

Laser-Streuung – Grundlagen

Die Milchstraße: leuchtendes Gas und dunkler Staub

In den zwanziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts entdeckte der Schweizer Astronom R.J. Tümpeler, dass weit entfernte Sternhaufen dunkler erschienen, als es aufgrund ihrer Entfernung zu erwarten war. Er schloss daraus, dass ein Teil des Sternlichtes auf dem Weg zu unserer Erde verloren geht. Wenige Jahre später beobachtete der amerikanische Astronom E.P. Hubble, dass die durchschnittliche Zahl von sichtbaren Galaxien in der Richtung zum Zentrum unserer Milchstraße im Sternbild Schütze deutlich geringer ist, als wenn man beispielsweise in Richtung des Großen Wagens blickt. Neben hell leuchtenden Gaswolken, überwiegend bestehend aus Wasserstoff, findet man in der sogenannten galaktischen Ebene auch zahlreiche dunkle Bereiche, die das von dahinter liegenden Objekten kommende Licht fast vollständig verschlucken. Der interstellare Staub war entdeckt.

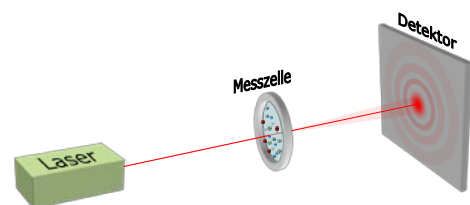


Interstellarer Staub besteht aus meist sehr kleinen Partikeln – ihr typischer Durchmesser liegt zwischen 0,1 und 1 μm – die das Sternenlicht streuen und absorbieren. Da sich diese Partikel nicht mit alternativen Verfahren wie beispielsweise der Elektronenmikroskopie untersuchen lassen, war und ist die Anwendung der Licht-Streuthorie für Astronomen bei der Erforschung von interstellarem oder auch interplanetarem Staub von großer Bedeutung.

Im Labor, gewissermaßen für irdische Anwendungen, sind die Verhältnisse etwas einfacher. Oder man sollte vielleicht besser sagen: Die Herausforderungen sind andere. Der optische Aufbau des Gesamtsystems lässt sich hier natürlich den Erfordernissen anpassen und man weiß meistens mehr über das untersuchte Probenmaterial als im Fall der Weltall-Partikel. Sternenlicht mit seinem breiten Wellenlängenspektrum kann durch monochromatisches Laserlicht ersetzt werden und die chemische Zusammensetzung des Probenmaterials ist oft gut bekannt. Dafür treten neue Schwierigkeiten auf, vor allem bei der geeigneten Präparation des zu messenden Partikelkollektivs. Doch eins nach dem andern. Fangen wir mit dem prinzipiellen Aufbau eines geeigneten Geräts zur Messung der Partikelgrößenverteilung mit Hilfe der Laserstreuung an.

Prinzipieller Aufbau eines Laser-Partikelmessgerätes

Grundsätzlich ist der Aufbau immer gleich: Ein Lichtstrahl, meist von einem Laser geliefert, durchstrahlt die zu messende Probe und dahinter wird die durch Streuung erzeugte Intensitätsverteilung mit einem Detektor aufgenommen. Schon hier soll darauf hingewiesen werden, dass das zu messende Partikelkollektiv in einer ausreichenden Verdünnung vorliegen und keine Klumpen – oder besser gesagt: Agglomerate – bilden soll. Die gemessene Intensitätsverteilung zeigt dann ein System von zahlreichen mehr oder minder konzentrischen Ringen, deren Abstand mit der Partikelgröße korreliert.



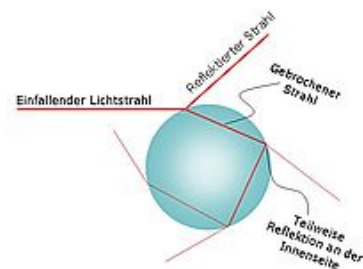
Große Partikel erzeugen eng benachbarte Ringe, kleine Partikel weiter auseinander liegende. Bestimmt man nun den Abstand der einzelnen Ringe, so lässt sich hieraus die Partikelgröße berechnen. Bevor wir uns die konkrete technische Umsetzung dieses simplen Prinzips ansehen, ist es sinnvoll, sich ein wenig die Grundzüge der relevanten physikalischen Prozesse zu betrachten.

Die Physik: Streuung, Beugung, Absorption, Extinktion

Beleuchtet man ein Partikel mit Licht, so kommt es zu verschiedenen Effekten, die zusammen zu einer Abschwächung oder Extinktion des einfallenden Lichtstrahls führen. Die Extinktion ist grundsätzlich die Summe von Absorption und Streuung. Betrachten wir zunächst die **Absorption**. Hierbei wird ein Teil der elektromagnetischen Energie des auftreffenden Lichtes von dem Partikel aufgenommen und in eine andere Energieform umgewandelt, meist in Wärme. Diese Wärme wird dann entweder wieder durch Infrarot-Strahlung (Wärmestrahlung) oder durch Konvektion des umgebenden Mediums abgegeben, ein Effekt, der bei der dynamischen Laser-Streuung ohne Bedeutung ist. Die Größe der Absorption ist für hinreichend große, nicht-transparente Partikel lediglich durch ihren geometrischen Querschnitt gegeben. „Hinreichend groß“ heißt in diesem Zusammenhang, ihr Durchmesser liegt deutlich über der Wellenlänge des verwendeten Lichtes. Bei geringeren Teilchengrößen und bei opaken Partikeln sind die Verhältnisse komplizierter, der Absorptionskoeffizient des Materials muss bekannt sein um Absorption und Teilchengröße miteinander zu verknüpfen. In der Mie-Theorie spielt die Absorption eine große Rolle. Doch hierzu später mehr.

Streuung

Kommen wir nun zur Streuung. Hier unterscheidet man zunächst grundsätzlich zwei verschiedene Formen der Streuung: Die inelastische Streuung, bei der sich die Energie und damit die Wellenlänge des Lichtes ändert und die elastische Streuung, bei der die Wellenlänge erhalten bleibt. Für uns ist lediglich Letztere von Interesse, weswegen die inelastische Streuung nicht behandelt werden soll und mit „Streuung“ immer „elastische Streuung“ gemeint ist. Streuung bezeichnet alles, was das einfallende Licht von seiner ursprünglichen Richtung ablenkt. Man kann dies in drei Teile aufteilen, erstens die Reflexion, zweitens die Brechung (Refraktion) und drittens die Beugung.



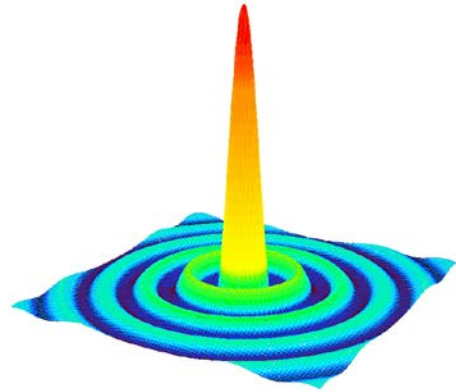
Die **Reflexion** erfolgt meist an der Oberfläche der Partikel und wird mit der geometrischen Optik gemäß dem Gesetz „Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel“ beschrieben. Betrachtet man den winkelabhängigen Gesamtverlauf einer durch Streuung erzeugten Intensitätsverteilung, so liefert die Reflexion an einer Kugeloberfläche einen sehr glatten Anteil. Grundsätzlich kann aber Reflexion bei transparenten Materialien auch an inneren Grenzflächen stattfinden, was speziell in Verbindung mit der Lichtbrechung wichtig ist.

Bei der Brechung ändert sich nach dem Brechungsgesetz von Snellius die Richtung eines Lichtstrahls beim Übergang zwischen zwei Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex. Trifft beispielsweise ein Lichtstrahl auf einen Regentropfen, so wird er in Richtung der Tropfenmitte gebrochen, um im weiteren Verlauf am Außenrand des Tropfens immer wieder in den Tropfen hinein reflektiert zu werden.

Ein Teil der Strahlung verlässt bei jeder Reflexion den Tropfen. Durch dieses Bild lässt sich beispielsweise das Zustandekommen des Regenbogens erklären, aber auch zahlreiche Strukturdetails der bei Laserstreuungsmessungen an Partikeln beobachteten Intensitätsverteilungen.

Beugung

Um die Beugung zu verstehen muss man sich den Lichtstrahl als breite Wellenfront vorstellen, die auf ein Partikel trifft und dieses teilweise umrundet, ähnlich einer Wasserwelle, die auf einen Pfahl oder auch ein größeres Hindernis stößt. Durch Überlagerung verschiedener Teile der gebrochenen Wellenfront (Interferenz) kommt es hinter dem Partikel zu einem charakteristischen Beugungsmuster, dessen genauer Verlauf mit der **Fraunhofer-Theorie** beschrieben wird und durch den Durchmesser der Partikel eindeutig festgelegt ist.



Die hier gezeigte Abbildung ist die graphische Darstellung der Streuamplitude eines kugelförmigen Teilchens, die sich mit der sogenannten Besselfunktion exakt beschreiben lässt. Man erkennt hier gut das zentrale Beugungsmaximum für nur sehr kleine Streuwinkel, das die höchste Intensität gestreuten Lichtes aufweist. Zu größeren Streuwinkeln hin – und damit zu größeren Abständen von der Detektormitte eines entsprechenden Messgeräts – folgen dann abwechselnd dunkle und helle Ringe, deren Abstand, wie bereits weiter oben erwähnt, direkt mit dem Partikeldurchmesser zusammenhängen: Je enger die Ringe desto größer die Partikel und umgekehrt.

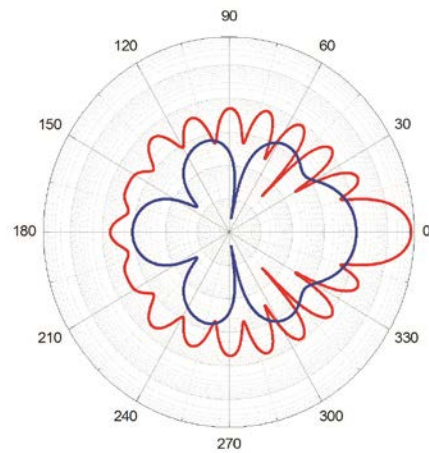
Mie Streuung

Das bisher Gesagte trifft streng genommen jedoch nur für hinreichend große Partikel zu, wobei „hinreichend groß“ auch hier wieder wie bei der Absorption bedeutet, dass ihr Durchmesser deutlich über der Wellenlänge des verwendeten Lichtes liegt. Für Partikeldurchmesser in der Größenordnung der Lichtwellenlänge kommt die bereits weiter oben kurz erwähnte Mie-Theorie zum Zuge. Die Mie-Theorie ist die vollständige Lösung der Maxwell-Gleichungen für die Streuung von elektromagnetischen Wellen an sphärischen Partikeln. Was heißt nun das? Nun, man kann sich vorstellen, dass die elektromagnetische Lichtwelle sozusagen an die Atome und Moleküle in einem Partikel ankoppeln und diese zum Schwingen bringen. Diese Schwingungen erzeugen dann wiederum elektromagnetische Wellen, genaugenommen Lichtwellen der gleichen Wellenlänge (wie bereits erwähnt, wir reden hier nur von elastischer Streuung), die in alle möglichen Richtungen abgestrahlt werden. Durch Überlagerung der einzelnen Wellen aus den unterschiedlichen Bereichen des Partikels kommt es dann zur Ausbildung einer charakteristischen Intensitätsverteilung, die anders als bei der Fraunhofer-Beugung nicht nur in Vorwärts-Richtung sondern auch in Streuwinkel größer neunzig Grad zu beobachten ist.

Ausgehend von den Maxwell-Gleichungen, die die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen ganz allgemein beschreiben, untersuchte Gustav Mie Anfang des 20. Jahrhunderts Effekte bei der Lichtstreuung in kolloidalen Metallösungen, speziell die Streuung von Licht an feinen Goldpartikeln und entwickelte hierfür als einer der ersten eine vollständige Theorie, die später nach ihm benannt wurde.

Das Polardiagramm

Mit Hilfe eines Polardiagramms lässt sich die winkelabhängige Intensitätsverteilung des Streulichtes sehr übersichtlich darstellen. Das Diagramm liest man wie folgt: Die Zahlen am äußeren Rand des Diagramms geben den Streuwinkel an. Der Abstand zwischen dem Zentrum des Diagramms und der farbigen Verteilungskurve gibt dann die Intensität des in diese Richtung gestreuten Lichtes an. Zu beachten ist dabei, dass die radiale Intensitätsachse logarithmisch ist – die dünnen grauen konzentrischen Kreise liegen jeweils einen Faktor zehn auseinander. Vergleicht man die blaue mit der roten Linie, so sieht man, dass für größere Partikel – rot – die Intensität für kleine Streuwinkel – 0° bis ca. 15° - etwa einhundert mal stärker ist als in Rückwärtsrichtung bei nahe 180°. Für die blaue Kurve ist dieser Unterscheid bereits deutlich geringer. Woraus man lernt, dass für wirklich kleine Partikeldurchmesser die Intensität des rückwärts gestreuten Lichtes wichtig wird.



Streuintensität von rotem Laserlicht, das einmal an Goldteilchen eines Durchmessers von 1,5 µm Durchmesser – rote Linie – und einmal an Goldteilchen mit 0,5 µm Durchmesser – blaue Linie – gestreut wird.

Analog zur Vorgehensweise bei der Fraunhofer-Beugung kann nun die Intensitätsverteilung wieder zur Berechnung der Partikelgröße herangezogen werden. Die Schwierigkeit bei der Intensitätsberechnung nach Mie ist jedoch, dass hier anders als bei der Fraunhofer-Theorie die Kenntnis von Materialkonstanten des untersuchten Systems notwendig ist. Konkret benötigt man den Real- und den Imaginärteil des komplexen Brechungsindex (also sowohl Brechungsindex als auch Absorptionskoeffizienten) sowohl für das Probenmaterial als auch für das verwendete Dispersionsmedium, und dies jeweils für die Wellenlänge des verwendeten Lichtes – oder bei zwei unterschiedlichen Lichtwellenlängen sogar sämtliche Indizes bei beiden Wellenlängen. Trotz umfangreicher Datenbanken, die zumindest den Brechungsindex zahlreicher Materialien zur Verfügung stellen, sind für viele Probensysteme, wie sie im täglichen Laborleben auftreten, die entsprechenden Parametersätze nicht verfügbar und müssen erst durch aufwändige Untersuchungen bestimmt werden.

Die Technik: Optischer Aufbau

Nachdem jetzt die wesentlichen Prozesse bei der Lichtstreuung zumindest andeutungsweise beschrieben wurden, soll nun die genaue Ausführung des optischen Aufbaus eines Laser-Partikelmessgerätes beschrieben werden. Die bereits weiter oben skizzierte grundsätzliche Anordnung lässt sich mit zwei unterschiedlichen Konzepten realisieren. Neben den genannten Komponenten (Laser – Messzelle – Detektor) muss in den Strahlengang noch eine Sammellinse integriert werden, die das Streulicht auf den Detektor fokussiert.

Da die Sammellinse aus der räumlichen Verteilung des gestreuten Lichtes am Ort der Partikel (in der Messzelle) deren Fourier-Transformierte (auf dem Detektor) erzeugt, wird die Sammellinse auch als Fourier-Linse bezeichnet. Die Anordnung dieser Fourier-Linse macht den entscheidenden Unterschied zwischen dem sogenannten **konventionellen** Design und dem **reversen Fourier**-Aufbau aus.

Konventioneller Aufbau

Beginnen wir mit dem konventionellen Design. Hier wird ein ausreichend weiter, paralleler Laserstrahl erzeugt, in den dann die Messzelle mit den streuenden Partikeln eingebracht wird. Zwischen die Messzelle und den Detektor positioniert man die Fourier-Linse. Da bei dieser Anordnung die Brennweite der Fourier-Linse den Messbereich festlegt, ist zu dessen Änderung ein Wechsel der Linse erforderlich. Diese muss mit hoher Genauigkeit justiert sein, da speziell bei größeren Partikeln sehr kleine Winkel gemessen werden und eine Verkippung der Fourier-Linse hier direkt großen Einfluss auf das Messergebnis nimmt. Ein weiterer Nachteil dieser Anordnung ist die eingeschränkte Möglichkeit, große Streuwinkel zu vermessen. Und diese großen Streuwinkel sind, wie wir wissen, notwendig für die Vermessung wirklich kleiner Partikel.

Der Reverse Fourier-Aufbau

Vor rund 25 Jahren wurde daher als Alternative das reverse Fourier-Design eingeführt. Die FRITSCH GmbH war die erste Firma, die mit dem ersten Modell der ANALYSETTE 22-Baureihe eine reverse Fourier-Optik zur Partikelgrößenbestimmung einsetzte. Im Unterschied zum konventionellen Aufbau befindet sich hier die Fourier-Linse vor der Messzelle, sodass diese nicht von einem parallelen sondern von einem konvergenten Laserstrahl durchlaufen wird. Das gestreute Licht wird dadurch ohne weitere optische Elemente direkt auf dem Detektor fokussiert. Trotz dieser grundsätzlich gleichen Anordnung der einzelnen Komponenten (Laser – Fourierlinse – Messzelle – Detektor) unterscheiden sich verschiedene Ausführungsformen der reversen Fourier-Optik in wesentlichen Details teilweise erheblich.

Bei einem weit verbreiteten Ansatz werden kleine Streuwinkel – also große Partikel – mit einem Hauptdetektor abgedeckt, während für die großen Streuwinkel der kleinen Partikel ein seitliches Detektorsystem zum Einsatz kommt. Für ganz große Streuwinkel nahe 180°, d.h. für die Rückwärtsstreuung, muss ein zweites System integriert werden, das oft aus einer blauen Lichtquelle – üblicherweise eine LED – mit Optik und einem Detektor besteht. Hauptnachteil dieses Aufbaus ist, dass bei jeder Messung der gesamte mit dem Gerät zur Verfügung stehende Messbereich abgedeckt wird (lediglich der Bereich sehr kleiner Durchmesser kann durch An- bzw. Abschalten der zweiten Lichtquelle gezielt mitgemessen bzw. ausgelassen werden). Warum ist dies ein Nachteil? Die überwiegende Mehrheit der zu messenden Proben zeigen eine Größenverteilung, die nur einen Teil des gesamten Messbereiches des verwendeten Gerätes abdecken. Ein großer Messbereich ist also im Wesentlichen interessant, um möglichst viele unterschiedliche Probensysteme analysieren zu können. In vielen oder sogar den meisten Fällen wird also mit dieser Ausführung der reversen Fourier-Optik ein nicht notwendiger Größenbereich abgedeckt, wofür man einen hohen Preis zahlt: verminderte Messgenauigkeit, geringe Partikelgrößenauflösung und verminderte Empfindlichkeit. Und je größer der Gesamtmessbereich des Gerätes ist, desto drastischer ist dieser Effekt. Wie kommt das?

Im einfachsten Fall besteht eine Probe aus einem streng monodispersen Material, d.h. die Intensitätsverteilung zeigt eine einfache Ringstruktur, aus der sich direkt die Partikelgröße bestimmen lässt. Je genauer sich diese Intensitätsverteilung ausmessen lässt, desto genauer ist auch das erzielbare Ergebnis. Das heißt, die Messgenauigkeit ist direkt von der Anzahl der Messkanäle abhängig, die für das aktuelle Messintervall zur Verfügung stehen. Wird nun bei einer Messung stets der maximal nutzbare Messbereich abgedeckt, so sind die Beugungsringe mit ausreichender Intensität beispielsweise für eine Probe mit großen Partikeln stets auf den zentralen Detektorbereich begrenzt. Die Anzahl der Detektorelemente in diesem zentralen Bereich ist naturgemäß vergleichsweise gering, während die äußeren Kanäle für ein solches Material gewissermaßen ungenutzt sind.

Um ein vergleichendes Beispiel zu benutzen: Dies ist etwa so, als messe man die Spannung einer 1,5 V-Batterie mit einem Messgerät, dessen Messbereich auf 0 bis 1000 V eingestellt ist...

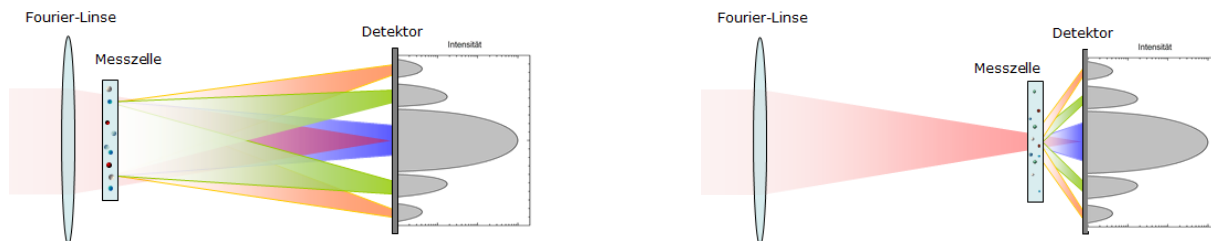
Für die Trennung zweier eng benachbarter Partikelgrößen ergibt sich aus einer analogen Argumentation ebenfalls die Abhängigkeit der Auflösung von der effektiven Anzahl verwendeter Detektorelemente: Um feine Unterschiede in der Intensitätsverteilung genau messen zu können, ist eine möglichst hohe Anzahl von Elementen unabdingbar.

Das FRITSCH-Patent

Um nun diesen Nachteil des unnötig großen **Messbereiches** zu vermeiden, wird bei der ANALYSETTE 22-Baureihe das von der FRITSCH GmbH patentierte Prinzip der verschiebbaren Messzellenposition verwendet. Hierbei wird die Position der Messzelle zwischen der Fourier-Linse und dem Detektor variiert, wodurch der abgedeckte Messbereich den jeweiligen Erfordernissen angepasst werden kann.

Und dies funktioniert so: Die linke Abbildung zeigt die Situation für große Partikel. Bei weit vom Detektor entfernter Messzelle überdecken die nur schwach bestreuten Lichtstrahlen den gesamten Detektor und sämtliche Kanäle werden bei der Messung herangezogen.

Wird alternativ die Messzelle nahe an dem Detektor positioniert (Abbildung rechts), so werden nun die stark gestreuten Lichtstrahlen der kleinen Partikel mit der vollen Auflösung des Detektors vermessen. Falls notwendig kombiniert man weiter beide Zellenpositionen miteinander, sodass bei einer Messung der gesamte mögliche Messbereich des Gerätes abgedeckt wird, aber nun mit der doppelten effektiven Anzahl von Detektorelementen.



Die Mathematik: Berechnung der Partikelgrößenverteilung

Wie bereits erwähnt bestehen nahezu alle in der Anwendung relevanten Proben nicht aus Partikeln identischen Durchmessers. Vielmehr findet man quasi ein Kontinuum der Teilchengröße vor und damit eine Überlagerung aller jeweiligen Streulicht-Verteilungen. Wie das in der nächsten Abbildung dargestellte Beispiel demonstriert, erhält man ein verglichen mit nur einem Teilchendurchmesser wenig strukturiertes Messsignal, aus der nun die einzelnen Partikeldurchmesser und deren relative Anteile in der Probe errechnet werden sollen.

Hierzu wird zunächst der gesamte Messbereich in einzelne Intervalle aufgeteilt und dann ein Gleichungssystem aufgestellt, das für jedes Partikelgrößenintervall die Streulichtintensität für jedes der vorhandenen Detektorelemente beschreibt. Die Lösung dieses Gleichungssystems liefern dann die jeweiligen relativen Anteile, d.h. die gesuchte Partikelgrößenverteilung. Hier liegt übrigens auch der Grund dafür, dass diese Technik der Partikelgrößenbestimmung erst seit den 1980er Jahren kommerziell verfügbar ist. Davor war die benötigte Rechenleistung zur Lösung der Gleichungssysteme nicht zu einem vertretbaren Preis erhältlich.

Unglücklicherweise sind die zu lösenden Gleichungssysteme zudem instabil. Instabil heißt, dass bereits geringste Änderungen in den Eingangswerten – den Messdaten – zu drastischen Änderungen der Resultate führen können. Dieses Verhalten ist hierbei nicht gerätespezifisch sondern liegt grundsätzlich in der Natur des Verfahrens. Um diese Instabilitäten zu beherrschen gibt es jedoch unterschiedliche mathematische Methoden, sodass trotzdem stabile, reproduzierbare und genaue Ergebnisse erzielbar sind. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Stabilisierung der Gleichungssysteme nicht zu stark ausfällt, da dies in einer zunehmenden Glättung der Ergebniskurve resultiert und eventuell vorhandene Details der Verteilung verschluckt werden.

Resultate

Die Laserstreuung ermittelt die relative Volumenverteilung der gemessenen Probe. Das heißt, das Ergebnis einer Messung mit Hilfe der Laserstreuung sagt Ihnen z.B., wie viel Prozent des gesamten Probenvolumens in Partikeln kleiner einer bestimmten Partikelgröße enthalten sind. Diese Kennzahl nennt man üblicherweise **Q3(x)**.

Oder Sie können sich ansehen, wie viel Prozent des gesamten Probenvolumens in Partikeln stecken, die in einem bestimmten Größenintervall liegen. Diese Kennzahl wird dann **dQ3(x)** genannt.

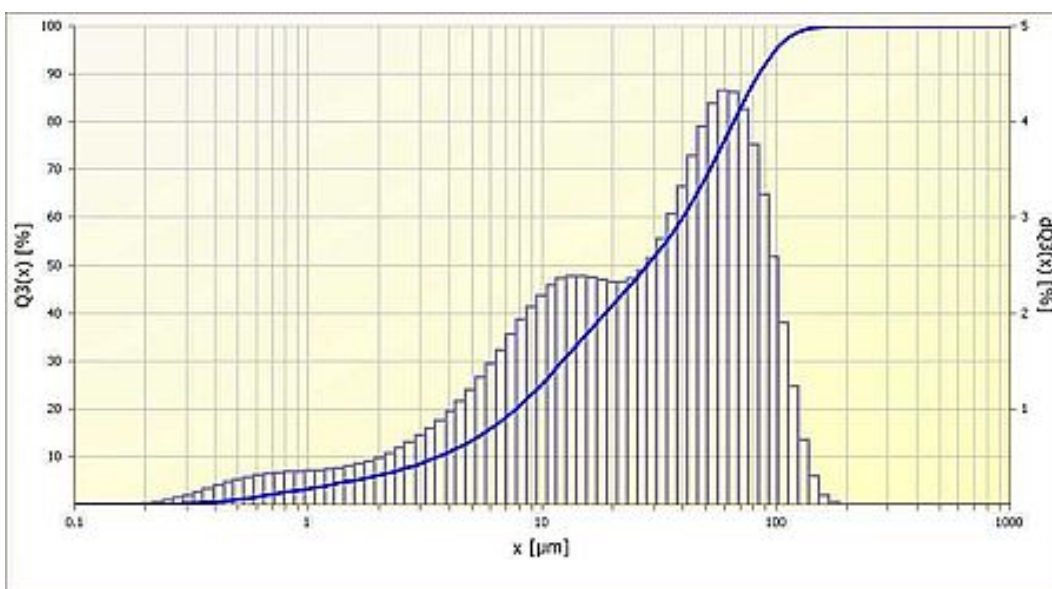


Abbildung: Partikelgrößenverteilung von Flugasche gemessen mit einer ANALYSETTE 22. Die durchgezogene Linie ist die sogenannte Summenkurve $Q_3(x)$, die Balken stellen die Werte von $dQ_3(x)$ dar.

Autor: Dr. Günther Croll, Fritsch GmbH, E-Mail: info@fritsch.de