

Praktikum der Physik für Fortgeschrittene

Lichtstreuung an Lösungen und Suspensionen

Gruppennummer: 566
Betreuer: Gerd-Ingo Asbach

Peter Kächler

Michael Diez

Ulm im Juli 2004

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	2
1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	5
1.1. Einführung	5
1.2. Kohärente elastische Lichtstreuung	5
1.2.1. Dipolcharakteristik.....	5
1.2.2. Fernfeld des Dipols	6
1.2.3. Intensität der Dipolstrahlung.....	7
1.3. Fluktuationen	8
1.4. Rayleigh-Verhältnis	10
1.5. Debye-Streutheorie	11
2. VERSUCHSBESCHREIBUNG	13
2.1. Versuchsaufbau	13
2.2. Messgeräte	14
2.2.1. Photomultiplier	14
2.2.2. Lock-In-Verstärker	14
2.3. Bestimmung des Laserprofils	15
2.4. Bestimmung der Abschwächfaktoren und der Laserintensität	15
2.5. Messung der Lichtstreuung von verschiedenen Lösungen	15
3. VERSUCHSAUSWERTUNG	16
3.1. Laserprofil	16
3.2. Abschwächfaktoren	17
3.2.1. Einklappfilter	17
3.2.2. Einsteckfilter	18
3.3. Bestimmung der Laserintensität	19
3.4. Herstellung der Lösungen	21
3.4.1. Stammlösung.....	21
3.4.2. Lösung 1.....	21
3.4.3. Lösung 2.....	22
3.4.4. Lösung 3.....	22

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	3
3.4.5. Lösung 4.....	22
3.5. Lichtstreuung an Lösungen	23
3.5.1. Streuintensität des Lösungsmittels.....	23
3.5.2. Streuintensität Lösung 1	25
3.5.3. Streuintensität Lösung 2	25
3.5.4. Streuintensität Lösung 3	26
3.5.5. Streuintensität Lösung 4	26
3.6. Zimm-Plot.....	27
3.7. Fehlerdiskussion	34
LITERATURVERZEICHNIS	35

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	4
---------------------------	---

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

<i>Abbildung 1: Streuung an „großen“ Teilchen (aus [4])</i>	11
<i>Abbildung 2: Versuchsaufbau (aus [4])</i>	13
<i>Abbildung 3: Aufbau des Photomultipliers (aus [4])</i>	14
<i>Abbildung 4: Laserintensität mit Gauss-Fit</i>	17
<i>Abbildung 5: Zusammenhang der Intensität und des Abschwächungsfaktors</i>	20
<i>Abbildung 6: Optische Apparatur (aus [4])</i>	23
<i>Abbildung 7: Streuintensität des Lösungsmittels über dem Winkel</i>	24
<i>Abbildung 8: Intensitäten über den jeweiligen Konzentrationen zu exemplarischen Winkeln</i>	27
<i>Abbildung 9: Zimm-Plot (aus [7])</i>	28
<i>Abbildung 10: Zimm-Plot</i>	30
<i>Abbildung 11: Linearer Bereich des Detektors</i>	31
<i>Abbildung 12: Zimm-Plot für konstante Winkel</i>	31
<i>Abbildung 13: Zimm-Plot für konstante Konzentrationen</i>	32
<i>Abbildung 14: Zimm-Plot mit Extrapolationen</i>	33

1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

1.1. Einführung

Trifft elektromagnetische Strahlung auf Materie, so kommt es dort zu induzierten Dipolen. Die Atomelektronen werden zu erzwungenen Schwingungen angeregt und strahlen elektromagnetische Wellen in alle Raumrichtungen ab (gemäß der Dipolgleichung).

Beim Durchgang durch einen homogenen Körper (z.B. idealer Kristall) geht Licht dennoch nur „geradeaus“. Denn hier kommt es zu destruktiver Interferenz. Durch die regelmäßige Anordnung der Dipole gibt es zu einer gegebenen Welle immer eine mit einer Phasendifferenz von π .

Tritt hingegen Licht unter Winkeln auf, die von der einfallenden Welle abweichen, so spricht man von **Lichtstreuung**.

Man unterscheidet zwischen Rayleigh Streuung (die wir im Weiteren betrachten) und Raman Streuung. Bei der Rayleigh Streuung besitzt Primär- und Streuwelle dieselbe Wellenlänge. Raman Streuung ist hingegen inelastisch, es kommt zu einer Frequenzverschiebung.

1.2. Kohärente elastische Lichtstreuung

1.2.1. Dipolcharakteristik

Zur Herleitung von \vec{E} - und \vec{B} -Feld des gestreuten Lichts benötigen wir die Maxwell'schen Gleichung. Der Index S deutet hierbei an, dass es sich um das Streulicht handelt.

$$\text{rot}\vec{H}_S = \vec{j} + \frac{\partial}{\partial t}\vec{D}_S \quad (1)$$

$$\text{rot}\vec{E}_S = -\frac{\partial}{\partial t}\vec{B}_S \quad (2)$$

$$\text{div}\vec{D}_S = \rho_{el} \quad (3)$$

$$\text{div}\vec{B}_S = 0 \quad (4)$$

mit

$$\vec{B}_S = \mu_0\mu_r\vec{H}_S \quad (5)$$

$$\vec{D}_S = \epsilon_0\epsilon_r\vec{E}_S, \quad (6)$$

wobei die Stromdichte $\vec{j} = 0$ und die Ladungsdichte $\rho = 0$ sind.

Nun führt man das magnetische Vektorpotential \vec{A}_S ein:

$$\vec{B}_S = \text{rot}\vec{A}_S \quad (7)$$

Des Weiteren wird das skalare Dipolpotential Φ_S eingeführt:

$$\vec{E}_S + \dot{\vec{A}}_S = -\text{grad}\Phi_S \quad (8)$$

Nun definiert man sich noch durch folgende zwei Gleichungen den Hertz-Vektor \vec{Z}_s :

$$\Phi_s = -\frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \operatorname{div}\vec{Z}_s \quad (9)$$

$$\vec{A}_s = \frac{\mu_0}{4\pi} \dot{\vec{Z}}_s \quad (10)$$

Damit kann man \vec{E}_s und \vec{B}_s in Abhängigkeit des Hertz-Vektors erhalten. Der Hertz-Vektor kann bestimmt werden und ergibt sich in Abhängigkeit des Dipolmoments:

$$\vec{Z}_s = \frac{1}{r} \vec{p} \left(t - \frac{r}{c_1} \right) \quad (11)$$

Hierbei befindet sich der Dipol im Koordinatenursprung, die Dipolstrahlung wird im Abstand r betrachtet. \vec{p} ist das Dipolmoment. Der Ausdruck $\left(t - \frac{r}{c_1} \right)$ wird Retardationsargument genannt und erklärt sich aus der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Welle (c_1 ist die Lichtgeschwindigkeit im Medium) und dem damit zeitversetzten Ankommen der Strahlung am Beobachtungsort.

Damit können \vec{E}_s und \vec{B}_s nach etwas längerer Rechnung bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \vec{H}_s &= \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} \operatorname{rot} \frac{\vec{p}}{r} \\ &= \frac{1}{4\pi r^2 c_1} \ddot{\vec{p}} \times \vec{r} + \frac{1}{4\pi r^3} \dot{\vec{p}} \times \vec{r} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \vec{E}_s &= \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \operatorname{rotrot} \frac{\vec{p}}{r} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^3 c_1^2} \vec{r} \times (\vec{r} \times \ddot{\vec{p}}) + \vec{r} + \frac{3}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^4 c_1} \vec{r} \times (\vec{r} \times \dot{\vec{p}}) \\ &\quad + \frac{3}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^5} \vec{r} \times (\vec{r} \times \vec{p}) + \frac{2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^5 c_1} \dot{\vec{p}} + \frac{2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^3} \vec{p} \end{aligned} \quad (13)$$

1.2.2. Fernfeld des Dipols

Für unseren Versuch sind \vec{E}_s und \vec{B}_s in der Fernzone ($r \gg \lambda$) interessant. Dann können Summanden mit den Potenzen $(1/r)^k$ mit $k \geq 2$ vernachlässigt werden und die komplizierten Formeln (12) und (13) vereinfachen sich zu:

$$\vec{H}_s = \frac{1}{4\pi r^2 c_1} \ddot{\vec{p}} \times \vec{r} \quad (14)$$

$$\vec{E}_s = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^3 c_1^2} \vec{r} \times (\vec{r} \times \ddot{\vec{p}}) \quad (15)$$

1.2.3. Intensität der Dipolstrahlung

Die Intensität der Dipolstrahlung in der Fernzone erhält man als zeitlich gemittelten Betrag des Poynting-Vektors \vec{S}_s , der den Energietransport im Feld beschreibt:

$$I_s = \overline{|\vec{S}_s|} = \overline{|\vec{E}_s \times \vec{H}_s|} = \frac{1}{16\pi^2 \epsilon\epsilon_0 r^5 c_1^3} \vec{r} \times (\vec{r} \times \ddot{\vec{p}}) \times (\ddot{\vec{p}} \times \vec{r}) \quad (16)$$

Diese Formel lässt sich weiter vereinfachen. Befinden sich N polarisierte Moleküle im Streuvolumen V , dann lässt sich das Dipolmoment

$$\vec{p} = \frac{3V\epsilon_0\alpha}{3V\epsilon_0 - N\alpha} \vec{E}, \quad (17)$$

das vom Außenfeld \vec{E} abhängt, mit Hilfe der Clausius-Mosotti-Beziehung

$$\alpha = 3\epsilon_0 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{V}{N} \quad (18)$$

für die Polarisierbarkeit α zu

$$\vec{p} = \frac{V}{N} (\epsilon - 1) \epsilon_0 \vec{E} \quad (19)$$

vereinfachen.

Nach Vereinfachung des vierfachen Kreuzprodukts erhält man nach Einführung des Winkels ϑ zwischen der Feldstärke \vec{E} des Primärfeldes und dem Radiusvektor \vec{r}

$$\vec{S}_s = \frac{(\epsilon - 1)^2 \epsilon_0 n V^2}{(4\pi)^2 r^2 c^3 N^2} \ddot{E}^2 \sin^2 \vartheta \vec{e}_r \quad (20)$$

n ist der Brechungsindex des Mediums ($\epsilon = n^2$).

Führt man den Winkel ψ zwischen der Feldstärke \vec{E} des Primärfeldes und der Feldstärke \vec{E}_s der Dipolstrahlung ein, so muss in (20) der Sinus durch Kosinus ersetzt werden.

Für die Intensität muss nun nur noch zeitlich gemittelt werden. Mit

$$\overline{\ddot{E}^2} = \frac{1}{2} \omega^4 E_0^2 \quad (21)$$

erhält man

$$I_s = \frac{(\varepsilon - 1)^2 \varepsilon_0 n V^2}{(4\pi)^2 r^2 c^3 N^2} \frac{1}{2} \omega^4 E_0^2 \cos^2 \psi \quad (22)$$

Mit der Intensität der Primärstrahlung

$$I_0 = |\vec{S}| = |\vec{E} \times \vec{H}| = \frac{1}{2} \varepsilon_0 n c E_0^2 \quad (23)$$

ergibt sich somit

$$I_s = I_0 \frac{(\varepsilon - 1)^2 \pi^2 V^2}{\lambda_0^4 r^2 N^2} \cos^2 \psi \quad (24)$$

Dies ist die Intensität der Strahlung eines Dipols im Streuvolumen V in der Fernzone.

Auffallend ist hier v.a. die λ^{-4} -Abhängigkeit (λ_0 ist die Wellenlänge im Vakuum).

Für unpolarisiertes Licht kann man (24) umformen zu

$$I_s = I_0 \frac{(\varepsilon - 1)^2 \pi^2 V^2}{\lambda_0^4 r^2 N^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (25)$$

θ bezeichnet hier den Winkel zwischen ungestreutem Primärstrahl und dem gestreuten Licht.

1.3. Fluktuationen

Wie in 1.1 kurz erwähnt, gibt es bei homogenen Medien keine Streuung. Die im Versuch gemessene Streuintensität muss daher von Inhomogenitäten, von Fluktuationen, in der Lösung herrühren.

Somit muss nun ein Zusammenhang zwischen der Rayleigh-Formel (25) und den Fluktuationen bestehen.

Aus der Clausius-Mosotti-Gleichung (18) kann man ableiten:

$$n^2 - 1 = 4\pi\alpha \frac{N}{V} \quad (26)$$

Quadriert und eingesetzt in (25) ergibt sich

$$I_s = I_0 \frac{16\pi^4 \alpha^2}{\lambda_0^4 r^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (27)$$

Es wird nun angenommen, dass die Fluktuationen von kleinen Veränderungen der Polarisierbarkeit herrühren. Sei α' der zeitliche Mittelwert und $\delta\alpha$ die Abweichung vom Mittelwert der Polarisierbarkeit, dann gilt

$$\alpha = \alpha' + \delta\alpha \text{ bzw. } \alpha^2 = \alpha'^2 + 2\alpha' \delta\alpha + (\delta\alpha)^2 \quad (28)$$

Wir können im Experiment nur zeitliche Mittelwerte messen. Somit muss auch für α^2 der Mittelwert genommen werden. Der Anteil α'^2 ist von allen Volumenelemente derselbe und trägt somit aus demselben Grund nicht bei, aus dem es beim idealen Kristall keine Lichtstreuung gibt. Der zweite Summand in

1 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

9

(28) trägt ebenfalls nicht bei, denn der Mittelwert der Abweichung gibt gerade Null. Somit bleibt nur noch $(\delta\alpha)^2$ übrig und es ergibt sich

$$I_s = I_0 \frac{16\pi^4 \overline{(\delta\alpha)^2}}{\lambda_0^4 r^2 \psi} \frac{1 + \cos^2\theta}{2} \quad (29)$$

α hängt sicherlich vom Druck und von der Temperatur ab, ebenso von der Konzentration. Somit lässt sich die Variation schreiben als

$$\delta\alpha = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_{p,c} \delta T + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial p}\right)_{T,c} \delta p + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial c}\right)_{T,p} \delta c \quad (30)$$

Die ersten beiden Terme werden für die Lösung und das Lösungsmittel als identisch angenommen und fallen somit nicht ins Gewicht, da die Streuintensität des reinen Lösungsmittels bei der Auswertung von der der Lösungen abgezogen wird.

Mit (26) ergibt sich dann

$$(\delta\alpha)^2 = \frac{\psi^2 n^2}{4\pi^2} \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 (\delta c)^2, \quad (31)$$

mit $\psi = \frac{V}{N}$.

Eingesetzt erhalten wir somit

$$I_s = I_0 \frac{2\pi^2 \psi n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 (1 + \cos^2\theta)}{\lambda_0^4 r^2} \overline{(\delta c)^2} \quad (32)$$

Zur Bestimmung von $\overline{(\delta c)^2}$ wird zunächst das Gibb'sche Potential (Freie Enthalpie) betrachtet. Es lässt sich schreiben:

$$\delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial c}\right)_{T,p} \delta c + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p} (\delta c)^2 \quad (33)$$

Das Gibb'sche Potential hat bekanntlich im Gleichgewicht ein Minimum, somit ist der Term $\left(\frac{\partial G}{\partial c}\right)_{T,p} = 0$.

Es gilt:

$$\overline{(\delta c)^2} = \frac{\int (\delta c)^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} / kT}}{\int e^{-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} / kT}} \quad (34)$$

Daraus folgt, dass

1 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

10

$$\overline{(\delta c)^2} = \frac{kT}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p}} \quad (35)$$

gilt. Den Nenner von (35) kann man wiederum umformen zu

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p} = -\frac{\psi}{cV_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right)_{T,p}, \quad (36)$$

wobei V_1 das Volumen und μ_1 das chemische Potential des gelösten Stoffes ist.

Eingesetzt ergibt sich damit

$$I_s = I_0 \frac{2\pi^2 n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 (1 + \cos^2 \theta) c}{\lambda_0^4 r^2 \left(-\frac{1}{V_1 kT} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right)_{T,p}\right)} \quad (37)$$

Die Klammer im Nenner kann man umformen zu

$$-\frac{1}{V_1 kT} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right)_{T,p} = N_A \left(\frac{1}{M} + 2BC + \dots\right), \quad (38)$$

wobei N_A die Avogadrozahl, M die molekulare Masse des gelösten Stoffes und C den zweiten Virialkoeffizienten bezeichnet.

Insgesamt ergibt sich somit die Rayleigh-Formel

$$I_s = I_0 \frac{2\pi^2 n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 (1 + \cos^2 \theta) c}{\lambda_0^4 r^2 N_A \left(\frac{1}{M} + 2Bc + \dots\right)} \quad (39)$$

Das ist die Streuintensität pro Volumenelement für unpolarisiertes Licht an Molekülen, die deutlich kleiner sind als die Wellenlänge des Lichts.

1.4. Rayleigh-Verhältnis

Mit der Konstante

$$K = \frac{2\pi^2 n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2}{N_A \lambda_0^4} \quad (40)$$

wird Formel (39) zu:

$$I_s(\theta) = \frac{I_0 \cdot K \cdot c \cdot (1 + \cos^2(\theta))}{r^2 \cdot \left(\frac{1}{M} + 2BC + \dots\right)} \quad (41)$$

Ordnet man nun diese Formel um, so erhält man die Definition des Rayleigh-Verhältnisses, für welches gilt:

$$R(\theta) = \frac{r^2 I_s(\theta)}{I_0 (1 + \cos^2 \theta)} = \frac{K \cdot c}{\frac{1}{M} + 2Bc + \dots} \quad (42)$$

Gleichung (42) lässt sich umschreiben zu:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M} + 2Bc + \dots \quad (43)$$

Somit erhält man bei Auftragung von $\frac{Kc}{R(\theta)}$ über c (Zimm-Plot) eine Gerade mit Steigung $2B$ und Y-Achsenabschnitt $\frac{1}{M}$.

1.5. Debye-Streutheorie

Bisher wurden kleine Streuteilchen betrachtet, die als punktförmig angenommen wurden. Diese Annahme ist in Ordnung solange die Ausdehnung der Teilchen wesentlich kleiner als die Wellenlänge des Lichts ist ($< \frac{\lambda}{20}$). Für größere Teilchen ist diese Annahme aber nicht mehr gerechtfertigt, es wird die Debye-Streutheorie benötigt.

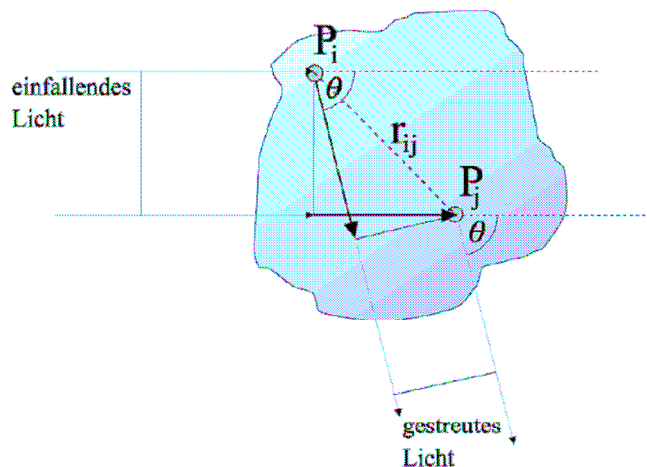


Abbildung 1: Streuung an „großen“ Teilchen (aus [4])

Das Szenario zeigt Abbildung 1. Es gibt im Teilchen mehrere Streuzentren, so dass es auf Grund verschiedener Weglängen zu Phasendifferenzen und damit zu destruktiver Interferenz kommt (wieder vergleichbar mit dem idealen Kristall).

1 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

12

Man definiert

$$P(\theta) = \frac{\text{Streuintensität großer Teilchen}}{\text{Streuintensität kleiner Teilchen nach Rayleigh}} \quad (44)$$

$P(\theta)$ wird Streufaktor genannt. Für $\theta = 0$ ergibt sich kein Unterschied zur Rayleigh Streuung, der Streufaktor ist 1. Für größere Winkel nimmt er ab. Nach längerer Rechnung wird der Streufaktor bestimmt zu

$$P(\theta) = \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^{\sigma} \sum_{j=1}^{\sigma} \frac{\sin \mu r_{ij}}{\mu r_{ij}} \quad (45)$$

μ ist hierbei eine reziproke Länge, definiert durch

$$\mu = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (46)$$

σ ist die Anzahl der Streuzentren und r_{ij} der Abstand zwischen zwei Streuzentren, wie aus Abbildung 1 ersichtlich.

2. VERSUCHSBESCHREIBUNG

2.1. Versuchsaufbau

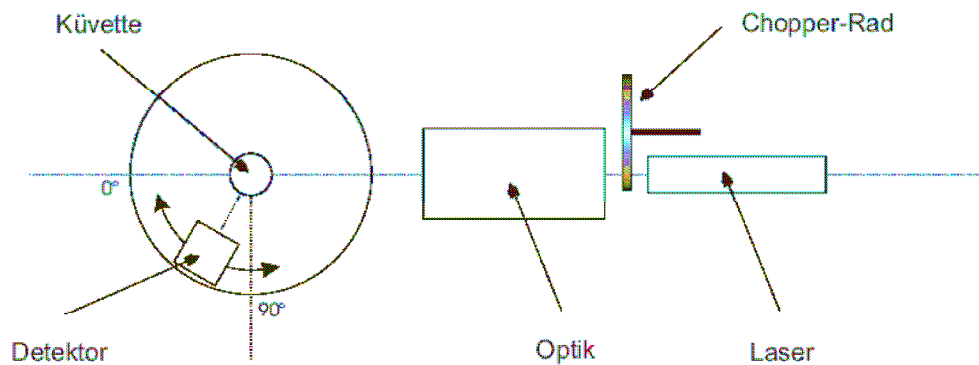


Abbildung 2: Versuchsaufbau (aus [4])

Den verwendeten Versuchsaufbau zeigt Abbildung 2. Das Licht eines He-Ne-Lasers ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) fällt durch eine Laseraufweitungsoptik und evtl. einklappbare bzw. einsteckbare Abschwächungsfilter in die Versuchskammer. Hier ist je nach Versuchsteil im Mittelpunkt eine Photodiode montiert mit angeschlossenem Multimeter oder eine mit Lösung bzw. Lösungsmittel gefüllte Küvette. Um den Mittelpunkt ist ein Detektor (Photomultiplier) drehbar angeordnet.

Die komplette Versuchskammer als auch die Optik sind gegen Streulicht geschützt.

Vor der Optik befindet sich noch ein Chopper-Rad, das für Messungen mit dem Photomultiplier benötigt. Es „zerhackt“ das einfallende Laser-Licht und erzeugt so ein periodisches Signal. Das Signal des Chopper-Rades wurde außerdem mit einer Lichtschranke gemessen und dem Lock-In-Verstärker als Referenzsignal zugeführt.

2.2. Messgeräte

2.2.1. Photomultiplier

Den prinzipiellen Aufbau eines Photomultipliers zeigt Abbildung 3:

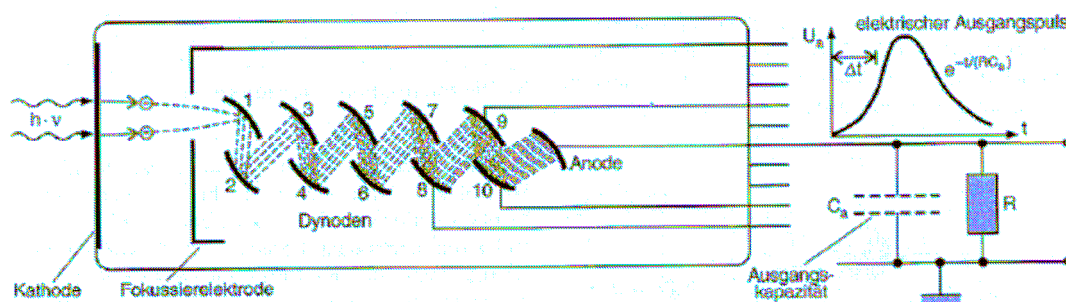


Abbildung 3: Aufbau des Photomultipliers (aus [4])

Wenn Photonen auf die Photokathode treffen, werden Elektronen freigesetzt. Diese werden zur positiv geladenen ersten Dynode beschleunigt, wo sie eine Sekundär-Elektronen-Emission auslösen. An der nächsten Dynode liegt eine höhere Spannung an, so dass die Elektronen zur zweiten Dynode hin beschleunigt werden und auch hier Sekundär-Elektronen freigesetzt werden. Dies wiederholt sich einige Male. Der erhaltene Strompuls wird mit einem RC-Glied geglättet und anschließend in einen entsprechenden Spannungspuls umgewandelt und dem Lock-In-Verstärker zugeführt.

2.2.2. Lock-In-Verstärker

Mit einem Lock-In-Verstärker kann man sehr kleine Signale registrieren. Hierzu werden periodische Signale gleicher Frequenz benötigt. Ein Referenzsignal (in unserem Fall das Signal des Lichtschranke (Chopper-Rad)) und das eigentlich zu messende Signal (in unserem Fall das Signal des Photomultipliers), das noch verstärkt wird.

Eine Phasendifferenz zwischen den beiden Signalen wird ausgeglichen (manuell oder automatisch) und die Signale multipliziert. Anschließend kann ein Tiefpassfilter aktiviert werden, um Frequenzen oberhalb der Frequenz von Referenz- und Messsignal „abzuschneiden“. Somit wird Rauschen eliminiert und man erhält ein von Rauschen befreites Messsignal.

2.3. Bestimmung des Laserprofils

Um sich mit der Apparatur vertraut zu machen wurde zuerst das Laserprofil vermessen. Die Intensität des Lasers wurde mit der Photodiode gemessen, mit einem geeigneten Vorabschwächer und einem Spalt vor der Diode damit die Diode nicht wegen einer zu großen Intensität in den Sättigungsbereich gerät. Es wird ein Gaußprofil erwartet.

2.4. Bestimmung der Abschwächfaktoren und der Laserintensität

Als nächstes wurden die Abschwächfaktoren von vier einklappbaren Filtern und von Einsteckfiltern gemessen.

Der Abschwächfaktor D ist durch den Logarithmus des Quotienten aus Intensität ohne und mit Abschwächer definiert:

$$D_i = \log \frac{I_0}{I_i} \quad (47)$$

Hierbei ist I_0 die ursprüngliche Intensität ohne Abschwächer, I_i die Intensität mit Abschwächer.

Da die Laserintensität nicht konstant war, wurde vor der Messung eines I_i immer ein zugehöriges I_0 gemessen.

Letztendlich war das Ziel die Intensität I_0 für die Messungen der Streuintensität mit dem Photomultiplier zu bestimmen. Das ist nur über den Umweg mit den Abschwächern möglich, da der nicht abgeschwächte Laserstrahl den Photomultiplier beschädigen könnte.

2.5. Messung der Lichtstreuung von verschiedenen Lösungen

Nach diesen Vorarbeiten konnte dann zum eigentlichen Versuchsteil übergegangen werden: Dem Messen der Streuintensität von Lösungen verschiedener Konzentration. Verwendet wurden Lösungen von Polystyrol (PS) in Ethyl-Methyl-Keton (EMK).

Die Streuintensitäten wurden mit dem Photomultiplier registriert und mit dem Lock-In-Verstärker gemessen. Zur Auswertung wurde der Ausgang des Lock-In-Verstärkers mit einem y-t-Schreiber verbunden.

3. VERSUCHSAUSWERTUNG

3.1. Laserprofil

Zur Messung des Laserprofils wurde die Photodiode mit einem aufgesteckten Spalt verwendet. Außerdem wurde ein Abschwächer mit $D = 3,6$ verwendet.

Der Offset der Photodiode wurde nicht berücksichtigt, da er an der prinzipiellen Form des Laserprofils nichts ändert.

Intensität [V]	Relative Position x [mm]	Intensität [V]	Relative Position x [mm]
0,020	15,15	1,585	15,84
0,037	15,20	1,593	15,84
0,057	15,25	1,490	15,92
0,087	15,30	1,360	15,97
0,140	15,35	1,278	16,00
0,182	15,37	1,100	16,04
0,262	15,42	0,954	16,08
0,395	15,47	0,825	16,12
0,540	15,51	0,738	16,15
0,685	15,55	0,605	16,19
0,793	15,57	0,475	16,23
0,930	15,60	0,360	16,30
1,063	15,63	0,247	16,36
1,207	15,67	0,182	16,42
1,325	15,69	0,098	16,52
1,430	15,73	0,045	16,66
1,490	15,75		

Es wird ein zweidimensionales Gaußprofil erwartet. Da wir jedoch den Messbereich nur in einer Dimension abgefahren haben, haben wir so zu sagen von der zweidimensionalen Gaußverteilung nur eine Koordinate variiert:

$$I(x) = \beta \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}} dy = \tilde{\beta} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}, \quad (48)$$

was ebenfalls einer Gaußkurve entspricht.

Aufgetragen ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Erwartungen:

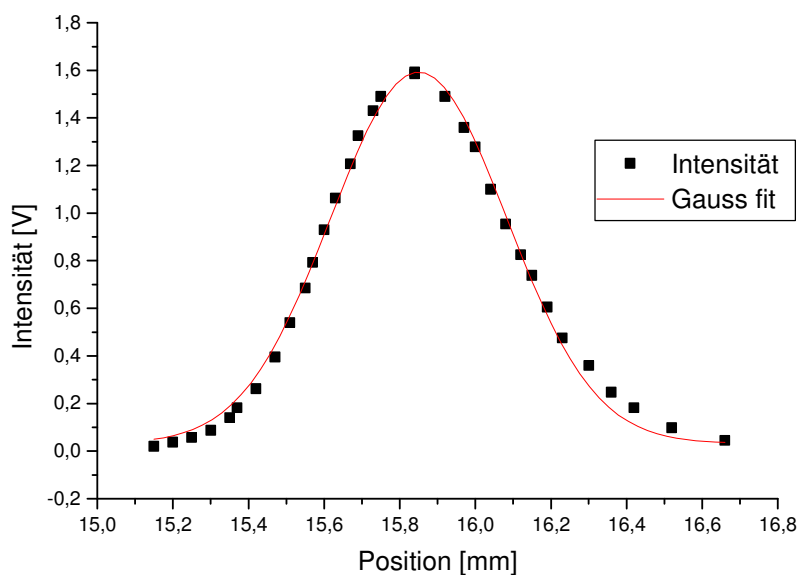


Abbildung 4: Laserintensität mit Gauss-Fit

Der Gauss-Fit wurde von Origin nach folgender Formel berechnet:

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2\left(\frac{x-x_0}{w}\right)^2}$$

Die Halbwertsbreite w ($w = 2\sigma$) wurde hierbei zu 0,47mm berechnet. Bei dieser Breite des Laserstrahls ist die Intensität also auf die Hälfte der maximalen Intensität abgesunken.

3.2. Abschwächfaktoren

3.2.1. Einklappfilter

Bei der Bestimmung der Abschwächfaktoren der vier Einklappfilter wurde bei allen Messungen ein Vorabschwächer mit $D = 3,3$ verwendet.

Es wurden die Einklappfilter einzeln und in Kombinationen gemessen und daraus die Mittelwerte der Abschwächfaktoren für einen, zwei, drei und vier Einklappfilter bestimmt.

Bei diesen Messungen wurde natürlich der Offset der Photodiode berücksichtigt.

Dieser Versuchsteil wurde von uns zur Kontrolle ein zweites Mal durchgeführt, da die Laserintensität sehr stark schwankte.

3 VERSUCHSAUSWERTUNG

18

Hier werden nur die Ergebnisse angegeben, die genauen Messwerte beider Messungen finden sich im Anhang.

Die Mittelwerte wurden folgendermaßen berechnet:

$$D_1 \text{ (1 Plättchen = Plättchen 4):} \quad (4)$$

$$D_2 \text{ (2 Plättchen = Plättchen 3+4):} \quad (3+4; 34)$$

$$D_3 \text{ (3 Plättchen = Plättchen 2+3+4):} \quad (2+3+4; 23+4; 24+3; 34+2)$$

$$D_4 \text{ (4 Plättchen = Plättchen 1+2+3+4):} \quad (1+2+3+4; 12+34; 13+24; 14+23)$$

Zusätzlich wurden natürlich beide Messungen zur Mittelwertbildung herangezogen.

Plättchen	Mittelwert	Fehler
D_1	1,017	0,00623
D_2	2,019	0,03535
D_3	3,036	0,05400
D_4	4,049	0,09484

3.2.2. Einsteckfilter

Bei der Bestimmung der Abschwächfaktoren der Einsteckfilter wurde kein Vorabschwächer benutzt. Natürlich wurde auch hier der Offset herausgerechnet.

Als Referenzintensität wurde die Intensität mit allen vier Einklappfiltern gewählt. Somit kann I_0 eliminiert werden und der Abschwächfaktor D_s des Einsteckfilters bestimmt werden:

$$D_4 = \log \frac{I_0}{I_4} \quad (49)$$

$$\Rightarrow \log I_0 = D_4 + \log I_4$$

$$D_s = \log \frac{I_0}{I_s} = D_4 + \log \frac{I_4}{I_s} \quad (50)$$

Es ergaben sich folgende Messwerte:

Angegebener Abschächungs-faktor	Intensität mit 4 Plättchen [V]	Intensität mit Abschwächungs-platte [V]	Gemessener Abschwächungs-faktor	Größt-Fehler
3,6	1,4372	5,2065	3,490	0,099
4	1,4430	2,3565	3,836	0,100
4,3	1,4444	1,1088	4,164	0,103
4,6	1,4400	0,6662	4,384	0,106
5	1,4328	0,2643	4,783	0,117

3.3. Bestimmung der Laserintensität

Nachdem nun sowohl die Abschwächungsfaktoren von Einklapp- als auch Einsteckfiltern gemessen wurden, kann damit die Laserintensität I_0 bestimmt werden.

Hierfür wurde nun der Photomultiplier und der Lock-In-Verstärker benutzt.

Die kompletten Messwerte finden sich wieder im Anhang.

Kombination	Abschwächungs-faktor	abgeschwächte Intensität [mV]
5,0 + 4 Pl	8,83	0,62
5,0 + 3 Pl	7,82	4,56
5,0 + 2Pl	6,80	44,4
4,6 + 4Pl	8,43	1,36
4,6 + 3Pl	7,42	11,7
4,6 + 2Pl	6,40	114,4
4,3 + 4Pl	8,21	1,98
4,3 + 3Pl	7,20	17,6
4,0 + 4Pl	7,89	4,26
4,0 + 3Pl	6,87	39,6
3,6 + 4Pl	7,54	9,3
3,6 + 3 Pl	6,53	89,7

3 VERSUCHSAUSWERTUNG

20

Trägt man nun die abgeschwächte Intensität logarithmisch über den Abschwächungsfaktor auf, so kann man I_0 bestimmen. Nach (47) gilt nämlich:

$$\lim_{D \rightarrow 0} \log I = \lim_{D \rightarrow 0} (-D + \log I_0) = \log I_0 \quad (51)$$

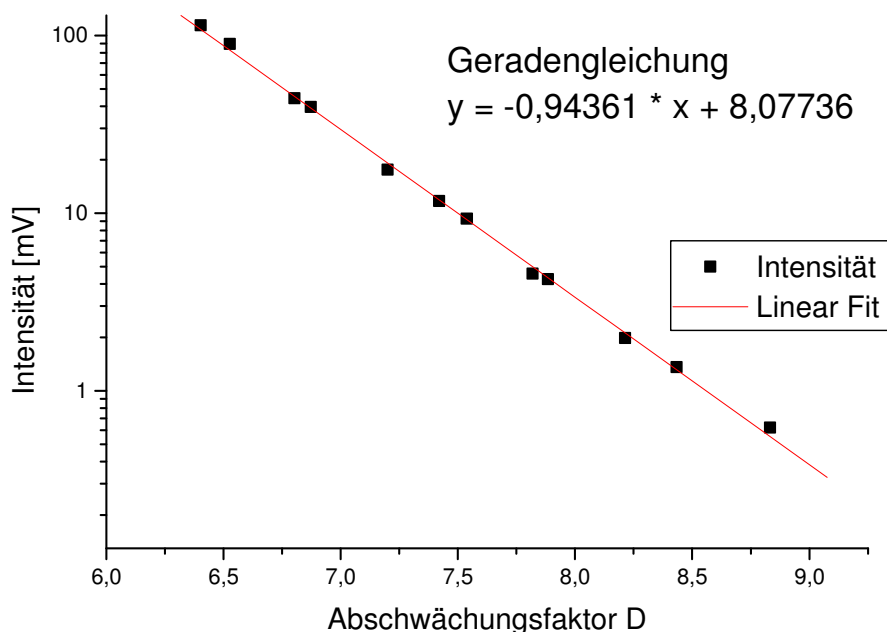


Abbildung 5: Zusammenhang der Intensität und des Abschwächungsfaktors

Origin berechnete den Y-Achsenabschnitt zu 8,07736. Somit erhalten wir eine Intensität von

$$\log I_0 = 8,07736 \Rightarrow I_0 = 119,50kV$$

Zur Auswertung wird jedoch nicht diese Intensität verwendet, sondern nur das Verhältnis der Intensitäten. Man bestimmt hierzu anhand der Geradengleichung der Eichkurve den zu einer gemessenen Streuintensität (abzüglich der Streuintensität des Lösungsmittels) gehörenden Abschwächungsfaktor:

$$\begin{aligned} \log(I_M - I_{EMK}) &= -0,94361 \cdot D + 8,07736 \\ \Rightarrow D &= \frac{\log(I_M - I_{EMK}) - 8,07736}{-0,94361} \end{aligned}$$

Damit erhält man aus der Definition von D das Verhältnis der Intensitäten:

$$D = \log \frac{I_0}{I_M - I_{EMK}} \rightarrow \frac{I_M - I_{EMK}}{I_0} = 10^{-D}$$

3.4. Herstellung der Lösungen

Am zweiten Versuchstag kamen wir dann zur eigentlichen Lichtstreuung. Untersucht werden sollte, wie schon gesagt, die Streuung des Lichts an Polysterol-Teilchen (PS) in einer Ethyl-Methyl-Keton (EMK) Lösung. Dazu wurden 4 Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen angefertigt, indem wir zuerst eine Stammlösung fertigten, aus welcher wir dann durch Verdünnen der Lösungen die zu messenden Proben gewonnen haben.

3.4.1. Stammlösung

Zu den Lösungen ist im Vorfeld anzumerken, dass das Gewicht schon während der Herstellung zwischen 0,01 mg teilweise bis 0,05 mg pro Sekunde (durch Verdunstung des EMK) abnahm.

Becherglas + Deckel + Rührstab	$m_1 = 48,019174 \text{ g}$
Becherglas + Deckel + Rührstab + PS	$m_2 = 48,16798 \text{ g}$
Becherglas + Deckel + Rührstab + PS + EMK (vermischt)	$m_3 = 60,82590 \text{ g}$

Das heißt, wir haben 76,24 mg Polysterol in 12,65792 g EMK gelöst. Das entspricht einer Konzentration c_0 von 0,59870 % mit einem Größtfehler (wie auch im Folgenden) von 0,000157058 %. Bei der Auswahl des Polysterols haben wir es jedoch leider versäumt, die Herstellerangaben zu protokollieren.

3.4.2. Lösung 1

Zur Herstellung der weiteren Lösungen sind wir dann wie folgt verfahren:
Bei der ersten Lösung wurde ca. 1 ml Stammlösung in 11 ml EMK gelöst. Das heißt, Stammlösung und Lösung zusammen ergaben immer ca. 12 ml. Bei der 2. Lösung wurden dann 2 ml Stammlösung in 10ml EMK gelöst, usw.

Becherglas + Deckel	$m_1 = 21,28762 \text{ g}$
Becherglas + Deckel + 1ml Stammlösung	$m_2 = 22,07505 \text{ g}$
Becherglas + Deckel + 1ml Stammlösung + 11ml EMK	$m_3 = 30,69494 \text{ g}$

Dies entspricht einer Konzentration von $c_1 = (0,40342 \pm 0,000116) \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$

3.4.3. Lösung 2

Becherglas + Deckel	$m_1 = 20,85610 \text{ g}$
Becherglas + Deckel + 2ml Stammlösung	$m_2 = 22,50646 \text{ g}$
Becherglas + Deckel + 2ml Stammlösung + 10ml EMK	$m_3 = 30,29944 \text{ g}$

Dies entspricht einer Konzentration von $c_2 = (0,84229 \pm 0,000231) \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$

3.4.4. Lösung 3

Becherglas + Deckel	$m_1 = 21,27232 \text{ g}$
Becherglas + Deckel + 3ml Stammlösung	$m_2 = 23,53302 \text{ g}$
Becherglas + Deckel + 3ml Stammlösung + 9ml EMK	$m_3 = 30,78230 \text{ g}$

Dies entspricht einer Konzentration von $c_3 = (1,14570 \pm 0,000311) \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$

3.4.5. Lösung 4

Becherglas + Deckel	$m_1 = 21,24403 \text{ g}$
Becherglas + Deckel + 4ml Stammlösung	$m_2 = 24,46895 \text{ g}$
Becherglas + Deckel + 4ml Stammlösung + 8ml EMK	$m_3 = 30,86270 \text{ g}$

Dies entspricht einer Konzentration von $c_4 = (1,61589 \pm 0,000436) \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$

3.5. Lichtstreuung an Lösungen

Den Versuchsaufbau von der Küvette bis zum Photomultiplier zeigt folgende Abbildung 6:

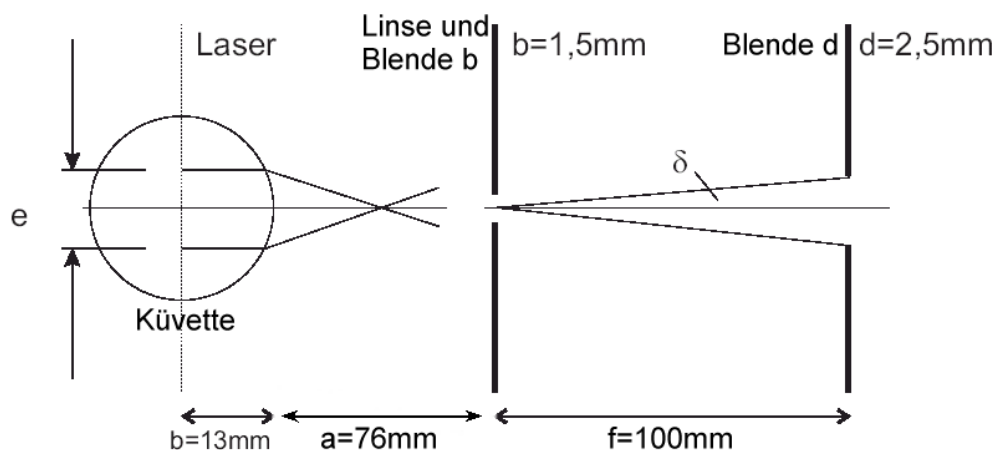


Abbildung 6: Optische Apparatur (aus [4])

Es muss beachtet werden, dass die Küvette die Wirkung einer Linse hat. Die

Brennweite der Küvette berechnet sich zu $f = \frac{r}{n-1} = \frac{13}{0,3788} \text{mm} = 34,3\text{mm}$

3.5.1. Streuintensität des Lösungsmittels

In einer ersten Messung wurde zunächst die Streuintensität des reinen (abgesehen von einigen Staubteilchen) Lösungsmittels EMK gemessen. Der angegebene Fehler bezieht sich auf die Ableseungenauigkeit des y-t Schreibers (1 Skalenteil) und eine Intensitätsstufe des Lock-In Verstärkers ($F=1/100 \cdot$ Empfindlichkeit).

Der Zweck dieser Messung lag darin herauszufinden, welche Streuwinkel sich zur Messung eignen. Trägt man nämlich das Produkt aus Intensität und dem Sinus des Streuwinkels über dem Streuwinkel auf, so erhält man eine winkelunabhängige Intensität, welche theoretisch konstant sein muss. Außerdem muss die Streuintensität des EMK von den Intensitäten der Lösungen abgezogen werden, um die Streuintensität von PS zu erhalten.

Die Empfindlichkeit des Lock-In-Verstärkers war während der ganzen Messung bei 1mV .

Folgende Tabelle zeigt die gemessenen Streuintensitäten:

Winkel [°]	Messung 1 [%]	Messung 2 [%]	Intensität (Mittelwert beider Messungen) [mV]	Fehler [mV]
40	43	46	0,45	0,012
50	34	34	0,34	0,011
60	29	29	0,29	0,011
70	26	26	0,26	0,011
80	27	28	0,28	0,011
90	28	29	0,29	0,010
100	28	28	0,28	0,011
110	28	28	0,28	0,011
120	29	29	0,29	0,011
130	35	35	0,035	0,011

Tabelle 1: Streuintensität des Lösungsmittels

Trägt man nun, wie oben beschrieben $I \cdot \sin \theta$ über θ auf, so erhält man folgendes Diagramm:

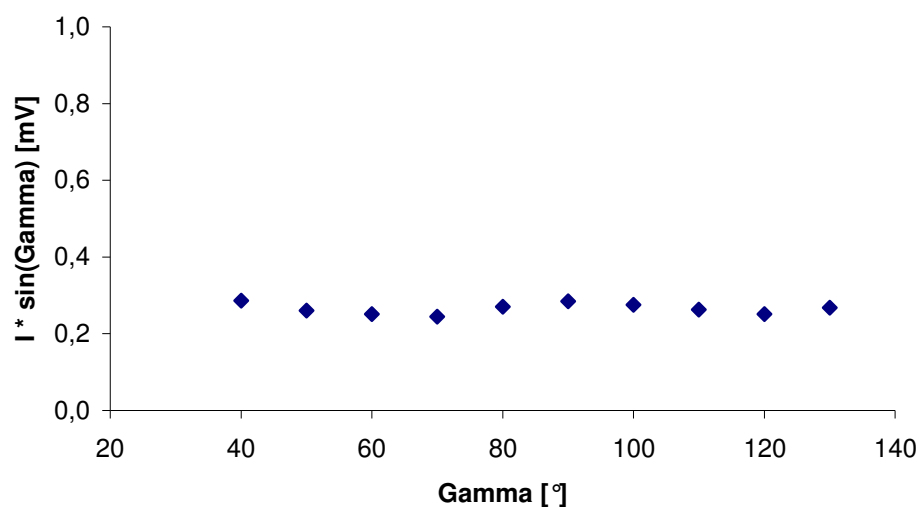


Abbildung 7: Streuintensität des Lösungsmittels über dem Winkel

Man erkennt sehr schön die angesprochene Unabhängigkeit der Intensität vom Streuwinkel in dem Winkelbereich zwischen 40° und 130° .

3.5.2. Streuintensität Lösung 1

Bei dieser Messung lag der Vollausschlag des y-t Schreibers bei 4 mV

Winkel [°]	Messwert [%]	Intensität [mV]
50	73	2,92
60	59	2,36
70	54	2,16
80	50	2,00
90	49	1,96
100	48	1,92
110	48	1,92
120	51	2,04
130	56	2,24

Tabelle 2: Streuintensität Lösung 1

3.5.3. Streuintensität Lösung 2

Bei dieser Messung lag der Vollausschlag des y-t Schreibers bei 8 mV

Winkel [°]	Messwert [%]	Intensität [mV]
50	55	4,40
60	54	4,32
70	48	3,84
80	45	3,60
90	43	3,44
100	43	3,44
110	44	3,52
120	46	3,68
130	49	3,92

Tabelle 3: Streuintensität Lösung 2

3.5.4. Streuintensität Lösung 3

Bei dieser Messung lag der Vollausschlag des y-t Schreibers bei 10 mV

Winkel [°]	Messwert [%]	Intensität [mV]
50	67	6,70
60	56	5,60
70	50	5,00
80	47	4,70
90	46	4,60
100	45	4,50
110	46	4,60
120	48	4,80
130	52	5,20

Tabelle 4: Streuintensität Lösung 3

3.5.5. Streuintensität Lösung 4

Bei dieser Messung lag der Vollausschlag des y-t Schreibers bei 15 mV

Winkel [°]	Messwert [%]	Intensität [mV]
50	58	8,70
60	49	7,35
70	44	6,60
80	42	6,30
90	40	6,00
100	39	5,85
110	39	5,85
120	42	6,30
130	45	6,75

Tabelle 5: Streuintensität Lösung 4

Im folgenden Diagramm sind nun für verschiedene, exemplarische Winkel (60°, 90° und 120°) die Intensitäten über den verschiedenen Konzentration (Lösungen) aufgetragen. Wie schön zu sehen ist, liegen die Messwerte, welche zu jeweils einem Winkel gehören, auf einer Geraden. Idealerweise sollte die Geraden noch durch den Ursprung gehen (da ja die Streuintensität des Lösungsmittels abgezogen wurde), was leider nicht der Fall ist. Aber die Tatsache, dass alle vier Lösungen auf einer Geraden liegen, bestätigen uns die Exaktheit unserer Messweise und erlauben uns alle Lösungen für den Zimm-Plot zu verwenden:

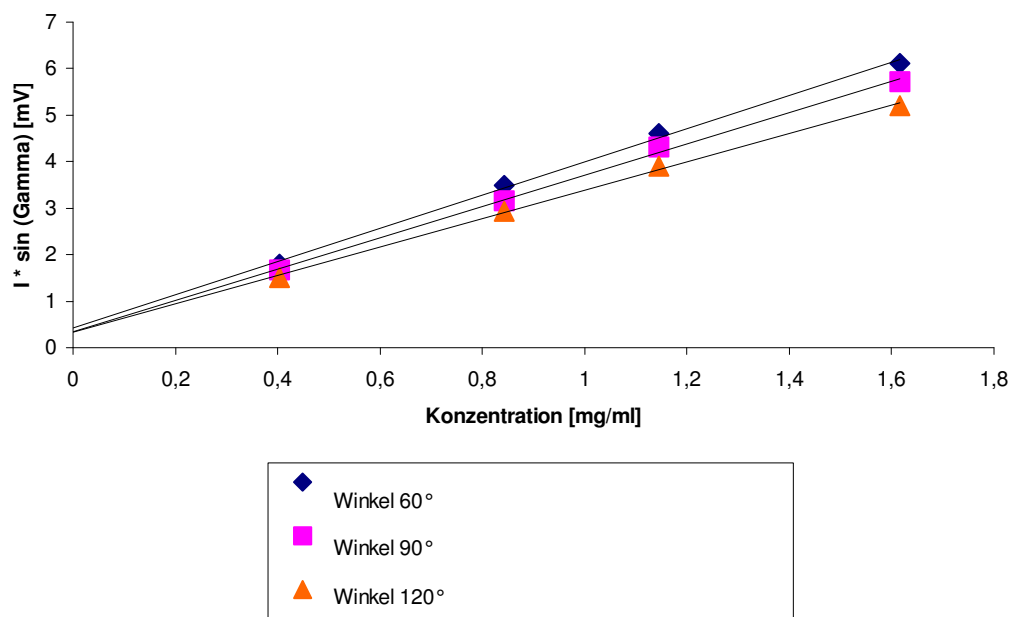


Abbildung 8: Intensitäten über den jeweiligen Konzentrationen zu exemplarischen Winkeln

3.6. Zimm-Plot

Die Auftragungsweise $\frac{Kc}{R(\theta)}$ über $a \cdot c + \sin \frac{\theta^2}{2}$, wobei R , das Rayleigh-Verhältnis, K eine optische, wie in Gleichung (40) definiert und a eine beliebige Konstante, sowie c die Konzentration darstellt, nennt man Zimm-Plot. Diesen Zimm-Plot verwendet man zur Bestimmung des Molekulargewichtes, in diesem Falle von Polysterol. Die Konstante a , welche wir zu $a = 3000$ gewählt haben, dient lediglich der räumlichen Trennung der Messwerte. Da wir bei unseren Messungen linear polarisiertes Laser-Licht verwendeten, vergrößert sich die Konstante K aus Gleichung (40) gemäß [3] um den Faktor 2.

Verbindet man in dem Zimm-Plot nun die Messwerte gleicher Winkel, so erhält man eine Schar paralleler Geraden. Verbindet man analog die Messwerte gleicher Konzentrationen erhält man ebenfalls wieder eine Geradenschar, jedoch mit größerer Steigung.

Man kann diese Geraden gegen $\theta = 0$ und $c = 0$ extrapolieren. Das prinzipielle Aussehen der extrapolierten Geraden zeigt Abbildung 9. Beide Geraden schneiden die Y-Achse bei $\frac{1}{M}$.

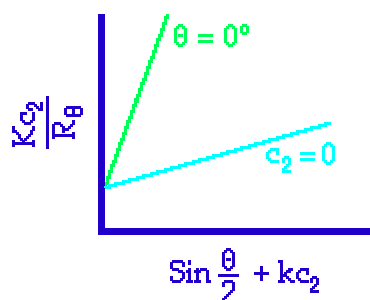


Abbildung 9: Zimm-Plot (aus [7])

Die Steigung der Geraden $\theta = 0$ beträgt wie schon in 1.4 erwähnt $2B$. Aus der Steigung s der Extrapolation gegen $c = 0$ erhält man den Gyrationradius R_G . Denn es gilt:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} = \frac{1}{M} + \underbrace{\frac{1}{M} \frac{16\pi^2 n^2}{3\lambda_0^2} R_G^2}_{\text{Steigung } s} \sin \frac{\theta}{2} + \dots \quad (52)$$

Und hieraus:

$$R_G = \sqrt{3sM} \frac{\lambda_0}{4\pi n} \quad (53)$$

Um den Zimm-Plot anfertigen zu können, benötigen wir noch den Wert $\frac{\partial n}{\partial c}$ in Gleichung (40). Nach [1] gilt:

$$\frac{\partial n}{\partial c} = (0,214 \pm 0,02) \frac{\text{ml}}{\text{g}} \quad (54)$$

Der Brechungsindex von EMK ist ebenfalls in [1] angegeben: $n = 1,3788$

Mit der Avogadrozahl $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$, sowie der Wellenlänge des verwendeten He-Ne-Lasers, welche mit $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ angegeben war, ergibt sich die optische Konstante zu:

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2}{N_A \lambda_0^4} = (3,559 \pm 0,696) \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol} \cdot \text{cm}^2}{\text{g}^2} \quad (55)$$

Das Rayleigh-Verhältnis, wie in Gleichung (42) definiert enthält die Größe I_s , welche die pro Volumenelement dV in das Raumwinkelement $d\Omega = r^2 \sin(\theta) d\theta d\phi$ gestreute Intensität darstellt. Die von uns gemessene Intensität I_M ist allerdings das Integral über das erfasste Streuvolumen und den betreffenden Raumwinkel:

3 VERSUCHSAUSWERTUNG

29

$$I_M = \int_V I_S(\theta) d\Omega dV = \int_V I_S(\theta) r^2 \sin(\theta) d\theta d\phi dV \quad (56)$$

Mit Berücksichtigung der Linsenwirkung der Küvette (Brennweite f) wie in Kapitel 3.5 dargestellt, ergibt sich mit der Näherung

$$d\theta = d\phi = \tan \delta \approx \delta = \frac{d}{2f} = 0,0125 \text{ und } \theta = 90^\circ :$$

$$d\Omega = r^2 \delta^2 \quad (57)$$

Damit ergibt sich:

$$I_M = \int_V I_S(\theta) r^2 \delta^2 dV = \int_{-\frac{e}{2}}^{\frac{e}{2}} I_S(\theta) r^2 \delta^2 \underbrace{\frac{A}{\sin \gamma}}_{dV} de \quad (58)$$

wobei γ der Winkel zwischen Laserstrahl und optischem Aufbau, $e=0,08575\text{cm}$, der Breite des Laserstrahl, welche sich berechnet aus $\tan \delta = \frac{e/2}{f} \approx \delta$ und A die Laserstrahlfläche darstellt. Es ist zu beachten, dass

es sich bei dem Wert für e um eine untere Abschätzung handelt, da eigentlich auch noch ein gewisses Streulicht zu berücksichtigen wäre. Durch Einsetzen der mittleren Intensität ergibt sich aus Gleichung (42):

$$R(\theta) = \frac{4 \cdot (I_M - I_{EMK}) \sin \gamma}{I_0 \delta^2 e \pi} \quad (59)$$

(hier ist γ der Beobachtungswinkel)

Das Ergebnis des Zimm-Plots zeigt Abbildung 10.

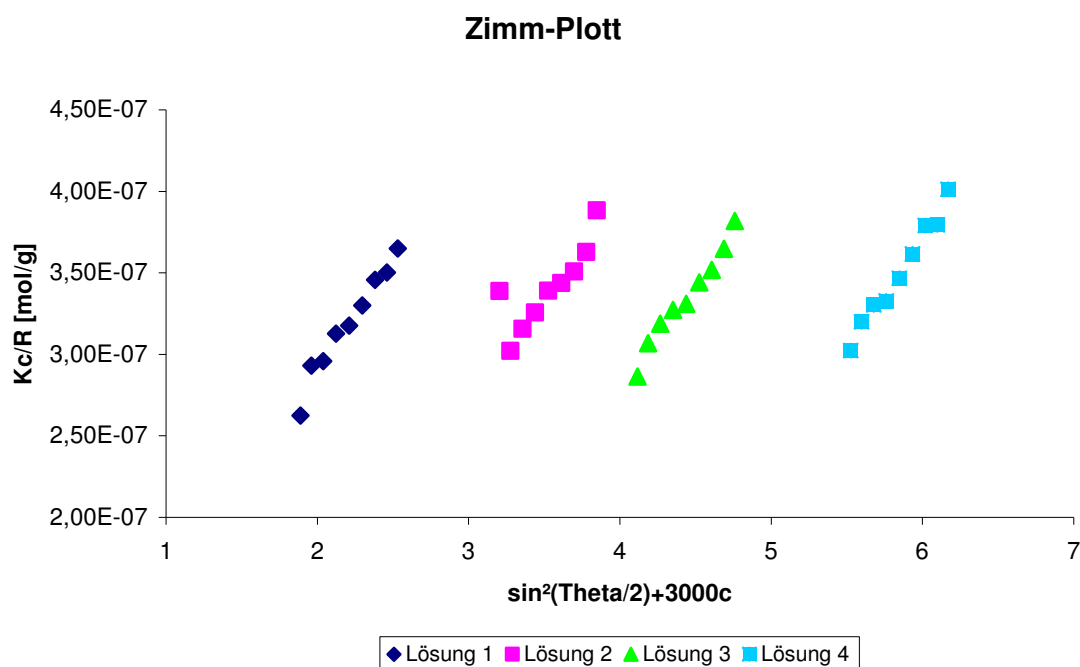


Abbildung 10: Zimm-Plot

Tragen wir nun ebenfalls wieder $\frac{Kc}{R(\theta)}$ über $a \cdot c + \sin \frac{\theta^2}{2}$ für einen konstanten

Winkel auf, so müssten die Verbindungen der Punkte eine Geradenschar darstellen. Dies ist auch sehr schön zu erkennen anhand den Beispielwinkeln 90° und 120° . Siehe hierzu Abbildung 12

Betrachten wir uns nun Abbildung 10 etwas genauer, so fällt auf, dass der erste Messwert (vor allem bei Lösung 2) für den Winkel 50° etwas aus der Reihe tanzt. Dies erkennen wir auch, indem wir die Intensität multipliziert mit dem Sinus des Beobachtungswinkels über dem Sinus des Beobachtungswinkels auftragen. Die Messung des Winkels $\theta = 50^\circ$ der Lösung 2 ist uns leider nicht gelungen:

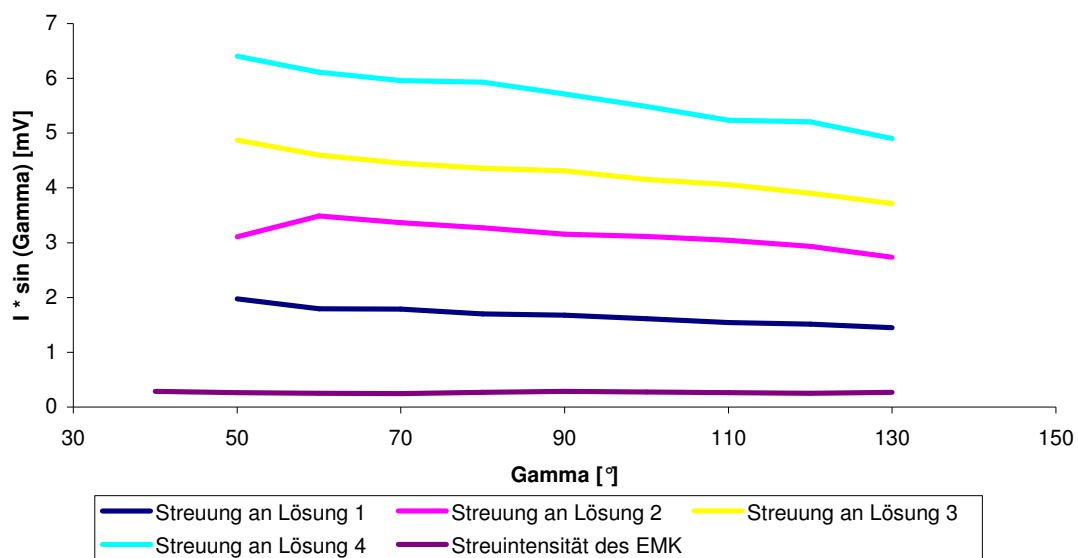


Abbildung 11: Linearer Bereich des Detektors

60°, 90° und 120°

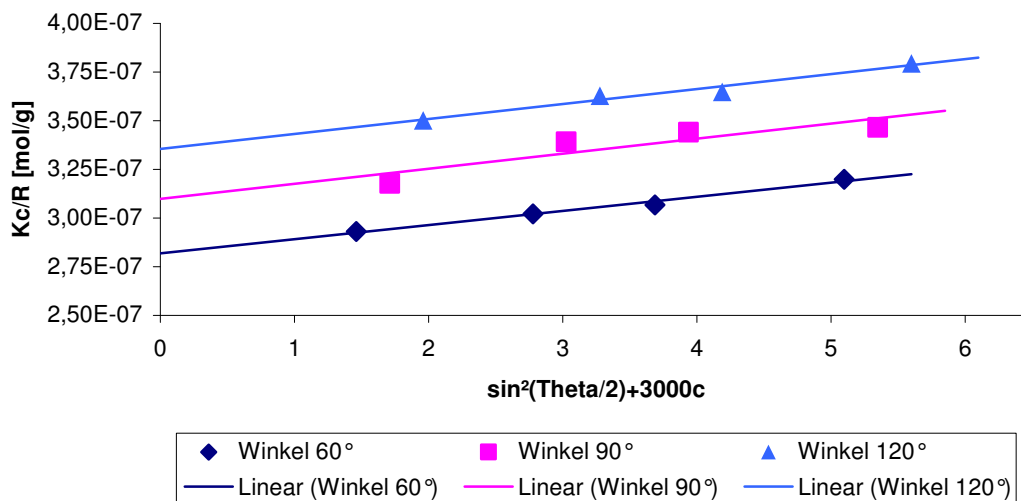


Abbildung 12: Zimm-Plot für konstante Winkel

3 VERSUCHSAUSWERTUNG

32

Verbinden wir nun im Zimm-Plot die Messpunkte für konstante Konzentrationen, so müsste sich ebenfalls wieder eine parallele Geradenschar ergeben. Siehe hierzu Abbildung 13, wobei allerdings der Datenpunkt für den Winkel 50° nicht mehr mit eingezeichnet wurde.

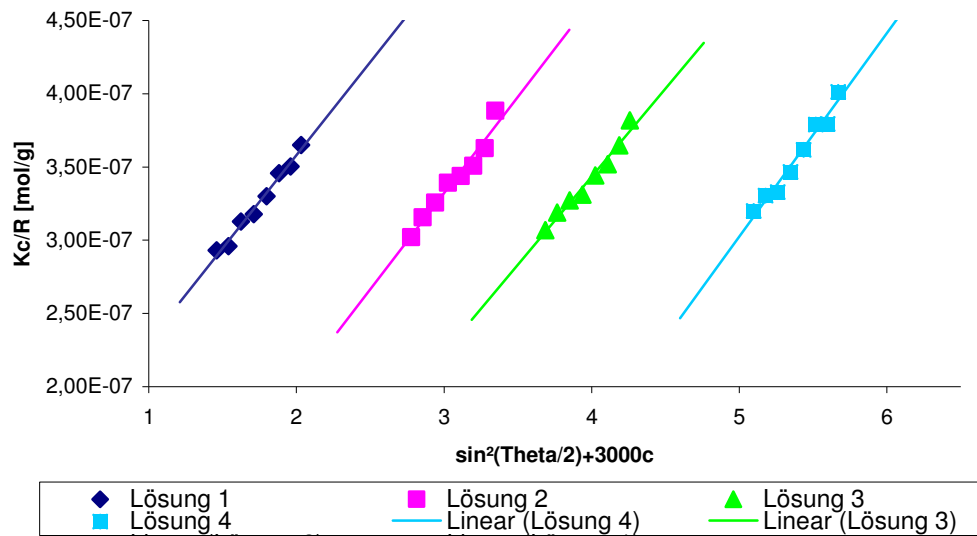


Abbildung 13: Zimm-Plot für konstante Konzentrationen

Extrapolieren wir nun im Zimm-Plot die Werte der Lösungen für einen Beobachtungswinkel gegen 0° und einer Konzentration von 0, so ergibt sich folgende Abbildung 14:

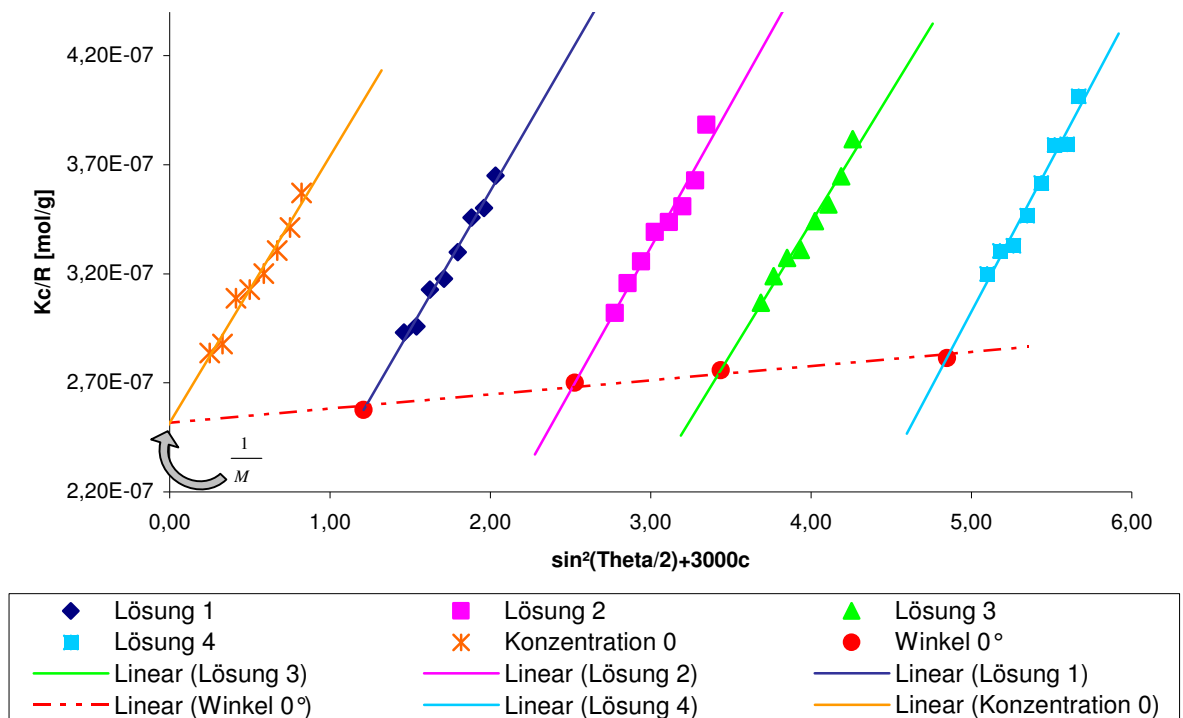


Abbildung 14: Zimm-Plot mit Extrapolationen

Dieselbe Zeichnung, nur formatfüllend befindet sich nochmals auf der letzten Seite des Protokolls.

Man sieht sehr schön, dass sich die Geraden der extrapolierten Werte jeweils bei $x=0$ im selben Punkt der y-Achse schneiden.

Für die Gerade der Extrapolation für $\theta \rightarrow 0$ erhält man einen y-Achsenabschnitt von:

$$2,517 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{g}} = \frac{1}{M} \rightarrow M = 3,97 \cdot 10^6 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (60)$$

Für die Gerade der Extrapolation für $c \rightarrow 0$ erhält man eine Steigung von $s=1,223 \cdot 10^{-7}$. Der y-Achsenabschnitt liegt ebenfalls bei:

$$2,517 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{g}} = \frac{1}{M} \rightarrow M = 3,97 \cdot 10^6 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (61)$$

Ermittelt man aus den gemessenen, bzw. errechneten Daten für M und s den Gyrationradius, so erhält man:

$$R_G = \sqrt{3sM} \frac{\lambda_0}{4\pi n} = 44,1 \text{ nm} \quad (62)$$

3.7. Fehlerdiskussion

Obwohl die gesamte optische Versuchsanordnung relativ sensibel gegenüber Erschütterungen war, sind uns die Messungen recht gut gelungen. Sicherlich sind unsere Ergebnisse mit Fehlern behaftet, welche sowohl durch die experimentellen Gegebenheiten, als auch durch eine ungenaue Bestimmbarkeit, eines zur Auswertung notwendigen Faktors, zu begründen sind. Zu nennen wäre hier die schwankende Laserintensität, aber auch noch ein gewisses Rest-Streulicht, welches leider nicht zu eliminieren war, dürfte sich wohl auf die Ergebnisse ausgewirkt haben.

Ein weiteres Problem, welches wir während der Versuchstage beobachteten, war die schnelle Verdunstung des Lösungsmittels EMK. Schon bei der Herstellung der Lösungen war zu beobachten, dass die Waage eine Abnahme von bis zu 0,05 mg pro Sekunde registrierte.

Trotz all den widrigen Umständen ist in den Zimm-Plot-Abbildungen die theoretische Lage der Geraden sehr gut bestätigt. Ob wir allerdings die Molekülmasse richtig bestimmt haben, können wir nicht überprüfen, da wir es versäumt haben die Herstellerangaben zu notieren.

Nach Rücksprache mit dem Betreuer vermuten wir, dass das verwendete Polysterol eine Molekülmasse von $2,0 \cdot 10^6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ besitzt. Damit liegt unser ermitteltes Ergebnis für die Molekülmasse um ca. den Faktor 2 zu hoch.

Ein Grund dafür ist sicher der verwendete Wert für die Breite des Lichtbündels e . Diese Breite ist nur schwierig zu bestimmen, unser Wert ist nur eine untere Abschätzung. Verwenden wir anstatt 0,8575mm einen Wert von 1,2mm für e , so liegt der Wert für M bei ca. $2,8 \cdot 10^6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

Abschließend bleibt zu sagen, dass die Messungen qualitativ gut gelungen sind, der Zimm-Plot entspricht sehr gut den Erwartungen. Die Bestimmung des Absolutwertes für M ist nicht sehr gut gelungen, ist aber noch akzeptabel, wenn man die o.g. Faktoren berücksichtigt: ungenaue Bestimmung von e und Streulicht, sei es von außen oder durch ungenaue Justierung der Küvette.

Der berechnete Gyrationradius von $R_G = 44,1\text{nm}$ stimmt recht gut mit den Erwartungen überein. So nennt z.B. [3] für Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 1.770.000 g/mol einen Gyrationradius von 43,7nm.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Gerd-Ingo Asbach: Zur Auswertung der Lichtstreuungs-Mesungen, 2003
- [2] G.S. Greschner: Maxwellgleichungen, Band 2: Lichtstreuung an Molekülen
- [3] ???: Chapter 5: Light Scattering
- [4] Tobias Sand, Raymond Hoheisel: Protokoll Lichtstreuung an Lösungen und Suspensionen, 2004
- [5] Wolfgang Demtröder: Experimentalphysik 2, 1999
- [6] H. Vogel: Gerthsen Physik, 1997
- [7] <http://web.umr.edu/~wlf/MW/Zimm.html>

Abschwächfaktoren der Einklappfilter

1.Messung:

Plättchen-Kombination	Laserintensität I_0 [V]	abgeschwächte Intensität I [V]	Abschwächer-Faktor	Größt-fehler
1	9,051	0,891	1,007	0,00617
2	9,041	0,866	1,019	0,00633
3	9,101	0,909	1,000	0,00605
4	9,151	0,879	1,017	0,00623
1+2	9,121	0,083	2,039	0,06046
1+3	9,101	0,089	2,012	0,05703
1+4	9,121	0,085	2,028	0,05908
2+3	9,051	0,085	2,028	0,05946
2+4	8,931	0,082	2,038	0,06162
3+4	9,061	0,086	2,023	0,05871

2.Messung:

Plättchen-Kombination	Laserintensität I_0 [V]	abgeschwächte Intensität I [V]	Abschwächer-Faktor	Größt-fehler
1	9,051	0,891	1,007	0,00616
2	9,041	0,866	1,018	0,00632
3	9,101	0,910	1,000	0,00604
4	9,151	0,880	1,017	0,00623
1+2	9,121	0,084	2,034	0,05985
1+3	9,101	0,089	2,008	0,05648
1+4	9,121	0,086	2,024	0,05849
2+3	9,051	0,086	2,024	0,05887
2+4	8,931	0,083	2,033	0,06099
3+4	9,061	0,087	2,019	0,05814

Messung der Laserintensität:

Kombination	Abschwächungs- faktor	Empfindlichkeit [mV]	Multiplikator	Prozent	abgeschwächte Intensität [mV]
5,0 + 4 Pl	8,83	1	1,0	62	0,62
5,0 + 3 Pl	7,82	1	8,0	57	4,56
5,0 + 2Pl	6,80	10	6,0	74	44,4
4,6 + 4Pl	8,43	1	2,0	68	1,36
4,6 + 3Pl	7,42	10	1,5	78	11,7
4,6 + 2Pl	6,40	100	1,3	88	114,4
4,3 + 4Pl	8,21	1	3,0	66	1,98
4,3 + 3Pl	7,20	10	2,0	88	17,6
4,0 + 4Pl	7,89	1	6,0	71	4,26
4,0 + 3Pl	6,87	10	6,0	66	39,6
3,6 + 4Pl	7,54	10	1,5	62	9,3
3,6 + 3 Pl	6,53	100	1,3	69	89,7

