch die Fehler durch Mehrfachstreuung vergrößert werden.

Für die Experimente kamen rechteckige Fluoreszenzküvetten aus Quarzglas zum Einsatz. Die gleichzeitige Messung von Extinktion und Streulicht erfordert vier optisch polierte parallele Fenster. Kunststoffküvetten sind bedingt durch ihre Fertigung immer leicht keilförmig. Dies führt zu Dejustagefehlern bei den interferometrischen Extinktionsmessungen, die noch dazu schlecht reproduzierbar sind. Meist wurden Makroküvetten mit 10x10 mm Grundfläche vom Typ Helma 111-QS verwendet. Zur Unterdrückung von Mehrfachstreuung kamen auch Halbmikroküvetten mit 4x10 mm Querschnitt vom Typ 114F-QS. Es wurden immer baugleiche Paare verwendet, um eine zeitnahe Messung an einer Referenzprobe zu ermöglichen.

Der in Abbildung 6.1 auf der vorherigen Seite sichtbare Küvettenhalter ist gemeinsam mit der Küvette aus dem Experimentalaufbau entnehmbar. Die reproduzierbare Position der Küvette wird durch einen Passstift zwischen Küvettenhalter und Tragrings, sowie durch eine Klemmung der Küvette im Halter durch eine Kunststoffschraube gewährleistet. Die Küvettenblenden sind auf der Innenseite des Halters aufgeklebt.

7. Reaktor

Ursprünglich sollte im Rahmen dieser Arbeit an einem Durchflussfällungsreaktor gemessen werden. Dieser Reaktor wurde gebaut und teilweise getestet, kam aber aus zeitlichen Gründen nie zum Einsatz. Es handelt sich dabei um einen Dehnströmung-Trennschicht-Reaktor (DTR) [32]. Die Entwicklung des DTR war Ausgangspunkt und Anstoß zu dieser Arbeit. Die Verwendung dieses Typs ist also in erster Linie projekthistorisch zu verstehen, auch wenn der DTR für diese Messungen einige interessante Vorteile mit sich bringt.

Ziel der Entwicklung des DTR war es, die effektiven Mischzeiten dadurch zu reduzieren, dass die Makrovermischung ohne Eduktkontakt stattfindet. Dies ist möglich, weil beschleunigte Strömungen auch noch bei sehr hohen Reynoldszahlen laminar bleiben. Im Dehnströmungsteil des Reaktors wird so eine beschleunigte Strömung durch eine konvergente Düse realisiert. Wie in Abbildung 7.1 zu sehen, wird dort ein Schichtenpaket aus den Edukten links und rechts und einer inerten Trennschicht dazwischen aufgebaut. Durch die Düse wird dieses Paket immer weiter verjüngt und dadurch die Edukte angenähert, ohne dass es zu einer Reaktion kommen kann. An der engsten Stelle endet die Beschleunigung, sodass hier der Übergang zur turbulenten Strömung stattfindet. Durch die geringen verbleibenden Abstände kann jetzt eine sehr schnelle Mesovermischung erreicht werden. Dadurch hat dieser Reaktortyp für die in dieser Arbeit beschriebenen Messaufgaben den Vorteil, dass die Reaktion an einem definierten Punkt im Reaktor gestartet wird.

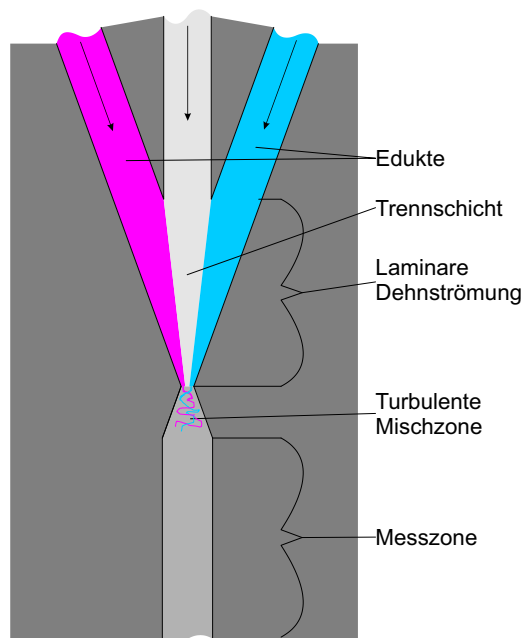


Abbildung 7.1.: Prinzipskizze DTR

Das Hauptproblem für die Realisierung eines solchen Reaktors besteht in dem zuverlässig druckdichten Einbau der Küvettenfenster unter sehr begrenzten Platzverhältnissen. Dazu kommen weitere Anforderungen. Es sollte möglich sein, den Messpunkt zu verändern. Außerdem wurde in früheren Reaktoren Kavitation beobachtet. Die dabei entstehenden Bläs-

7. Reaktor

chenwolken dürfen auf keinen Fall in die Messzone gelangen. Sie streuen so intensiv, dass jede Messung unmöglich wird. Dieses spezielle Thema wurde deshalb in einer Masterarbeit [1] detailliert untersucht und der Reaktor in dieser Hinsicht optimiert. In Abbildung 7.2 ist eine Zeichnung des Reaktors in eingebautem Zustand zu sehen. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, solche Reaktoren immer von unten nach oben zu durchströmen. Auf diese Art und Weise lassen sich Luftblasen deutlich besser austragen.

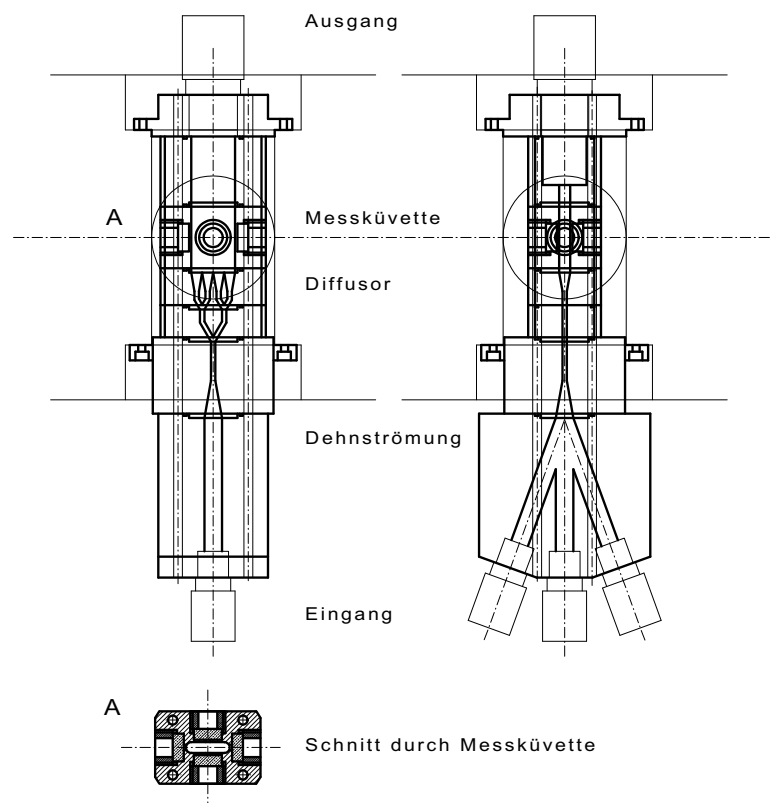


Abbildung 7.2.: Reaktor Umsetzung

In die Messzelle sind vier runde Küvettenfenster so eingebaut, sodass sich ein Querschnitt von 20x5 mm ergibt. Diese Lösung erleichtert zum einen den Einbau, zum anderen bietet sie auch messtechnische Vorteile. Der Reaktor wird so in den Gesamtaufbau eingesetzt, dass sich einerseits ein großer Durchgangsweg für die Extinktionsmessung ergibt und andererseits ein möglichst kurzer Lichtweg für die Streulichtmessung in der Küvette vorhanden ist. Hier wird berücksichtigt, dass in der Regel eher geringe Extinktionen zu erwarten sind, während die Streulichtmessung sehr früh von Mehrfachstreuung beeinträchtigt wird. Die Küvettenfenster werden mit axial durchbohrten Klemmschrauben und O-Ringdichtungen befestigt. Die Küvettenblenden für die Streulichtmessung werden unmittelbar auf den Fenstern gemeinsam mit diesen geklemmt.

Um in dieser Küvette eine gleichmäßige Verteilung der Strömung zu erreichen, wurde eine Anordnung von vier parallelen Diffusoren gewählt. Dadurch wurde zwischen Dehnströmungsteil und Diffusoren eine baumartige Struktur von Strömungskanälen nötig. Ihr geringer Durchmesser gewährleistet eine kurze Verweilzeit bis zur Messküvette und eine effektive Mesovermischung, da die Turbulenz bereits hier einsetzt. Da der Reaktor modular aufgebaut ist, ist eine Veränderung des Messpunkts relativ zur Strömungsaufweitung

durch Einbau anderer Module möglich. Dieser Punkt wurde aber noch nicht umgesetzt.

Die Reaktorspeisung muss konstante Mischungsverhältnisse während des Experiments garantieren. Gleichzeitig soll sie einen weiten Volumenstrom- und Druckbereich ermöglichen, pulsationsfrei arbeiten und ausreichend lange Messzeiten zur Verfügung stellen. Gelöst wurde dieses Problem mit drei Kleinkreiselpumpen¹, die speziell für die Mikroverfahrenstechnik ausgelegt sind. Jede Pumpe verfügt über eine eigene Steuer- und Regeleinheit, die eine unabhängige Volumenstromregelung ermöglichen. Als Ist-Signalgeber dienen dabei Coriolisdurchflussmesser. An den Steuereinheiten ist dabei eine direkte Eingabe der gewünschten Durchflüsse möglich. Es stehen insgesamt fünf 5l-Vorlagetanks zur Verfügung. Die beiden Eduktkanäle verfügen dadurch über je einen Edukt- und Spülmittel-tank, um im Fall von korrosiven Lösungen (z.B. Chloridionen) sofort nach dem Experiment spülen zu können. Um die bereits erwähnte Kavitation unterdrücken zu können, ist nach dem Reaktor ein Regelventil eingebaut, um einen Gegendruck aufbauen zu können. Zur Überwachung wird vor und nach dem Reaktor je ein Drucksensor eingesetzt.

Abschließend soll hier noch eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse von Herrn Bahls [1] zum Thema Kavitationunterdrückung gegeben werden. In der Arbeit wurde die Intensität des von den Blasen gestreuten Lichts als Maß für die Intensität der Kavitation verwendet. Nimmt man den erforderlichen Durchfluss als gegeben an, so können drei wesentliche Einflussmöglichkeiten auf das Auftreten von Kavitation identifiziert werden. Dies sind die Behandlung und Vorgeschichte des Wassers, die Gestaltung der Strömungsquerschnitte und die Erhöhung des Drucks in der Messküvette. Ein Beispiel für den Einfluss des Zustandes des Wassers ist in Abbildung 7.3 zu sehen. Hier wurde das selbe Wasser mehrfach durch den Reaktor gepumpt. Zu erkennen ist, dass die Kavitation im ersten Durchlauf deutlich später, dafür aber sprunghaft einsetzt als im zweiten. Es zeigt sich hier also ein metastabiler Bereich ähnlich der homogenen Keimbildung bei der Kristallisation. Im zweiten Durchlauf sind bereits ausreichend Keime vorhanden, sodass hier ein kontinuierliches Einsetzen der Blasenbildung zu beobachten ist. In dem hier verwendeten stark entgasten Wasser lösen sich die Keime innerhalb von einigen Stunden wieder auf. Danach kann das Experiment mit dem selben Ergebnis wiederholt werden. Daraus wurde der Schluss gezogen, dass das Wasser vor den späteren Messungen einige Zeit in den Vorlagetanks ruhen sollte.

Aus früheren Arbeiten mit verschiedenen Bauweisen des DTR war bereits bekannt, dass die Strömungsaufweitung als kritischer Punkt für die Bildung von Blasenwolken zu sehen ist. Deshalb wurden unterschiedliche Öffnungswinkel der Diffusoren getestet. Abbildung 7.4 zeigt den Vergleich zwischen den drei verwendeten Typen mit 5°, 8° und 10° (Halbwinkel). Bemerkenswert ist hier, dass der steilste Diffusor die günstigsten Ergebnisse liefert. Außerdem müssen Engstellen mit extrem hohen Strömungsgeschwindigkeiten vermieden werden. Abbildung 7.5 zeigt einen Vergleich des Kavitationsverhaltens des Reaktors vor und nach einer Aufweitung des engsten Querschnitts. Der Abschnitt unmittelbar nach der Dehnströmung wurde dabei von 2 mm auf 3 mm Durchmesser erweitert. Die Abbildung zeigt außerdem die Wirkung der Druckerhöhung in der Küvette. Beide Maßnahmen zusammen ermöglichen eine deutliche Ausweitung des für Messungen nutzbaren Arbeitsbereichs des Reaktors.

Abschließend wurde untersucht, in welchem Umfang Streuung an Turbulenzen auftritt. Abbildung 7.6 zeigt die Verteilung der gemessenen Intensitäten während laminarer und turbulenter Strömungsbedingungen in der Küvette. Es zeigt sich hier nur eine minimale Verschiebung zu höheren Intensitäten, sodass davon ausgegangen werden kann, dass Streuung an Turbulenzen im Vergleich zu der an Schmutzpartikeln eine untergeordnete Rolle spielt.

¹KSB Microchem

7. Reaktor

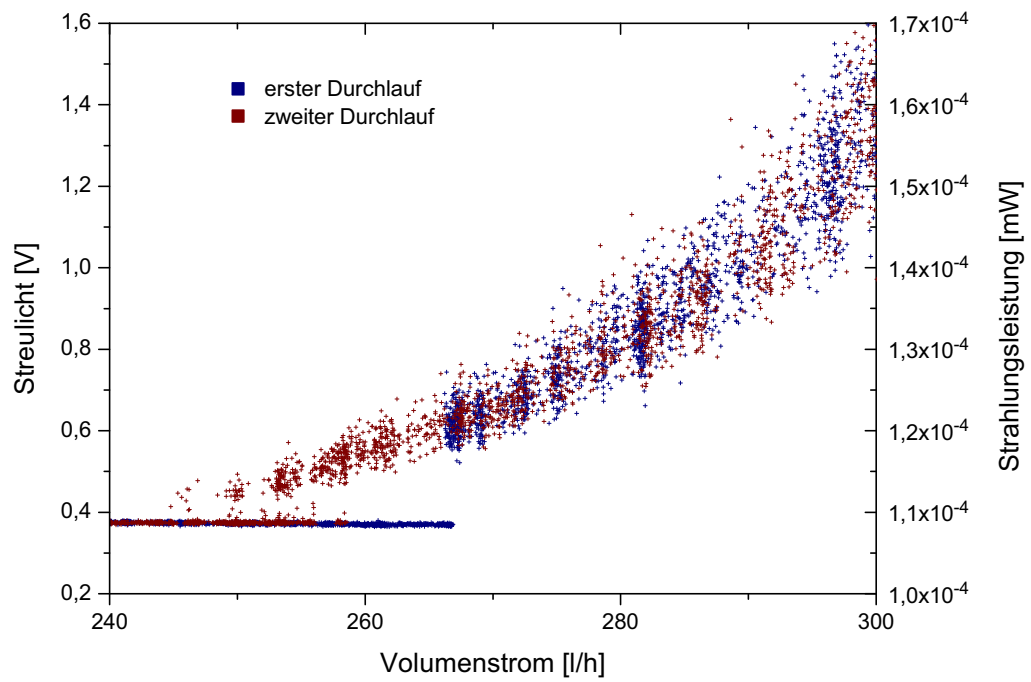


Abbildung 7.3.: Auswirkung von Blasenkeimen im Wasser

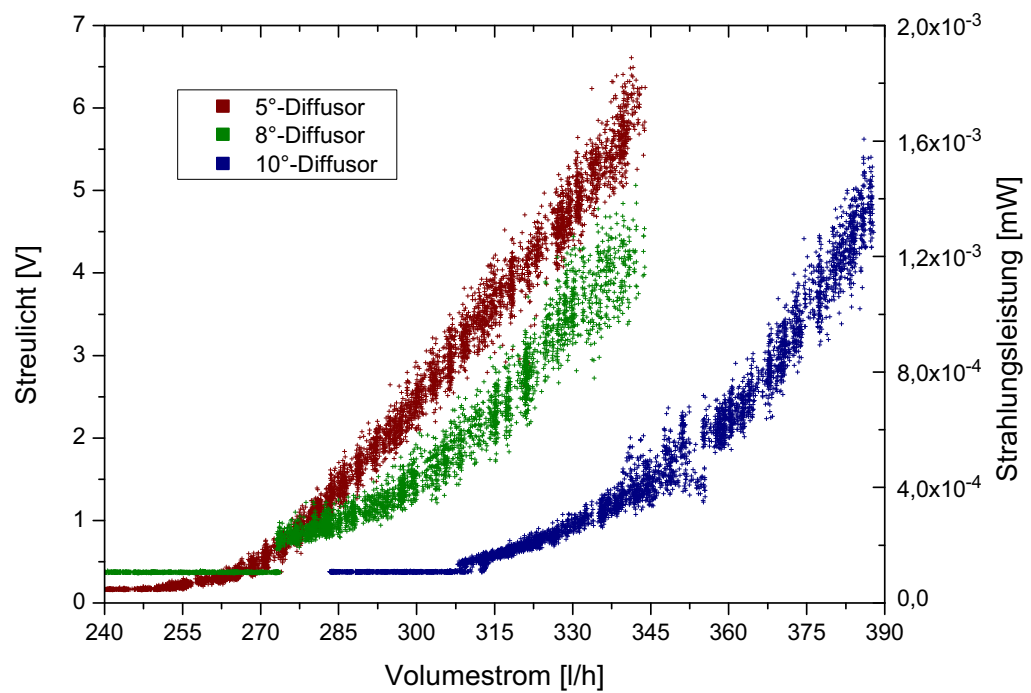


Abbildung 7.4.: Vergleich Diffusoröffnungswinkel

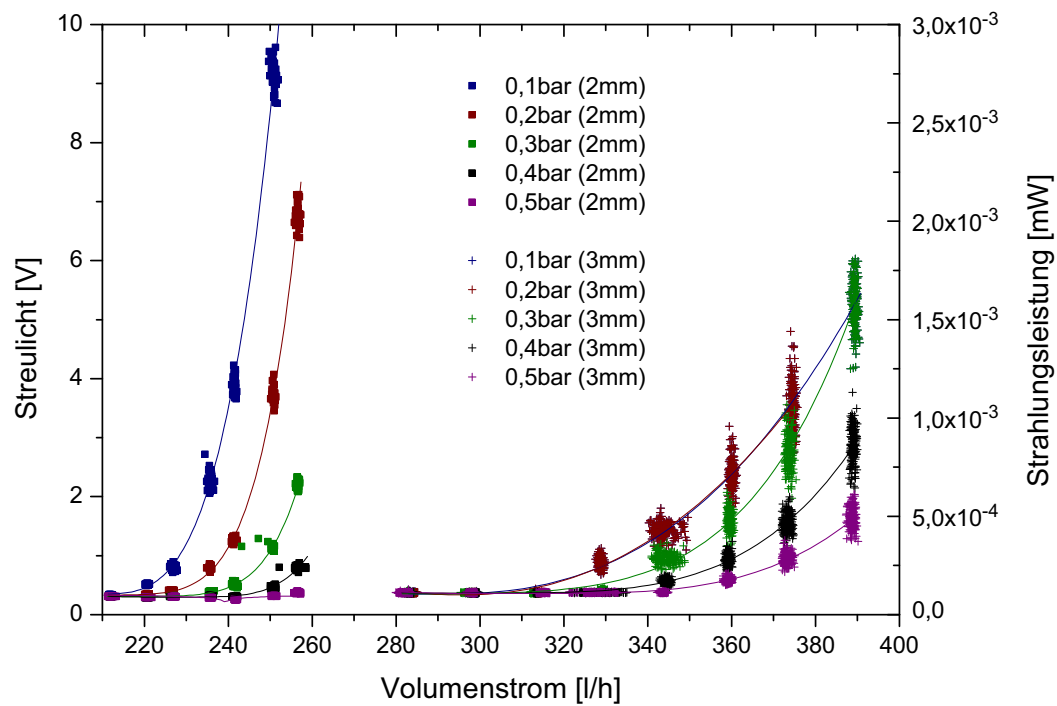


Abbildung 7.5.: Vergleich Strömungsquerschnitte und Gegendruck

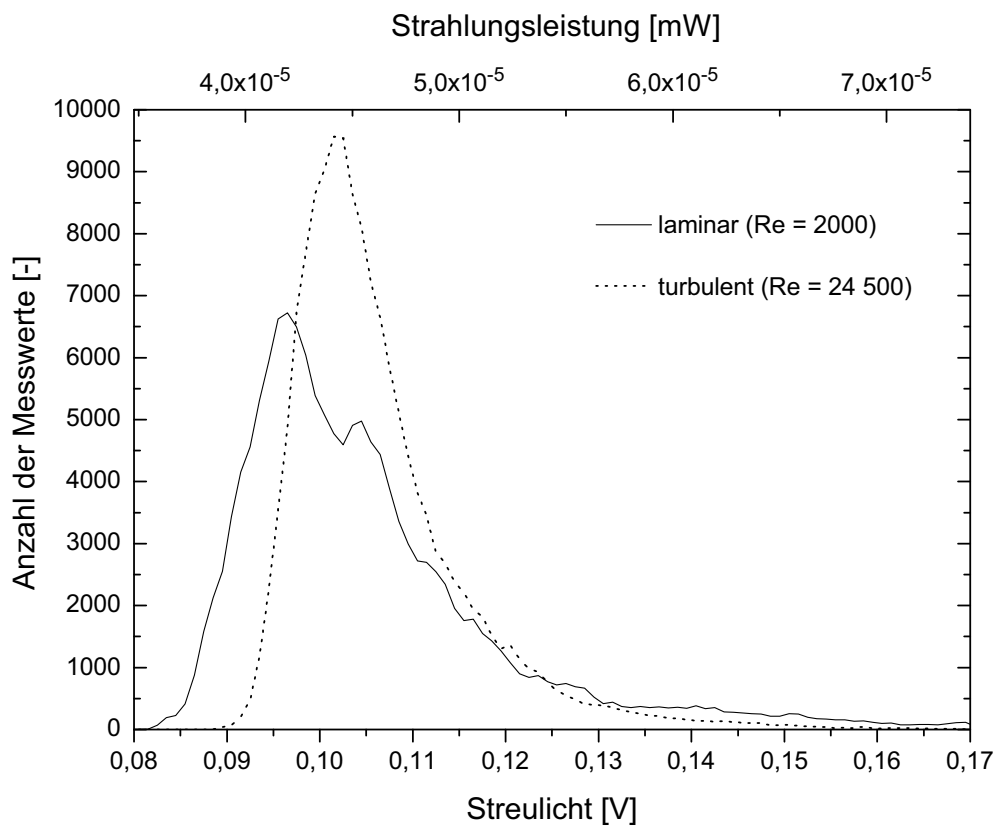


Abbildung 7.6.: Intensitätsverteilung für laminare und turbulente Strömung

7. Reaktor

Teil III.

Experimente und Ergebnisse

8. Partikel-Erzeugung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Partikelsuspensionen für zwei Zwecke benötigt, zum einen für die Kalibrierung der Streulichtmessung und zum anderen für die Validierung des Messverfahrens. Die Kalibrierung der Streulichtmessung kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen. Für den einen Weg benötigt man monodisperse und schmutzpartikelfreie Partikelsuspensionen mit bekannten optischen Eigenschaften sowie bekannter Konzentration und Partikelgröße. Mit diesen Daten kann man dann die erwartete Streulichtmenge berechnen. Die Alternative ergibt sich aus der unter 3.1 auf Seite 23 besprochenen Tatsache, dass es für nicht absorbierende Partikel eine vom Partikelsystem unabhängige Beziehung zwischen Extinktion und Streulicht gibt. Einzige Bedingung ist, dass diese Partikel sich wie Rayleighstreuverhalten, die Breite der Verteilung ist in diesem Rahmen irrelevant. Die Entscheidung für das zweite Verfahren, dessen Umsetzung unter 9.2 auf Seite 82 weiter beschrieben wird, fiel letztlich auf Grund der erreichten Qualitäten der Partikelsuspensionen. Hier sind vor allem die zu breiten Verteilungen und der zu dominante Anteil der Mikrometer-großen Störpartikeln zu nennen.

Da die ursprüngliche Zielsetzung des Projekts die Messung an ausfallenden anorganischen Partikeln vorsah, wurde in dieser Gruppe zuerst nach geeigneten Kandidaten gesucht. Nach dem Scheitern dieses Ansatzes wurden Mizellen und Mikroemulsionen mit einbezogen. Letztlich führten erst die Mikroemulsionen zum Erfolg. Durch Anfärben dieser Emulsionen war es dann auch möglich, die notwendigen Partikel für die Testmessungen zu erzeugen.

8.1. Anorganische Partikel

Arbeitsmaterial

Die Fällungsreaktionen, die in diesem Abschnitt beschrieben werden, laufen sehr schnell ab. Für solche Reaktionen kommt der Mischzeit eine entscheidende Rolle für die Produktqualität zu. Lange Mischzeiten führen dabei in aller Regel zu deutlich größeren Partikeln und deutlich breiteren Verteilungen. Deshalb wurden für diese Arbeiten verschiedene Durchflussreaktoren getestet. Auf Grund der Vorarbeiten lag die Verwendung eines DTR¹ nahe. Der für diese Zwecke verwendete Aufbau verfügt über eine Kolbenvorlage mit 100 ml Kapazität je Kanal. Als Antrieb dient eine umgebaute Zugprüfmaschine. Diese Lösung war vor allem durch ihren sehr großen Eduktverbrauch problematisch.

Die Überlegung, dass für eine Partikelgrößenmessung nur 1 ml Probe notwendig ist, führte zur Entwicklung eines Kleinstreaktors in Form eines Y-Mischers. Abbildung 8.1 zeigt die beiden Entwicklungsstufen dieses Reaktors. Er ist so konzipiert, dass er auf ein Standard-50 ml-Zentrifugenröhrchen aufgesteckt werden kann und zwei Anschlüsse für Spritzen mit Luerkonus besitzt. Da die Spritzen mit der Hand ausgedrückt wurden, führte die abgewinkelte Anordnung der Spritzen beim Typ I zu variablen Mischungsverhältnissen während des Versuchs. Deshalb werden die Spritzen beim Typ II in sehr geringem Abstand parallel angesetzt. Dadurch können die Kolben mit einer Hand gleichzeitig niedergedrückt

¹Funktionsweise siehe Kapitel 7

8. Partikel-Erzeugung

werden und so nahezu konstante Bedingungen gewährleistet werden. In der Regel kamen 1 ml-Feindosierspritzen zum Einsatz, die entsprechend den Chemikalienverbrauch deutlich reduzierten.

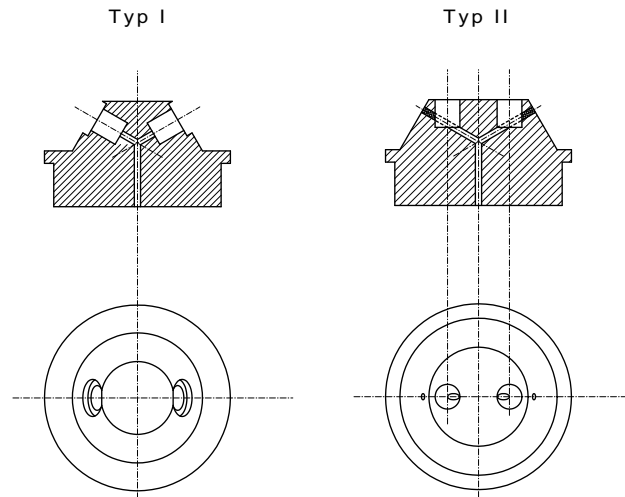
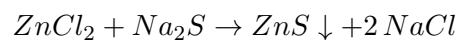


Abbildung 8.1.: Y-Mischer

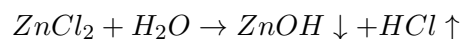
Die Partikelgrößenmessungen erfolgten mit einem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der dynamischen Lichtstreuung mit einer Rüststreuunganordnung. Das bedeutet, dass auch bei trüben Proben auf eine Verdünnung vor der Messung verzichtet werden konnte. Die Ergebnisse dieser Messungen und dementsprechend alle hier im Weiteren gemachten Angaben sind hydrodynamische Äquivalentdurchmesser.

Zinksulfid

Zinksulfid ist ein Halbleitermaterial mit einer Absorptionsschwelle im nahen UV-Bereich. Es sieht deshalb weiß aus. Nach Palik [30] beträgt $n' = 6 \cdot 10^{-6}$ bei $\lambda = 476 \text{ nm}$. Es kann deshalb für unsere Zwecke als nicht absorbierend eingestuft werden und ist vor allem für die Kalibrierung interessant. ZnS kann nach der Formel



gefällt werden. Zu beachten ist, dass beide Edukte in Lösung instabil sind. Zink fällt in Form von Zinkhydroxid nach der Formel



aus. Eine geringe Zugabe von Salzsäure behebt das Problem. Das Sulfid gasst in Form von Schwefelwasserstoff aus.

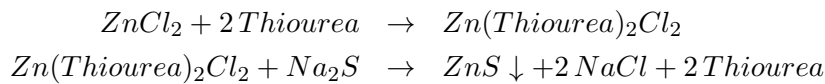


Dies kann man durch ein leicht alkalisches Milieu verhindern. Auf diese Art und Weise ausgefälltes Zinksulfid bildet aber nur sehr instabile Suspensionen. Deshalb wird häufig zu einer Stabilisierung mit Hilfe von Komplexbildnern gegriffen. Die Komplexe stabilisieren zum einen das Zink in der Lösung, zum anderen verbleibt ein Teil der Liganden auf der

Partikeloberfläche und führt dort zu einer sterischen Stabilisierung der Suspension. Teilweise tragen sie auch erheblich zur Oberflächenladung bei und bewirken so eine verstärkte elektrostatische Stabilisierung durch Doppelschichten.

Für die folgenden Experimente wurde, wenn nicht anders angegeben, folgendes Standardverfahren verwendet: Da die Suspensionsstabilität stark von der Partikel- und Resonanzkonzentration abhängig ist, wurde von der jeweils angegebenen Mutterlösung eine Verdünnungsreihe mit den Stufen 1:10, 1:100 und 1:1000 für die Fällungen verwendet. Alle Edukte wurden mit 0,2 µm-Spritzenfiltern vorbehandelt. Für die Reaktion wurde der Y-Mischer Typ II mit zwei 1 ml-Spritzen benutzt. In dem Zentrifugenröhrchen, welches zum Auffangen der Produkte verwendet wurde, wurden 20 ml vollentsalztes Wasser vorgelegt. Diese sofortige Nachverdünnung diente der Stabilisierung der Suspension. Die Messproben wurden ohne weitere Aufbereitung direkt aus dem Auffangbehälter gezogen.

Der erste getestete Komplexbildner war Thiourea. Informationen über Thiourea als Ligand finden sich bei Swaminathan und Irving [40]. Fällungsreaktionen werden beispielsweise bei Sun u. a. [39] vorgestellt. Sowohl Thiourea selbst als auch sein Zinkkomplex sind gut wasserlöslich. Die Reaktion läuft dann nach folgender Formel ab:

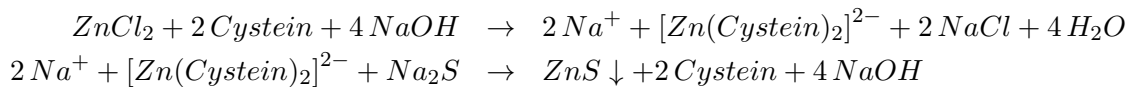


Die beiden Ausgangslösungen hatten folgende Zusammensetzung:

Lösung 1	<i>ZnCl₂</i>	0,53 mol/l
	<i>Thiourea</i>	1,06 mol/l
Lösung 2	<i>Na₂S</i>	0,41 mol/l

Zink liegt hier mit 30% Überschuss vor. Die Produkte waren durchweg klare Suspensionen. Die Partikelgrößen lagen zwischen 6 und 11 nm. Sie waren aber nur schwer messbar, da die Produkte nur extrem schwach streuten.

Der zweite in diesem Zusammenhang getestete Komplexbildner war Cystein. Derartige Fällungen finden sich z.B. bei Lau und Hsu-Kim [23]. Nähere Informationen zu den Komplexbildungseigenschaften von Cystein geben Shindo und Brown [36]. Die Fällungsreaktion läuft nach folgendem Muster ab:



Auffällig ist hier vor allem die umfangreiche Verschiebung von Wasserstoffionen. Bei der Bildung eines Komplexes werden vier H^+ frei, die dann für die Zersetzung wieder benötigt werden. Bereits die ersten Experimente legten den Schluss nahe, dass die damit einhergehenden pH-Verschiebungen zu einer unvollständigen Fällung führen. Es wurde deshalb versucht, dem durch den Einsatz der Puffersubstanz *HEPES*² zu begegnen. Die Zusammensetzung der Mutterlösungen ist dann die folgende:

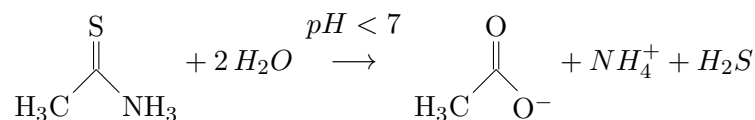
Lösung 1	<i>ZnCl₂</i>	0,25 mol/l
	<i>Cystein</i>	0,5 mol/l
	<i>NaOH</i>	0,5 mol/l
	<i>HEPES</i>	0,4 mol/l
Lösung 2	<i>Na₂S</i>	0,41 mol/l

²2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure

8. Partikel-Erzeugung

Die Verdünnungsreihen wurden auf 1:5, 1:50 und 1:500 angepasst, um die selbe Zinkkonzentration zu erhalten wie für die Thiourea-Experimente. Die erzeugten Partikel hatten Durchmesser von 2-3 nm. Das bedeutet mehr noch als für die Experimente mit Thiourea, dass sich diese Partikel für die DLS-Messungen häufig an der Grenze der Nachweisbarkeit befanden. Selbst kleinste Mengen an Schmutzpartikeln störten die Messungen erheblich. Filtrationsversuche mit einem 20 nm-Spritzenfilter führten auch zur Entfernung der Zielpartikel, ein Abzentrifugieren war mit der vorhandenen Technik³ nicht zu erreichen. Zumindest der Nachweis, dass sich Partikel gebildet hatten, gelang. Der Cysteinkomplex hat einen hydrodynamischen Durchmesser von etwa 0,5 nm.

Alle stabilen Suspensionen, die erzeugt wurden, hatten also das Defizit, dass sie für eine Kalibrierung deutlich zu schwach streuten. Daraus ergab sich die Idee, die Partikel nachträglich wachsen zu lassen. Die vorhandenen sehr kleinen Teilchen sollten dabei als Keim fungieren und bei geringen Übersättigungen gleichmäßig wachsen. Voraussetzung für ein solches Vorgehen ist die langsame Freisetzung einer Komponente gleichmäßig im gesamten Reaktionsraum. Für diesen Zweck wurde die Schwefelwasserstofffreisetzung bei der thermischen Zersetzung von Thioacetamid gewählt. Dieser Vorgang läuft wie folgt ab:



Für die Versuche wurde die Na_2S auf ein Zehntel reduziert, der Rest durch Thioacetamid substituiert. Die Ausgangslösungen waren wie folgt zusammengesetzt:

Lösung 1	<i>ZnCl₂</i>	0,25 mol/l
	<i>Cystein</i>	0,5 mol/l
	<i>NaOH</i>	0,5 mol/l
	<i>HEPES</i>	0,2 mol/l
Lösung 2	<i>Na₂S</i>	0,025 mol/l
	<i>Thioacetamid</i>	0,25 mol/l

Es kam nur die 1:5 Verdünnungsstufe zur Anwendung. Das Vorgehen war zuerst identisch mit den vorhergehenden Experimenten. Nach dieser ersten Fällungsstufe wurde die Probe vermessen und anschließend in der Messzelle des Partikelmessgerätes⁴ erwärmt. Dadurch war der Prozess beobachtbar.

Das typische Ergebnis eines solchen Experiments sah so aus, dass bereits bei der ersten Messung nach der Temperaturerhöhung eine deutliche Vergrößerung der Partikel zu beobachten war. Das Wachstum setzt sich danach zwar fort, kommt aber langsam zum Erliegen. Da Reaktionsgeschwindigkeiten in der Regel konzentrationsabhängig sind, ist dieses Ergebnis so zu erwarten gewesen. Es gab aber auch eine ganze Reihe von nicht erwarteten und zum Teil bis heute nicht erklärbaren Beobachtungen. So ist die erreichte Partikelgröße von der Temperatur abhängig. Für 50°C wurden 5,9 nm, für 55°C 6,4 nm und für 60°C 17 nm gemessen. Nähere Untersuchungen zeigten, dass diese Abhängigkeit sich auf die Temperatur beim ersten Temperatursprung bezieht. Erwärmt man danach weiter, so bleibt das weitere Wachstum deutlich unter den Partikelgrößen, die man bei sofortigem Erreichen der entsprechenden Temperatur erwarten würde. Interessant ist außerdem, dass es in einem Fall zu einer Latenzzeit von etwa 40 Minuten kam. Dieses Verhalten würde man eher bei homogener Keimbildung mit schwacher Übersättigung erwarten. Deshalb wurden

³maximal RZB=5000

⁴Das Gerät verfügt über einen eingebauten Thermostaten.

Vergleichsexperimente ohne Vorfällung mit Na_2S durchgeführt. Dabei entstanden aber Partikelgrößen zwischen 55 und über 300 nm. Wie zu erwarten, waren die Experimente auch nicht ansatzweise so reproduzierbar wie die mit Keimbildung.

Letztlich gab es noch Experimente mit einem stöchiometrischen Gehalt an Na_2S in der Vorfällung. Bemerkenswerterweise waren die Ergebnisse dieser Experimente praktisch gleich denen mit reduziertem Gehalt an Natriumsulfid. Dies lässt nur den Schluss zu, dass die erste Fällungsstufe grundsätzlich nicht sulfidlimitiert abläuft. Es drängt sich der Verdacht einer Zinklimitierung auf. Diese könnte auf einen Mangel an Wasserstoffionen bei der Komplexzersetzung zurückzuführen sein. Die Thioacetamidzersetzung liefert dann über H_2S Protonen für diesen Prozessschritt nach. Das wiederum würde bedeuten, dass der Puffer nicht wie gewünscht funktioniert.

Abschließend lässt sich sagen, dass insbesondere der Thioacetamid-Weg sehr vielversprechend für die Produktion von Kalibrierpartikeln ist. Was letztlich zum Abbruch der Arbeiten in diese Richtung geführt hat, ist die Tatsache, dass es nicht gelang, ausreichend saubere Proben zu erzeugen. Große Störpartikel lieferten immer mindestens die Hälfte des Streulichts. Abbildung 8.2 zeigt dieses Problem am Beispiel eines Wachstums bei 50°C. Das Verhältnis der Flächen der Kreise gibt das Verhältnis der beiden Komponenten innerhalb der jeweiligen Messung an. Im oberen Diagramm ist das Intensitätsverhältnis, im unteren das Volumenverhältnis dargestellt. Beide Diagramme zeigen dasselbe Experiment im zeitlichen Ablauf. Dazu kam, dass mit der Mikroemulsionsverdünnung, die in Abschnitt 8.3 beschrieben wird, ein wesentlich einfacher zu handhabendes Verfahren zur Verfügung stand.

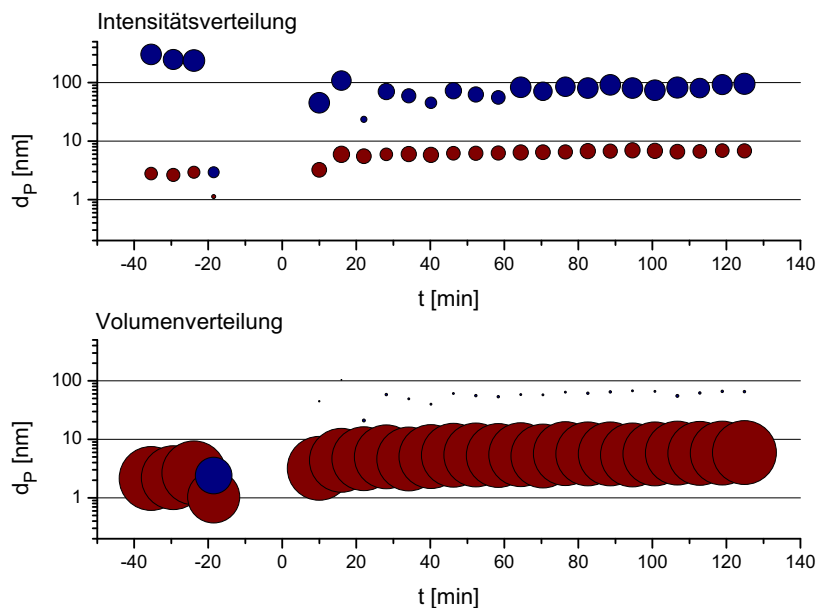


Abbildung 8.2.: Partikelwachstum durch Thioacetamidzersetzung

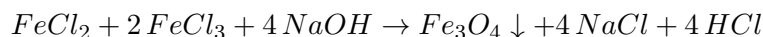
Andere Stoffe

Neben Zinksulfid wurden noch ein paar andere Stoffe teilweise nur kurz angetestet. Für die Validierung des Messverfahrens war insbesondere Bleisulfid interessant. Es besitzt eine Absorptionsschwelle im Infraroten und somit weit von der Messwellenlänge entfernt. Dies

8. Partikel-Erzeugung

erlaubt es Probleme mit den Quanten-Size-Effekten⁵, die ja bisher nicht kompensiert werden können, zu umgehen. Die für Zinksulfid erprobten Verfahren lassen sich leider nicht auf Bleisulfid übertragen. Der hier interessante Thioureakomplex existiert mit Blei nicht und der Cystein-Komplex ist nicht wasserlöslich.

Ein anderer für die Verfahrensvalidierung interessanter Stoff ist Magnetit. Nach Hoffmann [15] lässt er sich nach der folgenden Formel ausfällen:

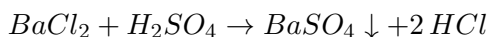


Die Arbeitsweise ist wieder gleich der für ZnS . Die Ausgangslösungen haben dabei folgende Zusammensetzungen:

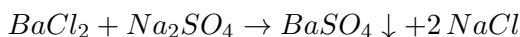
Lösung 1	$FeCl_2$	0,25 mol/l
	$FeCl_3$	0,5 mol/l
Lösung 2	$NaOH$	5 mol/l

Natriumhydroxid liegt dabei in 2,5-fachem Überschuss vor. Die Produkte sind insgesamt recht instabil, was aber für Messungen im Durchflussreaktor nur eine untergeordnete Rolle spielen würde. Die 1:10 Probe flockte im Versuch sofort aus und war deshalb nicht mehr messbar. Bei 1:100 ergibt sich eine klare braune Suspension, die erst nach Stunden ausflockt. Sofortige Messungen ergaben Partikelgrößen von etwa 30 nm. Für 1:1000 ist die Suspension visuell farblos und klar. Die Partikelgrößen liegen bei 10 nm.

Während der Vorarbeiten zu diesem Projekt wurden auch Experimente mit der Fällung von Bariumsulfat gemacht. Diese Versuche zielten hauptsächlich auf das Verhalten des DTR ab und wurden deshalb ausschließlich darin durchgeführt. Bariumsulfat kann wie folgt gefällt werden:



oder



Letztere Variante wird in der Literatur [19, 26] bevorzugt, hauptsächlich auf Grund der starken Korrosionswirkung von HCl . Die übliche Zusammensetzung der Edukte für die hier gemachten Experimente war:

Lösung 1	$BaCl_2$	0,75 mol/l
Lösung 2	H_2SO_4	0,5 mol/l

Dabei entstehen Primärpartikel um 30 nm, die allerdings sehr schnell bis auf mehrere hundert Nanometer agglomerieren. Bariumsulfat absorbiert über den gesamten sichtbaren Spektralbereich extrem wenig. In stabiler Form wäre es für die Kalibrierung deshalb gut geeignet. Innerhalb dieser Arbeit wurden die Fällungsprodukte aus ebendiesem Grund für die Beschichtung der Ulbrichtkugeln verwendet.

8.2. Mizellen

Für die Extinktionsmethode zur Kalibrierung der Streulichtmessung wären auch Mizellen denkbare Kandidaten für geeignete Streuzentren. Getestet wurden hier Natriumdodecylsulfat (SDS) und Tween 40. SDS bildet nach Llanos u. a. [24] linsenförmige Mizellen aus

⁵siehe Abschnitt Einzelpartikelstreuung unter 2.2

60-90 Molekülen, das entspricht zirka 4 nm. Durch diese geringe Größe streuen selbst konzentrierte Lösungen so wenig, dass sie für den hier angestrebten Zweck nicht geeignet sind.

Tween 40 bildet nach eigenen Messungen etwa 10 nm große Mizellen. Diese Größe ist über einen weiten Bereich nahezu konzentrationsunabhängig (10-100g/l). Diese Lösungen erweisen sich als intensive Rayleighstreuung. Leider fluoresziert Tween 40 bei blauer Beleuchtung stark. Es gibt dann gelbes Fluoreszenzlicht ab. Für Messungen mit rotem Licht wären solche Lösungen also geeignet, für blaues leider nicht.

8.3. Mikroemulsionen

Der Begriff Mikroemulsion bezeichnet eine thermodynamisch stabile Emulsion. Die Bezeichnung rührt von den meist extrem geringen Tropfengrößen her. Diese bewegen sich häufig im unteren Nanometerbereich, was dazu führt, dass diese Emulsionen sehr wenig Licht streuen. Dazu kann ein ausgeprägtes dependent Scattering⁶ kommen. In der Regel ist die Voraussetzung für das Zustandekommen von Mikroemulsionen die Kombination aus einem Tensid mit einem Cotensid in einem relativ engen Mischungsverhältnis- und Konzentrationsbereich. Wird dieser Bereich verlassen, so wird die Emulsion instabil und zerfällt.

Die hier verwendete Mikroemulsion nutzt Natriumdodecylsulfat (SDS) als Tensid und Pentanol als Cotensid. Eine detaillierte Untersuchung solcher Mikroemulsionen findet sich bei Llanos u. a. [24, 25]. Zur Herstellung werden zuerst 0,5 mol/l SDS und 1 mol/l Pentanol in Wasser aufgelöst. Da die SDS-Konzentration nahe der Sättigung ist, dauert dies meist eine gewisse Zeit. Außerdem werden große Mengen feiner Luftblasen mit eingemischt, so dass der Auflösungsprozess meist schlecht beobachtbar ist. Gibt man der Lösung etwas Zeit, so sedimentieren die Luftblasen nach oben aus und man erhält eine klare Flüssigkeit. Darin kann man jetzt bis zu 10% vol apolare Flüssigkeiten⁷ „auflösen“. Es handelt sich zwar eigentlich um ein Emulgieren, makroskopisch betrachtet sieht es aber wie ein in Lösung gehen aus. Hier wurden in 50 ml Tensidlösung 4,5 ml n-Decan zugesetzt. Es ergibt sich eine deutlich viskose, vollkommen klare Flüssigkeit. Sie streut tatsächlich so wenig, dass es nicht möglich ist, mit DLS die Tropfengröße zu bestimmen.

Durch Verdünnen mit Wasser verliert die Emulsion ihre thermodynamische Stabilität. Es kommt zu einem Anfangs sehr raschen, später deutlich langsamerem Wachstum. Die ersten möglichen Messungen ergeben 30-40nm. Das weitere Wachstum kann mit einer Funktion in der Form

$$d_P = a \cdot t^b \quad (8.1)$$

sehr gut angepasst werden. Abbildung 8.3 zeigt dieses Wachstum für unterschiedliche Verdünnungsverhältnisse. Es zeigt sich eine ausgesprochene Konzentrationsabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit. Außerdem scheint es einen Unterschied zwischen der Anfangsphase und dem späteren Wachstum zu geben. In der Anfangsphase gibt es offensichtlich ein Verdünnungsverhältnis, bei dem das Wachstum minimal wird. Später ist die Partikelgröße umso geringer je stärker verdünnt wird. Um diesen Befund abzusichern, wurden die Messungen mit Verdünnungen von 1:50 und 1:100 mehrfach wiederholt. Es zeigte sich, dass diese Prozesse sehr gut reproduzierbar sind, wie Abbildung 8.4 für eine 1:50 Verdünnung zeigt.

Diese Experimente wurden nach folgendem Schema durchgeführt. In einem Becherglas wurden 50 ml vollentsalztes Wasser vorgelegt. Da selbst kleine Blasen die anschließende

⁶siehe Abschnitt Partikelsysteme unter 2.2

⁷Der Prozess ist nicht unabhängig von der apolaren Komponente.

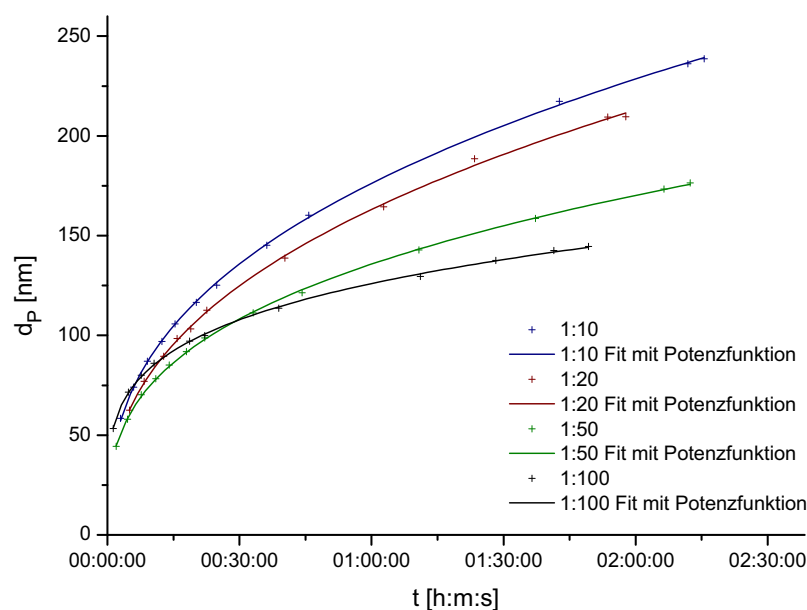


Abbildung 8.3.: Konzentrationsabhängigkeit des Partikelwachstums bei Mikroemulsionsverdünnung

Partikelmessung stören würden, wurde die Magnetrührerdrehzahl auf den höchsten Wert eingestellt, bei dem die Trombe noch keine Blasen in die Flüssigkeit hineinzieht. Die dem gewünschten Verdünnungsverhältnis entsprechende Menge Mikroemulsion wurde dann möglichst schnell mit einer Feindosierspritze zugegeben. Die Spitze der Spritze wurde dabei ins Wasser eingetaucht, wieder um Blasenbildung zu vermeiden. Sofort danach erfolgte die Probenahme und der Start der Partikelmessung mittels dynamischer Lichtstreuung. Der Zeitversatz zwischen Verdünnung und erster Messung ist nicht genau bestimmbar. Außerdem benötigen die Messungen eine gewisse Zeit, geben also genau genommen nicht den Zustand zu einem bestimmten Zeitpunkt wieder. Deshalb wurde dieser Zeitversatz bei der Kurvenanpassung bestimmt, indem iterativ ein Zeitbetrag zur Startzeit der ersten Messung hinzuaddiert wurde und anschließend die Kurve mit der besten Anpassung verwendet wurde. Die dabei bestimmten Beträge von 1,5 bis 2 Minuten sind durchaus plausibel. Alle Experimente ohne Farbstoff wurden mit derselben Charge Mikroemulsion durchgeführt.

Die Tropfen der Emulsionen, so wie sie bisher beschrieben wurden, können als nicht absorbierend angesehen werden. Sie sind deshalb für die Kalibrierung des Streulichtkanals geeignet. Im nächsten Schritt wurde angestrebt, dasselbe Verfahren auch für die Testmessungen anzuwenden. Dazu müssen die Partikel Licht absorbieren. Es wurde deshalb nach einem öllöslichen, im blauen Wellenlängenbereich absorbierenden (gelben bis roten) und nicht fluoreszierenden Farbstoff gesucht. Recherchen ergaben Alizarin, Curcumin, β -Carotin und Sudan II⁸ als Kandidaten. In Vorversuchen wurde der pulverförmige Farbstoff in 1 ml n-Decan mit einem Spatel eingerührt und anschließend der nicht aufgelöste Feststoff mit einem 200 nm PTFE-Spritzenfilter abgetrennt. Die mit dieser Methode hergestellten Lösungen werden im weiteren als gesättigte Lösungen bezeichnet und als Referenz für Konzentrationsangaben verwendet. Hier wurden sie anschließend visuell beurteilt. Dazu wurden sie in einer Küvette in den Messlaserstrahl gebracht.

Alizarin ist wenig in n-Decan löslich. Es ergibt sich eine gelbe Farbe. Die Absorption von

⁸Sudan II hier als leicht verfügbares Beispiel für die gesamte Sudan-Familie

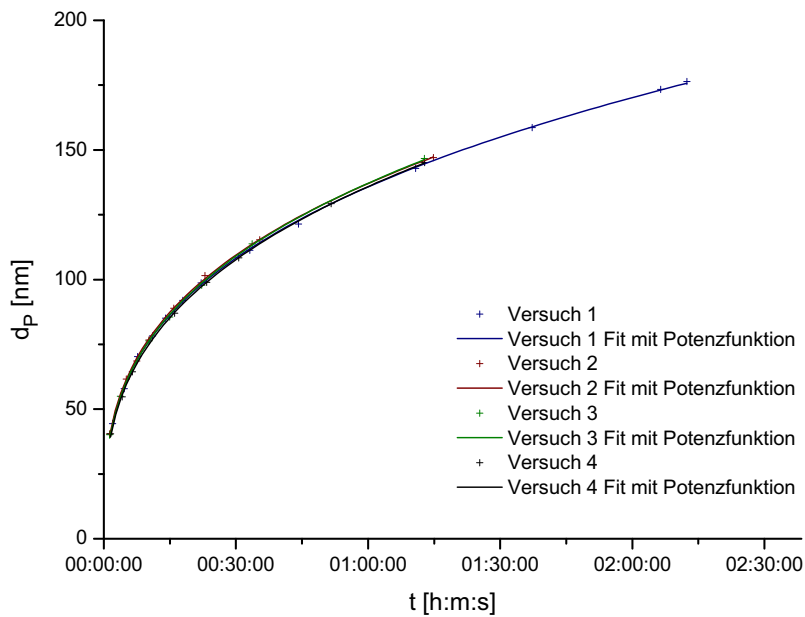


Abbildung 8.4.: Reproduzierbarkeit des Partikelwachstums bei Mikroemulsionsverdünnung

blauem Licht in der gesättigten Lösung ist nur gering. Curcumin ist nahezu unlöslich und ergibt nur eine blassgelbe Farbe. β -Carotin ist gut in n-Decan löslich und gibt eine intensiv orange Farbe. Im blauen Laserlicht ist Fluoreszenz sichtbar, der Strahl wird auf kurzer Strecke vollständig absorbiert. Nachteilig an β -Carotin ist seine aufwendige Handhabung, da es schon bei Raumtemperatur oxidationsanfällig ist. Mit diesem Farbstoff angefärbte Mikroemulsionen sind aber mindestens zwei Wochen uneingeschränkt, das heißt ohne messbaren Verlust an Absorptionsleistung, nutzbar. Sudan II ist gut löslich und ergibt eine tiefrote Lösung. Es absorbiert ähnlich stark wie β -Carotin. Fluoreszenz wurde in den Vorversuchen nicht beobachtet, später aber in sehr geringem Umfang doch nachgewiesen. Die Messung des Imaginärteils der Farbstofflösungen wird später unter 11.1 auf Seite 93 beschrieben.

Mit gesättigter β -Carotin- und Sudan-II-Lösung wurden Mikroemulsionen hergestellt. Damit wurden dann die Verdünnungsexperimente wiederholt. Es zeigte sich, dass diese Farbstoffe keinen nennenswerten Einfluss auf den Zerfall der Emulsionen haben.

8. Partikel-Erzeugung

9. Kalibrierung der Streulichtmessung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Bestimmung des Wertes von KC . Diese Größe wurde in Gleichung 3.66 auf Seite 30 definiert. Sie ermöglicht es, die gemessenen Spannungen oder Zählraten in P_S/P_0 umzurechnen. Die Kenntnis von KC ist also zwingende Voraussetzung für die weitere Auswertung. Zu beachten ist, dass KC für jede Kombination aus Küvette, Sensor und eventuell verwendetem Filter vor dem Sensor neu bestimmt werden muss. Diese Tatsache und der Umstand, dass anfangs noch kein praktikables Verfahren zur Verfügung stand, führten zu einem Zwischenschritt, der hier als relative Kalibrierung bezeichnet wird. Dieser Schritt diente der Bestimmung des Umrechnungsfaktors zwischen den beiden Streulichtsensoren und der optischen Dichte des Filters am Photomultiplier. Nebenbei boten diese Arbeiten Gelegenheit, die Messungen auf Plausibilität zu prüfen. Dadurch wurden eine Reihe technischer Probleme aufgedeckt und behoben.

Die eigentliche Bestimmung von KC wird dementsprechend dann als absolute Kalibrierung bezeichnet. Dieser Schritt ist prinzipiell auf zwei Wegen möglich. Die Referenzmaterialmethode geht von einer bekannten Suspension aus. Für diese kann P_S/P_0 berechnet werden und dann mit dem gemessenen SK auch KC . Dieses Verfahren stellt aber sehr hohe Ansprüche an die Qualität und Charakterisierung der Suspension. Man benötigt eine ausreichend enge Partikelgrößenverteilung, um sie als monodispers ansehen zu können. Neben den optischen Daten des Partikelmaterials und der Partikelgröße muss auch die Anzahlkonzentration bekannt sein. Diese lässt sich nur indirekt über die Volumenkonzentration und das Einzelpartikelvolumen bestimmen. Dadurch werden erhebliche Messungenauigkeiten verursacht. Auch die Bestimmung der Partikelgröße ist nicht unproblematisch. Genau genommen benötigt man hier einen Streuäquivalentdurchmesser. Mit den vorhandenen Mitteln ist aber „nur“ der hydrodynamische Äquivalentdurchmesser zugänglich. Über TEM-Aufnahmen wäre auch der Feret-Durchmesser zugänglich, welcher aber auch nur für Kugeln mit dem Streudurchmesser gleich ist.

Diese Erwägungen zeigen, dass die Referenzmaterialmethode sehr aufwändig ist. Da aber jede Modifikation des Versuchsaufbaus und die Alterung der Sensoren in regelmäßigen Abständen Neukalibrierungen erforderlich machen, wurde eine Erweiterung des Verfahrens in Erwägung gezogen. Dazu sollte in einem Kalibrierexperiment ein langzeitstabiler Standardstreuer mit vermessen werden. An diesen Standardstreuer werden sehr viel geringere Anforderungen gestellt als an das Referenzmaterial, da sein Streuquerschnitt aus dem Verhältnis der gemessenen Streulichtleistungen berechnet wird und nur für einen bestimmten Beobachtungswinkel bekannt sein muss. Dieser Standardstreuer könnte dann für die regelmäßigen Kalibrierungen eingesetzt werden. Es wurden polierte Kunststoffblöcke aus Polycarbonat und Polyacryl für diesen Zweck getestet. Diese sind aber wenig geeignet, da sie zu viele Inhomogenitäten enthalten, was zu einer schlechten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse führt. Außerdem hat diese Lösung den Nachteil, dass unterschiedliche Küvettenverluste nicht berücksichtigt werden können. Abschließend lässt sich sagen, dass die Referenzmaterialmethode hauptsächlich an dem Mangel an geeigneten Suspensionen scheiterte. Vor allem die notwendige Probensauberkeit konnte nie erreicht werden.

Die Extinktionsmethode hat den Vorteil, dass sie deutlich geringere Ansprüche an das streuende Material stellt. Es wird lediglich ein nicht absorbierender Rayleighstreuer benötigt. Die entwickelten Korrekturmethode weichen auch diese Anforderungen noch wei-

9. Kalibrierung der Streulichtmessung

ter auf. Partikelgröße, Verteilungsbreite und Konzentration sind weitgehend unerheblich. Mikroemulsionen bieten einfachen und reproduzierbaren Zugang zu derartigen Streuern. Unter diesen Umständen gibt es eine feste Beziehung zwischen P_T/P_0 und P_S/P_0 . Diese Beziehung wird auf Grund ihrer Verwendung in dieser Arbeit als Kalibrierfunktion f_K bezeichnet und durch Gleichung 3.24 definiert. Die Herleitung findet sich in Abschnitt 3.1 auf Seite 23. Die Extinktionsmethode unter Verwendung des Mikroemulsionszerfalls brachte jedoch auch neue Probleme mit sich. Das entstehende Material wurde schnell mehrfachstreuend und die Tropfengrößen verließen nach kurzer Messzeit den Rayleighbereich. Dazu mussten entsprechende Korrekturen entwickelt werden, die im Grundlagenteil unter 3.3 und 3.3 bereits eingeführt wurden.

9.1. Relative Kalibrierung

Das Ziel der relativen Kalibrierung besteht in der Ermittlung eines Umrechnungsfaktors für die Messwerte von Photomultiplier und Photodiode (SC_{PM}/SC_{PD}) sowie in der Bestimmung der optischen Dichte des optionalen Filters vor dem Photomultiplier. Diese Dichte wurde seitens des Herstellers mit $OD3 \pm 0,5$ nur recht ungenau angegeben¹. Nimmt man an, dass sich beide Sensoren linear verhalten und der Nullpunktsabgleich korrekt durchgeführt wurde, so ließen sich beide Größen aus jeweils einer einzigen Vergleichsmessung bestimmen. Aus diesem einfachen Vorgehen ergeben sich aber zwei Probleme. Zum einen ist es nicht möglich zu überprüfen, ob die eingangs getroffenen Annahmen tatsächlich korrekt sind, zum anderen wirken sich zufällige Messfehler eins zu eins auf das Ergebnis aus.

Tatsächlich wurde ursprünglich versucht, die genannten Größen aus einer Reihe von Einzelmessungen zu bestimmen. Diese zeigten, dass es eine nichtlineare Komponente in den Beziehungen geben musste. Diese konnte auf die Kathodendepolarisation des Photomultipliers² bei hohen Photonenströmen zurückgeführt werden. Abbildung 9.1 zeigt die daraus bestimmten optischen Dichten in Abhängigkeit von der theoretisch erwarteten Zählrate des Photomultipliers. Diese sind aus den gleichzeitigen Diodenmessungen berechnet. Die tatsächlich angezeigten Zählraten sind deutlich geringer. Die rote Linie gibt die später genauer gemessene optische Dichte an. Dieses Diagramm wird hier gezeigt, um die Einsatzgrenze des Photomultipliers zu verdeutlichen. Er kann bis zirka $2 \cdot 10^7 cps$ eingesetzt werden. Zur Prüfung darf der Anzeigewert aber ausdrücklich nicht herangezogen werden, weil dieser nicht mehr monoton mit dem Photoenstrom ansteigt. Daneben zeigte sich, dass der Photomultiplier für einen sinnvollen Einsatz bei den real auftretenden Photonenströmen zu empfindlich ist. Deshalb wurde eine zusätzliche Lochblende vor dem Filterrad angebracht. Dies geschah in Form eines mit einer heißen Stecknadel durchbohrten Streifens schwarzen Klebebands. Hier ist zu beachten, dass das ursprüngliche Ziel einer gleichen Beobachtungsgeometrie für Photomultiplier und Photodiode damit nicht mehr erreicht werden kann. Da für die späteren Messungen der Photomultiplier nicht benötigt wurde, ist dieses Problem bislang ungelöst.

Für die weiteren Messungen wurde das Konzept verfolgt, die Auswertung auf eine möglichst breite Basis zu stellen. Dies bezieht sich sowohl auf den Wertebereich der jeweils unabhängigen Größe als auch auf die Anzahl der verwendeten Datensätze. Für die relative Kalibrierung wurde dazu die Beleuchtungsleistung mittels der akustooptischen Zellen variiert. Außerdem wurden unterschiedliche Proben verwendet. Dies waren die schon angesprochenen Kunststoffblöcke aus Polycarbonat und Polyacryl sowie filtriertes Wasser. Die Abbildungen A.2 und A.3 im Anhang A zeigen beispielhaft den Ablauf solcher Experimen-

¹Es handelt sich um einen dekadischen Logarithmus!

²siehe Abschnitt 4.2 auf Seite 42

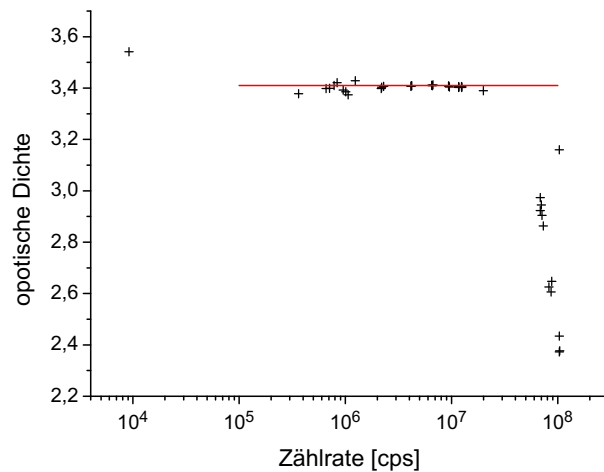


Abbildung 9.1.: Linearitätsgrenze Photomultiplier

te. Die Auswertung für eine Beleuchtung mit dem alten blauen Laser und ohne Verwendung des Filters vor dem Photomultiplier ist in Abbildung 9.2 zu sehen. Hier fällt auf, dass der Wert für SC_{PD}/SC_{PM} ³ zwischen $1,65 \cdot 10^{-7} V/cps$ und $1,99 \cdot 10^{-7} V/cps$ probenabhängig schwankt. Dieses Problem konnte bis zuletzt nicht geklärt werden. Möglicherweise ist es auf nicht isotropes Streuverhalten großer Inhomogenitäten im Material zurückzuführen.

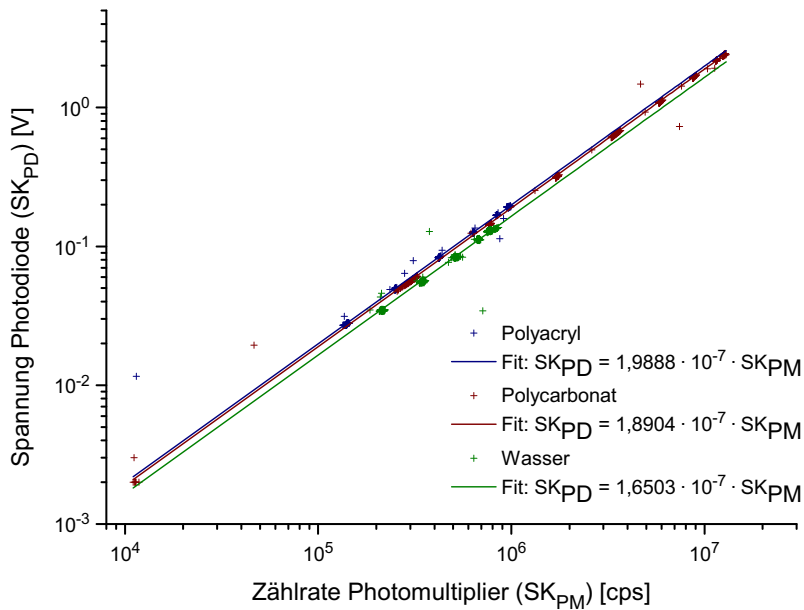


Abbildung 9.2.: Auswertung relative Kalibrierung

Die optische Dichte des Filters wurde auf ähnliche Art und Weise bestimmt. Hier wurde nur Wasser als Probe eingesetzt. Auf jeder Intensitätsstufe der Beleuchtung wurde mehrfach zwischen Filter und nicht Filter hin- und hergeschaltet. Der Verlauf des Experiments ist in Abbildung A.1 auf Seite 101 zu sehen. Die Auswertung ist in Abbildung 9.3 dargestellt. Die ermittelte optische Dichte liegt mit 3,41 im Rahmen des vom Hersteller

³aus Gleichung 3.60 gilt $SC_{PD}/SC_{PM} = SK_{PD}/SK_{PM}$

9. Kalibrierung der Streulichtmessung

angegebenen Toleranzbereichs von $3 \pm 0,5$. Da sich die Dunkelzählrate auf die Messungen mit Filter relativ mehr als 10^3 mal stärker auswirkt als auf die ohne Filter, kann diese auch aus diesem Experiment bestimmt werden. Der ermittelte Wert von 21 cps ist geringfügig besser als der im Datenblatt angegebene von 25 cps.

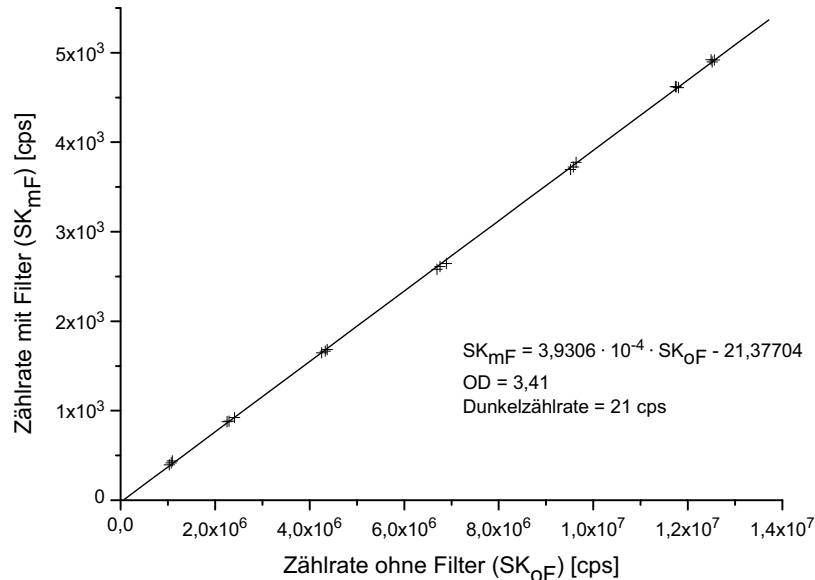


Abbildung 9.3.: Auswertung Optische Dichte

9.2. Absolute Kalibrierung

An dieser Stelle wird die experimentelle Durchführung der Kalibrierung der Streulichtmessung mit der Extinktionsmethode beschrieben. Im Theorieteil dieser Arbeit wurden die dazu notwendigen Grundlagen bereits gelegt. Das Verhalten von nicht absorbierenden Partikeln, welches zur Ableitung der Kalibrierfunktion (Gleichung 3.33) führt, wurde im Abschnitt 3.1 auf Seite 23 behandelt. Die notwendige Signalauswertung findet sich im Abschnitt 3.2 auf Seite 29. Die Berechnung der Zielgröße KC erfolgt nach Gleichung 3.66.

Für diese Experimente wurde in der Regel der Messaufbau für die nicht interferometrische Extinktionsmessung gemäß Abbildung 5.2 auf Seite 50 sowie 5.6a und 5.6b auf Seite 57 verwendet. Die Extinktionsmessungen wurden grundsätzlich gegen eine Referenzprobe durchgeführt, die vor, während und nach den eigentlichen Probenmessungen vermessen wurde. Dazu wurde entgastes, entsalztes und gefiltertes (200 nm) Wasser in einer baugleichen Küvette eingesetzt. Die Streulichtmessung erfolgte nur mit der Photodiode.

Die notwendigen Suspensionen wurden durch Mikroemulsionsverdünnung hergestellt. Dieses Verfahren wurde in Abschnitt 8.3 bereits besprochen. Es hat hier den Vorteil, dass selbstständig ein breiter Bereich von Extinktionen im Verlauf des Experiments abgefahren wird. Dies ermöglicht in der Auswertung eine Plausibilitätsprüfung und Fehleranalyse durchzuführen. In der Regel wurde eine Verdünnung von 1:50 verwendet. Dieser Wert wurde gewählt, weil er die längste Arbeitszeit mit Tropfengrößen im Rayleighbereich bietet. Da dieser Bereich trotzdem nach wenigen Minuten verlassen wird, wurde parallel immer eine Größenmessung durchgeführt. Für die Experimente wurden immer zwei Proben aus dem Verdünnungsgefäß gezogen. Eine (Messprobe) wurde so schnell wie möglich in den Versuchsaufbau eingebracht, um mit den Messungen für die Kalibrierung zu beginnen. Die

andere (Zweitprobe) wurde für die Partikelgrößenmessungen mit dynamischer Lichtstreuung genutzt, da anfangs die Wachstumsraten der Emulsion vergleichsweise hoch sind. Nach Ablauf der ersten 10-15 min ist die Versuchsführung einerseits nicht mehr so zeitkritisch, andererseits könnte es zu einem Auseinanderdriften der beiden Proben kommen, z.B. durch unterschiedliche Temperaturen. Deshalb wurden dann die Partikelgrößenmessungen an der Messprobe durchgeführt. Die dafür benötigte Zeit wurde für Extinktionsmessungen an der Referenzprobe genutzt. In den Diagrammen fallen diese Zeiträume als Unstetigkeiten oder Lücken auf.

Die Auswertung der Experimente soll hier am Beispiel von zwei Versuchen besprochen werden. Die Messbedingungen für beide waren annähernd gleich. Verwendet wurden 10x10 mm Küvetten. Der einzige Unterschied bestand in der verwendeten Verdünnung, ein Versuch wurde mit der Standardverdünnung 1:50 durchgeführt und der andere mit 1:200. Als Ergebnis erwartet man nun für beide Experimente denselben zeitlich konstanten Wert für KC . Abbildung 9.4 zeigt das tatsächliche Resultat der beiden Versuche ohne weitere Korrekturmaßnahmen. Es fällt sofort auf, dass die Werte für KC weder konstant noch für beide Versuche gleich sind. Da der Rayleigh-Bereich offenbar überschritten wurde, wurde zuerst eine Mie-Korrektur, wie in Abschnitt 3.3 auf Seite 30 beschrieben, durchgeführt. Hier muss nur die Asymmetrie berücksichtigt werden, da der Betrag des integralen Streuquerschnittes der Partikel hier ja unerheblich ist. Abbildung 9.5 zeigt das Ergebnis. Das angestrebte Ziel wurde offenbar noch nicht erreicht. Der grundsätzliche Verlauf der beiden Kurven ähnelt sich aber schon deutlicher als in Abbildung 9.4. Man bemerkt aber, dass größere Partikel einen ähnlichen Störeffekt haben wie eine höhere Konzentration. Diese Beobachtung führt auf die Vermutung, dass das Experiment durch Mehrfachstreuung beeinflusst wird. Abbildung 9.6 zeigt das Ergebnis einer Mehrfachstreuungskorrektur, wie sie in Abschnitt 3.3 auf Seite 33 beschrieben ist. An dieser Stelle muss ausdrücklich noch einmal auf die dort diskutierten Limitierungen des Verfahrens hingewiesen werden. Es fällt sofort eine deutliche Reduzierung des Abstandes beider Messwertreihen auf. Auch der Abfall der Werte zu höheren Partikelgrößen ist deutlich geringer. Entscheidend ist jedoch, dass es einen Bereich gibt, in dem beide Reihen übereinander liegen und nahezu konstant sind. Dieser Bereich zwischen etwa 55 und 80 nm kann für eine Auswertung herangezogen werden. Der Bereich darunter repräsentiert die Anfangsphase der Experimente, in der es offenbar noch eine inhomogene Verteilung der Tropfen gibt. Darüber versagt die Mehrfachstreuungskorrektur wahrscheinlich auf Grund der Nichtberücksichtigung des Mie-Verhaltens, insbesondere der Vorwärts-Rückwärts-Asymmetrie, in diesem Verfahren. Da die dünnere Emulsion weniger mehrfachstret, fällt dieser Fehler dort auch entsprechende weniger ins Gewicht. Für den genannten Auswertebereich ergeben sich dann folgende Ergebnisse (Unsicherheiten für dreifache Standardabweichung angegeben):

1:50-Experiment	$KC = 1,596 \cdot 10^{-5}$	$\pm 1,1\%$
1:200-Experiment	$KC = 1,610 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,37\%$
kombiniert	$KC = 1,600 \cdot 10^{-5}$	$\pm 1,26\%$

Im Anhang A finden sich in Abbildung A.4 und A.5 beispielhaft die Rohdaten zu diesen Experimenten. Abbildung A.6 zeigt einen Vergleich der beiden hier vorgestellten Versuche mit zwei Versuchen bei denen eine Halbmikroküvette⁴ eingesetzt wurde. Beide Versuche fanden unter gleichen Bedingungen mit einer Emulsionsverdünnung von 1:50 statt. Augenfällig ist für die Halbmikroküvetten eine deutlich längere Einschwingzeit. Durch die deutlich Reduzierung der Auswirkungen der Mehrfachstreuung zeigen sich jedoch danach

⁴4x10 mm, 10 mm in Durchgangsrichtung ausgerichtet

9. Kalibrierung der Streulichtmessung

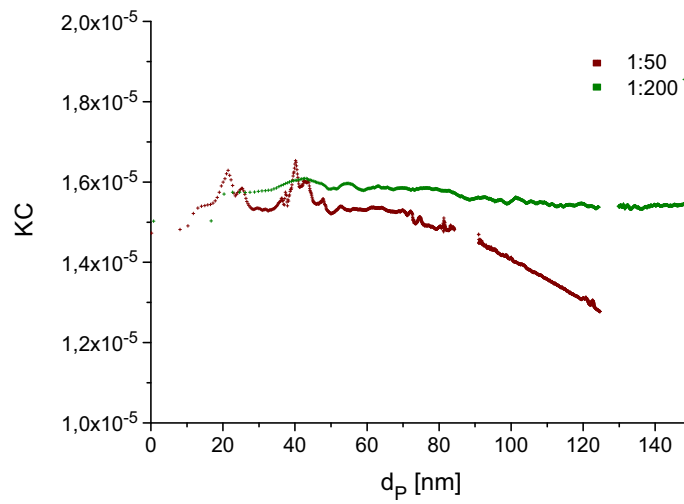


Abbildung 9.4.: Ergebnis unkorrigiert

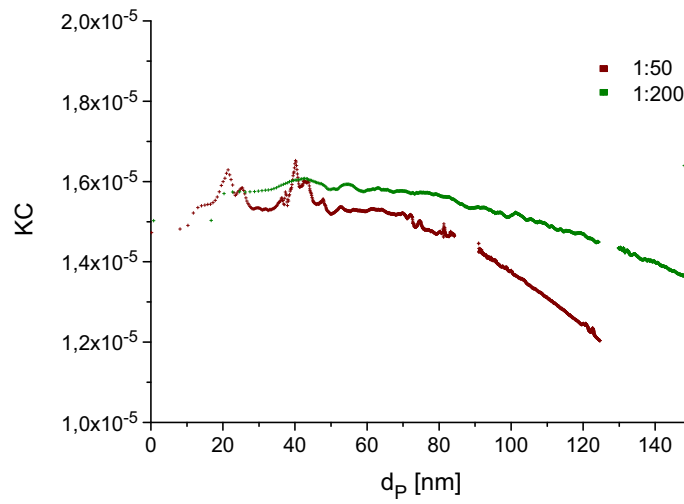


Abbildung 9.5.: Ergebnis mie-korrigiert

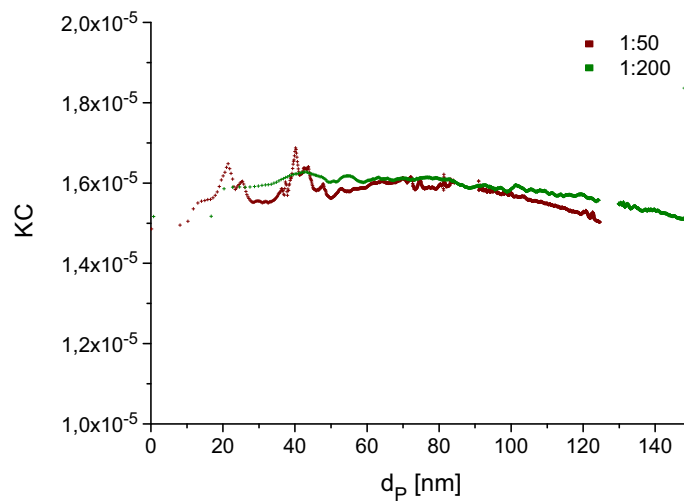


Abbildung 9.6.: Ergebnis mie- und mehrfachstreuungskorrigiert

bis zum Ende des Versuchs konstante Werte für KC . Außerdem zeigt sich hier deutlich, dass andere Küvetten auch zu anderen Werten für KC führen, auch wenn die Unterschiede zwischen beiden Typen recht gering sind. Ausgewertet wurde hier der Bereich zwischen 100 und 140 nm mit folgenden Ergebnissen (Unsicherheiten wieder für dreifache Standardabweichung angegeben):

Experiment 1	$KC = 1,679 \cdot 10^{-5}$	$\pm 1,89\%$
Experiment 2	$KC = 1,680 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,82\%$
kombiniert	$KC = 1,679 \cdot 10^{-5}$	$\pm 1,47\%$

Abbildung A.7 zeigt den Verlauf von P_T/P_0 über die Partikelgröße für die bisher angesprochenen Experimente. Ergänzend ist hier ein Versuch dargestellt, bei dem die Extinktion interferometrisch gemessen wurde. Wie bereits unter 5.1 dargestellt, wird die interferometrische Extinktionsmessung grundsätzlich nicht durch Mehrfachstreuungseffekte beeinflusst. Man erkennt, dass die Ergebnisse im Rahmen der normalen Streuung der Experimente liegen. Das heißt, dass der Extinktionskanal während dieser Versuche noch nicht signifikant durch die Mehrfachstreuung beeinflusst wurde, obwohl die Streulichtmessung teilweise schon unkorrigierbar gestört wurde. Dieser Befund wirft natürlich die Frage auf, ob der beträchtliche Aufwand, der für die interferometrischen Messungen betrieben werden muss, gerechtfertigt ist.

9. Kalibrierung der Streulichtmessung

10. Signalstabilität und Kalibrierung der Extinktionmessung

Jede Messgröße wird von zwei Faktoren beeinflusst. Auf der einen Seite steht das Geschehen, welches beobachtet werden soll, in unserem Fall also der Fällungsprozess in der Messküvette. Auf der anderen Seite steht eine Gruppe von Prozessen, die man unter dem Begriff Störungen zusammenfassen kann. Dies können stochastische Phänomene wie das thermische Rauschen eines Sensors oder auch deterministische Prozesse wie Änderung der Strahlungsleistung einer Lichtquelle bei Temperaturänderungen sein. Dominieren die nicht vorhersagbaren und nicht kompensierbaren Störungen auf die Messgröße, so ist der Zielprozess nicht beobachtbar. Andererseits bedeutet das natürlich auch, dass mittels einer stabilen Probe die Störeinflüsse separat beobachtet und quantifiziert werden können. Im Rahmen dieser Arbeit haben diese Überlegungen vor allem für die Messung der Extinktion im Bereich hoher Transmission¹ besondere Bedeutung. In Abschnitt 3.2 auf Seite 27 wurden bereits theoretische Überlegungen angestellt, wie Störungen kompensiert werden können. Dieses Konzept ist aber nur anwendbar, wenn die Störung im Lichtweg vor dem ersten Strahlteiler eingetragen wird. In diesem Kapitel sollen die aufgetretenen Phänomene dargestellt und Lösungsansätze aufgezeigt werden.

Das zweite Thema soll hier die Kalibrierung der Extinktionsmessung sein. Nimmt man an, dass ein ausreichend guter Nullpunktsabgleich stattgefunden hat und dass die Sensoren ausreichend linear ansprechen, ist ein solcher Arbeitsschritt eigentlich nicht notwendig. Er bietet jedoch eine gute Gelegenheit, Fehlerquellen zu identifizieren und gemachte Annahmen zu verifizieren.

10.1. Interferometrische Messmethode

In der Einleitung zu Kapitel 5 wurde bereits ausgeführt, dass ursprünglich vorgesehen war, auch im Bereich hoher Transmissionen interferometrisch zu messen. Dazu sollten die im Abschnitt 3.2 besprochene Stabilisierungsmethode auf diese Signale angewendet werden. Hierzu wurde das Lock-in-Messgerät im Zweikanalbetrieb benutzt. Eine Erläuterung zu dieser Betriebsart findet sich unter 4.4 auf Seite 47. Die Abbildung A.8 auf Seite 108 zeigt den Signalverlauf eines solchen Experiments für den Mess- und Referenzkanal. Es fällt sofort auf, dass die beiden interferometrisch gemessenen Kurven zwar einen grob ähnlichen Verlauf haben, aber nicht wie erwartet parallel liegen. Der grundsätzliche Signalanstieg rührt hier daher, dass mit einem kalten Laser gestartet wurde und dieser eine gewisse Zeit benötigt, um seine volle Leistung zu erreichen. Offensichtlich gibt es hier aber noch eine weitere Einflussgröße. Dies wird besonders am Verlauf des hier gleichzeitig gemessenen Gleichspannungsanteils des Referenzkanalsignals deutlich. Das dafür genutzte Messgerät ist zu träge, um der verwendeten Arbeitsfrequenz von 10 kHz zu folgen. Die Messungen repräsentieren deshalb nur die mittlere Strahlungsleistung am Sensor des Referenzkanals. Es wird offensichtlich, dass sich während des Experiments der Modulationsgrad des Signals

¹siehe Abschnitt 3.1 auf Seite 19

10. Signalstabilität und Kalibrierung der Extinktionmessung

änderte und dass diese Änderung offenbar für beide Sensoren weitgehend unabhängig voneinander ist. Während der Messung war keine Probe eingesetzt.

Einen Hinweis auf die Ursache dieses Phänomens lieferte die versuchte Kalibrierung der interferometrischen Extinktionsmessung. Dazu wurden kommerziell angebotene Filter vom Typ Hellma 666-F3 und 666-F4 verwendet. Sie sind für die Kalibrierung von Photometern gedacht und bestehen aus getönten, also absorbierenden, Glasplatten in einer 10x10 mm Metallfassung. Die Glasplatte der 666-F4 ist etwas dicker als die der 666-F3. Die vom Hersteller angegebenen Werte (näheres siehe Abschnitt 10.2) konnten nicht reproduziert werden. Es stellte sich darüber hinaus heraus, dass der auftretende Fehler von der Größe des Sensors abhängig ist. Abbildung 10.1 zeigt diesen Zusammenhang. Es wurden die Dioden S5971 bis S5973² verwendet. Da größere Empfänger empfindlicher gegenüber Justagefehlern sind als kleinere³, kann man daraus schließen, dass hier ein Dejustageeffekt eingetreten ist. Dieser Dejustagefehler kann aber auch von kleinen Emissionswinkeländerung des Lasers während der Aufwärmphase, Temperaturänderungen der Frequenzschieber oder durch Kriechverhalten der elastischen Lager der Spiegel und Strahlteiler verursacht werden und dadurch die Schwankungskompensation der interferometrischen Messungen stören.

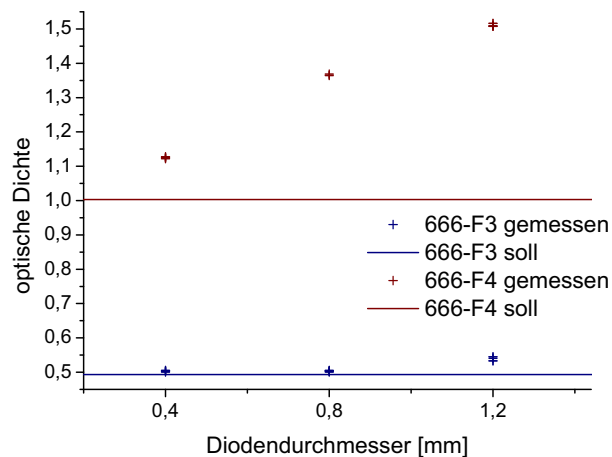


Abbildung 10.1.: Wirkung der Diodengröße auf Messfehler bei interferometrischer Extinktionsmessung

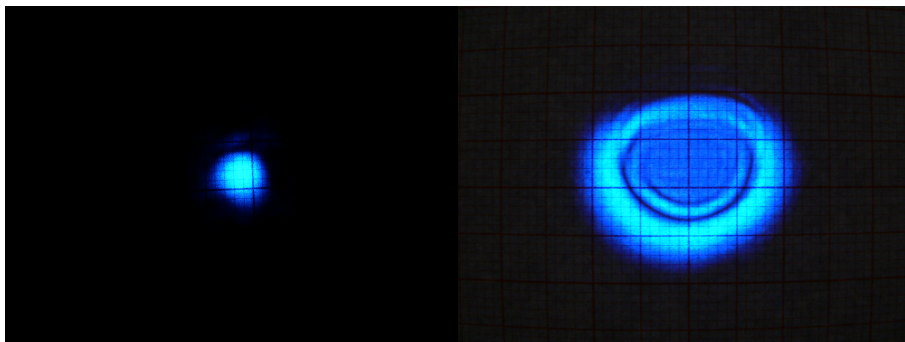


Abbildung 10.2.: Beugungserscheinungen an Farbstofflösungen

²siehe Tabelle 4.1 auf Seite 42

³siehe „Justageverfahren“ im Abschnitt 5.1 auf Seite 55

Bei dem Versuch, die interferometrische Extinktionsmessung auch für die Bestimmung des Imaginärteils des Brechungsindex von angefärbten n-Decan zu verwenden⁴, zeigte sich auch eine grundsätzliche Anwendungsgrenze des Messverfahrens. Die erheblichen Messfehler ließen sich auf eine deutliche Strahlaufweitung durch die Probe zurückführen. Abbildung 10.2 zeigt links den Laserstrahl ohne Probe auf Millimeterpapier projiziert, links mit einer β -Carotin-Lösung in n-Decan, 1:32 gegenüber der gesättigten Lösung verdünnt, mit 10 mm Weglänge in der Lösung. Man erkennt die Ausbildung eines nahezu ringförmigen Beugungsbildes. Beobachtungen des Interferenzsignals bei niedrigen Frequenzen, wie bei der Justage beschrieben, legen den Schluss nahe, dass es auch zu einer sphärischen Verformung der Wellenfront kommt. Folgende Tabelle gibt einen kurzen Überblick über die gemachten Versuche.

Phänomen tritt auf:	Phänomen tritt nicht auf:
β -Carotin in n-Decan	Eriochromschwarz T in dest. Wasser
Sudan II in n-Decan	reines n-Decan
Sudan II in Aceton	reines Aceton
Eriochromschwarz T in Aceton	

Man könnte mit aller gebotenen Vorsicht also darauf schließen, dass mit dieser Störung immer zu rechnen ist, wenn ein absorbierender Stoff in einem nicht allzu polaren Lösungsmittel gelöst ist. Außerdem zeigte sich, dass die Aufweitung umso stärker ausfällt, je höher die Konzentration des Farbstoffs ist und je größer die Weglänge in der Farbstofflösung ist. Im Rahmen dieser Arbeit konnte keine Erklärung gefunden werden, auch nicht für die offensichtliche Asymmetrie des Beugungsbildes. Eine Verdrehung oder eine Keilförmigkeit der Küvette konnte hier als Ursache ausgeschlossen werden. Wichtig ist hier festzustellen, dass für derartige Stoffkombinationen eine interferometrische Extinktionsmessung in der Regel nicht möglich ist. Ein nicht interferometrische Extinktionsmessung setzt ausreichend große Empfängeraperturen voraus.

10.2. Nicht interferometrische Messmethode

Ziel der nicht interferometrischen Extinktionsmessmethode war es, von Anfang an eine höchstmögliche Stabilität zu erreichen, um so auch kleinste Lichtverluste messen zu können. An dieser Stelle sollen zuerst einige der identifizierten Störquellen in loser Reihenfolge dargestellt werden, um dann zu die erreichte Leistungsfähigkeit zu zeigen. Abschließend wird noch die Kalibrierung dargestellt.

Der erste Effekt geht auf einen unter 4.1 nicht mit aufgeführten und nur kurzzeitig verwendeten unpolarisierten HeNe-Laser zurück. Er soll hier trotzdem der Vollständigkeit halber mit beschrieben werden, weil er ein Beispiel für eine rechnerisch nicht kompensierbare Störung darstellt, die durch einen geeigneten Versuchsaufbau vermieden werden muss. Ein Ausschnitt einer Messreihe an diesem Laser ist in Abbildung A.11 im Anhang A zu sehen. Hier tritt ein streng gegenläufiges Muster auf. Dieses lässt sich darauf zurückführen, dass das Teilungsverhältnis der Strahlteiler eine geringe Polarisationsabhängigkeit aufweist und dass das Verhältnis der beiden Polarisationsrichtungen im Licht dieses Lasers nicht zeitlich konstant ist. Werden, wie in dieser Arbeit geschehen, in einem Experiment mehrere Strahlteiler eingesetzt, so wird dieses Störung je nach Ausrichtung entweder verstärkt oder teilweise aufgehoben. Dieser Fakt erschwert unter Umständen die Fehleranalyse, da die Gegenläufigkeit dann nicht auffällt.

⁴Verfahren wird unter 11.1 auf Seite 93 beschrieben

10. Signalstabilität und Kalibrierung der Extinktionmessung

Das nächste Problem war auf einen technischen Defekt an einem Laser zurückzuführen. In Abbildung A.9 sind die Schwankungen von Mess-, Referenz- und Streulichtkanal relativ zum jeweiligen Mittelwert der Messreihe aufgetragen. Man erwartet, dass alle drei Kurven zumindest parallel verlaufen. Statt dessen beobachtet man neben großräumigen völlig asynchronen Schwankungen auch eine sinusähnlich Komponente. Diese Komponente tritt dann auch noch phasenversetzt an den einzelnen Sensoren auf. Das Phänomen konnte nicht endgültig aufgeklärt werden, jedoch gibt es eine plausible Vermutung. Im Rahmen einer Reklamation wurde von Hersteller ein Spektrogramm des Lasers erstellt. Es zeigt neben der Hauptwellenlänge von 473,235 nm noch einen zweiten schwächeren longitudinalen Mode bei 473,25 nm. Die Überlagerung dieser beiden Mode ergibt eine räumliche Schwebung mit etwa 15 mm Wellenlänge, sodass an unterschiedlichen Sensoren durchaus unterschiedliche Phasenlagen beobachtbar sein können. Die zeitlichen Änderungen müssten dann auf eine räumliche Verschiebung dieser Schwebung zum Beispiel durch Erwärmung von Komponenten im Aufbau zurückgehen.

Abbildung A.10 zeigt auf den ersten Blick etwas ganz Ähnliches. Hier liegen aber phasengleiche Schwingungen vor. Es handelt sich also um eine zeitliche Modulation des Signals. Auch hier ist der Mechanismus nicht ganz geklärt und auch ein Zusammenhang zwischen dieser und der im vorigen Absatz geschriebenen Störung kann nicht ausgeschlossen werden. Gesichert ist jedoch, dass der Effekt auf Reflektionen an den akustooptischen Frequenzschiebern zurückgeht. Ob es sich dabei um Rückreflektionen in den Laser oder um Mehrfachreflektionen innerhalb der optischen Kristalle handelt, konnte nicht geklärt werden. Ein leichtes Verdrehen der Bauelemente um die Querachse, das heißt um die Richtung der Schallausbreitung, sodass kein Effekt auf die Funktion auftritt, beseitigt die Störung. Ihr Auftreten ist im Übrigen unabhängig davon, ob die Frequenzschieber ein- oder ausgeschaltet sind.

Sind solche offensichtlichen Störungen beseitigt, zeigt sich, dass es daneben noch subtilere und vor allem weniger reproduzierbare gibt. Im Laufe der Optimierung des Aufbaus zeigte sich, dass dies vor allem Blendeneffekte sind. Diese gehen nicht nur von Engstellen im Strahlengang aus, sondern auch von zu kleinen Sensoraperturen. Ursache ist, dass weder die radiale Position noch das radiale Profil des Laserstrahls zeitlich konstant sind. Derartige Änderungen erzeugen dann zeitlich variable Abschattungs- und Beugungseffekte. Sensorseitig wurde dem durch Einsatz von Ulbrichtkugeln⁵ begegnet. Bei diesen wurde die Eingangsöffnung so bemessen, dass in jedem Fall der gesamte Strahlquerschnitt aufgenommen wird. Die Ulbrichtkugeln allein brachten aber noch keinen entscheidenden Fortschritt. Es zeigte sich, dass die Blenden vor und hinter der Messkammer ebenfalls zu klein bemessen waren. Abbildung A.13 zeigt einen Versuch mit den ursprünglichen Messkammerblenden. Die Standardabweichung des stabilisierten Signals beträgt hier $1,0 \cdot 10^{-3}$. Die Signalstabilisierung bringt hier eine Verbesserung um den Faktor 2,3. Zum Vergleich zeigt Abbildung A.14 einen Versuch unter sonst gleichen Bedingungen mit entfernten Messkammerblenden. Hier beträgt die Standardabweichung $2,2 \cdot 10^{-4}$. Die Kompensationsrechnung verbessert die Stabilität um den Faktor 50. Der Anteil an Störungen, die erst nach dem ersten Strahlteiler eingeführt wurden, wurde durch diese Maßnahme also signifikant reduziert. Daraufhin wurden neue Messkammerblenden eingebaut, die nun auch wechselbar sind, ohne die Grundstruktur des Experiments zu zerlegen. Dabei wurde der Blendendurchmesser von 2,5 auf 5 mm erhöht.

Schließlich stellt sich noch die Frage, in welchem Umfang die Messelektronik die erreichbare Signalstabilität begrenzt. Um dies zu klären, wurden Experimente durchgeführt, bei denen die beiden Sensoren dicht nebeneinander installiert auf eine diffus reflektieren-

⁵siehe 4.2 auf Seite 44

de Fläche gerichtet waren. Der Abstand zu dieser Fläche wurde möglichst groß gewählt, sodass beide Sensoren nahezu das gleiche Gesichtsfeld hatten. Abbildung A.12 zeigt ein solches Experiment. Hier diente indirektes Sonnenlicht als Beleuchtung. Das stabilisierte Signal wies nur noch eine Standardabweichung von $3,9 \cdot 10^{-5}$ auf. Dies bedeutet, dass die Elektronik noch nicht zum limitierenden Faktor für die Extinktionsmessung geworden ist. Die Signalstabilisierung erreichte hier eine Verbesserung um den Faktor 5000, was aber hauptsächlich auf die naturgemäß stark schwankende Lichtquelle zurückzuführen ist.

Für die Kalibrierung der nicht interferometrischen Extinktionsmessung wurden wieder die beiden Filter vom Typ Hellma 666-F3 und 666-F4 verwendet. Diese wurden vom Hersteller bei einer Wellenlänge von 465 nm kalibriert, was sehr dicht an den hier verwendeten 473 nm liegt. Dabei wurde für den 666-F3 OD 0,4881 und für den 666-F4 OD 0,9936 ermittelt. Mit der nicht interferometrischen Messmethode wurden mit dem hier beschriebenen Aufbau folgende Werte gemessen:

	Messung 1	Messung2
666-F3	0,4931	0,4934
666-F4	1,0030	1,0029

Der Hersteller liefert außerdem noch ein Diagramm, welches das wellenlängenabhängige Toleranzfeld darstellt. Aus diesem wurden mittels Bildanalyse und den oben angegebenen Werten für 465 nm für 473 nm folgende Werte abgelesen: OD 0,4891..0,4947 für 666-F3 und OD 0,9987..1,0055 für 666-F4. Beide eigenen Messungen liegen also innerhalb der zu erwartenden Toleranzen.

10. Signalstabilität und Kalibrierung der Extinktionmessung

11. Testmessungen

11.1. Messung Imaginärteil

Die Vorversuche in Abschnitt 8.3 ergaben Sudan II und β -Carotin als möglich Kandidaten für die Anfärbung der Emulsion. Um die Auswertung der gewonnenen Daten zu ermöglichen, muss der jeweilige komplexe Brechungsindex bekannt sein. Für den Realteil wurde der Brechungsindex von reinem n-Decan verwendet. Er beträgt nach Bell [2] $n = 1,4119$. Der Imaginärteil wurde aus Extinktionsmessungen an der Farbstofflösung gewonnen. Dabei gilt das Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz nach Gleichung 2.17. Mit Gleichung 2.18 kann n' dann aus dem Absorptionskoeffizient berechnet werden. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die Lösungen nicht streuen. Mit den vorhandenen Küvetten waren Schichtdicken von 4 und 10 mm möglich. Dies erlaubte es nicht, die für den Einsatz vorgesehenen, gesättigten Lösungen direkt zu messen. Statt dessen wurde eine Verdünnungsreihe vermessen und die Ergebnisse extrapoliert. Jede Verdünnungsstufe wurde, wenn möglich, mit beiden Schichtdicken z gemessen. Die Messungen erfolgten im nicht interferometrischen Betrieb gegen reines n-Decan als Referenzprobe in baugleicher Küvette.

Im Anhang A zeigt die Abbildung A.15 die Rohdaten für die β -Carotin-Messung. Zum Vergleich zeigt Abbildung A.16 den Versuch einer interferometrischen Messung, die durchgeführt wurde, um auch bei geringeren Verdünnungen noch Werte zu erhalten. Dort wird noch einmal deutlich, dass die Datenqualität der interferometrischen Messung deutlich schlechter ist als die der nicht interferometrischen. Der eigentliche Grund für das Scheitern dieser Messung wurde in Abschnitt 10.1 bereits besprochen.

z [mm]	P_T/P_0		α [1/mm]		n'	
	10	4	10	4	10	4
1:16	$4,11 \cdot 10^{-5}$	0,0201	32,31	31,25	$3,80 \cdot 10^{-5}$	$3,68 \cdot 10^{-5}$
1:32	0,00821	0,166	30,73	28,73	$1,80 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-5}$
1:64	0,0975	0,412	29,80	28,34	$8,77 \cdot 10^{-6}$	$8,34 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 11.1.: Messwerte Sudan II

z [mm]	P_T/P_0		α [1/mm]		n'	
	10	4	10	4	10	4
1:4	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	9,161	13,40	$4,31 \cdot 10^{-5}$	$6,31 \cdot 10^{-5}$
1:8	$2,20 \cdot 10^{-4}$	0,0337	13,47	13,56	$3,17 \cdot 10^{-5}$	$3,19 \cdot 10^{-5}$
1:16	0,0138	0,178	13,70	13,80	$1,61 \cdot 10^{-5}$	$1,62 \cdot 10^{-5}$
1:32	0,119	0,420	13,62	13,86	$8,01 \cdot 10^{-6}$	$8,15 \cdot 10^{-6}$
1:64	0,339	0,642	13,86	14,17	$4,08 \cdot 10^{-6}$	$4,17 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 11.2.: Messwerte β -Carotin

11. Testmessungen

Die Tabellen 11.1 für Sudan II und 11.2 für β -Carotin zeigen die Messwerte für die einzelnen Verdünnungsstufen und Schichtdicken. Bei nicht angegebenen Werten war die Messung nicht mehr möglich. Die Werte für den Absorptionskoeffizient α sollten eigentlich konstant sein. Die auftretenden Abweichungen könnten zum Teil auf Fehler bei der Erstellung der Verdünnungsreihe zurückzuführen sein. Insbesondere die Extremwerte der β -Carotin-Messung (1:4, 10 mm und 1:64, 4 mm) sind aber offensichtlich auf die Grenzen der Messtechnik zurückzuführen. Die Imaginärteile der gesättigten Lösungen wurden durch lineare Extrapolation in Abbildung 11.1 bestimmt. Die dort angegebene Konzentration ist die der gesättigten Lösung in der verdünnten. Das Ziel ist also der Wert für $c_V = 1$. Dabei wird deutlich, dass es sich im Vergleich zur Datenbasis um eine recht weite Extrapolation handelt. Die ermittelten Werte von $n' = 5 \cdot 10^{-4}$ für β -Carotin und $n' = 1,2 \cdot 10^{-3}$ für Sudan II sind deshalb mit erheblichen Unsicherheiten behaftet.

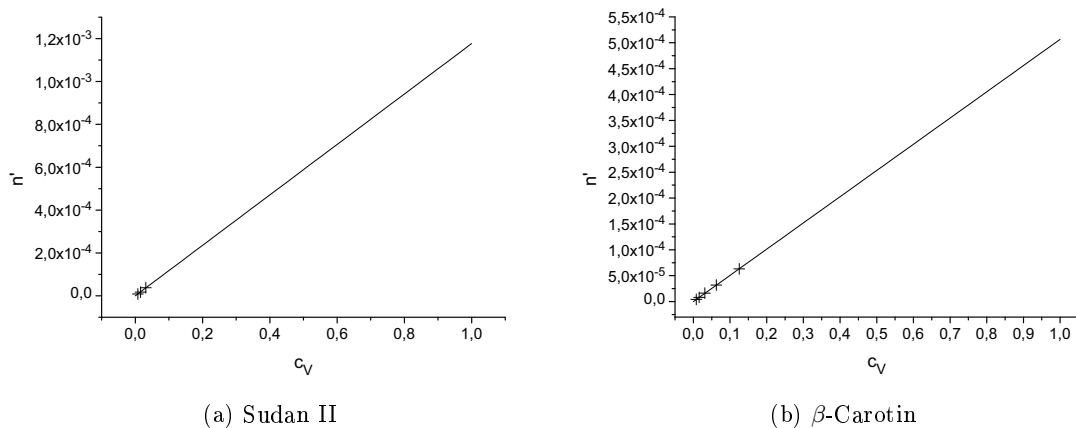


Abbildung 11.1.: Datenauswertung Imaginärteilmessung

Für β -Carotin wurden diese Messungen nach zwei Wochen wiederholt, da eine Alterung des Farbstoffs durch Oxidation zu befürchten ist. Dabei konnten noch keine signifikanten Änderungen festgestellt werden. In Emulsion scheint β -Carotin recht gut geschützt und stabil zu sein, die reine Lösung zeigte nach einigen Monaten eine deutlich sichtbare Entfärbung. Für die weitere Arbeit spricht aber alles für die Verwendung von Sudan II. Es absorbiert stärker, fluoresziert weniger und ist stabiler.

11.2. Vergleichsmessungen an farbigen Emulsionen

Den Abschluss der experimentellen Arbeit bilden Testmessungen zur Validierung des Messverfahrens. Dazu wurden die Methoden verwendet, die bereits bei der Kalibrierung der Streulichtmessung in Abschnitt 9.2 eingeführt wurden. Hier ist zu allererst die Partikelerzeugung durch Verdünnung von Mikroemulsionen zu nennen. Diese wurden für die Testmessungen angefärbt, um absorbierende Eigenschaften zu erzielen. Die Versuchsdurchführung erfolgte sonst völlig analog. Die Extinktionsmessung wurde nicht interferometrisch durchgeführt, die Streulichtmessung nur mit der Photodiode. Parallel wurden Partikelgrößenmessungen mit der dynamischen Lichtstreuung gemacht. Für diese wurde wieder anfangs eine Zweitprobe verwendet und später die eigentliche Messprobe. Ein wesentlicher Unterschied zur Kalibrierung besteht darin, dass diese Messungen nicht mehr für

11.2. Vergleichsmessungen an farbigen Emulsionen

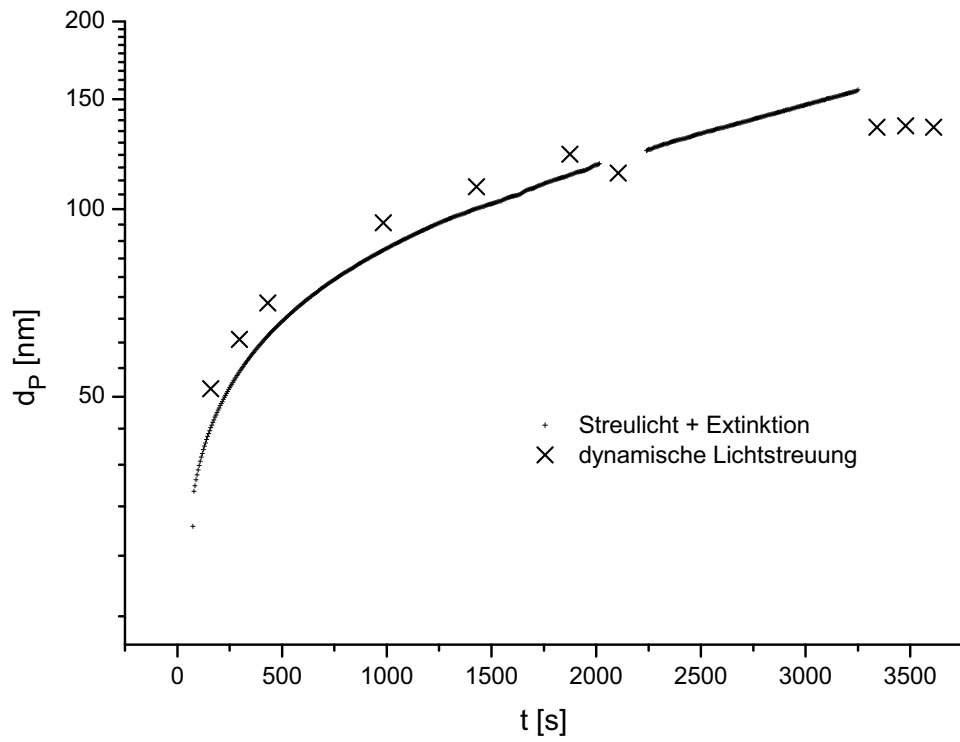
die Mie-Korrektur herangezogen werden konnten, sondern dass diese, wie in unter 3.3 auf Seite 30 beschrieben, iterativ erfolgen musste. Auch mussten nun alle drei Komponenten der Mie-Korrektur berücksichtigt werden.

Hier sollen zwei Experimente vorgestellt werden, eines mit einer Verdünnung von 1:50 und eines mit einer Verdünnung von 1:100. In Abbildung A.17 im Anhang sind die gemessenen Rohdaten für das 1:50 Experiment beispielhaft zu sehen. Abbildung 11.2 zeigt die ermittelten Partikelgrößen im Vergleich zur DLS-Messung. Während des 1:50-Versuchs kam es offenbar zu deutlichen Abweichungen zwischen Mess- und Zweitprobe, was sich in einem Sprung der DLS-Werte bei etwa $t = 2000s$ bemerkbar macht. Die Lücke in den Messdaten kommt hier wieder durch eine Messung der Referenzprobe und die gleichzeitige erste DLS-Messung an der Messprobe zustande. Insgesamt liegen die ermittelten Partikelgrößen hier sehr dicht am Referenzverfahren. Im 1:100-Experiment sind die Abweichungen, insbesondere bei höheren Partikelgrößen, deutlich ausgeprägter. Angesichts der vielen Unsicherheiten und deutlichen Überschreitungen der ursprünglichen Modellannahmen kann aber auch dieses Ergebnis als Bestätigung gewertet werden. Zu berücksichtigen ist hier, dass die Mehrfachstreuungskorrektur bei einsetzendem Mie-Verhalten nicht mehr korrekt funktioniert¹. Warum aber die dünnere und damit weniger mehrfachstreuende Probe größere Fehler verursacht, konnte nicht geklärt werden. Grundsätzlich ist auch zu beachten, dass hier zwei unterschiedliche Partikelgrößen (Streuäquivalentdurchmesser und hydrodynamischer Durchmesser) miteinander verglichen werden. Da es sich aber um kugelförmige Partikel handelt, ist diese Tatsache nachrangig.

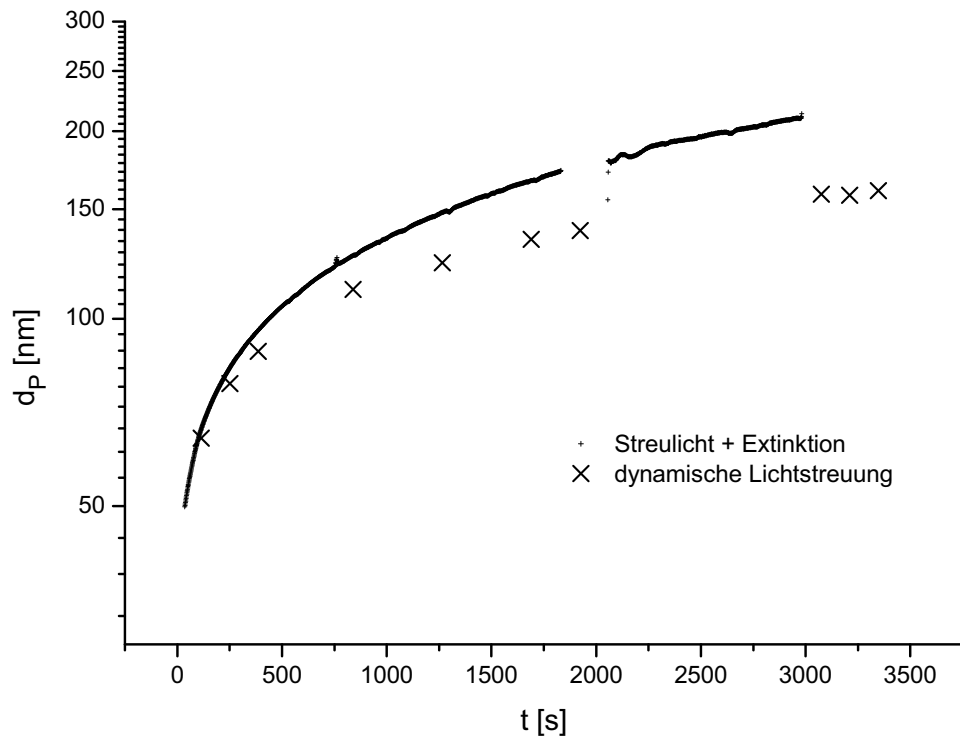
Deutlich problematischer sieht das Ergebnis für die Konzentrationsbestimmung aus. Ziel war es ja auch, die Anzahlkonzentration zu bestimmen. Diese ist nicht direkt über Referenzverfahren zugänglich. Aus Anzahlkonzentration und Partikelgröße ist aber die Volumenkonzentration zugänglich. Für diese kann angenommen werden, dass sie näherungsweise konstant während des Experiments ist. Auf Basis der Menge an Decan in der Emulsion wird für das 1:50-Experiment $c_V = 3,0 \cdot 10^{-3}$ und für 1:100 $c_V = 1,5 \cdot 10^{-3}$ erwartet. Die in Abbildung 11.3 auf Seite 97 gezeigten Ergebnisse liegen nicht nur deutlich darunter, sondern fallen auch noch während des Versuchs deutlich ab. Eine stichhaltige Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden. Die beobachteten Messfehler bei der Partikelgröße reichen für diese Abweichungen nicht aus. Damit steht die Frage im Raum, ob es hier tatsächlich zu einer Volumenreduktion gekommen ist. Die Küvetten waren geschlossen. In den über der Emulsion befindlichen Luftraum konnte nur ca. $2 \cdot 10^{-7}$ mol verdampfen. Zum Vergleich enthielt die Probe des 1:50-Versuchs $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol. Auch ein Verlust in die kontinuierliche Phase ist angesichts einer Wasserlöslichkeit von 0,052 mg/l [7] so gut wie ausgeschlossen. Es bleibt also festzustellen, dass die Validierung dieses Messverfahrens hinsichtlich der Konzentrationsbestimmung bislang nicht zufriedenstellend ist.

¹siehe 3.3 auf Seite 33

11. Testmessungen



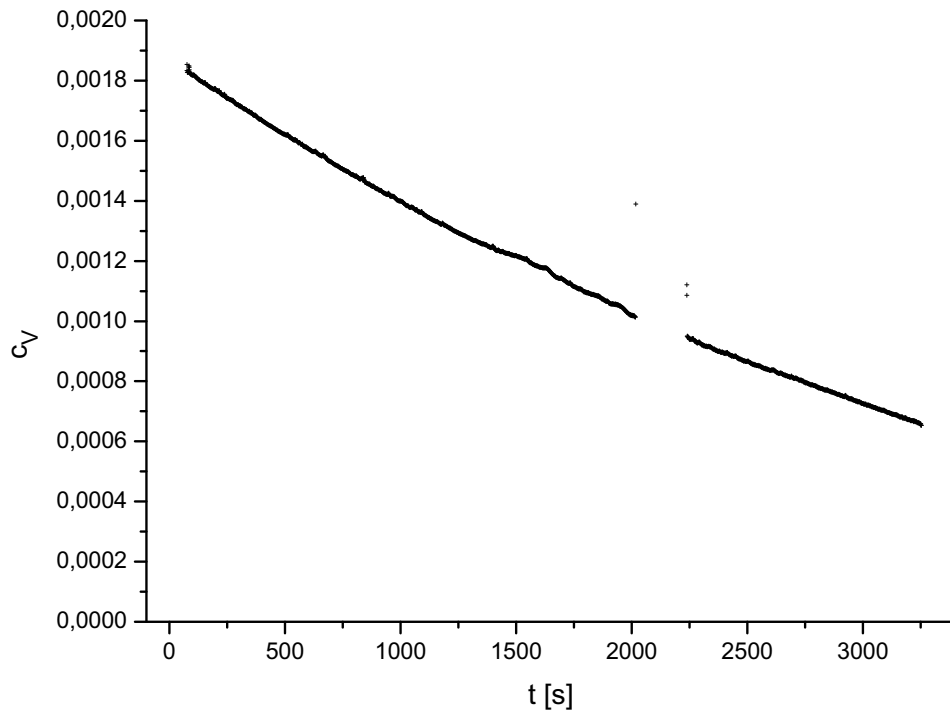
(a) 1:50



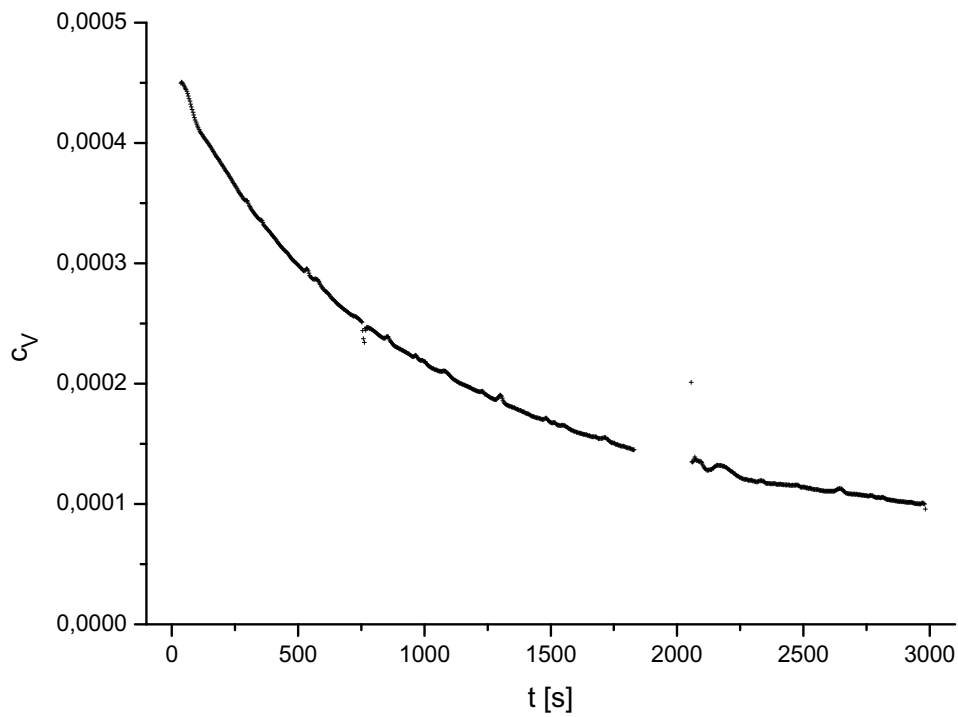
(b) 1:100

Abbildung 11.2.: Ergebnisse Partikelgröße

11.2. Vergleichsmessungen an farbigen Emulsionen



(a) 1:50



(b) 1:100

Abbildung 11.3.: Ergebnisse Konzentration

11. Testmessungen

12. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, Partikelgrößen und -konzentrationen mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung bis in den unteren Nanometerbereich messen zu können. Dies sollte insbesondere auch in schnell strömenden Medien möglich sein. Um dies erreichen zu können, wurde eine Reihe von einschränkenden Annahmen getroffen. So sollte nur der Rayleigh-Bereich der Lichtstreuung betrachtet werden und nur für nicht mehrfachstreuende Medien. Außerdem wurden monodisperse homogen verteilte Partikel angenommen.

Um die Ziele erreichen zu können, wurde eine umfassende Auswertemethode entwickelt, welche auch Korrekturen für einsetzendes Mie-Verhalten und Mehrfachstreuung beinhaltet. Dadurch konnte der mögliche Arbeitsbereich deutlich erweitert werden. Es wurde ein optischer und mechanischer Versuchsaufbau entwickelt und umgesetzt. Dieser bietet durch die Kombination von interferometrischen und nicht interferometrischen Extinktionsmessmethoden einen weiten Arbeitsbereich. Für die Streulichtmessung wurde eine angepasste einfach durchführbare Kalibrieremethode entwickelt. Dazu wurde ein einfaches und gut reproduzierbares Verfahren zur Erzeugung von Testpartikeln gefunden. Schließlich wurde die Machbarkeit von Partikelgrößenmessungen in einem Bereich von etwa 30 bis 150 nm experimentell nachgewiesen. Ergänzend wurde ein Messreaktor entwickelt, der für spätere Experimente an Fällungsreaktionen dienen soll. Damit wurden die Grundlagen für den Betrieb mit schnell strömenden Medien erprobt.

Zu den nicht erreichten Zielen zählen die Demonstration von Messungen an sehr feinen Partikeln im einstelligen Nanometerbereich sowie die Erprobung von Messungen in bewegten Medien. Auf theoretischer Ebene stellen derzeit die Quanten-Size-Effekte das bedeutendste Hindernis dar. Nach derzeitigem Stand der Forschung ist ihre Berücksichtigung noch nicht möglich. Damit ist es für eine breite Palette anorganischer Stoffe nicht möglich, unterhalb von zirka 6 nm zu messen. Das interferometrische Extinktionsmessverfahren bleibt deutlich hinter den Erwartungen zurück. Dem hohen technischen Aufwand und der erheblichen Störanfälligkeit steht entgegen, dass die Unterdrückung der Mehrfachstreuung nicht nutzbar ist, weil die Streulichtmessungen deutlich früher und stärker betroffen sind.

Abschließend lässt sich feststellen, dass der gewählte Ansatz zu einem einfach umsetzbaren Verfahren für In-situ-Messungen von Partikelgrößen führt. Es kann eine räumliche Auflösung von wenigen Millimetern und eine zeitliche Auflösung im Millisekundenbereich erzielt werden. Dies stellt zweifelsohne eine einzigartige Leistungsfähigkeit dar.

12. Zusammenfassung und Ausblick

A. Rohdatenbeispiele und weitere Ergebnisse

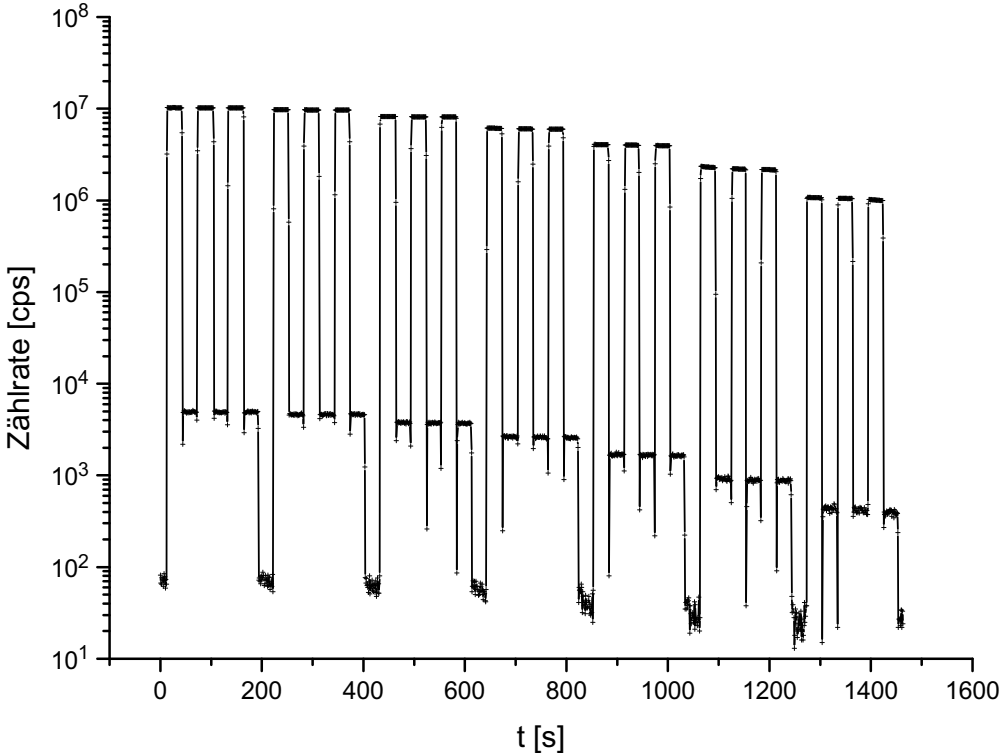


Abbildung A.1.: Messdaten der Bestimmung der optische Dichte Filters vor dem Photomultiplier

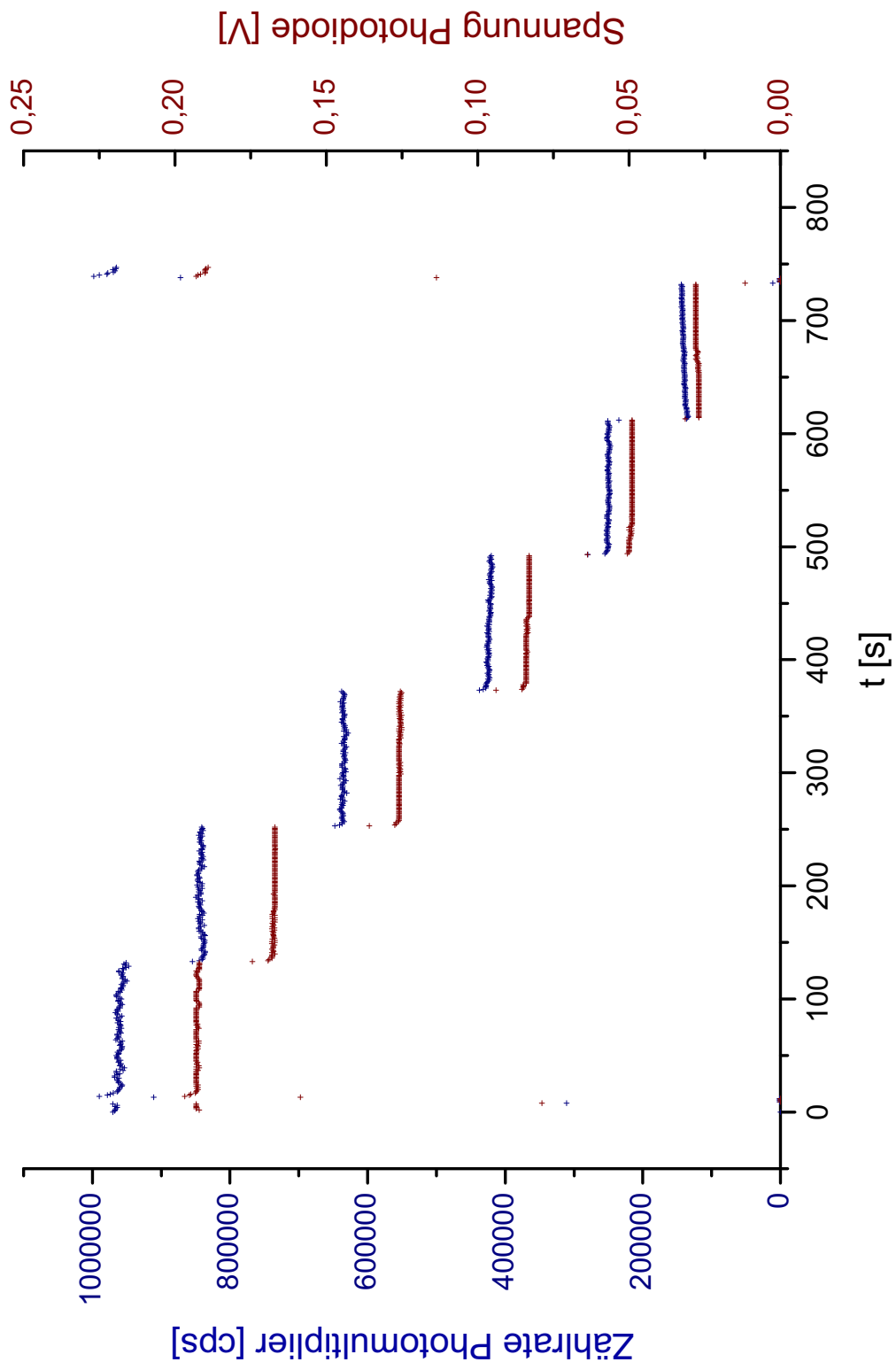


Abbildung A.2.: Messdaten der relativen Kalibrierung für Polyacrylblock

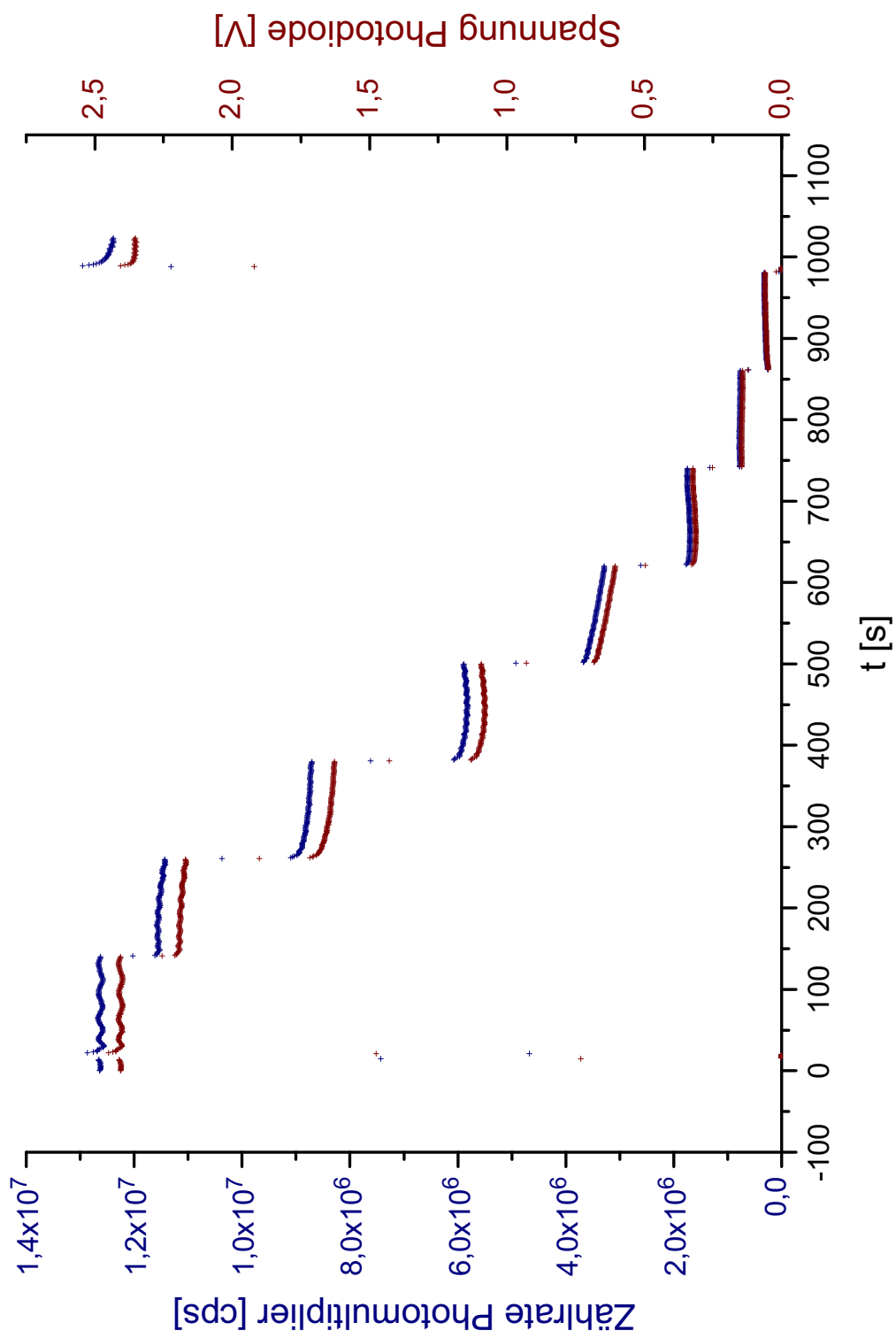


Abbildung A.3.: Messdaten der relativen Kalibrierung für Polycarbonatblock

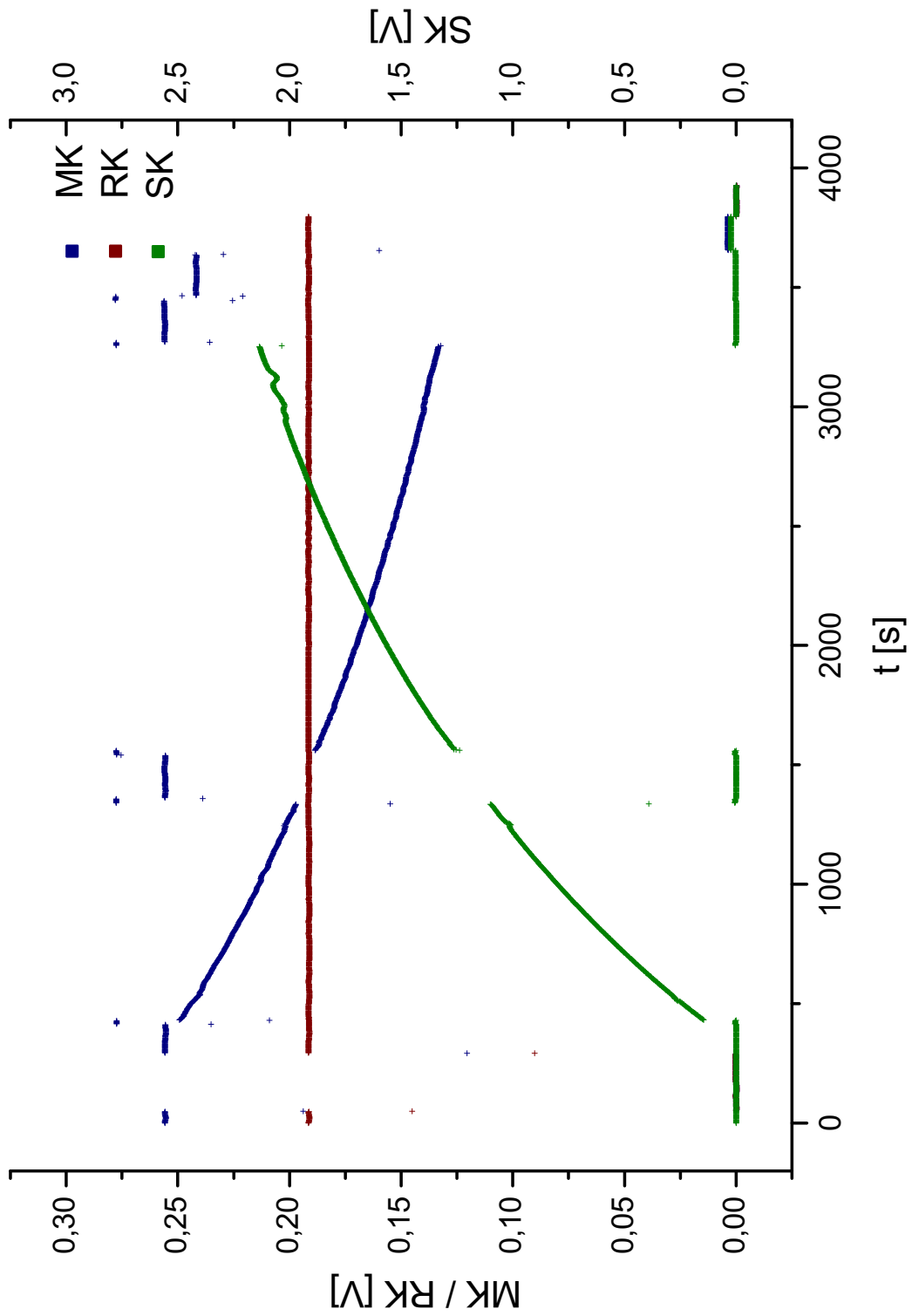


Abbildung A.4.: Rohdaten absolute Kalibrierung 1:50

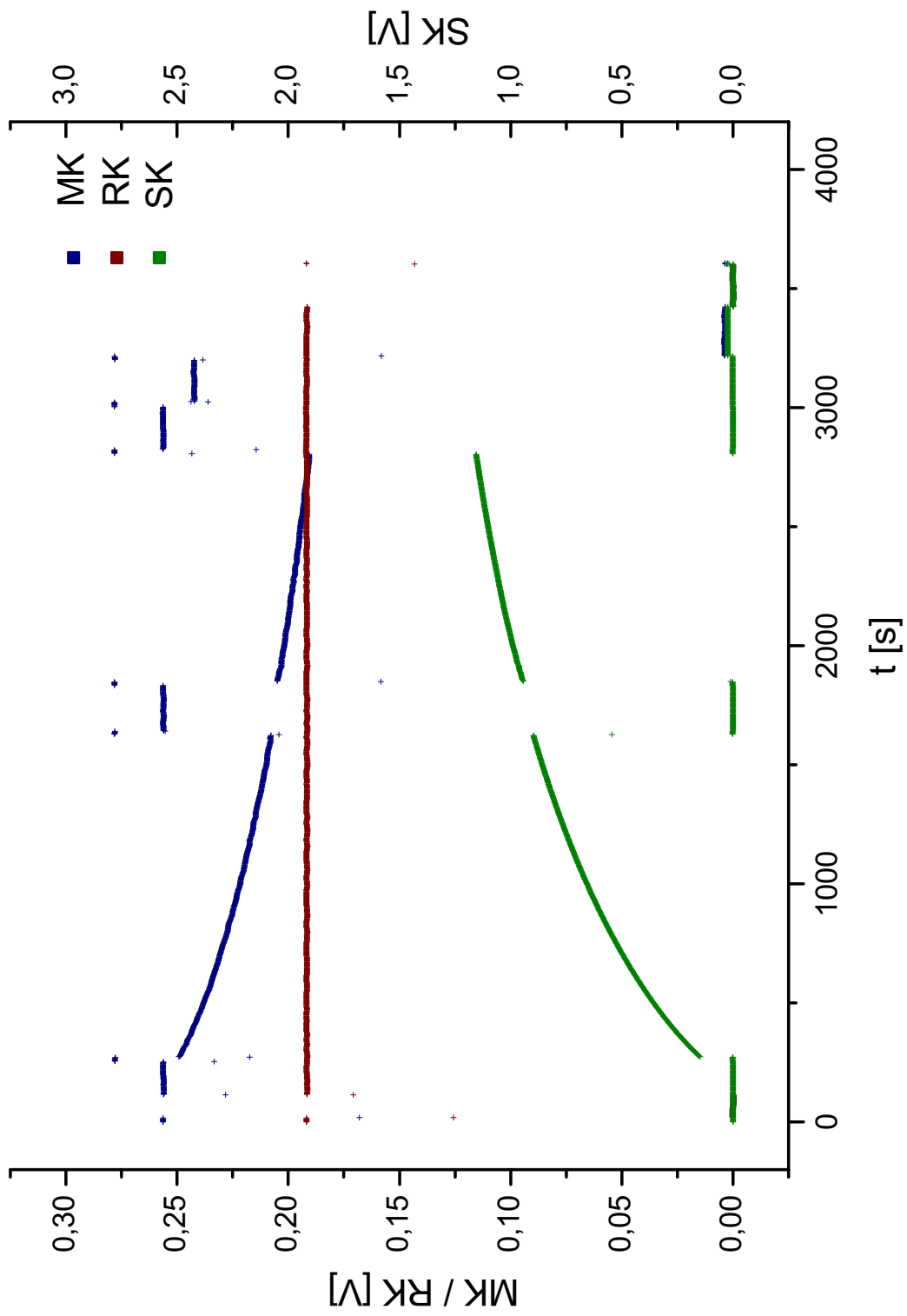


Abbildung A.5.: Rohdaten absolute Kalibrierung 1:200

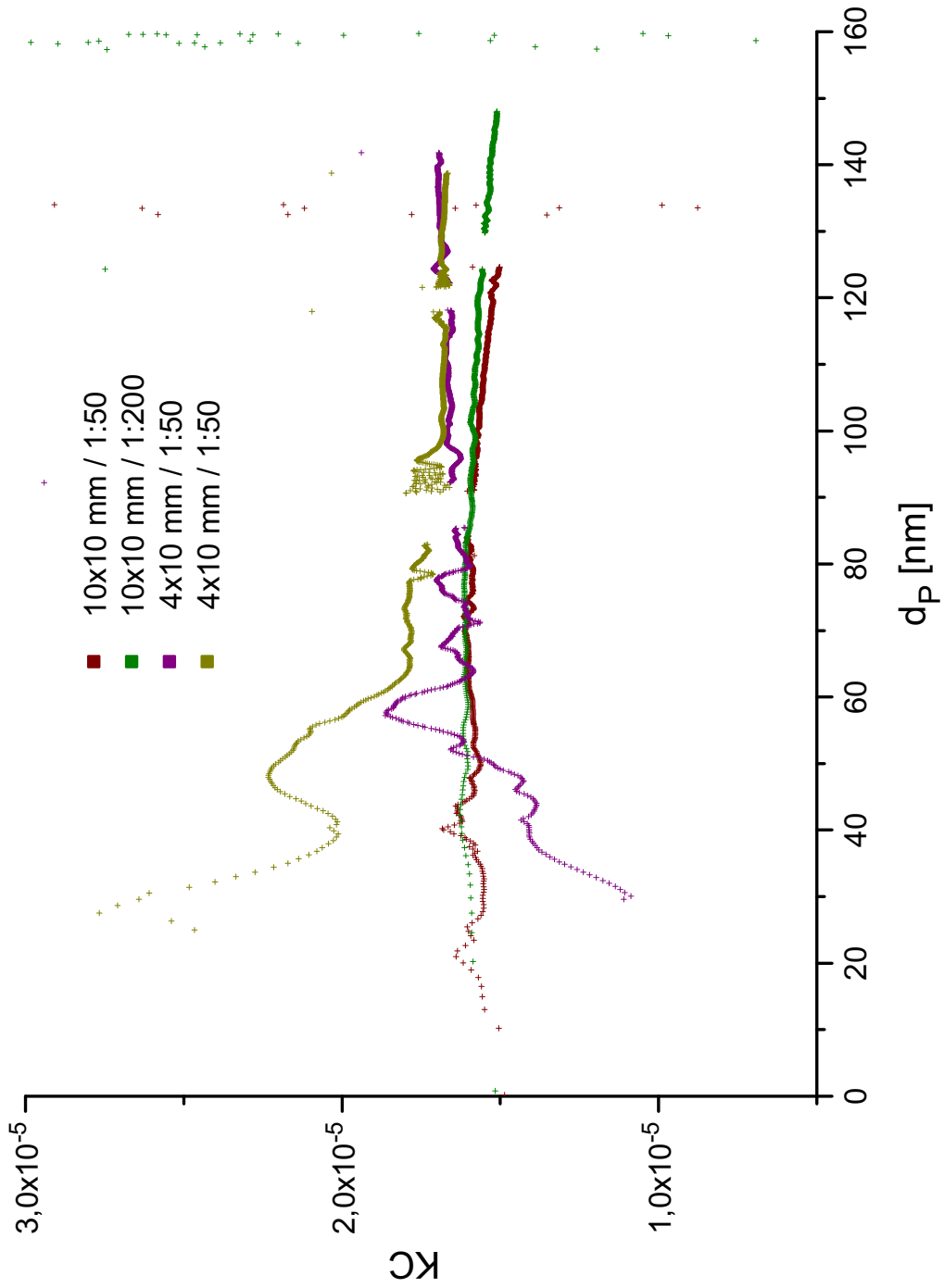


Abbildung A.6.: KC über d_p

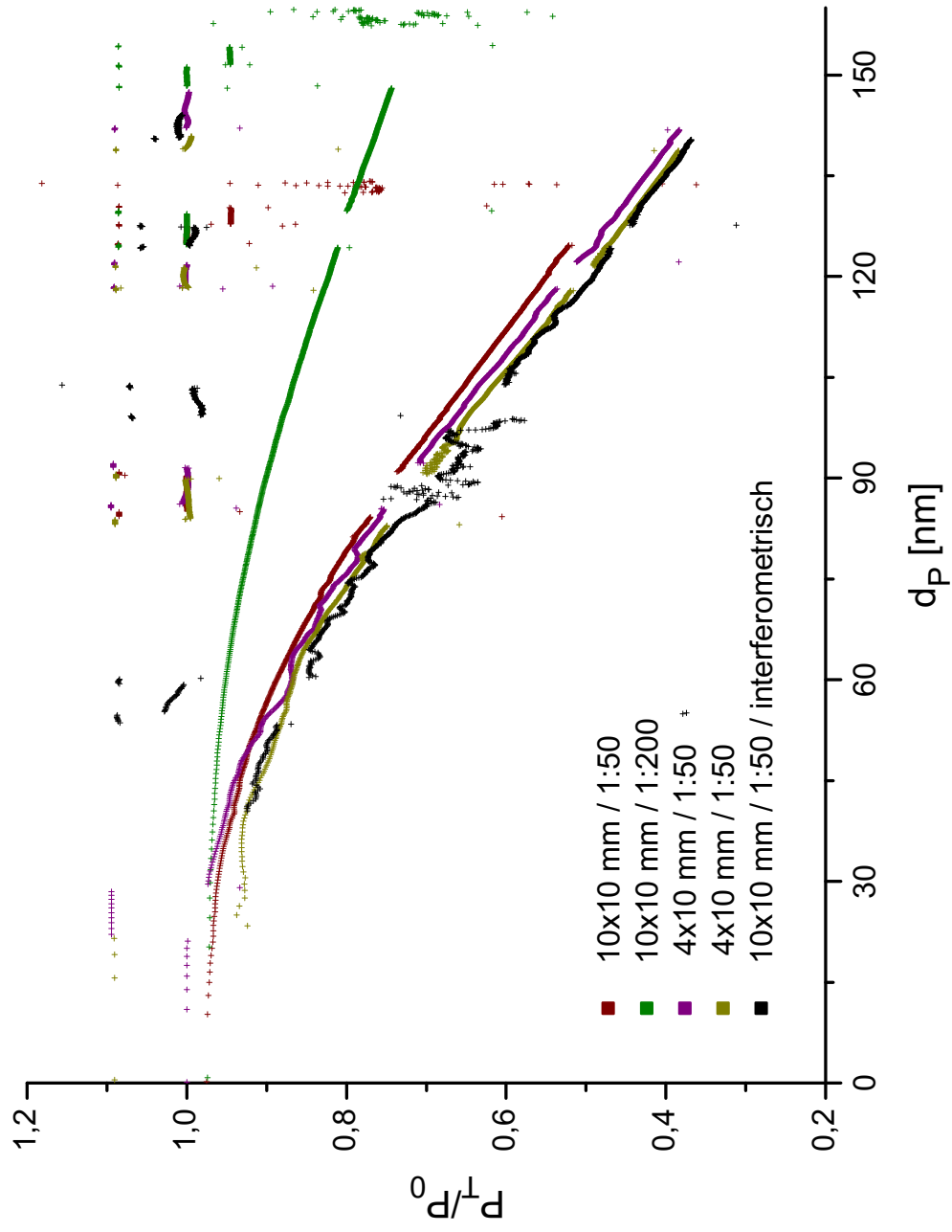


Abbildung A.7.: P_T/P_0 über d_P

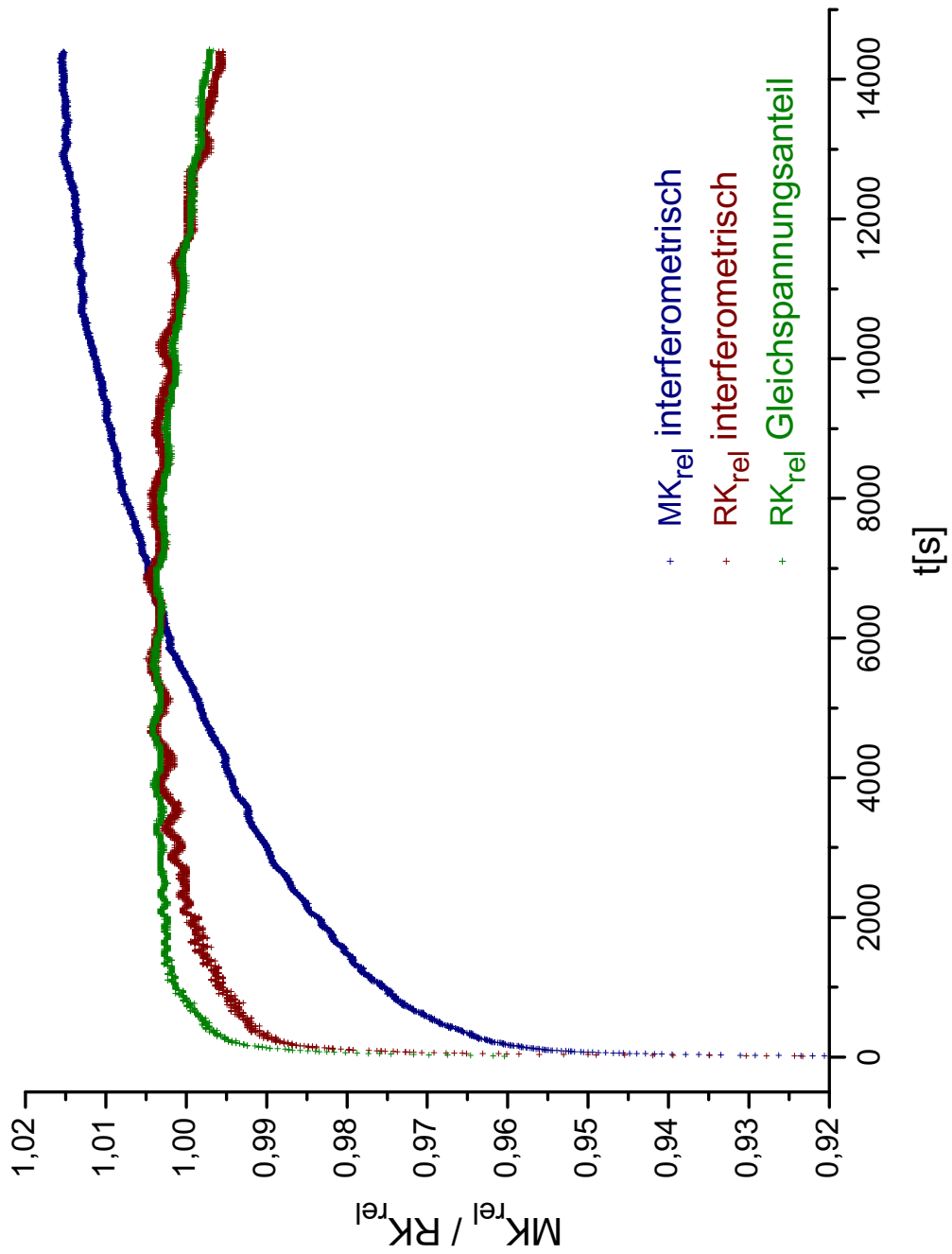


Abbildung A.8.: Vergleich interferometrisches und nicht interferometrisches Signal

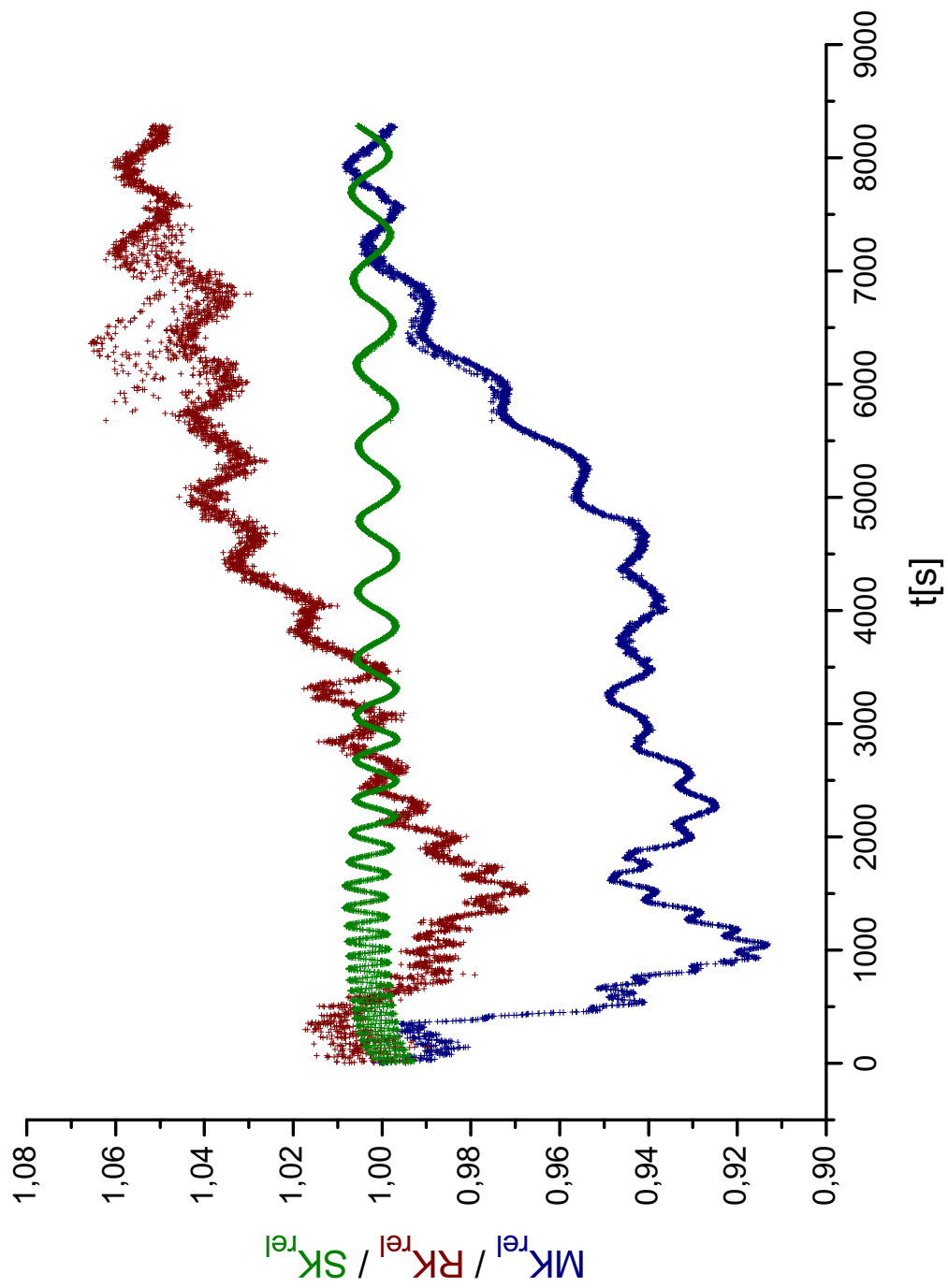


Abbildung A.9.: Wirkung longitudinale Moden

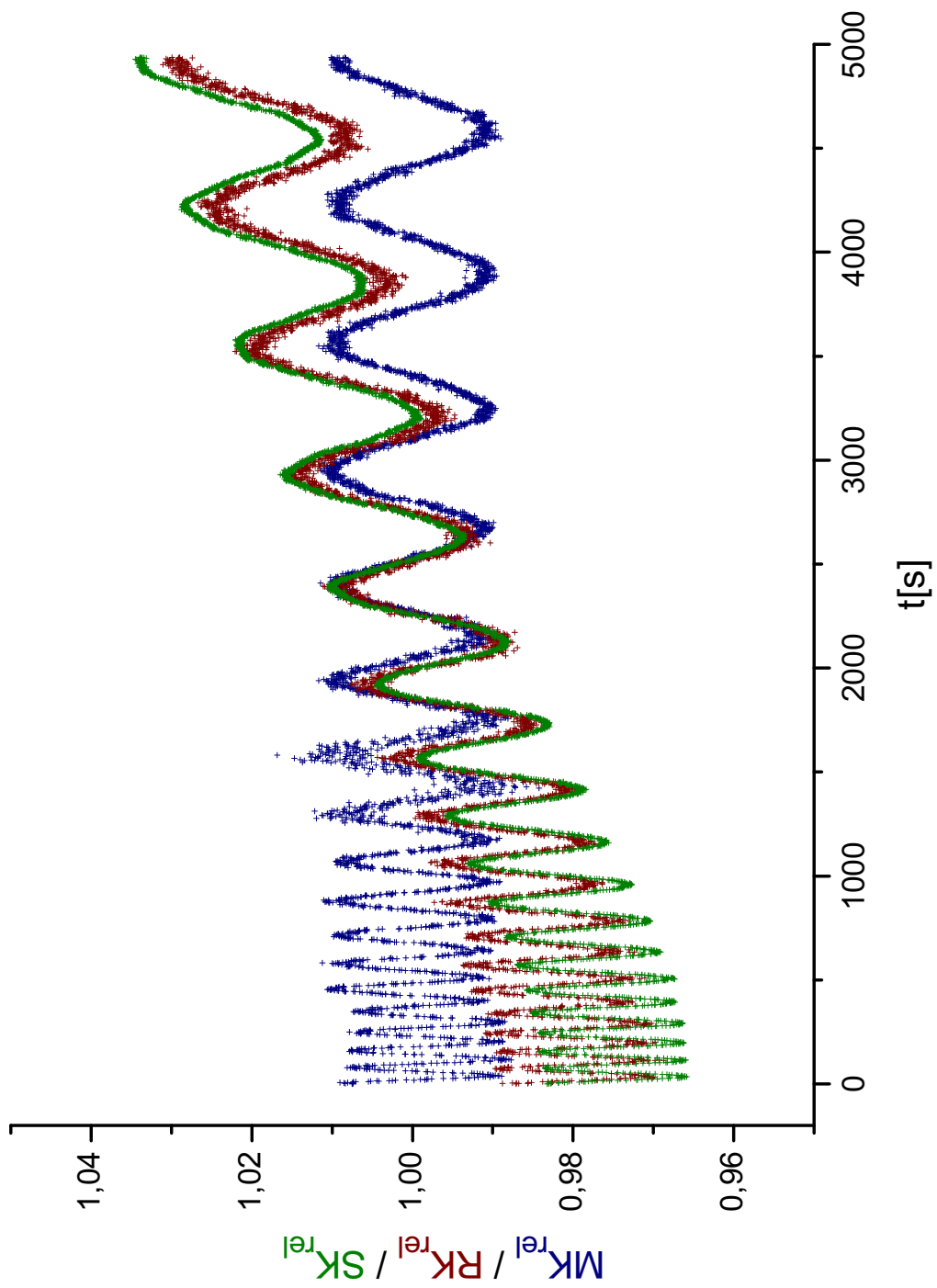


Abbildung A.10.: Wirkung von Reflexionen an den akustooptischen Frequenzschiebern

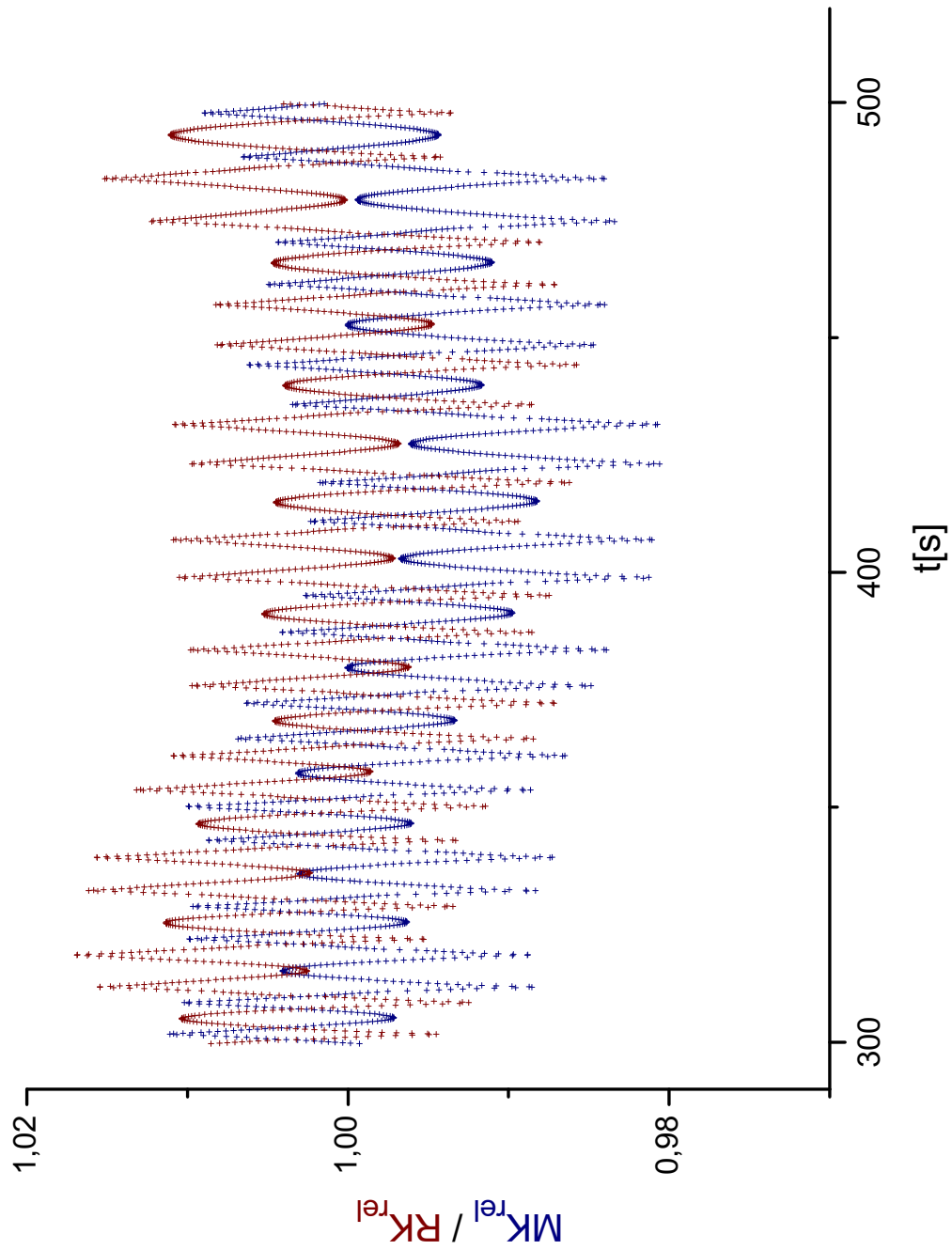


Abbildung A.11.: Polarisationschwankungen

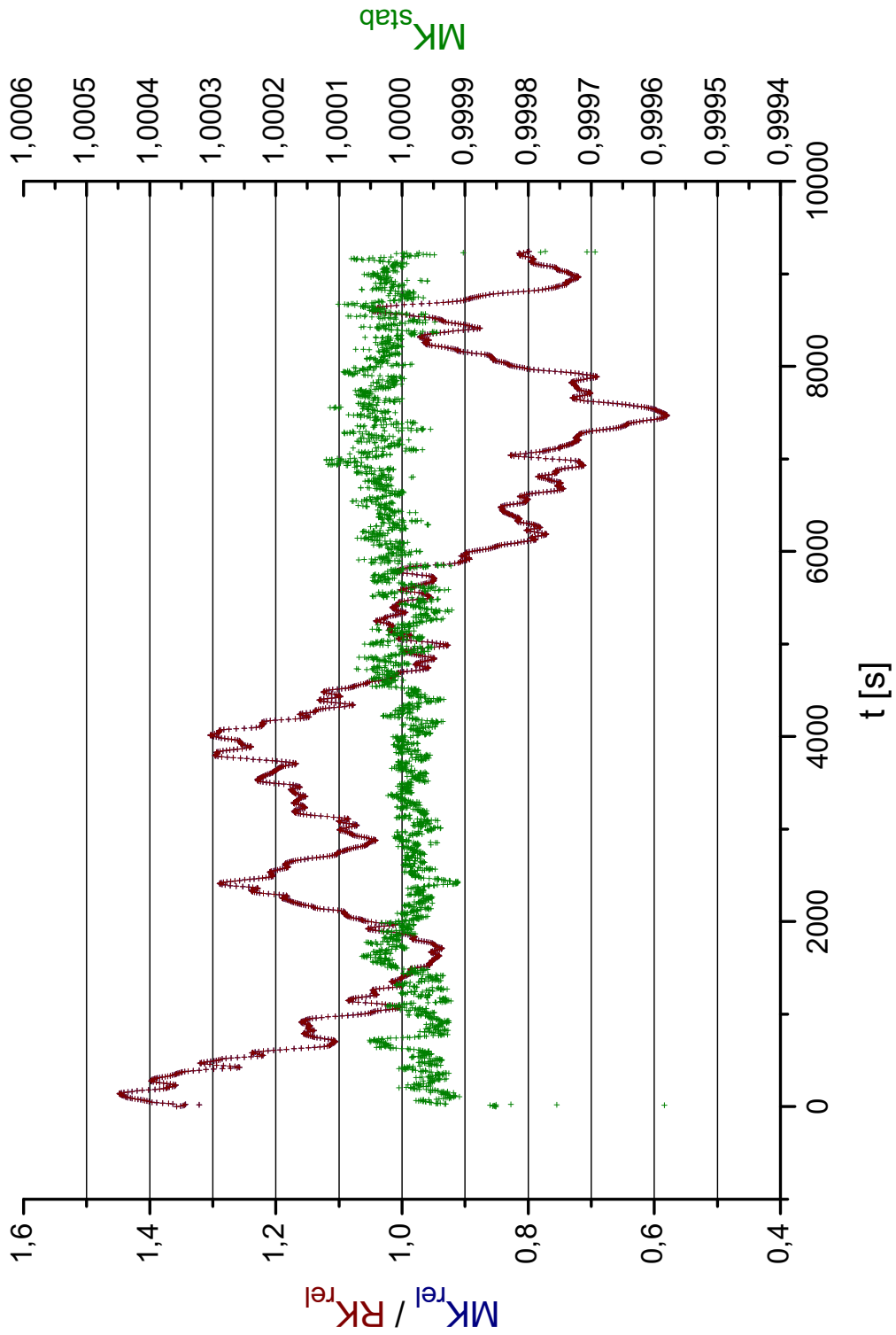


Abbildung A.12.: Stabilität der Elektronik

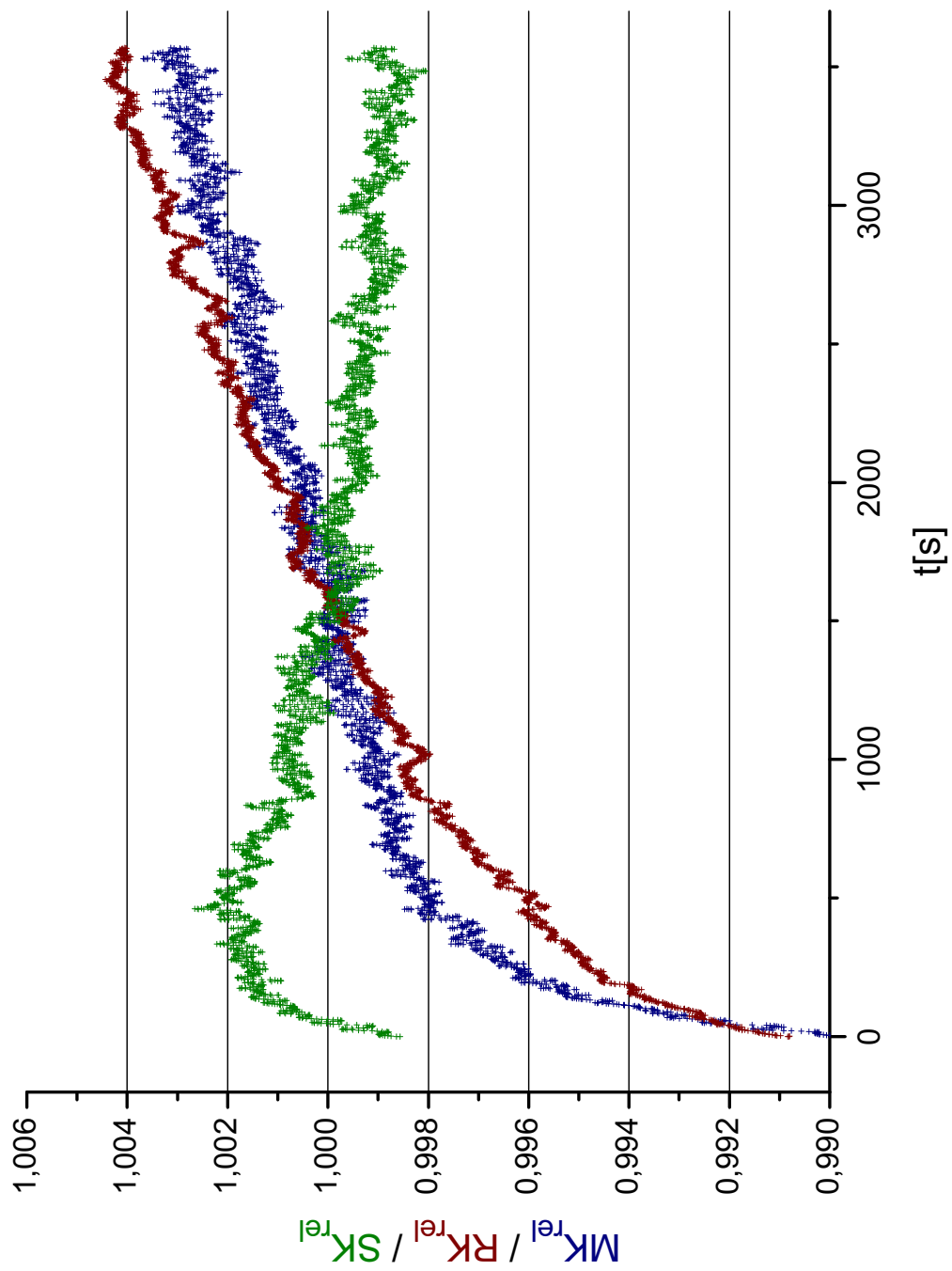


Abbildung A.13.: Signal mit Messkammerblenden

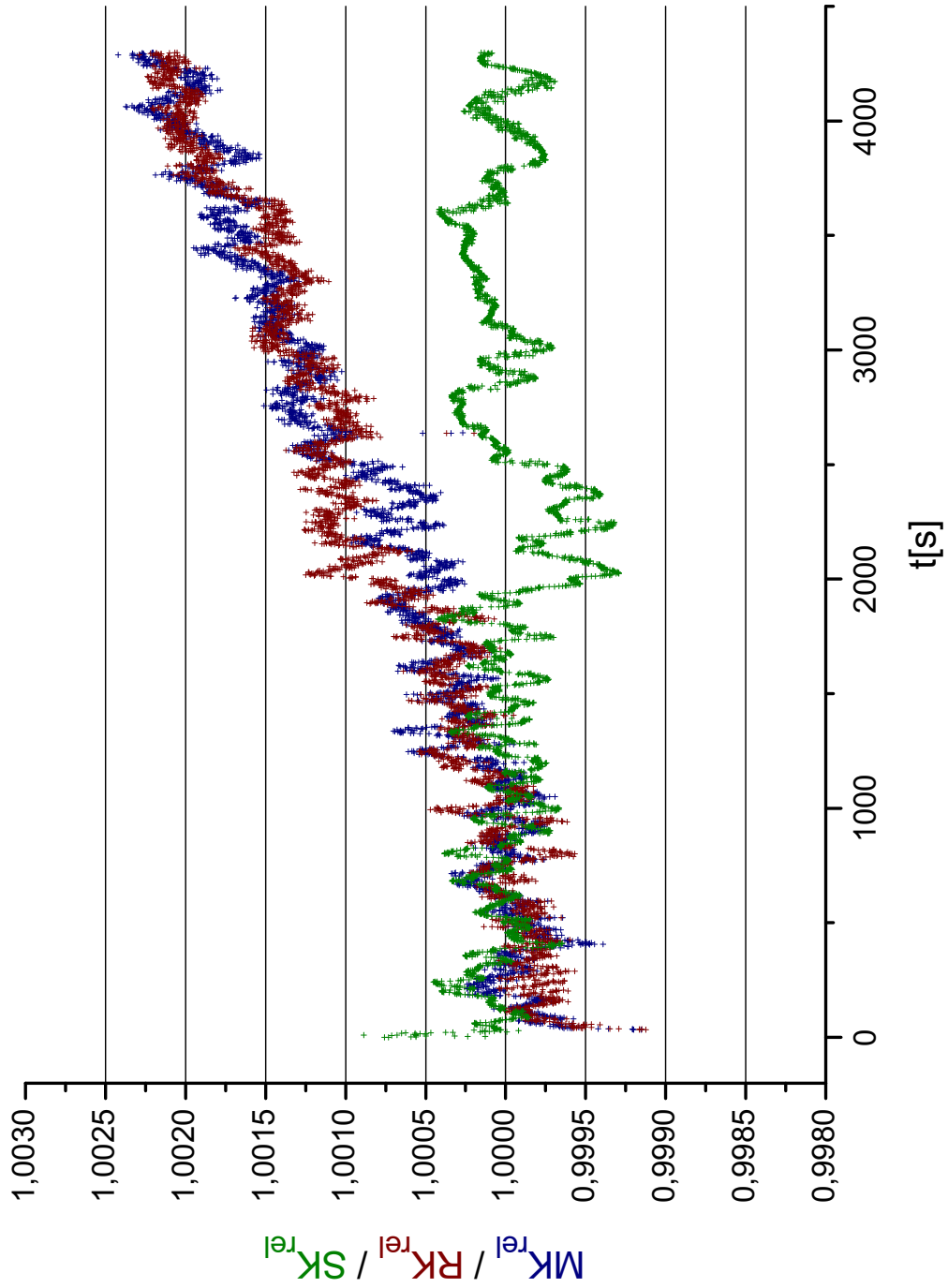


Abbildung A.14.: Signal ohne Messkammerblenden

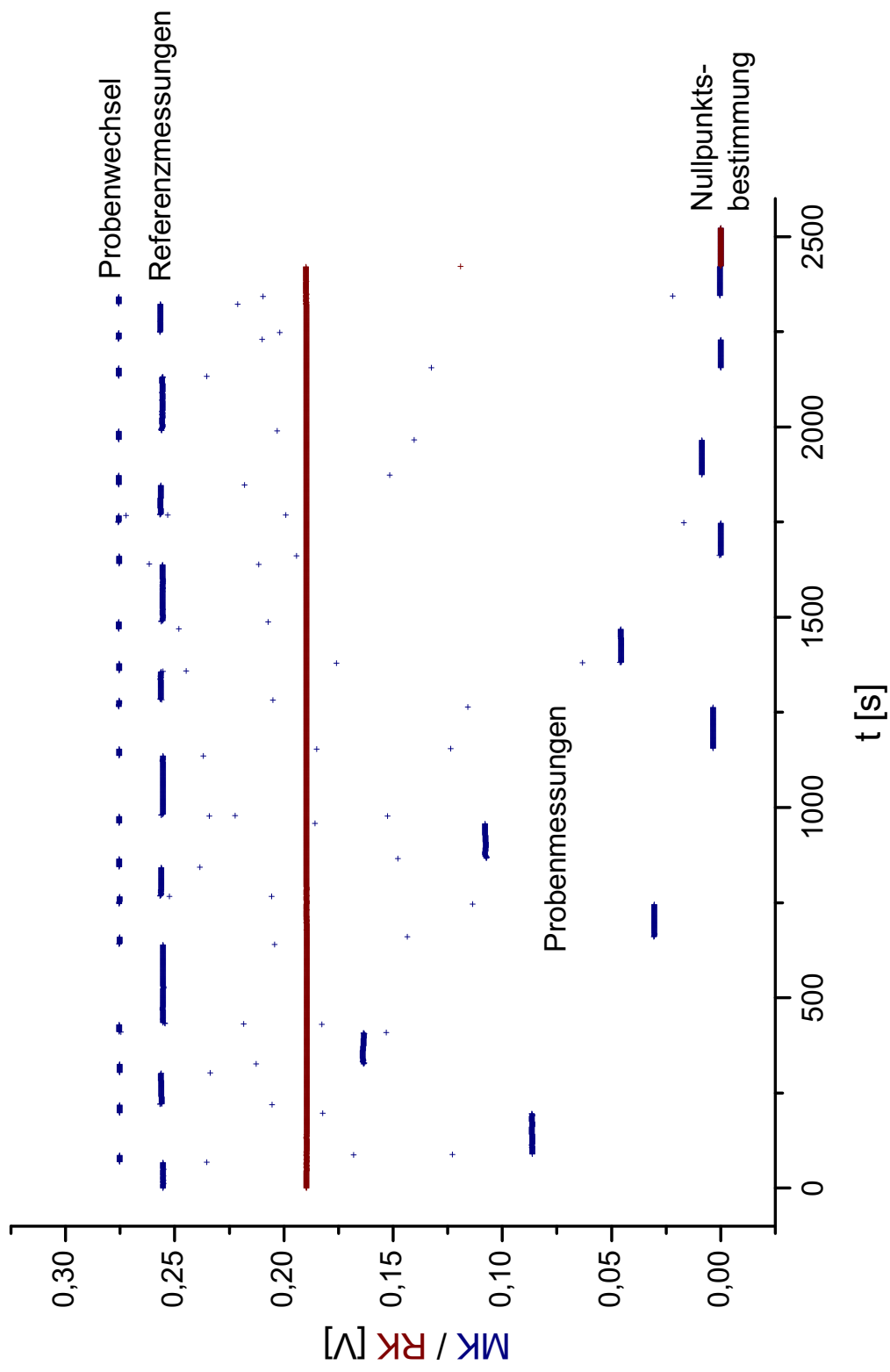


Abbildung A.15.: Messdaten Imaginärteilbestimmung an β -Carotin nicht interferometrisch

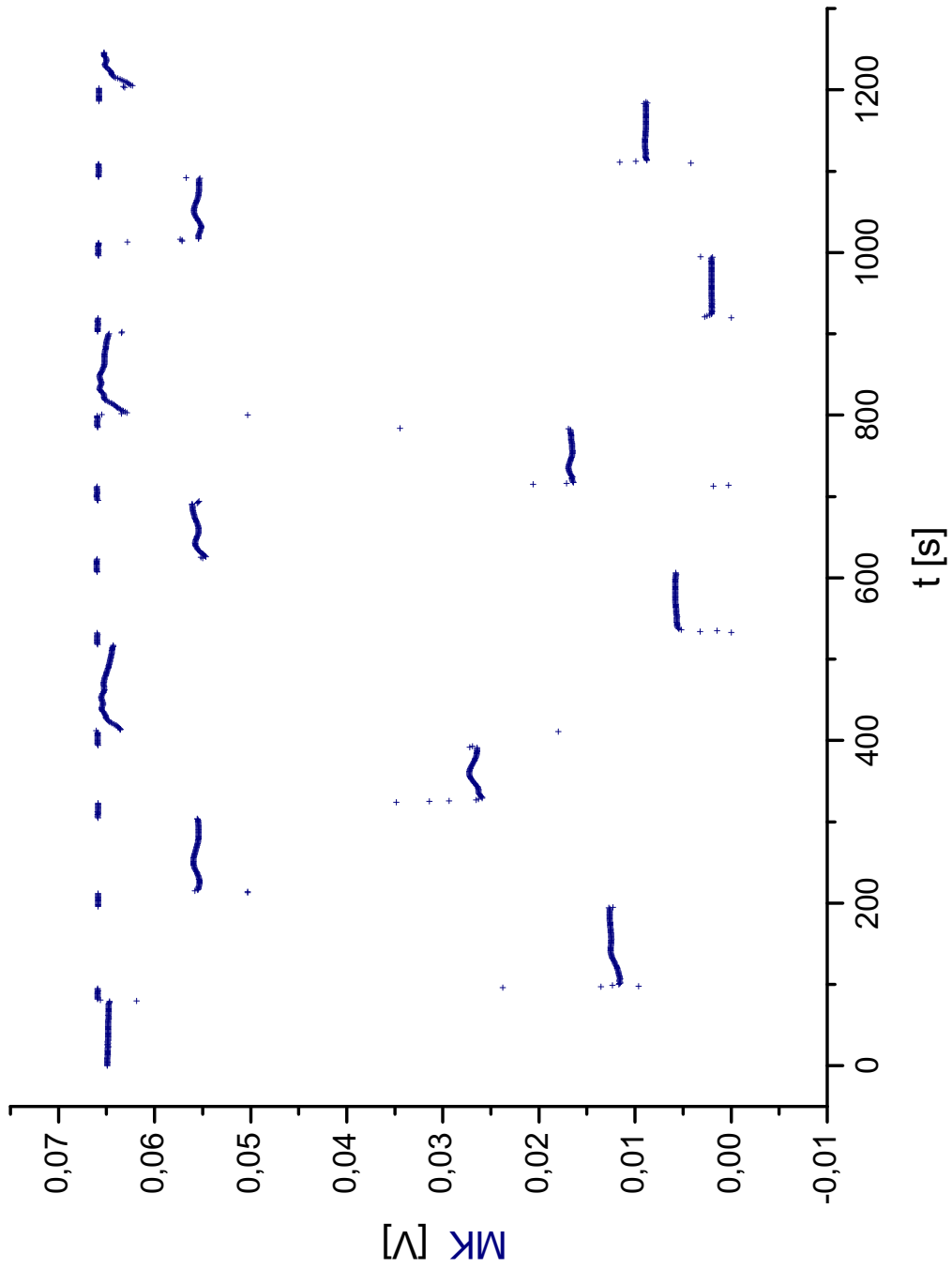


Abbildung A.16.: Messdaten Imaginärteilbestimmung an β -Carotin interferometrisch

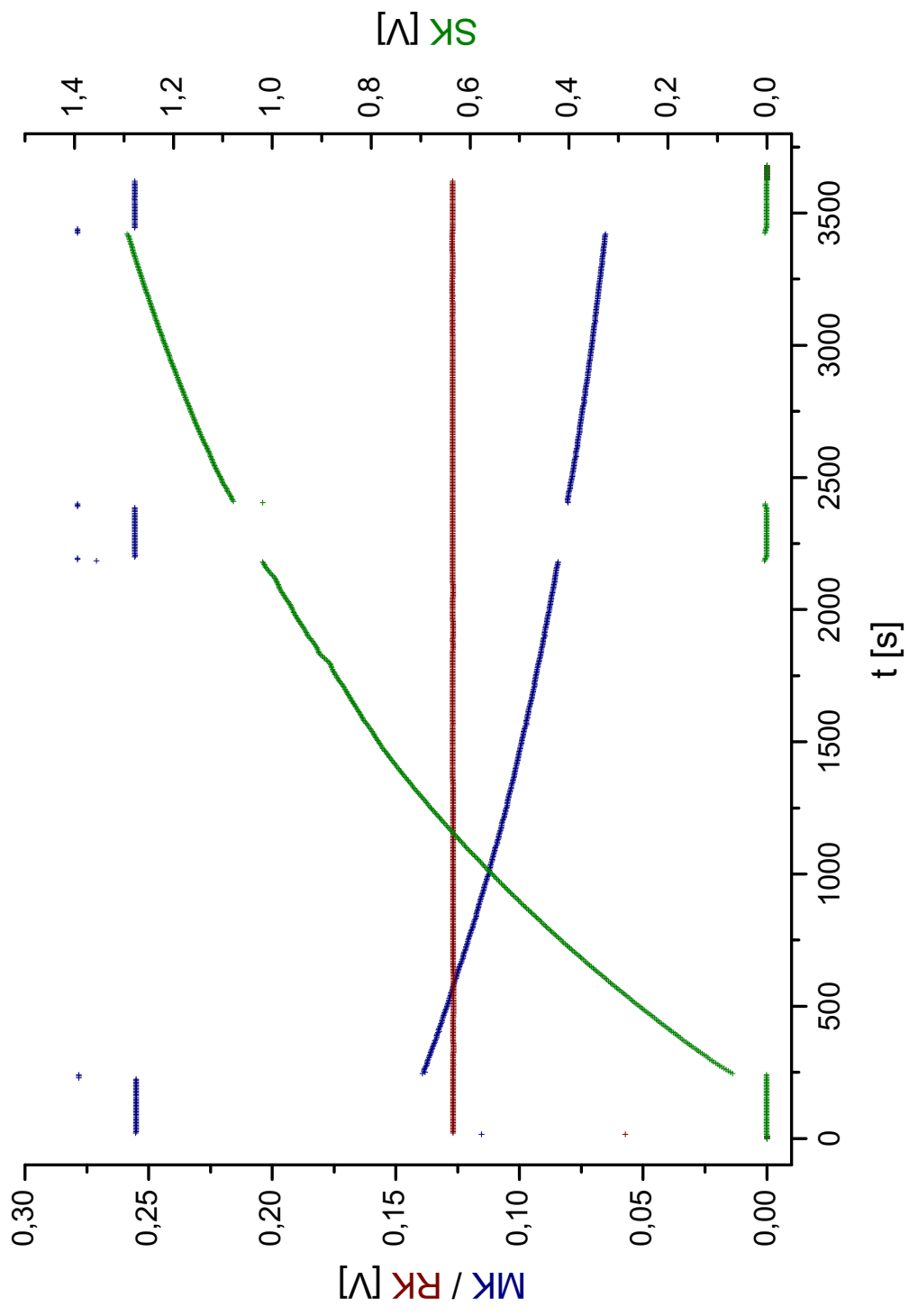


Abbildung A.17.: Messdaten Testmessung an 1:50 Verdünnung

A. Rohdatenbeispiele und weitere Ergebnisse

B. Literaturverzeichnis

- [1] BAHLS, Christoph: *Untersuchung von Streulichtphänomenen in strömenden Flüssigkeiten.*, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Masterarbeit, 2012
- [2] BELL, Harold M.: *Colby Organic Compounds Database.* 5 2013. – URL <http://www.colby.edu/chemistry/cmp/cmp.html>
- [3] BOHREN, Craig F. ; HUFFMANN, Donald R.: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles.* Wiley, 1998
- [4] BORN, Max: *Optik.* Springer, 1933/85
- [5] BREITENSTEIN, Marcus: *Entwurf, Aufbau und Erprobung einer Versuchsapparatur zur kohärenzselektiven Extinktionsmessung,* Universität Karlsruhe, Diplomarbeit, 1994
- [6] BURLE: *Photomultiplier Handbook.* Burle Industries, Inc., 1980
- [7] CHEMIDPLUS: *A TOXNET DATABASE.* 2014. – URL <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/>
- [8] CHOY, Tuck C.: *Effective Medium Theory: Principles and Applications.* Oxford Science Publication, 1999
- [9] FONTIJN, W. F. J. ; ZAAG, P. J. van der ; DEVILLERS, M. A. C. ; BRABERS, V. A. M. ; METSELAAR, R.: Optical and magneto-optical polar Kerr spectra of Fe₃O₄ and Mg²⁺ - or Al³⁺ -substituted Fe₃O₄. In: *Physical Review B* 56 (1997), September, S. 5432–5442
- [10] FUNKE, Lisa: *Erprobung eines neuartigen Reaktors zur Herstellung von Fällungsprodukten,* BTU Cottbus, Diplomarbeit, 2006
- [11] HAMAKATA ET.AL., Toshikazu: *Photomultiplier Tubes Basics and Application.* 3. Hamamatsu Photonics K.K., 2006
- [12] HAMAMATSU: *Photodiode Technical Information.* Hamamatsu-Photonics-K.K., 2003
- [13] HECHT, E.: *Optik.* Oldenbourg, 1999
- [14] HENGLEIN, Arnim: Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles. In: *Chemical Reviews* 89 (1989), Nr. 8, S. 1861–1873
- [15] HOFFMANN, C: *Einsatz magnetischer Separationsverfahren zur biotechnologischen Produktaufbereitung,* Universität Karlsruhe, Dissertation, 2002
- [16] HUBERT: *Do you know Acousto-optics ?* A.A Sa, 2003
- [17] HULST, H.C. van de: *Light Scattering by Small Particles.* Dover Publications, 1981

B. Literaturverzeichnis

- [18] ISHIMARU, A.: *Wavepropagation and Scattering in Random Media - 1: Single Scattering and Transport Theory*. Academic Press, 1978
- [19] JUDAT, Bernd: *Über die Fällung von Bariumsulfat - Vermischungseinfluss und Partikelbildung*, Universität Karlsruhe, Dissertation, 2003
- [20] KERKER, Milton: *The Scattering of Light*. Academic Press, 1969
- [21] KORPEL, Adrian: *Acousto-Optics*. 2. Marcel Dekker, 1997
- [22] KUNITOMO, Takeshi ; TSUBOI, Yasushi ; SHAFEY, Hamdy M.: Dependent Scattering and Dependent Absorption of Light in a Fine-Particle Dispersed Medium. In: *The Japan Society of Mechanical Engineers* 28 (1985), May, Nr. 239, S. 854–859
- [23] LAU, Boris L. T. ; HSU-KIM, Heileen: Precipitation and Growth of Zinc Sulfide Nanoparticles in the Presence of Thiol-Containing Natural Organic Ligands. In: *Environmental Science & Technology* 42 (2008), Nr. 19, S. 7236–7241
- [24] LLANOS, Panagiotis ; LANG, Jacques ; ZANA, Raoul: Fluorescence Probe Study of Oil-in-Water Microemulsions. 1. Effect of Pentanol and Dodecane or Toluene on Some Properties of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles. In: *J. Phys. Chem.* 86 (1982), S. 1019–1025
- [25] LLANOS, Panagiotis ; LANG, Jacques ; ZANA, Raoul: Fluorescence Probe Study of Oil-in-Water Microemulsions. 2. Effect of the Nature of Alcohol, Oil, and Surfactant on the Surfactant Aggregation Number in the Aggregates. In: *J. Phys. Chem.* 86 (1982), S. 4809–4814
- [26] MARCHISIO, D. L. ; BARRESI, A. A. ; FOX, R. O.: Simulation of Turbulent Precipitation in a Semi-batch Taylor-Couette Reactor Using CFD. In: *AIChE Journal* 47 (2001), Nr. 3, S. 664–676
- [27] MESCHEDÉ, Dieter: *Optik, Licht und Laser*. Teubner, 2005
- [28] MIE, Gustav: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. In: *Annalen der Physik* 4 (1908), Nr. 25, S. 377–445
- [29] MOREELS, Iwan ; LAMBERT, Karel ; SMEETS, Dries ; MUYNCK, David D. ; NOLLET, Tom ; MARTINS, Jose C. ; VANHAECKE, Frank ; VANTOMME, Andre ; DELERUE, Christophe ; ALLAN, Guy ; HENS, Zeger: Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots. In: *ACS Nano* 3 (2009), Nr. 10, S. 3023–3030
- [30] PALIK, Edward D. (Hrsg.): *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, 1998
- [31] PAUW, B. R.: Everything SAXS: small-angle scattering pattern collection and correction. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 25 (2013)
- [32] PEUKER, Urs ; RIEBEL, Ulrich: *Dehnströmungs-Trennschicht-Reaktor*, EP000001933977A1, Patent, 2006
- [33] POUPINET, L. ; JARRY, G.: Heterodyne Detection for Measuring Extinction Coefficient in Mammalian Tissue. In: *J. Optics (Paris)* 24 (1993), Nr. 6, S. 279–285

- [34] RIEBEL, Ulrich ; KRÄUTER, Udo: Extinction of Radiations in Sterically Interacting Systems of Monodisperse Spheres Part 1: Theory. In: *Particle & Particle Systems Characterization* 11 (1994), S. 212–221
- [35] SEGETS, Doris ; GRADL, Johannes ; TAYLOR, Robin K. ; VASSILEV, Vassil ; PEUKERT, Wolfgang: Analysis of Optical Absorbance Spectra for the Determination of ZnO Nanoparticle Size Distribution, Solubility, and Surface Energy. In: *ACS Nano* 3 (2009), Nr. 7, S. 1703–1710
- [36] SHINDO, Hideyo ; BROWN, Theodore L.: Infrared Spectra of Complexes of L-Cysteine and Related Compounds with Zinc(II), Cadmium(II) , Mercury(II) ,and Lead(II). In: *Journal of the American Chemical Society* 87 (1965), S. 1904
- [37] SIGNAL RECOVERY: *What is a Lock-in Amplifier? Technical Note TN 1000*. AMETEK Advanced Measurement Technology, Inc
- [38] SIMON, Jean-Christophe: Dependent scattering and radiative transfer in dense inhomogeneous media. In: *Physica A* 241 (1997), S. 77–81
- [39] SUN, Lingdong ; LIU, Changhui ; LIAO, Chunsheng ; YAN, Chunhua: ZnS nanoparticles doped with Cu(I) by controlling coordination and precipitation in aqueous solution. In: *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999), S. 1655–1657
- [40] SWAMINATHAN, K. ; IRVING, H. M. N. H.: Infra-Red Absorption Spectra of Complexes of Thiourea. In: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1964), S. 1291
- [41] TANAKA, K. ; OHTA, N.: Effects of tilt and offset of signal field on heterodyne efficiency. In: *Applied Optics* 26 (1987), 2, Nr. 4, S. 627
- [42] UNIPHASE: *Helium-Neon Lasers Serie 1100 Datenblatt*. JDS Uniphase Corporation, 2001
- [43] VISWANATHA, Ranjani ; SAPRA, Sameer ; SATPATI, B. ; DEV, P. V. Satyaman B. N. ; SARMA, D. D.: Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals. In: *Journal of Materials Chemistry* 14 (2003), S. 661–668. – URL <http://pubs.rsc.org>

B. Literaturverzeichnis

C. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Größe	Einheit	Definition
P	Leistung	W	
I	Intensität	W/m^2	
I	Strom in Abschnitt 4.2	A	
λ	Wellenlänge	m	
Λ	Wellenlänge Ultraschall in Abschnitt 4.3	m	
m	komplexer Brechungsindex	–	
α	Absorptionskoeffizient	$1/m$	
C	Wirkquerschnitt	m^2	
d_p	Partikeldurchmesser	m	
V	Volumen	m^3	
A	Apertur	m^2	
c_N	Anzahlkonzentration	$1/m^3$	
N_P	Partikelzahl	–	
r	Radius	m	
z	Koordinate in Strahlrichtung	m	
a	Abstand vom Strahl	m	
θ	Winkel zwischen Strahl und Empfänger	rad	
Θ	Öffnungsraumwinkel des Empfängers	$srad$	
$\Delta\theta$	Öffnungswinkel des Empfängers	rad	
ψ	Winkel zwischen Polarisations- und Beobachtungsrichtung	rad	
σ	Mie-Parameter	–	$\pi d_p/\lambda$
MK	Signal Messkanal Extinktion	V	
RK	Signal Referenzkanal	V	
SK	Signal Streulichtkanal	V, cps	
MC	Übertragungskonstante Messkanal	V/W	MK/P_T
RC	Übertragungskonstante Referenzkanal	V/W	$RK/(T4 \cdot P_{in})$
SC	Übertragungskonstante Streulichtkanal	$V/W, cps/W$	SK/P_S
$T4$	Teilungsverhältnis Strahlteiler 4	–	
KV	relative Küvettenverluste	–	
KC	Kalibrierkonstante	–	
k	Korrekturfaktor	–	$C_{Mie}/C_{Ray},$ P_S/P_{SMS}

C. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Index	Bedeutung
<i>ext</i>	Extinktion
<i>sca</i>	Streuung
<i>abs</i>	Absorption
<i>d</i>	differentiell
<i>asym</i>	Vorwärts-/Rückwärts-Asymmetrie
<i>MS</i>	Mehrfachstreuung
<i>B1 / B2</i>	Blende 1 / 2
'	auf Empfängerebene projiziert
0	eingestrahlt
<i>S</i>	Streuung
<i>T</i>	Transmission
<i>NPK</i>	nullpunktkorrigiert
<i>NullP</i>	Nullpunktwert
<i>rel</i>	relative Abweichung von Referenzwert
$\overline{()^{RZ}}$	Mittelwert über Referenzzeit
<i>stab</i>	stabilisiert

Abkürzung	Bedeutung
RZB	relative Zentrifugalbeschleunigung
DLS	dynamische Lichtstreuung
SDS	Natriumdodecylsulfat
cps	counts per second
HEPES	2-(4-(2-Hydroxyethyl)- 1-piperazinyl)-ethansulfonsäure