

# Praktikum der Physik für Fortgeschrittene

## Lichtstreuung

Betreuer Dr. G.I.Asbach

Daniela Denot  
Karl-Anders Weiß



10.02.2003

Universität Ulm

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>3</b>
1.1. DIE MAXWELL-GLEICHUNGEN.....	3
1.2. EIGENSCHAFTEN VON LICHT (BEGRIFFE) .....	3
1.3. KOHÄRENTE ELASTISCHE LICHTSTREUUNG.....	3
1.3.1. <i>Das Feld eines schwingenden Dipols, Dipolpotential und Hertz-Vektor</i> .....	4
1.4. LICHTSTREUUNG AN PARTIKELN KLEIN GEGEN DIE WELLENLÄNGE.....	5
1.4.1. <i>Streuung an idealen Gasen</i> .....	6
1.4.2. <i>Die Claussius-Mosotti Beziehung</i> .....	7
1.4.3. <i>Streuung an Kristallen</i> .....	7
1.4.4. <i>Streuung an reinen Flüssigkeiten</i> .....	8
1.4.5. <i>Streuung an Lösungen</i> .....	8
1.4.6. <i>Experimentelle Auswertung der Lichtstreuung</i> .....	10
1.5. LICHTSTREUUNG AN GRÖßEREN PARTIKELN.....	10
1.5.1. <i>Bestimmung von <math>P(\theta)</math> und Zimm-Plot</i> .....	11
<b>2. VERSUCHSAUFBAU.....</b>	<b>14</b>
<b>3. VERSUCHSAUSWERTUNG .....</b>	<b>15</b>
3.1 ERMITTLUNG DES LASERPROFILS .....	15
3.2 BESTIMMUNG DER ABSCHWÄCHER .....	16
3.2.1 <i>Eingebaute Abschwächer 1, 2, 3 und 4</i> .....	16
3.2.2 <i>Externe Abschwächer</i> .....	16
3.3 EICHKURVE DES PHOTOMULTIPLIERS .....	17
3.4 HERSTELLEN DER LÖSUNGEN .....	18
3.5 MESSUNG DER STREUINTENSITÄTEN .....	18
<b>4. FEHLERDISKUSSION.....</b>	<b>21</b>
<b>5. LITERATUR.....</b>	<b>22</b>

# 1. Theoretische Grundlagen

## 1.1. Die Maxwell-Gleichungen

Verallgemeinert, gilt im Vakuum und in Materie:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \vec{H} &= \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \operatorname{div} \vec{D} &= \rho \\ \operatorname{div} \vec{B} &= 0 \end{aligned}$$

Die Maxwellschen Gleichungen erfüllen die Kontinuitätsgleichung:

$$\operatorname{div} \vec{j} + \dot{\rho} = 0$$

Elektrische Felder werden von Ladungen und zeitlich sich ändernden B-Feldern erzeugt. Magnetische Felder werden von Strömen und von zeitlich sich ändernden elektrischen Feldern erzeugt. Die Maxwellschen Gleichungen sind ein System von gekoppelten DGI für E und B. Zur Lösung muß man sie in einer entkoppelten Art schreiben.

## 1.2. Eigenschaften von Licht (Begriffe)

Das von unterschiedlichen Quellen ausgesandte Licht unterscheidet sich in seinem Spektrum (Bsp.: Laserpointer, Sonne, Lampe,...), welches gegebenenfalls durch ein Spektrometer in die einzelnen Wellenlängen- bzw. Frequenzbereiche zerlegt werden kann. Als Spektrum bezeichnet man die von einer Quelle abgestrahlte Leistung als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  oder der Frequenz  $\nu$ . Zwischen beiden besteht der für elektromagnetische Wellen gültige Zusammenhang

$$c = \lambda \cdot \nu \tag{1-1}$$

Die Energie im Lichtfeld ist gequantelt und für die „Lichtteilchen“ gilt

$$\begin{aligned} E &= h \cdot \nu \text{ und } E = mc^2 = pc \text{ mit Impuls } p = mc \\ \Rightarrow h \cdot \nu &= pc \text{ bzw. } p = \frac{h}{\lambda} \end{aligned} \tag{1-2}$$

Dabei bezeichnet  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ ,  $c = 299792458 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ).

## 1.3. Kohärente elastische Lichtstreuung

Betrachtet man eine monochromatische Strahlung der Intensität  $I_0$  und der Wellenlänge  $\lambda = \lambda_0/n$  in einem homogenen Medium mit dem Brechungsindex  $n$ , der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$ , der magnetischen Permeabilität  $\mu = 1$  und der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma = 0$  so seien  $N$  isotrope Moleküle mit der skalaren Polarisierbarkeit  $\alpha$  vorhanden.

Die Frequenz der einfallenden Strahlung sei klein gegen die Eigenfrequenz der inneren Molekülbewegung und die Wellenlänge der einfallenden Strahlung sei groß gegenüber der mittleren Abmessung der Moleküle.

Unter diesen Bedingungen erzeugt das elektrische Feld der Primärstrahlung an jedem der N Moleküle einen Dipol mit dem Dipolmoment

$$\vec{p} = \frac{V}{N} \vec{P}$$

### 1.3.1. Das Feld eines schwingenden Dipols, Dipolpotential und Hertz-Vektor

Ausgehend von den Maxwellgleichungen führen wir das magnetische Vektorpotential  $A_D$  und das skalare Dipolpotential  $\phi_D$  ein. Durch die beiden Ansätze

$$\phi_D = -\frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \text{div} Z_D \quad \text{und} \quad \vec{A}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \dot{\vec{Z}}_D$$

definiert man den Hertz-Vektor  $Z_D$ . Damit lassen sich die Forderungen der Maxwell-Gleichungen wie folgt formulieren:

$$\text{div}(\nabla^2 \vec{Z}_D - \epsilon\epsilon_0 \mu_0 \ddot{\vec{Z}}_D) = \vec{0} \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial t} (\nabla^2 \vec{Z}_D - \epsilon\epsilon_0 \mu_0 \ddot{\vec{Z}}_D) = \vec{0}$$

Folglich werden alle alle Forderungen erfüllt, wenn

$$\vec{H}_D = \frac{1}{\mu_0} \vec{B}_D \quad \epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1 \quad \epsilon = \left( \frac{c}{c_1} \right)^2$$

gesetzt und daher

$$\begin{aligned} \vec{H}_D &= \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} \text{rot} \vec{Z}_D \\ \vec{E}_D &= \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \text{rot} \text{rot} \vec{Z}_D \\ \nabla^2 \vec{Z}_D - \frac{1}{c_1^2} \ddot{\vec{Z}}_D &= \vec{0} \end{aligned} \quad (*)$$

gefordert wird. Damit haben wir die vier Maxwell-Gleichungen mit Hilfe des Hertz-Vektors elegant gelöst. Es bleibt nur noch eine einzige Differenzialgleichung für  $Z_D$  zu integrieren.

Es ergibt sich somit die wichtige Beziehung zwischen dem retardierenden Dipolmoment  $p$  und dem Hertz-Vektor

$$\vec{Z}_D = \frac{1}{r} \vec{p}(t - r/c).$$

Jetzt kann man damit die beiden ersten Gleichungen aus (\*) umformen und es ergeben sich die beiden Feldstärken der Dipolstrahlung zu

$$\vec{H}_D = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} \text{rot} \frac{\vec{p}(t-r/c_1)}{r} \quad \text{und} \quad \vec{E}_D = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \text{rotrot} \frac{\vec{p}(t-r/c_1)}{r}$$

Es bleiben noch die Rotationen zu berechnen.

## 1.4. Lichtstreuung an Partikeln klein gegen die Wellenlänge

Die von uns betrachteten Teilchen sind willkürlich angeordnet, so daß jedes eine unabhängige Quelle von gestreutem Licht darstellt.

Der einfallende Lichtstrahl wird in jedem der Partikel einen oszillierenden Dipol induzieren. Jeder oszillierende Dipol strahlt jedoch selbst elektromagnetische Strahlung ab. Somit ist jedes Teilchen Quelle einer em Welle. Diese neue em Welle breitet sich zwar in alle Richtungen aus, aber die Feldstärke ist richtungsabhängig.

Aus der Energieerhaltung folgt, daß die Feldstärke von  $1/r$  abhängen muß. Somit muß die Intensität von  $1/r^2$  abhängen. Weiterhin ist zu erwähnen, daß sich die Frequenz des einfallenden Lichtes und des ausfallenden, gestreuten Lichtes nicht unterscheiden.

Für das Verhältnis von gestreuter zu einfallender Intensität ergibt sich:

$$\frac{i_s}{I_0} = \frac{16\pi^2\alpha^2 \sin^2\theta_1}{\lambda^4 r^2}$$

wobei

$I_0$  ... einfallende Intensität

$\theta_1$  .... Winkel zwischen Dipolachse und Beobachtungsrichtung auf Dipolmitte

$i_s$  ... gestreute Intensität

sind.

Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  wiederum läßt sich durch die Anzahl und die Masse der Teilchen ausdrücken:

$$\alpha = \frac{M(d\tilde{n}/dc)}{2\pi N_A}$$

mit  $\tilde{n} = 1 + (d\tilde{n}/dc)c$ , wobei  $c$  die Konzentration und  $M$  das molekulare Gewicht der Partikel ist.

Setzt man die Polarisierbarkeit ein, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{i_s}{I_0} = \frac{4\pi^2 M^2 \left( \frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)^2 \sin^2 \theta_1}{N_A^2 \lambda^4 r^2}$$

Somit kann man feststellen, daß die Intensität des gestreuten Lichtes proportional zum Quadrat des molekularen Gewichtes der streuenden Partikel somit zu  $(d\tilde{n}/dc)^2$  ist.

Mit  $N = N_A c / M$  ergibt sich:

$$\frac{i_s}{I_0} = \frac{4\pi^2 M c \left( \frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)^2 \sin^2 \theta_1}{N_A \lambda^4 r^2}$$

Das einfallende Licht ist eher unpolarisiert, denn polarisiert. Im folgenden wollen wir mit  $i_0$  die gestreute Intensität bei unpolarisiert einfallendem Licht bezeichnen. Die obige Gleichung geht allerdings von polarisiertem Licht aus. Unpolarisiertes Licht können wir jedoch als Einfall von zwei voneinander unabhängigen, polarisierten Lichtstrahlen auffassen und somit ergibt sich für  $i_0$  eine Summe aus zwei Termen  $i_s/(1/2I_0)$  gemäß obiger Gleichung. Die beiden Terme sind bis auf den Winkel identisch. Zusammengefaßt ergibt sich für  $i_0$ :

$$\frac{i_0}{I_0} = \frac{2\pi^2 M c \left( \frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta)}{N_A \lambda^4 r^2}$$

Bisher sind wir von vollständig von einander unabhängigen Streuzentren ausgegangen.

Bei Flüssigkeiten gilt dies jedoch nicht mehr ohne weiteres.

Betrachtet man zwei kleine, gleich große Volumina in einem Kristall, so stellt man fest, daß die Teilchenanzahlen gleich sind. Wiederholt man dies bei einer Flüssigkeit, so muß man feststellen, daß nur die zeitlich gemittelten Teilchenanzahlen gleich sind. Der Grund dafür liegt in Fluktuationen, die dauernd in Flüssigkeiten ablaufen.

### 1.4.1. Streuung an idealen Gasen

Wirkt ein E-Feld der Stärke  $E$  auf einen Partikel so erfahren dessen Elektronen eine Kraft in die eine, sein Kern eine Kraft in die entgegengesetzte Richtung. Hieraus ergibt sich ein Dipolmoment  $p$ , das proportional zur Feldstärke und zur Polarisierbarkeit  $\alpha$  ist

$$p = \alpha E$$

Betrachtet man ein allgemeines E-Feld der Form  $E = E_0 \cos 2\pi(\nu t - x/\lambda)$  ergibt sich

$$(*) \quad p = \alpha E_0 \cos 2\pi(\nu t - x/\lambda)$$

Dies ist die Gleichung eines Hertz'schen Dipols, der seinerseits ein elektromagnetisches Feld abstrahlt, dessen Feldstärke proportional zu  $d^2 p/dt^2$  ist. Dies ist nur bedingt richtig, da man tatsächlich bei genauer Rechnung im Nahfeld noch Terme proportional zur 1. Ableitung (also zum Strom) findet, die jedoch im uns betrachteten Fernfeld ( $d \gg \lambda$ ) zu vernachlässigen ist. Ein Hertz'scher Dipol strahlt aber nicht entlang seiner Achse ab, sondern mit einer Keulencharakteristik proportional zu  $\sin \theta$ .

Ebenso folgt aus der Energieerhaltung, dass, da die Intensität proportional zu  $E^2$  ist, und die Fläche der Kugel um den Dipol mit  $r^2$  wächst, die Feldstärke mit  $1/r$  abnehmen muss. Leitet man Glg. (\*) zweimal nach der Zeit ab, und fügt die eben Diskutierten Abhängigkeiten hinzu, muss man noch durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit teilen, dass die Dimension des E-Feldes passt:

$$E_{Streu} = \frac{4\pi^2 \nu^2 \alpha E_0 \sin \theta}{c_0^2 r} \cos 2\pi(\nu t - \frac{x}{\lambda})$$

Für den Quotient der einfallenden sowie des gestreuten Intensität, erhält man

$$\frac{I_{Streu}}{I_0} = \frac{16\pi^4 \alpha^2 \sin^2 \theta}{\lambda^4 r^2}$$

Dies ist die Gleichung der nach ihrem Entdecker benannte Rayleigh Streuung.

### 1.4.2. Die Claussius-Mosotti Beziehung

Diese gibt einen Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex und der Polarisierbarkeit an, und lautet

$$n^2 - 1 = 4\pi N \alpha$$

wobei  $n$  der Brechungsindex und  $N$  die Teilchenkonzentration ( $N = \frac{CN_l}{M_{mol}}$ ) ist. Entwickelt man  $n$  in einer Taylor-Reihe folgt:

$$n = 1 + (dn/dc)c...$$

$$n^2 = 1 + 2(dn/dc)c...$$

hieraus folg aus der Claussius-Mosotti Beziehung

$$\alpha = \frac{c(dn/dc)}{2\pi N} = \frac{M_{mol}(dn/dc)}{2\pi N_l}$$

hiermit wird die Rayleigh Beziehung zu

$$\frac{I_{Streu}}{I_0} = \frac{4\pi^2 M_{mol}^2 \sin^2 \theta (dn/dc)^2}{N_l^2 \lambda^4 r^2}$$

### 1.4.3. Streuung an Kristallen

Grundsätzlich wäre bei Kristallen genau dasselbe wie bei den idealen Gasen zu erwarten, jedoch unterscheiden sich die beiden Systeme in einem wichtigen Punkt. Während die Streuzentren im Gas weit voneinander entfernt waren und der Abstand völlig zufällig war, befinden sich die Streuzentren im Kristall in genau definierten, gleichen Abständen zueinander. Somit erhält der Faktor der destruktiven Interferenz eine entscheidende Rolle, da sich, wie bei der Beugung am Einzelspalt nun immer Paare von gestreuten Strahlen finden lassen, die destruktiv miteinander interferieren, und somit fast nur der ungestreute Strahl übrig bleibt.

#### 1.4.4. Streuung an reinen Flüssigkeiten

Flüssigkeiten bilden einen Mittelweg zwischen den beiden bisher besprochenen Systemen. Sie sind geordnet, aber nicht vollkommen wie ein Kristall, was zur Schlussfolgerung hat, dass Streuung stattfindet, wenn auch sehr schwach. Erklären lässt sich dies mit der Fluktuation der Teilchenanzahl innerhalb eines gedachten kleinen Volumens (Durchmesser  $< \text{ca. } \lambda/20$ ), die gemittelt zwar konstant, tatsächlich aber unterschiedlich ist, weshalb sich nach dem Modell der destruktiven Interferenz einige Streustrahlen nicht weginterferieren.

#### 1.4.5. Streuung an Lösungen

Das Interessante an der Lichtstreuung an Teilchen ist, daß die gestreute Intensität proportional zum Quadrat des molekularen Gewichtes ist. Somit erscheint Lichtstreuung als eine ideale Möglichkeit, Molekularmassen zu bestimmen. Betrachten wir Lösungen von Makromolekülen in Lösungsmitteln, die aus kleinen Teilchen bestehen, so können wir die Beiträge des Lösungsmittels zur gestreuten Intensität vernachlässigen und so die molekulare Masse der gelösten Makromoleküle bestimmen.

Wir wollen annehmen, daß es sich bei der Lösung um eine ideale Lösung handelt, d.h., daß die gelösten Teilchen unabhängig von einander sind. Dies ist bei geringen Konzentrationen sicher gegeben. Somit können wir gemäß oben vorgehen, nur daß jetzt die streuenden Teilchen von einem Medium mit dem Brechungsindex  $\tilde{n}_0$  umgeben sind. Somit ergibt sich:

$$\frac{i_\theta}{I_0} = \frac{2\pi^2 M c \tilde{n}_0^2 \left( \frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta)}{N_A \lambda^4 r^2}$$

wobei  $c$  die Konzentration in  $\text{g/cm}^3$  ist.

Will man das Problem betrachten, ohne von einer absolut idealen Lösung auszugehen, so muß man sich der Fluktuationstheorie für Flüssigkeiten nach Debye-Einstein zuwenden.

Dazu wollen wir annehmen, daß die Flüssigkeit in viele kleine Volumina  $\psi$  besteht. Die Abmessungen dieser Volumina sollen dabei viel kleiner als die Wellenlänge des einfallenden Lichtes sein, so daß das gesamte Volumen als ein einzelnes streuendes Teilchen aufgefaßt werden kann. Gleichzeitig wird dieses Volumen aber groß genug sein, um einige gelöste Moleküle und natürlich mehrere Moleküle des Lösungsmittels zu enthalten.

Wir können somit die Konzentration  $c$  in einem solchen Volumenelement wie folgt angeben:

$$c = c' + \delta c$$

wobei  $c'$  die durchschnittliche Konzentration ist und  $\delta c$  die Fluktuation in der Konzentration bezeichnet.

Durch diese Fluktuation werden sich natürlich auch zufällige Änderungen in der Polarisierbarkeit und im Brechungsindex ergeben. Wir wollen hier aber nur jene Änderungen betrachten, die tatsächlich durch die Flüssigkeitsfluktuationen entstehen, und jene bedingt durch Druck- und Temperaturunterschiede vernachlässigen. (Deshalb werden wir auch nachher bei den Messungen eine gewisse Zeit warten, so daß das System sich ausgleichen kann.)

Analog obiger Betrachtung und unter Berücksichtigung, daß unpolarisiertes Licht vorliegt, ergibt sich:



$$\frac{i_{\theta}}{I_0} = \frac{2\pi^2\psi\tilde{n}^2\left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial c}\right)^2(1+\cos^2\theta)}{\lambda^4 r^2} \overline{(\delta c)^2}$$

wobei  $\overline{(\delta c)^2}$  die Mittelung über alle Volumina bedeutet.

Betrachten wir  $\overline{(\delta c)^2}$ , so stellen wir fest, daß es von  $\delta F$  abhängt. Führt man einige thermodynamische Betrachtungen durch, so stellt man fest:

$$\overline{(\delta c)^2} = \frac{kT}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial c^2}\right)_{T,p}}$$

Betrachtet man weiter die chemischen Potentiale von Solvent ( $\mu_1$ ) und Solut, so ergibt sich:

$$\frac{i_{\theta}}{I_0} = \frac{2\pi^2\tilde{n}^2\left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial c}\right)^2 \sin^2\theta \cdot c}{\lambda^4 r^2 \left[ -\left(\frac{1}{V_1 kT}\right) \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial c}\right)_{T,p} \right]}$$

Somit stellt man fest, daß das Ergebnis – wie erwartet - unabhängig vom gewählten Volumen  $\psi$  ist. Versucht man nun den Zusammenhang zwischen chemischem Potential des Lösungsmittels in Abhängigkeit der Konzentration des gelösten Stoffes anzugeben, so ergibt sich nach Ableitung:

$$-\frac{1}{V_1 kT} \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial c}\right)_{T,p} = N_A \left( \frac{1}{M} + 2Bc + 3Cc^2 + \dots \right)$$

Eingesetzt in die gestreute Intensität folgt:

$$\frac{i_{\theta}}{I_0} = \frac{2\pi^2\tilde{n}^2\left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial c}\right)^2(1+\cos^2\theta)c}{N\lambda^4 r^2(1/M + 2Bc + 3Cc^2 + \dots)}$$

Da wir stark verdünnte Lösungen betrachten, kann der Unterschied zwischen  $n$  und  $n_0$  vernachlässigt werden.

$$\frac{i_{\theta}}{I_0} = \frac{2\pi^2\tilde{n}_0^2\left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial c}\right)^2(1+\cos^2\theta)c}{N\lambda^4 r^2(1/M + 2Bc + 3Cc^2 + \dots)}$$

Dies ist die fundamentale Gleichung zur Untersuchung von Streuung von unpolarisiertem Licht an gelösten Partikeln, die wesentlich kleiner als die Wellenlänge sind.

### 1.4.6. Experimentelle Auswertung der Lichtstreuung

Wir betrachten folgende Gleichung:

$$\frac{i_\theta}{I_0} = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2 \left( \frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)^2 \sin^2 \theta \cdot c}{N \lambda^4 r^2 (1/M + 2Bc + 3Cc^2 + \dots)}$$

Damit ergibt sich als Rayleigh-Konstante:

$$R_\theta = \frac{r^2 i_\theta}{I_0 \sin^2 \theta} = \frac{kc}{1/M + 2Bc + \dots},$$

die vom Winkel unabhängig ist.

Desweiteren ist:

$$i(\theta) = \frac{I_0}{r^2} \frac{kc}{\left( \frac{1}{M} + 2Bc + \dots \right)},$$

wobei

$$k = \frac{4\pi^2 n_0^2 \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2}{N_A \lambda_0^4}$$

die optische Konstante und  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}/\text{mol}$  die Avogadrokonstante ist.

Um molekulare Parameter zu bestimmen, muß man von folgender Gleichung ausgehen:

$$\frac{kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2Bc + \dots$$

Anschließend trägt man  $kc/R_\theta$  über  $c$  auf und erhält damit das molekulare Gewicht.

### 1.5. Lichtstreuung an größeren Partikeln

Bisher haben wir nur Teilchen klein gegen die Wellenlänge betrachtet. Tatsächlich bedeutet dies, daß die Größe der Moleküle in der Größenordnung von  $\lambda/20$  sein muß. Die meisten größeren Moleküle haben jedoch zumindest in einer Richtung eine größere Ausdehnung.

Folgende Abbildung gibt wieder, was in diesem Fall auftreten kann:

Das Licht ist bei A noch in Phase. Aufgrund der unterschiedlichen Abstände, die die einzelnen Lichtbündel zurücklegen müssen, kommt es zu Interferenz und eine Verminderung der gestreuten Intensität. Allgemein kann der Effekt, den große Partikel verursachen, wie folgt durch eine Funktion  $P(\theta)$  beschrieben werden:

$$P(\theta) = \frac{\text{gestreute Intensität der großen Partikel}}{\text{gestreute Intensität ohne Interferenz}}$$

$P$  wird viel kleiner als 1 sein, wenn  $\theta$  relativ groß ist, nimmt aber stark zu für kleinere Winkel und ist schließlich für  $\theta = 0^\circ$  unendlich. Daraus ergibt sich, daß alle Berechnungen in den vorangehenden Abschnitten sinnvoll sind, wenn man von den bei gewissen  $\theta$  aufgenommenen Werte für  $\theta = 0^\circ$  extrapoliert werden:

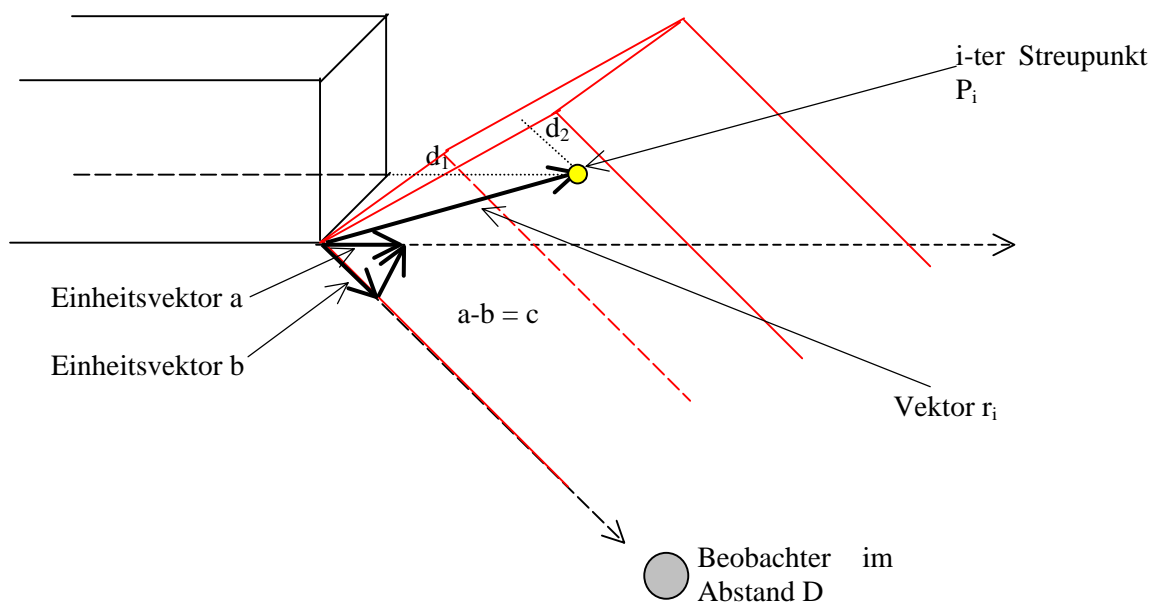
$$\frac{kc}{R_{\theta=0}} = \frac{1}{M} + 2Bc + \dots$$

### 1.5.1. Bestimmung von $P(\theta)$ und Zimm-Plot

Bei  $\theta = 0^\circ$  wird Licht von großen Teilchen genauso gestreut, wie von kleinen Teilchen beim selben Winkel. Bei Winkeln  $\theta > 0^\circ$  verändert sich die Intensität des von großen Teilchen gestreuten Licht im Vergleich zu der Intensität bei kleinen Teilchen um  $P(\theta)$ . Betrachten wir diesen Sachverhalt näher, so können wir feststellen, daß dieses  $P(\theta)$  uns Informationen liefert, die fast noch wichtiger sind, als jene in den vorangehenden Abschnitten diskutierten.

Wir wollen folgende Voraussetzungen machen:

- Alle Teilchen in Lösung sind gleich
- Die Teilchen sind weit genug voneinander entfernt, um unabhängig zu wirken, d.h. geringe Konzentrationen



**Abbildung 1: Lichtstreuung an großen Teilchen**

Die Vektoren  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  seien die Einheitsvektoren in Richtung des einfallenden Lichts bzw. in Richtung des gestreuten Lichts. Desweiteren sei  $\vec{c}$  der Einheitsvektor in Richtung  $\vec{a}-\vec{b}$ . Dann gilt:

$$\vec{a} - \vec{b} = 2\vec{c} \sin \frac{\theta}{2}$$

Die Entfernung, die das Licht bis zum Detektor zurücklegt ergibt sich somit zu:

$$\Delta_i = D + 2\vec{r}_i \vec{c} \sin \frac{\theta}{2}$$

Diese Größe wird für jeden Streupunkt, aus dem das Teilchen besteht, einen unterschiedlichen Wert annehmen. Der Unterschied in den  $\Delta_i$  wird zu einer Phasendifferenz der einzelnen Lichtbündel am Beobachtungsort führen. Gibt es  $\sigma$  Streupunkte so ergibt sich für die gesamte gestreute Strahlung:

$$E_{ges} = \sum_{i=1}^{\sigma} E_i = C \sum_{i=1}^{\sigma} \cos[2\pi(\nu t - \Delta_i / \lambda)] = C \sum_{i=1}^{\sigma} \cos A_i$$

Daraus ergibt sich die Intensität  $i_{\theta}$  in einer Zeitspanne  $1/\nu$  zu:

$$i_{\theta} = \tilde{C} \nu \int_{t=0}^{1/\nu} \left( \sum_{i=1}^{\sigma} \cos A_i \right)^2 dt = \dots = C' \sum_{i=1}^{\sigma} \sum_{j=1}^{\sigma} \cos[2\pi(\Delta_i - \Delta_j) / \lambda]$$

Ist  $\Delta_i - \Delta_j$  für alle  $i, j$  viel kleiner als die Wellenlänge, d.h. wenn wir es mit kleinen streuenden Teilchen zu tun haben, so muß sich der Wert  $i_{\theta}$  für  $i_0$  ergeben, den wir oben ohne Berücksichtigung von Interferenz erhalten haben. Somit ergibt sich unter Verwendung der Definition von  $P(\theta)$ :

$$P(\theta) = \frac{i_{\theta}}{i_0} = \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^{\sigma} \sum_{j=1}^{\sigma} \cos \left[ \frac{2\pi(\Delta_i - \Delta_j)}{\lambda} \right] = \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^{\sigma} \sum_{j=1}^{\sigma} \cos[\mu(\vec{r}_j - \vec{r}_i) \vec{c}] = \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^{\sigma} \sum_{j=1}^{\sigma} \cos[\mu(\vec{r}_{ij}) \vec{c}],$$

wobei  $\mu = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$  ist.

Obige Gleichung gibt  $P(\theta)$  an, unter der Voraussetzung, daß die Teilchen fixiert im Raum sind. Uns interessiert jedoch der Fall, bei dem die Teilchen sich frei in jede Richtung  $c$  einstellen können. Somit müssen wir noch über alle möglichen Einstellungen mitteln. Es ergibt sich somit für  $P(\theta)$ :

$$P(\theta) = \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^{\sigma} \sum_{j=1}^{\sigma} \frac{\sin \mu r_{ij}}{\mu r_{ij}}$$

Diese Gleichung gilt sowohl für polarisiertes, als auch für unpolarisiertes Licht.

Die Gestalt von  $P(\theta)$  wird desweiteren von der Form der streuenden Teilchen abhängen. Desweiteren kann man aus obiger Gleichung ablesen, daß diese Formabhängigkeit für kleiner werdende  $\theta$  abnimmt. Somit kann man anhand dieser Abhängigkeit eine Aussage über die Dimension der Ausdehnung der streuenden Teilchen machen, ohne dabei in irgendeiner Form auf die Gestalt eingehen zu müssen. Diese Ausdehnung der Teilchen wollen wir im folgenden bestimmen. Entwickelt man  $P(\theta)$  nach  $\mu r_{ij}$  und bricht nach dem zweiten Term ab, so ergibt sich:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0^\circ} P(\theta) = 1 - \frac{\mu^2}{3! \sigma^2} \sum_{i=1}^{\sigma} \sum_{j=1}^{\sigma} r_{ij}^2 = 1 - \frac{\mu^2 R_G^2}{3}$$

Dabei ist  $R_G$  der gemittelte Gyration-Radius. Ersetzt man nun  $\mu$  gemäß oben, so ergibt sich:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0^\circ} P(\theta) = 1 + \frac{16\pi^2 R_G^2}{3\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

Wir möchten für die neue Intensität, die über  $P(\theta)$  bestimmt ist, wieder eine Gleichung gemäß

$$\frac{kc}{R_{\theta=0}} = \frac{1}{M} + 2Bc + \dots \text{ erhalten.}$$

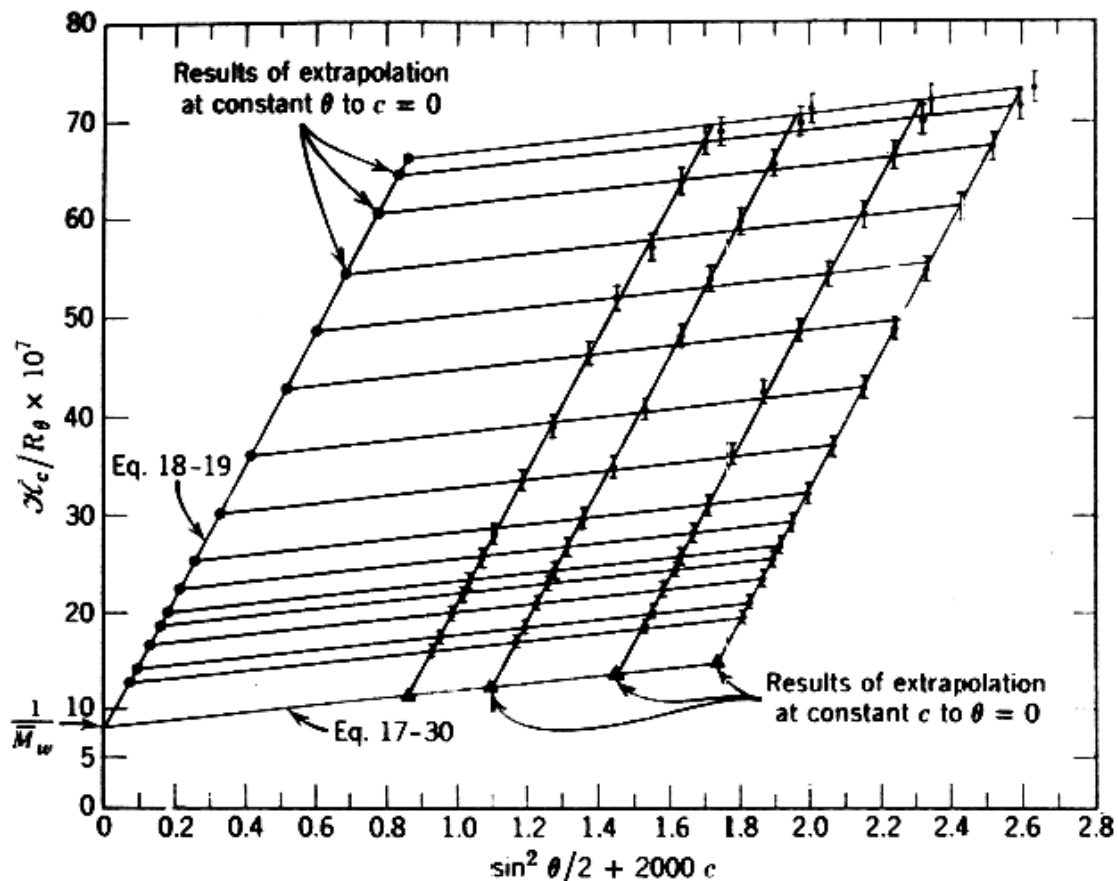
Dies kann man durch die Methode von Zimm erreichen

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{MP(\theta)} = \frac{1}{M} \left( 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} R_G^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right)$$

Trägt man  $kc/R_{\theta}$  gegen  $\sin^2(\theta/2) + k'c$  auf, so erhalten wir zwei verschiedene Grenzgeraden, eine für  $\theta = 0^\circ$  und eine für  $c = 0$ .

1. Betrachten wir die Grenzgerade für  $\theta = 0^\circ$ , so tragen wir eigentlich  $kc/R_{\theta}$  über  $k'c$  auf und erhalten dadurch  $1/M$  als y-Achsen-Abschnitt und  $2B/k'$  als Steigung der Grenzgeraden.
2. Extrapolieren wir nach  $c = 0$ , so tragen wir  $kc/R_{\theta}$  über  $\sin^2(\theta/2)$  auf und erhalten auch hier als y-Achsen-Abschnitt  $1/M$ . Die Steigung der Grenzgeraden liefert dabei eine Aussage über die Größe von  $R_G$ .

Diese Auftragungsmethode für  $\theta = 0^\circ$  und  $c = 0$  in ein Diagramm nennt man Zimm-Plot. Es sei hier erwähnt, daß  $\lambda = \lambda_0/n$  die Wellenlänge im gestreuten Medium ist.



**Fig. 18-3.** Zimm plot for extrapolation of light scattering data. The data are for a cellulose nitrate fraction in acetone (Benoit, Holtzer, and Doty.<sup>37</sup>)

## 2. Versuchsaufbau

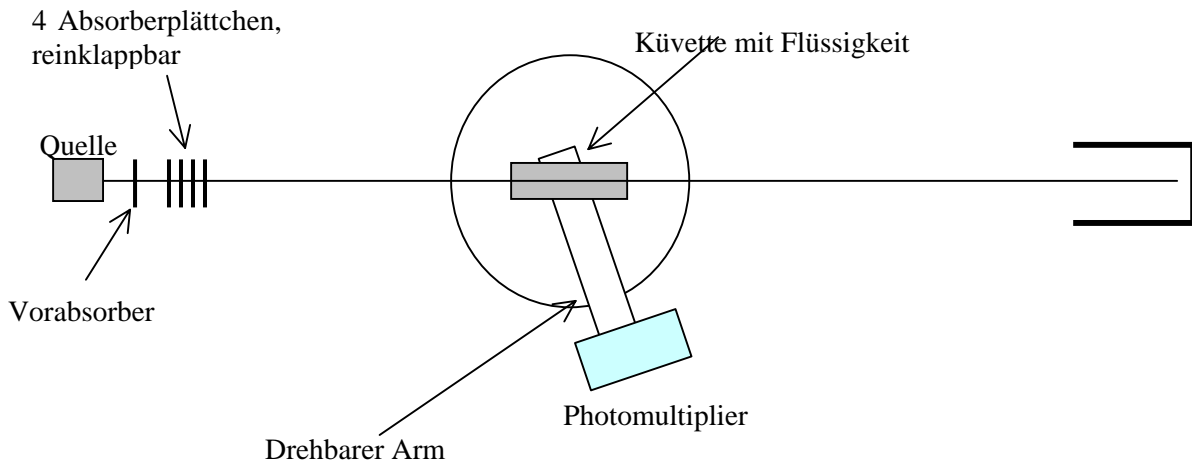


Abbildung 2: Versuchsanordnung

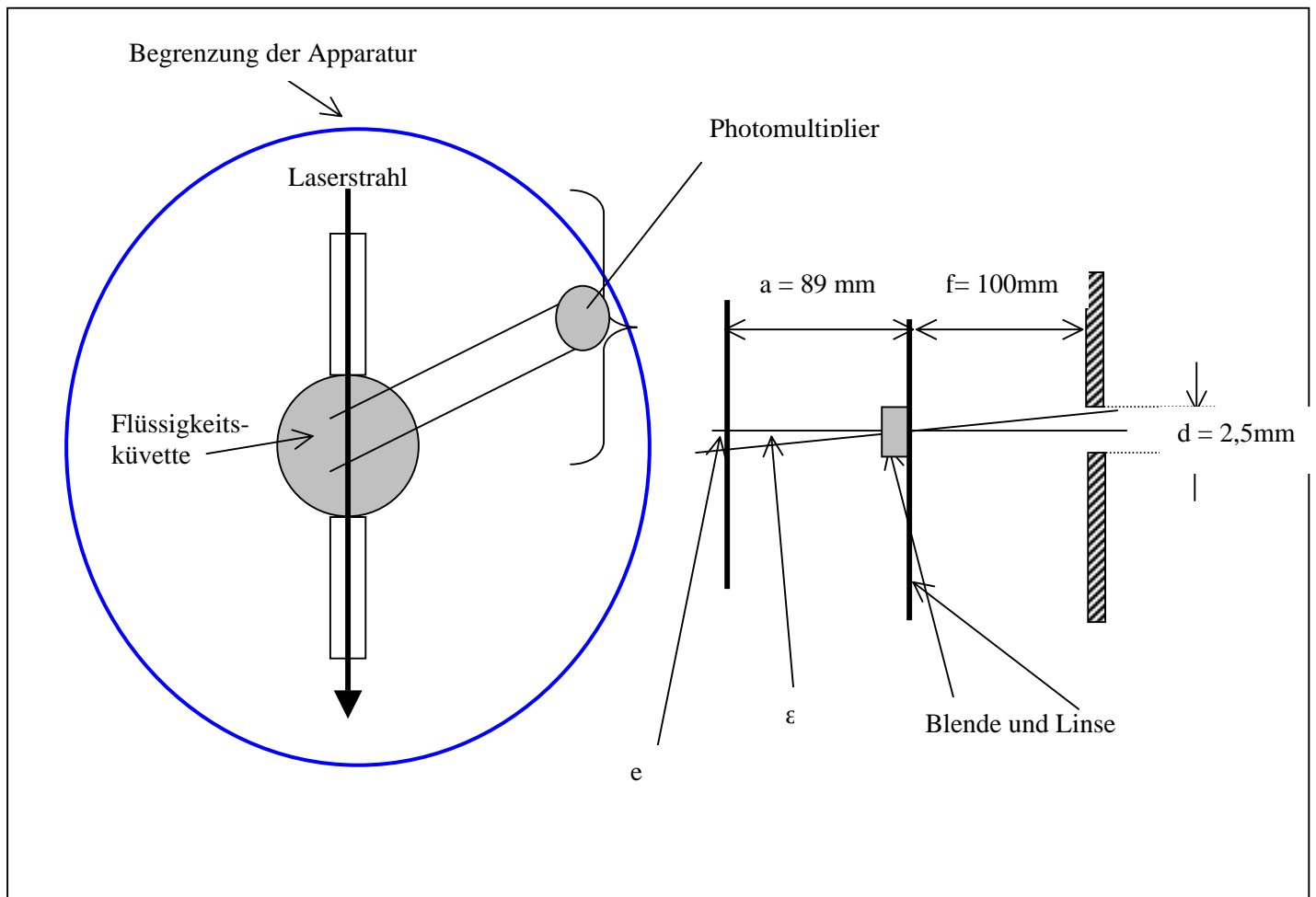


Abbildung 3: Vergrößerte Darstellung der Apparatur

Als Lichtquelle benutzen wir einen Laser ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ), als Detektor verwenden wir einen Photomultiplier, welcher auf einem drehbaren Arm gelagert ist und somit um die Flüssigkeitsküvette herum bewegt werden kann. Damit können wir die gestreute Lichtintensität in Abhängigkeit des

Winkels  $\gamma$  messen. Zwischen Küvette und Photomultiplier befinden sich eine Linse 1 mit davorgesetzter Blende im Abstand  $a$  und anschließend in einer Entfernung  $f$  ein Spalt der Dicke  $d$ . Zwischen Laser und Flüssigkeitsküvette ist desweiteren eine Serie von Absorberplättchen eingebaut, die wir zur Bestimmung der Gesamtintensität des Laserstrahls benötigen.

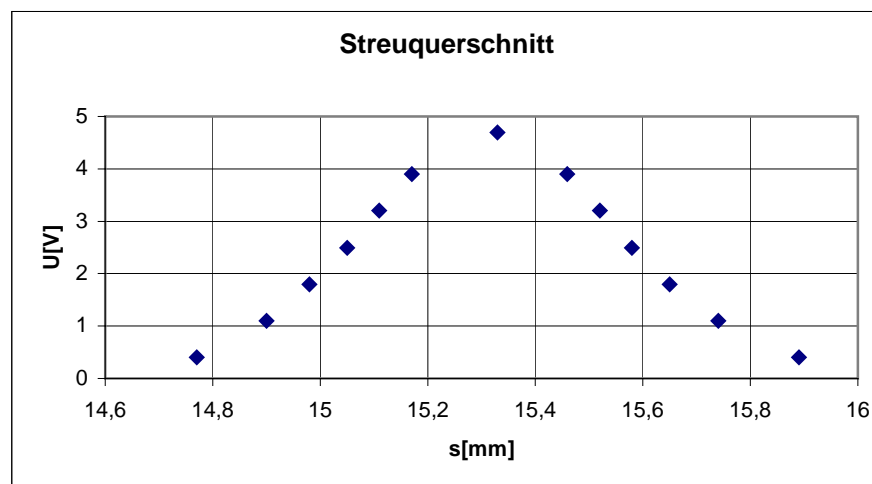
Zur experimentellen Auswertung müssen wir nach Bestimmung der Lasercharakteristika (siehe 3.1) zunächst die Dichten der Absorber bestimmen (3.2). Mit diesen ist es uns möglich den Photomultiplier zu eichen (3.3). Anschließend müssen wir zuerst die apparativen Größen in die Formel zur Bestimmung der gemessenen Intensität einfließen lassen, bevor wir mit der tatsächlichen Auswertung gemäß Theorie beginnen können. (siehe 3.5)

### 3. Versuchsauswertung

#### 3.1 Ermittlung des Laserprofils

Als erstes werden wir unser Laserprofil ausmessen. Dazu fahren wir unseren Spannungsmesser mit Hilfe einer Mikrometerschraube durch den Laserpunkt und notieren folgende Werte.

s[mm]	U[V]
14,77	0,4
14,9	1,1
14,98	1,8
15,05	2,5
15,11	3,2
15,17	3,9
15,33	4,7
15,46	3,9
15,52	3,2
15,58	2,5
15,65	1,8
15,74	1,1
15,89	0,4



Die Spannungswerte sind proportional zur Intensität des Lasers.

Dass eine Gaußverteilung zu erwarten ist, wenn man die 2-D Gaußverteilung mit einem Spalt abfährt zeigt folgende Nebenrechnung:

$I(\vec{r}) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}}$  ist d. Intensität d. Laserstrahls abhängig vom Radius. Mit  $r^2 = x^2 + y^2$  folgt

$I(x, y) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}}$  wird dies über  $y$  für eine unendlichen Spalt integriert

folgt bis auf eine Konstante wieder eine Gaußverteilung für  $x$ :

$$I(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy}_{const.} \text{ wie es der gemessene Verlauf zeigt.}$$

Unser Schaubild zeigt diese zu erwartende Gaußverteilung auch an.

## 3.2 Bestimmung der Abschwächer

### 3.2.1 Eingebaute Abschwächer 1, 2, 3 und 4

Wir versuchen in diesem Teil die Dichten der eingebauten Absorbern exakt zu bestimmen. Hierfür verwenden wir einen Vorabsorber mit  $D=3,3$  und klappen nun die eingebauten Absorber in jeder möglichen Kombination dazu.

Abschwächer U[V]

Hieraus lassen sich folgende Dichten berechnen:

V+1	0,66
V+2	0,69
V+3	0,69
V+4	0,71
V+1+2	0,06
V+1+3	0,065
V+1+4	0,069
V+2+3	0,068
V+2+4	0,07
V+3+4	0,068
V+1+2+3	0,004
V+1+2+4	0,005
V+1+3+4	0,005
V+2+3+4	0,004
V+1+2+3+4	-0,001
<V>	7,488125

	Mittelwert	Standardabweichung
Abschwächer1	1,08409511	0,06555998
Abschwächer2	1,08321581	0,08450228
Abschwächer3	1,08004824	0,08670646
Abschwächer4	1,0536094	0,07729066

Man sieht, dass die Werte nicht, wie von uns angenommen, bei 1 liegen, sondern bei 1,08 bzw. 1,05. Die Werte scheinen sehr gut zu stimmen, da die Standardabweichung gering ist.

### 3.2.2 Externe Abschwächer

Jetzt bestimmen wir die externen Absorber.

Abschwächer U[V]

4	2,16
4,3	1,08
4,6	0,63
5	0,24
1+2+3+4	1,33



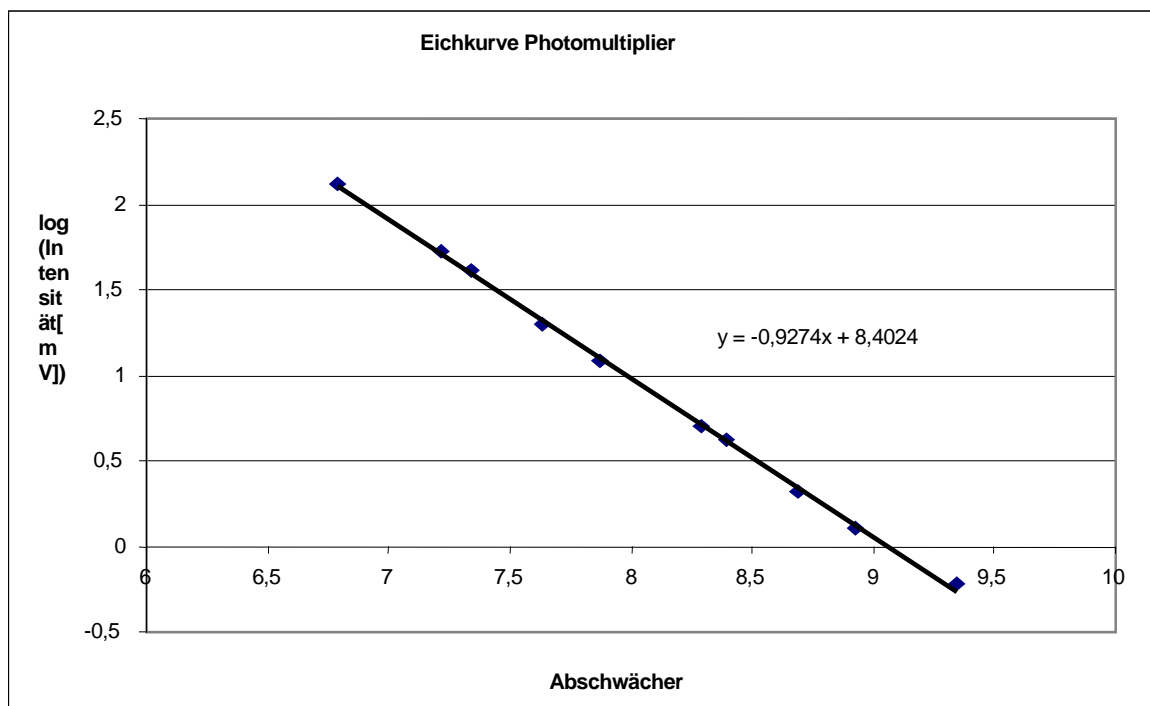
Mit den oben berechneten Werten der eingebauten Abschwächer lassen sich nun die Dichten der mit 4,0 , 4,3 , 4,6 und 5,0 beschrifteten Abschwächer genauer bestimmen.

	D=4,0	D=4,3	D=4,6	D=5,0
Realer Wert	4,09036645	4,39139645	4,62547965	5,04460896

Man sieht, dass auch bei diesen Auswertung die berechneten Werte etwas über den angegebenen liegen.

### 3.3 Eichkurve des Photomultipliers

Abschwächer	U[mV]	Mit den von vorher bekannten Dichten der Abschwächer lässt sich nun eine Beziehung zwischen den Dichten der Abschwächer und des Spannungswertes des Photomultipliers aufstellen. Wir tragen für diese Eichkurve den $\log(\text{Spannung})$ über der Dichte ab. Durch Extrapolation erhalten wir die Nullintensität $I_0$ des Lasers.
8,39133502	4,15	
7,33772562	41	
8,69236501	2,085	
7,63875561	19,8	
8,92644822	1,27	
7,87283882	12,2	
6,79279058	131	
9,34557753	0,61	
8,29196813	5,05	
7,21191989	53,5	



Die Nullintensität berechnet sich zu  $I_0=252580605,5$  mV.

### 3.4 Herstellen der Lösungen

#### Stammlösung

0,1598g Milch + 77,4183g Milliborwasser

Konzentration:0,20641%

#### Lösung 1

1,0027g Stammlösung + 10,039g Milliborwasser

Konzentration:0,0206%

#### Lösung 2

0,5715g Stammlösung + 11,9395g Milliborwasser

Konzentration:0,0099%

#### Lösung 3

0,2479g Stammlösung + 12,0579g Milliborwasser

Konzentration: 0,0042%

### 3.5 Messung der Streuintensitäten

Wir versuchen nun die Dichten unserer verschiedenen Lösungen zu bestimmen. Dazu füllen wir die Lösungen in die Küvette und messen unsere Streuintensitäten in Abhängigkeit vom Streuwinkel.

#### Milliborwasser

Ablenkwinkel[°]	Intensität[mV]
40	1,04
50	0,73
60	0,575
70	0,46
80	0,41
90	0,37
100	0,355
110	0,35
120	0,325
130	0,375
140	0,505

#### Lösung 1

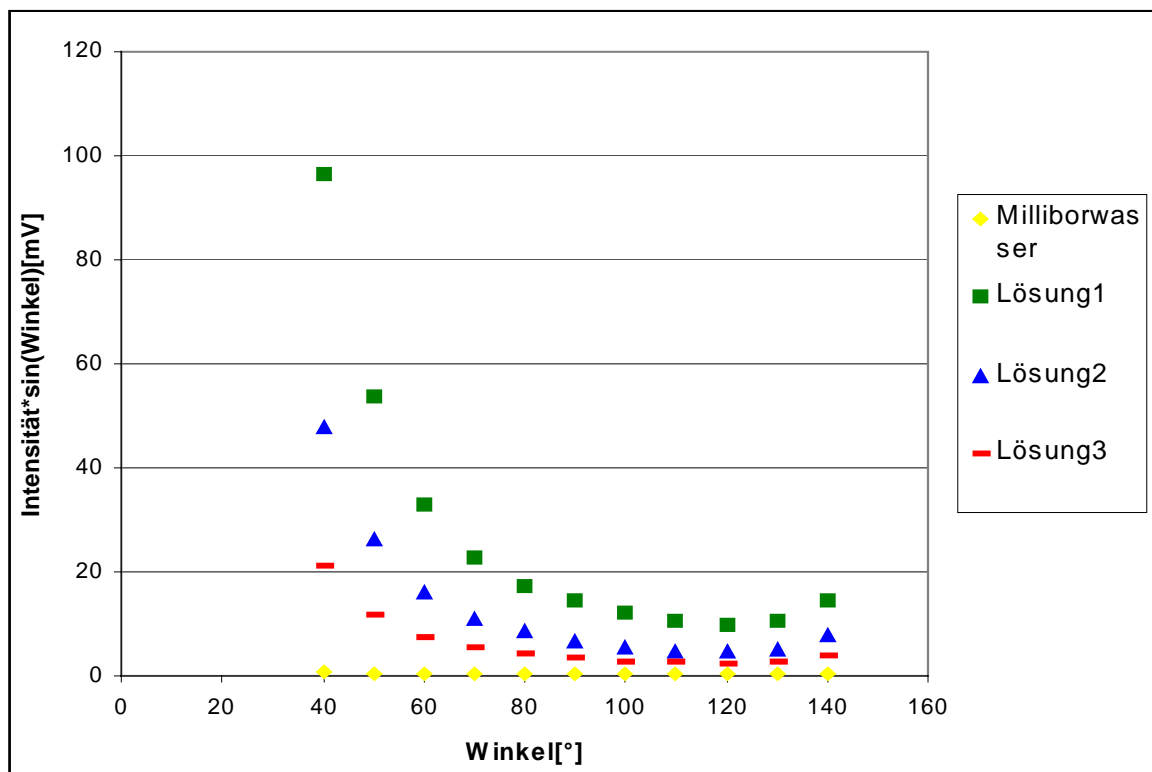
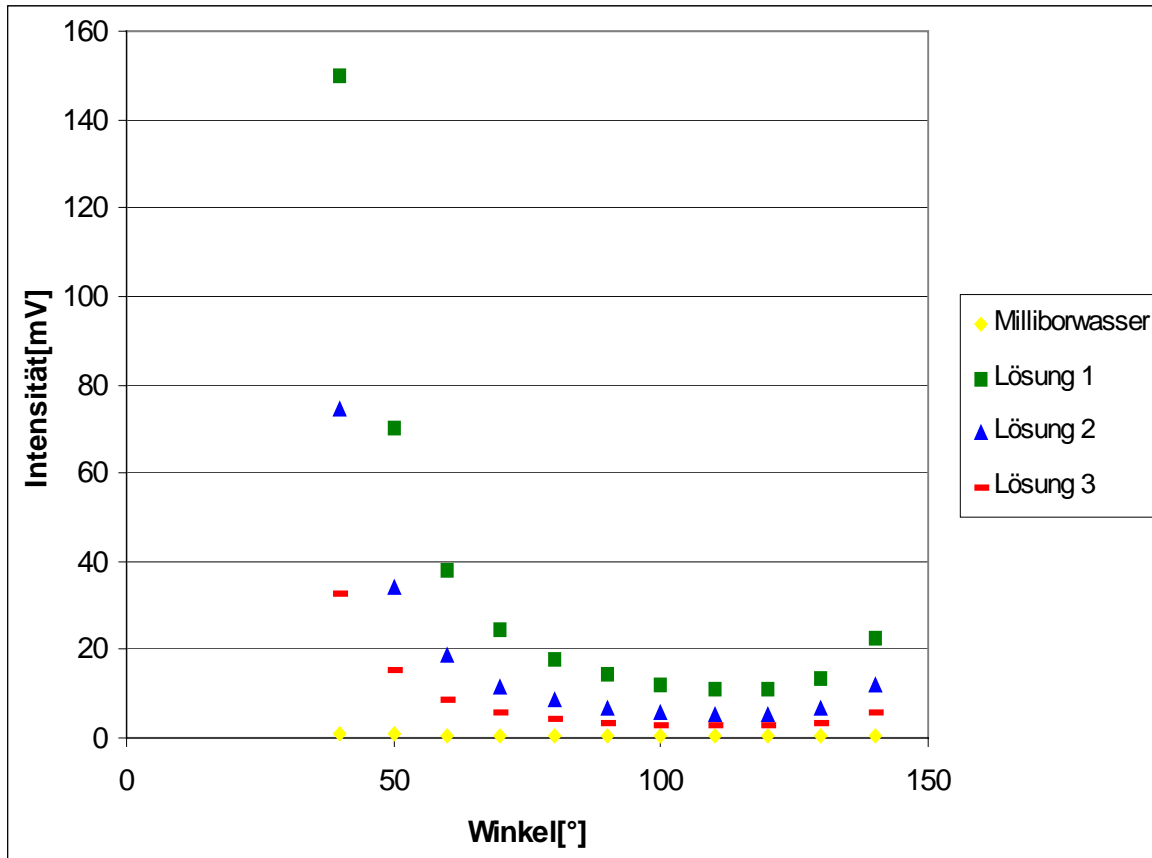
Ablenkwinkel[°]	Intensität[mV]
40	150
50	70
60	38
70	24,4
80	17,7
90	14,4
100	12,2
110	11,2
120	11,2
130	13,6
140	22,8

Lösung 2

Lösung3

Ablenkwinkel[°]	Intensität[mV]	Ablenkwinkel[°]	Intensität[mV]
		40	32,8
		50	15,6
40	74,7	60	8,6
50	34,2	70	5,7
60	18,6	80	4,2
70	11,6	90	3,4
80	8,6	100	2,9
90	6,8	110	2,72
100	5,7	120	2,72
110	5,1	130	3,35
120	5,4	140	5,84
130	6,7		
140	12		

Um einen Eindruck vom Verlauf zu bekommen tragen wir nun die obigen Ergebnisse in ein Schaubild ein.



Man sieht, dass die Messwerte der Lösungen alle den selben Verlauf haben, und, dass die

Intensität mit der Konzentration abnimmt.

Wir müssen um diese Werte richtig interpretieren zu können noch z.B. das Streuvolumen betrachten. Man benützt zur Auswertung dieser Daten einen Zimplot. In diesem tragen wir die Größe

$$\frac{K * c}{R_\theta} \text{ über } \sin^2(\theta/2) + k * c \text{ ab,}$$

wobei  $\theta$  der Auslenkwinkel,  $k$  eine geeignet gewählte Konstante,  $c$  die Konzentration,

$$n_0 = 1,333$$

$$K = \frac{4(\pi n_0 (dn/dc))^2}{N_l \lambda^4} \text{ mit } dn/dc = 0,18 \frac{ml}{g} \text{ und}$$

$$\lambda = 633nm$$

$$N_l = 6,02 \cdot 10^{23}$$

$$e = \frac{df_z}{f}$$

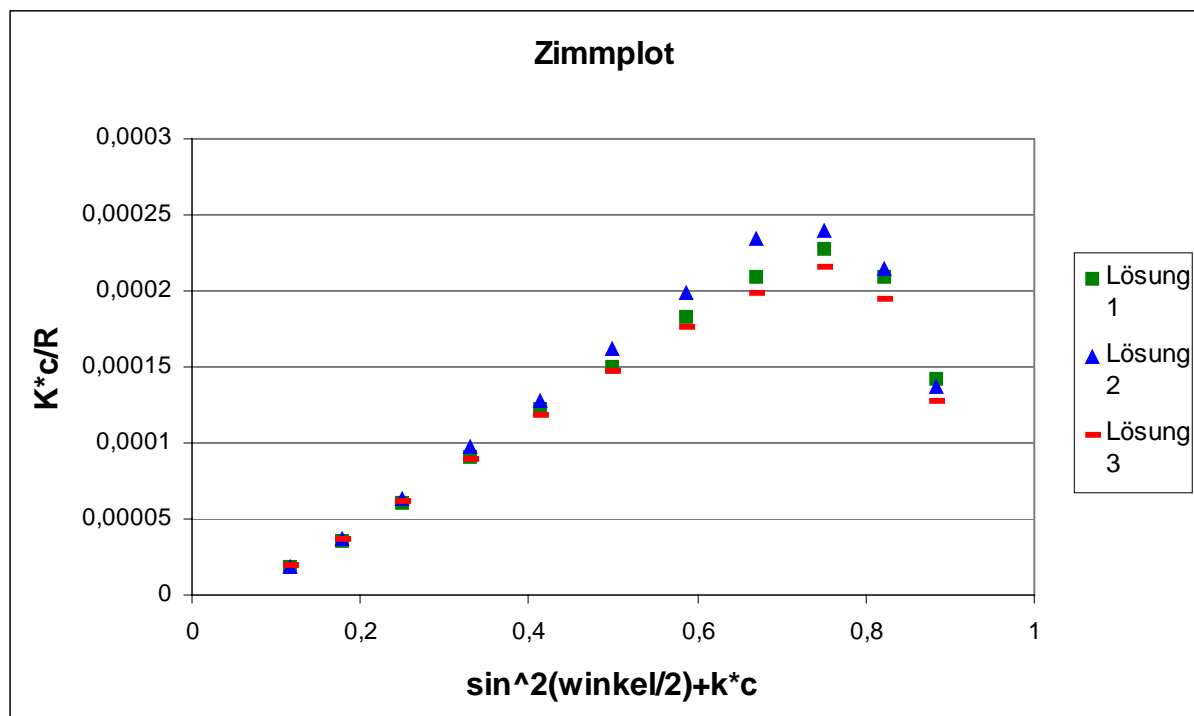
$$f = 100mm$$

$$R_\theta = \frac{I_M(\gamma)}{I_0} \frac{\sin \gamma}{e \delta^2 \pi} \text{ mit } f_z = \frac{r_z}{n_0 - 1} = 39mm \text{ ist.}$$

$$d = 2,5mm$$

$$\delta = \frac{d}{2f} = 0,0125$$

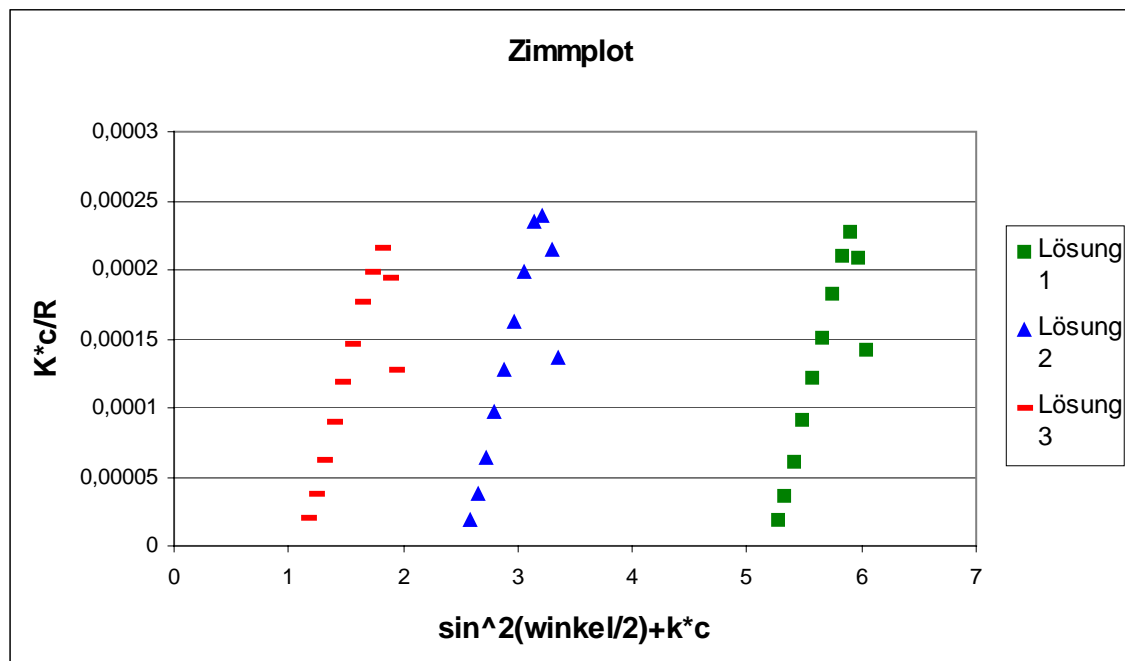
$$I_0 = 252580605,5mV$$



Als erstes setzen wir nun aber  $k=0$  und erhalten dieses Schaubild.

Schon hier können wir erkennen, dass die Geraden alle etwa die gleiche Steigung haben werden.

Unser Zimplot mit  $k=25$  sieht wie folgt aus:



Wir bekommen zwar ungefähr die selben Werte wenn wir den Zimplot gegen 0 extrapolieren, aber dieser Wert ist negativ.

Der Wert ist  $0,000014$ .

Allerdings muß man beachten, dass wir wahrscheinlich einen recht großen Fehler haben und deswegen könnte unser Wert doch im positiven Bereich liegen.

Der Gyrationradius lässt sich aufgrund dieses negativen Achsenabschnittes nicht bestimmen. Der Virialkoeffizient B ergibt sich zu  $63,5382 \cdot 10^{-6}$ .

Ein Fehler in der Auftragung ist sicher, daß wir für den Wert  $\frac{\partial n}{\partial c}$  nur den Wert für Casein hatten, als Konzentration jedoch die der Milch in Wasser nahmen. Allerdings ist das nur ein Konstanter Faktor, so, dass das nichts mit dem negativen Achsenabschnitt zu tun haben kann.

## 4. Fehlerdiskussion

Bei diesem Versuch sind bei uns bei der Messung keine größeren Probleme aufgetreten. Die Waage zur Bestimmung der Mischungskomponenten bei der Herstellung der Lösungen hat sich nur sehr langsam eingestellt und bei mehrfacher Wägung einer Probe bekam man den Eindruck, daß die Masse stetig abnimmt. Diese Veränderungen waren aber nur in einem sehr kleinen Bereich, so daß sie sich wohl nicht entscheidend auf das Ergebnis auswirken. Ein bedeutenderer Faktor ist dagegen die Festlegung des Caseinanteils der Milch. Da uns keine genaueren Daten zugänglich waren, obwohl wir auch beim Hersteller nachgefragt haben (Campina), verwendeten wir einen Wert, den wir im Internet

auf der Homepage der Uni Giessen ([www.uni-giessen.de/~gi1413/kusfolien/inhaltsst\\_01.pdf](http://www.uni-giessen.de/~gi1413/kusfolien/inhaltsst_01.pdf)) ausfindig gemacht haben. Außerdem war es uns nicht möglich die Auswirkungen des Fettanteils in der Milch zu bewerten, obwohl die Fettröpfchen sicherlich auch zur Streuung des Lichts beitragen.

Die eigentlichen Messungen dagegen stellten sich als relativ problemlos dar. Es traten zwar besonders bei der Messung des Millibor-Wassers einige „Ausreiser“ auf, diese konnten jedoch aufgrund der Messdauer von jeweils mehreren Minuten in den Kurven identifiziert und nicht berücksichtigt werden. Somit gehen wir davon aus, daß die Messung eigentlich sehr zuverlässige Daten lieferte, die jedoch fehlerhaft sein müssen, da die Ergebnisse (neg. Achsenabschnitt und z.T. neg. Steigung) nicht auswertbar sind bzw. keinen Sinn ergeben. Diese Fehler sind uns nach wie vor unbekannt und können deshalb nicht bereinigt werden.

## 5. Literatur

Hiemenz P.C.: Principles of Colloid and Surface Chemistry Dekker, N.Y., 1977, Kap. 5

Springer, J.: Einführung in die Theorie der Lichtstreuung

Raek, M. und Winklmeier, F.: Versuch Lichtstreuung; Uni Ulm 2001

Dootz, R. und Schnitzler, W.: Lichtstreuung; Uni Ulm 2001