

Lichtstreuung

Seminar zu Weiche Materie

WS 2007/2008

Bernhard Mayer

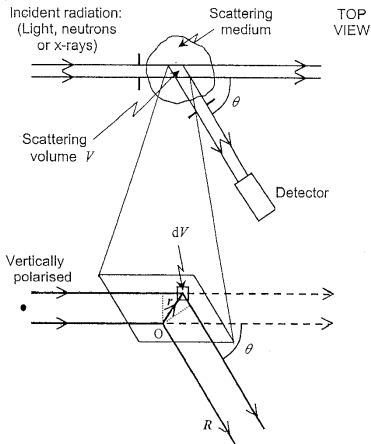
Fachbereich Physik
Universität Konstanz

14. Dezember 2007

Inhaltsverzeichnis

- 1 Grundlagen
- 2 Statische Lichtstreuung
 - Grundlegende Theorie der Lichtstreuung
 - BORN-Näherung
 - Diskrete Streuobjekte
 - Verdünnte Systeme
 - Beispiel: Formfaktor einer homogenen Kugel
 - Konzentrierte Systeme
- 3 Dynamische Lichtstreuung
 - Einführung
 - Siegert-Relation und dynamischer Strukturfaktor
 - Berechnung des Strukturfaktors für unabhängige Teilchen
- 4 Zusammenfassung

Schematischer Aufbau eines Streuexperimentes

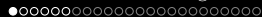


- Bereich der Probe, der sowohl vom Laser beleuchtet, als auch vom Detektor "gesehen" wird, ist das **Streuvolume**
- Winkel θ ist der **Streuwinkel**

Abb. aus LINDER, ZEMB: *Neutrons, X-Rays and Light*

Einführung

- **Streuung wird verursacht durch Fluktuationen im Medium**
- Fluktuationen hängen mit Schwankungen der Dichte oder Temperatur des Streumaterials zusammen
⇒ Kolloides Teilchen streut Licht, wenn sich Brechungsindex von dem der Flüssigkeit, in der es gelöst ist, unterscheidet
- **Statische Lichtstreuung**
Messung der Winkelabhängigkeit der durchschnittlich gestreuten Intensität
- **Dynamische Lichtstreuung**
Messung der Zeitabhängigkeit der Fluktuationen im gestreuten Licht



Grundlegende Theorie der Lichtstreuung

- Suspension wird als Medium ohne freie Ladungen und Ströme angenommen
- Berechnung folgt aus MAXWELL-Gleichungen

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 0 \quad (1)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0 \quad (2)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}} = i\omega\mathbf{B} \quad (3)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \dot{\mathbf{D}} = -i\omega\mathbf{D} \quad (4)$$

- Betrachten nicht-magnetisches System:

$$\mu_r = 1 \Rightarrow \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$$

- Zusammenhang zwischen diel. Verschiebung und el. Feld:

$$\mathbf{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E}$$



Grundlegende Theorie der Lichtstreuung

- Gl. (8) lässt sich mit dem HERTZ-Vektor Π umschreiben

$$\mathbf{D}_s = \text{rot rot } \Pi$$

- Es folgt:

$$\nabla^2 \Pi + k^2 \Pi = -\epsilon_0 \delta_{\underline{\underline{\epsilon_r}}} \mathbf{E} \quad (9)$$

- Dies ist eine inhomogene HELMHOLTZ-Gleichung. Sie kann gelöst werden zu:

$$\Pi(\mathbf{r}) = -\epsilon_0 \int d^3 \mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta_{\underline{\underline{\epsilon_r}}} \mathbf{E}(\mathbf{r}') \quad (10)$$

mit der Greenfunktion

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \exp\{\pm ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\} \quad (11)$$

↔ *Helmholtz-Gl.*

Grundlegende Theorie der Lichtstreuung

- Müssen rot nur auf \mathbf{R} -abhängige Terme anwenden, daher definiere $\int \dots = \mathbf{a}$. Weiterhin sei $R \gg 1$

$$\text{rot rot} \left(\frac{1}{4\pi R} \exp\{ikR\} \mathbf{a} \right) \approx -\frac{1}{4\pi R} \exp\{ikR\} \mathbf{k}_f \times (\mathbf{k}_f \times \mathbf{a})$$

Grundlegende Theorie der Lichtstreuung

- Müssen rot nur auf \mathbf{R} -abhängige Terme anwenden, daher definiere $\int \dots = \mathbf{a}$. Weiterhin sei $R \gg 1$

$$\text{rot rot} \left(\frac{1}{4\pi R} \exp\{ikR\} \mathbf{a} \right) \approx -\frac{1}{4\pi R} \exp\{ikR\} \mathbf{k}_f \times (\mathbf{k}_f \times \mathbf{a})$$

Es ergibt sich für das gestreute Feld:

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi R} \exp\{ikR\} k^2 \int d^3r' \exp\{i\mathbf{k}_f \mathbf{r}'\} \cdot \left[\mathbf{k}_f^0 \times \left(\mathbf{k}_f^0 \times \frac{1}{\epsilon_{r0}} \delta \underline{\epsilon}'_r \mathbf{E}(\mathbf{r}') \right) \right] \quad (13)$$

- Streufeld ist Produkt von einer sphärischen Welle und einer winkelabhängigen Amplitude
- Mit $k = \frac{\omega}{c}$ ergibt sich eine ω^2 -Abhängigkeit beim Streufeld und somit eine ω^4 -Abhängigkeit bei der Intensität \Rightarrow RAYLEIGH-Streuung

BORN-Näherung

- Bei Lösung von \mathbf{E}_s steht das gesamte \mathbf{E} -Feld unter dem Integral
⇒ Integralgleichung des gestreuten Feldes

BORN-Näherung

- Bei Lösung von \mathbf{E}_s steht das gesamte \mathbf{E} -Feld unter dem Integral
⇒ Integralgleichung des gestreuten Feldes
- **BORN-Näherung:**
Betrachten nur Einfachstreuung, Mehrfachstreuung wird vernachlässigt
⇒ Streuung der kolloiden Suspension muss schwach sein
- Damit kann \mathbf{E} -Feld unter Integral geschrieben werden als:

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = E_0 \mathbf{n}_i \exp\{i(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega t)\}$$

mit \mathbf{n}_i Einheitsvektor in Richtung der Polarisation des einfallenden Feldes

BORN-Näherung

- Annahme: Phase ändert sich um gleichen Wert bei Streuung an kolloidem Teilchen wie wenn es durch Medium hindurch geht
- Phasenänderung bei Teilchen mit Durchmesser σ und Brechungsindex n_p wird beschrieben durch

$$k_\sigma = 2\pi \frac{n_p}{\lambda_0}$$

mit λ_0 Vakuumwellenlänge. Ebenso für Lösung mit Brechungsindex n_l :

$$k_\sigma = 2\pi \frac{n_l}{\lambda_0}$$

BORN-Näherung

- Annahme: Phase ändert sich um gleichen Wert bei Streuung an kolloidem Teilchen wie wenn es durch Medium hindurch geht
- Phasenänderung bei Teilchen mit Durchmesser σ und Brechungsindex n_p wird beschrieben durch

$$k_\sigma = 2\pi \frac{n_p}{\lambda_0}$$

mit λ_0 Vakuumwellenlänge. Ebenso für Lösung mit Brechungsindex n_l :

$$k_\sigma = 2\pi \frac{n_l}{\lambda_0}$$

- Unterschied der Phasenänderung muss klein gegen 1 sein. Definiere Wellenlänge in der Lösung zu $\lambda = \lambda_0/n_l$

$$2\pi \frac{\sigma}{\lambda} \left(\frac{n_p}{n_l} - 1 \right) \ll 1$$

Diese Ungleichung führt auf die **RAYLEIGH-GANS-DEBYE-Beziehung**

BORN-Näherung

- Mit diesen Näherungen lässt sich Gl. (13) umformen zu

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) = E_0 \frac{1}{4\pi R} \exp\{i(kR - \omega t)\} k^2 \int d^3 \mathbf{r} \cdot \left[\mathbf{k}_f^0 \times \left(\mathbf{k}_f^0 \times \frac{1}{\epsilon_{r0}} \delta \underline{\underline{\epsilon}}_r(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}_i \right) \right] \exp\{-i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i)\mathbf{r}\} \quad (14)$$

BORN-Näherung

- Mit diesen Näherungen lässt sich Gl. (13) umformen zu

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) = E_0 \frac{1}{4\pi R} \exp\{i(kR - \omega t)\} k^2 \int d^3 \mathbf{r} \cdot \left[\mathbf{k}_f^0 \times \left(\mathbf{k}_f^0 \times \frac{1}{\epsilon_{r0}} \delta \underline{\underline{\epsilon}}_r(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}_i \right) \right] \exp\{-i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \mathbf{r}\} \quad (14)$$

- Differenz zwischen einfallendem und gestreutem Vektor ist **Streuvektor**

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$$

- Der Betrag des Streuvektors berechnet sich zu

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

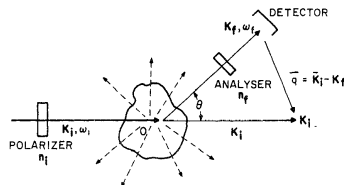


Abb. aus BERNE, PECORA *Dynamic Light Scattering*

BORN-Näherung

- In Streuexperiment beschreiben Einfallswellenvektor die Streuebene

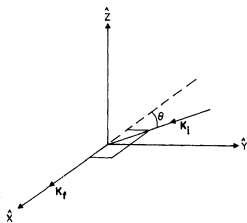


Abb. aus BERNE, PECORA *Dynamic Light Scattering*

BORN-Näherung

- In Streuexperiment beschreiben Einfallswellenvektor die Streuebene

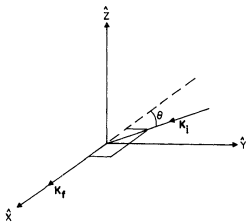


Abb. aus BERNE, PECORA *Dynamic Light Scattering*

- Wir betrachten im Folgenden Komponente des Streufeldes entlang einer Richtung \mathbf{n}_f

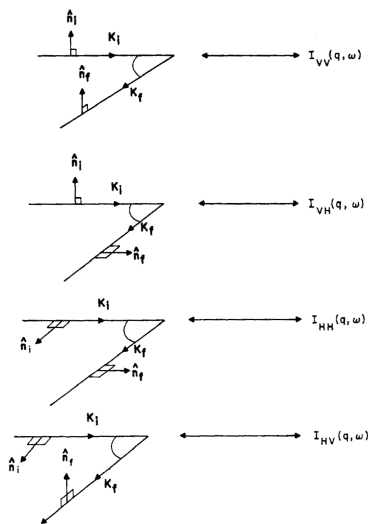


Abb. aus BERNE, PECORA *Dynamic Light Scattering*

BORN-Näherung

- Damit folgt:

$$E_s(\mathbf{R}, t) = \mathbf{n}_f \cdot \mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) = E_0 \frac{1}{4\pi R} \exp\{i(kR - \omega t)\} k^2 \cdot \int d^3\mathbf{r} \delta\epsilon_{if}(\mathbf{r}, t) \exp\{-i\mathbf{q}\mathbf{r}\} \quad (15)$$

mit

$$\delta\epsilon_{if}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{n}_f \cdot \frac{1}{\epsilon_{r0}} \underline{\underline{\epsilon_r}}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}_i \quad (16)$$

BORN-Näherung

- Fluktuationen entstehen durch Präsenz der kolloiden Teilchen und durch Fluktuationen innerhalb der Lösung
- In Abhängigkeit von der Position \mathbf{r} nimmt $\delta\epsilon_{if}$ die Werte an:

$$\delta\epsilon_{if}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\epsilon_{r0}} \begin{cases} \epsilon_p(\mathbf{r}, t) - \epsilon_{r0} & \text{innerhalb der Teilchen} \\ \epsilon_l(\mathbf{r}, t) - \epsilon_{r0} & \text{innerhalb der Lösung} \end{cases}$$

BORN-Näherung

- Fluktuationen entstehen durch Präsenz der kolloiden Teilchen und durch Fluktuationen innerhalb der Lösung
- In Abhängigkeit von der Position \mathbf{r} nimmt $\delta\epsilon_{if}$ die Werte an:

$$\delta\epsilon_{if}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\epsilon_{r0}} \begin{cases} \epsilon_p(\mathbf{r}, t) - \epsilon_{r0} & \text{innerhalb der Teilchen} \\ \epsilon_l(\mathbf{r}, t) - \epsilon_{r0} & \text{innerhalb der Lösung} \end{cases}$$

- Fluktuationen der diel. Konstanten in der Lösung führen zu BRILLOUIN- und RAYLEIGH-Streuung
- Streuintensitäten aufgrund dieser Effekte sind fast immer klein gegen $\epsilon_p(\mathbf{r}, t) - \epsilon_l$

BORN-Näherung

Es ergibt sich für das Streufeld:

$$E_s(\mathbf{q}, t) = \frac{E_0}{4\pi R} \exp\{i(kR - \omega t)\} k^2 \int d^3\mathbf{r} \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \exp\{-i\mathbf{q}\mathbf{r}\} \quad (17)$$

mit

$$\delta\epsilon(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\epsilon_{r0}} (\epsilon_p(\mathbf{r}, t) - \epsilon_l) \quad (18)$$

BORN-Näherung

Es ergibt sich für das Streufeld:

$$E_s(\mathbf{q}, t) = \frac{E_0}{4\pi R} \exp\{i(kR - \omega t)\} k^2 \int d^3\mathbf{r} \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \exp\{-i\mathbf{q}\mathbf{r}\} \quad (17)$$

mit

$$\delta\epsilon(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\epsilon_{r0}} (\epsilon_p(\mathbf{r}, t) - \epsilon_l) \quad (18)$$

- In homogenem Medium keine Streuung möglich
- Gestreutes Feld wird in Abhängigkeit von \mathbf{q} angegeben

Diskrete Streuobjekte

- Das Integral in Gl. (17) hat Beiträge von N Teilchen im Streuvolumen
- Definiere

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_j + \mathbf{r}_j$$

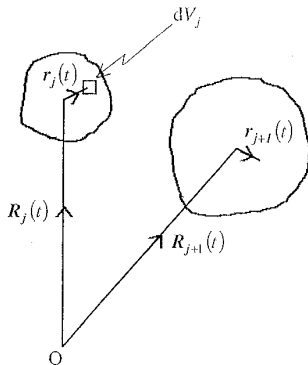


Abb. aus LINDER, ZEMB: *Neutrons, X-Rays and Light*

Diskrete Streuobjekte

- Damit wird Gl. (17) zu:

$$E_s(\mathbf{q}, t) = \frac{E_0}{R} \exp\{i(kR - \omega t)\} \sum_{j=1}^N \exp\{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j\} \frac{k^2}{4\pi} \int_{V_j} d^3\mathbf{r}_j \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \exp\{-\mathbf{q}\mathbf{r}_j\}$$

- Der Anteil

$$b_j(\mathbf{q}, t) = \frac{k^2}{4\pi} \int_{V_j} d^3\mathbf{r}_j \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \exp\{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j\} \quad (19)$$

wird als **Streuamplitude** des j-ten Teilchen bezeichnet.

Diskrete Streuobjekte

- Damit wird Gl. (17) zu:

$$E_s(\mathbf{q}, t) = \frac{E_0}{R} \exp\{i(kR - \omega t)\} \sum_{j=1}^N \exp\{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j\} \frac{k^2}{4\pi} \int_{V_j} d^3\mathbf{r}_j \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \exp\{-\mathbf{q}\mathbf{r}_j\}$$

- Der Anteil

$$b_j(\mathbf{q}, t) = \frac{k^2}{4\pi} \int_{V_j} d^3\mathbf{r}_j \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \exp\{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j\} \quad (19)$$

wird als **Streuamplitude** des j-ten Teilchen bezeichnet.

Es folgt:

$$E_s(\mathbf{q}, t) = \frac{E_0}{R} \exp\{i(kR - \omega t)\} \sum_{j=1}^N b_j(\mathbf{q}, t) \exp\{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j\} \quad (20)$$

- Das gestreute Feld ist die Summe der Felder gestreut an den individuellen Teilchen

Diskrete Streuobjekte

- Wollen Intensität anstelle des gestreuten Feldes messen
- Zusammenhang zwischen Intensität und Feld:

$$I(\mathbf{q}, t) = |E(\mathbf{q}, t)|^2$$

Damit ergibt sich aus Gl. (20):

$$I_s(\mathbf{q}, t) = \frac{E_0^2}{R^2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(\mathbf{q}, t) b_k^*(\mathbf{q}, t) \exp\{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_k(t))\} \quad (21)$$

Diskrete Streuobjekte

- Wollen Intensität anstelle des gestreuten Feldes messen
- Zusammenhang zwischen Intensität und Feld:

$$I(\mathbf{q}, t) = |E(\mathbf{q}, t)|^2$$

Damit ergibt sich aus Gl. (20):

$$I_s(\mathbf{q}, t) = \frac{E_0^2}{R^2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(\mathbf{q}, t) b_k^*(\mathbf{q}, t) \exp\{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_k(t))\} \quad (21)$$

- Für ergodische Systeme kann Zeitmittel durch Gesamtheitsmittel ersetzt werden:

$$\langle I_s(\mathbf{q}, t) \rangle = \frac{E_0^2}{R^2} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(\mathbf{q}) b_k^*(\mathbf{q}) \exp\{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)\} \right\rangle \quad (22)$$

Verdünnte Systeme

- In verdünnten Systemen sind Teilchen weit von einander entfernt und verhalten sich unkorreliert

$$\langle I_s(q) \rangle = \sum_{j=1}^N \langle |b_j(\mathbf{q})|^2 \rangle + \sum_{j \neq k} \sum_{k=1}^N \langle b_j(\mathbf{q}) \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j\} \rangle \langle b_k^*(\mathbf{q}) \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_k\} \rangle$$

Verdünnte Systeme

- In verdünnten Systemen sind Teilchen weit von einander entfernt und verhalten sich unkorreliert

$$\langle I_s(q) \rangle = \sum_{j=1}^N \langle |b_j(\mathbf{q})|^2 \rangle + \sum_{j \neq k=1}^N \sum_{k=1}^N \langle b_j(\mathbf{q}) \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j\} \rangle \langle b_k^*(\mathbf{q}) \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_k\} \rangle$$

- Teilchen j kann über die Zeit jede Position in der Lösung unabhängig von den anderen Teilchen einnehmen

$$\langle I_s(q) \rangle = \sum_{j=1}^N \langle |b_j(\mathbf{q})|^2 \rangle$$

- Eine Messung liefert Informationen über Größe, Struktur und Form der Teilchen
- Bei gleichen Teilchen folgt:

$$\langle I_s(q) \rangle = N \langle |b(\mathbf{q})|^2 \rangle$$

Verdünnte Systeme

- Vorherige Gleichung kann umgeschrieben werden zu:

$$\langle I_s(q) \rangle = N \langle |b(0)|^2 \rangle P(q) \quad \text{mit} \quad P(q) = \frac{\langle |b(\mathbf{q})|^2 \rangle}{\langle |b(0)|^2 \rangle}$$

- $P(q)$ ist der **Formfaktor** und gibt Informationen über die Struktur der einzelnen Teilchen
- $\langle |b(0)|^2 \rangle$ ist der **Kontrast** und beschreibt wie stark die Strahlung an das streuende Medium ankoppelt

$$b(0) \propto \frac{1}{n_0} (n_p - n_l) V_p$$

Beispiel: Formfaktor einer homogenen Kugel

- Für homogenes kugelförmiges Teilchen folgt aus Gl. (19)

$$b(\mathbf{q}) = \frac{k^2}{4\pi} \delta\epsilon \int_{\text{Kugel}} \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} d^3\mathbf{r}$$

- Die Lösung ist gegeben durch

$$b(q) = \frac{k^2}{4\pi} \delta\epsilon \frac{4\pi}{3} R^3 \frac{3}{(qR)^3} (\sin qR - qR \cos qR)$$

Beispiel: Formfaktor einer homogenen Kugel

- Für homogenes kugelförmiges Teilchen folgt aus Gl. (19)

$$b(\mathbf{q}) = \frac{k^2}{4\pi} \delta\epsilon \int_{\text{Kugel}} \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} d^3\mathbf{r}$$

- Die Lösung ist gegeben durch

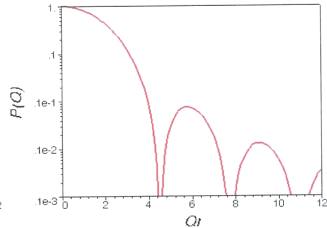
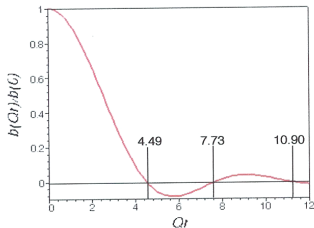
$$b(q) = \frac{k^2}{4\pi} \delta\epsilon \frac{4\pi}{3} R^3 \frac{3}{(qR)^3} (\sin qR - qR \cos qR)$$

- Damit erhalten wir den Formfaktor einer homogenen Kugel

$$P(q) = \left[\frac{3}{(qR)^3} (\sin qR - qR \cos qR) \right]^2$$

mit Nullstellen bei $\tan qR = qR = 4.49, 7.73, \dots$

Beispiel: Formfaktor einer homogenen Kugel



Konzentrierte Systeme

- Die durchschnittlich gestreute Intensität ist aus Gl. (22) bekannt:

$$\langle I_s(\mathbf{q}, t) \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(\mathbf{q}) b_k^*(\mathbf{q}) \exp\{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)\} \right\rangle$$

Konzentrierte Systeme

- Die durchschnittlich gestreute Intensität ist aus Gl. (22) bekannt:

$$\langle I_s(\mathbf{q}, t) \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(\mathbf{q}) b_k^*(\mathbf{q}) \exp\{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)\} \right\rangle$$

- Annahme: alle Teilchen sind identische homogene Kugeln $b_j(\mathbf{q}) = b(q)$

$$\langle I_s(\mathbf{q}, t) \rangle = b^2(q) \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \exp\{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)\} \rangle = Nb^2(0)P(q)S(q) \quad (23)$$

- $S(q)$ ist der **Strukturfaktor**, definiert als:

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \exp\{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)\} \rangle \quad (24)$$

Konzentrierte Systeme

- $Nb^2(0)P(q)$ beschreibt Streuung von N unkorrelierten Teilchen
- Der Strukturfaktor beschreibt die Modifikation der Intensität durch räumliche Korrelation

Konzentrierte Systeme

- $Nb^2(0)P(q)$ beschreibt Streuung von N unkorrelierten Teilchen
- Der Strukturfaktor beschreibt die Modifikation der Intensität durch räumliche Korrelation
- Räumliche Korrelationen lassen sich in konzentrierten Systemen gut mit Hilfe der **Paarverteilungsfunktion** beschreiben
- Zusammenhang zwischen Strukturfaktor und Paarverteilungsfunktion:

$$S(q) = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \int_0^\infty [g(R) - 1] R^2 \frac{\sin qR}{qR} dR \quad (25)$$

und durch Fouriertransformation

$$g(R) = 1 + \frac{1}{2\pi^2} \frac{V}{N} \int_0^\infty [S(q) - 1] q^2 \frac{\sin qR}{qR} dq \quad (26)$$



Konzentrierte Systeme

- Betrachte zuerst verdünntes System, so dass $S(q) = 1$. Damit

$$\langle I_s(q) \rangle_{\text{dil}} = N_{\text{dil}} b^2(0) P(q)$$

- Betrachte dann konzentriertes System

$$\langle I_s(q) \rangle_{\text{conc}} = N_{\text{conc}} b^2(0) P(q) S(q)$$

- Strukturfaktor ergibt sich aus dem Verhältnis dieser beiden Messungen

$$S(q) = \frac{\langle I_S(q) \rangle_{\text{conc}}}{\langle I_S(q) \rangle_{\text{dil}}} \frac{N_{\text{dil}}}{N_{\text{conc}}}$$

Konzentrierte Systeme

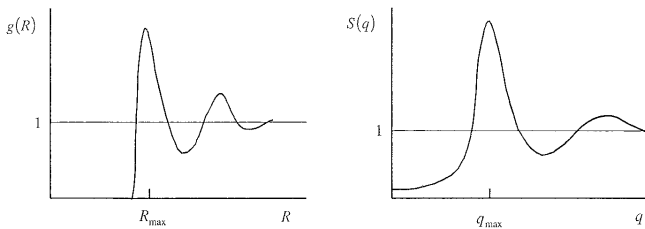


Abb. aus LINDER, ZEMB: *Neutrons, X-Rays and Light*

Einführung in die Dynamische Lichtstreuung

- Betrachten eine Suspension kolloider Teilchen, die mit kohärentem Licht bestrahlt werden
- Im Fernfeld lassen sich zu jedem Zeitpunkt Punkte höherer und niedrigerer Intensität beobachten
- Dies nennt man ein **Speckle-Muster**
- Das Speckle ändert sich zeitlich auf Grund von BROWN'scher Bewegung der Teilchen

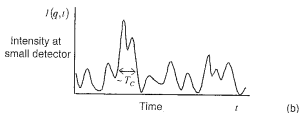
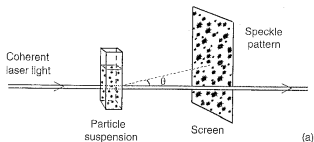


Abb. aus LINDER, ZEMB: *Neutrons, X-Rays and Light*

Einführung in die Dynamische Lichtstreuung

- Mit Hilfe der **Zeit-Autokorrelationsfunktion** kann man bei der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) Information aus der fluktuierenden Intensität gewinnen

$$\langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt I(\mathbf{q}, t)I(\mathbf{q}, t + \tau)$$

Einführung in die Dynamische Lichtstreuung

- Mit Hilfe der **Zeit-Autokorrelationsfunktion** kann man bei der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) Information aus der fluktuierenden Intensität gewinnen

$$\langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt I(\mathbf{q}, t)I(\mathbf{q}, t + \tau)$$

- Dabei gibt es zwei Grenzwerte:
 - Bei keiner Zeitverschiebung des zweiten Signals zum ersten ($\tau = 0$)

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle = \langle I^2(\mathbf{q}) \rangle$$

- Bei großer Zeitverschiebung ($\tau \rightarrow \infty$)

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle = \langle I(\mathbf{q}, 0) \rangle \langle I(\mathbf{q}, \tau) \rangle = \langle I(\mathbf{q}) \rangle^2$$

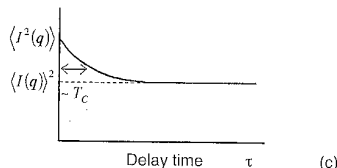


Abb. aus LINDER, ZEMB: *Neutrons, X-Rays and Light*

Siegert-Relation und dynamischer Strukturfaktor

- Um die Eigenschaften des fluktuierenden Streufeldes zu untersuchen, greifen wir auf Gl. (20) zurück

$$E_s(\mathbf{q}, t) = \frac{E_0}{R} \exp\{i(kR - \omega t)\} \sum_{j=1}^N b_j(\mathbf{q}, t) \exp\{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j\}$$

- Vorfaktor fällt durch Normierung weg. \mathbf{R}_j ist GAUSS-verteilte Zufallsvariable ¹.

¹ siehe Vortrag von Simon Schnyder

Siegert-Relation und dynamischer Strukturfaktor

- Um die Eigenschaften des fluktuierenden Streufeldes zu untersuchen, greifen wir auf Gl. (20) zurück

$$E_s(\mathbf{q}, t) = \frac{E_0}{R} \exp\{i(kR - \omega t)\} \sum_{j=1}^N b_j(\mathbf{q}, t) \exp\{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j\}$$

- Vorfaktor fällt durch Normierung weg. \mathbf{R}_j ist GAUSS-verteilte Zufallsvariable ¹. Es folgt:

$$E_s(\mathbf{q}, t) = \sum_{i=1}^N \exp\{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j(t)\} \quad (27)$$

- Bei Photonen-Korrelations-Experiment wird normierte **Intensitätskorrelationsfunktion** bestimmt

$$g^{(2)}(q, \tau) = \frac{\langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle}{\langle I(\mathbf{q}) \rangle^2} \quad (28)$$

¹ siehe Vortrag von Simon Schnyder

Siegert-Relation und dynamischer Strukturfaktor

- Wir betrachten den Nenner aus Gl. (28)

$$\langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle = \langle |E_s(\mathbf{q}, 0)|^2 |E_s(\mathbf{q}, \tau)|^2 \rangle$$

- Hier unterscheiden wir zwei Fälle:
 - ① Für nicht wechselwirkende Kolloidteilchen ist E_s Funktion der GAUSS-verteilten Zufallsvariablen \mathbf{R}_j und daher selbst GAUSS-verteilt.

² siehe Vortrag von Simon Schnyder

Siegert-Relation und dynamischer Strukturfaktor

- Wir betrachten den Nenner aus Gl. (28)

$$\langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle = \langle |E_s(\mathbf{q}, 0)|^2 |E_s(\mathbf{q}, \tau)|^2 \rangle$$

- Hier unterscheiden wir zwei Fälle:
 - 1 Für nicht wechselwirkende Kolloidteilchen ist E_s Funktion der GAUSS-verteilten Zufallsvariablen \mathbf{R}_j und daher selbst GAUSS-verteilt.
 - 2 Für wechselwirkende Kolloide betrachten wir Subvolumina des Streuvolumens

$$E_s = \sum_n E_n^{(s)}$$

² siehe Vortrag von Simon Schnyder

Siegert-Relation und dynamischer Strukturfaktor

- Wir betrachten den Nenner aus Gl. (28)

$$\langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle = \langle |E_s(\mathbf{q}, 0)|^2 |E_s(\mathbf{q}, \tau)|^2 \rangle$$

- Hier unterscheiden wir zwei Fälle:
 - Für nicht wechselwirkende Kolloidteilchen ist E_s Funktion der GAUSS-verteilten Zufallsvariablen \mathbf{R}_j und daher selbst GAUSS-verteilt.
 - Für wechselwirkende Kolloide betrachten wir Subvolumina des Streuvolumens

$$E_s = \sum_n E_n^{(s)}$$

Wähle Subvolumina so, dass Bewegungen in einem, unabhängig von Bewegungen in den anderen sind. Damit ist E_s Summe unabhängiger Zufallsvariablen und nach dem zentralen Grenzwertsatz ² GAUSS-verteilt.

² siehe Vortrag von Simon Schnyder

Siegert-Relation und dynamischer Strukturfaktor

- Daher ist E_s GAUSS-verteilte Zufallsvariable und

$$\langle I(q, 0)I(q, \tau) \rangle = \langle E_s^*(q, 0)E_s(q, 0)E_s^*(q, \tau)E_s(q, \tau) \rangle$$

ist viertes Moment der GAUSS-Verteilung.

Siegert-Relation und dynamischer Strukturfaktor

- Daher ist E_s GAUSS-verteilte Zufallsvariable und

$$\langle I(q, 0)I(q, \tau) \rangle = \langle E_s^*(q, 0)E_s(q, 0)E_s^*(q, \tau)E_s(q, \tau) \rangle$$

ist viertes Moment der GAUSS-Verteilung.

- Das vierte Moment kann vollständig durch zwei Momente beschrieben werden:

$$\langle X_p X_q X_r X_s \rangle = \langle X_p X_q \rangle \langle X_r X_s \rangle + \langle X_p X_r \rangle \langle X_q X_s \rangle + \langle X_p X_s \rangle \langle X_q X_r \rangle$$

Siegert-Relation und dynamischer Strukturfaktor

- Daher ist E_s GAUSS-verteilte Zufallsvariable und

$$\langle I(q, 0)I(q, \tau) \rangle = \langle E_s^*(q, 0)E_s(q, 0)E_s^*(q, \tau)E_s(q, \tau) \rangle$$

ist viertes Moment der GAUSS-Verteilung.

- Das vierte Moment kann vollständig durch zwei Momente beschrieben werden:

$$\langle X_p X_q X_r X_s \rangle = \langle X_p X_q \rangle \langle X_r X_s \rangle + \langle X_p X_r \rangle \langle X_q X_s \rangle + \langle X_p X_s \rangle \langle X_q X_r \rangle$$

- Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle I(q, 0)I(q, \tau) \rangle &= \langle |E_s(q, 0)|^2 \rangle \langle |E_s(q, \tau)|^2 \rangle \\ &\quad + \langle E_s^*(q, 0)E_s^*(q, \tau) \rangle \langle E_s(q, 0)E_s(q, \tau) \rangle \\ &\quad + \langle E_s^*(q, 0)E_s(q, \tau) \rangle \langle E_s(q, 0)E_s^*(q, \tau) \rangle \end{aligned}$$

Siegert-Relation und dynamischer Strukturfaktor

- Erste Zeile liefert:

$$\langle |E_s(q, 0)|^2 \rangle \langle |E_s(q, \tau)|^2 \rangle = \langle I(q, 0) \rangle \langle I(q, \tau) \rangle = \langle I(q) \rangle^2$$

da gemittelte Streuintensität für Gleichgewichtssystem unabhängig ist

Siegert-Relation und dynamischer Strukturfaktor

- Erste Zeile liefert:

$$\langle |E_s(q, 0)|^2 \rangle \langle |E_s(q, \tau)|^2 \rangle = \langle I(q, 0) \rangle \langle I(q, \tau) \rangle = \langle I(q) \rangle^2$$

da gemittelte Streuintensität für Gleichgewichtssystem unabhängig ist

- Zweite Zeile liefert:

$$\langle E_s^*(q, 0) E_s^*(q, \tau) \rangle = \sum_{j,k} \langle \exp\{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_j(0) + \mathbf{R}_k(\tau))\} \rangle = 0$$

für ein translationsinvariantes Gleichgewichtssystem

Siegert-Relation und dynamischer Strukturfaktor

- Erste Zeile liefert:

$$\langle |E_s(q, 0)|^2 \rangle \langle |E_s(q, \tau)|^2 \rangle = \langle I(q, 0) \rangle \langle I(q, \tau) \rangle = \langle I(q) \rangle^2$$

da gemittelte Streuintensität für Gleichgewichtssystem unabhängig ist

- Zweite Zeile liefert:

$$\langle E_s^*(q, 0) E_s^*(q, \tau) \rangle = \sum_{j,k} \langle \exp\{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_j(0) + \mathbf{R}_k(\tau))\} \rangle = 0$$

für ein translationsinvariantes Gleichgewichtssystem

- Dritte Zeile liefert die **Feldkorrelationsfunktion**:

$$g^{(1)}(q, \tau) = \frac{\langle E_s^*(q, 0) E_s(q, \tau) \rangle}{\langle I_s(q) \rangle}$$

Sievert-Relation und dynamischer Strukturfaktor

- Damit ergibt sich die

SIEGERT-Relation

$$g^{(2)}(q, \tau) = 1 + |g^{(1)}(q, \tau)|^2 \quad (29)$$

Siegert-Relation und dynamischer Strukturfaktor

- Damit ergibt sich die

SIEGERT-Relation

$$g^{(2)}(q, \tau) = 1 + |g^{(1)}(q, \tau)|^2 \quad (29)$$

- Nach Gl. (27) gilt

$$\langle E_s^*(q, 0) E_s(q, \tau) \rangle = \sum_{j,k} \langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_k(\tau))\} \rangle$$

was Verallgemeinerung des statischen Strukturfaktors ist

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{j,k} \langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)\} \rangle$$

- $S(q)$ ist Maß für die Korrelation der Orte $\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k$ zur selben Zeit

Siegert-Relation und dynamischer Strukturfaktor

- Für die Beschreibung der Korrelationen des Orts $\mathbf{R}_j(0)$ zur Zeit 0 mit den Ort $\mathbf{R}_k(\tau)$ zur Zeit τ definiert man den

Dynamischen Strukturfaktor

$$S(q, \tau) = \frac{1}{N} \sum_{j,k} \langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_k(\tau))\} \rangle \quad (30)$$

- Es gilt der Zusammenhang

$$S(q, \tau = 0) = S(q)$$

Berechnung von $S(q)$ für unabhängige Teilchen

- Da j und k für $j \neq k$ unkorreliert sind, verbleiben in Gl. (30) nur Terme mit $j = k$:

$$S(q, \tau) = \langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_j(\tau))\} \rangle = \langle \exp\{i\mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{R}(\tau)\} \rangle$$

mit $\Delta\mathbf{R}(\tau) = \mathbf{R}(\tau) - \mathbf{R}(0)$ eine GAUSS-verteilte Zufallsvariable

Berechnung von $S(q)$ für unabhängige Teilchen

Eindimensional gilt:

- GAUSS-Verteilung:

$$p(x) = \frac{1}{(2\pi\langle\Delta x^2\rangle)^{1/2}} \exp\left\{-\frac{(x - \langle x\rangle)^2}{2\langle\Delta x^2\rangle}\right\}$$

- Normierung:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) = 1$$

- Mittelwert von x :

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx x p(x)$$

- Mittlere quadratische Abweichung:

$$\langle\Delta x^2\rangle = \langle(x - \langle x\rangle)^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx (x - \langle x\rangle)^2 p(x)$$

Berechnung von $S(q)$ für unabhängige Teilchen

- In unserem Beispiel ist $\Delta x := x - \langle x \rangle$. Damit folgt:

$$\langle \exp\{iq\Delta x\} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\{iq\Delta x\} p(x) = \exp\left\{-\frac{1}{2}q^2 \langle \Delta x^2 \rangle\right\}$$

Berechnung von $S(q)$ für unabhängige Teilchen

- In unserem Beispiel ist $\Delta x := x - \langle x \rangle$. Damit folgt:

$$\langle \exp\{iq\Delta x\} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\{iq\Delta x\} p(x) = \exp\left\{-\frac{1}{2}q^2 \langle \Delta x^2 \rangle\right\}$$

- Für 3 Dimensionen erhalten wir:

$$\langle \exp\{iq \cdot \Delta R\} \rangle = \exp\left\{-\frac{1}{6}q^2 \langle \Delta \mathbf{R}^2(\tau) \rangle\right\}$$

- Dabei ist $\langle \Delta \mathbf{R}^2(\tau) \rangle$ das mittlere Verschiebungsquadrat während der Zeit τ und für Diffusionsprozess

$$\langle \Delta \mathbf{R}^2(\tau) \rangle = 6D\tau$$

wobei D der Diffusionskoeffizient ist

Berechnung von $S(q)$ für unabhängige Teilchen

- Wir erhalten für den dynamischen Strukturfaktor

$$S(q, \tau) = \exp\{-q^2 D \tau\}$$

- Der Diffusionskoeffizient ist über die STOKES-EINSTEIN-Relation gegeben:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

- Das DLS-Experiment liefert also D und damit auch den Radius

Zusammenfassung

- Für Lichtstreuexperimente werden Fluktuationen im Medium benötigt
- Das gestreute Feld ist die Summe der Felder gestreut an den individuellen Teilchen
- Gemessen wird bei Lichtstreuexperimenten die Intensität
- Strukturfaktor kann aus Lichtstreuexperimenten bestimmt werden und ist mit der Paarverteilungsfunktion verknüpft
- Statischer Strukturfaktor ist Spezialfall ($\tau = 0$) des dynamischen Strukturfaktors
- Dynamische Lichtstreuung liefert den Diffusionskoeffizienten des Teilchens

Literatur



P. LINDNER, TH. ZEMB
Neutrons, X-Rays and Light



B. BERNE, R. PECORA
Dynamic Light Scattering



R. KLEIN
Vorlesungsskript

Helmholtzgleichung

- Eine Gl. der Art

$$(\nabla^2 + k^2)\Phi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r})$$

wird durch die HELMHOLTZ-Gl. gelöst.

- Zur Lösung betrachten wir zunächst

$$(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r}) = -4\pi\delta(\mathbf{r})$$

- Die Greenfunktion zum Differentialoperator $D_{op} = (\nabla^2 + k^2)$ ist gegeben durch:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \exp\{\pm ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\}$$

- Damit ergibt sich als Lösung für die obige Gl.

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')$$

↪ zurück