# Lichtstreuung in trüben Flüssigkeiten

von

Jan Köser

Dem Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der Universität Bremen als Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) vorgelegt.

Bremen, im Oktober 2007

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Schröer PhD
2. Gutachter: Prof. Dr. P. Plath

Tag des öffentlichen Kolloquiums: 6. Dezember 2007

# Abstract

This work is about evaluation of light scattering experiments. The static and dynamic scattering properties of polystyrene-(PS)-latex samples and of a critical sample of the system 3-methyl-pyridine/water/NaBr [1, 2] were investigated. The scattering experiments were performed using a 3D-cross-correlation setup.

Latex samples of high to low transmissions (99% to 0.9%) were investigated. The transmission of the critical sample reached a figure of 9%, due to the increase of the critical opalescence near the critical point. In these highly turbid samples multiply scattered light noticeably contributes to the scattering intensities and the correlation functions. An evaluation using traditional light scattering theory, valid for transparent samples and single scattering [3], leads to erroneous results. Therefore it was reasonable to precisely estimate the contribution of multiply scattered light to the scattering intensities and the correlation functions.

The first part of this work describes the evaluation of light scattering experiments of latex samples. Based on work of Schätzel [4], Flammer and Rička [5, 6] the detector deficiencies were determined by evaluating the dependence of the amplitudes of the auto correlation functions of the polarized scattered light on the countrates. Thus it was possible to convert the experimental countrates and correlation functions into their ideal counterparts: the true intensities and correlation functions. The contributions of single and multiple scattering to the scattering intensities were calculated from the amplitudes of the 3D-cross-correlation functions. The field correlation functions of the single and of the multiple scattering were determined from the ideal auto correlation functions and the 3D-cross-correlation functions following a procedure of Aberle *et al.* and Sevenard *et al.* [7, 8, 9]. Additionally Monte-Carlo simulations were applied to estimate the multiple scattering contributions. The simulation routines based upon a method of Bailey and Cannell [10, 11, 12] and was extended to determine the dynamic properties of the single and multiple scattering. The simulation results for the static and dynamic light scattering were in good agreement with the experimental data. This was valid for single and multiple scattering. The influence of the turbidity on the angular dependency of the single scattering volume was analysed and suitable correction functions were presented.

The second part of this work deals with Monte-Carlo simulations of the static and dynamic light scattering of a critical sample of 3-methyl-pyridine/water/NaBr [1, 2]. The input parameters for the simulations were calculated from the experimentally determined diffusion constants and from the temperature dependency of the turbidity. The simulation results for the static and dynamic single scattering were in good agreement with the experimental results.

In this work means were presented allowing the precise estimation of single and multiple scattering contributions to the scattering intensities and correlation functions in light scattering experiments of turbid samples.

# Inhaltsverzeichnis

**1 Einleitung** **4**

**2 Theorie** **8**

2.1 Statische Lichtstreuung . . . . . 8

2.1.1 Grundbegriffe der Lichtstreuung . . . . . 8

2.1.2 Einfachstreuung . . . . . 9

2.1.3 Berechnung des Streufeldes am Detektor . . . . . 10

2.1.4 Streufunktionen . . . . . 12

2.1.5 Turbidität - Integrieren des Streuquerschnitts . . . . . 18

2.2 Dynamische Lichtstreuung . . . . . 20

2.2.1 Eigenschaften der Korrelationsfunktion . . . . . 20

2.2.2 Detektoreigenschaften . . . . . 22

2.2.3 Bestimmung der Abhängigkeit der Auto-Korrelationsfunktion . . . 24

2.3 Kritische Phänomene . . . . . 26

2.3.1 Statische Lichtstreuung von kritischen Systemen . . . . . 26

2.3.2 Dynamische Lichtstreuung von kritischen Systemen . . . . . 28

**3 Methoden** **32**

3.1 3D-Kreuzkorrelationsaufbau . . . . . 32

3.2 Modellrechnung . . . . . 39

3.2.1 Monte-Carlo-Berechnung der statischen Lichtstreuung . . . . . 39

3.2.2 Simulation der dynamischen Lichtstreuung . . . . . 41

3.3 Beitrag des Streuvolumens zur Einfachstreuung . . . . . 46

3.3.1 Bestimmung der Ausdehnung des Laserstrahls und der Apertur des Detektors . . . . . 46

3.3.2 Numerische Berechnung des Streuvolumens . . . . . 49

3.3.3 Analytische Berechnung des Streuvolumens . . . . . 53

3.3.4 Betrachtung des Streuvolumens ohne Probenbegrenzung . . . . . 54

3.3.5 Berechnung des Streuvolumens unter Berücksichtigung der Probenwände . . . . . 55

3.3.6 Vergleich der Streuvolumenberechnungen . . . . . 57

**4 Versuche** **62**

4.1 Probenerstellung . . . . . 62

4.1.1 PS-Latex . . . . . 62

4.1.2 3-Methyl-Pyridin/$H_20$/NaBr . . . . . 62

**5 Ergebnisse** **64**

5.1 Analyse der Amplituden der Auto-Korrelationsfunktion . . . . . 64

5.1.1 Analyse des polarisierten Streulichtes
- Bestimmung der Detektor-Parameter . . . . . 64
5.1.2 Analyse des gesamten Streulichtes . . . . . 69
5.2 Auswertung der Statischen Lichtstreuung der Latex-Proben . . . . . 74
5.2.1 Auswertung der Einfachstreung der Latex-Proben . . . . . 74
5.2.2 Simulierte Einfachstreuung der Latex-Proben . . . . . 77
5.2.3 Auswertung der Mehrfachstreuung der Latex-Proben . . . . . 80
5.3 Auswertung der Dynamischen Lichtstreuung
der Latex-Proben . . . . . 91
5.3.1 Simulation der Dynamik der Einfachstreuung . . . . . 92
5.3.2 Simulation der Dynamik der Mehrfachstreuung . . . . . 102
5.4 Simulation eines kritischen Systems . . . . . 124
5.4.1 Bestimmung der Eingabe-Parameter der Simulation . . . . . 124
5.4.2 Bestimmung der Einfachstreuungsintensitäten . . . . . 129
5.4.3 Temperaturabhängige Auswertung der Einfachstreuung . . . . . 134
5.4.4 Winkelabhängige Auswertung der Einfachstreuung . . . . . 141
5.4.5 Vergleich der Verfahren . . . . . 150
5.4.6 Simulation der dynamischen Lichtstreuung . . . . . 153

**6 Zusammenfassung** **159**

**A Herleitungen** **170**
A.1 Bestimmung von $q^2$ . . . . . 170

**B Tabellen** **172**
B.1 Auswertung der Statik der Einfachstreuung (OZ)
- 3MP/$H_2O$/NaBr 16.5%, Fälle (a), (c) und (d) . . . . . 172

# 1 Einleitung

Gestreutes Licht gibt Auskunft über Größe, Form, Dynamik und Korrelation von Partikeln mesoskopischer Größe [13]. Die Quellen dieser Information sind üblicherweise die Streuungsintensität und die Zeitabhängigkeit der Autokorrelationsfunktion.

Die traditionelle Lichtstreuungstheorie in klassischen Lehrbüchern [3] setzt Einfachstreuung voraus und ist damit nur auf Proben mit geringer Trübung (Turbidität) anwendbar. Bei Proben mit größerer Turbidität trägt die Mehrfachstreuung allerdings zur Streuintensität und der Intensitätsautokorrelationsfunktion bei und erschwert die Auswertung der Lichtstreuungexperimente in diesem Fall. Die Abschätzung der Mehrfachstreuung in solchen Experimenten ist ein lange bestehendes Problem[10, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23].

Das Ziel dieser Arbeit ist, Mittel zur Verfügung zu stellen und zu prüfen, die es ermöglichen die Streuintensitäten der Einfachstreuung und Mehrfachstreuung und deren Beträge zu den Korrelationsfunktionen genau abzuschätzen.

Durch die Verwendung von Mono-Mode-Fasern kann die Amplitude der Korrelationsfunktionen als zusätzliche Informationsquelle dienen. In traditionellen Lichtstreuungsaufbauten wird 0.7 als eine eher gute Größe der Amplitude der Autokorrelationsfunktion angesehen. Werden jedoch Mono-Mode-Fasern verwendet, erreicht die Amplitude der Autokorrelationsfunktion Werte in der Nähe ihres idealen Wertes von eins [24], vorausgesetzt das gestreute Licht ist polarisiert und die Dynamik der Intensitätsfluktuationen liegt in der Zeitskala, die der Korrelator erfassen kann. Aus diesem Grunde ersetzen mittlerweile Mono-Mode-Fasern mit integrierter Gradientenindexlinse (GRIN) das Apertursystem von Lochblenden und Linsen, welche die Auswahl des gestreuten Lichtes für einen bestimmten Streuwinkel in einem traditionellen Aufbau bestimmen. Die Anwendung dieser Fasern vereinfacht den Aufbau und dessen Justierung beachtlich. Die Selektion des Streuwinkels wird beträchtlich verbessert und somit erreicht man eine bessere Qualität der Korrelationsfunktionen. Damit ist es möglich aus den Abweichungen der Amplituden von eins Informationen über das untersuchte System zu gewinnen.

Aufgrund der Verfügbarkeit von Mono-Mode-Fasern wurden neue Methoden in der Lichtstreuung entwickelt. Von besonderem Interesse sind dabei die Kreuzkorrelationsmethoden, die es ermöglichen die Beiträge der Einfachstreuung von den Beiträgen der Mehrfachstreuung zu trennen. Bei Kreuzkorrelationsexperimenten wird das gestreute Licht von zwei unterschiedlichen Experimenten mit identischem Streuvektor und identischem Streuvolumen kreuzkorreliert. Zur Kreuzkorrelationsfunktion trägt allein die Einfachstreuung bei [25, 26, 27, 28, 7, 29, 30, 31, 32, 33].

Obwohl die bahnbrechende Arbeit von Schätzel *et al.* [25], welche die Kreuzkorrelation von gestreutem Licht von zwei unterschiedlichen Frequenzen untersucht, ohne Mono-Mode-Fasern durchgeführt wurde, kann festgestellt werden, dass andere sehr empfindliche Kreuzkorrelationsexperimente wie die 3D-Kreuzkorrelationsmethode [7, 26, 27, 28, 29, 30, 31] und die Ein-Speckle-Methode [32, 33] auf die Verwendung von Mono-Mode-Fasern angewiesen sind. Die Kreuzkorrelationsmethoden sind anwendbar, wenn die Einfachstreuung ausreichend stark ist, die Auswertung zu erlauben. Bei Transmissionen unter 1% sind andere Methoden besser geeignet, wie zum Beispiel die Untersuchung der Rückstreuung [34] oder der Lichtdiffusion [35]. Bei diesen Methoden ist die Verwendung von optischen Fasern ebenfalls von Vorteil.

In dieser Arbeit wird ein 3D-Kreuzkorrelationsaufbau für die Durchführung der Lichtstreuungsexperimente verwendet.

Die Amplituden der Kreuzkorrelationsfunktionen sind in einer sehr komplizierten Weise abhängig von den optischen Details des Lichtstreuungsaufbaus [7, 27, 30, 36]. Abgesehen davon sind die Amplituden von dem Verhältnis der Einfachstreuungsintensität zur gesamten Streuintensität bestimmt. Aus diesem Grunde ergibt die Multiplikation dieses Verhältnisses mit der gesamten Streuintensität die Einfachstreuungsintensität [7, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33]. Andererseits können die Intensität der Mehrfachstreuung und die Summe der Korrelationsfunktionen der Mehrfachstreuung durch Subtraktion der Korrelationsfunktion der Einfachstreuung von der Autokorrelationsfunktion bestimmt werden [7, 8, 9]. Diese einfache Vorgehensweise setzt die Linearität der Photomultiplier und einen Wert der Amplitude der Autokorrelationsfunktion von eins voraus. Diese Annahmen sind nur näherungsweise richtig: Der Multiplier ist nicht linear und die Amplituden der Autokorrelationsfunktionen weichen sogar von eins ab, wenn Mono-Mode-Fasern verwendet werden. Folglich sollten geeignete Korrekturen für diese Abweichungen eingesetzt werden.

Für die genaue Abschätzung der Einfachstreuung und der Mehrfachstreuung und deren Beiträge zur Korrelationsfunktion werden also Korrekturen benötigt für die Defizite des Photomultiplier, wie Totzeiteffekte und Dunkelstrom, für die Nichtidealität der Mono-Mode-Fasern und für unkorrelierte Streubeiträge. In dieser Arbeit werden die Pulsrate und die Amplitude der experimentellen Autokorrelationsfunktion der gesamten Streuintensität und ihrer polarisierten Komponente analysiert. Es werden transparente und sehr trübe Suspensionen von sphärischen Polystyrol-(PS)-Latex-Partikeln untersucht. Die hier angewandte Theorie basiert auf Arbeiten von Flammer und Rička [5, 6], die durchaus allgemein gültig sind, aber den Totzeiteffekt als Schwerpunkt haben. Der Einfluss des Totzeiteffektes wurde in der Arbeit [6] experimentell untersucht und fand in der Arbeit [9] Berücksichtigung. Als Erweiterung der Arbeit [5] wird hier theoretisch und experimentell die Nichtidealität der optischen Fasern nach der Theorie von Schätzel berücksichtigt, die für die konventionelle Aperturoptik entwickelt wurde, sowie die Beiträge des Dunkel-

stromes und anderer nicht korrelierter Streubeiträge mit einbezogen. Im Besonderen wird hier der Einfluss der depolarisierten Streuung diskutiert, welche in den hier untersuchten Systemen von der Mehrfachstreuung verursacht wird.

Die Auswertung der sich ergebenden Intensität der Einfachstreuung von trüben Proben wird üblicherweise wie bei konventionellen Lichtstreuungsexperimenten von schwach streuenden Proben ausgeführt: Man erhält den Streuquerschnitt durch die Korrektur der Streuintensität für den Streuverlust auf dem Weg des Lichtes durch die Probe und Skalieren mit dem Streuvolumen und der Anzahldichte der streuenden Partikel [3].

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass in sehr trüben Proben die Winkelabhängigkeit des Streuquerschnitts, die mit dieser Vorgehensweise bestimmt wird, eine Funktion der Turbidität wird. Es wird sich herausstellen, dass die übliche Definition des Streuvolumens als Überschneidung des Laserstrahls mit der Volumenauswahl der Apertur des Detektors nicht ausreichend ist für trübe Proben. Dies liegt an der Veränderung der Verteilung der Lichtwege in der Probe mit der Änderung der Turbidität der Probe. Aus diesem Grunde wird die Winkelabhängigkeit des Streuvolumens eine Funktion der Turbidität. Es kann also nötig werden, diesen Effekt bei der Bestimmung des Streuquerschnitts von Partikeln in trüben Proben zu berücksichtigen. In dieser Arbeit wird dieser Effekt in Experiment, Theorie und Simulation nachgewiesen und es werden passende Korrekturfunktionen hergeleitet.

Als ein wichtiges Hilfsmittel die Mehrfachstreuung abzuschätzen, wird in dieser Arbeit die Monte-Carlo-Simulation eingesetzt. Diese Simulation basiert auf einer Methode von Bailey und Cannell [10] und wurde von Kleemeier [11] programmiert. Sie wurde unter anderem in den Arbeiten [2, 8, 11, 12, 37, 38] erfolgreich zur Abschätzung der Mehrfachstreuungsanteile eingesetzt. Diese Methode ermöglicht die Abschätzung der Winkelabhängigkeit der Streuintensitäten der einzelnen Streuordnungen und deren Streuanteilen. Zudem können die polarisierten und depolarisierten Streuanteile abgeschätzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Simulationsprogramm erweitert.

Die Erweiterung der Simulationsmethode, die von Kleemeier, Kuhnen und Köser programmiert wurde, ermöglicht zudem die Abschätzung der Dynamik der Einfachstreuung und der Mehrfachstreuung nach zwei unterschiedlichen Methoden. Die erste dieser Methoden folgt einer Analogie zur Definition der Feld-Korrelationsfunktion $g^{(1)}(\vec{q},t) =< \vec{E}(\vec{q},0)\vec{E}(\vec{q},t)^* > / < \vec{E}(\vec{q},0)\vec{E}(\vec{q},0)^* >$. Der Zähler kann als eine zeitabhängige Intensität aufgefasst werden, der Nenner als Intensität zum Zeitpunkt $t = 0$. Die simulierte Feldkorrelationsfunktion ergibt sich dann als Quotient der beiden simulierten Intensitäten. Der zweite Ansatz der Simulation der dynamischen Lichtstreuung folgt einem Ansatz von Ferrell für die Dynamik von Doppelstreuungsprozessen [39].

Um die Qualität der Monte-Carlo-Simulation sicherzustellen, werden die experimentellen Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung der sphärischen Latex-Partikel mit den Simulationsrechnungen verglichen. Dies schließt den Vergleich der experimentell bestimmten Amplituden der Auto-Korrelationsfunktionen mit den Amplituden ein, die mit Hilfe der Simulationsrechnungen abgeschätzt werden.

Es wird sich zeigen, dass die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation für die statische und dynamische Lichtstreuung der Latex-Proben die experimentellen Ergebnisse sehr gut wiedergeben. Zudem wird es mit der Erweiterung der Monte-Carlo-Simulation für die dynamische Lichtstreuung möglich, das Grenzverhalten für $t \to 0$ und $t \to \infty$ der Korrelationsfunktionen der Mehrfachstreuung zu erklären und die Abhängigkeiten dieses Verhaltens von der Turbidität der Probe und des Streuquerschnitts der Partikel zu zeigen.

Zum Abschluss dieser Arbeit werden diese erweiterten Simulationsmethoden verwendet, um die statische und dynamische Lichtstreuung eines kritischen Systems abzuschätzen. Dazu werden Messungen der statischen und dynamischen Lichtstreuung einer kritischen Probe des Systems 3-Methylpyridin/Wasser/NaBr von Stanga *et al.* [1, 2] herangezogen. Dieses System erregte in den letzten Jahren besondere Aufmerksamkeit, da von Anisimov *et al.* [40] die Existenz eines trikritischen Punktes berichtet wurde. Spätere Arbeiten bestätigten dieses Verhalten nicht [1, 41]. Der scheinbare Übergang von Ising-kritischem zu trikritischem Verhalten konnte auf Nichtgleichgewichtszustände im System zurückgeführt werden, die sich nur langsam abbauen und als Mikroheterogenitäten die Streueigenschaften des Systems stark beeinflussen. Als Ergänzung dieser Arbeiten kann nun die Simulation der dynamischen Lichtstreuung dieses System durchgeführt werden und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

# 2 Theorie

## 2.1 Statische Lichtstreuung

### 2.1.1 Grundbegriffe der Lichtstreuung

Die Pulsrate der gestreuten Photonen ist die grundlegende Messgröße in Lichtstreuungsexperimenten [4, 5, 6, 42]. Sie ist definiert als die in einem Zeitintervall von einem Photomultiplier gezählten Photonen. Der Photomultiplier wird zunächst als idealer Detektor betrachtet; das heißt die Photonen werden nur genau einmal gezählt. Eigenschaften von nichtidealen Detektoren werden im Abschnitt 2.2.2 behandelt. Die Intensität des gestreutem Lichtes ergibt sich als Produkt der Pulsrate mit der Photonenenergie $h\nu$.

Die Intensität $I(\vec{q}, t)$ zum Zeitpunkt $t$ für einen bestimmten Streuvektor $\vec{q}$ ist das Quadrat des elektrischen Feldes $\vec{E}(\vec{q}, t)$:

$$I(\vec{q}, t) = \frac{c}{8\pi}\vec{E}(\vec{q}, t) \cdot \vec{E}(\vec{q}, t)^*, \tag{2.1}$$

wobei $c$ die Lichtgesschwindigkeit ist. Der Streuvektor $\vec{q}$ ist als Differenz $\vec{q} = \vec{k}_{in} - \vec{k}_{out}$ der Wellenvektoren des eintreffenden und des gestreuten Lichtes definiert. Die Wellenvektoren ergeben sich aus dem Produkt des Einheitsrichtungsvektor des eingestrahlten und des gestreuten Lichtes ($\vec{u}_{in}$, $\vec{u}_{out}$) mit der Wellenzahl $k = 2\pi \cdot n_R/\lambda_0$

$$\vec{k}_{in} = k \cdot \vec{u}_{in} \text{ und } \vec{k}_{out} = k \cdot \vec{u}_{out}, \tag{2.2}$$

mit $n_R$ dem Brechungsindex des Mediums und $\lambda_0$ der Lichtwellenlänge im Vakuum der benutzten Lichtquelle. Der Betrag des Streuvektors $\vec{q}$ berechnet sich aus dem Streuwinkel $\theta$ mit $q = 2k\sin(\theta/2)$. Der Streuwinkel ist die Winkeldifferenz zwischen den Richtungen des eingestrahlten und gestreuten Lichtes.

Im Folgenden wird von einem Standard-Lichtstreuungsaufbau wie in Abbildung 2.1 gezeigt ausgegangen. Der Laserstrahl breitet sich dabei in $y$-Richtung aus und das elektrische Feld ist in $z$-Richtung linear polarisiert. Das gestreute Licht wird in der $x$,$y$-Ebene detektiert. Der Detektor kann um die Goniometer-Achse ($z$-Achse) rotiert werden um unter dem Streuwinkel $\theta$ das Streulicht zu messen.

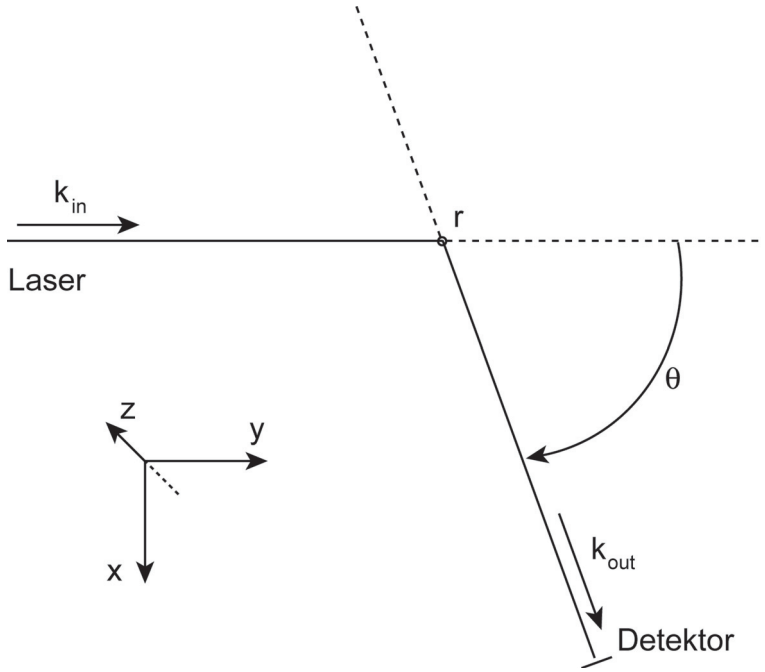


Abbildung 2.1: Schema eines Streuprozesses.

### 2.1.2 Einfachstreuung

Die Abhängigkeiten des zeitlich gemittelten einfach gestreuten Lichtes $\langle I_1 \rangle$ werden mit folgender Gleichung beschrieben [36, 43]:

$$\langle I_1 \rangle = \frac{k^4}{R_D^2} I_0 \cdot A_0^2 \cdot V \cdot \rho \cdot \alpha_P^2 \cdot F(q)^2 (1 + \rho \tilde{h}(q)) \cdot \exp\left[-l\,\tau\right]. \tag{2.3}$$

Die bestimmenden Größen sind $k$ die Wellenzahl, der Abstand $R_D$ des Detektors vom Streuzentrum, der Amplitude der Intensitätsverteilung des eingestrahlten Laserstrahls $I_0$, der Amplitude $A_0$ der Aperturfunktion des Detektors, der Größe des Streuvolumens $V$, das durch Überschneiden der Intensitätsverteilung des Lasers mit dem Dichteprofil der Apertur bestimmt wird [24, 36, 44], der Teilchendichte $\rho$ der streuenden Partikel im Streuvolumen mit der Polarisierbarkeit $\alpha_P$. Der exponentielle Term beschreibt die Abnahme der Intensität auf dem Weg $l$ durch die Probe. Die Turbidität $\tau$ ist dabei der Dämpfungsfaktor.
In dem Faktor $F(q)^2(1 + \rho \tilde{h}(q))$ stecken die wichtigsten Informationen über den mikroskopischen Aufbau der Probe. Der Formfaktor $F(q)$ der Partikel hängt von der Größe und der Form der Partikel ab (siehe auch Abschnitt 2.1.4). Die Strukturfunktion $\tilde{h}(q)$ wird durch die räumliche Anordnung der Partikel in der Probe bestimmt. $\tilde{h}(q)$ ist die räumliche Fourier-Transformierte der totalen Korrelationsfunktion $h(\Delta r)$ der Partikel. Sie hängt mit der radialen Verteilungsfunktion folgendermaßen zusammen: $g(\Delta r) = 1 + h(\Delta r)$. Der gesamte Faktor ist der differentielle Streuquerschnitt $\sigma(q) = F(q)^2(1 + \rho \tilde{h}(q))$ und kann experimentell aus der Einfachstreuung bestimmt werden. Bei Proben mit großer Turbidität ist die Einfachstreuung durch die 3D-Kreuzkorrelationsmethode zugänglich. Sie

berechnet sich aus dem Produkt der Gesamt-Streuungsintensität mit der normierten Amplitude der Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktion [7, 27, 30, 31, 33]. Die Einfachstreuung muss dabei für die Einflüsse des Streuvolumens, der Turbidität und der Teilchen-Dichte korrigiert werden.

### 2.1.3 Berechnung des Streufeldes am Detektor

Das elektrische Feld am Detektor ist eine Überlagerung der unterschiedlichen Streubeiträge der Teilchen im Streuvolumen. Der wichtigste Unterschied zwischen den Beiträgen der Teilchen ist die Phasenverschiebung des gestreuten Lichtes. Die Phasenverschiebungen werden durch die unterschiedlichen Pfade des Lichtes durch die Probe verursacht. Für ein Teilchen $j$ ist die Phasenverschiebung

$$\Delta\phi_j = k \cdot \left(|\vec{r}_j - \vec{r}_{j,in}| + |\vec{r}_{j,out} - \vec{r}_j|\right). \tag{2.4}$$

Die Ortsvektoren der Punkte in denen das vom Teilchen $j$ gestreute Photon in die Probe fällt und sie wieder verlässt sind hier $\vec{r}_{j,in}$, $\vec{r}_{j,out}$. Die Pfadlänge berechnet sich dann als Skalarprodukt der Differenzvektoren mit den jeweiligen Richtungsvektoren:

$$|\vec{r}_j - \vec{r}_{j,in}| = \vec{u}_{in} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_{j,in}) \text{ und } |\vec{r}_{j,out} - \vec{r}_j| = \vec{u}_{out} \cdot (\vec{r}_{j,out} - \vec{r}_j). \tag{2.5}$$

Die Projektionen $l_{in} = \vec{r}_{j,in} \cdot \vec{u}_{in}$ und $l_{out} = \vec{r}_{j,out} \cdot \vec{u}_{out}$ sind für alle Partikel gleich groß, wenn die Krümmung der Probe innerhalb der Breiten des Lasers und der Apertur zu vernachlässigen ist. Mit dieser Näherung wird die Phasenverschiebung

$$\Delta\phi_j = k \cdot (\vec{r}_j \cdot \Delta\vec{u} + l_{in} + l_{out}), \tag{2.6}$$

mit $\Delta\vec{u} = \vec{u}_{in} - \vec{u}_{out}$. Der Streuvektor ergibt sich dann als $\vec{q} = k \cdot \Delta\vec{u}$. Die Phasenverschiebung $\vec{q} \cdot \vec{r}_j$ ist die grundlegende in der Lichtstreuungstheorie behandelte Eigenschaft [3]. Analog dazu wird hier auch der Einfluss der Turbidität behandelt. Für ein Partikel $j$ wird das elektrische Feld des gestreutem Lichtes auf dem Weg durch die Probe exponentiell mit dem Exponenten

$$-l_j \cdot \frac{\tau}{2} = -\frac{\tau}{2} \cdot (\vec{r}_j \cdot \Delta\vec{u} + l_{in} + l_{out}) \tag{2.7}$$

gedämpft. Damit ist die Dämpfung des gestreuten Feldes durch die Turbidität für jedes Partikel unterschiedlich. In Gleichung (2.3) wird der Pfad durch die Probe nur als einheitliche Länge $l = l_{in} + l_{out}$ berücksichtigt; die Unterschiede der Längen der Lichtpfade werden nicht berücksichtigt. Zusätzlich sei hier erwähnt, dass die Summe $l = l_{in} + l_{out}$ in der Phasenverschiebung $\Delta\phi_j$, in Gleichung (2.6), nicht zur Intensität beiträgt.

Bei der Rayleigh-Streuung ergibt die Fernfeld-Näherung [45] für das elektrische Feld im Abstand $R_D$ und in Richtung $\vec{u}_{out}$:

$$\vec{E}_j(R_j, t) = \frac{k^2}{R_D} \left(\hat{1} - \vec{u}_{out} * \vec{u}_{out}\right) \cdot \exp\left[i\ (\omega\, t - k\, R_j)\right] \cdot \alpha_P\, \vec{E}_L. \tag{2.8}$$

Der Feld-Propagator ist ein $3 \times 3$ Tensor. Er berechnet sich hier aus $\hat{1}$ dem $3 \times 3$ Einheitstensor und dem äußeren Vektorprodukt $\vec{u}_{out} * \vec{u}_{out}$, ebenfalls ein $3 \times 3$ Tensor mit den Komponenten wie $u_{out,\alpha} \cdot u_{out,\beta}$, wobei $u_{out,\alpha}$ eine von den kartesischen Koordinaten des Einheitsvektors $\vec{u}_{out}$ ist. Für die hier betrachtete Streugeometrie sind die Einheitsrichtungsvektoren $\vec{u}_{in} = \{0, 1, 0\}$ und $\vec{u}_{out} = \{\sin\theta, \cos\theta, 0\}$.

Wenn der einfallende Laserstrahl senkrecht polarisiert ist (in $z$-Richtung) gilt das ebenso für das elektrische Feld. Für diese Geometrie vereinfacht sich der Feld-Propagator zu 1. Das einfach gestreute Feld am Detektor $\vec{E}_1(\vec{R}_j, t)$ berechnet sich dann für alle Partikel mit der Beziehung

$$\begin{aligned} \vec{E}_1(\vec{R}_j, t) &= \frac{k^2}{R_D} \exp\left[-i\,k_0\,(R_D - l_{out}) - \left(i\,k + \frac{\tau}{2}\right)\,(l_{out} + l_{in}) - i\,\omega\,t\right]\,\alpha_P\,F(q) \\ &\quad \cdot \sum_j A\left(\vec{r}_j\right) \cdot \vec{E}_L\left(\vec{r}_j\right) \cdot \exp\left[-\left(i\,k + \frac{\tau}{2}\right)\,\vec{r}_j \cdot \Delta\vec{u}\right]. \end{aligned} \tag{2.9}$$

Die Amplitude der Feldstärke des einfallenden Laserstrahls an der Position $\vec{r}_j$ ist dabei $\vec{E}_L\left(\vec{r}_j\right)$. Die entsprechende Größe für die Apertur-Funktion des Detektors ist $A\left(\vec{r}_j\right)$. Die Dämpfung des gestreuten Feldes wird durch die von der Turbidität $\tau$ abhängigen Terme beschrieben. Die Phasenverschiebung wird hierbei auch durch die Wellenzahl außerhalb der Probe $k_0$ und innerhalb der Probe $k$ bestimmt. Die minimale Veränderung des Abstands $R_D$ des Detektors für die einzelnen streuenden Partikel wurde in dem Faktor $1/R_D$ vernachlässigt, da für $|\vec{r}_j| \ll R_D$ gilt: $R_j \approx R_D$.

Die Einfachstreuungs-Intensität am Detektor wird dann

$$\begin{aligned} I_1\left(\vec{R}\right) &= \frac{c}{8\pi}\,\vec{E}_1\left(\vec{R}, t\right) \cdot \vec{E}_1\left(\vec{R}, t\right)^* \\ &= \frac{k^4}{R_D^2}\,\alpha_P^2\,F(q)^2\,\exp\left[-\tau\,(l_{out} + l_{in})\right] \\ &\quad \cdot \sum_{j,l} \frac{c}{8\pi} \vec{E}_L\left(\vec{r}_j\right)\,\vec{E}_L\left(\vec{r}_l\right)\,A\left(\vec{r}_j\right)\,A\left(\vec{r}_l\right) \exp\left[-\left(ik\left(\vec{r}_j - \vec{r}_l\right) + \frac{\tau}{2}\left(\vec{r}_l + \vec{r}_l\right)\right)\Delta\vec{u}\right]. \end{aligned} \tag{2.10}$$

Hier verschwinden die meisten imaginären Anteile aus Gleichung (2.9). Im nächsten Schritt wird der Ensemble Mittelwert gebildet; dabei wird die Summe in Gleichung (2.10) zu einem Integral mit den passenden Verteilungsfunktionen umformuliert.

$$\begin{aligned} \left\langle I_1\left(\vec{R}\right)\right\rangle &= \frac{k^4}{R_D^2}\,\alpha_P^2\,F(q)^2 \exp\left[-\tau\,(l_{out} + l_{in})\right] \cdot \rho \\ &\quad \cdot \int \frac{c}{8\pi}\,\vec{E}_L\left(\vec{r}\right)\,\vec{E}_L\left(\vec{r} + \Delta\vec{r}\right)\,A\left(\vec{r}\right)\,A\left(\vec{r} + \Delta\vec{r}\right) \cdot \left(1 + \rho\,h\left(\Delta r\right)\right) \\ &\quad \cdot \exp\left[-\left(\left(ik + \frac{\tau}{2}\right)\Delta\vec{r} + \tau\,\vec{r}\right) \cdot \Delta\vec{u}\right] d\vec{r} \cdot d\Delta\vec{r}. \end{aligned} \tag{2.11}$$

Für Systeme von unkorrelierten Teilchen vereinfachen sich die Gleichungen (2.10) und (2.11), weil nur Terme, in denen $\vec{r}_j = \vec{r}_l$ gilt, beitragen, so dass die Produkte der Felder des Lasers $\vec{E}_L(\vec{r})$ und $\vec{E}_L(\vec{r} + \Delta\vec{r})$ zu der Intensitätsverteilung $I_L(\vec{r})$ werden.

$$\begin{aligned} I_1\left(\vec{R}\right) &= \frac{c}{8\pi}\vec{E}_1\left(\vec{R},t\right)\cdot\vec{E}_1\left(\vec{R},t\right)^* \\ &= \frac{k^4}{R_D^2}\,\alpha_P^2\,F(q)^2\exp\left[-\tau\left(l_{out}+l_{in}\right)\right] \\ &\quad\cdot\sum_j I_L\left(\vec{r}_j\right)A\left(\vec{r}_j\right)^2\exp\left[-\tau\,\vec{r}\,\Delta\vec{u}\right]. \end{aligned} \tag{2.12}$$

Für den Ensemble Mittelwerte ergibt sich, wenn die Summe als Integral ausgedrückt wird, für eine gleichförmige Anzahldichte der streuenden Teilchen

$$\begin{aligned} \left\langle I_1\left(\vec{R}\right)\right\rangle &= \frac{k^4}{R^2}\,\alpha_P^2\,F(q)^2\exp\left[-\tau\left(l_{out}+l_{in}\right)\right] \\ &\quad\cdot\rho\int I_L\left(\vec{r}\right)A\left(\vec{r}\right)^2\exp\left[-\tau\,\vec{r}\,\Delta\vec{u}\right]d\vec{r}. \end{aligned} \tag{2.13}$$

Falls $k \gg \tau$ gilt und die Korrelation zwischen den Teilchen so eine kurze Reichweite haben, dass die Änderung von $I_L(\vec{r})$ und $A(\vec{r})$ vernachlässigbar ist, kann die Einfachstreuung von korrelierten Partikeln mit der Gleichung (2.13) mit dem zusätzlichen Strukturfaktor $\left(1+\rho\,\tilde{h}(q)\right)$ beschrieben werden. Am Rande bemerkt sei hier, dass die Gleichung (2.11) darauf hindeutet, dass die Fourier-Transformierte von $h(\Delta r)$ in sehr trüben Proben turbiditätsabhängig wird. In Abschnitt 3.3 werden die Gleichungen (2.12) und (2.13) in Bezug auf das Streuvolumen detaillierter ausgewertet.

### 2.1.4 Streufunktionen

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Winkelverteilung des einfach gestreuten Lichtes eines Partikels. Die gesuchte Verteilung $F(q)^2$ wurde z.B. schon in der Gleichung (2.13) verwendet. In diesem Abschnitt werden die Intensitäten behandelt und aus diesem Grund wird die intensitätsbezogene Bezeichnung $\sigma(q) = F(q)^2$ statt der feldbezogenen Größe $F(q)^2$ benutzt. Die Verteilung ist abhängig von der Beschaffenheit der Partikel. In dieser Arbeit werden als streuende Teilchen die Dichte-Fluktuationen in der Nähe des kritischen Punktes von flüssig-flüssig Entmischungen und homogene sphärische Polystyrol-Latex Partikel behandelt. Für erstere wird die Winkelabhängigkeit mit einer Lorentz-Funktion beschrieben.

$$\sigma_{LR}(u) = \frac{1}{1+u^2} \quad \text{mit} \quad u = q\cdot\xi. \tag{2.14}$$

Wobei $\xi$ die Korrelationslänge der Fluktuationen ist*. Diese Gleichung entspricht der einfachen Ornstein-Zernike Form, die für $u \ll 1$ exakt gilt und für die experimentelle Auswertung bis $u < 25$ verwendet werden kann [11, 46].

*Um den Streuquerschnitt von Latex-Partikeln mit dieser Funktion anzunähern muß in der obigen Gleichung (2.14) $u^2$ durch $u^2/5$ ersetzt werden. Dann gilt allerdings $u = q\cdot a$, wie bei Latex-Partikeln.

Für homogene sphärische und nicht absorbierende Partikel gibt es verschiedene Näherungen, die abhängig vom Verhältnis des Radius der Partikel zur Wellenlänge des gestreuten Lichtes unterschiedlich gut ist. Das Verhältnis wird auch als Größenparameter $x_S = k \cdot a$ angegeben. Dabei ist $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ der Wellenvektor des benutzten Lichtes und $a$ der Radius der Teilchen. Ist der Größenparameter sehr viel kleiner als 1, ist die Rayleigh-Näherung genau genug. Im Bereich $x_S < 1$ ist die Rayleigh-Gans-Näherung ausreichend genau. Der andere Grenzfall, bei dem $x_S \gg 1$, kann die Streuung mit der klassischen Optik beschrieben werden. Der Bereich mit Werten von $x_S$ in der Nähe von eins und etwas größer muss die Mie-Rechnung benutzt werden, um das Streulicht zu beschreiben. Die Mie-Rechnung ist dabei auch für die anderen Bereiche von $x_S$ gültig und somit für alle Größenparameter $x_S$ die genaueste Methode um das Streulicht von homogenen sphärischen und nicht absorbierenden Partikeln zu beschreiben. In dieser Arbeit wird außerdem noch eine weitere Näherung benutzt; für Größenparameter $x_S < 1$ kann die Winkelverteilung des Streulichtes gut durch eine Exponential-Verteilung beschrieben werden, die im Weiteren als Gauß-Näherung bezeichnet wird. Ein Vorteil der Benutzung dieser Näherung wird sich bei der Beschreibung der dynamischen Lichtstreuung zeigen (Abschnitt 2.2.1).
Die Rayleigh-Gans-Näherung beschreibt die Winkelabhängigkeit für $x_S < 1$ sehr gut. Die Gleichung für die Winkelabhängigkeit der Streuintensität in der Streuebene ($x, y$-Ebene) ist

$$\sigma_{RG}(u) = \left( \frac{3\left(\sin u - u\,\cos u\right)}{u^3} \right)^2 \quad \text{mit} \quad u = q \cdot a. \tag{2.15}$$

Diese Verteilung gilt allerdings nur für senkrecht zur Streuebene polarisiertes Streulicht. Wenn das Streulicht nicht in der Streuebene beobachtet wird bzw. Mehrfach-Streuprozesse berechnet werden sollen, muss die Abhängigkeit vom Elevationswinkel $\varphi$ mit berücksichtigt werden. Der Elevationswinkel ist der Winkel zwischen dem Richtungsvektor des gestreuten Lichtes $\vec{u}_{out}$ und der $x, y$-Ebene. Diese Abhängigkeit kann mit dem zusätzlichen Faktor $(\cos\varphi)^2$ berücksichtigt werden. Dieser Faktor ist unabhängig von der Partikelgröße und gilt somit auch für die Bereiche der Rayleigh- und der Mie-Streuung sowie für die Gauß-Näherung.

Die Berechnung der Mie-Streuung erfolgt numerisch mit einem MATLAB-Skript von Barnett [47]. In Abbildung 2.2 werden die für Latex-Partikel mit unterschiedlichen Radien berechneten Mie-Kurven dargestellt. Die Latex-Partikel haben den Brechungsindex $n_R = 1.59$ [48] und sind in Wasser suspendiert, das unter den Messbedingungen ($T = 22°\mathrm{C}$) den Brechungsindex von $n_R = 1.332$ bei der benutzten Laser-Wellenlänge $\lambda_0 = 632.8\mathrm{nm}$ hat [49]. Man sieht, dass sich für kleine Partikelgrößen ein Streuquerschnitt ergibt, der nur eine schwache Winkelbabhängigkeit zeigt. Das Maximum des Streuquerschnitts ist immer bei $\theta = 0°$ zu finden. Für zunehmende Partikelradien wird die Ausprägung des Maximums bei 0° immer stärker. Kommt der Partikeldurchmesser in den Bereich der Wellenlänge des Lasers im Medium Wasser $\lambda_m = \frac{\lambda_0}{n_R} = 475.1\mathrm{nm}$, welches für

die Partikel mit $a = 226.5$nm gilt, zeigt sich ein erstes Minimum des Streuquerschnitts. Für noch größere Partikel zeigen sich dann mehrere Minima, die sehr charakteristisch für Partikelgröße und Brechungsindex der Partikel sind [50, 51].

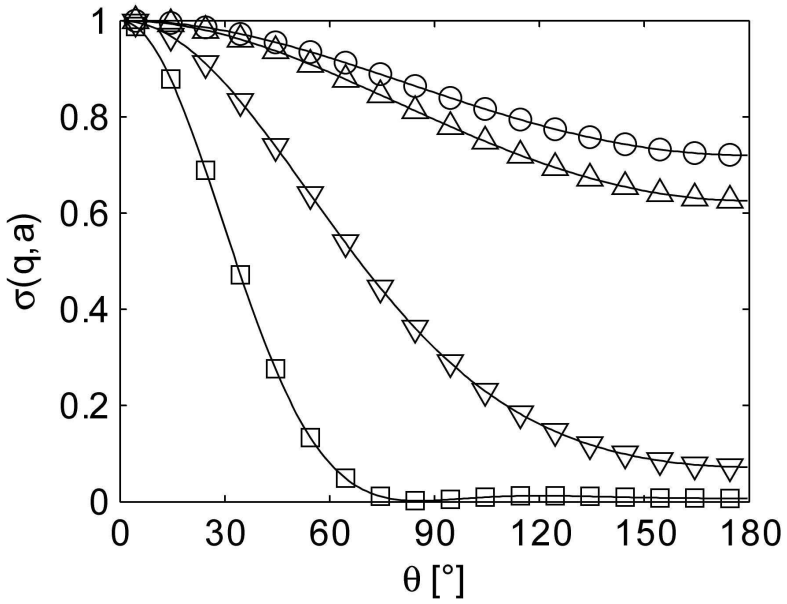


Abbildung 2.2: Mie-Streuquerschnitte berechnet für Polystyrol-Latex-Partikel ($n_R = 1.59$) suspendiert in Wasser ($n_R = 1.332$) mit der Laser-Wellenlänge $\lambda_0 = 632.8$nm. Die Radien sind 47nm (○), 56nm (△), 118nm (▽) und 226.5nm (□).

Trägt man die Streuquerschnitte über $u = q \cdot a$ auf, fallen die Kurven zusammen, wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist. Diese Auftragung ist reduziert auf die Größe der Partikel, den Streuwinkel und die Wellenlänge des gestreuten Lichtes. Für alle Partikelgrößen fängt die Kurve bei $(0, 1)$ an. Je größer der Partikelradius ist, desto weiter reicht der Wertebereich von $u$ auf der gemeinsamen Kurve. In der logarithmischen Auftragung des Streuquerschnitts $\sigma$ erkennt man besser das ausgeprägte Minimum (siehe Abbildung 2.4).

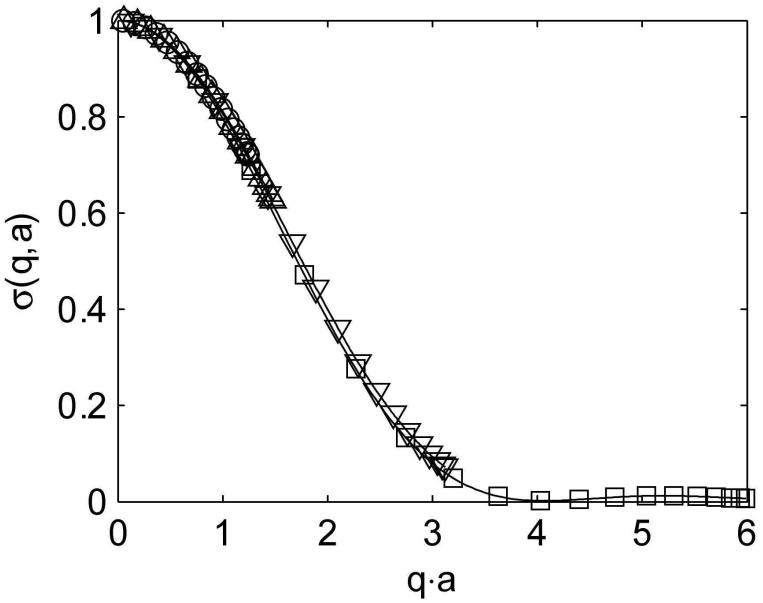


Abbildung 2.3: Mie-Streuquerschnitte berechnet für Polystyrol-Latex-Partikel ($n_R = 1.59$) suspendiert in Wasser ($n_R = 1.332$) mit der Laser-Wellenlänge $\lambda_0 = 632.8$nm als Funktion von $q \cdot a$. Die Bedeutung der Symbole entspricht der Abbildung 2.2.

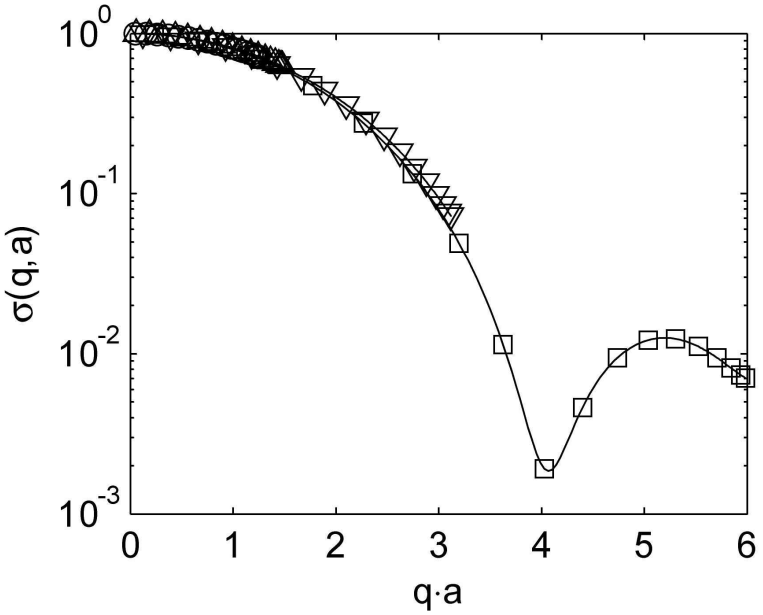


Abbildung 2.4: Logarithmische Auftragung der Mie-Streuquerschnitte aus Abbildung 2.3. Die Bedeutung der Symbole entspricht der Abbildung 2.2.

Die Gauß-Näherung der Streukurven ist eine einfache exponentielle Funktion von $u$, die Vorteile bietet für die Beschreibung der statischen und der dynamischen Lichtstreuung mit einem effektiven, zeitabhängigen Streuquerschnitt. Hier sei nur der statische Zusammenhang gezeigt. Die Vorteile werden dann in dem Abschnitt 2.2 genauer erklärt.

$$\sigma_{GS}(u) = \exp\left[-\frac{u^2}{5}\right] \quad \text{mit} \quad u = q \cdot a \tag{2.16}$$

Diese Näherung gilt für homogene sphärische Partikel, wenn $u \leq 1.5$ ist [52, 53]†. Für die Simulation der Statik und Dynamik der Lichtstreuung werden die Mie-Streukurven mit der Gauß-Näherung angepasst, wobei der Partikelradius der freie Parameter ist. In Abbildung 2.5 ist zu erkennen wie gut die Anpassung ist. In den Bereichen großer Intensitäten wird die Mie-Kurve sehr gut angepasst; in den Bereichen bei großen Streuwinkeln $\theta$ gibt es kleine Abweichungen, die jedoch nicht ins Gewicht fallen, da hier auch die Intensitäten klein sind. Eine viel benutzte Größe in der Lichtstreuung ist der Parameter $\alpha$. Er ist für die Lichtstreuung kritischer Systeme und der Lichtstreuung an sphärischen homogenen Partikeln unterschiedlich definiert. Für kritische Systeme ist

$$\alpha_c = 2(k \cdot \xi)^2. \tag{2.17}$$

Für die Lichtstreuung an sphärischen homogenen Partikeln wird ein angepasstes

$$\alpha = \frac{2}{5}(k \cdot a)^2 \tag{2.18}$$

benutzt. In der Tabelle 2.1 werden die Parameter der Gauß-Näherungen mit dem angepassten $\alpha$ aus Abbildung 2.5 aufgeführt.

| Mie-Radius $a$ | Anpassung mit $\alpha_{GS}$ |
|---|---|
| 47nm | 0.16341 |
| 56nm | 0.23273 |
| 118nm | 1.1645 |
| 226.5nm | 4.5032 |

Tabelle 2.1: Parameter der Anpassung der Gauß-Näherung an die Mie-Steuquerschnitte.

In Abbildung 2.6 sind die unterschiedlichen Streufunktionen für einen Partikelradius ($a = 226.5$nm) aufgetragen. Die Lorentz-Funktion ist eine denkbar schlechte Näherung für den Streuquerschnitt von PS-Latex-Partikeln; die Gauß-Näherung und Rayleigh-Gans-Berechnung sind jedoch ausreichend gute Beschreibungen für die nach Mie berechnete Kurve.

†Diese Näherung wird dort als Rayleigh-Debye-Näherung bezeichnet.

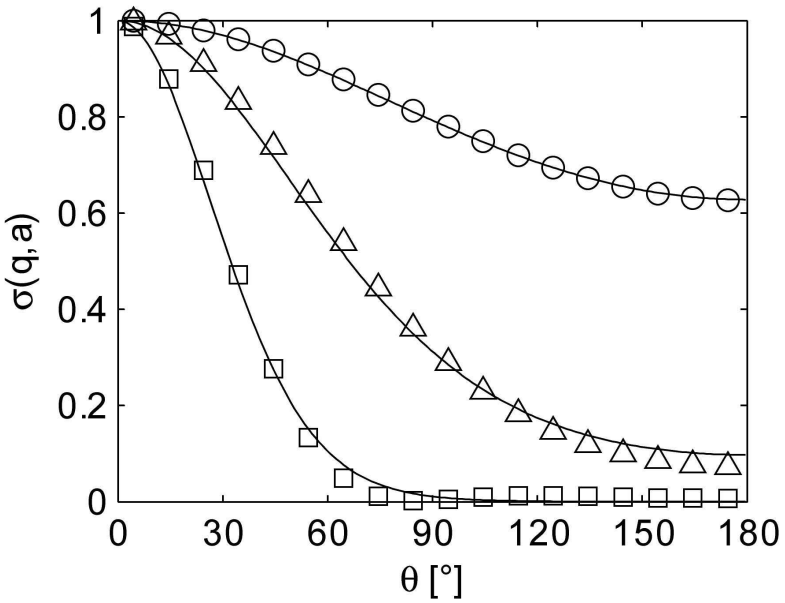


Abbildung 2.5: Anpassung der Mie-Streuquerschnitte mit der Gauß-Näherung. Die Partikel-Radien sind 56nm (○), 118nm (△) und 226.5nm (□).

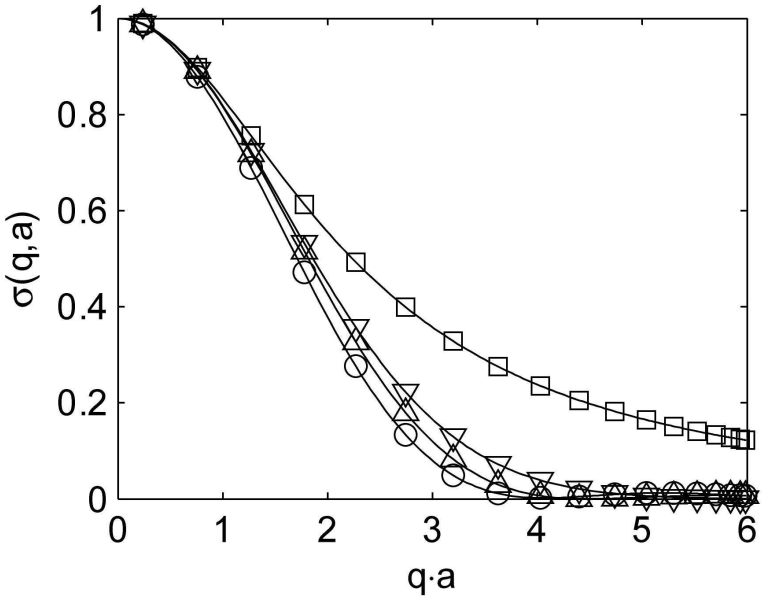


Abbildung 2.6: Streuquerschnitte für PS-Latex-Partikel mit dem Radius $a = 226.5$nm berechnet mit den unterschiedlichen Methoden: Mie-Rechnung (○), Rayleigh-Gans (△), Gauß-Näherung (▽) und Lorentz-Gleichung (□).

### 2.1.5 Turbidität - Integrieren des Streuquerschnitts

Die Turbidität $\tau$ einer Probe ist ein Maß dafür wie viel Licht auf dem Weg $l$ durch die Probe durch Streuprozesse verloren geht. Die Turbidität kann experimentell aus dem Verhältnis der eingestrahlten Intensität $I_0$ mit der durchgelassenen Intensität $I_t$ bestimmt werden. Dieses Verhältnis ist die Transmission der Probe $T_r$

$$T_r = \frac{I_t}{I_0} = \exp\left[-l \cdot \tau\right]. \tag{2.19}$$

Umgeformt ergibt sich für die Turbidität

$$\tau = -\frac{1}{l} \log\left(\frac{I_t}{I_0}\right). \tag{2.20}$$

Die Turbidität kann auch aus den Streueigenschaften der Probe berechnet werden. Diese Eigenschaften sind der Streuquerschnitt $\sigma(q, a)$ und die Streustärke $\beta_s$, die eine Systemabhängige Größe ist (siehe auch Abschnitt 2.3). Die Turbidität ist das Produkt der Streustärke mit dem Integral des Streuquerschnitts über alle Winkel des Polarkoordinatensystems. Die Verteilung der Intensität über die Polarwinkel $\theta$ und $\varphi$ ist dabei das Produkt $\sigma(q, a) \cdot (\cos\varphi)^2$, wenn das eingestrahlte Laserlicht senkrecht polarisiert ist. Die Integration erfolgt mit $\mathrm{d}\theta \cos\varphi \, \mathrm{d}\varphi$[‡].

$$\tau = \beta_s \cdot \int \sigma(q, a) \cdot (\cos\varphi)^2 \, \mathrm{d}\theta \cos\varphi \, \mathrm{d}\varphi \tag{2.21}$$

Für kritische Fluktuationen ist die Ford-Puglielli Funktion [54] die Lösung des Integrals

$$f_c(\alpha_c) = \frac{-2\alpha_c(1+\alpha_c) + (1 + 2\alpha_c + 2\alpha_c^2)\log(1+2\alpha_c)}{\alpha_c^3}, \quad \text{mit } \alpha_c = 2(k \cdot \xi)^2. \tag{2.22}$$

Die Turbidität ergibt sich mit dem zusätzlichen Faktor $\pi$

$$\tau = \beta_s \, \pi \, f_c(\alpha_c). \tag{2.23}$$

Für die Rayleigh-Gans-Näherung ist die Lösung[§]

$$\begin{aligned} f_{RG}(x_S) \;=\; & \frac{9}{64 x_S^6}\left[-7 + 48x_S^2 + 7\cos(4x_S) - 4x_S \, \mathrm{sin}(4x_S)\ldots\right. \\ & \left. + 8(4x_S^2 - 1)(x_S^2 - \gamma_E + \mathrm{cosint}(4x_S) - \log(4x_S))\right] \end{aligned} \tag{2.24}$$

mit dem Größenparameter $x_S = k \cdot a$ und dem Wert für das $\gamma_E$ nach Euler $\gamma_E = 0.577215664902\ldots$. Der Wert für die Turbidität für die Rayleigh-Gans-Näherung ist

$$\tau = \beta_s \, \pi \, f_{RG}(x_S). \tag{2.25}$$

[‡]Bei der Berechnung der Turbidität wird über die Intervalle $-\pi/2 \leq \varphi \leq +\pi/2$ und $-\pi \leq \theta \leq +\pi$ integriert.

[§]Die Berechnung erfolgte mit der Software MATHEMATICA 5.1.

Für die Gauß-Näherung ist die Lösung des Integrals[¶]

$$f_{GS}(\alpha) = \frac{2\,(1-\alpha+\alpha^2-(1+\alpha+\alpha^2)\,\mathrm{e}^{-2\alpha})}{\alpha^3} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{2}{5}\,(k\cdot a)^2. \tag{2.26}$$

und die Turbidität ist dann wieder analog

$$\tau = \beta_s\,\pi\,f_{GS}(\alpha). \tag{2.27}$$

Für kritische Phänomene in der Nähe des kritischen Punktes ist die analytische Streufunktion für die dynamische Lichtstreuung so kompliziert, dass hier numerisch integriert wird. Doch dazu mehr in dem Abschnitt 2.3.
Für den Grenzfall eines unendlich kleinen Partikels muss sich für das Integral ohne Berücksichtigung der Polarisierung der Vorfaktor für die Kugeloberfläche ergeben[‖].

$$\int \cos\varphi\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\theta = 4\pi. \tag{2.28}$$

Der Faktor $\cos\varphi$ berücksichtigt dabei die Verkleinerung der infinitisimalen Flächen $\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\theta$ zum Dreieck im Extrem der Pole der Kugel. Wird die senkrechte Polarisierung berücksichtigt muss der Faktor $(\cos\varphi)^2$ mit integriert werden.

$$\int (\cos\varphi)^2\cos\varphi\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\theta = \frac{8}{3}\pi. \tag{2.29}$$

Also muss sich für den Grenzfall für sehr kleine $\alpha$, $f(\alpha) = \frac{8}{3}$ ergeben. In der numerischen Berechnung der Ford-Puglielli-artigen Funktionen werden daher für kleine $\alpha < 10^{-5}$ die Funktionen $f(\alpha)$ durch Serien-Entwicklungen bis zur zweiten Ordnung von $\sqrt{\alpha}$ ersetzt, damit der Grenzwert für $\alpha \to 0$ von $f(\alpha) \to \frac{8}{3}$ erreicht wird.

[¶]Die Berechnung erfolgte ebenfalls mit der Software MATHEMATICA 5.1.
[‖]Kugeloberfläche: $O_K(r) = 4\pi r^2$.

## 2.2 Dynamische Lichtstreuung

### 2.2.1 Eigenschaften der Korrelationsfunktion

Die einfachste Möglichkeit die Dynamik der Lichtstreuung zu betrachten, ist mit dem klassischen statischen Lichtstreuungsaufbau realisierbar, wenn die Pulsrate als zeitabhängige Größe gemessen werden kann. Dies geschieht in dieser Arbeit mit einem Photomultiplier (Single-Dual ALV/SO-SIDP), der an eine Korrelator-Karte (ALV5000) angeschlossen ist. Die Korrelator-Karte hat eine zeitliche Auflösung von $2 \cdot 10^{-7}$s. Die gestreute Lichtintensität, die auf die Apertur des Detektors fällt, ist bei einem Streuexperiment nicht konstant mit der Zeit, sondern verändert sich durch die zeitliche Veränderung der Anordnung der streuenden Partikel in der Probe. Diese zeitliche Veränderung rührt von der Diffusionsbewegung der Partikel oder den kritischen Fluktuationen in der Probe her [3, 55]. Die einfache zeitliche Mittelung der Streuintensitäten bei der statischen Lichtstreuung verwirft also eine wichtige Information, nämlich die Dynamik der Teilchen, welche die Fluktuation der Streuintensität bestimmt.

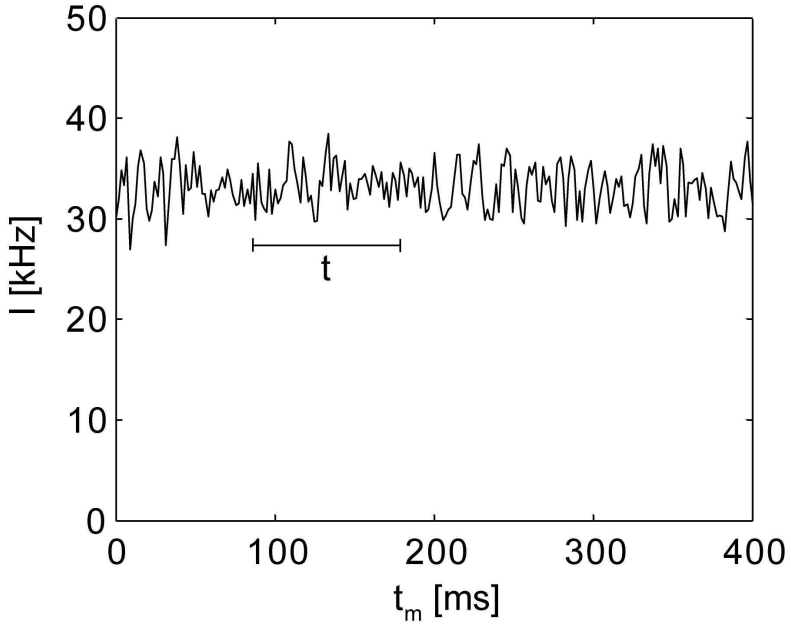


Abbildung 2.7: Fluktuation der Streuintensität mit der Messzeit

Wie in Abbildung 2.7 zu erkennen ist, schwankt die Intensität des gestreuten Lichtes um einen Mittelwert. Wie kann aus diesem scheinbar ungeordnetem Rauschen die Information über die Dynamik gewonnen werden? Es wird zu jedem Messzeitpunkt $t_m$ das Signal mit sich selbst zum Zeitpunkt $t_m+t$ verglichen, wobei $t$ die Zeitverschiebung ist. Dies geschieht durch die Bildung des Produkts $I(t_m) \cdot I(t_m + t)$, abschließend wird über die gesamte Messzeit gemittelt. Das Ergebnis ist die sogenannte Intensitätsautokorrelation

$$\langle I(\vec{q}, t_m) \cdot I(\vec{q}, t_m + t) \rangle = \langle I(\vec{q}) \rangle^2 \, g^{(2)}(\vec{q}, t), \tag{2.30}$$

wobei die Intensitäten und die Intensitäts-Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\vec{q},t)$ auch Funktionen des Streuvektors $\vec{q}$ sind. Die Übereinstimmung des Signals ist für kleine Zeitverschiebungen am größten und wird für größere $t$ immer kleiner, da sich genauso die Übereinstimmung der Anordnung der Teilchen in der Probe mit zunehmender Zeitverschiebung durch die Diffusionsbewegungen verliert. Gehorchen die zu den Intensitäten gehörigen Feld-Fluktuationen einer Gauß-Statistik kann die Intensitätskorrelationsfunktion durch die Feld-Korrelationsfunktion $g^{(1)}(\vec{q},t)$ ersetzt werden [56].

$$\langle I(\vec{q},0)\cdot I(\vec{q},t)\rangle = \langle I(\vec{q})\rangle^2\left(1+\beta_g^2\, g^{(1)}(\vec{q},t)\cdot g^{(1)}(\vec{q},t)^*\right), \quad \text{mit} \tag{2.31}$$

$$g^{(1)}(\vec{q},t) = \frac{\left\langle \vec{E}(\vec{q},0)\cdot \vec{E}(\vec{q},t)^*\right\rangle}{\left\langle \vec{E}(\vec{q},0)\cdot \vec{E}(\vec{q},0)^*\right\rangle}. \tag{2.32}$$

Das gestreute Feld $\vec{E}(\vec{q},t)$ wird bestimmt durch die räumliche Fourier-Transformierte der Dielektrizitätskonstante zum Zeitpunkt $t$ in der Probe, so dass das Streuexperiment die Korrelationsfunktion die Fourier-Transformierte der Fluktuationen der Dielektrizitätskonstante der Probe liefert. Die Amplitude $\beta_g$ der Feld-Korrelationsfunktion hängt von den Eigenschaften des Aufbaus und der Probe ab und ist für einen perfekten Aufbau maximal $\beta_g = 1$. Sind die Teilchen monodispers und sind deren Bewegungen untereinander unkorreliert und liegt zudem nur Einfachstreuung vor, ist die Feld-Korrelationsfunktion eine einfache Exponential-Funktion [3, 57, 58]

$$g^{(1)}(\vec{q},t) = \exp\left[-\Gamma t\right]. \tag{2.33}$$

So eine gemessene Feld-Korrelationsfunktion ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Die Abklingkonstante der Feld-Korrelationsfunktion $\Gamma = q^2 D$ hängt von der Diffusionskonstante $D$ der streuenden Teilchen und dem Streuvektor $\vec{q}$ ab [3].
Ein Vergleich mit der Gauß-Näherung für den Streuquerschnitt von Latex-Teilchen mit diesem einfachen exponentiellen Zusammenhang legt die Formulierung eines neuen zeitabhängigen effektiven Streuquerschnitts nahe. Der Zähler in der Gleichung (2.32) $\langle E(\vec{q},0)\cdot E(\vec{q},t)\rangle$ kann als eine zeitabhängige Intensität $\langle I(\vec{q},t)\rangle$ und der Nenner aus dieser Gleichung kann als die Intensität $\langle I(\vec{q},0)\rangle$ zur Zeitverschiebung $t = 0$ aufgefasst werden. Die Winkelabhängigkeit der zeitabhängigen Intensität $\langle I(\vec{q},t)\rangle$ wird dann durch den zeitabhängigen Streuquerschnitt

$$\sigma_{GS}(\vec{q},t) = \exp\left[-\frac{q^2a^2}{5}\right]\cdot\exp\left[-q^2Dt\right] = \exp\left[-q^2\left(\frac{a^2}{5}+Dt\right)\right] \tag{2.34}$$

bestimmt. Der Term $a^2/5 + Dt$ entspricht dabei einem effektiven zeitabhängigen Größenparameter. Diese Beschreibung des Streuquerschnitts geht in die Formulierung der Simulation der Dynamischen Lichtstreuung ein (siehe Abschnitt 3.2.2).

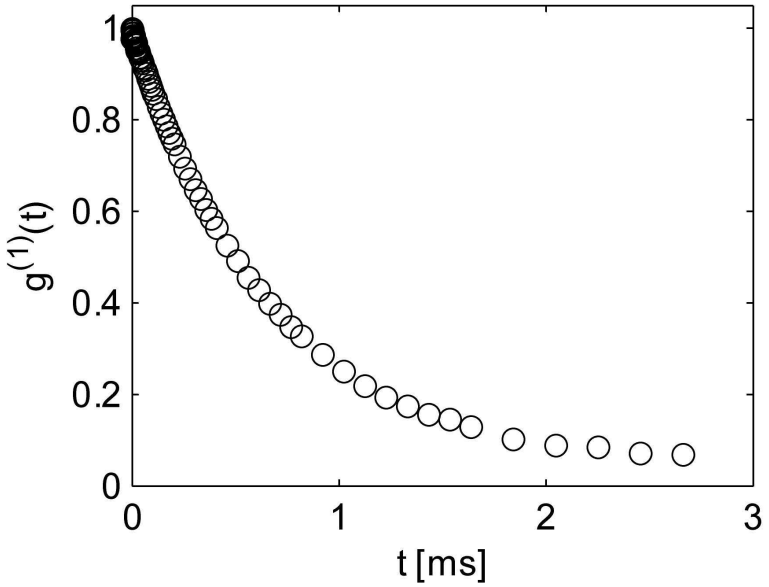


Abbildung 2.8: Feld-Korrelationsfunktion $g^{(1)}(t)$ der Messsung aus Abbildung 2.7.

### 2.2.2 Detektoreigenschaften

In Lichtstreuungsexperimenten ist die wesentliche messbare Größe die Pulsrate $r$ (*count-rate*) [4, 5, 6, 42]. Sie ist die Anzahl der Photonen, die in einem bestimmten Zeit-Intervall vom Photomultiplier gezählt werden. Von einem idealen Detektor werden die Photonen genau einmal gezählt. Die Intensität ergibt sich mit der Photonenenergie $h\nu$ als $I = h\nu \cdot r$. Für ein ideales Experiment ist die Amplitude der Feld-Korrelationsfunktion $\beta_g$ aus Gleichung (2.32) gleich 1. In den traditionellen Lichtstreuungsaufbauten weicht $\beta_g$ unterschiedlich stark von 1 ab, weil die Selektivität der Detektoren für den Streuvektor $\vec{q}$ schwach ist. Das bedeutet, dass der Detektor Licht mit unterschiedlichen Streuvektoren $\vec{q}$ aufnimmt, welches unkorreliert ist und somit die Amplitude verringert. Mittlerweile wurde durch den Einsatz von Mono-Mode-Lichtleitern diese Schwäche von traditionellen Aufbauten weitgehend aufgehoben [24]. Es verbleiben Einflüsse von Background-Streuprozessen, der Nicht-Idealität des Photomultipliers und von der geringen endlichen Ausdehnung der Öffnung der Monomode-Faser, die die Amplitude verringern. Im Folgenden werden diese Einflüsse genauer betrachtet. Dabei wurde die Software MATHEMATICA 5.1 für die Berechnungen der Gleichungen verwendet.

Die Beziehung zwischen Gleichung (2.31) und der Pulsrate ist für einen idealen Detektor trivial. Für lineare Detektoren, bei denen die Pulsrate linear mit der Intensität über die Quantenausbeute zusammenhängt, muss diese Gleichung nur mit einem zusätzlichen Faktor ergänzt werden. Im Allgemeinen ist der Zusammenhang zwischen der Pulsrate und der Intensität allerdings nicht linear [4]. Diese Nichtlinearität sollte bei der Abschätzung der gemittelten Intensitäten, die somit auch nicht linear abhängig von den gemittelten Pulsraten $\langle r \rangle$ sind, berücksichtigt werden. Während es verhältnismäßig ein-

fach ist die Nichtlinearität des Detektors zu bestimmen, ist der Zusammenhang zwischen der Intensitätskorrelationsfunktion in Gleichung (2.31) und der Korrelationsfunktion der Pulsraten $r$, $g^{(2)}_{exp}$, die aus den Experimenten zugänglich ist, recht kompliziert. Wie Flammer und Rička schon zeigten, kann die Multiplier-Charakteristik aus den Amplituden der Autokorrelationsfunktion bestimmt werden [5, 6].

Von Schätzel wurden zwei Modelle für das nicht-lineare Verhalten von Detektoren vorgeschlagen [4]. Das Verhalten der Pulsraten des paralysierbaren und der nicht-paralysierbaren Detektors werden jeweils durch folgende Funktionen beschrieben

$$r_p = I \, \exp\left[-\theta_D \, I\right] \tag{2.35}$$

$$r_{np} = \frac{I}{1+\theta_D \, I}. \tag{2.36}$$

Wobei hier $\theta_D$ die Totzeit des Multipliers ist. Die Quantenausbeute des Multipliers geht hier nur als linearer Faktor ein und wird also der Einfachheit wegen im Folgenden gleich 1 gesetzt. Die Pulsrate des paralysierbaren Detektors $r_p$ verschwindet für hohe Intensitäten, wogegen die Pulsrate des nicht paralysierbaren Typs $r_{np}$ für hohe Intensitäten einen konstanten Grenzwert anstrebt. Schätzel untersuchte ebenso die Linearkombination dieser beiden Typen

$$r_{lc} = p \, r_p + (1-p) \, r_{np}. \tag{2.37}$$

Nach Flammer und Rička ist eine Entwicklung dieser Linearkombination bis zur 3. Ordnung von $I$ für die Auswertung von Lichtstreuungsexperimenten ausreichend [5]

$$r_{lc} = I - \theta_D \, I^2 - \frac{1}{2}(p-2) \, \theta_D^2 \, I^3. \tag{2.38}$$

Mit dem Parameter $\phi_D = 1 - \frac{p}{2}$ ergibt sich die einfachere Schreibweise

$$r_{lc} = I(1 - \theta_D \, I + \theta_D^2 \, \phi_D \, I^2). \tag{2.39}$$

Für nicht paralysierbare Detektoren ist $\phi_D = 1$, für paralysierbare Detektoren gilt $\phi_D = \frac{1}{2}$. Es wird erwartet, dass die Photonen Statistik einer $\Gamma$-Verteilung gehorcht [4]

$$p(I) = \left(\frac{\gamma_D \, I}{\langle I \rangle}\right)^{\gamma_D - 1} \cdot \frac{\gamma_D \, \exp\left[-\frac{\gamma_D I}{\langle I \rangle}\right]}{\langle I \rangle \, \Gamma(\gamma_D)}. \tag{2.40}$$

Der Parameter $\gamma_D$ ist hierbei die Anzahl der Kohärenzflächen, welche die Apertur des Detektors sieht. Für ideale Mono-Mode-Fasern ist $\gamma_D = 1$ und die obige Verteilung vereinfacht sich zu einer exponentiellen Verteilung. Die momentengenerierende Funktion oder charakteristische Funktion $M_1(s)$ [4, 59]

$$M_1(s) = \left\langle \mathrm{e}^{-s \, I} \right\rangle = \left(1 + \frac{s \, \langle I \rangle}{\gamma_D}\right)^{-\gamma_D} \tag{2.41}$$

wird erhalten durch die Mittelung des exponentiellen Terms $\mathrm{e}^{-s\,I}$ mit der Verteilung $p(I)$. Die benötigten Momente $\langle I^n \rangle$ können durch die Integration mit der Verteilung $p(I)$ oder durch die Ableitung der charakteristischen Funktion nach $s$ an der Stelle $s = 0$ bestimmt werden. Mit der Γ-Verteilung erhält man für das zweite Moment von $I$

$$\left\langle I^2 \right\rangle = \langle I \rangle^2 \left(1 + \frac{1}{\gamma_D}\right), \tag{2.42}$$

womit die Reduktion der Amplitude der Korrelationsfunktion durch die Anzahl der Kohärenzflächen beschrieben wird. Für das dritte Moment ergibt sich

$$\left\langle I^3 \right\rangle = \langle I \rangle^3 \, \frac{(1+\gamma_D)(2+\gamma_D)}{\gamma_D^2}. \tag{2.43}$$

Die Mittelung der Pulsrate $r_{lc}$ aus Gleichung (2.39), die bis zur 3. Ordnung entwickelt wurde, ergibt

$$\langle r \rangle = \langle I \rangle \left[1 - \theta_D \langle I \rangle \frac{1+\gamma_D}{\gamma_D} + \phi_D \, \theta_D^2 \langle I \rangle^2 \frac{(1+\gamma_D)(2+\gamma_D)}{\gamma_D^2}\right], \tag{2.44}$$

wobei im Folgenden mit $r$ immer $r_{lc}$ gemeint ist, da hier nur diese Linearkombination verwendet wird. Die wahre mittlere Intensität kann durch die Inversion von Gleichung (2.44) bestimmt werden, wenn man die charakteristischen Parameter $\theta_D$, $\phi_D$ und $\gamma_D$ der Detektionsoptik kennt. Die Lösung der Gleichung (2.44) für $\langle I \rangle$ wird zur gleichen Ordnung der Parameter entwickelt, wie in Gleichung (2.44), das heißt bis zur 1. Ordnung in $\phi_D$, zur 2. Ordnung in $\theta_D$ und zur die 3. Ordnung in $\langle r \rangle$

$$\langle I \rangle = \langle r \rangle \left[1 + \theta_D \langle r \rangle \cdot \frac{\gamma_D + 1}{\gamma_D} + \theta_D^2 \langle r \rangle^2 \cdot \frac{\gamma_D + 1}{\gamma_D} \cdot \frac{2(\gamma_D + 1) - \phi_D (\gamma_D + 2)}{\gamma_D}\right]. \tag{2.45}$$

### 2.2.3 Bestimmung der Abhängigkeit der Auto-Korrelationsfunktion

Flammer und Rička [5] haben einen eleganten und einfachen Weg vorgeschlagen die Detektor-Parameter $\theta_D$ und $\phi_D$ aus der Amplitude der Autokorrelationsfunktion zu bestimmen. Um den Zusammenhang der Amplituden mit den Detektor-Parametern herzuleiten, wird im Folgenden die Korrelationsfunktion $\langle r_1 \cdot r_2 \rangle$ der beiden Pulsraten $r_1$ und $r_2$, die nach Gleichung (2.39) Funktionen der wahren Intensität sind, berechnet. Die Indices von $r$ stehen hierbei für unterschiedliche Zeitpunkte.

$$\langle r_1 \cdot r_2 \rangle = \left\langle \left(I_1(1 - \theta_D \, I_1 + \theta_D^2 \, \phi_D \, I_1^2)\right) \left(I_2(1 - \theta_D \, I_2 + \theta_D^2 \, \phi_D \, I_2^2)\right) \right\rangle. \tag{2.46}$$

Die Entwicklung des zu mittelnden Produktes zur 2. Ordnung von $\theta_D$, wie in Gleichung (2.39) ergibt dann

$$\langle r_1 \cdot r_2 \rangle = \left\langle I_1 I_2 - I_1^2 I_2 \, \theta_D - I_1 I_2^2 \, \theta_D + I_1^2 I_2^2 \, \theta_D^2 + I_1^3 I_2 \, \theta_D^2 \phi_D + I_1 I_2^3 \, \theta_D^2 \phi_D \right\rangle. \tag{2.47}$$

Um die Momente $\langle I_1^m I_2^n \rangle$ zu berechnen wird die charakteristische Funktion der „2-Punkt“ Γ-Verteilung $M_2$ für korrelierte Ereignisse nach Schätzel verwendet [4]

$$
\begin{aligned}
M_2(s_1, s_2) &= \left\langle \mathrm{e}^{-s_1 I_1}\, \mathrm{e}^{-s_2 I_2} \right\rangle \\
&= \left[ 1 + \frac{1}{\gamma_D} \langle I_1 \rangle\, s_1 + \frac{1}{\gamma_D} \langle I_2 \rangle\, s_2 + \frac{1}{\gamma_D^2} \langle I_1 \rangle \langle I_2 \rangle\, s_1\, s_2 \left(1 - g^2\right) \right]^{-\gamma_D} . \qquad (2.48)
\end{aligned}
$$

Für $\gamma_D = 1$ wird die Γ-Verteilung zur exponentiellen Verteilung vereinfacht [8]. Als vereinfachte Schreibweise wurde und wird nun $g \equiv g^{(1)}(\vec{q}, t)$ für die Feld-Korrelationsfunktion der wahren Intensitäten verwendet. Die Momente $\langle I_1^m I_2^n \rangle$ ergeben sich dann durch Ableiten der obigen charakteristischen Funktion (2.48) nach $s_1$ und $s_2$ an den Stellen $s_1 = 0$ und $s_2 = 0$.

$$
\begin{aligned}
\langle r_1 \cdot r_2 \rangle &\equiv \langle r \rangle^2 \left(1 + g_{exp}^2\right) \\
&= \langle I \rangle^2 \left(1 + \frac{1}{\gamma_D} g^2\right) - 2\,\theta_D \langle I \rangle^3 \frac{1 + \gamma_D}{\gamma_D^2} \left(2\,g^2 + \gamma_D\right) \\
&\quad + \theta_D^2 \langle I \rangle^4 \frac{1 + \gamma_D}{\gamma_D^2} \left(2\,g^4 + \gamma_D \left(1 + \gamma_D + 2\,(2 + \gamma_D)\,\phi_D\right)\right. \\
&\quad \left. + 2\,g^2 \left(2 + 6\,\phi_D + \gamma_D \left(2 + 3\,\phi_D\right)\right)\right) . \qquad (2.49)
\end{aligned}
$$

Dabei wird hier für die experimentelle Feld-Korrelationsfunktion der Pulsraten die Bezeichnung $g_{exp}$ verwendet, statt dem im Allgemeinen hierfür benutzten $g$, welches wie in diesem Abschnitt gezeigt wird nicht ganz korrekt ist. Wird nun für $\langle I \rangle$ der Zusammenhang zur Messgröße $\langle r \rangle$ eingesetzt, bekommt man als quadratische Gleichung den Zusammenhang von $g^2$ und $g_{exp}^2$.

$$
\begin{aligned}
g_{exp}^2 &= \frac{1}{\gamma_D} g^2 \left[ 1 - 2\,\langle r \rangle\, \theta_D \frac{1 + \gamma_D}{\gamma_D} \ldots \right. \\
&\quad \left. + \langle r \rangle^2\, \theta_D^2 \frac{1 + \gamma_D}{\gamma_D^2} \left(2\,g^2 - 3(1 + \gamma_D) + 4(2 + \gamma_D)\phi_D\right) \right] . \qquad (2.50)
\end{aligned}
$$

Das Lösen dieser quadratischen Gleichung für $g^2$ führt zu einer Funktion von $g^2$ in Abhängigkeit von $g_{exp}^2$. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird $g(0) = 1$ und die Lösung von Gleichung (2.50) beschreibt die Abhängigkeit der gemessenen Amplitude $g_{exp}(0)$ von der mittleren Pulsrate $\langle r \rangle$ mit den Parametern $\gamma_D$, $\theta_D$ und $\phi_D$.

## 2.3 Kritische Phänomene

In diesem Abschnitt werden die Einflüsse beschrieben, welche die kritischen Eigenschaften eines flüssig-flüssig Systems auf die Messung der statischen und der dynamischen Lichtstreuung haben. Für die Untersuchung der kritischen Eigenschaften dieser Systeme ist die Lichtstreuung eine sehr geeignete Methode. Sie ist berührungslos und erlaubt, vorausgesetzt die Thermostatisierung ist genau genug, die genaue Bestimmung einiger kritischer Exponenten in der Nähe der kritischen Temperatur $T_c$. In dieser Arbeit wurde ein Aufbau benutzt, der eine Temperaturgenauigkeit hat, die besser als $10^{-3}$K ist.

### 2.3.1 Statische Lichtstreuung von kritischen Systemen

Der statischen Lichtstreuung sind folgende Größen des Systems zugänglich, die Korrelationslänge $\xi$ der kritischen Fluktuationen und die Suszeptibilität $\chi$ die der Teilchendichte bei den Latex-Partikeln entspricht. Der asymptotische Zusammenhang für diese Größen ist

$$\xi = \xi_0 \cdot \varepsilon^{-\nu} \tag{2.51}$$

$$\chi = \chi_0 \cdot \varepsilon^{-\gamma}, \tag{2.52}$$

mit der reduzierten Temperatur

$$\varepsilon = \frac{|T - T_c|}{T_c}. \tag{2.53}$$

| Größe | Beziehung | *mean-field* | Ising-Modell | trikritisch |
|---|---|---|---|---|
| Korrelationslänge | $\xi = \xi_0 \cdot \varepsilon^{-\nu}$ | $\nu = 0.5$ | $\nu = 0.63$ | $\nu = 0.5$ |
| Suszeptibilität | $\chi = \chi_0 \cdot \varepsilon^{-\gamma}$ | $\gamma = 1$ | $\gamma = 1.24$ | $\gamma = 1$ |
| Viskosität | $\eta = \eta_b \cdot (Q_0\xi_0)^{z_\eta} \cdot \varepsilon^{-\nu \cdot z_\eta}$ | $z_\eta = 0$ | $z_\eta = 0.065$ | $z_\eta = 0$ |
| Koexistenzkurve | $\Delta X = B_0 \cdot \varepsilon^{\beta}$ | $\beta = 0.5$ | $\beta = 0.326$ | $\beta = 0.25,\ 1$ |

Tabelle 2.2: Werte der kritischen Exponenten nach der *mean-field*-Theorie, dem Ising-Modell und bei trikritischen Verhalten.

Nach der *mean-field*-Theorie sind die Werte für die Exponenten $\nu = 0.5$ und $\gamma = 1$ [60, 61]. Nach dem Ising-Modell sind die Werte jedoch $\nu = 0.63$ und $\gamma = 1.24$ [62]. Die Messung der statischen Lichtstreuung erlaubt also durch die Bestimmung dieser Exponenten zu entscheiden, ob das System sich nach dem Ising-Modell oder *mean-field* verhält. Die Größen $\chi$ und $\xi$ sind aus der Auswertung der Winkelabhängigkeit der Streuintensitäten mit der Ornstein-Zernike-Gleichung [63]

$$\Phi_{OZ}(q, \xi) = \frac{\chi}{1 + q^2\xi^2} \tag{2.54}$$

bestimmbar. Für die Einfachstreuungsintensität gilt nach [57] folgende Gleichung

$$I_s(\theta) = I_0 \cdot V(\theta) \cdot \frac{\pi^2}{\lambda^4} \cdot k_B T \cdot \left(\frac{\partial n_R^2}{\partial \phi}\right)^2 \frac{\chi}{1+q^2\xi^2} \cdot \exp\left[-l\tau\right]. \tag{2.55}$$

Die Intensität hängt ab von der eingestrahlten Laserintensität $I_0$, der Winkelabhängigkeit des Streuvolumens $V(\theta)$, des Intensitätsverlustes durch die Weglänge durch die Probe $\exp\left[-l\tau\right]$ und der Streustärke

$$\beta_s = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \cdot k_B T \cdot \left(\frac{\partial n_R^2}{\partial \phi}\right)^2 \chi, \tag{2.56}$$

mit der Boltzmann-Konstanten $k_B$ und dem Faktor $(\partial n_R^2/\partial\phi)^2$, der die Variation des Brechungsindexes $n_R$ mit der Zusammensetzung der Probe $\phi$ beschreibt. Der bereits in Gleichung (2.14) angegebene Streuquerschnitt für kritische Fluktuationen $\sigma_{LR}(q,\xi)$ bestimmt die Winkelabhängigkeit des Streulichtes. Wird die Streuintensität für die Winkelabhängigkeit des Streuvolumens und die Turbidität der Probe korrigiert, erhält man

$$I_{OZ} = \frac{A\,\chi}{1+q^2\xi^2}, \tag{2.57}$$

mit der Konstanten

$$A = I_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4} \cdot k_B T \cdot \left(\frac{\partial n_R^2}{\partial \phi}\right)^2. \tag{2.58}$$

In dem zu untersuchenden Temperaturbereich in der Nähe der kritischen Temperatur $T_c$ sind die absoluten Temperatur-Änderungen so klein, dass $A$ als konstant angesehen werden kann. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang, wenn $1/I_{OZ}$ gegen $q^2$ aufgetragen wird [64, 65]

$$\frac{1}{I_{OZ}} = \frac{1}{A\,\chi} + \frac{\xi^2}{A\,\chi} \cdot q^2. \tag{2.59}$$

Diese Auftragung wird im Folgenden als Ornstein-Zernike-Plot (OZP) bezeichnet. Die Auftragung der Werte, die man für $A\,\chi$ und $\xi$ für jede Temperatur bekommt, über der reduzierten Temperatur erlaubt dann die Bestimmung der Exponenten $\nu$ und $\gamma$. Es kann auch der Verlauf der Einfachstreuungsintensität für einen Winkel über der reduzierten Temperatur aufgetragen werden. So können die Parameter $\xi_0$, $A\,\chi_0$ und $\nu$ bestimmt werden**.

$$I_{OZ}(q,\varepsilon) = \frac{A\,\chi_0 \cdot \varepsilon^{-\nu(2-\eta_F)}}{1+q^2 \cdot \xi_0^2 \cdot \varepsilon^{-2\nu}}. \tag{2.60}$$

**Dies gilt, wenn man das universelle Skalengesetz für $\gamma$, nämlich den Zusammenhang $\gamma = \nu \cdot (2-\eta_F)$ [64] mit dem theoretischen Wert des Fisher-Exponenten $\eta_F = 0.032$ benutzt [62].

Je mehr man sich während der Messung der kritischen Temperatur nähert, desto stärker wird die Trübung der Probe. Die Turbidität einer Probe berechnet sich mit der Gleichung [11, 54]

$$\tau = \beta_s \pi f_c(\alpha), \quad \text{mit} \quad \beta_s = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \cdot k_B T \cdot \left( \frac{\partial n_R^2}{\partial \phi} \right)^2 \chi, \tag{2.61}$$

als Integral der Gleichung (2.54) über alle Streuwinkel $\theta$ und $\phi$. Die Zunahme von $\tau$ für kleine reduzierte Temperaturen liegt an den Skalengesetzen (2.51) und (2.52), wobei $\xi$ hier durch den Parameter $\alpha = 2(k \cdot \xi)^2$ in die Ford-Puglielli-Funktion $f_c(\alpha)$ eingeht. Also kann für die Turbidität auch eine Art Skalengesetz formuliert werden [11][††]

$$\tau = \tau_0 \cdot \varepsilon^{-\gamma} \cdot f_c(\alpha). \tag{2.62}$$

Es gilt demnach außerdem

$$\tau_0 = \pi \cdot \beta_{s,0} \quad \text{mit} \quad \beta_{s,0} = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \cdot k_B T \cdot \left( \frac{\partial n^2}{\partial \phi} \right)^2 \chi_0. \tag{2.63}$$

Die Gleichung (2.62) wird benutzt um die Temperaturabhängigkeit von $\tau$ zu beschreiben. Die experimentellen Daten für $\tau$ werden aus den gemessenen Transmissionen mit der Gleichung (2.20) bestimmt, dann mit der Gleichung (2.62) angepasst und der Parameter $\tau_0$ als Eingabe-Parameter für die Simulation der Lichtstreuung benutzt (siehe Abschnitt 5.4.1).

### 2.3.2 Dynamische Lichtstreuung von kritischen Systemen

Die Dynamik der Fluktuationen ist in der Nähe der kritischen Temperatur sehr stark temperaturabhängig. Diese Abhängigkeit wird zum einen von der Größe der Fluktuationen, der Korrelationslänge $\xi$, und zum anderen von der Temperatur-Abhängigkeit der Viskosität $\eta$ bestimmt. Die Viskosität des kritischen Systems kann durch einen klassischen Faktor der Background-Viskosität $\eta_b$ und einem zur kritischen Temperatur $T_c$ asymptotischen Anteil, der die kritischen Eigenschaften der Viskosität enthält, beschrieben werden [66, 67]. Die Background-Viskosität $\eta_b$ wird dann nach dem Arrhenius-Gesetz oder der Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung beschrieben

$$\eta_{b,Ar}(T) = A_\eta \cdot \exp\left[ \frac{B_\eta}{T} \right] \tag{2.64}$$

$$\eta_{b,VTF}(T) = A_\eta \cdot \exp\left[ \frac{B_\eta}{T - C_\eta} \right]. \tag{2.65}$$

[††]Bei dieser Formulierung des Skalengesetz wird die Temperaturabhängigkeit der Streustärke $\beta_{s,0}$ nicht berücksichtigt (s.a. Bemerkung zur Gleichung (2.57)).

Der kritische Anteil der Viskosität gehorcht in der Nähe der kritischen Temperatur $T_c$ dem einfachen exponentiellen Zusammenhang (siehe auch Tabelle 2.2)

$$\eta = \eta_b \cdot (Q_0 \xi_0)^{z_\eta} \cdot \varepsilon^{-\nu \cdot z_\eta}. \tag{2.66}$$

Der Übergang von klassischem zum diesem exponentiellen kritischen Verhalten wird nach Bhattacharjee *et al.* [68] durch eine Crossover-Funktion beschrieben.

$$\eta = \eta_b \cdot \exp\left[z_\eta \cdot H_\xi\right]. \tag{2.67}$$

Die Funktion $H_\xi$ ist dabei abhängig von der Korrelationslänge $\xi$ und den systemspezifischen Parametern $q_C$ und $q_D$

$$\begin{aligned} H_\xi \;=\; & \frac{1}{12}\sin\left(3\psi_D\right) - \frac{1}{4q_C\xi}\sin\left(2\psi_D\right) + \frac{1}{(q_C\xi)^2}\left[1 - \frac{5}{4}(q_C\xi)^2\right]\sin\left(\psi_D\right)\ldots \\ & - \frac{1}{(q_C\xi)^3}\left\{\left[1 - \frac{3}{2}(q_C\xi)^2\right]\psi_D - \left|(q_C\xi)^2 - 1\right|^{\frac{3}{2}} L(w)\right\}, \end{aligned} \tag{2.68}$$

wobei die Funktion $L(w)$ gegeben ist durch

$$L(w) = \begin{cases} \log\frac{1+w}{1-w}, & \text{für} \quad q_C\xi > 1 \\ 2\arctan\left|w\right|, & \text{für} \quad q_C\xi < 1 \end{cases} \tag{2.69}$$

mit

$$w = \left|\frac{q_C\xi - 1}{q_C\xi + 1}\right|^{\frac{1}{2}} \tan\left(\frac{\psi_D}{2}\right) \tag{2.70}$$

und

$$\psi_D = \arccos\left(1 + q_D^2\xi^2\right)^{-\frac{1}{2}}. \tag{2.71}$$

Für große Werte der reduzierten Temperatur $\varepsilon$ geht $H_\xi$ gegen 0. Der Übergang zum klassischen Verhalten der Viskosität ist dann auch gegeben, da $\eta \to \eta_b \cdot \exp[z_\eta \cdot 0]$ und somit $\eta \to \eta_b$. Für kleine Werte von $\varepsilon$ ergibt sich aus der Gleichung (2.68) der einfache exponentielle Zusammenhang (2.66). Die Parameter $q_C$ und $q_D$ bestimmen die Amplitude der kritischen Viskosität $Q_0$ nach

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{\mathrm{e}^{\frac{4}{3}}}{2}\left(\frac{1}{q_C} + \frac{1}{q_D}\right). \tag{2.72}$$

Die Crossover-Funktion $H_\xi$ vereinfacht sich für die Grenzfälle $q_D/q_C \to \infty$ und $q_D/q_C \to 0$ zu

$$H_{\xi,\infty} = -\frac{4}{3} + \frac{1}{(q_C\xi)^2}\left(1 + \frac{3\pi}{4}q_C\xi\right) - \frac{1}{(q_C\xi)^3}\left(\frac{\pi}{2} - \left|(q_C\xi)^2 - 1\right|^{\frac{3}{2}} L(w)\right) \tag{2.73}$$

für $q_D/q_C \to \infty$, mit

$$w = \left|\frac{q_C\xi - 1}{q_C\xi + 1}\right|^{\frac{1}{2}}. \tag{2.74}$$

Der Term $L(w)$ ist dabei genauso definiert wie in Gleichung (2.69). Der andere Grenzfall für $q_D/q_C \to 0$ ergibt

$$H_{\xi,0} = \log\left(\frac{(1+q_D^2\xi^2)^{\frac{1}{2}} + q_D\xi + 1}{(1+q_D^2\xi^2)^{\frac{1}{2}} - q_D\xi + 1}\right) - \frac{q_D\xi}{(1+q_D^2\xi^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{q_D^3\xi^3}{3\,(1+q_D^2\xi^2)^{\frac{3}{2}}}. \tag{2.75}$$

Je nach den Ergebnissen der Auswertung der Viskosität einer kritischen Probe muss die Beschreibung der Viskosität für die Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeiten ausgewählt werden. In dieser Arbeit wird das System 3MP/$H_20$/NaBr näher betrachtet und hier ist die einfache exponentielle Beschreibung mit der Gleichung (2.66) ausreichend [1]. Allerdings ist die Kenntnis der Parameter $q_C$ und $q_D$ trotzdem erforderlich, da der Parameter $q_C$ in die Gleichungen für die kritische Diffusionsgeschwindigkeit eingeht. Im Folgenden werden diese Abhängigkeiten beschrieben.

Nach Stokes-Einstein ist die Diffusionskonstante für sphärische Partikel mit dem Radius $a$ gegeben durch

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}. \tag{2.76}$$

Die experimentellen Befunde für kritische Fluktuationen werden durch diese Gleichung nur unzureichend wiedergegeben. Die aus der dynamischen Lichtstreuung gewonnenen Werte für die Diffusionskonstante $D$ zeigen eine Abhängigkeit von dem Streuvektor $\vec{q}$ und eine starke Abnahme in der Nähe der kritischen Temperatur $T_c$. Nach Burstyn *et al.* [69] kann dies Verhalten durch die folgenden Formeln beschrieben werden. Die Diffusionskonstante wird als eine Summe von einem klassischen Background-Term $D_b$ und einem kritischen Anteil $D_c$ aufgefasst.

$$D = D_b + D_c. \tag{2.77}$$

Der winkelabhängige Background-Term enthält die Background-Viskosität $\eta_b$ in einem Stokes-Einstein ähnlichen Term und zusätzlich dazu einen Term, der den Viskostätsparameter $q_C$ enthält

$$D_b = \frac{k_B T}{16\eta_b\xi} \cdot \frac{1+q^2\xi^2}{q_C\xi}. \tag{2.78}$$

Der kritische Anteil $D_c$ enthält in dem Stokes-Einstein-Term den kritischen Anteil der Viskosität, die Amplitude $R_c$ und die Kawasaki-Funktion $\Omega_K(u)$ [70][‡‡]

$$D_c = R_c \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi} \cdot \Omega_K(u) \cdot \left(1 + b^2 u^2\right)^{\frac{z_\eta}{2}} \quad \text{mit} \quad u = q \cdot \xi. \tag{2.79}$$

Die Kawasaki-Funktion ist gegeben durch

$$\Omega_K(u) = \frac{3}{4u^2}\left(1 + u^2 + \left(u^3 - \frac{1}{u}\right) \cdot \arctan(u)\right) \tag{2.80}$$

Der Parameter $R_c$ wird an die experimentellen Werte angepasst. Man findet herkömmlich $R_c \approx 1.0$ [1, 69, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78]. Der Wert für den Parameter $b$ ist auf den theoretisch abgeschätzten Wert $b = 0.55$ festgelegt [69]. Der Exponent $z_\eta$ stammt aus der Beschreibung der kritischen Viskosität (2.66). Die Viskosität $\eta$ ist in obiger Gleichung nach dem Skalengesetz (2.66) gegeben. Für die Berechnung der Feld-Korrelationsfunktionen und für die Simulation der dynamischen Lichtstreuung erweist es sich als sinnvoll, die Diffusionskonstante auf andere Weise aufzuteilen, und zwar in einen Faktor, der nur von der Temperatur abhängig ist und in einen Faktor, der die Winkelabhängigkeit enthält. Zunächst noch einmal die Summe von $D_b$ und $D_c$

$$\begin{aligned} D &= D_b + D_c \\ &= \frac{k_B T}{16\eta_b\xi} \cdot \frac{1 + q^2\xi^2}{q_C\xi} + R_c \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi} \cdot \Omega_K(u) \cdot \left(1 + b^2 u^2\right)^{\frac{z_\eta}{2}}. \end{aligned} \tag{2.81}$$

Nach Einsetzen des Skalengesetzes (2.66) ergibt sich

$$D = \frac{k_B T}{16\eta_b\xi} \cdot \frac{1 + q^2\xi^2}{q_C\xi} + R_c \frac{k_B T}{6\pi\eta_b \left(Q_0\xi\right)^{z_\eta} \xi} \cdot \Omega_K(u) \cdot \left(1 + b^2 u^2\right)^{\frac{z_\eta}{2}}, \tag{2.82}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{k_B T}{6\pi\eta_b\xi} \cdot \left[\frac{6\pi}{16} \cdot \frac{1 + q^2\xi^2}{q_C\xi} + \frac{R_c}{\left(Q_0\xi\right)^{z_\eta}} \cdot \Omega_K(u) \cdot \left(1 + b^2 u^2\right)^{\frac{z_\eta}{2}}\right] \\ &= D_T \cdot D_q. \end{aligned} \tag{2.83}$$

Der zweite Ausdruck ergibt sich nach Ausklammern des Stokes-Einstein-Faktors mit der Background-Viskosität $\eta_b$, der nun als $D_T$ bezeichnet wird. Der erste Faktor ist nur von der Temperatur abhängig. Der Klammer-Term, der nun als $D_q$ bezeichnet wird, enthält alle Ausdrücke, die winkelabhängig sind. Weiteres Ausklammern von winkelunabhängigen Ausdrücken bringt keine weitere Vereinfachung des Ausdruckes für $D$.

[‡‡] Hier wird der Variablenname $u$ statt dem sonst üblichen $x$ benutzt.

# 3 Methoden

## 3.1 3D-Kreuzkorrelationsaufbau

Ein 3D-Kreuzkorrelationsaufbau kann als ein doppelter Autokorrelationsaufbau bezeichnet werden. Die Methode beruht auf der Korrelation von Streuereignissen die gleichzeitig mit zwei Detektoren aufgezeichnet werden. Die an den Detektoren gemessenen Pulsraten werden untereinander korreliert, nicht mit sich selbst wie bei der Autokorrelationsmethode. Der in dieser Arbeit benutzte Aufbau wurde von Aberle [28, 79] realisiert und ermöglicht wie im Folgenden gezeigt wird, den Einfachstreuungsanteil experimentell zu bestimmen.

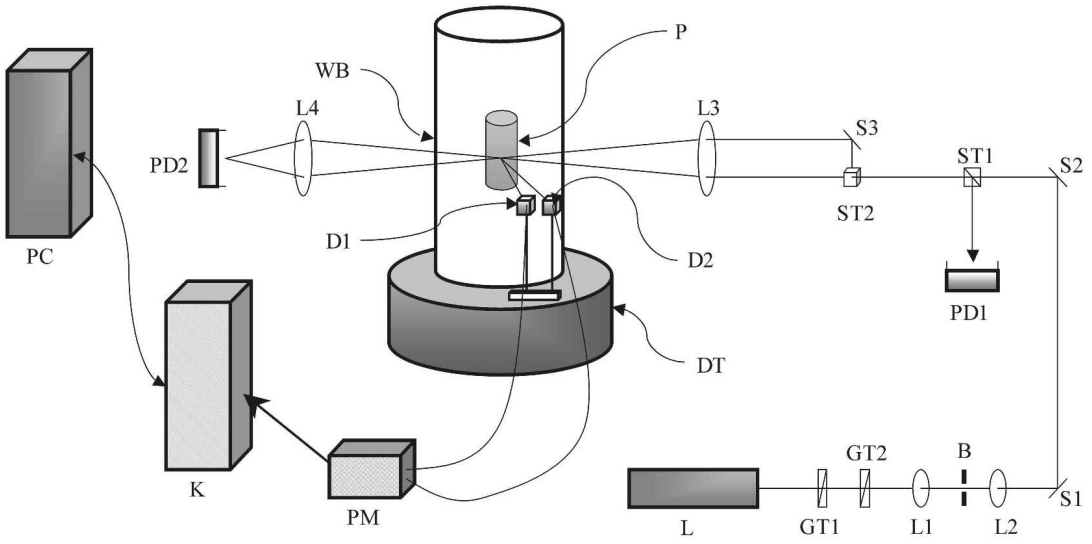


Abbildung 3.1: Schema des 3D-Kreuzkorrelationsaufbaus [1].

Die folgende Beschreibung des 3D-Kreuzkorrelationsaufbaus folgt der Arbeit von Stanga [1]. Der 3D-Kreuzkorrelationsaufbau ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Ein 10mW HeNe-Laser mit der Wellenlänge $\lambda_0 = 632.8$nm dient als Laserlichtquelle. Der Laserstrahl wird durch zwei Glan-Thomson-Prismen geleitet. Das erste Prisma (GT1) ermöglicht die Einstellung der eingestrahlten Laserleistung, während das zweite Prisma (GT2) sicherstellt, dass die Polarisation des Laserstrahls senkrecht zur Streuebene eingestellt ist. Die darauf folgenden Bauteile, eine Linse ($f = 60$mm), eine Lochblende mit einer Öffnung von 0.2mm und eine zweite Linse ($f = 60$mm), dienen als Raumfilter. Daran anschließende zwei Spiegel (S1 und S2) lenken den Strahl um. Ein erster Strahlteiler (ST1) teilt den Hauptstrahl so auf, dass ein kleiner Anteil der Intensität auf die Photodiode (PD1) gelenkt wird. Diese Photodiode dient zur Messung der eingestrahlten Laser-Intensität. Der nur wenig abgeschwächte Hauptstrahl wird dann durch die Kombination des Strahlteilerwürfels (ST2) und des Spiegels (S3) in zwei übereinander verlaufende parallele Strahlen im Abstand von $(8.0 \pm 0.3)$mm aufgeteilt. Der untere Teilstrahl hat die Intensität von 2.09mW. Der obere Teilstrahl hat die Intensität von 1.73mW. Das Intensitätsverhältnis

ist damit $r_i \approx 0.83$. Die achromatische Linse (L3) ($f = 160$mm) fokussiert die beiden Strahlen in der Mitte der Probe (P). Unter der Annahme der Brechungsindex der Probe sei so groß wie der von Wasser bei 22°C ($n_R = 1.332$, s.a. Abschnitt 2.1) beträgt der halbe Winkel unter dem sich die Strahlen in der Probe treffen $\varphi \approx 1.1°$. Die Probe befindet sich im Zentrum eines thermisch isolierten Wasserbades. Die $x, y$-Position der Probe lässt sich mit Hilfe von zwei Mikrometerschrauben mit der Genauigkeit von $\pm 0.002$mm einstellen. Die Temperatur des Wasserbades wird mit einem kalibrierten Thermistor gemessen, der an ein Multimeter (Hewlett Packard 34401 A) angeschlossen ist. Ein Steuerrechner regelt die Thermostatisierung mit Hilfe eines Thermostaten (Lauda KP 20-D) zur Vortemperierung und einer elektrischen Heizung zur Feintemperierung des Wasserbades. Ein Magnetrührer unterhalb des Wasserbades stellt die gleichmäßige Temperaturverteilung im Bad sicher. Die Temperaturstabilität beträgt $\pm 1$mK. Als Wasserbad dient ein Glaszylinder, der eine Spezialanfertigung der Firma Hellma ist. Der äußere Durchmesser beträgt $(80.20 \pm 0.15)$mm. Die Wandstärke ist mit $(2.44 \pm 0.07)$mm angegeben. Als Temperierflüssigkeit im Bad wird staubfreies Millipore-Wasser verwendet. Das nicht gestreute Laserlicht trifft auf die Linse (L4) und wird mit der zweiten Photodiode (PD2) gemessen, um die Intensität des durchgelassenen Lichtes zu bestimmen. Das Verhältnis der Intensitäten der beiden Photodioden (PD1 und PD2) dient der Ermittelung der Transmission der Probe. Das gestreute Licht wird von zwei Mono-Mode-Glasfasern (D1 und D2) in einen Photomultiplier (PM) (Single-Dual ALV/SO-SIDP) geleitet. Der Photomultiplier ist an einen PC mit einer Korrelator-Karte (ALV-5000) angeschlossen. Die Enden der beiden Mono-Mode-Glasfasern (D1 und D2) sind so auf einen Drehtisch (DT) (Newport 496) montiert, dass sich mit den beiden Teilstrahlen jeweils gleiche Streuvektoren $\vec{q}$ ergeben und dass bei unterschiedlichen Streuwinkel $\theta$ das Streulicht aufgenommen werden kann (s.a. folgende Erläuterung der Abbildung 3.2). Mit Hilfe einer Polarisationsfolie mit einem Extinktionsverhältnis von 3/1000, die an dem Behälter des Wasserbades auf das Sichtfenster für die Detektoren angebracht wird, kann festgelegt werden, dass nur senkrecht polarisierte Streuanteile vom Detektor aufgenommen werden.

Der folgende Abschnitt folgt der Herleitung der 3D-Kreuzkorrelationsfunktion aus der Arbeit von Aberle [79]. Die 3D-Kreuzkorrelationsfunktion ergibt sich zu

$$g_{3D}^{(2)}(\vec{q}, t) = \frac{\langle r_A(\vec{q}, 0) \cdot r_B(\vec{q}, t) \rangle}{\langle r_A(\vec{q}) \rangle \cdot \langle r_B(\vec{q}) \rangle}. \tag{3.1}$$

Die Indices $A$ und $B$ stehen für die jeweiligen Detektoren. Die Geometrie des Aufbaus wird so gewählt, dass nur die Einfachstreuungsereignisse zur Korrelationsfunktion beitragen können. Dies wird erreicht durch die Bedingung, dass nur Streuereignisse zur Korrelation beitragen können deren Streuvektoren $\vec{q}$ gleich sind [79, 80]. Eine Anordnung der Komponenten, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, ist geeignet dies zu realisieren. Der Elevationswinkel $\varphi$ der Strahlen und der Detektoren ist gleich eingestellt. Somit gilt für die Strahlenwege von Strahl 1 zum Detektor A und von Strahl 2 zu Detektor B Folgendes:

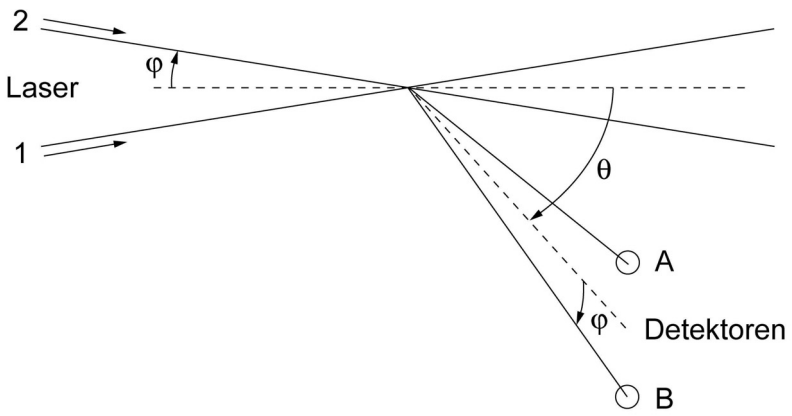


Abbildung 3.2: Schema des 3D-Kreuzkorrelationsaufbaus

Die Wellenvektoren des eingestrahlten Lichtes sind gegeben durch

$$\vec{k}_1 = k \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \cos\varphi \\ \sin\varphi \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{k}_2 = k \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \cos\varphi \\ -\sin\varphi \end{pmatrix} \tag{3.2}$$

mit $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Die Wellenvektoren des in Richtung der Detektoren gestreuten Lichtes sind

$$\vec{k}_A = k \cdot \begin{pmatrix} \cos\varphi\,\sin\theta \\ \cos\varphi\,\cos\theta \\ \sin\varphi \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{k}_B = k \cdot \begin{pmatrix} \cos\varphi\,\sin\theta \\ \cos\varphi\,\cos\theta \\ -\sin\varphi \end{pmatrix}. \tag{3.3}$$

Für das gestreute Licht sind vier Wege möglich. Dies ist im Index der Streuvektoren gekennzeichnet. Nur zwei Wege ergeben den gleichen Streuvektor.

$$\vec{q}_{1A} = \vec{k}_1 - \vec{k}_A = k \cdot \begin{pmatrix} -\cos\varphi\,\sin\theta \\ \cos\varphi\,(1-\cos\theta) \\ 0 \end{pmatrix} \tag{3.4}$$

$$\vec{q}_{2B} = \vec{k}_2 - \vec{k}_B = k \cdot \begin{pmatrix} -\cos\varphi\,\sin\theta \\ \cos\varphi\,(1-\cos\theta) \\ 0 \end{pmatrix} \tag{3.5}$$

Es gilt also $\vec{q}_{3D} = \vec{q}_{1A} = \vec{q}_{2B}$. Die anderen Kombinationen $1B$ und $2A$ ergeben keine identischen Streuvektoren und sind hier nur der Vollständigkeit halber angeben.

$$\vec{q}_{1B} = \vec{k}_1 - \vec{k}_B = k \cdot \begin{pmatrix} -\cos\varphi\,\sin\theta \\ \cos\varphi\,(1-\cos\theta) \\ 2\sin\varphi \end{pmatrix} \tag{3.6}$$

$$\vec{q}_{2A} = \vec{k}_2 - \vec{k}_A = k \cdot \begin{pmatrix} -\cos\varphi \, \sin\theta \\ \cos\varphi \, (1 - \cos\theta) \\ -2 \sin\varphi \end{pmatrix} \tag{3.7}$$

Die Pulsraten der 3D-Kreuzkorrelationsfunktion in Gleichung (3.1) werden durch das Feld des gestreuten Lichtes erzeugt. Nimmt man für diese grundsätzliche Betrachtung zunächst ideale Detektoren an, können die Pulsraten mit den Intensitäten und den dazugehörigen Feldern gleichgesetzt werden. Für den Nenner in dieser Gleichung schreibt man dann mit den Feldern

$$\langle r_A(\vec{q},0) \cdot r_B(\vec{q},t) \rangle = \left\langle \vec{E}_A(\vec{q},0) \cdot \vec{E}_A^*(\vec{q},0) \cdot \vec{E}_B(\vec{q},t) \cdot \vec{E}_B^*(\vec{q},t) \right\rangle . \tag{3.8}$$

Die Gauß-Statistik voraussetzend kann die Vier-Felder Korrelationsfunktion durch Produkte von Zwei-Felder Korrelationsfunktionen dargestellt werden

$$\begin{aligned} \langle r_A(\vec{q},0)\, r_B(\vec{q},t) \rangle &= \left\langle \vec{E}_A(\vec{q},0)\, \vec{E}_A^*(\vec{q},0) \right\rangle \left\langle \vec{E}_B(\vec{q},t)\, \vec{E}_B^*(\vec{q},t) \right\rangle && (3.9) \\ &\quad + \left\langle \vec{E}_A(\vec{q},0)\, \vec{E}_B^*(\vec{q},t) \right\rangle \left\langle \vec{E}_A^*(\vec{q},0)\, \vec{E}_B(\vec{q},t) \right\rangle && (3.10) \\ &= \langle r_A(\vec{q}) \rangle \langle r_B(\vec{q}) \rangle + \left\langle \vec{E}_A(\vec{q},0)\, \vec{E}_B^*(\vec{q},t) \right\rangle \left\langle \vec{E}_A^*(\vec{q},0)\, \vec{E}_B(\vec{q},t) \right\rangle . && (3.11) \end{aligned}$$

Die letzten beiden Faktoren stellen die Feld-Korrelationsfunktion dar. Wie oben erwähnt, tragen nur die Felder zur Korrelationsfunktion bei, die den gleichen Streuvektor haben. Die Felder an den Detektoren setzen sich zusammen aus Beiträgen der Strahlen 1 und 2 und aus Einfach- und Mehrfach-Streuungsanteilen (mit dem Superskript $S$, $M$) zusammen.

$$\begin{aligned} \vec{E}_A &= \vec{E}_{1A}^S + \vec{E}_{2A}^S + \vec{E}_{1A}^M + \vec{E}_{2A}^M && (3.12) \\ \vec{E}_B &= \vec{E}_{1B}^S + \vec{E}_{2B}^S + \vec{E}_{1B}^M + \vec{E}_{2B}^M. && (3.13) \end{aligned}$$

Aufgrund der Bedingung der gleichen Streuvektoren tragen nur die Felder $\vec{E}_{1A}^S$ und $\vec{E}_{2B}^S$ bei. Etwas vereinfacht kann geschrieben werden

$$\langle r_A(\vec{q},0)\, r_B(\vec{q},t) \rangle = \langle r_A(\vec{q}) \rangle \langle r_B(\vec{q}) \rangle + \left| \left\langle \vec{E}_{1A}^S(\vec{q},0) \cdot \vec{E}_{2B}^{S*}(\vec{q},t) \right\rangle \right|^2 . \tag{3.14}$$

Wird dieses Ergebnis in Gleichung (3.1) eingesetzt, bekommt man

$$g_{3D}^{(2)}(\vec{q},t) = 1 + \frac{\left| \left\langle \vec{E}_{1A}^S(\vec{q},0) \cdot \vec{E}_{2B}^{S*}(\vec{q},t) \right\rangle \right|^2}{\langle r_A(\vec{q}) \rangle \langle r_B(\vec{q}) \rangle}. \tag{3.15}$$

Vergleicht man die obige Gleichung mit der Definition der Feld-3D-Korrelationsfunktion

$$g_{3D}^{(2)}(\vec{q},t) = 1 + \left( g_{3D}^{(1)}(\vec{q},t) \right)^2 , \tag{3.16}$$

ergibt sich für die experimentelle Feld-3D-Korrelationsfunktion

$$\left(g_{3D}^{(1)}\left(\vec{q},t\right)\right)^2 = \frac{\left|\left\langle \vec{E}_{1A}^{S}\left(\vec{q},0\right)\cdot\vec{E}_{2B}^{S*}\left(\vec{q},t\right)\right\rangle\right|^2}{\left\langle r_A\left(\vec{q}\right)\right\rangle\left\langle r_B\left(\vec{q}\right)\right\rangle}. \tag{3.17}$$

Die Amplitude der Korrelation zwischen den Feldern $\vec{E}_{1A}^{S}$ und $\vec{E}_{2B}^{S}$ wird verringert, wenn die Justage des Aufbaus nicht perfekt ist. Das bedeutet, dass sich die Streuvektoren $\vec{q}_{1A}$ und $\vec{q}_{2B}$ leicht voneinander unterscheiden können und die Überlappung der Streuvolumen der Strahlen 1 und 2 mit den Bereichen, die von den Detektoren $A$ und $B$ erfasst werden können, nicht maximal ist. Diese beiden Effekte werden mit dem Faktor $A_{mis}(\vec{q})$ berücksichtigt. Zusätzlich gilt $\left|\left\langle \vec{E}_{1A}^{S}\left(\vec{q}\right)\cdot\vec{E}_{2B}^{S*}\left(\vec{q}\right)\right\rangle\right|^2 \neq \left\langle r_{1A}^{S}\left(\vec{q}\right)\right\rangle\left\langle r_{2B}^{S}\left(\vec{q}\right)\right\rangle$, da nicht alle einfach gestreuten Photonen aufgrund der nicht vollständigen Überlappung der Streuvolumen zur Korrelation beitragen können. Dieser Einfluss wird durch den Faktor

$$A_{ovl}(\vec{q}) = \frac{\left|\left\langle \vec{E}_{1A}^{S}\left(\vec{q}\right)\cdot\vec{E}_{2B}^{S*}\left(\vec{q}\right)\right\rangle\right|}{\sqrt{\left\langle r_{1A}^{S}\left(\vec{q}\right)\right\rangle\left\langle r_{2B}^{S}\left(\vec{q}\right)\right\rangle}} \tag{3.18}$$

berücksichtigt. Einen weiteren Einfluss auf die Amplitude der Kreuzkorrelationsfunktion übt die Größe der Detektor-Apertur aus. Die Anzahl der Kohärenzflächen $\gamma_{AB}$, die der Detektor erfasst, verringert die Amplitude. Als Näherung wurde hier angenommen, die Apertur sei für beide Detektoren gleich groß. Dieser Wert kann aus den Anzahlen der Kohärenzflächen $\gamma_A$ und $\gamma_B$ der jeweiligen Detektoren $A$ und $B$ durch das geometrische Mittel $\gamma_{AB} = \sqrt{\gamma_A \cdot \gamma_B}$ berechnet werden*. Berücksichtigt man diese Einflüsse ergibt sich für die experimentelle Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktion

$$g_{3D}^{(1)}\left(\vec{q},t\right) = \sqrt{\frac{\left\langle r_{1A}^{S}\left(\vec{q}\right)\right\rangle\left\langle r_{2B}^{S}\left(\vec{q}\right)\right\rangle}{\left\langle r_A\left(\vec{q}\right)\right\rangle\left\langle r_B\left(\vec{q}\right)\right\rangle}} \cdot \left|\frac{A_{mis}(\vec{q})\cdot A_{ovl}\left(\vec{q}\right)}{\sqrt{\gamma_{AB}}}\cdot g_n^{(1)}\left(\vec{q},t\right)\right|, \tag{3.19}$$

wobei die normierte Feld-3D-Korrelationsfunktion mit $g_n^{(1)}\left(\vec{q},t\right)$ bezeichnet wird. Hier bedeutet normiert, dass die Amplitude von $g_n^{(1)}\left(\vec{q},t\right)$ den Wert 1 hat. Diese normierte Feld-3D-Korrelationsfunktion mit $g_n^{(1)}\left(\vec{q},t\right)$ wird in den Abschnitten 5.3.1 und 5.4.6 verwendet, um die experimentellen Ergebnisse der Dynamik der Einfachstreuung mit den Simulationsrechnungen zu vergleichen. Die experimentelle Amplitude der Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktion wird nun definiert als

$$R\left(\vec{q}\right) = \sqrt{\frac{\left\langle r_{1A}^{S}\left(\vec{q}\right)\right\rangle\left\langle r_{2B}^{S}\left(\vec{q}\right)\right\rangle}{\left\langle r_A\left(\vec{q}\right)\right\rangle\left\langle r_B\left(\vec{q}\right)\right\rangle}} \cdot \left|\frac{A_{mis}\left(\vec{q}\right)\cdot A_{ovl}\left(\vec{q}\right)}{\sqrt{\gamma_{AB}}}\right|. \tag{3.20}$$

Es muss für die Amplituden-Betrachtung berücksichtigt werden, dass die Intensitäten der Strahlen 1 und 2 nicht gleich sind. Das Verhältnis der Strahl-Intensitäten ist

$$r_i = \frac{I_2}{I_1}. \tag{3.21}$$

*Siehe auch Abschnitte 2.2.2 und 5.1.1. Die Bildung des geometrischen Mittels folgt aus den Amplituden-Betrachtungen von Sevenard *et al.* [9] und Aberle *et al.* [7].

Die Pulsraten $r_A$ und $r_B$ setzen sich auf die gleich Art zusammen wie die Felder in den Gleichungen (3.12) und (3.13). Also kann für die Pulsraten mit dem Verhältnis $r_i$ geschrieben werden

$$r_A = r_{1A} + r_{2A} = r_{1A}\,(1 + r_i) \quad \text{mit} \quad r_{2A} = r_i \cdot r_{1A} \tag{3.22}$$

$$r_B = r_{1B} + r_{2B} = r_{2B}\left(1 + \frac{1}{r_i}\right) \quad \text{mit} \quad r_{1B} = \frac{r_{2B}}{r_i}. \tag{3.23}$$

Unterscheidet man die Einfach- und Mehrfach-Streuungsanteile ergibt sich mit dem Verhältnis der Mehrfach-Streuung $r^M$ zur Einfachstreuung $r^S$

$$r_s = \frac{r^M}{r^S} \tag{3.24}$$

Folgendes

$$r_{1A} = r_{1A}^S + r_{1A}^M = r_{1A}^S\,(1 + r_s) \tag{3.25}$$

$$r_{2B} = r_{2B}^S + r_{2B}^M = r_{2B}^S\,(1 + r_s)\,. \tag{3.26}$$

Für die Gesamtpulsraten folgt

$$r_A = r_{1A}^S(1 + r_s)(1 + r_i) \tag{3.27}$$

$$r_B = r_{2B}^S(1 + r_s)\left(1 + \frac{1}{r_i}\right). \tag{3.28}$$

Bei idealer Detektion gilt Obiges auch für die mittleren Pulsraten und dieses Ergebnis kann in die Gleichung für die Amplitude der Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktion (3.20) eingesetzt werden. Die mittleren Pulsraten $\left\langle r_{1A}^S \right\rangle$ und $\left\langle r_{2B}^S \right\rangle$ kürzen sich dabei heraus.

$$\begin{aligned} R\,(\vec{q}) &= \sqrt{\frac{1}{(1 + r_s)^2\,(1 + r_i)\left(1 + \frac{1}{r_i}\right)}} \cdot \left| \frac{A_{mis}\,(\vec{q}) \cdot A_{ovl}\,(\vec{q})}{\sqrt{\gamma_{AB}}} \right| \\ &= \frac{\sqrt{r_i}}{(1 + r_s)\,(1 + r_i)} \cdot \left| \frac{A_{mis}\,(\vec{q}) \cdot A_{ovl}\,(\vec{q})}{\sqrt{\gamma_{AB}}} \right|. \end{aligned} \tag{3.29}$$

Für einen hypothetischen, perfekt justierten Aufbau wären die Faktoren $A_{mis}\,(\vec{q})$ und $A_{ovl}\,(\vec{q})$ gleich eins. Das Intensitätsverhältnis der Strahlen wäre bestenfalls eins. Die bestmögliche Anzahl der Kohärenzflächen für den Detektor wäre ebenfalls eins. Die maximal erreichbare Amplitude der Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktion wäre also gegeben bei minimalem Verhältnis $r_s \to 0$ von Mehrfachstreuung zur Einfachstreuung

$$R\,(\vec{q})_{max} = \frac{1}{2}. \tag{3.30}$$

Für den realen Aufbau wird diese maximale Amplitude nie erreicht, da die Justierung nicht perfekt ist, die Überlappung der Streuvolumina nicht vollständig ist, die Anzahl der Kohärenzflächen größer als eins ist und die Intensitäten der Strahlen 1 und 2 ungleich sind. Die maximale Amplitude für einen realen Aufbau wird erreicht für Proben mit sehr kleiner Trübung $\tau \to 0$, so dass der Faktor $r_s \to 0$ wird.

$$R\left(\vec{q}\right)_{(\tau \to 0)} = \frac{\sqrt{r_i}}{1 + r_i} \cdot \left| \frac{A_{mis}\left(\vec{q}\right) \cdot A_{ovl}\left(\vec{q}\right)}{\sqrt{\gamma_{AB}}} \right|. \tag{3.31}$$

Normiert man die gemessenen Amplituden der Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktion auf diesen Grenzwert ergibt sich direkt das Verhältnis der Einfach-Streuung $I^S$ zur Gesamt-Streuung $I^G$. Mit

$$I^G = I^S + I^M = I^S(1 + r_s) \quad \text{mit} \quad I^M = r_s \cdot I^S \tag{3.32}$$

ist die normierte Amplitude der Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktion

$$R_n\left(\vec{q}\right) = \frac{R\left(\vec{q}\right)}{R\left(\vec{q}\right)_{(\tau \to 0)}} = \frac{1}{1 + r_s} = \frac{I^S}{I^G}. \tag{3.33}$$

Somit ist es möglich mit Hilfe der normierten Amplituden der Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktion $R_n\left(\vec{q}\right)$ die gewünschten Einfachstreuungsanteile für die Auswertung der statischen Lichtstreuung in den Abschnitten 5.2 und 5.4 zu bestimmen.

## 3.2 Modellrechnung

### 3.2.1 Monte-Carlo-Berechnung der statischen Lichtstreuung

Das Programm für die Berechnung der Lichtstreuung basiert auf einer Methode von Bailey und Cannell [10]. Nach dieser Methode kann die Verteilung des Streulichtes auf die unterschiedlichen Streuwinkel und die Anteile des einfach- und des mehrfach gestreuten Lichtes bestimmt werden. Dabei werden die Ausdehnung des Laserstrahls, die Größe der Detektor-Apertur sowie die Größe und Geometrie der Probe berücksichtigt. Das Programm wurde ursprünglich von Kleemeier geschrieben [11] und für diese Arbeit von Kleemeier, Kuhnen und Köser erweitert [42, 43]. Das Programm nimmt für den Laserstrahl ein gaußförmiges Profil an, wogegen die Apertur des Detektors kreisförmig angenommen wird. Für den Vergleich der Simulationsrechnung mit den experimentellen Ergebnissen und der Berechnungen des Streuvolumens (siehe Abschnitte 3.3.2 und 3.3.3) wird der simulierte Apertur-Radius so gewählt, dass das Integral der kreisförmigen Apertur dem Integral des Gaußprofils der Apertur entspricht. In Abschnitt 3.3.1 werden die $1/e^2$-Radien des Laserstrahls und der Apertur bestimmt.

Das Programm wurde für die Abschätzung des Anteils der Mehrfachstreuung bei der Lichtstreuungsexperimenten von kritischen Proben geschrieben. Die in der Nähe des kritischen Punktes auftauchenden Dichtefluktationen haben einen Streuquerschnitt, der durch die Lorentz-Funktion beschrieben wird. Das Programm wurde für andere Streuquerschnitte erweitert, nämlich die Rayleigh-Gans Theorie [50] und die Gauß-Näherung

$$\sigma_{GS} = \exp\left[-\frac{q^2a^2}{5}\right] \tag{3.34}$$

mit $a$ dem Radius der streuenden Partikel (siehe auch Abschnitt 2.1.4). Anwendungen dieses Monte-Carlo-Programms sind in den Arbeiten [2, 8, 11, 12, 37] zu finden. Es wird nun zusätzlich mit diesem Programm die dynamische Lichtstreuung simuliert.

Der in die Probe fallende Laserstrahl wird als eine große Zahl von Photonen ($10^8 - 10^9$) simuliert. Für jedes Photon wird der Pfad durch die Probe als *random walk* berechnet. Die freie Weglänge der Photonen in der Probe, die sie zurücklegen bis sie gestreut werden, wird durch die Turbidität der Probe $\tau$ mit der Wahrscheinlichkeits-Verteilung der freien Weglänge $l$ bestimmt. Diese Wahrscheinlichkeits-Verteilung ist die Exponential-Verteilung $\sigma_l(l) = \tau \exp[-\tau l]$. Die mittlere freie Weglänge ist dabei $\langle l \rangle = 1/\tau$. Die Wahrscheinlichkeit für die Richtung, in der die Photonen dann gestreut werden, ist durch den Streuquerschnitt der streuenden Partikel bestimmt. Nach erfolgter Streuung bewegen sich die Photonen dann wieder mit einer bestimmten Weglänge (bestimmt durch die Verteilungsfunktion der Weglänge) weiter und werden wieder gestreut und so fort bis die Photonen die Probe verlassen haben. Sind die Photonen bei dem letzten Streuereignis innerhalb des

durch die Geometrie des Aufbaus definierten Streuvolumens, werden diese Photonen aufgezeichnet. Dabei wird der Streuwinkel, die Polarisation und die Anzahl der Streuprozesse mit aufgezeichnet.

Eingabe-Parameter für das Simulations-Programm *tau.c* sind die Geometrie des Aufbaus und der Strahl- und Apertur-Charakteristik. Die Eigenschaften der zu simulierenden Probe werden mit den Parametern $\alpha$ für die Partikelgröße und $\beta_s$ für die Streustärke der Probe übergeben. Die Art der Streufunktion wird auch über einen Parameter festgelegt. Es ist möglich die Streukurve nach Lorentz, Rayleigh-Gans und mit der Gauß-Näherung zu beschreiben (siehe Abschnitt 2.1.4). Der Parameter für die Partikel-Größe berechnet sich

$$\alpha = \frac{2}{5}\left(k \cdot a\right)^2 \tag{3.35}$$

für homogene sphärische Partikel. Für kritische Fluktuationen ist dieser Parameter als

$$\alpha_c = 2\left(k \cdot \xi\right)^2 \tag{3.36}$$

definiert. Die Streustärke $\beta_s$ wird für die Partikel aus den gemessenen Transmissionen* mit der jeweiligen Ford-Puglielli-Funktion berechnet (siehe auch Abschnitt 2.1.5)

$$\beta_s = \frac{\tau}{\pi \cdot f(\alpha)}. \tag{3.37}$$

Wird die Lorentz-Funktion oder die Gauß-Näherung als Streufunktion verwendet, ist es praktisch die Streufunktionen etwas umzuformen. In den Funktionen ist die Winkelabhängigkeit durch die Größe von $u = q \cdot a$ bzw. $u = q \cdot \xi$ gegeben. Für den Betrag des Streuvektors† gilt

$$q = 2k \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \tag{3.38}$$

Für das Quadrat des Streuvektors gilt

$$q^2 = 2k^2(1 - \cos\theta). \tag{3.39}$$

Weil in den Definitionen der Streufunktionen $u$ nur quadratisch vorkommt kann wie folgt umgeformt werden

$$u^2 = q^2 \cdot \xi^2 = 2k^2\xi^2(1 - \cos\theta). \tag{3.40}$$

Wenn man die Definition für $\alpha_c = 2(k \cdot \xi)^2$ einsetzt bekommt man

$$u^2 = \alpha_c(1 - \cos\theta) \tag{3.41}$$

*Die Transmissionen ergeben dann mit der Gleichung (2.20) die Turbiditäten $\tau$.

†Wenn man sich auf die $x, y$-Ebene beschränkt.

Werden die beiden Polarwinkel $\theta$ und $\varphi$ berücksichtigt, erhält man die Gleichung

$$u^2 = \alpha_c(1 - \cos\varphi \cdot \cos\theta), \tag{3.42}$$

die ebenso für homogene Partikel mit $\alpha$ statt $\alpha_c$ gilt. Um diese Gleichung herzuleiten wird die Berechnung des Streuvektors $\vec{q}$ im Anhang eingehender betrachtet (siehe Abschnitt A.1).
Das Endergebnis für das Quadrat des Streuvektors ist

$$q^2 = 2k^2\,(1 - \cos\varphi\cos\theta)\,. \tag{3.43}$$

Diese Formulierung von $q^2$ ist sehr vorteilhaft für die Berechnung der Streufunktionen in dem Simulations-Programmm, da für die Berechnung der Größe $u^2$ direkt die Streuwinkel $\theta$ und $\varphi$ benutzt werden können

$$u^2 = \alpha_c\,(1 - \cos\varphi\cos\theta)\,, \tag{3.44}$$

mit Parameter $\alpha_c$ für die Partikelgröße. Die Beschreibung der Streufunktion der Rayleigh-Gans-Näherung (2.15) mit dem Parameter $\alpha$ erfolgt über den Zwischenschritt der Berechnung von $u$ mit

$$u = \sqrt{\alpha(1 - \cos\varphi\cos\theta)}. \tag{3.45}$$

### 3.2.2 Simulation der dynamischen Lichtstreuung

Die direkte Simulation der Lichtstreuung von Teilchen-Anordnungen, die sich dann gemäß ihrer Größe, der Wechselwirkungen untereinander und der Viskosität des umgebenden Mediums über die Zeit verändern, ist sehr aufwendig zu berechnen. In dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Ansätze benutzt um die dynamische Lichtstreuung zu simulieren. Eine Möglichkeit die Dynamik der Lichtstreuung zu berechnen wird im Folgenden vorgestellt. In Analogie zur Definition der Feld-Korrelationsfunktion (2.32) wird die statische Lichtstreuung für die Zeitverschiebung $t = 0$ und für die Zeitverschiebungen $t$ berechnet. Die Feld-Korrelationsfunktion $g^{(1)}$ ergibt sich dann als Quotient der simulierten zeitabhängigen Intensitäten $I_k(q,t)$, die für das Streuvolumen und den Weg durch die Probe korrigiert wurden[‡]

$$g^{(1)}(q,t) = \frac{I_k(q,t)}{I_k(q,0)}. \tag{3.46}$$

Die zeitabhängige Intensität $I_k(q,t)$ wird entsprechend der Methode der statischen Lichtstreuung berechnet, mit dem Unterschied, dass für den Streufunktion eine zeitlich gedämpfte Streukurve eingesetzt wird

$$\sigma(q,t) = \sigma(q) \cdot \exp[-q^2 Dt]. \tag{3.47}$$

[‡]Diese Korrekturen werden später in dem Abschnitt 5.2 erklärt.

In Analogie zum Größen-Parameter $\alpha$ wird die reduzierte Zeitverschiebung

$$t_{red} = 2k^2 Dt \tag{3.48}$$

benutzt, so dass sich für die zeitabhängige Dämpfung der Streufunktion ergibt

$$\sigma(q,t) = \sigma(q) \cdot \exp[-q^2 Dt] = \sigma(q) \cdot \exp[-t_{red}(1 - \cos\theta\cos\varphi)]. \tag{3.49}$$

Für die zeitabhängige Gauß-Näherung der Streufunktion ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \sigma_{GS}(q,t) &= \exp[-\alpha(1 - \cos\theta\cos\varphi) - t_{red}(1 - \cos\theta\cos\varphi)] \\ &= \exp[-(\alpha + t_{red})(1 - \cos\theta\cos\varphi)]. \end{aligned} \tag{3.50}$$

Als Zeitverschiebung wird also für die Simulation die reduzierte Zeitverschiebung $t_{red}$ übergeben. Für die Auswertung werden die simulierten zeitabhängigen Intensitäten $I_k(q,t)$ mit dem Streuvolumen $V(q)$ und für den Weg durch die Probe korrigiert, wobei die ebenfalls zeitabhängige Turbidität $\tau(t)$ benutzt wird. Diese Größe wird mit Hilfe des Integrals

$$\tau(t) = \beta_s \cdot \int \sigma(\theta,\varphi,t)(\cos\varphi)^3 \mathrm{d}\varphi\mathrm{d}\theta \tag{3.51}$$

numerisch bestimmt. Der Faktor $(\cos\varphi)^3$ berücksichtigt die Verkleinerung der infinitisimalen Winkelbereiche zu den Polen ($\varphi = 90°$) hin und die senkrechte Polarisierung des Laserlichtes.
In der Berechnung der Dynamik für kritische Systeme wird die reduzierte Zeitverschiebung mit der winkelunabhängigen Diffusionskonstante $D_T$ aus Gleichung (2.84) definiert und an das Simulationsprogramm übergeben.

$$t_{red,c} = 2k^2 D_T t, \quad \text{mit} \quad D_T = \frac{k_B T}{6\pi\eta_b \xi} \tag{3.52}$$

Der winkelabhängige Teil der Diffusionkonstante $D_q$ wird im Simulationsprogramm berechnet, wozu allerdings noch die Parameter $Q_0\xi$ und $q_C\xi$ zusätzlich an das Programm übergeben werden müssen. Diese Parameter für die Beschreibung der Viskosität werden mit dem Wert für $\xi_0$ über das Skalengesetz (2.51) berechnet.

$$D_q = \frac{6\pi}{16} \cdot \frac{1 + q^2\xi^2}{q_C\xi} + \frac{R_c}{(Q_0\xi)^{z_\eta}} \cdot \Omega_K(u) \cdot \left(1 + b^2u^2\right)^{\frac{z_\eta}{2}} \tag{3.53}$$

Dieses Vorgehen ist eine Erweiterung des Simulationsprogramms *tau.c*, da der Background-Term $D_b$ (2.78) bisher nicht berücksichtigt wurde.

Als zeitabhängige Streufunktion wird dann folgende Gleichung benutzt

$$\sigma(q,t) = \sigma(q) \cdot \exp[-q^2 Dt] = \sigma(q) \cdot \exp[-2k^2 D_T \cdot t \cdot D_q(1 - \cos\theta\cos\varphi)]. \tag{3.54}$$

Ein zweiter Ansatz die Dynamik der Lichtstreuung zu simulieren nutzt die Möglichkeit, die in der Simulation auftretenden Streuwinkel für jeden Streuprozess aufzuzeichnen. Dieser Ansatz wurde mit der Unterstützung von Kleemeier und Kuhnen in das Programm *tau.c* integriert. Es wird dem Ansatz von Ferrell [39] folgend für jeden $j$-ten Streuprozess des $i$-ten Photons monoexponentielles Verhalten mit der dazugehörigen Abklingkonstante $\Gamma_{i,j}$ vorausgesetzt[§]. Für einen einzelnen Streuungsprozess ergibt sich dann die Feld-Korrelationsfunktion

$$g_{i,j}^{(1)}(t) = \exp\left[-\Gamma_{i,j}t\right] = \exp\left[-Dq_{i,j}^2 t\right], \tag{3.55}$$

als monoexponentielle Funktion der Zeitverschiebung $t$ mit dem für diesen einzelnen Streuprozess geltenden Streuvektor $\vec{q}_{i,j}$. Für einen Doppelstreuungsprozess mit den Streuvektoren $\vec{q}_1$ und $\vec{q}_2$ ergibt sich die Abklingkonstante nach dem Konvolutionstheorem zu

$$\Gamma_{1,2} = \Gamma_1 + \Gamma_2 = D_1 q_1^2 + D_2 q_2^2. \tag{3.56}$$

Die Indices der Diffusionskonstanten $D_j$ deuten an, dass die Diffusionskonstante auch vom Streuvektor $\vec{q}_{i,j}$ jedes einzelnen Streuprozesses abhängig sein kann. Die Feld-Korrelationsfunktion für diesen Doppelstreuungsprozess ist dann

$$g_i^{(1)}(t) = \exp\left[-\left(D_1 q_{i,1}^2 + D_2 q_{i,2}^2\right) t\right]. \tag{3.57}$$

Die Abklingkonstante dieses Doppelstreuungsprozesses ist dann $\Gamma_i = \left(D_1 q_{i,1}^2 + D_2 q_{i,2}^2\right)$. Allgemein formuliert ergibt sich für die Feld-Korrelationsfunktion mit der Streuordnung $m$ für das $i$-te Photon

$$g_i^{(1)}(t) = \exp\left[-t\sum_{j=1}^{m}\Gamma_{i,j}\right] = \exp\left[-t\sum_{j=1}^{m}D_{i,j}q_{i,j}^2\right]. \tag{3.58}$$

Ist die Diffusionskonstante $D$ nicht vom Streuvektor abhängig kann ausgeklammert werden

$$g_i^{(1)}(t) = \exp\left[-Dt\sum_{j=1}^{m}q_{i,j}^2\right]. \tag{3.59}$$

In der Simulationsrechnung ist es praktisch das Quadrats des reduzierten Streuvektors zu benutzen. Die Definition des Quadrats des reduzierten Streuvektors ist

$$q^{*2} = \frac{q^2}{2k^2} = (1 - \cos\theta\cos\varphi). \tag{3.60}$$

[§]Diese Größe wird dort bezeichnet als Breite der Lorentz-Kurve, die den zentralen Landau-Placzek Peak beschreibt. Dort wird außerdem statt des hier verwendeten Variablennamens $q$ für den Streuvektor der Variablenname $k$ verwendet.

Die Gleichung der Feld-Korrelationsfunktion ist mit dieser Größe dann

$$g_i^{(1)}(t) = \exp\left[-2k^2 Dt \sum_{j=1}^{m} {q_{i,j}^*}^2\right]. \tag{3.61}$$

Die Summe in obiger Gleichung wird auch als reduzierte Abklingkonstante $\Gamma_i^*$ bezeichnet[¶].

Ist die Diffusionskonstante winkelabhängig, wie für kritische Fluktuationen gültig, wird die Gleichung (2.84) für $D$ benutzt, die $D = D_T \cdot D_q$ als Produkt eines nicht winkelabhängen Terms

$$D_T = \frac{k_B T}{6\pi\eta_b \xi} \tag{3.62}$$

und eines winkelabhängigen Terms

$$D_q = \frac{6\pi}{16} \cdot \frac{1+q^2\xi^2}{q_C \xi} + \frac{R_c}{(Q_0\xi)^{z_\eta}} \cdot \Omega_K(u) \cdot \left(1+b^2u^2\right)^{\frac{z_\eta}{2}} \tag{3.63}$$

setzt. Dann gilt für die Feld-Korrelationsfunktion des $i$-ten Photons

$$g_i^{(1)}(t) = \exp\left[-t \sum_{j=1}^{m} D_{i,j}\ q_{i,j}^2\right] = \exp\left[-2k^2 D_T t \sum_{j=1}^{m} D_{q_{i,j}}\ {q_{i,j}^*}^2\right]. \tag{3.64}$$

Die Abklingkonstante für kritische Fluktuationen ist dann durch

$$\Gamma_i = 2k^2 D_T \sum_{j=1}^{m} D_{q_{i,j}}\ {q_{i,j}^*}^2 \tag{3.65}$$

gegeben. Die reduzierte Abklingkonstante enthält in diesem Fall den zusätzlichen winkelabhängigen Faktor $D_q$ in der Summe $\Gamma_i^* = \sum_{j=1}^{m} D_{q_{i,j}}\ {q_{i,j}^*}^2$. Diese Werte werden dann in der Simulationsrechnung zusätzlich zu den Informationen der statischen Lichtstreuung gespeichert[‖]. Die Korrelation des gestreuten Feldes für eine Streurichtung wird dann als Summe aller einzelnen Feld-Korrelationen $g_i^{(1)}(t)$ berechnet [9]

$$g^{(1)}(t) = \frac{1}{N}\sum_{i}^{N} A_i\ g_i^{(1)}(t) = \frac{1}{N}\sum_{i}^{N} A_i\ \exp\left[-\Gamma_i t\right] \quad \text{mit} \quad \sum_{i}^{N} A_i = N. \tag{3.66}$$

Die Größe $A_i$ ist dabei die Anzahl der in dieser Streurichtung gezählten Photonen zu jedem $\Gamma_i$. $N$ ist die Gesamtzahl der in dieser Streurichtung gezählten Photonen. Die Information der Dynamik mit der Feld-Korrelationsfunktion $g^{(1)}(t)$ wird also mit der Methodik der statischen Lichtstreuung simuliert.

[¶] In diesem Fall für nicht winkelabhängige Diffusionskonstanten.

[‖] Die Speicherung der reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma_i^*$ erfolgt nun im Unterschied zur vorherigen Version des Programms *tau.c* in logarithmischer Skala.

Für die Einfachstreuung ist die Übereinstimmung der Methoden sofort ersichtlich. Die Größe $A_i$ in Gleichung (3.66) entspricht der ungedämpften Wahrscheinlichkeits-Verteilung der Streuwinkel der Photonen $\sigma(q, 0)$. Die Gesamtzahl der in Streurichtung gezählten Photonen ist $N$ entsprechend zu der Gesamtintensität $I(\theta, 0)$ zum Zeitpunkt $t = 0$. Der bleibende Unterschied ist, dass die Streuwinkel für die unterschiedlichen Zeiten neu ausgewürfelt werden. Für große Photonenzahlen sollte jedoch dieser Unterschied unwesentlich sein.

## 3.3 Beitrag des Streuvolumens zur Einfachstreuung

In diesem Abschnitt wird der Beitrag des Streuvolumens zu den Einfachstreuungsintensitäten diskutiert. Die Einfachstreuungsintensitäten einer Probe sind mit der 3D-Kreuzkorrelationsmethode zugänglich. Dadurch ist es möglich den Streuquerschnitt der streuenden Teilchen zu bestimmen. Dies geschieht über die Korrektur der Einfachstreuung für den Weg des Lichtes durch die Probe (Turbidität), die Korrektur für die Winkelabhängigkeit des Streuvolumens und die Teilchendichte in der Probe. Bei Proben mit kleiner Turbidität ist die herkömmliche Methode korrekt. Im Folgenden wird gezeigt, dass für Proben mit hoher Turbidität, die Winkelabhängigkeit des Streuquerschnitt bei Verwendung der herkömmlichen Korrekturen eine Funktion der Turbidität der Probe wird. Es wird sich zeigen, dass die klassische Definition des Streuvolumens als Überschneidung des Laserstrahls mit der Volumenauswahl der Apertur nicht ausreichend ist für trübe Proben. Dies liegt an der Veränderung der Verteilung der Lichtwege in der Probe mit der Änderung der Turbidität in Probe. In den folgenden Abschnitten werden unterschiedliche Verfahren zur Abschätzung dieses Effektes erläutert. Dabei wurde die Software MATLAB 7 und MATHEMATICA 5.1 als Hilfsmittel verwendet. Um diese Abschätzungen durchzuführen, müssen zunächst die Ausdehnung des Laserstrahls und der Apertur bestimmt werden.

### 3.3.1 Bestimmung der Ausdehnung des Laserstrahls und der Apertur des Detektors

Das Intensitätsprofil des hier verwendeten Laserstrahls kann durch eine Gauß-Verteilung angenähert werden [56]. Dies wird ebenso für die Öffnung des Detektors, hier die Kollimator-Linsen der Lichtleiter, angenommen [79]. Die Breiten des Laserstrahls bzw. der Apertur werden dann als $1/e^2$-Radien $\sigma_L$ und $\sigma_A$ angegeben. Das Intensitätsprofil des Lasers in $x$-Richtung wird mit der Gleichung

$$I(x) = I_0 \exp\left[-2\frac{(x-x_0)^2}{\sigma_L^2}\right] \tag{3.67}$$

beschrieben. Für die Apertur gilt entsprechend in $y$-Richtung

$$A(y) = A_0^2 \exp\left[-2\frac{(y-y_0)^2}{\sigma_A^2}\right]. \tag{3.68}$$

Für die Bestimmung der Parameter $\sigma_L$ und $\sigma_A$ wird eine quadratische Küvette mit einer PS-Latex Probe ($T_r = 97\%$, $\tau = 3.807 \cdot 10^{-2}\text{cm}^{-1}$) benutzt (wie in Abbildung 3.3 skizziert). Der Innendurchmesser dieser Küvette beträgt 10mm. Der Detektor wird auf den Streuwinkel $\theta = 90°$ eingestellt. Wird nun die Küvette mit nur in $x$-Richtung (quer zur Strahlrichtung) verschoben, verschwindet allmählich die gemessene Lichtintensität sobald der Laserstrahl anfängt die Glaswand der Küvette zu streifen. Ist die gemessene Intensität vollständig verschwunden, wird nun schrittweise die Küvette in $x$-Richtung zurück

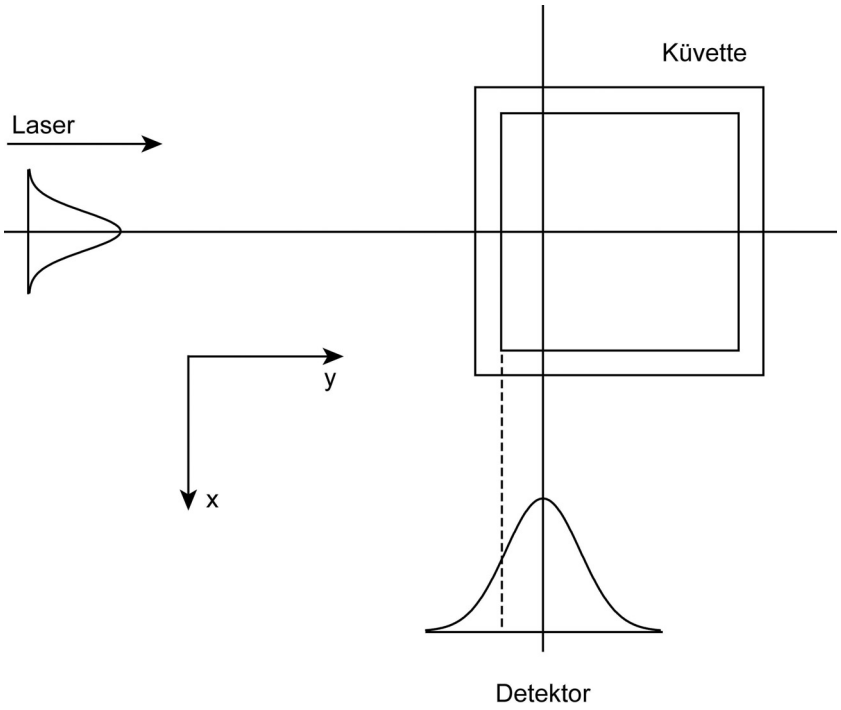


Abbildung 3.3: Schema in Draufsicht der PS-Latex Probe mit der Transmission $T_r = 97\%$ ($\tau = 3.807 \cdot 10^{-2}\text{cm}^{-1}$) in einer quadratischen Küvette. Die gestrichelte Linie trennt den Bereich des Apertur ab, der kein Streulicht aus der Küvette aufnehmen kann.

verschoben bis die volle Intensität wieder gemessen werden kann. Bei Auftragung der gemessenen Intensität gegen die $x$-Verschiebung sollte sich das Integral der Gaußverteilung ergeben**

$$I_g(x) = \int_{-\infty}^{x} I_0 \exp\left[-2\frac{(x-x_0)^2}{\sigma_L^2}\right] dx = \frac{I_0}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\sigma_L \left(1 + \text{erf}\left[\sqrt{2}\frac{(x-x_0)}{\sigma_L}\right]\right). \quad (3.69)$$

Das gleiche Verfahren wird auch bei der Abschätzung der Aperturgröße benutzt. Hier allerdings wird die Küvette in $y$-Richtung (also in Strahlrichtung) verschoben, so dass der Detektor immer weniger von der streuenden Latex-Probe sehen kann. Die Hintergrundstreuung des Wasserbades ist verschwindend klein und kann vernachlässigt werden. Die Änderung der gemessenen Intensitäten sollte auch hier dem Integral der Gauß-Verteilung entsprechen:

$$A_g(y) = \int_{y}^{\infty} A_0^2 \exp\left[-2\frac{(y-y_0)^2}{\sigma_A^2}\right] dy = \frac{A_0^2}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\sigma_A \text{erfc}\left[\sqrt{2}\frac{(y-y_0)}{\sigma_A}\right]. \quad (3.70)$$

In den Abbildungen 3.4 und 3.5 sind die Anpassungen mit den freien Parametern $I_0$, $\sigma_L$, $x_0$ respektive $A_0^2$, $\sigma_A$, $y_0$ zu sehen. Die gemessenen Intensitätsverläufe werden durch die Integrale der Gauß-Funktionen sehr gut wiedergegeben.

**Die Integration in $z$-Richtung kann vernachlässigt werden, da sich bei Berücksichtigung von $z$ nur ein zusätzlicher Faktor zu $I_0$ ergibt, der von $x$ unabhängig ist. Dieser Faktor ist für die Bestimmung von $\sigma_L$ unerheblich. Gleiches gilt für die Integration von $A(y)$ und die Bestimmung von $\sigma_A$.

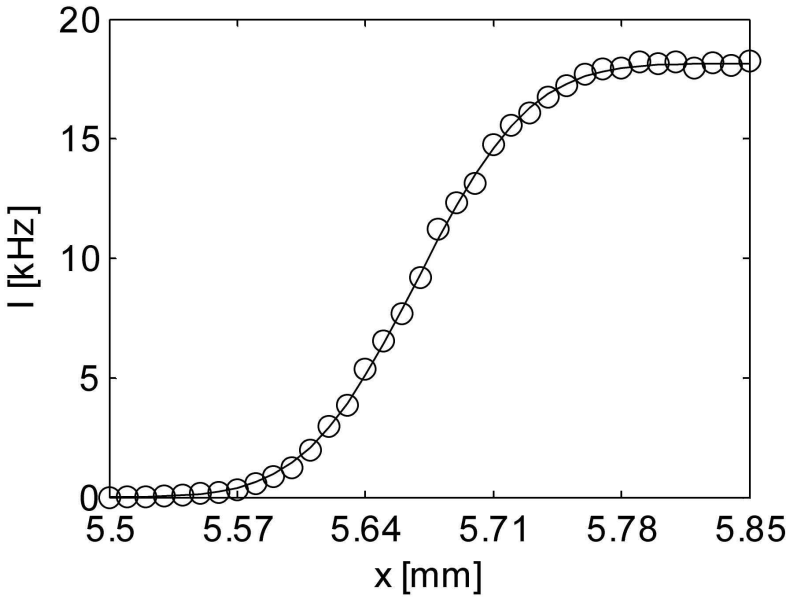


Abbildung 3.4: Abschätzung des Strahl-Radius

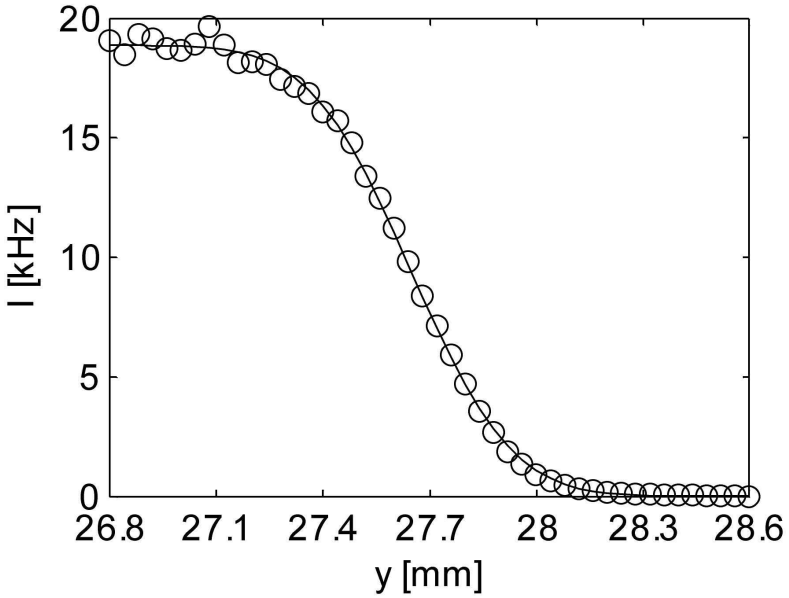


Abbildung 3.5: Abschätzung des Apertur-Radius

| Strahlradius | Apertur |
|---|---|
| $I_0 = 148.9 \pm 3.1\text{kHz}$ | $A_0^2 = 33.6 \pm 1.0\text{kHz}$ |
| $\sigma_L = 0.097 \pm 0.002\text{mm}$ | $\sigma_A = 0.448 \pm 0.015\text{mm}$ |
| $x_0 = 5.668 \pm 0.0008\text{mm}$ | $y_0 = 27.647 \pm 0.006\text{mm}$ |

Tabelle 3.1: Ergebnis der Abschätzung von Strahlradius und Apertur

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3.1 zusammengefasst. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Intensitätsprofil des Laserstrahls gut durch eine Gaußverteilung mit dem $1/e^2$-Radius $\sigma_L = 0.097 \pm 0.002\text{mm}$ beschrieben wird. Die Apertur des Detektors hat ebenso das Profil einer Gaußverteilung mit dem $1/e^2$-Radius $\sigma_A = 0.448 \pm 0.015\text{mm}$.

### 3.3.2 Numerische Berechnung des Streuvolumens

Die Größe des Streuvolumens ist nur für unendlich kleine Strahlbreite und Aperturgröße unabhängig vom Winkel. Die Winkelabhängigkeit ist für eine unendliche Probe durch

$$V_s(\theta) = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sigma_A^2 \cdot \sigma_L^2}{\sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_L^2} \cdot \sin\theta} \tag{3.71}$$

gegeben [36][††]. Um den Einfluss der Begrenzung der Probe auf das Streuvolumen zu berechnen, wird die Überlappung des Strahls mit der Aperturfunktion numerisch integriert. Dabei wird die Turbidität und die Rundung der Probe mit berücksichtigt.
Dazu wird die Einfachstreuung von einer gleichförmigen Teilchenverteilung ohne winkelabhängige Streufunktion $\sigma(q)$ und ohne die Berücksichtigung des Abstands des Detektors $R_D$ etc. berechnet:

$$I_1(\theta, \tau) \propto \sum_j I_L\left(\vec{r}_j\right) A\left(\vec{r}_j\right)^2 \cdot \exp\left[-\tau\left(|\vec{r}_j - \vec{r}_{j,in}| + |\vec{r}_{j,out} - \vec{r}_j|\right)\right]. \tag{3.72}$$

Die numerische Integration hat eine räumliche Auflösung von $2 \cdot 10^{-5}\text{m}$. In Abbildung 3.6 ist der Weg durch die zylindrische Probe skizziert. Im Folgenden werden die in der Berechnung benutzten Gleichungen hergeleitet.

Die Probe wird durch eine 3D-Matrix dargestellt. Die Breite der einzelnen Gitterelemente beträgt $\mathrm{d}r = 2 \cdot 10^{-5}\text{m}$. Jedes Gitterelement trägt gleich zur Einfachstreuung bei (gleiche Teilchendichte in jedem Gitterelement). Der Strahl verläuft in $y$-Richtung und die Streuebene ist die $x$,$y$-Ebene. Die Koordinaten der Gitterelemente $(x, y, z)$ sind die jeweiligen Intervallmitten (andernfalls gibt es numerische Probleme an den Grenzen des Gitters). Für jeden Winkel $\theta$ wird der Wert von $I_1(\theta, \tau)$ für jede Gitterzelle berechnet. Die Größe

[††]Der Faktor $\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{3}{2}}$ berücksichtigt, dass hier die Parameter $\sigma_L$ und $\sigma_A$ als $1/e^2$-Radien definiert sind. Dort sind diese Parameter als 1/e-Radien definiert. Wie dieser Faktor zustande kommt wird später in Abschnitt 3.3.4 erklärt.

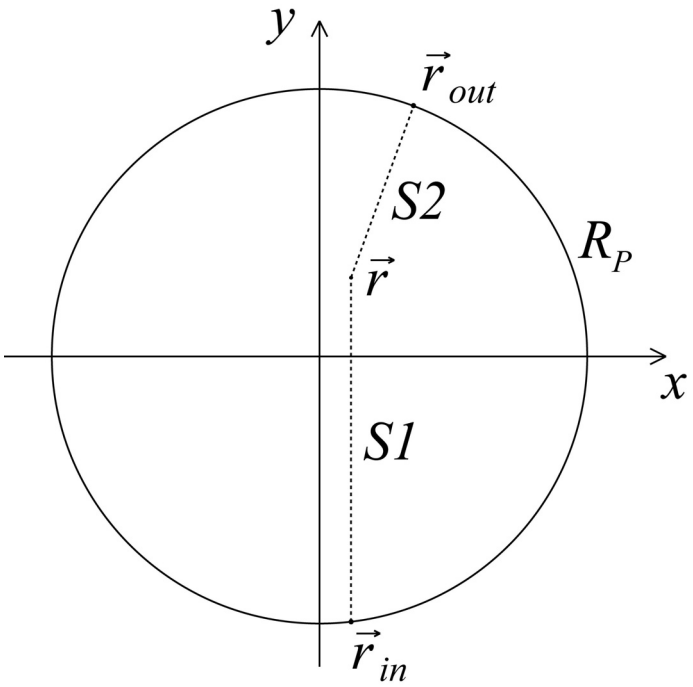


Abbildung 3.6: Der Weg durch die zylindrische Probe mit dem Radius $R_P$.

und die Lage des Streuvolumens kann somit in Abhängigkeit von $\theta$, $\sigma_A$, $\sigma_L$ und $\tau$ berechnet werden.

Die Faktoren für das Strahlprofil, die Aperturfunktion und den Weg durch die Probe sind Funktionen von $x$,$y$,$z$. Zunächst das Strahlprofil:

$$I_L(x,y,z) = I_0 \cdot \exp\left[-2\frac{x^2+z^2}{\sigma_L^2}\right] \text{ für alle } y\text{-Werte}, \tag{3.73}$$

wobei der $1/e^2$-Radius zu $\sigma_L = 9.7 \cdot 10^{-5}$m bestimmt wurde (siehe Abschnitt 3.3.1). Der Wert für $I_0$ wird der Einfachheit wegen auf 1 gesetzt. Die Aperturfunktion ist eine Funktion von $x$,$y$,$z$ und wird durch den Winkel $\theta$ verändert. Die Aperturfunktion ist ein gaußförmiges Profil, das sich in Richtung der Streurichtung $\vec{u}_{out} = \{\sin\theta, \cos\theta, 0\}$ durch die Probe fortsetzt und deren zentrale Achse durch den Ursprung geht. Der Funktionswert der Aperturfunktion wird durch den Abstand von dieser zentralen Achse bestimmt.

$$A(x,y,z,\theta) = A_0 \cdot \exp\left[-2\frac{\Delta x^2+z^2}{\sigma_A^2}\right], \tag{3.74}$$

mit dem $1/e^2$-Radius $\sigma_A = 4.48 \cdot 10^{-4}$m der Apertur. Der Wert für $A_0$ wird ebenfalls der Einfachheit wegen auf 1 gesetzt. Der Abstand hat die Komponenten $\Delta x$ und $z$. $\Delta x$ berechnet sich als Projektion von $\vec{r} = \{x, y\}$ auf $\vec{u}_n = \{\cos\theta, -\sin\theta\}$ dem Normalvektor zu $\vec{u}_{out} = \{\sin\theta, \cos\theta\}$:

$$\Delta x = |\vec{r} \cdot \vec{u}_n| = |x \cdot \cos\theta - y \cdot \sin\theta| \,. \tag{3.75}$$

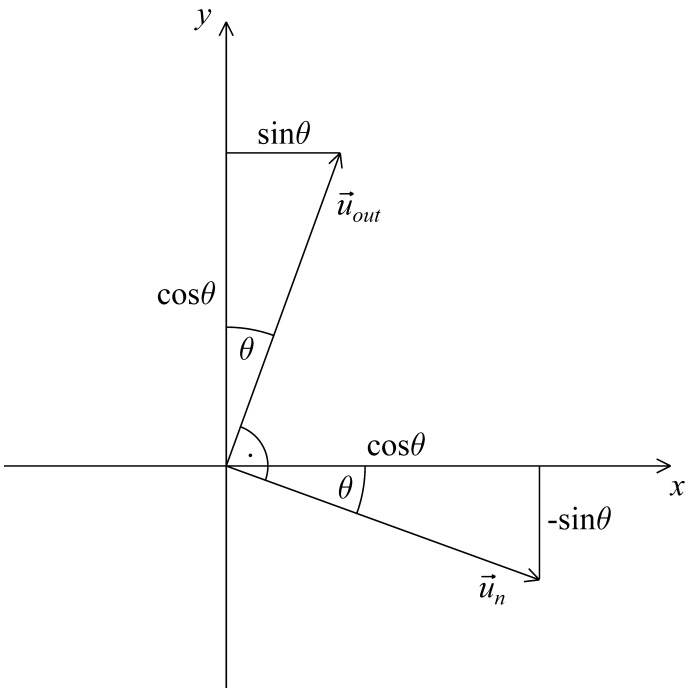


Abbildung 3.7: Berechnung der Vektoren $\vec{u}_{out}$ und $\vec{u}_n$.

Weil nur die Streuung parallel zur $x, y$-Ebene betrachtet wird, kann die $z$-Komponente bei dieser Vektorbetrachtung weggelassen werden, da nur die Projektionen in der $x, y$-Ebene berechnet werden müssen.
Um den Beitrag jedes Gitterelementes zu bestimmen muss zuletzt noch der Weg durch die Probe berechnet werden. Der Weg setzt sich zusammen aus den Teilstrecken $S1$ von $\vec{r}_{in}$ nach $\vec{r}$ und $S2$ von $\vec{r}$ nach $\vec{r}_{out}$. Für die erste Wegstrecke ist der Richtungsvektor $\vec{u}_{in} = \{0, 1\}$. Für die $x, y$-Koordinaten von $\vec{r}_{in} = \{x_{in}, y_{in}\}$ gilt, weil $\vec{r}_{in} \in K : \vec{k}^2 = R_P^2$:

$$\vec{r}_{in}^{\,2} = R_P^2 \tag{3.76}$$

$$y_{in} = \pm\sqrt{R_P^2 - x_{in}^2}. \tag{3.77}$$

Weil der Laserstrahl aus negativer $y$-Richtung kommt, gilt nur das negative Vorzeichen. Es gilt $x_{in} = x$, da $\vec{u}_{in} = \{0, 1\}$. So dass für $\vec{r}_{in}$ gilt:

$$\vec{r}_{in} = \begin{pmatrix} x \\ -\sqrt{R_P^2 - x^2} \end{pmatrix}. \tag{3.78}$$

Und somit ergibt sich für die erste Wegstrecke

$$\begin{aligned} S1 &= |\vec{r} - \vec{r}_{in}| = \left| \begin{pmatrix} 0 \\ y + \sqrt{R_P^2 - x^2} \end{pmatrix} \right| \\ &= \left| y + \sqrt{R_P^2 - x^2} \right|. \end{aligned} \tag{3.79}$$

Für die zweite Wegstrecke wird zunächst der Vektor $\vec{r}_{out}$ berechnet. Es gelten als Bedingungen folgende Geradengleichung und Kreisgleichung:

$$\vec{r}_{out} = \vec{r} + \alpha_r \cdot \vec{u}_{out} \qquad \text{mit } \alpha_r > 0 \text{ und } \vec{u}_{out} = \begin{pmatrix} \sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix} \tag{3.80}$$

$$\vec{r}_{out}^{\,2} = R_P^2. \tag{3.81}$$

Wenn man die Geradengleichung in die Kreisgleichung einsetzt, erhält man:

$$(x + \alpha_r \cdot \sin\theta)^2 + (y + \alpha_r \cdot \cos\theta)^2 = R_P^2. \tag{3.82}$$

Auflösen der Klammern und Lösen der quadratischen Gleichung ergibt die beiden Lösungen für $\alpha_r$:

$$\alpha_{+,-} = -x \cdot \sin\theta - y \cdot \cos\theta \pm \sqrt{(x \cdot \sin\theta + y \cdot \cos\theta)^2 + R_P^2 - x^2 - y^2}. \tag{3.83}$$

Aus der geometrischen Überlegung folgt, dass für alle $\vec{r}$, die innerhalb der Probe liegen, $\alpha_r > 0$ sein muss. Die Lösung mit negativen Vorzeichen vor der Wurzel entspricht dem Weg entgegengesetzt zu $\vec{u}_{out}$ zum Probenrand. Somit gilt für die zweite Wegstrecke mit der positiven Lösung $\alpha_+$:

$$\begin{aligned} S2 &= |\vec{r}_{out} - \vec{r}| = |\vec{r} + \alpha_+ \cdot \vec{u}_{out} - \vec{r}| \\ &= |\alpha_+ \cdot \vec{u}_{out}|\,. \end{aligned} \tag{3.84}$$

Für den gesamten Weg durch die Probe $S0$ ergibt sich also

$$S0 = \left| y + \sqrt{R_P^2 - x^2} \right| + |\alpha_+ \cdot \vec{u}_{out}|\,. \tag{3.85}$$

Die Turbidität der Probe wird berücksichtigt, indem jedem Gitterelement ein Faktor für den Verlust der Intensität durch die Turbidität der Probe auf dem Weg durch die Probe zugeordnet wird:

$$T_E(x, y, z, \theta) = \exp\left[-S0 \cdot \tau\right]. \tag{3.86}$$

Ist $\vec{r}$ außerhalb der Probe, wird der Faktor $T_E(x, y, z, \theta) = 0$ gesetzt.
Für das einzelne Gitterelement ist also der Beitrag zum Streuvolumen $G(x, y, z, \theta)$:

$$G(x, y, z, \theta) = I_L(x, y, z) \cdot A(x, y, z, \theta) \cdot T_E(x, y, z, \theta). \tag{3.87}$$

Das gesamte Streuvolumen ist dann die Summe über alle Gitterelemente.

$$V(\theta) = \sum_{x,y,z} G(x, y, z, \theta) \cdot \mathrm{d}r^3. \tag{3.88}$$

Wie groß der Einfluss der Turbidität auf die Winkelabhängigkeit sein kann, zeigt sich bei der Betrachtung der Ergebnisse der numerischen Abschätzung für die zylindrische PS-Latex-Probe mit der Transmission $T_r = 0.9\%$ ($\tau = 5.888\text{cm}^{-1}$) mit dem Probenradius $R_P = 4\text{mm}$. In Abbildung 3.8 sind horizontale Schnitte durch die Probe bei $z = 0$ für verschiedene Streuwinkel $\theta$ dargestellt. Die Graustufen stellen den relativen Beitrag zum Streuvolumen der Einfachstreuung dar (je dunkler, desto größer der relative Beitrag). Für Proben mit hoher Turbidität verschiebt sich der Schwerpunkt des Streuvolumens bei Winkeln $\theta > 90°$ in Richtung des Randes der Probe, wo der Laser in die Probe tritt. Dieses Phänomen ist auch mit bloßem Auge zu beobachten, wenn man das Streulicht im Rückstreubereich betrachtet. Für Proben mit kleiner Turbidität tritt dieses Verhalten nicht auf. Das Zentrum des Streuvolumens ist bei allen Streuwinkeln im Zentrum der Probe.

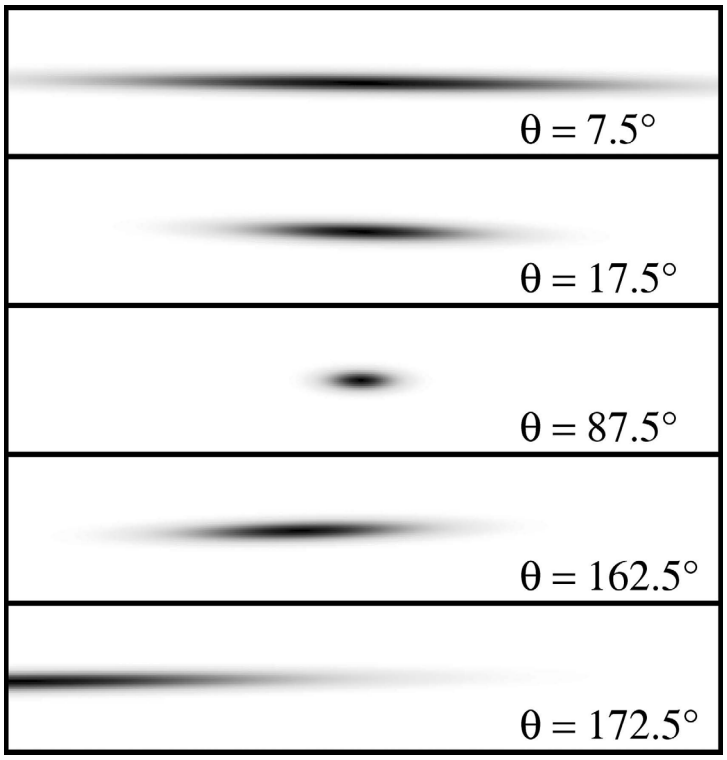


Abbildung 3.8: Horizontale Schnitte einer zylindrischen Probe mit der Transmission $T_r = 0.9\%$ ($\tau = 5.888\text{cm}^{-1}$) und dem Probenradius $R_P = 4\text{mm}$ bei $z = 0$ und bei verschiedenen Streuwinkeln $\theta$. Die Breite der Darstellung entspricht dem Probendurchmesser. Die Graustufen repräsentieren den numerisch abgeschätzten relativen Beitrag zum Streuvolumen.

### 3.3.3 Analytische Berechnung des Streuvolumens

Die analytische Betrachtung des Streuvolumens benutzt im Gegensatz zur numerischen Berechnung des Streuvolumens eine Näherung, welche die Krümmung der Probenwand im Bereich der Breite des Lasers und der Apertur vernachlässigt. Für gaußförmige Profile des Lasers und der Apertur ergeben sich mit den jeweiligen $1/e^2$-Radien $\sigma_L$ und $\sigma_A$ folgende

Verteilungsfunktionen:

$$I_L(\vec{r}) = I_0 \exp\left[-2\frac{\left(\vec{r}\cdot\vec{r}-(\vec{r}\cdot\vec{u}_{in})^2\right)}{\sigma_L^2}\right] = I_0 \exp\left[-2\frac{x^2+z^2}{\sigma_L^2}\right] \tag{3.89}$$

$$\begin{aligned} A(\vec{r})^2 &= A_0^2 \exp\left[-2\frac{\left(\vec{r}\cdot\vec{r}-(\vec{r}\cdot\vec{u}_{out})^2\right)}{\sigma_A^2}\right] \\ &= A_0^2 \exp\left[-2\frac{x^2(\cos\theta)^2+y^2(\sin\theta)^2+z^2-2\,x\,y\,\cos\theta\,\sin\theta}{\sigma_A^2}\right]. \end{aligned} \tag{3.90}$$

Das Produkt $I_L(\vec{r})\cdot A(\vec{r})^2$, welches der Darstellung des Streuvolumens ohne Einfluss der Turbidität entspricht, hat sein Maximum im Ursprung.

### 3.3.4 Betrachtung des Streuvolumens ohne Probenbegrenzung

Bei der Analyse der Winkelabhängigkeit des Produktes $I_L(\vec{r})\cdot A(\vec{r})^2$ ist es von Vorteil eine Matrix-Darstellung des Exponenten in $I_L(\vec{r})\cdot A(\vec{r})^2$ zu benutzen. Dies ist möglich, da die Verteilungsfunktionen des Strahls und der Apertur gaußförmig sind.

$$I_L(\vec{r})\cdot A(\vec{r})^2 = I_0 A_0^2 \exp\left[-\frac{1}{2}\vec{r}\cdot\hat{M}\cdot\vec{r}\right]. \tag{3.91}$$

Durch Vergleichen der Gleichung (3.91) mit den Verteilungsfunktionen (3.89) und (3.90) erhält man die Matrix

$$\hat{M} = \frac{4}{\sigma_L^2\cdot\sigma_A^2}\begin{Bmatrix} \sigma_A^2+\sigma_L^2\cdot(\cos\theta)^2 & -\sigma_L^2\cdot\cos\theta\,\sin\theta & 0 \\ -\sigma_L^2\cdot\cos\theta\,\sin\theta & \sigma_L^2\cdot(\sin\theta)^2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_A^2+\sigma_L^2 \end{Bmatrix}. \tag{3.92}$$

Das Gauß-Integral aus Gleichung (2.13) ohne Integrationsgrenzen [81] ergibt dann

$$\int \exp\left[-\frac{1}{2}\vec{r}\cdot\hat{M}\cdot\vec{r}-\tau\cdot\Delta\vec{u}\cdot\vec{r}\right]\mathrm{d}\vec{r} = \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{Det\left(\hat{M}\right)}}\exp\left[\frac{\tau^2}{2}\Delta\vec{u}\cdot\hat{M}^{-1}\cdot\Delta\vec{u}\right], \tag{3.93}$$

wobei $Det\left(\hat{M}\right)$ die Determinante und $\hat{M}^{-1}$ die Inversion der Matrix $\hat{M}$ sind. Für gaußförmige Intensitätsverteilung und Aperturfunktion ist das Streuvolumen ohne Einfluss der Turbidität gegeben durch [36, 24, 44]

$$V_s(\theta) = \int \exp\left[-\frac{1}{2}\vec{r}\cdot\hat{M}\cdot\vec{r}\right]\mathrm{d}\vec{r} = \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{Det\left(\hat{M}\right)}} = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{\sigma_A^2\,\sigma_L^2}{\sqrt{\sigma_A^2+\sigma_L^2}\cdot\sin\theta}. \tag{3.94}$$

Die Berücksichtigung der Turbidität geschieht durch den exponentiellen Faktor

$$f_\tau(\theta) = \exp\left[\frac{\tau^2}{2}\cdot\Delta\vec{u}\cdot\hat{M}^{-1}\cdot\Delta\vec{u}\right] = \exp\left[\frac{\tau^2}{8}\left(\sigma_A^2+\sigma_L^2\right)\cdot\tan\left(\frac{\theta}{2}\right)^2\right]. \tag{3.95}$$

Dieser zusätzliche Turbiditätsfaktor taucht nicht in der üblichen Beschreibung der Einfachstreuung in Gleichung (2.3) auf. Der Faktor sagt eine Erhöhung der Streuintensität mit größeren Winkeln und höherer Turbidität voraus. Der Schwerpunkt des Streuvolumens entspricht dem Maximum des Integranden in Gleichung (3.93). Es entspricht dem Mittelwert des Gauß-Integrals. Der Mittelwert ist durch die Turbidität der Probe in die Position $\langle\vec{r}\rangle$ vom Ursprung verschoben.

$$\langle\vec{r}\rangle = -\tau \cdot \hat{M}^{-1} \cdot \Delta\vec{u} = \frac{\tau}{4}\left\{\sigma_L^2 \tan\left(\frac{\theta}{2}\right), \frac{-\sigma_A^2 + \sigma_L^2 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)}{2\,\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)^2}, 0\right\}. \tag{3.96}$$

Der Vollständigkeit halber sei hier noch die Varianz-Matrix angegeben. Die Varianz-Matrix entspricht dem Mittelwert des äußeren Produkts $\Delta\vec{r} * \Delta\vec{r}$, mit $\Delta\vec{r} = \vec{r} - \langle\vec{r}\rangle$, und ergibt sich aus der Inversion von $\hat{M}$.

$$\langle\Delta\vec{r} * \Delta\vec{r}\rangle = \hat{M}^{-1} = \frac{1}{4}\left\{\begin{array}{ccc} \sigma_L^2 & \sigma_L^2 \cot\theta & 0 \\ \sigma_L^2 \cot\theta & \frac{\sigma_A^2+\sigma_L^2(\cos\theta)^2}{(\sin\theta)^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sigma_A^2\sigma_L^2}{\sigma_A^2+\sigma_L^2} \end{array}\right\}. \tag{3.97}$$

### 3.3.5 Berechnung des Streuvolumens unter Berücksichtigung der Probenwände

Weil in Gleichung (3.94) die Integrationsgrenzen unendlich sind, also die Wände der Probe nicht berücksichtigt werden, divergiert somit das Streuvolumen für Winkel gegen 0 oder $\pi$. Diese Setzung der Integrationsgrenzen für die $x$- und $z$-Richtung verursacht einen vernachlässigbar kleinen Fehler. Dies gilt auch für die Integration in $y$-Richtung nur für Winkel in der Nähe von $\pi/2$. Die Gleichungen (3.93) bis (3.97) gelten also auch für diesen Winkelbereich. Im Bereich der kleinen und großen Winkel wird das Streuvolumen jedoch durch die Probenwände begrenzt. Die Integration muss also in $y$-Richtung von $-L/2$ bis $L/2$ durchgeführt werden, mit $L$ dem Durchmesser der Probe. Diese Einschränkung bedeutet, dass die Gleichung (3.93) in diesem Fall nicht verwendet werden kann. Ein schrittweises Integrieren des Integranden aus Gleichung (2.13) führt jedoch zum Ziel. Zuerst wird in $z$-Richtung, dann in $x$-Richtung integriert. Das Ergebnis mit der exponentiellen Form $\exp\left[-A_{yy} \cdot y^2 - B_y \cdot y\right]$ wird dann mit endlichen Grenzen in der $y$-Richtung integriert. Das Endergebnis ist die Gleichung (3.93) mit dem zusätzlichen Faktor

$$\begin{aligned} f_b(\theta) &= \frac{1}{2}\left(\operatorname{erf}\left[\frac{B_y + A_{yy} \cdot L}{2\sqrt{A_{yy}}}\right] - \operatorname{erf}\left[\frac{B_y - A_{yy} \cdot L}{2\sqrt{A_{yy}}}\right]\right), \\ \text{mit } A_{yy} &= \frac{2\,(\sin\theta)^2}{\sigma_A^2 + \sigma_L^2(\cos\theta)^2} \quad \text{und} \quad B_y = \frac{2\,\tau\,(\sigma_A^2 - \sigma_L^2\cos\theta)\,\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)^2}{\sigma_A^2 + \sigma_L^2(\cos\theta)^2}. \end{aligned} \tag{3.98}$$

Die Fehlerfunktionen in dem zusätzlichen Faktor sorgen für das Abschneiden des Streuvolumens durch die Probenbegrenzung. Die Begrenzung der Probe wirkt sich ebenso auf den

Schwerpunkt des Streuvolumens aus. Die Verschiebung $\langle \Delta y \rangle$ in Bezug auf das Streuzentrum $\langle \vec{r} \rangle$ des unendlichen Gauß-Integrals in Gleichung (3.96) wird durch den Mittelwert des exponentiellen Terms $\exp\left[-A_{yy} \cdot y^2 - B_y \cdot y\right]$ erhalten

$$\langle \Delta y \rangle = \frac{2}{f_b \sqrt{\pi\, A_{yy}}} \left( \exp\left[ -\frac{(B_y - A_{yy} L)^2}{4\, A_{yy}} \right] - \exp\left[ -\frac{(B_y + A_{yy} L)^2}{4\, A_{yy}} \right] \right). \tag{3.99}$$

Bei der Berücksichtigung der Probenwände als scharfe Grenze ergeben sich sehr lange Ausdrücke und die Auswertung der Integrale ist sehr aufwendig. Als eine mögliche Vereinfachung der Auswertung der Integrale wird hier vergleichend die Möglichkeit der Beschreibung der Begrenzung der Probe mit einer gaußförmigen Verteilungsfunktion beschrieben[‡‡]. Um die Vergleichbarkeit zu wahren, wird für das Dichteprofil ein $1/e^2$-Radius $l_g$ ausgewählt, so dass das rotationssymmetrische Integral des Dichteprofils genau dem Flächeninhalt des kreisförmigen Querschnitts der Probe entspricht (Faktor $\sqrt{2}$).
Diese Vereinfachung erfordert für die Auswertung des Integrals nur eine kleine Veränderung der Matrix $\hat{M}$ in Gleichung (3.92). Nur das Elemement $M_{yy}$ der Matrix verändert sich zu

$$M_{yy} = \frac{4}{\sigma_A^2} (\sin\theta)^2 + \frac{4}{l_g^2}, \quad \text{wobei} \quad l_g = \frac{L}{2^{3/2}}. \tag{3.100}$$

Das mehrfache Gauß-Integral wird dann wie in Gleichung (3.93) berechnet. Die Ergebnisse für das Streuvolumen, den Schwerpunkt des Streuvolumens und die Varianz Matrix sind etwas komplexer als für die uneingeschränkte Integration in Gleichungen (3.94) bis (3.97). Die Auswertung der Gleichung (3.93) für das Streuvolumen mit Berücksichtigung der Turbidität ergibt

$$\begin{aligned} \int \exp\left[ -\frac{1}{2} \vec{r} \cdot \hat{M} \cdot \vec{r} - \tau \cdot \Delta\vec{u} \cdot \vec{r} \right] \mathrm{d}\vec{r} = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{l_g\, \sigma_A^2\, \sigma_L^2}{\sqrt{f_N\, (\sigma_A^2 + \sigma_L^2)}} \\ \cdot \exp\left[ \frac{\tau^2\, \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)^2}{2\, f_N} \left( \sigma_A^2\, \sigma_L^2\, \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)^2 + l_g^2 \left(\sigma_A^2 + \sigma_L^2\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)^2 \right) \right], \end{aligned} \tag{3.101}$$

mit

$$f_N = \sigma_A^2 + \sigma_L^2 (\cos\theta)^2 + l_g^2 (\sin\theta)^2. \tag{3.102}$$

Der Schwerpunkt des Streuvolumens ist

$$\langle \vec{r} \rangle = \frac{1}{f_N} \left\{ \frac{\tau\, \sigma_L^2}{2} \left( \sigma_A^2 + 2\, l_g^2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)^2 \right), -\tau\, l_g^2 \left( \sigma_A^2 - 2\, \sigma_L^2 \cos\theta \right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)^2, 0 \right\}. \tag{3.103}$$

[‡‡]Beispiele für Streuvolumina, die nicht durch scharfe Grenzen bestimmt sind, wären in Aufbauten zu finden, in denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der streuenden Partikel durch Potentiale bestimmt werden, wie dies bei elektrodynamischer, akustischer oder optischer Levitation von Partikeln oder Tropfen vorkommt [82, 83, 84]. Diese Art von Aufenthaltsverteilungen können näherungsweise mit gaußförmigen Verteilungen beschrieben werden.

### 3.3.6 Vergleich der Streuvolumenberechnungen

In diesem Abschnitt werden die beiden Methoden der Streuvolumenberechnung miteinander verglichen, die in den vorigen beiden Abschnitten vorgestellt wurden. Zum Vergleich werden die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation und die experimentellen Ergebnisse hinzugezogen. In der Abbildung 3.9 wird die Winkelabhängigkeit des relativen Streuvolumens $V_r$ für eine Probe mit der Transmission $T_r = 90\%$ ($\tau = 1.317 \cdot 10^{-1}\text{cm}^{-1}$) gezeigt. Dabei wurden die unterschiedlichen Kurven auf das jeweilige Volumen für den Streuwinkel $\theta = 90°$ mit $V_r(\theta) = V(\theta)/V(\pi/2)$ skaliert. Als gestrichelte Linie ist das Streuvolumen $V_s(\theta)$ nach Gleichung (3.94) dargestellt. Die Datenpunkte beziehen sich auf die numerische Berechnung ($\square$) der Summe in Gleichung (3.88), die Monte-Carlo Simulation ($\circ$) und auf experimentelle Ergebnisse ($\times$). Die Datenpunkte für die Monte-Carlo Simulation und die experimentellen Ergebnisse wurden aus den Streuintenstäten berechnet, indem durch das Quadrat des Formfaktors geteilt wurde, entsprechend der Gleichung für die Einfachstreuungsintensität (2.3). Die durchgezogene Linie entspricht dem Produkt $V_s(\theta)\, f_\tau(\theta)\, f_b(\theta)$ und berücksichtigt somit die Turbidität und die Begrenzung der Probe, wobei der Faktor $f_b(\theta)$ die Divergenz für die Streuwinkel 0 und $\pi$ verhindert. Die Übereinstimmung der analytischen Theorie mit der numerischen Abschätzung ist sehr gut. Wird die Begrenzung der Probe als gaußförmiges Profil beschrieben (strichpunktierte Kurve, berechnet mit der Gleichung (3.101)), verschwindet ebenfalls diese Divergenz. Der Verlauf liegt in der Nähe von der Streuwinkel 0 und $\pi$ etwas unterhalb der analytischen Kurve. Die Werte der Monte-Carlo Simulation liegen etwas unterhalb der Werte für die analytische und die numerische Abschätzung. Dieser Unterschied beruht auf der kreisförmigen Beschreibung der Apertur bei der Monte-Carlo Simulation.

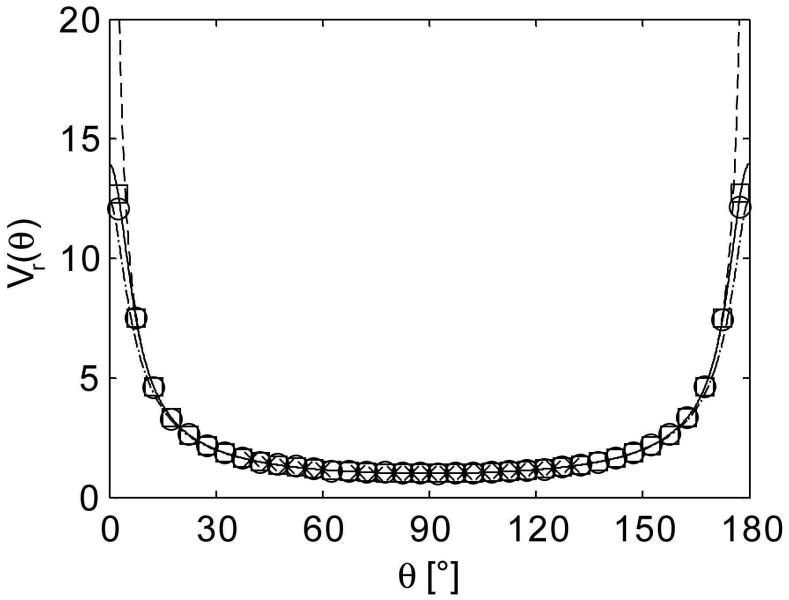


Abbildung 3.9: Vergleich der Winkelabhängigkeit der relativen Streuvolumen $V_r$ für $T_r = 90\%$ ($\tau = 1.317 \cdot 10^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Das nach Gleichung (3.94) berechnete Streuvolumen divergiert bei den Streuwinkeln 0 und $\pi$, weil die Begrenzung der Probe nicht mit betrachtet wurde. Die Übereinstimmung zwischen den Experimenten, der numerischen, der analytischen und der einfachen Abschätzung des Streuvolumens ist im Bereich von $20° < \theta < 160°$ sehr gut.

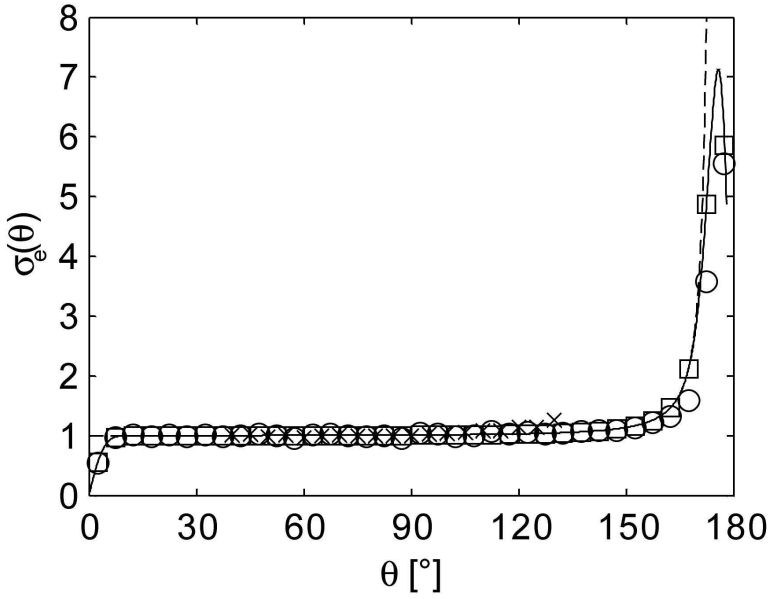


Abbildung 3.10: Vergleich der effektiven Streuquerschnitte $\sigma_e$ für die Transmission $T_r = 0.9\%$ ($\tau = 5.888\text{cm}^{-1}$).

Die Abbildung 3.10 zeigt die effektiven Streuquerschnitte $\sigma_e$ einer sehr trüben Probe ($T_r = 0.9\%$, $\tau = 5.888\text{cm}^{-1}$), die aus den unterschiedlichen Abschätzungen des Streuvolumens durch skalieren mit dem einfachen Streuvolumen ohne Begrenzung berechnet werden. Diese Berechnung entspricht dem üblichen Verfahren der Streuvolumen-Korrektur; dem Teilen durch $V_s(\theta)$ aus Gleichung (3.94). Die experimentelle Einfachstreuung ($\times$) wird durch Multiplikation der Streuintensität mit der normierten Amplitude der Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktion $R_n$ bestimmt. Um den effektiven Streuquerschnitt bei den experimentellen Daten und den Monte-Carlo Berechnungen ($\circ$) zu erhalten, muss zusätzlich durch das Quadrat des Formfaktors geteilt werden. Die gestrichelte Linie entspricht der Abschätzung für den Einfluss der Turbidität $f_\tau(\theta)$ nach Gleichung (3.95). Für den Streuwinkel $\theta \to \pi$ divergiert $f_\tau(\theta)$, weil die Begrenzung der Probe nicht berücksichtigt ist.
Die durchgezogene Kurve stellt die analytische Abschätzung mit Berücksichtigung der Turbidität und der Begrenzung der Probe $f_\tau(\theta) f_b(\theta)$ dar und zeigt dagegen ein deutliches Maximum. Die Divergenz des Faktors $f_\tau(\theta)$ wird durch den Faktor $f_b(\theta)$ aufgehoben. Die analytische Abschätzung stimmt auch hier wieder sehr gut mit der numerischen Methode ($\square$) überein. Auch hier liegt keine Divergenz für $\theta \to \pi$ vor. Die Monte-Carlo-Rechnung ($\circ$) entspricht gut den analytischen und numerischen Werten und zeigt auch keine Divergenz.

Die etwas kleineren Werte sind auf die kreisförmige Apertur für die Monte-Carlo Rechnung zurückzuführen.

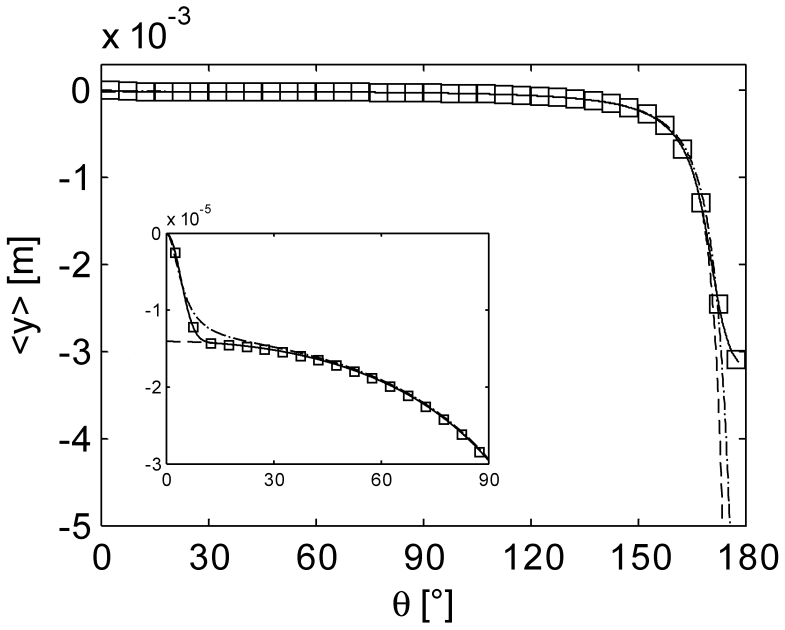


Abbildung 3.11: Verschiebung des Schwerpunkts des Streuvolumens für eine Probe mit der Transmission $T_r = 0.9\%$ ($\tau = 5.888\text{cm}^{-1}$).

Um den steilen Anstieg des Streuquerschnitts für $\theta \to \pi$ besser zu erklären, wird im Folgenden der Schwerpunkt des Streuvolumens betrachtet. Der Schwerpunkt des Streuvolumens ist dabei das gewichtete Mittel $\langle\vec{r}\rangle$, welches für Gauß-Integrale dem Maximum entspricht. Die Position des Schwerpunktes ist also um $\langle\vec{r}\rangle$ vom Ursprung verschoben. In Abbildung 3.11 wird die Winkelabhängigkeit der $y$-Komponente von $\langle\vec{r}\rangle$ für eine hohe Turbidität ($T_r = 0.9\%$, $\tau = 5.888\text{cm}^{-1}$) gezeigt. Für große Streuwinkel wandert die $y$-Position des Schwerpunktes in Richtung der Probenwand an der der Laser in die Probe tritt. Der Mittelwert $\langle y\rangle$ für die unbeschränkte Probe aus Gleichung (3.96) ist als gestrichelte Kurve dargestellt. Bei großen Streuwinkeln $\theta \to \pi$ wird die Verschiebung so groß, dass die Werte größer als die physikalische Begrenzung der Probe von 4mm sind. Das gleiche Verhalten zeigt die strichpunktierte Kurve für die gaußförmige Beschreibung der Probe, obwohl hier die Probe begrenzt wird. Der Turbiditätseinfluss ist hier stärker als die Begrenzung der Probe durch das Gaußprofil. Die numerische Berechnung von $\langle y\rangle$ ($\square$) sowie die analytische Berechnung unter Berücksichtigung der Probengrenze (dargestellt als durchgezogene Kurve) zeigen die gleiche Verschiebungstendenz für $\theta \to \pi$, verbleiben aber realistisch innerhalb der Probe ($\langle y\rangle < 4\text{mm}$). Zudem ist die Übereinstimmung zwischen der analytischen und numerischen Abschätzung sehr gut. Abschließend ist zu bemerken, dass eine kleine negative Verschiebung von $\langle y\rangle$ immer zugegen ist. In der Ausschnittsvergrößerung der Abbildung 3.11 ist zu sehen, dass für die Abschätzungen mit Probenbegrenzung die Verschiebung $\langle y\rangle$ für Streuwinkel $\theta \to 0$ gegen 0 geht. Bei der unendlichen Probe sind für alle Streuwinkel $\theta$ negative Werte für $\langle y\rangle$ zu finden. Der Grenzwert von $\langle y\rangle$ für $\theta \to 0$ hat

hier einen endlichen negativen Wert und entspricht also nicht dem Grenzverhalten der Berschreibungen des Streuvolumens mit Probenbegrenzung für $\theta \to 0$.

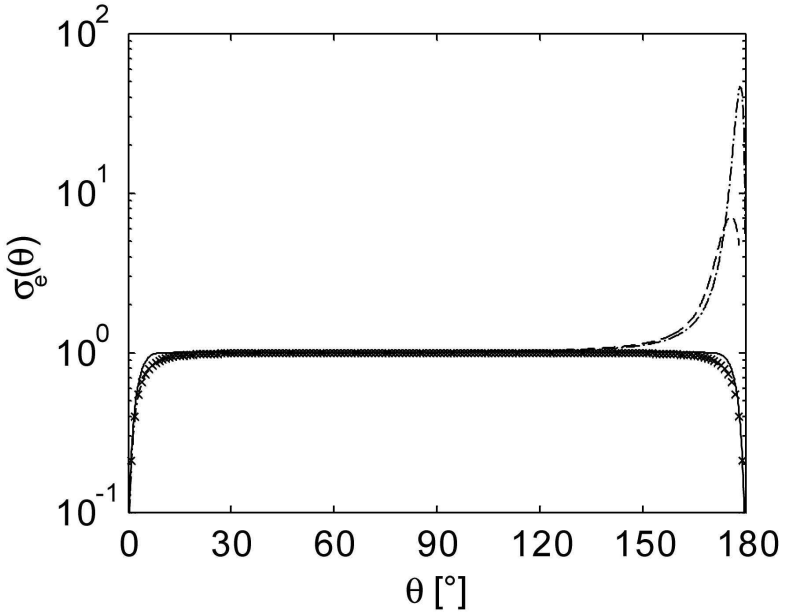


Abbildung 3.12: Vergleich der effektiven Streuquerschnitte $\sigma_e$ bei scharfer Begrenzung und der Beschreibung der Grenzen als Gaußprofil für zwei unterschiedliche Turbiditäten $\tau = 1.317 \cdot 10^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $\tau = 5.888\text{cm}^{-1}$.

In Abbildung 3.12 werden die effektiven Streuquerschnitte $\sigma_e(\theta)$ für die Berechnung des Streuvolumens mit scharfen Grenzen und der Abschätzung mit der Annahme eines Gaußprofils als Probenbegrenzung gezeigt. Es werden die Ergebnisse für eine Probe mit kleiner Turbidität ($T_r = 90\%$, $\tau = 1.317 \cdot 10^{-1}\text{cm}^{-1}$) und einer Probe mit hoher Turbidität ($T_r = 0.9\%$, $\tau = 5.888\text{cm}^{-1}$) verglichen. Die Streuquerschnitte für kleine Turbidität zeigen eine symmetrische Kurve, die gleich eins ist außer für Winkel in der Nähe von 0 und $\pi$. Wegen des Divergenz-Verhaltens des Streuvolumens nach Gleichung (3.94) wird dort für den effektiven Streuquerschnitt 0 erhalten für diese Grenzfälle der Streuwinkel 0 und $\pi$. Das Plateau eins wird durch die Gauß-Beschreibung ($\times$) weniger schnell erreicht als für die Betrachtung mit scharfen Grenzen (durchgezogene Linie). Bei hoher Turbidität und kleinen Winkeln zeigen die Beschreibungen das gleiche Verhalten wie bei niedriger Turbidität. Bei großen Streuwinkeln zeigt das Verhalten des effektiven Streuquerschnitts jedoch eine Abhängigkeit von der Turbidität. Bei großen Winkeln bilden sich Maxima für beide Betrachtungen aus. Das Maximum für die Gauß-Betrachtung (strichpunktierte Kurve) liegt dabei etwas höher und ist zu größeren Streuwinkeln verschoben, als die Betrachtung mit scharfen Grenzen (gestrichelte Kurve).

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass fehlerbehaftete Streuquerschnitte gewonnen werden, wenn die Einfachstreuungsintensitäten von trüben Proben in herkömmlicher Weise ausgewertet werden. Dieser Fehler kommt besonders bei Proben mit hoher Turbidität und bei großen Streuwinkeln zum Tragen. Dieser Fehler beruht auf der Veränderung der Verteilung der Lichtpfade, die zum Streuvolumen beitragen. Die kurzen Lichtpfade werden mit zunehmender Turbidität stärker hervorgehoben und der kürzeste Lichtpfad trägt am meisten zum Streuvolumen bei. Dieser Effekt kommt erst bei Streuwinkeln zum Tragen, die nicht bei dem hier verwendeten Aufbau erreicht wurden. Auf diese Art wird das Streuzentrum in Richtung der Probenwand verschoben, in die der Laserstrahl eintritt (siehe Abbildung 3.8). Die Simulationen und die analytischen Berechnungen zeigen diesen Effekt. Drei analytische Modelle wurden ausgearbeitet. Das einfache Gauß-Modell ergibt für die Streuwinkel 0° und 180° eine Divergenz. Es beschreibt allerdings in dem Winkelbereich von $20° < \theta < 160°$ das Streuvolumen, den effektiven Streuquerschnitt und den Schwerpunkt des Streuvolumens ausreichend gut. Das realistische Modell, welches die endliche Probegröße berücksichtigt, ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Simulationen. Wird die Begrenzung der Probe als Gaußprofil beschrieben, erhält man qualitativ ähnliche Ergebnisse.

# 4 Versuche

## 4.1 Probenerstellung

### 4.1.1 PS-Latex

Die in dieser Arbeit gemessenen Polystyrol-(PS)-Latex-Proben wurden aus einer Suspension der sphärischen PS-Partikel mit einem Radius $a = (56 \pm 0.8)$nm vom Hersteller DOW, die eine Massenanteil von $w_{PS} = 10.07\%$ aufwies, erstellt. Der Brechungsindex der Partikel bei der zur Messung benutzten Laser-Wellenlänge $\lambda = 632.8$nm beträgt $n_{PS} = 1.59$ [48]. Zur Abschätzung der Anzahldichten wurde die Dichte des Polystyrols $\rho = 1.05\text{g/cm}^3$ herangezogen [85]. Zur Verdünnung der Stammsuspension wurde eine Lösung von 0.4g/l Natrium-Dodecylsulfat (SDS) (Hersteller Fluka) in destilliertem Wasser, die vor der Verwendung mit einem Spritzenfilter gereinigt wurde, verwendet. Durch wiederholtes Verdünnen der Stammsuspension mit der SDS-Lösung wurden die unterschiedlichen in der Tabelle 4.1 aufgeführten Proben erstellt.

| Probe | Stamm-Susp. | Menge v. Probe | SDS-Lsg. | $w_{PS}$ | $T_r$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 25$\mu$l | - | 5ml | $(5.05 \pm 0.10) \cdot 10^{-4}$ | 40% |
| 2 | 120$\mu$l | 3ml v. Pr.1 | 2ml | $(2.67 \pm 0.11) \cdot 10^{-3}$ | 0.9% |
| 3 | - | 3ml v. Pr.2 | 1.9845g | $(1.60 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$ | 5.3% |
| 4 | - | 0.9618g v. Pr.3 | 0.7667g | $(8.93 \pm 0.45) \cdot 10^{-4}$ | 19% |
| 5 | - | 0.1904g v. Pr.3 | 1.5195g | $(1.79 \pm 0.08) \cdot 10^{-4}$ | 71% |
| 6 | - | 0.0549g v. Pr.3 | 1.6626g | $(5.13 \pm 0.26) \cdot 10^{-5}$ | 90% |
| 7 | - | - | - | $(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ | 97% |
| 8 | - | - | - | $(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$ | 99% |

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der PS-Latex Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm. Die Proben mit den Transmissionen $T_r = 97\%$ und $T_r = 99\%$ wurden durch direktes Eintropfen von kleinsten Mengen der Probe 1 in SDS-Lösung erstellt, wobei die absoluten Mengen nicht bestimmt wurden. Die Gewichtsbrüche dieser Proben sind aus der linearen Anpassung der Turbidität $\tau$ gegen den Gewichtsbruch $w_{PS}$ abgeschätzt worden.

Die hergestellten Verdünnungen wurden in zylindrische Küvetten (Hellma) mit dem Innendurchmesser von $d = 0.8$cm gefüllt und unter leichtem Wasserstrahl-Vakuum abgeschmolzen.

### 4.1.2 3-Methyl-Pyridin/$H_20$/NaBr

Die kritische Probe der Mischung von 3-Methyl-Pyridin (3MP), Wasser und Natriumbromid mit den Massenanteilen $w_{3MP} = 0.2367$, $w_{H_2O} = 0.5985$ und $w_{NaBr} = 0.1648$ wurde von Stanga hergestellt und untersucht [1, 2, 86, 87]. Das verwendete 3-Methyl-Pyridin wurde von Acros in der Reinheit von 99% bezogen. Das verwendete Wasser wurde in

einer Quarz-Apparatur doppelt destilliert. Das Natriumbromid hatte p.a. Reinheit und wurde von Acros Organics bezogen. Das 3-Methyl-Pyridin wurde direkt eingesetzt, da sich im $^1$H-NMR keine Verunreinigungen feststellen ließen. Das Natriumbromid wurde vor der Verwendung bei 120°C für 72 Stunden lang getrocknet. Die Probe wurde direkt durch Einwaage der Komponenten mit einer Genauigkeit von $\pm 0.1$mg in die zylindrischen Glasküvette von Hellma hergestellt. Die Probe wurde durch das *pump and freeze* Verfahren in flüssigem Stickstoff entgast und dann abgeschmolzen. Die kritische Zusammensetzung der Probe wurde an Hand des *equal volume criterion* überprüft. Die Probe zeigt eine starke kritische Opaleszenz in der Nähe der kritischen Temperatur.

# 5 Ergebnisse

Der Ergebnisteil dieser Arbeit gliedert sich in zwei Hauptbereiche, der Auswertung der Lichtstreuungsexperimente der PS-Latex-Proben und deren Simulation sowie der Analyse der Lichtstreuungsexperimente einer kritischen Probe und deren Simulation. Zu Beginn wird die Analyse der Amplituden der Feld-Autokorrelationsfunktion der Lichtstreuungsexperimente an den Latex-Proben durchgeführt. Deren Ergebnisse ermöglichen die Bestimmung der idealen Streuintensitäten der Latex-Proben. Darauf folgend können mit Hilfe der normierten Feld-3D-Kreuzkorrelationsamplituden die experimentellen Einfach- und Mehrfach-Streuungsintensitäten bestimmt werden und mit den Simulationsrechnungen verglichen werden. Die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung der Latex-Proben werden ebenfalls vorgestellt und mit den Ergebnissen der Simulationsrechnungen verglichen. Dies schließt die Dynamik der Einfachstreuung und der Mehrfachstreuung ein.
Der zweite Hauptbereich der Ergebnisse umfasst die Analyse der Lichtstreuungsexperimente einer kritischen Probe. Hierbei werden ebenfalls die experimentellen Daten ausgewertet und mit den Simulationsrechnungen verglichen. Dieser Vergleich bezieht sich auf die statische und die dynamische Lichtstreuung, wobei diese Arbeit sich in diesem Bereich auf die Einfachstreuung beschränkt.

## 5.1 Analyse der Amplituden der Auto-Korrelationsfunktion

### 5.1.1 Analyse des polarisierten Streulichtes - Bestimmung der Detektor-Parameter

Für lineare Detektoren ist die Amplitude der experimentellen Feld-Autokorrelationsfunktion $g_{exp}(0) = \frac{1}{\sqrt{\gamma_D}}$, mit $\gamma_D$ der Anzahl der Kohärenzflächen die die Apertur des Detektors erfasst. Die Nichtlinearität des Photomultiplier reduziert zusätzlich die Amplitude in Abhängigkeit der detektierten mittleren Pulsrate, die ihrerseits auch eine nichtlineare Funktion der Intensität ist.
In Abbildung 5.1 sind die Amplituden der Feld-Autokorrelationsfunktion des polarisierten Anteils des Streulichtes gezeigt. Mit Hilfe einer Polarisationsfolie, die ein Extinktionsverhältnis von 3/1000 hat, konnte sichergestellt werden, dass nur senkrecht polarisierte Streuanteile vom Detektor aufgenommen werden. Mit Ausnahme der Daten bei sehr kleinen Pulsraten (Datenpunkte ($*$) und ($\circ$)), ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Amplituden $g^{(1)}_{exp}$ von der mittleren Pulsrate $\langle r \rangle$. Dies gilt unabhängig von der Transmission der Latex-Proben und von dem Streuwinkel für alle Datenpunkte, die auf einem linearen Masterplot mit einem Achsenabschnitt nahe bei eins liegen. Die Abweichung von $\gamma_D$ von eins ist so klein, dass man $\gamma_D = 1 + \Delta\gamma_D$ setzen kann. Aufgrund der linearen Abhängigkeit der Amplituden von $\langle r \rangle$ in dem gemessenen Bereich wird für die Auswertung der Amplituden die Gleichung (2.50) linear nach $\Delta\gamma_D$ und $\langle r \rangle$ entwickelt.

$$g_{exp} = \left(1 - \frac{\Delta\gamma_D}{2} - 2\,\langle r \rangle\,\theta_D(1 - \Delta\gamma_D)\right) \cdot g. \tag{5.1}$$

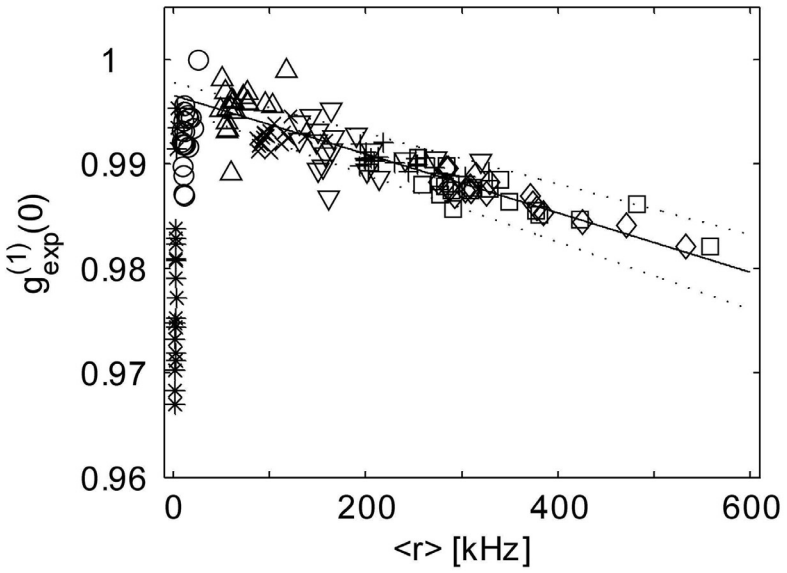


Abbildung 5.1: Amplituden der Feld-Autokorrelationsfunktion $g^{(1)}_{exp}$ als Funktion der Pulsrate $\langle r \rangle$ bestimmt aus der Korrelationsfunktion der Pulsraten des polarisierten Streulichtes. Die Anpassung der Daten mit der Gleichung (5.1) ist als Linie dargestellt. Die gepunkteten Linien sind der Vertrauensintervall dieser Anpassung. Die zugrunde liegenden Daten sind bei Streuwinkeln von $\theta$ von 40° bis 130° von Proben aufgenommen mit den Transmissionen 99% ($*$), 97% ($\circ$), 90% ($\triangle$), 71% ($\triangledown$), 40% ($\square$), 19% ($\diamond$), 5.3% ($+$) und 0.9% ($\times$).

Der Fit ergibt für die Parameter $\Delta\gamma_D = 0.007 \pm 0.002$ und $\theta_D = (1.41 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$s. In der Arbeit [9], in der derselbe Aufbau verwendet wurde, ergab die Analyse der Amplituden die Totzeit des Detektors mit $\theta_D = (4.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$s. Die Erklärung für diesen Unterschied ist, dass in der Arbeit [9] der Einfluss des depolarisierten Streulichtes nicht ausgeschlossen und zudem die Größe der Apertur in der Amplituden-Betrachtung nicht berücksichtigt wurde. Die Inversion der Gleichung (5.1) zeigt außer für kleine Pulsraten unter 26kHz keine Abhängigkeit der Amplituden von der Pulsrate. Dieser nicht durch Gleichung (5.1) beschriebene Effekt beruht darauf, dass unterschiedliche Prozesse zur Feld-Autokorrelationsfunktion beitragen können.
Im Allgemeinen ist die gemessene Intensität $I$ die Summe der Beiträge der interessierenden Streuintensität $I_s$ und der zwei Background-Intensitäten $I_b$ und $I_f$, die entweder zu langsam oder zu schnell sind, um vom Photonen-Korrelator erfasst zu werden [5]. Gleiches gilt für das zugehörige Feld

$$\vec{E} = \vec{E}_f + \vec{E}_s + \vec{E}_b. \tag{5.2}$$

Die Intensitätskorrelationsfunktion erhält man dann über die Bildung des Mittelwertes von

$$\begin{aligned} \langle I(0) \cdot I(t) \rangle &= \left(\frac{c}{8\pi}\right)^2 \left\langle \vec{E}(0) \cdot \vec{E}(0)^* \cdot \vec{E}(t) \cdot \vec{E}(t)^* \right\rangle \\ &= \langle I \rangle^2 + \left(\frac{c}{8\pi}\right)^2 \cdot \left\langle \vec{E}(0) \cdot \vec{E}(t)^* \right\rangle \times \left\langle \vec{E}(0)^* \cdot \vec{E}(t) \right\rangle \end{aligned} \tag{5.3}$$

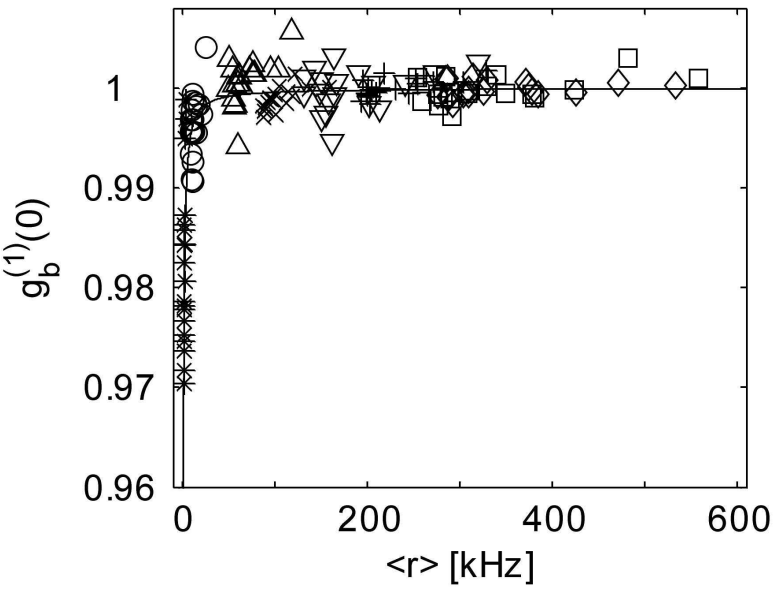


Abbildung 5.2: Amplituden der Feld-Korrelationsfunktion $g^{(1)}$ der Pulsraten des polarisierten Streulichtes als Funktion der Pulsrate $\langle r \rangle$ nach der Korrektur für die Totzeit $\theta_D$ des Detektors und der Abweichung von der Single-Mode Detektion charakterisiert durch $\Delta\gamma_D$. Die durchgezogene Kurve stellt die Anpassung der korrigierten Daten mit Gleichung (5.6) dar. Es wurden die gleichen Symbole wie in Abbildung 5.1 verwendet.

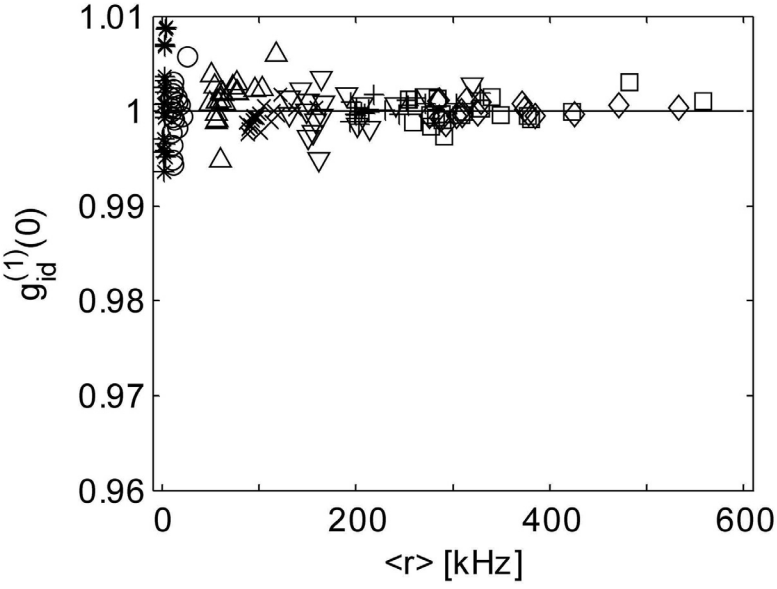


Abbildung 5.3: Amplituden der Feld-Korrelationfunktion der Pulsraten des polarisierten Streulichtes als Funktion der Pulsrate $\langle r \rangle$ nach der zusätzlichen Korrektur für die schnellen Prozesse. Die durchgezogene Kurve ist aus der Inversion der Gleichung (5.6) berechnet. Es wurden die gleichen Symbole wie in Abbildung 5.1 verwendet.

Bei der Auswertung der Feld-Korrelationsfunktionen verschwinden alle Terme die $\vec{E}_f$ enthalten. Ebenso verschwinden die gemischten Terme wie zum Beispiel $\left\langle \vec{E}_b(0) \cdot \vec{E}_s(t)^* \right\rangle$. Wogegen die Terme wie

$$\frac{c}{8\pi} \left\langle \vec{E}_b(0) \cdot \vec{E}_b(t)^* \right\rangle = \langle I_b \rangle \quad \text{und} \quad \frac{c}{8\pi} \left\langle \vec{E}_s(0) \cdot \vec{E}_s(t)^* \right\rangle = \langle I_s \rangle \; g_s \tag{5.4}$$

erhalten bleiben. Setzt man $\langle I_b \rangle / \langle I \rangle = j_b$ und $\langle I_s \rangle / \langle I \rangle = j_s$ ergibt sich für die Feld-Korrelationsfunktion

$$g^2 = j_b^2 + 4\, j_b\, j_s\, g_s + j_s^2\, g_s^2, \tag{5.5}$$

wobei $g_s$ als normierte Feld-Korrelationfunktion von $\vec{E}_s$ gesetzt wird. Der in $g_s$ lineare Term ist der heterodyne Beitrag zur Korrelationsfunktion. In den Experimenten wurde kein statischer Background gefunden. Ein statischer Beitrag (wie zum Beispiel von Kratzern auf den Probenfenstern) hätte sich als eine für große Zeitverschiebungen nicht verschwindende Feld-Korrelationsfunktion $g$ bemerkbar gemacht. Dies hätte dann eine Amplitude größer als 1 von $g$ bei $t = 0$ verursacht. Der Background wird also von Prozessen verursacht, die zu schnell ablaufen, um vom Photonen-Korrelator akzeptiert zu werden. Dies könnte dem Dunkelstrom des Photomultiplier (0.025 kHz) oder sehr schnellen Bewegungen von kleineren Partikeln oder Fluktuationen zugeordnet werden. Die Gleichung (5.1) wird aus diesem Grund mit dem Zusammenhang aus Gleichung (5.5) ergänzt zu

$$g_{exp} = \left(1 - \frac{\langle r_f \rangle}{\langle r \rangle}\right) \left(1 - \frac{\Delta\gamma_D}{2} - 2\,\langle r \rangle\, \theta_D(1 - \Delta\gamma_D)\right) \cdot g_s, \tag{5.6}$$

mit der Setzung von $j_s = 1 - j_f$ und $j_f = \langle I_f \rangle / \langle I \rangle$. Das Intensitätsverhältnis $j_f$ kann dabei durch das Verhältnis der Pulsraten angenähert werden, weil diese Ergänzung nur für den Bereich der kleinen Pulsraten zum Tragen kommt. Von einer Probe ohne Latex-Partikel wurde die Pulsrate von 0.058 kHz bei 90° gemessen. Der Fit der Amplituden (s. Abbildung 5.2) ergibt für Background-Pulsrate $\langle r_f \rangle = 0.043 \pm 0.008$ kHz. Dieser Wert ist etwas größer als der Dunkelstrom und deutet damit auf die Anwesenheit von schnelleren Prozessen in der Probe hin. Setzt man $g_s(\vec{q}, 0) = 1$, sieht man in Abbildung 5.2 wie gut die Amplituden ($g_b(\vec{q}, 0)$) durch die Gleichung (5.6) beschrieben werden. Die vollständige Inversion der Gleichung (5.6) ergibt $g_s(\vec{q}, 0) \approx 1$ aus den experimentell bestimmten Amplituden $g_{exp}(\vec{q}, 0)$, wie in Abbildung 5.3 sehr gut zu sehen ist.
Die Definition der Zeit-Korrelationsfunktion beinhaltet die Tatsache, dass die Korrelationsfunktion bei $t = 0$ mit dem Wert 1 beginnt. Dies gilt nicht für die experimentellen Korrelationsfunktionen der Pulsrate. Deshalb sei hier betont, dass die Gleichung (5.6) ausreicht um die experimentellen Daten in die eines idealen Experimentes umzuwandeln, das dann mit Simulationen verglichen werden kann.

In der Abbildung 5.4 sind auf diese Weise korrigierte experimentelle Daten für die polarisierte Streuung dargestellt. Die Abbildung zeigt die gemessenen Pulsraten von Proben

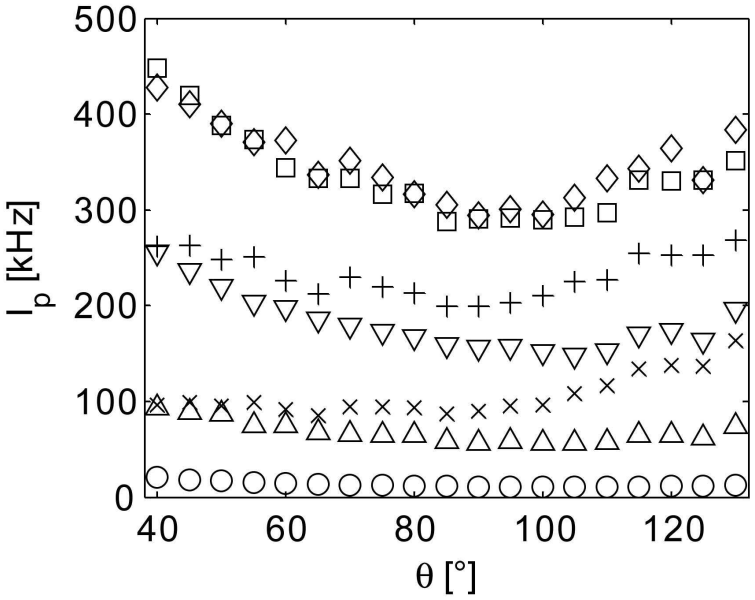


Abbildung 5.4: Experimentell bestimmte Pulsraten des polarisierten Streulichtes von Proben mit verschiedenen Transmissionen als Funktion des Streuwinkels. Die Daten wurden für die Totzeit, den schnellen Background und die Abweichung von der Single-Mode Detektion korrigiert. Es wurden die gleichen Symbole wie in Abbildung 5.1 verwendet.

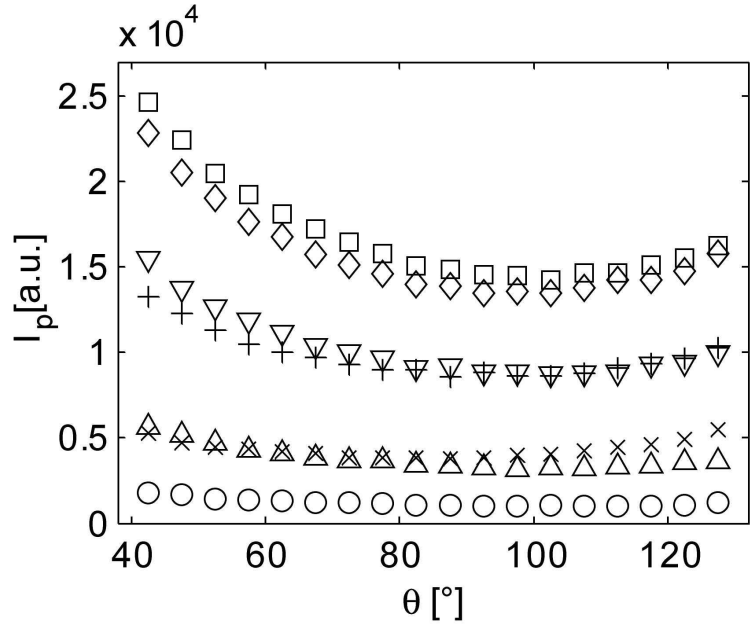


Abbildung 5.5: Simulation der polarisierten Streuintensitäten von Proben mit verschiedenen Transmissionen. Es wurden die gleichen Symbole wie in Abbildung 5.1 verwendet.

mit unterschiedlichen Turbiditäten. Die Daten wurden dabei mit einer vereinfachten Form der Gleichung (2.45) korrigiert, die nur Terme berücksichtigt, die linear von $\theta$ und $\Delta\gamma_D$ abhängig sind. Die Differenz der korrigierten Daten zu den experimentellen Daten beträgt ungefähr 2%. Die Abbildung 5.5 zeigt die dazugehörigen simulierten Daten, die eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten haben. Die Abweichungen bei großen Streuwinkeln und hohen Turbiditäten deuten auf einen in der Simulation noch nicht berücksichtigten Effekt hin, der noch der Klärung bedarf.

Die Intensität wird groß für die Winkel in der Nähe von 0° und 180°, bei denen das Streuvolumen die größten Werte erreicht. Den Streuquerschnitt erhält man dann durch Korrigieren mit der Winkelabhängigkeit des Streuvolumens, für den Verlust der Intensität durch die Turbidität der Probe und für die Teilchendichte der Probe (siehe Abschnitt 2.1.2). Die hier verwendete Korrektur für Unzulänglichkeiten des Aufbaus auf die experimentellen Korrelationsfunktionen hängt nicht von den spezifischen Eigenschaften der Proben ab, wie z.B. Streuquerschnitt der streuenden Teilchen, dem Streuvolumen, der Turbidität der Proben oder den Mehrfachstreuungsanteilen. Obwohl in den Proben mit großer Turbidität die Mehrfachstreuung zur Korrelationsfunktion und der Streuintensität beiträgt, bleibt die normierte Summe der Beiträge durch die Einfachstreuung und der Mehrfachstreuung zur Korrelationsfunktion gleich, so dass $g_s(\vec{q}, 0) \approx 1$. Die Normierung ist gültig, solange die Polarisation der detektierten Felder gleich ist. Wenn unterschiedlich polarisierte Felder zur Streuung beitragen wird die Amplitude kleiner, so dass $g_s(\vec{q}, 0) < 1$. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn die gesamte Streuintensität untersucht wird.

### 5.1.2 Analyse des gesamten Streulichtes

Die Abbildung 5.6 zeigt die Amplituden der Feld-Autokorrelationsfunktion wenn das gesamte Streulicht analysiert wird. Die Daten sind korrigiert für die Detektor-Eigenschaften, die in Abschnitt 5.1.1 mit der Gleichung (5.6) bestimmt wurden. Man bemerkt eine unerwartete komplizierte Variation der Amplituden mit der Pulsrate. Für kleine Teilchenkonzentrationen nimmt die Amplitude ab mit zunehmender Pulsrate. Ab dem Bereich der Transmissionen 40% und 19% wird die Amplitude kleiner, obwohl die Gesamtstreuungs-Intensität abnimmt. Diese Abnahme der Pulsraten ist begründet durch den Intensitätsverlust aufgrund der Turbiditäten der Proben. Für eine Probe sind die Kurven unsymmetrisch zum Minimum beim Streuwinkel 90°. Der untere Zweig repräsentiert dabei immer die Winkel über 90°. Um diesen Effekt zu verstehen, wird die Intenstätskorrelationsfunktion aus Gleichung (5.3) noch einmal etwas eingehender für die polarisierten Feldanteile betrachtet. Die gesamte Streuintensität $\langle I_s \rangle$ ist die Summe von $\langle I_p \rangle$, dem Anteil mit senkrecht zur Streuebene polarisiertem Feld $\vec{E}_p$, und $\langle I_d \rangle$, dem depolarisierten Anteil der Intensität, bei dem der Feldvektor $\vec{E}_d$ parallel zur Streuebene steht. Weil die Feldvektoren senkrecht zueinander stehen, trägt das skalare Produkt $\vec{E}_p \cdot \vec{E}_d$ nicht zur fluktuierenden Intensität bei. Wendet man diese Regel auf die Gleichung (5.3) an, erhält man

$$\langle I_s\rangle^2\left(1+g_s^2\right) = \left(\langle I_p\rangle+\langle I_d\rangle\right)^2+\langle I_p\rangle^2 g_p^2+\langle I_d\rangle^2 g_d^2. \tag{5.7}$$

$$g_s^2 = \frac{\langle I_p\rangle^2}{\langle I_s\rangle^2} g_p^2+\frac{\langle I_d\rangle^2}{\langle I_s\rangle^2} g_d^2. \tag{5.8}$$

Die Amplitude ist der Wert bei $t = 0$

$$g_s\left(\vec{q},0\right)^2 = \frac{\langle I_p\rangle^2+\langle I_d\rangle^2}{\left(\langle I_p\rangle+\langle I_d\rangle\right)^2}. \tag{5.9}$$

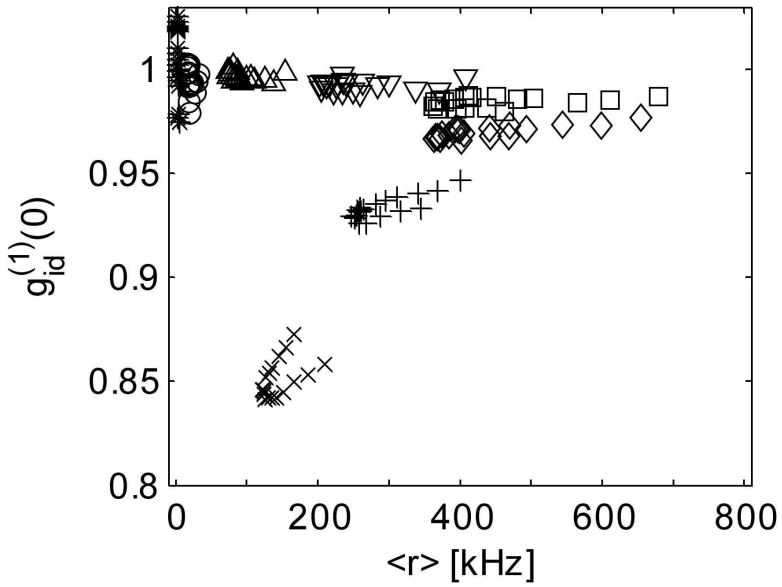


Abbildung 5.6: Experimentell bestimmte Amplituden der Feld-Korrelationfunktion der Pulsraten des gesamten Streulichtes als Funktion der Pulsrate $\langle r\rangle$. Die Daten wurden korrigiert für die Totzeit, den schnellen Background und die Abweichung von der Single-Mode Detektion, um den Vergleich mit den simulierten Daten zu erlauben. Unter der Transmission von $\approx 30\%$ wird die Amplitude kleiner, obwohl die Pulsrate auch abnimmt. Die Amplitude verändern sich wie durch die Gleichung (5.9) beschrieben, weil polarisierte und depolarisierte Streuungsanteile nicht miteinander korrelieren. Es wurden die gleichen Symbole wie in Abbildung 5.1 verwendet.

Die Abbildung 5.7 zeigt die Ergebnisse der Simulation der Gesamtstreuung, ausgewertet nach Gleichung (5.9). Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den aus den Experimenten erhaltenen Amplituden in Abbildung 5.6 überein. Wenn man sich die Abschätzung der unterschiedlichen Streuanteile in der Simulation der Lichtstreuung einer Probe mit der Transmission $T_r = 0.9\%$ ansieht, erklärt sich das Verhalten der Amplituden besser.
In Abbildung 5.8 sind diese Anteile dargestellt. Es fällt auf, dass der größte Anteil des Streulichtes mehrfach gestreut wird. Der depolarisierte Anteil des Streulichtes ist ungefähr eine Größenordnung kleiner als der polarisierte Anteil. Die Einfachstreuung hat keinen depolarisierten Anteil $\langle I_d\rangle$. Der depolarisierte Anteil des doppelt gestreuten Lichtes sollte sehr klein sein, da die beiden Streuprozesse in der Streuebene stattfinden. Sogar die

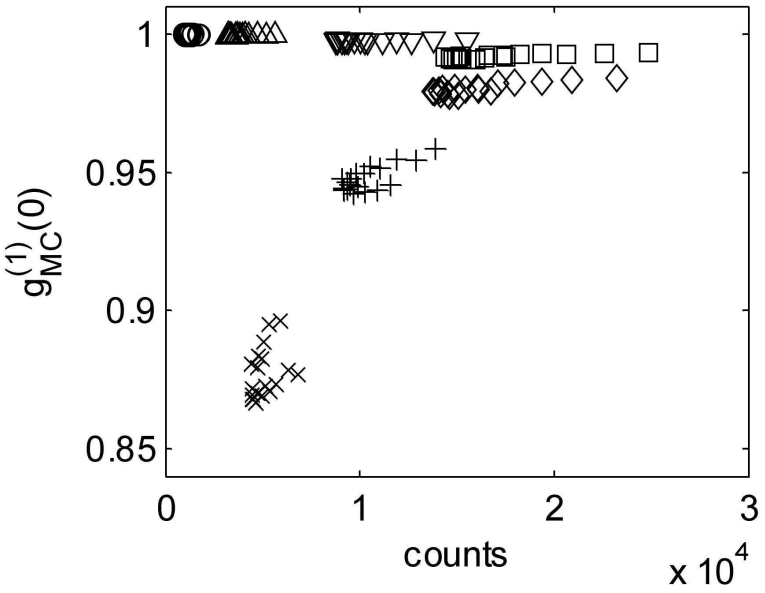


Abbildung 5.7: Simulation Amplituden der Gesamtstreuung. Es wurden die gleichen Symbole wie in Abbildung 5.1 verwendet.

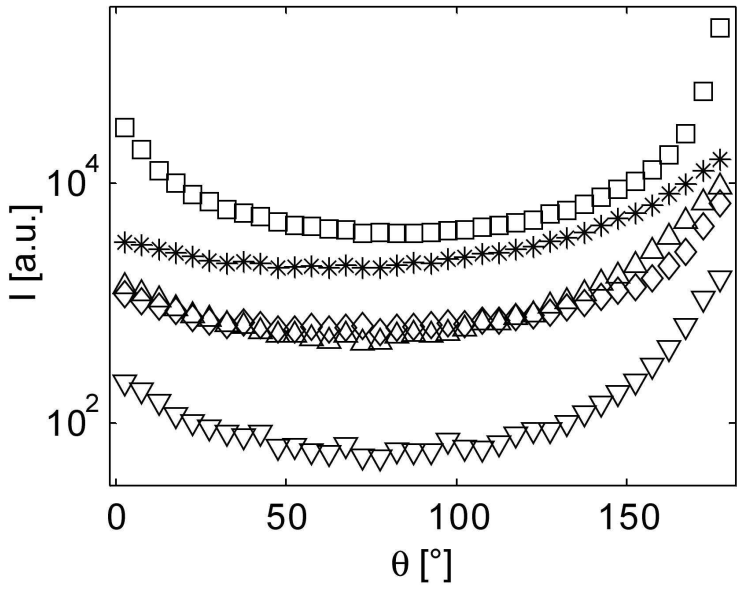


Abbildung 5.8: Beiträge der unterschiedlichen Streuintensitäten berechnet für eine Probe mit der Transmission 0.9% als Funktion des Streuwinkels. Die Darstellung zeigt die simulierten Ergebnisse für das polarisierte Streulicht (□), das depolarisierte Streulicht (◇), die Dreifachstreuung (△), die Mehrfachstreuung ohne Doppelstreuung (∗) und der depolarisierte Anteil der Dreifachstreuung (▽).

Dreifach-Streuung trägt nur 10% zur depolarisierten Streuung bei, die also hauptsächlich von höheren Streuordnungen verursacht wird.
Die Bestimmung der Amplituden der Feld-Autokorrelationsfunktion ermöglicht mit Hilfe der Gleichung (5.9) auch die Bestimmung des depolarisierten Anteils $\langle I_d \rangle$ der experimentell bestimmten Gesamtstreuungsintensität $\langle I_s \rangle$. In Abbildung 5.9 werden die relativen Anteile der depolarisierten Streuung $j_d = \langle I_d \rangle \,/\, \langle I_s \rangle$ aus Experiment und Simulation verglichen. Die Übereinstimmung der Werte für $j_d$ ist qualitativ gut, wobei die experimentellen Werte grundsätzlich etwas größer als die simulierten Werte sind.

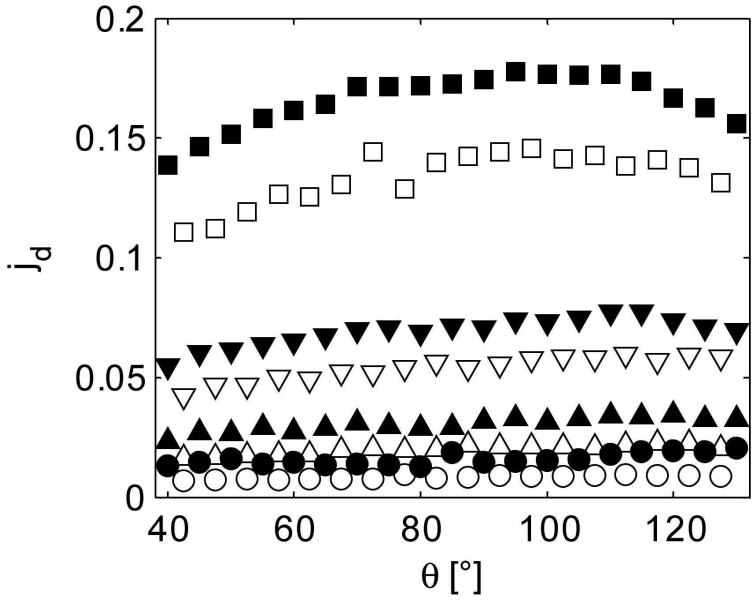


Abbildung 5.9: Verhältnis des depolarisierten Streulichtes zum gesamten Streulicht $j_d = \langle I_d \rangle \,/\, \langle I_s \rangle$ als Funktion des Streuwinkels. Die schwarzen Symbole repräsentieren experimentell aus den Amplituden der Feld-Korrelationsfunktion bestimmte Daten. Die offenen Symbole stellen Simulationsergebnisse dar. Die Symbole stehen für unterschiedliche Transmissionen der Proben: 0.9% (□), 5.3% (▽), 19% (△) und 40% (○).

In diesem Abschnitt wurden die Arbeiten von Schätzel [4] und Flammer und Rička [5, 6] zusammengefasst, modifiziert und geprüft. Im Allgemeinen ist der Zusammenhang zwischen den gemessenen Pulsraten, deren Korrelationsfunktionen und den gewünschten Größen der Streuintensität und der Intensitätskorrelationsfunktion keinesfalls trivial. Durch die hier theoretisch begründeten Berechnungen können aus den gemessenen Amplituden der Auto-Korrelationsfunktion des polarisierten Streulichtes die nicht-idealen Detektoreigenschaften, wie die Totzeit und die Anzahl der Moden der Detektor-Apertur, bestimmt werden. Bei sehr transparenten Proben kommt der Einfluss von schnellen Background-Prozessen, wie dem Dunkelstrom des Photomultipliers und unkorrelierter Background-Streuung, auf die Amplitude der Korrelationsfunktion zum Tragen. Mit den auf diese Art bestimmbaren Parametern können die gemessenen Pulsraten und Korrelationsfunktionen in ihre idealen Gegenstücke, die wahren Streuintensitäten und die wahren Intensitäts-

korrelationsfunktionen, überführt werden.
Betrachtet man die gesamte Streuintensität muss die Theorie angepasst werden, um die polarisierten und depolarisierten Streuanteile, die nicht miteinander korrelieren, zu berücksichtigen. Die Theorie beschreibt die Unzulänglichkeiten des Aufbaus und den Einfluss der schnellen und depolarisierten Streubeiträge zur Korrelationsfunktion. Sie ist unabhängig von den mikroskopischen Eigenschaften der Proben und ist somit allgemeingültig.
Die Interpretation des Einflusses der schnellen Prozesse und der depolarisierten Anteile der Streuintensität auf die Amplituden der Autokorrelationsfunktion ist ein hier nicht behandeltes Problem. Zusätzliche Untersuchungen wären erforderlich, um diese Einflüsse besser zu erklären, wie z.B. die Messung der Konzentrationsabhängigkeit, der Untersuchung mit anderen Streumethoden wie Rayleigh-Brillouin oder Raman-Spetroskopie und mit einer Simulation dieser Prozesse.
Für die hier untersuchten Latex-Suspensionen ergeben die Simulation der polarisierten und depolarisierten Streuanteile eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Die depolarisierte Streuintensität beruht auf der Dreifachstreuung und höheren Streuordnungen. Die Simulation setzt unkorrelierte Teilchen voraus, die keinen depolarisierten Beitrag zur Einfachstreuung haben. Eine gaußförmige Streufunktion wurde als Näherung für die Mie-Streufunktion verwendet. Diese Gauß-Näherung ist exakt für die Beschreibung von Polymeren mit dem Gauß'schen Kettenmodell. Andere Streufunktionen für sphärische Partikel können leicht in die Simulation integriert werden, während für nicht-sphärische Teilchen mit einem depolarisierten Streuanteil bei der Einfachstreuung ein anderer Ansatz erforderlich wäre.
Abschließend sei hier betont, dass Abweichungen der Amplitude der Feld-Autokorrelationsfunktion von eins, die nach der Korrektur für die nicht-idealen Eigenschaften des Detektors verbleiben, auf Beiträge von orthogonalen Feldern und/oder auf Streuprozesse, die zu schnell sind um vom Korrelator erfasst zu werden, hindeuten. Diese Einflüsse zu ignorieren, kann zu einer fehlerbehafteten Interpretation der gemessenen Streuintensitäten führen, wie z.B. zu falschen kritischen Exponenten [88]. Darum kann die Auswertung der Amplituden der Korrelationsfunktionen zusätzliche brauchbare Informationen ergeben, die mit der konventionellen Auswertung der Lichtstreuungsexperimente nicht erhalten werden.

## 5.2 Auswertung der Statischen Lichtstreuung der Latex-Proben

In diesem Abschnitt soll beschrieben werden, wie die im vorherigen Kapitel 5.1 bestimmten Eigenschaften der Detektoren, benutzt werden um aus den experimentell bestimmten Pulsraten die idealen Intensitäten zu berechnen. Die Messung der 3D-Kreuzkorrelationsfunktionen erlaubt zusätzlich die Bestimmung der Einfachstreuungsanteile dieser idealen Intensitäten, welche dann mit den durchgeführten Simulationen verglichen werden können. Die idealen Intensitäten werden mit der Gleichung (2.45) berechnet, wobei allerdings nur zur ersten Ordnung von $\Delta\gamma_D$ und $\theta_D$ entwickelt wurde. Diese Entwicklung entspricht den gleichen Ordnungen wie die im Abschnitt 5.1.1 benutzte Gleichung für die Bestimmung der Detektor-Parameter (5.6)

$$\langle I \rangle = \langle r \rangle + \langle r \rangle^2 (2\,\theta_D - \Delta\gamma_D\,\theta_D)\,. \tag{5.10}$$

### 5.2.1 Auswertung der Einfachstreung der Latex-Proben

Die gemittelten Einfachstreuungsintensitäten werden mit den normierten Feld-3D-Kreuzkorrelationsamplituden berechnet (siehe auch Abschnitt 3.1)

$$\langle I_1\,(\vec{q})\rangle = R_n\,(\vec{q}) \cdot \langle I\,(\vec{q})\rangle\,. \tag{5.11}$$

Für die Einfachstreuungsintensitäten gilt folgender Zusammenhang wie in Abschnitt 2.1.2 mit der Gleichung (2.3) eingeführt. Für geringe Teilchendichten kann dabei die Strukturfunktion $\tilde{h}(q)$ vernachlässigt werden und die probenunabhängigen Größen zu einer Konstanten $B_I$ zusammengefasst werden. Es gilt dann

$$\langle I_1(\vec{q})\rangle = B_I \cdot V(\vec{q}) \cdot \rho \cdot \sigma(\vec{q}) \cdot \exp\left[-l\,\tau\right]. \tag{5.12}$$

Die mit der Gleichung (5.11) bestimmten Einfachstreuungsintensitäten werden gemäß der Gleichung (5.12) für die Größe des Streuvolumens und die Länge des Lichtweges durch die Probe korrigiert. Für die Streuvolumen-Korrektur wird der einfache $\sin\theta$-Faktor benutzt, da im experimentell zugänglichen Winkelbereich die Genauigkeit dieser Korrektur ausreichend ist. Die Länge des Weges durch die Probe beträgt ebenfalls für den experimentell zugängliche Winkelbereich $l = 0.8$cm, so dass die im Abschnitt 3.3 gezeigten Berechnungen der mittleren Weglängen hier nicht berücksichtigt werden müssen. Die korrigierten Einfachstreuungsintensitäten ergeben sich dann mit folgender Gleichung

$$\langle I_{1,k}\,(\vec{q})\rangle = \langle I_1\,(\vec{q})\rangle \cdot \sin\theta \cdot \exp\left[l\,\tau\right]. \tag{5.13}$$

In Abbildung 5.10 sind die so ausgewerteten Intensitäten der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56\text{nm}$ dargestellt. Die Intensitäten werden mit der erweiterten Rayleigh-Gans-Näherung (siehe auch Gleichung (2.15)) für die Bestimmung der Radien der Partikel ausgewertet

$$I_{RG}(\theta) = I_0 \cdot \left( \frac{3\,(\sin u - u\,\cos u)}{u^3} \right)^2 \quad \text{mit} \quad u = q \cdot a. \tag{5.14}$$

Der vom Hersteller angegebene Radius $a = (56 \pm 0.8)\text{nm}$ der Partikel liegt innerhalb des Unsicherheitsbereiches der Ergebnisse für den Parameter $a$ der Anpassung der Einfachstreuungsintensitäten mit der Gleichung (5.14), deren Ergebnisse in der Tabelle 5.1 gezeigt sind. Für die Proben mit den Transmissionen $T_r = 0.9\%$ und $T_r = 5.3\%$ ergibt sich ein Anstieg der Einfachstreuungsintensitäten für große Streuwinkel $\theta > 115°$, der zunächst als Ergebnis der Verkürzung des mittleren Weges durch Probe aufgrund der hohen Turbidität gedeutet wurde. Wie in Abschnitt 3.3.6 gezeigt (Abbildung 3.10) geht der hier beobachtete Anstieg über das aus der Streuvolumen-Abschätzung Erwartete hinaus. Dieser Anstieg verursacht bei der Anpassung der Winkelabhängigkeit der Einfachstreuungsintensitäten einen scheinbar kleineren Radius $a$ der Partikel. Für die Proben mittlerer Transmissionen ergeben sich aus der Optimierung des Parameters $a$ Werte, die sehr nah an dem vom Hersteller angegebenen Radius liegen.

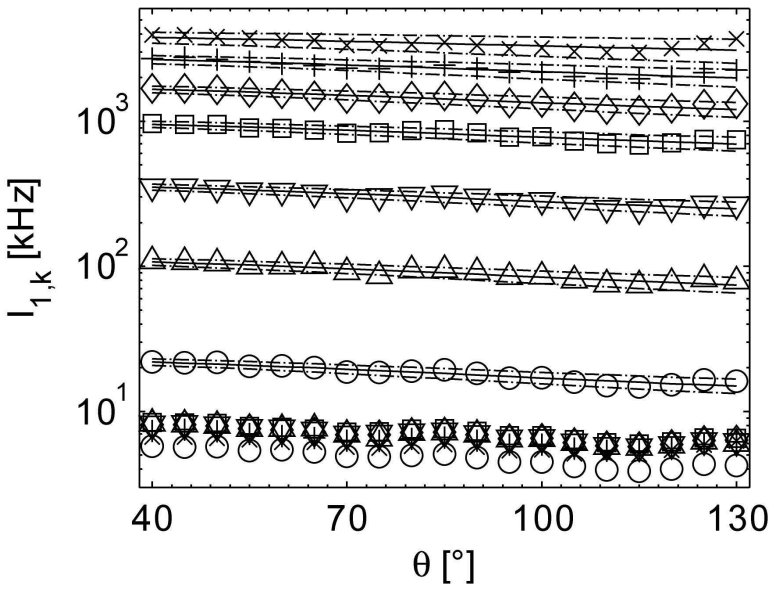


Abbildung 5.10: Korrigierte Einfachstreuungsintensitäten der PS-Latex -Proben $I_{1,k}(\theta)$ mit dem Partikelradius $a = 56\text{nm}$. Mit den unterschiedlichen Transmissionen $T_r = 97\%$ ($\circ$), $T_r = 90\%$ ($\triangle$), $T_r = 71\%$ ($\bigtriangledown$), $T_r = 40\%$ ($\square$), $T_r = 19\%$ ($\diamond$), $T_r = 5.3\%$ ($+$) und $T_r = 0.9\%$ ($\times$). Die durchgezogenen Kurven stellen die Anpassung der Daten mit der Gleichung (5.14) dar. Die strichpunktierten Kurven sind die jeweiligen Vertrauensbereiche der Anpassungen. Die dazugehörigen Parameter finden sich in der Tabelle 5.1. Die Datenpunkte unter $10^1$kHz repräsentieren die auf die Turbidität $\tau$ in 1/m (siehe Fußnote $*$) normierten korrigierten Einfachstreuungsintensitäten $I_{1,n}(\theta)$.

| Transmission $T_r$ [%] | Radius $a$ [nm] | $I_0$ [kHz] |
|---|---|---|
| 97 | $61 \pm 5$ | $23 \pm 1$ |
| 90 | $60 \pm 5$ | $113 \pm 5$ |
| 71 | $58 \pm 5$ | $371 \pm 14$ |
| 40 | $55 \pm 5$ | $1001 \pm 40$ |
| 19 | $56 \pm 6$ | $1744 \pm 74$ |
| 5.3 | $54 \pm 7$ | $2790 \pm 141$ |
| 0.9 | $45 \pm 11$ | $3897 \pm 273$ |

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Anpassung der korrigierten experimentellen Einfachstreuungsintensitäten $I_{1,k}(\theta)$ mit der Gleichung (5.14), wobei der Radius $a$ und der Achsenabschnitt $I_0$ als freie Parameter behandelt wurden.

In Abbildung 5.10 sind zusätzlich die auf die Turbidität $\tau^*$ normierten korrigierten Einfachstreuungs-Intensitäten

$$\langle I_{1,n}\left(\vec{q}\right)\rangle = \langle I_1\left(\vec{q}\right)\rangle \cdot \sin\theta \cdot \exp\left[l\,\tau\right] \cdot \frac{1}{\tau} \tag{5.15}$$

dargestellt. Bis auf die normierten Intensitäten für die Probe mit der Transmission $T_r = 97\%$ fallen alle Intensitäten zusammen. Die Nomenklatur der Subskripte wird in Tabelle 5.2 erklärt.

| Sukzessive Korrekturen | Größe | Formel |
|---|---|---|
| Keine | $I_N\left(\vec{q}\right)$ | $I_{N,n}\left(\vec{q}\right) \cdot V\left(\vec{q}\right) \cdot \exp\left[-l\,\tau\right] \cdot \tau^N$ |
| Volumen | $I_{N,v}\left(\vec{q}\right)$ | $I_N\left(\vec{q}\right)/V\left(\vec{q}\right) = I_{N,n}\left(\vec{q}\right) \cdot \exp\left[-l\,\tau\right] \cdot \tau^N$ |
| Weglänge | $I_{N,k}\left(\vec{q}\right)$ | $I_N\left(\vec{q}\right)/V\left(\vec{q}\right) \cdot \exp\left[l\,\tau\right] = I_{N,n}\left(\vec{q}\right) \cdot \tau^N$ |
| Normierung auf $\tau$ | $I_{N,n}\left(\vec{q}\right)$ | $I_N\left(\vec{q}\right)/V\left(\vec{q}\right) \cdot \exp\left[l\,\tau\right]/\tau^N$ |

Tabelle 5.2: Reihenfolge der unterschiedlichen Korrekturen und Nomenklatur der Subskripte von $I_N\left(\vec{q}\right)$, wobei $N$ die Streuordnung ist.

Üblicherweise werden die Streuintenstäten auf die Turbidität $\tau$ normiert und nicht auf die Teilchendichte $\rho$, da die Turbiditäten eine im Vergleich zu den Teilchendichten leichter zugängliche Messgröße ist. Dies ist ein zulässiges Verfahren, da die Turbidität einer Probe für kleine bis mittlere Werte linear von der Teilchendichte abhängig ist. In Abbildung 5.11 sind die Turbiditäten gegen die aus den Massenbrüchen berechneten Teilchendichten der PS-Latex-Proben aufgetragen. Man kann gut erkennen, dass die Abhängigkeit linear ist. Für sehr große Teilchendichten weicht die Turbidität allerdings von der Linearität ab.

*Hier in der Einheit 1/m, damit die graphische Darstellung übersichtlicher ist.

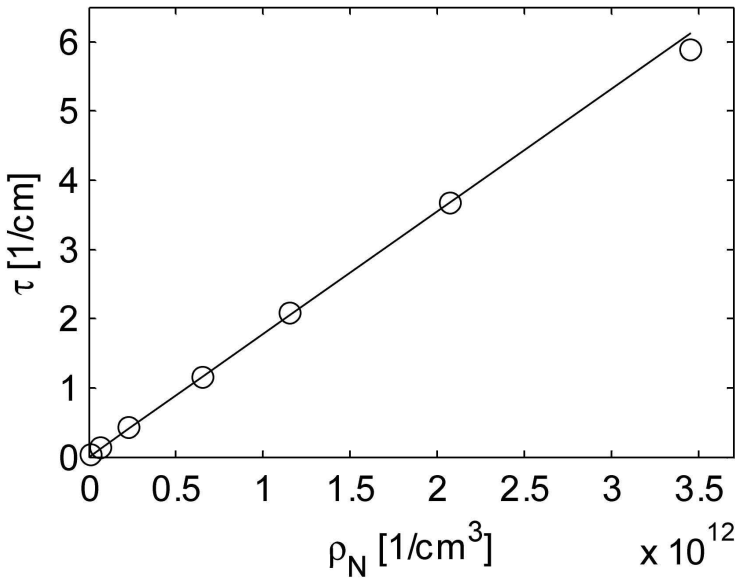


Abbildung 5.11: Turbiditäten $\tau$ der PS-Latexproben in Abhängigkeit von den Teilchendichten $\rho_N$.

### 5.2.2 Simulierte Einfachstreuung der Latex-Proben

Die bei den experimentellen Daten durchgeführten Korrekturen werden in gleicher Art auf die simulierten Streuintensitäten angewendet. Diese Intensitäten wurden bestimmt aus Simulationsrechnungen mit der Gesamtzahl der Photonen von $1.4{\cdot}10^8$ für jede Latex-Probe und der Anzahl der Winkelintervalle für die Streuwinkel $N_\theta = 36$ im Bereich von $0° \leq \theta \leq 180°$. In Abbildung 5.12 sind die unkorrigierten simulierten Einfach-Streuungsintensitäten dargestellt. Der Anstieg der Intensitäten zu den Streuwinkeln $\theta \to 0$ und $\theta \to 180°$ beruht auf der in Abschnitt 3.3 erklärten Abhängigkeit des Streuvolumens vom Streuwinkel $\theta$. Die erste Korrektur, die angewendet wird ist die Streuvolumen-Korrektur.

$$\langle I_{1,v}(\vec{q})\rangle = \langle I_1(\vec{q})\rangle \cdot \frac{1}{V(\vec{q})}. \tag{5.16}$$

Hier muss jedoch die Gleichung für das Streuvolumen

$$V(\theta) = V_s(\theta) \cdot f_b(\theta)_{\tau=0} \tag{5.17}$$

mit den einzelnen Faktoren aus den Gleichungen (3.94) und (3.98) angewendet werden, wobei $f_b(\theta)$ für $\tau = 0$ berechnet wird[†].
In Abbildung 5.13 sind diese korrigierten Streuintensitäten gezeigt. Der Verlauf dieser Intensitäten entspricht für große Transmissionen ($T_r = 97\%$ ($\circ$) und $T_r = 90\%$ ($\triangle$)) dem Verlauf der Mie-Kurve der Partikel (s.a. Abbildung 2.2). Die Intensitäten sind bei großen

[†]Man benutzt hier die Werte für $\tau = 0$, weil die Simulation die Apertur als kreisförmig und nicht als Gauß-Profil annimmt. Dies führt zu Abweichungen für größere Turbiditäten. Das Lösen des Integrals im Abschnitt 3.3.3 für diese scharfe Apertur wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

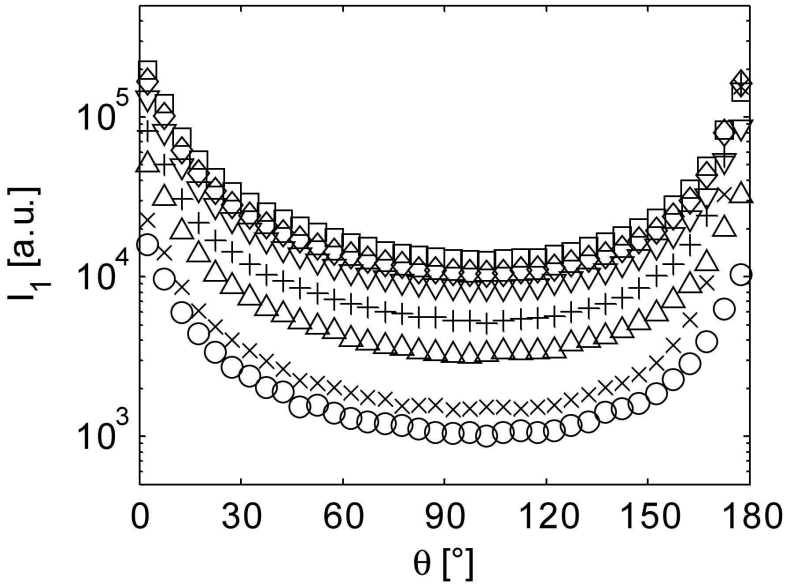


Abbildung 5.12: Simulierte unkorrigierte Einfachstreuungsintensitäten der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm. Mit den unterschiedlichen Transmissionen $T_r = 97\%$ ($\circ$), $T_r = 90\%$ ($\triangle$), $T_r = 71\%$ ($\bigtriangledown$), $T_r = 40\%$ ($\square$), $T_r = 19\%$ ($\diamond$), $T_r = 5.3\%$ ($+$) und $T_r = 0.9\%$ ($\times$).

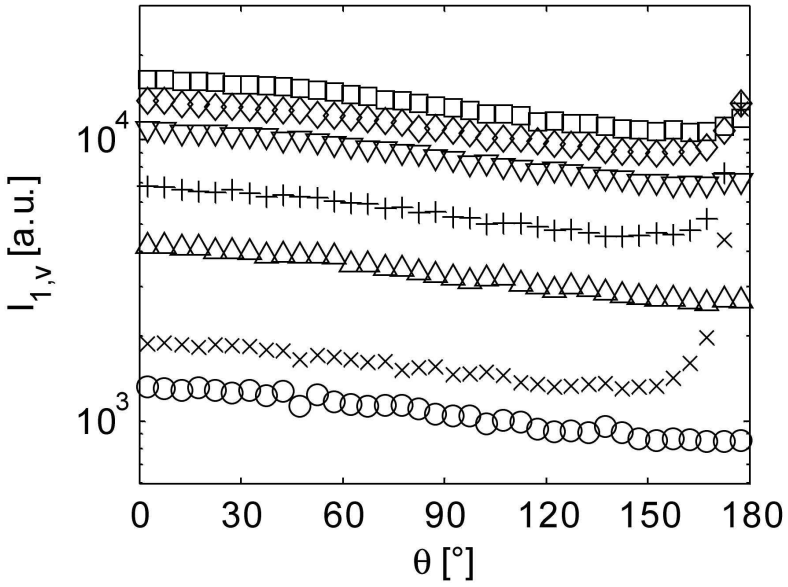


Abbildung 5.13: Simulierte für das Streuvolumen korrigierte Einfachstreuungsintensitäten der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm. Mit den unterschiedlichen Transmissionen $T_r = 97\%$ ($\circ$), $T_r = 90\%$ ($\triangle$), $T_r = 71\%$ ($\bigtriangledown$), $T_r = 40\%$ ($\square$), $T_r = 19\%$ ($\diamond$), $T_r = 5.3\%$ ($+$) und $T_r = 0.9\%$ ($\times$).

Transmissionen klein und werden größer für abnehmende Transmissionen bis zu der Probe mit $T_r = 40\%$, dann nehmen die Intensitäten wieder ab mit kleiner werdender Transmission. Dies Verhalten rührt von den Verlusten des eingestrahlten Lichtes und des Streulichtes entlang des Weges durch die Probe. Das Maximum bei mittleren Transmissionen entsteht durch das Zusammenwirken des linearen Terms für die Dichte (bzw. der Turbidität) und des exponentiellen Terms für den Einfluss der Weglänge $l$ und der Turbidität $\tau$ in Gleichung (5.12). Der Anstieg der Intensitäten bei den Proben mit kleinen Transmissionen bei Streuwinkeln für $\theta \to 180°$ ist durch Verkürzung der mittleren Weglänge in der Probe durch die Verschiebung des Streuzentrums Richtung Küvettenwand zu erklären (siehe Abschnitt 3.3).

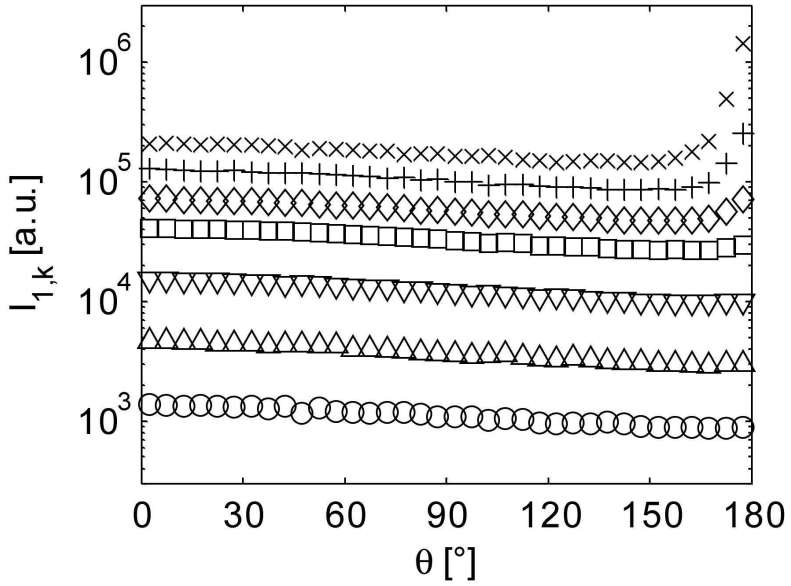


Abbildung 5.14: Simulierte Einfachstreuungsintensitäten der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm korrigiert für das Streuvolumen und den Weg des Lichtes durch die Probe. Mit den unterschiedlichen Transmissionen $T_r = 97\%$ ($\circ$), $T_r = 90\%$ ($\triangle$), $T_r = 71\%$ ($\triangledown$), $T_r = 40\%$ ($\square$), $T_r = 19\%$ ($\diamond$), $T_r = 5.3\%$ ($+$) und $T_r = 0.9\%$ ($\times$).

In Abbildung 5.14 sind die für das Streuvolumen und die Weglänge korrigierten Einfachstreuungsintensitäten $\langle I_{1,v} \rangle$ gezeigt. Die so korrigierten Intensitäten steigen jetzt gleichmäßig mit abnehmender Transmission an. Der Anstieg der Intensitäten für Winkel $\theta \to 180°$ wird mit größerer Turbidität (kleinerer Transmission) immer stärker.
In Abbildung 5.15 sind die auf die Turbidität der Probe normierten Streuintensitäten dargestellt. Die simulierten Intensitäten fallen alle auf eine Kurve, bis auf den Anstieg der Intensitäten für $\theta \to 180°$ bei großen Turbiditäten. Dieses Verhalten der simulierten Einfachstreuungsintensitäten entspricht den erwarteten Eigenschaften der Einfachstreuung nach Gleichung (5.12).

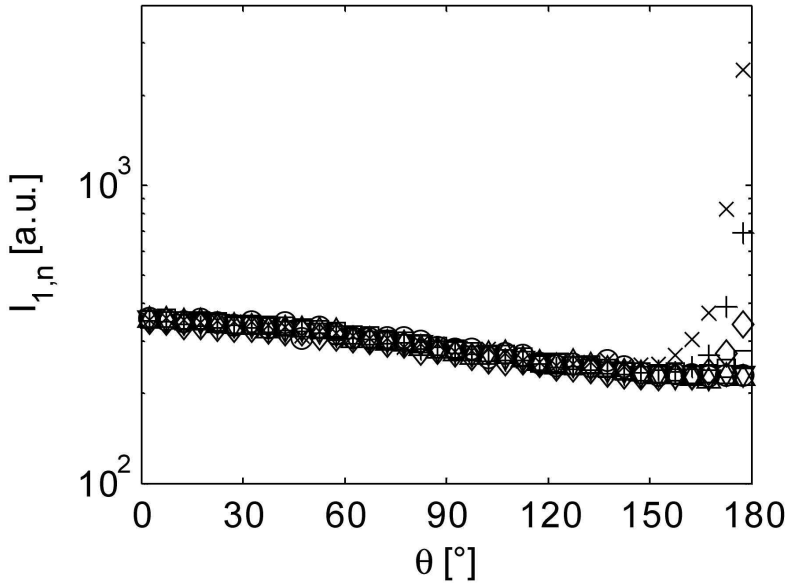


Abbildung 5.15: Auf die Turbidität normierte simulierte Einfachstreuungsintensitäten der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm korrigiert für das Streuvolumen und den Weg des Lichtes durch die Probe. Mit den unterschiedlichen Transmissionen $T_r = 97\%$ ($\circ$), $T_r = 90\%$ ($\triangle$), $T_r = 71\%$ ($\bigtriangledown$), $T_r = 40\%$ ($\square$), $T_r = 19\%$ ($\diamond$), $T_r = 5.3\%$ ($+$) und $T_r = 0.9\%$ ($\times$).

### 5.2.3 Auswertung der Mehrfachstreuung der Latex-Proben

Die Gleichung (5.11) erlaubt die Berechnung der Einfachstreuung mit Hilfe der normierten Amplituden der Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktion. Die Mehrfachstreuung $\langle I_M(\vec{q})\rangle$ berechnet sich dazu entsprechend mit der Gleichung

$$\langle I_M(\vec{q})\rangle = (1 - R_n(\vec{q})) \cdot \langle I(\vec{q})\rangle . \tag{5.18}$$

Die so berechneten Streuintensitäten werden auf die gleiche Art wie die Einfachstreuungsintensitäten für die Winkelabhängigkeit des Streuvolumens und die Wegstrecke des Lichtes durch die Probe korrigiert. Es wird dabei angenommen, dass die Wegstrecke des mehrfach gestreuten Lichtes annähernd der des einfach gestreuten Lichtes entspricht. Genauso steckt in diesen Korrekturen die Annahme, dass die Streuprozesse höherer Ordnungen im Wesentlichen im gleichen Volumen wie die Einfachstreuung stattfinden. Um die Zulässigkeit dieser Korrekturen zu zeigen, werden hier zunächst die Simulationsergebnisse betrachtet. Die Simulationsrechnungen ergeben direkt die Streuintensitäten der einzelnen Streuordnungen $I_1$, $I_2$, $I_3$, ... . In den Abbildungen 5.16, 5.17 und 5.18 sind die Simulationsergebnisse für die Doppel-, Dreifach- und Vierfach-Streuung dargestellt. Die Verläufe der Werte für jeweils eine Turbidität sind für die experimentell zugänglichen mittleren Winkel ($40° < \theta < 130°$) flach. Für große Turbiditäten erkennt man einen Anstieg der Intensitäten für große Winkel, der wie bei der Einfachstreuung durch Verschiebung des Streuzentrums in Richtung der Küvettenwand, wo der Laser in die Probe tritt, verursacht

wird. Dieser Anstieg für große Winkel und große Turbiditäten beginnt für höhere Streuordnungen bereits bei kleineren Winkeln. Bei großen und kleinen Winkeln (für $\theta \to 0°$ und $\theta \to 180°$) fallen die Intensitäten ab. Dies Verhalten deutet darauf hin, dass die Winkelabhängigkeit des Streuvolumens bei diesen Winkeln nicht genügend gut durch das Streuvolumen der Einfachstreuung beschrieben wird. Der flache Verlauf der Werte für mittlere Winkel $30° \leq \theta \leq 150°$ bedeutet eine gute Übereinstimmung der Streuvolumen der Einfach- und der Mehrfach-Streuung in diesem Bereich. In den Abbildungen sind außerdem die auf die Turbidität mit der Potenz der jeweiligen Streuordnung normierten Intensitäten dargestellt.

$$I_{N,n}\left(\vec{q}\right) = I_N\left(\vec{q}\right) \cdot \frac{1}{V\left(\vec{q}\right)} \cdot \exp\left[l\,\tau\right] \cdot \frac{1}{\tau^N}, \tag{5.19}$$

wobei $N$ die Streuordnung ist. Es ist erstaunlich wie gut die Intensitäten durch die Normierung auf die Turbidität in der jeweiligen Streuordnung auf eine Kurve zusammenfallen.

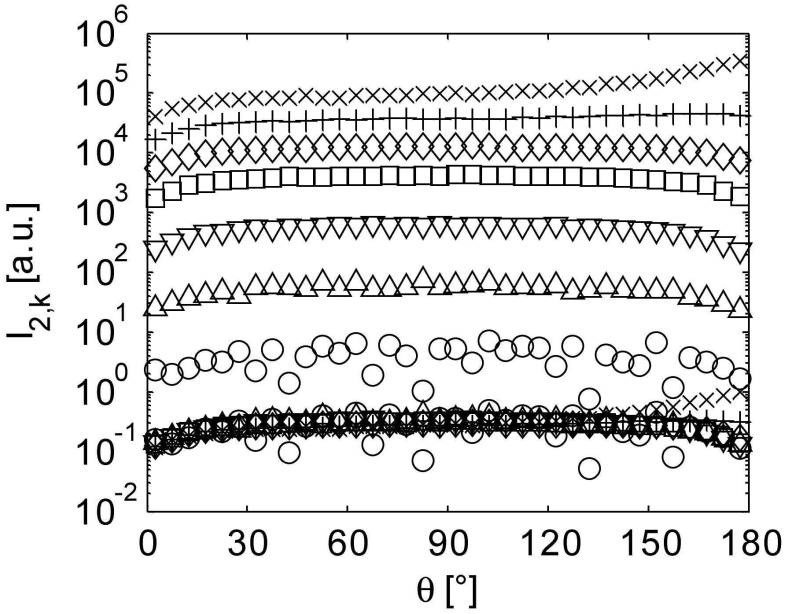


Abbildung 5.16: Simulierte Doppelstreuungsintensitäten der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm korrigiert für das Streuvolumen und den Weg des Lichtes durch die Probe. Mit den unterschiedlichen Transmissionen $T_r = 97\%$ ($\circ$), $T_r = 90\%$ ($\triangle$), $T_r = 71\%$ ($\triangledown$), $T_r = 40\%$ ($\square$), $T_r = 19\%$ ($\diamond$), $T_r = 5.3\%$ ($+$) und $T_r = 0.9\%$ ($\times$). Die Intensitäten bei $10^{-1}$ sind die mit $1/\tau^2$ normierten Werte.

Aus diesem Verhalten wird geschlossen, dass die oben angewendeten Korrekturen für die betrachteten Streuordnungen in dem experimentell zugänglichen Winkelbereich zulässig sind.

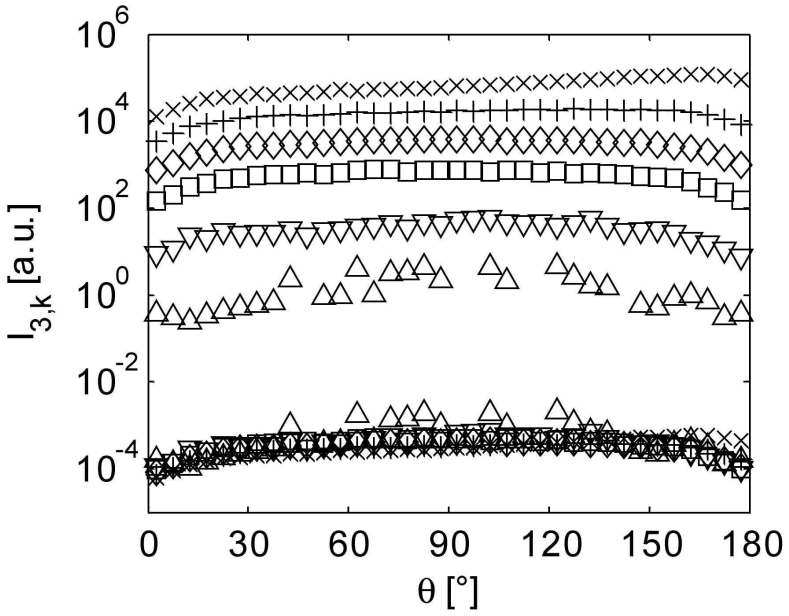


Abbildung 5.17: Simulierte Dreifachstreuungsintensitäten der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm korrigiert für das Streuvolumen und den Weg des Lichtes durch die Probe. Mit den unterschiedlichen Transmissionen $T_r = 90\%$ ($\triangle$), $T_r = 71\%$ ($\triangledown$), $T_r = 40\%$ ($\square$), $T_r = 19\%$ ($\diamond$), $T_r = 5.3\%$ ($+$) und $T_r = 0.9\%$ ($\times$). Die Intensitäten bei $10^{-4}$ sind die mit $1/\tau^3$ normierten Werte.

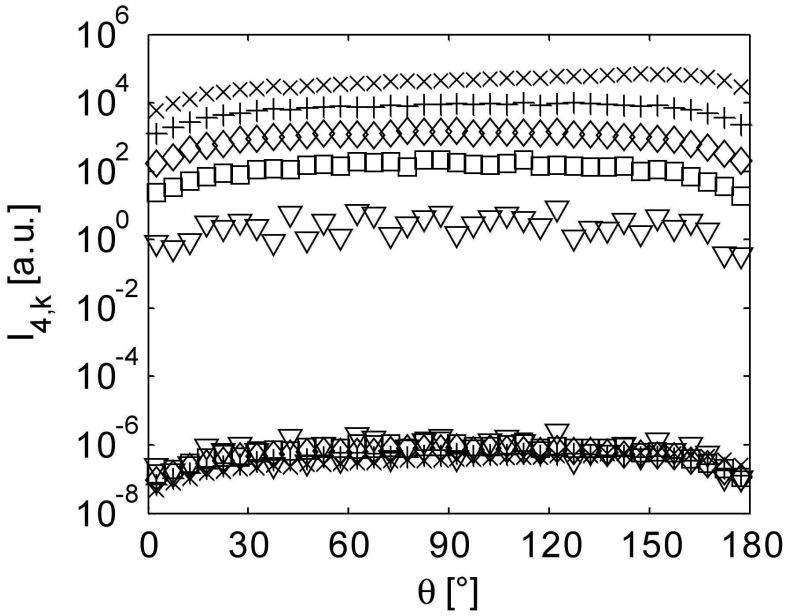


Abbildung 5.18: Simulierte Vierfachstreuungsintensitäten der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm korrigiert für das Streuvolumen und den Weg des Lichtes durch die Probe. Mit den unterschiedlichen Transmissionen $T_r = 71\%$ ($\triangledown$), $T_r = 40\%$ ($\square$), $T_r = 19\%$ ($\diamond$), $T_r = 5.3\%$ ($+$) und $T_r = 0.9\%$ ($\times$). Die Intensitäten bei $10^{-7}$ sind die mit $1/\tau^4$ normierten Werte.

Da bei den Streuexperimenten nur die Einfach- von der Mehrfach-Streuung unterschieden werden kann, wird nun untersucht, ob die oben gezeigten Korrekturen für das Streuvolumen, den Weg durch die Probe und die Normierung auf die Turbidität in der Potenz der jeweiligen Streuordnung auch auf die gesamte Mehrfachstreuung mit einer effektiven Streuordnung $N_e$, die Funktion des Streuwinkels und der Turbidität ist, anwendbar sind. Dies Verhalten entspräche der Gültigkeit folgender Gleichung[‡]

$$I_M(\vec{q}) = I_{M,n}(\vec{q}) \cdot V(\vec{q}) \cdot \exp[-l\,\tau] \cdot \tau^{N_e}. \tag{5.20}$$

Die Mehrfachstreuung setzt sich zusammen aus den einzelnen Streuordnungen

$$I_M(\vec{q}) = \sum_{N=2}^{\infty} I_N(\vec{q}). \tag{5.21}$$

Die einzelnen Streuordnungen sind proportional zur Dichte $\rho$ [§], wie in den Abbildungen 5.16, 5.17 und 5.18 demonstriert. Daher kann die obige Summe umgeschrieben werden, wenn der Zusammenhang aus Gleichung (5.19) eingesetzt wird

$$I_M(\vec{q}) = \sum_{N=2}^{\infty} I_{N,n}(\vec{q}) \cdot V(\vec{q}) \cdot \exp[-l\,\tau] \cdot \tau^{N}. \tag{5.22}$$

Setzt man die Beziehung (5.20) ein, folgt

$$I_{M,n}(\vec{q}) \cdot V(\vec{q}) \cdot \exp[-l\,\tau] \cdot \tau^{N_e} = \sum_{N=2}^{\infty} I_{N,n}(\vec{q}) \cdot V(\vec{q}) \cdot \exp[-l\,\tau] \cdot \tau^{N}. \tag{5.23}$$

Das Streuvolumen und die Weglängen-Korrektur sind auf beiden Seiten der Gleichung identisch und kürzen sich somit heraus

$$I_{M,n}(\vec{q}) \cdot \tau^{N_e} = \sum_{N=2}^{\infty} I_{N,n}(\vec{q}) \cdot \tau^{N}. \tag{5.24}$$

Die rechte Seite der Gleichung (5.24) entspricht den Mehrfachstreuungsintensitäten, die für das Streuvolumen und den Weg durch die Probe korrigiert wurden

$$\begin{aligned} I_{M,k}(\vec{q}) &= \frac{1}{V(\vec{q})} \cdot \exp[l\,\tau] \cdot I_M(\vec{q}) \\ &= \frac{1}{V(\vec{q})} \cdot \exp[l\,\tau] \cdot \sum_{N=2}^{\infty} I_N(\vec{q}) \\ &= \sum_{N=2}^{\infty} I_{N,n}(\vec{q}) \cdot \tau^{N}. \end{aligned} \tag{5.25}$$

[‡]Entsprechend der ersten Zeile der Tabelle 5.2.

[§]bzw. der Turbidität $\tau$ siehe auch Abbildung 5.11.

Umgestellt und logarithmiert ergibt sich aus der Gleichung (5.24)

$$N_e = \frac{1}{\log \tau} \log \left[ \sum_{N=2}^{\infty} \frac{I_{N,n}\left(\vec{q}\right)}{I_{M,n}\left(\vec{q}\right)} \cdot \tau^N \right]. \tag{5.26}$$

Die rechte Seite der Gleichung wird bis zur 2. Ordnung von $\tau$ entwickelt und es ergibt sich folgende Gleichung für die effektive Streuordnung $N_e$

$$N_e = 2 + \frac{1}{\log \tau} \left[ \log \left( \frac{i_2}{i_M} \right) + \frac{i_3}{i_2} \tau + \left( \frac{i_4}{i_2} - \frac{i_3^2}{2\, i_2^2} \right) \tau^2 \right], \tag{5.27}$$

wobei $i_N = I_{N,n}\left(\vec{q}\right)$ und $i_M = I_{M,n}\left(\vec{q}\right)$ als Kurzschreibweise für die normierten Intensitäten benutzt wurde. Die obige Gleichung ist für $\tau = 0$ nicht definiert, der Grenzwert für $\tau \to 0$ ist jedoch

$$\lim_{\tau \to 0} N_e = 2. \tag{5.28}$$

Dieses Grenzverhalten der Gleichung (5.27) ist ein anschauliches Ergebnis, da für die Betrachtung von $\tau \to 0$ zuletzt ein Photon doppelt gestreut wird. Für den hier betrachteten Bereich der Turbidität ist die Beschreibung von $N_e$ mit einem Polynom 2.Grades von ausreichend guter Genauigkeit

$$N_e = 2 + a_M \tau + b_M \tau^2. \tag{5.29}$$

Der Achsenabschnitt wurde auf 2 festgelegt, um das gleiche Grenzverhalten wie in Gleichung (5.27) zu erlangen. Setzt man nun die Gleichung (5.29) für $N_e$ und $I_{M,k}\left(\vec{q}\right)$ aus der Gleichung (5.25) in die Beziehung (5.24) ein, so erhält man

$$I_{M,k}\left(\vec{q}\right) = I_{M,n}\left(\vec{q}\right) \cdot \tau^{(2 + a_M \tau + b_M \tau^2)} \tag{5.30}$$

Diese Gleichung kann benutzt werden um die Parameter $a_M$, $b_M$ und die unbekannte normierte Intensität $I_{M,n}\left(\vec{q}\right)$ zu bestimmen. Für die Optimierung ist die Logarithmierung der Gleichung vorteilhaft, wobei $c_M = I_{M,n}\left(\vec{q}\right)$ gesetzt wird.

$$\log\left(I_{M,k}\left(\vec{q}\right)\right) = \log(c_M) + (2 + a_M \tau + b_M \tau^2) \cdot \log(\tau) \tag{5.31}$$

Es werden für alle experimentell zugänglichen Winkel die Parameter bestimmt und aufgrund der nur schwachen Winkelabhängigkeit der Mehrfachstreuungsintensitäten in diesem Bereich nur die winkelgemittelten Werte $a_M = 2.5 \cdot 10^{-2}\text{cm}$, $b_M = 7.3 \cdot 10^{-4}\text{cm}^2$ und $c_M = 0.31$ für die Normierung benutzt. Die winkelgemittelten Ergebnisse für die Abhängigkeit der effektiven Streuordnung $N_e$ von der Turbidität $\tau$ sind in der Abbildung 5.20 dargestellt. Die simulierten Mehrfachstreuungsintensitäten $I_{M,k}\left(\vec{q}\right)$ und die normierten Intensitäten $I_{M,n}\left(\vec{q}\right)$ sind in der Abbildung 5.19 dargestellt. Der Verlauf der Mehrfachstreuungsintensitäten entspricht im Wesentlichen dem Verlauf der Doppelstreuungsintensitäten, nur der steile Anstieg der Intensität für $\theta \to 180°$ tritt hier nicht auf. Der Verlauf

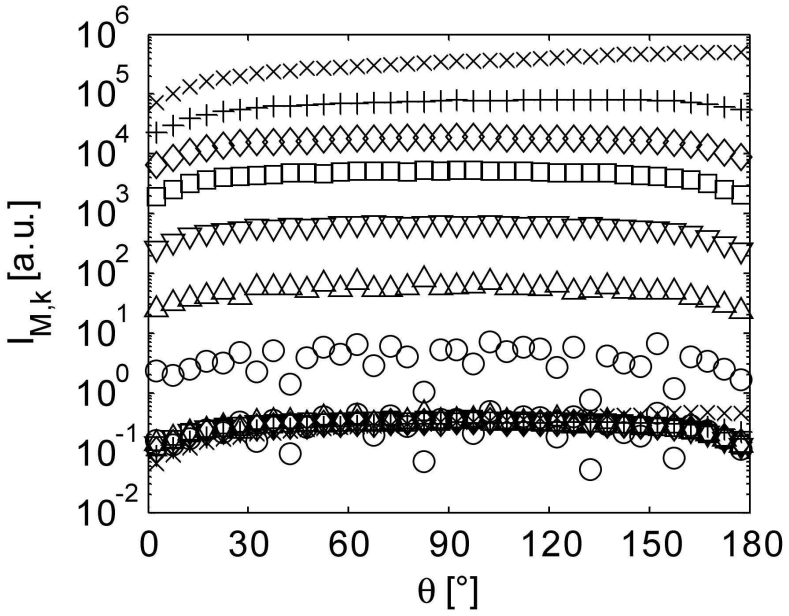


Abbildung 5.19: Simulierte Mehrfachstreuungsintensitäten der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm korrigiert für das Streuvolumen und den Weg des Lichtes durch die Probe. Mit den unterschiedlichen Transmissionen $T_r = 97\%$ ($\circ$), $T_r = 90\%$ ($\triangle$), $T_r = 71\%$ ($\triangledown$), $T_r = 40\%$ ($\square$), $T_r = 19\%$ ($\diamond$), $T_r = 5.3\%$ ($+$) und $T_r = 0.9\%$ ($\times$). Die Intensitäten bei $10^{-1}$ sind die mit $1/\tau^{N_e}$ normierten Werte, wobei die Werte von $N_e$ mit der Optimierung der Gleichung (5.31) bestimmt wurden.

der normierten Intensitäten ist für alle Turbiditäten im experimentell zugänglichen Bereich gleich; die Kurven fallen zusammen.

Im Unterschied zur effektiven Streuordnung $N_e$ ergibt sich die mittlere Streuordnung der Mehrfach-Streuung $\langle N \rangle$ aus der arithmetischen Mittelung der Streuanteile $I_N$ der $N$-ten Streuordnung

$$\langle N(\vec{q},\tau)\rangle = \frac{1}{I_M(\vec{q},\tau)} \sum_{N=2}^{\infty} N \cdot I_N(\vec{q},\tau)\,. \tag{5.32}$$

Da die Streuanteile bei den Simulationen alle bekannt sind, kann hier die mittlere Streuordnung in Abhängigkeit von der Turbidität und vom Streuwinkel berechnet werden, wobei zur Vereinfachung alle Streuordnungen $N > 5$, als 6.Ordnung zusammengefasst werden. Da die Winkelabhängigkeit der Streuintensitäten im experimentell zugänglichen Bereich (40° bis 130°) nur sehr schwach ist, werden hier die in diesem Bereich winkelgemittelten mittleren Streuordnungen betrachtet. In Abbildung 5.20 sind die Ergebnisse für die arithmetisch gemittelte Streuordnung dargestellt. Die Abhängigkeit der mittleren Streuordnung von der Turbidität kann gut durch die Funktion 2.Grades in Gleichung (5.29) beschrieben werden. Die Werte der arithmetischen Mittelung der Streuordnung $\langle N \rangle$ sind allerdings sehr viel größer als die Werte der effektiven Streuordnung $N_e$

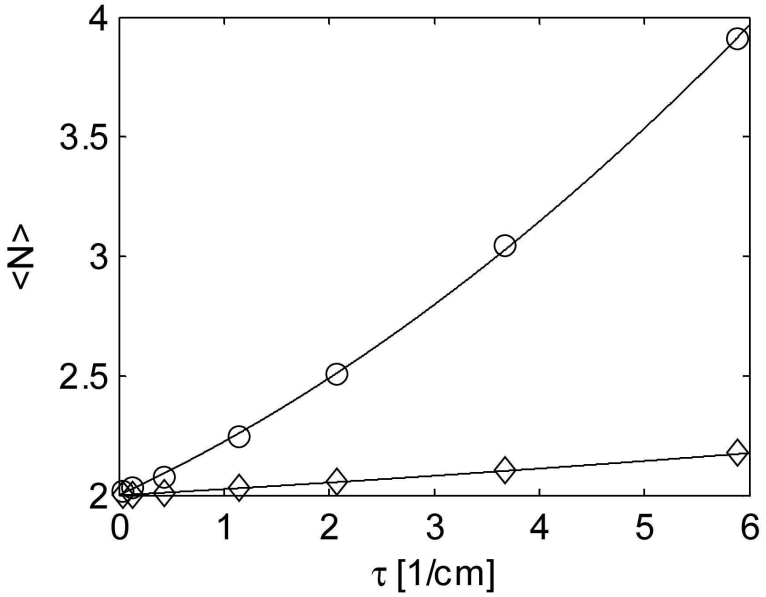


Abbildung 5.20: Arithmetisch gemittelte Streuordnung $\langle N \rangle$ der simulierten Mehrfachstreuungsintensitäten der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56\text{nm}$ ($\circ$). Die Werte sind die Winkelmittel von $37.5° < \theta < 132.5°$. Die Kurve stellt die Anpassung der Werte mit der Gleichung (5.29) dar ($a_M = 2.03 \cdot 10^{-1}\text{cm}$ und $b_M = 2.07 \cdot 10^{-2}\text{cm}^2$). Die Symbole ($\diamond$) stellen die mit der Optimierung der Gleichung (5.31) gewonnenen Werte für die effektive Streuordnung $N_e$ dar (hier ist $a_M = 2.5 \cdot 10^{-2}\text{cm}$ und $b_M = 7.3 \cdot 10^{-4}\text{cm}^2$).

Werden die Mehrfachstreuungsintensitäten auf die so bestimmten mittleren Streuordnungen $\langle N \rangle$ mit der Beziehung

$$I_{M,\langle N \rangle}\left(\vec{q}\right) = I_{M,k}\left(\vec{q}\right) \cdot \frac{1}{\tau^{\langle N \rangle}} \tag{5.33}$$

normiert, wie in Abbildung 5.21 dargestellt, fallen die Kurven nicht zusammen. Die Werte für $\langle N \rangle$ sind für die hohen Turbiditäten so groß, dass der Faktor $1/\tau^{\langle N \rangle}$ die Mehrfachstreuungsintensitäten zu sehr verkleinert. Dies Verhalten zeigt, dass die Anwendung der arithmetischen Mittelung der Streuordnung für die Auswertung der Mehrfachstreuung nicht sinnvoll ist.

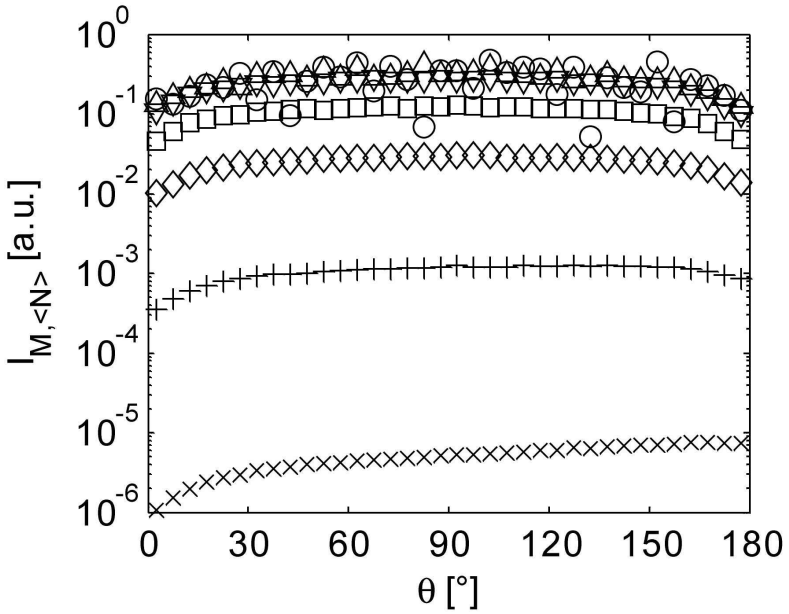


Abbildung 5.21: Auf die Turbidität mit dem Faktor $1/\tau^{\langle N\rangle}$ normierte simulierte Mehrfachstreuungsintensitäten der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm korrigiert für das Streuvolumen und den Weg des Lichtes durch die Probe. $\langle N\rangle$ ist hier das arithmetische Mittel der Streuordnungen der Mehrfach-Streuung. Mit den unterschiedlichen Transmissionen $T_r = 97\%$ ($\circ$), $T_r = 90\%$ ($\triangle$), $T_r = 71\%$ ($\bigtriangledown$), $T_r = 40\%$ ($\square$), $T_r = 19\%$ ($\diamond$), $T_r = 5.3\%$ ($+$) und $T_r = 0.9\%$ ($\times$).

Wenn die Anteile der unterschiedlichen Streuordnungen in der Simulation und im Experiment gleich sind, sollten die oben durchgeführten Korrekturen und Normierungungen auch auf die Experimente anwendbar sein. In Abbildung 5.22 sind die Ergebnisse der effektiven Streuordnung der Simulation auf die Normierung der experimentellen Daten angewendet. Die nur schwache ausgeprägte Winkelabhängigkeit der Mehrfachstreuung zeigt sich auch im Experiment. Die Normierung mit dem Faktor $1/\tau^{N_e}$ lässt die Kurven aufeinander fallen.

Die Gesamtheit der Mehrfachstreuung des Experiments wird also durch die Simulation gut wiedergegeben. Dies Phänomen hat sich schon im Abschnitt 5.1.2 beim Vergleich der Amplituden der Auto-Korrelationsfunktionen des Experiments und der Simulation gezeigt. Die Vermutung liegt nah, dass dies auch für die einzelnen Streuordnungen gilt. Im Folgenden werden die experimentellen Streuanteile mit Hilfe der Simulationsergebnisse abgeschätzt. Die Streuanteile $R_N$ der einzelnen Streuordnungen $N$ der Simulationsergebnisse berechnen sich wie folgt aus der Intensität $I_N(\vec{q})$ der Streuordnung $N$ und der Gesamtintensität $I_G(\vec{q})$

$$R_N(\vec{q}) = \frac{I_N(\vec{q})}{I_G(\vec{q})}. \tag{5.34}$$

In den Abbildungen 5.23, 5.24 und 5.25 sind die auf diese Art abgeschätzten experimentellen Doppel-, Dreifach- und Vierfach-Streuungsintensitäten dargestellt. Die Intensitäten

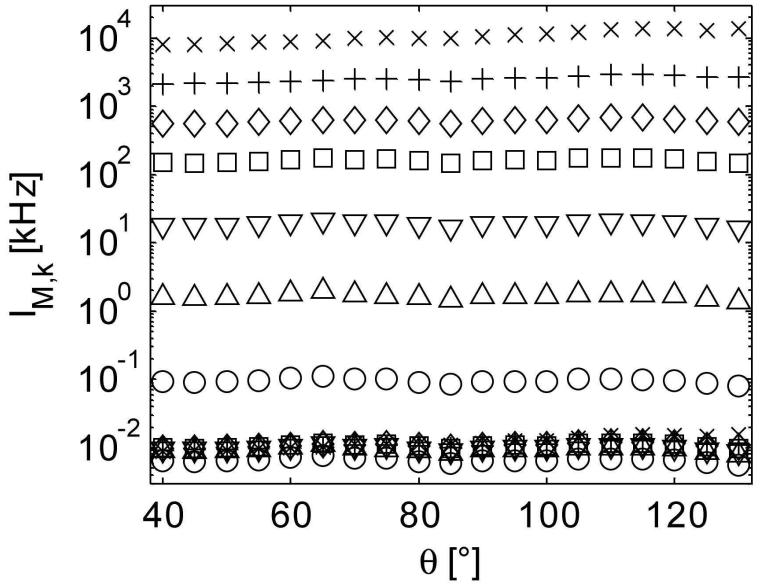


Abbildung 5.22: Auf die Turbidität mit dem Faktor $1/\tau^{N_e}$ normierte experimentelle Mehrfachstreuungsintensitäten der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm korrigiert für das Streuvolumen und den Weg des Lichtes durch die Probe. $N_e$ ist hier die effektive Streuordnung der Mehrfachstreuung der Simulation. Mit den unterschiedlichen Transmissionen $T_r = 97\%$ ($\circ$), $T_r = 90\%$ ($\triangle$), $T_r = 71\%$ ($\triangledown$), $T_r = 40\%$ ($\square$), $T_r = 19\%$ ($\diamond$), $T_r = 5.3\%$ ($+$) und $T_r = 0.9\%$ ($\times$).

wurden zuvor für das Streuvolumen und den Weg durch die Probe korrigiert. Die Winkelabhängigkeit der Streuintensitäten ist nur sehr schwach ausgeprägt. Für große Turbiditäten zeigt sich ein leichter Anstieg der Intensität mit dem Streuwinkel, der durch die Verkürzung des mittleren Wegs durch die Probe erklärt werde kann (siehe auch Erklärung zu Beginn dieses Abschnitts 5.2.3). Die Normierung der abgeschätzten experimentellen Intensitäten $I_2$, $I_3$ und $I_4$ auf die Turbidität in der Potenz der Streuordnung führt zu einem Zusammmenfallen der Punkte der unterschiedlichen Turbiditäten. Dies Verhalten wird gedeutet als Bestätigung für die Richtigkeit der Abschätzung der einzelnen experimentellen Streuanteile und der effektiven Streuordnung $N_e$ mit den Ergebnissen der Monte-Carlo-Simulation.

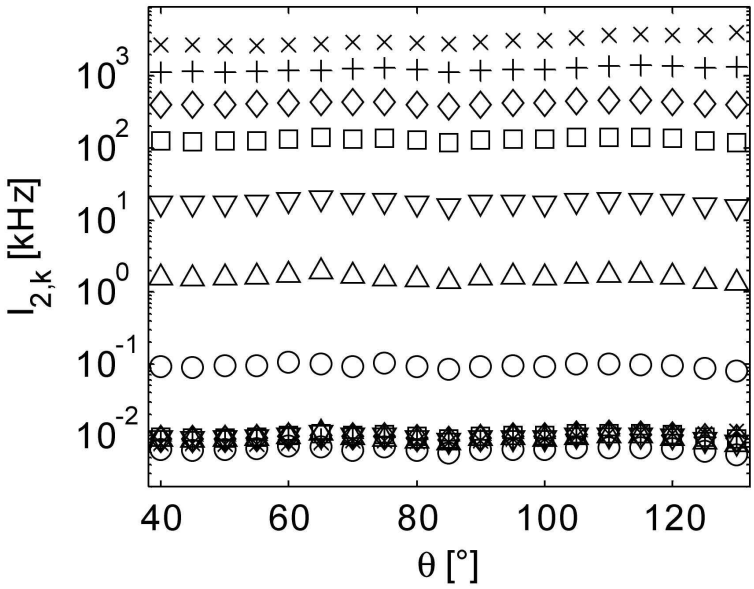


Abbildung 5.23: Mit den Streuanteilen $R_2(\vec{q})$ abgeschätzte experimentelle Doppelstreuungsintensitäten der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm korrigiert für das Streuvolumen und den Weg des Lichtes durch die Probe. Mit den unterschiedlichen Transmissionen $T_r = 97\%$ ($\circ$), $T_r = 90\%$ ($\triangle$), $T_r = 71\%$ ($\bigtriangledown$), $T_r = 40\%$ ($\square$), $T_r = 19\%$ ($\diamond$), $T_r = 5.3\%$ ($+$) und $T_r = 0.9\%$ ($\times$). Die Intensitäten bei $10^{-2}$kHz sind die mit $1/\tau^2$ normierten Werte.

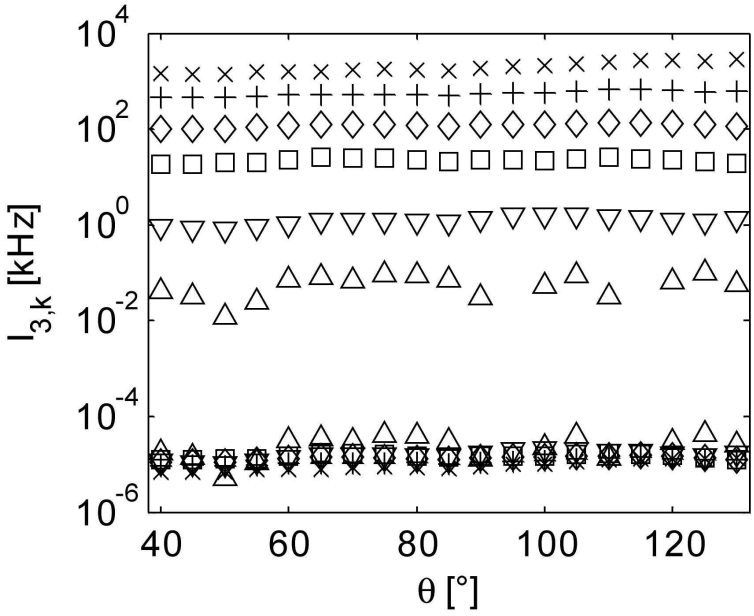


Abbildung 5.24: Mit den Streuanteilen $R_3(\vec{q})$ abgeschätzte experimentelle Dreifachstreuungsintensitäten der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm korrigiert für das Streuvolumen und den Weg des Lichtes durch die Probe. Mit den unterschiedlichen Transmissionen $T_r = 90\%$ ($\triangle$), $T_r = 71\%$ ($\bigtriangledown$), $T_r = 40\%$ ($\square$), $T_r = 19\%$ ($\diamond$), $T_r = 5.3\%$ ($+$) und $T_r = 0.9\%$ ($\times$). Die Intensitäten bei $10^{-5}$kHz sind die mit $1/\tau^3$ normierten Werte.

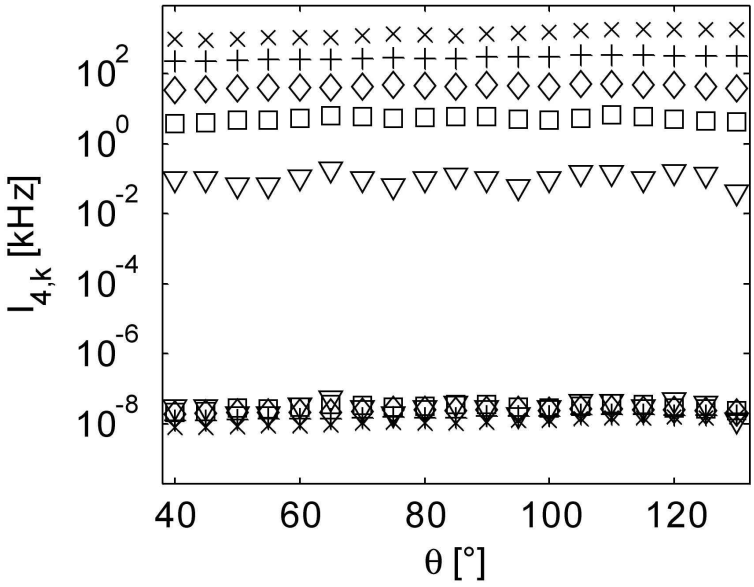


Abbildung 5.25: Mit den Streuanteilen $R_4(\vec{q})$ abgeschätzte experimentelle Vierfachstreuungsintensitäten der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm korrigiert für das Streuvolumen und den Weg des Lichtes durch die Probe. Mit den unterschiedlichen Transmissionen $T_r = 71\%$ ($\bigtriangledown$), $T_r = 40\%$ ($\square$), $T_r = 19\%$ ($\diamond$), $T_r = 5.3\%$ ($+$) und $T_r = 0.9\%$ ($\times$). Die Intensitäten bei $10^{-8}$kHz sind die mit $1/\tau^4$ normierten Werte.

## 5.3 Auswertung der Dynamischen Lichtstreuung der Latex-Proben

In diesem Abschnitt wird die Auswertung der Simulationen der dynamischen Lichtstreuung der Latex-Proben beschrieben und abschließend mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben wird die dynamische Lichtstreuung nach zwei unterschiedlichen Methoden simuliert. Zunächst wird die Dynamik der Lichtstreuung aus den Berechnungen der Statischen Lichtstreuung zu unterschiedlichen Zeitverschiebungen bestimmt. Die Zeitverschiebung wird durch die Veränderung der Streufunktion berücksichtigt; es wird die zeitlich gedämpfte Streufunktion $\sigma(\vec{q}, t)$ aus Gleichung (3.47) eingesetzt. Die Feld-Korrelationsfunktionen der Streuordnung $N$ werden dann mit der folgenden Gleichung berechnet.

$$g_N^{(1)}(\vec{q}, t) = \frac{I_{N,k}(\vec{q}, t)}{I_{N,k}(\vec{q}, 0)}, \tag{5.35}$$

wobei die Intensitäten zuvor für die Winkelabhängigkeit des Streuvolumens und für den Lichtverlust durch den Weg durch die Probe korrigiert werden (siehe Abschnitt 5.2). Für diese Methode werden Simulationsrechnungen verwendet, deren Gesamtzahl der simulierten Photonen für jede Latex-Probe und jede reduzierte Zeitverschiebung $N = 5.6 \cdot 10^8$ beträgt. Für die Simulation der dynamischen Lichtstreuung einer Probe wurde die Rechnung für 42 verschiedene Zeitverschiebungen im Bereich $0 \leq t_{red} \leq 245$ durchgeführt. Dies enspricht einer Gesamtzahl simulierten Photonen von $N \approx 2.4 \cdot 10^{10}$ für jede Latex-Probe. Die Anzahl der Intervalle des Streuwinkels wurde auf $N_\theta = 90$ im Bereich von $0° \leq \theta \leq 180°$ festgelegt. Die höhere Anzahl der Photonen und die größere Winkelauflösung als bei der Auswertung der statischen Lichtstreuung im Abschnitt 5.2 wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Methoden untereinander und mit den Experimenten gewählt. Als zweite Methode zur Simulation der dynamischen Lichtstreuung wird der Ansatz nach Ferrell (siehe 3.2.2) verwendet. Hierfür wird die gleiche Winkelauflösung mit $N_\theta = 90$ für den Bereich $0° \leq \theta \leq 180°$ verwendet. Es sind jedoch im Vergleich zu obiger Methode nur $N = 2 \cdot 10^9$ Photonen simuliert worden.
Im Folgenden werden die Methoden als *brute-force-* und Ferrell-Methode bezeichnet.

### 5.3.1 Simulation der Dynamik der Einfachstreuung

Zunächst wird hier die Auswertung der *brute-force*-Methode für die Dynamik der Einfachstreuung beschrieben und dann mit den Ergebnissen der Ferrell-Methode und den experimentellen Ergebnissen verglichen. Die Auswertung der Simulationen und der experimentellen Daten sollte auf den Wert der Diffusionskonstanten führen, der sich aus der Stokes-Einstein-Gleichung (2.76) ergibt. Die Diffusionskonstante der PS-Latex-Partikel mit dem Radius $a = 56\text{nm}$ in Wasser bei der Temperatur $T = 295.16\text{K}$, an der die Proben gemessen wurden, ergibt mit der Viskosität $\eta = 0.9545\text{cP}$ des Wasser bei dieser Temperatur [89], $D = 4.04 \cdot 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$.

In Abbildung 5.26 sind Einfachstreuungsintensitäten für unterschiedliche Zeitverschiebungen dargestellt, die mit der *brute-force*-Methode simuliert wurden. Die Intensitäten wurden für die Winkelabhängigkeit des Streuvolumens und für den Weg durch die Probe mit der zeitabhängigen Turbidität $\tau(t)$ korrigiert. Das hier verwendete Einfachstreuungsvolumen entspricht nicht dem in Abschnitt 5.2 verwendeten. Da hier eine höhere Winkelauflösung als in der dortigen Rechnung benutzt wurde, zeigten sich leichte Abweichungen für die Streuwinkel in der Nähe von $\theta = 0°$ und $\theta = 180°$. Diese Abweichungen sind durch die kreisförmige Apertur des Detektors in der Simulationsrechnung begründet. Um diesen Fehler zu vermeiden wurde das Verhalten des Streuvolumens in der Nähe der extremen Winkel mit Hilfe einer Simulationsrechnung von Latex-Partikeln mit dem hypothetischen Radius $r = 0\text{nm}$ und einer Probe mit der Transmission $T_r = 40\%$ für die Streuwinkel in der Nähe von $\theta = 0°$ bestimmt. Dies Verhalten wird für die großen Streuwinkel symmetrisch zu $\theta = 90°$ angenommen, da sich die effektiven Streuquerschnitte für kleine und große Transmissionen für $\theta < 90°$ nicht unterscheiden und der effektive Streuquerschnitt für Proben mit großer Transmission zu $\theta = 90°$ symmetrisch ist (siehe Abbildung 3.12 in Abschnitt 3.3.6).

Die oberen Datenpunkten ($\circ$) in Abbildung 5.26 stellen die Intensitäten zur Zeitverschiebung $t_{red} = 0$ dar. Der Verlauf entspricht der Winkelabhängigkeit des Streuquerschnitts der Gauß-Näherung ($-$) bis auf den leichten Anstieg bei Winkeln in der Nähe von 180°, der auf der Verkürzung des mittleren Lichtweges durch die Probe beruht (siehe auch Abschnitt 3.3). Die tiefer liegenden Datenpunkte stellen die Simulationsergebnisse der Einfachstreuungsintensitäten für zunehmende Zeitverschiebung $t_{red}$ dar. Die Verläufe geben gut die zunehmende Dämpfung der Streukurven durch den zeit- und winkel-abhängigen Dämpfungsfaktor $\exp\left[-t_{red}(1 - \cos\varphi\cos\theta)\right]$ wieder (s.a. Abschnitt 3.2.2). Die Dämpfung ist für große Winkel stärker als für kleine Winkel, so dass die Werte bei dem Winkel $\theta = 0$ für alle Zeitverschiebungen zusammenfallen. Die Winkelabhängigkeit der Intensitäten entspricht sehr gut den erwarteten Verläufen der zeitabhängigen Streukurven $\sigma\left(\vec{q}, t\right)$, die hier als Kurven dargestellt sind.

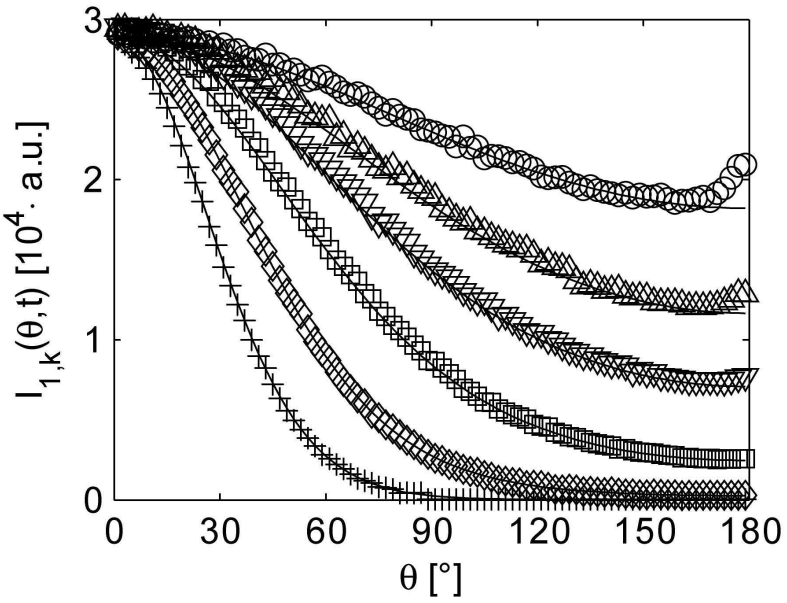


Abbildung 5.26: Mit der *brute-force*-Methode simulierte zeitabhängige Einfachstreuungsintensitäten $I_{1,k}(\theta, t)$ der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ korrigiert für das Streuvolumen und den Weg des Lichtes durch die Probe. Zu den unterschiedlichen reduzierten Zeitverschiebungen $t_{red} = 0$ ($\circ$), $t_{red} = 0.223$ ($\triangle$), $t_{red} = 0.473$ ($\bigtriangledown$), $t_{red} = 1.0$ ($\square$), $t_{red} = 2.12$ ($\diamond$) und $t_{red} = 4.49$ ($+$).

Im nächsten Schritt werden die Werte der Feld-Korrelationsfunktion der Einfachstreuung berechnet. In der Abbildung 5.27 sind die simulierten Einfachstreuungsintensitäten aus Abbildung 5.26 für sechs unterschiedliche Streuwinkel zeitabhängig aufgetragen. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Anpassung der simulierten Intensitäten der jeweiligen Winkel mit der monoexponentiellen Gleichung $y = a_g \exp[-b_g \cdot t_{red}]$ von $t_{red} = 0$ bis die Intensitäten 75% der Anfangsintensität $I_{1,k}(\theta, 0)$ unterschreiten. Die Werte der Intensitäten werden gut durch diesen Zusammenhang repräsentiert, bis auf leichte Streuung der Intensitäten, die daher rühren, dass die Simulationsrechnungen für jede Zeitverschiebung nur mit einer endlichen Zahl von Photonen durchgeführt wurde und die Intensitäten daher statistischen Schwankungen unterliegen. Die so extrapolierten Intensitäten (Amplituden) $a_g = I_{1,ex}(\theta, 0)$ der monoexponentiellen Anpassungen werden in die Gleichung 5.35 eingesetzt um die Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung zu berechnen.

$$g_1^{(1)}(\vec{q}, t) = \frac{I_{1,k}(\vec{q}, t)}{I_{1,ex}(\vec{q}, 0)}. \tag{5.36}$$

Die so berechneten Werte sind in der Abbildung 5.28 winkelabhängig dargestellt. Die Datenpunkte liegen sehr gut auf den Kurven des Dämpfungsfaktors für die unterschiedlichen Zeitverschiebungen $\exp[-t_{red}(1 - \cos\varphi \cos\theta)]$.

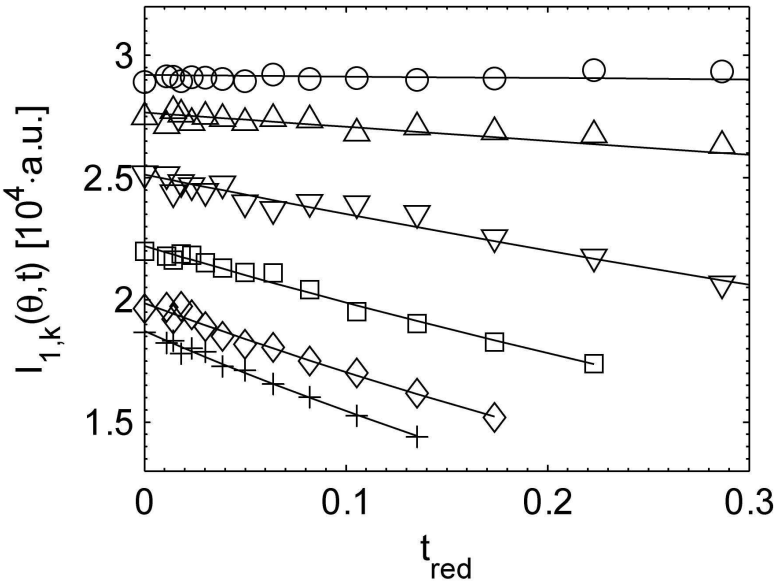


Abbildung 5.27: Mit der *brute-force*-Methode simulierte Intensitäten der Einfachstreuung $I_{1,k}(\theta,t)$ der PS-Latex-Probe mit dem Partikelradius $a = 56$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ zeitabhängig dargestellt. Bei den unterschiedlichen Streuwinkeln $\theta = 11°$ ($\circ$), $\theta = 41°$ ($\triangle$), $\theta = 71°$ ($\triangledown$), $\theta = 101°$ ($\square$), $\theta = 131°$ ($\diamond$) und $\theta = 161°$ ($+$). Die Kurven stellen die Extrapolation der Intensitäten auf $t_{red} = 0$ mit der Gleichung $y = a_g \exp[-b_g \cdot t_{red}]$ dar.

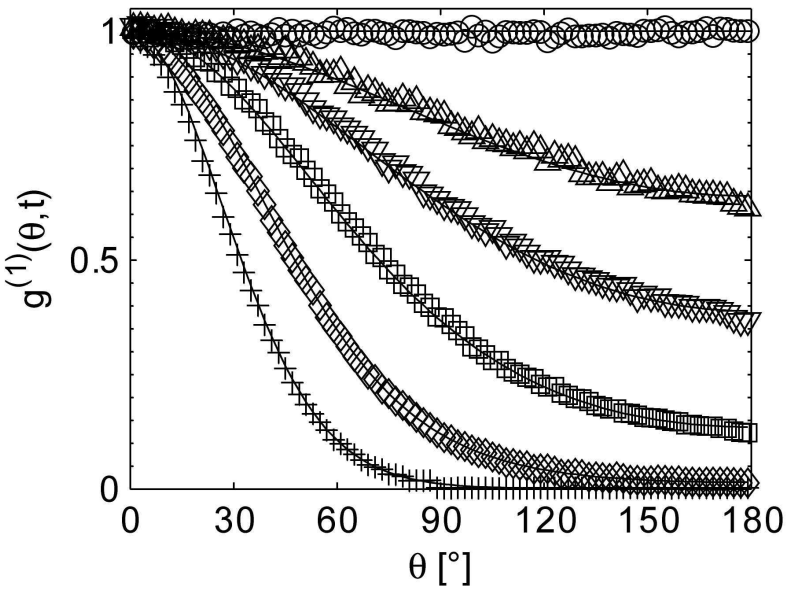


Abbildung 5.28: Mit der *brute-force*-Methode simulierte Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuungsintensitäten $g^{(1)}(\theta,t)$ der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ winkelabhängig dargestellt. Zu den unterschiedlichen reduzierten Zeitverschiebungen $t_{red} = 0$ ($\circ$), $t_{red} = 0.223$ ($\triangle$), $t_{red} = 0.473$ ($\triangledown$), $t_{red} = 1.0$ ($\square$), $t_{red} = 2.12$ ($\diamond$) und $t_{red} = 4.49$ ($+$). Die dazugehörigen Dämpfungsfaktoren $\exp[-t_{red}(1 - \cos\varphi\cos\theta)]$ sind als Kurven dargestellt.

Die Simulation der dynamischen Lichtstreuung der Latex-Proben mit der Ferrell-Methode beruht auf der Zählung der Häufigkeiten $A_i$ der auftretenden reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma_i^*$ sortiert nach dem Streuwinkel $\theta$ und der Streuordnung $N$ (siehe Abschnitt 3.2.2). Die Skala für die Zählung der Abklingkonstanten wurde logarithmisch unterteilt, da so die bei kleinen Streuwinkeln auftretenden Größen von $\Gamma_i^*$ und die Werte für die höheren Streuordnungen in einer befriedigender Genauigkeit dargestellt werden können. Die logarithmische Unterteilung der Intervalle für $\Gamma_i^*$ erfordert eine Berücksichtigung der Intervall-Breiten in der Berechnung der relativen Häufigkeits-Verteilung und der Mittelwerte der Verteilungen. Die gezählten Häufigkeiten $H(\Gamma_i^*)$ werden zunächst auf die jeweilige Intervallbreite $\Delta\Gamma_i^*$ normiert

$$H_b(\Gamma_i^*) = \frac{H(\Gamma_i^*)}{\Delta\Gamma_i^*}. \tag{5.37}$$

Die relative Häufigkeitsverteilung $H_n(\Gamma_i^*)$ der reduzierten Abklingkonstanten ergibt sich mit folgender Beziehung

$$H_n(\Gamma_i^*) = \frac{1}{A_H} H_b(\Gamma_i^*) \quad \text{mit} \quad A_H = \sum_i H_b(\Gamma_i^*)\,\Delta\Gamma_i^*. \tag{5.38}$$

In Abbildung 5.29 sind auf diese Weise berechnete relative Häufigkeitsverteilungen für den Streuwinkel $\theta = 71°$ der reduzierten Abklingkonstanten der Einfachstreuung (strichpunktiert) und der Doppelstreuung (-) der Latex-Probe mit dem Partikelradius $a = 56\text{nm}$ und der Transmission $T_r = 40\%$ dargestellt. Für die Einfachstreuung sind die reduzierten Abklingkonstanten in nur zwei $\Gamma^*$-Intervallen zu finden*. Für die doppelt gestreuten Photonen ergibt sich dagegen eine breite Verteilung der Häufigkeiten der reduzierten Abklingkonstanten (durchgezogene Linien). Mit Hilfe der Gleichung (3.66) kann aus der Häufigkeitsverteilung die dazugehörige Feld-Korrelationsfunktion berechnet werden.

*Es werden in Abhängigkeit von der Größe der Apertur und des Streuwinkelbereiches für $\theta = 71°$, entsprechend der Winkelauflösung $N_\theta = 90$, in diesem Bereich alle Photonen mit Streuwinkeln innerhalb $\theta \pm \Delta\theta/2$ mit $\Delta\theta = 180°/N_\theta = 2°$ gezählt, so dass auch für die Einfachstreuung ein zwar relativ schmaler Wertebereich und kein scharfer Peak ausgegeben wird.

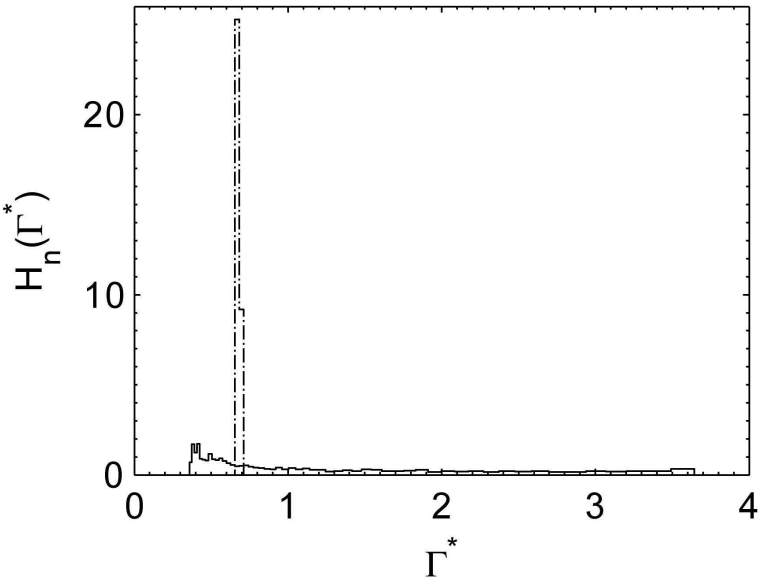


Abbildung 5.29: Mit der Ferrell-Methode simulierte relative Häufigkeitsverteilungen der reduzierten Abklingkonstanten der Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung (strichpunktierte Linien) und der Doppelstreuung (durchgezogene Linien) der PS-Latex Probe mit $a = 56$nm und $T_r = 40\%$ bei dem Streuwinkel $\theta = 71°$.

Die Ergebnisse der beiden Methoden für die simulierten Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung werden in Abbildung 5.30 für sechs unterschiedliche Winkel zusammen zeitabhängig dargestellt. Es kann festgestellt werden, dass für die Simulation der Dynamik der Einfachstreuung die beiden verwendeten Methoden gut miteinander übereinstimmen, wie schon in Abschnitt 3.2.2 vermutet wurde. Mit der logarithmischen Einteilung der $y$-Achse ergeben sich geradlinige Verläufe der Feld-Korrelationsfunktionen. Dies entspricht dem Verhalten einer monoexponentiellen Funktion.
Für die Abklingkonstanten $\Gamma$ der Feld-Korrelationsfunktion der Einfachstreuung gilt der Zusammenhang mit der Diffusionskonstanten $\Gamma = D \cdot q^2$ (siehe Abschnitt 2.2.1). Aus diesem Zusammenhang folgend fallen die Kurven zusammen, wenn der Logarithmus von $g^{(1)}(\theta, t)$ durch das Quadrat des Streuvektors $q^2$ geteilt wird. Dieses Verhalten zeigt sich bei dieser Auftragung der Ergebnisse beider Methoden für $\log[g^{(1)}]/q^2$ in der Abbildung 5.30. Alle simulierten Werte außer den Werten der *brute-force*-Methode für $\theta = 11°$ ($\circ$) und $\theta = 41°$ ($\triangle$) liegen auf der Geraden. Für kleine Winkel sind die Werte von $q^2$ so klein, dass die statistischen Schwankungen der einzelnen Simulationsrechnungen zu stark durch den Faktor $1/q^2$ betont werden. Bei größeren Winkeln fallen diese Schwankungen nicht ins Gewicht, da die Werte von $1/q^2$ kleiner werden. Die Steigung der Geraden in Abbildung 5.30 entspricht übrigens gut dem Wert $-1/(2k^2) = -2.86 \cdot 10^{-11}\text{cm}^2$ der aus dem Zusammenhang (5.39) für die Dynamik der Einfachstreuung zu erwarten ist.

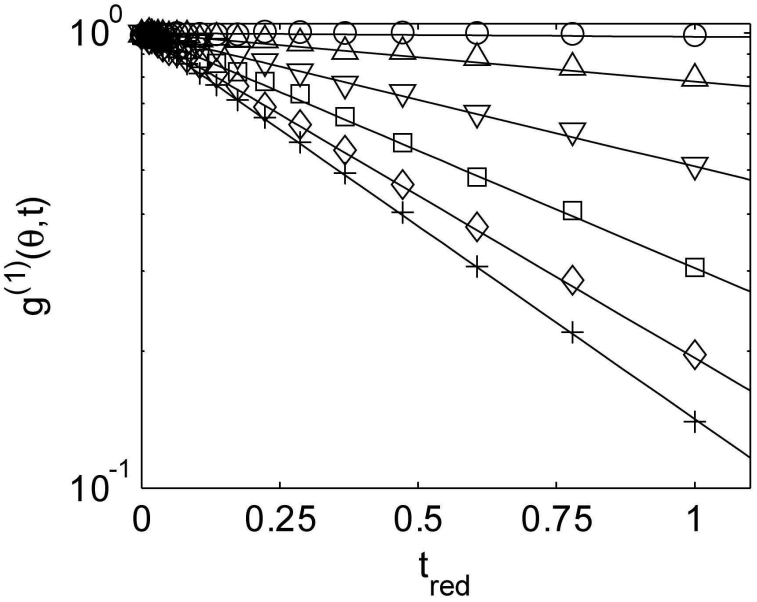


Abbildung 5.30: Mit der *brute-force*-Methode simulierte Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung $g^{(1)}(\theta, t)$ der PS-Latex-Probe mit dem Partikelradius $a = 56$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ zeitabhängig dargestellt. Bei den unterschiedlichen Streuwinkeln $\theta = 11°$ ($\circ$), $\theta = 41°$ ($\triangle$), $\theta = 71°$ ($\bigtriangledown$), $\theta = 101°$ ($\square$), $\theta = 131°$ ($\diamond$) und $\theta = 161°$ ($+$). Die durchgezogenen Linien stellen die mit der Ferrell-Methode simulierten Feld-Korrelationsfunktionen bei den gleichen Streuwinkeln dar.

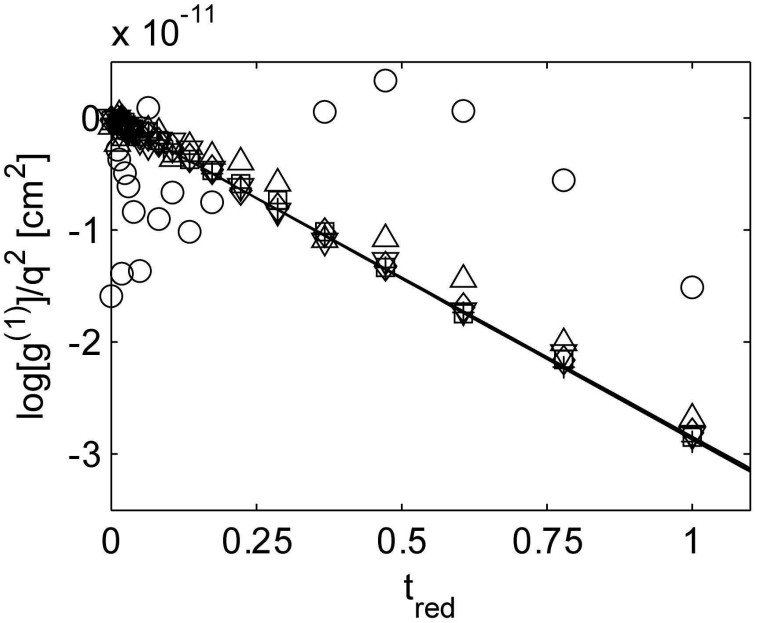


Abbildung 5.31: Auf $q^2$ skalierte simulierte Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung $g^{(1)}(\theta, t)$ der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ zeitabhängig dargestellt. Bei den unterschiedlichen Streuwinkeln $\theta = 11°$ ($\circ$), $\theta = 41°$ ($\triangle$), $\theta = 71°$ ($\bigtriangledown$), $\theta = 101°$ ($\square$), $\theta = 131°$ ($\diamond$) und $\theta = 161°$ ($+$). Die Datenpunkte stellen die Ergebnisse der *brute-force*-Methode dar. Die durchgezogenen Linien stellen die Ergebnisse der Ferrell-Methode bei gleichen Streuwinkeln dar.

$$
\begin{aligned}
g^{(1)}(q,t) &= \exp[-q^2 Dt] = \exp[-2k^2 Dt(1-\cos\varphi\cos\theta)] \\
&\quad \text{mit} \quad q^2 = 2k^2(1-\cos\varphi\cos\theta) \quad \text{und} \quad t_{red} = 2k^2 Dt \\
&= \exp[-t_{red}(1-\cos\varphi\cos\theta)] \qquad |\log(\quad) \,| : q^2 \\
\frac{\log(g^{(1)}(q,t))}{q^2} &= -\frac{1}{2k^2}\cdot t_{red}. \qquad (5.39)
\end{aligned}
$$

In den Abbildungen 5.32 und 5.33 sind die experimentellen normierten Feld-Korrelationsfunktionen $g_n(\theta,t)$ der Einfachstreuung (Berechnung siehe Abschnitt 3.1) und die auf $q^2$ skalierten Werte der Feld-Korrelationsfunktionen $\log[g_n^{(1)}]/q^2$ gegen die Verschiebungszeit $t$ aufgetragen. Zum Vergleich mit den Simulationen sei bemerkt, dass unter den gewählten experimentellen Bedingungen für die Partikel mit dem Radius $a = 56$nm der reduzierten Zeit $t_{red} = 1$ die absolute Verschiebungszeit $t = 0.7068$ms entspricht. Die Verläufe der simulierten Daten entsprechen sehr gut den experimentellen Ergebnissen der Dynamik der Einfachstreuung.

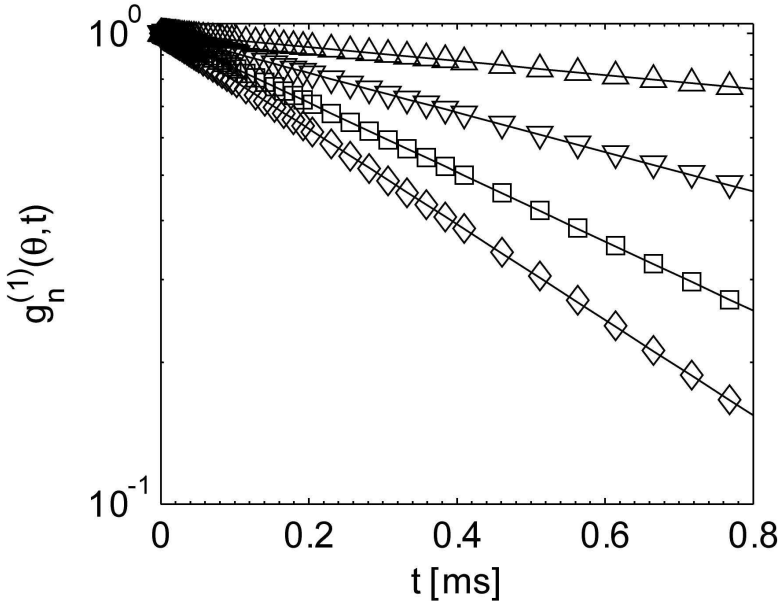


Abbildung 5.32: Experimentelle normierte Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung $g_n^{(1)}(\theta,t)$ der PS-Latex-Probe mit dem Partikelradius $a = 56$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ zeitabhängig dargestellt. Bei den unterschiedlichen Streuwinkeln $\theta = 40°$ ($\triangle$), $\theta = 70°$ ($\triangledown$), $\theta = 100°$ ($\square$)und $\theta = 130°$ ($\diamond$).

Um diese Übereinstimmung genauer zu untersuchen werden die simulierten Feld-Korrelationsfunktionen mit dem gleichen Verfahren ausgewertet mit dem die experimentellen Daten üblicherweise ausgewertet werden [9]. Hierzu werden die Feld-Korrelationsfunktionen mit der Gleichung $y = a_g \exp[-\Gamma t]$ angepasst.
Die in den Simulationen verwendeten reduzierten Verschiebungszeiten $t_{red}$ werden zuvor mit der theoretisch erwarteten Diffusionskonstante $D = 4.04 \cdot 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ in absolute

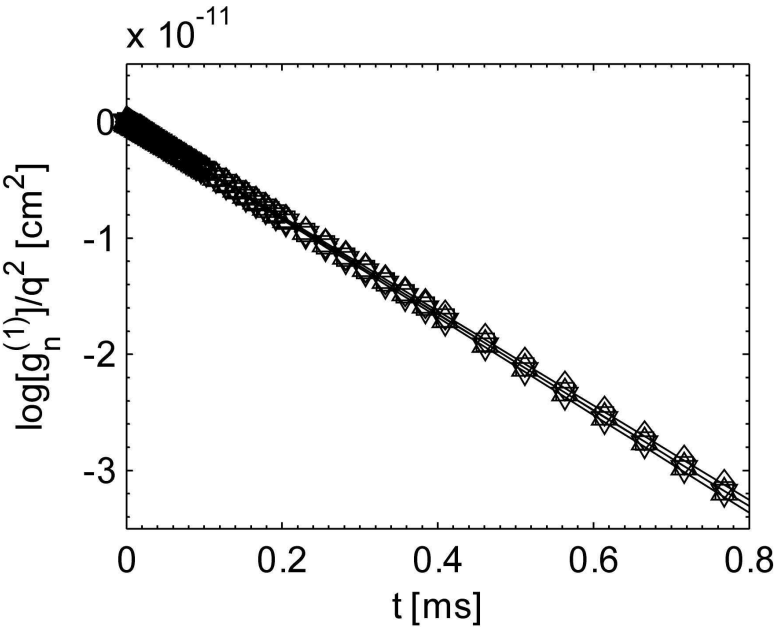


Abbildung 5.33: Auf $q^2$ skalierte und normierte experimentelle Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung $g_n^{(1)}(\theta, t)$ der PS-Latex-Probe mit dem Partikelradius $a = 56$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ zeitabhängig dargestellt. Bei den unterschiedlichen Streuwinkeln $\theta = 40°$ ($\triangle$), $\theta = 70°$ ($\triangledown$), $\theta = 100°$ ($\square$)und $\theta = 130°$ ($\diamond$).

Verschiebungszeiten $t$ mit der Beziehung $t = t_{red}/(2k^2D)$ umgerechnet. Zur Bestimmung der Abklingkonstanten $\Gamma$ der simulierten Feld-Korrelationsfunktionen werden nur Wertepaare verwendet bis $g^{(1)}(\theta, t)$ die Grenze von 2% des Anfangswertes unterschreitet. Für die experimentellen Feld-Korrelationsfunktionen liegt diese Grenze bei 25% [†], um das Rauschen für große Verschiebungszeiten der Kreuzkorrelationsfunktionen von der Auswertung auszuschließen. Die so bestimmten Abklingkonstanten sind in Abbildung 5.34 gegen das Quadrat des Streuvektors $q^2$ aufgetragen. Es ergibt sich ein geradliniger Verlauf mit der Steigung $D$, dem Wert der Diffusionskonstanten, wie durch den Zusammenhang $\Gamma = Dq^2$ zu erwarten ist. Für große $q^2$ Werte zeigen sich Stufen in der Auftragung der Abklingkonstanten der Ferrell-Methode (durchgezogene Linien), da bei dieser Methode die Einteilung der Intervalle der reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma^*$ logarithmisch ist und hier zunehmend unterschiedliche Werte von $\Gamma^*$ in den selben Intervall einsortiert werden. Der Verlauf der $\Gamma$-Werte der *brute-force*-Methode für kleine $q^2 < 2.8 \cdot 10^{10}/\text{cm}^2$ ($\theta < 80°$) entspricht dem Verlauf der Werte der Ferrell-Methode und wird dann für größere $q^2$ etwas flacher. In der Nähe von $q^2 \approx 7 \cdot 10^{10}/\text{cm}^2$ ($\theta \approx 180°$) zeigt sich ein etwas steilerer Anstieg der $\Gamma$-Werte, der auf die Verkürzung des mittleren Weges durch die Probe für Streuwinkel $\theta \to 180°$ für große Turbiditäten zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 3.3)[‡].

[†]Dieser Wert scheint sehr groß, aber diese Grenze entspricht bei der Intensitäts-3D-Kreuzkorrelationsfunktion 5% der Amplituden von $g^{(2)} - 1$. Diese Amplituden werden für große Turbiditäten sehr klein.

[‡]Die zeitabhängigen Turbiditäten werden für größere Zeitverschiebungen kleiner, so dass die Korrektur für den Weg durch die Probe $\exp[l\,\tau]$ auch kleiner wird. Durch diesen Effekt wird das Abklingen der Feld-

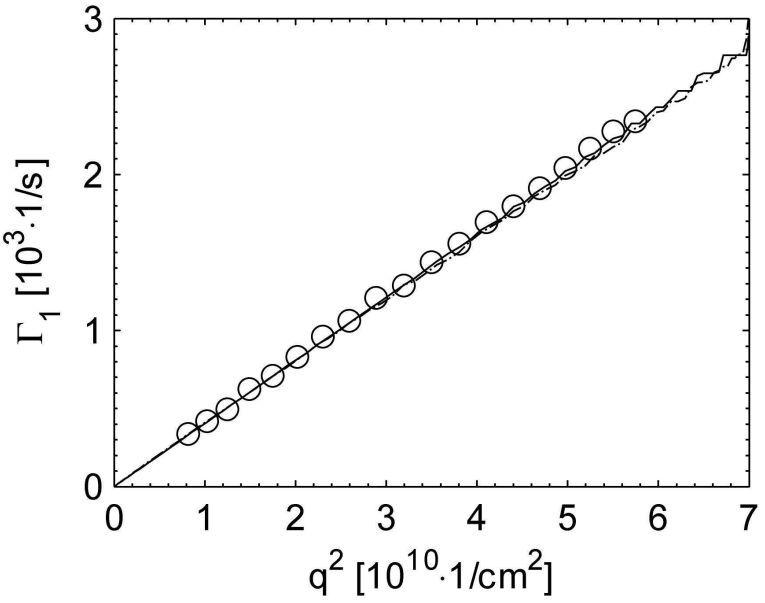


Abbildung 5.34: Vergleich der Ergebnisse der Anpassung der Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung mit der Gleichung $y = a_g \cdot \exp[-\Gamma t]$. Aufgetragen sind die Abklingkonstanten der Simulation mit der *brute-force*-Methode (strichpunktierte Kurve) und der Ferrell-Methode (durchgezogenene Kurve) und der experimentellen Daten (∘).

Aus den für jeden Streuwinkel bestimmten Abklingkonstanten werden die Werte der anscheinenden Diffusionskonstante berechnet. Die gemittelten Ergebnisse[§] sind in der Tabelle 5.3 für die experimentellen Daten und die beiden Simulations-Methoden eingetragen. Für die experimentellen Feld-Korrelationsfunktionen ergeben sich mit der Stokes-Einstein-Beziehung (2.76) die Radien der Partikel, die ebenfalls in der Tabelle 5.3 eingetragen sind. Die Mittelwerte der anscheinenden Diffusionskonstanten $\langle D \rangle$ der beiden Simulations-Methoden liegen sehr nah beim theoretischen Wert, wobei die Ergebnisse der Ferrell-Methode kleinere Standardabweichungen von unter 1% aufweisen als die Ergebnisse der *brute-force*-Methode mit bis zu 2%.

Korrelationsfunktionen für große Streuwinkel $\theta \to 180°$ beschleunigt, so dass die Abklingkonstanten scheinbar größer werden.

[§]Bei der Mittelung der Werte der Ferrell-Methode wurden der Streuwinkel $\theta = 1°$ nicht berücksichtigt. Bei der Mittelung der Werte der *brute-force*-Methode wurden die Streuwinkel $\theta \leq 3°$ nicht berücksichtigt. Hier entstehen zu große Fehler durch den Beitrag aller einfach-gestreuten Photonen des Streuwinkelbereichs $\Delta\theta$. Die Feld-Korrelationsfunktionen bei größeren Streuwinkeln sind dadurch nur geringfügig beeinflusst. Für große Turbiditäten wurden ebenfalls die Streuwinkel in der Nähe von $\theta = 180°$ nicht berücksichtigt (siehe Fußnote ‡ in diesem Abschnitt).

| Transmission $T_r$ [%] | Ferrell $\langle D \rangle$ [$10^{-8}$cm$^2$/s] | *brute-force* $\langle D \rangle$ [$10^{-8}$cm$^2$/s] | Experiment $\langle D \rangle$ [$10^{-8}$cm$^2$/s] | exp. Radius $\langle a \rangle$ [nm] |
|---|---|---|---|---|
| 97 | $4.04 \pm 0.03$ | $4.06 \pm 0.09$ | $4.05 \pm 0.04$ | $55.9 \pm 0.6$ |
| 90 | $4.04 \pm 0.03$ | $4.03 \pm 0.05$ | $4.08 \pm 0.04$ | $55.5 \pm 0.5$ |
| 71 | $4.04 \pm 0.03$ | $4.10 \pm 0.04$ | $4.09 \pm 0.07$ | $55.4 \pm 1.0$ |
| 40 | $4.04 \pm 0.03$ | $4.05 \pm 0.08$ | $4.10 \pm 0.05$ | $55.2 \pm 0.7$ |
| 19 | $4.04 \pm 0.03$ | $3.92 \pm 0.07$ | $4.13 \pm 0.08$ | $54.9 \pm 1.0$ |
| 5.3 | $4.04 \pm 0.03$ | $4.02 \pm 0.12$ | $4.16 \pm 0.06$ | $54.5 \pm 0.8$ |
| 0.9 | $4.04 \pm 0.03$ | $4.24 \pm 0.12$ | $4.19 \pm 0.26$ | $54.2 \pm 3.6$ |

Tabelle 5.3: Gemittelte Ergebnisse der Anpassung der Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung für die anscheinenden Diffusionskonstanten aller Proben der Latex-Partikel mit dem Radius $a = 56$nm.

Abschließend ist festzustellen, dass die Auswertung der experimentellen Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachsstreuung mit großer Genauigkeit auf den Radius der Partikel führt, der vom Hersteller angegeben wurde $a = (56 \pm 0.8)$nm (siehe Abschnitt 4.1.1). Die stetige Abnahme der experimentell bestimmten Radien mit steigender Turbidität wird auf den steigenden Beitrag der Mehrfachstreuung zur Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktion zurückgeführt. Dieser Beitrag kann maximal 2.6% betragen für Proben mit sehr großer Turbidität [79]¶. Beide Simulationsmethoden geben gut die Eigenschaften der experimentellen Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung wieder, wobei die *brute-force*-Methode leichte Schwächen bei Streuwinkeln in der Nähe von 0° und 180° zeigt. Die Mittelwerte der scheinbaren Diffusionskonstanten beider Methoden liegen nahe bei dem theoretisch erwarteten Wert der Diffusionkonstanten, wobei wiederum die Standardabweichung der scheinbaren Diffusionskonstanten der *brute-force*-Methode größer ist.

¶Dieser Betrag wurde von Aberle für den Elevationswinkel der Detektoren $\varphi = 1.2°$ abgeschätzt. Dieser Wert entspricht ungefähr dem Wert für diesen Aufbau $\varphi \approx 1.1°$ (siehe Abschnitt 3.1).

### 5.3.2 Simulation der Dynamik der Mehrfachstreuung

In diesem Abschnitt werden dem Ablauf des vorherigen Abschnitts folgend, zunächst die Ergebnisse der Auswertung der beiden Simulationsmethoden für die Dynamik der Doppelstreuung miteinander verglichen. Um die Abhängigkeit der Dynamik der Doppelstreuung von der Turbidität $\tau$ und der Größe der streuenden Partikel eingehender zu betrachten, werden Simulationsergebnisse der Ferrell-Methode für andere Partikelgrößen gezeigt. Als ein Beispiel für höhere Streuordnungen sind die Ergebnisse der Ferrell-Methode für die Dynamik der Dreifachstreuung für eine Partikelgröße aufgeführt. Da die Dynamik der Doppelstreuung nicht aus den Experimenten zugänglich ist, werden hier auch die Ergebnisse der beiden Simulationsmethoden für die Dynamik der Mehrfachstreuung vorgestellt und mit den experimentellen Daten verglichen. Die Dynamik der Mehrfachstreuung kann aus den experimentellen Feld-Autokorrelationsfunktionen und Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktionen berechnet werden [9].

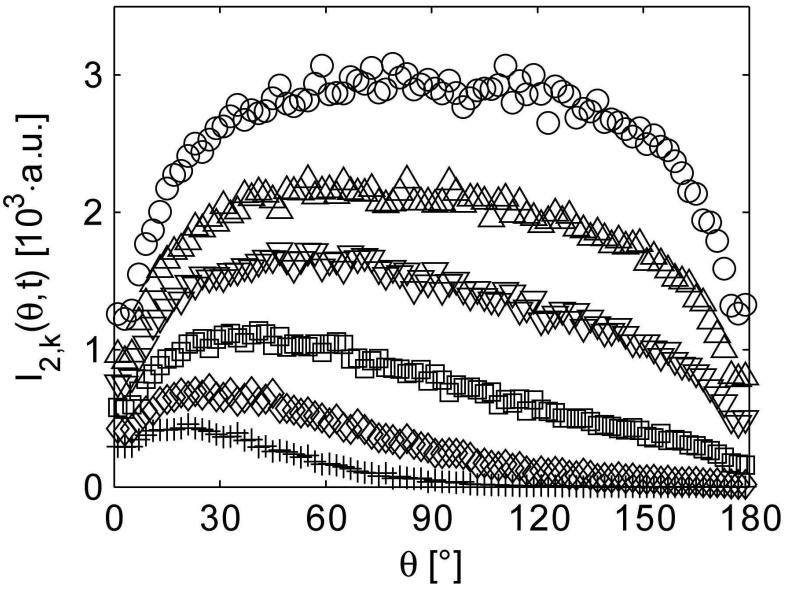


Abbildung 5.35: Mit der *brute-force*-Methode simulierte zeitabhängige Doppelstreuungsintensitäten $I_{2,k}(\theta, t)$ der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ korrigiert für das Streuvolumen und den Weg des Lichtes durch die Probe. Zu den unterschiedlichen reduzierten Zeitverschiebungen $t_{red} = 0$ ($\circ$), $t_{red} = 0.223$ ($\triangle$), $t_{red} = 0.473$ ($\triangledown$), $t_{red} = 1.0$ ($\square$), $t_{red} = 2.12$ ($\diamond$) und $t_{red} = 4.49$ ($+$).

Abbildung 5.35 zeigt die Winkelabhängigkeit der Doppelstreuungsintensitäten $I_{2,k}(\theta, t)$ die mit der *brute-force*-Methode berechnet wurden. Diese Intensitäten wurden zuvor für die Winkelabhängigkeit des Streuvolumens der Einfachstreuung und für den Intensitätsverlust durch die zeitabhängige Turbidität auf der mittleren Weglänge der Einfachstreuung durch die Probe korrigiert. Diese Korrekturen sind zumindest für mittlere Streuwinkel $30° \leq \theta \leq 150°$ ausreichend genau (siehe Abschnitt 5.2.3). Die korrigierten Doppel-

streuungsintensitäten fallen zu den Streuwinkeln $\theta = 0°$ und $\theta = 180°$ hin ab, da hier die Streuvolumen-Korrektur der Einfachstreuung angewendet wurde. Aufgrund der nicht so stark ausgeprägten Winkelabhängigkeit des Streuvolumens der Doppelstreuung im Vergleich zur Einfachstreuung, sind die Doppelstreuungsintensitäten in diesen Bereichen zu stark nach unten korrigiert. Für die Intensitäten $I_{2,k}(\theta, 0)$ mit der reduzierten Zeitverschiebung $t_{red} = 0$ ist der Verlauf nahezu symmetrisch zum Streuwinkel $\theta = 90°$. Für größer werdende Zeitverschiebungen wird der Verlauf zunehmend unsymmetrisch, die Werte für größere Streuwinkel klingen schneller ab.

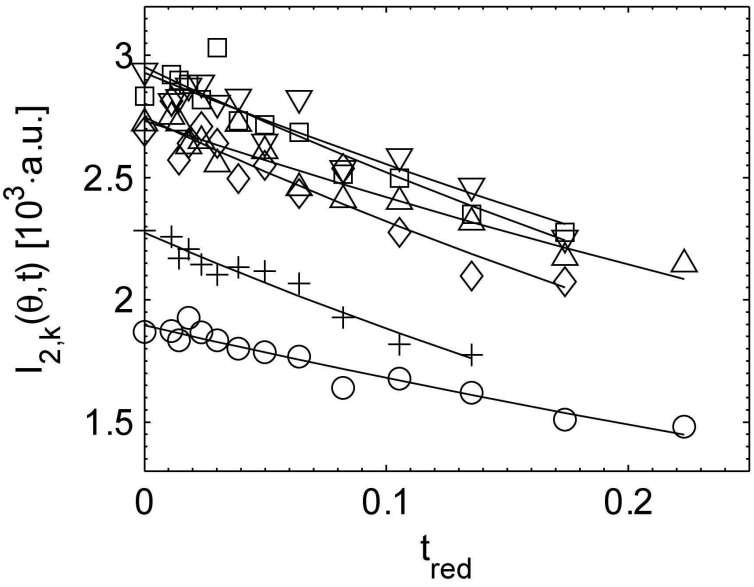


Abbildung 5.36: Mit der *brute-force*-Methode simulierte Intensitäten der Doppelstreuung $I_{2,k}(\theta, t)$ der PS-Latex-Probe mit dem Partikelradius $a = 56$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ zeitabhängig dargestellt. Bei den unterschiedlichen Streuwinkeln $\theta = 11°$ ($\circ$), $\theta = 41°$ ($\triangle$), $\theta = 71°$ ($\triangledown$), $\theta = 101°$ ($\square$), $\theta = 131°$ ($\diamond$) und $\theta = 161°$ ($+$). Die Kurven stellen die Extrapolation der Intensitäten mit der Gleichung $y = a_g \exp[-b_g \cdot t_{red}]$ dar.

Dem Verfahren der *brute-force*-Methode für die Einfachstreuung folgend werden zur Bestimmung der Feld-Korrelationsfunktionen nun die Werte der Doppelstreuungsintensitäten zeitabhängig ausgewertet, um auf die reduzierte Zeitverschiebung $t_{red} = 0$ zu extrapolieren. Dies geschieht mit der monoexponentiellen Gleichung $y = a_g \exp[-b_g \cdot t_{red}]$. Für die Extrapolation werden nur Wertepaare berücksichtigt von $t_{red} = 0$ bis die Intensitäten 75% der Anfangsintensitäten $I_{2,k}(\theta, 0)$ unterschreiten. Diese Wertepaare und deren Anpassung mit dem monoexponentiellen Zusammenhang sind für sechs Streuwinkel in Abbildung 5.36 dargestellt. Die Werte streuen für die unterschiedlichen Winkel unterschiedlich stark um die als durchgezogene Linien dargestellte monoexponentielle Anpassung. Die Verläufe werden dennoch gut repräsentiert. Die im Vergleich zur entsprechenden Darstellung der Einfachstreuungsintensitäten in Abbildung 5.27 stärkere Streuung der Doppelstreuungsintensitäten kann durch die ungefähr um Faktor zehn kleinere Photonenzahl erklärt wer-

den. Für kleinere Photonenzahlen treten größere statistische Schwankungen auf. Die auf diese Weise extrapolierten Intensitäten $a_g = I_{2,ex}(\theta, 0)$ werden zur Berechnung der Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung $g_2^{(1)}(\theta, t)$ in folgende Gleichung eingesetzt

$$g_2^{(1)}(\theta, t) = \frac{I_{2,k}(\theta, t)}{I_{2,ex}(\theta, 0)}. \tag{5.40}$$

In Abbildung 5.37 sind für sechs verschiedene Zeitverschiebungen diese Werte winkelabhängig dargestellt. Für kleine Zeitverschiebungen ist das Abklingen der Feld-Korrelationsfunktionen nur schwach winkelabhängig, für größere Zeitverschiebungen ab $t_{red} = 2.12$ ($\diamond$) wird die Winkelabhängigkeit stärker.

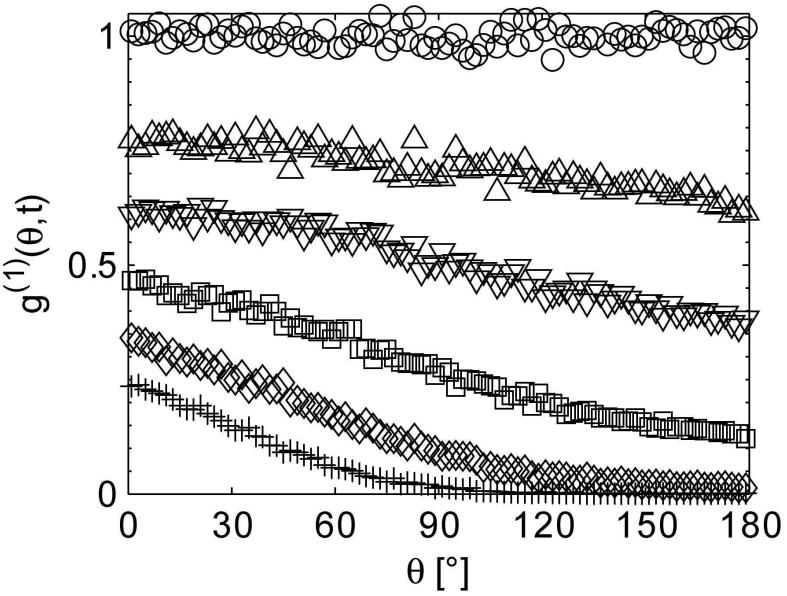


Abbildung 5.37: Mit der *brute-force*-Methode simulierte Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuungsintensitäten $g^{(1)}(\theta, t)$ der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ winkelabhängig dargestellt. Zu den unterschiedlichen reduzierten Zeitverschiebungen $t_{red} = 0$ ($\circ$), $t_{red} = 0.223$ ($\triangle$), $t_{red} = 0.473$ ($\triangledown$), $t_{red} = 1.0$ ($\square$), $t_{red} = 2.12$ ($\diamond$) und $t_{red} = 4.49$ ($+$).

Bevor die Ergebnisse für die Dynamik der Doppelstreuung hier gezeigt werden, sollen hier eingehender die auftretenden reduzierten Abklingkonstanten bei der Doppelstreuung betrachtet werden. Ein Doppelstreuungsprozess setzt sich aus den beiden Streuwinkeln $\theta_i$ und $\theta_j$ zusammen. Für einen Streuprozess ist die reduzierte Abklingkonstante $\Gamma^*$ durch Gleichung $\Gamma^* = q^{*2} = 1 - \cos\varphi \cos\theta$ gegeben. Zur Veranschaulichung der Zusammenhänge werden zunächst nur Streuprozesse in der Streuebene betrachtet, so dass $\varphi = 0$ ist. Für die Vorwärtsstreuung ist mit $\theta = 0$ die reduzierte Abklingkonstante ebenfalls gleich null. Für größer werdende Streuwinkel $\theta$ nehmen die Werte der reduzierten Abklingkonstante $\Gamma^*$ zu und erreichen bei $\theta = 180°$ das Maximum von $\Gamma^* = 2$.

Für einen Doppelstreuprozess ist die reduzierte Abklingkonstante $\Gamma_2^* = \Gamma_i^* + \Gamma_j^*$ die Summe der einzelnen reduzierten Abklingkonstanten (siehe auch Abschnitt 3.2.2) und hat somit den Wertebereich $0 \leq \Gamma_2^* \leq 4$. Wird unter dem Detektionswinkel $\theta_2$ der Doppelstreuungsprozess beobachtet sind verschiedene Kombinationen der einzelnen Streuwinkel $\theta_i$ und $\theta_j$ mit $\Gamma_i^*$ und $\Gamma_j^*$ möglich. Die minimalen und maximalen Werte der reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma_2^*$ in Abhängigkeit vom Detektionswinkel $\theta_2$ ergeben sich für $\theta_i = \theta_j = \theta_2/2$ (Minimum) und $\theta_i = \theta_j = 180° - \theta_2/2$ (Maximum). In Abbildung 5.38 sind diese beiden Extrema skizziert.

$$\Gamma_{2,min}^*(\theta_2) = 2 - 2\cos(\theta_2/2) \quad \text{und} \quad \Gamma_{2,max}^*(\theta_2) = 2 - 2\cos(\pi - \theta_2/2) \tag{5.41}$$

Die Pfadlänge des Lichtes durch die Probe ist für das in Abbildung 5.38 skizzierte Minimum der reduzierten Abklingkonstante kleiner oder gleich der Pfadlänge durch das Streuzentrum $r_0$. Die Pfadlänge des Lichtes für das Maximum von $\Gamma_2^*$ ist größer oder gleich der Pfadlänge durch das Streuzentrum $r_0$. Man kann also annehmen, dass im Mittel die Pfadlängen des Lichtes für kleine reduzierte Abklingkonstanten der Doppelstreung $\Gamma_2^*$ kleiner sind als im Mittel für große reduzierte Abklingkonstanten der Doppelstreung $\Gamma_2^*$. Eine große Turbidität der Probe würde folglich die Häufigkeiten kleinerer reduzierter Abklingkonstanten erhöhen. Der Streuquerschnitt der Partikel hat gleichfalls einen Effekt auf die Häufigkeitsverteilung der reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma_2^*$. Je größer der Radius der Partikel ist, desto mehr werden kleine Streuwinkel gegenüber großen Streuwinkeln betont (siehe auch Abbildung 2.5 in Abschnitt 2.1).

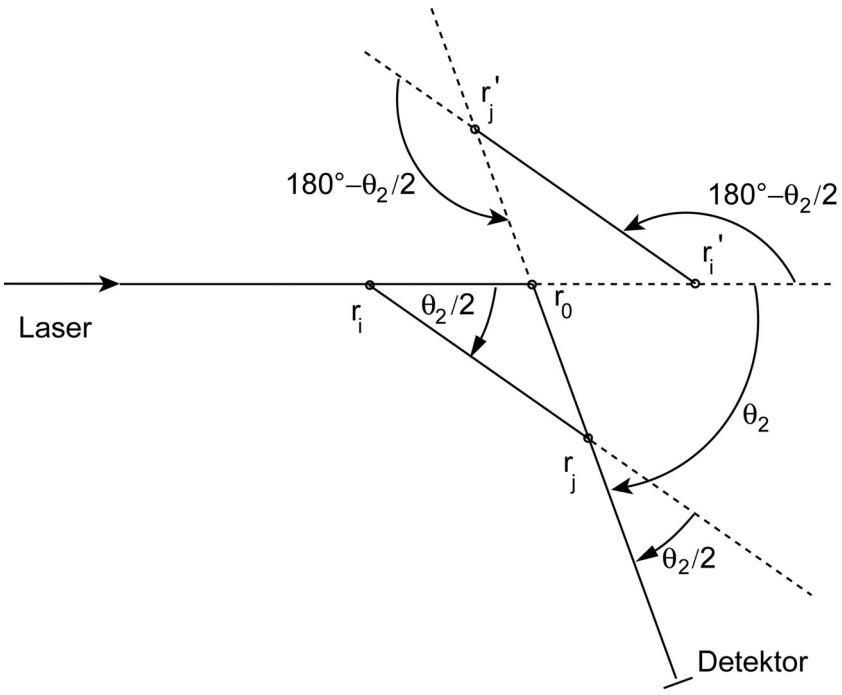


Abbildung 5.38: Minimale und maximale reduzierte Abklingkonstanten $\Gamma_2^*$ der Doppelstreuung bei dem Detektionswinkel $\theta_2$, wenn $\varphi = 0$ ist.

In Abbildung 5.39 ist die mit der Ferrell-Methode simulierte Häufigkeitsverteilung der reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma_2^*$ der Doppelstreuung für den Streuwinkel $\theta = 71°$ mit durchgezogenen Linien dargestellt. Die Häufigkeitsverteilung hat nur Werte $H_n(\Gamma_2^*) > 0$ in dem Bereich zwischen

$$\Gamma_{2,min}^*(71°) = 0.372 \quad \text{und} \quad \Gamma_{2,max}^*(71°) = 3.628. \tag{5.42}$$

Die Häufigkeitsverteilung hat zwei Maxima in der Nähe dieser Grenzen und fällt dann zu mittleren Werte von $\Gamma_2^*$ hin ab. Das Maximum für kleine $\Gamma_2^*$-Werte ist durch den Einfluss der Transmission $T_r = 40\%$ der Probe und des Streuquerschnitts der Partikel höher als das Maximum für große $\Gamma_2^*$-Werte.

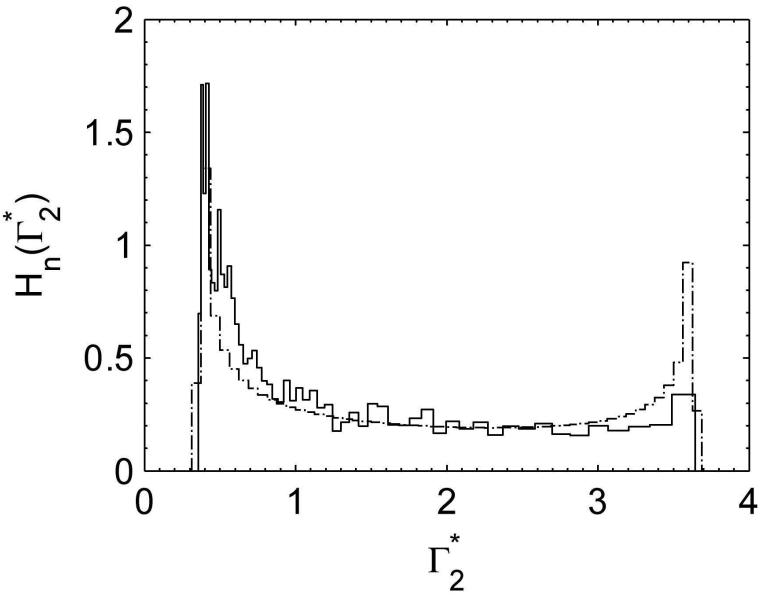


Abbildung 5.39: Mit der Ferrell-Methode simulierte relative Häufigkeitsverteilungen der reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma_2^*$ der Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung (durchgezogene Linien) der PS-Latex Probe mit $a = 56$nm und $T_r = 40\%$ bei dem Streuwinkel $\theta = 71°$. Die strichpunktierte Linien stellen die 2D-Näherung der Häufigkeitsverteilung der reduzierten Ablingkonstanten $\Gamma_2^*$ für den selben Streuwinkel dar.

In dieser Abbildung ist ebenfalls die numerisch abgeschätzte Häufigkeitsverteilung der reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma_2^*$ mit strichpunktierten Linien gezeigt. Bei dieser Abschätzung wird der Einfluss der Turbidität der Probe nicht betrachtet, zudem handelt es sich um eine einfache zweidimensionale Abschätzung, da nur Streuvektoren zugelassen werden, die in der Streuebene liegen. Für diese Abschätzung wird für jede Kombination der beiden Streuwinkel die reduzierte Abklingkonstante berechnet und unter Berücksichtigung des Streuquerschnitts der streuenden Partikel die Häufigkeit abgezählt. Weil der Einfluss der Turbidität der Probe in dieser Abschätzung nicht berücksichtigt wird, fällt der Unterschied zwischen den Maxima der Häufigkeitsverteilung der 2D-Abschätzung kleiner aus als bei der Ferrell-Methode. Man kann zudem feststellen, dass die 2D-Abschätzung

den Ergebnissen der Ferrell-Methode erstaunlich ähnlich ist und somit wohl der Einfluss des Elevationswinkel $\varphi$ auf die reduzierte Abklingkonstanten unter den hier gewählten Bedingungen nur als gering einzuschätzen ist.
In Abbildung 5.40 sind die nach der Ferrell-Methode bestimmten relativen Häufigkeitsverteilungen $H_n(\Gamma_2^*)$ der reduzierten Abklingkonstanten der Doppelstreuung für die Probe mit der Transmission $T_r = 40\%$ und dem Partikelradius $a = 56$nm für alle Detektionswinkel $\theta$ als Höhenprofil dargestellt. Die durchgezogene Linie zeigt die relative Häufigkeitsverteilung für den Detektionswinkel $\theta = 71°$, die auch in Abbildung 5.39 dargestellt ist. Die Verteilungen sind für kleine Detektionswinkel (in der Abbildung im Hintergrund) breit und gehen fast über den ganzen Wertebereich $0 \leq \Gamma_2^* \leq 4$. Je größer der Detektionswinkel wird, desto schmaler werden die Verteilungen. Für große Detektionswinkel $\theta \approx 180°$ (im Vordergrund) sind die Verteilungen sehr schmal und in der Nähe der Wertebereichsmitte $\Gamma_2^* = 2$ zu finden. Aufgrund des Einflusses der Turbidität der Probe und des Streuquerschnitts der Partikel sind die Maxima der Verteilungen für kleine $\Gamma_2^*$-Werte (auf der linken Seite der Abbildung) höher als die Maxima für große $\Gamma_2^*$-Werte (auf der rechten Seite der Abbildung).

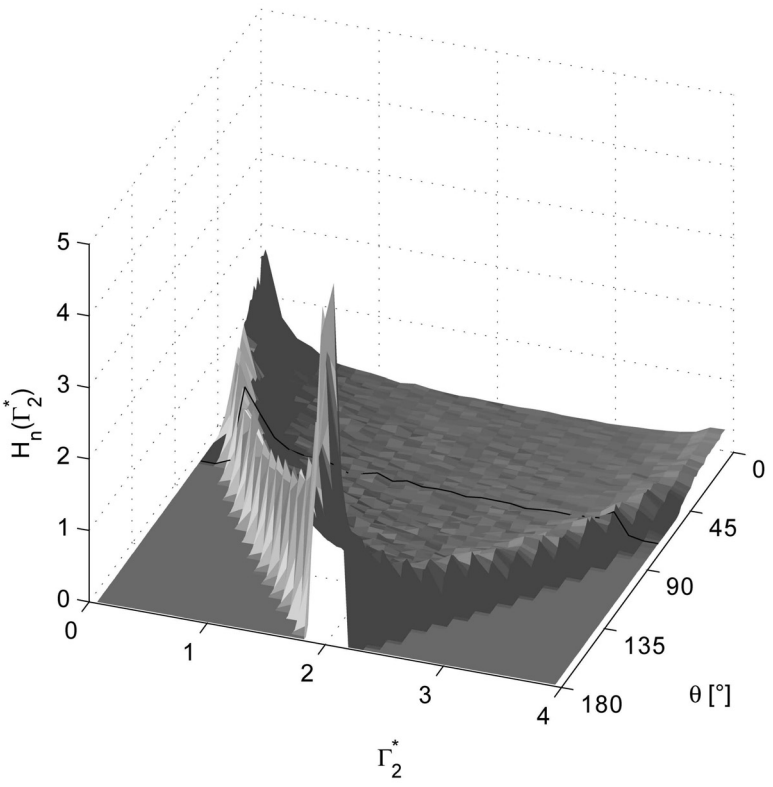


Abbildung 5.40: Mit der Ferrell-Methode simulierte relative Häufigkeitsverteilungen der reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma_2^*$ der Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung der PS-Latex Probe mit $a = 56$nm und $T_r = 40\%$ für alle Streuwinkel dargestellt als Höhenprofil. Die durchgezogene Linie stellt die Häufigkeitsverteilung für den Streuwinkel $\theta = 71°$ dar.

Nach der Ferrell-Methode werden die Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung aus den oben gezeigten Häufigkeitsverteilungen der reduzierten Abklingkonstanten der Doppelstreuung mit der Gleichung (3.66) berechnet. In Abbildung 5.41 sind für sechs Detektionswinkel diese Feld-Korrelationsfunktionen als durchgezogene Kurven dargestellt. Die ebenfalls in dieser Abbildung dargestellten Datenpunkte sind nach der *brute-force*-Methode berechnete Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung (in Abbildung 5.37 winkelabhängig dargestellt). Bis auf leichte Abweichungen für große Verschiebungszeiten stimmen die Ergebnisse der beiden Methoden sehr gut überein. Für kleine Verschiebungszeiten fallen die Feld-Korrelationsfunktionen für alle Detektionswinkel zusammen. Für größere Verschiebungszeiten laufen die Feld-Korrelationsfunktionen zunehmend auseinander. Der Verlauf ist dabei für kleine Detektionswinkel flacher als für große Detektionswinkel. Um das zeitabhängige Verhalten der Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung zu erklären, hilft es deren Berechnung aus den Häufigkeits-Verteilungen der reduzierten Abklingkonstanten mit der Ferrell-Methode genauer zu analysieren.

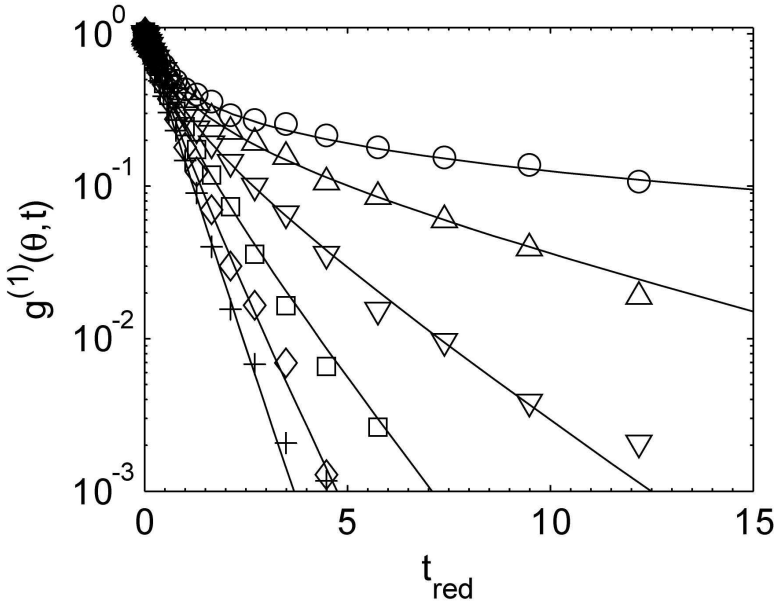


Abbildung 5.41: Simulierte Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung $g^{(1)}(\theta, t)$ der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ zeitabhängig dargestellt. Bei den unterschiedlichen Detektionswinkeln $\theta = 11°$ ($\circ$), $\theta = 41°$ ($\triangle$), $\theta = 71°$ ($\triangledown$), $\theta = 101°$ ($\square$), $\theta = 131°$ ($\diamond$) und $\theta = 161°$ ($+$). Die Datenpunkte stellen die Ergebnisse der *brute-force*-Methode dar. Die durchgezogenen Linien stellen die Ergebnisse der Ferrell-Methode bei gleichen Detektionswinkeln dar.

Zur Berechnung der Feld-Korrelationsfunktionen wird die Summe aller einzelnen Feld-Korrelationsfunktionen mit der hier noch einmal aufgeführten Gleichung (3.66) gebildet

$$g^{(1)}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i}^{N} A_i \exp\left[-\Gamma_i \, t\right]. \tag{5.43}$$

Für kleine Verschiebungszeiten kann das Abklingen der Summe in Gleichung (3.66) als

monoexponentiell mit der Abklingkonstante $\Gamma_0$ angenähert werden

$$\exp\left[-\Gamma_0\, t\right] = \frac{1}{N}\sum_i^N A_i \exp\left[-\Gamma_i\, t\right]. \tag{5.44}$$

Es folgt für die Abklingkonstante im Grenzfall $t \to 0$ mit $a_i = A_i/N$

$$\Gamma_0 = -\lim_{t\to 0}\left[\frac{1}{t}\log\left(\sum_i^N a_i \exp\left[-\Gamma_i\, t\right]\right)\right]. \tag{5.45}$$

Nach der Regel von l'Hospital ergibt sich

$$\Gamma_0 = -\lim_{t\to 0}\left(\frac{\sum_i^N -a_i\Gamma_i \exp\left[-\Gamma_i\, t\right]}{\sum_i^N a_i \exp\left[-\Gamma_i\, t\right]}\right). \tag{5.46}$$

Im Grenzfall $t \to 0$ werden die exponentiellen Terme gleich eins und der Grenzwert ist dann durch folgende Summe gegeben

$$\Gamma_0 = \frac{\sum_i^N a_i\Gamma_i}{\sum_i^N a_i} = \sum_i^N a_i\Gamma_i, \tag{5.47}$$

da definitionsgemäß $\sum_i^N a_i = 1$ gilt. Das Ergebnis für $\Gamma_0$ entspricht der Bildung des Mittelwertes der Abklingkonstanten $\Gamma_i$[‖]. In Abbildung 5.42 sind diese aus den relativen Häufigkeitsverteilungen berechneten Mittelwerte $\Gamma_{2,0}$ für die Doppelstreuung winkelabhängig dargestellt (□). Aufgrund der Asymmetrie der Häufigkeitsverteilungen (siehe Abbildung 5.40) sind die Werte von $\Gamma^*_{2,0} \leq 2$, wobei eine schwache Zunahme von kleinen zu großen Detektionswinkeln $\theta$ vorliegt.
Das Verhalten der Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung für große Verschiebungszeiten $t \to \infty$ wird durch den Term in der Summe in Gleichung (3.66) bestimmt, der am langsamsten verschwindet, also die kleinste Abklingkonstante hat. Diese für jeden Detektionswinkel $\theta$ kleinsten vorkommenden reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma^*_{2,min}$ sind ebenfalls in Abbildung 5.42 gezeigt (○). Die Werte von $\Gamma^*_{2,min}$ sind für kleine Detektionswinkel $\theta$ sehr klein, steigen dann mit größer werdendem $\theta$ an bis $\Gamma^*_{2,min} \approx 2$ für $\theta \approx 180°$. Die theoretischen Werte für die Minima der reduzierten Abklingkonstanten, die mit Gleichung (5.41) berechnet wurden, sind als durchgezogene Kurve in Abbildung 5.42 dargestellt. Die theoretischen Werte entsprechen sehr gut den mit der Ferrell-Methode bestimmten Werten für $\Gamma^*_{2,min}$. Die starke Winkelabhängigkeit von $\Gamma^*_{2,min}$ verursacht das Auseinanderlaufen der Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung für große Verschiebungszeiten.

[‖]Dieses Verfahren entspricht der Auswahl des ersten linearen Glieds der Kumulantenentwicklung der Gleichung (3.66)

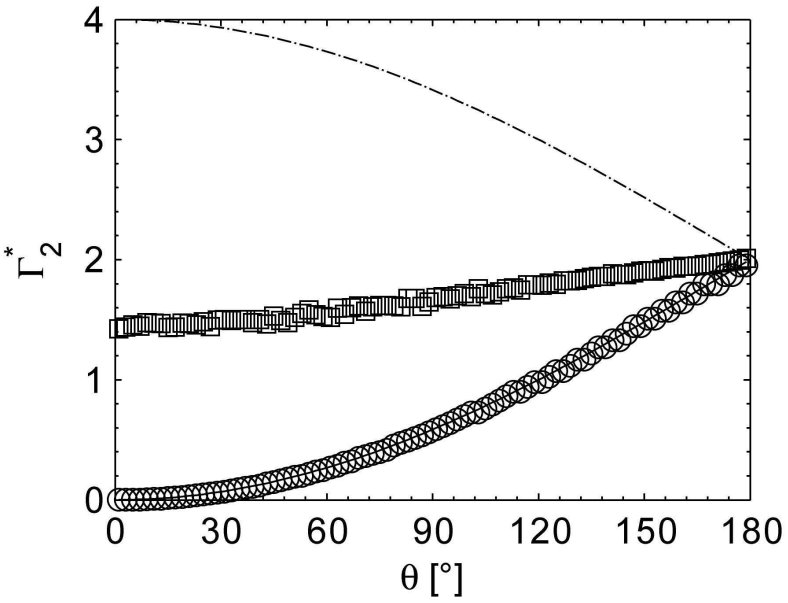


Abbildung 5.42: Mit der Ferrell-Methode bestimmte reduzierte Abklingkonstanten der Doppelstreuung der Probe mit $T_r = 40\%$ und dem Partikelradius $a = 56$nm für die Grenzfälle $t \to 0$, $\Gamma^*_{2,0}$ (□), und $t \to \infty$, $\Gamma^*_{2,min}$ (○). Die Kurven zeigen den theoretischen Zusammenhang aus Gleichung (5.41) für $\Gamma^*_{2,min}$ (durchgezogene Linie) und $\Gamma^*_{2,max}$ (strichpunktierte Linie).

Ein Mittel den Übergang zwischen den obigen Grenzfällen $t \to 0$ und $t \to \infty$ zu betrachten, ist die stückweise Anpassung der Feld-Korrelationsfunktionen mit der monoexponentiellen Gleichung $y = a_g \exp[-\Gamma t]$ zu unterschiedlichen Zeitverschiebungen. Diese Auswertung wird hier ausschließlich auf die Ergebnisse der Ferrell-Methode angewandt, da die Feld-Korrelationsfunktionen der *brute-force*-Methode bei dieser Auswertung keine zuverlässigen Ergebnisse liefern. Die so erhaltenen zeit- und winkelabhängigen effektiven reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma^*_2(\theta, t)$ sind in der Abbildung 5.43 für sechs verschiedene Detektionswinkel $\theta$ zeitabhängig dargestellt. Wie schon in Abbildung 5.42 zu sehen, sind für kleine Zeitverschiebungen die Unterschiede von $\Gamma^*_2(\theta, t)$ für verschiedene Detektionswinkel kleiner als für große Zeitverschiebungen $t_{red}$. Anfänglich bleiben die Werte von $\Gamma^*_2(\theta, t)$ für die einzelnen Winkel konstant. Allmählich beginnen die einzelnen Beiträge in der Summe in (3.66) unterschiedlich schnell abzuklingen, so dass die Werte von $\Gamma^*_2(\theta, t)$ für mittlere Zeitverschiebungen ab $t_{red} \approx 10^{-1}$ kleiner werden. Für große Zeitverschiebungen $t_{red} > 10^2$ sind die Werte für $\Gamma^*_2(\theta, t)$ auf diesem niedrigen Niveau konstant. Die minimale reduzierte Abklingkonstante in der Summe in (3.66) bestimmt nun vollständig den Verlauf. Die strichpunktierten Linien in Abbildung 5.43 entsprechen nicht den theoretischen reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma^*_{2,min}(\theta)$ sondern den Werten der reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma^*_{2,min}(\theta - \Delta\theta/2)$ für die um den halben Winkelintervall der Simulationsrechnung kleineren Detektionswinkel, da in den Winkel-Intervallen die kleinste Abklingkonstante für große $t_{red}$ wirksam bleibt (siehe auch Fußnote $*$ zu Beginn dieses Abschnitts).

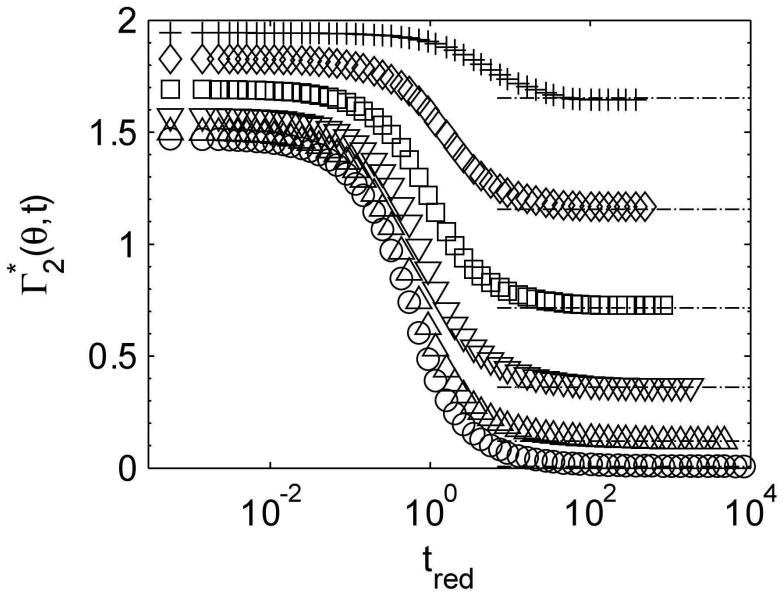


Abbildung 5.43: Zeitabhängigkeit der effektiven reduzierten Abklingkonstante $\Gamma_2^*(\theta, t)$ der mit der Ferrell-Methode simulierten Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung $g^{(1)}(\theta, t)$ der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ zeitabhängig dargestellt. Bei den unterschiedlichen Streuwinkeln $\theta = 11°$ ($\circ$), $\theta = 41°$ ($\triangle$), $\theta = 71°$ ($\triangledown$), $\theta = 101°$ ($\square$), $\theta = 131°$ ($\diamond$) und $\theta = 161°$ ($+$).

Um den Einfluss der Transmission der Probe und des Streuquerschnitts der Partikel auf die Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung zu untersuchen, werden beispielhaft drei andere Kombinationen dieser Einflussgrößen mit den bisherigen Ergebnissen der Ferrell-Methode verglichen. Der Einfluss der Transmission der Probe auf die Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung zeigt sich wenn man die relative Häufigkeitsverteilungen der reduzierten Abklingkonstanten der Doppelstreuung der Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm für die Transmissionen $T_r = 40\%$ und $T_r = 0.9\%$ vergleicht. Die Verteilungen für letzteren Fall sind in Abbildung 5.44 als Höhenprofil dargestellt. Im Vergleich zu den Häufigkeitsverteilungen in Abbildung 5.40 für die Transmission $T_r = 40\%$ haben hier die kleinen Werte von $\Gamma_2^*$ (auf der linken Seite der Abbildung) viel größere Häufigkeiten als dort. Die Maxima für große $\Gamma_2^*$-Werte sind hier ebenfalls niedriger als dort. Die Unterschiede der Häufigkeitsverteilungen sind jedoch nicht so groß, dass ein Unterschied in der Darstellung der Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung, wie in Abbildung 5.41 für $T_r = 40\%$ geschehen, zu erkennen wäre.

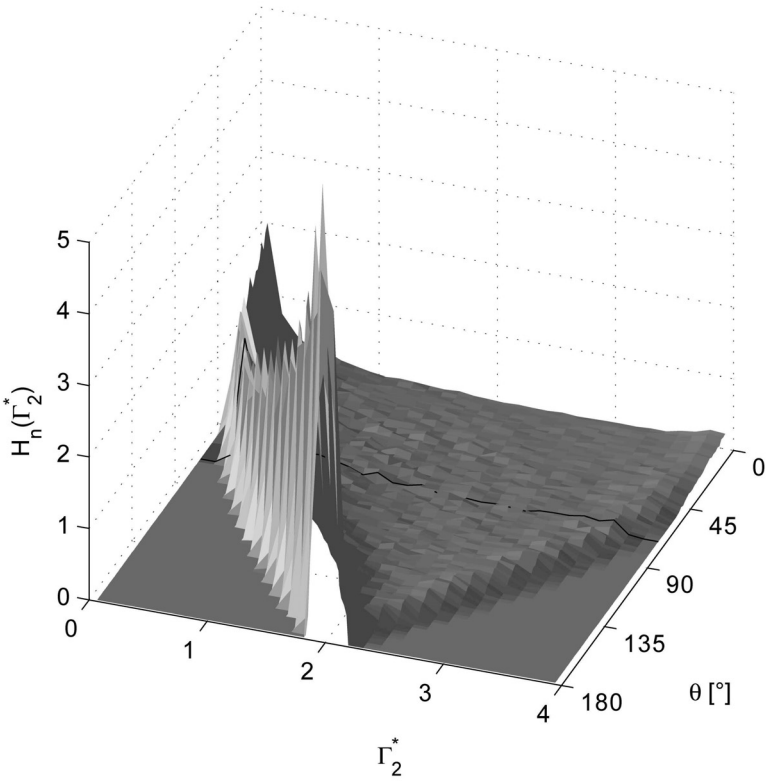


Abbildung 5.44: Mit der Ferrell-Methode simulierte relative Häufigkeitsverteilungen der reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma_2^*$ der Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung der PS-Latex Probe mit $a = 56$nm und $T_r = 0.9\%$ für alle Streuwinkel dargestellt als Höhenprofil. Die durchgezogene Linie stellt die Häufigkeitsverteilung für den Streuwinkel $\theta = 71°$ dar.

Bei einem größeren Partikelradius $a = 118$nm betont der Streuquerschnitt kleinere Streuwinkel, so dass kleinere Werte der Abklingkonstanten häufiger vorkommen. In Abbildung 5.45 ist diese Verschiebung der Häufigkeitsverteilungen zu kleineren $\Gamma_2^*$-Werten gut zu erkennen. Die Verteilungen wurden mit der gleichen Probentransmision $T_r = 40\%$ wie in Abbildung 5.40 berechnet. Die stärkere Asymmetrie der Verteilungen verursacht eine größere Winkelabhängigkeit der Abklingkonstanten $\Gamma_{2,0}^*$ für den Grenzfall $t \to 0$. Dieser Effekt äußert sich in einem größeren Unterschied der Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung für kleine Zeitverschiebungen. Dies ist in der Darstellung dieser Feld-Korrelationsfunktionen in Abbildung 5.46 gut zu sehen. Die Zeitabhängigkeit der effektiven reduzierten Abklingkonstanten dieser Feld-Korrelationsfunktionen ist in Abbildung 5.47 gezeigt. Die Unterschiede der $\Gamma_2^*$-Werte sind für kleine Zeitverschiebungen viel größer als für den Fall kleinerer Partikel mit $a = 56$nm (Abbildung 5.43). Das Grenzverhalten der Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung für $t \to \infty$ für den Partikelradius $a = 118$nm ist dagegen identisch zu dem Verhalten für den Partikelradius $a = 56$nm.

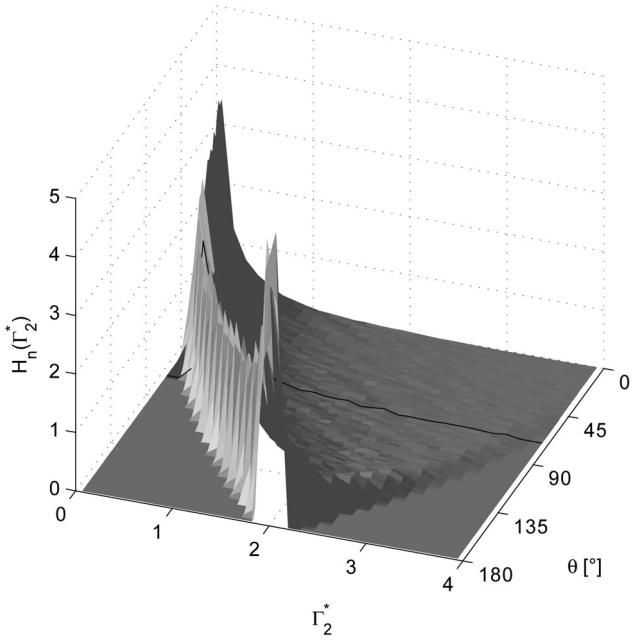


Abbildung 5.45: Mit der Ferrell-Methode simulierte relative Häufigkeitsverteilungen der reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma_2^*$ der Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung der PS-Latex Probe mit $a = 118$nm und $T_r = 40\%$ für alle Streuwinkel dargestellt als Höhenprofil. Die durchgezogene Linie stellt die Häufigkeitsverteilung für den Streuwinkel $\theta = 71°$ dar.

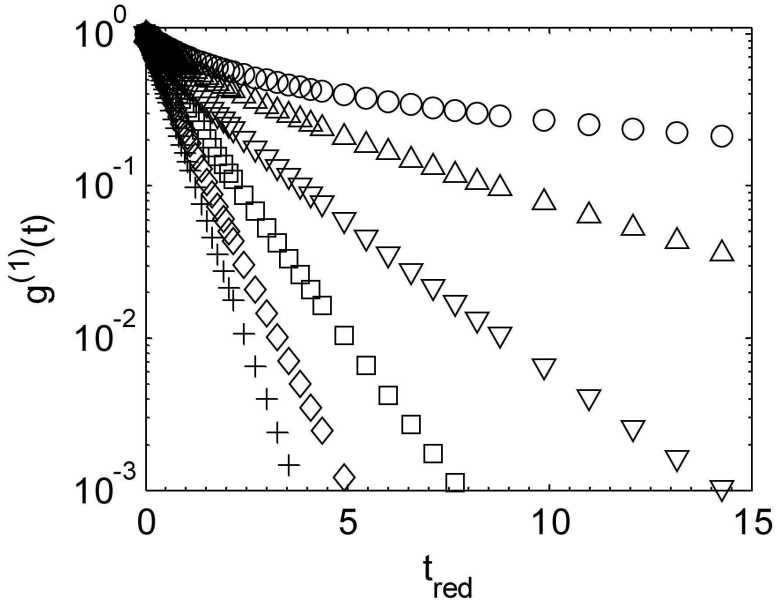


Abbildung 5.46: Mit der Ferrell-Methode simulierte Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung $g^{(1)}(\theta, t)$ der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 118$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ zeitabhängig dargestellt. Bei den unterschiedlichen Streuwinkeln $\theta = 11°$ ($\circ$), $\theta = 41°$ ($\triangle$), $\theta = 71°$ ($\bigtriangledown$), $\theta = 101°$ ($\square$), $\theta = 131°$ ($\diamond$) und $\theta = 161°$ ($+$).

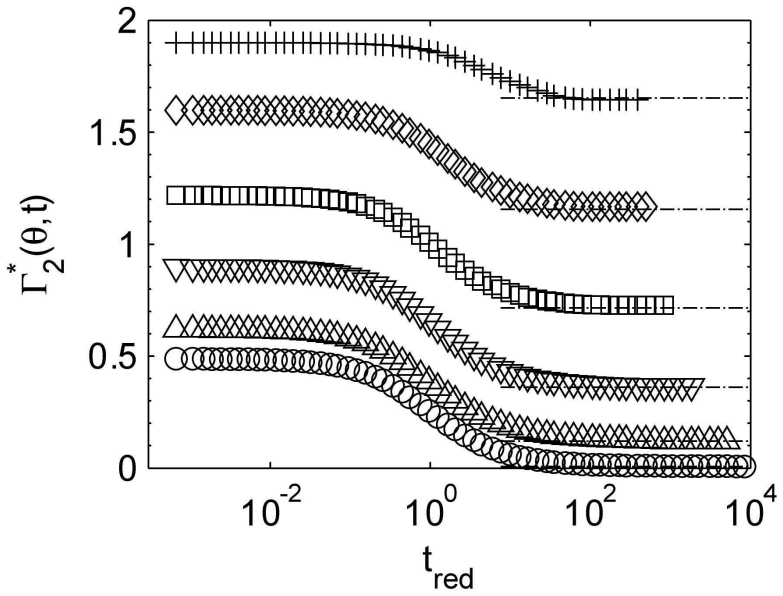


Abbildung 5.47: Zeitabhängigkeit der effektiven reduzierten Abklingkonstante $\Gamma_2^*(\theta,t)$ der mit der Ferrell-Methode simulierten Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung $g^{(1)}(\theta,t)$ der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 118$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ zeitabhängig dargestellt. Bei den unterschiedlichen Streuwinkeln $\theta = 11°$ ($\circ$), $\theta = 41°$ ($\triangle$), $\theta = 71°$ ($\triangledown$), $\theta = 101°$ ($\square$), $\theta = 131°$ ($\diamond$) und $\theta = 161°$ ($+$).

Um den Einfluss des Streuquerschnitts auf die Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung auszuschließen, wird die Simulationsrechnung für den hypothetischen Partikelradius $a = 0$nm durchgeführt. Der Streuquerschnitt ist für diesen Fall unabhängig vom Streuwinkel $\theta$. In Abbildung 5.48 sind die Häufigkeitsverteilungen der reduzierten Abklingkonstanten der Doppelstreuung $\Gamma_2^*$ als Höhenprofil dargestellt. Die Asymmetrie der Verteilungen für den Radius $a = 0$nm ist weniger ausgeprägt als die Asymmetrie der Verteilungen für die Partikelradien $a = 56$nm und $a = 118$nm. Bei der Berechnung der Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung für $a = 0$nm aus den Häufigkeitsverteilungen werden die absoluten Zeitverschiebungen $t = t_{red}/(2k^2D)$ mit der Diffusionskonstante für sphärische Partikel mit dem Radius $a = 1$nm berechnet um die Divergenz der Stokes-Einstein-Beziehung (2.76) von $D$ für $a = 0$nm zu vermeiden. Weil die Darstellung der Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung für diesen Fall sich kaum von der Darstellung für $a = 56$nm unterscheidet, wird hier auf die Abbildung verzichtet. Die Ergebnisse für die Zeitabhängigkeit der effektiven reduzierten Abklingkonstante $\Gamma_2^*(\theta,t)$ für diesen Fall sind in der Abbildung 5.49 dargestellt. Das Grenzverhalten der $\Gamma_2^*(\theta,t)$-Werte für $t \to 0$ unterscheidet sich merklich von dem der Werte für den Partikelradius $a = 56$nm. Die Winkelabhängigkeit der Abklingkonstanten $\Gamma_{2,0}^*$ ist sehr viel schwächer als für den Partikelradius $a = 56$nm. Das Verhalten für große Verschiebungszeiten $t \to \infty$ ist identisch zu dem der anderen hier berechneten Partikelradien (Abbildungen 5.43 und 5.47).

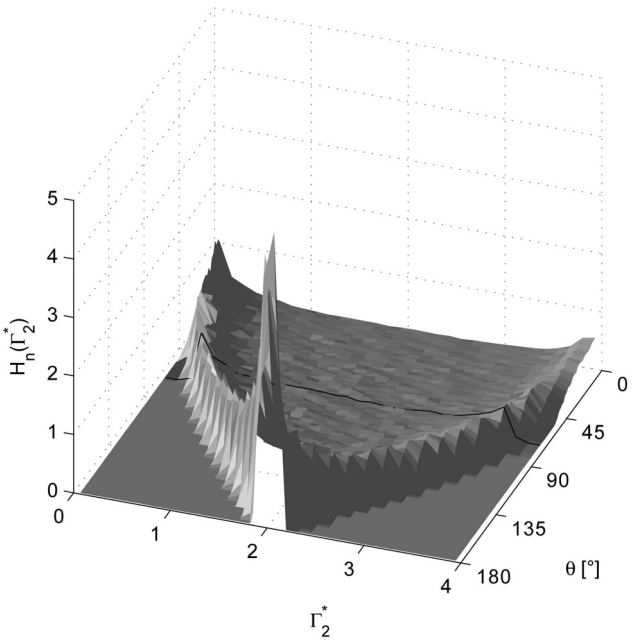


Abbildung 5.48: Mit der Ferrell-Methode simulierte relative Häufigkeitsverteilungen der reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma_2^*$ der Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung der PS-Latex Probe mit dem hypothetischen $a = 0$nm und $T_r = 40\%$ für alle Streuwinkel dargestellt als Höhenprofil. Die durchgezogene Linie stellt die Häufigkeitsverteilung für den Streuwinkel $\theta = 71°$ dar.

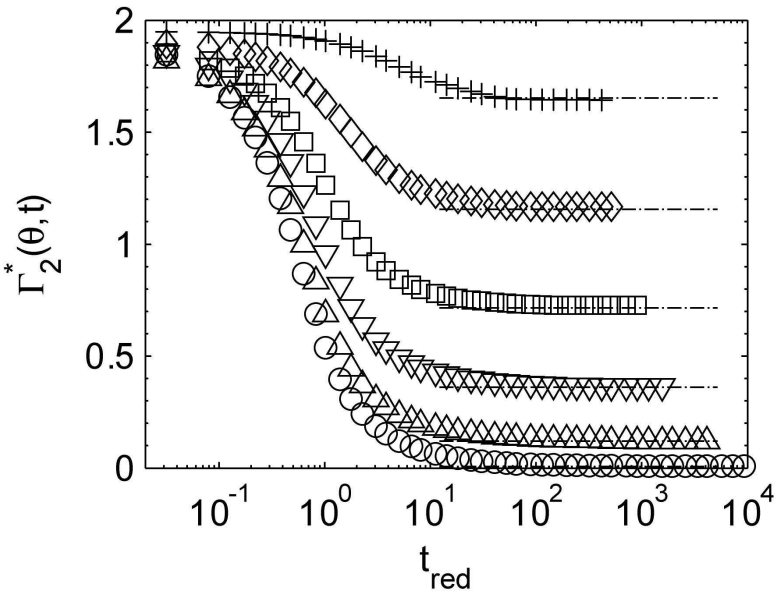


Abbildung 5.49: Zeitabhängigkeit der effektiven reduzierten Abklingkonstante $\Gamma_2^*(\theta, t)$ der mit der Ferrell-Methode simulierten Feld-Korrelationsfunktionen der Doppelstreuung $g^{(1)}(\theta, t)$ der PS-Latex-Proben mit dem hypothetischen Partikelradius $a = 0$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ zeitabhängig dargestellt. Bei den unterschiedlichen Streuwinkeln $\theta = 11°$ ($\circ$), $\theta = 41°$ ($\triangle$), $\theta = 71°$ ($\triangledown$), $\theta = 101°$ ($\square$), $\theta = 131°$ ($\diamond$) und $\theta = 161°$ ($+$).

Die Berechnung der Feld-Korrelationsfunktionen der Dreifachstreuung mit der Ferrell-Methode für die Probe mit der Transmission $T_r = 5.3\%$ und dem Radius $a = 56\text{nm}$ erfolgt nach dem gleichen Verfahren wie bei Einfach- und Doppelstreuung. Aus den Häufigkeitsverteilungen der reduzierten Abklingkonstanten der Dreifachstreuung $\Gamma_3^*$ werden die Feld-Korrelationsfunktionen mit der Gleichung (3.66) berechnet. Die relativen Häufigkeitsverteilungen sind in der Abbildung 5.50 dargestellt. Der Wertebereich der reduzierten Abklingkonstanten ist bei der Dreifachstreuung $0 \leq \Gamma_3^* \leq 6$. Als Funktion des Detektionswinkels $\theta_3$ ergeben sich die kleinstmöglichen Werte der reduzierten Abklingkonstanten der Dreifachstreuung aus der Bedingung für die Streuwinkel $\theta_i = \theta_j = \theta_k = \theta_3/3$ der einzelnen Streuprozesse. Es gilt für die minimale reduzierte Abklingkonstante dann $\Gamma_{3,min}^* = 3 - 3 \cdot \cos(\theta_3/3)$. Der Zusammenhang für die Winkelabhängigkeit des größtmöglichen Wertes der reduzierten Abklingkonstante der Dreifachstreuung wird hier nicht hergeleitet**.

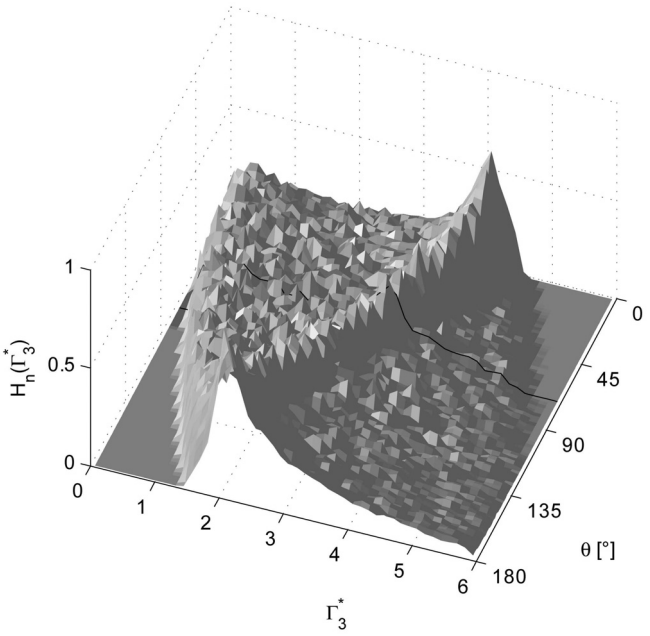


Abbildung 5.50: Mit der Ferrell-Methode simulierte relative Häufigkeitsverteilungen der reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma_3^*$ der Feld-Korrelationsfunktionen der Dreifachstreuung der PS-Latex Probe mit $a = 56\text{nm}$ und $T_r = 5.3\%$ für alle Streuwinkel dargestellt als Höhenprofil. Die durchgezogene Linie stellt die Häufigkeitsverteilung für den Streuwinkel $\theta = 71°$ dar.

In Abbildung 5.51 sind die mit der Ferrell-Methode bestimmten Minima $\Gamma_{3,min}^*$ ($\circ$) und Mittelwerte $\Gamma_{3,0}^*$ der Häufigkeitsverteilung aus Abbildung 5.50 dargestellt. Die Mittelwerte $\Gamma_{3,0}^*$ zeigen nur eine schwache Winkelabhängigkeit, so dass sich die Feld-Korrelationsfunktionen der Dreifachstreuung für kleine Verschiebungszeiten ähneln. Dies Verhalten ist in der Darstellung der Feld-Korrelationsfunktionen der Dreifachstreuung in Abbildung 5.52 gut zu erkennen. Für große Verschiebungszeiten $t \to \infty$ bestimmen die Minima $\Gamma_{3,min}^*$

**Es gilt vermutlich $\Gamma_{3,max}^*(\theta_3) = 3 - 3 \cdot \cos(2\pi/3 + \theta_3/3)$

den Verlauf der Feld-Korrelatiosfunktionen der Dreifachstreuung, so dass die Kurven sich spreizen. Die Datenpunkte in Abbildung 5.52 entsprechen den Ergebnissen der *brute-force*-Methode für die Dynamik der Dreifachstreuung dieser Probe. Für kleine Detektionswinkel ist die Übereinstimmung mit der Ferrell-Methode sehr gut, für größere Winkel klingen die Ergebnisse der *brute-force*-Methode schneller ab. Diese Methode scheint bei höheren Streuordnungen nicht mehr mit der Ferrell-Methode übereinzustimmen.

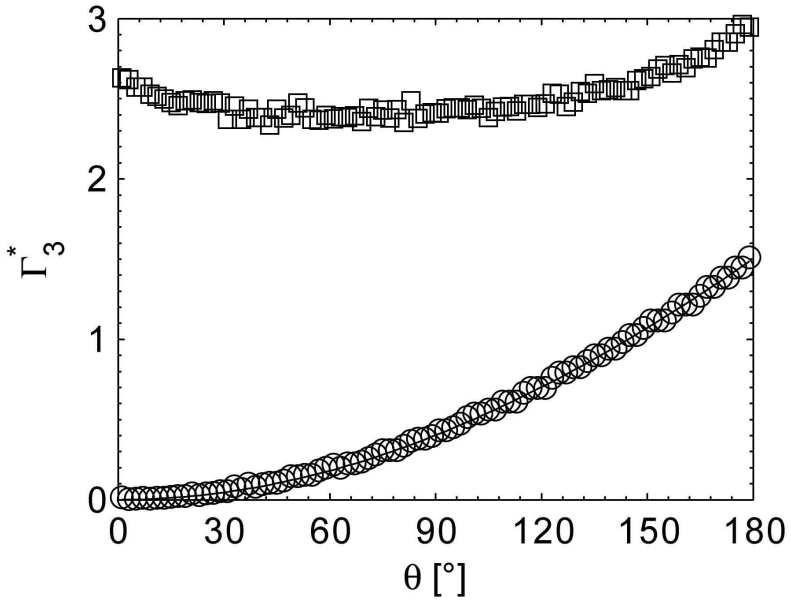


Abbildung 5.51: Mit der Ferrell-Methode bestimmte reduzierte Abklingkonstanten der Dreifachstreuung der Probe mit $T_r = 5.3\%$ und dem Partikelradius $a = 56$nm für den Grenzfall $t \to 0$, $\Gamma^*_{3,0}$ ($\square$), und $t \to \infty$, $\Gamma^*_{3,min}$ ($\circ$). Die Kurve zeigt den theoretischen Zusammenhang für $\Gamma^*_{3,min} = 3 - 3 \cdot \cos(\theta_3/3)$ (durchgezogene Linie).

Die Zeitabhängigkeit der effektiven reduzierten Abklingkonstanten der Dreifachstreuung $\Gamma^*_3(\theta, t)$ ist in der Abbildung 5.53 für sechs unterschiedliche Detektionswinkel $\theta$ zu sehen. Der Verlauf der Werte für kleine Verschiebungszeiten $t_{red} < 10^{-2}$ ist flach auf dem Niveau der Mittelwerte der Häufigkeitsverteilungen (siehe Abbildung 5.51) und fällt dann monoton im Bereich $10^{-2} < t_{red} < 10^2$ auf das Niveau der Minima der reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma^*_{3,min}$. Der Verlauf für große Verschiebungszeiten $t_{red} > 10^2$ ist wieder flach. Die strichpunktierten Linien in der Abbildung 5.53 repräsentieren die Abklingkonstanten bei dem kleinstmöglichen Detektionswinkel $\theta_3 - \Delta\theta/2$ in den Winkelintervallen der dargestellten Detektionswinkel, $\Gamma^*_{3,min}(\theta_3 - \Delta\theta/2)$ (siehe auch Fußnote $*$ im Abschnitt 5.3.1).

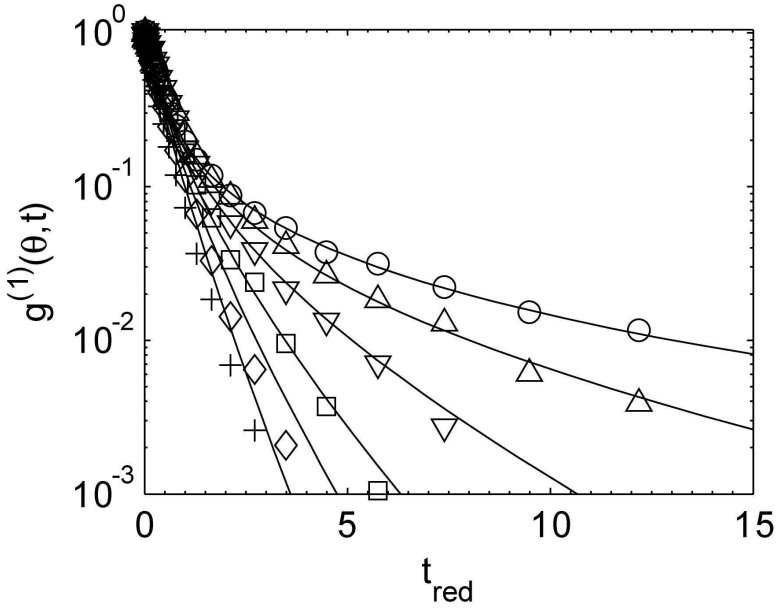


Abbildung 5.52: Simulierte Feld-Korrelationsfunktionen der Dreifachstreuung $g^{(1)}(\theta,t)$ der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm und der Transmission $T_r = 5.3\%$ zeitabhängig dargestellt. Bei den unterschiedlichen Streuwinkeln $\theta = 11°$ ($\circ$), $\theta = 41°$ ($\triangle$), $\theta = 71°$ ($\triangledown$), $\theta = 101°$ ($\square$), $\theta = 131°$ ($\diamond$) und $\theta = 161°$ ($+$). Die durchgezogenen Kurven wurden mit der Ferrell-Methode bestimmt. Die Datenpunkte stellen die Ergebnisse der *brute-force*-Methode dar.

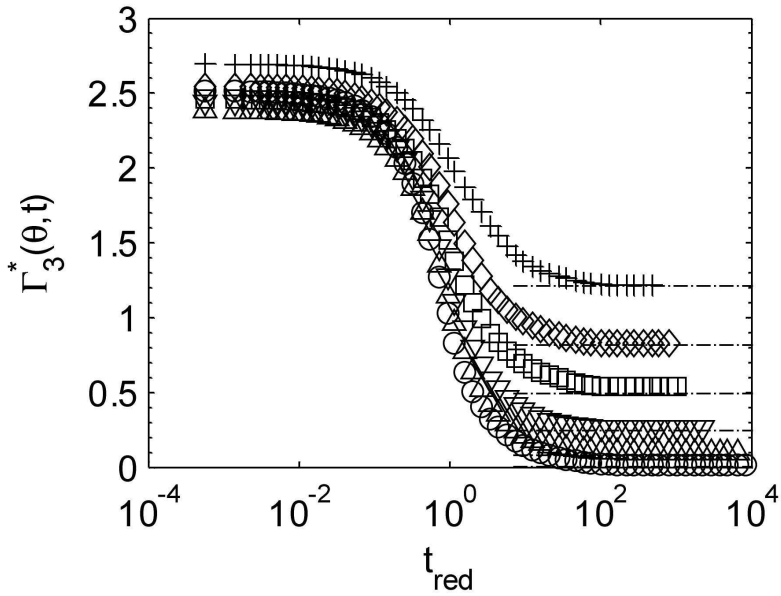


Abbildung 5.53: Zeitabhängigkeit der effektiven reduzierten Abklingkonstante $\Gamma_3^*(\theta,t)$ der mit der Ferrell-Methode simulierten Feld-Korrelationsfunktionen der Dreifachstreuung $g^{(1)}(\theta,t)$ der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm und der Transmission $T_r = 5.3\%$ zeitabhängig dargestellt. Bei den unterschiedlichen Streuwinkeln $\theta = 11°$ ($\circ$), $\theta = 41°$ ($\triangle$), $\theta = 71°$ ($\triangledown$), $\theta = 101°$ ($\square$), $\theta = 131°$ ($\diamond$) und $\theta = 161°$ ($+$).

Die Feld-Korrelationsfunktionen der Mehrfachstreuung werden entsprechend dem obigen Verfahren der *brute-force-* und der Ferrell-Methode berechnet. Es werden hierzu lediglich die Streuordnungen $N \geq 2$ berücksichtigt. Die mit der Ferrell-Methode bestimmten relativen Häufigkeitsverteilungen der reduzierten Abklingkonstanten $H_n(\Gamma_M^*)$ für die Latexprobe mit der Transmission $T_r = 40\%$ und dem Partikelradius $a = 56\text{nm}$ sind in der Abbildung 5.54 als Höhenprofil dargestellt. Die Verteilungen sind im Wesentlichen von den Streuanteilen der Doppelstreuung bestimmt. Dies wird deutlich, wenn man diese Abbildung mit der Darstellung der Häufigkeitsverteilungen für die Doppelstreuung (Abbildung 5.40) vergleicht. Die Höhenprofile gleichen sich bis zu den Maximalwerten der reduzierten Abklingkonstanten der Doppelstreuung $\Gamma_{2,max}^* = 2 - 2 \cdot \cos(\theta/2)$, sichtbar in der Abbildung 5.54 als Höhenkamm in der Mitte der Darstellung. Rechts von dieser Grenze sind kleinere relative Häufigkeiten von größeren reduzierten Abklingkonstanten, die höheren Streuordnungen angehören müssen.

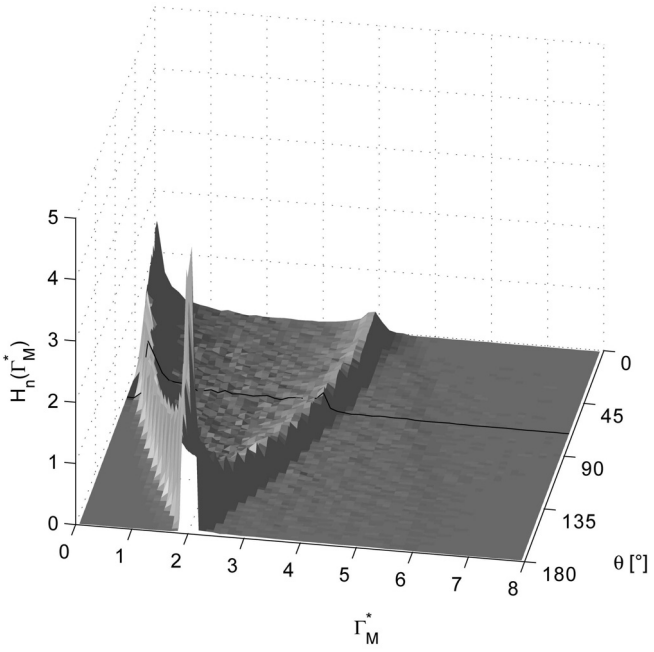


Abbildung 5.54: Mit der Ferrell-Methode simulierte relative Häufigkeitsverteilungen der reduzierten Abklingkonstanten $\Gamma_M^*$ der Feld-Korrelationsfunktionen der Mehrfachstreuung der PS-Latex Probe mit $a = 56\text{nm}$ und $T_r = 40\%$ für alle Streuwinkel dargestellt als Höhenprofil. Die durchgezogene Linie stellt die Häufigkeitsverteilung für den Streuwinkel $\theta = 71°$ dar.

In Abbildung 5.55 sind die Feld-Korrelationsfunktionen der Mehrfachstreuung, die aus diesen Häufigkeitsverteilungen berechnet wurden, für sechs unterschiedliche Detektionswinkel als durchgezogen Kurven dargestellt. Die Datenpunkte entsprechen den mit der *brute-force*-Methode berechneten Feld-Korrelationsfunktionen der Mehrfachstreuung für die gleichen Winkel. Der Verlauf der Feld-Korrelationsfunktionen entspricht nahezu dem Verlauf der Ergebnisse für die Doppelstreuung bei dieser Probe (siehe auch Abbildung 5.41). Die Dynamik der Mehrfachstreuung wird unter diesen Bedingungen im Wesent-

lichen von der Doppelstreuung bestimmt (Transmission $T_r = 40\%$ und Partikelradius $a = 56\text{nm}$). Wie schon bei der Dynamik der Doppelstreuung entsprechen sich die Ergebnisse der beiden Methoden sehr gut, bis auf leichte Abweichungen für große Zeitverschiebungen.

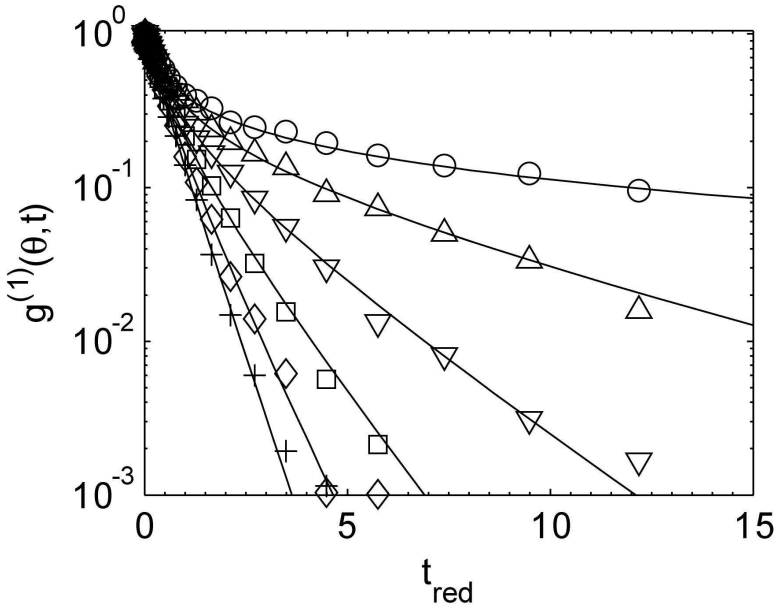


Abbildung 5.55: Simulierte Feld-Korrelationsfunktionen der Mehrfachstreuung $g^{(1)}(\theta, t)$ der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56\text{nm}$ und der Transmission $T_r = 40\%$ zeitabhängig dargestellt. Bei den unterschiedlichen Detektionswinkeln $\theta = 11°$ ($\circ$), $\theta = 41°$ ($\triangle$), $\theta = 71°$ ($\bigtriangledown$), $\theta = 101°$ ($\square$), $\theta = 131°$ ($\diamond$) und $\theta = 161°$ ($+$). Die Datenpunkte stellen die Ergebnisse der *brute-force*-Methode dar. Die durchgezogenen Linien stellen die Ergebnisse der Ferrell-Methode bei gleichen Detektionswinkeln dar.

Zur Berechnung der experimentellen Feld-Korrelationsfunktionen der Mehrfachstreuung werden die Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktionen, die zuvor auf den Streuanteil der Einfachstreung $R_n(\theta)$ normiert wurden (siehe Abschnitt 3.1), von den korrigierten Feld-Auto-Korrelationsfunktionen abgezogen [9]. Die korrigierten Feld-Auto-Korrelationsfunktionen wurden mit Hilfe der Inversion der Gleichung (5.6) berechnet

$$g_s = g_{exp}\left(1 - \frac{\langle r_f \rangle}{\langle r \rangle}\right)^{-1}\left(1 - \frac{\Delta\gamma}{2} - 2\langle r \rangle \theta_D(1 - \Delta\gamma)\right)^{-1}. \tag{5.48}$$

In Abbildung 5.56 sind diese Feld-Korrelationsfunktionen (3D-Kreuz ($\square$), Auto ($\circ$)) zusammen mit der berechneten Feld-Korrelationsfunktion der Mehrfachstreuung ($\times$) für den Streuwinkel $\theta = 70°$ dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Feld-Korrelationsfunktion der Mehrfachstreuung für große Zeitverschiebungen langsamer abklingt als für kleine Zeitverschiebungen.

Die experimentellen Feld-Korrelationen der Mehrfachstreuung der Latexprobe mit der Transmission $T_r = 40\%$ un dem Partikelradius $a = 56\text{nm}$ sind für vier Streuwinkel in der Abbildung 5.57 zu finden. Die Verläufe ähneln sich für kleine Verschiebungszeiten und laufen dann für große Verschiebungszeiten zunehmend auseinander.

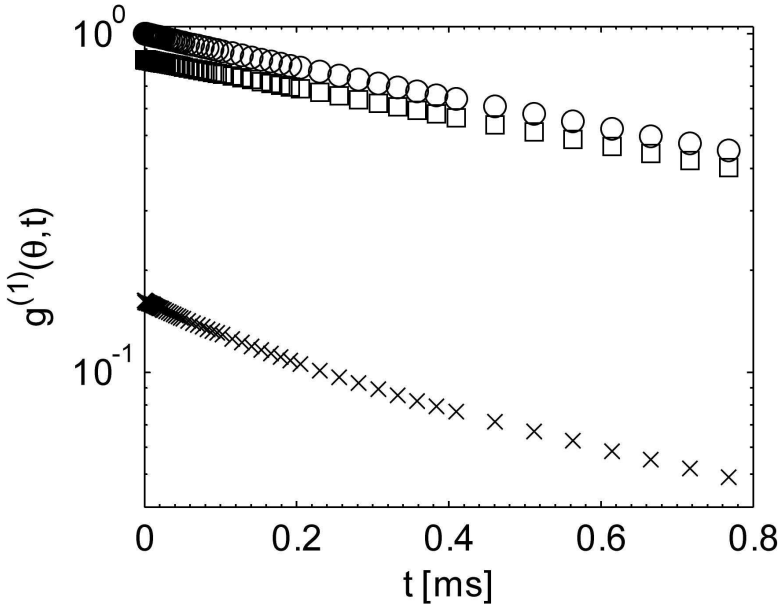


Abbildung 5.56: Berechnung der experimentellen Feld-Korrelationsfunktionen der Mehrfachstreuung $g^{(1)}(\theta,t)$ ($\times$) der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ bei dem Streuwinkel $\theta = 70°$ aus der Differenz der korrigierten Feld-Auto-Korrelationsfunktion ($\circ$) und der normierten Feld-3D-Kreuz-Korrelationsfunktion ($\square$).

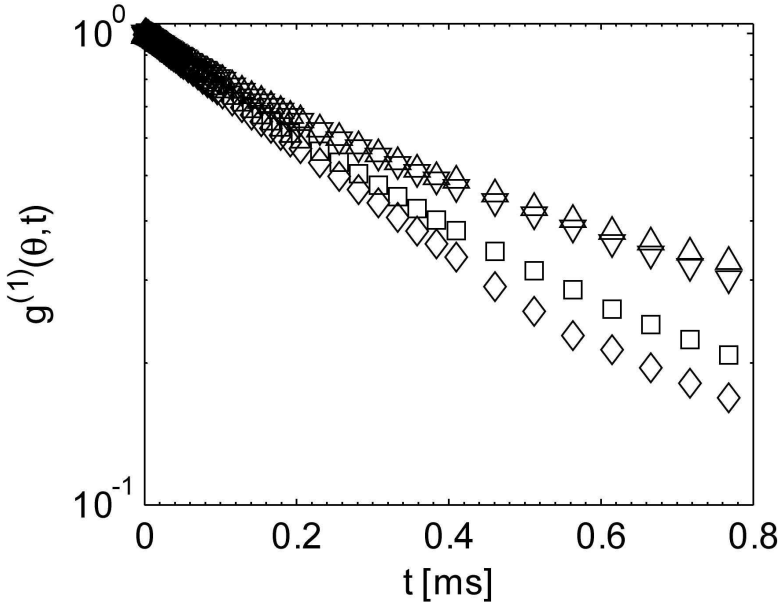


Abbildung 5.57: Experimentelle Feld-Korrelationsfunktionen der Mehrfachstreuung $g^{(1)}(\theta,t)$ der PS-Latex-Proben mit dem Partikelradius $a = 56$nm und der Transmission $T_r = 40\%$ zeitabhängig dargestellt. Bei den unterschiedlichen Streuwinkeln $\theta = 40°$ ($\triangle$), $\theta = 70°$ ($\triangledown$), $\theta = 100°$ ($\square$) und $\theta = 130°$ ($\diamond$).

Die für sehr große Verschiebungszeiten zu großen Fehler der experimentellen Korrelationsfunktionen erlauben keine Auswertung des Grenzfalls $t \to \infty$. Aus diesem Grunde beschränkt sich der Vergleich der experimentellen Ergebnisse der Dynamik der Mehrfachstreuung mit den Simulationsmethoden auf das Grenzverhalten für $t \to 0$. Die experimentellen Feld-Korrelationsfunktionen der Mehrfachstreuung werden mit der monoexponentiellen Gleichung $y = a_g \exp[-\Gamma t]$, von kleinem $t$ bis die Werte der Feld-Korrelationsfunktionen 85% des Anfangswertes unterschreiten, ausgewertet. Zur Bestimmung der Abklingkonstanten der Mehrfachstreuung mit der *brute-force*-Methode wird die reduzierte Zeitverschiebung mit dem theoretischen Wert der Diffusionskonstanten[††] in die absoluten Zeiten $t = t_{red}/(2k^2D)$ umgerechnet. Die Feld-Korrelationsfunktionen der Mehrfachstreuung werden dann mit der monoexponentiellen Gleichung $y = a_g \exp[-\Gamma t]$ von $t = 0$ bis die Feld-Korrelationsfunktionen 75% des Anfangswertes unterschreitet ausgewertet. Die Werte der Abklingkonstanten der Ferrell-Methode werden mit der Beziehung $\Gamma = 2k^2 D\Gamma^*$ aus den reduzierten Abklingkonstanten berechnet (siehe auch Abschnitt 3.2.2). Die reduzierten Abklingkonstanten der Ferrell-Methode werden zuvor aus den Häufigkeitsverteilungen berechnet. Die erhaltenen Abklingkonstanten $\Gamma_{M,0}$ ($\circ$) sind in der Abbildung 5.58 zusammen mit den Ergebnissen der *brute-force*-Methode ($\times$) und der Ferrell-Methode (durchgezogene Kurve) dargestellt.

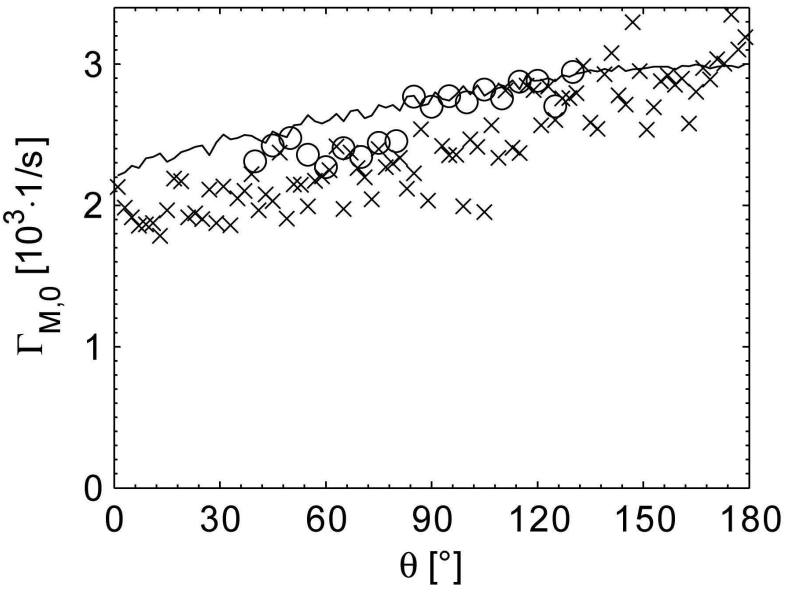


Abbildung 5.58: Vergleich der Ergebnisse der Anpassung der Feldkorrelationsfunktionen mit der Gleichung $y = a_g \cdot \exp[-\Gamma t]$ für $t \to 0$. Aufgetragen sind die Abklingkonstanten der Simulation mit der *brute-force*-Methode ($\times$) und der Ferrell-Methode (durchgezogenene Kurve) und der experimentellen Daten ($\circ$).

[††]Berechnung mit der Stokes-Einstein-Beziehung (2.76).

Die Werte der Abklingkonstanten zeigen allesamt eine leichte Zunahme von kleinen zu großen Detektionswinkeln. Die Werte der Abklingkonstanten sind dabei etwas größer als die Werte der Abklingkonstanten der Doppelstreuung der Ferrell-Methode (Abbildung 5.42). Zur Umrechnung entsprechen den Abklingkonstanten die reduzierten Werte $\Gamma = 3000\text{s}^{-1} \mathrel{\widehat{=}} \Gamma^* = 2.12$ und $\Gamma = 2830\text{s}^{-1} \mathrel{\widehat{=}} \Gamma^* = 2.0$. Dieser Unterschied ist auf die hier vorhandenen Streuanteile höherer Streuordnungen zurückzuführen. Die experimentellen Werte sind für Winkel $\theta < 85°$ merklich kleiner als die Ferrell-Methode vorhersagt. Für größere Winkel liegen die Werte der experimentellen Abklinkonstanten der Mehrfachstreuung sehr nah bei den Werten der Ferrell-Methode. Die Werte der *brute-force*-Methode sind niedriger als die der Ferrell-Methode und streuen sehr stark. Dies könnte begründet werden mit der relativ kleinen Photonenzahl für die Mehrfachstreuung. Diese Methode scheint aus diesem Grunde nicht so zuverlässig für höhere Streuordnungen $N > 2$ zu sein, wie die Ferrell-Methode.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die beiden Simulations-Methoden für die Dynamik der Doppelstreuung gut übereinstimmende Ergebnisse liefern. Die Abweichungen für höhere Streuordnungen der *brute-force*-Methode von der Ferrel-Methode sind vermutlich auf eine höhere Empfindlichkeit ersterer Methode auf statistische Schwankungen zurückzuführen. Das Grenzverhalten der Feld-Korrelationsfunktionen für Verschiebungszeiten $t \to 0$ und $t \to \infty$ kann mit Hilfe der Ferrell-Methode erklärt werden. Das Grenzverhalten der Feld-Korrelationsfunktion für $t \to 0$ wird durch die Beiträge aller Streurichtungen bestimmt. Der Streuquerschnitt der streuenden Teilchen und die Transmission der Probe betonen dabei die Beiträge kleinerer Streuwinkel. Für größere Partikelradien und größere Turbiditäten wird die Betonung zunehmend stärker. Das Grenzverhalten der Feld-Korrelationsfunktionen für $t \to \infty$ wird durch den Beitrag mit der kleinsten Abklingkonstante bestimmt. Für die Doppelstreuung entspricht dies dem kürzesten Weg durch die Probe mit den Streuwinkeln $\theta_i = \theta_j = \theta_2/2$, den halben Detektionswinkeln. Dieses Prinzip des kürzesten Wegs gilt auch für die Dreifachstreuung mit den Streuwinkeln $\theta_i = \theta_j = \theta_k = \theta_3/3$ und vermutlich auch entsprechend für die höheren Streuordnungen $\theta_i = \ldots = \theta_N/N$. Das Grenzverhalten der experimentellen Feld-Korrelationsfunktionen der Mehrfachstreuung konnte für $t \to 0$ bestimmt werden. Der Vergleich mit den Ergebnissen der Simulations-Methoden zeigt eine gute qualitative Übereinstimmung.

## 5.4 Simulation eines kritischen Systems

Die hier verwendeten Messungen der statischen und dynamischen Lichtstreuung an einem kritischen System wurden von Stanga *et al.* durchgeführt und im Artikel [2] und in der Dissertationsschrift [1] ausführlich besprochen. Es wurden jedoch keine Simulationsrechnungen der dynamischen Lichtstreuung durchgeführt. In Rahmen dieser Arbeit sollen daher die vorhandenen Messergebnisse mit den aus der hier erweiterten Simulations-Methode erhaltenen Ergebnissen verglichen werden. Hierzu wurden Messungen der kritischen Probe der Mischung von 3-Methyl-Pyridin, Wasser und 16.5% Natriumbromid herangezogen. Da der Schwerpunkt die Simulation der dynamischen Lichtstreuung ist, werden die Eingabe-Parameter der Simulationsrechnung so gewählt, dass die dynamische Lichtstreuung gut wiedergegeben wird. Die Messergebnisse von Stanga werden aus diesem Grunde hier noch einmal genauer betrachtet. Bei der Betrachtung wird im Unterschied zu Stanga die Veränderung der kritischen Temperatur während des Zeitraumes der Messungen von $\approx 10^{-8}$K/s zu größerer Temperatur nicht berücksichtigt. Dieser Effekt wird für die Auswertung als gering betrachtet und es wird für die jeweiligen Lichtstreuungsmessungen im 3D-Kreuzkorrelationsaufbau und dem Einstrahlaufbau die kritische Temperatur als konstant angesehen. Die Statik und Dynamik der Einfachstreuung ist dabei zugänglich durch die Lichtstreuungsmessungen im 3D-Kreuzkorrelationsaufbau. Deswegen wird hier zuerst die Auswertung der dynamischen Lichtstreuung dargestellt. Danach werden die Ergebnisse der statischen Lichtstreuung mit den Simulationsrechnungen verglichen, dabei wird zunächst die Temperaturabhängigkeit der Ergebnisse betrachtet und dann deren Winkelabhängigkeit. Zum Abschluss dieses Abschnitts werden die Simulationsergebnisse für die Dynamik der Einfachstreuung präsentiert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

### 5.4.1 Bestimmung der Eingabe-Parameter der Simulation

Für die Auswertung der dynamischen Lichtstreuung werden die Daten des kritischen Verhaltens der Viskosität der Probe aus der Dissertationsschrift von Stanga herangezogen [1]. Die Auswertung der aus den Korrelationsfunktionen bestimmten Diffusionskonstanten wird mit der hier noch einmal aufgeführten Gleichung (2.82)

$$D = \frac{k_B T}{16\eta_b \xi} \cdot \frac{1+q^2\xi^2}{q_C \xi} + R_c \frac{k_B T}{6\pi\eta_b \left(Q_0\xi\right)^{z_\eta} \xi} \cdot \Omega_K(u) \cdot \left(1+b^2u^2\right)^{\frac{z_\eta}{2}} \tag{5.49}$$

durchgeführt. Die Bedeutung der Parameter ist in Abschnitt 2.3 erklärt. Die Background-Viskosität $\eta_b$ , die den nicht-kritischen Anteil der Viskosität beschreibt, wird durch die Parameter der Vogel-Tammann-Fulcher Gleichung (2.65) mit $A_\eta = 0.60$cP, $B_\eta = 71.9$K und $C_\eta = 244.4$K gegeben (siehe [1] Tab. 3.3, S.18). Der kritische Anteil der Viskosität wird mit den Parametern $Q_0\xi_0 = 0.7838$, $q_C\xi_0 = 1.46$ und $q_D\xi_0 = 0.1656$ angegeben, wobei der Exponent der kritischen Viskosität $z_\eta = 0.065$ ist (siehe [1] Tab. 3.4, S.19). Die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindexes $n_R$ der Probe unterhalb der Entmischungstemperatur wird mit der Gleichung $n_R = a_n + b_n \cdot T$ mit $a_n = 1.4729$ und $b_n = -2.4269 \cdot 10^{-4}\mathrm{K}^{-1}$

beschrieben. Die Koeffizienten der Gleichung wurden durch linearen Fit der Daten erhalten [1] (Tab. 4.1, S.30). Die absolute Temperatur wird in dem zur Optimierung benutzten Skript mit der Gleichung $T = T_c(1 - \varepsilon)$ aus der reduzierten Temperatur berechnet; das negative Vorzeichen vor $\varepsilon$ rührt daher, da das System eine untere Entmischung zeigt. Die kritische Temperatur der hier behandelten Probe ist $T_c = 305.470$K bei der Messung im 3D-Kreuzkorrelationsaufbau*. Es wurde der Arbeit Stangas folgend der Parameter $b = 0.55$ gesetzt. Dies ist der Wert für die theoretische Abschätzung von $b$, wie er in der Arbeit von Burstyn *et al.* [69] angegeben wurde. Die verbleibenden Parameter der Amplitude der Korrelationslänge $\xi_0$, des Exponenten der Korrelationslänge $\nu$ und der Amplitude des kritischen Anteils der Diffusionskonstanten $R_c$ konnten mit Hilfe der Optimierung mit der Gleichung (2.82) aus den gemessenen Werten der Diffusionskonstanten bestimmt werden. In Abbildung 5.59 sind für drei gemessene Winkel die experimentell bestimmten Werte der Diffusionskonstanten und die Optimierung mit dem festen Wert für den Exponenten $\nu = 0.63$ gezeigt. Die Werte für die Optimierung bei den einzelnen Winkeln sind in den Tabellen 5.4 und 5.5 aufgeführt.

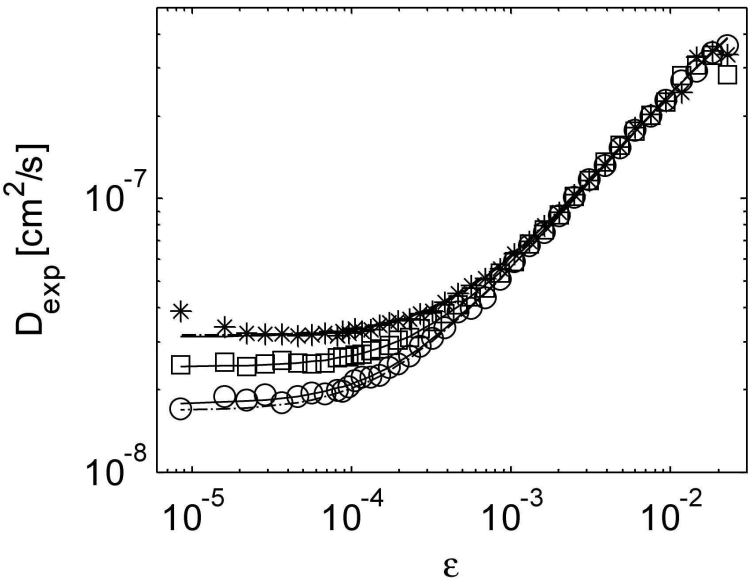


Abbildung 5.59: Aus den Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktionen der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bestimmte Diffusionskonstanten bei den Streuwinkeln $\theta = 60°$ ($\circ$), $\theta = 90°$ ($\square$) und $\theta = 130°$ ($*$) in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur $\varepsilon$. Die Kurven stellen die Anpassung mit der Gleichung (2.82) dar. Die Werte der Fit-Parameter sind für alle gemessenen Winkel in der Tabelle 5.4 aufgeführt. Die strichpunktierten Kurven stellen die aus den Eingabe-Parametern der Simulation berechneten Diffusionskonstanten dar ($\xi_0 = 0.2803$nm, $\nu = 0.63$ und $R_c = 1.123$).

*Die kritische Temperatur der Messung im Einstrahlaufbau beträgt $T_c = 305.537$K und wird bei der Auswertung der statischen Lichtstreuung berücksichtigt.

| Streuwinkel $\theta$ [°] | $\xi_0$ [nm] | $R_c$ | $\chi^2$ [$10^{-2}$] |
|---|---|---|---|
| 60 | 0.2959 ± 0.0069 | 1.186 ± 0.015 | 1.8 |
| 70 | 0.2823 ± 0.0039 | 1.130 ± 0.008 | 0.64 |
| 80 | 0.2810 ± 0.0058 | 1.127 ± 0.012 | 1.5 |
| 90 | 0.2803 ± 0.0055 | 1.123 ± 0.011 | 1.3 |
| 100 | 0.2800 ± 0.0063 | 1.111 ± 0.012 | 1.8 |
| 110 | 0.2736 ± 0.0063 | 1.106 ± 0.012 | 1.8 |
| 120 | 0.2717 ± 0.0057 | 1.096 ± 0.011 | 1.6 |
| 130 | 0.2789 ± 0.0080 | 1.107 ± 0.014 | 2.9 |
| $\langle X \rangle$ | 0.2803 ± 0.0080 | 1.123 ± 0.028 | 19.1 |

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Anpassung der Diffusionskonstanten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% mit der Gleichung (2.82) mit dem festen Parameter $\nu = 0.63$ und das über die Winkel gemittelte Ergebnis, wobei der $\chi^2$-Wert die Güte der Anpassung für alle Winkel ist.

| Streuwinkel $\theta$ [°] | $\xi_0$ [nm] | $R_c$ | $\nu$ | $\chi^2$ [$10^{-2}$] |
|---|---|---|---|---|
| 60 | 0.293 ± 0.014 | 1.190 ± 0.024 | 0.632 ± 0.007 | 1.8 |
| 70 | 0.302 ± 0.004 | 1.106 ± 0.005 | 0.616 ± 0.002 | 0.1 |
| 80 | 0.279 ± 0.013 | 1.130 ± 0.019 | 0.632 ± 0.007 | 1.4 |
| 90 | 0.276 ± 0.013 | 1.129 ± 0.017 | 0.634 ± 0.007 | 1.3 |
| 100 | 0.290 ± 0.016 | 1.102 ± 0.019 | 0.623 ± 0.008 | 1.7 |
| 110 | 0.253 ± 0.013 | 1.123 ± 0.016 | 0.645 ± 0.008 | 1.4 |
| 120 | 0.249 ± 0.013 | 1.118 ± 0.015 | 0.648 ± 0.008 | 1.3 |
| 130 | 0.264 ± 0.020 | 1.121 ± 0.022 | 0.641 ± 0.011 | 2.7 |
| $\langle X \rangle$ | 0.276 ± 0.020 | 1.127 ± 0.027 | 0.634 ± 0.011 | 24.7 |

Tabelle 5.5: Ergebnisse der Anpassung der Diffusionskonstanten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% mit der Gleichung (2.82) mit dem freien Parameter $\nu$ und das über die Winkel gemittelte Ergebnis, wobei der $\chi^2$-Wert die Güte der Anpassung für alle Winkel ist.

Der Wert für die Güte der Anpassungen ist den Tabellen 5.4 und 5.5 der Spalte für $\chi^2$ zu entnehmen. Die Werte in den Reihen für $\langle X \rangle$ entsprechen der Mittelung über alle gemessenen Winkel bzw. für $\chi^2$ der Summe über alle Winkel der Abweichungen der Anpassung mit den winkelgemittelten Parametern $\langle \xi_0 \rangle$, $\langle R_c \rangle$ bzw. $\langle \nu \rangle$. Die experimentellen Werte der Diffusionskonstanten werden in ihrer Gesamtheit besser durch die Anpassung mit dem auf den theoretischen Ising-Wert festgelegtem Exponenten $\nu = 0.63$ wiedergegeben. Als Eingabe-Parameter für die Simulation ist zudem nur das winkelgemittelte Ergebnis einer Anpassung sinnvoll, so dass hier also die Parameter-Kombination mit dem kleineren Wert für $\chi^2$ ausgewählt wird: $\xi_0 = 0.2803$nm, $R_c = 1.123$ und dem Ising-Wert für $\nu = 0.63$. Die hier bestimmten Parameter liegen nahe an den Werten $\xi_0 = (0.265 \pm 0.007)$nm, $\nu = 0.633 \pm 0.005$ und $1.09 \leq R_c \leq 1.16$ der Anpassung der Diffusionskonstanten, die Stanga berichtet [1].

Der letzte fehlende Eingabe-Parameter für die Simulationsrechnung ist die Amplitude der Turbidität der Probe $\tau_0$. Diese Größe wird aus der Temperaturabhängigkeit der Turbidität der Probe mit Hilfe der Gleichung (2.62) bestimmt. Für die Anpassung der experimentellen Daten wurde der Exponent $\gamma$ auf den theoretischen Ising-Wert $\gamma = \nu(2 - \eta_F) = 1.24$ mit $\eta_F = 0.032$ festgelegt [62, 64]. In der Abbildung 5.60 sind die experimentellen Werte der beiden von Stanga durchgeführten Turbiditätsmessungen dargestellt[†]. Die Priorität der Auswertung liegt auch hier auf der Auswertung der 3D-Kreuzkorrelationsmessungen.

| Messung | $\xi_0$ [nm] | $\tau_0$ [$10^{-5}$cm$^{-1}$] | $\chi^2$ |
|---|---|---|---|
| 3D-Kreuzkorrelation | $0.2900 \pm 0.0161$ | $1.131 \pm 0.048$ | 0.095 |
| | 0.2803 | $1.103 \pm 0.022$ | 0.099 |
| Auto-Korrelation | $0.2809 \pm 0.0168$ | $1.095 \pm 0.052$ | 0.20 |
| | 0.2803 | $1.093 \pm 0.027$ | 0.20 |

Tabelle 5.6: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Turbiditäten mit der Gleichung (2.62) mit festgelegtem Exponenten $\gamma = 1.24$ und den freien Parametern $\xi_0$ und $\tau_0$.

Die Anpassung der Daten wurde mit den beiden freien Parametern $\xi_0$ und $\tau_0$ durchgeführt. Dabei wurde der Exponent der Suszeptibilität auf den Ising-Wert $\gamma = 1.24$ festgelegt. Zusätzlich wurde die Anpassung der experimentellen Daten mit auf das Ergebnis der Auswertung der 3D-Kreuzkorrelationsfunktionen festgelegtem $\xi_0 = 0.2803$nm durchgeführt. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in der Tabelle 5.6 aufgeführt. Die Auswertung der beiden unterschiedlichen Messungen führt zu Werten von Parametern, die so nahe beieinander liegen, dass sich die Fehlerbreiten überschneiden. In der Abbildung ist nur die Kurve mit den Werten $\xi_0 = 0.2803$nm und $\tau_0 = 1.103 \cdot 10^{-5}$cm$^{-1}$ dargestellt. Die Kurven der anderen Parameter-Paarungen unterscheiden sich nur unterhalb der Zeichengenauigkeit

[†]Die Daten der Auto-Korrelationsmessung wurden mit der Annahme berechnet, die Transmission weit weg von $T_c$ sei genauso groß wie die Transmission der 3D-Kreuzkorrelationsmessung.

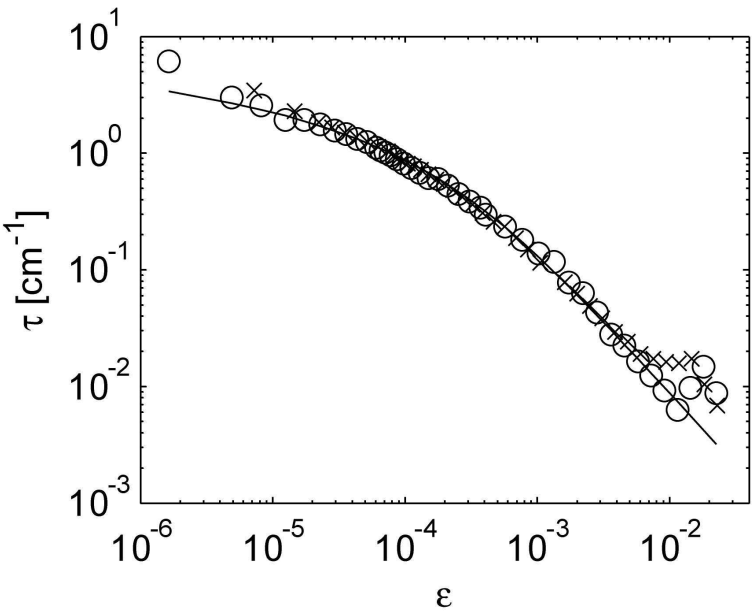


Abbildung 5.60: Turbiditäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% angepaßt mit der Gleichung (2.62). Die Turbiditäten der 3D-Kreuzkorrelationsmessung (×) und der Auto-Korrelationsmessung (∘) sind hier dargestellt. Die Kurve ist der Fit der 3D-Kreuzkorrelationsdaten mit festem Parameter $\xi_0 = 0.2803$nm und dem freien Parameter $\tau_0 = (1.103 \pm 0.022) \cdot 10^{-5}\text{cm}^{-1}$.

der Abbildung von der eingezeichneten Kurve. Das oben genannte Parameter-Paar beschreibt also mit ausreichender Genauigkeit die experimentellen Werte der Turbidität und geht somit als Eingabeparameter in die Simulationsrechnung ein. Im Vergleich dazu sind die Ergebnisse von Gutkowski *et al.* [90] für die Turbidität einer Probe des Systems ($w_{NaBr} = 0.170$ und $w_{H_2O} = 0.599$) hier aufgeführt. Die Amplitude der Turbidität ist dort mit $\tau_0 = 9.98 \cdot 10^{-6}\text{cm}^{-1}$ bestimmt worden. Die Amplitude der Korrelationslänge war dabei $\xi_0 = 0.23$nm. Der Exponent wurde auf $\gamma = 1.24$ festgelegt. Diese Werte liegen durchaus in der Nähe der hier bestimmten Werte für $\tau_0$ und $\xi_0$ (siehe Tabelle 5.6). Die Ergebnisse von Stanga für diese Auswertung weichen lediglich in der Amplitude der Korrelationslänge etwas von den hier gewonnenen Werten ab. Die dort angegebenen Werte sind $\xi_0 = (0.389 \pm 0.006)$nm und $\tau_0 = (1.11 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}\text{cm}^{-1}$.

| |
|---|
| $T_c = 305.470\text{K}$ |
| $\xi_0 = 0.2803\text{nm}$ |
| $\tau_0 = 1.103 \cdot 10^{-5}\text{cm}^{-1}$ |
| $\nu = 0.63$, $\eta_F = 0.032$, $\gamma = \nu(2 - \eta_F)$ |
| $R_c = 1.123$ |
| $\eta_b = A_\eta \cdot \exp\left[\frac{B_\eta}{T - C_\eta}\right]$ mit |
| $A_\eta = 0.60\text{cP}$, $B_\eta = 71.9\text{K}$, $C_\eta = 244.4\text{K}$ |
| $z_\eta = 0.065$ |
| $Q_0\xi_0 = 0.07838$, $q_C\xi_0 = 1.46$, $q_D\xi_0 = 0.1656$ |
| $n_R = a_n + b_n \cdot T$, mit |
| $a_n = 1.4729$, $b_n = -2.4269 \cdot 10^{-4}\text{K}^{-1}$ |

Tabelle 5.7: Eingabe-Parameter der Simulationsrechnung.

In der Tabelle 5.7 sind noch einmal alle Eingabe-Parameter zusammengefasst, die für die Simulationsrechnung benutzt werden. Mit diesen Eingabe-Parameter werden die Eigenschaften der Probe mit deren Temperaturabhängigkeit beschrieben. Aus diesen Parametern werden der Größen-Parameter $\alpha_c$, die Streustärke $\beta_s$ und die reduzierte Zeitverschiebung $t_{red,c}$ für jede gemessene Temperatur berechnet. Zusätzlich werden die Größen $Q_0\xi$ und $q_C\xi$ berechnet mit denen die Temperatur- und Winkel-Abhängigkeit der Diffusionskonstante beschrieben wird. Diese Parameter gehen in den Aufruf des Programms tau.c ein. Die Simulationsrechnungen werden für reduzierte Temperaturen von $8 \cdot 10^{-6}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ durchgeführt. Die Simulationen der Dynamischen Lichtstreuung werden einerseits mit der *brute-force*-Methode für die reduzierten Zeitverschiebungen $t_{red,c}$ von $\text{e}^{-8}$ bis $\text{e}^{7.5}$ mit der jeweiligen Photonenzahl von $N = 2.2 \cdot 10^8$ durchgeführt. Die Simulation mit der Ferrell-Methode wird mit einer Photonenzahl von $N = 2 \cdot 10^9$ für jede Temperatur durchgeführt. Die Winkelauflösung der Simulationsrechnungen ist dabei $N_\theta = 90$.

### 5.4.2 Bestimmung der Einfachstreuungsintensitäten

Die Simulationsrechnung gibt direkt die Winkelverteilung der Einfachstreuungsintensitäten und deren Temperaturabhängigkeit aus. Für den Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Simulationsrechnung[‡] müssen zunächst die Einfachstreuungsintensitäten mit Hilfe der normierten Feld-3D-Kreuzkorrelationsamplituden (siehe Abschnitt 3.1) oder der Bestimmung der Mehrfachstreuungsanteile aus der Monte-Carlo-Rechnung [8, 11, 12, 37] berechnet werden. Da in der Arbeit von Stanga [1] andere Eingabe-Parameter für die Monte-Carlo Simulationsrechnung benutzt wurden als hier geschehen, wird hier also die Statik mit den neu berechneten Simulationsergebnissen korrigiert. Zusätzlich werden

[‡]Die Streuwinkel der Simulation sind bei einer Winkelauflösung $N_\theta = 90$ durch $\theta = 1°, 3°, 5°, \ldots, 175°, 177°, 179°$ gegeben. Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Daten erfolgt daher mit den Mittelwerten der zwei benachbarten Streuwinkeln der Simulation.

noch einmal die Ergebnisse der statischen Lichtstreuung des Experiments im 3D-Kreuzkorrelationsaufbau eingehender betrachtet.

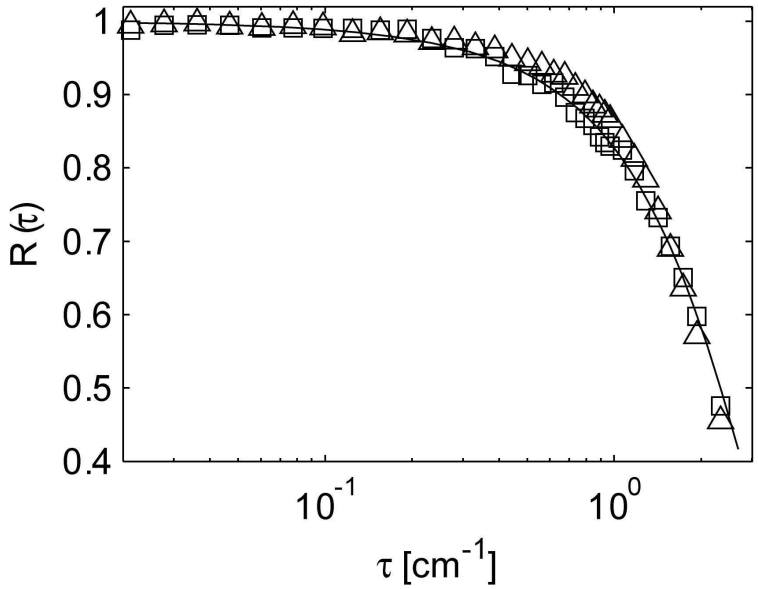


Abbildung 5.61: Anteil der Einfachstreuung $R(\tau)$ der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei dem Streuwinkel $\theta = 60°$ als Funktion der Turbidität $\tau$. Dargestellt sind die Ergebnisse der Analyse der normierten Amplituden der Feld-3D-Kreuzkorrelation (□). Die Kurve ist der Fit dieser Werte mit der Gleichung (5.51) mit den Parametern $a_R = 0.109$cm und $b_R = 0.284$cm. Die Werte für $R$, die aus den Simulationsrechnungen bei $\theta = 60°$ bestimmt wurden sind als (△) dargestellt.

In Abbildung 5.61 sind die Anteile der Einfachstreuung in Abhängigkeit von der Turbidität der Probe dargestellt, wobei die hier dargestellte Turbidität durch die Gleichung (2.62) mit den Eingabe-Parametern $\xi_0 = 0.2803$nm und $\tau_0 = 1.103 \cdot 10^{-5}\text{cm}^{-1}$ berechnet wurde. Der Einfachstreuungsanteil $R$ wurde einerseits aus den normierten Feld-3D-Kreuzkorrelationsamplituden (□) und direkt aus der Simulationsrechnung (△) bestimmt. Die simulierten Werte für $R$ ergeben sich direkt aus den Einfachstreuungsintensitäten $I_S$ und den Gesamtstreuungsintensitäten der Simulation mit der Gleichung (siehe auch Abschnitt 3.1)

$$R = \frac{I_S}{I_G}. \tag{5.50}$$

In der Arbeit von Wiegand *et al.* [11] wird die Abhängigkeit des Einfachstreuungsanteils $R$ von der Turbidität einer Probe mit der empirischen Gleichung

$$R(\tau) = \exp\left[-a_R\tau - (b_R\tau)^2\right] \tag{5.51}$$

beschrieben. Diese Gleichung wurde hier auch verwendet um die Einfachstreuungsanteile der Probe zu beschreiben. Die Anpassung der Werte für die Ergebnisse des 3D-Kreuzkorrelationsexperiments ist in der Abbildung 5.61 als Kurve dargestellt. Die Werte für $R(\tau)$ werden gut durch diese Kurve repräsentiert. Die Werte für $R(\tau)$, die aus den

Simulationsrechnungen bestimmt wurden, liegen auch auf dieser Kurve bis auf eine leichte systematische Abweichung für mittlere Turbiditäten zwischen $0.3\text{cm}^{-1}$ und $1.5\text{cm}^{-1}$ zu größerem $R$[§]. Die Ergebnisse der Anpassungen für alle Winkel sind in der Tabelle 5.8 dargestellt.

| Winkel [°] | $a_{R,3D}$ [cm] | $b_{R,3D}$ [cm] | $\chi^2$ $[10^{-3}]$ | $a_{R,MC}$ [cm] | $b_{R,MC}$ [cm] | $\chi^2$ $[10^{-3}]$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 60 | 0.109 ± 0.010 | 0.284 ± 0.014 | 1.26 | 0.036 ± 0.008 | 0.356 ± 0.009 | 1.39 |
| 70 | 0.126 ± 0.012 | 0.276 ± 0.017 | 1.70 | 0.052 ± 0.008 | 0.360 ± 0.008 | 1.18 |
| 80 | 0.141 ± 0.009 | 0.289 ± 0.013 | 0.98 | 0.065 ± 0.007 | 0.360 ± 0.007 | 0.82 |
| 90 | 0.151 ± 0.009 | 0.291 ± 0.013 | 0.93 | 0.075 ± 0.006 | 0.359 ± 0.006 | 0.71 |
| 100 | 0.166 ± 0.009 | 0.283 ± 0.013 | 0.93 | 0.094 ± 0.007 | 0.350 ± 0.008 | 0.90 |
| 110 | 0.160 ± 0.010 | 0.299 ± 0.014 | 1.28 | 0.090 ± 0.006 | 0.363 ± 0.006 | 0.59 |
| 120 | 0.168 ± 0.008 | 0.298 ± 0.011 | 0.78 | 0.101 ± 0.008 | 0.353 ± 0.008 | 0.98 |
| 130 | 0.165 ± 0.010 | 0.306 ± 0.013 | 1.09 | 0.112 ± 0.007 | 0.338 ± 0.007 | 0.81 |

Tabelle 5.8: Ergebnisse der Anpassung der Einfachstreuungsanteile der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% mit der Gleichung (5.51). Hier sind die Ergebnisse für die normierten Feld-3D-Kreuzkorrelationsamplituden mit dem Subscript $_{3D}$ und die der Monte-Carlo-Rechnung mit dem Subscript $_{MC}$ aufgeführt.

Mit Hilfe der so bestimmten Größe $R$ werden aus den gemessenen Gesamtstreuungsintensitäten die Einfachstreuungsintensitäten berechnet. Im Folgenden werden die Einfachstreuungsanteile, die aus den Monte-Carlo-Rechnungen bestimmt wurden, als $R_{MC}$ bezeichnet. Die Einfachstreuungsanteile, die aus den normierten Feld-3D-Kreuzkorrelationsamplituden bestimmt wurden, werden als $R_{3D}$ bezeichnet. Da die kritische Probe sowohl in dem Einstrahlaufbau als auch dem 3D-Kreuzaufbau gemessen wurden, sind vier Möglichkeiten der Korrektur für die Mehrfachstreuung denkbar, deren Bezeichnungen in Tabelle 5.9 zu finden ist[¶]

[§]Diese sehr leichte Abweichung ist systematisch. Sie ist auch in der Auswertung der Amplituden der Lichtstreuung an Latex-Partikeln in Abschnitt 5.1.2 zu finden. Gleiche Abweichungen findet man auch in diesem Turbiditätsbereich in den Arbeiten [8, 37]. Ursache dafür könnte die in der Simulation fehlende Berücksichtigung der Nahfeld-Wechselwirkungen bei der Lichtstreuung sein.

[¶]Die Mehrfachstreuungskorrekturen beziehen sich auf die kritische Temperatur $T_c = 305.470\text{K}$. Da die absoluten Temperaturänderungen sehr klein sind und sich die kritischen Eigenschaften auf die reduzierte Temperatur beziehen, sind diese Korrekturen für die Messungen im Einstrahlaufbau zulässig, so lange die gleichen reduzierten Temperaturen betrachtet werden. Die Werte der Korrekturen werden dabei auf die reduzierten Temperaturen der Messungen im Einstrahlaufbau interpoliert.

| Mehrfachstreungskorrektur | $R_{MC}$ | $R_{3D}$ |
|---|---|---|
| Auto-Korrelation | (a) | (b) |
| 3D-Kreuzkorrelation | (c) | (d) |

Tabelle 5.9: Bezeichnungen der Kombinationen der Mehrfachstreuungskorrekturen der statischen Lichtstreuung der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% gemessen im Einstrahlaufbau (Auto-Korrelation) und im 3D-Kreuzaufbau.

In Abbildung 5.62 sind die Intensitäten der Messung der kritischen Probe im Einstrahlaufbau bei dem Streuwinkel für den Fall (b) und $\theta = 60°$ dargestellt. Die Gesamtstreuungsintensitäten wurden dabei zuerst für die Winkelabhängigkeit des Streuvolumens korrigiert (□), dann für den Intensitätsverlust auf dem Weg durch die Probe in Abhängigkeit von der Turbidität (○) und zuletzt korrigiert für die Mehrfachstreuung bestimmt aus den normierten Feld-3D-Kreuzkorrelationsamplituden (△). Die Kurve in dieser Abbildung entspricht der Anpassung der so bestimmten Einfachstreuungsintensitäten mit der Ornstein-Zernike Gleichung (2.60).

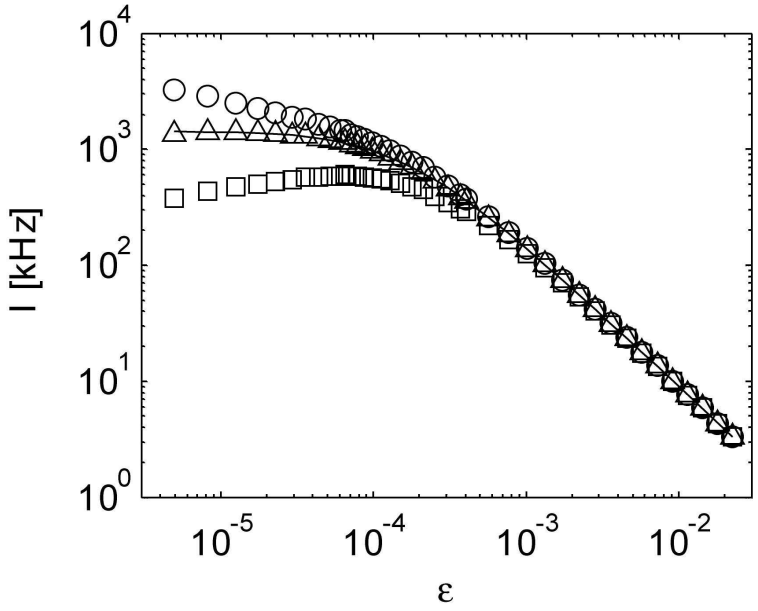


Abbildung 5.62: Fall (b): Streulichtintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei dem Streuwinkel $\theta = 60°$, für das Streuvolumen korrigiert (□), dann für den Weg durch die Probe korrigiert (○) und dann für die Mehrfach-Streuung korrigiert (△). Die Kurve ist der Fit der Einfachstreuungsintensitäten mit der Ornstein-Zernike-Funktion (2.60). Die Fit-Ergebisse der einzelnen Winkel sind in der Tabelle 5.11 zu finden.

Für alle Kombinationen in Tabelle 5.9 werden bei allen gemessenen Winkeln die oben genannten Korrekturen durchgeführt um die Einfachstreuungsintensitäten zu erhalten. Die Messung der Streuintensitäten im 3D-Kreuzaufbau wurden dabei zusätzlich korrigiert für eine relative Intensitätsabschwächung von der alle Messpunkte mit reduzierten Tempera-

turen $\varepsilon < 5.5 \cdot 10^{-4}$ betroffen sind[‖]. In Abbildung 5.63 ist diese Abschwächung sehr gut zu erkennen. Ab der Temperatur $\varepsilon = 5.67 \cdot 10^{-4}$ und dem Streuwinkel $\theta = 80°$ sind die Intensitäten gleichmäßig kleiner als eine Extrapolation zu kleineren $\varepsilon$-Werten erwarten lässt. Die Intensitätsabschwächung $\delta = I_{ex}/I$ wird mit den auf kleinere reduzierte Temperaturen extrapolierten Intensitäten $I_{ex}$ abgeschätzt. Es wird der Mittelwert für die ersten zwei reduzierten Temperaturen unterhalb der Abschwächung bei $\varepsilon = 5.67 \cdot 10^{-4}$ gebildet. Es ergibt sich der Korrekturfaktor $\delta = 1.098 \pm 0.017$ für die beiden Fälle (c) und (d).

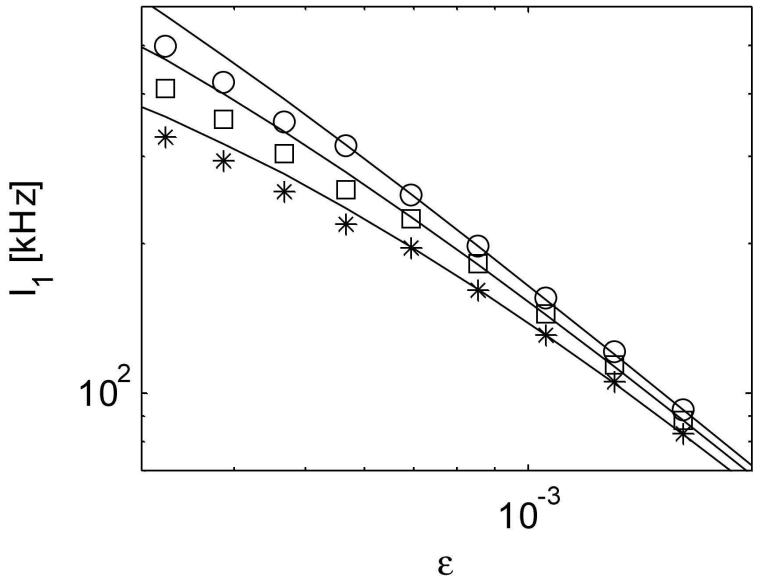


Abbildung 5.63: Fall (d): Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei den Streuwinkel $\theta = 60°$ ($\circ$), $\theta = 90°$ ($\square$) und $\theta = 130°$ ($*$). Die Kurven stellen die Fit-Ergebisse mit der Ornstein-Zernike Funktion (2.60) der einzelnen Winkel dar für acht reduzierte Temperaturen oberhalb der Intensitätsabschwächung bei $\varepsilon = 5.7 \cdot 10^{-4}$.

[‖]Die Messungen wurden in der Reihenfolge von großen zu kleinen reduzierten Temperaturen und von kleinen zu großen Winkeln durchgeführt. Daher kann diese relative Abschwächung leicht durch eine Dejustierung oder Leistungsveränderung des Lasers während des Messzeitraumes erklärt werden.

### 5.4.3 Temperaturabhängige Auswertung der Einfachstreuung

Die winkelgemittelten Ergebnisse der temperaturabhängigen Anpassungen aller Fälle mit der Ornstein-Zernike-Gleichung (2.60) sind in der Tabelle 5.10 zusammengefasst. Die Ergebnisse der Anpassung für die einzelnen Winkel sind für die Fälle (a), (c) und (d) im Anhang aufgeführt. Die Tabellen dort sind B.1 für Fall (a), Tabelle B.2 für Fall (c) und Tabelle B.3 für Fall (d). Die detaillierten Ergebnisse für den Fall (b) sind in der Tabelle 5.11 weiter unten aufgeführt.

| Fall | $\langle\xi_0\rangle$ [nm] | $\langle\nu\rangle$ | $\langle A\chi_0\rangle$ [$10^{-2}$kHz] | $\sum\chi^2_M$ | $\sum\chi^2_i$ |
|---|---|---|---|---|---|
| (a) | $0.274 \pm 0.016$ | $0.637 \pm 0.012$ | $2.81 \pm 0.35$ | 1.11 | 0.465 |
| (b) | $0.283 \pm 0.011$ | $0.630 \pm 0.006$ | $3.01 \pm 0.18$ | 0.527 | 0.097 |
| (c) | $0.231 \pm 0.006$ | $0.633 \pm 0.003$ | $3.11 \pm 0.13$ | 0.181 | 0.087 |
| (d) | $0.238 \pm 0.008$ | $0.628 \pm 0.006$ | $3.27 \pm 0.24$ | 0.317 | 0.264 |

Tabelle 5.10: Winkelgemittelte Ergebnisse der Anpassung der einzelnen Fälle mit der Ornstein-Zernike Gleichung (2.60). Die Güte der Anpassung aller Winkel mit den winkelgemittelten Parametern ist als $\sum\chi^2_M$ bezeichnet. Die Summe der Güte der Anpassung der einzelnen Winkel ist in der Spalte unter $\sum\chi^2_i$ dargestellt.

Zu den unterschiedlichen Möglichkeiten der Mehrfachstreuungskorrektur ist vorab zu bemerken, dass keine Korrektur der anderen vorzuziehen ist. Die Bestimmung der Mehrfachstreuung aus den normierten Feld-3D-Kreuzkorrelationsamplituden ist experimentell zugänglich und benötigt keine Annahmen über die Eigenschaften der kritischen Probe. Die Bestimmung der Mehrfachstreuung mit Hilfe der Simulationsrechnung kann nur mit Annahmen über die kritischen Eigenschaften der Probe benutzt werden. Diese Annahmen könnten durch Messfehler fehlerhaft sein. Eine Schwäche der Bestimmung der Mehrfachstreuung aus den 3D-Amplituden ist die Abhängigkeit der Amplituden von den Detektor-Eigenschaften; außerdem ist die Selektivität der 3D-Kreuzkorrelationsfunktion für die Einfachstreuung bei großen Turbiditäten nicht mehr so gut, da hier dann auch Anteile der Mehrfachstreuung zur Korrelationsfunktion beitragen können [79]. Aus diesen Gründen werden hier beide Korrekturen betrachtet.

Die winkelgemittelten Ergebnisse für die Parameter $\xi_0$, $\nu$ und $A\chi_0$ der Messung im Einstrahlaufbau sind konsistent mit den Ergebnissen der dynamischen Lichtstreuung und der Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Turbidität der Probe (siehe Abschnitt 5.4.1). Die Auswertung der statischen Lichtstreuung im 3D-Kreuzkorrelationsaufbau ergibt eine kleinere Korrelationslänge von $\xi_0 \approx 0.23$nm als die Auswertung der Messung im Einstrahlaufbau von $\xi_0 \approx 0.28$nm. Für den kritischen Exponenten $\nu$ ergibt sich bei der Auswertung von beiden Messungen der Ising-Wert von 0.63 innerhalb der Bestimmungs-

genauigkeiten. Die Werte für $A\chi_0$ liegen für alle Auswertungen ungefähr bei $3{\cdot}10^{-2}$kHz und sind im Verhältnis zur Größe der Vertrauensintervalle nah beieinander. Die von Stanga [1] berichteten Werte für die temperaturabhängige Auswertung für den Fall (a): $\xi_0 \approx 0.31$nm, $\nu \approx 0.63$ und $A\chi_0 \approx 3.0 \cdot 10^{-2}$kHz, sowie für Fall (d): $\xi_0 \approx 0.30$nm, $\nu \approx 0.63$ und $A\chi_0 \approx 3.3 \cdot 10^{-2}$kHz liegen, bis auf eine leichte Abweichung der Amplitude der Korrelationslänge $\xi_0$ zu größeren Werte, ebenfalls in der Nähe der hier gefundenen Ergebnisse (siehe Tabelle 5.10).

Für den Vergleich der experimentellen Ergebnisse der statischen Lichtstreuung mit den Simulationsrechnungen wird der Fall (b) herangezogen, welcher die Messung der Intensitäten im Einstrahlaufbau korrigiert mit den normierten Feld-3D-Kreuzkorrelationsamplituden repräsentiert (siehe Tabelle 5.9). Das Ergebnis für die Korrelationslänge $\xi_0$ stimmt hier am besten mit dem Ergebnis der dynamischen Lichtstreuung überein. Zudem werden hier die Intensitäten besser durch die Ornstein-Zernike-Gleichung (2.60) beschrieben als im Fall (a), gut erkennbar an den Werten für die Güte der Anpassung für die einzelnen Streuwinkel $\sum \chi_i^2$ und der Güte der Beschreibung der Intensitäten bei allen gemessenen Streuwinkeln mit den winkelgemittelten Parametern $\sum \chi_M^2$ (siehe Tabelle 5.10). In Abbildung 5.64 sind für diesen Fall (b) für drei Streuwinkel die Einfachstreuungsintensitäten und deren Anpassung mit der Ornstein-Zernike-Gleichung (2.60) dargestellt. Die Ergebnisse dieser Anpassung für die einzelnen Winkel sind in der Tabelle 5.11 zu finden.

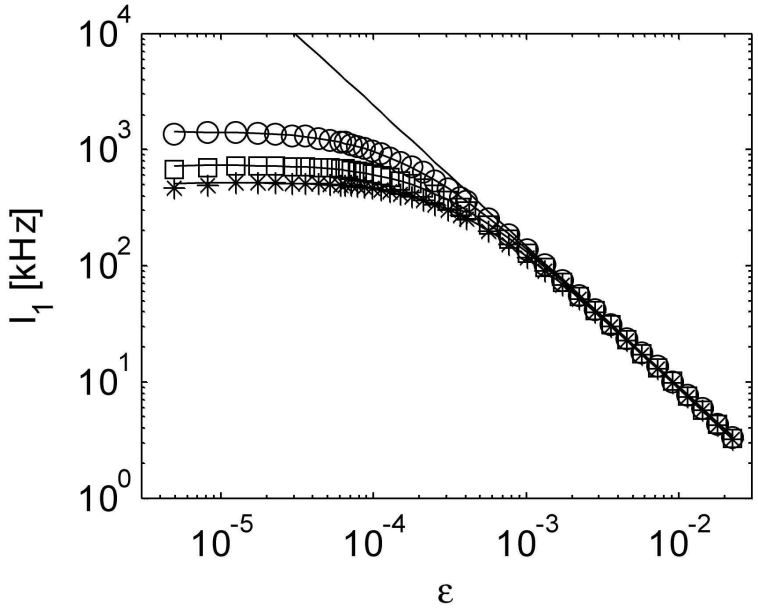


Abbildung 5.64: Fall (b): Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei den Streuwinkel $\theta = 60°$ ($\circ$), $\theta = 90°$ ($\square$) und $\theta = 130°$ ($*$). Die Kurven stellen die Fit-Ergebisse der einzelnen Winkel dar deren Parameter in der Tabelle 5.11 zu finden sind. Die Gerade entspricht den Werten $A \cdot \chi$ aus der Anpassung mit der Ornstein-Zernike-Funktion (2.60) für $q = 0$.

| Streuwinkel $\theta$ [°] | $\xi_0$ [nm] | $\nu$ | $A\chi_0$ [$10^{-2}$kHz] | $\chi^2$ [$10^{-2}$] |
|---|---|---|---|---|
| 60 | 0.300 ± 0.004 | 0.624 ± 0.002 | 3.17 ± 0.09 | 0.65 |
| 70 | 0.294 ± 0.003 | 0.626 ± 0.002 | 3.16 ± 0.07 | 0.39 |
| 80 | 0.290 ± 0.005 | 0.630 ± 0.004 | 3.00 ± 0.12 | 1.1 |
| 90 | 0.285 ± 0.006 | 0.632 ± 0.004 | 2.93 ± 0.14 | 1.4 |
| 100 | 0.281 ± 0.006 | 0.632 ± 0.004 | 2.96 ± 0.13 | 1.1 |
| 110 | 0.276 ± 0.008 | 0.634 ± 0.006 | 2.94 ± 0.18 | 2.1 |
| 120 | 0.274 ± 0.007 | 0.631 ± 0.005 | 2.97 ± 0.16 | 1.5 |
| 130 | 0.266 ± 0.006 | 0.630 ± 0.005 | 2.94 ± 0.15 | 1.4 |
| $\langle X \rangle$ | 0.283 ± 0.011 | 0.630 ± 0.006 | 3.01 ± 0.18 | 9.67 |

Tabelle 5.11: Fall (b): Ergebnisse der Anpassung mit der Ornstein-Zernike-Funktion (2.60) der Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% gemessen mit dem Auto-Korrelationsaufbau, die mit den normierten Feld-3D-Kreuzkorrelationsamplituden korrigiert wurden und das über die Winkel gemittelte Ergebnis. Die Güte der Anpassung der Intensitäten bei allen gemessenen Winkeln mit den winkelgemittelten Parametern ist $\chi^2 = 0.527$.

Für den Vergleich der Simulationsrechnungen mit den experimentellen Ergebnissen müssen die Intensitäten auf die Amplitude der Intensität $A\chi_0$ normiert werden, wie aus der Gleichung (2.60) leicht ersichtlich ist

$$I_{OZ}(q,\varepsilon) = \frac{A\chi_0 \cdot \varepsilon^{-\nu(2-\eta_F)}}{1 + q^2 \cdot \xi_0^2 \cdot \varepsilon^{-2\nu}} \; . \tag{5.52}$$

Die Größe $A\chi_0$ enthält den Faktor $I_0$, der von der Apparatur abhängig ist, bzw. von der Gesamtzahl der simulierten Photonen. Die simulierten Einfachstreuungsintensitäten werden mit der Ornstein-Zernike-Gleichung (2.60) angepasst, um die Größe $A\chi_0$ für die Simulation zu bestimmen. Dabei wurden die Parameter $\xi_0$ und $\nu$ auf den Werten der Eingabe-Parameter der Simulation festgehalten. Die auf $A\chi_0$ normierten experimentellen und simulierten Intensitäten sind in den Abbildungen 5.65 und 5.66 dargestellt. Das Verhalten der Intensitäten mit der Temperatur bei den dargestellten Winkeln ist für die Simulation kaum von den experimentellen Werten zu unterscheiden. Zum direkten Vergleich werden in der Abbildung 5.67 die Intensitäten für den Streuwinkel $\theta = 90°$ zusammen dargestellt. Die simulierten Streuintensitäten ($\times$) zeigen für große reduzierte Temperaturen eine leichte Streuung um die Ornstein-Zernike-Kurve. Dies Verhalten liegt in der hier nur sehr kleinen Anzahl von gestreuten Photonen begründet. Für mittlere reduzierte Temperaturen liegen die simulierten Streuintensitäten etwas über den experimentellen Werten ($\circ$). Der Grund hierfür ist die Korrektur der gemessenen Intensitäten mit den normierten Feld-3D-Kreuzkorrelationsamplituden. Der Einfachstreuungsanteil der Simulation ist in diesem Bereich größer als der durch die Feld-3D-Kreuzkorrelationsamplituden bestimmte Anteil (siehe Abbildung 5.61 für ungefähr den Bereich $0.3\text{cm}^{-1} < \tau < 1.5\text{cm}^{-1}$ bzw. $4 \cdot 10^{-5} < \varepsilon < 4 \cdot 10^{-4}$).

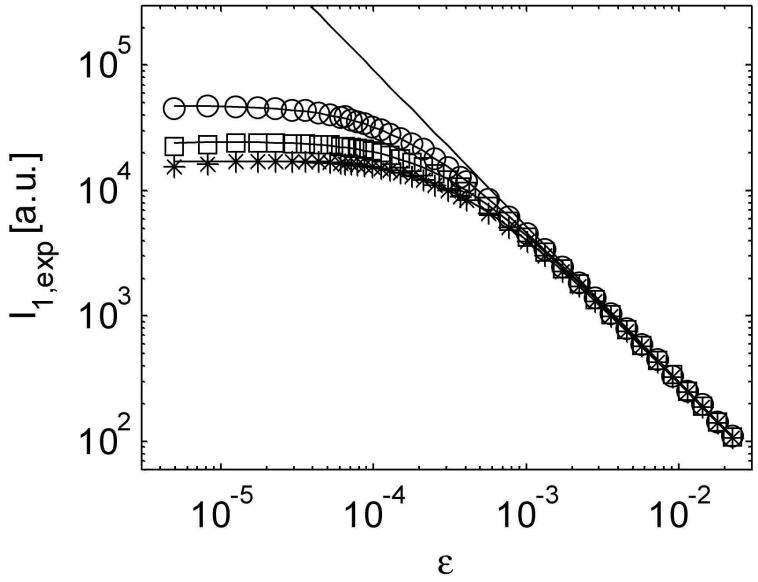


Abbildung 5.65: Auf $A\chi_0$ normierte experimentelle Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei den Streuwinkel $\theta = 60°$ ($\circ$), $\theta = 90°$ ($\square$) und $\theta = 130°$ ($*$) (Fall (b)). Die Gerade entspricht den Werten $A \cdot \chi$ aus der Anpassung mit der Ornstein-Zernike-Funktion (2.60) für $q = 0$.

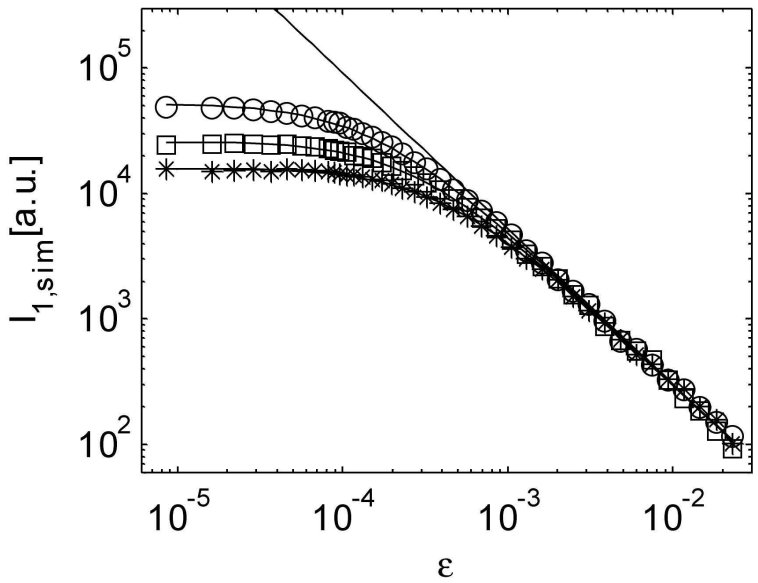


Abbildung 5.66: Auf $A\chi_0$ normierte simulierte Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei den Streuwinkeln $\theta = 60°$ ($\circ$), $\theta = 90°$ ($\square$) und $\theta = 130°$ ($*$). Die Kurven bei den einzelnen Winkel sind der Plot der Ornstein-Zernike-Funktion mit den Eingabe-Parametern $\xi_0 = 0.2803$nm, $\nu = 0.63$ und $\gamma = \nu(2 - \eta_F)$. Die Gerade entspricht den Werten $A\chi$ und $\gamma = \nu(2 - \eta_F)$ für $q = 0$.

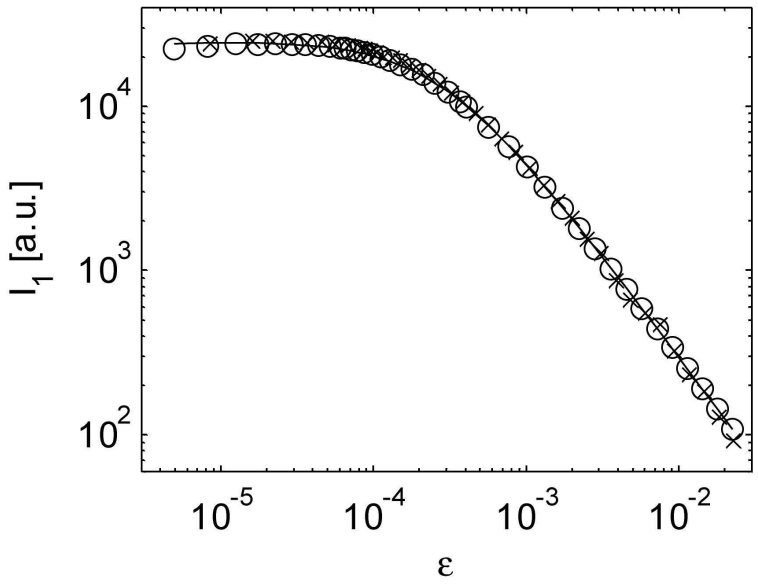


Abbildung 5.67: Auf $A\chi_0$ normierte simulierte Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei dem Streuwinkeln $\theta = 90°$. Dargestellt sind die experimentell bestimmten Einfachstreuungsintensitäten (∘) (Fall (b)) und die Ergebnisse der Mote-Carlo-Rechnung (×). Die Kurve ist die Anpassung der experimentellen Daten mit der Ornstein-Zernike-Funktion (2.60).

Abschließend sind in der Abbildung 5.68 die gemessenen Einfachstreuungsintensitäten (Fall (b)) direkt mit den von Kostko *et al.* [41] berichteten Streuintensitäten verglichen. Von Kostko *et al.* wurden die Intensitäten nur für Temperaturen mit $\Delta T = |T - T_c| > 0.03$K untersucht, da unterhalb dieser Temperatur-Differenz die Korrekturen für die Turbidität und die auftretende Mehrfachstreuung über 30% - 50% liegen. Diese Temperaturen wurden in dieser Arbeit mit einbezogen. Die Auswirkung der Unsicherheiten der Korrekturen auf die Einfachstreuungsintensitäten sind in der Abbildung 5.78 als Fehlergrenzen dargestellt. Die Lichtstreuungsdaten wurden von Kostko *et al.* auf ein *crossover* von *mean-field* zu Ising-Verhalten untersucht. Dieser Übergang wird durch die *crossover*-Temperatur $\varepsilon_\times$ beschrieben. Die Größe dieser Temperatur wurde dort für kritische Proben mit Natriumbromid-Massenanteilen von 14% bis 24% in einem Bereich von $0.04 < \varepsilon_\times < 0.10$ bestimmt. Der hier betrachtete Temperaturbereich der Lichtstreuungsmessungen liegt bei $\varepsilon < 0.02$ und sollte nach Kostko *et al.* damit in einem Bereich liegen in dem kaum *crossover*-Verhalten zu beobachten ist. Die von Kostko *et al.* bestimmte Amplitude der Korrelationslänge beträgt $\xi_0 = 0.32$nm für die Probe mit dem Massenanteil des Natriumbromids von 16.7% und ist somit etwas größer als die hier in der statischen und dynamischen Lichtstreuung gefundenen Werte $\xi_{0,d} = 0.28$nm und $\xi_{0,s} \approx 0.28$nm (Einstrahlaufbau) und $\xi_{0,s} \approx 0.24$nm (3D-Kreuzaufbau). Die Werte für alle dort untersuchten Proben liegen zwischen 0.29nm und 0.32nm. Der Verlauf der hier gemessenen Streuintensitäten entspricht gut den von Kostko *et al.* berichteten Intensitäten, bis auf leichte Abweichungen für reduzierte Temperaturen $\varepsilon < 4 \cdot 10^{-4}$. Bei früheren Untersuchun-

gen von Anisimov *et al.* [40, 91, 92] wurden die Lichtstreuungsexperimente so gedeutet, dass bei einem NaBr-Massenanteil von ca. 16.5% ein Übergang von Ising- zu *meanfield*-Verhalten stattfindet und ein trikritischer Punkt zu beobachten sei. Die neuerlichen Messungen des Systems von Kostko *et al.* [41] und [1] bestätigen dies nicht. Der scheinbare *crossover* wird auf Nichtgleichgewichtszustände des System zurückgeführt, die sich nur sehr langsam abbauen. Es befinden sich so genannte Mikrohetrogenitäten im System, die die Streueigenschaften der Proben verändern und so zu diesem scheinbaren *crossover* führen. Wird, wie in der Arbeit von Stanga und Kostko *et al.* [1, 41] durchgeführt, vor der Messung gewartet bis sich diese Mikroheterogenitäten aufgelöst haben, findet man für alle gemessenen Massenanteile von NaBr Ising-kritisches Verhalten mit einem *crossover* relativ weit weg von der kritischen Temperatur ($\varepsilon > 0.04$).

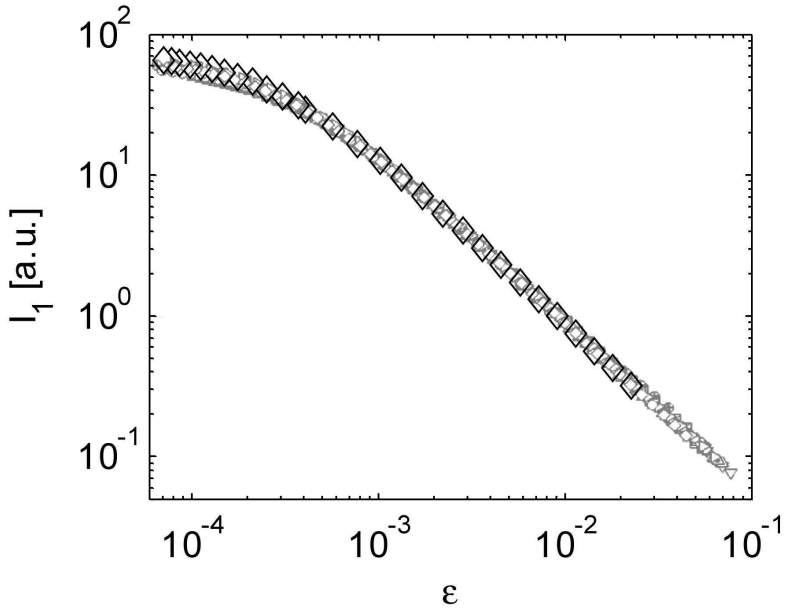


Abbildung 5.68: Fall (b): Experimentelle Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei dem Streuwinkel $\theta = 90°$ ($\diamond$) verglichen mit den Einfachstreuungsintensitäten gemessen von Kostko *et al.* [41] von kritischen Proben mit unterschiedlichen Massenanteilen von NaBr (14%, 16%, 16.7%, 17% und 24%) dargestellt mit grauen Symbolen.

In der Arbeit von Hernàndez *et al.* [93] wird neben den Lichtstreuungsmethoden das System 3MP/$H_2O$/NaBr (hier Proben mit 14% - 16% NaBr-Massenanteil) mit der *pulsed-gradient* NMR-Spektroskopie untersucht. Dieses Verfahren ermöglicht die Bestimmung des Selbst-Diffusionskoeffizienten aus der exponentiellen Relaxation der NMR-Signale.

Die Auswertung der dynamischen Lichtstreuung mit einer kontinuierlichen Verteilung von Abklingkonstanten $\Gamma$ führt dort zu einer monomodalen Verteilung der $\Gamma$-Werte, die sich für größere reduzierte Temperaturen verbreitert. Diese Art der Beschreibung der

Korrelationsfunktion entspricht folgender Gleichung

$$g^{(2)} - 1 = \beta \left| \int_0^\infty A(\Gamma) \exp\left[-\Gamma\left(t, \varepsilon\right)\right] \mathrm{d}t \right|^2 . \tag{5.53}$$

Die Auswertung der Relaxation des NMR-Signals hingegen ergibt, dass die gemessenen Signale am besten durch eine biexponentielle Funktion angepasst werden und somit zu vermuten ist, dass zwei Größen von Konzentrationsfluktuationen im System vorhanden sind. Diese Größen stimmen mit den dort gefundenen Amplituden der Korrelationslänge $\xi_{0,d} = 1.16 \pm 0.04$nm und $\xi_{0,s} = 0.31 \pm 0.03$nm der Auswertung der dynamischen und der statischen Lichtstreuung der Proben überein. Diese Ergebnisse deuten auf die Existenz von Aggregaten reich an 3MP hin, die allerdings so klein sind um keine merklich biexponentielle Korrelationsfunktionen im Lichtstreuexperiment zu ergeben [93]. Im nächsten Abschnitt, der Auswertung der dynamischen Lichtstreuung, wird daher neben der üblichen monoexponentiellen Auswertung der Korrelationsfunktionen auf einen biexponentiellen Ansatz bei der Auswertung verzichtet**.

**Die Auswertung der Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuungsmessungen mit einem biexponentiellen Ansatz oder einem kontinuierlichen Ansatz (5.53) ließ keinen Nachweis von unterschiedlichen Korrelationslängen zu.

### 5.4.4 Winkelabhängige Auswertung der Einfachstreuung

Die bisherigen Darstellungen zeigen die Einfachstreuungsintensitäten in ihrer Temperaturabhängigkeit. Es wird für jeden Winkel die Temperaturabhängigkeit mit der Ornstein-Zernike-Gleichung beschrieben. Ein alternatives Auswerteverfahren der Streuintensitäten der Probe ist die Winkelabhängigkeit der Einfachstreuungsintensitäten für jede Temperatur auszuwerten und in einem zweiten Schritt die Temperaturabhängigkeit der so erlangten Ergebnisse zu bestimmen. Diese Vorgehensweise wird auf die experimentellen Daten, entsprechend Fall (b), und auf die Ergebnisse der Simulationsrechnungen angewendet. Für die Auswertung der Winkelabhängigkeit der Einfachstreuungsintensitäten wird die linearisierte Form der Ornstein-Zernike-Gleichung benutzt (2.59) [64, 65]

$$\frac{1}{I_{OZ}} = \frac{1}{A\chi} + \frac{\xi^2}{A\chi} \cdot q^2 \,. \tag{5.54}$$

Bei diesem Ornstein-Zernike-Plot (OZP) wird für jede Temperatur der Kehrwert der Einfachstreuungsintensität gegen $q^2$ aufgetragen. Für den Achsenabschnitt $y_0$ gilt

$$y_0 = \frac{1}{A\chi}. \tag{5.55}$$

Die Steigung $m_0$ der Ornstein-Zernike-Plots ist durch die Gleichung

$$m_0 = \frac{\xi^2}{A\chi} = \frac{\xi_0^2 \cdot \varepsilon^{-2\nu}}{A\chi_0 \cdot \varepsilon^{-\nu(2-\eta_F)}} = \frac{\xi_0^2}{A\chi_0} \cdot \varepsilon^{-\nu\eta_F} \tag{5.56}$$

gegeben. Aus der Anpassung der Winkelabhängigkeit der gemessenen Intensitäten mit der linearisierten Ornstein-Zernike-Gleichung bekommt man den Achsenabschnitt $y_0$ und die Steigung $m_0$, mit deren Hilfe dann die beiden Parameter $A\chi$ und $\xi$ bestimmt werden. In Abbildung 5.69 sind exemplarisch für drei Temperaturen die gemessenen Einfachstreuungsintensitäten und deren Anpassung mit der Gleichung (2.59) dargestellt. Desgleichen geschieht in Abbildung 5.70 für die Ergebnisse der Simulationsrechnungen.

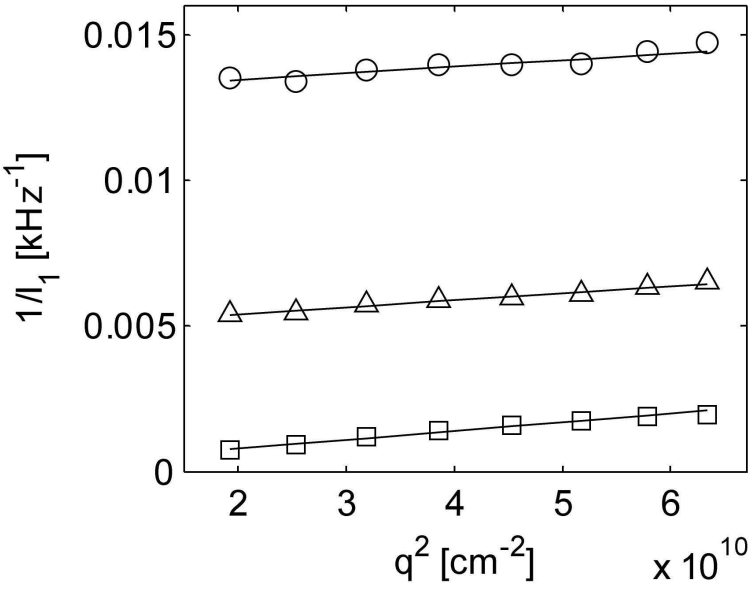


Abbildung 5.69: Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei den reduzierten Temperaturen $\varepsilon = 1.732 \cdot 10^{-3}$ (○), $\varepsilon = 7.713 \cdot 10^{-4}$ (△) und $\varepsilon = 2.292 \cdot 10^{-5}$ (□) als Ornstein-Zernike-Plot nach Gleichung (2.59) dargestellt.

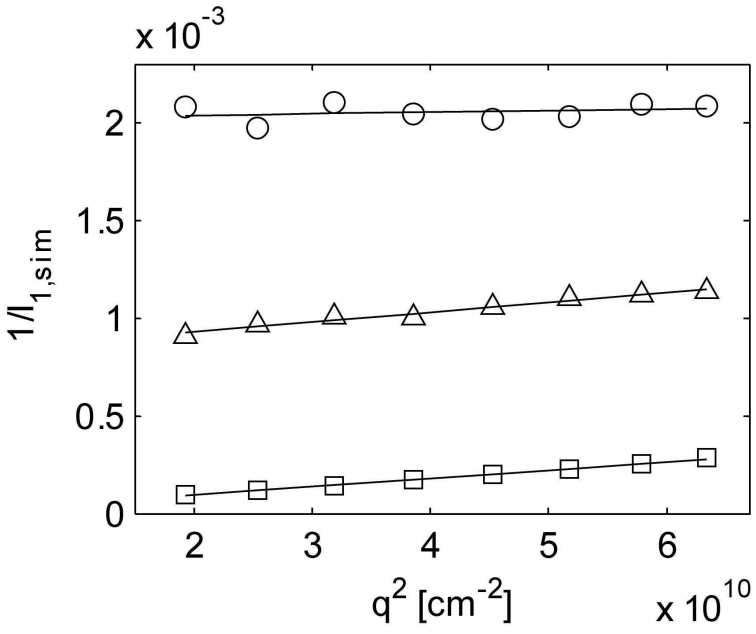


Abbildung 5.70: Simulierte Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei den reduzierten Temperaturen $\varepsilon = 2.011 \cdot 10^{-3}$ (○), $\varepsilon = 1.055 \cdot 10^{-3}$ (△) und $\varepsilon = 3.679 \cdot 10^{-5}$ (□) als Ornstein-Zernike-Plot nach Gleichung (2.59) dargestellt.

Die Ergebnisse dieser linearisierten Darstellung für die Suszeptibilität $A\chi$ sind in den Darstellungen 5.71 und 5.72 für die experimentellen Daten und die Simulationsrechnungen zu sehen. Aus der doppelt-logarithmischen Auftragung lässt sich nach dem Skalengesetz für die Suszeptibilität (2.52) der kritische Exponent $\gamma$ und die Amplitude der Suszeptibilität $A\chi_0$ bestimmen. Die experimentell bestimmten Werte für $A\chi$ in Abbildung 5.71 steigen für reduzierte Temperaturen $\varepsilon > 2{\cdot}10^{-4}$ nahezu linear an. Für die reduzierten Temperaturen $\varepsilon > 5{\cdot}10^{-4}$ ergibt sich als Parameter-Paar für die experimentellen Werte der Exponent $\gamma = 1.215 \pm 0.005$ und die Amplitude der Suszeptibilität $A\chi_0 = (3.40 \pm 0.10) \cdot 10^{-2}$kHz. Dieses Ergebnis für den Exponenten ist etwas kleiner als der Ising-Wert. Diese Ergebnisse weichen nur leicht von dem für diese Auswertung von Stanga berichteten Parameter-Paar $A\chi_0 \approx 3.7 \cdot 10^{-2}$kHz und $\gamma \approx 1.20$ ab [1]. Der hier gefundene Wert für die Amplitude der Suszeptibilität ist damit etwas größer als das Ergebnis der temperaturabhängigen Anpassung $A\chi_0 = (3.01 \pm 0.18) \cdot 10^{-2}$kHz (siehe Tabelle 5.11). Das Abflachen der Werte von $A\chi$ für reduzierte Temperaturen $\varepsilon < 2{\cdot}10^{-4}$ liegt begründet in einer Abweichung der gemessenen Intensitäten vom linearen Verhalten im Ornstein-Zernike-Plot. Für große Streuwinkel ist die Streuintensität etwas größer als für die Winkelabhängigkeit nach Ornstein-Zernike zu erwarten wäre, so dass die Extrapolation auf den Streuwinkel $\theta \to 0$ zu einem kleineren Wert von $A\chi$ führt. Zusätzlich werden die Fehlergrenzen von $A\chi$ für reduzierte Temperaturen von $\varepsilon < 2 \cdot 10^{-4}$ immer größer.

Diese Fehlergrenzen von $y_0$ sind durch die Unsicherheit $\delta y_0$ der Anpassung mit der linearisierten Ornstein-Zernike-Gleichung bestimmt und werden vergrößert durch die Unsicherheiten der Turbidität $\delta\tau$ und der normierten Feld-3D-Kreuzkorrelationsamplituden $\delta R$. Die Unsicherheit der Turbidität wird mit den Unsicherheiten der Parameter $\delta\xi_0$ und $\delta\tau_0$ der Anpassung der Turbidität mit dem Skalengesetz (2.62) abgeschätzt (siehe Anpassung in der Tabelle 5.6 mit zwei freien Parametern für die Auto-Korrelationsmessung). Die Fehlergrenzen von $\tau$ werden durch die Werte von $\tau^+$ und $\tau^-$ beschrieben. Die obere Fehlergrenze $\tau^+$ wird mit den Parametern $\xi_0 - \delta\xi_0$ und $\tau_0 + \delta\tau_0$ mit dem Skalengesetz (2.62) berechnet, die untere Fehlergrenze $\tau^-$ mit den Parametern $\xi_0 + \delta\xi_0$ und $\tau_0 - \delta\tau_0$. Die Fehlergrenzen der nomierten Feld-3D-Kreuzkorrelationsamplituden werden analog dazu mit den Unsicherheiten der Parameter $a_R$ und $b_R$ der Anpassung mit der Gleichung (5.51) abgeschätzt (siehe Tabelle 5.8 für die 3D-Amplituden). Es ergeben sich $R^+$ aus den Parametern $a_R - \delta a_R$ und $b_R - \delta b_R$, und $R^-$ aus den Parametern $a_R + \delta a_R$ und $b_R + \delta b_R$. Da die Winkelabhängigkeit der Amplituden und deren Unsicherheiten nur schwach ist, werden die Fehlergrenzen hier nur mit den winkelgemittelten Werten $R_m$ der Anpassung der Feld-3D-Kreuzkorrelationsamplituden bestimmt ($\langle a_R \rangle = (0.15 \pm 0.01)$cm, $\langle b_R \rangle = (0.29 \pm 0.013)$cm). Die Fehlergrenzen des Achsenabschnitts $y_0^+$ und $y_0^-$ werden dann mit den folgenden Gleichungen abgeschätzt[††]

[††]Diese Art der Fehlerabschätzung erscheint auf den ersten Blick etwas umständlich. Eine Berechnung des Fehlers mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung führt allerdings aufgrund der Ford-Puglieli-Funktion des Skalengesetzes der Turbidität (2.62) zu sehr langen Ausdrücken und wurde aus diesem Grunde nicht

$$y_0^- = (y_0 - \delta y_0) \cdot \exp\left[-l_0(\tau^+ - \tau)\right] \cdot \frac{R_m}{R^+} \tag{5.57}$$

$$y_0^+ = (y_0 + \delta y_0) \cdot \exp\left[-l_0(\tau^- - \tau)\right] \cdot \frac{R_m}{R^-}. \tag{5.58}$$

Die Gerade in Abbildung 5.71, welche die Anpassung der Daten mit $\varepsilon > 5 \cdot 10^{-4}$ darstellt, verläuft in der Nähe der oberen Fehlergrenze für $A\chi$. Werden die Unsicherheiten der Turbiditäten und der normierten Amplituden der Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktion mit einbezogen in die Bestimmung der Suszeptibilität $A\chi_0$ und des Exponenten $\gamma$, ergeben sich keine größeren Fehlergrenzen als die Anpassung mit dem Skalengesetz (2.52) ohnehin schon ergibt ($\delta\gamma = 0.005$ und $\delta A\chi_0 = 0.10 \cdot 10^{-2}$kHz).

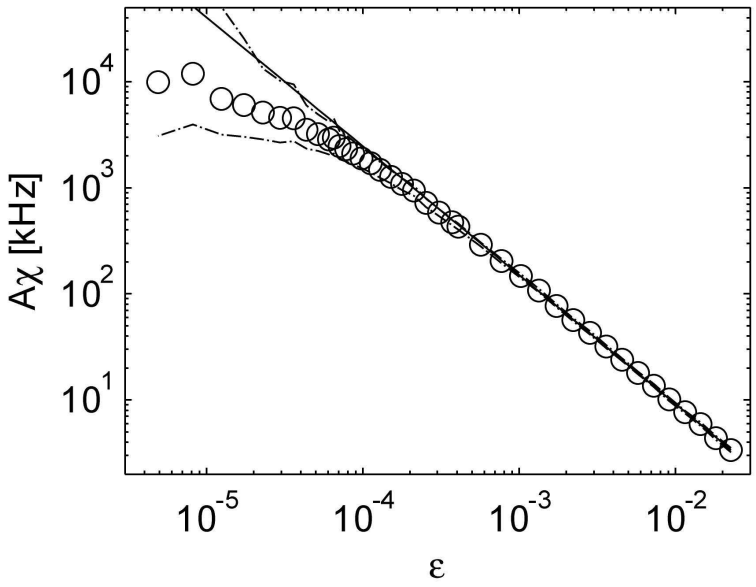


Abbildung 5.71: Ergebnisse der Ornstein-Zernike-Plots der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% für $A \cdot \chi$ (∘). Die Fehlergrenzen der Bestimmung von $A\chi$ sind als strichpunktierte Linien dargestellt. Hierbei wurden die Unsicherheit der Bestimmung des Achsenabschnitts $y_0$ und die Fehlergrenzen der Turbiditätskorrektur und der Mehrfachstreuungskorrektur mit berücksichtigt. Die Gerade ist die Anpassung mit dem Skalengesetz für die Suszeptibilität (2.52) mit den Parametern $A\chi_0 = (3.40 \pm 0.10) \cdot 10^{-2}$kHz und $\gamma = 1.215 \pm 0.005$.

Die Ergebnisse der Simulationsrechungen in Abbildung 5.72 lassen sich sehr gut mit dem Skalengesetz beschreiben, lediglich für sehr kleine reduzierte Temperaturen $\varepsilon$ streuen die Werte von $A\chi$ um die Darstellung des Skalengesetzes. Die Steigung der Geraden entspricht genau dem Ising-Wert für $\gamma = \nu(2 - \eta_F) \approx 1.239$.

durchgeführt.

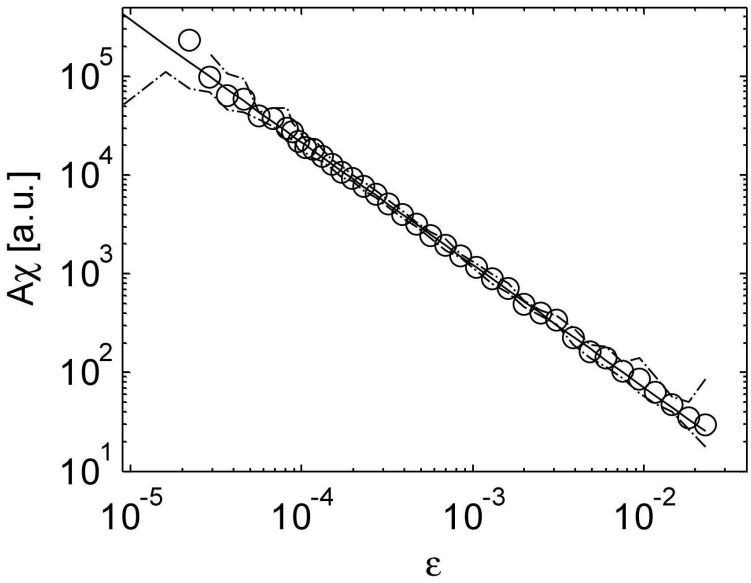


Abbildung 5.72: Ergebnisse der Ornstein-Zernike-Plots der simulierten Einfach-Streuungs- Intensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% für $A{\cdot}\chi$ (○). Die Fehlergrenzen der Bestimmung von $A\chi$ sind als strichpunktierte Linien dargestellt. Die Gerade ist die Darstellung des Skalengesetzes für die Suszeptibilität (2.52) mit den Parametern $A \cdot \chi_0 = 0.2348$ und dem Ising-Wert für $\gamma = \nu(2 - \eta_F)$.

Die aus den Ornstein-Zernike-Plots bestimmten Steigungen $m_0$ sind in der Abbildung 5.73 für die experimentellen Daten und in der Abbildung 5.74 für die Mont-Carlo-Rechnung dargestellt. Die Steigungen sollten nach der Gleichung (5.56) in der doppelt-logarithmischen Auftragung gegen die reduzierte Temperatur linear verlaufen. Dies zeigt sich für die experimentell bestimmten Steigungen in Abbildung 5.73 für reduzierte Temperaturen $\varepsilon < 2 \cdot 10^{-3}$. Die Anpassung der Daten in diesem Bereich ergibt $\xi_0^2/(A\chi_0) = (1.64 \pm 0.06) \cdot 10^{-6} \mu\mathrm{m}^2/\mathrm{kHz}$ und $\nu\eta_F = 0.056 \pm 0.004$. Aus dem zweiten Parameter $\nu\eta_F$ lässt sich der Fisher-Exponent $\eta_F$ berechnen. Der hier bestimmte Wert $\eta_F = 0.089$ liegt zwar über dem theoretischen Ising-Wert von 0.032 und ist damit aber deutlich unterscheidbar vom *mean-field*-Wert $\eta_F = 0$.

Für reduzierte Temperaturen $\varepsilon > 2 \cdot 10^{-3}$ sind die Streuintensitäten klein ($I_1 < 40\mathrm{kHz}$); hier können kleine Schwankungen der Intensität die Bestimmung der Steigung $m_0$ leicht verfälschen, daher ist hier der Vertrauensbereich groß. Dieser Effekt nimmt zu mit abnehmender Streuintensität. Die Größe des Vertrauensbereiches der Steigungen $m_0$ ist dabei unabhängig von den Fehlergrenzen der Turbidität der Probe, da diese winkelunabhängig ist. Die Fehlergrenzen der 3D-Kreuzamplituden werden als kaum winkelabhängig eingeschätzt und werden daher nicht in die Fehlerabschätzung für die Steigungen $m_0$ mit einbezogen. Die Bestimmung von $A\chi$ ist in diesem Intensitätsbereich unempfindlich gegen Intensitätsschwankungen. Dem entsprechend ist nur eine viel kleinere Abweichung von dem linearen Verhalten in der Abbildung 5.71 für große reduzierte Temperaturen zu sehen.

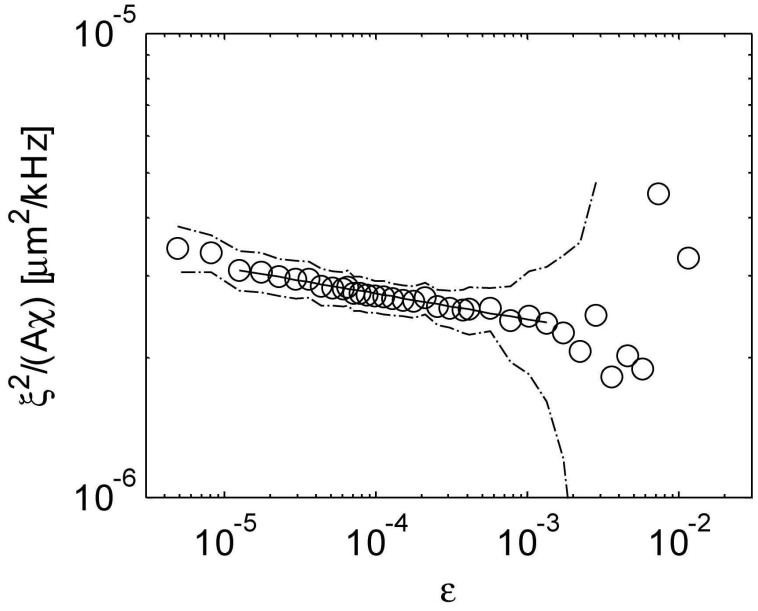


Abbildung 5.73: Ergebnisse der Ornstein-Zernike-Plots der experimentellen Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% für die Steigung $m_0 = \xi^2/(A\chi)$ ($\circ$). Die Fehlergrenzen der Bestimmung von $m_0$ sind als strichpunktierte Linien dargestellt. Die Gerade ist Anpassung mit der Kombination (5.56) der Skalengesetze für die Suszeptibilität (2.52) und der Korrelationslänge (2.51) mit den Parametern $\xi_0^2/(A\chi_0) = (1.64 \pm 0.06) \cdot 10^{-6} \mu\mathrm{m}^2/\mathrm{kHz}$ und $\nu \cdot \eta_F = 0.056 \pm 0.004$.

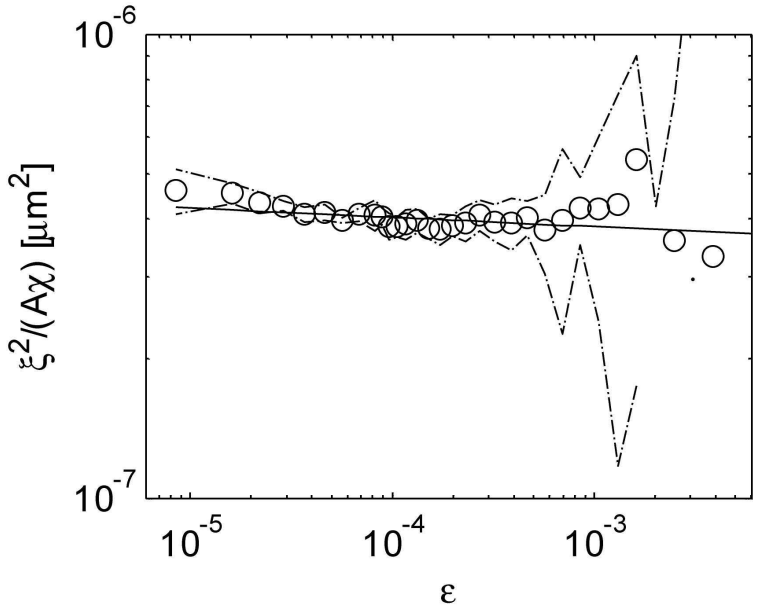


Abbildung 5.74: Ergebnisse der Ornstein-Zernike-Plots der simulierten Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% für die Steigung $m_0 = \xi^2/(A\chi)$ ($\circ$). Die Fehlergrenzen der Bestimmung von $m_0$ sind als strichpunktierte Linien dargestellt. Die Gerade ist Darstellung der Kombination (5.56) der Skalengesetze für die Suszeptibilität (2.52) und der Korrelationslänge (2.51) mit den Eingabe-Parametern $\xi_0 = 0.2803\mathrm{nm}$ und $\nu \cdot \eta_F = 0.020$, wobei $A\chi_0 = 0.2348$ gesetzt wurde (s. Abb. 5.72).

Die aus den simulierten Daten bestimmten Steigungen $m_0$ sind in der Abbildung 5.74 gezeigt. Die Werte verlaufen in der doppelt-logarithmischen Darstellung linear für reduzierte Temperaturen $\varepsilon < 8 \cdot 10^{-4}$. Oberhalb dieser Temperaturen streuen die Werte sehr stark um die eingezeichnete Gerade, die aus den Eingabe-Parametern der Simulationsrechnung berechnet wurden ($\xi_0 = 0.2803$nm und $\nu \cdot \eta_F = 0.020$, mit $A\chi_0 = 0.2348$ (s. Abb. 5.72)). Die Streuung der Werte bei großen reduzierten Temperaturen ist, genauso wie bei den experimentellen Daten, durch die Empfindlichkeit auf statistische Schwankungen der Intensität begründet.

Die Ergebnisse der Analyse der Einfachstreuungsintensitäten mit der linearisierten Form der Ornstein-Zernike-Gleichung (2.59) für die Korrelationslänge $\xi$ sind in der Abbildung 5.75 für die experimentellen Daten und in Abbildung 5.76 für die Monte-Carlo-Rechnung graphisch dargestellt. Die Korrelationslängen wurden aus den Ergebnissen für die Suszeptibilität $A\chi$ und den Steigungen $m_0$ der Ornstein-Zernike-Plots mit der Gleichung $\xi = \sqrt{m_0 A\chi}$ berechnet. Für große reduzierte Temperaturen ($\varepsilon > 2 \cdot 10^{-3}$) beginnen die Werte für $\xi$ stark zu streuen. Dies Verhalten liegt in der Streuung der Werte für $m_0$ in diesem Temperaturbereich. Für reduzierte Temperaturen $\varepsilon < 2 \cdot 10^{-4}$ beginnt der Verlauf der Werte für $\xi$ abzuflachen. Dieses Verhalten ist durch das Verhalten von $A\chi$ in diesem Temperaturbereich bestimmt (siehe auch Abbildung 5.71). In dem Temperaturbereich $10^{-4} < \varepsilon < 6 \cdot 10^{-3}$ verlaufen die Werte in der doppelt-logarithmischen Darstellung linear; hier werden die Daten gut mit dem Skalengesetz für die Korrelationslänge (2.51) beschrieben. Die Parameter der Anpassung ergeben sich zu $\xi_0 = (0.246 \pm 0.031)$nm und $\nu = 0.624 \pm 0.017$. Das Ergebnis für die Amplitude der Korrelationslänge ist somit etwas kleiner als der Wert aus der temperaturabhänigen Auswertung der statischen Lichtstreuung mit $\xi_0 \approx 0.28$nm. Der hier bestimmte Wert für den Exponenten $\nu$ ist nur geringfügig kleiner als das Ergebnis der Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Einfachstreuungsintensität $\nu \approx 0.63$ (siehe auch Tabelle 5.11). Stanga berichtete mit obigen Werten gut übereinstimmende Parameter für diese Anpassung: $\xi_0 \approx 0.26$nm und $\nu \approx 0.63$. Diese Werte liegen somit innerhalb der Unsicherheiten der obigen Ergebnisse.

Die in der Abbildung 5.75 als strichpunktierte Linien dargestellten Fehlergrenzen $\xi^+$, $\xi^-$ der Korrelationslänge werden mit den Grenzen des Vertrauensbereiches der Steigung $m_0^+$, $m_0^-$ und der Fehlergrenze des Achsenabschnitts $y_0$ abgeschätzt. Die dazugehörenden Gleichungen sind

$$\xi^+ = \sqrt{\frac{m_0^+}{y_0^-}} \quad , \quad \xi^- = \sqrt{\frac{m_0^-}{y_0^+}} \; . \tag{5.59}$$

In dem Temperaturbereich $10^{-4} < \varepsilon < 2 \cdot 10^{-3}$ liegen die Fehlergrenzen nah bei den berechneten $\xi$-Werten. In diesem also zuverlässigen Bereich werden die Fehlergrenzen des Verfahrens der Ornstein-Zernike-Plots für die Bestimmung der Amplitude Korrelations-

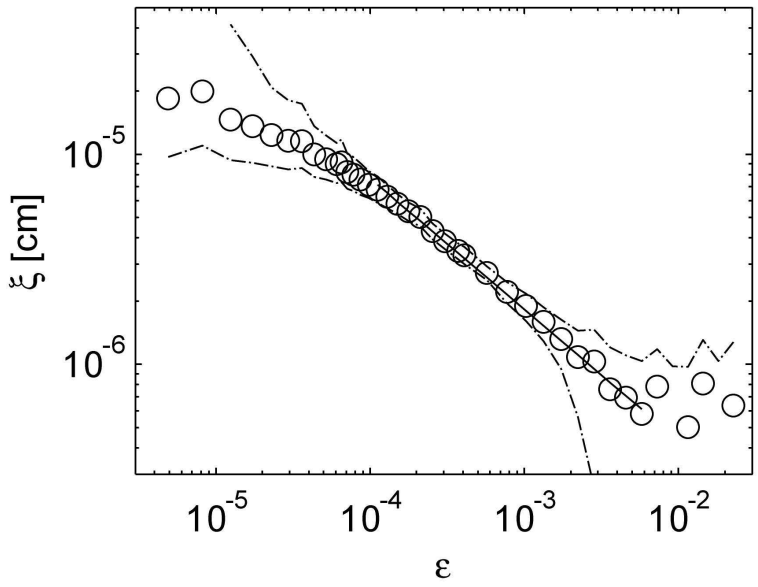


Abbildung 5.75: Ergebnisse der Ornstein-Zernike-Plots der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% für $\xi$ (○). Die Fehlergrenzen der Bestimmung von $\xi$ sind als strichpunktierte Linien dargestellt. Die Gerade ist Anpassung mit dem Skalengesetz für die Korrelationslänge (2.51) mit den Parametern $\xi_0 = (0.245 \pm 0.031)$nm und $\nu = 0.624 \pm 0.017$.

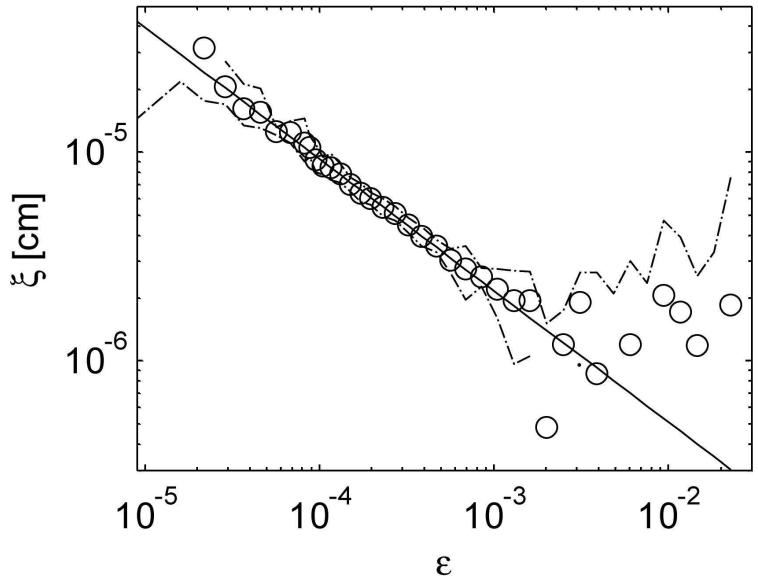


Abbildung 5.76: Ergebnisse der Ornstein-Zernike-Plots der simulierten Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% für $\xi$ (○). Die Gerade ist die Darstellung des Skalengesetz für die Korrelationslänge (2.51) mit den Eingabe-Parametern der Simulation $\xi_0 = 0.2803$nm und $\nu = 0.63$.

länge $\xi_0$ und des Exponenten $\nu$ abgeschätzt. Diese Fehlergrenzen berechnen sich aus der Anpassung der Werte

$$\xi_p = \sqrt{\frac{m_0^+}{y_0^+}} \quad , \quad \xi_m = \sqrt{\frac{m_0^-}{y_0^-}} \tag{5.60}$$

mit dem Skalengesetz (2.51). Es ergeben sich die Parameter $\xi_0^+ = 0.571$nm und $\nu^+ = 0.521$ aus $\xi_p$ und $\xi_0^- = 0.132$nm und $\nu^- = 0.698$ aus $\xi_m$. Daraus werden die Unsicherheiten dieses Verfahren für die Korrelationslänge $\delta\xi_0 = 0.22$nm und für den Exponenten $\delta\nu = 0.09$ abgeschätzt.

Die Ergebnisse der Auswertung der simulierten Einfachstreuungsintensitäten mit der linearisierten Form der Ornstein-Zernike-Gleichung (2.59) für die Korrelationslänge $\xi$ werden in der Abbildung 5.76 gezeigt. Für reduzierte Temperaturen $\varepsilon > 10^{-3}$ streuen die aus den Steigungen bestimmten Werte von $\xi$ stark um die aus den Eingabe-Parametern ($\xi_0 = 0.2803$nm, $\nu = 0.63$) berechnete Gerade. Dies Verhalten ist, wie bei der Auswertung der experimentellen Daten für $\xi$, auf die Empfindlichkeit der Bestimmung der Korrelationslänge auf statistische Schwankungen der Streuintensität bei kleinen Intensitäten zurückzuführen. Für kleinere reduzierte Temperaturen ($\varepsilon < 10^{-3}$) folgen die Werte von $\xi$ sehr gut dem durch die Eingabe-Parameter bestimmten Verhalten. Für sehr kleine reduzierte Temperaturen sieht man nur leichte Abweichungen von diesem Verhalten.

Das Abflachen der experimentellen Werte der Korrelationslänge $\xi$ für reduzierte Temperaturen $\varepsilon < 10^{-4}$ ist auf das fehlerbehaftete Verhalten von $A\chi$ in diesem Bereich zurückzuführen. Die Steigungen $m_0$ verhalten sich aber in diesem Bereich nach dem Skalengesetz (5.56). Als Korrektur der für kleine reduzierte Temperaturen fehlerbehafteten Werte $A\chi$, werden die mit dem Skalengesetz der Suszeptibilität (2.52) extrapolierten Werte (siehe auch Abbildung 5.71)

$$A\chi_{ex} = 0.034 \cdot \varepsilon^{-1.215} \ \text{[kHz]}. \tag{5.61}$$

benutzt, um die korrigierten Werte der Korrelationslänge $\xi_{ex} = \sqrt{m_0 \cdot A\chi_{ex}}$ zu berechnen. Die so berechneten Werte werden in der Abbildung 5.77 zusammen mit den unkorrigierten Werten für $\xi$ dargestellt. Die Parameter für den Fit sind $\xi_{0,ex} = 0.219 \pm 0.009$nm und $\nu_{ex} = 0.643 \pm 0.005$ und verlaufen auch für kleine reduzierte Temperaturen sehr gut nach dem Skalengesetz für die Korrelationslänge (2.51). Der so korrigierte Wert für die Amplitude der Korrelationslänge ist damit etwas kleiner als das Ergebnis der Anpassung der nicht korrigierten Werte von $\xi$ (siehe auch Abbildung 5.75) und sehr viel kleiner als das Ergebnis der temperaturabhängigen Auswertung der Einfachstreuungsintensitäten mit $\xi = 0.283$nm. Diese Ergebnisse liegen aber dennoch innerhalb des Fehlers $\delta\xi_0 = 0.22$nm des Verfahrens. Der Exponent $\nu_{ex} = 0.643$ ist etwas größer als der Wert $\nu = 0.624$ ohne Korrektur von $A\chi$, diese Werte liegen beide nah bei dem Ising-Wert von 0.63 und auch

innerhalb der Unsicherheit von $\delta\nu = 0.09$ der Bestimmung mit Hilfe der Ornstein-Zernike-Plots. Die Unsicherheiten in diesem Verfahren sind im Verhältnis zu den Beträgen der Parameter recht groß.

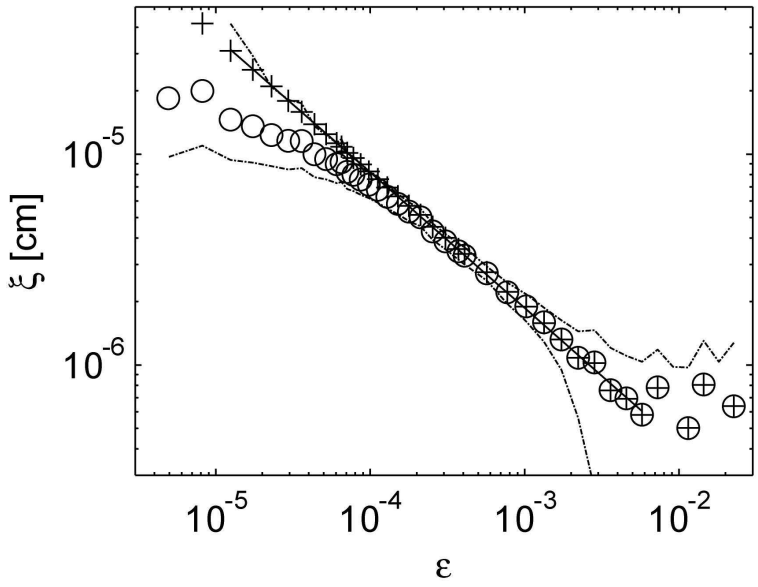


Abbildung 5.77: Ergebnisse der Ornstein-Zernike-Plots der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% für $\xi$ ($\circ$). Die mit $A\chi_{ex}$ berechneten Korrelationslängen $\xi_{ex}$ (+) sind ebenso dargestellt. Die Gerade ist Anpassung mit dem Skalengesetz für die Korrelationslänge (2.51) mit den Parametern $\xi_{0,ex} = (0.22 \pm 0.01)$nm und $\nu_{ex} = 0.64 \pm 0.01$.

### 5.4.5 Vergleich der Verfahren

Zum Vergleich werden hier die Fehlergrenzen der temperaturabhängigen Auswertung der Einfachstreuungsintensitäten abgeschätzt. Entsprechend den Gleichungen (5.57) und (5.58) im vorherigen Abschnitt werden die Fehlergrenzen der Intensitäten $I_1^-$, $I_1^+$ mit den folgenden Gleichungen abgeschätzt

$$I_1^- = (I - \delta I) \cdot \exp\left[l_0\left(\tau^- - \tau\right)\right] \cdot \frac{R^-}{R_m} \tag{5.62}$$

$$I_1^+ = (I + \delta I) \cdot \exp\left[l_0\left(\tau^+ - \tau\right)\right] \cdot \frac{R^+}{R_m}\,. \tag{5.63}$$

Diese Intensitäten werden mit der Ornstein-Zernike-Gleichung (2.60) ausgewertet (OZ), dabei werden die vier Parameter $\xi_0$, $\nu$, $A\chi_0$ und $\gamma$ optimiert. Dies geschieht, da auch in der Auswertung der Ornstein-Zernike-Plots (OZP) die Parameter $\nu$ und $\gamma$ unabhängig voneinander bestimmt werden. In Abbildung 5.78 sind exemplarisch die Einfachstreuungsintensitäten für den Streuwinkel $\theta = 90°$ ($\circ$) zusammen mit den Fehlergrenzen (als strichpunktierte Kurven) dargestellt. Die winkelgemittelten Ergebnisse für alle Parameter sind

in der Tabelle 5.12 aufgeführt. Aus diesen Werten werden die Unsicherheiten des Verfahrens für die einzelnen Parameter abgeschätzt. Diese sind dann in der Tabelle 5.13 den Unsicherheiten für die gleichen Parameter der Auswertung mit Hilfe der Ornstein-Zernike-Plots gegenüber gestellt.

| Intensität | $\langle\xi_0\rangle$ [nm] | $\langle\nu\rangle$ | $\langle A\chi_0\rangle$ [$10^{-2}$kHz] | $\langle\gamma\rangle$ |
|---|---|---|---|---|
| $I_1^-$ | $0.210 \pm 0.015$ | $0.658 \pm 0.005$ | $3.30 \pm 0.17$ | $1.218 \pm 0.010$ |
| $I_1$ | $0.252 \pm 0.017$ | $0.637 \pm 0.005$ | $3.25 \pm 0.12$ | $1.223 \pm 0.007$ |
| $I_1^+$ | $0.293 \pm 0.019$ | $0.619 \pm 0.005$ | $3.22 \pm 0.09$ | $1.227 \pm 0.005$ |

Tabelle 5.12: Fall (b): Winkelgemittelte Ergebnisse der Anpassung mit der Ornstein-Zernike-Funktion (2.60) der Einfachstreuungsintensitäten und deren Fehlergrenzen der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% gemessen mit dem Auto-Korrelationsaufbau, die mit den Amplituden der normierten Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktion korrigiert wurden.

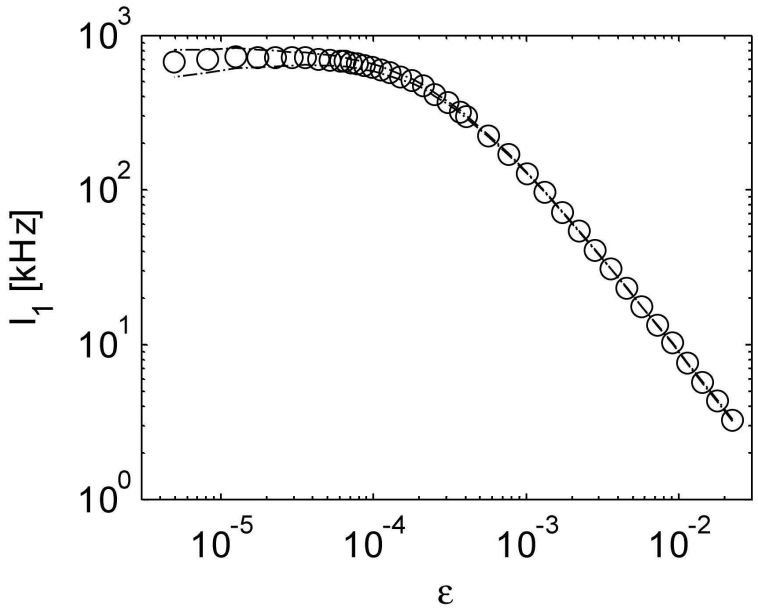


Abbildung 5.78: Fall (b): Experimentelle Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei dem Streuwinkel $\theta = 90°$ ($\circ$) und deren Fehlergrenzen, dargestellt als strichpunktierte Kurven, gemessen mit dem Auto-Korrelationsaufbau, mit den normierten Amplituden der Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktion korrigiert.

| Auswertung | $\xi_0$ [nm] | $\nu$ | $A_{\chi 0}$ [$10^{-2}$kHz] | $\gamma$ |
|---|---|---|---|---|
| OZP | 0.24 ± 0.22 | 0.62 ± 0.09 | 3.40 ± 0.10 | 1.215 ± 0.005 |
| OZ | 0.25 ± 0.04 | 0.64 ± 0.02 | 3.25 ± 0.17 | 1.223 ± 0.010 |

Tabelle 5.13: Fall (b): Vergleich der Ergebnisse und deren Unsicherheiten beider Auswertungsverfahren (OZP) und (OZ) der Einfachstreuungsintensitäten des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% für vier freie Parameter.

In der Tabelle 5.13 sind die Ergebnisse der hier benutzten Auswertungen der Einfachstreuungsintensitäten zusammengestellt. Die Parameter-Werte liegen relativ nah beieinander, wobei auffällt, dass die Unsicherheiten der Auswertung der Ornstein-Zernike-Plots (OZP) für die Amplitude der Korrelationslänge $\xi_0$ und für den Exponenten $\nu$ sehr groß sind. Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Einfachstreuungsintensitäten (OZ) zeigt sehr viel kleinere Unsicherheiten für diese Parameter. Für die Amplitude der Suszeptibilität $A_{\chi 0}$ und deren Exponent $\gamma$ sind die Werte der Parameter und deren Unsicherheiten vergleichbar groß. Die Auswertung der statischen Lichtstreuung mit der temperaturabhängigen Methode (OZ) ist damit für dieses Stoffsystem robuster als die Auswertung der Ornstein-Zernike-Plots. Ein Vorteil der Auswertung der Ornstein-Zernike-Plots ist allerdings der direkte Zugang zum Fisher-Exponenten $\eta_F$ aus der doppelt-logarithmischen Auftragung der Steigungen der Ornstein-Zernike-Plots $m_0$ gegen die reduzierte Temperatur (siehe Abbildungen 5.73, 5.74 und Gleichung (5.56)).

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass die Simulationsrechnungen die Statik der Einfachstreuung dieses kritischen Systems sehr gut wiedergeben. Die Auswertung der statischen Lichtstreuung ergab Ising-kritischen Verhalten und stützt somit die Aussagen der Arbeiten von Stanga *et al.* [1, 2]. Die Abweichungen der Simulation von den experimentellen Ergebnissen der winkelabhängigen Auswertung der Einfachstreuung für kleine reduzierte Temperaturen der Suszeptibilität und der Korrelationslänge sind auf Effekte zurückzuführen, die nicht in der Simulation berücksichtigt werden und hier nicht vollständig geklärt werden konnten. Zudem konnte durch die Fehlerbetrachtungen zu den temperatur- und winkelabhängigen Auswertungsmethoden festgestellt werden, dass die temperaturabhängige Methode im Rahmen dieser Arbeit das robustere der beiden Verfahren ist, da hier die Unsicherheiten der Parameter viel geringer sind.

### 5.4.6 Simulation der dynamischen Lichtstreuung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Monte-Carlo Rechnung der *brute-force*-Methode und der Ferrell-Methode für die Dynamik der Einfachstreuung untereinander und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Die Eingabe-Parameter für die Monte-Carlo-Rechnungen wurden bestimmt, wie in Abschnitt 5.4.1 beschrieben, und dann nach der in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt.

In Abbildung 5.79 sind exemplarisch die auf die Amplituden normierten Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktionen $g_n^{(1)}$ für drei unterschiedliche reduzierte Temperaturen für den Streuwinkel $\theta = 90°$ halblogarithmisch gegen die Zeitverschiebung $t$ aufgetragen. Die experimentellen Daten werden gut durch den einfachen monoexponentiellen Ansatz für $g_n^{(1)} = \exp[-\Gamma_1 t]$ beschrieben, dargestellt als durchgezogene Linien. Die aus den Eingabe-Parametern (s. Tabelle 5.7) berechneten Feld-Korrelationsfunktionen sind als strichpunktierte Linien dargestellt und unterscheiden sich kaum von den experimentell bestimmten Daten.

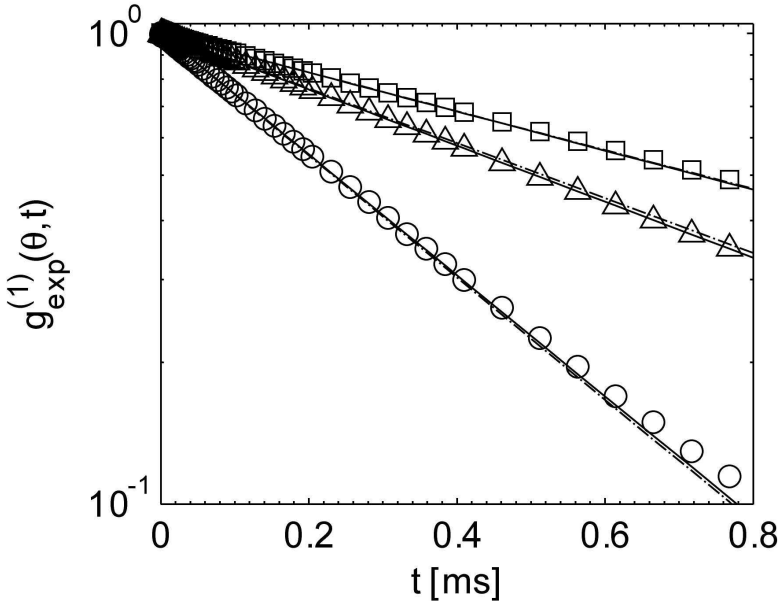


Abbildung 5.79: Normierte Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktionen der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei dem Streuwinkel $\theta = 90°$ bei den reduzierten Temperaturen $\varepsilon = 1.619 \cdot 10^{-3}$ ($\circ$), $\varepsilon = 3.231 \cdot 10^{-4}$ ($\triangle$) und $\varepsilon = 2.882 \cdot 10^{-5}$ ($\square$). Die Geraden entsprechen den mono-exponentiellen Anpassungen der gemessenen Feld-Korrelationsfunktionen. Die strichpunktierten Linien stellen die aus den Eingabe-Parametern der Simulation berechneten Feld-Korrelationsfunktionen dar ($\xi_0 = 0.2803$nm, $\nu = 0.63$ und $R_c = 1.123$).

Die Ergebnisse der Simulation mit der *brute-force*-Methode für die Dynamik der Einfachstreuung sind für die obigen drei reduzierten Temperaturen und den Streuwinkel $\theta = 91°$ in Abbildung 5.80 dargestellt. Die absoluten Zeitverschiebungen $t$ wurden mit der Inver-

sion der Beziehung (3.52)

$$t = \frac{t_{red,c}}{2k^2 D_T} \quad \text{mit} \quad D_T = \frac{k_B T}{6\pi\eta_b \xi} \tag{5.64}$$

berechnet. Die Werte des winkelunabhängigen Teils der Diffusionskonstante $D_T$ wurden dabei aus den Eingabe-Parametern bestimmt (siehe Abschnitt 3.2.2 und 5.4.1)[‡‡]. Die Datenpunkte folgen gut den theoretisch erwarteten Werte der Feld-Korrelationsfunktionen, streuen jedoch um diese Werte. Dies Verhalten ist durch statistische Schwankungen der Ergebnisse der einzelnen Simulationsrechnungen begründet. Die simulierte Photonenzahl für jede Zeitverschiebung und Temperatur beträgt hier nur $2.2{\cdot}10^8$, daher sind die Schwankungen etwas stärker ausgeprägt als bei der Simulation der Dynamik der Latex-Proben in Abschnitt 5.3.1.

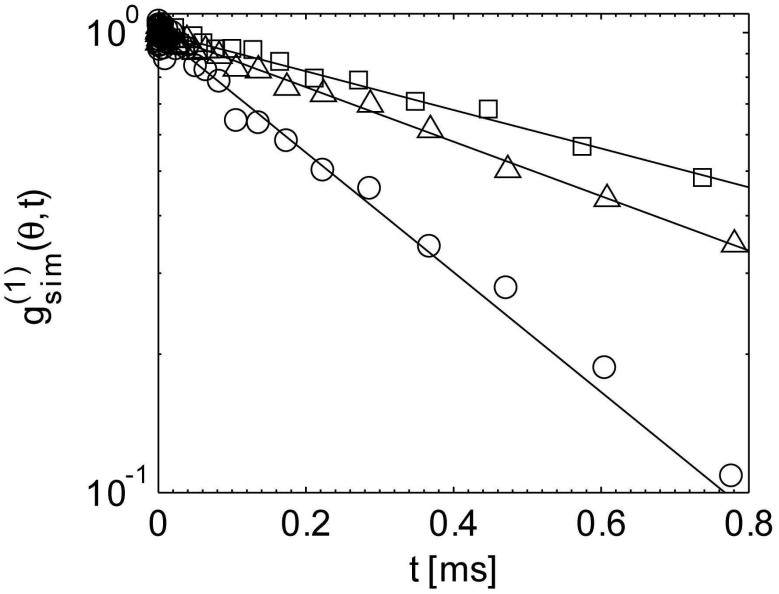


Abbildung 5.80: Mit der *brute-force*-Methode simulierte Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei dem Streuwinkel $\theta = 91°$ bei den reduzierten Temperaturen $\varepsilon = 1.618 \cdot 10^{-3}$ (○), $\varepsilon = 3.231 \cdot 10^{-4}$ (△) und $\varepsilon = 2.881 \cdot 10^{-5}$ (□). Die Geraden stellen die aus den Eingabe-Parametern der Simulation berechneten Feld-Korrelationsfunktionen dar ($\xi_0 = 0.2803$nm, $\nu = 0.63$ und $R_c = 1.123$).

Die Ergebnisse der Berechnung der Feld-Korrelationsfuntionen der Einfachstreuung mit der Ferrell-Methode für drei reduzierte Temperaturen und den Streuwinkel $\theta = 91°$ werden in Abbildung 5.81 gezeigt. Die Werte liegen bei den theoretisch erwarteten Feld-Korrelationsfunktionen, die aus den Eingabe-Parametern berechnet wurden, hier als durchgezogene Linien dargestellt.

[‡‡]Dieses Vorgehen entspricht dem Verfahren in Abschnitt 5.3.1 für den Vergleich der Simulationsmethoden mit den Experimenten für die Dynamik der Einfachstreuung der Latex-Proben.

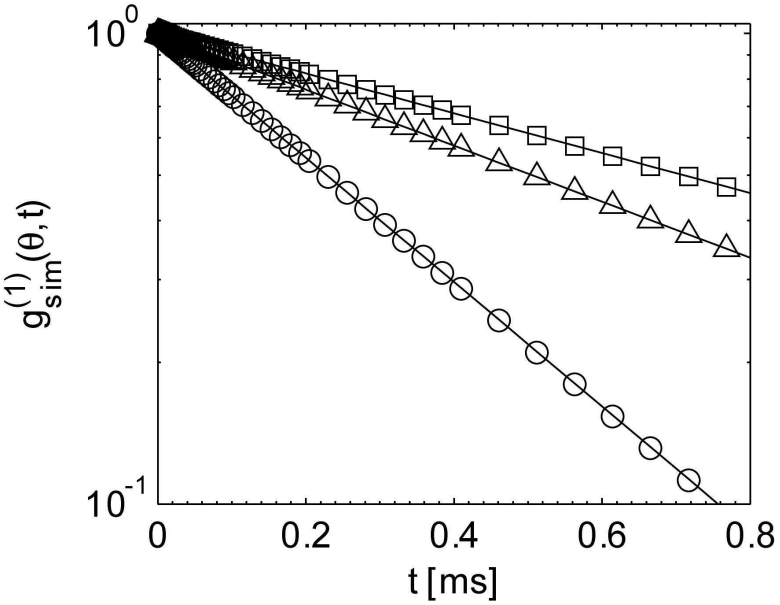


Abbildung 5.81: Mit der Ferrell-Methode simulierte Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei dem Streuwinkel $\theta = 91°$ bei den reduzierten Temperaturen $\varepsilon = 1.618{\cdot}10^{-3}$ ($\circ$), $\varepsilon = 3.231{\cdot}10^{-4}$ ($\triangle$) und $\varepsilon = 2.881{\cdot}10^{-5}$ ($\square$). Die Geraden stellen die aus den Eingabe-Parametern der Simulation berechneten Feld-Korrelationsfunktionen dar ($\xi_0 = 0.2803$nm, $\nu = 0.63$ und $R_c = 1.123$).

Aus den Werten der mit beiden Methoden simulierten Feld-Korrelationsfunktionen für alle Streuwinkel und reduzierten Temperaturen werden durch lineare Anpassung der Auftragung des Logarithmus der normierten Feld-Korrelationsfunktion $\log[g^{(1)}_{sim}]$ gegen die Verschiebungszeit $t$ die Werte von $\Gamma_1$ bestimmt. Dies ist das gleiche Verfahren wie bei der Auswertung der dynamischen Lichtstreuung der PS-Latex-Proben in Abschnitt 5.3.1. Mit der Beziehung $\Gamma_1 = D_{sim}q^2$ werden die scheinbaren simulierten Diffusionskonstanten $D_{sim}$ berechnet. Diese Ergebnisse sind für die *brute-force*-Methode und die Ferrell-Methode in den Abbildungen 5.82 und 5.83 für drei Streuwinkel dargestellt.
Die Werte für $D_{sim}$ beider Methoden liegen sehr nahe bei den Werten, die mit der Gleichung (2.82) aus den Eingabe-Parametern berechnet wurden (durchgezogenen Kurven in den Abbildungen 5.82 und 5.83). Lediglich bei der *brute-force*-Methode für große reduzierten Temperaturen streuen die Werte für $D_{sim}$ etwas um die theoretisch erwarteten Werte. Dies liegt an der hier nur kleinen Zahl an gestreuten Photonen. Das gleiche Verhalten zeigen übrigens die experimentell bestimmten Werte der Diffusionskonstanten $D_{exp}$, die in der Abbildung 5.59 dargestellt sind, für große reduzierte Temperaturen. Die Auswertung der simulierten Daten mit den gleichen Verfahren wie für die experimentellen Daten führt auf die gleichen Ergebnisse. Es ist festzustellen, dass beide Simulationsmethoden die Dynamik der Einfachstreuung der kritischen Probe sehr gut wiedergeben. Nur bei großen reduzierten Temperaturen mit kleinen Turbiditäten zeigt die *brute-force*-Methode Schwächen, aufgrund der kleineren Photonenzahl.

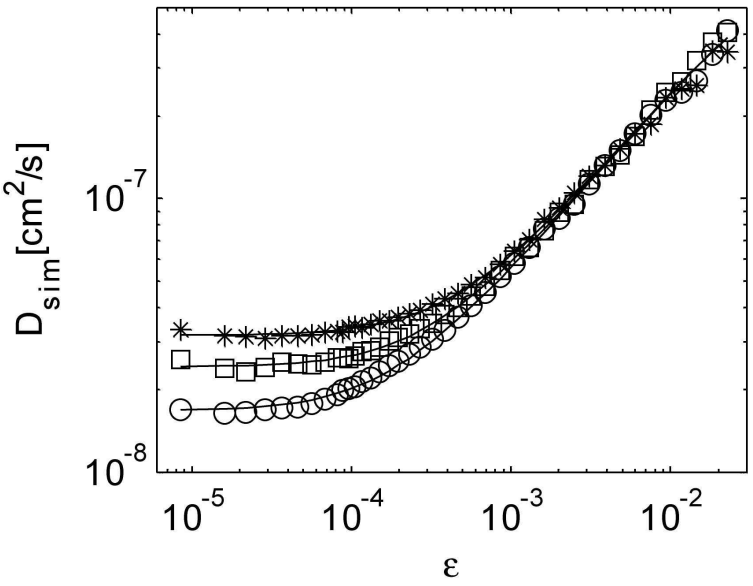


Abbildung 5.82: Aus den simulierten Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung (*brute-force*-Methode) der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bestimmte Diffusionskonstanten bei den Streuwinkeln $\theta = 61°$ ($\circ$), $\theta = 91°$ ($\square$) und $\theta = 131°$ ($*$) in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur $\varepsilon$. Die Kurven stellen die aus den Eingabe-Parametern der Simulation berechneten Diffusionskonstanten dar ($\xi_0 = 0.2803$nm, $\nu = 0.63$ und $R_c = 1.123$).

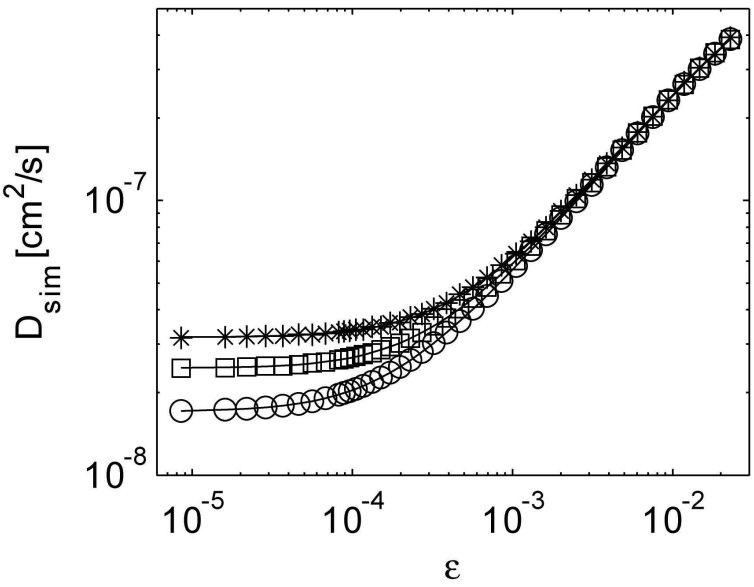


Abbildung 5.83: Aus den simulierten Feldkorrelationsfunktionen der Einfachstreuung (Ferrell-Methode) der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bestimmte Diffusionskonstanten bei den Streuwinkeln $\theta = 61°$ ($\circ$), $\theta = 91°$ ($\square$) und $\theta = 131°$ ($*$) in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur $\varepsilon$. Die Kurven stellen die aus den Eingabe-Parametern der Simulation berechneten Diffusionskonstanten dar ($\xi_0 = 0.2803$nm, $\nu = 0.63$ und $R_c = 1.123$).

Für kleine reduzierte Temperaturen ändern sich die Werte der Diffusionskonstanten nur noch sehr wenig; es wird ein Plateau in der Darstellung erreicht. In diesem Bereich wird die Größe von $D$ größtenteils von dem kritischen Anteil der Diffusionskonstanten $D_c$ bestimmt [1]. Dies wird deutlich wenn man die Diffusionskonstanten auf $q^y$ normiert und gegen die reduzierte Temperatur aufträgt. Diese Auftragung ist für die experimentellen Werte in Abbildung 5.84 und für die aus den Monte-Carlo Rechnungen mit beiden Methoden bestimmten Werte in den Abbildungen 5.85 und 5.86 zu sehen. Da die Werte für kleine reduzierte Temperaturen zusammenfallen wird in dem Experiment das asymptotische Limit erreicht [1]. Die Simulationsrechnungen mit beiden Methoden zeigen das gleiche Verhalten. Nur für die *brute-force*-Methode bei kleinen reduzierten Temperaturen schwanken die Werte etwas um die aus den Eingabe-Parametern errechneten Werten $D/q^y$ (durchgezogen Linien).

Zusammenfassend ist zu bemerken, das die beide Simulationsmethoden die experimentellen Ergebnisse der Dynamik der Einfachstreuung sehr gut wiedergeben. Wobei die *brute-force*-Methode leichte Schwächen zeigt die auf die Empfindlichkeit dieser Methode auf statistische Schwankungen zurückzuführen ist.

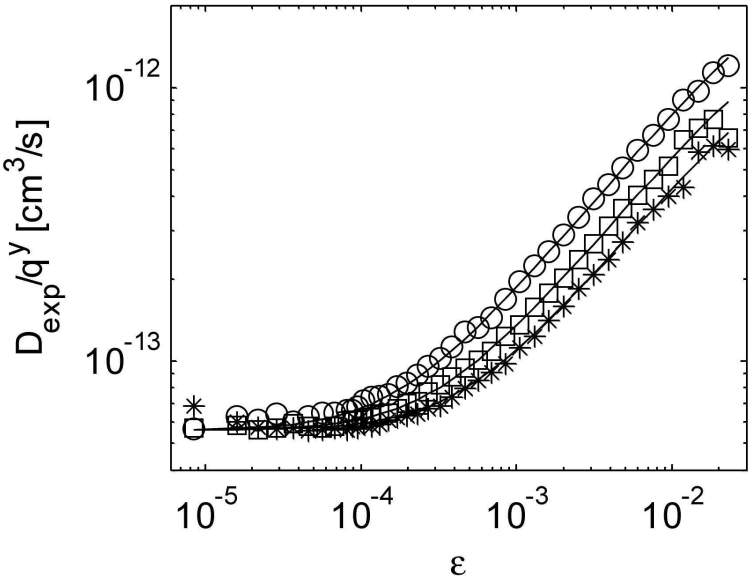


Abbildung 5.84: Aus den Feld-3D-Kreuzkorrelationsfunktionen der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bestimmte Diffusionskonstanten skaliert durch Division durch $q^y$ mit $y = 1+z_\eta$ bei den Streuwinkeln $\theta = 60°$ ($\circ$), $\theta = 90°$ ($\square$) und $\theta = 130°$ ($*$) in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur $\varepsilon$. Die Kurven stellen die aus den Eingabe-Parametern der Simulation berechneten Werte für $D/q^y$ dar ($\xi_0 = 0.2803$nm, $\nu = 0.63$ und $R_c = 1.123$).

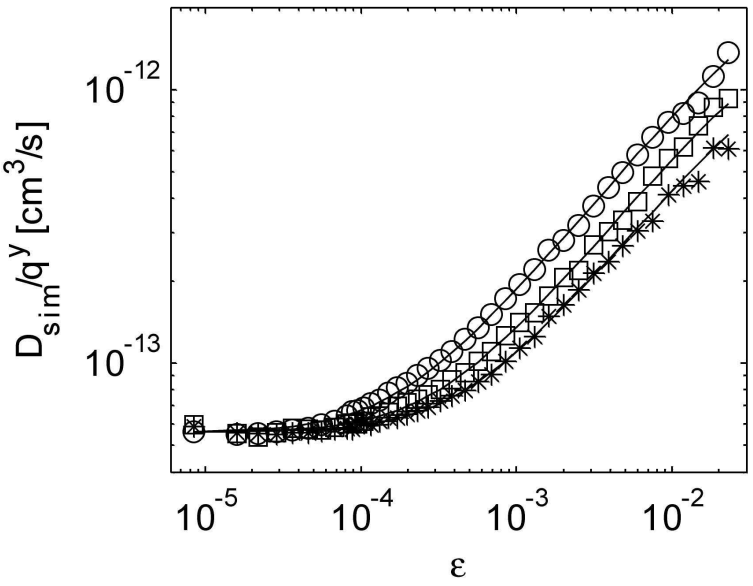


Abbildung 5.85: Aus den simulierten Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung (*brute-force*-Methode) der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bestimmte Diffusionskonstanten skaliert durch Division durch $q^y$ mit $y = 1 + z_\eta$ bei den Streuwinkeln $\theta = 61°$ ($\circ$), $\theta = 91°$ ($\square$) und $\theta = 131°$ ($*$) in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur $\varepsilon$. Die Kurven stellen die aus den Eingabe-Parametern der Simulation berechneten Werte für $D/q^y$ dar ($\xi_0 = 0.2803$nm, $\nu = 0.63$ und $R_c = 1.123$).

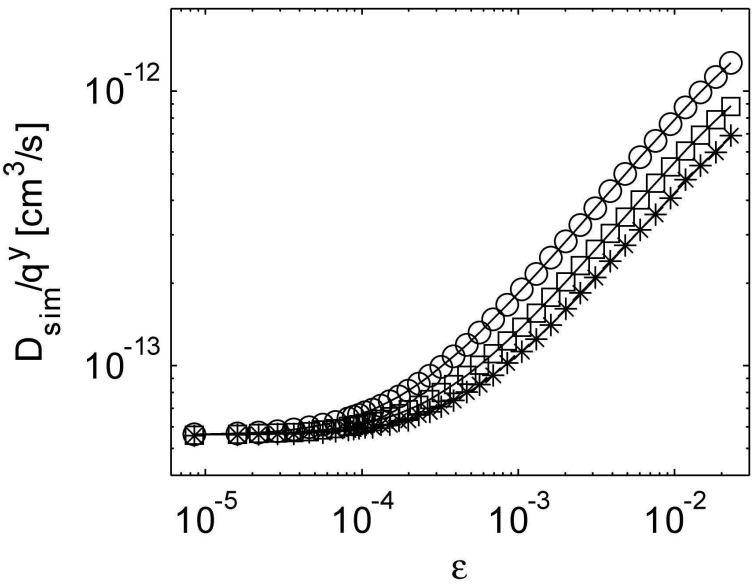


Abbildung 5.86: Aus den simulierten Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung (Ferrell-Methode) der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bestimmte Diffusionskonstanten skaliert durch Division durch $q^y$ mit $y = 1 + z_\eta$ bei den Streuwinkeln $\theta = 61°$ ($\circ$), $\theta = 91°$ ($\square$) und $\theta = 131°$ ($*$) in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur $\varepsilon$. Die Kurven stellen die aus den Eingabe-Parametern der Simulation berechneten Werte für $D/q^y$ dar ($\xi_0 = 0.2803$nm, $\nu = 0.63$ und $R_c = 1.123$).

# 6 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Auswertung von Lichtstreuungsexperimenten, deren Gegenstand die Untersuchung der statischen und dynamischen Streueigenschaften von Polystyrol-(PS)-Latex-Proben und einer kritischen Probe des Systems 3-Methylpyridin/-Wasser/NaBr [1, 2] war. Die Lichtstreuungsexperimente wurden in einem 3D-Kreuzkorrelationsaufbau durchgeführt.
Es wurden Latex-Proben mit großen bis sehr kleinen Transmissionen ($T_r = 99\%$ bis $T_r = 0.9\%$) untersucht. Die Transmission der kritischen Probe erreichte in der Nähe der kritischen Temperatur durch die Zunahme der kritischen Opaleszenz Werte bis $T_r \approx 9\%$. Bei diesen trüben (turbiden) Proben trägt die Mehrfachstreuung zu einem großen Teil zu den Streuintensitäten und Korrelationsfunktionen bei.
Eine Auswertung mit den Methoden der traditionellen Lichtstreuungstheorie, die für transparente Proben und Einfachstreuung gilt [3], führt zu verfälschten Ergebnissen. Für die Auswertung von Lichtstreuungsexperimenten von trüben Proben war es also sinnvoll, den Beitrag der Mehrfachstreuung zu den Streuintensitäten und den Korrelationsfunktionen genau abzuschätzen.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Auswertung der Lichtstreuungsexperimente der PS-Latex-Proben. Auf den Arbeiten von Schätzel [4], Flammer und Rička [5, 6] basierend, konnten in dieser Arbeit aus der Abhängigkeit der Amplituden der Auto-Korrelationsfunktion des polarisierten Streulichtes von den gemessenen Pulsraten die nichtidealen Detektoreigenschaften, wie Totzeit, Anzahl der Moden der Detektor-Apertur, sowie der Einfluss von schnellen Background-Prozessen, wie dem Dunkelstrom des Photomultiplier und unkorrelierter Background-Streuung, bestimmt werden.
Mit diesen Parametern wurden die gemessenen Pulsraten und Korrelationsfunktionen in ihre idealen Gegenstücke, die wahren Intensitäten und Korrelationsfunktionen, überführt. Aus den Amplituden der 3D-Kreuzkorrelationsfunktionen wurden die Beiträge der Einfachstreuung und der Mehrfachstreuung zu den Streuintensitäten bestimmt. Ebenso wurden nach der Vorgehensweise von Aberle *et al.* und Sevenard *et al.* [7, 8, 9] aus den idealen Auto-Korrelationsfunktionen und den 3D-Kreuzkorrelationsfunktionen die Feld-Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung und Mehrfachstreuung berechnet.
Die Auswertung der so bestimmten idealen Einfachstreuungsintensitäten und der idealen Korrelationsfunktionen der Einfachstreuung ergab den vom Hersteller angegebenen Radius der eingesetzten PS-Latex-Proben $a = 56\text{nm}$.
Als ein weiteres Hilfsmittel die Beiträge der Mehrfachstreuung abzuschätzen wurde die Monte-Carlo-Simulation der Lichtstreuung eingesetzt. Das hier eingesetzte Simulationsprogramm basiert auf einer Methode von Bailey und Cannell [10] und wurde ursprünglich von Kleemeier [11, 12] programmiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit der Unterstützung von Kleemeier und Kuhnen dieses Programm erweitert, um die Dynamik der Einfachstreuung und der Mehrfachstreuung zu bestimmen.

Um dies zu realisieren wurden zwei Ansätze verfolgt:

- Der erste Ansatz folgt der Definition der Feld-Korrelationsfunktion und berechnet die simulierten Feld-Korrelationsfunktionen als Quotient einer zeitabhängigen Intensität mit der Intensität zur Zeitverschiebung $t = 0$. Die zeitabhängigen Intensitäten wurden dabei mit einem zeitlich gedämpften Streuquerschnitt berechnet, der den zeitabhängigen monoexponentiellen Dämpfungsfaktor $\exp[-q^2 Dt]$ enthielt. Dieser Ansatz wurde hier als *brute-force*-Methode bezeichnet.

- Der zweite Ansatz folgt der Methode von Ferrell die Dynamik der Doppelstreuung zu beschreiben [39]. Die Dynamik eines Doppelstreuungsprozesses wird demnach durch das Produkt der beiden monoexponentiellen Terme $\exp[-q_1^2 D_1 t] \cdot \exp[-q_2^2 Dt]$ bestimmt. Die Feld-Korrelationsfunktion für einen Streuwinkel wird dann von der Summe der Feld-Korrelationsfunktionen der, in dieser Richtung gezählten Streuprozesse bestimmt. Die Feld-Korrelationsfunktionen der Streuprozesse $i$ berechnen sich dabei je nach Streuordnung $m$ durch das Produkt der monoexponentiellen Terme $\prod_{j=1}^{m} \exp[-q_{i,j}^2 D_{i,j} t]$ mit den dabei auftretenden unterschiedlichen Streuvektoren $\vec{q}_{i,j}$.

Bei beiden Ansätzen konnte die Abhängigkeit der Diffusionskonstante in kritischen Systemen von der reduzierten Temperatur und dem Streuvektor nach der Arbeit von Burstyn *et al.* [69] berücksichtigt werden.
Es wurden Simulationsrechnungen nach beiden Ansätzen für die statische und dynamische Lichtstreuung der PS-Latex-Proben und der kritischen Probe durchgeführt.

Die Simulationsrechnungen von trüben Proben zeigten einen unerwarteten Anstieg der Einfachstreuungsintensitäten für große Streuwinkel. Mit Hilfe der Monte-Carlo-Simulation, einer analytischen und einer numerischen Betrachtung des Streuvolumens der Einfachstreuung wurde gezeigt, dass fehlerbehaftete Streuquerschnitte gewonnen werden können, wenn die Einfachstreuungsintensitäten von trüben Proben in herkömmlicher Weise ausgewertet werden. Dieser Fehler wurde auf Veränderung der Verteilung der Lichtpfade in der Probe durch den Einfluss der Turbidität zurückgeführt. Kurze Lichtpfade werden mit zunehmender Turbidität hervorgehoben und das Streuzentrum wird für große Streuwinkel in die Richtung verschoben in welcher der Laser in die Probe trifft. Es wurden geeignete Korrekturfunktionen für diesen Effekt hergeleitet.

Der Vergleich der Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationsrechnungen für die statische und die dynamische Lichtstreuung der Latex-Proben mit den experimentellen Ergebnissen ergab ein gute bis sehr gute Übereinstimmung, sowohl für die Einfachstreuung wie für die Mehrfachstreuung.

Dies konnte aufgrund folgender Ergebnisse festgestellt werden:

- Die Amplituden der experimentellen Auto-Korrelationsfunktionen der Gesamtstreuungsintensitäten werden durch die polarisierten und depolarisierten Streuanteile bestimmt. Die Streuanteile der Simulationen entsprachen gut diesen experimentellen Ergebnissen.

- Die Auswertung der Dynamik der simulierten Einfachstreuung führte auf den Radius, der durch die Eingabe-Parameter festgelegt wurde.

- Die Normierung der simulierten Mehrfachstreuungsintensitäten, die für das Streuvolumen und den Weg durch die Probe korrigiert wurden, auf die Turbidität in der Potenz der effektiven Streuordnung $N_e$ lässt die Intensitäten für mittlere Streuwinkel $30° < \theta < 150°$ auf eine Kurve zusammenfallen. Dies gilt ebenso für die Normierung der simulierten Doppel-, Dreifach- und Vierfachstreuungsintensitäten auf die Turbidität in der Potenz der jeweiligen Streuordnung. Das gleiche Verhalten zeigten die experimentellen Mehrfachstreuungsintensitäten und die mit den relativen Streuanteilen der Simulationsrechnungen abgeschätzten experimentellen Doppel-, Dreifach- und Vierfachstreuungsintensitäten.

- Das Grenzverhalten der Dynamik der Mehrfachstreuung für $t \to 0$ zeigte eine gute qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Es konnte gezeigt werden, dass die Winkelabhängigkeit des Streuvolumens der Mehrfachstreuung für mittlere Streuwinkel für die hier gewählte Streugeometrie mit der Winkelabhängigkeit des Streuvolumens der Einfachstreuung übereinstimmt.

Aus den Simulationsrechnungen für die Dynamik der Doppel- und Dreifachstreuung wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

- Das Grenzverhalten der Feld-Korrelationsfunktionen der höheren Streuordnungen für $t \to 0$ wird durch Beiträge aller auftretenden Streuvektoren bestimmt. Der Streuquerschnitt der streuenden Partikel sowie die Turbidität der Probe betonen dabei die Beiträge der kleinen Streuvektoren.

- Das Grenzverhalten der Feld-Korrelationsfunktionen der höheren Streuordnungen für $t \to \infty$ wird durch die kleinste auftretende Abklingkonstante bestimmt. Die entspricht dem kürzesten Weg des Lichtes durch die Probe mit den Streuwinkeln $\theta_i = \theta_j = \theta_2/2$ den halben Detektionswinkeln für die Doppelstreuung und den Streuwinkeln $\theta_i = \theta_j = \theta_k = \theta_2/3$ für die Dreifachstreuung.

Der Vergleich der beiden Simulationsmethoden für die dynamische Lichtstreuung zeigte eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der beiden Methoden untereinander. Die *brute-force*-Methode zeigte allerdings leichte Abweichungen von der Ferrell-Methode, die

durch eine höhere Empfindlichkeit der ersteren Methode auf statistische Schwankungen bedingt ist.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Monte-Carlo-Simulation der statischen und dynamischen Lichtstreuung einer kritischen Probe des Systems 3-Methylpyridin/Wasser/NaBr [1, 2]. Die Eingabe-Parameter der Simulationsrechnungen wurden aus den experimentell bestimmten Diffusionskonstanten und der Temperaturabhängigkeit der Turbidität bestimmt. Die Ergebnisse der Simulation der statischen Lichtstreuung geben gut die experimentellen Daten wieder. Dies gilt ebenso für die Ergebnisse der Simulation der Dynamik der Einfachstreuung. Die Dynamik der Mehrfachstreuung dieses Systems wurde in dieser Arbeit nicht betrachtet. Es wurden bei diesen Vergleichen folgende Erkenntnisse gewonnen:

- Die Auswertung der experimentellen Daten der statischen und dynamischen Lichtstreuung ergab Ising-kritisches Verhalten und stützt damit die Aussagen der Arbeiten von Stanga *et al.* [1, 2].
- Im Zuge der Fehlerbetrachtung der temperaturabhängigen (OZ) und der winkelabhängigen (OZP) Auswertung der Einfachstreuung konnte festgestellt werden, dass die temperaturabhängige Auswertung im Rahmen dieser Arbeit das robustere Verfahren ist.
- Der Vergleich der beiden Simulationsmethoden für die Dynamik offenbart auch hier leichte Schwächen der *brute-force*-Methode aufgrund einer höheren Empfindlichkeit auf statistische Schwankungen.

In dieser Arbeit wurden Hilfsmittel vorgestellt, die eine genaue Abschätzung der Beiträge der Einfachstreuung und der Mehrfachstreuung zu den Streuintensitäten und den Korrelationsfunktionen in Lichtstreuungsexperimenten mit trüben Medien erlauben.

# Literatur


[1] O. N. Stanga. *Kritisches Verhalten im ternären System 3-Methylpyridin/Wasser/NaBr*. Dissertation, Universität Bremen, Februar 2004.

[2] M. Wagner, O. Stanga, and W. Schröer. Tricriticality in the ternary system 3-methylpyridine/water/nabr? *Phys Chem Chem Phys*, 6:580–589, 2004.

[3] B. J. Berne and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering*. Wiley, New York, dover reprint edition, 1976, 2000.

[4] K. Schätzel, R. Kahlström, B. Stampa, and J. Ahrens. Correction of detection-system dead-time effects on photon-correlation functions. *J Opt Soc A*, B6:937, 1998.

[5] I. Flammer and J. Rička. Dynamic light scattering with single-mode receivers: partial heterodyne regime. *Appl Opt*, 36(30):7508–7517, October 1997.

[6] E. Overbeck, C. Sinn, I. Flammer, and J. Rička. Silicon avalanche photodiodes as detectors for photon correlation experiments. *Rev. Sci. Instr.*, 69(10):3515–3523, October 1998.

[7] L. B. Aberle, P. Hülstede, S. Wiegand, W. Schröer, and W. Staude. Effective suppression of multiply scattered light in static and dynamic light scattering. *Appl Opt*, 37(27):6511–6524, September 1998.

[8] L. B. Aberle, M. Kleemeier, P. Hülstede, S. Wiegand, W. Schröer, and W. Staude. A comparison of 3d static light scattering experiments with monte carlo simulations. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32(1):43–50, January 1999.

[9] E. Svenard and W. Schröer. Correlation functions of singly and multiply scattered light analysed by the 3d cross-correlation technique. *Phys Chem Chem Phys*, 4:1900–1906, 2002.

[10] A. E. Bailey and D. S. Cannell. Practical method for calculation of multiple light scattering. *Phys. Rev. E*, 50(6):4853–4864, December 1994.

[11] S. Wiegand, M. E. Briggs, J. M. H. Levelt Sengers, M. Kleemeier, and W. Schröer. Turbidity, light scattering, and coexistence curve data for the ionic binary mixture triethyl n-hexyl borate in diphenyl ether. *J. Chem. Phys.*, 109(20):9038–9051, 1998.

[12] M. Kleemeier. *Untersuchungen zum kritischen Verhalten des Flüssig-Flüssig Phasenübergangs ionischer Lösungen*. PhD thesis, Universität Bremen, November 1999.

[13] W. Brown (ed.). *Dynamic Light Scattering*, volume 1, 2. Clarendon (Oxford), 1993, 1996.

[14] H. M. J. Boots, D. Bedeaux, and P. Mazur. On the theory of multiple scattering in non-polar fluids i. *Physica A*, 79:397–419, 1975.

[15] H. M. J. Boots, D. Bedeaux, and P. Mazur. On the theory of multiple scattering in non-polar fluids ii, application to critical scattering. *Physica A*, 84(2):217–255, 1976.

[16] A. J. Bray and R.F. Chang. Double-scattering correction in the interpretation of rayleigh scattering data near the critical point of a binary liquid. *Phys Rev A*, 12:2594, 1975.

[17] J. G. Shanks and J. V. Sengers. Double scattering in critically opalescent fluids. *Phys. Rev. A*, 38(2):885–896, July 1988.

[18] R. A. Ferrell and J. K. Bhattacharjee. Double-scattering correction for the critical dynamics of a classical fluid. *Phys Rev A*, 19(1):348–369, January 1979.

[19] C. M. Sørensen, R. C. Mockler, and O'Sullivan. Multiple scattering from a system of brownian particles. *Phys. Rev. A*, 17(6):2030–2035, June 1978.

[20] J. K. G. Dhont. Multiple rayleigh-gans-debye scattering in colloidal systems - general theory and static light scattering. *Physica A*, 120(1-2):238–262, June 1983.

[21] J. K. G. Dhont. Multiple rayleigh-gans-debye scattering in colloidal systems - dynamic light scattering. *Physica A*, 129(2):374–394, January 1985.

[22] E. L. Lakoza and A. V. Chalyi. Multiple light-scattering near the critical point. *Sov Phys Usp*, 26(7):573–592, 1983.

[23] P. Stepanek. Static and dynamic properties of multiple light scattering. *J. Chem. Phys.*, 99(9):6384–6393, 1993.

[24] J. Rička. Dynamic light scattering with single-mode and multimode receivers. *Applied Optics*, 32(15):2860, May 1993.

[25] K. Schätzel, M. Drewel, and J. Ahrens. Suppression of multiple scattering in photon correlation spectroscopy. *J. Phys. Condens. Matter*, 2 SA:393–398, 1990.

[26] E. Overbeck, C. Sinn, and T. Palberg. Approaching the limits of multiple scattering decorrelation: 3d-light scattering apparatus utilizing semiconductor laser. *Prog Colloid Polym Sci*, 104:117–120, 1997.

[27] E. Overbeck and C. Sinn. Three-dimensional dynamic light scattering. *J. Mod. Optics*, 46(2):303–326, 1999.

[28] L. B. Aberle, S. Wiegand, W. Schröer, and W. Staude. *Prog Colloid Polym Sci*, 104:121, 1997.

[29] C. Urban and P. Schurtenberger. *Prog Colloid Polym Sci*, 110:61, 1997.

[30] C. Urban and P. Schurtenberger. Characterization of turbid colloidal suspensions using light scattering techniques combined with cross-correlation methods. *J Colloid Interface Sci*, 4:150–158, 1998.

[31] P. N. Pusey. Suppression of multiple scattering by photon cross-correlation techniques. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 4:177–185, 1999.

[32] W. V. Meyer, D. S. Cannell, A. E. Smart, Th. W. Taylor, and P. Tin. Multiple-scattering suppression by cross correlation. *Appl Opt*, 36:7551, 1997.

[33] J. M. Schröder and S. Wiegand. Experimental suppression of multiple scattering: Effect on dynamic and static scattering data. *Phys Chem Chem Phys*, 2:1493–1495, 2000.

[34] H. Wiese and D. Horn. Single-mode fibers in fiber-optic quasielastic light scattering: A study of the dynamics of concentrated latex dispersions. *J. Chem. Phys.*, 94(10):6429–6443, May 1991.

[35] G. Maret and P. E. Wolf. Multiple light scattering from disordered media. the effect of brownian motion. *Z Phys B Condens Matter*, 65:409, 1987.

[36] W. Schröer. Application of the rotation operator in the design of light-scattering experiments. *J Mol Liquids*, 98/99:225, 2002.

[37] J. M. Schröder, S. Wiegand, L. B. Aberle, M. Kleemeier, and W. Schröer. Experimental determination of singly scattered light close to the critical point in a polystyrene-cyclohexane mixture. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:3287 – 3292, 1999.

[38] D. Saracsan. *Thermodynamische und laserspektroskopische Untersuchungen von Phasenübergängen in ionischen Flüssigkeiten.* Dissertation, Universität Bremen, August 2006.

[39] R. A. Ferrell. Spectrum of light doubly scattered by an opalescent fluid. *Phys. Rev.*, 169(1):199–200, May 1968.

[40] M. A. Anisimov, J. Jacob, A. Kumar, V. A. Agayan, and J. V. Sengers. Experimental evidence for crossover to mean-field tricritical behavior in a concentrated salt solution. *Phys. Rev. Lett.*, 85(11):2336–2339, Sep 2000.

[41] A. F. Kostko, M. A. Anisimov, and J. V. Sengers. Criticality in aqueous solutions of 3-methylpyridine and sodium bromide. *Physical Review E*, 70:026118–1–11, 2004.

[42] J. Köser, F. Kuhnen, D. Saracsan, and W. Schröer. Lightscattering in turbid fluids: Scattering intensity and amplitude of the auto-correlation function. *Progr Colloid Polym Sci*, 133:173–180, April 2006.

[43] W. Schröer, J. Köser, and F. Kuhnen. Light-scattering in turbid fluids: The single-scattering intensity. *Journal of Molecular Liquids*, 134:40–48, January 2007.

[44] T. H. Gisler, H. Rüger, S. U. Egelhaaf, J. Tschumi, P. Schurtenberger, and J. Rička. Mode-selective dynamic light scattering: theory versus experimental realization. *Applied Optics*, 34:3546, 1995.

[45] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York, 1989.

[46] R. F. Chang, H. Burstyn, and J. V. Sengers. Correlation function near the critical mixing point of a binary liquid. *Phys. Rev. A*, 19(2):866–882, February 1979.

[47] D. Barnett. Matlab mie functions. Matlab files, Optical Engineering Group, Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Loughborough University, UK, http://www.lboro.ac.uk/departments/el/research/photonics/matmie/mfiles.html, November 1996.

[48] L. B. Bangs. *Uniform Latex Particles*. Seragen Diagnostics Inc., Indianapolis, 1984.

[49] C. Houessou, P. Guenoun, R. Gastaud, F. Perrot, and D. Beysens. Critical behavior of the binary fluids cyclohexane-methanol, deuterated cyclohexane-methanol and of their isodensity mixture: Application to microgravity simulations and wetting phenomena. *Phys. Rev. A*, 32(3):1818–1833, September 1985.

[50] C. F. Bohren and D. R. Huffmann. *Absortion and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, New York, 1983.

[51] H. C. van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Wiley and Sons, New York, dover reprint edition, 1957, 1981.

[52] R. Aschauer and D. Beysens. Critical behavior of a three-component microemulsion. *Phys. Rev. E*, 47(3):1850–1855, Mar 1993.

[53] M. Kerker. *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*. Academic, New York, 1969.

[54] V. G. Puglielli and N. C. Ford. Turbidity measurements in $SF_6$ near its critical point. *Phys. Rev. Lett.*, 25(3):143–147, July 1970.

[55] K. Kawasaki and J. D. Gunton. Critical dynamics. In C. A. Croxton, editor, *Progress in Liquid Physics*, pages 175–211, New York, 1978. Wiley and Sons Ltd.

[56] B. Chu. *Laser Light Scattering, Basic Principles and Practice*. Academic Press, New York, 2nd edition, 1991.

[57] J. N. Shaumeyer, R. W. Gammon, J. V. Sengers, and Y. Nagasaka. Light scattering. In A. Nagashima W. A. Wakeham and J. V. Sengers, editors, *Experimental Thermodynamics, Vol. III: Measurement of Transport Properties of Fluids*, pages 195–225. Blackwell Scientific, Oxford, 1991.

[58] P. N. Segrè, W. Van Megen, P. N. Pusey, K. Schätzel, and W. Peters. Two-colour dynamic light scattering. *J. Mod. Opt.*, 42(9):1929–1952, September 1995.

[59] B. Saleth. *Photoelectron Statistics*. Springer, Berlin, 1978.

[60] G. H. Findenegg. *Statistische Thermodynamik*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1985.

[61] H. E. Stanley. *Introduction to phase transitions and critical phenomena*. Clarendon Press, Oxford, 1971.

[62] J. V. Sengers and J. M. H. Levelt Sengers. Thermodynamic behavior of fluids near the critical point. *Annual Review of Physical Chemistry*, 37:189–222, October 1986.

[63] L.S. Ornstein and F. Zernike. Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 17:793–806, 1914.

[64] M. E. Fisher. Correlation functions and the critical region of simple fluids. *Journal of Mathematical Physics*, 5(7):944–962, July 1964.

[65] J. V. Sengers and J. M. H. Levelt Sengers. Critical phenomena in classical fluids. In C. A. Croxton, editor, *Progress in Liquid Physics*, pages 103–174, New York, 1978. Wiley.

[66] A. Zielesny, J. Schmitz, S. Limberg, A. G. Aizpiri, S. Fusenig, and D. Woermann. Viscosity and diffusivity of a binary liquid mixture of critical composition: Study of the system 2-butoxyethanol/water. *Int J Thermophys*, 15(1):67–94, January 1994.

[67] S. Wiegand, R. F. Berg, and J. M. H. Levelt Sengers. Critical viscosity of the ionic mixture triethyl n-hexyl ammonium triethyl n-hexyl borate in diphenyl ether. *J. Chem. Phys.*, 109(11):4533–4545, September 1998.

[68] J. K. Bhattacharjee, R. A. Ferrell, R. S. Basu, and J. V. Sengers. Crossover function for the critical viscosity of a classical fluid. *Phys. Rev. A*, 24(3):1469–1475, September 1981.

[69] H. C. Burstyn, J. V. Sengers, J. K. Bhattacharjee, and R. A. Ferrell. Dynamic scaling function for critical fluctuations in classical fluids. *Physical Review A*, 28(3):1567–1578, September 1983.

[70] K. Kawasaki. *Phase Transitions and Critical Phenomena*, volume 5 A, page 165f. Academic Press, New York, 1976.

[71] G. Paladin and L. Peliti. Fixed dimensional computation of critical transport properties of fluids. *Journal de Physique Lettre*, 43(L15), 1982.

[72] H. C. Burstyn, J. V. Sengers, and P. Esfandiari. Stokes-einstein diffusion of critical fluctuations in a fluid. *Phys. Rev. A*, 22(1):282–284, July 1980.

[73] S.-H. Chen, C.-C. Lai, J. Rouch, and P. Tartaglia. Critical phenomena in a binary mixture of $n$-hexane and nitrobenzene. analysis of viscosity and light-scattering data. *Phys. Rev. A*, 27(2):1086–1095, February 1983.

[74] D. Beysens. In J. C. Le Guillou M. Levy and J. Zinn-Justin, editors, *Phase Transitions: Cargèse 1980*, New York, 1982. Plenum.

[75] D. Beysens and A. Bourgou. In J. V. Sengers, editor, *Proceedings of the 8th Symposium on Thermophysical Properties*, page 383, New York, 1982. American Society of Mechanical Engineers.

[76] H. Güttinger and D. S. Cannell. Correlation range and rayleigh linewidth of xenon near the critical point. *Phys. Rev. A*, 22(1):285–286, July 1980.

[77] R. F. Chang and T. Doiron. In J. V. Sengers, editor, *Proceedings of the 8th Symposium on Thermophysical Properties*, page 458, New York, 1982. American Society of Mechanical Eingineers.

[78] K. Hamano, T. Nomura, T. Kawazura, and N. Kuwahara. Dynamics of concentration fluctuations for polydimethylsiloxane-diethyl carbonate. *Phys. Rev. A*, 26(2):1153–1156, August 1982.

[79] L. B. Aberle. *Effektive Unterdrückung von mehrfach gestreutem Licht in der Statischen und Dynamischen Lichtstreuung mit der 3D-Kreuzkorrelationstechnik*. Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen, 1999.

[80] K. Schätzel. Suppression of multiple scattering by photon cross-correlation techniques. *J Mod Optics*, 38(9):1849–1865, 1991.

[81] N. G. van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North-Holland, Amsterdam, 1981.

[82] G. Göbel, T. Wriedt, and K. Bauckhage. Periodic drag force and particle size measurement in a double ring electrodynamic trap. *Rev. Sci. Instrum.*, 68(8):3046–3052, August 1997.

[83] G. Göbel. *Größen- und Eigenschaftsbestimmung elektrodynamisch levitierter Partikeln ($< 100\mu m$)*. PhD thesis, Universität Bremen, 1998.

[84] W. Weinberg, M. Mitschke, T. Wriedt, and K. Bauckhage. Pda-messungen an akustisch levitierten verdampfenden und inhomogenen tropfen. *Technisches Messen*, 67(3):104–110, 2000.

[85] J. Falbe and M. Regitz. *Römpp Chemie Lexikon*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 9. edition, 1989.

[86] M. Wagner, O. Stanga, and W. Schröer. Tricriticality in the ternary system 3-methylpyridine/water/nabr? measurements of the viscosity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:5300–5306, 2002.

[87] M. Wagner, O. Stanga, and W. Schröer. Tricriticality in the ternary system 3-methylpyridine/water/nabr? the coexistence curves. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:1225 – 1234, 2003.

[88] E. M. Wagner. *Untersuchung der Flüssig-Flüssig Phasenübergänge von Lösungen flüssiger Salze mit Imidazolium Kationen*. Dissertation, Universität Bremen, Februar 2004.

[89] David R. Lide, editor. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Cleveland, 86th edition, 2005.

[90] K. I. Gutkowski, H. L. Bianchi, and M. L. Japas. Critical behavior of a ternary ionic system: A controversy. *Journal of Chemical Physics*, 118(6):2808–2814, February 2003.

[91] J. Jacob, A. Kumar, M. A. Anisimov, A. A. Povodyrev, and J. V. Sengers. Crossover from ising to mean-field critical behavior in an aqueous electrolyte solution. *Phys. Rev. E*, 58(2):2188–2200, Aug 1998.

[92] J. Jacob, M. A. Anisimov, A. Kumar, V. A. Agayan, and J. V. Sengers. Novel phase-transition behavior in an aqueous electrolyte solution. *Int. J. Thermophys.*, 21(6):1321–1338, 2000.

[93] M. P. Hernàndez, F. Monroy, F. Ortega, and R. G. Rubio. Collective and self-diffusion coefficients in an ionic critical mixture: 3-methylpyridin+water+nabr. *J. Chem. Phys*, 122:104501, 1–6, 2005.

# A Herleitungen

## A.1 Bestimmung von $q^2$

Der Streuvektor $\vec{q}$ berechnet sich aus der Differenz der Wellenvektoren des eingestrahlten Laserlichtes $\vec{k}_{in} = k \cdot \vec{u}_{in}$ und des gestreuten Lichtes $\vec{k}_{out} = k \cdot \vec{u}_{out}$

$$\begin{aligned} \vec{q} &= \vec{k}_{in} - \vec{k}_{out} \\ &= k\,(\vec{u}_{in} - \vec{u}_{out})\,, \end{aligned} \tag{A.1}$$

wobei $k$ die Wellenzahl des Lichtes und die Vektoren $\vec{u}$, die jeweiligen Richtungsvektoren sind. Der Richtungsvektor des eingestrahlten Lichtes ist

$$\vec{u}_{in} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{A.2}$$

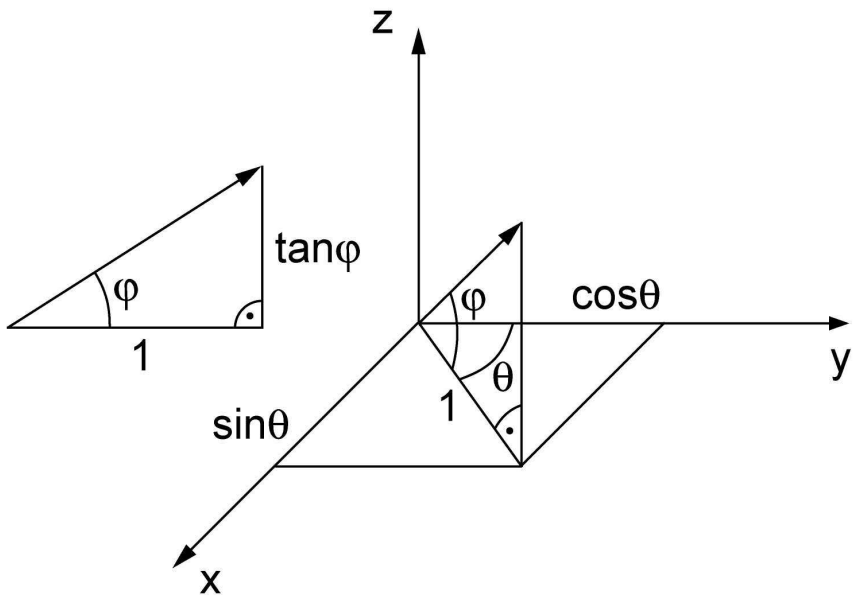


Abbildung A.1: Schema für die Berechnung des Richtungsvektors des gestreuten Lichtes $\vec{u}_{out}$.

Wie in der Abbildung A.1 dargestellt ist der vorläufige Richtungsvektor des gestreuten Lichtes durch

$$\vec{u}^{*}_{out} = \begin{pmatrix} \sin\theta \\ \cos\theta \\ \tan\varphi \end{pmatrix} \tag{A.3}$$

gegeben und muss noch auf die Länge 1 normiert werden. Die Länge von $\vec{u}^*_{out}$ ist

$$|\vec{u}^*_{out}| = \sqrt{\sin^2\theta + \cos^2\theta + \tan^2\varphi} = \sqrt{1 + \tan^2\varphi} = \frac{1}{\cos\varphi}, \tag{A.4}$$

wobei im zweiten Schritt der Satz des Pythagoras angewendet wurde. Das Argument der Wurzel vereinfacht sich dabei folgendermaßen

$$\begin{aligned} 1 + \tan^2\varphi &= 1 + \frac{\sin^2\varphi}{\cos^2\varphi} \quad \text{mit} \quad \tan\varphi = \frac{\sin\varphi}{\cos\varphi} \\ &= \frac{\cos^2\varphi + \sin^2\varphi}{\cos^2\varphi} \quad \text{nach Erweiterung} \\ &= \frac{1}{\cos^2\varphi} \quad \text{wieder mit Pythagoras.} \end{aligned} \tag{A.5}$$

Für den normierten Richtungsvektor $\vec{u}_{out}$ ergibt sich dann

$$\vec{u}_{out} = \frac{1}{|\vec{u}^*_{out}|} \cdot \vec{u}^*_{out} = \cos\varphi \cdot \begin{pmatrix} \sin\theta \\ \cos\theta \\ \tan\varphi \end{pmatrix}. \tag{A.6}$$

Der Streuvektor $\vec{q}$ ist dann ausführlich mit $\sin\varphi = \cos\varphi \cdot \tan\varphi$

$$\vec{q} = k\,(\vec{u}_{in} - \vec{u}_{out}) = k \begin{pmatrix} -\cos\varphi\sin\theta \\ 1 - \cos\varphi\cos\theta \\ -\sin\varphi \end{pmatrix}. \tag{A.7}$$

Für das Quadrat des Streuvektors folgt letztendlich

$$\begin{aligned} q^2 &= k^2\left(\cos^2\varphi\sin^2\theta + (1 - \cos\varphi\cos\theta)^2 + \sin^2\varphi\right) \\ &= k^2\left(\cos^2\varphi\sin^2\theta + 1 - 2\cos\varphi\cos\theta + \cos^2\varphi\cos^2\theta + \sin^2\varphi\right) \\ &= k^2\left(\cos^2\varphi\left(\sin^2\theta + \cos^2\theta\right) + \sin^2\varphi + 1 - 2\cos\varphi\cos\theta\right) \\ &= k^2\left(\cos^2\varphi + \sin^2\varphi + 1 - 2\cos\varphi\cos\theta\right), \end{aligned} \tag{A.8}$$

wobei zweimal der Satzes des Pythagoras angewendet werden kann. Das Endergebnis ist dann

$$q^2 = 2k^2\,(1 - \cos\varphi\cos\theta)\,. \tag{A.9}$$

# B Tabellen

## B.1 Auswertung der Statik der Einfachstreuung (OZ) - 3MP/$H_2O$/NaBr 16.5%, Fälle (a), (c) und (d)

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der temperaturabhängigen Auswertung der Einfachstreuung des Systems 3-Methyl-Pyridin/$H_2O$/NaBr 16.5% für die einzelnen Streuwinkel aufgeführt, die in Abschnitt 5.4.3 nicht gezeigt wurden. Die unterschiedlichen Kombinationen der Mehrfachstreuungskorrekturen (a), (c) und (d) sind in der Tabelle 5.9 in Abschnitt 5.4.2 erklärt.

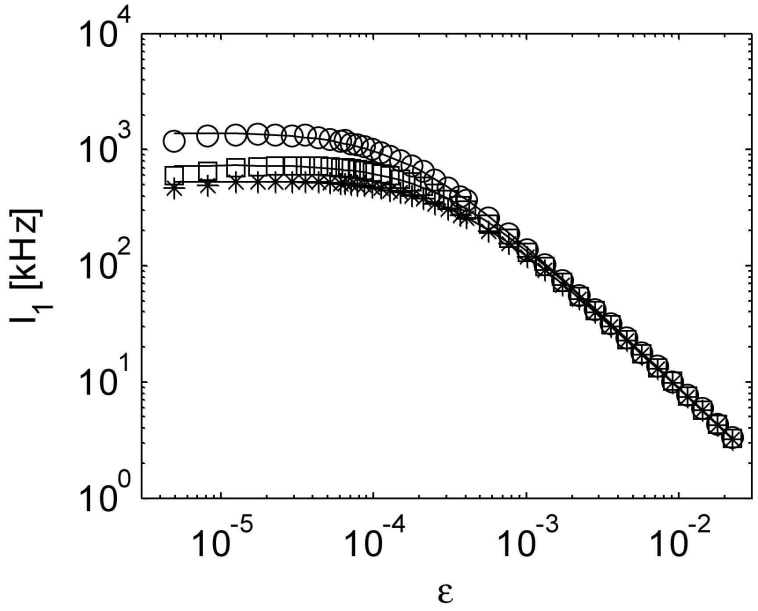


Abbildung B.1: Fall (a): Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei den Streuwinkel $\theta = 60°$ ($\circ$), $\theta = 90°$ ($\square$) und $\theta = 130°$ ($*$). Die Kurven stellen die Fit-Ergebisse der einzelnen Winkel dar deren Parameter in der Tabelle B.1 zu finden sind.

| Streuwinkel $\theta$ [°] | $\xi_0$ [nm] | $\nu$ | $A\chi_0$ [$10^{-2}$kHz] | $\chi^2$ [$10^{-2}$] |
|---|---|---|---|---|
| 60 | 0.291 ± 0.010 | 0.633 ± 0.006 | 2.90 ± 0.22 | 4.8 |
| 70 | 0.284 ± 0.012 | 0.637 ± 0.008 | 2.84 ± 0.26 | 6.4 |
| 80 | 0.280 ± 0.013 | 0.638 ± 0.009 | 2.82 ± 0.28 | 7.1 |
| 90 | 0.275 ± 0.014 | 0.640 ± 0.010 | 2.72 ± 0.30 | 7.5 |
| 100 | 0.272 ± 0.013 | 0.640 ± 0.010 | 2.76 ± 0.29 | 6.9 |
| 110 | 0.267 ± 0.016 | 0.641 ± 0.012 | 2.74 ± 0.35 | 9.3 |
| 120 | 0.266 ± 0.013 | 0.637 ± 0.009 | 2.82 ± 0.29 | 6.0 |
| 130 | 0.261 ± 0.009 | 0.631 ± 0.006 | 2.91 ± 0.20 | 2.7 |
| $\langle X \rangle$ | 0.274 ± 0.016 | 0.637 ± 0.012 | 2.81 ± 0.35 | 46.5 |

Tabelle B.1: Fall (a): Ergebnisse der Anpassung mit der Ornstein-Zernike-Funktion (2.60) der Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% gemessen mit dem Auto -Korrelationsaufbau, die mit den Einfachstreuungsanteilen der Monte-Carlo-Rechnung korrigiert wurden und das über die Winkel gemittelte Ergebnis. Die Güte der Anpassung der Intensitäten bei allen gemessenen Winkeln mit den winkelgemittelten Parametern ist $\chi^2 = 1.11$.

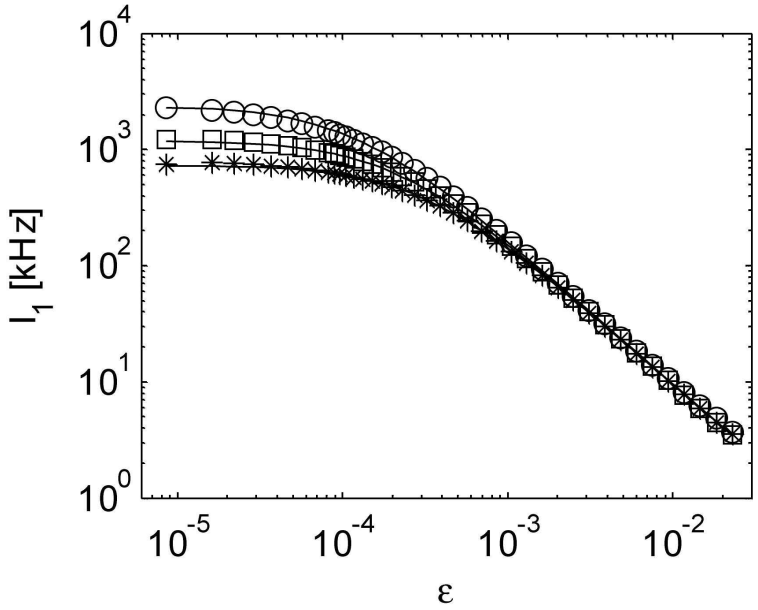


Abbildung B.2: Fall (c): Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei den Streuwinkel $\theta = 60°$ ($\circ$), $\theta = 90°$ ($\square$) und $\theta = 130°$ ($*$). Die Kurven stellen die Fit-Ergebisse der einzelnen Winkel dar deren Parameter in der Tabelle B.2 zu finden sind.

| Streuwinkel $\theta$ [°] | $\xi_0$ [nm] | $\nu$ | $A\chi_0$ [$10^{-2}$kHz] | $\chi^2$ [$10^{-2}$] |
|---|---|---|---|---|
| 60 | 0.245 ± 0.004 | 0.631 ± 0.003 | 3.29 ± 0.13 | 1.6 |
| 70 | 0.234 ± 0.004 | 0.635 ± 0.003 | 3.06 ± 0.11 | 1.2 |
| 80 | 0.231 ± 0.004 | 0.635 ± 0.003 | 3.07 ± 0.11 | 1.1 |
| 90 | 0.227 ± 0.004 | 0.636 ± 0.003 | 3.05 ± 0.12 | 1.2 |
| 100 | 0.226 ± 0.004 | 0.634 ± 0.003 | 3.03 ± 0.12 | 1.2 |
| 110 | 0.225 ± 0.003 | 0.635 ± 0.003 | 2.97 ± 0.10 | 0.8 |
| 120 | 0.228 ± 0.004 | 0.632 ± 0.003 | 3.11 ± 0.11 | 0.8 |
| 130 | 0.234 ± 0.004 | 0.627 ± 0.003 | 3.30 ± 0.12 | 0.9 |
| $\langle X \rangle$ | 0.231 ± 0.006 | 0.633 ± 0.003 | 3.11 ± 0.13 | 8.7 |

Tabelle B.2: Fall (c): Ergebnisse der Anpassung mit der Ornstein-Zernike-Funktion (2.60) der Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% gemessen mit dem $3D$-Kreuzkorrelationsaufbau, die mit den Einfachstreuungsanteilen der Monte-Carlo-Rechnung korrigiert wurden und zusätzlich unterhalb von $\varepsilon = 5.6 \cdot 10^{-4}$ mit $\delta = 1.098$ korrigiert wurden und das über die Winkel gemittelte Ergebnis. Die Güte der Anpassung der Intensitäten bei allen gemessenen Winkeln mit den winkelgemittelten Parametern ist $\chi^2 = 0.181$.

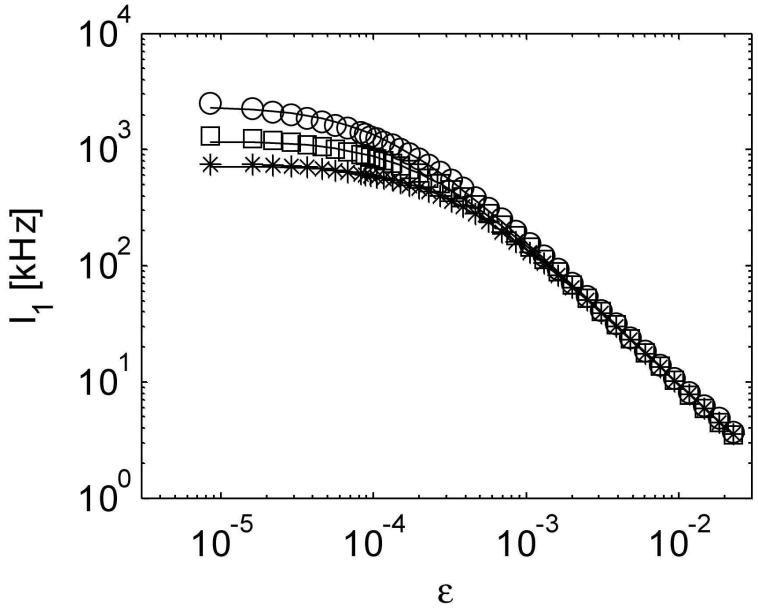


Abbildung B.3: Fall (d): Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% bei den Streuwinkel $\theta = 60°$ ($\circ$), $\theta = 90°$ ($\square$) und $\theta = 130°$ ($*$). Die Kurven stellen die Fit-Ergebisse der einzelnen Winkel dar deren Parameter in der Tabelle B.3 zu finden sind.

| Streuwinkel $\theta$ [°] | $\xi_0$ [nm] | $\nu$ | $A\chi_0$ [$10^{-2}$kHz] | $\chi^2$ [$10^{-2}$] |
|---|---|---|---|---|
| 60 | 0.251 ± 0.007 | 0.625 ± 0.005 | 3.51 ± 0.23 | 4.1 |
| 70 | 0.240 ± 0.008 | 0.627 ± 0.006 | 3.31 ± 0.24 | 4.6 |
| 80 | 0.238 ± 0.007 | 0.629 ± 0.006 | 3.26 ± 0.21 | 3.5 |
| 90 | 0.235 ± 0.007 | 0.630 ± 0.006 | 3.22 ± 0.22 | 3.5 |
| 100 | 0.233 ± 0.006 | 0.629 ± 0.006 | 3.20 ± 0.22 | 3.6 |
| 110 | 0.232 ± 0.006 | 0.630 ± 0.005 | 3.13 ± 0.19 | 2.7 |
| 120 | 0.235 ± 0.006 | 0.628 ± 0.005 | 3.23 ± 0.18 | 2.2 |
| 130 | 0.239 ± 0.005 | 0.626 ± 0.004 | 3.33 ± 0.14 | 1.2 |
| $\langle X \rangle$ | 0.238 ± 0.008 | 0.628 ± 0.006 | 3.27 ± 0.24 | 26.4 |

Tabelle B.3: Fall (d): Ergebnisse der Anpassung mit der Ornstein-Zernike-Funktion (2.60) der Einfachstreuungsintensitäten der kritischen Probe des Systems 3MP/ $H_2O$/ NaBr 16.5% gemessen mit dem 3D-Kreuzkorrelationsaufbau, die mit den normierten Feld-3D-Kreuzkorrelationsamplituden korrigiert wurden und zusätzlich unterhalb von $\varepsilon = 5.6 \cdot 10^{-4}$ mit $\delta = 1.097$ korrigiert wurden und das über die Winkel gemittelte Ergebnis. Die Güte der Anpassung der Intensitäten bei allen gemessenen Winkeln mit den winkelgemittelten Parametern ist $\chi^2 = 0.317$.

## Veröffentlichungen

J. Rheims, J. Köser, T. Wriedt.
Refractive-index measurements in the near-IR using an Abbe refractometer.
*Meas. Sci. Technol.* **8** 601–605 (1997)

A. Doicu, J. Köser, T. Wriedt, K. Bauckhage.
Light Scattering Simulation and Measurement of Monodisperse Spheroids using a Phase Doppler Anemometer.
*Part. Part. Syst. Charact.* **15** 257–262 (1998)

J. Köser, F. Kuhnen, D. Saracsan, W. Schröer.
Lightscattering in Turbid Fluids: Scattering Intensity and Amplitude of the Auto-correlation Function
*Progr. Colloid. Polym. Sci.* **133** 173–180 (2006)

W. Schröer, J. Köser, F. Kuhnen.
Light-scattering in turbid fluids: The single-scattering intensity
*J. Mol. Liq.* **134** 40–48 (2007)

## Beiträge zu Konferenzen und Tagungen

W. Schröer, J. Köser, F. Kuhnen, D. Saracsan, E. Sevenard
Light-scattering in turbid liquids - New experimental, theoretical and simulation methods, (Vortrag)
*European Molecular Liquids Group Annual Meeting*, Prag, 04.09.-08.09.2005

W. Schröer, J. Köser, F. Kuhnen, D. Saracsan, E. Sevenard
Lightscattering in the Presence of Multiple Scattering, (Vortrag)
42$^{\text{th}}$ *Meeting of the German Colloid Society*, Aachen 26.09.-28.09.2005

W. Schröer, J. Köser, F. Kuhnen, D. Saracsan
Theory and Simulation of Multiple Light Scattering in turbid Liquids, (Vortrag)
*Tagung der Bunsengesellschaft*, Erlangen, 25.05.-27.05.2006

W. Schröer, J. Köser, F. Kuhnen
Multiple Scattering in Turbid Liquids: Theory, Simulation and Experiments, (Vortrag)
16$^{\text{th}}$ *Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, CO, USA 30.07.- 04.08.2006

# Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Wolffram Schröer PhD für die interessante Aufgabenstellung und die Betreuung dieser Arbeit danken.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Peter Plath für seine Bereitschaft sich als Gutachter dieser Arbeit zur Verfügung zu stellen.

Für die Einführung in die Benutzung des Lichtstreuungsaufbaus und für die Hilfe bei der Erstellung der PS-Latex-Proben danke ich meinem Kollegen Herrn Dr. Dragos Saracsan.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Malte Kleemeier und Dr. Florian Kuhnen für ihre Unterstützung bei der Programmierung der Monte-Carlo-Simulation.

Meinen jetzigen und ehemaligen Kollegen in der Arbeitsgruppe Schröer: Dr. Monika Wagner, Dr. Olimpiu Stanga, Cornelia Rybarsch-Steinke, Dipl. Chem. Anna Butka, Dipl. Chem. Vlad Romeo Vale, danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.

Ich danke der Universität Bremen und der Kommission für Forschungsplanung und wissenschaftlichen Nachwuchs (FNK) der Universität Bremen für die finanzielle Unterstützung.

Meiner Partnerin Melanie Gruhl danke ich für die Durchsicht meiner Arbeit und für ihre moralische Unterstützung.

Besonders möchte ich mich schließlich bei meiner Familie bedanken.

# Lebenslauf

| | |
|---|---|
| 18. Januar 1968 | geboren in Bremen |
| | |
| 1974 – 1978 | Grundschule an der Stader Straße (Bremen) |
| 1978 – 1983 | Schulzentrum Schaumburger Straße (Bremen) |
| 1983 – 1987 | Gymnasium an der Hamburger Straße (Bremen) |
| 1987 | Abitur |
| | |
| Okt. 1987 | Beginn des Chemiestudiums an der Universität Bremen |
| Nov. 1992 | Vordiplom in Chemie |
| Juli 2003 | Diplom in Chemie |
| | |
| seit Okt. 2003 | Doktorand in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Schröer |