

## Laser-Streuung – Ein kurzer Überblick

### Die Milchstraße: leuchtendes Gas und dunkler Staub

In den zwanziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts entdeckte der Schweizer Astronom R.J. Tümppler, 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.

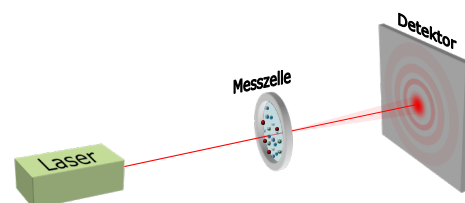


Interstellarer Staub besteht aus meist sehr kleinen Partikeln – ihr typischer Durchmesser liegt zwischen 0,1 und 1  $\mu\text{m}$  – die das Sternenlicht streuen und absorbieren. Da sich diese Partikel nicht mit alternativen Verfahren wie beispielsweise der Elektronenmikroskopie untersuchen lassen, war und ist die Anwendung der Licht-Streutheorie 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 anderen. 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 Beugung bzw. 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.

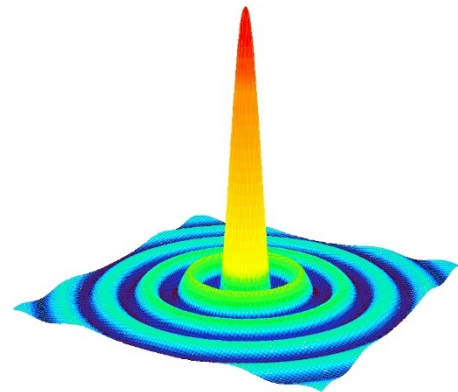


### Streutheorien

Bei den hierfür verwendeten Theorien unterscheidet man zwischen der **Fraunhofer-Theorie** (auch Fraunhofer-Näherung genannt) und der **Mie-Theorie**. Bei der **Fraunhofer-Theorie** wird die gemessene Intensitätsverteilung alleine durch die sogenannte Beugung des Laserlichtes an den Partikeln beschrieben. (Dies ist auch der Grund, weswegen in der Praxis etwas vereinfachend häufig von „Laser-Beugung“ gesprochen wird.)

Beugung ist ein Phänomen, das immer auftritt, wenn eine Welle auf ein Hindernis wie beispielsweise ein Partikel stößt. Durch Überlagerung verschiedener Teile der durch das Partikel gestörten Wellenfront (Interferenz) kommt es hinter dem Partikel zu einem charakteristischen Beugungsmuster,

dessen genauer Verlauf mit der Fraunhofer-Beugung beschrieben wird. Die rechts gezeigte Abbildung ist die graphische Darstellung der Streuamplitude eines kugelförmigen Teilchens. Nach oben aufgetragen (und zusätzlich farblich kodiert) ist die Amplitude des gestreuten Lichtes (also die Intensität<sup>1</sup>). Der Abstand vom Zentrum des Bildes gibt den Streuwinkel an, d.h. im Zentrum des Bildes ist der Streuwinkel Null (keine Streuung) und zu den Rändern hin nimmt der Winkel zu. Man erkennt in dem Bild gut das zentrale Beugungsmaximum für nur sehr kleine Streuwinkel, dass 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.



Der große Vorteil der Fraunhofer-Theorie besteht darin, dass keine optischen Parameter des Probenmaterials bekannt sein müssen. Einschränkend muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass zunächst von einer kugelförmigen Geometrie ausgegangen wird.

In vielen Fällen reicht die Verwendung der Fraunhofer-Theorie für die Partikelgrößenbestimmung aus. Bei nicht-transparenten und vor allem bei kleinen Partikeln kann man sich jedoch nicht auf die Beugung alleine beschränken. Die Grenzen der Fraunhofer-Theorie werden erreicht, wenn sich die Partikelgröße der Wellenlänge des verwendeten Laserlichtes nähert.

### Mie Streuung

Für Partikeldurchmesser in der Größenordnung der Lichtwellenlänge und darunter kommt dann die 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 (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.

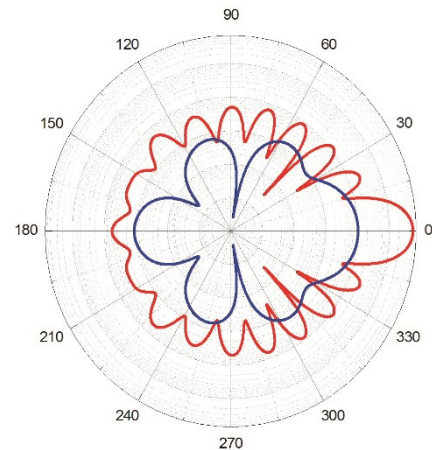
<sup>1</sup> Genau genommen ergibt sich die Intensität natürlich aus dem Quadrat der Amplitude

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. 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 Unterschied bereits deutlich geringer. Woraus man lernt, dass für sehr kleine Partikeldurchmesser die Intensität des rückwärts gestreuten Lichtes wichtig wird.

Analog zur Vorgehensweise bei der Fraunhofer-Beugung kann nun die Intensitätsverteilung wieder zur Berechnung der Partikelgröße herangezogen werden. Die Schwierigkeit bei der Berechnung 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 Brechungsindex und Absorptionskoeffizienten (zusammenfassend oft als Mie-Parameter bezeichnet) sowohl für das Probenmaterial als auch für das verwendete Dispersionsmedium, und dies jeweils für die Wellenlänge des verwendeten Lichtes – oder bei mehreren unterschiedlichen Lichtwellenlängen sogar sämtliche Indizes für alle 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 ermittelt werden. Ein kurzes Wort der Warnung sei hier erlaubt: Immer wieder liest man davon, dass mit Hilfe von Messungen der Partikelgrößenverteilung durch Laser-Streuung die Mie-Parameter bestimmt werden können. Dies ist so einfach leider nicht möglich - was auch wenig verwundert, man braucht ja gerade diese Parameter, um die Partikelgröße zu berechnen. Gleichwohl gibt es Möglichkeiten, gewisse Erkenntnisse über die Mie Parameter zu erhalten. Doch darauf soll später noch kurz eingegangen werden.



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

### Die Technik: Optischer Aufbau

Nachdem jetzt die grundlegenden Theorien zur Lichtstreuung zumindest andeutungsweise beschrieben wurden, soll nun die genauere 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 (Fourier-Linse) integriert werden, die das Streulicht auf den Detektor fokussiert. Die Anordnung dieser Fourier-Linse macht den entscheidenden Unterschied zwischen dem sogenannten **konventionellen** Design und dem **inversen Fourier-Aufbau** aus.

### **Konventioneller Aufbau**

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 sehr kleiner Partikel.

### **Der inverse Fourier-Aufbau**

In den 1980er Jahren wurde daher mit dem ersten Modell der ANALYSETTE 22-Baureihe von der FRITSCH GmbH als Alternative das inverse Fourier-Design eingeführt. 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 durchleuchtet wird. Das gestreute Licht wird dadurch ohne weitere optische Elemente direkt auf dem Detektor fokussiert. Trotz anfänglicher Skepsis bei vielen Herstellern hat das Grundprinzip des Inversen Fourier-Aufbaus in vielen Geräten mittlerweile bewährt und ist auch neben dem konventionellen Aufbau in der für die Laser-Beugung relevanten ISO-Norm 13320 beschrieben. Der Vorteil liegt in dem vergleichsweise einfachen Aufbau, bei dem keine Teile verschoben werden müssen, um den gesamten Messbereich abzudecken.

### **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. Das heißt, man erhält ein verglichen mit nur einem Teilchendurchmesser wenig strukturiertes Messsignal, aus dem nun die einzelnen Partikeldurchmesser und deren relative Anteile in der Probe errechnet werden soll.

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 liefert 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 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.

Wie weiter oben erörtert wirken sich bei Verwendung der Mie-Theorie die Wahl der optischen Parameter teilweise deutlich auf die Lösung des Gleichungssystems, d.h. auf das Ergebnis aus. Hier ergibt sich dann die erwähnte Möglichkeit, die Wahl der Mie-Parameter wenigstens einzugrenzen. Die Strategie sieht wie folgt aus: Mit einem bestmöglich gewählten Satz an Mie-Parametern ermittelt man aus der gemessenen Intensitätsverteilung des gestreuten Lichtes die Partikelgrößenverteilung.



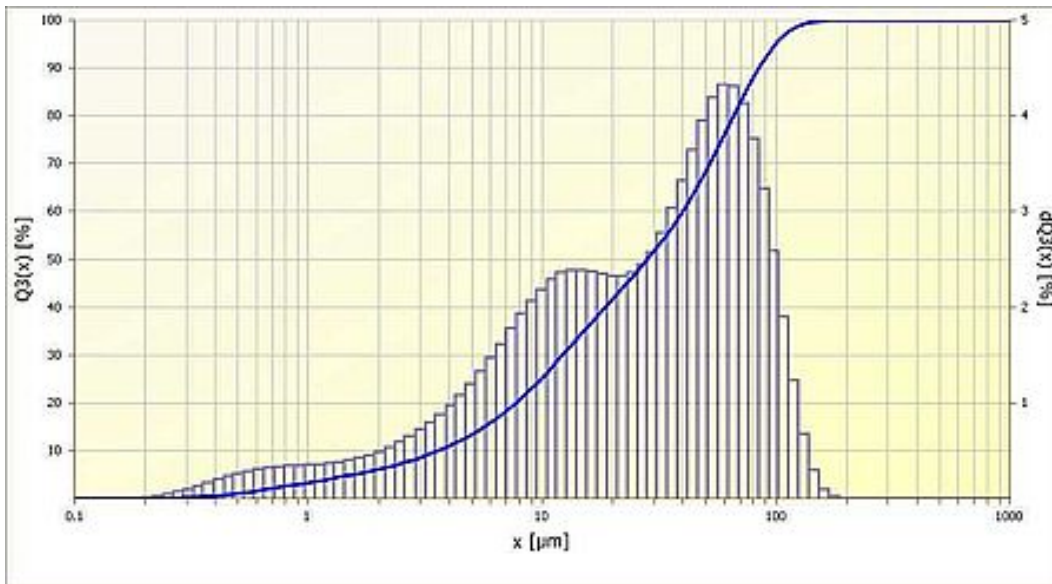
Mit dieser Größenverteilung geht man jetzt nochmals den umgekehrten Weg: man bestimmt die erwartete winkelabhängige Intensitätsverteilung des gestreuten Lichtes unter Verwendung der gewählten Mie-Parameter. Dieser Prozess ist vergleichsweise einfach und wird als Simulation bezeichnet. Danach vergleicht man die berechnete (simulierte) Intensitätsverteilung mit der tatsächlich gemessenen Verteilung. Wie gut die simulierte und die tatsächlich gemessene Intensitätsverteilung übereinstimmen, gibt einen Hinweis auf die Zuverlässigkeit des Ergebnisses und damit auch auf die Korrektheit der gewählten Mie-Parameter. Man kann nun die Mie-Parameter verändern und die Prozedur wiederholen.

In der Praxis wird man allgemein finden, dass die Übereinstimmung der simulierten und der gemessenen Intensitätsverteilung nicht perfekt ist, da zahlreiche Faktoren die Intensitätsverteilung beeinflussen. Neben immer vorhandenen Störungen während der Messung sind dies natürlich Abweichungen von der idealen Kugelform und Inhomogenitäten der Partikel. Man kann also nicht davon ausgehen, dass man alleine durch den Vergleich der Simulation mit der Messung die Mie-Parameter bestimmen kann. Trotzdem ist das Verfahren ein hilfreiches Mittel zur Auswahl geeigneter Parameter und bei der ANALYSETTER 22 beispielsweise mit der Software elegant durchführbar.

### 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  $Q_3(x)$ .

Oder Sie können sich ansehen, wie viel Prozent des gesamten Probenvolumens in Partikeln stecken, die in einem bestimmten Größenintervall liegen. Diese Kennzahl wird dann  $dQ_3(x)$  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](mailto:info@fritsch.de)