

Speckle-Korrelationen und universelle  
Leitwertfluktuationen von Licht

Frank Scheffold - Dissertation  
Universität Konstanz - September 1998

## **Technischer Hinweis**

zur elektronischen Version der beim Verlag Hartung-Gorre, Konstanz, erschienenen  
Druckausgabe:

**Um die Gesamtdateigröße auf ein erträgliches Maß zu bringen, wurde die  
Auflösungsqualität der  
Abbildungen im Vergleich zur Originalversion deutlich herabgesetzt.**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Ausbreitung von Licht in trüben Medien</b>	<b>7</b>
2.1	Einfachstreuung . . . . .	7
2.1.1	Rayleigh-Streuung ( $kR \ll 1$ ) . . . . .	7
2.1.2	Rayleigh-Gans-Debye Streuung ( $kR  m - 1  \ll 1$ ) . . . . .	10
2.1.3	Mie-Streuung . . . . .	11
2.2	Das Speckle Muster . . . . .	13
2.3	Quasielastische Lichtstreuung (QLS) . . . . .	14
2.3.1	Die Korrelationsfunktion . . . . .	15
2.3.2	Dynamische Einfachstreuung von Licht . . . . .	15
2.4	Photonendiffusion . . . . .	17
2.4.1	Die mittlere freie Transportweglänge . . . . .	19
2.4.2	Diffusionsgleichung . . . . .	21
2.4.3	Die Pfadlängenverteilungsfunktion $P(s)$ . . . . .	22
2.5	Dynamische Vielfachstreuung (DWS) . . . . .	26
2.5.1	Transmission . . . . .	26
2.5.2	Rückstreuung . . . . .	29
2.5.3	Hydrodynamische Wechselwirkungen . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Speckle-Korrelationen</b>	<b>33</b>
3.1	Physikalisches Bild . . . . .	33
3.2	Der dimensionslose Leitwert $g$ . . . . .	36
3.2.1	Zylindrischer Wellenleiter . . . . .	36
3.2.2	Transmission durch einen Slab - Auffächerung der Photonenwolke . . . . .	39
3.3	Zerfall der Korrelationsfunktion $C_2$ . . . . .	41
3.4	Ein einfaches Modell . . . . .	42
3.5	Einfluß der Streuung an der Oberfläche . . . . .	47

<b>4</b>	<b>Probencharakterisierung</b>	<b>49</b>
4.1	Minimale freie Transportweglänge . . . . .	49
4.2	Bestimmung der Transportweglänge . . . . .	51
4.2.1	Kolloidales Bariumtitanat $\text{BaTiO}_3$ . . . . .	52
4.2.2	Kolloidales Titandioxid $\text{TiO}_2$ . . . . .	55
4.3	Herstellung dünner Flüssigkeitsfilme . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Nachweis der <math>C_2</math> - Korrelationen</b>	<b>57</b>
5.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	57
5.1.1	Korrelationspektroskopie der winkelgemittelten Intensität . . . . .	57
5.1.2	Eichung der Größe des Beleuchtungsflecks $w$ . . . . .	60
5.1.3	Reflexionen am Eintrittsfenster . . . . .	62
5.2	Nachweis der Korrelationen . . . . .	64
5.2.1	Allgemeine Bemerkungen . . . . .	64
5.2.2	Oberflächeneffekte . . . . .	66
5.2.3	Skalierungsverhalten . . . . .	67
5.2.4	Zerfallscharakteristik von $C_2$ . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Universelle Leitwertfluktuationen</b>	<b>77</b>
6.1	Leitwertfluktuationen (UCF) in Metallen . . . . .	77
6.2	Prinzip des Nachweises von $C_3$ . . . . .	80
6.3	Experimenteller Aufbau . . . . .	86
6.4	Charakterisierung durch Messung von $C'_2$ . . . . .	88
6.5	Nachweis von $C_3$ . . . . .	92
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>98</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Die diffuse Ausbreitung von Licht ist ein alltäglich zu beobachtendes Phänomen. Der Scheinwerfer eines Autos läßt sich z.B. in starkem Nebel nicht mehr eindeutig lokalisieren. Das selbe gilt bei der Transmission des Sonnenlichts durch eine dichte Wolkendecke. Es ist zwar weiterhin *hell* auf der Erdoberfläche, die Position der Sonne am Himmel kann aber nicht mehr ausgemacht werden. Diese Beobachtung ist charakteristisch für die starke Vielfachstreuung des Lichts. Nach mehreren Streueignissen ist die ursprüngliche Ausbreitungsrichtung des Lichts nicht mehr feststellbar und kann deshalb auch nicht mehr der Position der Lichtquelle zugeordnet werden.

Neben vielen Beispielen aus dem täglichen Leben (Milch, Wandfarbe, Papier, etc.) spielt die diffuse Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Sternatmosphären oder interstellaren Wolken schon seit Beginn dieses Jahrhunderts eine wichtige Rolle in der Astronomie [1].

Lange Zeit wurde die Beschreibung der Wellenausbreitung in trüben Medien auf den Fall der klassischen diffusen Ausbreitung unabhängiger Teilchen reduziert [2]. Die Photonen führen einen *Irrflug* zwischen den Streuzentren aus und verlieren dadurch die Erinnerung an ihre ursprüngliche Ausbreitungsrichtung. Statische Eigenschaften, wie zum Beispiel die Transmissions- und Reflexionseigenschaften eines vielfachstreuenden Systems werden in diesem einfachsten Modell gut erfaßt. Überlegungen, die über dieses einfache Bild hinausgehen, wurden erstmals vor etwas mehr als 10 Jahren angestellt [3, 4]. Es wurde erkannt, daß die Interferenzfähigkeit der propagierenden Wellen trotz der Unordnung im System nicht vernachlässigt werden kann. Vielmehr kann es zu neuen Erscheinungen kommen, die mit wachsender Unordnung sogar immer stärker ins Gewicht fallen - eine Vorstellung, die in direktem Widerspruch zur klassischen Transporttheorie steht. Wenig später gelang es erstmals, die schwache Lokalisierung von Licht durch Messung des *kohärenten Rückstreuungskonus* nachzuweisen [5, 6]. Man beobachtet eine

Erhöhung der in exakter Rückwärtsrichtung gestreuten Intensität um einen Faktor 2. Der Ursprung für dieses Phänomen liegt in der Interferenz der entgegengesetzt entlang der selben Wege gestreuten Lichtwellen, die miteinander konstruktiv interferieren. Verglichen mit der klassischen Transporttheorie nimmt also die Transmission leicht ab  $T/T_0 = 1 - kl^*$ . Hierbei ist die mittlere freie (Transport-) Weglänge  $l^*$  der Photonen ein Maß für die Unordnung im System und  $k = 2\pi/\lambda$  bezeichnet den Wellenvektor. Mit wachsender Unordnung wird immer mehr Licht nichtklassisch zurückgestreut und im Grenzfall  $kl^* \rightarrow 1$  bricht das Bild der Wellenausbreitung entlang diskreter Streuer zusammen. Für diesen Fall wird der Übergang zu einem lokalisierten Zustand für Licht erwartet, d.h. die Lichtwellen breiten sich nicht mehr im Medium aus und die Intensität der Lichtwellen klingt exponentiell beim Eindringen in die Probe ab [3, 4]. Allerdings konnte ein quantitatives theoretisches Verständnis dieses Phänomens bisher ebensowenig erreicht werden wie ein eindeutiger experimenteller Nachweis [3, 4, 7, 8, 9, 10].

Zusätzlich an Bedeutung gewinnt die Lichtausbreitung in ungeordneten Medien durch die Analogie mit dem Problem des Elektronentransports in ungeordneten Metallen [8, 11, 12]. Die für diesen Fall entwickelten Konzepte basieren meist auf der Annahme unabhängiger diffuser Ausbreitung der Elektronenwellen mit kurzen Streulängen. Das Problem wird dabei auf die Ausbreitung skalarer Wellen in einem ungeordnetem Medium reduziert. Über die diffuse Ausbreitung hinaus muß auch hier die Interferenzfähigkeit der Elektronenwellen berücksichtigt werden. Der spezifische Charakter der Elektronen spielt dann keine Rolle mehr, weshalb in den meisten Fällen die theoretischen Konzepte direkt auf die Ausbreitung von Licht in einem vielfachstreuenden Medium übertragbar sind. Darüberhinaus bieten Experimente mit Licht prinzipielle Vorteile. Erstens ist aufgrund der Elektron-Elektron Wechselwirkung die Annahme sich unabhängig ausbreitender Wellen bei Elektronen nur in sehr grober Näherung erfüllt. Zweitens ist die makroskopische Kohärenz der propagierenden Elektronenwellen, notwendige Voraussetzung z.B. für universelle Leitwertfluktuationen (s.u.), nur bei sehr tiefen Temperaturen  $T < 1 K$  gewährleistet. Bei höheren Temperaturen führen inelastische Streuprozesse (z.B. Phononenstreuung) zu sehr kurzen Kohärenzlängen. Zudem bietet die moderne Laseroptik in vielen Fällen eine Genauigkeit und Vielfalt bei der Kontrolle der äußeren Parameter (Probengeometrie, Transportweglänge  $l^*$ , Wellenlänge,...), die bei Experimenten an metallischen Systemen prinzipiell nicht erreicht werden kann.

Quanteninterferenzeffekte der propagierenden Elektronenwellen führen zu nichttrivialen Korrekturen bei der Beschreibung des Elektronentransports in ungeordneten Metallen. Wie bei der Lichtausbreitung erwartet man bei hinreichend starker Unordnung eine Absenkung der elektrischen Leitfähigkeit

(*schwache Lokalisierung*) bis hin zu einem Metall-Isolator Übergang (*starke Lokalisierung*). Interferenzeffekte beeinflussen aber nicht nur gemittelte Größen wie die Leitfähigkeit sondern auch deren Variation. Bei Experimenten an mesoskopischen Drähten wurden Mitte der achtziger Jahre ungewöhnlich große aperiodische Fluktuationen des Leitwerts  $G$  als Funktion eines äußeren Magnetfeldes  $B$  beobachtet [13]. Die Amplitude dieser Fluktuationen war immer von der Größenordnung des inversen Quantenwiderstands  $e^2/h$ , unabhängig von den exakten Abmessungen der Probe und der Art des Metalls. Aufgrund dieses fundamentalen Charakters wird das Phänomen als *universelle Leitwertfluktuationen* (UCF) bezeichnet. Da die Fluktuationen zudem reproduzierbar bei An- und Abschalten des  $B$ -Feldes sind, bezeichnet man sie auch als magnetischen Fingerabdruck (*magneto fingerprint*) der Probe [13]. Sehr bald wurde vermutet, daß der physikalische Ursprung der UCF in der Interferenzfähigkeit der gestreuten Elektronenwellen liegt. Legt man ein äußeres Magnetfeld  $B$  an, so führt dies zu Phasenverschiebungen entlang der von den Elektronen durchlaufenden Wege und ändert dadurch die Interferenzbedingung der Gesamtheit der gestreuten Elektronenwellen, woraus sich dann Fluktuationen des Leitwerts ergeben. Phasenverschiebungen im Medium können auch durch andere Mechanismen erzeugt werden, wie z.B. die Änderung der Position eines Streuers (Störstellenwanderung).

Universelle Leitwertfluktuationen UCF werden als ein Fingerabdruck der diskreten Positionen aller Streuer interpretiert. Das granulare Speckle-Muster einer vielfachstreuenden Proben ist ebenfalls ein Fingerabdruck der Positionen aller Streuer im Medium. Bereits die Bewegung eines einzelnen Streuers führt zu Fluktuationen eines Speckle-Spots. Der mikroskopische Ursprung der Fluktuationen ist der selbe. Allerdings werden hier völlig verschiedene Größen verglichen. So beschreibt der Leitwert den gesamten Transport durch die Probe, während das Speckle-Muster sowohl vom Einfallswinkel als auch vom Detektionswinkel des gestreuten Lichts abhängt. Im Rahmen der klassischen Beschreibung des Speckle-Musters ergibt sich sogar ein Widerspruch, da bisher allgemein angenommen wurde, daß einzelne, weit voneinander entfernte Speckle-Spots unkorreliert und somit die winkelgemittelten Größen konstant sind [14]. In der Tat handelt es sich bei den UCF um Korrelationen höherer Ordnung im Speckle-Muster.

Das klassische Speckle-Muster entsteht durch die zufällige Überlagerung aller kohärent gestreuter Lichtwellen. In diesem Bild fällt die Intensitätskorrelation eines einzelnen Speckle-Spots über einen Winkel  $\lambda/w$  ( $w$ -Ausdehnung des Beleuchtungsflecks) exponentiell ab. Weit entfernte Speckle-Spots sind unkorreliert. Diese Art von Speckle-Muster beobachtet man auch bei der Einfachstreuung von Licht an einem verdünnten System oder bei der Reflexion an einer rauhen Oberfläche. Das Speckle-Muster einer vielfachstreu-

enden Probe unterscheidet sich allerdings in subtiler Weise von den beiden genannten Fällen. Kommt es beim *Irrflug* der Photonen im Medium zu Kreuzungen der Lichtpfade, so entstehen Korrelationen zwischen den gestreuten Wellen, die eine veränderte Streu charakteristik zur Folge haben. Einfache Kreuzungen führen zu Korrelationen zwischen den einzelnen Speckle-Spots in Transmission (oder auch Reflexion), wenn die Probe aus einer definierten Richtung beleuchtet wird. Bei Phasenverschiebungen im Medium ergeben sich daraus Fluktuationen der winkelgemittelten Intensität in Transmission. Diese Beiträge werden auch als  $C_2$ -Korrelationen bezeichnet. Zweimalige Kreuzung der Lichtpfade führt zu  $C_3$ -Korrelationen zwischen allen "einfallenden" und transmittierten Speckle Spots [15, 16]. D.h. die Fluktuationen sind dann unabhängig sowohl vom Einfallswinkel als auch vom Detektionswinkel des transmittierten Lichts. Dieser Fall entspricht genau der Situation bei der elektrischen Leitung, da dort alle einfallenden Wellenmoden des Leiters bevölkert und alle transmittierten Wellen inkohärent (d.h. insbesondere winkelgemittelt) detektiert werden. Bei Experimenten an metallischen Systemen ist man also auf die Untersuchung der  $C_3$ -Korrelationen beschränkt, während bei optischen Experimenten im Prinzip alle Beiträge zu Korrelationsfunktion studiert werden können. Die Analyse des Speckle-Musters einer vielfachstreuenden Probe erlaubt daher prinzipiell eine wesentlich detailliertere Analyse der UCF und der zu Grunde liegenden theoretischen Konzepte als dies durch die Untersuchung metallischer Systeme erreicht werden kann.

Ziel dieser Arbeit war es, alle drei Beiträge zur Korrelationsfunktion  $C = C_1 + C_2 + C_3$  experimentell zu analysieren (bzw. nachzuweisen) und einen quantitativen Vergleich mit den theoretischen Konzepten zu ermöglichen. Untersucht wurden die zeitlichen Fluktuationen bei der Transmission von kohärentem Laserlicht durch konzentrierte Kolloidsuspension mittels Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS). Phasenverschiebungen zwischen den propagierenden Lichtwellen im Medium werden durch die Brownsche Bewegung der Kolloidteilchen verursacht. Im Rahmen einer Einführung in die Grundlagen der Lichtstreuung wird zunächst das Konzept der dynamischen Vielfachstreuung an kolloidalen Suspensionen (*Diffusing Wave Spectroscopy - DWS*) erläutert und die Herleitung der bekannten  $C_1(t)$ -Korrelationsfunktion skizziert [Kap.2]. Danach folgt in Kapitel 3 eine kurze Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen langreichweitiger Speckle-Korrelationen und UCF von Licht. Besonderer Wert wird dabei auf eine verständliche Beschreibung des physikalischen Ursprungs dieses Phänomens gelegt [Abschn.(3.1)]. Basierend auf diesem einfachen physikalischen Bild präsentieren wir am Ende des Kapitels 3 eine neuentwickelte *approximative* theoretische Beschreibung für Amplitude und Form der zeitabhängigen Korrelationsfunktionen  $C_2(t)$ ,  $C_3(t)$ . In Kapitel 5 wird eine ausführliche experimentelle Analyse langreichweitiger

Speckle-Korrelationen  $C_2(t)$  bei der Transmission von Licht durch hochkonzentrierte kolloidale Suspensionen [Kap.4] vorgestellt. Abschließend widmen wir uns dem erstmaligen experimentellen Nachweis universeller Leitwertfluktuationen (UCF) von Licht [Kap.6]. Nach einer kurzen Einführung in die Phänomenologie der UCF in Metallen folgt eine Beschreibung des physikalischen Prinzips des Nachweises durch Messung von  $C_3(t)$  [Abschn.(6.2)]. Die Messungen selbst werden in Abschnitt (6.5) beschrieben. Kapitel 7 faßt die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit noch einmal kurz zusammen.

# Kapitel 2

## Ausbreitung von Licht in trüben Medien

### 2.1 Einfachstreuung

Bei der Streuung von Licht kommt es zur Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung (EM) im sichtbaren Spektralbereich mit Materie. Die für die Lichtstreuung an Teilchen der Größe  $R$  relevante Längenskala ist die Wellenlänge des gestreuten Lichts. Für dieses, im allgemeinen komplexe Problem, kann nur in einigen Spezialfällen eine geschlossene Lösung angegeben werden. Im folgenden werden drei wichtige Fälle mit Relevanz für diese Arbeit beschrieben und die Lösung des Streuproblems skizziert [17, 18].

#### 2.1.1 Rayleigh-Streuung ( $kR \ll 1$ )

Für Streuer mit einer Ausdehnung  $R$  wesentlich kleiner als die Wellenlänge des Lichts  $\lambda$  ist das elektrische und magnetische Feld zu jedem Zeitpunkt gleichförmig über die gesamte Ausdehnung des Teilchens. Betrachtet man die Streuung von in  $\hat{\mathbf{x}}$ -Richtung linear polarisiertem Licht mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  ( $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ ) und einer Amplitude  $\mathbf{E}_0$  des elektrischen Feldes, so ergibt sich eine Polarisation der Streuer  $\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}_0$  proportional zu  $\mathbf{E}_0$ . Ein derart zu Oszillationen angeregter Dipol stellt wiederum eine Quelle elektromagnetischer Strahlung der Wellenlänge  $\lambda$  dar [Abb.(2.1)]. Die im Abstand  $r = |\mathbf{r}|$  in Richtung  $\hat{\mathbf{r}}$  abgestrahlte Intensität  $I_s(\Psi)$  ist die eines oszillierenden Dipols, wobei  $\Psi$  den Winkel zwischen  $\hat{\mathbf{r}}$  und  $\hat{\mathbf{x}}$  bezeichnet:

$$I_s(\Psi) = 16\pi^2 \frac{R^6}{r^2\lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right)^2 E_0^2 \sin^2 \Psi \quad (2.1)$$

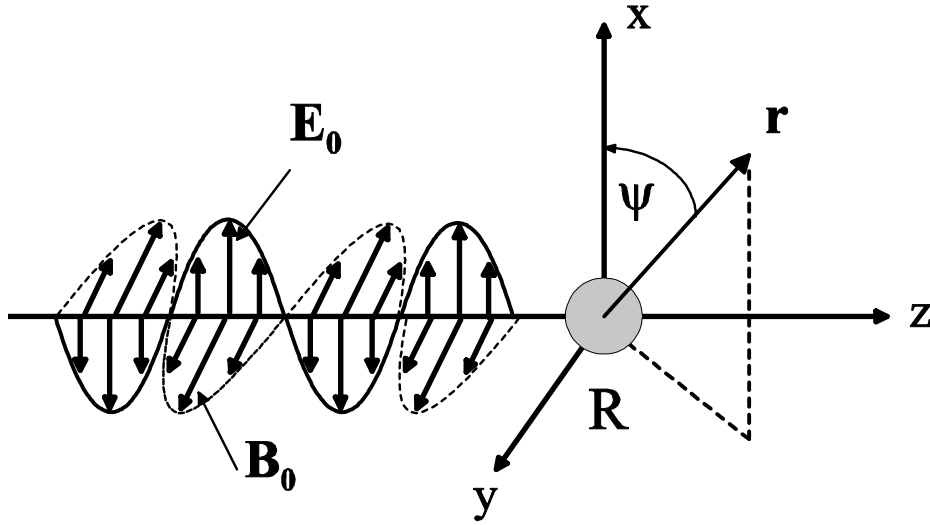


Abbildung 2.1: Veranschaulichung des Streuprozesses. Eine in  $\hat{x}$ -Richtung linear polarisierte EM-Welle mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und den Amplituden  $\mathbf{E}_0, \mathbf{B}_0$  des elektrischen und magnetischen Feldes breitet sich in  $\hat{z}$ -Richtung aus und wird an einem Teilchen mit Radius  $R$  gestreut.

Der Quotient der Brechungsindizes  $m = n_1/n_2$  ergibt sich aus den Materialeigenschaften des Teilchens und den des umgebenden Mediums. Gibt es einen Verlustbeitrag durch Absorption, so wird der Brechungsindex komplex. Der Quotient  $m$  für schwach oder nicht absorbierende Teilchen ist in der Regel kleiner als zwei. In diesem Bereich steigt die Streuintensität näherungsweise quadratisch mit  $m$  an und für Teilchen mit größerem  $m$  wird dieser Anstieg weniger stark. Einen sehr starken Einfluß auf die Streuintensität hat die Größe der Streuer. Man findet  $I_s \propto R^6$  was dazu führt, daß bereits wenige große Streuer in einem System kleiner Teilchen, z.B. als Verunreinigung, die Streucharakteristik stark beeinflussen können. Ebenfalls einen sehr starken Einfluß auf die Streuintensität  $I_s$  hat die Wellenlänge  $\lambda$ . Kurzwelliges Licht wird sehr viel stärker gestreut als langwelliges, was die Ursache für die Blaufärbung des Himmels darstellt.

Betrachtet man die  $yz$ -Ebene als die Streuebene [ $\mathbf{r} = (0, y, z)$ ], so ist für in  $\hat{x}$ -Richtung polarisiertes einfallendes Licht die abgestrahlte Intensität winkelunabhängig und polarisationserhaltend. Für beliebige Polarisationszustände kann man den Streuprozess mit Hilfe der Streumatrix beschreiben, welche horizontale und vertikale Komponenten der einfallenden Felder mit den entsprechenden Komponenten der gestreuten Felder verknüpft:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

$$= ik^3 \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} R^3 \begin{pmatrix} \cos \Theta & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

In diesem Fall ist es sinnvoll, den Streuwinkel  $\Theta$  als Winkel zwischen  $\hat{\mathbf{r}}$  und  $\hat{\mathbf{z}}$  zu definieren.

Die Streucharakteristik für unpolarisiertes Licht kann aus der Summe zweier linear polarisierter Komponenten  $I_1, I_2$  parallel bzw. senkrecht zur  $yz$ -Streuebene berechnet werden. Aus Gleichung (2.2) folgt:

$$I_s(\Theta) = \frac{I_1 + I_2}{2} = \frac{8\pi^4 R^6}{r^2 \lambda^4} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 [1 + \cos^2 \Theta] \quad (2.4)$$

Der gesamte Streuquerschnitt  $\sigma_s$  eines Teilchens  $R$  mit Volumen  $V$  ist für kugelförmige, homogene Teilchen unabhängig von der Polarisation des einfallenden Lichts. Er kann deshalb durch Integration von  $I_s(\Psi)$  [Gl. (2.1)] über den Raumwinkel  $4\pi$  berechnet werden:

$$\sigma_s = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} I_s(\Psi, r) r^2 \sin \Psi d\Psi d\Theta \quad (2.5)$$

$$= \frac{24\pi^3 V^2}{\lambda^4} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \quad (2.6)$$

Eine weitere nützliche Größe ist die *Streu-effizienz*, die man nach Division des Streuquerschnitts durch seinen geometrischen Querschnitt erhält, d.h. für kugelförmige Teilchen  $Q_s = C_s/\pi R^2$ .  $Q_s$  hängt nur von der dimensionslosen Größe  $x := kR$  ab:

$$Q_s = \frac{\sigma_s}{\pi R^2} = \frac{8}{3} x^4 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \quad (2.7)$$

### 2.1.2 Rayleigh-Gans-Debye Streuung ( $kR|m-1| \ll 1$ )

Die für Rayleigh-Streuer erhaltenen Ergebnisse lassen sich unter gewissen Voraussetzungen auch auf größere Teilchen verallgemeinern. Ist die Variation der Brechungsindizes  $\Delta n = n_1 - n_2$  zwischen Teilchen und umgebendem Medium gering, so kann Amplitude und Phase des elektrischen Feldes des einfallenden und gestreuten Lichts näherungsweise als ungestört über die gesamte Ausdehnung des Teilchens betrachtet werden. Dies gilt für  $kR|m-1| \ll 1$ . Daraus folgt insbesondere, daß für Teilchen von der Größen der Wellenlänge des gestreuten Lichts,  $2R \approx \lambda$ , der Unterschied zwischen dem Brechungsindex des Streuers und dem des umgebenden Mediums nur gering sein darf:  $(m-1) \ll 1$ . In diesem Fall kann das Teilchen in viele kleine Untereinheiten aufgeteilt werden, die wiederum ihrerseits als Rayleigh-Streuer behandelt werden. Wir betrachten erneut eine in  $\hat{\mathbf{x}}$ -Richtung linear polarisierte einfallende elektromagnetische Welle. Für die in der  $yz$ -Streuebene unter dem Winkel  $\Theta$  gestreute Intensität erhält man:

$$I_s(\Theta) = \frac{k^4 V^2}{4\pi^2 r^2} |m-1| F(\Theta) \quad (2.8)$$

$I_s$  ist nicht mehr winkelunabhängig, sondern hängt von der Form des Teilchens über den sogenannten *Formfaktor*  $F(qR)$  ab,

$$F(qR) = \frac{1}{V^2} \left| \int e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} dV \right|^2 \quad (2.9)$$

wobei mit

$$\mathbf{q} = 2\mathbf{k} \sin(\Theta/2) \quad (2.10)$$

der *Streuvektor* bezeichnet wird:

Für eine homogene Kugel läßt sich  $F(qR)$  einfach berechnen und man erhält:

$$F(qR) = \left( \frac{3 [\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \right) \quad (2.11)$$

Abbildung (2.2) illustriert den funktionalen Verlauf von  $F(qR)$ . Für Teilchen von der Größe der Wellenlänge  $R \approx \lambda$  oder darüber wird das meiste Licht zu kleinen Winkeln, also geometrisch in Vorwärtsrichtung, gestreut. Für bestimmte Streuwinkel  $q$  ergeben sich ausgeprägte Minima, welche durch destruktive Interferenz der *unabhängigen* Rayleigh-Streuer entstehen.

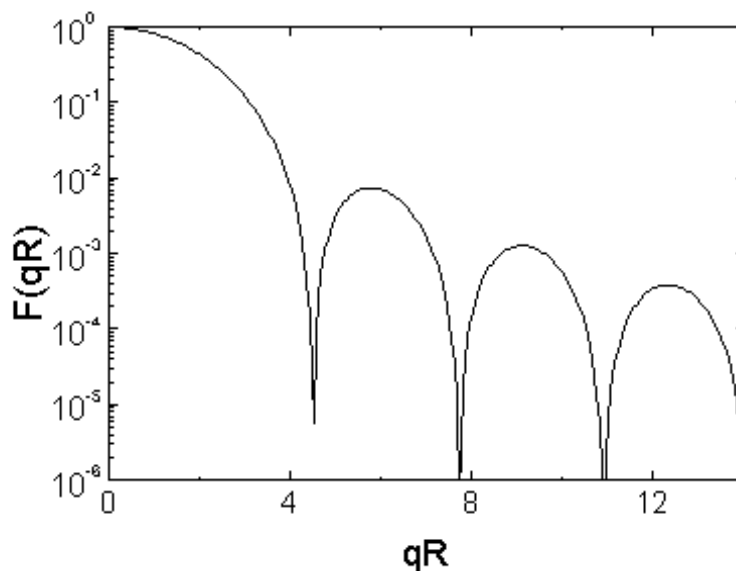


Abbildung 2.2: Formfaktor  $F(qR)$  für eine homogene Kugel mit Radius  $R$  berechnet im Rahmen der Rayleigh-Gans-Debye Näherung [Gl.(2.11)].

### 2.1.3 Mie-Streuung

Fast alle in dieser Arbeit verwendeten Teilchen sind sehr stark streuend, d.h.  $kR|m-1| > 1$ . Sie können weder als Rayleigh noch als Rayleigh-Gans-Debye-Streuer beschrieben werden. Eine geschlossene Beschreibung der Streueigenschaften von Teilchen beliebiger Größe und Brechungsindex existiert nur für kugelsymmetrische Teilchen mit ebenfalls kugelsymmetrischer Verteilung des Brechungsindex, d.h. für homogene Kugeln oder für eine Kern - Schale Anordnung. Die Lösung dieses Problems geht auf eine Arbeit von Gustav Mie aus dem Jahre 1908 zurück [19]. Wir möchten uns an dieser Stelle darauf beschränken, die Herleitung für optisch homogene Kugeln zu skizzieren.

Generell gilt es, die Maxwell Gleichungen für die einfallende elektromagnetische Welle, d.h. für die Welle im Teilchen und für die gestreute Welle, zu lösen, wobei die Randbedingungen für die verschiedenen Komponenten des elektrischen und magnetischen Feldes an der Teilchenoberfläche berücksichtigt werden müssen. Das Problem läßt sich auf eine skalare Wellengleichung zurückführen, deren Lösung sich aus sogenannten Riccati-Bessel Funktionen  $R(\Theta)$ , assoziierten Legendre Polynomen  $P_n^{(m)}(\cos \Theta)$ , sowie sin und cos-Anteilen zusammensetzt. Aus dieser Lösung lassen sich dann Ausdrücke

für die Diagonalelemente der Fernfeld-Streumatrix [Gl.(2.2)] herleiten

$$S_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n[\cos \Theta] + b_n \tau_n[\cos \Theta]) \quad (2.12)$$

$$S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (b_n \pi_n[\cos \Theta] + a_n \tau_n[\cos \Theta]) \quad (2.13)$$

wobei man  $a_n, b_n, \pi_n, \tau_n$  als Mie-Koeffizienten bezeichnet, welche sich aus der  $n$ -ten Ordnung der Riccati-Bessel Funktionen  $R(q)$  und der  $n$ -ten Ordnung der assoziierten Legendre Polynomen ersten Grades  $P_n^{(1)}(\cos \Theta)$  berechnen lassen. Analog zur Rayleigh-Gans-Debye-Streuung erhält man eine stark winkelabhängige Streucharakteristik für Teilchen außerhalb des Rayleigh-Regimes ( $R > 0.05\lambda$ ), mit einer in Vorwärtsrichtung ( $\Theta = 0$ ) deutlich überhöhten Streuamplitude für Teilchengrößen vergleichbar oder größer der Wellenlänge  $R \geq \lambda$ . Da die einfallende Welle nun aber innerhalb des Teilchens drastisch gestört wird, werden auch die destruktiven Interferenzen der gestreuten Welle unterdrückt und der Formfaktor zeigt weniger klar ausgeprägte Minima, verglichen mit der Rayleigh-Gans-Debye-Streuung. Der Streuquerschnitt für Mie-Streuung ergibt sich wie folgt:

$$\sigma_s = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [|a_n|^2 + |b_n|^2] \quad (2.14)$$

Aufgrund der für Teilchen  $R \geq \lambda$  starken Vorwärtsstreuung ist es sinnvoll, den sogenannten Transportstreuquerschnitt  $\sigma_t$  zu definieren, welcher ein Maß für die Streuintensität darstellt, deren Ausbreitungsrichtung sich durch die Streuung geändert hat, also nicht wieder nach vorne gestreut wurde:

$$\sigma_t = \sigma_s (1 - \langle \cos \Theta \rangle_{F(\Theta)}) \quad (2.15)$$

$\langle \rangle_{F(\Theta)}$  bezeichnet die Winkelintegration gewichtet mit dem Formfaktor  $F(\Theta)$  und definiert dadurch einen effektiven Streuwinkel, der außer für Rayleigh-Streuer kleiner als  $\pi/2$  ist. Eine numerische Analyse von  $\sigma_t$  normiert auf den geometrischen Streuquerschnitt  $\pi R^2$  ergibt über einen weiten Bereich ( $kR > 2$ ) nur eine schwache Abhängigkeit von  $R$  [Abb.(2.3)]. Allerdings fluktuiert  $\sigma_t/\pi R^2$  sehr stark als Funktion der Teilchengröße  $R$  und zeigt ausgeprägte Maxima, welche man als *Mie-Resonanzen* bezeichnet.

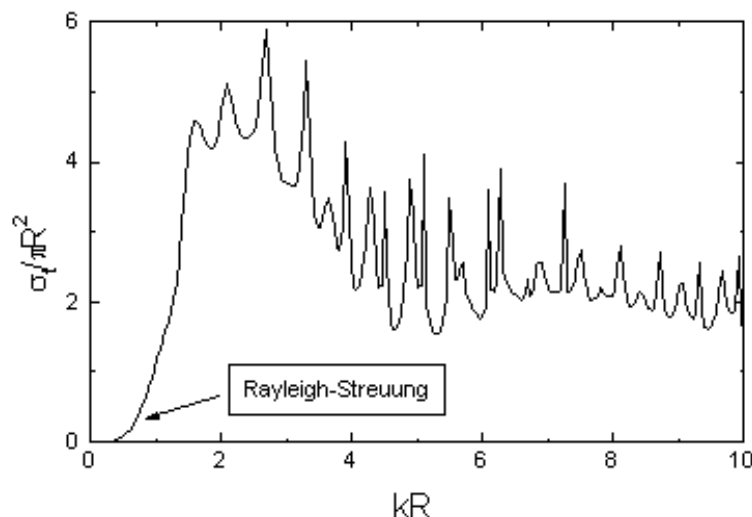


Abbildung 2.3: Normierter Transportstreuquerschnitt  $\sigma_t/\pi R^2$  für kugelförmige Streuer mit Brechungsindex  $n_1/n_2 = 2$ .

## 2.2 Das Speckle Muster

Die Intensität von Laserlicht, das von einer rauhen Oberfläche oder einem trüben, ungeordneten Medium gestreut wird, ist entgegen der intuitiven Erwartung keineswegs unabhängig vom Beobachtungswinkel. Vielmehr ergeben die Interferenzen der elastisch gestreuten Wellen einen subtilen Fingerabdruck der einzelnen Streuerpositionen. Dies gilt immer, solange die Kohärenzlänge des Lasers größer ist als die Differenz zwischen den optischen Weglängen des gestreuten Lichts. Man beobachtet ein granulares Muster, das sogenannte *Speckle-Muster*. In einer ersten Näherung kann man dieses Phänomen als kohärente Überlagerung einer großen Zahl gestreuter Felder mit unkorrelierten Phasen auffassen (gaußsche Verteilung der Felder). Bei dieser Betrachtungsweise gibt es keinen Unterschied zwischen dem Speckle-Muster einer rauhen Oberfläche und dem Speckle-Muster eines trüben Mediums, bei dem das Licht vielfachgestreut wird. Eine detaillierte Auswertung der Specklestatistik ergibt für die Winkelbreite einer Kohärenzfläche, also für die Winkelbreite eines Speckle-Spots,  $\Delta\theta \simeq \lambda/w$ , wobei  $w$  ein Maß für die laterale Ausdehnung des Beleuchtungsflecks darstellt [14]. Die Wahrscheinlichkeit  $P(I)$  für eine Intensität  $I$  an einem beliebigen Punkt des Speckle-Musters folgt einer exponentiellen Verteilung:

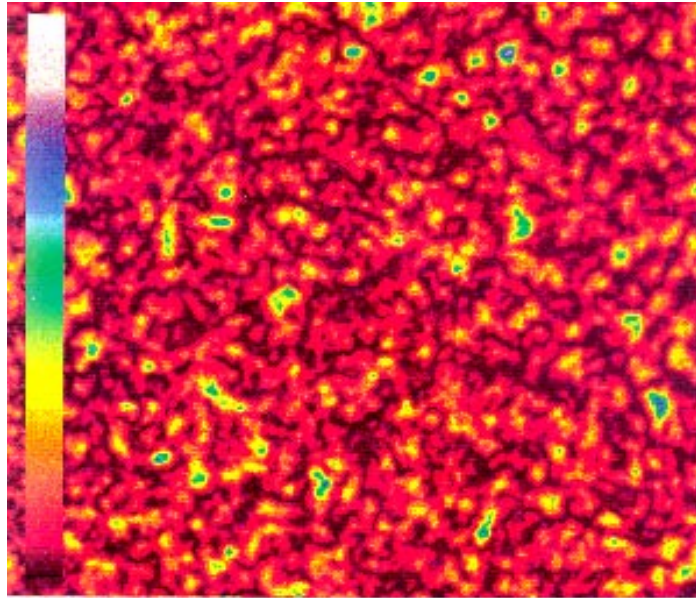


Abbildung 2.4: Falschfarbendarstellung der Intensität bei der Transmission von kohärentem Laserlicht durch eine vielfachstreuende Probe. Man beobachtet ein granulares *Speckle-Muster*.

$$P(I) = \frac{1}{\langle I \rangle} \exp[-I/\langle I \rangle] \quad (2.16)$$

## 2.3 Quasielastische Lichtstreuung (QLS)

Im vorigen Abschnitt wurde das Speckle-Muster als ein subtiler Fingerabdruck der Positionen aller Streuer bezeichnet. Sind diese in Ruhe, so bleibt die Intensitätsverteilung zeitlich unverändert - das Speckle-Muster ist *stationär*. Sind die Streuer hingegen in Bewegung, so ändern sich die Interferenzbedingung zwischen den verschiedenen gestreuten Wellen ständig und in einem bestimmten Raumwinkelement wird man starke Fluktuationen der Intensität beobachten. Diese Fluktuationen werden um so schneller erfolgen, je schneller die Positionen der Streuer sich verändern. Umgekehrt erlaubt deshalb eine Analyse dieser Fluktuationen Rückschlüsse auf die *Dynamik* der Streuer. Die im folgenden betrachtete Feldautokorrelationsfunktion  $g_1(t)$  erlaubt eine quantitative Analyse der Fluktuationen. Im Falle Brownscher Bewegung kugelförmiger Streuer in einem Medium bekannter Viskosität kann man daraus dann z.B. den Radius der Streuer  $R$  sehr exakt bestimmen.

### 2.3.1 Die Korrelationsfunktion

Fluktuiert eine physikalische Größe  $A(\tau)$  zeitlich um ihren Mittelwert  $\langle A(\tau) \rangle$  so ist die *Zeit-Autokorrelationsfunktion* folgendermaßen definiert:

$$\langle A(0)A(t) \rangle := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(\tau)A(\tau + t) d\tau \quad (2.17)$$

Für  $t = 0$  sind  $A(\tau)$  und  $A(\tau + t)$  vollständig korreliert und die Korrelationsfunktion nimmt ihren Maximalwert  $\langle A(0)A(0) \rangle = \langle A^2 \rangle$  an. Ist  $t$  sehr viel größer als die typische Zeit mit der  $A(\tau)$  fluktuiert, so sind die Größen  $A(\tau)$  und  $A(\tau + t)$  unkorreliert und die Korrelationsfunktion faktorisiert:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle A(0)A(t) \rangle = \langle A \rangle^2 \quad (2.18)$$

Insgesamt ergibt sich ein Abfall der Korrelationsfunktion von ihrem Maximalwert  $\langle A^2 \rangle$  auf  $\langle A \rangle^2$ . In vielen Fällen kann dieser *Zerfall* der Korrelationsfunktion durch eine einfache exponentielle Abhängigkeit mit einer Relaxationszeit  $\tau_0$  beschrieben werden:

$$\langle A(0)A(t) \rangle = \langle A \rangle^2 + [\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2] \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (2.19)$$

### 2.3.2 Dynamische Einfachstreuung von Licht

Die für die dynamische Lichtstreuung theoretisch ableitbare Größe ist die normierte Feld-Autokorrelationsfunktion  $g_1(t)$  des gestreuten Lichtes:

$$g_1(t) := \langle E_s(\mathbf{q}, t)E_s^*(\mathbf{q}, t) \rangle / |E_s(\mathbf{q}, 0)|^2 \quad (2.20)$$

$$= \frac{\sum_{i,j=1}^N \langle \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t))] \rangle}{\sum_{i,j=1}^N \langle \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(0))] \rangle} \quad (2.21)$$

Diese enthält direkte Informationen über die mikroskopische Dynamik des untersuchten Systems, wobei mit  $\mathbf{r}_i(0), \mathbf{r}_j(t)$  die Positionen der einzelnen

Streuer bezeichnet werden. Für nicht wechselwirkende Streuer verschwinden bei der zeitlichen Mittelung alle Terme  $i \neq j$  und man erhält mit  $\Delta \mathbf{r}(t) := \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)$ :

$$g_1(t) = \langle \exp[-i\mathbf{q} \Delta \mathbf{r}(t)] \rangle \quad (2.22)$$

Gleichung (2.22) illustriert die in der Einleitung zu diesem Kapitel aufgestellte Behauptung, daß die Wellenlänge  $\lambda$  die für die Lichtstreuung relevante Längenskala darstellt. Einen merklichen Zerfall von  $g_1(t)$  erhält man genau dann, wenn sich die Phase in der Exponentialfunktion um ungefähr  $\pi$  ändert, also  $\mathbf{q} \Delta \mathbf{r}(t) \approx \pi$ , bzw. mit Gl.(2.10)  $|\Delta \mathbf{r}| \approx \lambda$ . Ist  $|\Delta \mathbf{r}(t)|$  eine gaußverteilte Zufallsvariable, dann gilt:

$$g_1(t) = \exp[-q^2 \langle \Delta r(t)^2 \rangle / 6] \quad (2.23)$$

Im Falle freier Diffusion läßt sich das mittlere Verschiebungsquadrat einfach angeben  $\langle \Delta r(t)^2 \rangle = 6D_0t$  [20], so daß gilt:

$$g_1(t) = \exp[-t/\tau] \quad (2.24)$$

$$= \exp[-q^2 D_0 t] \quad (2.25)$$

Trägt man die Relaxationszeit des exponentiellen Zerfalls  $\tau = 1/(D_0 q^2)$  gegen  $1/q^2$  auf, so erhält man aus der Steigung den Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_0$ . Für kugelförmige Streuer in Brownscher Bewegung gilt ferner die *Stokes-Einstein-Relation* [21]:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (2.26)$$

Bei bekannter Viskosität  $\eta$  des Lösungsmittels läßt sich somit der Teilchenradius  $R$  direkt aus dem exponentiellen Zerfall von  $g_1(t)$  bestimmen:

$$R = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0} = \tau \frac{8\pi k_B T}{3\eta(\lambda/n)^2} \sin^2(\Theta/2) \quad (2.27)$$

Experimentell kann die beschriebene Feldkorrelationsfunktion  $g_1(t)$  nicht direkt bestimmt werden, da nur Intensitäten, aber keine Felder gemessen werden können. Die experimentell zugängliche Größe ist die *normierte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion*:

$$g_2(t) := \langle I_s(\mathbf{q}, 0)I_s(\mathbf{q}, t) \rangle / \langle I_s(\mathbf{q}, 0) \rangle^2 \quad (2.28)$$

In vielen Fällen kann man eine gaußsche Verteilung der gemessenen Signale voraussetzen, so daß die sogenannte *Siebert Relation* angewendet werden kann [22, 23]. Sie stellt einen Zusammenhang zwischen  $g_2(t)$  und  $g_1(t)$  her:

$$g_2(t) = 1 + f |g_1(t)|^2 \quad (2.29)$$

Der Kohärenzflächenfaktor  $f$  trägt der Tatsache Rechnung, daß beim Lichtstreuexperiment nur im Idealfall beliebig kleiner Messapertur genau ein *Speckle-Spot* detektiert werden kann. Für eine optimierte Lichtausbeute liegt  $f$  typischerweise zwischen 0.4 und 0.9. Mit moderner Monomodefaser-Detektion ist es allerdings möglich, dem Idealwert 1 ohne Intensitätsverlust sehr nahe zu kommen [24].

Im Rahmen dieser Arbeit spielt die *Siebert-Relation* nur für die Charakterisierung der Proben eine Rolle. Die im Folgenden diskutierten langreichweitigen Speckle-Korrelationen beruhen auf Korrelation aller vier propagierenden Feldamplituden, aus denen sich  $g_2(t)$  zusammensetzt und lassen sich deshalb prinzipiell nicht auf  $g_1(t)$  zurückführen [siehe Kap.3].

## 2.4 Photonendiffusion

Lange Zeit war die Beschreibung statischer und dynamischer Lichtstreuungseigenschaften auf das Regime der Einfachstreuung beschränkt. Bereits geringe Beiträge von Mehrfachstreuereignissen führen zu deutlichen Störeinflüssen auf die im vorigen Abschnitt diskutierten Größen [25]. Einen deutlichen Fortschritt für das Verständnis der Eigenschaften vielfachgestreuten Lichts brachte das in diesem Abschnitt beschriebene Konzept der Photonendiffusion entlang statistisch unabhängiger Pfade, welches vor etwa 10 Jahren zum ersten Mal in diesem Zusammenhang diskutiert worden war [26, 27, 28] und seitdem ständig weiterentwickelt wurde [29, 30]. Die Gültigkeit dieses Konzepts im Bereich *schwacher Streuung* ( $k_0 l^* \gg 1$ ) wurde im letzten Jahrzehnt in einer Vielzahl von Experimenten eindrucksvoll bestätigt [29, 31, 32]. Korrekturen an diesem einfachen Bild ergeben sich durch Interferenzeffekte, welche im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert werden (Kap.3). Nähert man sich dem Regime *starker Streuung* ( $k_0 l^* \lesssim 1$ ), d.h. dem Fall, in dem die freie Transportweglänge deutlich die Wellenlänge  $\lambda$  unterschreitet, so bricht das Bild sukzessiver Streuereignisse zusammen [3, 4, 33, 9, 10].

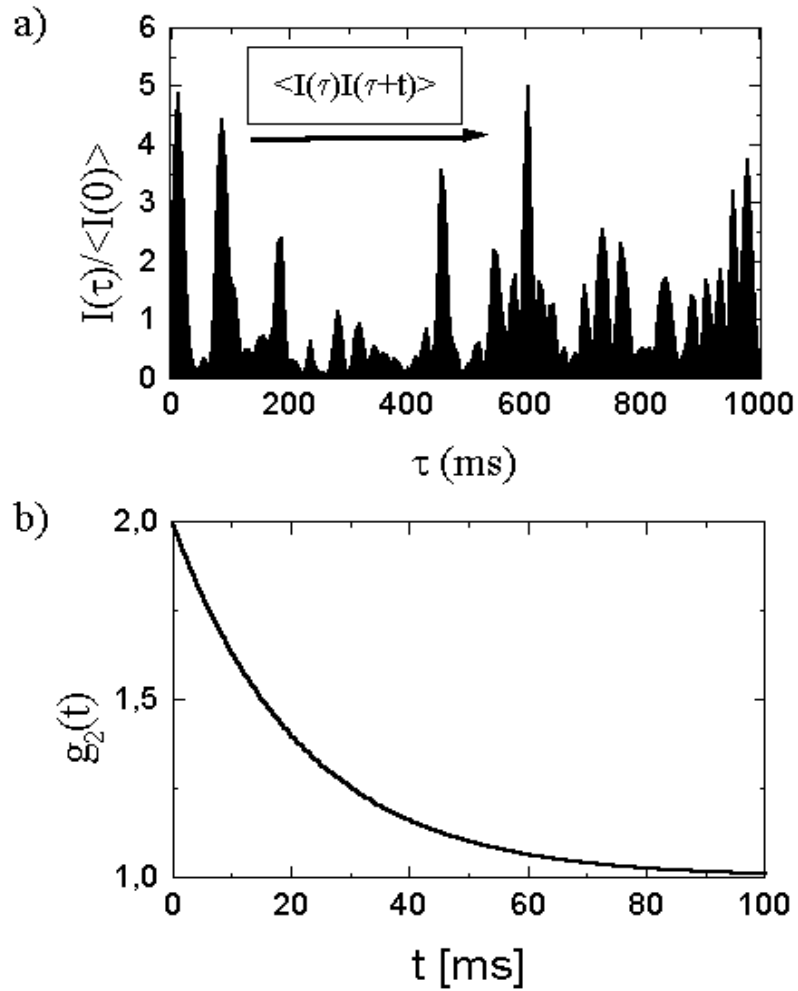


Abbildung 2.5: a) Zeitliche Fluktuationen eines Speckle-Musters bei Licht-Einfachstreuung an einer kolloidalen Suspension (Polystyrol in Wasser). b) Schematische Darstellung der aus a) gewonnenen Korrelationsfunktion  $g_2(t)$  [Gl.(2.28)]. Die Breite der zeitlichen Speckle Fluktuationen von  $\tau_0 \approx 20 \text{ ms}$  spiegelt sich in der charakteristischen Zerfallszeit der Exponentialfunktion wieder.

### 2.4.1 Die mittlere freie Transportweglänge

Betrachtet man die Transmission von Laserlicht durch ein Medium der Dicke  $L$ , so nimmt der Anteil von ungestreutem Licht zunächst exponentiell mit  $L$  ab. Die Streuquerschnitte  $\sigma_s$  der einzelnen Teilchen überlappen auf dieser Längenskala nicht und können deshalb einfach aufsummiert werden. Die Konstante des exponentiellen Abfalls wird als mittlere freie Weglänge des Lichts  $l$  bezeichnet und setzt sich aus der Teilchenzahldichte  $\rho$  und dem Streuquerschnitt  $\sigma_s$  [Gl.(2.14)] zusammen:

$$T\left(\frac{L}{l}\right) = T_0 \exp\left[-\frac{L}{l}\right] \quad (2.30)$$

$$l = \frac{1}{\rho\sigma_s} \quad (2.31)$$

Mit wachsender Dicke nimmt der Anteil von Mehrfachstreuung stark zu und die Lichtausbreitung geht kontinuierlich vom Regime der Einfachstreuung in die diffuse Ausbreitung über [siehe Abschnitt (2.4.2)]. Für die diffuse Ausbreitung ist die charakteristische Länge nicht durch den Streuquerschnitt  $\sigma_s$  festgelegt, sondern wird durch die Länge charakterisiert, auf der das Licht vollständig die *Erinnerung* an seine ursprüngliche Ausbreitungsrichtung verliert. Für unkorrelierte Streuer ist dies die mittlere freie Transportweglänge:

$$l^* = \frac{1}{\rho\sigma_t} = \frac{l}{1 - \langle \cos \Theta \rangle_{F(\Theta)}} \quad (2.32)$$

die durch den Transport-Streuquerschnitt  $\sigma_t$  festgelegt wird, da bei dessen Berechnung nur das aus der Einfallrichtung gestreute Licht berücksichtigt wird. Für Rayleigh-Streuer ist die Streuung isotrop, damit gilt  $l = l^*$ . Mie-Streuer hingegen streuen überwiegend in Vorwärtsrichtung, so daß i.A.  $l^* > l$  gilt. Für Teilchen mit einer Ausdehnung deutlich größer als die Wellenlänge  $\lambda$  erhält man Werte von  $l^*$ , die bis zu zehnmal größer als  $l$  sind.

Bisher wurde angenommen, daß die Positionen der einzelnen Streuer unkorreliert sind. Diese Annahme ist für hohe Teilchenkonzentrationen nicht mehr gerechtfertigt. Die strukturelle Korrelation der Teilchen führt dazu, daß die Lichtausbreitung nicht mehr allein durch den Formfaktor der Einzelstreuung und die Teilchenzahldichte bestimmt ist. Für den Fall, daß der Abstand  $l^*$  zwischen den einzelnen Streuereignissen deutlich größer ist als die Korrelationslänge der Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  kann man die Photonendiffusion weiterhin als Aufeinanderfolge von Einfachstreuereignissen behandeln. Lokal gilt nun allerdings die Streucharakteristik für ein korreliertes System [34]:

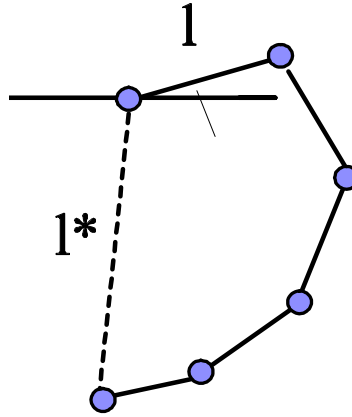


Abbildung 2.6: Die charakteristische Länge der diffusiven Ausbreitung von Licht ist die mittlere freie Transportweglänge  $l^*$ , die bei starker Vorwärtsstreuung,  $1 - \langle \cos \Theta \rangle_{F(\Theta)} \ll 1$ , deutlich über der mittleren freien Weglänge für Einfachstreuung  $l$  liegen kann..

$$I(q) = F(q)S(q) \quad (2.33)$$

Für die mittlere freie Transportweglänge eines korrelierten Systems  $l^{*l}$  erhält man folgenden Ausdruck:

$$\frac{l^{*l}}{l^*} = \frac{1 - \langle \cos \Theta \rangle_{F(q)}}{1 - \langle \cos \Theta \rangle_{F(q)S(q)}} \quad (2.34)$$

$$= \frac{\int_0^{2nk} F(q) q^3 dq}{\int_0^{2nk} F(q)S(q) q^3 dq} \quad (2.35)$$

Experimentell findet man gute Übereinstimmung mit diesem Ausdruck für Teilchen verschiedener Größen [35, 36, 37].

Mischungen kolloidaler Teilchen der Sorte  $\alpha = 1, 2, \dots$ , welche sich durch ihre Größe unterscheiden, können ebenfalls beschrieben werden. Für den verdünnten Fall (keine Teilchenwechselwirkung) läßt sich  $l^*$  als Summe der partiellen spezifischen optischen Widerstände  $1/l_\alpha^*$  berechnen:

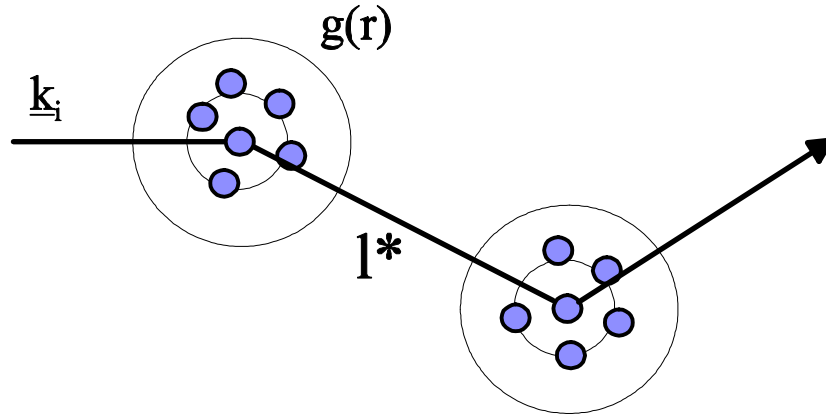


Abbildung 2.7: Positionskorrelationen der Streuer können die mittlere freie Transportweglänge deutlich beeinflussen. Ist  $l^*$  größer als die typische Reichweite von  $g(r)$ , so kann man diesen Einfluß direkt aus der Einfachstreuung ableiten (siehe Text).

$$\frac{1}{l^*} = \sum_{\alpha} \frac{1}{l_{\alpha}^*} \quad (2.36)$$

Der Einfluß von Positionskorrelationen wechselwirkenden Teilchen kann in Analogie zu den monodispersen Systemen mit Hilfe der partiellen Struktur­faktoren  $S_{\alpha}(q)$  berechnet werden [eine ausführliche Beschreibung findet sich in [38]]. Eine experimentelle Untersuchung von Kaplan und Mitarbeitern ergab eine quantitative Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen für binäre Mischungen [38]. Bei bekannter Größenverteilung kann somit  $l^*$  auch für polydisperser Systeme berechnet werden, indem man die Verteilung diskretisiert. Die partiellen Struktur­faktoren  $S_{\alpha}(q)$  für solche polydisperse Systemen sind bekannt [39], so daß diese Berechnungen prinzipiell möglich wären.

### 2.4.2 Diffusionsgleichung

Ist die Ausdehnung eines Mediums  $L$  sehr viel größer als die freie Transportweglänge  $l^*$ , so ist die Lichtausbreitung durch einen *Irrflug* der Photonen mit Schrittlänge  $l^*$  charakterisiert. Innerhalb einer Oberflächenschicht der Dicke  $d \approx l^*$  wird die sich frei ausbreitende ebene Welle in das Medium ein- (bzw. aus-) gekoppelt und in eine zufällige Richtung gestreut. Hinreichend tief im Medium ist die Lichtausbreitung nahezu isotrop. Unter dieser Annahme

(*Diffusionsnäherung*) kann man den Lichttransport im Medium durch eine Diffusionsgleichung für die mittlere Energiedichte (Zahl der Photonen pro Volumeneinheit)  $U(\mathbf{r})$  beschreiben [29]:

$$\frac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial t} = D_{\text{Licht}} \Delta U(\mathbf{r}, t) \quad (2.37)$$

wobei mit  $D_{\text{Licht}} = cl^*/3$  die Diffusionskonstante des Lichts bezeichnet wird, welches sich mit der Geschwindigkeit  $c$  im Medium ausbreitet.

Als einfachsten Fall kann man die Lösung für einen Lichtpuls zum Zeitpunkt  $t = 0$  am Ort  $\mathbf{r}'$  in einem unendlich ausgedehnten Medium betrachten. Die Energiedichte  $U(\mathbf{r})$  am Ort  $\mathbf{r}$  zu einem Zeitpunkt  $t$  später entspricht dann der Wahrscheinlichkeit  $P(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ , daß ein Photon innerhalb dieser Zeit von  $\mathbf{r}$  nach  $\mathbf{r}'$  propagiert ist. Die Lösung dieses Problems:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + D_{\text{Licht}} \Delta\right) P(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t) \quad (2.38)$$

ist eine Gaußverteilung um  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ , deren Breite mit zunehmender Zeit anwächst:

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{1}{(4\pi D_{\text{Licht}} t)^{3/2}} e^{-\rho'^2/(4D_{\text{Licht}} t)} \quad (2.39)$$

Hierbei gilt  $\rho' = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ . Mit Hilfe von Gleichung (2.39) ist es möglich, Lösungen auch für andere Randbedingungen zu erhalten. Dies soll im nächsten Abschnitt an zwei Beispielen demonstriert werden.

### 2.4.3 Die Pfadlängenverteilungsfunktion $P(s)$

Zur Beschreibung der Lichtausbreitung ist es hilfreich, die Photonendiffusion entlang von Lichtpfaden verschiedener Länge  $s$  zu betrachten. Dazu muß man die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(\rho', t)$  in eine Pfadlängenverteilungsfunktion  $P(\rho', s)$  umrechnen. Aus der Lösung der Diffusionsgleichung [Gl.(2.39)] erkennt man, daß dies durch Ersetzen von  $D_{\text{Licht}} t = l^* s/3$  mit Hilfe von  $s = c t$  möglich ist. Die Pfadlänge  $s$  entspricht dabei der Konturlänge  $ct$  des in der Zeit  $t$  zurückgelegten Lichtweges. Für die beiden experimentell wichtigsten Randbedingungen kann  $P(s)$  sehr einfach mit Hilfe der Bild-Methode berechnet werden. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Tatsache, daß alle Photonen, die eine Grenzfläche durchqueren, dem System verloren gehen. Aus diesem Grund kann man jede freie Grenzfläche wie eine absorbierende

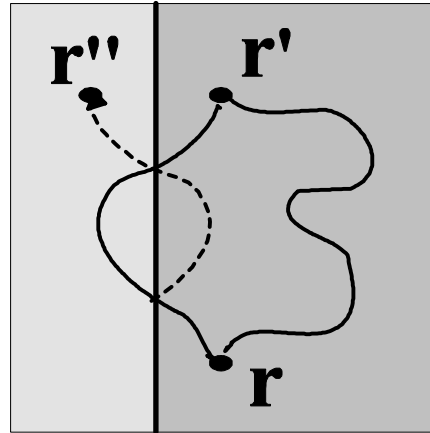


Abbildung 2.8: Zur Berechnung von  $P(s)$  für die Streuung an einem Halbraum kann die Bild-Methode verwendet werden. Die Pfade, die auf dem Weg von  $\mathbf{r}$  nach  $\mathbf{r}'$  aus der Probe austreten sind den Pfaden äquivalent, die im homogenen Medium von  $\mathbf{r}$  zum Bildpunkt  $\mathbf{r}''$  diffundieren.

Wand behandeln.

- **Rückstreuung an einem halbumendlichen Medium:**

Alle Pfade, die von  $\mathbf{r}$  nach  $\mathbf{r}'$  die Probe verlassen, durchqueren die Grenzfläche mindestens ein Mal. Die Verteilungsfunktion dieser absorbierten Pfade entspricht also gerade der Verteilungsfunktion der Pfade von  $\mathbf{r}$  nach  $\mathbf{r}''$  im unendlich ausgedehnten Medium. Somit gilt:

$$P_{\text{Halbraum}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', s) = P(\mathbf{r}, \mathbf{r}', s) - P(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', s) \quad (2.40)$$

$$= P(\rho', s) - P(\rho'', s) \quad (2.41)$$

Zur Berechnung der Rückstreuung einer ebenen Welle von einem halbumendlichen Medium muß man eine effektive Tiefe festlegen, ab der die Lichtausbreitung diffusiv erfolgt, die sogenannte Einkopplungstiefe. Wählt man für  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}''$  einen Abstand  $l^*$  von der Grenzfläche und integriert über  $\rho'$ , so erhält man die gesamte Pfadlängenverteilungsfunktion:

$$P(s) = \frac{4\pi l^{*2}}{\left(\frac{4\pi}{3} s l^*\right)^{3/2}} \quad (2.42)$$

$P(s)$  zeigt eine sehr breite Verteilung von Pfadlängen. Insbesondere kommen sehr kurze Pfadlängen bevorzugt vor, bei denen die Diffusionsnäherung nur noch unzureichend oder gar nicht mehr erfüllt ist. In diesem Zusammenhang gestaltet sich die Festlegung der Einkopplungstiefe als sehr schwierig. Die Wahl von  $l^*$  liegt zwar nahe, ist aber keineswegs eindeutig. Im Rahmen der bisher diskutierten Diffusionsnäherung ist die Lösung dieses Problems nicht möglich. Weiterhin unberücksichtigt ist der Einfluß der Polarisation des gestreuten Lichts, der insbesondere bei kurzen Lichtpfaden von Bedeutung ist. Aus diesem Grund muß in der Regel bei Experimenten in Rückstreugeometrie ein anpassbarer Parameter  $\gamma$  mitgeführt werden, der diesem Problem Rechnung trägt [vgl. Abschnitt (2.5.2)]. Theorien die über das bisher beschriebene einfache Diffusionsbild hinaus gehen, haben Schwierigkeiten, alle experimentellen Gegebenheiten zu erfassen und sind darüberhinaus häufig sehr komplex [30, 40, 1]. Bisher kommen diese Theorien deshalb bei der Interpretation experimenteller Daten nur selten zum Einsatz.

- **Transmission durch einen Slab**

Zur Berechnung von  $P(s)$  für die Transmission durch einen *Slab* (Küvette mit planparallelen Fenstern) der Dicke  $L \gg l^*$  muß man eine unendliche Reihe von Bildpunkten berücksichtigen, da nun zwei parallele Spiegelebenen vorhanden sind. Man findet:

$$P(s) = \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{n^2 \pi^2 s l^*}{3L^2}\right] \sin\left(\frac{n\pi l^*}{L}\right) \sin\left(\frac{n\pi(L-l^*)}{L}\right) \quad (2.43)$$

Die Funktion  $P(s)$  ist im Gegensatz zur Rückstreugeometrie eng verteilt um ein ausgeprägtes Maximum. Dies spiegelt die Tatsache wieder, daß durch das System eine bestimmte Weglänge vorgegeben ist - sehr kurze und sehr lange Wege sind gleichermaßen unterdrückt. Das Maximum von  $P(s)$  liegt bei  $s_{\max} \approx (L^2/l^*)/4$ . Wiederum wurde  $l^*$  als die Tiefe für ein- (bzw. aus-) gekoppeltes Licht gewählt. Im Gegensatz zur Rückstreuung spielt die genaue Wahl dieser Tiefe bei der Transmissionsgeometrie eine untergeordnete Rolle.

Die Pfadlängenverteilungsfunktion  $P(s)$  stellt die Grundlage für die Berechnung fast aller experimentell zugänglicher Größen dar. Dabei spiegelt  $P(s)$  die Geometrie des streuenden Mediums sehr stark wider und kann wie oben demonstriert von Fall zu Fall einen sehr unterschiedlichen Verlauf zeigen. Eine experimentelle Bestimmung von  $P(s)$  ist mit

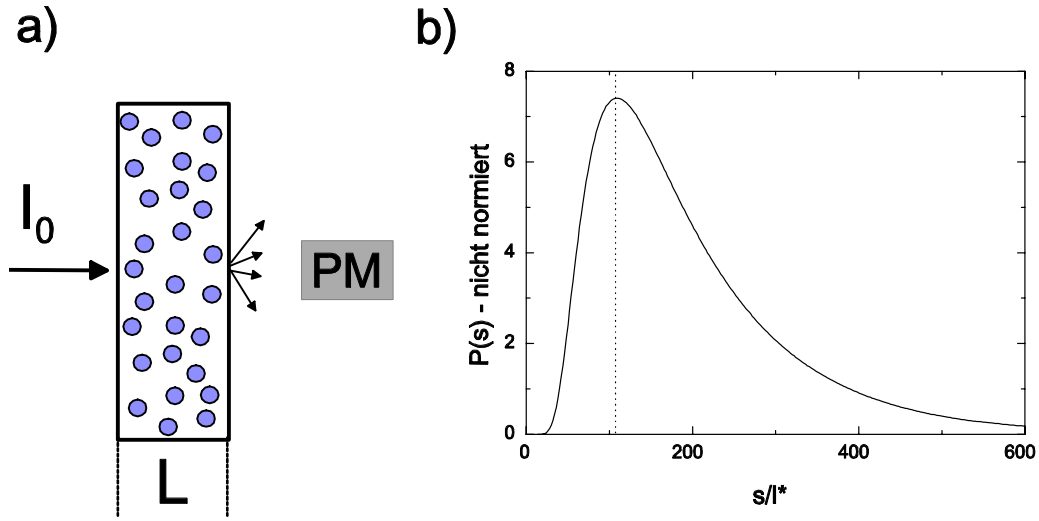


Abbildung 2.9: a) Diffuse Transmission von Licht ( $I_0$ ) durch einen *Slab* der Dicke  $L/l^* = 20$ . Das am Photomultiplier (PM) detektierte Licht setzt sich aus Photonen zusammen welche entlang unterschiedlicher Pfade gestreut wurden. b) Die Pfadlängenverteilung  $P(s)$  [Gl(2.43)] zeigt ein klares Maximum bei  $s/l^* \simeq (L/l^*)^2/4$ , welches durch die Geometrie der Probe vorgegeben ist.

Hilfe zeitaufgelöster Messungen möglich. Dabei wird die Verbreiterung eines kurzen Lichtpulses bestimmt [41, 42, 43]. Um  $\Delta t$  verzögert detektierte Photonen haben die Pfadlänge  $s = c \Delta t$  durchlaufen. Bei bekannter Lichtgeschwindigkeit im Medium  $c$  kann man aus der Intensitätsverteilung direkt  $P(s)$  bestimmen.

- **Absorption**

Alle bisher getroffenen Aussagen gelten für elastische Streuung in nicht-absorbierenden Medien. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben erfüllen diese Voraussetzungen sehr gut [Kap.4]. In Fällen, bei denen Absorption nicht vernachlässigt werden kann, ist es möglich diese sehr einfach in den oben beschriebenen Formalismus zu integrieren. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Photon entlang eines Pfades der Konturlänge  $s$  absorbiert wird, ist  $\exp[-s/l_a]$ , wobei mit  $l_a$  die *Absorptionslänge* des Mediums inklusive der Streuer bezeichnet wird. Man erhält für die modifizierte Pfadlängenverteilung:

$$P_{abs}(s) = P(s) \exp[-s/l_a] \quad (2.44)$$

Pfade, die deutlich länger als die Absorptionslänge sind, werden stark unterdrückt.

## 2.5 Dynamische Vielfachstreuung (DWS)

In diesem Abschnitt sollen die für die dynamische Einfachstreuung gewonnenen Ergebnisse [Abschnitt (2.1)] mit Hilfe des Konzepts der Pfadlängenverteilung auf Proben mit starker Vielfachstreuung erweitert werden. Eine wesentliche Näherung, die dabei eingehen wird, ist die Photonendiffusion entlang unkorrelierter Pfade - die sogenannte *Faktorisierungsnäherung*. Die bei dieser Näherung vernachlässigten, sehr interessanten Beiträge zur Intensitätsautokorrelationsfunktion  $g_2(t)$  stellen das Thema dieser Arbeit dar und werden in den nächsten Kapiteln ausführlich diskutiert werden.

### 2.5.1 Transmission

Wir betrachten die Transmission von kohärentem Laserlicht durch einen *Slab* der Dicke  $L \gg l^*$ , gefüllt mit kugelförmigen Teilchen (Radius  $R$ ) in Brownscher Bewegung. Die theoretisch aus der Pfadverteilung  $P(s)$  direkt ableitbare dynamische Größe ist die normierte Feldautokorrelationsfunktion [vgl. Gl.(??)]:

$$g_1(t) := \sum_{i,j=1}^N \langle E_i(\mathbf{q},0) E_j^*(\mathbf{q},t) \rangle / I_s(\mathbf{q}) \quad (2.45)$$

Das zum Zeitpunkt  $t = 0$  in Richtung von  $\mathbf{q}$  gestreute elektrische Feld  $E_s(\mathbf{q},0)$  ist die Summe der Beiträge aller Pfade  $i, j$ . Zur Berechnung von  $g_1(t)$  müssen im Prinzip alle entlang verschiedener Pfade gestreuten Felder miteinander korreliert werden, was zu einer sehr komplexen Doppelsumme führt [Gl.(2.45)]. In der *Faktorisierungsnäherung* nimmt man nun an, daß alle Pfade voneinander unabhängig sind. Das heißt, daß die entlang des Pfades  $i$  gestreute Feldamplitude  $E_i(\mathbf{q},0)$  im Mittel nicht korreliert ist mit allen Feldamplituden  $E_j(\mathbf{q},t)$  die entlang der übrigen Pfade  $j$  gestreuten werden. Kreuzterme in der Doppelsumme liefern deshalb keinen Beitrag zu  $g_1(t)$  und die Summe läßt sich *faktorisieren*:

$$g_1(t) := \sum_{i=1}^N \langle E_i(0) E_i^*(t) \rangle / I_s \quad (2.46)$$

Wie in Abb.(2.10) illustriert, tragen zur Korrelationsfunktion  $g_1(t)$  nur die zum Zeitpunkt  $t = 0$  und  $t$  entlang des selben Pfades gestreute Feldamplituden bei. Es folgt weiterhin, daß in verschiedene Richtungen  $\mathbf{q}$  gestreute

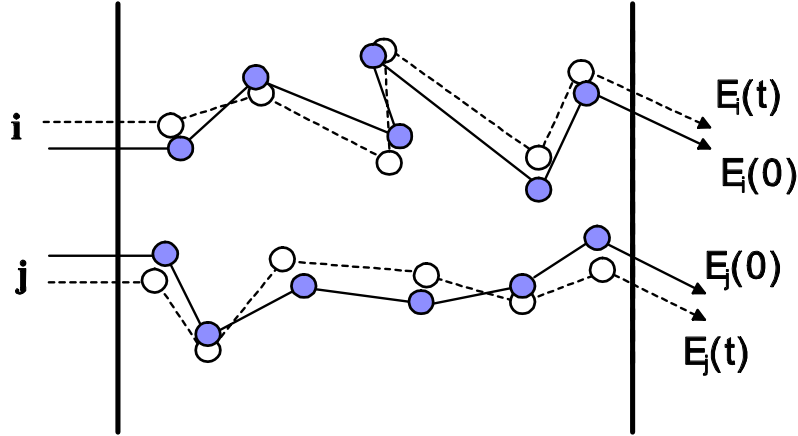


Abbildung 2.10: Vielfachstreuung von Licht im Modell unabhängiger Pfade. Im Rahmen dieser *Faktorisierungsnäherung* tragen nur Feldamplituden  $E_a(0), E_b^*(t)$  zu  $g_1(t)$  bei, welche zum Zeitpunkt  $t = 0$  und  $t$  entlang des selben Pfades ( $a = b$ ) und in die selbe Richtung  $\mathbf{q}$  gestreut werden.

Feldamplituden im Mittel ebenfalls unkorreliert sind. Wie bei der dynamischen Einfachstreuung muß für ein maximales Signal die Detektion genau innerhalb einer Kohärenzfläche (*Speckle-Spot*) erfolgen. Unkorrelierte Pfade führen zu einer gaußschen Verteilung der Feldamplituden, so daß auch in diesem Falle die *Siegert-Relation* [Gl.(2.29)] anwendbar ist.

Die Phasenverschiebung innerhalb einer Zeit  $t$  entlang eines Pfades läßt sich aus den Ergebnissen der Einfachstreuung an (*unabhängigen*) Teilchen in Brownscher Bewegung ableiten. Jeder Streuer entlang eines Pfades trägt zur Dephasierung  $\Delta\Phi$  des gestreuten Lichts bei  $\langle E_i(0)E_i^*(t) \rangle = \langle e^{i\Delta\Phi} \rangle$ . Aus diesem Grund zerfällt die Korrelationsfunktion bei Vielfachstreuung sehr viel schneller als bei Einfachstreuung. Bereits geringe Positionsänderungen der einzelnen Teilchen können zu einer merklichen Dephasierung  $\Delta\Phi$  führen. Zur Herleitung analytischer Ausdrücke für  $g_1(t)$  muß eine korrekte Mittelung über die Verteilung der Streuvektoren  $\mathbf{q}_i$  und der Positionsänderungen der Teilchen  $\Delta\mathbf{r}_i(t)$  durchgeführt werden (Eine detaillierte Beschreibung der Herleitung findet sich z.B. in [44]). Man erhält:

$$g_1(t) = \int_{l^*}^{\infty} P(s) e^{-(2t/\tau_0)s/l^*} ds \quad (2.47)$$

Der korrekt abgeleitete Ausdruck bestätigt das einfache Bild, daß im Mittel jedes Streueignis entlang eines Pfades mit  $s/l^*$  Schritten zum Zerfall der Korrelationsfunktion beiträgt. Die Einfachstreuung geht durch die Zerfallskonstante  $\tau_0 = 1/D_s k^2$  in Gl.(2.47) ein. Dies entspricht Einfachstreuung unter einem Winkel von  $\theta = 30^\circ$ . Gleichung (2.47) ist der zentrale Ausdruck für die dynamische Vielfachstreuung von Licht. Bei bekannter Pfadlängenverteilungsfunktion  $P(s)$  kann  $g_1(t)$  für jede beliebige Geometrie berechnet werden. Für den experimentell wichtigen Fall der Transmission durch einen *Slab* ergibt sich unter Verwendung von Gl.(2.43)[29]:

$$g_1(t) = \frac{\left(\frac{L}{l^*} + \frac{4}{3}\right) \sqrt{\frac{6t}{\tau_0}}}{\left(1 + \frac{8t}{3\tau_0}\right) \sinh\left[\frac{L}{l^*} \sqrt{\frac{6t}{\tau_0}}\right] + \frac{4}{3} \sqrt{\frac{6t}{\tau_0}} \cosh\left[\frac{L}{l^*} \sqrt{\frac{6t}{\tau_0}}\right]} \quad (2.48)$$

Hierbei wurde angenommen, daß  $L \ll w$ , also die laterale Ausdehnung des einfallenden Laserstrahls  $w$  viel größer als die Probendicke  $L$  ist. Prinzipiell ist das Problem für beliebige Werte von  $w$  lösbar, indem man die Lösung für eine Punktquelle berechnet [29] und diese dann mit dem entsprechenden Strahlprofil faltet. Im allgemeinen läßt sich dann allerdings keine geschlossene analytische Lösung für  $g_1(t)$  mehr angeben.

Experimentell ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit Gl.(2.48) für Probendicken  $L \gtrsim 8 - 10l^*$  mit systematischen Abweichungen bei der Bestimmung von  $l^*$  von weniger als 10%, welche für dickere Proben noch geringer werden [38]. Die Anpassung der theoretischen Funktion an die experimentellen Daten erlaubt somit eine exakte Bestimmung der mittleren freien Transportweglänge  $l^*$  [Abb.(2.11)].

Das Maximum von  $P(s)$  bei der Transmission durch einen *Slab* liegt bei  $s_{\max} \approx L^2/(4l^*)$  [vgl. Abschn.(2.4.3)]. Unter Berücksichtigung der Asymmetrie der Verteilung kann  $P(s)$  in einfachster Näherung durch eine  $\delta$ -Funktion um  $s \approx L^2/(2l^*)$  ersetzt werden:

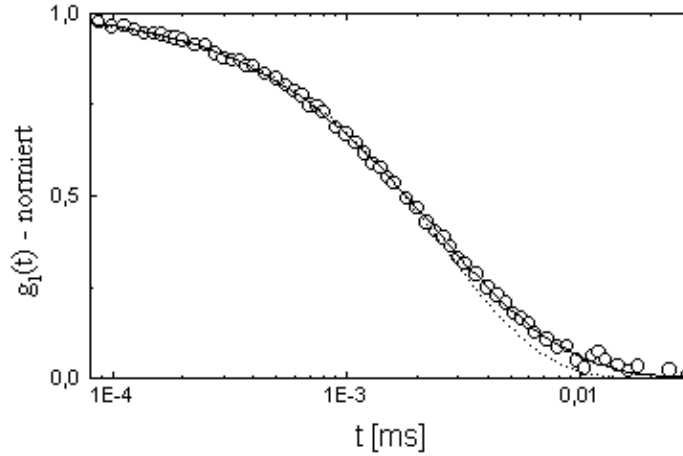


Abbildung 2.11: Feldkorrelationsfunktion  $g_1(t)$  für die Transmission von Laserlicht ( $\lambda = 457.9\text{nm}$ ) durch einen *Slab* der Dicke  $L = 100\mu\text{m}$ . Der *Slab* ist gefüllt mit einer  $\text{BaTiO}_3$ -Kolloidsuspension ( $\Phi = 3.9\%$ ) in Wasser ( $\tau_0 \simeq 1.5\text{ ms}$ ). Anpassung von Gl.(2.48) [durchgezogene Linie] liefert hervorragende Übereinstimmung für  $l^* = 4.2\mu\text{m}$ . Auch die Anpassung einer Exponentialfunktion [gestrichelte Linie] liefert noch sehr gute Resultate (siehe Text).

$$P(s) \simeq \delta(s - L^2/(2l^*)) \quad (2.49)$$

$$g_1(t) = \exp \left[ - \left( \frac{L}{l^*} \right)^2 \frac{t}{\tau_0} \right] \quad (2.50)$$

Durch diese einfache Exponentialfunktion ist der Zerfall von  $g_1(t)$  immer noch gut beschrieben [Abb.2.11]. Die numerische Anpassung von Gleichung (2.50) an die in Abb.(2.11) dargestellten experimentellen Daten ( $\tau_0 \simeq 1.5\text{ ms}$ ) liefert ein Wert von  $l^* = 4.24\ \mu\text{m}$ . Verglichen mit dem mit Hilfe von Gl.(2.48) bestimmten Wert,  $l^* = 4.10\ \mu\text{m}$ , beträgt die Abweichung also weniger als 5%.

## 2.5.2 Rückstreuung

Eine weiterer wichtiger Fall ist die Rückstreuung von einem unendlich ausgedehnten Halbraum. Experimentell wird dies durch sehr breite und dicke

Küvetten,  $L \gg l^*$ , realisiert. Da sowohl Beleuchtung als auch Detektion von der selben Seite der Probe möglich sind, fallen viele in der Praxis störende Einschränkungen weg. So ist es direkt möglich, dynamische Prozesse in einem Behälter beliebiger Größe zu verfolgen, ohne diese von außen zu beeinflussen, was insbesondere für medizinische [46, 47] oder industrielle Anwendungen [37] nützlich sein könnte.

Durch Einsetzen von  $P(s)$  [Gl.(2.42)] in Gleichung (2.47) erhält man die Feldkorrelationsfunktion [29]:

$$g_1(t) = \frac{\exp\left[-\frac{z_0}{l^*} \sqrt{\frac{6t}{\tau_0}}\right]}{1 + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{6t}{\tau_0}}} \quad (2.51)$$

wobei in diesem Fall die effektive Tiefe  $z_0$  noch nicht festgelegt wurde, in der das Licht diffus eingekoppelt wird. Bei der Ableitung dieses Ergebnisses wurde vorausgesetzt, daß die Ausdehnung des einfallenden Laserstrahls hinreichend groß ist  $w \gg l^*$ .

Für kurze Zeiten ( $t \ll t_0$ ) läßt sich Gl.(2.51) entwickeln:

$$g_1(t) \simeq e^{-\gamma \sqrt{\frac{6t}{\tau_0}}} \quad (2.52)$$

$$\gamma = \frac{z_0}{l^*} + \frac{2}{3} \quad (2.53)$$

Während der funktionale Verlauf von  $g_1(t)$ , sogar bis  $t \simeq t_0$ , in den meisten Fällen sehr gut durch Gl.(2.52) beschrieben wird [45], schwankt der Wert von  $\gamma$  je nach experimentellen Gegebenheiten zwischen 1.5 und 2.7. Der Anteil der sehr kurzen Pfade (insbesondere Einfachstreuung) am gestreuten Licht hängt stark von der Natur der Streuer ab. So ist er für Rayleigh-Streuer deutlich höher als für Mie Streuer [Abschnitt (2.1)]. Orientiert man vor dem Detektor einen Polarisator senkrecht zur Polarisation des einfallenden Lichts (*VH-Detektion*), so läßt sich der Einfluß der sehr kurzen Wege unterdrücken, da bei diesen die ursprüngliche Polarisation (zum Teil) noch erhalten bleibt. Dies allerdings hat einen starken Einfluß auf den Wert von  $\gamma$ . Für stark anisotrope Mie-Streuer ( $l^* > 5 l_s$ ) findet man einen Wert von  $\gamma \simeq 1.9 \pm 0.2$ , der nur schwach von der Polarisation des detektierten Lichts abhängt [29, 44]. In diesem Fall ist der Einfluß extrem kurzer Wege gering, so daß  $z_0 \approx l^*$  gilt.

### 2.5.3 Hydrodynamische Wechselwirkungen

Bisher wurde die freie Brownsche Bewegung der Teilchen vorausgesetzt, charakterisiert durch  $\tau_0 = 1/D_0 k^2$ . Dies impliziert vernachlässigbare hydro-

dynamische Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Diese Annahme ist für höhere Teilchenkonzentrationen nicht mehr gerechtfertigt. Analog zur Behandlung der Positionskorrelationen in Abschnitt (2.4.1) können auch in diesen Fall die Ergebnisse aus der Einfachstreuung auf die Vielfachstreuung verallgemeinert werden, so lange  $l^*$  hinreichend groß ist [vgl. Abb.(2.7)]. Für die Zerfallszeit  $\tau(\Phi)$  in Einfachstreuung [Gl.(2.24)] werden die hydrodynamischen Wechselwirkungen mit Hilfe der hydrodynamischen Funktion  $H(q)$  beschrieben [34]:

$$\frac{1}{\tau(\Phi)} = \frac{D_s(\Phi)h(q)}{S(q)} q^2 \quad (2.54)$$

$$D_s(\Phi) = D_0 H(\infty) \quad (2.55)$$

$$h(q) = H(q)/H(\infty) \quad (2.56)$$

Um diesen Ausdruck in den Formalismus der Vielfachstreuung zu übernehmen, muß wieder eine Mittelung über  $q$  durchgeführt werden [35, 36]. Man erhält für die konzentrationsabhängige Zerfallszeit in Vielfachstreuung:

$$\frac{\tau'(\Phi)}{\tau_0} = \frac{D_0 \int_0^{2nk} F(q) S(q) q^3 dq}{D_s \int_0^{2nk} F(q) h(q) q^3 dq} \quad (2.57)$$

Die Berechnung der hydrodynamischen Funktion  $H(q)$  ist sehr komplex, da die Wechselwirkungen langreichweitig sind und nicht paarweise wirken. Es ist allerdings möglich, für einige Spezialfälle numerisch lösbare Ausdrücke zu erhalten [34]. An dieser Stelle sollen nur die qualitativen Auswirkungen der hydrodynamischen Wechselwirkung auf  $\tau'(\Phi)$  kurz diskutiert werden. Für harte Kugeln wurde die Selbstdiffusionskonstante berechnet [34, 48]:

$$\frac{D_s(\Phi)}{D_0} = 1 - 1.83 \Phi + 0.88 \Phi^2 \quad (2.58)$$

Es zeigt sich aber in [Gl.(2.57)], daß die Zerfallszeit in der Vielfachstreuung nicht allein durch die Diffusionskonstante der Einzelteilchen  $D_s(\Phi)$  bestimmt ist, sondern daß statische  $[S(q)]$  und dynamische  $[h(q)]$  Wechselwirkungen die Lichtausbreitung in einer komplexen Art modifizieren. Eine detaillierte Analyse dieser Korrektur für harte Kugeln zeigt, daß der Einfluß

bei großen Teilchen ( $R \gtrsim \lambda/3$ ) nur bei wenigen Prozent liegt. Bei kleinen Teilchen hingegen ( $R \lesssim \lambda/5$ ) steigt der Einfluß rasch an. So fällt z.B. für Latexkolloide [ $R = 75nm, \lambda_{\text{vis}} = 344nm$ ] die Korrelationsfunktion  $g_1(t)$  mit wachsender Konzentration der Kolloide *schneller* ab [37], obwohl die Bewegung der Teilchen sich verlangsamt.

# Kapitel 3

## Speckle-Korrelationen

Interferenzeffekte spielen für das fundamentale Verständnis der Lichtausbreitung in trüben Medien eine große Rolle. Sie stellen Korrekturen dar am einfachen Bild der sich völlig unabhängig ausbreitenden skalaren Lichtwellen, welches in Kapitel 2 ausführlich diskutiert wurde. Nach der wegweisenden Entdeckung der *schwachen Lokalisierung* [5, 6] vor 10 Jahren, wurden weiterer Interferenzeffekte vorhergesagt und auch teilweise experimentell beobachtet [3, 8, 15, 49]. Das neben der *starken Lokalisierung von Licht* [3, 4] wohl interessanteste Beispiel stellen langreichweitige *Speckle-Korrelationen* dar [50, 51, 52]. Die Tatsache, daß trotz der absolut zufälligen Anordnung der Streuer eine Intensitäts-Korrelation zwischen den *Speckle-Spots* besteht ist ein überraschendes Ergebnis und im bisherigen Modell der Speckle-Statistik nicht erklärbar [vgl. Abschnitt(2.2)]. In diesem Kapitel soll der physikalische Ursprung dieses Phänomens erläutert und einige relevante theoretische Ergebnisse präsentiert werden. In Abschnitt (3.4) werden wir ein einfaches Modell ableiten, welches erstmals eine vollständige (approximative) Beschreibung der dynamischen und statischen Eigenschaften langreichweitiger Speckle-Korrelationen  $C_2$  in der dynamischen Vielfachstreuung (DWS) erlaubt. Abschließend wird der Einfluß der Streuung an der Probenoberfläche diskutiert, woraus sich charakteristische Abweichungen von den theoretischen Modellen ergeben sollten.

### 3.1 Physikalisches Bild

Im vorigen Kapitel wurde die Lichtausbreitung im trüben Medium im Rahmen der Diffusionsnäherung beschrieben, wobei die Photonen einen *Irrflug* entlang statistisch unabhängiger Lichtpfade der Länge  $s$  ausführen. Die Lichtausbreitung im Medium ist vollständig durch die freie Transportweg-

länge  $l^*$  charakterisiert. In diesem Bild sind die Interferenzen, welche außerhalb des Mediums zum Entstehen eines Speckle-Musters führen, noch nicht berücksichtigt [vgl. Abschnitt (2.2)]. Abbildung (3.1) zeigt eine Momentaufnahme von zwei entlang der Wege  $i$  und  $j$  gestreuten Feldamplituden  $E_i, E_j$  jeweils zum Zeitpunkt  $t = 0$  und  $t$ . Wie in Abschnitt (2.5) ausführlich beschrieben, führen unabhängige Pfade [Abb.(2.10)] zu einer gaußschen Verteilung der Feldamplituden. Durch Superposition erhält man das bekannte *zufällige Speckle-Muster*. Die Intensitätsautokorrelationsfunktion  $\langle I(\Theta)I(0) \rangle$  als Funktion des Streuwinkels  $\Theta$  fällt über die Größe eines Speckle-Spots (Winkelbreite  $\approx \lambda/w$ ) exponentiell ab [14] - verschiedene, weit voneinander entfernte Speckle-Spots sind völlig unkorreliert. Durch die Brownsche Bewegung der Teilchen fluktuiert die Phase der entlang der beliebigen Pfade gestreuten Feldamplituden  $E_i, E_j^*$  mit der Zeit  $t$ . Dies wiederum führt zu zeitlichen Fluktuationen der in eine bestimmte Richtung gestreuten Intensität  $I = \left\langle \sum_{Pfade} E_i E_j^* \right\rangle$ , also eines *Speckle-Spots*. Wichtig ist jedoch, daß für unabhängige Pfade die Felder  $E_i$  und  $E_j^*$  unkorreliert sind und deshalb alle gemischten Terme  $\langle E_i E_j^* \rangle$  verschwinden. Dabei betrachten wir nur ergodische Systeme, so daß  $\langle \rangle$  sowohl die zeitliche Mittelung als auch die Mittelung über alle möglichen Anordnungen der Streuer bezeichnet. Daraus folgt erstens, daß die mittlere gestreute Intensität  $\langle I \rangle$  einfach die Summe der im Mittel entlang der einzelnen Pfade gestreute Intensität ist. Zweitens ergibt sich die Intensitätsautokorrelationsfunktion  $\langle I(t)I(0) \rangle$  zu  $\left\langle \sum_{Pfade} E_i(0)E_i^*(t) \right\rangle^2$ , d.h. es tragen nur Feldamplituden zur Korrelationsfunktion bei, die zum Zeitpunkt  $t = 0$  und  $t$  entlang des selben Pfades gestreut wurden. Mischterme  $\langle E_i(0)E_j^*(t) \rangle$  hingegen liefern im Mittel keinen Beitrag. Als Konsequenz dieser *Faktorisierungsnäherung* erhält man eine weitreichende Vereinfachung der theoretischen Beschreibung der dynamischen Vielfachstreuung von Licht<sup>1</sup>. Die Einfachheit und physikalische Transparenz sind ein wesentlicher Grund für deren großen Erfolg in den vergangenen Jahren[31]. Eine wichtige Eigenschaft der dynamischen Vielfachstreuung, die aus diesem Modell besonders deutlich hervorgeht, ist die Tatsache, daß kurze (lange) Wege der Länge  $s$  langsame (schnelle) Fluktuationen von  $I(t)$  erzeugen. Die zeitabhängige Phasenverschiebung zwischen  $E_i(0)$   $E_i^*(t)$  steigt mit der Anzahl der Streueignisse und damit mit der Pfadlänge an [vgl. Gl.(2.47)]. Feng und Mitarbeiter haben gezeigt [15, 16], daß im Modell unabhängiger Pfade hochinteressante Beiträge zur Intensitäts-Autokorrelationsfunktion  $C(t) = \langle I(t)I(0) \rangle$  nicht berücksichtigt werden. Es gibt eine endliche Wahr-

<sup>1</sup>Eine detaillierte Beschreibung der dynamischen Vielfachstreuung (DWS) im Rahmen der *Faktorisierungsnäherung* findet sich in Abschnitt (2.5).

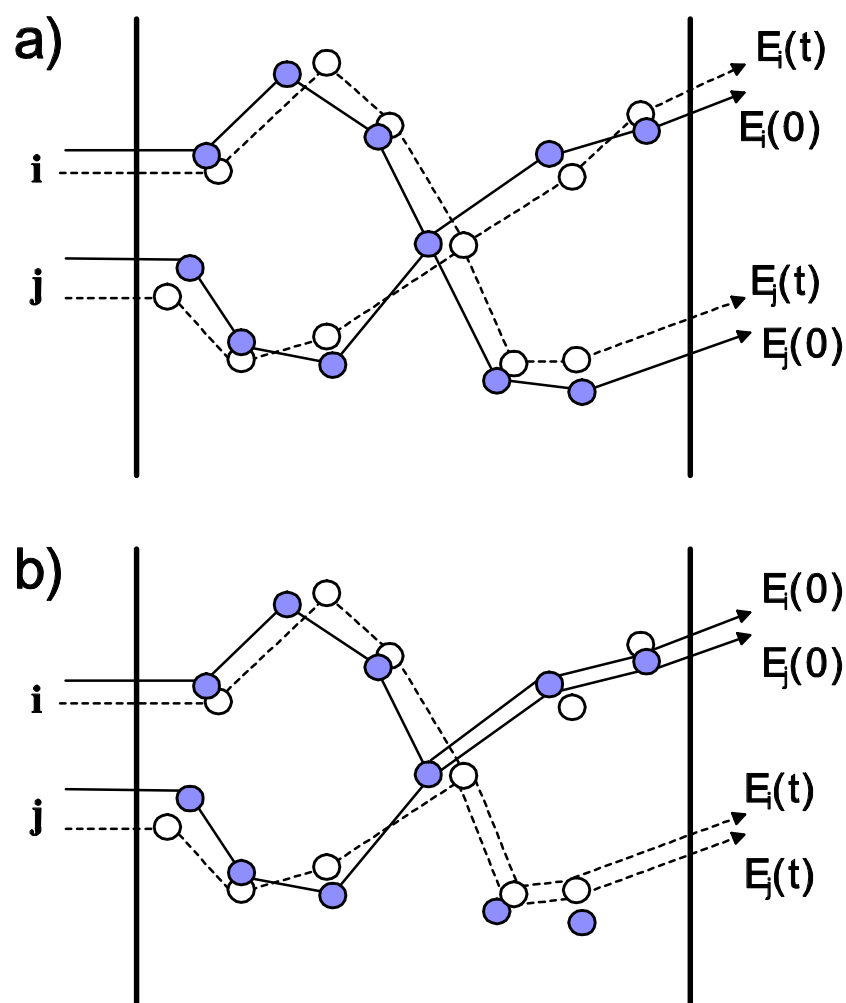


Abbildung 3.1: Physikalischer Ursprung langreichweitiger Speckle Korrelationen: In einem trüben Medium kann die Lichtausbreitung durch einen *Irrflug* von Photonen beschrieben werden. Um zusätzlich Interferenzeffekte berücksichtigen zu können, muß man die von den Teilchen (gefüllte Symbole) entlang der Pfade  $i, j$  gestreuten Amplituden der elektrischen Felder  $E_i, E_j$  betrachten. Die meisten Lichtpfade in einem trüben Medium sind unabhängig und führen deshalb zu einem Muster unkorrelierter *Speckle-Spots* [Abb.(2.10)]. Aufgrund der Brownschen Bewegung der Teilchen entstehen Phasenverschiebungen zwischen den Feldamplituden zum Zeitpunkt  $t = 0$  (dunkle Symbole) und  $t$  (offene Symbole). Dies führt zu charakteristischen Fluktuationen individueller *Speckle-Spots* [vgl. Abschn.(2.5)]. Bei Kreuzung von Lichtpfaden innerhalb der Probe [(a),(b)] entstehen Korrelationen zwischen entlang *verschiedener* Pfade gestreuter Feldamplituden, die sich bei der Berechnung der Intensitäts-Autokorrelationsfunktion  $\langle I(t)I(0) \rangle$  nicht zu Null mitteln (siehe Text).

scheinlichkeit, daß sich zwei Pfade auf ihrem Weg durch die Probe kreuzen [Abb.(3.1a) und (3.1b)]. Man erhält zwei zusätzliche Beiträge gleichen Gewichts zu  $C(t)$ . Im Fall a) [Abb.(3.1)] werden wiederum Feldamplituden die entlang der selben Pfade gestreut wurden miteinander korreliert [ $E_i(0)$  mit  $E_i^*(t)$  und  $E_j(0)$  mit  $E_j^*(t)$ ], was zu einer im Vergleich zu Abb.(2.10) unveränderten Charakteristik der Speckle-Fluktuationen führt. Insbesondere sind die verschiedenen *Speckle-Spots* weiterhin unkorreliert. Betrachten wir hingegen den zweiten zusätzlichen Beitrag [Abb.(3.1b)] zu  $C(t)$ , so ergibt sich ein völlig neues Bild. In diesem Fall propagieren die Feldamplituden  $E_i(0), E_j^*(0)$  sowie  $E_i(t), E_j^*(t)$  nach der Kreuzung entlang des selben Pfades. In Abbildung (3.1b) erhält man diesen Fall durch Austausch von  $E_i(t)$  mit  $E_j(0)$  nach dem Kreuzungsereignis. Ab diesem Punkt bleiben nun die Felder paarweise vollständig korreliert für alle Korrelationszeiten  $t$  und tragen deshalb nicht zum Zerfall der Korrelationsfunktion bei. Zusätzlich ist dieser Beitrag unabhängig vom Beobachtungswinkel, da die Feldamplituden zu jedem Zeitpunkt vor Verlassen der Probe von dem selben Teilchen gestreut werden. Auf diese Weise erhält man einen zeitlich fluktuierenden Anteil der gesamten (*winkelgemittelten!*) transmittierten Intensität  $I(t)$ . Phasenverschiebungen können nur vor dem Kreuzungspunkt auftreten weshalb die Pfade effektiv kürzer sind und die Pfadlängenverteilung wesentlich breiter ist, verglichen mit dem Fall unabhängiger Pfade [Abb.(2.10)]. Der absolute Anteil korrelierter Fluktuationen an  $I(t)$  ist gegeben durch die Wahrscheinlichkeit, daß sich zwei Pfade an einem beliebigen Punkt in der Probe kreuzen.

Im noch selteneren Fall, daß entlang eines Paares von Pfaden zwei Kreuzungen hintereinander stattfinden, erhält man zusätzliche Korrelationen höherer Ordnung, die nur noch durch Phasenverschiebungen zwischen den Kreuzungspunkten zerfallen [näheres siehe Kap.6]. Diese, bisher nie beobachteten, sehr langsam zerfallenden Fluktuationen mit einer noch geringeren Amplitude stellen das optische Analogon universeller Leitwertfluktuationen (UCF) in Metallen dar [Kap.6] [16].

## 3.2 Der dimensionslose Leitwert $g$

### 3.2.1 Zylindrischer Wellenleiter

Als erstes und einfachstes System zur Untersuchung langreichweitiger Speckle-Korrelationen betrachteten Feng und Mitarbeiter [15] einen zylindrischen Wellenleiter der Länge  $L$  mit Frontfläche  $A = \pi D^2/4$  und perfekt reflektierenden Wänden [Abb.(3.2)]. Die Lichtausbreitung innerhalb des Zylinders wurde als diffusiv angenommen ( $L \gg l^*$ ). Weiterhin wurde schwache Viel-

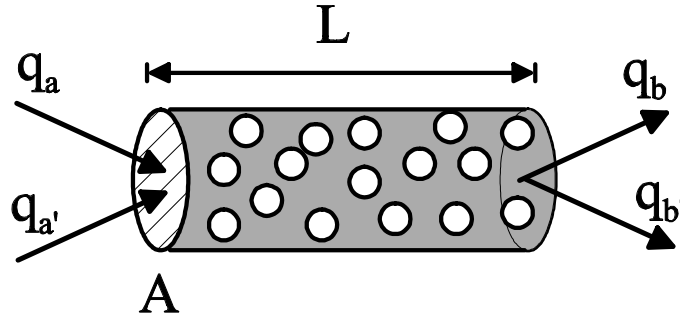


Abbildung 3.2: Transmission durch einen zylindrischen Wellenleiter mit perfekt reflektierenden Wänden. Die einfallenden ebenen Wellen (*Moden a, a'*) werden durch das diffuse Medium transportiert ( $L \gg l^*$ ) und in die austretenden *Moden b, b'* gestreut.

fachstreuung ( $kl^* \gg 1$ ) vorausgesetzt, so daß die Ausbreitung der optischen Felder im Prinzip weiterhin als *Irrflug* über diskrete Streuer beschrieben werden kann. Die Lösung dieses Problems erfolgte mit Hilfe diagrammatischer Techniken [15]. Nach der ausführlichen Diskussion des physikalischen Ursprungs *langreichweitiger Speckle-Korrelationen* wollen wir uns hier auf die Präsentation der theoretischen Ergebnisse beschränken.

Im Rahmen der Landauer Formulierung für den Wellentransport durch einen ungeordneten Leiter [53] bezeichnet  $\langle T_{ab} \rangle$  die mittlere Intensität die von einer einfallenden ebenen Welle (*Mode a*) in eine aus der Probe gestreute ebene Welle (*Mode b*) transmittiert wird. Bei der Vielfachstreuung von Licht entsprechen die transmittierten Moden den Speckles. Der *dimensionslose Leitwert g* der Probe ist durch die Summe über alle einfallenden und austretenden Moden definiert:

$$g \equiv \sum_{a,b} \langle T_{ab} \rangle \quad (3.1)$$

Man kann zeigen das  $1/g$  ein Maß für die Wahrscheinlichkeit darstellt, daß sich zwei Wege an einem beliebigen Punkt innerhalb der Probe kreuzen [16]. Daraus folgt, daß sich die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion

$$C(x) = \langle I(0)I(x) \rangle / \langle I(0) \rangle^2 - 1 \quad (3.2)$$

$$= g_2(x) - 1 \quad (3.3)$$

in einen Beitrag ohne Kreuzung  $C_1(x)$ , einen Beitrag einer Kreuzung  $C_2(x)$  und einen Beitrag zweier Kreuzungen  $C_3(x)$  zerlegen läßt, wobei  $x$  eine Größe darstellt, welche zu Phasenverschiebungen zwischen den gestreuten

optischen Feldern führt, wie z.B. Frequenzänderung  $\Delta\omega$  oder die Korrelationszeit  $t$  :

$$C(x) = C_1(x) + \frac{1}{g}C_2(x) + \frac{1}{g^2}C_3(x) \quad (3.4)$$

$$g = \frac{Nl^*}{L} \sim D^2 \quad (3.5)$$

$$N = 2 \times \frac{2\pi A}{(\lambda/n)^2} = \frac{k_0^2}{4} D^2 \quad (3.6)$$

$N$  bezeichnet die Zahl der erlaubten Moden im Wellenleiter<sup>2</sup>. Da  $N$  proportional der Frontfläche  $\pi D^2/4$  des Wellenleiters ist, folgt dies auch für  $g$ . Dabei ist der dimensionslose Leitwert  $g$  unabhängig von  $x$  und somit auch vom funktionale Verlauf von  $C_2(x)$  und  $C_3(x)$ .

Der in Gleichung (3.4) vorgestellte Ausdruck für  $C(t)$  stellt eine Entwicklung nach der Anzahl der Kreuzungsereignisse dar, d.h.  $1/g \ll 1$ . Die drei Beiträge  $C_1(x)$ ,  $C_2(x)$  und  $C_3(x)$  zeigen eine stark unterschiedliche Charakteristik. Die Detektion von  $C_1(x)$ , dem bekannte Beitrag unabhängiger Pfade [Abschnitt (2.5)], erfordert sowohl einen definierten Einfallswinkel (bzw. Wellenmode  $a$ ) [Abb.(3.2)] als auch einen festen Detektionswinkel (bzw. Wellenmode  $b$ ). Mittelung über einen endlichen Winkelbereich verringert die Amplitude von  $C_1(x)$ .  $C_2(x)$  ist unabhängig vom Beobachtungswinkel und  $C_3(x)$  sollte weder vom Einfalls- noch vom Beobachtungswinkel abhängen. Aufgrund der stark unterschiedlichen Amplitude (ausgedrückt durch  $1/g$ ) der verschiedenen Beiträge besteht nur aufgrund dieser verschiedenen Abhängigkeiten, bei Detektion bzw. Beleuchtung der Probe, überhaupt eine Möglichkeit des getrennten Nachweises [vgl. Kap.5 und 6]. Kreuzungsterme höherer Ordnung (drei Kreuzungen oder mehr) lassen sich immer auf einen der drei beschriebenen Fälle reduzieren und sind deshalb nur von untergeordnetem Interesse.

Eine nähere Betrachtung von Gl.(3.5) zeigt, daß die Amplitude  $1/g$  langreichweitiger Korrelationen  $C_2(x)$  in der Regel sehr klein ist und nur für mesoskopisch große Proben überhaupt meßbar wird. Für typische Anwendungen der *DWS* ( $l^* > 10\mu m$ ,  $D > 100\mu m$ ,  $\lambda_{Wasser} \approx 0.4\mu m$ ,  $L/l^* \approx 20$ ) erhält man  $1/g < 10^{-6}$ . Für praktische Anwendungen liegt dieser Beitrag demnach in

---

<sup>2</sup>Der Vorfaktor 2 in Gl. (3.6) folgt aus den zwei möglichen Polarisationzuständen der popagierenden Lichtfelder [54] und wurde in der Originalarbeit von Feng noch nicht berücksichtigt [15].

der Regel unterhalb der Nachweisgrenze. Erstes Ziel dieser Arbeit war es, durch Optimierung der Parameter in Gl.(3.5) die experimentellen Voraussetzungen für einen Nachweis der  $C_2(t)$ -Fluktuationen zu schaffen (siehe Kapitel 5). Der Nachweis von  $C_3(x)$  ist noch schwieriger, da die Amplitude  $(1/g)^2$  beträgt, also für das oben genannte Beispiel  $(1/g)^2 < 10^{-12}$ . Näheres zu dieser Problematik findet sich in Kapitel 6.

### 3.2.2 Transmission durch einen Slab - Auffächerung der Photonenwolke

Experimentell ist es schwierig, einen mesoskopischen zylindrischen Wellenleiter mit perfekt reflektierenden Wänden zu realisieren [vgl. Kap.6]. Insbesondere für die in dieser Arbeit untersuchten flüssigen Proben ergeben sich Probleme der kolloidalen Stabilität durch Aggregation an der Oberfläche oder durch Verdampfen des Suspensionsmittels Wasser. Ein experimentell wesentlich einfacherer Fall wurde aus diesem Grund bereits in der Originalarbeit von Feng [15] vorgeschlagen. Ein mesoskopisches Streuvolumen läßt sich auch durch starke Fokussierung des Laserstrahl auf die Oberfläche eines dünnen *Slabs* erreichen. Betrachten wir das Intensitätsprofil  $I(r)$  eines fokussierten gaußschen Laserstrahls als Funktion des Abstands  $r$  vom Zentrum:

$$I(r) = \frac{2}{w^2\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{4r^2}{w^2}\right] \quad (3.7)$$

so bezeichnen wir mit  $w$  den *Strahldurchmesser*, i.e. den Abstand zwischen den  $1/e$ -Punkten der Intensitätsverteilung. Die Ergebnisse für einen zylindrischen Wellenleiter lassen sich für den Grenzfall  $w \gg L$  auf die Transmission durch einen *Slab* anwenden. In allen anderen Fällen führt die diffuse Ausbreitung im Medium zu einer Verbreiterung der Photonenwolke in der Probe [Abb.(3.3)], die Kreuzungswahrscheinlichkeit nimmt mit wachsender Tiefe in der Probe ab. Eine Erweiterung der theoretischen Beschreibung auf den generellen Fall der Beleuchtung eines *Slabs* mit einem Beleuchtungsfleck beliebigen Durchmessers  $D$  wurde erstmals von Pnini und Shapiro präsentiert [55]. Sie berechneten den dimensionslosen Leitwert  $g$  für einen *homogenen* Beleuchtungsfleck mit Durchmesser  $D$ , wobei  $I(r) = 1$  für  $0 < r < D/2$  und  $I(r) = 0$  überall sonst. Für  $D \ll L$  finden die Autoren einen linearen Anstieg mit dem Durchmesser des Beleuchtungsflecks  $g \sim D$ . Später haben deBoer und Mitarbeiter dieses Ergebnis auf den experimentell bedeutenderen Fall eines gaußschen Strahlprofils [Gl.(3.7)] erweitert [54]. Obwohl die Autoren in ihrer Arbeit Korrelationen im Frequenzraum  $C(\Delta\omega)$  behandelt haben, lassen

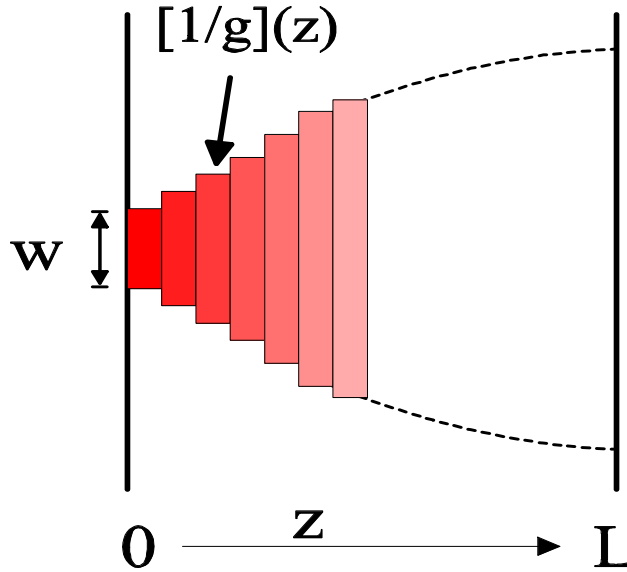


Abbildung 3.3: Die Verbreiterung der Photonenwolke innerhalb einer Probe der Dicke  $L$  führt zu einem starken Abfall der *Kreuzungswahrscheinlichkeit*  $[1/g](z)$  mit wachsender Tiefe  $z$ . Ist der Strahldurchmesser  $w \ll L$ , so haben Kreuzungen nahe des Lichteintritts ein viel höheres Gewicht und dominieren somit auch den zeitlichen Zerfall der Korrelationsfunktion, da die *effektiven* Pfadlängen vor einer Kreuzung im Mittel deutlich kürzer sind (verglichen mit einem zylindrischen Wellenleiter gleicher Dicke  $L$ ). Mit wachsendem Strahldurchmesser  $w$  wird der Abfall der Kreuzungswahrscheinlichkeit geringer bis  $[1/g](z)$  für  $w \gg L$  unabhängig von der Tiefe  $z$  ist.

sich ihre Ergebnisse auch auf unseren Fall anwenden, da der Wert von  $g$  unabhängig ist von der Art und Weise wie die Phasenverschiebung im Medium erzeugt werden [vgl. Gl.(3.5)]:

$$\frac{1}{g} = \frac{1}{\alpha} \times \frac{L}{w^2} \times F\left(\frac{w}{L}\right) \quad (3.8)$$

$$\alpha = \frac{k_0^2 l^*}{3} = \frac{l^*}{3} \left(\frac{2\pi n}{\lambda}\right)^2 \quad (3.9)$$

$$F\left(\frac{w}{L}\right) = \int_0^\infty dx \left(\frac{w}{L}\right)^2 \exp\left(-\left(\frac{w}{L}\right)^2 \frac{x^2}{32} \frac{x(\sinh(x)/x-1)}{8(\cosh(x)-1)}\right) \quad (3.10)$$

wobei mit  $n$  der Brechungsindex im umgebenden Medium und mit  $\lambda$  die Wellenlänge des einfallenden Lichts bezeichnet wird. Im Grenzfall  $w \gg L$  gilt  $F(\infty) \rightarrow 2/3$ , so daß  $g \sim w^2$  wieder in Übereinstimmung mit der Theorie von Feng [15] ist. Für kleine Werte von  $w/L$  läßt sich  $F(w/L)$  entwickeln und man erhält auch in diesem Fall den von Pnini und Shapiro vorausgesagten linearen Anstieg von  $g$  [55]:

$$g = \frac{8\alpha}{5} w ; w \ll L \quad (3.11)$$

### 3.3 Zerfall der Korrelationsfunktion $C_2$

Der dominierende Beitrag zu Intensitätsautokorrelationsfunktion [Gl.(3.4)] kommt auch weiterhin von den unabhängigen Pfaden [Abb.(2.10)] und läßt sich deshalb sofort mit Hilfe von Gleichung (2.48) und Gl.(2.29) berechnen und man erhält wieder einen näherungsweise exponentiellen Zerfall der Korrelationsfunktion:

$$C_1(t) \simeq \exp\left[-2 \left(\frac{L}{l^*}\right)^2 \frac{t}{\tau_0}\right] \quad (3.12)$$

Die Ableitung von  $C_2(t)$  ist wesentlich aufwendiger. deBoer und Mitarbeiter geben die Lösung für einen gaußschen Beleuchtungsfleck beliebiger Größe für die Korrelationsfunktion im Frequenzraum  $C_2(\Delta\omega)$  an. Diese kann allerdings im Gegensatz zur *statischen* Größe  $g$  nicht einfach auf  $C_2(t)$  übertragen werden. Die einzige ausführliche Berechnung von  $C_2(t)$  wurde von Berkovits und Feng für den Fall  $w \gg L$  durchgeführt [56]:

$$C_2(t, L) = \frac{3}{2\sqrt{6\frac{t}{t_0}}} \left[ \coth\left(\sqrt{6\frac{t}{t_0}}\right) - \frac{\sqrt{6\frac{t}{t_0}}}{\sinh^2\left(\sqrt{6\frac{t}{t_0}}\right)} \right] \quad (3.13)$$

$$t_0 \approx \left(\frac{l^*}{L}\right)^2 \tau_0 \quad (3.14)$$

Die Korrelationsfunktion  $C_2(t)$  zerfällt langsamer und über einen wesentlich größeren Bereich von  $t$  als  $C_1(t)$  [vgl. Abschn.(5.2)]. Für  $t \gtrsim \tau_0$  sagt Gl.(3.13) den Zerfall nach einem Potenzgesetz  $t^{-1/2}$  voraus.

### 3.4 Ein einfaches Modell

Eine exakte diagrammatische Beschreibung *langreichweitiger Speckle-Korrelationen* ist sehr komplex und physikalisch wenig transparent [7, 8]. Lösungen existieren für die in den vorigen Abschnitten beschriebenen Fälle eines zylindrischen Wellenleiters und für die Transmission durch einen *Slab*. Häufig weichen jedoch die experimentellen Voraussetzungen (Probengeometrie, Oberflächeneinflüsse,...) von den theoretischen Annahmen ab. Der Einfluß solcher Abweichung auf den Zerfall und die Amplitude langreichweitiger Speckle-Korrelationen ist im Rahmen einer diagrammatischen Berechnung nur schwer abschätzbar. Andererseits wurde im letzten Abschnitt (3.5) gezeigt, daß bereits einfache physikalische Argumente zum Verständnis der langreichweitigen Korrelationen ausreichen können. Basierend auf dem in Abschnitt (3.1) beschriebenen physikalischen Bild möchten wir nun eine *approximative Theorie* präsentieren, welche sich sehr leicht an verschiedene experimentelle Gegebenheiten anpassen läßt.

Die Grundidee unseres einfachen Modells ist die Aufteilung der Probe in  $Q$  dünne Scheiben (*Slabs*)  $i$  der Dicke  $d$  [ $Q * d = L$ ]. Die Dicke der Scheiben ist so gewählt, daß  $d$  viel kleiner ist als die Ausdehnung der Photonenwolke in der Tiefe  $z$ ,  $w(z)$ , so daß:  $w(z) \gg d$ . Jede einzelne Scheibe läßt sich dann als zylindrischer Wellenleiter beschreiben, für den eine Kreuzungswahrscheinlichkeit  $[1/g_i](z)$  definiert werden kann:

$$\frac{1}{g_i}(z) \propto \frac{d}{w(z)^2} \quad (3.15)$$

Der exakte Wert von  $[1/g_i](z)$  hängt weiterhin von der lateralen Form der Photonenwolke ab. Dies gilt insbesondere für die unterschiedlichen Definitionen der Breite einer gaußschen Intensitätsverteilung. Vergleicht man die Ergebnisse für einen zylindrischen Wellenleiter [Gl.(3.5)] mit Durchmesser  $D$  mit denen für ein gaußsches Profil nach Definition Gl.(3.8) für den Fall  $w \gg L$  [Gl.(3.7)], so erhält man:  $D = \sqrt{2}w$  :

$$\frac{1}{g_i}(z) = \frac{2}{3\alpha} \frac{d}{w(z)^2} \quad (3.16)$$

Aus der Summe über die Beiträge aller  $i$  Scheiben erhält man die Gesamtwahrscheinlichkeit  $1/g$  für eine Kreuzung in der Probe. Im Grenzfall  $d \rightarrow 0$  läßt sich der Ausdruck auch als Integral schreiben:

$$\frac{1}{g} \simeq \sum_{i=1}^Q \frac{1}{g_i}(z) \xrightarrow{d \rightarrow 0} \frac{1}{L} \int_0^L \frac{1}{g}(z) dz \quad (3.17)$$

mit

$$\frac{1}{g}(z) = \frac{2}{3\alpha} \frac{1}{w(z)^2} \quad (3.18)$$

Im Falle der Transmission durch einen *Slab* führt die starke Streuung zu einer diffusen Verbreiterung der Photonenwolke sofort nach Eintritt in die Probe. Für einen *Irrflug* in einem *halbunendlichen* Medium ist keine besondere Länge ausgezeichnet und man erwartet deshalb näherungsweise eine lineare Aufspreizung der Intensität mit wachsender Tiefe  $z$ . Für einen *Slab* endlicher Dicke  $L$  ist diese Annahme für den Bereich  $z < L/2$  gerechtfertigt, solange der Einfluß der Austrittsfläche gering ist. Wie in Abb.(3.3) illustriert wirkt diese als *Photonensenke*, so daß die Breite der Photonenwolke in diesem Bereich langsamer mit der Tiefe  $z$  ansteigt. Für  $w < L$  sind die Beiträge zu  $1/g$  aus diesem Bereich der Probe aber durch die bereits stattgefundenene Verbreiterung ohnehin gering, so daß sich in einfachster Näherung schreiben läßt:

$$w(z) \approx w(0) + \beta z \quad (3.19)$$

Im entgegengesetzten Grenzfall  $w \gg L$  erhält man  $w(z) \approx w(0) = \textit{konstant}$ , so daß Gl.(3.17) das bekannte Ergebnis [Gl.(3.4)] reproduziert. Somit kann man erwarten, daß Gl.(3.19) auch im Übergangsbereich noch eine sinnvolle Näherung darstellt. Generell werden die Werte für  $1/g$  im Übergangsbereich etwas unterschätzt, da wie ausgeführt die Breite  $w(z)$  überschätzt wird.

Durch Auswerten des Integrals, Gleichung (3.17), erhält man einen Näherungsausdruck  $g_{prox}$  für den dimensionslosen Leitwert:

$$\frac{L}{g_{prox}} = \frac{2L}{3\alpha} \frac{L}{(w^2 + \beta wL)} \quad (3.20)$$

$$= \frac{2}{3\alpha} \frac{1}{[(w/L)^2 + \beta(w/L)]} \quad (3.21)$$

In dieser einfache Näherung ist der lineare Anstieg von  $g(w/L)$  für kleine Werte von  $w/L$  [Gl.(3.11)] bereits implizit enthalten, wie man durch eine Taylorentwicklung von Gl.(3.21) erkennen kann:

$$\frac{L}{g_{prox}} = \frac{2}{3\alpha} \frac{1}{\beta(w/L)}; w/L \ll 1 \quad (3.22)$$

Der physikalisch anschauliche Grund für diesen linearen Anstieg liegt in der Vergrößerung des effektiven Probenvolumens mit wachsendem  $w(0)$ , welches zu  $1/g$  beiträgt. Aus diesem Grund fällt dann  $1/g$  langsamer ab, verglichen mit einer dünnen Probe ( $w > L$ ). Quantitative Übereinstimmung mit Gl.(3.11) [ $w/L \ll 1$ ] erhält man für  $\beta = 16/15 \simeq 1.07$  [ $w$  nach Gl.(3.7)]. Wie erwartet ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der exakte Theorie

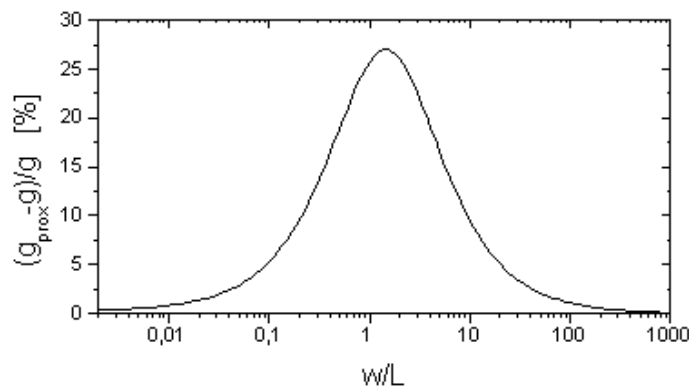


Abbildung 3.4: Relative Abweichung des Näherungsausdrucks für den dimensionslosen Leitwert  $g$  [Gl.(3.21)] vom exakten (nicht-analytischen) Ergebnis [Gl.(3.8)]. Beide Ausdrücke ergeben vergleichbare Resultate mit einer maximalen Abweichung von 30% im Übergangsbereich  $w \approx L$ .

selbst für beliebige Werte von  $w/L$  mit relativen Abweichungen kleiner als 30%, die maximal sind im Übergangsbereich [Abb.(3.4)].

Der Vorteil dieser einfachen Theorie ist neben der physikalischen Transparenz insbesondere ihre Flexibilität. Prinzipiell kann jede beliebige Probengeometrie beschrieben werden, solange eine Vorstellung über die Intensitätsverteilung in der Probe existiert. Insbesondere können auch heterogene

Proben behandelt werden, d.h. Proben, bei denen sich Form und Ausdehnung der Photonenwolke mit der Tiefe un stetig verändern. Ein Beispiel dafür ist die in Kapitel 6 beschriebene Multischichtgeometrie, mit deren Hilfe der Nachweis der  $C_3(t)$  Korrelationen realisiert werden konnte.

Von besonderer Bedeutung für diese Arbeit ist die Möglichkeit der Erweiterung der Theorie auf die Beschreibung dynamischer Eigenschaften. Wie zuvor gezeigt [Abschn.(5.2.4)], läßt sich die Intensitätsautokorrelationsfunktion  $C_1(t)$  für die Transmission durch einen *Slab* der Dicke  $L$  in guter Näherung durch einen exponentiellen Zerfall beschreiben [Gl.(3.12)]. Wie im Abschnitt (3.1) erläutert tritt für langreichweitige Speckle-Korrelationen  $C_2(t)$  ab dem Kreuzungspunkt keine Phasenverschiebung mehr auf. Teilt man also wiederum die Probe in dünne Scheiben ein, so kann man jeder Scheibe  $i$  eine korrelierte (transmittierte) Intensität  $I_i$  zuordnen, deren Gewicht durch die Kreuzungswahrscheinlichkeit  $(1/g_i)(z)$  gegeben ist. Der Zerfall der Korre-

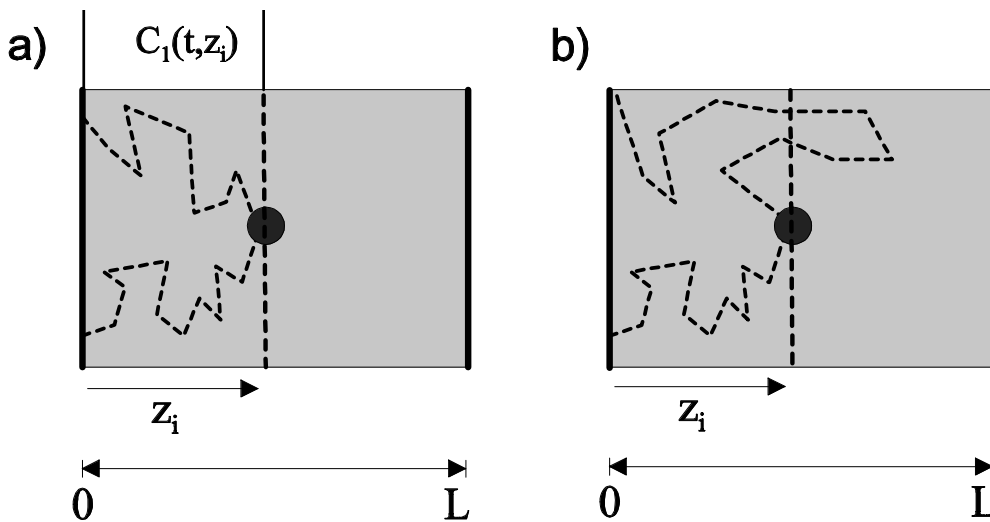


Abbildung 3.5: a) Ab dem Kreuzungspunkt in der Tiefe  $z_i$  sind die Amplituden der propagierenden Felder korreliert. Dieser Beitrag zur Korrelationsfunktion  $C_2(t, L)$  kann durch  $C_1(t, z_i)$  näherungsweise beschrieben werden. Die Phasenverschiebungen vor dem Kreuzungspunkt entsprechen denjenigen eines *Slabs* der Dicke  $z_i$  im Falle unabhängiger Pfade. b) Diese Näherung vernachlässigt *geschlaufte* Pfade, d.h. Pfade welche aus einer größeren Tiefe wieder in Richtung des Eintrittsfensters zurückdiffundieren.

lationsfunktion dieses  $i$ -ten Anteils läßt sich in erster Näherung durch die Korrelationsfunktion eines zugehörigen *Slabs* der Dicke  $z_i$  beschreiben [siehe Abb.(3.5)]:

$$C_1^i(t, z_i) \approx \exp\left[-2 \left(\frac{z_i}{l^*}\right) \frac{t}{\tau_0}\right] \quad (3.23)$$

Durch Integration über alle diese Beiträge erhält man:

$$C_2^{prox}(t) = \frac{g}{L} \int_0^L \frac{1}{g}(z) C_1(t, z) dz \quad (3.24)$$

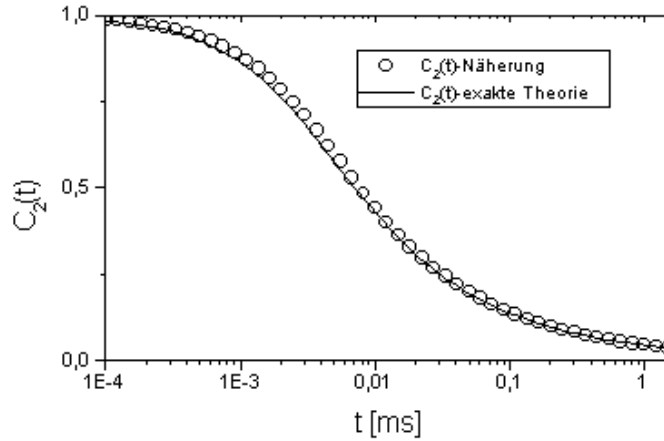


Abbildung 3.6: Vergleich des Näherungsausdrucks für den Zerfall von  $C_2(t)$  [Gl.(3.24)] mit der exakten Lösung [Gl.(3.13)] für einen zylindrischen Wellenleiter der Länge  $L/l^*=20$  ( $\tau=2$  ms). Man findet eine gute quantitative Übereinstimmung beider Ausdrücke.

Die Näherung, die für die Herleitung dieses Ausdrucks verwendet wurde, ersetzt im wesentlichen die Pfadlängenverteilungsfunktion  $P(s, z)$  in der Tiefe  $z$  durch die Pfadlängenverteilungsfunktion  $P(s)$  eines entsprechenden *Slabs* der Dicke  $z$ . Die Länge der Pfade wird dadurch etwas unterschätzt, da weit weg von den Wänden des *Slabs* ( $0 < z < L$ ) auch Pfade beitragen, bei denen Photonen aus größeren Tiefen wieder in Richtung des Eintrittsfensters zurückdiffundiert sind.

Der Vergleich mit dem exakten theoretischen Ergebnis für einen zylindrischen Wellenleiter [ $g(z) = const.$ ] [Abschnitt (5.2.4)] ergibt eine überraschend gute

quantitative Übereinstimmung [Abb.(3.6)]. Der funktionale Verlauf der Korrelationsfunktion  $C_2(t)$  wird vollständig von Gleichung (3.24) beschrieben, wobei bei gleicher Probendicke  $L$  der genäherte Ausdruck wie erwartet etwas langsamer abfällt. Die beste Übereinstimmung bei numerischer Anpassung von Gleichung (3.20) an den genäherten Ausdruck, Gleichung (3.24), erhält man für das in Abb.(3.6) dargestellte Beispiel mit einer effektiven Dicke  $L/l^* \approx 19.2$  anstatt  $L/l^* = 20$ . Die Abweichung beträgt also weniger als 5%.

Das in diesem Abschnitt diskutierte *einfache Modell* erlaubt also erstmals die vollständige (näherungsweise) Beschreibung langreichweitiger Speckle-Korrelationen in der dynamischen Vielfachstreuung [siehe auch Kap.5].

### 3.5 Einfluß der Streuung an der Oberfläche

Ein Problem, welches bereits in Kapitel 2 mehrfach genannt wurde, ist die Beschreibung der Einkopplung der einfallenden Welle in das ungeordnete Medium. Außerhalb der Probe kann das Licht als ebene Welle beschrieben werden, während sich das Licht innerhalb der Probe diffus ausbreitet. Wie Abschnitt (2.4.3) erläutert, wird deshalb in fast allen theoretischen Beschreibungen eine Einkopplungstiefe  $z_0 \simeq l^*$  definiert. In dieser groben Näherung wird dann die gesamte diffuse Intensität in dieser Einkopplungstiefe  $z_0 \simeq l^*$  relativ zur Oberfläche erzeugt. Für die Beschreibung der DWS liefert diese Näherung gute Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten, wenn auch in Rückstreuung der  $\gamma$ -Parameter eingeführt werden muß, dessen Wert etwas variiert [vgl. Abschn.(2.5.2)].

Bei genauer Betrachtung zeigt sich, daß  $C_2(t)$  für lange Korrelationszeiten sehr sensitiv von der Verteilung der Pfadlängen an der Oberfläche abhängt. Da die Verteilung der Kreuzungspunkte sehr breit ist, existieren auch sehr kurze *effektive Pfadlängen*. Für diese sehr langsam zerfallenden Beiträge zu  $C_2(t)$  muß die Kreuzung deshalb nahe an der Oberfläche stattgefunden haben. Wie in Abbildung (3.7) illustriert, ist die mittlere Tiefe, in der die erste Streuung stattfindet, nicht identisch mit der mittleren Tiefe für das erste Kreuzungsereignis. Das einfallende Licht muß mindestens einmal gestreut werden, bevor zwei Pfade sich kreuzen können. Das Licht, welches ab Streuer 2 korreliert ist, zeigt Fluktuationen verursacht durch die Brownsche Bewegung von Streuer 1 und 1'. Dies führt zu einer unteren Schranke für die effektiven Pfadlängen die zu  $C_2(t)$  beitragen. Diese Tatsache ist in den bisherigen theoretischen Arbeiten (weder für  $C_2(t)$  noch für  $C_2(\Delta\omega)$ ) nicht berücksichtigt worden. Qualitativ erwartet man für lange Zeiten Werte von  $C_2(t)$ , die schneller als das vorrausgesagte Potenzgesetz  $t^{-1/2}$  abfallen.

Weiterhin muß man berücksichtigen, daß der dimensionslose Leitwert  $g$

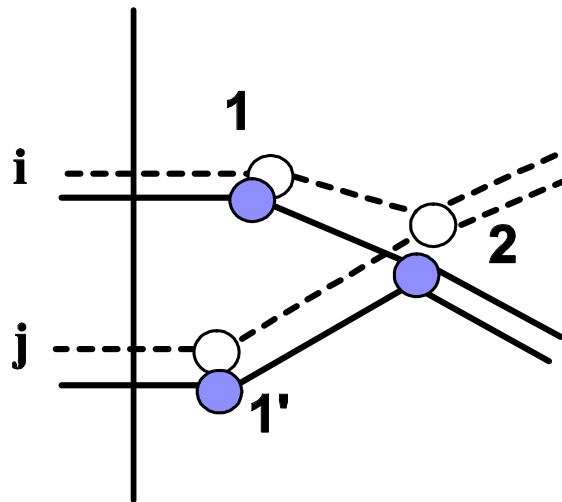


Abbildung 3.7: Einen Beitrag zu den *langreichweitigen Speckle Korrelationen*  $C_2(t)$  durch sich kreuzende Lichtpfade kann es nur dann geben, wenn die einfallenden Lichtwellen zuvor mindestens einmal gestreut wurden.

der Probe stark von der lateralen Ausdehnung der Photonenwolke abhängt [Gl.(3.4)]. Wird nun der Lichtfleck  $w$  nahe der Oberfläche durch Streuung verbreitert ohne daß Kreuzungen stattfinden, so hat dies einen Einfluß auf  $g$ . Dieser Einfluß ist vernachlässigbar, solange  $w \gg l^*$ .

# Kapitel 4

## Probencharakterisierung

Im letzten Kapitel wurde ausführlich diskutiert, von welchen Probeneigenschaften die Amplitude  $(1/g)$  langreichweitiger Speckle-Korrelationen abhängt [Gl.(3.5) und Gl.(3.8)]. Dies sind die Wellenlänge des propagierenden Lichts  $\lambda/n$ , die laterale Ausdehnung der Photonenwolke  $w$  und die mittlere freie Transportweglänge  $l^*$ . Im Experiment müssen diese drei Parameter optimiert werden, so daß  $1/g$  einen Maximalwert annimmt. Im nun folgenden Kapitel soll die Präparation kolloidaler Suspensionen mit sehr kleinen  $l^*$ -Werten beschrieben werden.

### 4.1 Minimale freie Transportweglänge

Zur Durchführung der Experimente stand ein  $\text{Ar}^+$ -Ionenlaser mit verschiedenen Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich [ $\lambda = 454 - 532 \text{ nm}$ ] zur Verfügung. Als Suspensionsmittel für die Kolloide wurde ausschließlich Wasser ( $n = 1.33$ ) verwendet, so daß  $\lambda/n \simeq 0.34 - 0.4 \mu\text{m}$  nur wenig variiert werden konnte. Zusammen mit der Präparation mesoskopisch großer Proben kommt also der Optimierung der freien Transportweglänge  $l^*$  eine besondere Bedeutung zu. Dies wird besonders deutlich, wenn man die bereits diskutierten Oberflächeneinflüsse berücksichtigt [vgl. Abschn.(3.5)]. Für die *offene Geometrie* der Transmission durch einen *Slab* ist die minimale laterale Ausdehnung des Beleuchtungsflecks  $w$  im Experiment durch den Wert von  $l^*$  nach unten beschränkt [vgl. Abschn.(5.2.2)]. Nähert man sich diesem Wert, so gewinnen Oberflächeneinflüsse an Gewicht, welche eine untere Schranke von  $w_{eff} \gtrsim l^*$  zur Folge haben. Für  $w < l^*$  erhält man keinen weiteren signifikanten Anstieg von  $(1/g)^1$ . Diese Argumente veranschaulichen die zentrale

---

<sup>1</sup>Bereits ohne den Einfluß der in dieser Arbeit erstmals diskutierten Oberflächeneffekte [vgl.Absch.(5.2.2)] sind die theoretischen Voraussagen aus Kapitel 3 für Werte  $w < l^*$  nicht

Bedeutung der Realisierung eines möglichst kleinen Wertes von  $l^*$  für den Nachweis langreichweitiger Speckle-Korrelationen.

Neben den Streueigenschaften der Teilchen spielt auch die Stabilität der Kolloidsuspensionen bei sehr hohen Volumenbrüchen ( $\Phi \approx 25 - 35\%$ ) eine wichtige Rolle. Bei der Präparation dünner Filme und mesoskopischer Probenvolumina werden sehr hohe Anforderungen an das System gestellt. Wandwechselwirkungen und Verdampfen des Suspensionsmittels Wasser begünstigen Teilchenaggregation. Mit kommerziell erhältlichen Titandioxid-Pigmenten ( $n \simeq 2.6$ ) ist es uns anfänglich nicht gelungen, Suspensionen mit zufriedenstellenden Eigenschaften hinsichtlich Stabilität und Homogenität herzustellen. Wesentlich bessere Ergebnisse konnten mit wohldefinierten Bariumtitanat Teilchen [ $BaTiO_3$ ] erzielt werden, die uns von Prof. E. Matijević [Clarkson University, Potsdam (NewYork)] zur Verfügung gestellt wurden. Das von Prof. Matijević und Mitarbeitern entwickelte Verfahren erlaubt die Herstellung relativ monodisperser kugelförmiger  $BaTiO_3$ -Teilchen [Abb.(4.1)] [57]. Der Brechungsindex von Bariumtitanat im Festkörper liegt mit  $n = 2.4$  nur wenig niedriger als der von  $TiO_2$ , so daß auch für  $BaTiO_3$ -Teilchen geeigneter Größe ein sehr kleiner Wert von  $l^*$  zu erwarten ist. Der mittlere Durchmesser  $d$  der Teilchen wurde mittels dynamischer Einfachstreuung [vgl. Abschnitt (2.3.2)] unter einem Streuwinkel  $\Theta = 90^\circ$  zu  $d = 208 \pm 6$  nm bestimmt. Für eine Wellenlänge  $\lambda = 457.9$  nm entspricht dies einer Zerfallszeit  $\tau_0 = 1/D_s k^2 = 1.4$  ms. Die typische Polydispersität einer solchen Probe wird mit  $\Delta d/d \approx 20 - 30\%$  angegeben [57], wobei die Kenntnis eines exakten Wertes für unsere Experimente nicht relevant ist.

Zur Stabilisierung von wäßrigen  $BaTiO_3$ -Suspensionen bei hohen Volumenbrüchen wurde Polyacrylsäure (PAA,  $M_w=2000$ ) bis zur Sättigung auf der Teilchenoberfläche adsorbiert [58]. Bei pH 9 wirkt die zusätzliche Polyelektrolytschicht als effektive elektrostatische Barriere gegen Teilchenaggregation. Mit Hilfe dieser Technik ist es gelungen, stabile Suspensionen mit einem Volumenbruch bis zu  $\Phi = 38\%$  zu präparieren.

Basierend auf den Erfahrungen bei der Präparation der  $BaTiO_3$ -Suspensionen, gelang es auch, stabile Suspensionen kolloidalen  $TiO_2$  ( $n \simeq 2.6$ ) herzustellen. Diese Suspensionen wurden für die in Kapitel 6 beschriebenen Experimente zum Nachweis des optischen Analogons universeller Leitwertfluktuationen (UCF) hergestellt. Die Verwendung von  $TiO_2$  war notwendig, da die zu Verfügung stehenden Mengen an Bariumtitanat nicht ausreichten und es weiterhin wünschenswert erschien, mit Suspensionen möglichst geringer Volumenkonzentration zu arbeiten, da diese in der Regel stabiler

---

anwendbar. Für die Gültigkeit der theoretischen Aussagen muß die effektive Probendicke  $d \simeq 2w$  ( $w \ll L$ ) viel größer sein als  $l^*$ , so daß  $w > l^*$  gefordert werden muß.

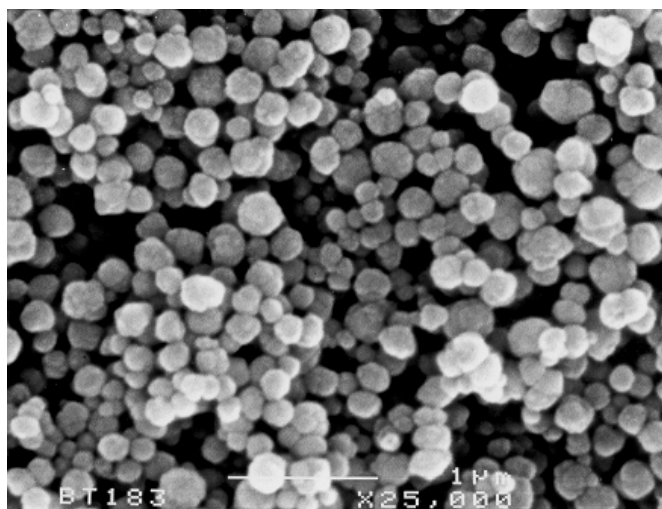


Abbildung 4.1: Elektronenmikroskopaufnahme der  $BaTiO_3$ -Teilchen. Durch geeignete Produktionstechniken läßt sich kolloidales Bariumtitanat  $BaTiO_3$  ( $n=2.4$ ) sphärisch und relativ monodispers herstellen [57]. Der Durchmesser der abgebildeten Teilchen  $d$  ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der dynamischen Einfachstreuung [ $d = 208nm$ ].

sind. Die kommerziell erhältliche  $TiO_2$ -Pigmente wurden mit einer ca. 50 mg/ml PAA Lösung (pH 6) versetzt und zu einer wäßrigen Suspension (Volumenanteil  $<1\%$ ) aufgeschüttelt. Durch nachfolgende Sedimentation konnten grobe Verunreinigungen und Agglomerate abgetrennt werden, so daß sich die Suspensionen mit verschiedenen Filtern ( $5,1.2\mu m$ ) reinigen ließen. Die Charakterisierung mit Hilfe dynamischer Einfachstreuung [vgl. Abschnitt (2.3.2)] ergab einen näherungsweise exponentiellen Abfall, aus dem der mittlere hydrodynamische Radius zu  $r = d/2 \simeq 150nm$  ( $\tau_0 = 2.6ms$  bei  $\lambda = 514.5$  nm) bestimmt werden konnte. Abweichungen von der Kugelform als auch die Polydispersität der mittleren Größe wurde nicht explizit bestimmt. Die Polydispersität kann aber aus der Zerfallscharakteristik der Korrelationsfunktion  $g_1(t)$  auf maximal 30-50% abgeschätzt werden.

## 4.2 Bestimmung der Transportweglänge

Die mittlere freie Transportweglänge kann mit Hilfe verschiedener Methoden bestimmt werden. Als Beispiele seien genannt die Analyse der kohärenten Rückstreuung [35] sowie die direkte Bestimmung der Pfadlängenverteilungsfunktion  $P(s)$  durch zeitaufgelöste Messungen der Transmission von kurz-

en Laserpulsen. [42, 41]. Die einfachsten und zuverlässigsten Methoden sind allerdings die Messung der absoluten Transmission  $T$  durch einen *Slab* [Gl.(4.2)] sowie die dynamische Messung von  $g_1(t)$  [Gl.(2.48)]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Methoden kombiniert und die verwendeten Proben konnten somit über einen großen Konzentrationsbereich charakterisiert werden.

### 4.2.1 Kolloidales Bariumtitanat $\text{BaTiO}_3$

Wie in Abschnitt (2.4.1) beschrieben, steigt für verdünnte kolloidale Suspensionen kugelförmiger Teilchen der spezifische optische Widerstand  $1/l^*$  linear mit dem Volumenbruch  $\Phi$  der Teilchen an:

$$\frac{1}{l^*} = \rho\sigma_t = \Phi \frac{\sigma_t}{V_{\text{Kolloid}}} \quad (4.1)$$

In diesem Bereich kann  $l^*$  sehr genau durch Messung von  $C_1(t) = |g_1(t)|^2$  bestimmt werden, da die Zerfallszeit der Einfachstreuung  $\tau_0(\Phi) \simeq \tau_0(0)$  in Gl.(2.48) übernommen werden kann. Bei größeren Volumenbrüchen hingegen können statische und hydrodynamische Wechselwirkungen nicht mehr vernachlässigt werden und  $\tau_0$  wird konzentrationsabhängig [vgl. Abschn.(2.54)]. Für Volumenbrüche  $\Phi > 2\%$  wurde  $l^*$  deshalb unabhängig durch Messung der absolut transmittierten Lichtintensität bestimmt. Geeicht wurden diese Messungen durch Vergleich mit Messungen bei  $\Phi < 2\%$ . Zur Minimierung von Oberflächeneinflüssen wurde der gesamte Probenhalter in ein *Indexmatingbad* aus Wasser eingetaucht. Für hinreichend dicke Proben ( $L > 6-8l^*$ ) ist der Transmissionskoeffizient  $T_0$  durch einen *Slab* der Dicke  $L$  durch folgenden Ausdruck gegeben [2, 38]:

$$T_0 = \frac{5}{3} \left( \frac{l^*}{L} \right) \left( 1 + \frac{4}{3} \left( \frac{l^*}{L} \right) \right)^{-1} \quad (4.2)$$

Für dicke Proben erwartet man also einen linearen Abfall von  $T_0$  mit steigender reziproker Probendicke  $1/L$ . Wie erwähnt, fällt  $T_0$  im Regime der Einfachstreuung zunächst exponentiell ab [vgl. Abschn.(2.4.1)]. Der lineare Abfall ist also ein Charakteristikum der diffusiven Lichtausbreitung. Ist die Absorption nicht vernachlässigbar, so findet man bei hinreichend dicken Proben wieder einen exponentiellen Abfall<sup>2</sup>[41]. Die Transmissionsmessungen an den

<sup>2</sup>Im Regime der starken (Anderson) Lokalisierung wird ebenfalls ein exponentieller Abfall von  $T_0(L)$  erwartet, der sich im Rahmen einer *reinen Transmissionsmessung* allerdings nur schwer von Absorption unterscheiden läßt. Dies macht den experimentellen Nachweis der starken Lokalisierung von Licht sehr schwierig [9, 10, 32, 33].

$BaTiO_3$ -Suspensionen bei verschiedenen Küvettendicken ( $L = 100, 200\mu m$ ) lieferten aber innerhalb des experimentellen Fehlers die selben Werte für  $l^*$ , so daß wir den Einfluß von Absorption von nun an vernachlässigen werden.

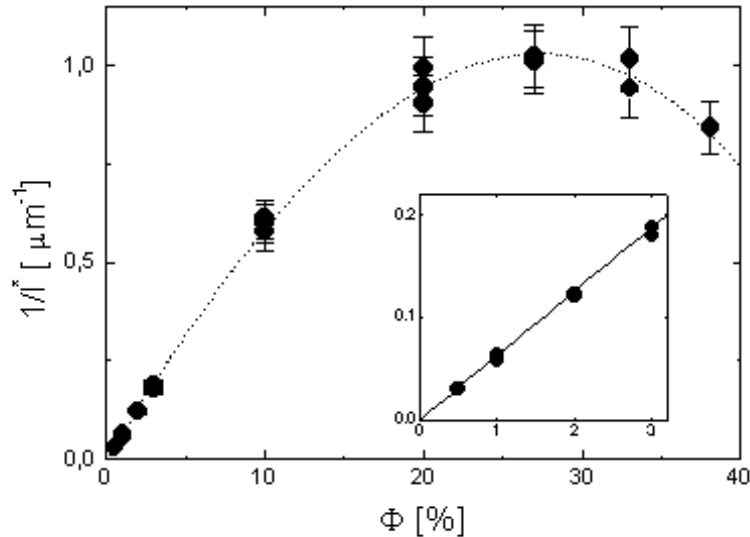


Abbildung 4.2: Abhängigkeit des spezifischen optischen Widerstands  $1/l^*$  vom Volumenbruch  $\Phi$  für  $d = 208\text{ nm}$   $BaTiO_3$ -Suspensionen. Vergrößert dargestellt ist das lineare Verhalten von  $1/l^*$  für kleine Volumenbrüche [ $\tau_0(\Phi) \simeq \tau_0(0)$ ]. Die gestrichelte Linie soll den Verlauf von  $1/l^*(\Phi)$  veranschaulichen ("guide for the eye").

Abbildung (4.2) zeigt die Konzentrationsabhängigkeit des spezifischen optischen Widerstands  $1/l^*$ . Nach einem linearen Anstieg für kleine Konzentrationen  $\Phi$  steigt  $1/l^*$  langsamer an bis bei  $\Phi \approx 27\%$  ein Maximum erreicht wird. Der maximale Wert von  $1/l^*$  entspricht einem minimalen Wert von  $l^* = 0,98 \pm 0,08\mu m$ . Für höhere Konzentrationen nimmt  $1/l^*$  wieder ab. Dieses Verhalten ist in qualitativer Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Mie-Theorie für Teilchen dieser Größe im Regime kurzreichweitiger Wechselwirkungen. Aufgrund der nicht genau bekannten Morphologie der Teilchen und deren Wechselwirkungspotential sowie der nicht vernachlässigbaren Polydispersität konnte ein quantitativer Vergleich mit der Theorie nicht durchgeführt werden. Für die Untersuchung langreichweitiger Speckle-Korrelationen ist dies allerdings ohne Bedeutung, solange der Wert von  $l^*$  bekannt ist.

Positionskorrelationen und hydrodynamische Wechselwirkungen führen

mit steigender Teilchenkonzentration  $\Phi$  zu einer konzentrationsabhängigen Zerfallszeit  $\tau(\Phi)$  der Einfachstreuung [vgl. Abschn.(2.5.3)]. Diese kann man mit Hilfe der unabhängig bestimmten Werte von  $l^*$  aus Messungen von  $C_1(t)$  erhalten. Die durchgeführten Messungen sind in unserem Fall allerdings mit einem vergleichsweise großen Fehler behaftet, da sich ein Fehler in  $l^*$  quadratisch fortpflanzt und die Messungen bei sehr kleinen Werten von  $l^*$  durch den sehr schnellen Abfall der Korrelationsfunktion, selbst bei sehr dünnen Küvetten ( $L = 100$ ), erschwert waren. Qualitativ beobachtet man einen Anstieg von  $\tau_0(\Phi)$  mit wachsendem Volumenbruch der Teilchen, welcher dann in eine Sättigung tritt [Abb.(4.3)]. Für nicht allzu hohe Volumenbrü-

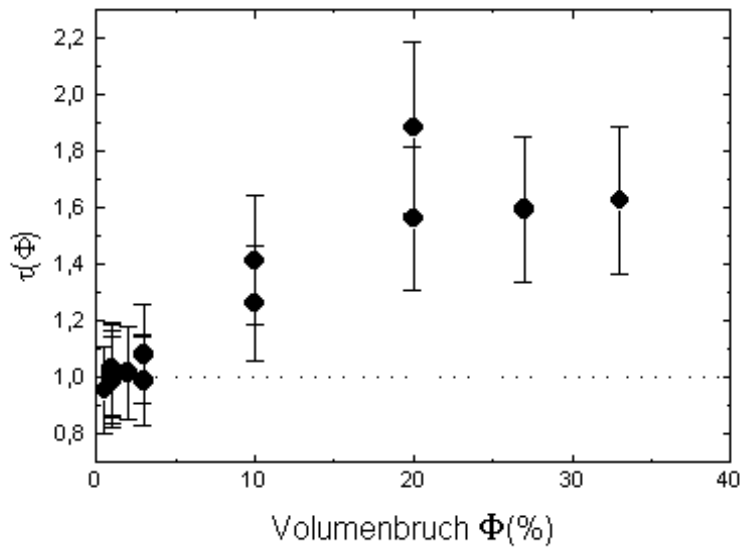


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Zerfallszeit  $\tau$  vom Volumenbruch  $\Phi$  der  $BaTiO_3$ -Suspensionen.

che ( $\Phi < 10-15$  %) dominieren hydrodynamische Wechselwirkungen, welche die Teilchendiffusion verlangsamen, wohingegen für höhere Volumenbrüche ( $\Phi > 20$  %) Positionskorrelationen den Einfluß der hydrodynamischen Wechselwirkung teilweise kompensieren. Dieses Verhalten ist für Teilchen dieser Größe in qualitativer Übereinstimmung mit Berechnungen für wäßrige Kolloidsuspensionen unter Annahme von harte-Kugel Wechselwirkungen [vgl. Abschn.(2.5.3)] [37]. Experimentell erhält man für die in Abschnitt (5.2.3) untersuchten Suspensionen mit einem Volumenbruch  $\Phi = 27\%$  einen Wert von ca.  $\tau_0(27\%) = (2.4 \pm 0.4)$  ms

### 4.2.2 Kolloidales Titandioxid $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$ -Suspensionen wurden nur bei relativ geringen Volumenbrüchen eingesetzt [ $\Phi < 10\%$ ], so daß eine detaillierte Studie der Konzentrationsabhängigkeit von  $l^*$  nicht durchgeführt wurde. Aufgrund der verschiedenen Reinigungs- und Filterungsschritte war die Konzentration der Suspension nicht genau bekannt, konnte aber basierend auf der Ausgangskonzentration auf  $\Phi \approx 6 - 8\%$  geschätzt werden. Der Einfluß von Positionskorrelationen und hydrodynamischen Wechselwirkungen auf  $\tau_0(\Phi)$  wurde mit Hilfe von Gl.(2.57) abgeschätzt. Daraus ergibt sich eine geringfügige Korrektur:  $\tau_0(\Phi \approx 6 - 8\%) \approx (2.9 \pm 0.3)$  ms, verglichen mit  $\tau_0(0) = 2.6$  ms. Durch Messungen von  $C_1(t)$  einer Probe mit bekannter Dicke  $L = 100 \mu\text{m}$  konnte die mittlere freie Transportweglänge der verwendeten  $\text{TiO}_2$ -Suspension zu  $l^* = 1.35 \pm 0.1 \mu\text{m}$  bestimmt werden.

## 4.3 Herstellung dünner Flüssigkeitsfilme

Zur Präparation dünner Filme aus  $\text{BaTiO}_3$ -Suspensionen wurde ein einfaches Verfahren zur Herstellung dünner Glasküvetten entwickelt. Mit Hilfe einer wäßrigen Flußsäurelösung (HF-Gewichtsanteil ca. 0.6%) wurde ein zylindrischer Hohlraum in ein scheibenförmiges Mikroskopdeckplättchen geätzt [vgl. Abb.(4.4)].

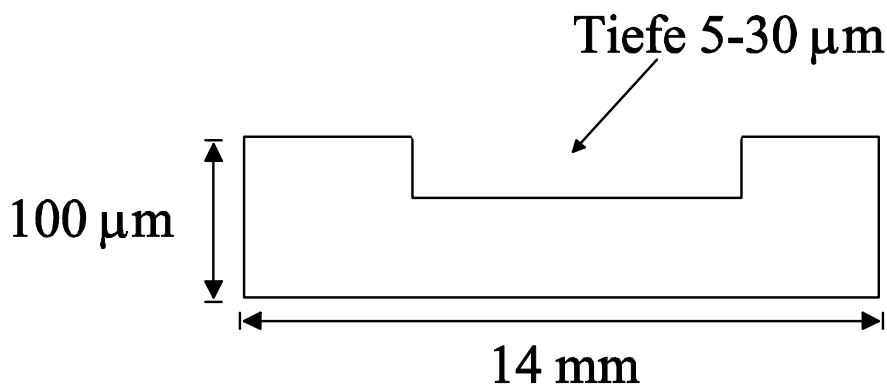


Abbildung 4.4: Rundes Glasplättchen mit geätztem zylindrischen Hohlraum zur Herstellung dünner Flüssigkeitsfilme.

Die geätzte Tiefe ist ungefähr proportional zur Ätzdauer (typischerweise 6-30 Stunden) und das Verfahren erlaubt somit die maßgeschneiderte Herstellung von Küvetten wohldefinierter Tiefe in einem Bereich von 5-30  $\mu\text{m}$ . Eine

Kontrolle der Qualität der geätzten Oberfläche mittels Kraftmikroskopie ergab eine typische Rauigkeit von einigen Nanometern. Zusätzlich wurden einige wenige verstreute größere Unebenheiten [Durchmesser  $0.2 - 0.5 \mu\text{m}$ , Tiefe ca.  $10 - 50 \text{ nm}$ ] im Abstand von  $5-10\mu\text{m}$  festgestellt. Da bei den durchgeführten Experimenten über eine Fläche von mehr als  $3 \times 3\mu\text{m}$  gemittelt wurde und die gewählten Filmdicken immer größer als  $8-10\mu\text{m}$  waren, kann man diese Rauigkeiten vernachlässigen.

Zur Präparation der dünnen Filme wurden die geätzten Küvetten am Rand mit neutraler Silikonpaste bestrichen und der Hohlraum mit einem Tropfen Suspension gefüllt. Danach wird ein zweites Glasplättchen aufgelegt und angepresst. Der so hergestellte Film erwies sich als sehr homogen und stabil. Aufgrund der Silikonpaste ist die Filmdicke etwas erhöht im Vergleich zur Küvettentiefe, was letztendlich die minimale Filmdicke auf  $5-8\mu\text{m}$  limitiert. Filme der Dicke größer als  $30-40 \mu\text{m}$  wurden auf analoge Weise mit Hilfe von Abstandshaltern (Spacer) aus Kunststoff präpariert. Die exakte Dicke der präparierten Filme wurde in allen Fällen mit Hilfe der DWS [Gl.(2.48)] bestimmt. Dies erlaubte zudem eine ständige Kontrolle der lateralen Homogenität und Stabilität der Probe über den gesamten Meßzeitraum [vgl. Abschn.(5.1)].

# Kapitel 5

## Nachweis der $C_2$ - Korrelationen

Nach der Diskussion des physikalischen Ursprungs und der Theorie langreichweitiger Speckle-Korrelationen möchten wir in diesem Kapitel eine ausführliche experimentelle Studie dieses Phänomens an dynamischen (Brownschen) Systemen präsentieren. Dabei handelt es sich um den ersten Nachweis einer fundamentalen Korrektur zur dynamischen Licht-Vielfachstreuung (DWS). Wie in Kapitel 3 erläutert, sind diese Korrelationen ein spezifischer Vielfachstreueffekt (Kreuzung der Lichtpfade), der bei einem Speckle-Muster der Einfachstreuung nicht existiert. Nach einer kurzen Beschreibung des experimentellen Aufbaus folgt eine ausführliche Analyse des Skalierungsverhaltens des dimensionslosen Leitwerts  $g$  sowie des Zerfalls der Korrelationsfunktion  $C_2(t)$ .

### 5.1 Experimenteller Aufbau

#### 5.1.1 Korrelationsspektroskopie der winkelgemittelten Intensität

Die Messung von Fluktuationen der winkelgemittelten, transmittierten Intensität  $C_2(t)$  wurden mit dem in Abbildung (5.1) dargestellten Aufbau durchgeführt. Nach der Präparation [vgl.Abschn.(4.3)] dünner Filme kolloidaler Suspensionen werden diese in einem Probenhalter fixiert. Eine absorbierende Glasplatte am Lichteintrittspunkt vermindert den Einfluß von Oberflächenreflexionen auf ein zu vernachlässigendes Maß [Abschn.(5.1.3)]. Der Probenhalter ist in einer Ulbricht-Kugel (*Integrating Sphere*) montiert, von der aus das transmittierte Licht mit Hilfe eines Faserbündels (Durchmesser 5 mm)

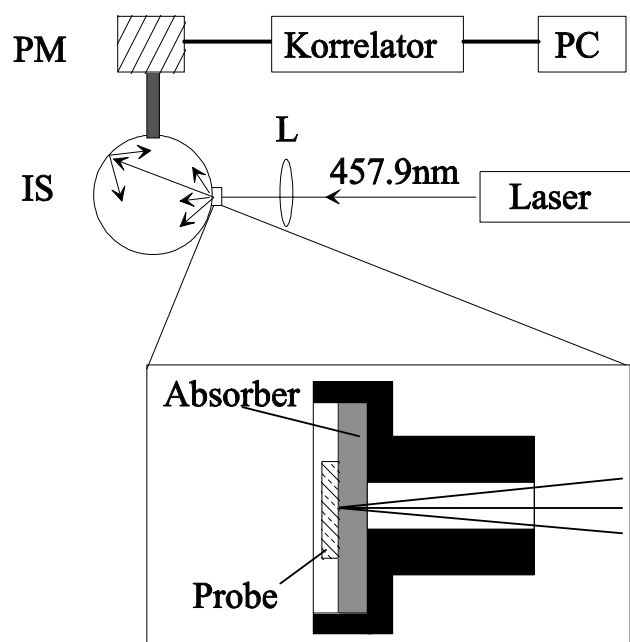


Abbildung 5.1: Experimenteller Aufbau für den Nachweis langreichweitiger Speckle-Korrelationen  $C_2(t)$ . Ein Laserstrahl ( $\lambda = 457.9nm$ ) wird mittels einer Linse(L) auf die Probe fokussiert. Das transmittierte Licht wird durch die Ulbricht Kugel (IS) winkelgemittelt und auf ein Photomultipliersystem (PM) geführt. Die Analyse der zeitlichen Fluktuationen erfolgt mit einer Korrelatorkarte und einem PC. Der Probenhalter für die dünnen Filme kolloidaler Suspensionen ist vergrößert dargestellt. Ein Absorber ersetzt das Eingangsfenster wodurch Oberflächenreflexionen unterdrückt werden können.

auf ein hochauflösendes Photomultipliersystem geführt (ALV SO/SIPD. Vor der Ulbricht-Kugel dient eine Linse zur starken Fokussierung des Laserstrahls auf die Probe [Abschn.5.1.2]. Die Winkelmittelung durch die Linse aufgrund der Fokussierung des Laserstrahls spielt dabei keine Rolle, da das einfallende kohärente Licht effektiv als nur ein definierter Lichtmode in die vielfachstreuende Probe eingekoppelt wird [vgl. Abschn.(6.2)].

Die Fluktuationen der winkelintegrierten Intensität werden mit einer schnellen Korrelatorkarte (ALV 5000/E) analysiert und in die normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion  $g_2(t) = \langle I(t)I(0) \rangle / \langle I(0) \rangle^2$  umgerechnet. Die Korrelatorkarte ALV 5000/E arbeitet im sogenannten *multiple tau* -Modus, d.h. das System berechnet die Korrelationsfunktion für bestimmte von der

Hardware festgelegte Korrelationszeiten, welche dann in Kanälen abgespeichert werden [59]. Diese Anordnung besteht aus Blöcken von jeweils 8 linear angeordneten Kanälen (i.e. Korrelationszeiten) mit sich von Block zu Block verdoppelnder Korrelationszeit  $t$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit haben wir in den meisten Fällen die vom Korrelator gelieferten Rohdaten für  $g_2(t)$  entweder über 4 [Kap.5] oder 8 [Kap.6] Kanäle eines Blockes gemittelt und zu einem Wert zusammengefaßt. Diese Mittelung ist unproblematisch, solange die Korrelationsfunktion  $g_2(t)$  jeweils über den gemittelten Zeitbereich nur unwesentlich abfällt. Für die sehr langsam und über einen weiten  $t$  - Bereich abfallenden Korrelationsfunktionen  $C_2(t), C_3(t)$  ist diese Bedingung sehr gut erfüllt.

Die Amplitude ( $1/g$ ) von  $C_2(t)$  ist sehr klein und in dem konstanten Untergrund des winkelmittelten  $C_1$ -Beitrags verborgen. Für einen Nachweis dieser kleinen Fluktuationen mit der erforderlichen statistischen Genauigkeit sind deshalb sehr hohe Photonenzählraten erforderlich. Diese wiederum führen mit steigender Lichtintensität auf dem Photomultiplier zu Sättigungseffekten aufgrund von Totzeiteinflüssen, woraus systematisch zu geringe experimentelle Werte für die Amplitude der Korrelationsfunktion  $g_2(t)$  folgen [60]. Experimentell zeigen sich signifikante Abweichungen ab einer Photonenzählrate von 5MHz welche dann bei Zählraten über 10MHz stark ansteigen. Die beobachteten Abweichungen stimmen in etwa mit der Sättigungskurve, also der Abweichung von der Linearität, der vom Photomultiplier detektierten Lichtintensität überein. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde eine Zählrate von maximal  $(10 \pm 1.5)$  MHz für alle in diesem Kapitel beschriebenen Messungen gewählt. Bei dieser Zählrate beobachtet man eine ungefähre Absenkung von  $1/g$  um  $(9 \pm 4\%)$ . Alle Messungen bei dieser Zählrate wurden deshalb durch Multiplikation mit einem Faktor 0.91 korrigiert. Einen signifikanten Einfluß der Totzeiteffekte auf die Form der Korrelationsfunktion  $C_2(t)$  wurde nicht festgestellt. Insgesamt ist der beschriebene Totzeiteinfluß auf Amplitude und Form der Korrelationsfunktion  $g_2(t)$  in qualitativer Übereinstimmung mit einer systematischen Studie von Totzeiteinflüssen bei der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) von Schätzel und Mitarbeitern [60].

Wie bereits erwähnt, ist der Nachweis von Fluktuationen mit kleiner Amplitude durch die Photonenstatistik nach unten beschränkt. Eine genaue theoretische Analyse des Fehlerbalkens in der experimentell bestimmten Korrelationsfunktion ist möglich, aber numerisch sehr aufwendig. Es erschien sinnvoller, den Fehler durch direkte Messung der Korrelationsfunktion des Laserlichts *ohne Probe* experimentell abzuschätzen. Es stellte sich heraus, daß neben dem Photonenrauschen eine Struktur geringer Amplitude der Korrelationsfunktion vorhanden war, welche sich als reproduzierbar erwies und

nur von der Laserleistung abhing. Diese Struktur kann beobachtet werden, wenn das Laserlicht (abgeschwächt) direkt auf den Photomultiplier geführt wird. Die identische Struktur erhält man bei der Messung mit Probe, wenn der Beleuchtungsfleck  $w$  sehr groß gewählt wird ( $1/g \rightarrow 0$ ). Daraus kann man schließen, daß diese (Rausch-) Korrelationsfunktion ausschließlich vom Laser verursacht wird und daß die Probe kein weiteres Rauschen verursacht.

Im allgemeinen ist die Rausch - Korrelationsfunktion  $|\langle I(0)I(t) \rangle / \langle I(0) \rangle^2|$  kleiner als  $5 \times 10^{-6}$  für kurze Korrelationszeiten  $4 \times 10^{-7} \text{ s} < t < 10^{-5}$  und fällt weiter ab für längere Zeiten bis sie nicht mehr vom statistischen Rauschen unterschieden werden kann. Die Bandbreite des statistischen Photonerausens (Variation der Intensität um den Mittelwert) hängt stark von der Zählrate und der Meßdauer ab, liegt aber typischerweise bei einigen  $10^{-6}$  und bei Hochintensitätsmessungen mit langer Meßdauer können auch Werte von weniger als  $5 \times 10^{-7}$  erreicht werden.

Verglichen mit den gemessenen  $C_2(t)$  Korrelationsfunktionen (Abschn.[5.2]) liegt das Rauschsignal in der Regel unter 5% über den gesamten Zeitbereich und steigt nur für sehr große Werte von  $w$ , i.e. kleine  $1/g$ , auf etwa 10% an. Um auch diese Einflüsse zu berücksichtigen, wurden alle gemessenen Intensitäts-Korrelationsfunktionen  $g_2(t) = C_2(t) + 1$  durch die unabhängig bestimmte Rauschkorrelationsfunktion dividiert.

Die Messungen wurden als *multi-runs* ausgeführt, d.h. es wurde über viele 100-1000 kurze Einzelmessungen von typischerweise 3-10 s gemittelt. Dadurch konnte der Einfluß langsamer Schwankungen der Laserintensität stark unterdrückt werden, so daß die Korrelationsfunktion für lange Korrelationszeiten auf sehr kleine Werte abfällt ( $|\langle I(0)I(50\text{ms}) \rangle / \langle I(0) \rangle^2| < 2 \times 10^{-7}$ ). Die Meßdauer für eine Einzelmessung wurde so gewählt, daß sie immer noch mehr als 100 mal länger als die typische Zerfallszeit der zu messenden  $C_2(t)$ -Korrelationsfunktionen ist.

### 5.1.2 Eichung der Größe des Beleuchtungsflecks $w$

Zur Erzeugung eines mesoskopischen Streuvolumens wird der Laserstrahl mittels einer kurzbrennweitigen Linse stark auf die Probenoberfläche fokussiert. Der aus dem Laser austretende Strahl hat ein gaußsches Profil, welches idealerweise von der Linse nicht verzerrt wird. Experimentell kann das Intensitätsprofil auf der Probe mittels eines lateral am Beleuchtungsfleck vorbeigeführten kleinen Pinholes, Durchmesser  $D = 1 - 10 \mu\text{m}$ , vermessen werden. Hierzu wird das Pinhole exakt an die Stelle der Probe gesetzt und mit einer Mikrometerschraube am Beleuchtungsfleck vorbei bewegt, wobei gleichzeitig die transmittierte Intensität bestimmt wird. In Abb.[5.2] ist ein typisches Ergebnis einer solchen Messung dargestellt. Es zeigte sich, daß die Form sehr

gut einem gaußschen Profil entspricht und daß mit dieser Methode eine exakte Charakterisierung des Strahlprofils möglich ist. Einen allgemeinen Ausdruck

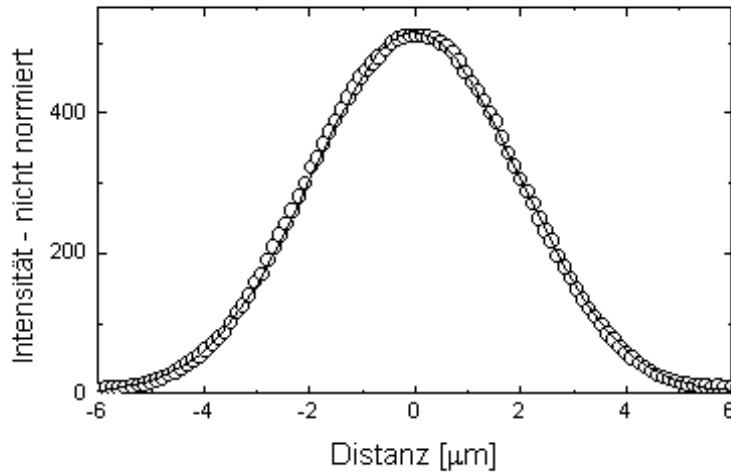


Abbildung 5.2: Strahlprofil  $I(r)$  des fokussierten Laserstrahls auf der Probe für eine Linse der Brennweite  $f = 1.5 \text{ cm}$ . Die Intensitätsverteilung wurde mit einem Pinhole  $D = 1 \text{ }\mu\text{m}$  vermessen. Man erhält eine gute Übereinstimmung mit dem für  $D \ll w$  zu erwartenden gaußschen Strahlprofil [durchgezogene Linie, Gl.(3.7)] mit  $w = 5.25 \text{ }\mu\text{m}$ .

für das experimentell bestimmte Profil des Beleuchtungsflecks erhält man durch Faltung der Pinholeform mit dem gaußschen Profil des Laserstrahls:

$$I(r) \propto \int_{-D/2}^{D/2} w(r - r') dr' \quad (5.1)$$

Durch Anpassung von Gl.(5.1) an die experimentellen Daten kann die exakte laterale Breite des Beleuchtungsflecks  $w$  bestimmt werden. Für  $D \ll w$  geht dieser Ausdruck in das bekannte gaußsche Profil [Gl.(3.7)] über.

Zur Vereinfachung des Meßprozesses wurde die Fokussierlinse auf einen fein verstellbaren Verschiebetisch montiert, so daß der Abstand Linse-Probe kontrolliert verändert werden kann. Die laterale Ausdehnung  $w$  des Beleuchtungsflecks [Gl.(3.7)] als Funktion des Abstands Linse-Probe  $z$  ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$w(z) = w(0)\sqrt{1 + (z/u)^2} \quad (5.2)$$

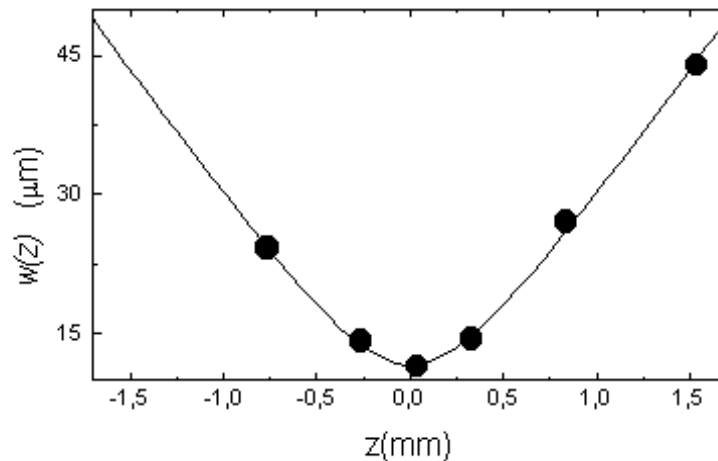


Abbildung 5.3: Laterale Ausdehnung des Beleuchtungsflecks  $w$  auf der Probe als Funktion des Abstands Linse-Probe (Fokus  $z=0$ )

Abbildung (5.3) zeigt eine solche Messung für eine Linse der Brennweite  $f = 5 \text{ cm}$ , bestimmt mit einem Pinhole  $D = 10 \text{ μm}$ . Auch hier ist die Übereinstimmung sehr gut. Die Größe des Beleuchtungsflecks  $w$  kann nun einfach durch Wahl des Abstands Linse-Probe eingestellt werden. Eine Meßreihe für  $C_2(w)$  besteht dann aus einer Reihe von Messungen an einer bestimmten Probe unter sukzessiver Änderung des Abstands Linse-Probe.

### 5.1.3 Reflexionen am Eintrittsfenster

Generell wird der Großteil des auf eine vielfachstreuende Probe einfallenden Lichts nicht transmittiert, sondern reflektiert. Das heißt, der Transmissionskoeffizient  $T$  eines Slabs der Dicke  $L$  ist klein, also  $T < 0.2$  [Gl.(4.2)] für  $L/l^* > 8$ . Ein Teil dieses rückgestreuten Lichts wird nun wiederum auf dem Weg aus der Probenküvette in die Probe zurückreflektiert. Aufgrund der geringen Differenz im Brechungsindex ( $\Delta n/\bar{n} < 0.1$ ) ist der Teil des Lichts,

welcher direkt an der Grenzfläche Suspension/Glas in die Probe zurückgestreut wird, gering. Weiterhin ist dieser Beitrag im Wesentlichen lokal auf die Ausdehnung des Beleuchtungsflecks  $w$  beschränkt und trägt deshalb ebenso zu langreichweitigen Korrelationen bei (wenn auch mit etwas modifizierter Verteilung der Pfadlängen  $P(s)$ ). Völlig anders stellt sich die Situation für das reflektierte Licht von der zweiten Glas/Luft Grenzfläche dar. Durch den großen Unterschied im Brechungsindex  $\Delta n \approx 0.5$  wird ein großer Teil dieses austretenden Lichts wieder in Richtung der Probe zurückreflektiert. Dabei kann der Reflexionskoeffizient an der äußeren Grenzfläche  $R_s$  verhältnismäßig einfach berechnet werden. Betrachtet man die Photonenwolke an der Probenoberfläche als ideal diffuse Quelle, so ist die Lichtemission gleichmäßig in alle Richtungen (Lambert-Beer Strahler) und der Lichtfluß unter einem Winkel  $\vartheta$  ist gegeben durch  $J = J_0 \cos(\vartheta)$ . Integriert man den Lichtfluß über die Winkel für Totalreflexion  $\vartheta > \vartheta_{crit}$  und Transmission  $\vartheta < \vartheta_{crit}$ , so erhält man für den Reflexionskoeffizienten an der Grenzfläche folgenden Ausdruck:

$$R_s = 1 - \sin^2(\vartheta_{crit}) \quad (5.3)$$

Aus dem kritischen Winkel einer Glas/Luft Grenzfläche  $\vartheta_{crit} \approx 42^\circ$  folgt für den Reflexionskoeffizienten  $R_s = 0.55$ . Mehr als die Hälfte des Lichts wird also wieder in Richtung der Probe zurückreflektiert<sup>1</sup>. Dieser Beitrag ist nun allerdings lateral sehr breit verteilt und liefert nur noch einen vernachlässigbaren Beitrag zu den langreichweitigen Speckle-Korrelationen  $C_2(t)$ . Man erhält einen diffusen Untergrund, welcher den experimentellen Wert der Amplitude von  $C_2(t)$ , i.e.  $1/g$ , verfälscht. Durch Reflexionen höherer Ordnung wird dieser Effekt noch weiter verstärkt. Summiert man alle Beiträge auf, so erhält man folgenden Ausdruck für den diffusen Untergrund :

$$T_H = \sum_{n=1}^{\infty} [(1 - T_0)R_s]^n T_0 \quad (5.4)$$

$$= \left( \frac{1}{1 - (1 - T_0)R_s} - 1 \right) T_0 \quad (5.5)$$

Bereits für relativ dünne Proben  $L = 8l^*$  ist demnach  $T_H = 0.82T_0$  von der gleichen Größenordnung wie das direkt transmittierte Licht ( $T_0$ ). Für

---

<sup>1</sup>Auch unterhalb des kritischen Winkels für Totalreflexion wird ein Teil des Lichts reflektiert. Bei einer exakten Berücksichtigung dieser Beiträge mit Hilfe der Fresnelschen Formeln wäre somit der Reflexionskoeffizient  $R_s$  noch etwas größer.

dickere Proben steigt dieser Anteil rasch bis auf einen Wert  $T_H = 1.2T_0$  an und bleibt dann unverändert.<sup>2</sup>

Zur Unterdrückung dieses Beitrags haben wir das Eintrittsfenster durch eine stark absorbierende Glasscheibe ersetzt (Firma Schott,  $T=0.005$ ). Die geringere Intensität auf der Probenoberfläche wird durch eine erhöhte Laserleistung ausgeglichen. Das reflektierte Licht muß dieselbe Strecke zweimal durchlaufen und wird deshalb, bis auf einen Anteil von ca. 0.5 %, absorbiert. Experimentell führt dies in der Tat zu einer Erhöhung der Amplitude  $1/g$  um etwa einen Faktor 2 wie erwartet, da  $T_H$  ungefähr genauso groß ist wie der Anteil des direkt transmittierten Lichts  $T_0$  (s.o.).

## 5.2 Nachweis der Korrelationen

### 5.2.1 Allgemeine Bemerkungen

Mit dem in den vorigen Abschnitten diskutierten experimentellen Aufbau ist es uns gelungen, die langreichweitigen  $C_2(t)$ -Korrelationen nachzuweisen. Vor einer ausführlichen Diskussion und quantitativem Vergleich mit der Theorie in den folgenden Abschnitten sollen hier zunächst einige prinzipiellen Merkmale vorgestellt werden. Abbildung (5.4 a) zeigt die Korrelationsfunktion  $C_2(t)$  für drei verschiedene Werte der lateralen Ausdehnung des Beleuchtungsflecks  $w$ .

Im Fokus der Linse [Brennweite 5 cm, vgl. Abb.(5.3)] ist die Amplitude der langreichweitigen Korrelationen am größten und fällt für größere Werte von  $w$  stark ab. Das maximale Signal für diese Filmdicke ( $L = 19.6\mu m$ ) ist von der Größenordnung  $\langle I(0)I(0) \rangle / \langle I(0) \rangle^2 - 1 \approx 2 \times 10^{-4}$ , was einem dimensionslosen Leitwert von  $g \approx 5000$  entspricht. Die Abhängigkeit von der Größe des Beleuchtungsflecks  $w$  ist eindeutig und durch Variation des Abstands Linse-Probe kann der Einfluß der Korrelationen reversibel an- und abgeschaltet werden.

Vergleicht man die Charakteristik des Zerfalls von  $C_2(t)$  auf einer linearen Skala mit dem exponentiellen Zerfall von  $C_1(t)$ , so wird der langsame und breite Abfall von  $C_2(t)$  besonders deutlich [Abb.(5.4 b)].

---

<sup>2</sup>Aufgrund dieses raschen Anstiegs mit wachsender Probendicke auf den jeweiligen Maximalwert von  $T_H$  sind diese Reflexionen für relative Messungen von  $T$  (z.B. zur Bestimmung von  $l^*$ ) von weit geringerer Bedeutung als an dieser Stelle. Der Ausdruck für  $T$  wird nur mit einem konstanten Faktor [vgl. Gl.(5.4)] multipliziert [vgl. Abschn.(4.2)]

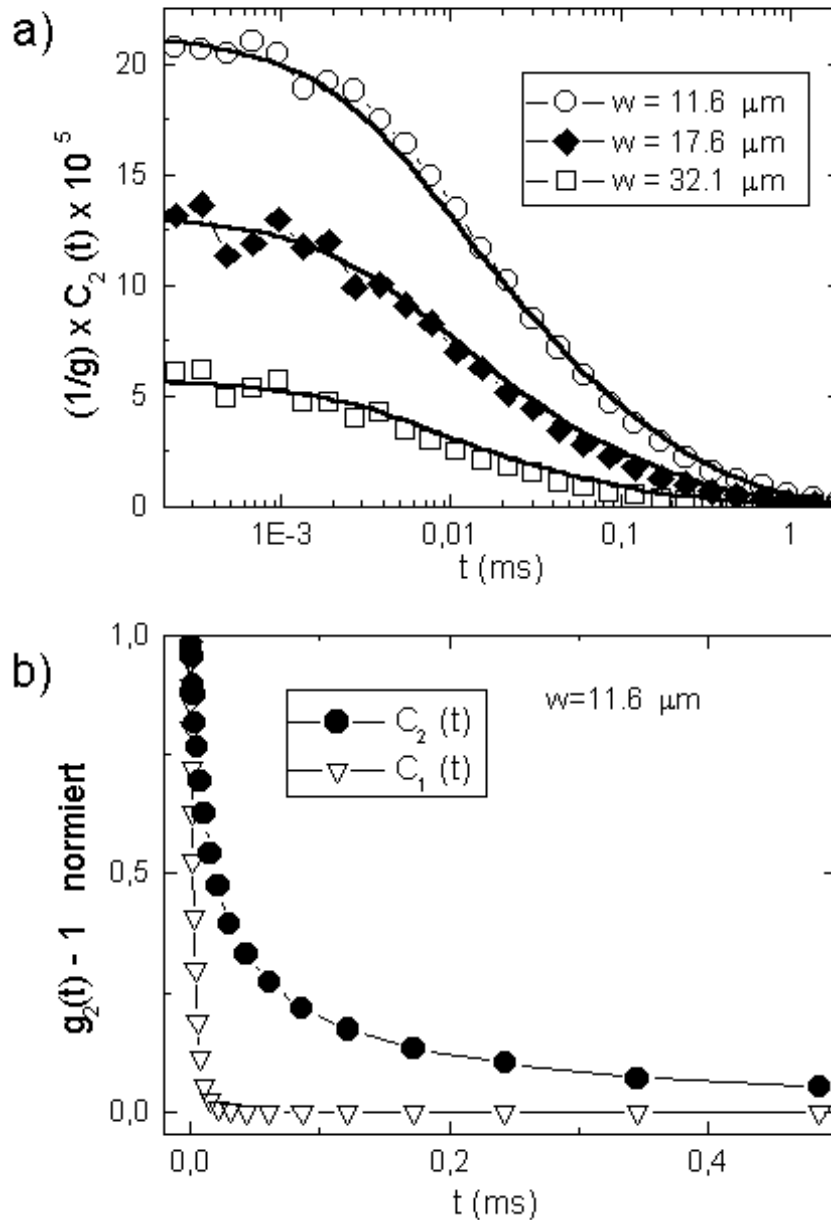


Abbildung 5.4: a) Autokorrelationsfunktion der winkelintegrierten Intensität bei der Transmission durch einen *Slab* der Dicke  $L=19.6\mu\text{m}$  [ $l^*=0.98\mu\text{m}$ ]. Ergebnisse für verschieden starke Fokussierung des einfallenden Laserstrahls (Beleuchtungsfleck  $w$ ) sind dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen der theoretischen Beschreibung nach Gl.(5.10), vgl. Abschn.(5.2.4) [ $z_0 = l^*$ ]. b) Im direkten Vergleich mit  $C_1(t)$  zerfällt  $C_2(t)$  deutlich langsamer und über einen breiten  $t$ -Bereich. Die Amplituden (s.o.) beider Korrelationsfunktionen sind in diesem Fall auf eins normiert !

### 5.2.2 Oberflächeneffekte

Wir wollen nun die in Abschnitt (3.5) diskutierten Oberflächeneffekte etwas genauer betrachten. Zunächst soll der Einfluß auf die Amplitude  $1/g$  untersucht werden. Dieser sollte am stärksten sein für den Fall  $w \rightarrow l^*$ , wenn also die Größe des Beleuchtungsflecks  $w$  vergleichbar mit der freien Transportweglänge  $l^*$  ist. Dann tragen im wesentlichen nur Kreuzungsereignisse nahe der Oberfläche zu den langreichweitigen Korrelationen bei. Untersucht wurden dicke Filme  $L \approx 90 \pm 10 \mu m$  mit stark fokussiertem einfallenden Laserstrahl  $w \approx 3 - 20 \mu m$ . Zusätzlich wurde die mittlere freie Transportweglänge variiert,  $l^* = (1.45, 1.95, 2.6, 3.2, 4.1) \mu m$ . Die Konzentrationen der verschiedenen Suspensionen mußte für den gewählten  $l^*$ -Bereich nicht allzu hoch angesetzt werden, so daß der mittlere Brechungsindex der Proben nur unwesentlich vom Brechungsindex des Suspensionsmittels abweicht  $n \simeq n_{Wasser} \simeq const.$  Abbildung (5.5) zeigt zunächst eine typische Korrelationsfunktion  $C_2(t)$  aus dieser Meßreihe.

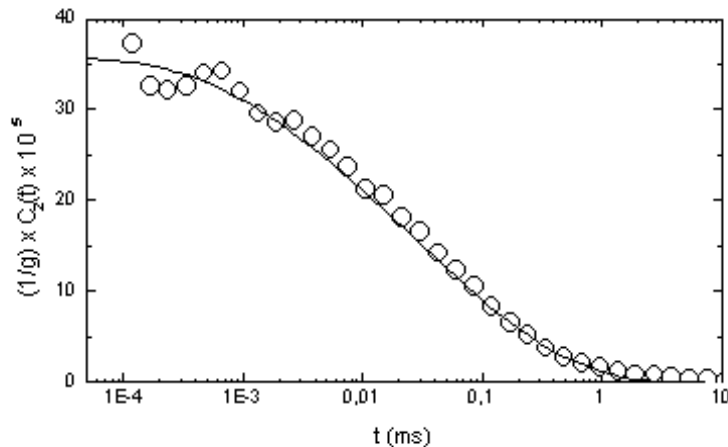


Abbildung 5.5:  $C_2(t)$  bei starker Fokussierung des Laserstrahls ( $w = 3.6 \mu m, l^* = 1.45 \mu m$ ) auf eine dicke Probe ( $L \approx 90 \mu m \gg w$ ). Im Rahmen des *einfachen Modells* [durchgezogene Linie, Gl.(5.10) mit  $z_0 = l^*$ ], lassen sich die experimentellen Daten ohne anpassbaren Parameter beschreiben [vgl.Abschn.(5.2.4)].

Die laterale Ausdehnung des Beleuchtungsflecks ist in allen Fällen sehr viel kleiner als die Dicke der Probe  $L$  ( $w/L < 0.2$ ), so daß alle Messungen in der Näherung  $w/L \rightarrow 0$  für  $g$  beschrieben werden können [Gl.(3.11)]. Es gilt

also die lineare Abhängigkeit:

$$g(w) \simeq \frac{8\alpha}{5}w \quad (5.6)$$

Die experimentellen Ergebnisse zeigen deutlich dieses lineare Verhalten [Abb.(5.6)]. Ebenso deutlich tritt allerdings hervor, daß  $g$  nicht gegen Null strebt für kleine Werte von  $w$ , es gilt also:  $g_{\min}(0) > 0$ . Vielmehr zeigt sich eine systematische Abhängigkeit des minimalen  $g_{\min}(0)$ -Werts von der mittleren freien Transportweglänge  $l^*$ . Die wohldefinierte Abhängigkeit von  $l^*$  läßt auf einen starken Einfluß der oberflächennahen Schicht schließen. Offensichtlich führen (Einfach-) Streueignisse vor der ersten Kreuzung zu einer effektiven Verbreiterung des Beleuchtungsflecks. Obwohl eine exakte theoretische Beschreibung bisher nicht vorliegt, kann man eine Plausibilitätsbetrachtung anstellen. Die einzige relevante Längenskala ist durch die mittlere freie Transportweglänge  $l^*$  gegeben. Daraus folgt, daß die Dicke der Oberflächenschicht, welche zur Verbreiterung der Photonenwolke führt, proportional zu  $l^*$  sein muß, woraus wiederum  $w_{\min} \sim l^*$  folgt. Es gilt also:

$$g_{\min} \simeq \frac{8\alpha}{5}w_{\min} \propto \alpha l^* \propto n^2 l^{*2} \quad (5.7)$$

Extrapoliert man  $g(w)$  linear für  $w \rightarrow 0$  [Abb.(5.6)], so erhält man die experimentellen Werte von  $g_{\min}$  in Abhängigkeit von  $l^*$ . Für die hier betrachteten Proben gilt  $n \simeq n_{\text{Wasser}} \simeq \text{const.}$ , so daß  $g_{\min}$  quadratisch von der mittleren freien Transportweglänge abhängen sollte:  $g_{\min} \propto l^{*2}$ .

Die experimentellen Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit diesen einfachen Überlegungen. Die gestrichelte Linie in Abb.(5.7) erhält man aus Gl.(5.7) mit einer minimalen effektive Breite des Beleuchtungsflecks  $w_{\min} = (2.4 \pm 0.5)l^*$ . Dieses Ergebnis legt den plausiblen Schluß nahe, daß die Photonenwolke in der Tat in einer Oberflächenschicht der Dicke  $(1 - 2)l^*$  durch Einfachstreuereignisse verbreitert wird, bevor die ersten Korrelationen gebildet werden können. Unterstützt wird diese Vorstellung durch eine Analyse der Zerfallscharakteristik von  $C_2(t)$  [vgl. Abschn.(5.2.4)].

### 5.2.3 Skalierungsverhalten

In diesem Abschnitt soll eine quantitative Analyse des dimensionslosen Leitwerts  $g$  als Funktion der verschiedenen experimentell veränderlichen Parameter vorgestellt werden. In Kapitel 3 wurden die theoretischen Vorhersagen ausführlich diskutiert. Eine zentrales Ergebnis war die Skalierbarkeit

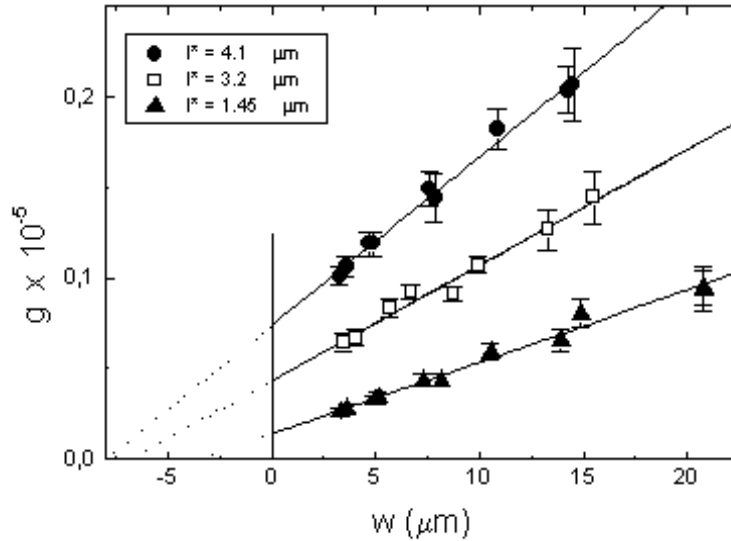


Abbildung 5.6: Messungen des dimensionslosen Leitwerts in Abhängigkeit von der Größe des Beleuchtungsflecks  $w$  zeigen, daß  $g$  bei Extrapolation  $w \rightarrow 0$  nicht gegen Null strebt, sondern einen definierten Wert annimmt, welcher charakteristisch von  $l^*$  abhängt. Eine minimale effektive Größe des Beleuchtungsflecks kann durch Extrapolation  $g(w) \rightarrow 0$  definiert werden (gestrichelte Linien). Die Dicke der untersuchten Filme ( $L = 90 \pm 10 \mu\text{m}$ ) ist in allen Fällen viel größer als  $w$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Daten für drei unterschiedliche Werte von  $l^*$  dargestellt.

des normierten dimensionslosen Leitwerts  $g/L$  mit der normierten Größe des Beleuchtungsflecks  $w/L$ , beschrieben durch Gleichung (3.8). Dieser Zusammenhang sollte also nicht nur im Falle eines zylindrischen Wellenleiter ( $g/L \propto w^2/L^2$ ) sondern für alle Wertepaare  $(w, L)$  gültig sein. Die experimentellen Werte von  $g$ , gewonnen an Proben verschiedener Dicke  $L$ , sollten bei entsprechender Normierung auf eine *Masterkurve* fallen. Für kleine Werte von  $w/L$  erwartet man einen linearen Anstieg von  $g/L \propto w/L$ , wohingegen für große  $w/L$  ein quadratische Anstieg  $g/L \propto (w/L)^2$  erwartet wird.

Den im letzten Abschnitt gewonnenen Erkenntnissen über den Einfluß der Einfachstreuung an der Oberfläche wird durch ein modifiziertes  $w_{eff}$  Rechnung getragen:

$$w_{eff} = (w_{\min} + w) = 2.4l^* + w \quad (5.8)$$

Für die in diesem Abschnitt diskutierten Resultate stellt dies allerdings

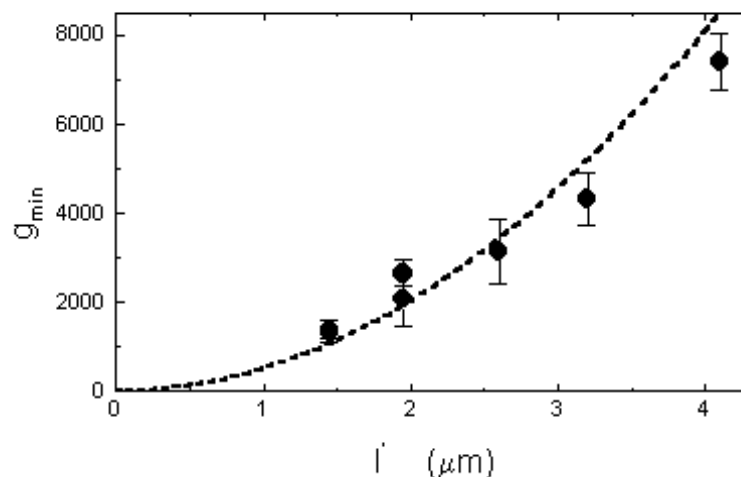


Abbildung 5.7: Minimaler Wert  $g_{\min}$  des dimensionslosen Leitwerts als Funktion von  $l^*$  bestimmt durch Extrapolation der experimentellen Werte  $g(w), w \rightarrow 0$  entsprechend Gl.(5.7) [vgl.Abb.(5.6)].  $g_{\min}$  steigt wie erwartet quadratisch mit  $l^*$  an (gestrichelte Linie).

nur eine kleine Korrektur dar, in der Regel weniger als 15%, welche die wesentlichen Aussagen nicht beeinflusst.

Untersucht wurde der dimensionslose Leitwert  $g$  für Filme verschiedener Dicke ( $L = 8, 19.6, 36.7, 40.2 \mu\text{m}$ ) und effektiver lateraler Ausdehnungen des Beleuchtungsflecks  $w_{\text{eff}}$ . Die mittlere freie Transportweglänge  $l^* = 0.98 \pm 0.08 \mu\text{m}$  wurde bei diesen Messungen konstant gehalten. Bestimmt wurde  $g$  aus der Amplitude der gemessenen  $C_2(t)$ -Korrelationsfunktionen [vgl. Abb.(5.4)]. In Abbildung (5.8) sind die Ergebnisse unserer Messungen dargestellt. Über den gesamten Meßbereich von  $w_{\text{eff}}/L$  fallen die experimentellen Werte von  $g/L$  auf eine *Masterkurve* und bestätigen damit in hervorragender Weise die theoretischen Vorhersagen. Die beste Übereinstimmung mit Gl.(3.8) ergibt sich mit einem Vorfaktor  $\alpha = 149 \pm 15 [1/\mu\text{m}]$  (durchgezogene Linie).

Als nächstes möchten wir den experimentell bestimmten Wert von  $\alpha$  mit der theoretischen Vorhersage und mit den Ergebnissen aus Messungen der Frequenzkorrelationsfunktion  $C_2(\Delta\omega)$  vergleichen [54]. Der Vorfaktor  $\alpha$  repräsentiert den geometrieunabhängigen Beitrag zu  $g$ , also seine Abhängigkeit von  $l^*$  und der Wellenlänge im Medium  $\lambda/n$ .

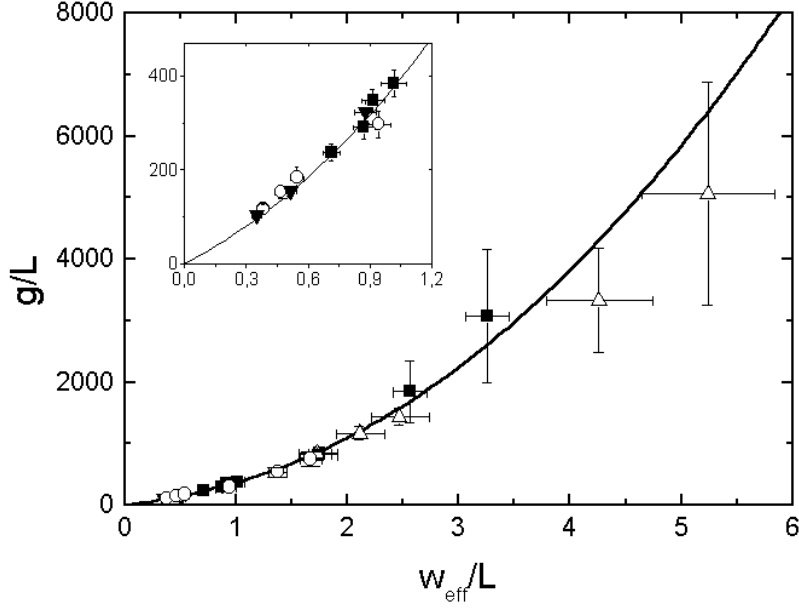


Abbildung 5.8: Skalenabhängigkeit des normierten dimensionslosen Leitwerts  $g/L$  von der reduzierten lateralen Ausdehnung des Beleuchtungsflecks  $w_{\text{eff}}/L$ . Die Meßwerte für verschiedene Filmdicken  $L = 8, 19.6, 36.7, 40.2 \mu\text{m}$  fallen auf eine *Masterkurve* [Gl.(3.13), durchgezogene Linie] mit  $\alpha = 149 \pm 15 [1/\mu\text{m}]$  als einzigem anpassbaren Parameter.

Der Wellenvektor  $k_0 = 2\pi(n/\lambda)$  ist definiert durch die Wellenlänge des Lichts im Medium. Während  $\lambda = 457.9 \text{ nm}$  vorgegeben ist, gibt es keine genaue theoretische Vorstellung vom mittleren Brechungsindex in einem stark trüben Medium. Sowohl die Phasen- als auch die Gruppengeschwindigkeit der propagierenden Welle werden durch die Anwesenheit der Streuer in einer sehr komplexen Art und Weise modifiziert [61, 62], was zu einem effektiv erhöhten mittleren Brechungsindex führen sollte. Messungen des Brewster-Winkels an vergleichbaren System  $\text{TiO}_2, d \approx 260 \text{ nm}$  in Luft) deuten darauf hin, daß der Brechungsindex ungefähr zwischen dem Brechungsindex des umgebenden Mediums und dem geometrischen Mittel von Medium und Streuer liegt [63]:

$$n \approx [\Phi * n_{\text{Teilchen}} + (1 - \Phi) n_{\text{Medium}} + n_{\text{Medium}}]/2 \quad (5.9)$$

In unserem Fall ergibt diese Abschätzung  $n = 1.5 \pm 0.15$  ( $n_{\text{Medium}} = n_{\text{Wasser}} = 1.33$ ), woraus ein theoretischer Wert von  $\alpha \approx 138 \pm 27 [1/\mu\text{m}]$

folgt. Dieser ist in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten:  $\alpha = 149 \pm 15 [1/\mu m]$ . Ähnliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment (für einen beschränkten Wertebereich von  $w/L$ ) wurde von der Amsterdamer Gruppe an Proben von  $TiO_2$  (Partikelgröße  $d \approx 220nm$ ) beobachtet [54]. Diese Ergebnisse stammen aus Messungen der Frequenzkorrelationsfunktion  $C_2(\Delta\omega)$ . Für die Systemparameter  $\lambda = 600nm, l^* = 0.7\mu m, n \approx 1.3 \pm 0.18$  wurde ein Wert von  $\alpha = 43 \pm 10$  ermittelt, verglichen mit einem theoretischen Wert von  $\alpha = 45 \pm 5$ .

Von besonderem Interesse ist das Verhalten der Amplitude  $1/g$  als Funktion der Probendicke  $L$  [Abb. (5.9)]. Es zeigt sich, daß für einen festen Wert von  $w_{eff}$  die Amplitude  $1/g$  mit wachsender Probendicke gegen einen Sättigungswert strebt. Im Gegensatz zu einem zylindrischen Wellenleiter ist es also nicht möglich, den Anteil langreichweitiger Korrelationen durch Erhöhung der Probendicke beliebig zu steigern.

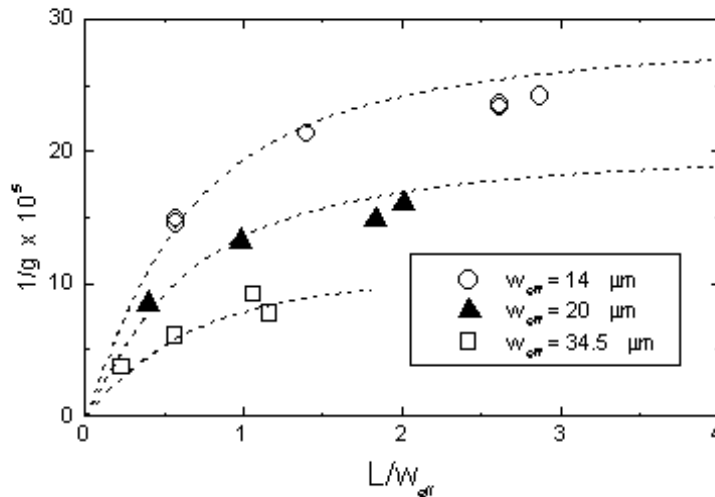


Abbildung 5.9: Abhängigkeit der Amplitude  $1/g$  von der Dicke des Slabs  $L$  bei unverändertem Beleuchtungsfleck  $w$ . Man beobachtet eine Sättigung der Amplitude für den Fall  $L \gg w$  in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen [gestrichelte Linien, Gl.(3.8) mit  $\alpha = 149 [1/\mu m]$ ].

Diese Tatsache ist von besonderer Bedeutung für das vieldiskutierte Problem der Lokalisierung klassischer Wellen. In einem Wellenleiter ist es prinzipiell immer möglich (bei gegebener Dicke  $D$  und Streuung  $l^*$ ), durch eine Erhöhung der Dicke  $L$  den dimensionslosen Leitwert  $g$  auf einen beliebig klei-

nen Wert abzusinken. Sinkt der Wert von  $g$  unter 1, so erwartet man den Übergang in einen lokalisierten Zustand [8, 64], d.h. der Transmissionskoeffizient  $T$  fällt nicht mehr linear sondern exponentiell mit wachsender Dicke  $L$  ab. Für die offene Geometrie eines Slabs ist dies, wie durch diese Messungen nun auch experimentell verifiziert wurde [Abb. (5.8)], nicht möglich. Unter Berücksichtigung der Oberflächeneffekte folgt aus Gl.(5.7) und Gl.(5.8), daß eine mittlere freie Transportweglänge von  $l^* < 1.7 \times 10^{-3} \mu m$  notwendig wäre, um einen minimalen Wert  $g_{\min} < 1$  zu erreichen. Ähnlich kleine Werte sind auch ohne Berücksichtigung der Oberflächeneinflüsse notwendig, da im Regime der Vielfachstreuung immer  $w \geq l^*$  gefordert werden muß. Für einen Lokalisierungsübergang in einem Slab müssen demnach andere, von  $g$  unabhängige, Mechanismen verantwortlich sein. Für einen *Slab* wird der Wert von  $g$  für alle in Frage kommenden Systeme sehr groß sein ( $g \gg 1$ ).

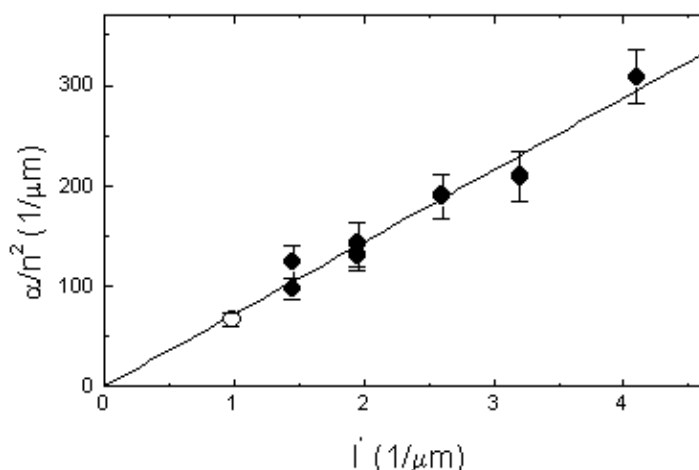


Abbildung 5.10: Die Werte von  $\alpha/n^2$  zeigen klar die vorhergesagte lineare Abhängigkeit von  $l^*$ . Die dargestellten Werte für  $\alpha/n^2$  wurden durch lineare Anpassung an die  $g(w)$  Daten (dunkle Symbole) und aus der Analyse des Skalenverhaltens ermittelt (offenes Symbol). Der mittlere Brechungsindex  $n$  wurde aus Gleichung (5.9) abgeschätzt, weicht aber für die dunklen Symbole nur wenig vom Brechungsindex des Mediums ab ( $n \approx 1.33$ ).

Abschließend ist es uns erstmals gelungen, die vorhergesagte lineare Abhängigkeit des dimensionslosen Leitwerts  $g$  von der mittleren freien Transportweglänge  $l^*$  experimentell nachzuweisen [Gl.(3.8)]. Abbildung (5.10) zeigt die Werte von  $\alpha/n^2$ , welche, unter Berücksichtigung von Gl.(5.9), aus

der Steigung der  $g(w)$  Kurven [Abb.(5.6)] bestimmt wurden. Zusätzlich ist das oben diskutierte Ergebnis für  $l^* = 0.98\mu\text{m}$  aufgetragen [Abb.(5.8)]. Eine lineare Anpassung zeigt sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen für  $\alpha/n^2 = (71 \pm 9)$ , verglichen mit einem theoretischen Wert  $\alpha/n^2 = 63$  [Gl.(3.8)].

### 5.2.4 Zerfallscharakteristik von $C_2$

In diesem Abschnitt möchten wir den Zerfall der Korrelationsfunktion  $C_2(t)$  näher diskutieren. Physikalischer Ursprung langreichweitiger Speckle-Korrelationen sind die beschriebenen Kreuzungen der Lichtpfade, welche an jedem beliebigen Ort innerhalb der Probe stattfinden können.

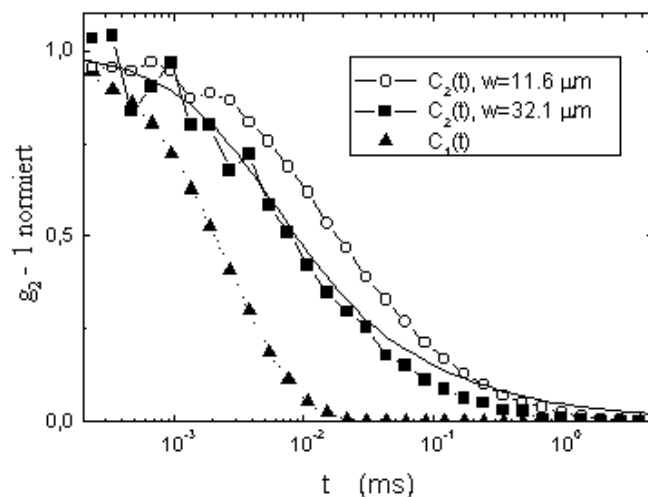


Abbildung 5.11: Die Korrelationsfunktion  $C_1(t)$  bei Detektion eines einzelnen *Speckle-Spots* (Dreiecksymbole) ist hervorragend durch Gl.(3.12) beschrieben [ $L=19.6\mu\text{m}$ ,  $\tau_0 \simeq 2.4$  ms]. Der Zerfall von  $C_2(t)$  hängt von der Ausdehnung des Beleuchtungsflecks  $w$  ab - je kleiner  $w$  desto langsamer der Abfall. Die durchgezogene Linie beschreibt die theoretische Voraussage für den Fall  $w \gg L$  [Gl.(3.13)] ohne anpaßbaren Parameter.

Die Wahrscheinlichkeit für ein Kreuzungsereignis ist allein durch die laterale Ausdehnung der Photonenwolke festgelegt. Da nur die *aktiven* Abschnitte der Photonenpfade vor dem Kreuzungsereignis zum Zerfall von  $C_2(t)$  beitragen, erhält man eine wesentlich breitere Verteilung der *effektiven* Pfadlängen.  $C_2(t)$  sollte deshalb, verglichen mit  $C_1(t)$ , einen wesentlich langsameren und breiteren Abfall zeigen. Diese charakteristische Eigenschaft ist in

Abb.(5.11) noch einmal hervorgehoben. Während  $C_1(t)$  einen sehr schnellen (quasi-exponentiellen) Abfall zeigt, beobachtet man bei  $C_2(t)$  einen deutlich verlangsamten Zerfall über nahezu drei Zeitdekaden.

Die Abhängigkeit der Kreuzungswahrscheinlichkeit  $1/g$  von der lateralen Ausdehnung der Photonenwolke in der Probe spiegelt sich auch in der Zerfallscharakteristik von  $C_2(t)$  wider. Im Falle  $w < L$  führt die diffuse Aufächerung der Photonenwolke in der Probe zu einer stärkeren Gewichtung der kurzen Wege nahe der Eintrittsoberfläche, da in diesem Bereich mehr Kreuzungen auftreten als am Probenende. Folglich fällt die Korrelationsfunktion langsamer ab.

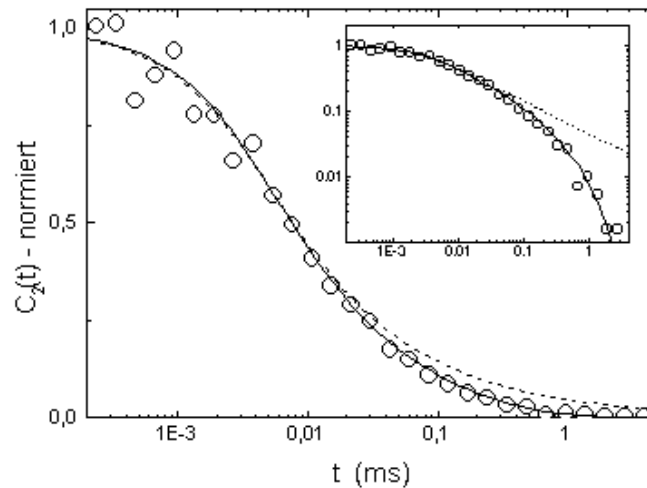


Abbildung 5.12: Einfluß der Streuung an der Oberfläche auf den zeitlichen Zerfall von  $C_2(t)$ . Dargestellt ist die Anpassung der experimentellen Daten [ $w = 32.1\mu m$ ,  $l^* = 0.98\mu m$ ,  $\tau_0 \simeq 2.4$  ms] mit Gl.(3.13), gestrichelte Linie. Die beste Übereinstimmung ergibt sich für einen Wert  $L = 21.3\mu m$  der nur geringfügig von der unabhängig durch Messung von  $C_1(t)$  bestimmten Filmdicke abweicht ( $L = 19.6\mu m$ ). Das *einfache Modell* hingegen ist in der Lage, die Daten über den gesamten  $t$ -Bereich zu beschreiben (durchgezogene Linie mit  $z_0 = 1.1 \times l^*$  und  $L = 21.3\mu m$ ). Besonders deutlich wird dies in einem doppeltlogarithmischen Auftrag.

Für einen Beleuchtungsfleck  $w > L$  hingegen ist die Positionsabhängigkeit von  $1/g$  gering und die von Berkovits et. al. berechnete theoretische Lösung für einen zylindrischen Wellenleiter beschreibt die Messungen gut [Gl.(3.13), kein anpassbarer Parameter]. Abweichungen ergeben sich beim Langzeitverhalten von  $C_2(t)$  [Abb.(5.12)]. Da in diesem  $t$ -Bereich nur die kurzen Photonenpfade beitragen, bestätigt diese Beobachtung erneut den

Einfluß der bereits diskutierten Oberflächeneffekte [Abschn.(5.2.2)].

Ein quantitative Analyse des Zerfalls der Korrelationsfunktion  $C_2(t)$  kann im Rahmen des in Abschnitt (3.4) diskutierten *einfachen Modells* durchgeführt werden:

$$C_2^{prox}(t) \propto \int_{z_0}^L \frac{1}{g}(z) \exp\left[-2 \left(\frac{z}{l^*}\right) \frac{t}{\tau_0}\right] dz \quad (5.10)$$

$$\frac{1}{g}(z) \approx \frac{2}{3\alpha} \frac{L}{[w_{eff} + (16/15)z]^2} \quad (5.11)$$

Aufgrund der Einfachstreuung bei Eintritt der Photonen in die Probe ergibt sich eine untere Schranke für die minimale *effektive* Weglänge bevor die ersten Korrelationen gebildet werden. Für  $z_0 = 0$  in Gleichung (5.10) erhält man den bekannten algebraischen Abfall  $t^{-1/2}$  für lange Zeiten  $t$  [Abb.(3.6)].

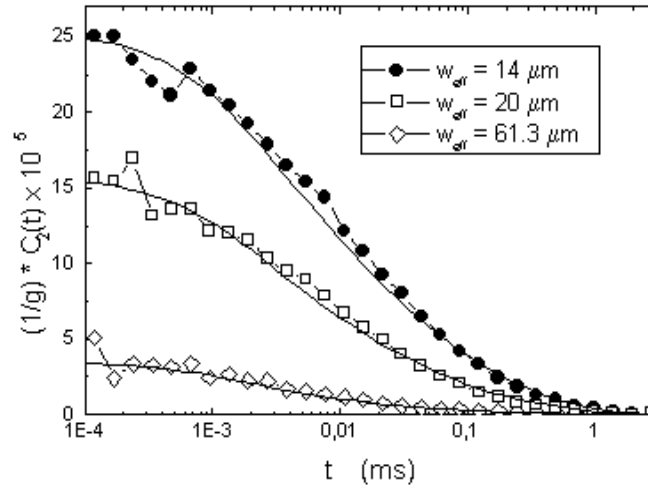


Abbildung 5.13: Zerfall von  $C_2(t)$  für verschiedene Werte im Übergangsbereich von  $w_{eff} < L$  bis  $w_{eff} > L$  ( $L = 36.7\mu m, l^* = 0.98\mu m$ ). Die experimentellen Daten sind in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen nach Gleichung (5.10) [durchgezogene Linien,  $z_0 = l^*, \tau_0 \simeq 2.4$  ms].

Der Einfluß der Oberflächeneffekte läßt sich durch die Wahl der Dicke  $z_0 \approx l^*$  einer effektiven Oberflächenschicht berücksichtigen, in welcher keine Korrelationen (durch Kreuzungen) gebildet werden. Weiterhin läßt sich in Gl.(5.10) der Fall der konischen Auffächerung der Photonenwolke für  $w < L$

berücksichtigen, für den eine theoretische Beschreibung bisher nicht vorliegt. Man erhält hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten über den gesamten  $t$ -Bereich für beliebige Werte von  $w_{\#}$  und  $L$  ohne anpaßbare Parameter [Abb.(5.4),(5.5) und (5.13)].

Abschließend kann man festhalten, daß im Rahmen dieses *einfachen Modells* die Auffächerung der Photonenwolke und der Beitrag der Oberflächeneffekte auch für die Korrelationsfunktion  $C_2(t)$  quantitativ beschrieben werden können. Für den Fall der Transmission durch einen *Slab* wurde somit erstmals eine vollständige Beschreibung der statischen und dynamischen Eigenschaften langreichweitiger Speckle-Korrelationen  $C_2(t)$  erreicht.

# Kapitel 6

## Universelle Leitwertfluktuationen

Interferenzeffekte führen zu Korrekturen der klassischen Beschreibung des Wellentransports in ungeordneten Medien. Starke und schwache (Anderson) Lokalisierung können den Mittelwert des Transmissionskoeffizienten  $T$  des Mediums absenken [3, 66]. Die Fluktuationen des Transmissionskoeffizienten  $\delta T$  werden durch Kreuzungen der gestreuten Felder im Medium beeinflusst [16]. In Metallen führt dies zu Leitwertfluktuationen unerwartet großen Amplituden  $\delta T \approx e^2/h$  [13]. Entgegen der klassischen Erwartung nehmen beide Korrekturen mit wachsender Unordnung zu und sind Zeichen fundamental andersartiger physikalischer Gesetzmäßigkeiten. In den vorangegangenen Kapiteln ist der Einfluß dieser Korrekturen auf das Speckle-Muster eines vielfachstreuenden Materials ausführlich diskutiert worden. Wir möchten nun die bisher gewonnen Resultate auf den Transport von Elektronen in einem ungeordneten Metall erweitern und die Analogie beider Problemstellungen aufzeigen. Am Anfang steht eine kurze Einführung in die Phänomenologie universeller Leitwertfluktuationen (UCF) in ungeordneten Metallen. Der restliche Teil dieses Kapitels wird sich mit dem experimentellen Nachweis universeller Leitwertfluktuationen (UCF) von Licht beschäftigen.

### 6.1 Leitwertfluktuationen (UCF) in Metallen

Die elektrische Leitung in Metallen ist traditionell eines der zentralen Themen der Festkörperphysik. Kurz nach der Entdeckung des Elektrons durch Thomson stellte Drude erstmals ein mikroskopisches Modell zur Beschreibung der elektrischen Leitung vor [65]. Im Rahmen dieses idealen Gas-Modells wird die Bewegung der einzelnen Elektronen als klassische Diffu-

sion zwischen diskreten Streuern beschrieben. Charakterisiert ist der Diffusionsprozeß durch eine mittlere freie Weglänge (oder Streulänge)  $l$ . Mit der Entwicklung der Quantenmechanik wurde dieses klassische Modell etwas in den Hintergrund gedrängt. Das Drude Modell ist nicht in der Lage, einige wesentliche Charakteristika der Elektronenausbreitung in einem periodischen Kristall im Grundzustand korrekt zu beschreiben ( $T=0$ ). Mit der Quantenmechanik wurde das Konzept der Blochwelle entwickelt wodurch ein Verständnis der Bandstruktur und damit assoziierter Phänomene erreicht werden konnte.

Andererseits ist die Struktur realer Systeme, wie zum Beispiel vieler unreiner oder polykristalliner Metalle, keinesweg periodisch, sondern durch mehr oder weniger starke Unordnung gekennzeichnet. Nachdem diese Klasse von Materialien für einige Zeit aus dem Blickpunkt der Forschung geriet, hat das Interesse in den letzten Jahrzehnten wieder stark zugenommen. Man hat festgestellt, daß bei genügend tiefen Temperaturen das Drude Modell eine gute Basis zur Beschreibung der Transporteigenschaften dieser ungeordneten Metalle darstellt. Allerdings spielen die Welleneigenschaften der Elektronen die über das Drude Modell hinausgehen auch hier eine wichtige Rolle. Anderson zeigte, daß bei sehr starker Unordnung der Streuzentren ein Übergang von einem metallischen zu einem isolierenden Zustand erfolgen kann [66]. Dieser Mechanismus basiert auf der Interferenz der Elektronenwellen. Aber auch fern vom Anderson Metall-Isolator Übergang führen Interferenzeinflüsse zu hochinteressanten Phänomenen.

Vor etwas mehr als 10 Jahren wurden erstmal ungewöhnlich starke Fluktuationen des Leitwerts eines mesoskopischen Drahtes als Funktion eines externen magnetischen Feldes  $B$  beobachtet [13]. Die Fluktuationen konnten klar von einem intrinsischen statistischen Rauschen unterschieden werden. Entgegen der Erwartungen stiegen die Fluktuationen mit sinkender Temperatur an. Weitere Messungen zeigten, daß bei genügend tiefen Temperaturen die Amplitude der Fluktuationen des Leitwerts unabhängig von der (ungeordneten) Probe und deren Längenmaßen immer von der Größenordnung  $e^2/h$  ist. Die universellen Leitwertfluktuationen (UCF) sind eine Art Fingerabdruck der untersuchten Probe und bleiben exakt reproduzierbar bei An- und Abschalten des Magnetfeldes  $B$ , solange sich deren interne Konfiguration nicht ändert. Der Ursprung dieses Phänomens liegt in der kohärenten diffusen Ausbreitung der Elektronenwellen [16]. Bei hinreichend tiefen Temperaturen werden inelastische Streuprozesse mit Phononen ausgefroren und die elastischen Streuzentren des ungeordneten Systems dominieren die Elektronenausbreitung. Für nicht allzu große Probendimensionen ( $\approx \mu m$ ), also z.B. mesoskopische Drähte, kann die Kohärenzlänge der Elektronen größer werden als die Probe selbst. In diesem Fall sind die universellen Leitwertfluktuationen eine direkte Folge der Quanteninterferenz der Elektronen.

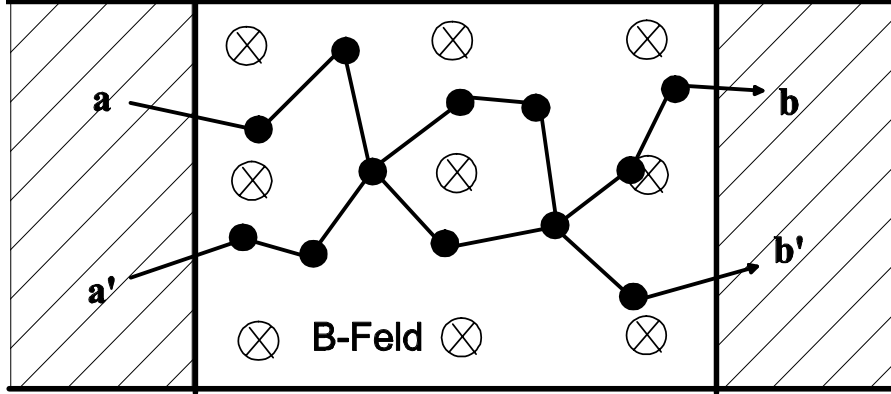


Abbildung 6.1: Das Problem der elektrischen Leitung kann auf den allgemeinen Fall der Wellenausbreitung in einem ungeordneten Wellenleiter zurückgeführt werden (Landauer Formalismus). Fluktuationen des Leitwerts entstehen durch zweimalige Kreuzung der Wege der Elektronen(wellen) in der Probe. Die von den den interferierenden Wegen umschlossene Fläche bestimmt die Phasenverschiebung und damit die Fluktuationen (UCF) beim Anlegen eines Magnetfeldes  $B$ .

In völliger Analogie zur Lichtausbreitung in trüben Medien führen die Elektronen in der Probe einen Irrflug entlang unterschiedlicher Streupfade aus. Kommt es zu Kreuzungen dieser Pfade, so bilden sich Korrelationen zwischen den propagierenden Elektronenwellen [Abb.(6.1)]. Im Rahmen des Landauer Formalismus lassen sich der Leitwert  $G$  und dessen Variation  $\langle(\delta G)^2\rangle$  wie folgt ausdrücken [16]:

$$G \equiv \frac{e^2}{h} \sum_{a,b} \langle T_{ab} \rangle \quad (6.1)$$

$$\langle(\delta G)^2\rangle = \left(\frac{e^2}{h}\right)^2 \sum_{a,b,a',b'} C_{a,b,a',b'} \quad (6.2)$$

$$C(x) = C_{a,b,a',b'}(x) = C_1(x) + \frac{1}{g} C_2(x) + \frac{1}{g^2} C_3(x) \quad (6.3)$$

wobei  $x$  wieder für einen (externen) Parameter steht, welcher zu Phasenverschiebungen entlang der einzelnen Pfade führt. Im Falle von Elektronen

wird dies meist durch ein äußeres Magnetfeld  $B$  realisiert. Die Transportkoeffizienten  $T_{ab}$  sind dimensionslose Größen, so daß die fundamentale Einheit für den Leitwert durch  $e^2/h$  gegeben ist. Dies ist auch der Grund weshalb  $e^2/h$  eine wichtige Rolle in allen Transportphänomenen der Quantenmechanik spielt, genannt seien zum Beispiel die Lokalisierung von Elektronen [66], der Quanten Hall Effekt (QHE) [67] und die Quantisierung des longitudinalen Leitwerts in quasi eindimensionalen Systemen [68].

Die Variation des Leitwerts läßt sich auf die Korrelationsfunktion zwischen den einzelnen Transportkanälen  $C_{a,b,a',b'}$  zurückführen. Diese wiederum kann, wie bereits in Abschnitt (3.2.1) diskutiert, in drei Anteile zerlegt werden. Im Gegensatz zu den in der Optik relativ einfach zugänglichen Größen  $C_1$  und  $C_2$  sind diese Beiträge bei der Messungen des elektrischen Leitwerts vollständig unterdrückt. Durch die Verbindung mit einem metallischen Kontakt werden aufgrund der Fermi Statistik alle einfallenden Kanäle  $a, a'$  gleichermaßen bevölkert. Entsprechend wird bei der Strommessung an dem zweiten Kontakt die Gesamtintensität über  $b, b'$  inkohärent aufsummiert. Nur der  $C_3$ -Beitrag führt somit zu Fluktuationen des Leitwerts  $G$ . Mathematisch ist diese vollständige Mittelung durch die Summe über alle Transportkanäle  $a, b, a', b'$  in Gleichung (6.2) beschrieben.

Der Beitrag  $C_3$  zerfällt ausschließlich durch Phasenverschiebungen entlang des Weges zwischen den beiden Kreuzungspunkten. Dies drückt noch einmal die Unabhängigkeit der UCF sowohl von den einfallenden Moden  $a, b$  als auch von den transmittierten Moden  $a', b'$  aus. Bei Anlegen eines Magnetfeldes  $B$  muß dann die (mittlere) Fläche der interferierenden Pfade gerade ein Flußquant  $\Phi_0 = e/h$  umschließen, um eine effektive Phasenverschiebung zu erreichen. Das zugehörige Magnetfeld entspricht einer charakteristischen Zerfallskonstante  $B_0$  der Korrelationsfunktion  $C_3$ . Abbildung (6.2) zeigt eine typische Messung universeller Leitwertfluktuationen [69]. Man erkennt deutlich die universelle Amplitude der Fluktuationen. Mit wachsender Breite der Drähte werden die Fluktuationen *stärker*, was einem schnelleren Zerfall der Korrelationsfunktion  $C_3$  entspricht. Im Mittel wird die vom Magnetfeld durchsetzte *aktive* Fläche, also die von den Pfaden umschlossene Fläche zwischen den Kreuzungspunkten, mit wachsender Breite der Drähte  $w$  größer.

## 6.2 Prinzip des Nachweises von $C_3$

Obwohl seit über zehn Jahren theoretisch vorausgesagt, konnte der Nachweis universeller Leitwertfluktuationen klassischer Wellen bisher nicht erbracht werden [15, 16, 50, 51, 54, 70, 71]. Im Rahmen der durchgeführten Experimente wurde dies mit der geringen Amplitude  $1/g^2$  und experimentellen

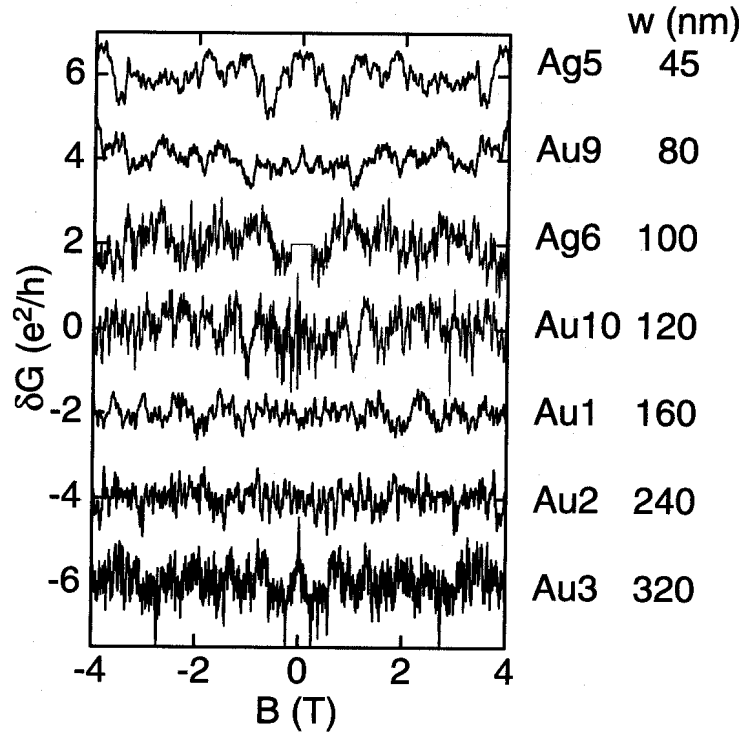


Abbildung 6.2: Leitwertfluktuationen  $\delta G$  verschiedener Gold (Au) und Silberdrähte (Ag) der Länge  $L = 500$  nm und variabler Breite  $w$  für  $T < 100$  mK und  $-4$  T  $< B < 4$  T [69].

Schwierigkeiten bei der Unterdrückung des  $C_2$  Anteils begründet. Es wurde allgemein angenommen, daß zum Nachweis der Fluktuationen eine diffuse Bestrahlung der Probe notwendig sei, um eine Mittelung über die einfallenden Wellenmoden ("Speckles") zu erreichen. Es liegt nahe, dies analog zum Nachweis der  $C_2$  Korrelationen mit einer Ulbricht Kugel (*Integrating Sphere*) zu realisieren. Das einfallende Licht sollte diffus auf die Probe eingestrahlt werden und das transmittierte Licht wiederum mit einer Ulbricht Kugel winkelintegriert detektiert werden [Abbildung (6.3)]. Bei diesem Vorschlag, der auch von der Amsterdamer Gruppe verfolgt wurde [70], ist übersehen worden, daß die Einkopplung von Licht und die Detektion des transmittierten Lichts kein symmetrisches Problem darstellen. Während die Detektion inkohärent über den Photomultiplier erfolgt, muß im Gegensatz dazu das einfallende Licht seine große Kohärenzlänge beibehalten, da sich ansonsten keine Korrelationen im Medium ausbilden können. Unter diesen Bedingungen führt

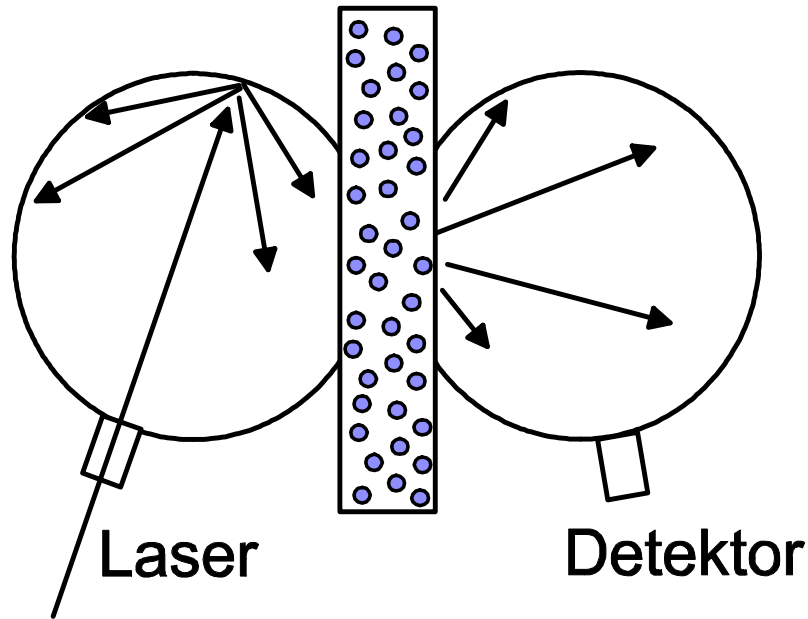


Abbildung 6.3: Ein Vorschlag zum Nachweis universeller Leitwertfluktuationen (UCF) von Licht beruht auf der (statischen) Beleuchtung der Probe mit einer *Integrating Sphere* (Ulbricht Kugel) zur Unterdrückung des  $C_2(t)$  Anteils an  $C(t)$ .

die diffuse Einstrahlung mit einer Ulbricht Kugel nicht wie angenommen zu einer Unterdrückung des  $C_2$ -Anteils. Dies wird durch folgendes Gedankenexperiment deutlich [Abbildung (6.4)]. Teilt man einen vielfachstreuenden *Slab* der Dicke  $L$  in zwei gleiche Teile der Dicke  $L/2$  und separiert diese um einen infinitesimalen Abstand  $\varepsilon \ll L$ , so wird bei einer Transmissionsmessung der zweite *Slab* diffus durch den ersten beleuchtet. Aufgrund der Kohärenz der propagierenden Welle führt dies aber keineswegs zur Unterdrückung des  $C_1$  Anteils (bzw. des  $C_2(t)$  Anteils bei winkelgemittelter Detektion). Die Korrelationsfunktion des gesamten Systems wird sich nicht wesentlich von der Transmission durch den ursprünglichen *Slab* der Dicke  $L$  unterscheiden. Da eine Ulbricht Kugel nichts anderes als ein vielfachstreuendes Medium ist, kann deshalb eine Mittelung über die einfallenden Lichtmoden auf diese Weise nicht erreicht werden.

Basierend auf diesen Überlegungen haben wir ein alternatives Nachweisprinzip entwickelt, welches phänomenologisch dem Fall eines mesoskopischen Drahtes mit zwei makroskopischen Kontakten ähnelt. Die Grundidee besteht in der zeitlichen Trennung des Zerfalls von  $C_2(t)$  und  $C_3(t)$ . Langreichweitige Speckle-Korrelationen  $C_2(t)$  zerfallen durch die Phasenverschiebungen vor

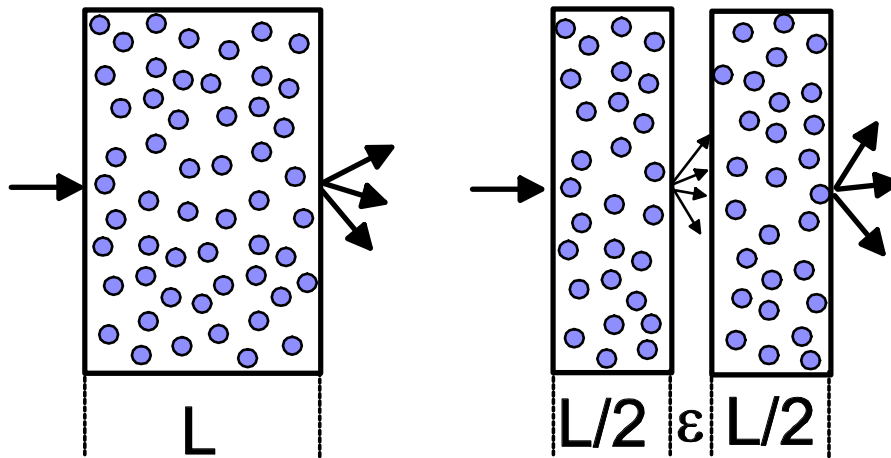


Abbildung 6.4: Ein Gedankenexperiment veranschaulicht weshalb die diffuse Beleuchtung einer ungeordneten Probe nicht zur Unterdrückung des  $C_1(t)$  Anteils (bzw.  $C_2(t)$  Anteils bei winkelmittelter Detektion) führt.

der (einmaligen) Kreuzung der Lichtpfade.  $C_3(t)$  zerfällt nur durch Phasenverschiebungen zwischen zwei Kreuzungspunkten. Durch Vorschalten einer hinreichend dicken Suspensionsschicht (Dicke  $L_1$ ) vor den Wellenleiter der Länge  $L_P$  wird ein schneller Abfall von  $C_2(t)$  erreicht, während  $C_3(t)$  davon unbeeinflusst bleibt. Die Situation ist in Abbildung (6.5) schematisch skizziert. Ein metallisches Pinhole (Durchmesser  $D$ , Länge  $L_P$ ) wird mit einer kolloidalen Suspension gefüllt und zwischen zwei Schichten der Dicke  $L_1$  und  $L_2$  eingebettet. Die zeitliche Trennung von  $C_2(t)$  und  $C_3(t)$  wird durch die Wahl der Schichtdicke  $L_1$  festgelegt. Durch Mittelung über das austretende Licht kann  $C_1(t)$  wie zuvor eliminiert werden. Bei der quantitativen Beschreibung der für diesen Fall zu erwartenden Korrelationsfunktion kann auf das in Abschnitt (3.4) vorgestellte *einfache Modell* zurückgegriffen werden. Ähnlich wie bei der Berücksichtigung der Oberflächeneffekte [Gl.(5.10)] tritt auch in diesem Fall das erste Kreuzungsereignis, welches zu  $C_2(t)$  beiträgt erst in einer gewissen Tiefe auf. Die Kreuzungen selbst finden praktisch ausschließlich im Pinhole statt<sup>1</sup>. In der Integrationsnäherung entspricht dies einer Verschiebung der Integrationsgrenzen um  $L_1$  und einer Integration über die Länge des Pinholes  $L_P$ :

<sup>1</sup>Für den Fall  $D \geq L_P$  tragen auch Kreuzungen direkt nach dem Pinhole ( $z > L_1 + L_P$ ) zum Zerfall von  $C_2'(t)$  bei. Diese Beiträge können im Rahmen des *einfachen Modells* berücksichtigt werden [Abschn.(6.4)].

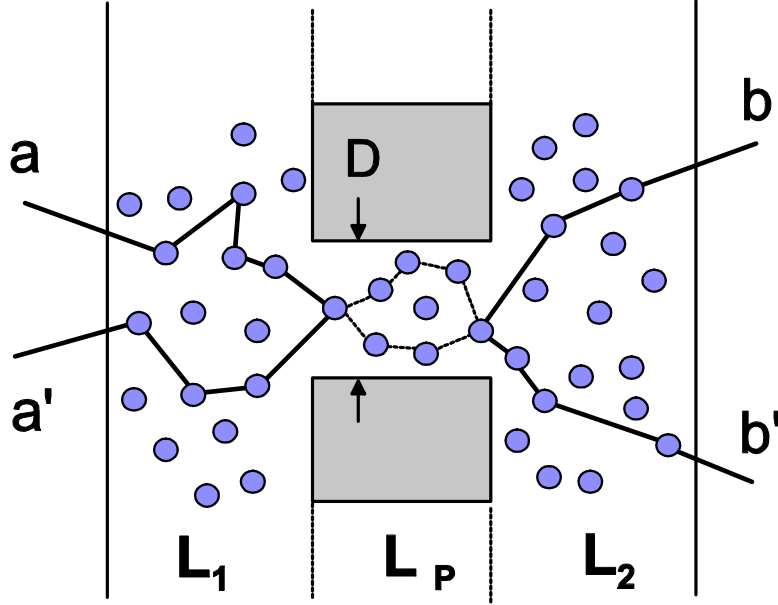


Abbildung 6.5: Illustration des Prinzips zum Nachweis universeller Leitwertfluktuationen (UCF) von Licht. Ein kleines Pinhole (Durchmesser  $D$ , Länge  $L_P$ ) wird befüllt mit einer kolloidalen Suspension und ist zwischen zwei dicken Suspensionsfilmen  $L_1, L_2$  eingebettet. Die Korrelationsfunktion  $C_3(t)$  zerfällt nur durch Phasenverschiebungen zwischen zwei Kreuzungspunkten, was zu einem sehr langsamen und breiten Zerfall von  $C_3(t)$  führt. Durch die dicke Schicht  $L_1$  zerfällt  $C'_2(t)$  sehr schnell (Pfade vor der Kreuzung) und kann deshalb zeitlich von  $C_3(t)$  getrennt werden.

$$C'_2(t) \simeq \frac{1}{L_P} \int_{L_1}^{L_1+L_P} C_1(t, z) dz \quad (6.4)$$

$$C_1(t, z) \simeq \exp\left[-2 \left(\frac{z}{l^*}\right)^2 \frac{t}{\tau_0}\right] \quad (6.5)$$

Zur besseren Unterscheidbarkeit von der algebraisch zerfallenden, ursprünglichen Form von  $C_2$  wird diese neue Funktion von nun an mit  $C'_2$  bezeichnet [Gl.(6.4)].

Um einen analytischen Ausdruck für  $C'_2(t)$  zu erhalten, kann man das Integral aufspalten und die einzelnen Summanden erneut mit dem ursprünglichen Ausdruck für  $C_2(t, z)$  [Gl.(3.13)] identifizieren:

$$C'_2(t) \simeq \frac{1}{L_P} \left[ \int_0^{L_1+L_P} C_1(t, z) dz - \int_0^{L_1} C_1(t, z) dz \right] \quad (6.6)$$

$$\simeq [(L_1 + L_P) * C_2(t, L_1 + L_P) - L_1 * C_2(t, L_1)] / L_P \quad (6.7)$$

Ist die Schichtdicke  $L_1$  deutlich größer als die Länge des Pinholes, so ist der Integrand in Gl.(6.4) über den Integrationsbereich näherungsweise konstant und man erhält auch für  $C'_2(t)$  einen quasi-exponentiellen Zerfall:

$$C'_2(t) \simeq \exp\left[-2 \left(\frac{L_1}{l^*}\right)^2 \frac{t}{\tau_0}\right]; L_1 \gg L_P \quad (6.8)$$

$C_3$ -Korrelationen entstehen durch zweimaligen Austausch der propagierenden Felder. Sie sind somit unabhängig sowohl von den Pfaden vor der ersten Kreuzung ( $L_1$ -Schicht) als auch nach der zweiten Kreuzung ( $L_2$ -Schicht). Da die Kreuzungspunkte in einem Wellenleiter homogen verteilt sind, erhält man die Verteilung der Abstände zwischen zwei Kreuzungspunkten durch zweimalige Integration über  $C_1(t)$  entlang des Pinholes der Länge  $L_P$ . Dies entspricht aber gerade der einmaligen Integration über den (exakt bekannten) ursprünglichen Ausdruck für  $C_2(t, z)$  [Gl.(3.13)], so daß für  $C_3(t)$  folgt:

$$C_3(t) \approx \frac{1}{L_P} \int_0^{L_P} C_2(t, z) dz \quad (6.9)$$

Eine numerische Auswertung dieses Integrals zeigt, daß diese *unendlich reichweitigen* Korrelationen (alle Moden  $a, a', b, b'$  sind korreliert) in dieser Geometrie also weiterhin sehr langsam zerfallen, während die  $C'_2(t)$  Korrelationen quasi-exponentiell zerfallen. Diese Tatsache soll nun für den Nachweis von  $C_3(t)$  genutzt werden.

Physikalisch entspricht das vorgestellte Nachweisprinzip einer sehr schnellen Durchmischung der einfallenden Moden  $a, a'$  auf einer Zeitskala wesentlich kürzer als die typische Zeitskala der universellen Leitwertfluktuationen  $C_3(t)$ . Für längere Korrelationszeiten  $t$  erhält man eine effektiven Mittelung über die einfallenden Lichtmoden.

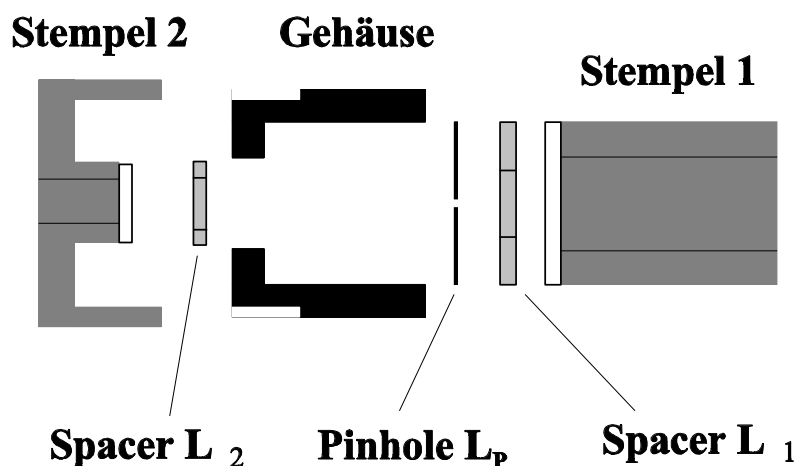


Abbildung 6.6: Probenhalter zum Nachweis von  $C_3(t)$ . Ein Pinhole (P), eingebettet zwischen zwei Abstandshaltern (Spacer), wird mittels zweier (innen hohler) Stempel in einem Metallgehäuse fixiert. Beide Spacer werden mit einem Tropfen Flüssigkeit gefüllt. Durch Andrücken von Spacer 1 wird das Pinhole mit der Flüssigkeit gefüllt und der zweite Film (Spacer 2) verhindert das Austrocknen im Pinhole (P).

### 6.3 Experimenteller Aufbau

Der Nachweis der  $C_3$  Korrelationen wurde experimentell durch die Herstellung einer Multischicht-Struktur realisiert. Ziel des Aufbaus war es, ein Pinhole so in einem Metallgehäuse zu fixieren, daß es auf beiden Seiten mit einer Flüssigkeitsschicht variabler Dicke in Kontakt steht. Um dies zu erreichen, wird ein Kunststoffring (*Spacer*) der Dicke  $L_1$  auf einen Stempel gelegt und mit einem Flüssigkeitstropfen benetzt. Hierauf wird dann das Pinhole gelegt und sofort auf der Rückseite mit einem weiteren Flüssigkeitstropfen versehen. Dadurch kann die Austrocknung der Flüssigkeit im Pinhole vermieden werden. Aufgrund der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist die Position von Pinhole und *Spacer* sehr stabil während der weiteren Präparation der Multischicht. Der Stempel wird ins Gehäuse eingeführt und gegen die Gehäuserückwand gepreßt. Je nach Größe des Pinholes und Homogenität der Flüssigkeit ist bei diesem Schritt ein mehr oder weniger starker Anpreßdruck zur Füllung des Pinholes notwendig. Analog wird danach von der gegenüberliegenden Seite eine zweite Flüssigkeitsschicht der Dicke  $L_2$  präpariert. Beide Stempel sind entlang der Achse durchbohrt und mit einem kratzfesten Saphirglasfenster abgeschlossen. Mit diesem Probenhalter ist es möglich, die Transmissionseigenschaften bei Beleuchtung von beiden Seiten (Stempel 1

oder Stempel 2) an derselben Probe zu untersuchen.

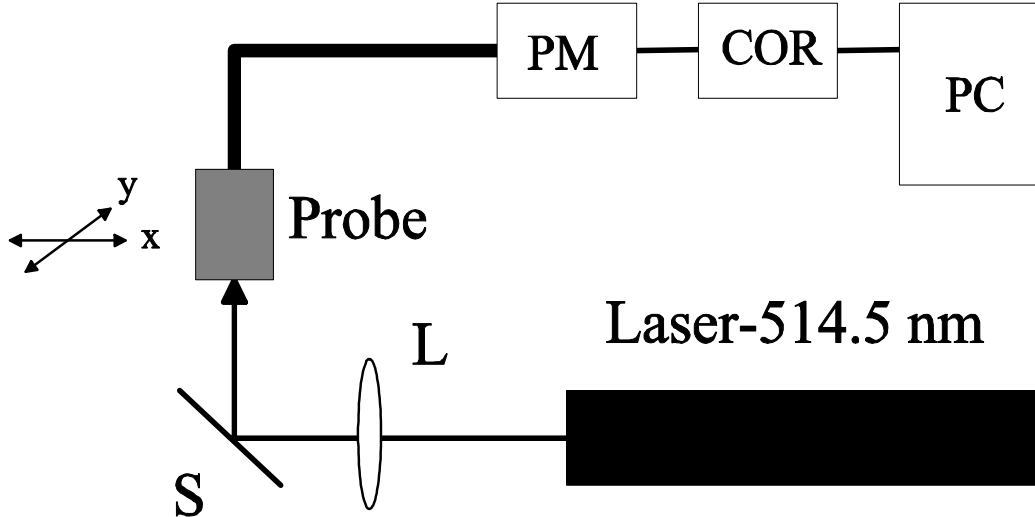


Abbildung 6.7: Seitenansicht des experimenteller Aufbaus zum Nachweis der  $C_3(t)$  Korrelationen. Der kohärente Strahl eines Argon<sup>+</sup>-Lasers (514 nm) wird mit einer Linse (L) leicht fokussiert ( $w \approx 150\mu m$ ) und über einen Spiegel (S) nach oben auf die Probe gelenkt. Zur Optimierung der Gesamttransmission kann die Probe horizontal bewegt werden (x-y-Versteller). Das gesamte transmittierte Licht wird mit einer breiten Multimode Faser aufgegriffen und auf einen Photomultiplier (PM) geführt. Die Analyse der zeitlichen Fluktuationen erfolgt dann wie zuvor mit einem digitalen Korrelator (COR) und einem Personal Computer (PC).

Der experimentelle Aufbau zum Nachweis der  $C_3(t)$  Korrelationen ist in Abbildung (6.7) schematisch dargestellt. Das Eintrittsfenster des Probenhalters wird parallel zum optischen Tisch angebracht wodurch lateralen Inhomogenitäten aufgrund der leichten Sedimentation der Kolloide vermieden werden können. Weiterhin ermöglicht dieser Aufbau eine vergleichsweise einfache Kontrolle der Lichttransmission durch das Pinhole mit dem bloßen Auge. Die Gefahr von direkten Reflexen des einfallenden Laserstrahl kann durch geeignete Abschirmungen vermieden werden. Der Laserstrahl (Argon<sup>+</sup>-Laser bei 514nm) wird durch eine Linse fokussiert und durch einen Umlenkspiegel auf die Probe gerichtet. Mit Hilfe eines x-y-Verstelltischs werden Beleuchtungsfleck und Pinhole mittig ausgerichtet. Die Fokussierung des Laserstrahls auf einen Beleuchtungsfleck  $w \approx 150 \mu m$  dient in diesem Fall ausschließlich der Erhöhung der Gesamtintensität und damit der Photonenzählrate. Im Gegensatz zu dem in Kapitel 5 behandelten Fall finden Kreuzungen der Photonenpfade fast nur im Inneren des Pinholes statt. Die Größe des Be-

leuchtungsflecks  $w \approx 150 \mu m$  wurde bewußt so gewählt, daß Einflüsse der  $C_2(t)$ -Korrelationen, welche durch Kreuzungen vor dem Pinhole entstehen, vernachlässigt werden können (Amplitude dieser Beiträge  $1/g < 5 \times 10^{-6}$  für  $t > 0.005ms$ , vgl. Kapitel 5).

Das durch die Multischicht und das Pinhole transmittierte Licht wird beim Austritt von einer breiten Multi-Mode Lichtfaser über alle Winkel aufintegriert, wodurch der Beitrag von  $C_1(t)$  auf ein nicht mehr beobachtbares Maß unterdrückt werden konnte. Die Analyse der zeitlichen Fluktuationen des detektierten Lichts erfolgte analog zu dem in Abschnitt (5.1.1) beschriebenen Verfahren mit Hilfe eines digitalen Korrelators (ALV 5000/E). Bedingt durch die vorgegebene geringe Transmission des Systems war die Photonen-zählrate bei allen Messungen kleiner als 2 MHz. Totzeiteffekte am Photomultiplier spielen deshalb bei diesen Messungen keine Rolle [vgl. Abschn.(5.1.1)].

## 6.4 Charakterisierung durch Messung von $C'_2$

Basierend auf den theoretischen Überlegungen und Ableitungen in Abschnitt (6.2) erwartet man experimentell einen deutlich modifizierten Zerfall von  $C'_2(t)$  für die Multischicht-Geometrie [Gl.(6.4)] verglichen mit  $C_2(t)$ . Insbesondere sollte  $C'_2(t)$  einen quasi-exponentiellen Zerfall zeigen, solange die Schichtdicke  $L_1$  hinreichend groß gewählt ist [Gl.(6.8)]. Die Amplitude von  $C'_2(t)$ , i.e. der inverse dimensionslose Leitwert  $1/g$ , ist aber weiterhin ausschließlich durch die Kreuzungswahrscheinlichkeit im Bereich des Pinholes bestimmt und bleibt deshalb unverändert.

Abbildung (6.8) zeigt eine typische  $C'_2(t)$ -Messung an einer Kolloidsuspension  $l^* = 9 \pm 1 \mu m$ . Die Schichtdicken  $L_1 \approx 100 \mu m$  und  $L_2 \approx 400 \mu m$  sind stark unterschiedlich gewählt, so daß die Korrelationsfunktion deutlich von der Richtung des einfallenden Laserlichts abhängt. Die Form der  $C'_2(t)$  Korrelationsfunktion läßt sich bereits bei diesen relativ moderaten Schichtdicken praktisch nicht mehr von einem exponentiellen Zerfall unterscheiden. Da die dargestellten Messungen an derselben Probe durchgeführt wurden, ist die Amplitude wie erwartet in beiden Fällen gleich. Obwohl diese Ergebnisse im Rahmen der bisherigen Überlegung zu erwarten waren, so sind sie phänomenologisch doch etwas paradox. Man findet, daß trotz konstanter Schichtdicke der gesamten Probe bei beiden Messungen,  $L_{ges} = L_1 + L_P + L_2$ , die Charakteristik des Zerfalls völlig verschieden ist. An diesem Beispiel wird das Konzept der *aktiven* Pfadbereiche (die zum Zerfall von  $C'_2(t)$  beitragen) und der *passiven* Bereiche (entlang derer die Felder korreliert sind) noch einmal besonders deutlich demonstriert.

Durch die Messung der  $C_2(t)$  [bzw.  $C'_2(t)$ ] Fluktuationen ist eine expe-

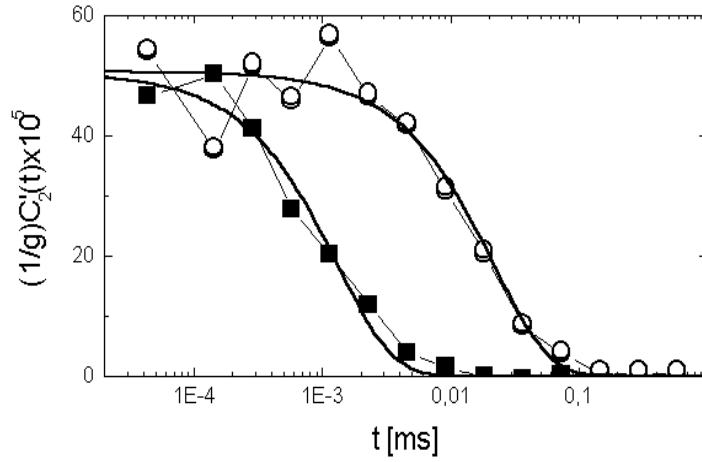


Abbildung 6.8: Messungen von  $C'_2(t)$  an dem in Abb.(6.6) dargestellten experimentellen Aufbau [ $D=10\mu\text{m}$ ,  $L_P=25\mu\text{m}$ ]. Der Probenhalter ist mit einer Suspension aus 300nm-Polystyrol-Latex Teilchen gefüllt ( $\Phi \approx 30\%$ ,  $l^* = 9\mu\text{m}$ ,  $\tau_0 \approx 3.8\mu\text{m}$ ). Bei Beleuchtung von der  $L_2$ -Seite [ $L_2 \approx 10l^*$ ], offene Symbole, ist der Zerfall um mehr als eine Größenordnung langsamer als bei Beleuchtung von der  $L_1$ -Seite [ $L_1 \approx 40l^*$ ], dunkle Symbole. Die Form der Korrelationsfunktion ist quasi-exponentiell [durchgezogene Linien nach Gl.(6.8) mit  $L_1, L_2$  als anpassbaren Parametern]. Die Amplitude  $1/g \approx 51$  ist in beiden Fällen gleich und in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen nach Gl.(6.12) [ $1/g = 48 \pm 9$ ].

rimentelle Bestimmung von  $g$  möglich, so daß die (für den selben Aufbau) zu erwartende Amplitude  $1/g^2$  von  $C_3$  berechnet werden kann. Die Charakterisierung des Systems wurde zunächst mit einer Meßreihe an Pinholes unterschiedlichen Durchmessers  $D$  durchgeführt.

Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde die mittlere freie Weglänge der Kolloidsuspension [ $l^* = 1.35\mu\text{m}$ ,  $\tau = 2.9\text{ms}$ , vgl. Abschn.(4.2.2)] sowie die Länge des Pinholes [ $L_P=13\mu\text{m}$ ] für alle folgenden Messungen von  $C'_2(t)$  und  $C_3(t)$  konstant gehalten. Abbildung (6.9) zeigt die experimentell bestimmten Korrelationsfunktionen für drei verschiedene Werte von  $D$ . Aufgrund des geringen Durchmessers der *zylindrischen Wellenleiter* ist die Amplitude in allen Fällen bereits sehr viel höher als in dem zuvor untersuchten Fall eines offenen *Slabs* [vgl. Kap.5]. Es deutet sich also bereits an, daß mit diesem Aufbau ungewöhnlich starke Beiträge langreichweitiger Korrelationen erreicht werden können, so daß auch der Nachweis der extrem kleinen

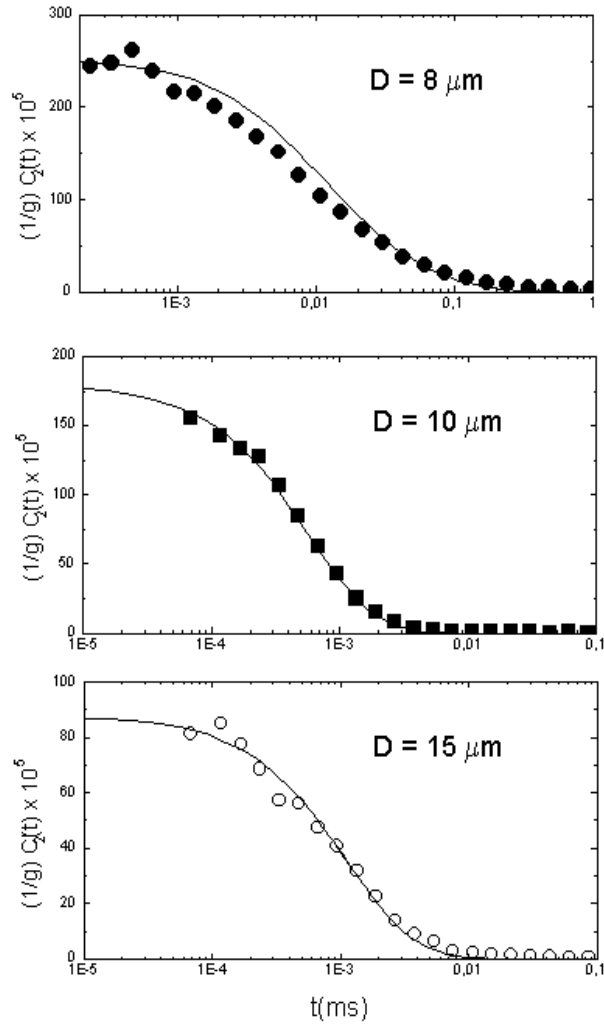


Abbildung 6.9: Messungen von  $C_2'(t)$  dienen der Bestimmung des dimensionslosen Leitwerts  $g$  [ $l^* = 1.35\mu m, \tau = 2.9ms$ ]. Die experimentellen Daten für verschiedene Pinhole-Durchmesser  $D$  lassen sich gut durch Gleichung (6.6) beschreiben (durchgezogene Linien). Die effektive Pinholelänge  $L_P'$  kann mittels Gl.(6.11) abgeschätzt werden [ $L_P = 13\mu m$ ] und  $L_1$  dient als anpassbarer Parameter.

$C_3$ -Korrelationen möglich erscheint.

Für eine quantitative Analyse des dimensionslosen Leitwerts  $g$  ist die Theorie für einen zylindrischen Wellenleiter [Gl.(3.5)] allerdings auch jetzt nicht ausreichend. Ähnlich zu dem in Kapitel 5 behandelten Fall der Transmission durch einen *Slab* können auch hier Kreuzungsereignisse außerhalb des Pinholes auftreten, die zur Berechnung von  $g$  berücksichtigt werden müssen. Die laterale Intensitätsverteilung des aus dem Pinhole in die Suspension austretenden Lichts ist allerdings kein Gauß- sondern ein Rechteckprofil;  $I(R) = I_0$  für  $R < D/2$ ,  $I(R) = 0$  sonst. Der dimensionslose Leitwert  $g$  für ein solches Strahlprofil wurde von Pnini und Shapiro exakt für den hier vorliegenden Fall  $D \ll L_2$  berechnet<sup>2</sup>[55]:

$$g_R = 2Dk_0^2 l^* / 3 \quad (6.10)$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit Gleichung (3.5),  $g = (k_0^2 D^2 l^*) / (4L_Z)$  für einen zylindrischen Wellenleiter, so läßt sich der zusätzliche Beitrag durch Definition einer effektiven (größeren) Länge  $L'_P$  des Pinholes berücksichtigen:

$$L'_P = L_P + L_Z = L_P + (3/8)D \quad (6.11)$$

Insgesamt erhält man folgenden Ausdruck für die Multischicht-Geometrie:

$$g = \frac{k_0^2 D^2}{4} l^* / [L_P + (3/8)D] \quad (6.12)$$

Ein Vergleich dieser theoretischen Vorhersage mit den aus den Amplituden von  $C'_2(t)$  gewonnenen experimentellen Werten für  $g$  [Abb.(6.9)] ist in Abbildung (6.10) dargestellt. Die Übereinstimmung ist hervorragend. Der Leitwert  $g$  steigt für kleine Werte von  $D$  quadratisch an, d.h. solange  $D \ll L_P$  gilt, ist der Einfluß von Kreuzungen außerhalb des Pinholes gering. Für größere Durchmesser gewinnt dieser Beitrag an Gewicht und der Anstieg von  $g$  verlangsamt sich. Für den Fall  $L_P \gg D$  befindet man sich wieder im Regime der in Kap.5 ausführlich diskutierten *offenen Geometrie* ( $g \propto D$ ).

Somit ist es uns gelungen, die statischen Eigenschaften, i.e. den dimensionslosen Leitwert  $g$ , der Multischicht-Geometrie vollständig zu charakterisieren. Basierend auf diesen Ergebnissen kann nun die Amplitude von  $C_3$

---

<sup>2</sup>Der Ausdruck unterscheidet sich wiederum um einen Faktor 2 vom Ergebnis der Originalarbeit aufgrund der zwei möglichen Polarisationzustände elektromagnetischer Wellen [vgl.Abschn.(3.2.1)].

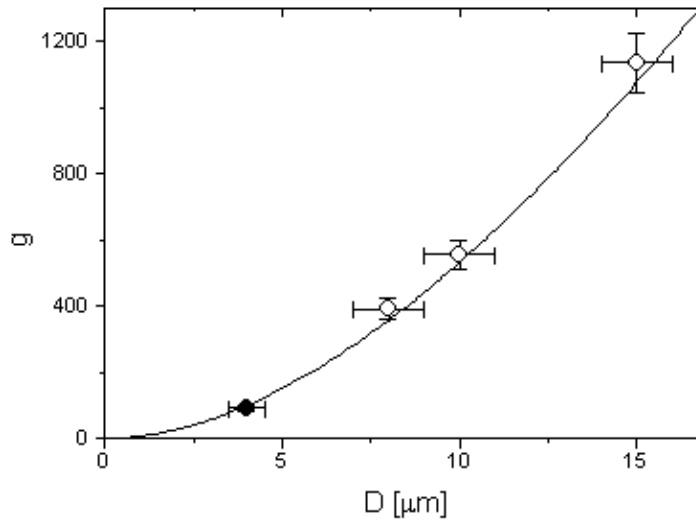


Abbildung 6.10: Die offenen Symbole zeigen den dimensionsloser Leitwert  $g$  der Multischicht-Geometrie als Funktion des Pinhole-Durchmessers  $D$  [Abb.(6.9)]. Diese sind in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage [Gl.(6.12)] ohne einen anpassbaren Parameter (durchgezogene Linie). Der Wert für  $D = 4$  (schwarzes Symbol) stammt aus einer Messung mit dem leicht modifizierten Aufbau [Abschn.(6.5)]. Pinholelänge [ $L_P = 13\mu\text{m}$ ] und mittlere freie Transportweglänge [ $l^* = 1.35\mu\text{m}$ ] sind in allen Fällen gleich. Die Fehlerbalken für  $D$  beziehen sich auf die Toleranz bei der Herstellung der Pinholes (laut Angabe des Herstellers).

zuverlässig abgeschätzt werden. Die Information über die Weglängenverteilung (und somit der Teilchenbewegung) im Pinhole wird bei diesen Messungen allerdings durch die dominanten Phasenverschiebungen in der  $L_1$ -Schicht praktisch vollständig verborgen [quasi-exponentieller Abfall nach Gl.(6.8)]. Im nächsten Abschnitt werden wir deshalb eine weitere Modifikation des Aufbaus vorstellen, welcher sich insbesondere für sehr kleine Pinholes anbietet. Damit wird es möglich sein, die verlorengegangene Information über die Teilchenbewegung im Pinhole zurückzugewinnen.

## 6.5 Nachweis von $C_3$

Der Einsatz der  $L_1$ -Schicht ist notwendig zum Nachweis des optischen Analogons universeller Leitwertfluktuationen  $C_3(t)$ , da auf diese Weise eine zeitliche Trennung von  $C_2(t)$  und  $C_3(t)$  möglich wird. Insbesondere für sehr

kleine Pinholedurchmesser ( $D \ll L_P$ ) spielt aber die Existenz der  $L_2$ -Schicht keine Rolle. Sowohl  $C_2(t)$  als auch  $C_3(t)$  sind dort bereits korreliert und zerfallen nicht weiter, d.h. es treten keine Phasenverschiebungen mehr auf. Diese Tatsache wollen wir uns nun für eine weitere Optimierung des experimentellen Aufbaus zu Nutze machen.

Obwohl die Amplitude der  $C'_2(t)$ -Fluktuationen für die dargestellten Fälle ( $D = 8 - 15\mu m$ ) bereits relativ groß ist, zeigt eine genauere Betrachtung von  $1/g^2$ , daß die zu erwartenden Amplituden von  $C_3(t)$  erst für einen Durchmesser deutlich kleiner als  $8\mu m$  signifikant über  $1 \times 10^{-5}$  liegen. Basierend auf den Erfahrungen aus einer Vielzahl von Experimenten betrachten wir diesen Wert als die untere Schranke für einen zuverlässigen Nachweis von  $C_3(t)$ .

Deshalb war es das Ziel unserer Messungen, die Amplitude von  $C_3(t)$  durch Wahl eines möglichst kleinen Pinholes,  $D = 4\mu m$ , deutlich zu erhöhen. Zwei grundlegende Probleme verhinderten zunächst ein Gelingen dieses Vorhabens:

- Die Füllung eines solch kleinen Pinholes mit der verwendeten Kolloidsuspension ( $TiO_2$  bei ca. 6-8% Volumenprozent) kann nur mit relativ großem Anpreßdruck des Stempels erreicht werden. Da zunächst auf beiden Seiten des Pinholes eine Kolloidschicht angebracht war, konnte die Füllung des Pinholes von außen nicht überprüft werden. Weiterhin war keine Möglichkeit vorhanden, die Bewegung der Teilchen im Pinhole nachzuweisen. Es liesse sich also nicht ausschließen, daß die Kolloidteilchen im Pinhole durch die laterale Verengung veränderte dynamische Eigenschaften aufweisen bis hin zur Aggregation an den Pinholewänden.
- Die Gesamtintensität des transmittierten Lichts war durch die Wahl des sehr kleinen Pinholedurchmessers sehr gering, was zu sehr kleinen maximalen Photonenzählraten ( $< 100 kHz$ ) und damit zu einer unzureichenden Photonenzählstatistik führte. Eine Erhöhung der Laserintensität auf der Probe auf deutlich über  $100 - 200mW$  wiederum resultierte in thermischen Aufheizeffekten. Die dadurch entstehenden langsamen Schwankungen des Transmissionskoeffizienten resultierten in Verzerrungen der Korrelationsfunktion, die einen Nachweis von  $C_3(t)$  unmöglich machten.

Der entscheidende Schritt in den Bemühungen um den Nachweis von  $C_3(t)$  bestand darin die zweite Kolloidschicht  $L_2$  wurde durch eine Schicht aus reinem Wasser ersetzt. Wird nun von der  $L_1$ -Seite durch Andrücken des Stempels eine Füllung des Pinholes erreicht, so läßt sich dies direkt mit dem

Auge überprüfen. Man beobachtet einen raschen Durchschub einer kleinen Menge Kolloidmaterials bis innerhalb sehr kurzer Zeit der Überdruck in der  $L_1$  Schicht ausgeglichen ist. Experimentell zeigt sich, daß die Gesamttransmission durch diese modifizierte Multischicht-Geometrie sehr stabil ist und sich über einen typischen Meßzeitraum von 30 min um weniger als 10 % ändert. Änderungen von dieser Größenordnungen sind auch für den ursprünglichen Aufbau typisch und rühren vermutlich von Relaxationsvorgängen der Schichtdicken  $L_1, L_2$  und/oder einer leichten Veränderung von  $l^*$  aufgrund leichter Aggregation und Sedimentation der Kolloidsuspension. Die hohe Konstanz der Gesamtintensität zeigt, daß die Durchmischung der Kolloidsuspension im Pinhole mit dem Wasser in der  $L_2$ -Schicht nur extrem langsam stattfindet.

Der modifizierte Aufbau bietet eine Lösung für beide zuvor genannten Probleme. Die Füllung des Pinholes kann direkt mit dem Auge kontrolliert werden und die Photonenzählrate steigt durch das Fehlen der  $L_2$ -Schicht auf ausreichend hohe Werte an ( $> 600\text{kHz}$ ). Einen weiteren entscheidenden Vorteil bietet dieser Aufbau bei der Beleuchtung von der Seite der Wasserschicht. Das Fehlen der Kolloidschicht erlaubt nun direkte Messungen der  $C_2$ -Fluktuationen im Pinhole. Abb.(6.11) zeigt das Ergebnis einer  $C_2(t)$ -Messung an dem  $4\mu\text{m}$  Pinhole.

Zerfall und Amplitude der Korrelationsfunktion entsprechen vollständig den theoretischen Erwartungen. Aus der Amplitude von  $C_2(t)$  ergibt sich ein dimensionsloser Leitwert von  $g = 91 \pm 5$  verglichen mit einem theoretischen Wert  $g = 98 \pm 23$  [Abb.(6.10)]. Durch Anpassung der experimentellen Daten mit Gl.(3.13) erhält man einen Wert von  $L_P = (13.1 \pm 1.3)\mu\text{m}$  für die Länge des Pinholes verglichen mit einer Dicke der Pinhole-Metallfolie von  $L_P = 13\mu\text{m}$ . Der Einfluß von Kreuzungen außerhalb des Pinholes auf die Form der Korrelationsfunktion  $C_2(t)$ , i.e. auf  $L_P$ , sollte von der gleichen Größenordnung sein wie der Einfluß auf  $g$  und läßt sich somit durch Gl.(6.11) grob abschätzen. Die Korrektur beträgt in dem betrachteten Fall ca. 10% und liegt damit im Rahmen des Meßfehlers.<sup>3</sup>

Die Zerfallscharakteristik von  $C_2(t)$  demonstriert eindeutig, daß die dynamischen Eigenschaften der Kolloidteilchen nicht wesentlich durch den lateralen Einschluß im Pinhole verändert wird. Weiterhin kann man schließen daß der Einfluß von Absorption an den Pinholewänden auf die Pfadlängenverteilungsfunktion  $P(s)$  der Photonen nur gering ist.

---

<sup>3</sup>Auf eine ausführlichere Analyse dieser Beiträge im Rahmen des *einfachen Modells* wird auf Grund des geringen prozentualen Anteils verzichtet. Insbesondere ist zu erwarten, daß Abweichungen von der exakten Zylinderform bei sehr kleinen Pinholes einen mindestens ebenso großen Fehler mit sich bringen. Eine Unterscheidung beider Einflüsse anhand der gemessenen Korrelationsfunktion  $C_2(t)$  ist nicht möglich.

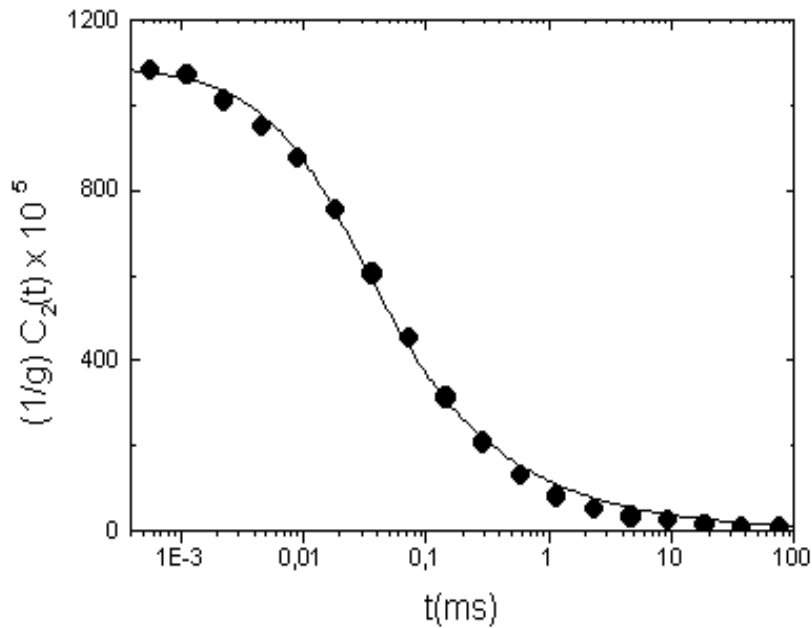


Abbildung 6.11: Messung von  $C_2(t)$  bei Beleuchtung des Pinholes durch eine  $L_2$ -Wasserschicht. Die Form der Korrelationsfunktion ist in hervorragender Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage (durchgezogene Linie, Gl.(3.13)) für eine Pinholelänge  $L_P = 13.1 \pm 1.3 \mu m$  ( $l^* = 1.35 \pm 0.1 \mu m$ ). Die Amplitude beträgt  $1/g \simeq (1.10 \pm 0.06) \times 10^{-3}$  verglichen mit einem theoretischen Wert  $1/g \simeq (1.02 \pm 0.20) \times 10^{-3}$ .

Diese erstmals erreichte vollständige Charakterisierung der dynamischen und statischen Eigenschaften eines geeigneten Systems erlaubt deshalb eine definitive Aussage über Existenz oder Nicht-Existenz universeller Leitwertfluktuationen von Licht (!).

Zum Nachweis universeller Leitwertfluktuationen wurde der Probenhalter mit der *identischen* Probe um 180 Grad gedreht. Anstatt direkt auf das Pinhole zu treffen, passiert das eingestrahlte Laserlicht nun zuerst die  $L_1$  Schicht bevor es auf das Pinhole trifft. Die Schichtdicke  $L_1$  ist so gewählt, daß eine effektive Trennung von  $C'_2(t)$  und  $C_3(t)$  erreicht wird. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung (6.12) dargestellt. Während die Beiträge von  $C'_2(t)$  wie erwartet sehr schnell und quasi-exponentiell abfallen, beobachtet man für Zeiten  $t > 0.2 \times 10^{-3} ms$  den erwarteten langsamen und breiten Zerfall von  $C_3(t)$ . Aus der Amplitude von  $C_3(t)$  ergibt sich ein dimensionsloser Leitwert von  $g = 89 \pm 5$  in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen und dem zuvor durch die  $C_2(t)$  Messungen bestimmten Wert

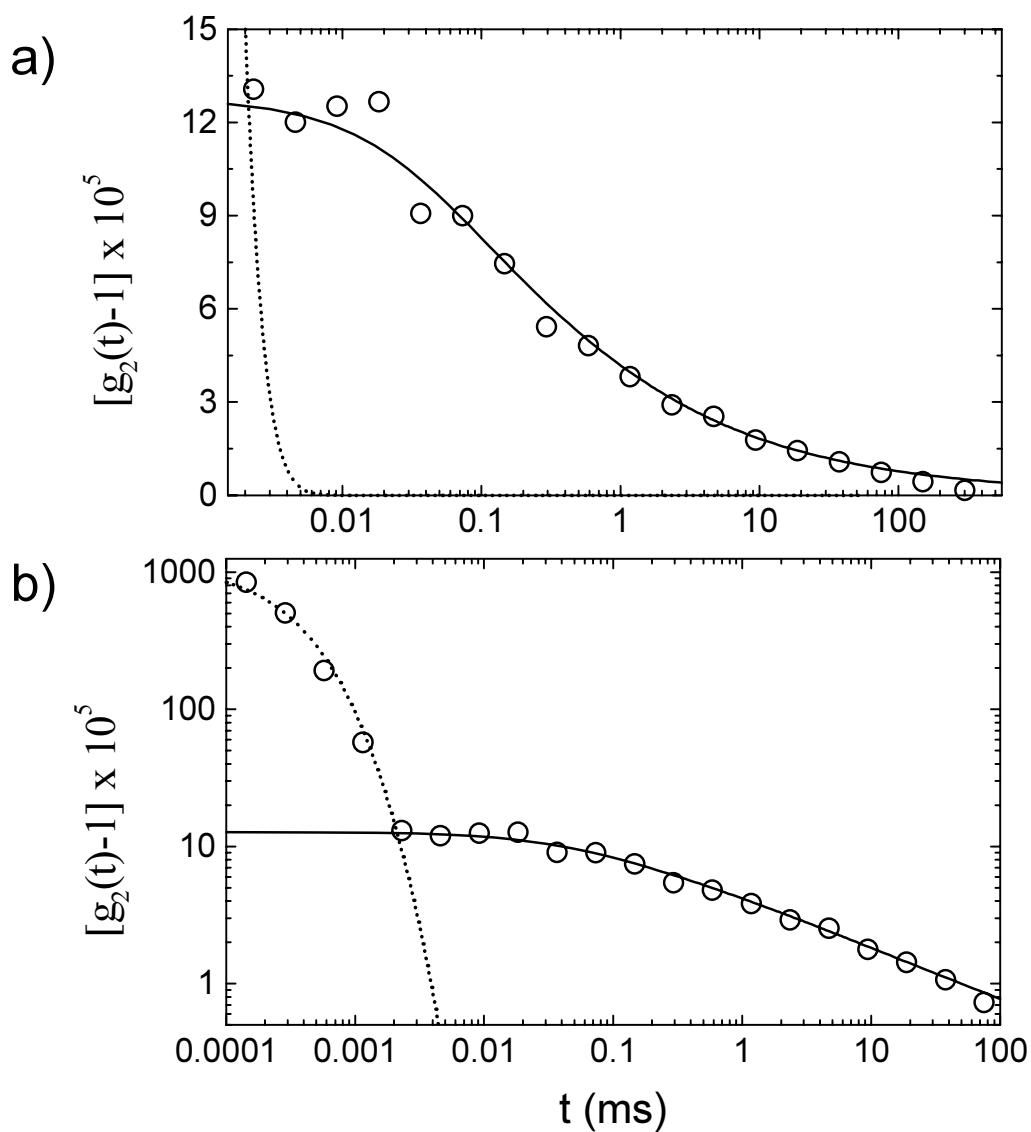


Abbildung 6.12: a) Nachweis der  $C_3(t)$ -Fluktuationen durch eine effektive Trennung der Zeitskalen von  $C_2'(t)$  und  $C_3(t)$ . Die Beiträge von  $C_2'(t)$  fallen quasi-exponentiell ab [gestrichelte Linie]. Für  $t > 10^{-3} \text{ms}$  dominieren die Beiträge der  $C_3(t)$ -Fluktuationen deutlich (offene Symbole). Gleichung (6.9) [durchgezogene Linie] beschreibt den Zerfall von  $C_3(t)$  ohne anpassbaren Parameter [ $L_P \simeq 9.7l^*$ , vgl. Abb.(6.11)]. b)  $g_2 - 1$  über den gesamten experimentell zugänglichen Wertebereich aufgetragen. Im doppeltlogarithmischen Auftrag wird die unterschiedliche Zerfallscharakteristik von  $C_2'(t)$  und  $C_3(t)$  besonders deutlich.

$g = 91 \pm 5$  [Abb.(6.11)]<sup>4</sup>. Ebenso gute Übereinstimmung mit der theoretischen Voraussage findet man für die Form der Korrelationsfunktion  $C_3(t)$  nach Gl.(6.9) ohne anpassbaren Parameter.

Die präsentierten Messungen belegen eindeutig die Existenz universeller Leitwertfluktuationen klassischer Wellen. Es ist uns gelungen, ein System zu präparieren, welches sich vollständig durch unabhängige Messungen von  $C_2(t)$  charakterisieren läßt. Die erreichten Werte von  $g < 100$  liegen weit unter allen bisher bekannten Ergebnissen für Experimente im Bereich sichtbarer Wellenlängen. Neben der intrinsisch hohen Auflösung der Photonen-Korrelationsspektroskopie (PCS) an Teilchen in Brownscher Bewegung konnten wir zudem die unterschiedlichen Zerfallseigenschaften von  $C_2(t)$  und  $C_3(t)$  zur zeitlichen Trennung beider Effekte ausnutzen. Die bekannten theoretischen Konzepte zur Beschreibung von  $C_3(t)$  konnten durch unserer Messung bestätigt werden.

---

<sup>4</sup>Bei einer rigorosen Einbeziehung der Kreuzungen außerhalb des Pinholes ist die Übereinstimmung etwas schlechter (ca.10%), da diese, im Gegensatz zu  $C_2(t)$ , keinen Beitrag zu  $C_3(t)$  liefern sollten (aufgrund der Wasserschicht). Dieser kleine Unterschied kann auf verschiedene Fehlerquellen zurückgeführt werden (asymmetrische Form des Pinholes, Verzerrung von  $C_3(t)$  durch den starken Abfall von  $C_2'(t)$ , leichte Veränderung von  $l^*$  während der Messung). Detailabweichungen dieser Art können allerdings im Rahmen der hier präsentierten Experimente nicht aufgelöst werden.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine detaillierte Studie von Speckle-Korrelationen bei der Transmission von Laserlicht durch hochkonzentrierte, stark streuende Kolloidsuspensionen durchgeführt. Bei dem untersuchten Phänomen handelt es sich um eine fundamentale Korrektur zur Lichtausbreitung in trüben Medien, die ähnlich der *schwachen und starken Lokalisierung von Licht* mit wachsender Unordnung, bzw. kürzer werdender Streulänge  $l^*$  immer stärker an Bedeutung gewinnt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten neuen Resultate lassen sich in drei Blöcke unterteilen. Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Ableitung eines physikalisch anschaulichen Modells zur theoretischen Beschreibung lang- und unendlich-reichweitiger Speckle-Korrelationen  $C_2(t)$ ,  $C_3(t)$  in der dynamischen Vielfachstreuung. Im zweiten Teil wird eine detaillierte Untersuchung langreichweitiger Speckle-Korrelationen  $C_2(t)$  präsentiert und der dritte Teil befaßt sich mit dem erstmaligen Nachweis des optischen Analogons universeller Leitwertfluktuationen (UCF) durch Messung von  $C_3(t)$ .

Im ersten Teil der Arbeit wurde eine physikalisch anschauliche Erklärung für den mikroskopischen Ursprung langreichweitiger Speckle-Korrelationen abgeleitet. Es konnte gezeigt werden, daß diese durch die Interferenz der sich diffus ausbreitenden Wellen im Medium erklärt werden können. Korrelationen entstehen dann, wenn sich die Photonenpfade an einer Stelle im Medium kreuzen. Basierend auf diesem Bild wurde ein *approximatives* Modell (*"einfaches Modell"*) abgeleitet, mit dem eine Beschreibung sowohl des dimensionslosen Leitwerts  $g$  sowie auch der Korrelationsfunktionen  $C_2(t)$ ,  $C_3(t)$  möglich ist. Dies war insbesondere deshalb von großem Nutzen, weil die bekannten theoretischen Beschreibungen nur auf einen Teil der durchgeführten Experimente anwendbar waren. Trotz des approximativen Charakters des *"einfachen Modells"* wurde in allen Fällen eine gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie beobachtet.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem erstmaligen Nachweis und einer ausführlichen Analyse langreichweitiger Speckle-Korrelationen  $C_2(t)$  in der dynamischen Vielfachstreuung [*Diffusing Wave Spectroscopy* (DWS)]. Unter normalerweise üblichen experimentellen Bedingungen bei der Anwendung der DWS ist die Wahrscheinlichkeit für eine Kreuzung der Lichtpfade in der Probe  $1/g$  in der Regel sehr gering:  $1/g < 10^{-6}$ . Notwendige Voraussetzung für den Nachweis und die quantitative Analyse langreichweitiger Speckle-Korrelationen war es deshalb,  $1/g$  durch Optimierung der experimentellen Parameter zu maximieren. Da die Wahrscheinlichkeit für ein Kreuzungsereignis quadratisch mit der lateralen Ausdehnung der Photonenwolke absinkt mußte das effektiv beleuchtete Probenvolumen möglichst klein gehalten werden. Dies wurde durch die starke Fokussierung eines Laserstrahls auf die Probenoberfläche erreicht. Unter Verwendung geeigneter kolloidaler Substanzen ist es uns gelungen, Suspensionen mit einer mittleren freien Transportweglänge  $l^* < 1 \mu\text{m}$  zu präparieren. Die zu erwartende Amplitude von  $C_2(t)$  war trotz dieser Anstrengungen immer noch sehr klein  $1/g < 10^{-3}$ . Durch eine Erhöhung der Zählrate konnte mit Hilfe moderner Elektronik die Auflösung des Experiments soweit verbessert werden, daß der Nachweis langreichweitiger Korrelationen  $C_2(t)$  gelang. Dabei handelt es sich um den ersten Nachweis einer fundamentalen Korrektur zur dynamischen Vielfachstreuung von Licht (DWS). Die Speckle-Spots einer vielfachstreuenden Probe sind nicht unabhängig, sondern zu einem relativen Anteil  $1/g$  korreliert. Ist bei der Transmission durch einen *Slab* ein bestimmter Speckle-Spot etwas heller als die mittlere Transmission  $T$ , so sind auch alle anderen Speckle Spots etwas heller. Zur experimentellen Durchführung des Nachweises wurden die Fluktuationen der winkelgemittelte Intensität bei der Transmission durch eine hochkonzentrierte Kolloidsuspension (*Slab*-Geometrie) untersucht. Die gemessenen Korrelationsfunktionen  $C_2(t)$  entsprechen in Form und Amplitude den theoretischen Vorhersagen. Abweichungen ergeben sich im Verhalten für lange Korrelationszeiten, insbesondere konnte der von der Theorie vorausgesagte algebraische Zerfall  $t^{-1/2}$  für lange Korrelationszeiten  $t$  nicht beobachtet werden. Diese Art von Abweichung wurde bereits in einem früheren Experiment an einem statischen System beobachtet, dort allerdings als Meßfehler interpretiert und korrigiert [54]. Durch eine Analyse des dimensionslosen Leitwerts  $g$  bei starker Fokussierung des Laserstrahl ist es uns gelungen, eine physikalisch überzeugende Erklärung für diese Abweichungen zu finden. Vor dem ersten Kreuzungsereignis in der Probe, muß die einfallende Welle mindestens einmal gestreut werden. Dies führt einerseits zu einer Verbreiterung der Photonenwolke in einer Grenzschicht der Dicke  $l^*$  und andererseits zu einem schnelleren Abfall der Korrelationsfunktion bei langen Korrelationszeiten  $t$ . In den bisherigen theoretischen Ansätzen wurde

dieser Oberflächeneinfluß nicht erkannt. Im Rahmen des hier abgeleiteten *einfachen Modells* (s.o.) kann man diese Oberflächeneinflüsse allerdings sehr einfach berücksichtigen und erhält so auch für die Korrelationsfunktion  $C_2(t)$  hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten über den gesamten  $t$ -Bereich.

Weitere Untersuchungen betrafen das Skalierungsverhalten des dimensionslosen Leitwerts  $g$ . Messungen der Amplitude von  $C_2(t)$  an *Slabs* verschiedener Dicke  $L$  und verschiedenen Größen des Beleuchtungsflecks  $w$  ergaben eine hervorragende Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen. Trägt man den reduzierten dimensionslosen Leitwert  $g/L$  über  $w/L$  auf, so fallen alle Datenpunkte auf eine gemeinsame *Masterkurve*. Auch die vorhergesagte lineare Abhängigkeit von  $g$  von der mittleren freien Transportweglänge  $l^*$  konnte erstmals beobachtet werden.

Der dritte Abschnitt beschäftigt sich mit dem Nachweis des optischen Analogons universeller Leitwertfluktuationen von Licht durch Messung von  $C_3(t)$ . Wie erläutert liegt der Ursprung langreichweitiger Korrelationen  $C_2(t)$  in der einmaligen Kreuzung der Lichtpfade. Dabei wird ein Lichtmode (Laser) mit allen austretenden Lichtmoden (Speckle-Spots) gekoppelt. Zweimalige Kreuzung der Lichtpfade koppelt sogar beliebig viele einfallenden Lichtmoden mit allen gestreuten Moden und die dadurch erzeugten Korrelationen  $C_3(t)$  werden deshalb als unendlich-reichweitig bezeichnet. Sie stellen das optische Analogon universeller Leitwertfluktuationen in ungeordneten Metallen dar. Der Nachweis dieses Beitrags gestaltete sich zunächst sehr schwierig. Erstens sind die zu erwartenden Amplituden  $1/g^2$  noch einmal sehr viel kleiner als im Falle von  $C_2(t)$ . Zweitens wurde klar, daß die Mittelung über die einfallenden Lichtmoden und damit die Unterdrückung von  $C_2(t)$  nicht einfach durch eine diffuse Bestrahlung, z.B. mit einer Ulbricht Kugel (*Integrating Sphere*), erreicht werden kann. Es war deshalb notwendig, ein alternatives Konzept für die Messung von  $C_3(t)$  zu entwickeln. Möglich wurde der Nachweis durch eine zeitliche Trennung der Korrelationsfunktionen  $C_2(t)$  und  $C_3(t)$ . Gleichzeitig wurde die laterale Ausdehnung der Photonenwolke  $w$  mit Hilfe eines kleinen Pinholes stark reduziert ( $w = 4\mu m$ ) und damit die Kreuzungswahrscheinlichkeit deutlich erhöht  $1/g > 10^{-2}$ . Durch "Vorschalten" einer hinreichend dicken Kolloidschicht  $L_1$  konnte ein sehr schneller Zerfall von  $C_2(t)$  bereits vor dem Lichteintritt in das Pinhole erreicht werden.  $C_3(t)$  hingegen zerfällt fast ausschließlich durch Phasenverschiebungen im Pinhole und fällt deshalb weiterhin sehr langsam und über mehrere Dekaden der Korrelationszeit  $t$  ab. Aus physikalischer Sicht wird durch die  $L_1$ -Schicht eine sehr schnelle Durchmischung der einfallenden Lichtmoden am Eingang des Pinholes erreicht, wobei die Durchmischung wesentlich schneller geschieht als die typische Zeitskala des Zerfalls von  $C_3(t)$ . Die experimentell beobachtete

Amplitude und die Zerfallscharakteristik von  $C_3(t)$  sind in hervorragender quantitativer Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen und mit den unabhängigen Messungen von  $C_2(t)$  an dem identischen System.

Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten zur Vielfachstreuung von Licht an kolloidalen Suspensionen mit mesoskopisch kleinem Probenvolumen gelang erstmals der Nachweis von Korrelationen höherer Ordnung  $C_2(t), C_3(t)$  in der dynamischen Vielfachstreuung von Licht. Dabei ist insbesondere die Beobachtung der  $C_3(t)$  Korrelationen von Bedeutung. Durch deren Nachweis wird der mikroskopische Ursprung der universellen Leitwertfluktuationen (UCF) als ein makroskopischer (Quanten-) Interferenzeffekt der propagierenden Elektronenwellen festgelegt. Die Bedeutung dieses Interferenzeffekts steigt mit wachsender Unordnung an und führt letztlich zu einem Kollaps der klassischen Transporttheorie in ungeordneten Medien.

In zukünftigen Experimenten könnte das Verhalten langreichweitiger Speckle-Korrelationen bei der Annäherung an den Lokalisierungsübergang untersucht werden. In dieser Arbeit ist es bereits gelungen, ein optisches System mit einem dimensionslosen Leitwert von weniger als  $g = 100$  zu präparieren. Weitere Verbesserungen bei Aufbau und Probenpräparation (Transportweglänge  $l^*$ ) lassen deutlich niedrigere Werte für möglich erscheinen. Eine starke Abhängigkeit der Fluktuationen von Absorption in der Probe ist nicht zu erwarten. Gerade diese Trennung von Absorption und *starker Lokalisierung* ist bei der Messung der mittleren Transmission  $T$  durch einen *Slab* extrem schwierig. Die Analyse der Speckle-Fluktuationen könnte deshalb auch eine wichtige Rolle bei der Untersuchung und dem Nachweis des *Lokalisierungs-Übergangs* in einem zylindrischen Wellenleiter spielen.

# Literaturverzeichnis

- [1] S. Chandrasekhar, *Radiative transfer*, Dover, N. Y. (1960)
- [2] A. Ishimaru, *Wave propagation and Scattering in Random Media*, (Academic, New York, 1978), Vol 1
- [3] P.W. Anderson, *Phil. Mag.* **52**, 505 (1985)
- [4] S. John, *Phys.Rev.B.* **31**, 304 (1985)
- [5] M.P.van Albada und A. Lagendijk, *Phys.Rev.Lett.*, **55**, 2692 (1985)
- [6] P.E. Wolf und G. Maret, *Phys.Rev.Lett.* **55**, 2696, (1985)
- [7] P. Sheng (Hrsg.): *Scattering and localization of classical waves in random media*, World Scientific, Singapore (1990)
- [8] P. Sheng, *Introduction to Wave Scattering, Localization, and Mesoscopic Phenomena*, Academic Press, Boston (1995)
- [9] D.S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk, R. Righini, *Nature* **390**, 671-673 (1997)
- [10] F. Scheffold, R. Lenke, R. Tweert und G. Maret, Kommentar zu Ref.[9], eingereicht zur Veröffentlichung bei *Nature*
- [11] *Physics Today*, Dec. 88, Special Issue: *Disordered Solids*
- [12] C.M. Soukoulis (Ed.): *Photonic band gaps and localization*, Nato ASI Series B, *Physics* **308** (Plenum, N.Y., 1993).
- [13] C.P. Umbach et al., *Phys. Rev. B.* **30**, 4048 (1984); R.A. Webb et al., *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2696 (1985); P.E. Lee et. al., *Phys. Rev. B.* **35**, 1039 (1987); *Physics Today*, Dez. 1988, Special Issue "Disordered Solids", E. Scheer et. al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3362 (1997)

- [14] J.W. Goodman in *Laser Speckle and Related Phenomena*, Hrsg. J.C. Dainty, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokio (1984)
- [15] S. Feng, C. Kane, P.A. Lee und A.D. Stone, *Phys.Rev.Lett.*, **61**, 834 (1988)
- [16] S. Feng und P.A. Lee, *Science*, **251**, 633 (1991)
- [17] H.C. van de Hulst, *Light Scattering from Small Particles*, Dover, N.Y.(1981)
- [18] M. Kerker, *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*, Academic Press Press, San Diego (1969)
- [19] G. Mie, *Annalen der Physik*, **25**, 377, 1908
- [20] B.J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons, New York London Sydney Toronto (1976)
- [21] Landau und Lifshitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band VII: Hydrodynamik*, Akademie-Verlag, Berlin (1990)
- [22] Siegert A.J.F., *MIT Rad. Lab. Reports*, **465**, 1943
- [23] E.O. Schulz-DuBois in *Photon Correlation Techniques in Fluid Mechanics*, Hrsg. E.O. Schulz-DuBois, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (1983)
- [24] T. Gisler, H. Rüger, S.U. Egelhaaf, J. Tschumi, P. Schurtenberger und J. Rička, *Appl. Opt.* **34**, 3546, 1995
- [25] C.M. Sorensen et. al., *Phys. Rev. A* **14**,1520 (1976)
- [26] G. Maret und P.E. Wolf, *Z. Phys. B* **65**, 409, (1987)
- [27] P.E. Wolf, G. Maret, E. Akkermans und R. Maynard, *J. Phys.(Paris)* **49**, 63 (1988)
- [28] D.J. Pine, D.A. Weitz, P.M. Chaikin und E. Herbolzheimer, *Phys. Rev. Lett* **60**, 1134 (1988)
- [29] D.A. Weitz und D.J. Pine in *Dynamic Light Scattering*, Edited by Brown W, New York; Oxford U. Press (1993), Kap.16, 652-720
- [30] P.-A. Lemieux, M.U. Vera und D.J. Durian, *Phys. Rev. E*, eingereicht

- [31] G. Maret in *Current Opinion in Col. Int. Sc.* 1997, **2**:251-257
- [32] G. Maret in: *Mesoscopic Quantum Physics*, E. Akkermans, G. Montambaux, J-L. Pichard and J. Zinn-Justin, Editoren (Elsevier Science B.V., North Holland,1995), p.147
- [33] S. John, *Physics Today*, Mai 1991, Seite 32-40
- [34] R. Klein, *Interacting Brownian Particles: The Dynamics of Colloidal Suspensions*, Lectures presented at the Enrice Fermi School of Physics, Varenna (1996)
- [35] S. Fraden und G. Maret, *Phys.Rev.Lett.*, **65**, 512 (1990)
- [36] X. Qiu, X.L. Wu, J.Z. Xue, D.J. Pine, D.A. Weitz und P.M. Chaikin, *Phys.Rev.Lett.*, **65**, 516 (1990)
- [37] F. Scheffold, M. Heckmeier, R. Lenke und G. Maret, Messungen im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes:”Hochkonzentrierte Kunststoffdispersionen”, unveröffentlicht
- [38] P.D. Kaplan,M.H. Kao,A.G. Yodh und D.J. Pine, *Appl.Opt.* **32**, 21, 3828 (1993)
- [39] B. D’Aguanno, R. Krause, J.M. Mendez-Alcaraz und R. Klein, *J. Phys. Condens. Matt.* **4**, 3077-3086 (1992); J.M. Mendez-Alcaraz, *Dissertation*, Universität Konstanz (1993)
- [40] A.Z. Akcasu und J.P. Holloway, *Phys. Rev. E* **55**, 6753-6764 (1997)
- [41] F. Erbacher, *Dissertation*, Universität Konstanz (1992)
- [42] A.Z. Genack und J.M. Drake, *Europhys. Lett.*, **11** (4), 331-336 (1990)
- [43] A.G. Yodh, P.D. Kaplan und D.J. Pine, *Laser optics of condensed matter Vol. 2*, Plenum, New York (1991).
- [44] D.J. Pine, D.A. Weitz, G. Maret, P.E. Wolf, E. Herbolzheimer und P. Chaikin in [7]
- [45] Signifikante Abweichungen von Gl.(2.52) wurde für Kolloidsysteme bei hohen Konzentration [ $\Phi > 10\%$ ] beobachtet, bei denen der Einfluß von Positionskorrelationen und hydrodynamische Wechselwirkungen groß ist[35, 37]. Der Ursprung der Abweichungen ist bisher nicht geklärt.

- [46] D.A. Boas, L.E. Campell und A.G. Yodh, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1855-1858 (1995)
- [47] M. Heckmeier und G. Maret, *Europhys. Lett.* **34**, 257-262 (1996)
- [48] C.W.J. Beenakker und P. Mazur, *Physica* (Amsterdam), **126A**, 349 (1984)
- [49] I. Freund, M. Rosenblum und S. Feng, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2328 (1988)
- [50] M.P. van Albada, J.F. de Boer und A. Lagendijk, *Phys.Rev.Lett.*, **64**, 2787 (1990)
- [51] A.Z. Genack, N. Garcia und W. Polkosnik, *Phys.Rev.Lett.* **65**, 2129 (1990)
- [52] F. Scheffold, W. Härtl, G. Maret, E. Matijevic, *Phys. Rev. B* **56**, 10942 (1997)
- [53] R. Landauer, *IBM L. R. Develop.* **1**, 223 (1957)
- [54] J.F. de Boer, M.P. van Albada und A. Lagendijk, *Phys.Rev.B*, **45**, 658 (1992)
- [55] R. Pnini and B. Shapiro, *Phys. Rev. B* **39** , 6986 (1989)
- [56] R. Berkovits und S. Feng, *Phys.Rep* **238**, 135(1994)
- [57] Y-S. Her, E. Matijević and M.C. Chon, *J. Mater. Res.* **10**, 12 , 3106 (1995)
- [58] A.W.M. de Laat, *Dissertation* (1995), Universät von Wageningen, Niederlande
- [59] R. Peters, *Introduction to the Multiple Tau Correlation Technique*, ALV-GmbH, Langen (1993)
- [60] K. Schaetzel, R. Kalstroem, B. Stampa und J. Ahrens, *J. Optc. Soc. Am. B* **6**, 5, 937(1989)
- [61] M.P. van Albada, B. A. van Tiggelen, A. Lagendijk und A. Tip, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3132 (1991)
- [62] J.H. Page, P. Sheng, H. P. Schriemer, I. Jones, X. Jing und D.A. Weitz, *Science* **271**, 634-637 (1996)

- [63] Peter den Outer, *Dissertation* (1995), Universität von Amsterdam, Niederlande
- [64] A. Garcia-Martin, J.A. Torres und J.J. Saenz, *Appl. Phys. Lett.* **71** (14), 1997
- [65] P. Drude, *Annalen der Physik* **1**, 566 und **3**, 369 (1900)
- [66] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1490 (1958); D.J. Thouless, *Phys. Rep.* **13**, 93 (1974), P.A. Lee und T.V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985)
- [67] K. von Klitzing, G. Dorda und M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 479 (1980)
- [68] B.J. Wees et al., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 848 (1988); D. A. Wharam et al., *J. Phys. C* **21**, L209 (1988)
- [69] Elke Scheer, *Dissertation* (1995), Universität Karlsruhe
- [70] J. F. de Boer, *Dissertation* (1995), Universität von Amsterdam, Niederlande
- [71] M. von Rossum, T. Nieuwenhuizen, Vorabdruck (erscheint 01/99 in *Rev. Mod. Phys.*); M. von Rossum, *Dissertation* (1994), Universität Amsterdam, Niederlande

Abschließend möchte ich allen Danken, die zum Erfolg dieser Doktorarbeit beigetragen haben. Professor Georg Maret danke ich zuallererst für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Anregung zum Thema der Doktorarbeit. Darüber hinaus konnte ich bei zahllosen Diskussionen mit ihm peu à peu in die Geheimnisse und Tricks der Vielfachstreuung von Licht eindringen. Auch wenn es in der Tat nicht einfach war; einen offiziellen Gesprächstermin mit ihm zu bekommen, so war es doch immer ein leichtes, ihn bei der Kaffeepause für ein technisches oder theoretisches Problem zu begeistern. Nicht zuletzt dieses Interesse an meiner Arbeit war immer wieder Ansporn für mich, die Experimente mit größtmöglichem Erfolg zu Ende zu bringen.

Michael Heckmeier zeuge ich Respekt, daß er es zwei Jahr lang ausgehalten hat, mit mir sowohl eine Wohnung als auch ein Büro zu teilen. Von seiner fundierten Kenntnis (nicht nur) der dynamischen Lichtstreuung konnte ich des öfteren profitieren.

Der gesamten Arbeitsgruppe möchte ich für das hervorragende Klima sowohl in Straßburg als auch in Konstanz danken:

- Franck Valmont mit dem ich beinahe täglich Diskussionen, speziell über den europäischen Fußball, austragen mußte oder durfte.
- Laurent Meistermann und Klaus Zahn hatten immer auch einen Sinn für das Leben nach dem Labor.
- Ralf Lenke danke ich für einige hundert Höhenmeter zusätzlich hinab und hinauf im Nebel der Vogesen, aber natürlich auch, daß er mich überhaupt zu solchen Ausflügen motiviert hat.
- Bernard Tinland, der mir bei jeder organisatorischen Frage immer hilfreich zur Seite stand.
- Der Konstanzer Crew möchte ich für die freundliche (Wieder-)Aufnahme danken. Speziell an unserem Lehrstuhl Gisela Froböse, Thomas Gisler, Hans König, Jutta Lax, Roman Lehner, Ulrich Mack, Walter Möbius, Ralf Tweer und Axel Wille.

Professor Egon Matijevic und seinen Mitarbeitern von der Clarkson University möchte ich für die Bereitstellung der BaTiO<sub>3</sub> Proben danken, ohne die eine Untersuchung der  $C_2$  Korrelationen zum damaligen Zeitpunkt nur schwer möglich gewesen wäre.

Abbildung 6.2 (Messungen zu universellen Leitwertfluktuationen an Metallen) wurde mir freundlicherweise von Dr. Elke Scheer (Universität Karlsruhe) zur Verfügung gestellt.

Abschließend möchte ich mich bei den mündlichen Prüfern bedanken. Dr. Maas für die Betreuung des etwas exotischen Themas "Wertbestimmung von Aktienderivaten". Und ein spezieller Dank geht an Prof. Schatz, der mich bereits während meiner Diplomarbeit betreut hat und mir auch danach immer wieder hilfreich zur Seite stand.