

hat ausgelesen

Interner Bericht
DESY F35D-96-11
Juni 1996

nicht Dok

Ein Echtzeitsystem zur Messung der dynamischen Lichtstreuung in Flüssigkeiten

von

T. Schulze

Eigentum der Property of	DESY	Bibliothek library
Zugang: Accessions:	29. JULI 1996	
Leihfrist: Loan period:	7	Tagen days

DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of filing application for or grant of patents.

**"Die Verantwortung für den Inhalt dieses
Internen Berichtes liegt ausschließlich beim Verfasser"**

Ein Echtzeitsystem zur Messung der dynamischen Lichtstreuung in Flüssigkeiten

Experimentelle Diplomarbeit
am Fachbereich Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Thomas Schulze ✓

Hamburg 1996

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IV
1 Einleitung	1
2 Physikalische Grundlagen	4
2.1 Überblick	4
2.1.1 Historische Entwicklung der Lichtstreuung	4
2.1.2 Rayleighsche Streuung	6
2.1.3 Dynamische Lichtstreuung	8
2.2 Korrelations- und Autokorrelationsfunktionen	8
2.2.1 Definition und Eigenschaften	9
2.2.2 Normierungen	11
2.2.3 Beispiele von Autokorrelationsfunktionen	12
2.2.3.1 Diskretes weißes Rauschen	12
2.2.3.2 Zufällige exponentielle Relaxationen	12
2.3 Streuung durch Polarisationsfluktuationen	17
2.4 Nachweismethoden bei Streulichtmessungen	20
2.4.1 Filterverfahren	21
2.4.2 Optische Mischverfahren	22
2.4.2.1 Homodyne und Heterodyne Verfahren	22
2.5 Diffusionsnäherung für sphärische Makromoleküle	25
2.5.1 Ableitung der Diffusionsnäherung	26
2.5.2 Radienbestimmung	30
2.6 Auswertemethoden in der Dynamischen Lichtstreuung	32
2.6.1 Problemstellung bei multiexponentiellen Relaxationen	32
2.6.2 Lösungsstrategien	33
3 Systembeschreibung	35
3.1 Meßapparatur	35
3.1.1 Halbleiterlaser	35
3.1.2 Küvettenhalterung mit Temperaturstabilisierung	36
3.1.3 Meßkopf mit monomodaler Glasfaser	37
3.1.4 Photomultiplier	39
3.1.5 Signalverarbeitung	41

3.2 Datenakquisitions-System	41
3.2.1 Übersicht über das Datenakquisitions-System	41
3.2.2 DSP-Karte mit dem Signalprozessor DSP56001	43
3.2.2.1 Digitale Signalprozessoren	43
3.2.2.2 Aufbau des DSP56001	44
3.2.3 MCX-Rechner mit MCX-Karte	46
3.2.3.1 Überblick über das MCX-Rechnersystem	46
3.2.3.2 MCX-Karte	46
3.2.4 Auswerterechner	47
4 Implementation	48
4.1 Multiple-Tau-Technik	48
4.1.1 Überblick	48
4.1.2 Rechenzeitverteilung	51
4.1.3 Verarbeitung der Multiple-Tau-Daten bei dem DLS-Experiment	53
4.1.3.1 Kanalgruppenaufteilung	53
4.1.3.2 Pufferung der AKF-Werte	54
4.2 Erstellung des DSP-Programms	55
4.2.1 Multiplikation bei dem DSP56001	56
4.2.2 Format der Eingabewerte	57
4.2.3 Skalierung der Eingabewerte	58
4.2.4 Ablaufschema des DSP-Programms	60
4.3 MCX-System	62
4.4 Auswerterechner	64
4.4.1 Ablaufschema des Auswerteprogramms	64
4.4.2 Berechnung der AKF aus den übertragenen Datenpaketen	65
4.4.3 Berechnung der Korrelatorkanäle auf dem Auswerterechner	66
4.4.4 Bildschirmdarstellung des Auswerteprogramms	67
5 Ergebnisse	68
5.1 Simulation der AKF	68
5.1.1 Zusammenfassung der Simulationsergebnisse	69
5.2 Prüfung des Anpassungsprogramms CONTIN	72
5.2.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der Anpassungsrechnungen	73
5.3 Messungen an Standardlösungen	78
5.3.1 Zusammenfassung der Messungen an Standardlösungen	81
5.4 Messungen an menschlichen Augenlinsen	88
5.5 Diskussion	90

6 Zusammenfassung	94
7 Literaturverzeichnis	96
8 Anhang	98
8.1 Erläuterungen zum DSP-Assembler-Programm	98
8.1.1 Speicheraufteilung	98
8.1.2 Erläuterung zum DSP-Assembler-Quelltext	99
8.1.3 DSP-Assembler-Quelltext	100
8.2 Erläuterung zur Interruptroutine	110
8.2.1 Struktur des Interruptroutinen-Quelltextes	110
8.2.2 Interruptroutinen-Quelltext	111
8.3 Protokollablauf für die Client-Server Verbindungen	113
8.3.1 Erläuterung zur Protokolldefinition	113
8.3.2 Protokolldefinition	113

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Polarisation bei der Streuung von Himmelslicht	7
Abb. 2.2	Fluktuation einer Meßgröße $X(t)$	10
Abb. 2.3	Die Autokorrelationsfunktion einer fluktuierenden Größe $X(t)$	11
Abb. 2.4	Die Autokorrelationsfunktion von weißem Rauschen	13
Abb. 2.5	Die Autokorrelationsfunktion von zufälligen Relaxationsprozessen	15
Abb. 2.6	Bezeichnungen und Geometrie bei der Streuung von Licht	17
Abb. 2.7	Intensitätsspektrum von primärem und gestreutem Laserlicht	20
Abb. 2.8	Illustration der Nachweismethoden bei optischen Mischverfahren	23
Abb. 2.9	Nachweismethoden bei Streulichtexperimenten	24
Abb. 2.10	Illustration der Größenverhältnisse im Streuvolumen	26
Abb. 3.1	Meßapparatur	35
Abb. 3.2	Temperatur-Wellenlängen-Abhängigkeit einer typischen Laserdiode	36
Abb. 3.3	oben: Aufbau eines Meßkopfes	38
Abb. 3.3	unten: Veranschaulichung der Inkohärenz des Streulichtes	38
Abb. 3.4	Vergleich der Verwendung von monomodalen Glasfaser mit der konventionellen Nachweismethode	39
Abb. 3.5	oben: Spannungs- und Temperaturabhängigkeit des Photomultipliers	40
Abb. 3.5	unten: Dunkelzählrate des Photomultipliers	40
Abb. 3.6	Datenakquisitionssystem	42
Abb. 3.7	Blockschaltbild des DSP 56001	45
Abb. 4.1	Kanalgruppenaufteilung bei dem Multiple-Tau-Algorithmus	50
Abb. 4.2	Rechenzeitverteilung des Multiple-Tau-Algorithmus	52
Abb. 4.3	Kanalgruppenaufteilung des DLS Experiments	54
Abb. 4.4	Pufferung der Kanaldaten	55
Abb. 4.5	Multiplikation und Rundung beim DSP56001	57
Abb. 4.6	Repräsentation der Eingabewerte	58
Abb. 4.7	Ablaufschemas des DSP Programms	61
Abb. 4.8	Datenaufbereitung des MCX Systems	63
Abb. 4.9	Auswertung der AKF Daten auf dem Auswerterechner	65
Abb. 4.10	Bildschirmausgabe während einer Messung	67

Abb. 5.1	oben: Simulation von weißem Rauschen	70
Abb. 5.1	unten: Simulation von exp. Relaxationen	70
Abb. 5.2	Simulation von exp. Relaxationen	71
Abb. 5.3	Anpassungsrechnung von exp. Relaxationen	74
Abb. 5.4	Anpassungsrechnung von exp. Relaxationen	75
Abb. 5.5	Anpassungsrechnung von exp. Relaxationen	76
Abb. 5.6	Anpassungsrechnung von exp. Relaxationen	77
Abb. 5.7	oben: AKF und resultierende Relaxationszeitverteilung von einer Messung an einer Standardprobe	83
Abb. 5.7	unten: logarithmisch-lineare Darstellung der AKF von Messungen der 90 nm Probe	83
Abb. 5.8	oben: Radienverteilung nach CONTIN bei Messung der 90 nm Standardprobe	84
Abb. 5.8	unten: resultierender Radius aus allen Einzelmessungen der 90 nm Standardprobe	84
Abb. 5.9	oben: logarithmisch-lineare Darstellung der AKF von Messungen der 247 nm Probe	85
Abb. 5.9	unten: Radienverteilung nach CONTIN bei Messung der 247 nm Standardprobe	85
Abb. 5.10	oben: resultierender Radius der 247 nm Standardprobe	86
Abb. 5.10	unten: logarithmisch-lineare Darstellung der AKF von Messungen eines bimodalen Gemisches	86
Abb. 5.11	oben: Radienverteilung nach CONTIN eines bimodalen Gemisches	87
Abb. 5.11	unten: resultierende Radien des bimodalen Gemisches aus einer 45 nm und 153 nm Standardprobe	87
Abb. 5.12	Messung an einer Augenlinse mit einem Streuwinkel $\Theta = 145^\circ$	89
Abb. 5.13	Messung an einer Augenlinse mit einem Streuwinkel $\Theta = 35^\circ$	89
Abb. 5.14	relative Standardabweichung σ_α/α als Funktion des Streuwinkels Θ	92
Abb. 8.1	Speicheraufteilung des DSP-Assembler-Programmes	98
Abb. 8.2	Struktur des Assembler-Quelltextes	99
Abb. 8.3	Struktur des Interruptroutinen-Quelltextes	110
Abb. 8.4	Netzwerkprotokoll während einer Messung	113

1 Einleitung

Dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine experimentelle Methode zur Untersuchung von submikroskopisch kleinen, in Flüssigkeit schwebenden Partikeln. Aufgrund thermischer Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle führen diese Partikel eine Brownschen Molekularbewegung aus, so daß monochromatisches Licht, das an diesen Partikeln gestreut wird, Frequenzverschiebungen relativ zur primären optischen Frequenz aufweist (*Doppler-Effekt*). In der Photokorrelationsspektroskopie (PKS) wird durch geeignete experimentelle Versuchsanordnungen das Spektrum des gestreuten Lichts durch Intensitätsfluktuationen des Streusignals untersucht. Dies ist mittels Berechnung der Autokorrelationsfunktion (AKF) der Intensitätsfluktuationen möglich. Unter Zugrundelegung eines physikalischen Modells lassen sich dann Aussagen über physikalische Eigenschaften der Partikel treffen, wie z.B. Größe, Form oder Molekulargewicht.

Mit der DLS lassen sich die untersuchten physikalischen Eigenschaften sofort, d.h. unmittelbar nach oder während der Messung, bestimmen. Die Meßmethode ist zerstörungsfrei und kommt mit verhältnismäßig geringen Probenmengen aus.

Die mittels PKS meßbaren Phänomene entsprechen auf molekularer Ebene langsamen und langreichweitigen Effekten, so daß sich die PKS gut zur Untersuchung von makromolekularen Systemen eignet. Es lassen sich dynamische Eigenschaften wie Diffusionskonstanten (translationale und rotationale) von Makromolekülen bestimmen und daraus Größe und Form ableiten. Die Makromoleküle können sich dabei in verdünnten Lösungen (organisch oder wäßrig) oder Suspensionen befinden. Bei Erhöhung der Konzentration lassen sich Effekte zwischen den Makromolekülen beobachten. Es werden kolloidale Suspensionen und Gele untersucht. Man kann Sedimentations- oder Diffusionsvorgänge analysieren sowie Molekulargewichtbestimmungen durchführen. Einen Überblick zur DLS mit Makromolekülen bietet *K.S.Schmitz* [1]. Hier seien einige Beispiele genannt:

Anwendungsbereiche erschließen sich z.B. bei biologischen und biomedizinischen Fragestellungen. Biologische Makromoleküle sind gewöhnlich hinreichend groß, um auch bei geringen Konzentrationen ausreichende Streulichtintensitäten zu bewirken. Solche Makromoleküle sind oft in exakt definierten Molekulargewichten vorhanden, was eine genaue Größenbestimmung mittels DLS zuläßt. Zustandsänderungen durch thermische Instabilitäten oder die Neigung zur Aggregation in nicht-physiologischen Lösungen stellen oft ein experimentelles Problem bei der Untersuchung solcher Moleküle dar. Durch Nachbildung der realen Bedingungen lassen sich mittels DLS trotzdem solche Moleküle studieren, da die Meßmethode keine spezielle chemische Umgebung bedingt.

Es wurden z.B. mit DLS Proteine und die Proteinbildung unter verschiedenen Bedingungen studiert. Die Änderung äußerer Parameter (Temperatur, pH-Wert u.s.w) hat

oft Einfluß auf Größe und Form der Proteine und ist dann mittels DLS nachzuweisen. Einflüsse und Reproduzierbarkeit des Präparationsverfahrens lassen sich untersuchen und die Reinheit der Proteine überprüfen [3].

Messungen von Fibrinogen, dem eine wichtige Rolle bei der Blutgerinnung zukommt, zeigt Schwankungen des Diffusionskoeffizienten während des Bildungsprozesses, die mit der Umbildung von Untereinheiten des Proteins identifiziert werden [2].

Die Bindung von Proteinmonomeren untereinander dient einer Reihe von biologischen Aufgabenstellungen (z.B. Regulierung von Enzymaktivität, Aufbau elastischer Strukturen), so daß auch die Proteinaggregation mittels DLS untersucht wird.

Krystallin, ein Bestandteil der Augenlinse, hat die Eigenschaft, optisch transparente Lösungen zu bilden. Durch Proteine, die nicht Bestandteil der Augenlinse sind, wird die Neigung zur Aggregation von Krystallin und somit die Trübung verstärkt. Mit Gamma-Krystallin wurde dies unter Laborbedingungen (*in vitro*) unterbunden und es könnte dieselben Eigenschaften in lebenden Augenlinsen aufweisen [4]. Mittels DLS läßt sich so die Aggregation an lebenden Objekten (*in vivo*) studieren und mit Laborexperimenten vergleichen.

Mit DLS wurden Untersuchungen zur Antikörper-Antigen-Bildung gemacht, um neben Form und Größe solcher Komplexe Aussagen über die Dynamik des Bildungsprozesses treffen zu können.

Nukleinsäuren wie DNS und RNS bilden durch ihre Doppelhelixform sehr große Strukturen. In verschiedenen Lösungen unterscheiden sich diese Strukturen in Form und Größe. Diese Eigenschaften sind bei biologischen Fragestellungen von Bedeutung und lassen sich mit DLS studieren.

Es lassen sich Untersuchungen an lebenden Zellen und Viren durchführen, so wurde die Geschwindigkeit von Bakterien aus DLS-Messungen abgeleitet. Die Anwendung DLS führte mit anderen Techniken zu einem Strukturmodell einer Komponente des alfalfa mosaic Viruses [5].

Neben dem Einsatz der DLS zur Klärung einer Vielzahl von wissenschaftlichen Aufgabenstellungen sind auch praktische Anwendungsgebiete denkbar, die sich durch die schnelle berührungslose Bestimmung von Partikelgrößen ergeben. So sind Produktions- und Qualitätskontrollen möglich oder die Frühdiagnose von Trübungen der Augenlinse durch Alterung oder Diabetes [6]. Denkbar ist auch eine schnelle Messung des Blutglukosespiegels durch Größenbestimmung von Proteinen, deren Bildung von dem Glukosegehalt im Blut abhängig ist [7].

Mit der zunehmenden Leistungsfähigkeit von Rechenprozessoren, insbesondere von speziell für die Signalverarbeitung entwickelten Digitalen Signalprozessoren

(DSP), lassen sich kostengünstige Systeme zur Echtzeitverarbeitung der Daten realisieren. Somit war es möglich, eine leistungsfähige und flexibel einsetzbare Meßapparatur zur DLS zu entwickeln, die in den verschiedensten wissenschaftlichen Bereichen eingesetzt werden kann.

Aufgabe dieser Diplomarbeit war es, Programmlösungen für ein PKS-Meßgerät zu entwickeln, um Messungen in Echtzeit durchzuführen und auszuwerten. Kommerziell erhältliche Meßgeräte sind meist auf speziellen Schaltungen aufgebaut und auf darauf abgestimmten Auswerteprogrammen, welche die Funktionalität einschränken. Unter Verwendung eines frei programmierbaren Signalprozessors und eines nachgeschalteten Rechners zur Auswertung der Daten ist ein wesentlich flexibleres System vorhanden.

Mit den hier vorgestellten Programmlösungen wurden die prinzipiellen Leistungen eines solchen Systems ausgenutzt. Die gemessenen Daten werden bei laufender Messung visualisiert und ausgewertet. Die Messungen sind beliebig lange durchzuführen, um die Genauigkeit zu erhöhen oder extrem langsame Effekte zu studieren. Außerdem ist aufgrund der die kontinuierliche Datenaufnahme möglich, dynamische Effekte (Bsp. Proteinaggregationen, Kristallisationen) zu untersuchen.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Überblick

2.1.1 Historische Entwicklung der Lichtstreuung

Lange bevor Streulichtexperimente zur Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Materie genutzt wurden, waren Streulichtphänomene bekannt. Erste Hinweise lieferte *da Vinci* um 1500, der entdeckte, daß durch Materie gestreutes Sonnenlicht eine andere spektrale Zusammensetzung als ungestreutes Licht besitzt. *Arago* entdeckte 1811 eine vollständige Polarisation des Himmelslichts unter einem Betrachtungswinkel, der senkrecht zur Sonneneinstrahlung lag. Systematische Untersuchungen wurden von *Tyndall* um 1869 beschrieben. Er beobachtete, daß submikroskopische Schwebeteilchen in Flüssigkeiten zu einer Lichtstreuung führen können. Wird solch eine Flüssigkeit mit weißem Licht durchstrahlt, erscheint sie, von der Seite gesehen, blau. Er wies eine vollständige Polarisation des Streulichts unter einem senkrecht zum Lichteinfall liegendem Betrachtungswinkel nach. Die Erklärung für den *Tyndallschen* Versuch und die Blaufärbung des Himmels lieferte 1871 *Rayleigh* durch Beschreibung der Streupartikel als punktförmige Dipole (vgl. Kapitel 2.1.2).

1881 lieferte *Rayleigh* eine Theorie zur näherungsweise Beschreibung von Streupartikeln willkürliche Form und Größe mit einem Brechungsindex nahe eins, die er später (1910, 1914, 1918) zu einer vollständigen Theorie von kugelförmigen Streupartikeln ausbaute. Bei solchen nicht mehr als punktförmig idealisierten Partikeln werden feste Phasenbeziehungen von Streupunkten innerhalb eines Partikels angenommen, jeder Punkt aber als unabhängiger Dipoloszillator betrachtet. *Debye* lieferte 1915 Beiträge zu dieser Theorie, so z.B. erweiterte er sie auf nicht kugelförmige Streupartikel. *Gans* trug 1925 weiter zu dieser Theorie bei, so daß diese als *Rayleigh-Debye-Gans-Theorie* bezeichnet wird. *Mie* [8] legte 1908 für kugelförmige Streupartikel mit Brechungsindizes, die stark von eins abweichen, eine theoretische Lösung vor. Die *Rayleighsche* Theorie konnte die Streuintensitäten in kondensierten Medien nicht befriedigend erklären. Die Intensitäten waren kleiner, als durch die Theorie vorhergesagt (Die Abweichung wurde später der destruktiven Interferenz von Wellenpaketen unterschiedlicher Partikel zugeschrieben). Wenn die Streupartikel genügend nah sind, werden die induzierten elektromagnetischen Felder durch die wechselseitigen Beeinflussungen der Partikel komplex. Eine theoretische Behandlung des Streuprozesses birgt enorme Schwierigkeiten.

Einstein und *Smoluchowski* entwickelten daraufhin 1908 und 1910 die *Schwankungstheorie der Lichtstreuung* für kondensierte Medien [9]. Sie umgingen die o.a.

Probleme, indem sie thermische Fluktuationen und somit Konzentrations- und Dichteschwankungen in Flüssigkeiten als Ausgangspunkt zur Ableitung der Streuintensitäten verwendeten. Diese Theorie ging von makroskopischen Eigenschaften des Streumediums aus, ohne Annahmen des genauen molekularen Aufbaus der Streupartikel vorzusetzen.

Aus der *Rayleigh-Debye-Gans-Theorie* wurde 1940 von *Debye* und *Zimm* [10] ein Verfahren abgeleitet, um Größe, Gewicht, Form und Art der Wechselwirkung von in Flüssigkeit gelösten Makromolekülen zu untersuchen. All diese Methoden berücksichtigten nur die Intensität des gestreuten Lichts. Die Behandlung der Frequenzverteilung von Streulicht geht auf *Brillouin* [11] zurück, der 1922 zwei zusätzliche Linien neben der zentralen unverschobenen Linie (der *Rayleigh-Linie*) im Spektrum des gestreuten Lichts vorhersagte. Dieses *Brillouin-Douplet* entsteht durch Streuung des Lichts an akustischen Wellen, die in einem Kristall oder in Flüssigkeiten aufgrund thermischer Bewegung der Gitterbausteine bzw. Flüssigkeitsmoleküle entstehen.

Mit der Entwicklung des Lasers 1960 wurde es möglich, die Frequenzverteilungen im Streulicht zu untersuchen. *Pecora* [12] zeigte 1964, daß die Frequenzverteilung von Licht, das an in Flüssigkeit gelösten Makromolekülen gestreut wird, dazu benutzt werden kann, einen Diffusionskoeffizienten der Makromoleküle zu bestimmen. Damit lassen sich physikalische Eigenschaften der Makromoleküle untersuchen. Die Frequenzverteilungen sind so schmal, daß Monochromatoren keine genügende Auflösung bieten, um damit das Streulicht zu untersuchen. *Cummins*, *Knable* und *Yeh* benutzten deshalb 1964 optische Mischverfahren (*optical mixing methods*), um die Frequenzverschiebung der *Rayleigh-Linie* zu vermessen.

Die Untersuchung der Frequenzverteilung des Streulichtes kann ebenfalls durch die Bestimmung einer Korrelationsfunktion erfolgen. Dies wurde 1930 mit dem *Wiener-Khintchinischen Theorem* [13] begründet, daß eine Beziehung zwischen Frequenz- und der Zeitreihenanalyse herstellte. *Jakeman*, *Cummins* und *Pike* [14] nutzten dies und werteten 1970 Streulichtexperimente durch Messen von Korrelationsfunktionen aus. Die zunehmende Leistungsfähigkeit von Rechenanlagen bedingte schließlich eine Ablösung von Spektrumanalysatoren durch Autokorrelatoren.

Die Methoden, um die Dynamik von submikroskopisch kleinen Partikeln mit Hilfe von Laserlicht zu untersuchen, wird als Dynamische Lichtstreuung (DLS) bezeichnet. Aufgrund der Erfolge bei der Bestimmung des molekularen Gewichts und Größe von Makromolekülen hat die DLS in der Mitte der 70er Jahre breite Anerkennung gefunden. In den darauffolgenden Jahren begann man eine Vielzahl von Systemen zu untersuchen. Einher gingen Verbesserungen der Meßapparatur, der Auswertemethoden und der theoretischen Modelle, welche die untersuchten Systeme beschrieben.

2.1.2 Rayleighsche Streuung

Nach der Vorstellung von *Rayleigh* bewirkt das elektromagnetische Feld eine oszillierende Verschiebung der positiv und negativ geladenen Ladungen in den Molekülen. Die Frequenz dieser Oszillation entspricht dabei der des eingestrahlten Lichts. Die emittierte Strahlung der Moleküle läßt sich mit der Strahlung von *Hertzschen* Dipolen erklären. Mit der Polarisierbarkeit α , welche die Größe der Verschiebung von positiven und negativen Ladungen in einem Molekül bei einem äußeren elektrischen Feld \mathbf{E} beschreibt, fand *Rayleigh* für das Verhältnis der Intensitäten von gestreutem und ungestreutem Licht:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{E}_s &\propto \alpha \mathbf{E}_{inc} \\ I_s &\propto \langle \mathbf{E}_s^* \mathbf{E}_s \rangle \\ I_{inc} &\propto \langle \mathbf{E}_{inc}^* \mathbf{E}_{inc} \rangle \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{I_s}{I_{inc}} \propto \alpha^2 \quad \text{mit} \quad \begin{cases} I_s & \text{Intensität des Streulichts} \\ I_{inc} & \text{Intensität des ungestreuten Lichts} \end{cases} \quad (2.1.1)$$

Bezeichnet man mit $R = |\mathbf{r}|$ den Abstand zwischen dem streuenden Molekül und dem Beobachtungspunkt, folgt für die Intensität eine Abnahme proportional zu R^{-2} , da die Energieabstrahlung eines Dipols in der Fernfeldnäherung proportional zum Raumwinkel ist:

$$\frac{I_s}{I_{inc}} \propto \frac{\alpha^2}{R^2} \quad (2.1.2)$$

Das Verhältnis der Intensitäten in (2.1.2) hängt außerdem von den Brechungsindizes (n_1, n_2) der Streupartikel und des umgebenden Mediums, sowie von der Wellenlänge λ des ungestreuten Lichts und des Streuwinkels θ ab:

$$\frac{I_s}{I_{inc}} = f(n_1, n_2, \lambda, \theta) \frac{\alpha^2}{R^2} \quad (2.1.3)$$

Das Verhältnis der Intensitäten in (2.1.2) ist dimensionslos. Die Polarisation α ist proportional zum Volumen des streuenden Teilchens. α^2 hat also die Dimension [Länge⁶]. Da R^2 die Dimension [Länge²] besitzt, muß die Funktion $f(n_1, n_2, \lambda, \theta)$ in (2.1.3) die Dimension [Länge⁴] besitzen und deshalb proportional zu λ^{-4} sein:

$$\frac{I_s}{I_{inc}} = \tilde{f}(n_1, n_2, \theta) \frac{1}{\lambda^4} \frac{\alpha^2}{R^2} \quad (2.1.4)$$

Langwelliges Licht wird also weniger stark gestreut, als kurzwelliges Licht. Aus dem Spektrum des Sonnenlichts streuen somit die blauen Anteile stärker als die roten Anteile. Daher wird die Farbe des Himmels blau wahrgenommen. Auch kann so die rötliche Färbung von Sonnenuntergängen verstanden werden. Hier wurden die blauen Anteile aus dem Sonnenlicht herausgestreut, der Betrachter sieht ein Spektrum mit überwiegendem rötlichen Anteil.

Die obere Abbildung 2.1 veranschaulicht die Polarisation des gestreuten Lichts. Unpolarisiertes Sonnenlicht trifft in der Atmosphäre auf sphärische Moleküle. Es werden dabei Dipolschwingungen in der Ebene senkrecht zur Sonneneinstrahlung induziert. Skizziert man alle Amplituden und Richtungen dieser induzierten Schwingungen, ergibt sich eine kreisförmige Fläche. Die Projektion dieser Fläche ist im allgemeinen ellipsenförmig (Beobachtungspunkt P_1). Senkrecht zur Einfallsrichtung des ungestreuten Lichts reduziert sich die Projektion zu einer Linie (Beobachtungspunkt P_2). Dies erklärt die Polarisation des Himmelslichts bei Betrachtung senkrecht zur Sonneneinstrahlung.

Nicht nur die Polarisation ist vom Betrachtungswinkel abhängig, sondern auch die

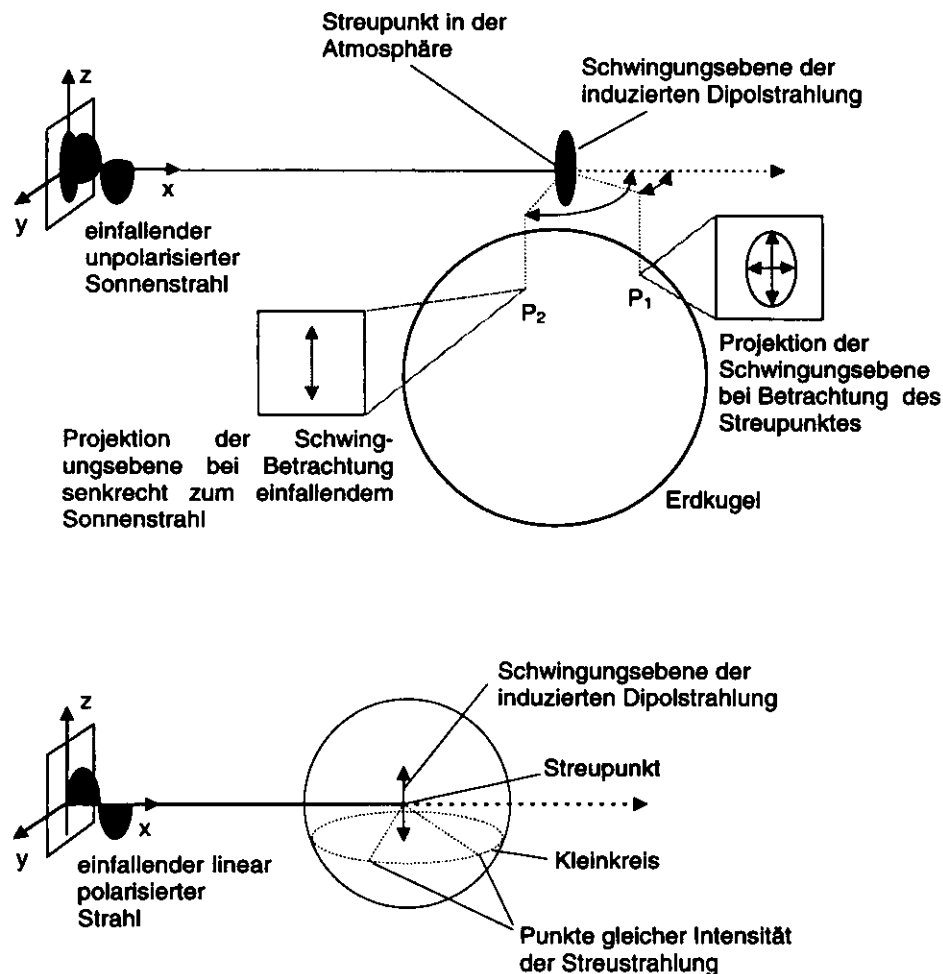


Abbildung 2.1 oben: Skizzierung der Polarisation bei der Streuung von Himmelslicht: Unpolarisiertes Sonnenlicht trifft in der Atmosphäre auf sphärische Moleküle, die als homogen und isotrop vorausgesetzt werden. Es wird eine Dipolstrahlung mit Polarisationsrichtung in der y,z -Ebene induziert. Die Projektion der Schwingungsebene des elektrischen Feldvektors bei Betrachtung des Streupunktes im Punkt P_1 ist elliptisch polarisiert. Bei Betrachtung des Streupunktes unter einem senkrecht zur Einstrahlrichtung liegendem Beobachtungspunkt P_2 reduziert sich die Projektion der Schwingungsebene auf eine Linie. Das Himmelslicht ist deshalb bei Betrachtung senkrecht zur Sonneneinstrahlung linear polarisiert.

unten: Trifft linear polarisiertes Licht auf sphärische Moleküle, reduziert sich die Dipolschwingung auf eine einzige Richtung. In diesem Falle ist die Intensität der Streustrahlung aller Punkte auf einem Kleinkreis senkrecht zur Schwingungsrichtung gleich.

Intensität der Streustrahlung. Diese Intensität wird i.a. durch die winkelabhängige Intensität der Dipolstrahlung bestimmt. Um diese Winkelabhängigkeit der Intensität zu eliminieren, benutzt man bei Photokorrelationsexperimenten linear polarisiertes Licht. Die induzierte Dipolschwingung reduziert sich dann auf eine einzige Richtung, so daß keine Winkelabhängigkeit der Intensität um diese Richtungsachse auftritt. In der unteren Abb. 2.1 ist dies für in z-Richtung polarisiertes Licht veranschaulicht.

2.1.3 Dynamische Lichtstreuung

Unter Lichtstreuung (LS) versteht man die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit den atomaren Strukturen eines Streumediums. Streupartikel verursachen optische Inhomogenitäten, die Anlaß zu einer Streustrahlung geben. Bei einer Partikelgröße d und einer Wellenlänge λ des einfallenden Lichtstrahls überwiegt in einem Bereich $d/\lambda \ll 1$ Dipolstrahlung. Wird als primärer Lichtstrahl kohärentes Laserlicht benutzt, wird dies als kohärent elastische Lichtstreuung bezeichnet.

In Flüssigkeit gelöste Streupartikel führen thermisch bedingte Bewegungen (Brownsche Molekularbewegung) aus, die eine Verbreiterung des Primärstrahlspektrums im Streulicht verursachen (*Doppler-Effekt*). Da das Frequenzspektrum von Laserlicht linienartig ist, findet sich diese Verbreiterung in dem Spektrum des Streulichts direkt wieder.

Durch einen geeigneten Meßaufbau läßt sich das Spektrum des Streulichts durch Berechnung der Autokorrelationsfunktion (AKF) aus den statistischen Intensitätsfluktuationen des Streulichts bestimmen. Aus der Form dieser AKF läßt sich eine Diffusionskonstante bestimmen, welche die Dynamik der Streupartikel in der Flüssigkeit charakterisiert.

Mit der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) wird der Bereich der Lichtstreuung bezeichnet, der durch Messung der Frequenzverschiebung aufgrund thermischer Bewegung der Streupartikel. Information über die Dynamik von Streupartikeln ermöglicht.

Photokorrelationsspektroskopie (PKS) bezeichnet das Verfahren der digitalen Berechnung der AKF aus den Zählraten von Photoimpulsen, im Gegensatz zu früher gebräuchlichen analog realisierten Autokorrelatoren.

2.2 Korrelations- und Autokorrelationsfunktionen

Korrelationsfunktionen werden zum Charakterisieren dynamischer Systemen genutzt. Sie bieten ein sinnvolles Konzept bei der Beschreibung von Rauschen und stochastischen Prozessen. In den letzten Jahren wurden sie erfolgreich in vielen Bereichen der statistischen Physik und Spektroskopie eingesetzt. Dieser Abschnitt stellt die grundlegenden Definitionen und Eigenschaften der Korrelations- und Autokorrelationsfunktion vor.

2.2.1 Definition und Eigenschaften

Um Prozesse zu beschreiben, die zufälligen Fluktuationen unterliegen, ist eine Definition von Größen wünschenswert, die unabhängig von dem momentanen Wert einer Meßgröße sind. Man definiert hierfür das Moment einer Verteilung $\langle x^n \rangle$, welches den Prozeß charakterisiert. Das erste Moment ist der Mittelwert eines stochastischen Prozesses $x(t)$ und wird definiert durch:

$$\langle x \rangle = \overline{x(t)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} x(t) dt \quad (2.2.1)$$

Das n-te Moment eines stochastischen Prozesses ist gegeben durch:

$$\langle x^n \rangle = \overline{x(t)^n} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} x(t)^n dt \quad (2.2.2)$$

Bei einer realen Messung entspricht t_0 dem Zeitpunkt des Meßbeginns und T der gesamten Meßzeit. Ein Prozeß, bei dem der Mittelwert in (2.2.1) unabhängig von dem Zeitpunkt t_0 ist, heißt stationär. Solche Prozesse werden im folgenden vorausgesetzt.

Die Mittelwertbildung nach (2.2.1) macht nur dann Sinn, wenn die Meßzeit T groß ist im Vergleich zu der Zeit, in der die Größe $x(t)$ fluktuiert. Wenn man die Zeitachse in Intervalle Δt einteilt, in denen $x(t)$ nur wenig variiert, erhält man:

$$\langle x \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t) dt \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_j \quad (2.2.3)$$

Bei theoretischen Betrachtungen von physikalischen Systemen wird der Erwartungswert $\langle x(t) \rangle$ als Ensemblemittelwert über Flächen konstanter Energie im Phasenraum definiert. Die Ergodenhypothese setzt diesen Wert mit der zeitlichen Mittelwertbildung nach (2.2.1) in Beziehung: Die Bahnkurve eines Systems durchläuft jeden Punkt der Fläche E , so daß der Ensemblemittelwert (Integration über den Phasenraum) durch den zeitlichen Mittelwert (Integration entlang der Trajektorie) ersetzt werden kann.

Die Korrelationsfunktion zweier stochastischer Signale $x(t)$ und $y(t)$ ist definiert:

$$C(\tau) = \langle x(t)y(t-\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t)y(t-\tau) dt \quad (2.2.4)$$

Als Autokorrelationsfunktion (AKF) wird die Korrelation eines Signals mit sich selbst definiert:

$$C(\tau) = \langle x(t)x(t-\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t)x(t-\tau) dt \quad (2.2.5)$$

Aus (2.2.5) ergibt sich unmittelbar

$$C(\tau) = C(-\tau) \quad (2.2.6)$$

und mit

$$0 \leq (x(t) - x(t-\tau))^2 = x^2(t) - 2x(t)x(t-\tau) + x^2(t-\tau) \quad (2.2.7)$$

$$(x(t)x(t-\tau)) \leq \frac{1}{2}(x(t)^2 + x(t-\tau)^2) \Rightarrow \langle x(t)x(t-\tau) \rangle \leq \langle x^2(t) \rangle \quad (2.2.8)$$

$$\Rightarrow C(\tau) \leq C(0) = \langle x^2 \rangle \quad (2.2.9)$$

Die AKF ist eine gerade Funktion. Deshalb genügt es, sich auf $\tau \geq 0$ zu beschränken. Im Punkt $\tau = 0$ wird ein Maximum erreicht. Falls $x(t) \geq 0$ für alle t gilt, ist auch die AKF immer positiv. Für große Werte von τ wird die statistische Abhängigkeit immer kleiner, so daß die AKF sich für $\tau \rightarrow \infty$ asymptotisch dem Wert $\langle x \rangle^2$ nähert. Dieser Wert wird Grundlinie (Baseline) genannt.

Abb. 2.2 zeigt eine Meßgröße $X(t)$, die um einen Mittelwert $\langle X \rangle$ schwankt. Um die AKF nach (2.2.3) zu berechnen, muß die Meßgröße zu äquidistanten Zeitpunkten vorliegen.

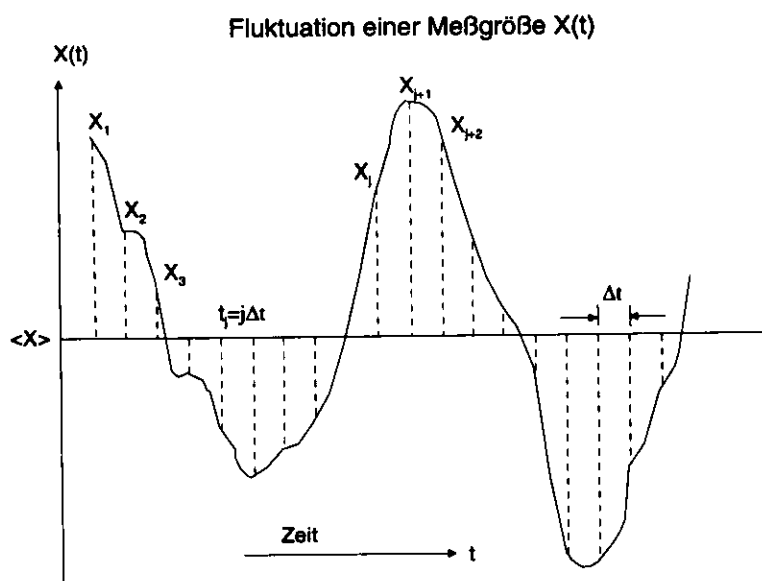


Abbildung 2.2 Eine Meßgröße $X(t)$ fluktuiert um einen Mittelwert $\langle X \rangle$. Um die AKF näherungsweise berechnen zu können, muß die Meßgröße $X(t)$ zu äquidistanten Zeitpunkten t_j gemessen werden, zwischen denen sie nur wenig variiert.

Autokorrelationsfunktion $C(\tau)$

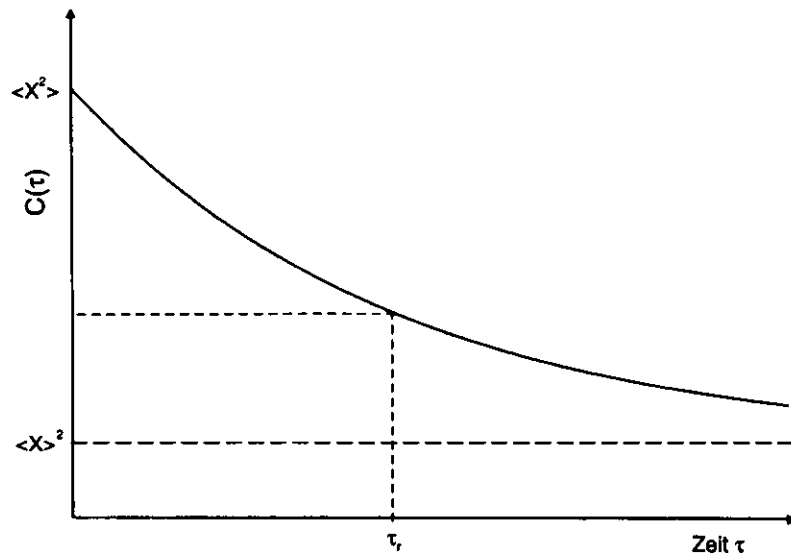


Abbildung 2.3 Die AKF einer fluktuierenden Größe $X(t)$. Bei realen Messungen findet oft ein Verlauf statt, der durch eine Funktion der Form $C(\tau) = \exp(-\tau/\tau_r) + K$ beschrieben werden kann. Der Wert $C(0) = \langle X^2 \rangle$ stellt für alle τ eine obere Schranke der AKF dar. Für $\tau \rightarrow \infty$ nähert sich die AKF asymptotisch $\langle X \rangle^2$. Für $0 < \tau < \infty$ kann die AKF auch kleinere Werte als $\langle X \rangle^2$ annehmen und bei negativen Meßwerten kann sie negativ werden.

In Abb. 2.3 ist die AKF $C(\tau)$ einer Meßgröße $X(t)$ dargestellt. Die Größe $C(0) = \langle X^2 \rangle$ stellt für alle τ eine obere Schranke dar. Bei realen Systemen wird für $\tau \rightarrow \infty$ der Autokorrelationswert $C(\tau \rightarrow \infty)$ das Quadrat des Mittelwerts ergeben. Der Verlauf $\exp(-\tau/\tau_r) + \langle X \rangle^2$ ist typisch für Experimente in der PKS. Die AKF kann für $\tau > 0$ auch kleinere Werte als $\langle X \rangle^2$ annehmen, bei negativen Meßwerten kann auch die AKF negative Werte annehmen.

2.2.2 Normierungen

Wenn nicht der absolute Wert der AKF von Interesse ist, sondern nur die Form, ist es sinnvoll, eine normalisierte AKF zu definieren:

$$G(\tau) = \frac{C(\tau)}{\langle X \rangle^2} \quad (2.2.12)$$

Mit $G(\tau) = 1 + g(\tau)$ folgt:

$$g(\tau) = \frac{C(\tau) - \langle X \rangle^2}{\langle X \rangle^2} \quad (2.2.13)$$

Die Funktion $g(\tau)$ ist bei $\tau = 0$ proportional zur Varianz des Signals $x(t)$:

$$g(0) = \frac{C(0) - \langle x \rangle^2}{\langle x \rangle^2} = \frac{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}{\langle x \rangle^2} = \frac{\text{Var}(x(t))}{\langle x \rangle^2} \quad (2.2.14)$$

Für große Werte von τ nähert sich $g(\tau)$ asymptotisch dem Wert Null. Die Funktion $G(\tau) = 1 + g(\tau)$ wird häufig in der Photokorrelationsspektroskopie verwendet und soll auch hier zur Normierung von Meßergebnissen benutzt werden.

2.2.3 Beispiele von Autokorrelationsfunktionen

Um die Bedeutung der AKF zu veranschaulichen, seien zwei Beispiele angeführt:

2.2.3.1 Diskretes weißes Rauschen

Als erstes sei das Eingangssignal ein diskretes weißes Rauschen. Hierbei sind die x_i zufällig verteilt mit einem Mittelwert μ und einer Varianz σ^2 . Mit $\mu = \langle x \rangle$ und $\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ ergibt sich:

$$C(\tau) = \begin{cases} \mu^2 + \sigma^2 & \text{für } \tau = 0 \\ \mu^2 & \text{für } \tau > 0 \end{cases} \quad (2.2.15)$$

Der Abstand zwischen $C(0)$ und $C(\tau)$ mit $\tau > 0$ entspricht gerade der Varianz des Rauschens. Da das Eingangssignal zufällig ist, ist die AKF für Zeiten, die ungleich Null sind, konstant, d.h. es ist keine Korrelation vorhanden.

Abb. 2.4 zeigt ein weißes Rauschen, das zu äquidistanten Zeitpunkten t_0, t_1, t_2, \dots zufällige ganzzahlige Werte annimmt. Der Abstand der Zeitpunkte beträgt $\Delta t = 10^{-6}$ sec. Diese Zeitdauer entspricht den Abständen, in denen die AKF in Abb. 2.4 unterschiedliche Werte annimmt. Abschnitte in denen die AKF konstant ist, werden als Kanäle bezeichnet. Wäre das Signal $x(t)$ in Abb. 2.4 das Meßergebnis einer Größe $X(t)$, die zu jedem Zeitpunkt t einen zufälligen Wert annimmt, ist unmittelbar einsichtig, daß die AKF in Abb. 2.4 sich umso besser der AKF (2.2.15) nähert, je kleiner die Zeitdauer Δt der Meßintervalle ist. Eine hohe zeitliche Auflösung bei einer Messung bedeutet also eine geringe Kanalbreite, bzw. eine hohe Auflösung der AKF.

2.2.3.2 Zufällige exponentielle Relaxationen

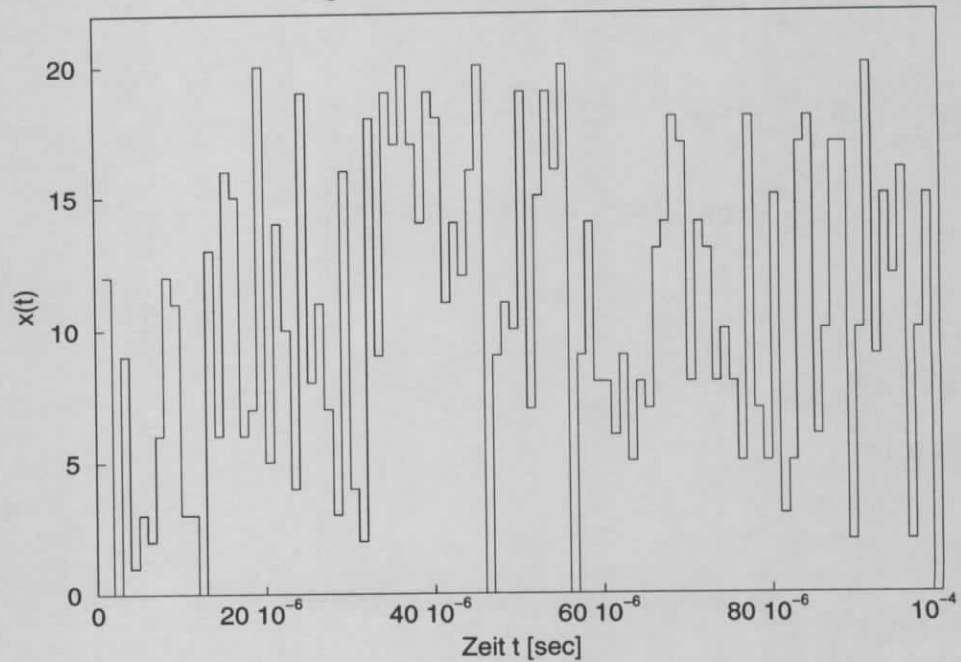
Das zweite Beispiel ist ein einfaches Modell eines Relaxationsprozesses. Hier ist $x(t)$ eine Summe über zufällig stattfindende exponentielle Relaxationen, die aber in dem gesamten betrachteten Zeitintervall einen mittleren Abstand T haben.

Mit den Zeitpunkten $t_m = t_1, t_2, t_3, \dots, t_M$ schreibt sich das Eingangssignal:

$$x(t) = \mu \sum_m \exp(-\Gamma(t - t_m)) \Theta(t - t_m) \quad \text{mit } \Theta(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ 1 & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \quad (2.2.16)$$

Weißes Rauschen

Signal: Weißes Rauschen, $\langle x \rangle = 10$



AKF von weißem Rauschen

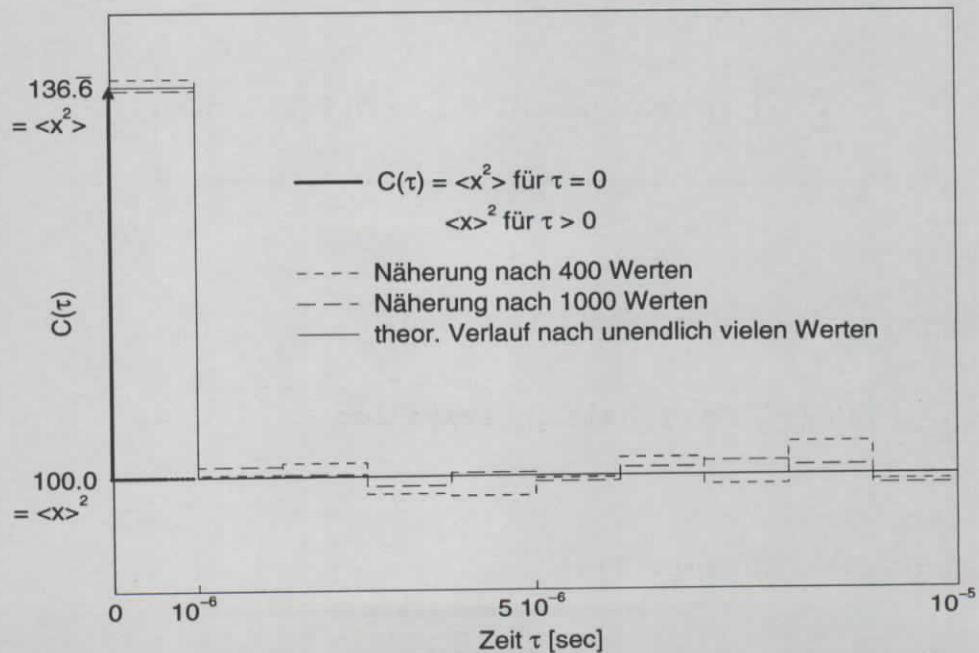


Abbildung 2.4 AKF einer zufälligen Zahlenfolge $x(t_i)$ mit $x \in [0, 1, 2, \dots, 19, 20]$ (weißes Rauschen). Bei näherungsweise Berechnung der AKF mit einer endlichen Zahlenfolge treten Schwankungen um den Wert $\langle x^2 \rangle$ für Zeiten $\tau > 10^{-6}$ auf. Die zeitliche Auflösung wurde in einer für Photokorrelationsexperimente vergleichbaren Größenordnung gewählt (10^{-6} sec). Der Verlauf der AKF für den Fall, daß die Zahlenfolge $x(t_i)$ in einem beliebig kleinem Zeitintervall schwankt, ist durch einen Pfeil skizziert.

Einsetzen von (2.2.16) in (2.2.5) ergibt:

$$C(\tau) = \langle x(t)x(t-\tau) \rangle = \langle x(t)x(t+\tau) \rangle \Leftrightarrow$$

$$C(\tau) = \lim_{\Delta \rightarrow \infty} \frac{\mu^2}{2\Delta} \int_{-\Delta}^{\Delta} dt \left(\sum_m \exp(-\Gamma(t-t_m)) \Theta(t-t_m) \right) * \left(\sum_{m'} \exp(-\Gamma(t-t_{m'}+\tau)) \Theta(t-t_{m'}+\tau) \right) \quad (2.2.17)$$

Mit

$$\Theta(t_1) * \Theta(t_2) = \Theta(t_2) \quad \text{für } t_1 < t_2 \quad (2.2.18)$$

folgt für (2.2.17):

$$C(\tau) = \lim_{\Delta \rightarrow \infty} \frac{\mu^2}{2\Delta} \left[\underbrace{\sum_{m=m'} \int_{-\Delta}^{\Delta} dt \exp(-2\Gamma(t-t_m)) \Theta(t-t_m) \exp(-\Gamma\tau)}_A + \underbrace{\sum_{\substack{m \neq m' \\ t_m > t_{m'} - \tau}} \int_{-\Delta}^{\Delta} dt \exp(-\Gamma(2t - (t_m + t_{m'} + \tau))) \Theta(t-t_m)}_B + \underbrace{\sum_{\substack{m \neq m' \\ t_m < t_{m'} - \tau}} \int_{-\Delta}^{\Delta} dt \exp(-\Gamma(2t - (t_m + t_{m'} + \tau))) \Theta(t-t_{m'} + \tau)}_C \right] \quad (2.2.19)$$

Durchführung der Integration ergibt für A, B und C:

$$A = \lim_{\Delta \rightarrow \infty} \sum_m \int_{-\Delta}^{\Delta} dt \exp(-2\Gamma(t-t_m)) \Theta(t-t_m) \exp(-\Gamma\tau) \Leftrightarrow$$

$$A = \left(\sum_m \right) \int_0^{\infty} d\tilde{t} \exp(-\Gamma(2\tilde{t})) \exp(-\Gamma\tau) \Leftrightarrow$$

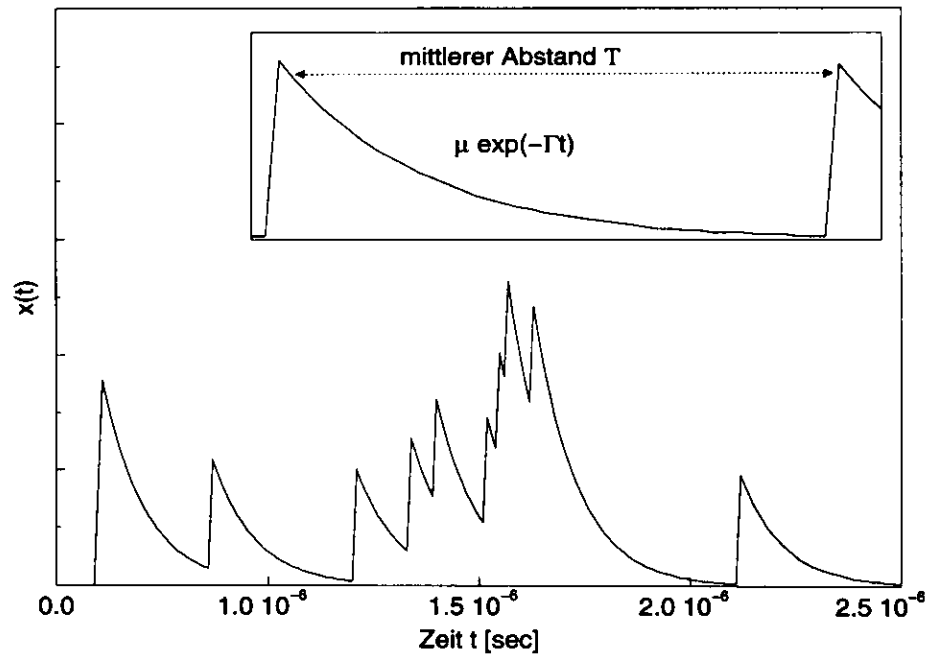
(2.2.20)

$$A = M \frac{1}{2\Gamma} \exp(-\Gamma\tau) \Leftrightarrow$$

$$A = \frac{2\Delta}{T} \frac{\exp(-\Gamma\tau)}{2\Gamma} \quad \text{mit } \sum_m = M \text{ und } T = \frac{2\Delta}{M}$$

Exponentielle Relaxationen

Signal: Zufällige exponentielle Relaxationen



AKF von zufälligen exp. Relaxationen

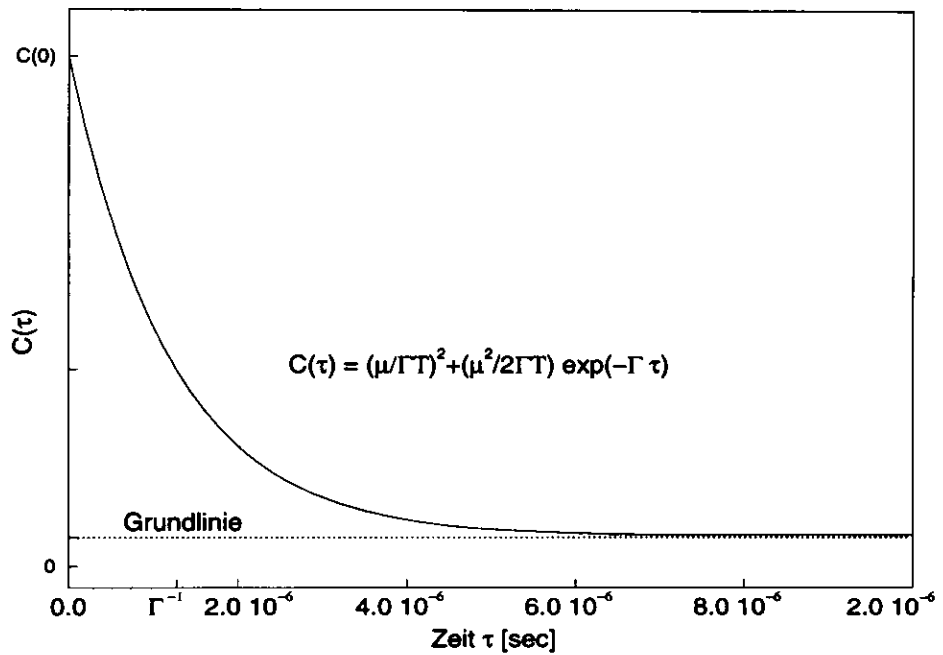


Abbildung 2.5 AKF von zufällig stattfindenden Relaxationsprozessen. Die AKF nimmt exponentiell mit derselben Abklingkonstanten Γ ab wie in den Relaxationsprozessen.

$$B = \sum_{\substack{m \neq m' \\ t_m > t_{m'} - \tau}} \int_{t_m}^{\infty} dt \exp(-2\Gamma t) \exp(-\Gamma(\tau - t_m + t_{m'})) = \sum_{\substack{m \neq m' \\ t_m > t_{m'} - \tau}} \frac{\exp(-\Gamma(t_m - (t_{m'} + \tau)))}{2\Gamma} \quad (2.2.21)$$

$$C = \sum_{\substack{m \neq m' \\ t_m < t_{m'} - \tau}} \int_{t_{m'} - \tau}^{\infty} dt \exp(-2\Gamma t) \exp(-\Gamma(\tau - t_m + t_{m'})) = \sum_{\substack{m \neq m' \\ t_m < t_{m'} - \tau}} \frac{\exp(-\Gamma((t_{m'} + \tau) - t_m))}{2\Gamma}$$

Zur weiteren Auswertung von B und C wird zuerst der Fall $\tau = 0$ betrachtet. Für B wird über folgende Zeitdifferenzen summiert:

$$\{t_m - t_{m'}\}_{\substack{m \neq m' \\ t_m > t_{m'}}} = \left\{ \begin{array}{cccc} t_2 - t_1 & t_3 - t_1 & t_4 - t_1 & \dots & t_M - t_1 \\ t_3 - t_2 & t_4 - t_2 & t_5 - t_2 & & \\ t_4 - t_3 & t_5 - t_3 & \vdots & & \\ \vdots & \vdots & t_M - t_{M-3} & & \\ \vdots & t_M - t_{M-2} & & & \\ t_M - t_{M-1} & & & & \end{array} \right\} \quad (2.2.22)$$

Diese Differenzen haben einen mittleren Abstand $\Delta \tilde{t} = T/M$ und laufen von 0 bis $M \cdot T$. Bei zufälligen Zeitpunkten t_m , die im Mittel den Abstand T haben, läßt sich die Summation vereinfachen:

$$B \cong \sum_{i=0}^{M^2} \frac{M \Delta \tilde{t}_i \exp(-\Gamma \tilde{t}_i)}{T \cdot 2\Gamma} \quad \text{mit} \quad \Delta \tilde{t}_i = \frac{T}{M} \quad \lim_{M \rightarrow \infty} \Rightarrow$$

$$B = \frac{M}{T} \int_0^{\infty} d\tilde{t} \frac{\exp(-\Gamma \tilde{t})}{2\Gamma} = \frac{M}{T} \frac{1}{2\Gamma^2} = \frac{1}{2} \frac{2\Delta}{T^2 \Gamma^2} \quad (2.2.23)$$

In C wird über dieselben Differenzen wie in (2.2.22) summiert, so daß $C = B$ gilt. Für Zeiten größer Null zerlegt man τ in zwei Anteile: $\tau = n \cdot T + \Delta \tau$ mit $n \in \mathbb{N}$. Nach Neuordnung der Indizes in (2.2.22) kann man zeigen, daß zu jeder Differenz in (2.2.22) ein Anteil $\Delta \tau$ mit $0 \leq \Delta \tau \leq \Delta \tilde{t}$ addiert wird, der bei der Limesbildung in (2.2.23) verschwindet. Somit ergibt sich für die AKF:

$$C(\tau) = \lim_{\Delta \rightarrow \infty} \frac{\mu^2}{2\Delta} [A + B + C] = \lim_{\Delta \rightarrow \infty} \frac{\mu^2}{2\Delta} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2\Delta}{T^2 \Gamma^2} + \frac{2\Delta}{T^2 \Gamma^2} \right) + \frac{2\Delta}{2\Gamma T} \exp(-\Gamma \tau) \right] \Leftrightarrow \quad (2.2.24)$$

$$C(\tau) = \frac{\mu^2}{(\Gamma T)^2} + \frac{\mu^2}{2\Gamma T} \exp(-\Gamma \tau) \quad (2.2.25)$$

Abb. 2.5 zeigt exponentielle Relaxationen und die dazugehörige AKF. Da bei diesem Signal die AKF einem exponentiellen Abklingen mit der gleichen Konstante Γ entspricht, lassen sich durch Berechnung der AKF Eigenschaften des ursprünglichen Signals zurückgewinnen.

2.3 Streuung durch Polarisationsfluktuationen

Dieser Abschnitt zeigt den grundlegenden Zusammenhang zwischen gestreutem Licht und lokalen Fluktuationen der Polarisierung innerhalb einer Streuprobe. Da solche Fluktuationen lokalen Inhomogenitäten der Streuprobe entsprechen, werden Eigenschaften der Streuprobe zu dem nachgewiesenen Streulicht in Beziehung

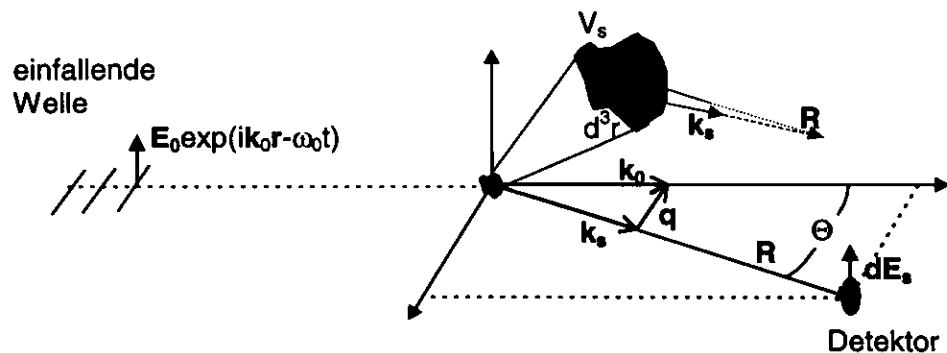


Abbildung 2.6 Bezeichnungen und Geometrie bei der Ableitung der Streuung durch Fluktuation der Polarisierbarkeit: Eine einfallende linear polarisierte Welle trifft auf ein Streuvolumen V_s . Unter einem Winkel Θ trifft gestreutes Licht auf einen Detektor, dessen Intensität proportional zur Fluktuation der Polarisierbarkeit des Streumediums ist.

Für den Betrag des Streuvektors q gilt: $q \cong 2 k_0 \sin \frac{\Theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}$

gesetzt. In Abb. 2.6 ist der Aufbau eines Streulichtexperiments schematisch dargestellt. Von einem Laser, der als Lichtquelle dient, wird ein Streuvolumen V_s beleuchtet und unter dem Streuwinkel Θ nachgewiesen. Der Nullpunkt des Laborsystems befindet sich im Streuvolumen, der Detektor am Punkt R . Das Streumedium soll nicht magnetisch und nicht absorbierend sein. Es wird davon ausgegangen, daß keine inneren Energiezustände im Streumedium angeregt werden (z.B. Rotations- und Vibrationsniveaus).

Das elektrische Feld des einfallenden Lichts wird durch eine ebene, linear polarisierte Welle beschrieben:

$$E_0(\mathbf{r}, t) = E_0 \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - i\omega_0 t) \quad (2.3.1)$$

k_0 ist die Wellenzahl, ω_0 die Frequenz und $|E_0|$ die Amplitude der einfallenden Welle. Die Wechselwirkung eines äußeren elektrischen Feldes mit Materie wird bei elastischer Streuung durch eine zeit- und ortsabhängige Polarisierung $P(\mathbf{r}, t)$ beschrieben. Diese Polarisierung ist abhängig von der Amplitude des äußeren Feldes und von der Art der Deformation der lokalen Ladungsverteilung in dem Streumedium. Diese Deformation wird durch die Polarisierbarkeit $\underline{\alpha}(\mathbf{r}, t)$ charakterisiert. Da die Polarisierung im allgemeinen nicht in Richtung des äußeren Feldes verlaufen muß, ist $\underline{\alpha}(\mathbf{r}, t)$ ein Tensor zweiter Stufe:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \underline{\alpha}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad \text{mit} \quad \underline{\alpha}(\mathbf{r}, t) = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} \quad (2.3.2)$$

Das von einem Volumenelement d^3r mit einer Polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ am Punkt \mathbf{R} nachgewiesene Feld ist gegeben durch:

$$d\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) = \frac{n_0^2}{c^2} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t') d^3r \quad \text{mit} \quad t' = t - \frac{|\mathbf{R} - \mathbf{r}| n_0}{c} \quad (2.3.3)$$

n_0 ist der Brechungsindex des das Streuvolumen V_s umgebenden Mediums. Die retardierte Zeit t' ergibt sich aus der Strecke $|\mathbf{R} - \mathbf{r}|$, die das Licht vom Volumenelement d^3r zum Detektor benötigt.

Variiert die Polarisierbarkeit $\underline{\alpha}(\mathbf{r}, t)$ im Vergleich zu ω_0 nur langsam mit der Zeit, läßt sich (2.3.3) mit (2.3.2) und (2.3.1) weiter auswerten:

$$d\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) = \frac{n_0^2}{c^2} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\underline{\alpha}(\mathbf{r}, t') \cdot \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - i\omega_0 t')] d^3r \quad (2.3.4)$$

$$d\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) \cong -\frac{\omega_0^2 n_0^2}{c^2} \frac{1}{R} \underline{\alpha}(\mathbf{r}, t') \cdot \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - i\omega_0 t') d^3r \quad (2.3.5)$$

Integration über das Streuvolumen V_s ergibt:

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) = \int_{V_s} d\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) = -\frac{\omega_0^2 n_0^2}{c^2} \frac{1}{R} \int_{V_s} \underline{\alpha}(\mathbf{r}, t') \cdot \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - i\omega_0 t') d^3r \quad (2.3.6)$$

Um (2.3.6) weiter auszuwerten, wird die Polarisierbarkeit des Streumediums als isotrop angenommen, d.h. die Polarisation zeigt in Richtung des äußeren Feldes. Wird die Richtung von \mathbf{E}_0 entlang der x-Achse im Koordinatensystem und senkrecht zu der Ebene, die durch \mathbf{k}_0 und \mathbf{k}_s aufgespannt wird, gewählt, vereinfacht sich $\underline{\alpha}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t)$ zu:

$$\underline{\alpha}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) = \begin{vmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{vmatrix} (\mathbf{E}_0, 0, 0) = \alpha \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_x \quad (2.3.7)$$

$$\text{Mit } (\mathbf{R} - \mathbf{r}) \cdot \mathbf{k}_s = \frac{|\mathbf{R} - \mathbf{r}| \omega_0 n_0}{c} \quad \text{und} \quad \mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s \quad (2.3.8)$$

schreibt sich (2.3.6):

$$E_s(\mathbf{R}, t) = -\frac{\omega_0^2 n_0^2}{c^2} \frac{1}{R} E_0 \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} - i\omega_0 t) \alpha(\mathbf{q}, t) \quad (2.3.9)$$

$$\text{mit } \alpha(\mathbf{q}, t) = \int_V \alpha(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3r \quad (2.3.10)$$

$\alpha(\mathbf{q}, t)$ ist die Fouriertransformierte der Polarisierbarkeit $\alpha(\mathbf{r}, t)$ im Impulsraum. Mit der Aufspaltung der Polarisierbarkeit $\alpha(\mathbf{r}, t)$ in einen zeitunabhängigen mittleren Anteil $\langle \alpha \rangle$ und einen zeitabhängigen Anteil $\delta\alpha(\mathbf{r}, t)$, der die Fluktuation der Polarisierbarkeit beschreibt, schreibt sich (2.3.9):

$$\alpha(\mathbf{q}, t) = \langle \alpha \rangle \int_V \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3r + \int_V \delta\alpha(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3r \quad (2.3.11)$$

Bei einem Streuvolumen V_s , das groß ist im Vergleich zur Wellenlänge λ des Streuvektors \mathbf{q} , liefert das erste Integral in (2.3.10) nur wesentliche Beiträge, wenn $\mathbf{q} = 0$ ist:

$$\int_V \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3r = \begin{cases} V_s & \text{für } \mathbf{q} = 0 \\ \cong 0 & \text{für } \mathbf{q} \neq 0 \end{cases} \quad (2.3.12)$$

Dies bedeutet, daß der Anteil der mittleren Polarisierbarkeit nur in Vorwärtsrichtung ($\mathbf{q} = 0$) zur Streuung beiträgt. In allen anderen Richtungen ist die Streuung auf eine Fluktuation der Polarisierbarkeit zurückzuführen:

$$E_s(\mathbf{R}, t) \propto \delta\alpha(\mathbf{q}, t) \quad \text{mit } \delta\alpha(\mathbf{q}, t) = \int_V \delta\alpha(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3r \quad (2.3.13)$$

Ein Streusignal am Detektor tritt also nur dann auf, wenn die Fluktuation der Polarisierbarkeit eine Fourierkomponente mit dem Streuvektor \mathbf{q} besitzt. Da das Entstehen solcher Fluktuationen die Eigenschaften des Streumediums widerspiegelt, beinhaltet das nachgewiesene Signal Informationen über das Streumedium selbst. Die Fluktuationen sind auf Inhomogenitäten im Streumedium zurückzuführen. Sie können z.B. durch Dichteschwankungen in einer Flüssigkeit mit einem Temperaturgradienten entstehen, oder aber durch Makromoleküle, die eine Brownsche Molekularbewegung in einer Lösung ausführen. Das Auswerten der Informationen aus dem Streusignal bedingt:

- a) Ein physikalisches Modell der Vorgänge im Streumedium.
- b) Eine Theorie wie dies in dem nachgewiesenen Signal kodiert ist.
- c) Techniken, wie sich diese Informationen aus dem Signal zurückgewinnen lassen.

Das physikalische Modell ist abhängig von dem Streumedium und wird nachfolgend für den einfachsten Fall von sphärischen Makromolekülen diskutiert. Der Zusammenhang zwischen nachgewiesenem Signal und der Fluktuation der Polarisierbarkeit wird in dem nachfolgenden Abschnitt erläutert. Zum Schluß dieses Kapitels wird ein kurzer Überblick über Techniken gegeben, wie sich durch geeignete Rücktransformationen der Signaldaten Informationen über die ursprünglichen Meßgrößen gewinnen lassen.

2.4 Nachweismethoden bei Streulichtmessungen

Im Abschnitt 2.3 wurde gezeigt, daß Fluktuationen der Polarisierbarkeit zu einem unter einem Winkel $\theta \neq 0$ nachweisbaren elektrischen Feld proportional sind. Das resultierende Streusignal entsteht dabei durch Überlagerung einer Vielzahl einzelner Streuzentren im beleuchteten Volumen der Probe. Durch die molekularen Bewegungen dieser Streuzentren wird das gemessene Signal Frequenzverschiebungen relativ

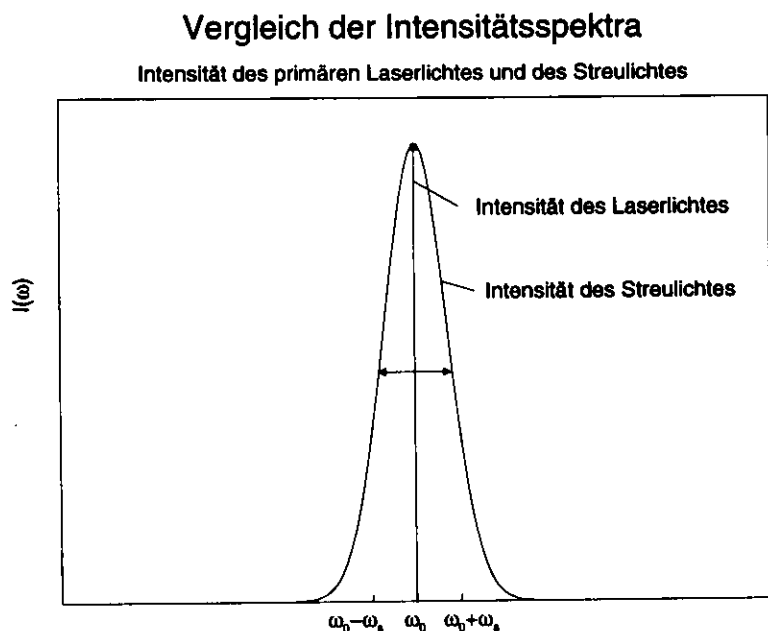


Abbildung 2.7 Normiertes Intensitätsspektrum des primären Laserlichtes und des gestreuten Laserlichtes. Das Messen der Verbreiterung des Intensitätsspektrum läßt Rückschlüsse auf die physikalischen Vorgänge im Streumedium zu. Die Größenordnung der Verbreiterung ist durch ω_s bestimmt, die optische Frequenz des Laserlichtes ist ω_0 .

zur Primärfrequenz der einfallenden Welle aufweisen. Das gestreute Licht am Detektor wird deshalb eine frequenzabhängige Intensität aufweisen, dessen Messung Rückschlüsse auf die physikalischen Vorgänge im Streumedium zulassen. Abb. 2.7 zeigt beispielhaft eine solche Verbreiterung. Es erweisen sich verschiedene Verfahren des Nachweises von Streulicht für die jeweiligen Größenordnungen dieser Fre-

quenzverschiebungen als sinnvoll. Für schnelle Prozesse, deren typische Relaxationszeiten kürzer als 10^{-6} Sekunden sind, werden Filtermethoden angewandt. In einem Zeitbereich von $1 - 10^{-6}$ Sekunden kommen optische Mischverfahren (optical mixing methods) zum Einsatz.

2.4.1 Filterverfahren

Filterverfahren erlauben eine direkte Messung des Spektrums von Streulicht. Es werden bei dieser Methode zwischen dem Streuzentrum und dem Detektor Filter eingefügt, die das gestreute Licht nur in einem kleinen Frequenzbereich um eine Filterfrequenz ω_f durchlassen. Für Prozesse, die in einem Zeitbereich von $10^{-6} - 10^{-10}$ Sekunden relaxieren, kommen Fabry-Perot-Interferometer zum Einsatz, bei noch schnelleren Prozessen benutzt man Beugungsgitter. Als Detektor wird ein Photomultiplier (PM) eingesetzt, dessen Photostrom proportional zur Intensität des gestreuten elektrischen Feldes ist. Da nur noch Komponenten des Streulichts mit der Filterfrequenz ω_f auf den Detektor treffen, wird die Intensität abhängig von dieser Frequenz gemessen. Durch Variation der Filterfrequenz ω_f läßt sich so ein Intensitätsspektrums $I_E(\omega)$ aufzeichnen. Mit der Definition der Fouriertransformation der AKF der gestreuten Feldstärke E_s (vgl. (2.2.5)) ergibt sich:

$$I_{E_s}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i \omega t) \langle E_s^*(0) E_s(t) \rangle dt \quad (2.4.1)$$

Durch weiteres Auswerten der rechten Seite von (2.4.1) läßt sich zeigen, daß die gemessene Intensität proportional zur AKF der Fouriertransformierten der Polarisationsfluktuation $\langle \delta\alpha(\mathbf{q},0)\delta\alpha(\mathbf{q},t) \rangle$ ist. So ist es möglich, durch Messen des Intensitätsspektrums $I_E(\omega)$ auf die Polarisationsfluktuation $\langle \delta\alpha(\mathbf{q},0)\delta\alpha(\mathbf{q},t) \rangle$ zu schließen und somit Aufschluß über die Dynamik der in dem Streumedium relaxierenden Prozesse zu gewinnen.

Die Durchlässigkeit in einem bestimmten Frequenzbereich wird als Bandpass bezeichnet. Es ist somit ein möglichst schmaler Bandpass wünschenswert: Die Bandbreite eines Spektrometers bezeichnet man als Frequenzverschiebung $\Delta\nu$, die bei einer Frequenz ν noch aufzulösen ist:

$$B = \frac{\Delta\nu}{\nu} \approx \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \quad \text{mit } \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.4.2)$$

Fabry-Perot-Interferometer haben Bandbreiten $B \approx 10^{-7}$, die besten Spektrometer mit Beugungsgitter besitzen Bandbreiten um $B \approx 10^{-6}$. Dient als Primärstrahl Laserlicht der Wellenlänge 700 nm, so wäre eine Frequenzverschiebungen unter 40 MHz nicht mehr meßbar. Die Verschiebungen, die selbst kleine Makromoleküle aufgrund von Brownscher Molekularbewegung bewirken, liegen gewöhnlich in Bereichen kleiner als 10^6 Hz, so daß optische Mischverfahren zum Nachweis von Streulicht notwendig sind.

2.4.2 Optische Mischverfahren

In optischen Mischverfahren (optical mixing methods) trifft das gestreute Licht direkt auf einen Photomultiplier. Hierbei wird zwischen zwei Anordnungen unterschieden: Bei der homodyn Methode trifft nur das gestreute Licht auf den Detektor. Bei einer heterodyn Versuchsanordnung wird ein oszillierender Anteil, üblicherweise ein Teil des ungestreuten Primärstrahls, mit kontrollierter Phasenverschiebung dem Streusignal überlagert. Der Photostrom des Multipliers wird durch einen Autokorrelator ausgewertet.

Hierbei wird zwischen digitaler und analoger Verfahrensweise unterschieden: Bei digitaler Berechnung der AKF werden die Stromimpulse des Photomultipliers diskretisiert und durch rechnerische Verfahren korreliert. In analogen Verfahren wird der Photostrom durch geeignete analoge Schaltungen direkt korreliert. Für schwache Streuintensitäten sind digitale Verfahren vorzuziehen: Durch eine dem Photomultiplier nachgeschaltete Verstärkungs-Diskriminator-Einheit wird der Photostrom in standardisierte Impulse umgewandelt. Hierdurch kann die Wirkung des Signalrauschens unterdrückt werden. Das Zählen der Photonenimpulse stellt keine Schwierigkeit dar, so daß die Grundlinie (Baseline) bei Anpassungsrechnungen schon bestimmt ist. Außerdem beinhalten digitale Verfahren nach dem Prozeß der analog-digital-Wandlung keine weiteren Fehler. Elektronische Bauelemente, die den Photostrom korrelieren, führen zu weiterem Rauschen. Dies resultiert für analoge Verfahren im Falle schwacher Streuintensitäten oft in einem schlechteren Signal-Rauschverhältnis [15][16].

2.4.2.1 Homodyne und Heterodyne Verfahren

Um Frequenzverschiebungen in Bereichen der Primärfrequenz des einfallenden Lichtstrahls (Bsp.: 700 nm entspricht ca. $4.3 \cdot 10^{14}$ Hz) von 10^6 Hz bis hinunter zu 1 Hz messen zu können, sind Bandbreiten notwendig, die eine um den Faktor 10^6 bessere Auflösung bedingen, als es optische Filter liefern. D.h. die Linienbreite der zentralen Rayleighkomponente im Streulicht ist so schmal, daß diese mit optischer Spektroskopie nicht vermessen werden kann. Es ist deshalb notwendig, die Trägerfrequenz, relativ zu der diese Frequenzverschiebungen stattfinden, zu wesentlich geringeren Werten (wenige Hz) hin zu transformieren, da hier hinreichend schmalbandige Bandpässe zur Verfügung stehen.

Diese Transformation wird durch Überlagerung des gestreuten Lichts mit einer ungestreuten Komponente des Primärstrahls erreicht (heterodyne Nachweismethode). Durch die eng beieinander liegenden optischen Frequenzen wird die Intensität des gemessenen Signals eine Modulation aufweisen, die durch die relativ kleinen Frequenzverschiebungen einer Vielzahl von Molekülen bestimmt wird. Die ursprüngliche Trägerfrequenz des gestreuten Lichts wird so zu einer wesentlich geringeren Modulationsfrequenz des Photostroms verschoben, die sich mit einem Korrelator oder Spektrumanalysator untersuchen läßt. Trifft nur der gestreute Strahl auf den Detek-

tor, wird dies als homodyne Nachweismethode bezeichnet. Dies ist als Sonderfall der heterodynen Nachweismethode anzusehen, wobei die mit der Primärfrequenz schwingende Streulichtkomponente als oszillierender Referenzstrahl angesehen werden kann.

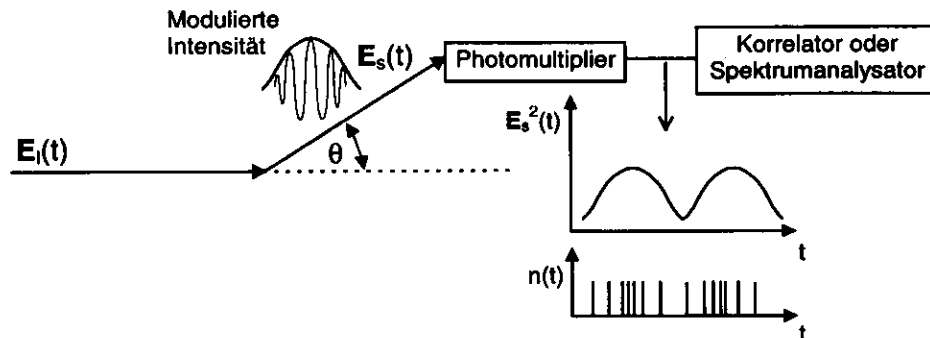


Abbildung 2.8 Illustration zur Nachweismethode bei optischen Mischverfahren: Aufgrund der Bewegungen von Makromolekülen werden Frequenzverschiebungen der Primärfrequenz des einfallenden Lichts verursacht. Durch Überlagerung mit einem auf der Primärfrequenz schwingenden Referenzstrahl findet eine Modulation der Intensität statt, die nun um eine wesentlich geringere Zentralfrequenz variiert. Die vom PM gemessene Intensität E_s^2 liefert am Ausgang eine Pulsfolge $n(t)$. Die Analyse mit einem Korrelator oder Spektrumanalysator erfolgt dabei nach der Transformation.

Abb. 2.8 illustriert die bei optischen Mischverfahren durch Modulation entstehende Transformation der Frequenz.

Bei der homodynen und der heterodynen Nachweismethode trifft das gestreute Licht direkt auf den PM. Das Ausgangssignal $i(\tau)$ des PM ist proportional zu Quadrat des elektrischen Feldes $E(\tau)$:

$$i(\tau) \propto |E(\tau)|^2 \quad (2.4.3)$$

Wenn das Ausgangssignal des PM durch einen Korrelator ausgewertet werden soll, ergibt sich mit (2.2.5) für die AKF des Ausgangssignals $i(\tau)$:

$$\langle i(0) i(\tau) \rangle \propto \langle |E(0)|^2 |E(\tau)|^2 \rangle \quad (2.4.4)$$

Um die homodyne und die heterodyne Nachweismethoden zu vergleichen, werden die heterodyne und homodyne Autokorrelationsfunktionen $I_{\text{het}}(\tau)$ und $I_{\text{hom}}(\tau)$ definiert:

$$I_{\text{het}}(\tau) \equiv \langle E_s^*(0) E_s(\tau) \rangle \quad (2.4.5)$$

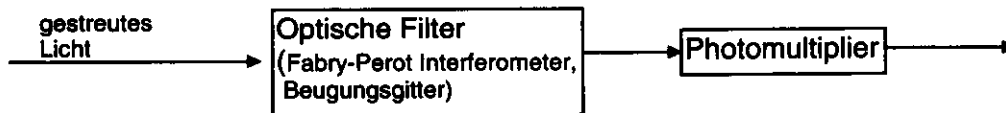
$$I_{\text{hom}}(\tau) \equiv \langle |E_s(0)|^2 |E_s(\tau)|^2 \rangle \quad (2.4.6)$$

Da bei der homodyne Nachweismethode nur das gestreute elektrische Feld E_s auf den PM trifft, ist in (2.4.4) $E(\tau) = E_s(\tau)$. Somit ist die bei homodyner Nachweis-

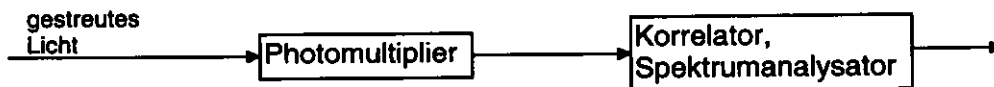
methode gemessene AKF proportional zur homodynen AKF $I_{\text{hom}}(\tau)$. Diese homodyne AKF $I_{\text{hom}}(\tau)$ kann unter folgenden Bedingungen mit der heterodyne AKF $I_{\text{het}}(\tau)$ in Beziehung gesetzt werden:

Das Streuvolumen V_s wird in Untervolumina $V_s = \sum V_s^{(n)}$ aufgeteilt mit Abmessungen, die klein sind im Verhältnis zur Wellenlänge des Primärlichts. Dann kann $E_s^{(n)}$ (mit $E_s = \sum E_s^{(n)}$) als Beitrag des n-ten Teilvolumens interpretiert werden. Sind diese Volumina genügend groß, um die darin enthaltenen Teilchenzahlen als unabhängig voneinander zu betrachten, läßt sich E_s als Summe unabhängiger Zufallszahlen auffassen.

Filterverfahren



homodyne Nachweismethode



heterodyne Nachweismethode

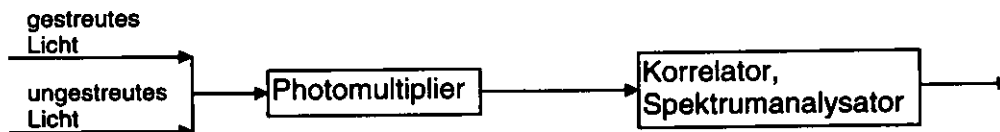


Abbildung 2.9 Nachweismethoden bei Streulichtexperimenten: Bei schnell relaxierenden Prozessen ($t < 10^{-6}$ Sekunden, d.h. $\Delta\nu = 10^6$ Hz bei einer Trägerfrequenz $\nu \approx 4.5 \cdot 10^{14}$ Hz) wird mit optischen Filtern die Intensität abhängig von der Frequenz gemessen. In Bereichen von 10^6 Hz bis ca. 1 Hz wird das gestreute Licht mit einer lokalen Referenzquelle gemischt. Die Intensität zeigt dann eine Modulation mit einer wesentlich geringeren Trägerfrequenz ($\nu =$ wenige Hz bis 0 Hz), die mit einem Korrelator oder Spektrumanalysator ausgewertet werden kann. Die homodyne Nachweismethode ist als spezieller Fall der heterodynen Nachweismethode anzusehen, wobei die Komponente mit der Primärfrequenz als Referenzquelle aufzufassen ist.

Der zentrale Grenzwertsatz besagt, daß E_s in diesem Fall gaußverteilt ist. Es läßt sich zeigen, daß unter den oben genannten Voraussetzungen für die Beziehung der Autokorrelationsfunktionen gilt:

$$I_{\text{hom}}(\tau) = |I_{\text{het}}(0)|^2 + |I_{\text{het}}(\tau)|^2 \quad (2.4.7)$$

Die Anwendung der Gleichung (2.4.7) ist nicht immer zulässig, da die Näherung an den zentralen Grenzwertsatz bei z.B. einer zu geringen Anzahl der Korrelationsvolumina nicht gilt.

Abb. 2.9 zeigt die o.a. Verfahren im Überblick: Bei Filterverfahren wird eine spektrale Komponente des Streulichts durch optische Bandpaßfilter untersucht. Der Photomultiplier dient zum direkten Nachweis der Signalintensität bei gegebener Filterfrequenz. Bei der homodynen bzw. heterodynen Nachweismethode wird durch den Photomultiplier ein Mischen des Streulichts mit einer lokalen Referenzquelle erwirkt. Die Modulation der Intensität läßt sich mittels Korrelator oder Spektrumanalysator untersuchen.

2.5 Diffusionsnäherung für sphärische Makromoleküle

Zur Interpretation von Ergebnissen eines Streulichtexperiments an komplexen Streuproben ist eine i.a. aufwendige Theorie der physikalischen Vorgänge notwendig. Es ist deshalb erforderlich, einfache physikalische Modelle zu betrachten, um diese als Basis für kompliziertere Systeme heranzuziehen. Das einfachste Modell ist die Diffusionsnäherung für sphärische Moleküle. Diese Theorie ist u.a. bei stark verdünnten Lösungen von Makromolekülen anzuwenden. Die Wechselwirkung der Flüssigkeitsmoleküle in der Lösung kann i.a. vernachlässigt werden, da

- a) die Flüssigkeitsmoleküle üblicherweise eine weit geringere Polarisierbarkeit im Vergleich zu den Makromolekülen aufweisen, und somit weniger stark zur Streuung beitragen.
- b) sie wesentlich schnellere Bewegungen als die Makromoleküle ausführen, so daß die Fluktuation der Polarisierbarkeit und damit der Beitrag zur AKF auf unterschiedlichen Größenordnungen der Zeitskala liegen.

2.5.1 Ableitung der Diffusionsnäherung

Ausgehend von der Annahme, daß jedes Makromolekül j am Punkt \mathbf{r}_j eine Polarisation α bewirkt, schreibt sich (2.3.13):

$$\delta\alpha(\mathbf{r}, t) = \sum_k \alpha \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k(t)) \quad \text{mit } \delta(\mathbf{r}) \text{ als Deltadistribution} \quad (2.5.1)$$

Der Index s erinnert, daß hier nur über Moleküle summiert wird, die sich zur Zeit t innerhalb des Streuvolumens befinden. Für die Fouriertransformierte der Polarisationsfluktuation ergibt sich dann:

$$\delta\alpha(\mathbf{q}, t) = \int_V \alpha \sum_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k(t)) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \Leftrightarrow \quad (2.5.2)$$

$$\delta\alpha(\mathbf{q}, t) = \alpha \sum_k \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k(t)) \quad (2.5.3)$$

Um die Summation zu vereinfachen, wird ein Faktor $b_j(t)$ eingeführt, der berücksichtigt, daß sich das Molekül j zur Zeit t im Streuvolumen befindet:

$$b_j(t) = \begin{cases} 1 & \text{wenn } j \text{ zur Zeit } t \in V_s \\ 0 & \text{wenn } j \text{ zur Zeit } t \notin V_s \end{cases} \quad (2.5.4)$$

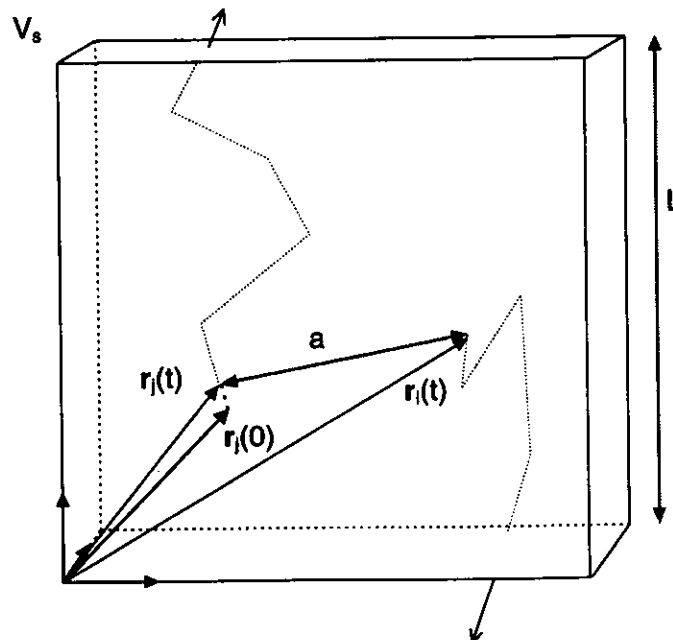


Abbildung 2.10 Moleküle, die sich zur Zeit $t = 0$ in V_s befinden, verlassen das Volumen nach einer charakteristischen Zeit τ_L . Die Größenordnung für die in der Ableitung gemachten Näherungen sind wiedergegeben: L bestimmt die Größenordnung von τ_L , $a = |\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)|$ die Korrelation unterschiedlicher Moleküle.

Dann ist

$$N_{V_s}(t) = \sum_j b_j(t) \quad (2.5.5)$$

die zeitabhängige Anzahl der Moleküle im Streuvolumen V_s . Die Summation erstreckt sich dabei über alle Moleküle in dem Streumedium. Mit (2.5.4) schreibt sich (2.5.3):

$$\delta\alpha(\mathbf{q}, t) = \alpha \sum_j b_j(t) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t)) \quad (2.5.6)$$

Da $\delta\alpha(\mathbf{q}, t)$ proportional zu $\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t)$ ist und das bei einem heterodynem Aufbau gemessene Signal gleich der AKF von $\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t)$ ist, ergibt sich für die heterodyne AKF $I_{\text{het}}(\tau)$:

$$I_{\text{het}}(\tau) = \langle \mathbf{E}_s^*(\mathbf{r}, 0) \mathbf{E}_s(\mathbf{r}, \tau) \rangle \propto \langle \delta\alpha(\mathbf{q}, 0) \delta\alpha(\mathbf{q}, \tau) \rangle \propto \frac{1}{\alpha^2} \langle \delta\alpha(\mathbf{q}, 0) \delta\alpha(\mathbf{q}, \tau) \rangle \equiv \tilde{F}(\mathbf{q}, \tau) \quad (2.5.7)$$

wobei $\tilde{F}(\mathbf{q}, \tau)$ als AKF von $\delta\alpha(\mathbf{q}, t)/\alpha$ definiert wurde. Mit (2.5.6) ergibt sich für $\tilde{F}(\mathbf{q}, \tau)$:

$$\tilde{F}(\mathbf{q}, \tau) = \left\langle \sum_i \sum_j b_i(0) b_j(\tau) \exp(i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_j(\tau) - \mathbf{r}_i(0)]) \right\rangle \quad (2.5.8)$$

Bei genügend verdünnten Lösungen, in denen sich die Makromoleküle äußerst selten nähern, sind die Beiträge mit $i \neq j$ in (2.5.8) zu vernachlässigen, da dann die Bewegung zweier Makromoleküle als unkorreliert betrachtet werden kann. In diesem Fall läßt sich $\tilde{F}(\mathbf{q}, \tau)$ durch

$$F(\mathbf{q}, \tau) = \left\langle \sum_j b_j(0) b_j(\tau) \exp(i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_j(\tau) - \mathbf{r}_j(0)]) \right\rangle \quad (2.5.9)$$

annähern, wobei nur noch Summanden mit $i = j$ auftreten. Es werden dabei nur noch Größen derselben Moleküle korreliert. Um das Verhalten dieser AKF zu verstehen, betrachtet man die Faktoren in $F(\mathbf{q}, \tau)$ einzeln.

Das Produkt $b_j(0) \cdot b_j(\tau)$ ist ein Maß dafür, wie lange sich ein Molekül j im Streuvolumen aufhält. Dabei tragen nur die Moleküle, die sich zur Zeit $\tau = 0$ im Streuvolumen aufhalten, mit $b_j(0)$ zur Summe bei. Verläßt ein solches Molekül j das Streuvolumen, wird $b_j(0) \cdot b_j(\tau)$ gleich null. Dies kann man mit einer mittleren Zeit gleichsetzen, in der sich das Molekül in dem Streuvolumen befindet. Um die Größenordnung dieser Zeitdauer abzuschätzen, faßt man die Bewegung der Makromoleküle als Diffusion auf: Ein Molekül mit der Diffusionskonstante D diffundiert über eine Distanz L mit der charakteristischen Zeit:

$$\tau_L = \frac{L^2}{D} \quad (2.5.10)$$

Wenn man für L die Größe des Streuvolumens vorgibt, entspricht τ_L näherungsweise der Zeitdauer, in der das Produkt $b_j(0) \cdot b_j(\tau)$ gleich eins ist.

Die Größe

$$\Delta r_j(\tau) \equiv r_j(\tau) - r_j(0) \quad (2.5.11)$$

wird als örtliche Verschiebung bezeichnet und entspricht dem Bahnvektor eines Teilchens, das sich zur Zeit $\tau = 0$ im Ursprung befand. Dieses diffundiert über die Distanz q^{-1} mit einer charakteristischen Zeit:

$$\tau_q = \frac{1}{q^2 D} \quad (2.5.12)$$

Abbildung 2.10 illustriert die Größenverhältnisse der hier betrachteten Abstände. In typischen Lichtstreuexperimenten ist $q = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ und $L \sim 0,01 \text{ cm}$, so daß sich für das Verhältnis beider Zeiten ergibt:

$$\frac{\tau_L}{\tau_q} = q^2 L^2 \approx 10^6 \quad (2.5.13)$$

Hieraus folgt für die Teilchenzahl $b_j(0)$, die sich anfangs im Streuvolumen befand, daß für Zeiten, in der $\exp(i\mathbf{q} \cdot \Delta r_j(\tau))$ wesentliche Beiträge zu (2.5.9) liefert, $b_j(0) \cdot b_j(\tau)$ gleich eins ist. Es ist deshalb zulässig, $b_j(0) \cdot b_j(\tau)$ durch $b_j(0)$ zu ersetzen. Damit läßt sich (2.5.9) vereinfachen:

$$F(\mathbf{q}, \tau) = \left\langle \sum_j b_j(0) \exp(i\mathbf{q} \cdot \Delta r_j(\tau)) \right\rangle \quad (2.5.14)$$

Für den weiteren Bahnverlauf eines bestimmten Moleküls ist es unerheblich, ob es sich zur Zeit $\tau = 0$ im Streuvolumen befand oder nicht. Die örtliche Verschiebung und somit der Faktor $\exp(i\mathbf{q} \cdot \Delta r_j(\tau))$ werden dadurch nicht beeinflusst. Für nicht korrelierte Größen läßt sich die Integration deshalb für jede Größe einzeln durchführen. Dann ergibt sich (2.5.14) zu:

$$F(\mathbf{q}, \tau) = \sum_j \langle b_j(0) \rangle \langle \exp(i\mathbf{q} \cdot \Delta r_j(\tau)) \rangle \quad (2.5.15)$$

Dabei stellt die Größe

$$F_s(\mathbf{q}, \tau) \equiv \langle \exp(i\mathbf{q} \cdot \Delta r_j(\tau)) \rangle \quad (2.5.16)$$

einen Ensemblemittelwert dar. Sie sollte für jedes Makromolekül denselben Wert haben und kann deshalb ausgeklammert werden. Mit (2.5.5) erhält man für die mittlere Teilchenzahl des Streuvolumens V_s :

$$\langle N_{v_s} \rangle = \langle N_{v_s}(\tau) \rangle = \left\langle \sum_j b_j(\tau) \right\rangle \quad (2.5.17)$$

Mit (2.5.16) und (2.5.17) ergibt sich für (2.5.15)

$$F(\mathbf{q}, \tau) = \langle N_{v_s} \rangle F_s(\mathbf{q}, \tau) \quad (2.5.18)$$

Die Funktion $F_s(\mathbf{q}, \tau)$ ist die Fouriertransformierte der Wahrscheinlichkeitsverteilung $G_s(\mathbf{R}, \tau)$. $G_s(\mathbf{R}, \tau)$ ist definiert durch:

$$G_s(\mathbf{R}, \tau) \equiv \langle \delta(\mathbf{R} - \Delta \mathbf{r}_j(\tau)) \rangle \quad (2.5.19)$$

und ihre Fouriertransformierte ist

$$\begin{aligned} F(G_s) &= \int d^3R \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) G_s(\mathbf{R}, \tau) \Leftrightarrow \\ &= \int d^3R \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) \langle \delta(\mathbf{R} - \Delta \mathbf{r}_j(\tau)) \rangle \Leftrightarrow \\ &= \left\langle \int d^3R \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) \delta(\mathbf{R} - \Delta \mathbf{r}_j(\tau)) \right\rangle \Leftrightarrow \\ &= \langle \exp(i\mathbf{q} \cdot \Delta \mathbf{r}_j(\tau)) \rangle = F_s(\mathbf{q}, \tau) \end{aligned} \quad (2.5.20)$$

Zum Zeitpunkt $\tau = 0$ ist die örtliche Verschiebung $\Delta \mathbf{r}_j(0) = 0$ und somit $G_s(\mathbf{R}, 0) = \delta(\mathbf{R})$. Hier bezeichnet $G_s(\mathbf{R}, 0)$ also die Wahrscheinlichkeitsdichte des Teilchens j am Punkt $\mathbf{R}=0$. Für Zeiten größer Null entspricht $G_s(\mathbf{R}, \tau)d^3R$ offensichtlich der Wahrscheinlichkeit, nach der Zeit τ das Teilchen in einem um den Vektor \mathbf{R} verschobenen Volumenelement d^3R anzutreffen. Ausgehend von einem zur Zeit $\tau = 0$ im Ursprung lokalisierten Teilchen wird dies für Zeiten größer Null durch Stöße zufällige Richtungsänderungen erfahren (random walk). Nach einer Zeit τ wird das Teilchen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit in einem angrenzenden Volumenelement anzutreffen sein. Aus der Theorie des random walks ist bekannt, daß sich diese Wahrscheinlichkeit mit Hilfe der Diffusionsgleichung beschreiben läßt. Man kann also in guter Näherung $G_s(\mathbf{R}, \tau)$ als Lösung der Diffusionsgleichung mit der Diffusionskonstanten D betrachten:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} G_s(\mathbf{R}, \tau) = D \nabla^2 G_s(\mathbf{R}, \tau) \quad (2.5.21)$$

Wird die Gleichung (2.5.21) fouriertransformiert, erhält man mit (2.5.20) eine Differentialgleichung mit $F_s(\mathbf{q}, \tau)$:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} F_s(\mathbf{q}, \tau) = -q^2 D F_s(\mathbf{q}, \tau) \quad (2.5.22)$$

Mit der Anfangsbedingung

$$\Delta \mathbf{r}_j(0) = 0 \Rightarrow F_s(\mathbf{q}, 0) = \langle \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{0}) \rangle = 1 \quad (2.5.23)$$

findet man als Lösung für (2.5.22):

$$F_s(\mathbf{q}, \tau) = F_0 \exp(-q^2 D \tau) \Rightarrow \quad (2.5.24)$$

$$F_s(\mathbf{q}, \tau) = \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_q}\right) \quad \text{mit } \tau_q = \frac{1}{q^2 D}, \quad F_0 = 1 \quad (2.5.25)$$

Somit ergibt sich für die heterodyne AKF mit (2.5.18):

$$\begin{aligned} F(\mathbf{q}, \tau) &= \langle N_{v_s} \rangle F_s(\mathbf{q}, \tau) \Leftrightarrow \\ F(\mathbf{q}, \tau) &= \langle N_{v_s} \rangle \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_q}\right) \end{aligned} \quad (2.5.26)$$

2.5.2 Radianbestimmung

Der Diffusionskoeffizient D ist nach Einstein für unendlich verdünnte Lösungen gegeben durch:

$$D = \frac{k_b T}{\xi} \quad (2.5.27)$$

- $k_b =$ Boltzmannkonstante
- $T =$ Temperatur in Kelvin
- $\xi =$ Reibungskoeffizient

Nach Stokes ist für Partikel mit einem Radius r , die sich in einer Flüssigkeit mit der Viskosität η bewegen, der Reibungskoeffizient gegeben durch:

$$\xi = 6\pi\eta r \quad (2.5.28)$$

$\eta =$ Viskositätskoeffizient

Der Betrag des Streuvektors q ergibt sich in der Fernfeldnäherung (vgl. Abb. 2.5):

$$q \cong 2 k_0 \sin \frac{\Theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}, \quad (2.5.29)$$

so daß sich (2.5.26) schreiben läßt:

$$F_{\text{het}}(\mathbf{q}, \tau) = \langle N_{v_s} \rangle \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_q}\right) \quad \text{mit } \tau_q = \left(q^2 \frac{k_b T}{6\pi\eta r} \right)^{-1} \quad (2.5.30)$$

wobei die Indizierung $F_{\text{het}}(\mathbf{q}, \tau)$ die heterodyne AKF in (2.5.26) explizit kennzeichnet. Sind in (2.5.30) alle Größen bis auf r und $\langle N_{v_s} \rangle$ bekannt, kann bei der heterodynen

Nachweismethode mittels Messen der AKF und Bestimmung der Relaxationskonstante τ_q durch eine Anpassungsrechnung der Radius der Makromoleküle bestimmt werden. Bei der homodynen Nachweismethode läßt sich mit

$$F_{\text{hom}}(\mathbf{q}, \tau) \propto I_{\text{hom}}(\mathbf{q}, \tau) \quad (2.5.31)$$

$$F_{\text{het}}(\mathbf{q}, \tau) \propto I_{\text{het}}(\mathbf{q}, \tau)$$

und (2.4.7) und den dabei gemachten Voraussetzungen $F_{\text{hom}}(\mathbf{q}, \tau)$ mit $F_{\text{het}}(\mathbf{q}, \tau)$ in Beziehung setzen:

$$F_{\text{hom}}(\mathbf{q}, \tau) = |F_{\text{het}}(\mathbf{q}, 0)|^2 + |F_{\text{het}}(\mathbf{q}, \tau)|^2 = \langle N_{V_s} \rangle^2 \left(1 + \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_q}\right) \right) \quad (2.5.32)$$

Um bei der homodynen Nachweismethode den Radius zu berechnen, wird mittels Anpassungsrechnung eine Relaxationszeit τ_A bestimmt, so daß (2.5.32) mit der gemessenen AKF übereinstimmt. Wird τ_A mit $\tau_q/2$ gleichgesetzt, ergibt sich mit (2.5.29) (2.5.30) und (2.5.32):

$$\begin{aligned} \tau_A &= \frac{\tau_q}{2} \Leftrightarrow \\ \tau_A &= \frac{1}{2} \left(\left(\frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \right)^2 \frac{k_b T}{6\pi\eta r} \right)^{-1} \Rightarrow \\ \tau_A &= \alpha^{-1} r \Leftrightarrow \end{aligned} \quad (2.5.33)$$

$$r = \alpha \tau_A \quad r = \text{Radius}$$

mit

$$\alpha = \frac{16 \pi}{3} \frac{n^2 k_b T}{\lambda^2 \eta} \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (2.5.34)$$

- k_b = Boltzmannkonstante
- T = Temperatur
- η = Viskositätskoeffizient
- n = Brechungsindex
- λ = Wellenlänge des Laserlichts
- Θ = Streuwinkel

2.6 Auswertemethoden in der Dynamischen Lichtstreuung

2.6.1 Problemstellung bei multiexponentiellen Relaxationen

Um die in (2.5.30) und (2.5.32) enthaltene Relaxationskonstante τ_q und damit den Diffusionskoeffizienten D eines zu untersuchenden Systems zu bestimmen, muß durch eine Anpassungsrechnung ein τ_q mit einer Testfunktion $f(\tau, \tau_q)$ gefunden werden, welches eine möglichst genaue Übereinstimmung mit den gemessenen AKF-Daten erzielt. Mathematisch wird dies durch die Forderung nach einer Minimalisierung der quadratischen Abweichung von der Testfunktion und den Meßdaten formuliert. Normiert man die AKF-Daten gemäß (2.2.13) und bezeichnet die zu den Zeitpunkten $\tau_0, \tau_1, \tau_2, \dots$ gemessenen AKF-Werte mit g_0, g_1, g_2, \dots und die aus der Anpassungsrechnung resultierenden AKF-Werte mit $f_0(\tau_q), f_1(\tau_q), f_2(\tau_q), \dots$, bedeutet dies:

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (f_i(\tau_q) - g_i)^2 \stackrel{!}{=} \text{Minimum} \quad (2.6.1)$$

Der Index i in (2.6.1) läuft über n gemessenen AKF-Daten. Sind die einzelnen g_i unterschiedlich fehlerbehaftet, wird dies durch eine Gewichtung der Summanden in (2.6.1) berücksichtigt. Dabei sind in (2.6.1) die g_i durch

$$g_i = g(\tau_i) \quad \text{mit } \tau_i = \tau_0, \tau_1, \tau_2, \dots \quad (2.6.2)$$

definiert und die $f_i(\tau_q)$ durch

$$f_i(\tau_q) = f(\tau_i, \tau_q) \quad \text{mit } \tau_i = \tau_0, \tau_1, \tau_2, \dots \quad (2.6.3)$$

definiert.

Mit der Funktion

$$f(\tau, \tau_q) = w \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_q}\right) \quad (2.6.4)$$

w = Gewichtungsfaktor

$\tau_q/2$ = Relaxationskonstante (vgl. 2.5.32)

entspricht die Lösung von (2.6.1) einer exponentiellen Regressionsrechnung. Bei Systemen mit nur einer Art von Streupartikeln (monomodale Systeme) wie sie in Abschnitt 2.4 vorausgesetzt wurden, läßt sich mit (2.5.32) die Diffusionskonstante und damit die Partikelgröße bestimmen.

Sind zwei oder mehr Partikelsorten in der Flüssigkeit vorhanden (bimodale resp. polymodale Systeme) wird die AKF durch die Beiträge der einzelnen AKF jeder Partikelsorte bestimmt. Die Testfunktion $f(\tau, \tau_q)$ in (2.6.1) schreibt sich für ein System mit m Partikelsorten:

$$f(\tau, \tau_{q1}, \tau_{q2}, \dots, \tau_{qm}) = \sum_{j=1}^m w_j \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_{qj}}\right) \quad (2.6.5)$$

Dabei werden durch die Gewichtungen w_j die Beiträge jeder Partikelsorte zur resultierenden AKF berücksichtigt. Unterscheidet man nicht einzelne Sorten, sondern läßt eine kontinuierliche Verteilung der Relaxationskonstanten zu, wird in (2.6.5) die Summation durch ein Integral ersetzt:

$$f(\tau) = \int_0^{\infty} d\tau_q w\left(\frac{\tau_q}{2}\right) \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_q}\right) \quad (2.6.6)$$

Dabei ist $w(\tau_q/2)d\tau_q$ der Anteil der Partikelsorte mit einer Relaxationszeit in dem Bereich $[\tau_q/2, \tau_q/2+d\tau_q]$. Die Funktion $f(\tau)$ ist die Laplacetransformierte von $w(\tau_q/2)$. Eine Verteilung der Relaxationszeiten aus $f(\tau)$ zu bestimmen, entspricht einer inversen Laplacetransformation.

2.6.2 Lösungsstrategien

Die Lösung von (2.6.1) mit (2.6.5) ist i.a. heikel, da aufgrund von Meßfehlern große Unsicherheiten bei der Wahl der Lösungsfunktion bestehen. In der Literatur existieren eine Vielzahl von Methoden zur Lösung von Minimierungsaufgaben, einen Überblick findet man bei *Blobel* und *Lohrmann* [18]. Für die Lösung von (2.6.1) in der DLS erweisen sich heuristische Verfahren als sinnvoll:

- 1.) Berücksichtigung von vorab bekannten Eigenschaften des Systems: Dies beinhaltet daß $w(\tau_q) \geq 0$ ist, da negative Relaxationszeitverteilungen physikalisch keinen Sinn machen. Auch können spezifische Informationen über das untersuchte System bei der Lösungsfindung mit einfließen, so z.B. die Kenntnis über die nach theoretischen Betrachtungen zu erwartende analytische Form der Verteilung (z.B. Gaußförmig, δ -Funktionen). Annahmen über den groben Verlauf der Verteilungsfunktion können einbezogen werden. Beispielsweise sind bei einem bimodalen System zwei unterscheidbare Verteilungsfunktionen zu erwarten.
- 2.) Prinzip der Sparsamkeit: Bei den unter Berücksichtigung von 1.) verbleibenden Lösungsfunktionen soll die einfachste ausgewählt werden, d.h. diejenige, die am wenigsten zusätzliche Informationen beinhaltet. Diese Forderung minimiert auftretende Artefakte (nicht stetiger Verlauf, viele einzelne Spitzen)

einer Lösungsfunktion, die physikalisch als nicht wahrscheinlich betrachtet werden. In Photokorrelationsexperimenten wird das Prinzip der Sparsamkeit durch eine Glättung der Verteilungsfunktion realisiert, also durch Beschränkung der ersten Ableitung auf einen maximal zulässigen Wert.

Die Umsetzung dieser Konzepte resultierte in verschiedenen Verfahren zur Invertierung der Laplacetransformation bei fehlerbehafteten Meßdaten. Einen Überblick geeigneter Methoden für die DLS findet man bei *Brown* [19]. Das bei diesem Experiment benutzte Verfahren wurde von *Provencher* [20][21][22] entwickelt und durch das Programmpaket CONTIN [23] realisiert. Dieses Programmpaket löst Integralgleichungen erster Art bei fehlerbehafteten Meßdaten unter Berücksichtigung der unter 1.) und 2.) angesprochenen Methoden. Es beinhaltet spezielle Programmteile für das Auffinden der in Photokorrelationsexperimenten gesuchten kontinuierlichen Verteilungsfunktion (CONTINuous distribution) und läßt durch entsprechende Parametereingabe die Einbeziehung von vorab bekanntem (à priori) Wissen über Eigenschaften des Systems zu.

3 Systembeschreibung

3.1 Meßapparatur

Die Meßapparatur ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Sie beinhaltet alle Komponenten, die zur Durchführung der Lichtstreuung und Signalaufbereitung notwendig sind. Sämtliche Bauteile befinden sich in einem Gehäuse mit den Abmessungen

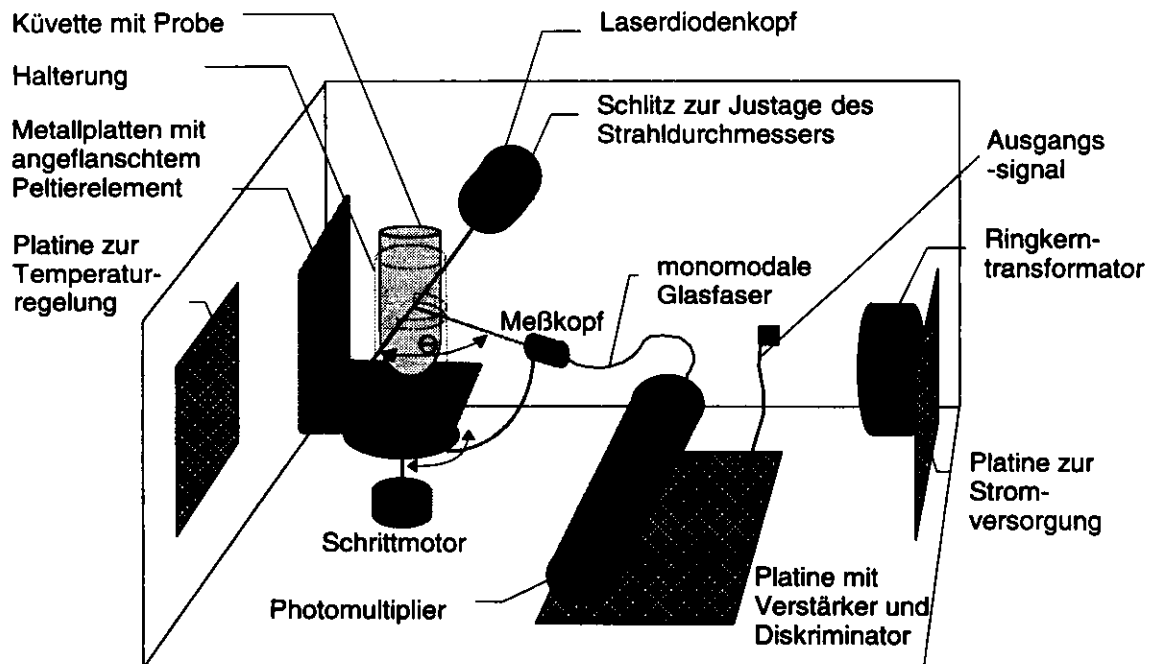


Abbildung 3.1 Meßapparatur zur Durchführung von dynamischer Lichtstreuung. Eine Laserdiode erzeugt einen Lichtstrahl mit einer Wellenlänge von 689 nm. Die in der Küvette enthaltene Probe streut dieses Licht, welches dann unter einem über einen Schrittmotor einstellbaren Winkel von einem Meßkopf aufgefangen wird. Über eine monomodale Glasfaser wird eine Mode dieses Lichts zu einem Photomultiplier geleitet. Die Strompulse werden verstärkt und mittels eines Diskriminators standardisiert. Diese Signale werden dann in standardisierte Signalpegel gewandelt und an die Ausgangsbuchse geführt. Zur Temperaturstabilisierung ist ein Peltierelement an Metallplatten angeflanscht, welche mit der Probe über eine Halterung in Wärmekontakt stehen.

150x250x400 mm. In dem Gehäusedeckel ist eine 50x50 mm große Klappe eingelassen, um ein einfaches Wechseln der Küvetten zu ermöglichen. An der Gehäuserückwand befinden sich Netzanschluß, Ausgangssignal mit standardisierten Signalpegeln sowie eine serielle Schnittstelle zur Ansteuerung des Schrittmotors.

3.1.1 Halbleiterlaser

Der primäre Lichtstrahl wird durch einen Halbleiterlaser erzeugt. Es wurde ein kompakter Laserdiodenkopf der Firma *Schäfer & Kirchoff* verwandt. Die Wellenlänge der verwendeten Laserdiode beträgt 689 nm bei einer Betriebstemperatur von

Temperatur-Wellenlängen-Beziehung

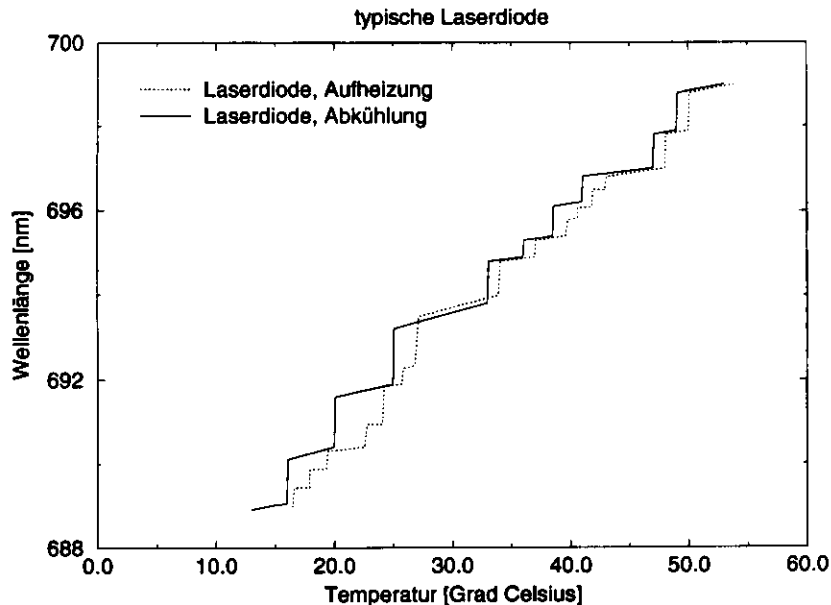


Abbildung 3.2 Temperatur-Wellenlängen-Abhängigkeit einer typischen Laserdiode: Da Temperaturänderungen von wenigen Grad Celsius Wellenlängenänderungen bewirken, ist eine Temperaturstabilisierung der Laserdiode notwendig

25° Celsius. Die Leistung der Laserdiode beträgt 30 mWatt. Der Laserkopf besteht aus einer speziellen Laserdiode mit Kollimatorlinsen. Durch ein Linsensystem läßt sich der Strahldurchmesser in einem Bereich von ca. 0.5 bis 3 mm variieren. Die Größe des Strahldurchmessers und somit des Streuvolumens wird durch einen seitlichen Schlitz im Laserkopf eingestellt. Das Laserlicht ist in Richtung der Drehachse des Meßkopfes linear polarisiert. Da bei der verwendeten Laserdiode Temperaturänderungen von wenigen Grad Celsius zu Sprüngen in der Wellenlänge führen, ist eine Temperaturstabilisierung der Laserdiode notwendig. Abb. 3.2 zeigt die Temperatur-Wellenlängen-Abhängigkeit einer typischen Laserdiode. Die sprunghaften Änderungen der Wellenlänge sind für Aufheizung und Abkühlung verschieden.

3.1.2 Küvettenhalterung mit Temperaturstabilisierung

Die Küvette befindet sich an einer Halterung, die an ein Peltierelement angeflanscht ist. Über die am Peltierelement angelegte Spannung kann die Küvette auf einer konstanten Betriebstemperatur gehalten werden. Diese Temperatur ist wählbar und für die Meßapparatur auf 25° Celsius eingestellt. Um ein Aufschwingen der Temperaturabweichung vom eingestellten Sollwert zu vermeiden, muß die am Peltierelement eingestellte Spannung durch Integration des Temperaturverlaufs bestimmt werden. Dies wird von einer elektronischen Schaltung gesteuert. Dadurch wird eine Temperaturstabilisierung der Küvette mit einer Genauigkeit von 0.1° Celsius erreicht. Die Temperaturstabilisierung ist notwendig, da der Diffusionskoeffizient von der Temperatur abhängig ist (vgl. (2.5.27)). Die Küvette besteht aus Glas und hat einen Durchmesser von 1 cm. Sie befindet sich in einer

rohrförmigen Halterung, die über eine Metallplatte mit dem Peltierelement verbunden ist. Um parasitäre Streulichteeffekte zu minimieren, besitzt die Halterung nur einen lichtdurchlässigen Schlitz im Bereich der Lichteintritts- und Austrittsebene. Durch diesen Schlitz wird die Probe von dem Strahl der Laserdiode zentral durchleuchtet.

Unter der Küvette befindet sich ein Schrittmotor, der einen drehbar gelagerten schwenkbaren Arm bewegt. Am Ende dieses Arms befindet sich ein Meßkopf, an dem eine monomodale Glasfaser befestigt ist. Der Winkel, mit dem der Meßkopf zum primären Laserstrahl eingestellt werden kann, liegt zwischen 0° und ca. 165° . Über eine serielle Schnittstelle gesteuert kann von einer Schrittmotorelektronik der Winkel in 1° -Schritten justiert werden.

3.1.3 Meßkopf mit monomodaler Glasfaser

Das in Abb. 3.1 von dem Meßkopf aufgefangene Streulicht wird von einer monomodalen Glasfaser zum Photomultiplier (PM) geleitet. Die Verwendung einer monomodalen Glasfaser zur Weiterleitung des Lichts hat neben praktischen Vorteilen bei der Konstruktion der Meßapparatur eine wichtige Funktion zum Erzielen eines guten Signal-Rausch-Verhältnisses. Durch eine nahezu verlustlose Lichtleitung und der flexiblen Anbindung des Meßkopfs an den PM, eignet sich eine Glasfaser optimal zum kompakten Aufbau einer Meßapparatur, die Intensitätsfluktuationen unter einem frei wählbaren Streuwinkel nachweist.

In der PKS wird aus Fluktuationen der Streulichtintensität eine AKF berechnet, die dann Rückschlüsse auf die Meßgrößen des Experiments zuläßt. Die Streuung des kohärenten Laserstrahls an den sich zufällig bewegenden Partikeln stellt aufgrund der räumlichen Ausdehnung des Streuvolumens eine Vielzahl inkohärenter Lichtquellen dar. Im unteren Teil der Abb. 3.3 sind das zur Signalintensität beitragende Streuvolumen und der mögliche Bereich von Phasenunterschieden veranschaulicht.

Die Eigenschaft des PM, diese Intensitäten zu integrieren, bewirkt eine Nivellierung der Intensitätsfluktuationen. Die aus solch einem Signal berechnete AKF weist einen geringeren dynamischen Anteil (d.h. der Anteil, der eine Zeitabhängigkeit bei der AKF aufweist: $C(\tau) = C_{\text{dyn}}(\tau) + C_{\text{Base}}$) im Vergleich zur gesamten Amplitude der AKF auf und bewirkt somit eine Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Um dies zu vermeiden, ist es vorteilhaft, die Apertur des Meßkopfes möglichst klein zu wählen, was einer hohen Auflösung des Raumwinkels entspricht. Dies hat aber eine Abnahme der gesamten Intensität zur Folge und verschlechtert ebenfalls das Signal-Rausch-Verhältnis.

Dieses Problem läßt sich durch den Einsatz von monomodalen Glasfasern lösen. Aufgrund der dem elektromagnetischen Feld in solch einer Faser auferlegten

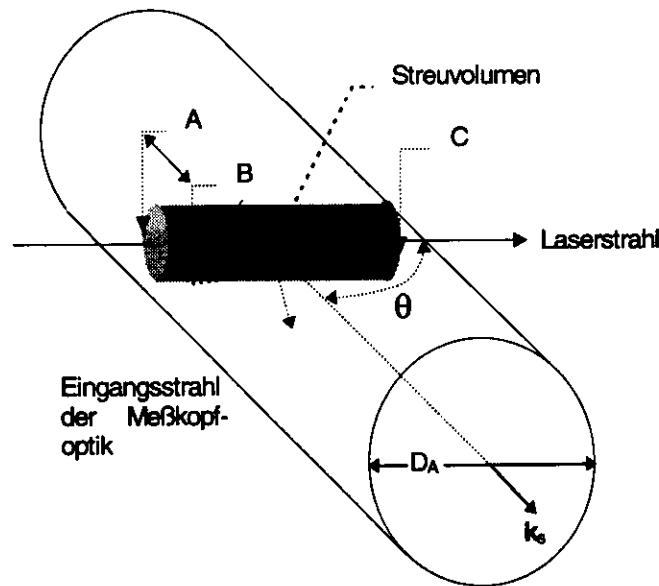
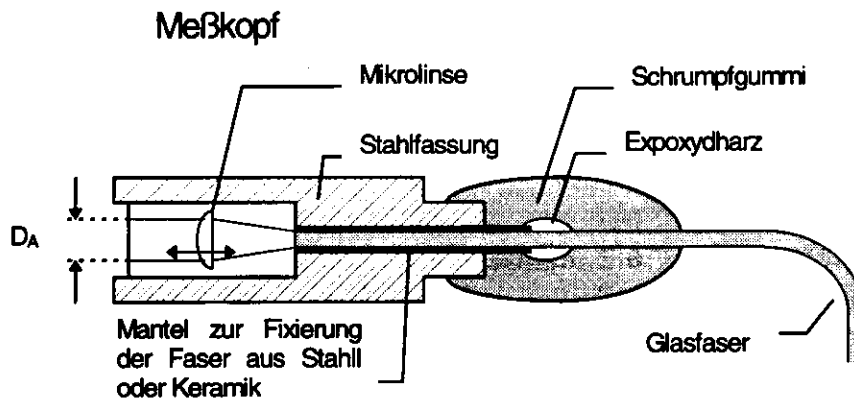


Abbildung 3.3 oben: Aufbau eines Meßkopfes mit angeflanschter Glasfaser. D_A bezeichnet die effektive Apertur des Meßkopfes. Um die Fokussierung des Strahls auf die Glasfaser zu erleichtern, werden auch selbstfokussierende Mikrolinsen (Gradientenindex bzw. GRIN-Linsen) verwendet.

unten: Veranschaulichung der Inkohärenz des Streulichts: Durch die Apertur der Meßkopfoptik und dem Laserstrahl wird das Streuvolumen definiert. Streulicht, das durch Partikel an den Punkten A und C entsteht, besitzt einen Phasenunterschied, welcher der Strecke AB entspricht.

Randbedingungen existiert nur ein bestimmtes transversales elektromagnetisches Feld (eine Mode). Dies hat zur Folge, daß die Phasenunterschiede, welche durch die in Abb. 3.3 abgebildete Geometrie entstehen, am Ausgang der Faser nicht mehr vorhanden sind. Die Intensitätsfluktuationen sind vollständig transversal kohärent. Durch den Einsatz einer Glasfaseroptik wird also eine hohe Raumwinkelauflösung erzielt, unabhängig von der Apertur des verwendeten Detektors.

In dem oberen Teil der Abb. 3.3 ist schematisch ein Meßkopf skizziert. Um die Fokussierung des Streulichts auf die Glasfaser zu erleichtern, kann alternativ eine selbstfokussierende Mikrolinse verwendet werden.

Abb. 3.4 vergleicht die normierte AKF zweier Meßaufbauten: Die obere AKF ergibt sich bei Verwendung einer monomodalen Glasfaser und die untere AKF entspricht einem konventionellem Aufbau mit Blende und Fokussierlinse. Beschreibungen der Verwendung von Glasfaseroptiken bei DLS findet man bei [24][25] und [26].

3.1.4 Photomultiplier

Der Photomultiplier (PM) der Firma Hamamatsu besteht aus einer 9-stufigen Röhre mit einem Durchmesser von 28 mm und besitzt eine Multialkali Photokatode mit einer 8x6 mm großen lichtsensitiven Fläche. Das nutzbare Spektrum erstreckt sich vom Ultravioletten bis zum Infraroten Bereich (185 nm bis 900 nm). Der PM besitzt eine hohe Quanteneffizienz von ca. 8% im Bereich der verwendeten Primärstrahlwellenlänge (689 nm). Durch die niedrige Dunkelzählrate von ca. 300 Hz bei 25° Celsius und einem gutem Signal-Rausch-Verhältnis eignet sich der PM gut zur Messung von schwachen Intensitäten. Mit einer Beschleunigungsspannung von 750 Volt wird die Ladung eines Photoelektrons um den Faktor 10^6 verstärkt, das Ausgangssignal der Anode erreicht nach einer Anstiegszeit von 2 ns bei ca. 20 ns das Maximum.

Abb. 3.5 zeigt den Einfluß der Beschleunigungsspannung und Temperatur auf das Ausgangssignal. Da Schwankungen der Beschleunigungsspannungen sich stark auf das Ausgangssignal des PM auswirken (Anodenempfindlichkeit und Stromverstärkung steigen exponentiell mit der Beschleunigungsspannung), ist eine gute Spannungsstabilisierung notwendig. Die Temperaturabhängigkeit des PM ist durch

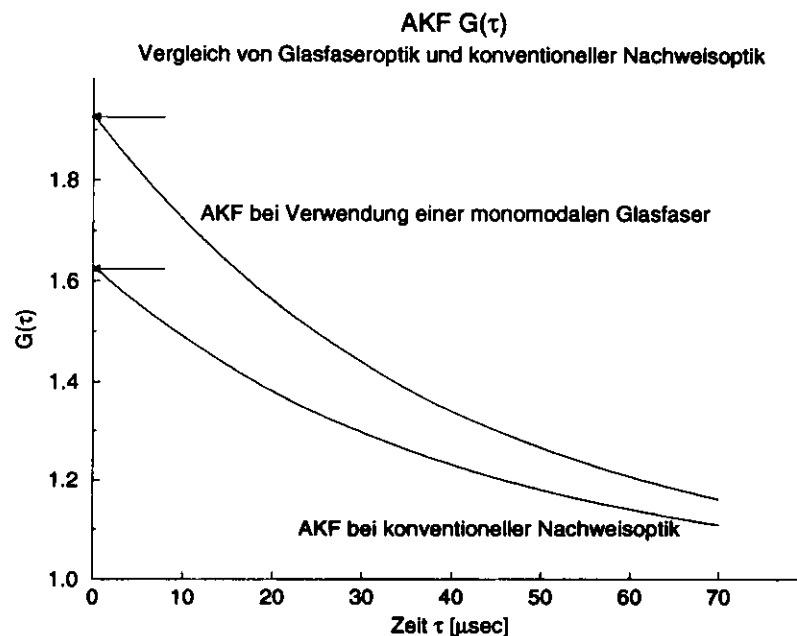


Abbildung 3.4 Vergleich der AKF bei Verwendung einer monomodalen Glasfaser mit der konventionellen Nachweismethode. Der Schnittpunkt mit der y-Achse liegt bei der Glasfaser deutlich höher.

eine nahezu exponentiell ansteigende Dunkelzählrate und einer linearen Abhängigkeit der Anodenempfindlichkeit gegeben. Durch die Temperaturstabilisierung der Metallplatten und der Halterung mittels eines Peltierelements wird eine Stabilisierung der Temperatur für den gesamten Meßaufbau erreicht.

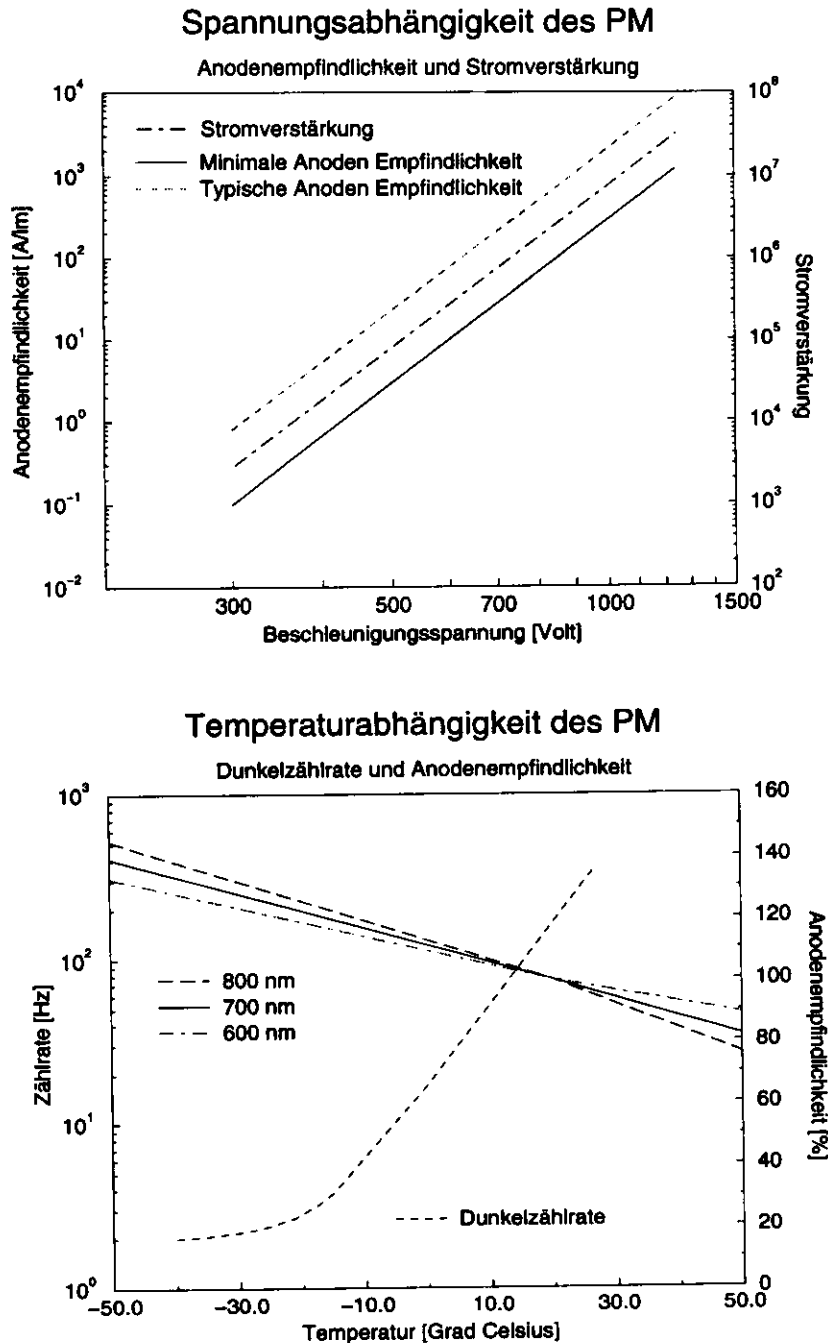


Abbildung 3.5 Spannungs- und Temperaturabhängigkeit des verwendeten PM. Anodenempfindlichkeit und Stromverstärkung zeigen exponentielle Abhängigkeit von der verwendeten Beschleunigungsspannung (oberes Bild). Die Anodenempfindlichkeit in Umgebung der Betriebstemperatur ist annähernd linear, während die Dunkelzählrate exponentielle Abhängigkeit zeigt (unteres Bild).

3.1.5 Signalverarbeitung

Das Ausgangssignal des PM ist mit einem 50Ω Widerstand abgeschlossen, so daß sich bei einem Verstärkungsfaktor von 10^6 , einer Signaldauer von ca. 20 ns und der Elementarladung von $1.60219 \cdot 10^{-19}$ C eine Signalspannung von ca.

$$\frac{10^6 * 1.60219 \cdot 10^{-19} \text{C}}{20 \cdot 10^{-9} \text{sec}} * 50\Omega \cong 400\mu\text{Volt} \quad (3.1.1)$$

ergibt. Der vergleichsweise niedrige Verstärkungsfaktor von 10^6 wurde gewählt um ein Nachpulsen des PM und eine daraus resultierende verfälschte Zählrate zu vermeiden.

Das Ausgangssignal des PM wird um den Faktor 100 auf ca. 40 mV verstärkt und zu einem Diskriminator geleitet. In dem Diskriminator werden aus den verstärkten Spannungsimpulsen des PM Standardimpulse generiert. Damit am Ausgang des Diskriminators ein Standardimpuls erzeugt wird, muß die verstärkte Signalspannung des PM einen Schwellenwert von ca. 25 mV übersteigen. Aufgrund des Vergleiches der Signalspannung mit einem Schwellenwert wird vermieden, daß das Rauschen des PM und des Verstärkers falsche Standardimpulse verursacht.

Die Standardimpulse des Diskriminators werden über eine Buchse an der Rückwand des Meßgehäuses herausgeführt. Ein an diese Buchse angeschlossenes Meßkabel leitet die Standardimpulse an einen Zähler, der sich auf der DSP-Platine des MCX-Systems befindet.

3.2 Datenakquisitions-System

3.2.1 Übersicht über das Datenakquisitions-System

Die Abb. 3.6 zeigt einen Überblick über das Datenakquisitions-System (DAQ-System). Neben der Meßapparatur besteht dieses aus dem MCX-Rechnersystem mit DSP-Karte, einem Host-Computer, um das MCX-System zu steuern und einem Auswerterechner.

Die in Abschnitt 3.1 beschriebene Meßapparatur generiert Standardimpulse, die über ein Meßkabel an einen Zähler auf der DSP-Karte des MCX-Systems geleitet werden.

Das MCX-System enthält neben der DSP-Karte eine Prozessorkarte mit einem MC68070 Prozessor und eine Netzwerkkarte. Das MCX-System dient zum Laden und Starten des DSP-Programms, sowie zur Zwischenspeicherung der von dem DSP berechneten AKF-Daten. Mittels einer Netzwerkkarte werden die

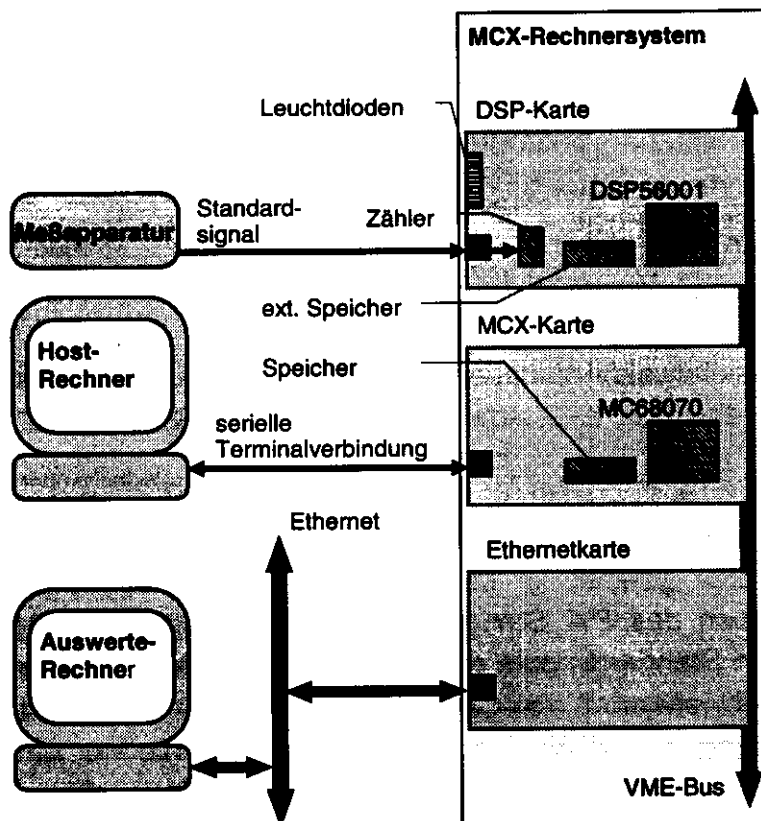


Abbildung 3.6 Übersicht über das DAQ-System: Die von der Meßapparatur erzeugten Standardsignale gelangen über ein Meßkabel an die DSP-Karte des MCX-Rechnersystems. Dort werden die Signale summiert und in den DSP eingelesen. Der DSP berechnet aus diesen Summen AKF-Daten. Der MCX-Rechner liest die vom DSP berechneten AKF-Daten und sendet diese an den Auswerterechner. Dort werden die AKF-Daten und die sich daraus ergebende Relaxationszeitverteilung visualisiert.

zwischengespeicherten AKF-Daten über eine Ethernet-Netzverbindung an einen Auswerterechner gesendet.

Der Host-Rechner wird zur Entwicklung von auf dem MCX-System lauffähigen Programmen benötigt. Da das MCX-System mit einem MC68070 Prozessor ausgestattet ist, wurde hierfür ein Atari-ST Computer mit dem Betriebssystem TOS eingesetzt. Da der Atari-ST Computer einen zum MC68070 abwärtskompatiblen MC68000 Prozessor besitzt, ist der auf dem Atari-ST Rechner erzeugte Programmcode auf dem MCX-Rechnersystem lauffähig.

Der Auswerterechner empfängt die von dem MCX-System gesendeten AKF-Daten und berechnet daraus die Relaxationszeitverteilungen. Die empfangenen Daten und berechneten Relaxationszeitverteilungen werden gleichzeitig auf einem Bildschirm dargestellt, so daß die Meßergebnisse bei laufender Messung visualisiert werden.

3.2.2 DSP-Karte mit dem Signalprozessor DSP56001

Auf der DSP-Karte sind neben dem Signalprozessor, ein externer Erweiterungsspeicher, ein 8-Bit Zähler für die von der Meßapparatur kommenden Standardsignale, sowie eine Leuchtdiodenreihe und alle zur Beschaltung des Signalprozessors notwendigen elektronischen Bauteile installiert.

Um an einem Rechnersystem externe Komponenten betreiben zu können, ist eine standardisierte Verbindung zwischen diesen Komponenten notwendig. Dies wird als Bus-System bezeichnet. Die DSP-Karte und das MCX-System arbeiten mit einem bei Datenakquisitionsaufgaben häufig verwendeten Bus-System, dem VME-Bus.

Der Erweiterungsspeicher besitzt eine Größe von 8192x24 Bit und ist als zusätzlicher Datenspeicher vom DSP nutzbar.

Die an der Frontseite des DSP angebrachten 8 Leuchtdioden lassen sich vom DSP durch Schreiben eines 8-Bit Wertes auf ein Ausgaberegister einschalten. Dabei entspricht jedes gesetzte Bit einer eingeschalteten Leuchtdiode. Mittels dieser Leuchtdioden ist eine einfache Funktionskontrolle des DSP-Programms möglich.

Die von dem Diskriminator der Meßapparatur standardisierten Signale werden über ein abgeschirmtes Meßkabel an einen Zähler auf der DSP-Karte geleitet. Der Zähler besitzt eine Breite von 8-Bit und kann somit maximal 255 Standardimpulse aufsummieren. Um einen Überlauf des Zählers zu verhindern, muß der Zähler regelmäßig zurückgesetzt werden. Die Zählerwerte werden ca. alle 8 μ sec vom DSP-Programm zur AKF-Berechnung ausgelesen. Durch eine elektronische Schaltung wird bei jedem Auslesen des Zählerwertes der Zähler auf Null gesetzt. Die ausgelesenen Zählerwerte dienen dem DSP-Programm als Eingabedaten zur AKF-Berechnung.

3.2.2.1 Digitale Signalprozessoren

Digitale Signalprozessoren (DSP) sind speziell für die Signalverarbeitung optimierte Prozessoren mit integrierten Ein/Ausgabe-Bausteinen. Die Motivation zur Entwicklung solcher Prozessoren lag in dem Wunsch, typische Aufgaben der Signalverarbeitung (z.B. Filtern, Mischen, Verstärkung, Fouriertransformation von Signalen) durch einen flexiblen und kostengünstigen Ansatz zu lösen. Nach der Digitalisierung der analogen Signale ist es so möglich, die weitere Signalverarbeitung mittels eines Prozessors durchzuführen und damit konventionelle analoge Schaltungen zu ersetzen. Die Vorteile einer diskreten Signalverarbeitung mittels DSP sind:

- 1.) **deterministisches Verhalten:** Schwankungen der Temperatur oder Spannungsversorgung, Fertigungstoleranzen und Alterung elektronischer Bauteile beeinflussen die Wirkungsweise analoger Schaltungen, bei einem DSP ist das Verhalten nach dem Digitalisierungsprozeß eindeutig bestimmt.

- 2.) flexible Implementation signalverarbeitender Algorithmen: Da die eigentliche Signalverarbeitung durch Implementation als Programm erfolgt, ist eine vielseitige, an viele Probleme schnell anpaßbare Lösung durch den DSP gegeben. Analoge Schaltungen sind meist für nur eine Aufgabe entwickelt, und lassen sich meist schlecht an veränderte Aufgabenstellungen anpassen. Spezielle Probleme (z.B. adaptive Filter) sind mit analogen Schaltungen nur schwer zu implementieren.
- 3.) kostengünstiger Aufbau: Durch die Integration von Ein-/Ausgabe-Bauteilen auf dem DSP sind Schaltungen mit wenig Komponenten und damit kostengünstig aufzubauen.

Insbesondere bei hohen Signalverarbeitungsgeschwindigkeiten eignen sich speziell entwickelte Schaltungen besser als der Einsatz eines DSP. Da die Anforderungen an die Rechenleistung eines DSP je nach Aufgabenbereich unterschiedlich hoch sind, muß abgewogen werden, ob der Einsatz eines DSP diesen Anforderungen genügt. Die in der PKS notwendige Berechnung der AKF läßt sich mittels eines speziellen Algorithmus (Multiple-Tau) auf einen großen Zeitbereich ausdehnen. Dieser Algorithmus läßt sich gut auf einem DSP implementieren. Die so zu erzielende Auflösung wird für die meisten Anwendungsfälle ausreichen. Es wurde deshalb zur Berechnung der AKF ein DSP der Firma Motorola, der DSP56001, eingesetzt.

3.2.2.2 Aufbau des DSP56001

Der DSP56001 der Firma Motorola ist ein frei programmierbarer, für allgemeine Signalverarbeitungsaufgaben einsetzbarer DSP. Er besitzt einen 512x24 Bit großen Programmspeicher und zwei 256x24 Bit große Datenspeicher. Die Wortbreite des Datenbus beträgt 24 Bit und erlaubt so, Signale in einem Dynamikbereich von 144 dB zu verarbeiten. Funktionelle Einheiten (Adreßgenerierung, Arithmetisch-logische Operationen, Speicherzugriffe) können teilweise parallel ausgeführt werden, und erlauben somit eine hohe Durchsatzgeschwindigkeit. Die Verarbeitungsgeschwindigkeit bei 25 MHz Taktfrequenz beträgt 12,5 Millionen Instruktionen pro Sekunde (12,5 MIPS oder 2 Takte je Instruktion). Als Peripheriekomponenten stehen 3 Schnittstellen zur Verfügung und mittels einer spezielle Beschaltung kann beim Start des DSP ein externes Programm über eine Schnittstelle eingeladen und gestartet werden.

Abb. 3.6 zeigt das Blockschaltbild des DSP56001. Eine Adreßgenerierungseinheit steuert die drei Adreßbusse für Programm-, X- und Y-Speicher. Für jeden Speicher existiert ein eigener Datenbus. Der Programmcontroller dekodiert die an dem Programmdatenbus liegenden Befehlsörter und steuert alle funktionellen Einheiten des DSP (ALU, AGU, Peripheriebausteine, u.s.w.). Daten aus dem X- und Y-Speicher gelangen über die X- und Y-Datenbusse zur ALU, wo arithmetische und

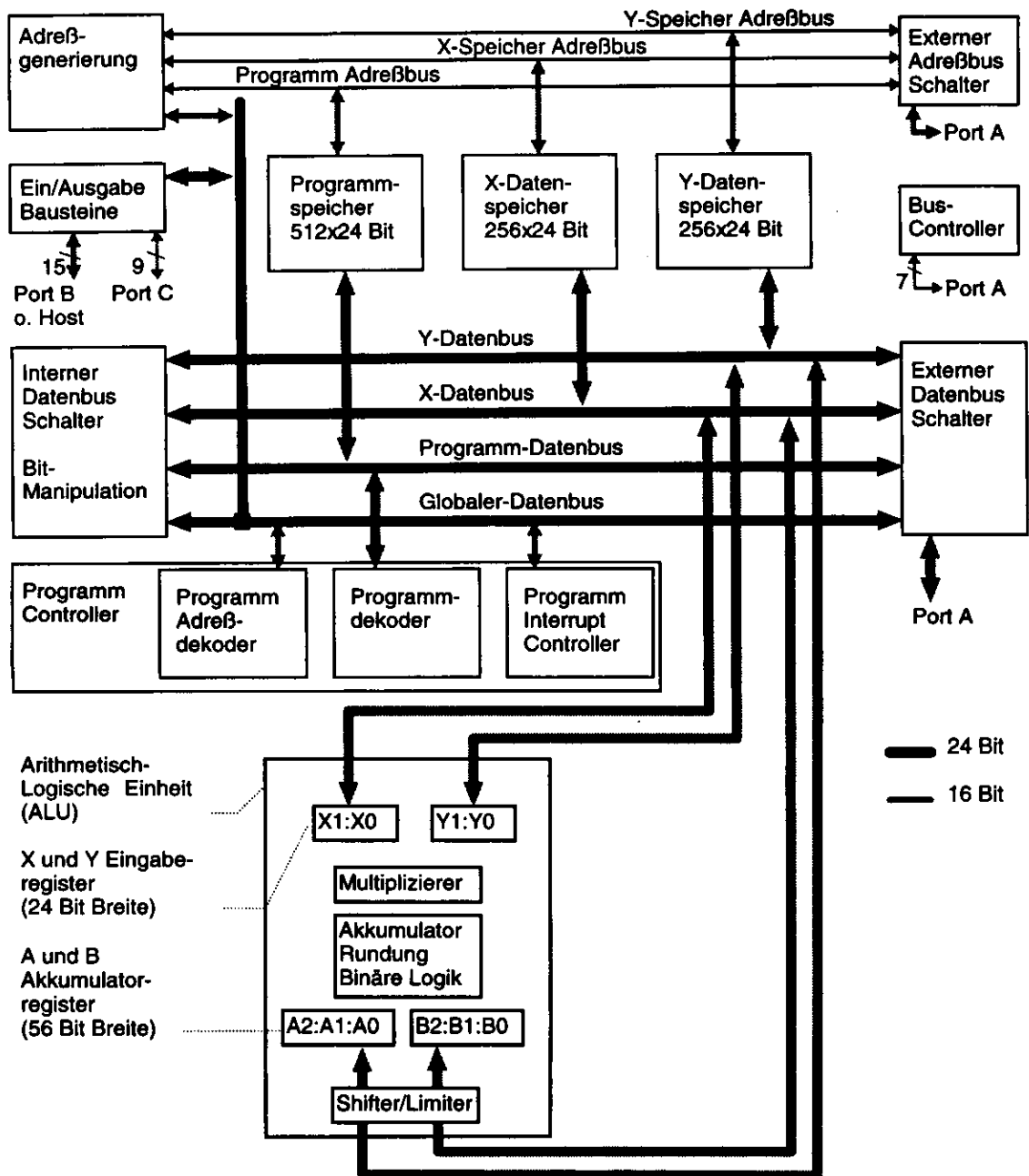


Abbildung 3.7 Blockschaltbild des DSP56001

logische Operationen durchgeführt werden. Die Ergebnisse werden in zwei 56 Bit großen Akkumulatoren zwischengespeichert und über die X- und Y-Datenbusse wieder in die Speicher geschrieben. Über externe Adreß- und Datenbusschalter lassen sich externer Programm-, X- und Y-Speicher einblenden.

Eine umfassende Funktionsbeschreibung des DSP 56001 findet man in [27].

3.2.3 MCX-Rechner mit MCX-Karte

3.2.3.1 Überblick über das MCX-Rechnersystem

Das Micro Computer Executive (MCX) ist ein am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) entwickeltes Rechnersystem, das sich besonders für Experimentsteuerung und Datenakquisitionsaufgaben eignet. Das Betriebssystem zeichnet sich durch Echtzeitfähigkeit (d.h. definierte maximale Antwortzeiten auf interne oder externe Ereignisse) aus und der Möglichkeit, verschiedene Programme quasi-parallel ablaufen zu lassen (Multitasking-Fähigkeit).

Das MCX-System besteht aus einer MCX-Karte mit einem MC68070 Prozessor und einer Ethernet-Netzwerkkarte. Zur Steuerung und Datenakquisition von Experimenten können externe Erweiterungskarten an den VME-Bus des MCX-Systems angeschlossen werden. Durch die weite Verbreitung des VME-Bus Standards existieren eine Vielzahl von Meßkarten, die mit dem MCX-System angesteuert werden können. Der Zugriff auf Daten externer Karten geschieht durch Einblendung von Speicherbereichen. Durch diese Technik ist es auch möglich, eine Interprozeßkommunikation zu implementieren. Dies ist u.a. dann notwendig, wenn zwei Prozesse (z.B. Datenaufnahme, Datenausgabe) synchronisiert werden müssen. Die Erstellung von Programmen für das MCX-System wird durch einen Host-Rechner realisiert, der MC68070-Maschinenbefehle erzeugt. Dies kann z.B. mittels eines Atari-ST Rechners unter dem Betriebssystem TOS geschehen. Bei künftigen Entwicklungen ist die Erzeugung von MC68070 Befehlen durch spezielle Entwicklungsumgebungen von PC-basierten Unixsystemen vorgesehen.

Um die so erzeugten Programme im MCX-System starten zu können, ist der Host-Rechner über eine serielle Schnittstelle mit dem MCX-System verbunden. Diese Verbindung dient üblicherweise als Terminalverbindung (Übertragung von Textzeichen), um Betriebssystembefehle einzugeben und Systemausgaben auf den Host-Rechner zu leiten. Zum Laden eines neu erstellten Programms werden die über die Terminalleitung übertragenen Zeichen als MCX-Programmbefehle interpretiert und in einen freien Speicherblock des MCX-Systems geschrieben. Danach kann dieses Programm gestartet werden.

Eine ausführliche Beschreibung des MCX-Systems findet man in [28].

3.2.3.2 MCX-Karte

Auf der MCX-Karte befinden sich alle zur Grundfunktionalität des MCX-Systems notwendigen Komponenten. Dies beinhaltet neben dem Prozessor MC68070 von Motorola, Speicher für Programmcode und Daten sowie nichtflüchtiger Speicher auf dem das MCX-Betriebssystem gespeichert ist. Weiterhin befinden sich auf der MCX-Karte Komponenten, um eine serielle Terminalverbindung zu dem Host-Rechner zu ermöglichen. Die Anbindung von Erweiterungskarten ist über den

VME-Bus möglich. Der Datenaustausch zwischen der MCX-Karte und externen Erweiterungskarten wird dabei über einen gemeinsamen Speicherbereich ermöglicht.

Die Aufgabe der MCX-Karte während der Datenakquisition besteht in dem Auslesen von AKF-Daten von der DSP-Karte und dem Senden der AKF-Daten an den Auswerterechner. Diese Aufgaben werden von zwei Programmen übernommen, die auf der MCX-Karte quasi-parallel laufen, dem Kontrollprogramm und einer Interruptroutine.

Das Kontrollprogramm lädt das DSP-Programm zur AKF-Berechnung in den Speicher des DSP und startet den DSP. Die vom DSP berechneten AKF-Daten werden zwischengepuffert und ca. einmal in der Sekunde an den Auswerterechner gesendet. Hierzu wird eine Betriebssystemfunktion des MCX-Systems von dem Kontrollprogramm aufgerufen, welches die Daten in einen Zwischenspeicher der Netzwerkkarte schreibt. Diese Daten werden dann von einem speziellen Ethernet-Baustein kodiert und an das Netzwerk gesendet.

Da die AKF-Daten des DSP kontinuierlich ausgelesen werden müssen, wird nach jeder Ausgabe eines AKF-Datums ein Interruptsignal an die MCX-Karte gesendet. Das Interruptsignal bewirkt bei dem Prozessor auf der MCX-Karte eine Unterbrechung der aktuellen Programmausführung. Es wird daraufhin in eine Interruptroutine verzweigt, die das AKF-Datum von der DSP-Karte in den Speicher auf der MCX-Karte kopiert. Nach Beendigung der Interruptroutine wird mit der aktuellen Programmausführung fortgefahren.

3.2.4 Auswerterechner

Um die AKF-Daten zu visualisieren und auszuwerten, wurde als Betriebssystem Unix und X-Windows gewählt. Durch die Fähigkeit, verschiedene Prozesse parallel zu verarbeiten, ist eine unabhängige (asynchrone) Auswertung der AKF-Daten bei kontinuierlicher Visualisierung möglich. Zusätzliche Entscheidungskriterien sind die vollständige Unterstützung von Netzwerkfunktionen sowie die Verfügbarkeit von freien Entwicklungsumgebungen und Darstellungsprogrammen. Die Programm-entwicklung erfolgte mit dem Entwicklungssystem GNU-C/C++. Aufgrund der Verfügbarkeit dieses Entwicklungssystems auf vielen Rechnerarchitekturen ist es möglich, die Programme durch einfache Neukompilierung des Quelltextes an neue Rechnerarchitekturen anzupassen.

Für die konkrete Realisierung wurde als Auswerterechner ein Großrechner der Firma Silicon Graphics mit 24 R4400 MIPS Prozessoren unter dem Betriebssystem Irix und alternativ ein Standard-PC mit einem Pentium Prozessor unter dem Betriebssystem Linux benutzt.

4 Implementation

4.1 Multiple-Tau-Technik

4.1.1 Überblick

Es soll die AKF gemäß (2.2.5) berechnet werden:

$$C(\tau) = \langle x(t)x(t-\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t)x(t-\tau) dt \quad (4.1.1)$$

Bei dem Photokorrelationsexperiment liegt das Signal $x(t)$ nur zu diskreten Zeitpunkten vor. Der Signalwert x_i entspricht dabei dem Wert des 8-Bit Zählers, der in der Zeitspanne $[t_0+i*\tau_0, t_0+(i+1)*\tau_0]$ x_i Einheitsimpulse aufsummiert hat.

$$x_i \equiv x(t_i) \quad \text{mit } t_i = t_0 + i * \tau_0, i \in \{0, 1, 2, \dots, M\} \quad (4.1.2)$$

Hierbei bezeichnet t_0 den Startzeitpunkt der Messung, τ_0 den Abstand der Zeitpunkte t_i , $M*\tau_0$ die Gesamtmeßzeit und i bezeichnet eine natürliche Zahl zwischen null und M . Dann läßt sich (4.2.1) durch

$$C(\tau_j) = \frac{1}{m+1} \sum_{i=0}^m x_i x_{i+j} \quad \text{mit } \tau_j \equiv j * \tau_0, m = M - j \quad (4.1.3)$$

annähern. Dabei ist $j \in \{0, 1, 2, \dots, M\}$ und $m+1$ entspricht der Anzahl von Signalwertepaaren $\{x_i, x_{i+j}\}$, die zu einer näherungsweisen Berechnung des AKF-Wertes $C(\tau_j)$ beitragen. D.h. je größer der Wert m bzw. M und damit die Gesamtmeßzeit τ_0*M ist, desto genauer wird die Annäherung des AKF-Wertes $C(\tau_j)$ an den tatsächlichen Wert sein.

Wenn die Signaldaten gemäß (4.1.2) zu äquidistanten Zeitpunkten τ_i gegeben sind, folgt aus (4.1.3), daß die AKF $C(\tau)$ ebenfalls nur zu äquidistanten Zeitpunkten τ_j berechnet werden. Bezeichnet man mit

$$C_k \equiv C(\tau_k) \quad \text{mit } \tau_k = k * \tau_0 \quad (4.1.4)$$

den AKF-Wert C_k als AKF-Wert des Kanals k , kann man die AKF gemäß (4.1.3) als Funktion von Kanalwerten $k \in \{0, 1, 2, \dots, M\}$ darstellen. Der Abstand der Kanäle wird als Kanalbreite bezeichnet. Die Kanalbreite in (4.1.4) entspricht demzufolge der Zeit τ_0 . Eine hohe zeitliche Auflösung bei der Berechnung der AKF kann deshalb mit einer geringen Kanalbreite gleichgesetzt werden.

In Photokorrelationsexperimenten wird durch Bestimmung der AKF und Anpassung der gemessenen Daten auf Eigenschaften des zu untersuchenden Systems geschlossen. Dabei ist eine hohe zeitliche Auflösung bei der Bestimmung der AKF gewünscht, um später möglichst genau auf die Systemparameter schließen zu können. Außerdem soll die AKF eines Signals über einen möglichst großen Zeitbereich erfaßt werden. Da die Anzahl der Multiplikation zur Berechnung der AKF linear mit der Größe des Zeitbereichs und der zeitlichen Auflösung ansteigt, muß ein Kompromiß zwischen verfügbarer Rechenleistung, der Größe des Zeitbereichs und der zeitlichen Auflösung eingegangen werden.

Um diese Einschränkung zu umgehen, wird der Multiple-Tau-Algorithmus angewandt. Bei diesem Algorithmus wird die Kanalbreite der AKF-Werte über den gesamten Zeitbereich vergrößert.

Wenn man die AKF eines realen Systems aus AKF-Werten bestimmt, genügt es, die zeitliche Auflösung entsprechend der Änderung der AKF mit der Zeit (d.h. proportional zu $dC(\tau)/d\tau$) zu wählen. Der dynamische Anteil der AKF von solchen Systemen entspricht gewöhnlich der Form einer exponentiell abklingenden Funktion. D.h. bei der Berechnung der AKF $C(\tau)$ für kleine Zeiten τ muß eine höhere Auflösung als für große Zeiten gewählt werden.

Die Implementation des Multiple-Tau-Algorithmus realisiert dies durch Berechnung von AKF-Werten gemäß (4.1.3) mit mehreren Gruppen von Signalwerten. Hierzu summiert man über jeweils zwei Signalwerte x_i mit dem Abstand τ_0 (vgl. (4.1.2)):

$$x_{i,1} \equiv x_i + x_{i+1} \quad \text{mit } t_i = t_0 + i * \tau_0, i \in \{0, 2, 4, \dots\} \quad (4.1.5)$$

Die aus diesen Signalwerten berechneten AKF-Werte besitzen eine doppelt so große Kanalbreite wie die AKF-Werte in (4.1.3).

$$C(\tau_{j,1}) = \frac{1}{m+1} \sum_{i=0}^m x_{i,1} x_{i+j,1} \quad \text{mit } \tau_{j,1} \equiv j * (2 * \tau_0) \text{ und} \quad (4.1.6)$$

$$m = M - j, j \in \{0, 1, 2, \dots, M\}$$

Der Wert $m+1$ entspricht der Anzahl von Signalwertepaaren $\{x_{i,1}, x_{i+j,1}\}$, die zur Berechnung von $C(\tau_{j,1})$ beitragen und M entspricht der Gesamtzahl der Signalwerte $x_{i,1}$.

Aus den Signalwerten $x_{i,1}$ in (4.1.5) lassen sich nun Signalwerte $x_{i,2}$ berechnen, die einen vierfach so großen Abstand besitzen wie das Signal in (4.1.2). Die aus diesem Signal berechneten AKF-Werte besitzen dann eine vierfach so große Kanalbreite. Dies läßt sich fortführen, so daß sich aus jeder Gruppe von Signalwerten eine Gruppe von AKF-Werten berechnen läßt, die eine doppel so große Kanalbreite besitzt wie die vorhergehende Gruppe von AKF-Werten. Bezeichnet man die Kanalgruppe mit g , schreibt sich (4.1.2) und (4.1.6) allgemein:

$$x_{i,g} \equiv x_{i,g-1} + x_{i+1,g-1} \quad (4.1.7)$$

$$C(\tau_{j,g}) = \frac{1}{m+1} \sum_{i=0}^m x_{i,g} x_{i+j,g} \quad \text{mit } \tau_{j,1} \equiv j * (2^g * \tau_0) \text{ und} \quad (4.1.8)$$

$$m = M - j, j \in \{0, 1, 2, \dots, M\}$$

Mit

$$C_{k,g} \equiv C(\tau_{k,g}) \quad \text{mit } \tau_{k,g} = k * (2^g * \tau_0) \quad , \quad k, g \in \{0, 1, 2, \dots\} \quad (4.1.9)$$

wird der AKF-Wert $C(\tau_{k,g})$ des Kanals k der Kanalgruppe g definiert.

Um die AKF $C(\tau)$ durch die AKF-Werte $C_{k,g}$ anzunähern, ist es notwendig, eine Aufteilung von Kanälen und Kanalgruppen zu finden, so daß sich die Zeiten $\tau_{k,g}$ von Kanälen unterschiedlicher Kanalgruppen nicht überlappen. Da $\tau_{k,g} = k * (2^g * \tau_0)$ gilt, ergibt sich solch eine Aufteilung, wenn die Kanalgruppe 0 gerade doppelt so viele Kanäle besitzt wie alle weiteren Kanalgruppen. Wenn z.B. die Kanalgruppe 0 aus 16 Kanälen besteht, müssen für alle weiteren Kanalgruppen 8 Kanäle berechnet werden. Bei dieser Aufteilung ergeben sich die Zeiten $\tau_{k,g}$ zu:

Kanalaufspaltung mit Multiple-Tau

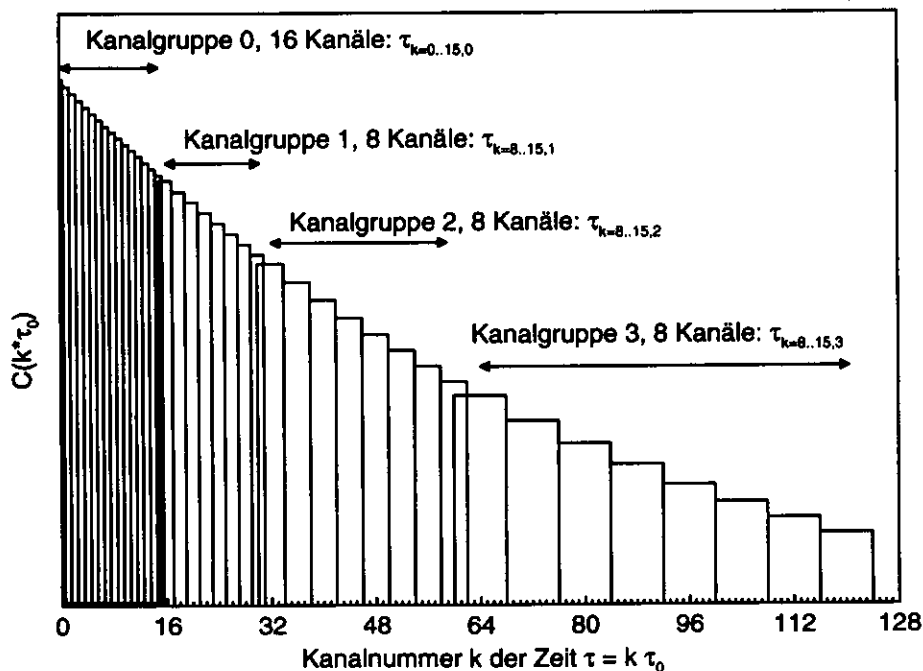


Abbildung 4.1 Aufteilung der Kanalgruppen bei einem Multiple-Tau-Algorithmus: Es sind 4 Kanalgruppen dargestellt. Um eine vollständige Abdeckung der Zeitachse zu erzielen, müssen von der Kanalgruppe 0 16 Kanäle berechnet werden und von allen weiteren Kanalgruppen 8 Kanäle.

$$\begin{aligned}
\tau_{0,0..15} &= \{ 0, \tau_0, \dots, 15 \tau_0 \} \\
\tau_{1,8..15} &= \{ 16 \tau_0, 18 \tau_0, \dots, 30 \tau_0 \} \\
\tau_{2,8..15} &= \{ 32 \tau_0, 34 \tau_0, \dots, 60 \tau_0 \} \\
&\vdots
\end{aligned}
\tag{4.1.10}$$

Der Multiple-Tau-Algorithmus berechnet nun für jede Kanalgruppe die Signalwerte nach (4.1.5) und die AKF-Werte gemäß (4.1.8). Da die Signalwerte für die Kanalgruppe 1 aus jeweils zwei Signalwerten der Kanalgruppe 0 berechnet werden, ist eine Berechnung der AKF-Werte $C_{k,1}$ der Kanalgruppe 1 nur nach jeder zweiten Berechnung der AKF-Werte $C_{k,0}$ der Kanalgruppe 0 möglich. Entsprechend ist die Berechnung der AKF-Werte $C_{k,g}$ nach jeder zweiten Berechnung der AKF-Werte $C_{k,g-1}$ möglich. Durch eine entsprechende Aufrufsequenz bei der Berechnung der Kanalgruppen (vgl. Kapitel 4.1.2) ist es deshalb möglich, die Berechnung der Kanalgruppe 0 und einer weiteren Kanalgruppe in dem Zeitintervall τ_0 durchzuführen. Die Anzahl der Kanalgruppen und somit die Größe des Zeitbereichs, für den AKF-Werte berechnet werden, ist nur durch die zur Verfügung stehende Speichergröße begrenzt und beeinflusst die Größe des Zeitintervalls τ_0 nicht.

Abb. 4.1 zeigt die Aufteilung des Zeitbereichs für 4 Kanalgruppen bei Verwendung des Multiple-Tau-Algorithmus.

Korrelatoren, die gemäß (4.1.8) AKF-Werte einer Kanalgruppe 0, 1, 2, ... berechnen, werden im folgenden mit Korrelator 0, 1, 2, ... bezeichnet. Um zwischen dem Korrelator 0 und den anderen Korrelatoren zu unterscheiden, wird die Bezeichnung T-Korrelator für den Korrelator 0 und MT-Korrelator für die Korrelatoren 1,2,... u.s.w. verwendet.

Da die Korrelatoren 1, 2, 3,... die Zeitintervalle $2 \tau_0, 4\tau_0, 8 \tau_0, \dots$ und damit das Vielfache des Zeitintervalls τ_0 des Korrelators 0 berechnen, wird dieses Verfahren Multiple-Tau genannt.

4.1.2 Rechenzeitverteilung

Abb. 4.2 zeigt die Aufteilung der Rechenzeit auf die einzelnen Korrelatoren mit dem Multiple-Tau-Algorithmus. Die schraffierte Fläche entspricht den zu berechnenden Multiplikationen für die jeweiligen Korrelatoren. Die Auflösung τ_0 wird neben einem konstanten Anteil zur Ablaufsteuerung durch die Zeit der Berechnung des T-Korrelators und der damit festgelegten Zeit aller weiteren MT-Korrelatoren festgelegt. Das Verfahren bedingt eine konstante Berechnungszeit τ_0 , unabhängig vom gerade berechneten MT-Korrelator. Deshalb ist es notwendig, die Ablaufsteuerung so zu implementieren, daß die Aufrufsequenz der MT-Korrelatorberechnungen stets dieselbe Ausführungszeit besitzt.

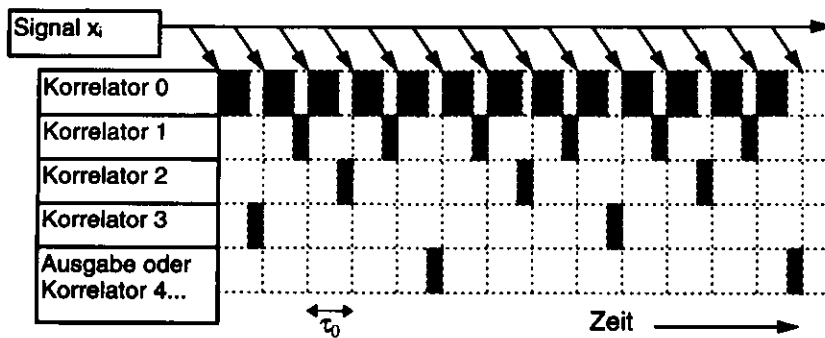


Abbildung 4.2 Rechenzeitverteilung und zeitliche Auflösung des Multiple-Tau-Algorithmus: Die grau schraffierte Fläche entspricht dem gerade berechneten Korrelator. Das Zeitintervall τ_0 legt die maximale zeitliche Auflösung fest. Die Dauer dieses Intervalls wird durch Berechnung des Korrelators 0 festgelegt, alle weiteren Korrelatoren benötigen die Hälfte der Multiplikationen des Korrelators 0 und somit annähernd die halbe Berechnungszeit. Im Vergleich zu einem linearen Berechnungsalgorithmus ist die maximale Auflösung unabhängig von der Anzahl der Korrelatoren und somit von dem durch die AKF abgedeckten Zeitbereich.

Das Schema der Aufrufsequenz ergibt sich, wenn man berücksichtigt, daß

- 1) alle MT-Korrelatoren die gleiche Ausführungszeit benötigen.
- 2) der MT-Korrelator g nur halb so oft aufgerufen wird wie der MT-Korrelator $g-1$.

Dann lassen sich in jedem Zeitintervall nach Berechnung des T-Korrelators die Berechnungen der anderen MT-Korrelatoren gemäß Abb. 4.2 ausführen. Dieses Schema läßt sich auf beliebig viele MT-Korrelatoren ausdehnen, die einen immer größeren Bereich der Zeitachse abdecken, allerdings mit immer geringerer Auflösung.

Aus Abb. 4.2 läßt sich so auch die Reihenfolge der Korrelatorberechnungen ablesen:

$$0, 1, 0, 2, 0, 1, 0, 3, 0, 1, 0, 2, 0, 1, 0, 4, \dots \quad (4.1.11)$$

Diese Reihenfolge kann z.B. berechnet werden, indem das erste gesetzte Bit eines linearen Zählers bestimmt wird:

Um das Schema der Korrelatorberechnungsfolge gemäß Tab. 4.1 nicht zusätzlich zur AKF-Werteberechnung durchführen zu müssen, kann diese Reihenfolge in einer Tabelle gespeichert werden. Eine Berechnung zu jedem neuen x_i würde die Zeit τ_0 vergrößern und so die Auflösung verringern.

2^3	2^2	2^1	2^0	Korrelator
0	0	0	1	0
0	0	1	0	1
0	0	1	1	0
0	1	0	0	2
0	1	0	1	0
0	1	1	0	1
0	1	1	1	0
1	0	0	0	3
1	0	0	1	0
1	0	1	0	2
		⋮		⋮

Tabelle 4.1 Schemata zur Berechnung der Korrelatorreihenfolge

4.1.3 Verarbeitung der Multiple-Tau-Daten bei dem DLS-Experiment

4.1.3.1 Kanalgruppeneinteilung

Bei der Implementation des Multiple-Tau-Algorithmus werden insgesamt 13 Kanalgruppen von dem DSP gemäß (4.1.8) berechnet. Dabei werden die Kanäle 0 bis 15 der Kanalgruppe 0 berechnet und die Kanäle 8 bis 15 der Kanalgruppen 1 bis 12. Dies sind insgesamt 112 Kanäle. Mit (4.1.9) ergeben sich für die Zeiten $\tau_{k,g}$:

$\tau_{0,0}$	$\tau_{1,0}$	$\tau_{2,0}$...	$\tau_{15,0}$	Kanalgruppe 0
$\tau_{8,1}$	$\tau_{9,1}$...	$\tau_{15,1}$		Kanalgruppe 1
$\tau_{8,2}$	$\tau_{9,2}$...	$\tau_{15,2}$		Kanalgruppe 2
	⋮				⋮
$\tau_{8,12}$	$\tau_{9,12}$...	$\tau_{15,12}$		Kanalgruppe 12

Tabelle 4.2 Aufteilung der Kanalgruppen

Das DSP-Programm benötigt 8.08 μsec zur Berechnung des T-Korrelators und eines MT-Korrelators. Der Zeitbereich, für den AKF-Werte von dem DSP berechnet werden, ergibt sich so mit $\tau_{k,g} = k * (2^9 * \tau_0)$ und $\tau_0 = 8.08 \mu\text{sec}$ zu

$$\tau_{15,12} = 15 * 2^{12} * \tau_0 \approx 0.496 \text{ sec} \quad (4.1.11)$$

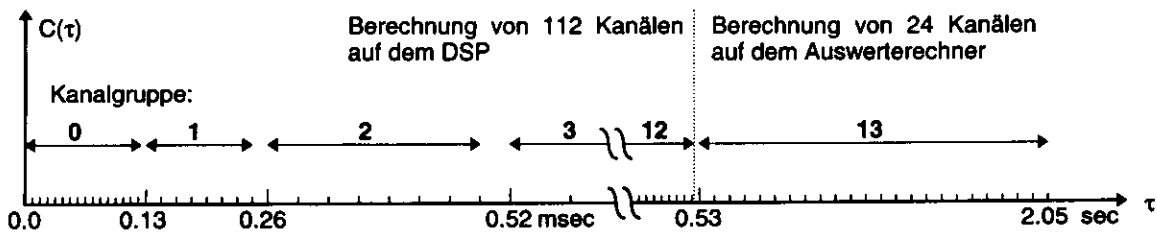


Abbildung 4.3 Kanalgruppenaufteilung des DLS-Experiments: Jede Markierung der Zeitachse entspricht einer Zeit τ für die ein AKF-Wert berechnet wird. Die Kanalgruppe 0 beinhaltet 16 Kanäle, die Kanalgruppen 1 bis 12 beinhalten jeweils 8 Kanäle. Der DSP berechnet zusätzlich zu diesen 112 Kanälen die akkumulierte Zählrate jedes Zeitintervalls $\tau_z = 2^{13} \cdot \tau_0$. Der Auswerterechner berechnet gemäß (4.1.8) hieraus eine Kanalgruppe 13 mit 24 Kanälen. Da nur eine Kanalgruppe auf dem Auswerterechner berechnet wird, ist die Anzahl der Kanäle in der Kanalgruppe 13 nur von der Rechnerleistung des Auswerterechners abhängig. Die Skaleneinheit der Zeitachse ist auf der rechten Seite in Sekunden und auf der linken Seite in Millisekunden aufgetragen.

Außerdem werden von dem DSP-Programm die Signalwerte x_i in (4.1.2) 2^{13} mal aufsummiert und mit den AKF-Werten ausgegeben. Aus diesen Zählraten wird auf einem Auswerterechner gemäß (4.1.8) eine Kanalgruppe 13 mit den Kanälen 8 bis 32 berechnet. Dieser Korrelator überdeckt einen Zeitbereich von $\tau_{8,13} \cong 0.53$ sec bis $\tau_{31,13} \cong 2.05$ sec.

Abb. 4.3 zeigt die Kanalgruppenaufteilung und die entsprechenden Zeiten τ .

4.1.3.2 Pufferung der AKF-Werte

Da die Berechnung und Ausgabe der AKF-Werte gemäß (4.1.8) kontinuierlich erfolgen soll, müssen die AKF-Werte ständig ausgelesen werden. Hierzu sind auf dem DSP im Speicher 113 24 Bit-Wörter in einem 128x24 Bit großen Ergebnisfeld vorgesehen, das zur Speicherung der 112 Kanäle und der Zählrate dient. Das Ergebnisfeld wird nach 2^{13} Signalwerten x_i einmal vollständig ausgelesen und in den Speicher des MCX-Systems kopiert. Dabei werden in der Kanalgruppe 0 2^{13} AKF-Werte summiert, in der Kanalgruppe 1 werden 2^{12} AKF-Werte summiert und allgemein werden in der Kanalgruppe g 2^{13-g} AKF-Werte summiert.

In dem Speicher des MCX-Systems ist ein 128x32 Bit großes Ergebnisfeld vorhanden, um die AKF-Werte zwischenspeichern. Es wird alle $2^{13} \cdot \tau_0 \cong 1/16$ sec das vollständige Ergebnisfeld des DSP in das Ergebnisfeld des MCX-Systems übertragen. Das MCX-System summiert die 112 Kanäle weitere 16mal auf, bevor das Ergebnisfeld des MCX-Systems an den Auswerterechner gesandt wird.

Aufgrund dieser Pufferung der AKF-Werte auf dem MCX-System muß ca. einmal in der Sekunde das Ergebnisfeld an den Auswerterechner gesendet werden. Dadurch wird die Rechenbelastung des MCX-Systems reduziert, außerdem kann in dieser

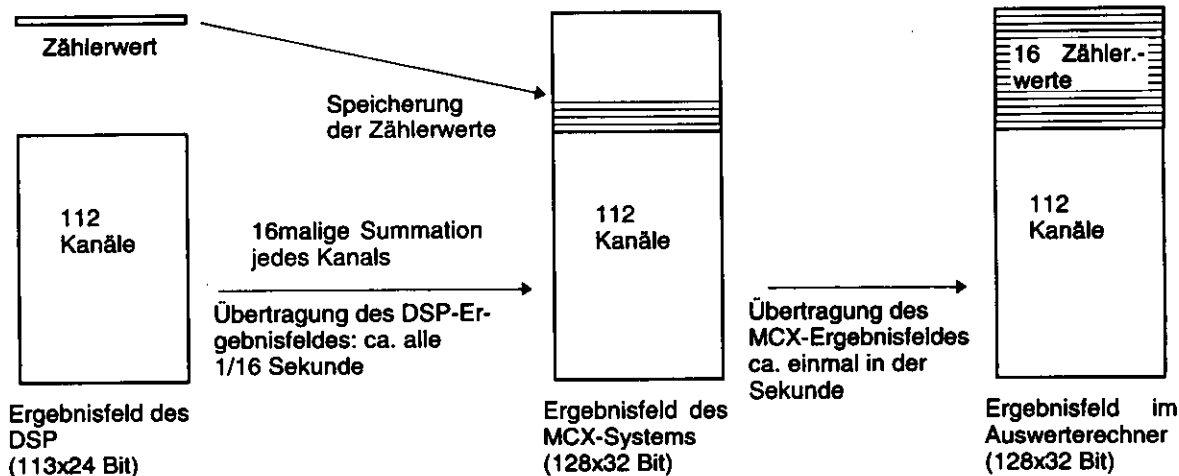


Abbildung 4.4 Pufferung der Kanaldaten: Das Ergebnisfeld mit 112 auf dem DSP berechneten Kanälen und der Zählrate wird ca. jede 1/16 Sekunde in das Ergebnisfeld des MCX-System übertragen. Hier werden die Kanäle 16mal summiert und jede Zählrate einzeln gespeichert. Nach 16 Summationen wird das Ergebnisfeld an den Auswerterechner gesandt.

Zeit auf dem Auswerterechner jedes visualisierte Ergebnisfeld bequem wahrgenommen werden.

Um die Kanalgruppe 13 auf dem Auswerterechner nach (4.1.8) berechnen zu können, ist es notwendig, die vom DSP an das MCX-System übertragenen Zählraten einzeln zu speichern.

Abb. 4.4 zeigt die Pufferung der Kanaldaten und die Ergebnisfelder des DSP, des MCX-Systems und des Auswerterechners.

4.2 Erstellung des DSP-Programms

Die Aufgabe des DSP-Programms ist die Berechnung von 112 Kanälen nach dem Multiple-Tau-Algorithmus (vgl. (4.1.8) und Kapitel 4.3). Um den Algorithmus zur kontinuierlichen Berechnung der AKF-Daten auf dem DSP zu implementieren, wurde ein speziell für den DSP56001 entwickeltes Assembler-Programm der Firma Motorola eingesetzt. Mit Hilfe dieses Programms ist eine Übersetzung von Befehlssequenzen in den Maschinencode des DSP möglich. Das Programm ist auf Personalcomputern (PC) unter dem Betriebssystem DOS lauffähig. Die Befehlssequenzen werden als Textdatei eingeladen und in einem 3-stufigen Übersetzungsprozess in den Maschinencode, einer Folge von 24 Bit-Zahlen, gewandelt. Um das so erstellte Programm auf dem DSP auszuführen, werden die 24-Bit-Wörter in eine Byte-Folge zerlegt und über eine 8-Bit breite externe Schnittstelle (Host-Interface) in den Programmspeicher des DSP geschrieben.

Um den Algorithmus bezüglich der Ausführungszeit zu optimieren, ist eine effiziente Ausnutzung der parallelen Ausführungseinheiten des DSP notwendig. Dies ist nur

mittels Assembler zu programmieren. Es existieren zwar Compiler für die höher strukturierte Sprache C, jedoch ist der resultierende Maschinencode nur wenig optimiert. Aufgrund von Abhängigkeiten zwischen den Ausführungseinheiten des DSP, ist der Programmierung des DSP eine teilweise Beschränkung auferlegt. So sind nicht alle Befehle beliebig hintereinander auszuführen. Außerdem sind Abhängigkeiten bei der parallelen Ausführung von Befehlen vorhanden. Durch Umordnung von Befehlssequenzen und einer geschickten Zuordnung der Speicher und Registerinhalte können diese Abhängigkeiten umgangen werden. Letztendlich wirken sich Änderungen aber auf das gesamte Programm aus, so daß eine gezielte lokale Optimierung nicht immer möglich ist.

Um das ausführbare DSP-Programm von Fehlern zu bereinigen, stand zusätzlich ein Simulatorprogramm der Firma Motorola für den DSP56001 zur Verfügung. Dieses Programm ist ebenfalls auf einem PC unter DOS lauffähig. Der von dem Assembler übersetzte Maschinencode wird von dem Simulator interpretiert und die Anweisungen genau wie von dem DSP56001 ausgeführt. Um Eingaben und Ausgaben zu simulieren, werden Textdateien mit Zahlenwerten benutzt. So konnte die Berechnung der AKF mit berechneten Eingabewerten simuliert werden und mit der theoretischen AKF verglichen werden.

Das Programm auf dem DSP56001 berechnet 112 quasi-logarithmische Kanäle der AKF mit dem Multiple-Tau-Algorithmus. Zusätzlich wird der akkumulierte Zählerwert übertragen, um die AKF-Daten normieren zu können. Es ist außerdem möglich, diesen Zählerwert zur Berechnung von weiteren Korrelatorkanälen zu benutzen. Der Korrelator 0 berechnet 16 lineare Kanäle, und die übrigen Korrelatoren 1 bis 12 berechnen jeweils 8 Kanäle. Jeder Korrelator hat seinen eigenen 16x24 Bit großen Ringspeicher, um die jeweils letzten 16 Eingabewerte im Speicher halten zu können. Um das gewählte Format dieser Eingabewerte verstehen zu können, wird in 4.2.1 die Multiplikation im DSP 56001 erklärt:

4.2.1 Multiplikation bei dem DSP56001

Ein Speicherwort ist bei dem DSP56001 24 Bit breit. Der DSP besitzt intern zwei Speicherbereiche X und Y, die eine Größe von jeweils 256 x 24 Bit aufweisen. Um logisch-arithmetische Berechnungen durchführen zu können, werden die Speicherwörter in Datenregister geladen. Der DSP56001 besitzt zwei 48 Bit breite Datenregister X und Y, die vor einer Multiplikation mit Daten aus dem X oder Y-Speicher geladen werden müssen. Dabei können jeweils die unteren und oberen 24 Bits jedes Datenregisters getrennt angesprochen werden (X: X1,X0 ; Y: Y1,Y0). Die Ergebnisse einer Multiplikation werden in einem von zwei 56 Bit breiten Akkumulatoren gespeichert (Auch hier können die Bits 0..23, 24..47, 48..55 mit A: A0, A1, A2 respektive B: B0, B1, B2 angesprochen werden). Dabei können gleichzeitig der vorherige Inhalt des Akkumulators zu dem Ergebnis der Multiplikation hinzuaddiert und die unteren 24 Bit des Akkumulators gerundet werden. Da für die

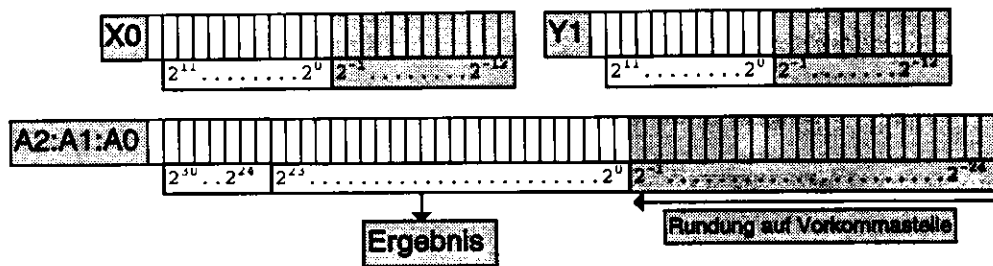


Abbildung 4.5 Multiplikation und Rundung beim DSP56001: Vor der Multiplikation wird in jeweils eine Hälfte der 48 Bit breiten X- und Y-Datenregister, z.B. X0 und Y1, ein Datenwort geladen. Das Ergebnis der Multiplikation wird in einen der zwei verfügbaren Akkumulatoren A oder B geschrieben. Bei einer Multiplikation mit Rundung wird zusätzlich das höchste Bit des A0 (B0) Registers zum A1 (B1) Register addiert.

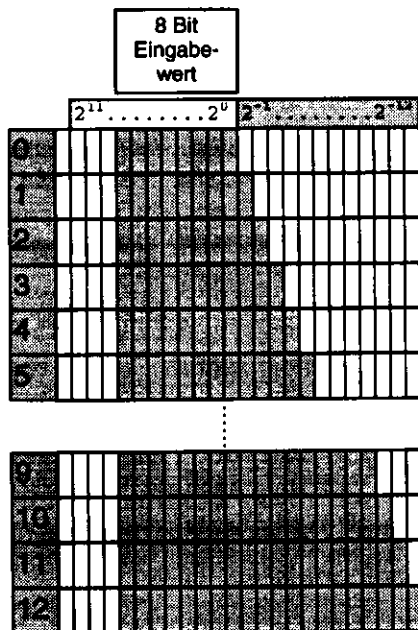
Speicherung der Kanaldaten nur 23 Bit zur Verfügung stehen, wählt man im binären Zahlensystem für die Korrelatoreingabewerte die unteren 12 Bit als Nachkommastellen, die oberen als Vorkommastellen. Dann steht bei einer akkumulierenden Multiplikation in den Bits 24...47 des Akkumulators das korrekt auf die Vorkommazahl gerundete Ergebnis. Die Repräsentation des Zahlenwertes gemäß Abb. 4.3 wird als Festkommazahl bezeichnet.

4.2.2 Format der Eingabewerte

Die Repräsentation der Zahlenwerte in Form von Festkommazahlen erlaubt dem DSP, schnelle Multiplikationen und Additionen durchzuführen, da sich die erforderlichen Bitmanipulationen sehr effizient bei der Konstruktion eines Prozessors implementieren lassen. Dieser Geschwindigkeitsvorteil wird durch einen begrenzten Dynamikbereich erkauft, der beim DSP56001 23 Bit für positive Zahlenwerte beträgt. Dieser Dynamikbereich ist für viele Aufgabenstellungen ausreichend, da bei der digitalen Signalverarbeitungen häufig das Problem besteht, möglichst viele Additionen und Multiplikationen durchzuführen die nicht von vorherigen Ergebnissen abhängig sind.

Bei der Verwendung des Multiple-Tau-Algorithmus muß berücksichtigt werden, daß die Eingabewerte des Korrelators g von dem Ergebnis der Berechnung des Korrelators $g-1$ abhängig sind. Die bei der Addition zweier Eingabewerte notwendige Anzahl von Bits zur vollständigen Repräsentation des Ergebnisses erhöht sich um 1 Bit. Werden zum Beispiel zwei 8 Bit Werte addiert, läßt sich das Ergebnis mit 9 Bit vollständig darstellen. Aus dem 8 Bit breiten Eingabewert des Korrelators 0 wird ein 9 Bit breiter Eingabewert für Korrelator 1 berechnet, ein 10 Bit breiter Wert für Korrelator 2, u.s.w. . Der Eingabewert des Korrelators 12 läßt sich also noch vollständig in $8 + 12 = 20$ Bit repräsentieren. Die aus diesen Eingabewerten durch Multiplikation berechneten AKF-Daten werden in einem 24 Bit breiten Wort abgespeichert, wobei die Nachkommastellen gemäß Abb. 4.3 gerundet werden. Um den Rundungsfehler möglichst klein zu halten, werden die Eingabewerte gemäß

Signifikanz der Stellen bei Addition und Halbierung zweier Eingabewerte



Signifikanz der Stellen mit Anpassung bei den Korrelatoren 2,4,6

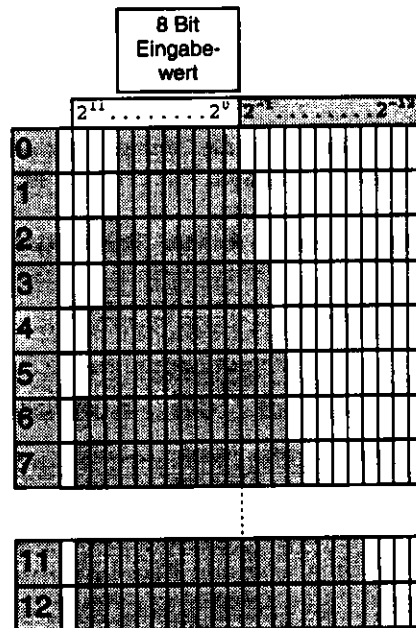


Abbildung 4.6 Durch Auslassung der Division durch zwei bei den Korrelatoren 2, 4 und 6 wird der Dynamikbereich zur Berechnung von AKF-Daten vollständig ausgenutzt. Die grau schraffierte Fläche zeigt den zur vollständigen Repräsentation der Eingabewerte notwendigen Bereich. Um aus einem 8 Bit breiten Eingabewert für Korrelator 0 mit 12 Additionen den Eingabewert des Korrelators 12 zu berechnen, ist ein $8 + 12 = 20$ Bit breiter Bereich notwendig.

Abb. 4.6 rechts, berechnet. Dabei wird der Eingabewert des Korrelators g durch Addition zweier Eingabewerte des Korrelators $g-1$ bestimmt und das Ergebnis um 1 Bit nach rechts verschoben, d.h. durch zwei geteilt. Bei den Korrelatoren 2, 4 und 6 wurde das Verschieben des Eingabewertes ausgelassen, um den Dynamikbereich bestmöglich ausnutzen zu können. Dies bedeutet, daß die AKF-Daten mit höherer Genauigkeit berechnet werden, da über weniger Nachkommastellen gerundet wird.

Wie aus Abb. 4.4 ersichtlich, werden die Eingabewerte des 8 Bit Zählers auf die Bits 12..19 des DSP-Speichers abgebildet, um nach einer Multiplikation die Rundung auf einen 24 Bit großen Wert im Akkumulator A1 zu erhalten (vgl. Abb. 4.3).

4.2.3 Skalierung der Eingabewerte

Da zur Speicherung AKF-Daten nur 23 Bit (24 Bit abzüglich eines Bits zur Vorzeichendarstellung) zur Verfügung stehen, müssen Vorkehrungen getroffen werden, um einen Überlauf der abgespeicherten Daten zu verhindern. Da der Korrelator 0 2^{13} mal aufgerufen wird, bevor die akkumulierten Ergebnisse aus dem DSP-Speicher geschrieben werden und bei einem 8 Bit Zählerwert die Größe des

Summanden maximal $(2^8-1)^2$ beträgt, ergibt sich für die obere Schranke ein Wert in der Größenordnung von ca. $2^{(13+16)} = 2^{29}$. Dies überschreitet den durch 23 Bit repräsentierbaren Zahlenbereich, so daß ein Überlauf bei zu großen Zählraten entsteht.

Ein weiteres Problem besteht bei zu kleinen Zählraten. Wenn die Zählrate so niedrig ist, daß der Eingabewert des Korrelators 0 durchschnittlich unter 1 sinkt, treten Rundungsfehler bei der Berechnung der anderen Korrelatoren auf. Sind z.B. die Eingabewerte des Korrelators 0 nur 0 oder 1, so sind die daraus berechneten Eingabewerte des Korrelators 1 nur 0, 2^{-1} und 1. Die möglichen Kombinationen ergeben als Summanden 0, 2^{-2} , 2^{-1} und 1. Die Multiplikation im DSP verschiebt das Ergebnis grundsätzlich um 1 Bit nach links, so daß entweder 0, 2^{-1} , 1 oder 2 zum Akkumulatorinhalt addiert werden muß. Ist das Ergebnis der Multiplikation 2^{-1} so wird entweder eine 1 oder eine 0, abhängig vom Bit 0 des Akkumulators A1 (oder B1), vor der Multiplikation, addiert. Dieses wird als konvergentes Runden bezeichnet und verhindert eine asymmetrische Rundung. Da die akkumulierten AKF-Daten aber kontinuierlich ausgelesen werden und der Speicherinhalt danach auf null gesetzt wird, ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Bit 0 des Akkumulators nicht gesetzt ist, größer als 0,5. Dieser Effekt führt zu Artefakten bei der Rekonstruktion der AKF, der sich in konstant zu niedrigen Kanalwerten von denjenigen Korrelatoren zeigt, deren Eingabewerte um ein Bit nach rechts verschoben wurden.

Um diese Probleme zu umgehen und so einen möglichst großen Bereich der Zählrate zu erlauben, wird jeder Zählerwert mit einem Skalierungsfaktor multipliziert. Bei zu hohen Zählraten wird jeder Zählerwert durch einen vorgegebenen Skalierungsfaktor 1, 2, 4, 8, 16 geteilt, bei zu niedrigen Zählraten mit einem Skalierungsfaktor 2, 4 oder 8 multipliziert. Der Skalierungsfaktor kann frei vorgegeben werden. Es besteht zusätzlich die Möglichkeit, den Skalierungsfaktor automatisch bestimmen zu lassen. Hierbei wird die Zählrate über eine Zeitdauer von einer halben Sekunde bestimmt und daraus der passende Skalierungsfaktor berechnet.

Die Zeitdauer von einer halben Sekunde zur automatischen Bestimmung des Skalierungsfaktors erwies sich für die meisten Messungen als praktikabel. Es kann bei langsamen Schwankungen der Zählrate vorkommen, daß die Zählrate nicht genügend genau ermittelt wird und so der Skalierungsfaktor nicht optimal gewählt wird. Es kann in diesen Fällen die Skalierung vorgegeben werden oder die automatische Skalierung wiederholt werden.

Der Bereich der möglichen Skalierungsfaktoren von $1/16, 1/8, \dots, 4, 8$ ist für die Implementation des Multiple-Tau Algorithmus ausreichend, da der Zählerwert nur 8 Bit breit ist. Bei einem Skalierungsfaktor von $1/16$ ergibt sich die obere Schranke zu $2^{13} \cdot (2^4-1)^2 \approx 2^{21}$. Dieser Wert kann in einer 23 Bit breiten Speicherstelle dargestellt werden, so daß kein Überlauf stattfinden kann.

Bei niedrigen Zählraten werden durch die Skalierung mit 2, 4 oder 8 die o.a. Asymmetrien bei der Rundung der Multiplikationsergebnisse beseitigt, so daß selbst bei Eingabewerten, die nur aus 0 oder 1 bestehen, keine Unterschiede zwischen den einzelnen Korrelatoren sichtbar werden.

Die durch Skalierung erreichte Anpassung der Eingabewerte an den zur Verfügung stehenden Dynamikbereich eignet sich so für Implementationen des Multiple-Tau-Algorithmus, die keine Fließkommarechnung nutzen. Der Bereich der Skalierungsfaktoren von 1/16 bis 8 ist bei einem Dynamikbereich von 23 Bit zur Speicherung von Ergebnissen, einem 8 Bit breiten Eingangszähler und 13 Korrelatoren ausreichend.

4.2.4 Ablaufschema des DSP-Programms

Abb. 4.7 zeigt das Ablaufschema des DSP-Programms. Es sind insgesamt 13 Ringspeicher vorhanden, die für jeden Korrelator die jeweils letzten 16 Eingabewerte speichern. Ein 128 Einträge umfassendes Ergebnisfeld nimmt die berechneten AKF-Daten der Korrelatoren sowie die akkumulierten Zählerwerte auf. Es verbleiben 15 Einträge, die nicht genutzt werden. Da das Auslesen der Ergebnisfelder mit dem Einschreiben synchronisiert werden muß, ist es notwendig die Größe des Ergebnisfeldes auf eine Potenz von 2 festzulegen.

Der Programmablauf gestaltet sich wie folgt:

Ein Zählerwert wird skaliert und zu den akkumulierten Zählerwerten im Ergebnisfeld addiert. Danach wird der Zählerwert in den 16 Einträge umfassenden Ringspeicher des Korrelators 0 geschrieben. Aus dem aktualisierten Ringspeicher 0 werden 16 Kanäle des Korrelators 0 berechnet und zu den unteren 16 Einträgen des Ergebnisfeldes addiert. Im nächsten Schritt wird aus einer Tabelle der nächste MT-Korrelator g bestimmt und aufgerufen. Aus den Eingabewerten des Ringspeichers des Korrelators $g-1$ wird der Eingabewert für den Ringspeicher des MT-Korrelators g berechnet und aktualisiert. Dann werden die 8 Kanäle des MT-Korrelators g berechnet und in das Ergebnisfeld geschrieben. Danach beginnt die Berechnung erneut mit dem nächsten Zählerwert.

Quasi-parallel zu dem Einschreiben in das Ergebnisfeld, werden die AKF-Daten aus dem Ergebnisfeld ausgelesen und über den VME-Bus an eine festgelegte Speicherstelle geschrieben. Bei dem Zugriff auf diese externe Speicherstelle wird ein Interrupt ausgelöst, der einem Programm auf dem MCX-System anzeigt, daß AKF-Daten zur Verarbeitung vorliegen.

Das Programm benötigt 202 Schritte zur Bearbeitung jedes Zählerwertes. Das ergibt bei einer Taktfrequenz des DSP56001 von 25 MHz eine Zeitdauer von $202/25 \text{ MHz} = 8.08 \mu\text{sec}$.

DSP-Ablaufschema

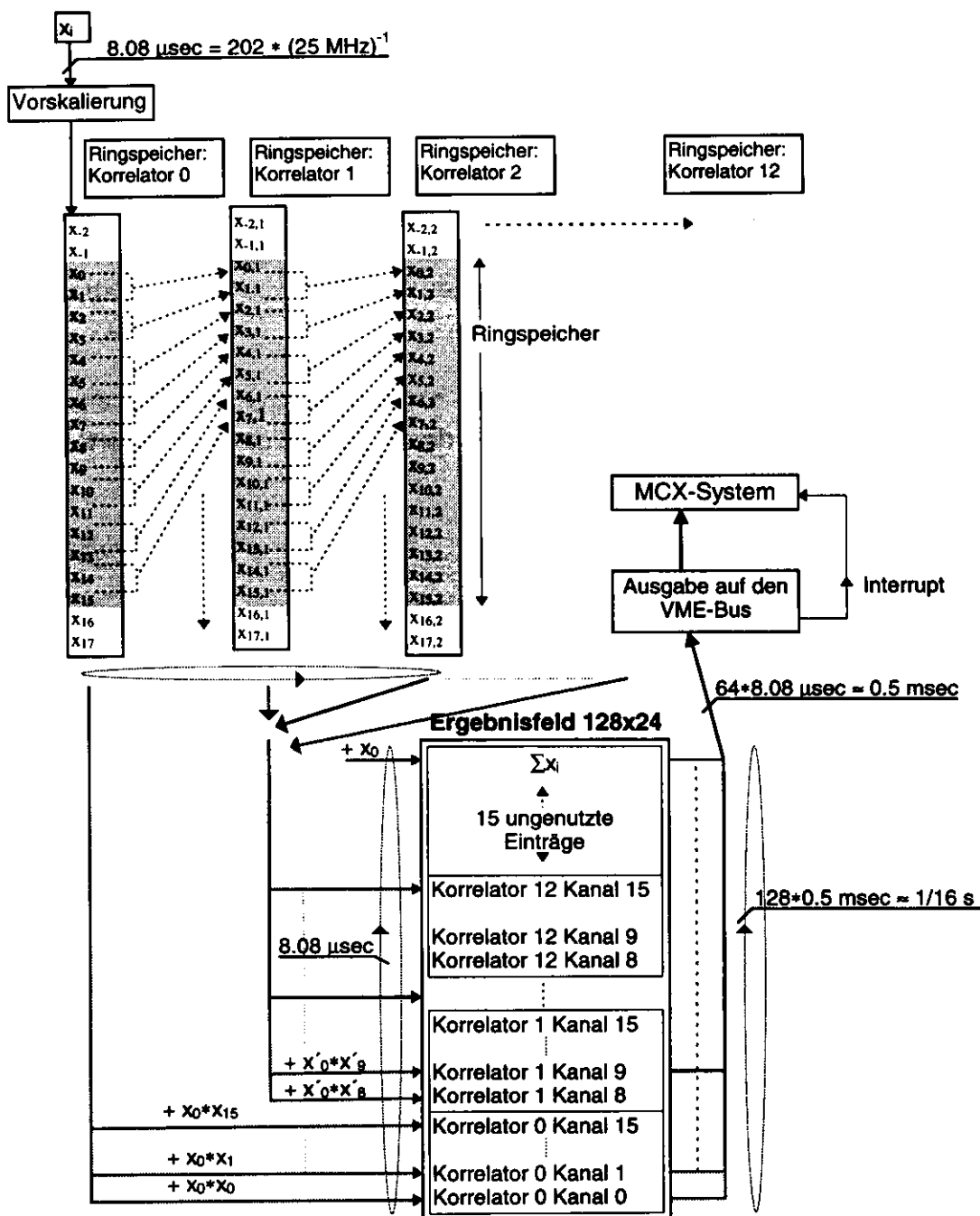


Abbildung 4.7 Ablaufschemata des DSP-Programms: Jeder Korrelator besitzt einen 16 Einträge großen Ringspeicher. Die AKF-Daten werden in ein 128 Einträge großes Ergebnisfeld geschrieben. Die Zählerwerte werden alle $8.08 \mu\text{sec}$ neu eingelesen. In dieser Zeitspanne werden 16 Kanäle des Korrelators 0 und 8 Kanäle eines MT-Korrelators berechnet. Alle 0.5 msec wird ein Wert des Ergebnisfeldes ausgelesen und ein Interrupt generiert.

Die Zeit, in der das Ergebnisfeld ausgelesen werden kann, wird durch die Frequenz bestimmt, mit der das MCX-System auf einen Interrupt antworten kann. Eine zu geringe Frequenz beschränkt den zur Verfügung stehenden Dynamikbereich, da ein Überlauf bei der Speicherung der AKF-Daten entstehen könnte. Bei einer zu hohen

Auslesegeschwindigkeit ist schließlich nicht mehr sichergestellt, daß das MCX-System jeden Interrupt verarbeiten kann. Es wurde eine Zeitdauer von 0.5 msec gewählt, um eine hohe Ausleserate bei sicherem Antwortverhalten des MCX-System zu erzielen.

Da das Auslesen mit dem Einschreiben synchronisiert werden muß, wird nach 64 eingelesenen Zählerwerten ein Wert ausgeschrieben und ein Interrupt generiert. Die Zeitdauer beträgt dann gerade $64 * 8.08 \mu\text{sec} \approx 0.5 \text{ msec}$. Da der Korrelator 6 jeweils nach 64 eingelesenen Zählerwerten aufgerufen wird, wird die Ausgabe bei jeder Bearbeitung des Korrelators 6 ausgeführt.

Das Ergebnisfeld wird nach $128 * 0.5 \text{ msec} \approx 1/16 \text{ sec}$ einmal komplett ausgelesen. Danach wird erneut bei dem ersten Eintrag des Ergebnisfeldes mit dem Auslesen begonnen.

4.3 MCX-System

Aufgabe des MCX-Systems ist das Aufbereiten der vom DSP ausgegebenen AKF-Daten zum Versenden über ein Netzwerk. Da jedes neue Datum vom DSP durch das Auslösen eines Interrupts der DSP-Karte angezeigt wird, wird das Auslesen und Abspeichern der AKF-Daten von einer Interruptroutine übernommen.

Parallel hierzu initialisiert eine Serverroutine den DSP, steuert die Netzwerkkommunikation und setzt den DSP nach Beendigung der Messung in den Ausgangszustand zurück.

Das Ergebnisfeld des DSP besteht aus 112 Kanälen mit AKF-Werten, sowie 15 ungenutzten Kanälen und der Zählrate. Dieses Ergebnisfeld wird zyklisch aus dem DSP-Speicher ausgelesen und übertragen. Die Aufgabe der Interruptroutine besteht in dem Kopieren des übertragenen Wertes in das Ergebnisfeld des MCX-Systems. Dabei wird jeder der vom DSP übertragenen 112 Kanalwerte zu dem Eintrag des Ergebnisfeldes des MCX-Systems summiert. Die 15 ungenutzten Kanäle werden ignoriert und die übertragene Zählrate auf einen leeren Eintrag des Ergebnisfeldes des MCX-Systems kopiert. Dieses wird insgesamt 15mal wiederholt, so daß jeder der Kanalwerte 16mal summiert wird und die letzten 16 übertragenen Zählraten im Ergebnisfeld des MCX-Systems gespeichert sind. Nach $16 * 128 = 2048$ von der DSP-Karte generierten Interruptsignalen bzw. nach einer Zeitdauer von ca. $16 * 128 * 0.5 \text{ msec} = 1 \text{ sec}$ wird das Ergebnisfeld des MCX-Systems von der Serverroutine auf einen zweiten Speicherbereich kopiert. Unmittelbar nach dem Kopieren wird das Ergebnisfeld des MCX-Systems von der Serverroutine gelöscht, so daß die Interruptroutine die nachfolgend von der DSP-Karte übertragenen Kanalwerte summieren kann.

Aus dem kopierten Ergebnisfeld des MCX-Systems und einem Feld mit zusätzlichen Statusinformationen wird ein Datenpaket gebildet, das an den Auswerterechner gesandt wird. Die Statusinformation, die dem Ergebnisfeld mit den 16 Zählraten und den 112 Kanaldaten vorangestellt werden, beinhalten u.a. Feldeinträge mit der gesamten Länge des Datenpakets sowie der individuellen Nummer jedes Datenpaketes. Anhand dieser Statusinformation ist es auf dem Auswerterechner möglich, festzustellen, ob die Datenpakete vollständig und in der richtigen Reihenfolge übertragen wurden.

Nachdem ein Datenpaket an den Auswerterechner gesandt wurde, wird von der Serverroutine überprüft, ob die Interruptroutine das Ergebnisfeld des MCX-Systems erneut vollständig berechnet hat. Wenn dies erfolgt ist, wird das Ergebnisfeld kopiert und daraus das nächste Datenpaket generiert, daß an den Auswerterechner gesandt wird. Dieser Ablauf wiederholt sich nun fortlaufend, so daß an den Auswerterechner

Ablaufschema der Datenpufferung des MCX-Systems

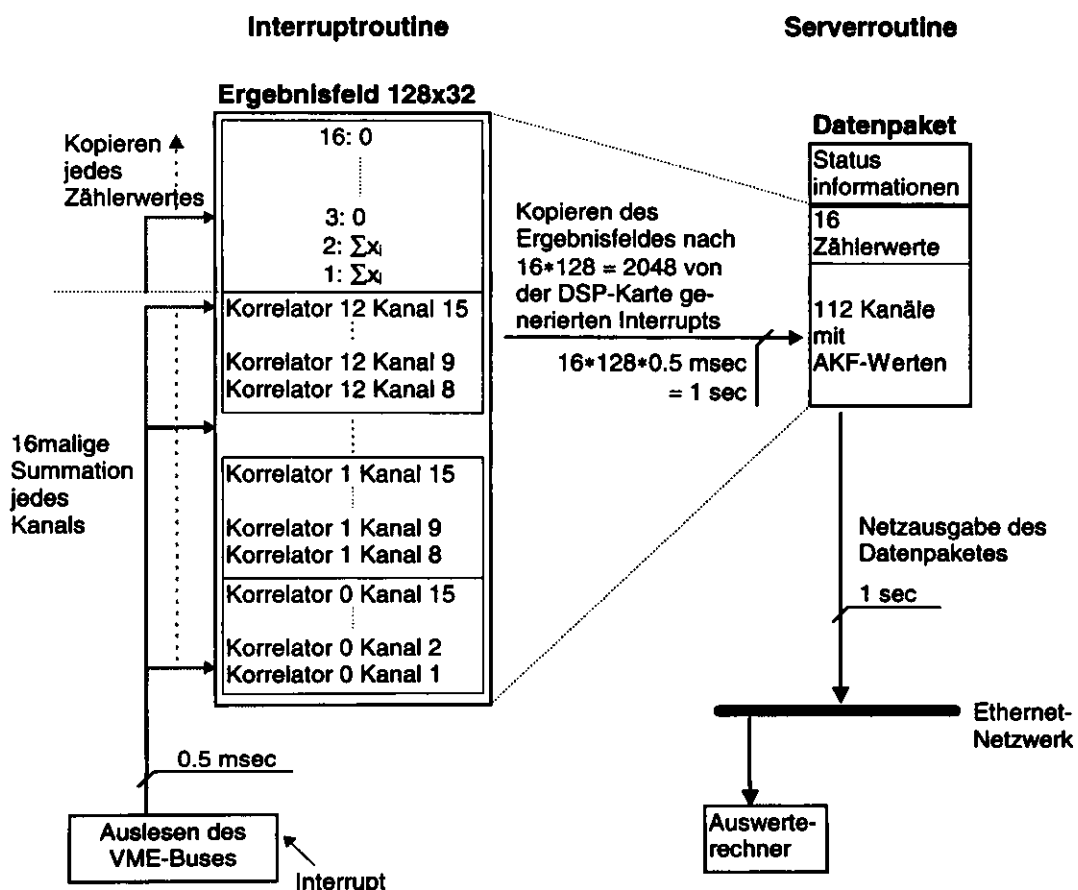


Abbildung 4.8 Datenaufbereitung des MCX-Systems: Eine Interruptroutine liest jeden vom DSP erzeugten Datenwert bzw. Zählerwert aus und summiert jeden der 112 Kanäle 16mal auf. Die Zählraten werden einzeln gespeichert, so daß in jedem Datenpaket die 16 letzten vom DSP übertragenen Zählraten gespeichert sind. Diese Zählraten dienen als Eingabe eines Korrelators der auf dem Auswerterechner berechnet wird. Die Serverroutine kopiert das vollständig berechnete Ergebnisfeld und sendet es zu dem Auswerterechner.

ca. einmal in der Sekunde ein Datenpaket mit 112 Kanälen mit AKF-Werten und den 16 letzten vom DSP berechneten Zählraten gesandt werden.

4.4 Auswerterechner

Aufgabe des Auswerterechners ist es, die von dem MCX-System über das Ethernet-Netzwerk empfangenen Datenpakete mit den AKF-Daten zu visualisieren. Außerdem wird eine Anpassungsrechnung der AKF durchgeführt, um eine Relaxationszeitverteilung aus der AKF zu gewinnen und darzustellen.

Um diese Aufgabe unter dem Betriebssystem UNIX zu realisieren, werden drei Programme eingesetzt.

Ein Auswerteprogramm steuert die Netzwerkkommunikation und erzeugt aus den übertragenen Datenpaketen Grafikbefehle zur Darstellung der AKF.

Das Programmpaket CONTIN wird zur Berechnung der Relaxationszeitverteilung benutzt. Dieses Programmpaket wurde von *S. Provencher* geschrieben und lag im Fortran-Quellcode vor. Da die Auflösung der Relaxationszeit auf ein Gitter von 40 Zeitpunkten beschränkt war, wurden die im Quelltext dokumentierten Anweisungen befolgt und die Auflösung auf ein Zeitgitter von 120 Punkten erhöht. Die Datenein- und Ausgabe wird über Dateien realisiert, deren Parameterformat durch CONTIN festgelegt ist.

Zur Darstellung wurde das Programm XMGR unter X-Windows/UNIX gewählt. Da dieses Programm von anderen Programmen generierte Befehle zur Grafikdarstellung ausführen kann, eignet es sich zur Echtzeitvisualisierung von AKF-Daten.

4.4.1 Ablaufschema des Auswerteprogramms

Das Auswerteprogramm steuert die Netzwerkkommunikation mit dem MCX-Rechner und berechnet aus den übertragenen Datenpaketen 112 normierte AKF-Werte (vgl. Kapitel 4.4.2). Zusätzlich werden aus den übertragenen Zählraten 24 Korrelatorkanäle berechnet (vgl. Kapitel 4.4.3). Die so berechneten 136 AKF-Werte werden an ein weiteres Programm gesandt, welches die Parameterdateien für CONTIN generiert und dieses dann aufruft. Aus der Ausgabedatei von CONTIN werden die Relaxationszeitverteilungen und die daraus resultierende AKF gelesen. Diese Daten werden dann an das Auswerteprogramm gesandt. Die Kommunikation des Auswerteprogramms mit dem Anpassungsprogramm ist asynchron, d.h. die Ausführung des Auswerteprogramms und somit die Visualisierung der AKF wird nicht durch die Anpassungsrechnung unterbrochen. Dies ist notwendig, da die

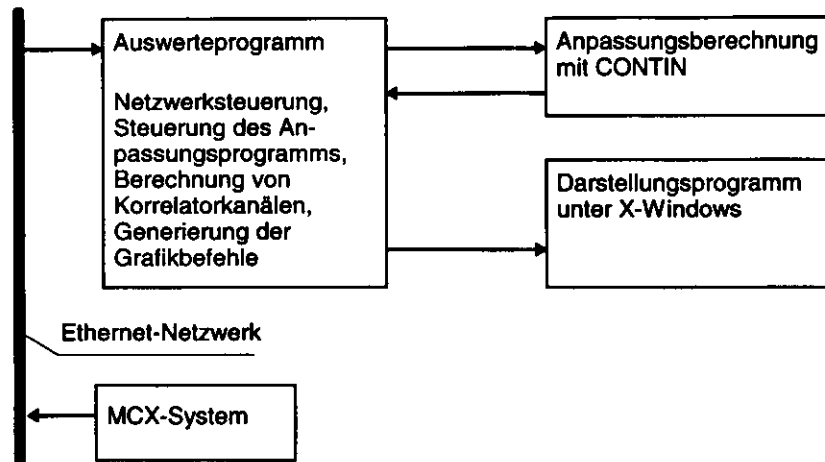


Abbildung 4.9 Realisierung der Auswertung von AKF-Daten unter X-Windows/UNIX: Die über ein Ethernet-Netzwerk von dem MCX-System gesendeten Datenpakete werden von einem Auswerteprogramm gelesen. Die AKF-Daten werden normiert und aus den Zählraten werden weitere lineare Korrelatorkanäle berechnet. Die normierten AKF-Daten werden parallel an ein weiteres Programm gesendet, um eine Anpassungsrechnung mittels CONTIN durchzuführen. Aus den so berechneten Daten werden Grafikbefehle erzeugt, die an ein Darstellungsprogramm unter X-Windows gesendet werden.

Ausführungszeit von CONTIN, je nach gewählter Auflösung des Zeitgitters, zwischen mehreren Sekunden bis zu einigen Minuten liegt.

Nach dem Erhalt des letzten Datenpakets wird eine Anpassungsrechnung der akkumulierten AKF-Daten mit erhöhter Auflösung durchgeführt und das Ergebnis angezeigt.

4.4.2 Berechnung der AKF aus den übertragenen Datenpaketen

Mit (4.1.7), (4.1.9) und unter Berücksichtigung der Reskalierung der Eingabewerte (vgl. Kap. 4.2.3) schreibt sich das erste übertragene Datenpaket explizit:

$$\begin{array}{ll}
 X_{1,13}, X_{2,13}, \dots, X_{14,13}, X_{15,13} & \text{Zählraten} \\
 2^9 \cdot C_{8,12}, \dots, 2^9 \cdot C_{14,12}, 2^9 \cdot C_{15,12} & \text{Kanalgruppe 12} \\
 \vdots & \vdots \\
 2^{15} \cdot C_{8,6}, \dots, 2^{15} \cdot C_{14,6}, 2^{15} \cdot C_{15,6} & \text{Kanalgruppe 6} \\
 2^{16} \cdot C_{8,5}, \dots, 2^{16} \cdot C_{14,5}, 2^{16} \cdot C_{15,5} & \text{Kanalgruppe 5} \\
 2^{17} \cdot C_{8,4}, \dots, 2^{17} \cdot C_{14,4}, 2^{17} \cdot C_{15,4} & \text{Kanalgruppe 4} \\
 2^{16} \cdot C_{8,3}, \dots, 2^{16} \cdot C_{14,3}, 2^{16} \cdot C_{15,3} & \text{Kanalgruppe 3} \\
 2^{17} \cdot C_{8,2}, \dots, 2^{17} \cdot C_{14,2}, 2^{17} \cdot C_{15,2} & \text{Kanalgruppe 2} \\
 2^{16} \cdot C_{8,1}, \dots, 2^{16} \cdot C_{14,1}, 2^{16} \cdot C_{15,1} & \text{Kanalgruppe 1} \\
 2^{17} \cdot C_{0,0}, \dots, 2^{17} \cdot C_{14,0}, 2^{17} \cdot C_{15,0} & \text{Kanalgruppe 0}
 \end{array} \quad (4.4.1)$$

Um aus diesem Datenpaket normierte AKF-Werte zu berechnen, wird jede Kanalgruppe reskaliert, um die AKF-Werte $C_{k,g}$ zu erhalten. Mit (2.2.12) und (4.1.9) wird der normierter AKF-Wert

$$G_{k,g} \equiv \frac{C_{k,g}}{\langle x \rangle^2} \quad (4.4.2)$$

definiert.

Die mittlere Zählrate $\langle x \rangle$ ergibt sich aus den 16 Zählraten $x_{i,13}$, wenn man berücksichtigt, daß $x_{i,13}$ aus der Summe von jeweils 2^{13} Eingangswerten x_j berechnet wird:

$$x_{i,13} = \sum_{j=i \cdot 2^{13}}^{(i+1) \cdot 2^{13} - 1} x_j \quad (4.4.3)$$

$$\langle x \rangle = \frac{1}{2^{13}} \frac{1}{16} \sum_{i=0}^{15} x_{i,13} \quad (4.4.4)$$

Mit (4.4.2) und (4.4.4) werden so die AKF-Werten $G_{k,g}$ berechnet.

4.4.3 Berechnung der Korrelatorkanäle auf dem Auswerterechner

Auf dem Auswerterechner werden aus den in jedem Datenpaket übertragenen Zählraten gemäß (4.1.8) 24 Kanäle eines Korrelators 13 berechnet. Dabei werden jeweils die letzten in dem Datenpaket übertragenen Zählraten korreliert, um so eine kontinuierliche Berechnung der Korrelatorkanäle zu ermöglichen:

$$C_{k=8..31,13} = \frac{1}{16} \sum_{j=0}^{15} x_{(i-j),13} x_{(i-j)-k,13} \quad \text{mit } i = n \cdot 16 - 1 \quad (4.4.5)$$

wobei n die Nummer des übertragenen Datenpakets bezeichnet. Da die erste übertragene Zählrate $x_{0,13}$ ist, folgt aus (4.4.5) daß $n \geq 3$ sein muß. D.h. es müssen mindestens 3 Datenpakete von dem MCX-System übertragen werden, bevor eine Berechnung der Korrelatorkanäle gemäß (4.4.5) erfolgen kann.

Um 24 Korrelatorkanäle gemäß (4.4.5) zu berechnen, müssen $24 \cdot 16 = 384$ Multiplikation ca. einmal in der Sekunde berechnet werden. Dies stellt für die verwendeten Auswerterechner keine Beschränkung dar, so daß auch die Berechnung von mehr als 24 Korrelatorkanälen problemlos möglich wäre.

4.4.4 Bildschirmdarstellung des Auswerteprogramms

Abb. 4.10 zeigt die Ausgabe des Darstellungsprogrammes während einer Messung. In dem oberen Diagramm wird die normierte AKF aller Pakete, des zuletzt empfangenen Paketes sowie die aus der Anpassungsrechnung von CONTIN resultierende AKF dargestellt. Die sich aus der Anpassungsrechnung von CONTIN ergebende Relaxationszeitverteilung ist auf eins normiert und ebenfalls in dem oberen Diagramm abgebildet. In den beiden unteren Diagrammen sind die Zählrate und die relative Standardabweichung ($\sigma/\langle k \rangle$) jedes Kanalwertes dargestellt. Die Ausgabe in Abb. 4.10 wird mit jedem neuen Datenpaket aktualisiert, d.h. ca. 1mal in der Sekunde. Da die Anpassungsrechnung mit CONTIN gewöhnlich länger dauert, wird angezeigt, wieviel akkumulierte Pakete bei der Anpassungsrechnung berücksichtigt wurden. Weiterhin werden die Zählrate des letzten Datenpaketes sowie die quadratische Abweichung mit der gemessenen AKF und der sich aus der Anpassungsrechnung ergebenden AKF angezeigt.

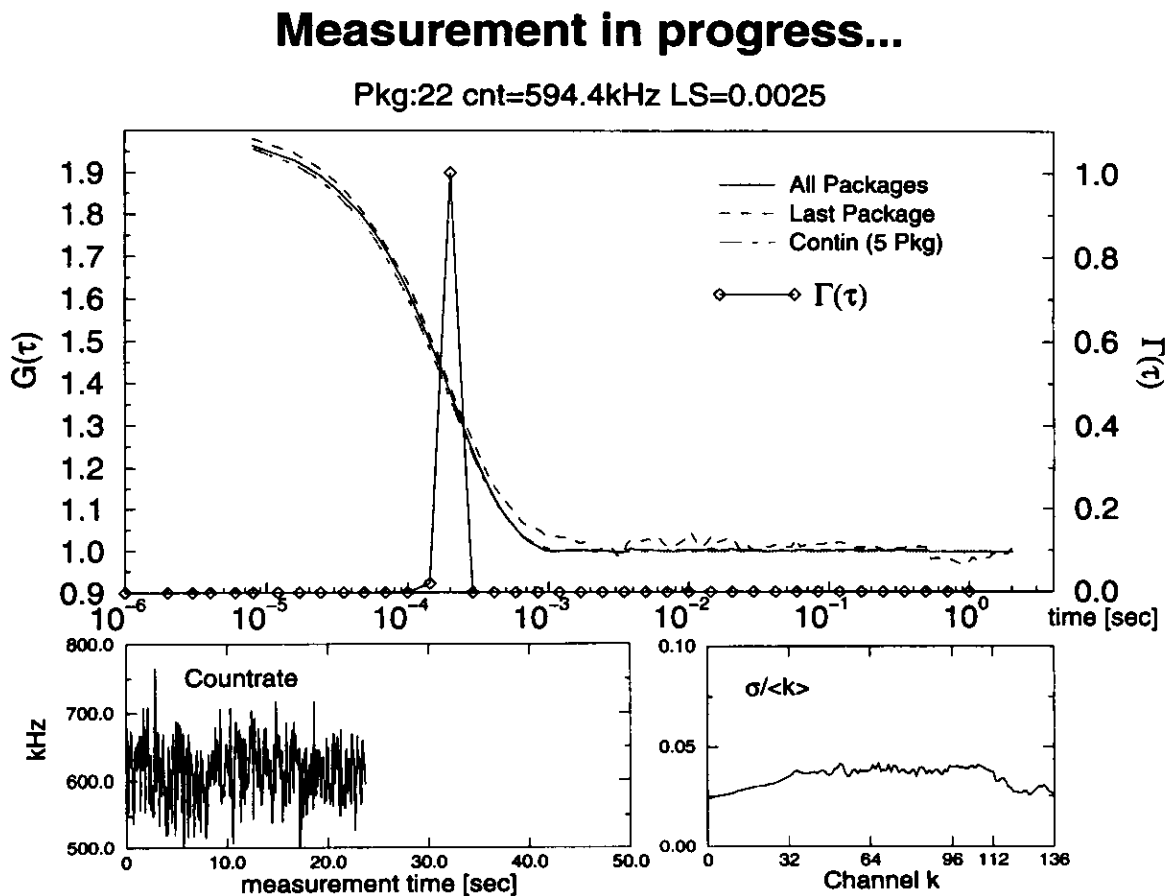


Abbildung 4.10 Bildschirmausgabe während einer Messung: In der oberen Grafik ist die normierte AKF aller bisher empfangener Datenpakete, des letzten Datenpaketes sowie die aus der Anpassungsrechnung von CONTIN resultierende AKF dargestellt. In der gleichen Grafik ist die sich nach CONTIN ergebende Relaxationszeitverteilung eingetragen. In der unteren linken Grafik wird die Zählrate angezeigt und rechts daneben wird die rel. Standardabweichung ($\sigma/\langle k \rangle$) jedes Kanals angezeigt. Es sind in diesem Beispiel 21 Pakete empfangen worden, das CONTIN Resultat bezieht sich auf die ersten 5 Pakete. LS ist proportional zur Summe der quadratischen Abweichung, der nach CONTIN berechneten AKF und der tatsächlich gemessenen AKF.

5 Ergebnisse

5.1 Simulation der AKF

Um die zur AKF-Berechnung notwendigen Programme auf dem DSP, dem MCX-System und dem Auswerterechner zu überprüfen und von Fehlern zu bereinigen wurde ein Simulationsprogramm entwickelt. Dieses Simulationsprogramm besteht aus einem Teilprogramm, welches die Eingabewerte für den Multiple-Tau-Algorithmus auf dem DSP generiert und einem Berechnungsprogramm, welches das DSP-Programm funktional nachbildet.

Das Simulationsprogramm wurde in GNU/C++ unter dem Unix-Betriebssystem Linux auf einem Intel PC entwickelt. Die Simulationen wurden auf einem Großrechner von Silicon Graphics unter Irix 5.1 und auf einem Intel PC unter Linux 1.2.12 durchgeführt.

Zur Generierung von Eingabewerten für das Berechnungsprogramm wurden als Eingabesignale das in Kapitel 2.2.3 angesprochene diskrete weiße Rauschen und die zufälligen exponentiellen Relaxationen gewählt. Da die Generierung der Eingabewerte beider Eingabesignale von Zufallszahlen abhängig ist, kann die Simulation der AKF-Berechnung unter vergleichbaren Bedingungen überprüft werden wie die Berechnung von realen Experimentdaten. Als Zufallsgenerator wurde die lineare Kongruenzmethode von *D.E. Knuth* verwendet. Einen Überblick über lineare kongruente Zufallsgeneratoren findet man in [18].

Die Programme zur Generierung der Eingabewerte erzeugen eine frei wählbare Anzahl von Eingabewerten. Außerdem kann man die Parameter in (2.2.15) und (2.2.16) vorgeben und so die AKF-Berechnung mit der entsprechenden theoretischen AKF vergleichen.

Das Berechnungsprogramm berechnet aus den generierten Eingabewerten ein Datenpaket mit 112 Kanälen und 16 Zählraten (vgl. Kap. 4.1.3.1). Der dabei implementierte Multiple-Tau-Algorithmus bildet die AKF-Berechnung im DSP funktional nach. Hierzu wurden Funktionen geschrieben, welche die Multiplikation von 24 Bit Werten und die Rundung von Registerinhalten, vergleichbar zum DSP 56001, ausführen. Der im Berechnungsprogramm implementierte Multiple-Tau-Algorithmus benutzt diese Funktionen und erzeugt so die gleichen Ausgabewerte wie der DSP. Aus diesen Ausgabewerten werden Datenpakete generiert, die dann an den Auswerterechner gesandt werden.

Die Funktion des Berechnungsprogramms wurde mit dem Simulatorprogramm des DSP56001 überprüft.

Abb. 5.1 und 5.2 zeigen die Ergebnisse solcher Simulationen. In der oberen Abb. 5.1 wurde als Eingangssignal ein weißes Rauschen mit den gleichen Parametern wie in Abb. 2.4 benutzt ($x_i \in [0, 1, \dots, 20]$). Die berechnete AKF $C(\tau)$ ist für 1, 5 und 20 Durchläufe dargestellt. Ein Durchlauf entspricht dabei 2^{17} Eingabewerten, für den AKF-Werte nach dem Multiple-Tau-Algorithmus berechnet wurden. Die AKF-Werte nach 20 Durchläufen weichen um höchstens 0.1% von der theoretischen AKF für unendlich viele Eingabewerte ab, so daß von einer Konvergenz der berechneten AKF gegen die theoretische AKF ausgegangen werden kann.

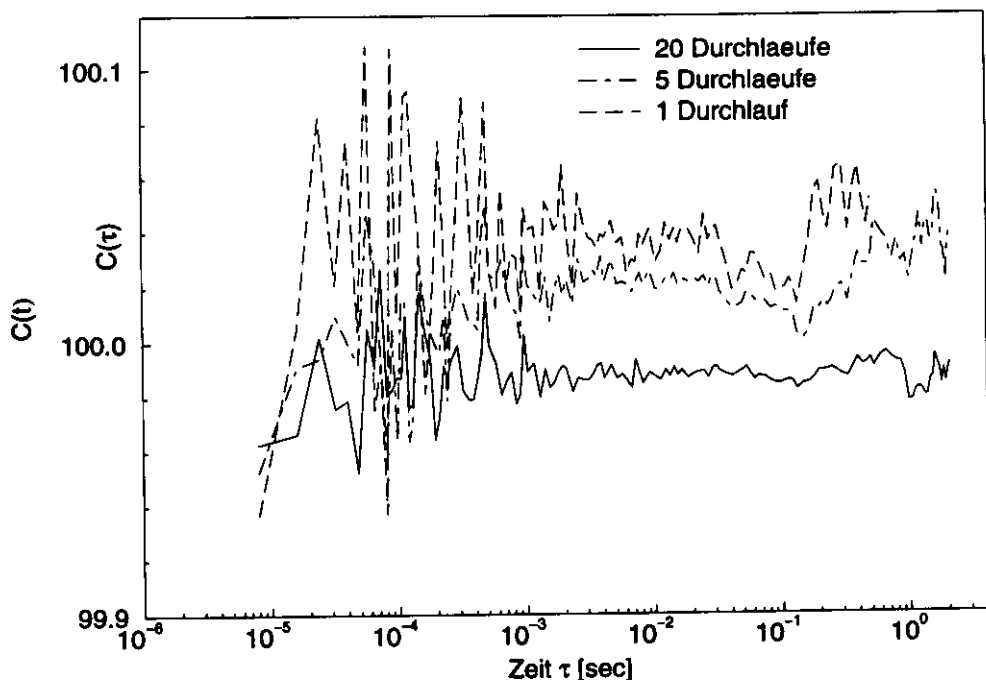
Die untere Abb. 5.1 und Abb. 5.2 zeigen Simulationsergebnisse von exponentiellen Relaxationen für verschiedene Relaxationszeiten. Hierzu wurde die AKF aus $20 \cdot 2^{17}$ Eingabewerten berechnet. Diese Anzahl der Eingabewerte entspricht einer Messung von ca. $20 \cdot 2^{17} \cdot 8.08 \cdot 10^{-6} \text{ sec} \cong 21$ Sekunden Dauer. Auch bei diesen Simulationen konvergiert die berechnete AKF gegen den Verlauf der theoretischen AKF. In der unteren Abb. 5.2 wurde eine so große Relaxationszeit gewählt, daß auch die Korrelatorberechnung auf dem Auswerterechner AKF-Werte mit einem dynamischen Anteil aufweist (d.h. $G(\tau) > 1$). Da für den Zeitbereich von $\tau > 1 \text{ sec}$ nur wenige Multiplikationen zur Berechnung der AKF-Kanäle beitragen, weichen die berechneten AKF-Werte noch erkennbar von der theoretischen AKF ab. Um eine vergleichbar gute Statistik bei Berechnung dieser AKF-Kanäle zu erzielen, ist eine wesentlich größere Anzahl von Eingabewerten notwendig.

5.1.1 Zusammenfassung der Simulationsergebnisse

Aufgabe der Simulation ist eine Überprüfung aller zur Berechnung und Darstellung der AKF notwendigen Programme. Hierzu zählen die Berechnung von Korrelatorkanälen mittels des DSP-Programms, die Zwischenpufferung der Daten durch das MCX-Programm sowie die Normierung, Berechnung weiterer Korrelatorkanäle und Darstellung der AKF auf dem Auswerterechner.

Aufgrund der Simulationsergebnisse kann von einer korrekten Berechnung der AKF durch das DSP-Programm ausgegangen werden. Die AKF konvergiert bei den zur Simulation verwendeten Modellen (weißes Rauschen, exp. Relaxationen) gegen den theoretischen Verlauf der AKF. Die Implementation des Multiple-Tau-Algorithmus auf dem DSP zeigt keine Artefakte bei der Berechnung der AKF. Die Simulationsergebnisse rechtfertigen somit die Verwendung des Multiple-Tau-Algorithmus auf einem DSP mit einem Dynamikbereich von 24 Bit.

AKF von weißem Rauschen



AKF von exp. Relaxationen

Relaxationskonstante: $\Gamma = 2.02 \cdot 10^{-4} \text{ s}$

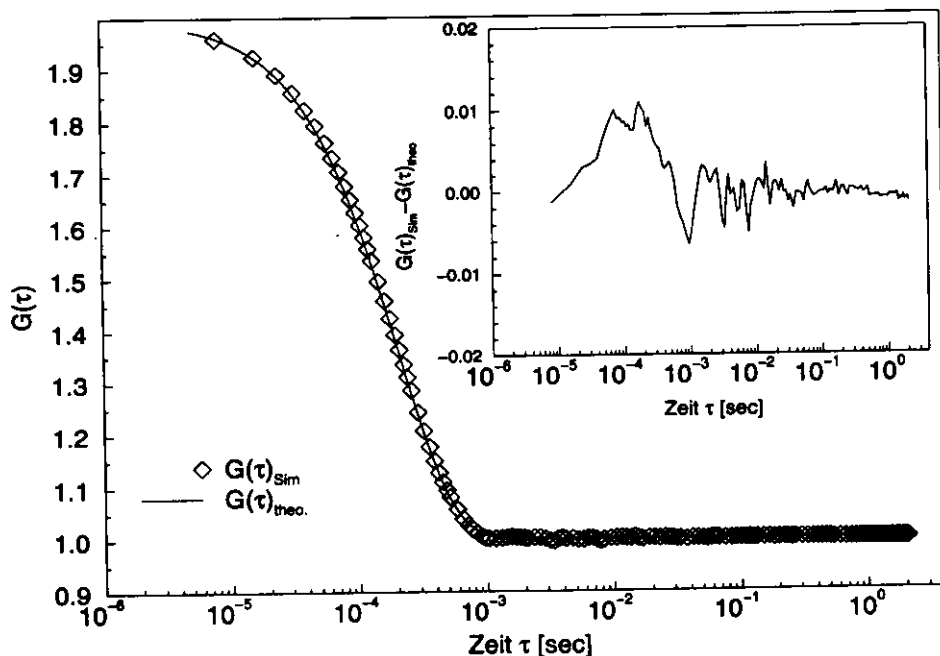
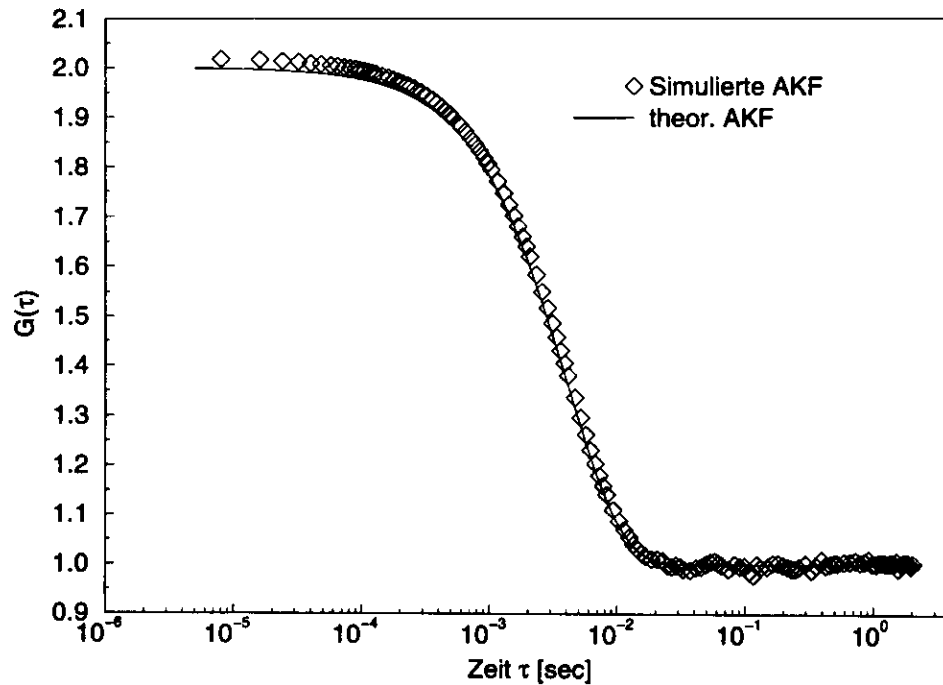


Abbildung 5.1 oben: Simulation der AKF-Berechnung von weißem Rauschen mit $\langle x_i \rangle = 10$ (vgl. Kap. 2.2.3.1 und Abb. 2.4). Die theor. AKF nach unendlichen vielen Eingabewerten für Zeiten $\tau > 0$ beträgt $C(\tau) = 100$.

unten: Simulation der AKF für exp. Relaxationen (vgl. Kap. 2.2.3.2). Es sind die theor. AKF für unendliche viele Eingabewerte und die aus $20 \cdot 2^{17}$ Eingabewerten berechnete AKF abgebildet.

AKF von exp. Relaxationen

Relaxationskonstante: $\Gamma=4.04 \cdot 10^{-3} \text{ s}$



AKF von exp. Relaxationen

Relaxationskonstante: $\Gamma=4.04 \cdot 10^{-1} \text{ s}$

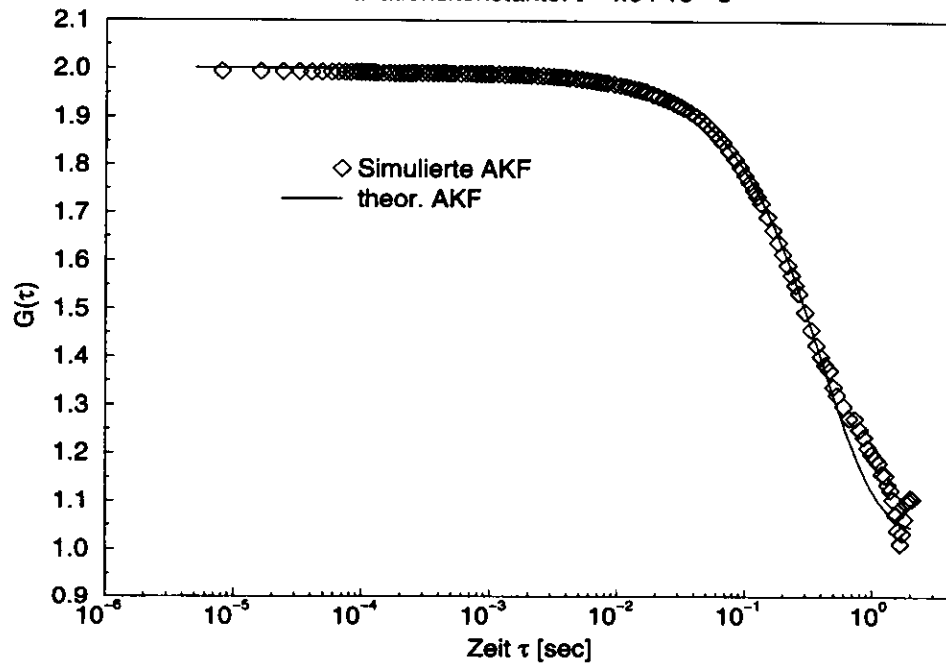


Abbildung 5.2 oben und unten: Simulierte AKF-Berechnung für exp. Relaxationen (vgl. Kap. 2.2.3.2). Bei großen Relaxationskonstanten zeigen sich Schwankungen um den Verlauf der theor. AKF. Um für große Zeiten die AKF-Berechnung hinreichend genau bestimmen zu können, ist eine größere Anzahl von Eingabewerten notwendig. Hier wurden $20 \cdot 2^{17}$ Eingabewerte verwendet, dies entspricht einer Simulation von ca. 21 Sekunden Meßdauer.

5.2 Prüfung des Anpassungsprogramms CONTIN

Um das Programmpaket CONTIN zu überprüfen, wurde eine AKF $g(\tau)$ generiert, die aus einer, zwei oder drei unterschiedlichen Relaxationszeiten τ_{qj} berechnet wird:

$$g(\tau) = \sum_{j=1}^m w_j \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_{qj}}\right) \quad m = 1, 2, 3 \quad (5.2.1)$$

Dabei entsprechen die Gewichte w_j den Beiträgen einzelner Partikelsorten bei multi-exponentiellen Relaxationen (vgl. Kap. 2.6.1) und m entspricht der Anzahl der Relaxationen. Aus den gemäß (5.2.1) definierten AKF $g(\tau)$ werden mit den in Kap. 4.1.3.1 definierten Zeiten $\tau_{k,g}$ 136 AKF-Werte berechnet. Das Programm CONTIN führte mit diesen AKF-Werten eine Anpassungsrechnung durch. Das Ergebnis dieser Rechnung ist eine Relaxationszeitverteilung $\Gamma(\tau)$, die mit den vorgegebenen Relaxationszeiten τ_{qj} verglichen wurde.

Um den Einfluß fehlerbehafteter AKF-Werte abschätzen zu können, wurden zusätzlich in (5.2.1) die Gewichte w_j und die Relaxationszeiten τ_{qj} mit einem Rauschsignal überlagert. Hierzu wurde zur Berechnung der einzelnen AKF-Werte gemäß (5.2.1) zu den Gewichten w_j bzw. zu den Relaxationszeiten τ_{qj} ein zufälliger Wert Δw_j bzw. $\Delta \tau_{qj}$ addiert. Diese zufälligen Werte wurden aus einem Intervall $\Delta w_j \in \delta * [-w_j, w_j]$, bzw. $\Delta \tau_{qj} \in \delta * [-\tau_{qj}, \tau_{qj}]$ mit $\delta \in [0.01, 0.03]$ gewählt.

In Abb. 5.3 sind die Ergebnisse von Anpassungsrechnungen einzelner exponentieller Relaxationen dargestellt. Die Maxima der Relaxationszeitverteilungen von CONTIN liegen jeweils dicht bei den Eingabeverteilungen. Die Breite der Eingabeverteilung zeigt jedoch eine Abhängigkeit von dem absoluten Wert der Relaxationszeit. Wird die mittlere Zeit aus den Relaxationszeitverteilungen gemäß (5.3.7) bestimmt, weichen die Ergebnisse um 3% (obere Abb. 5.3) bzw. 10% Prozent (untere Abb. 5.3) ab.

In Abb. 5.4 und Abb. 5.5 sind die Ergebnisse von Anpassungsrechnungen mit zwei exponentiellen Relaxationszeiten dargestellt. Bei den in der Abb. 5.4 dargestellten Relaxationszeitverteilungen unterscheiden sich die eingegebenen Relaxationszeiten um den Faktor zwei. Das Ergebnis der Anpassungsrechnung in der oberen Abb. 5.4 zeigt eine kontinuierliche Verteilung, jedoch sind die beiden einzelnen Relaxationswerte noch ablesbar. Bei einer zweiten Anpassungsrechnung wurde zu den Gewichten w_1 und w_2 in (5.1.2) ein Rauschsignal $\Delta w_{1,2} \in \delta * [-w_{1,2}, w_{1,2}]$ summiert mit $\delta = 0.01$. Die daraus resultierende Relaxationszeitverteilung zeigt die untere Abb. 5.4. Es wird eine Verteilung mit nur einem lokalem Maximum errechnet. Die beiden einzelnen Verteilungen sind nicht mehr von einer kontinuierlichen Verteilung unterscheidbar.

Die obere Abb. 5.5 zeigt das Resultat von Relaxationszeitverteilungen bei denen sich die eingegebenen Relaxationszeiten um den Faktor drei unterscheiden. Aus der

berechneten Relaxationszeitverteilung lassen sich die zwei einzelnen Verteilungen erkennen.

Bei der Berechnung der AKF-Werte wurde in der unteren Abb. 5.5 zu den Gewichten w_1 und w_2 in (5.1.2) ein $\Delta w_{1,2} \in \delta^*[-w_{1,2}, w_{1,2}]$ summiert mit $\delta = 0.03$. Das Resultat der Anpassungsrechnung zeigt eine Relaxationszeitverteilung, die wiederum nur ein lokales Maximum aufweist.

In Abb. 5.6 wurden die AKF-Werte aus drei verschiedenen Relaxationszeiten berechnet. In der oberen Abb. 5.6 resultiert die Anpassungsrechnung aus drei einzelnen Verteilungen. In der unteren Abb. 5.6 wurde zur Berechnung der AKF-Werte gemäß (5.1.2) zu den Relaxationszeiten $\tau_{q1,2,3}$ ein $\Delta \tau_{q1,2,3} \in \delta^*[-\tau_{q1,2,3}, \tau_{q1,2,3}]$ summiert mit $\delta = 0.01$. Das Eingabesignal in der unteren Abb. 5.6 entspricht dabei einem Rauschen in der Frequenz. Die in der unteren Abb. 5.4 und unteren Abb. 5.5 dargestellten Eingabesignale entsprechen einem Rauschen in der Amplitude.

5.2.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der Anpassungsrechnungen

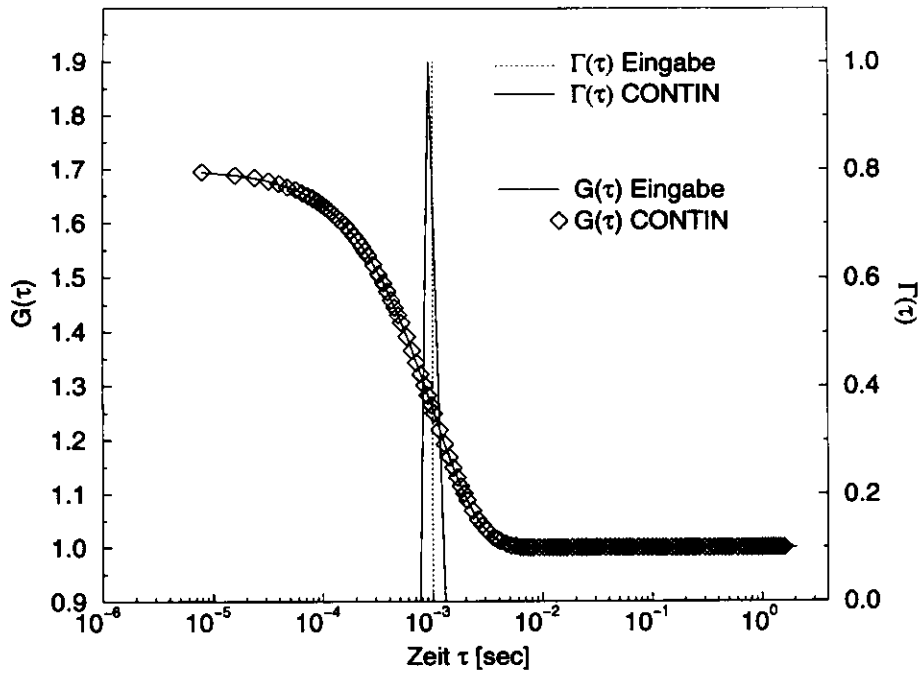
Die Ausführung der Anpassungsrechnungen mittels des Programmpakets CONTIN wurde mit den gleichen Parametern durchgeführt, die auch bei den experimentellen Messungen verwendet wurden. Mit den verwendeten Parametereinstellungen wird eine Anpassungsrechnung durchgeführt, die keinerlei Einschränkung in der Form der resultierenden Relaxationszeitverteilung berücksichtigt. D.h. es wird kein a priori Wissen verwendet (z.B. monomodale oder bimodale Verteilungsfunktion). Dies entspricht dem allgemeinen Fall der Messung einer Probe mit unbekannter Anzahl von Partikelsorten, bzw. unbekannter Radienverteilung der Partikel.

Die resultierenden Relaxationszeitverteilungen bei Eingabe einer δ -förmigen Verteilungsfunktion zeigen eine deutliche Verbreiterung. Wird aus dieser Verteilung eine gemittelte Relaxationszeit berechnet, weichen diese von der vorgegebenen Relaxationszeit bis zu 10 Prozent ab.

Die Eingabe zweier δ -förmiger Verteilungsfunktionen resultiert aus zwei unterscheidbaren Einzelverteilungen, die sich je nach Abstand der vorgegebenen Eingabefunktion unterschiedlich stark überlappen. Ist die vorgegebene AKF durch Überlagerung von zufälligen Werten verrauscht, läßt sich aus der resultierenden Relaxationszeitverteilung abhängig von der Lage der Einzelverteilungen und der Größe des Rauschsignals nicht mehr auf die Einzelverteilungen schließen.

Anpassungsrechnung mit CONTIN

Eingabeverteilung: eine δ -Fkt.



Eingabeverteilung: eine δ -Fkt.

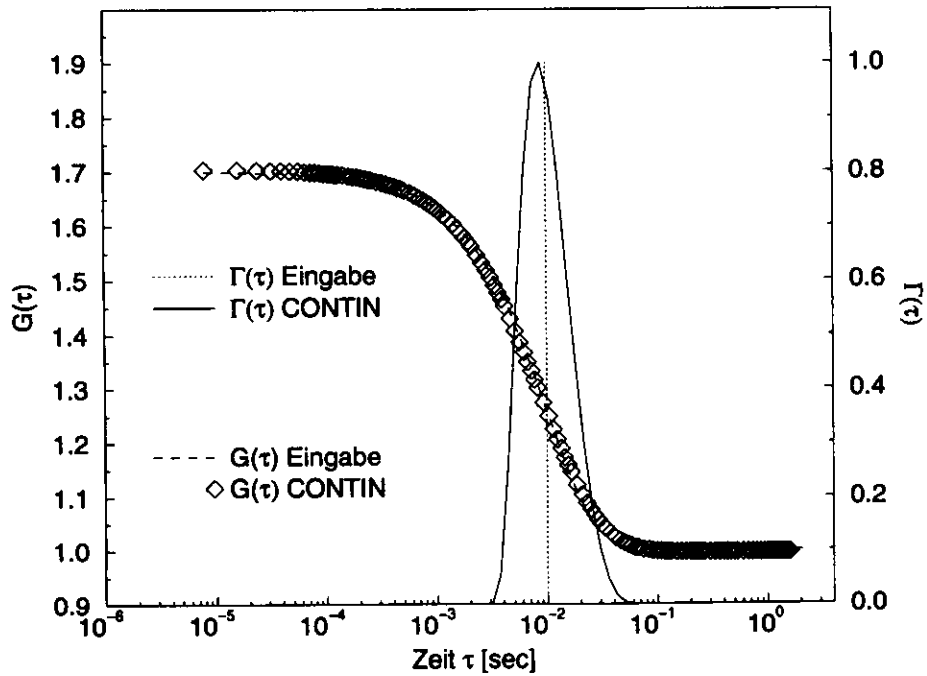
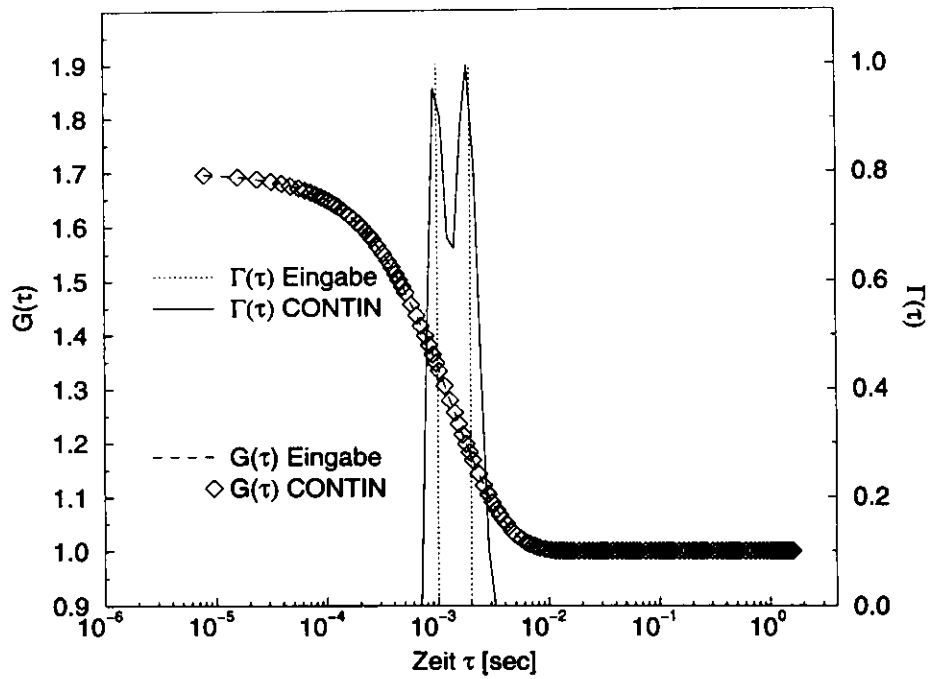


Abbildung 5.3 oben: Anpassungsrechnung einer exponentiellen Relaxation mit $\tau_q/2 = 10^{-3}$ sec.

unten: Anpassungsrechnung einer exponentiellen Relaxation mit $\tau_q/2 = 10^{-2}$ sec.

Anpassungsrechnung mit CONTIN

Eingabeverteilung: 2 δ -Fkt.



Eingabeverteilung: 2 δ -Fkt. mit Rauschen

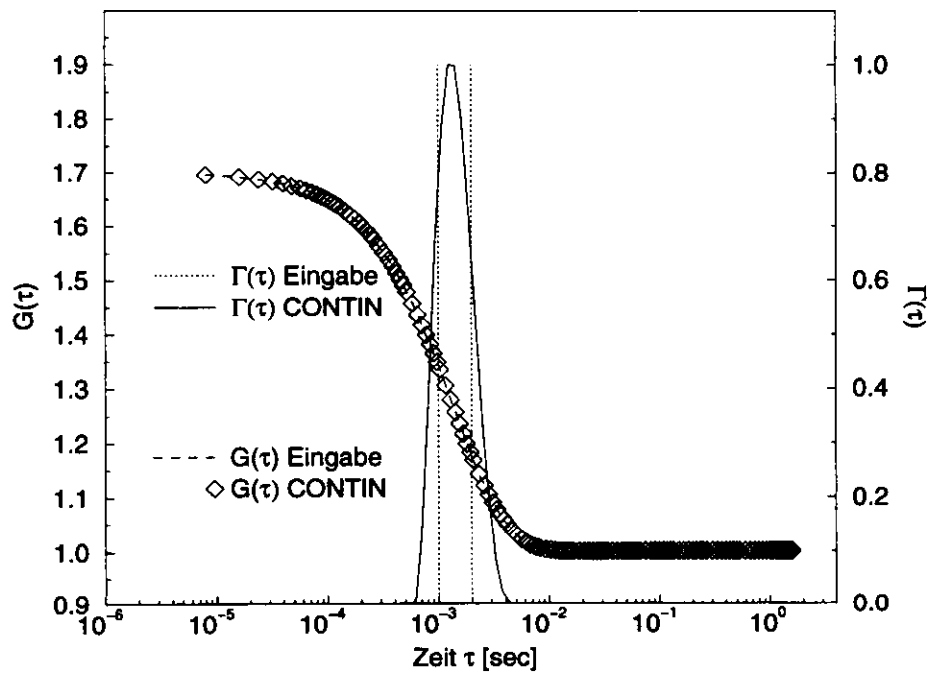
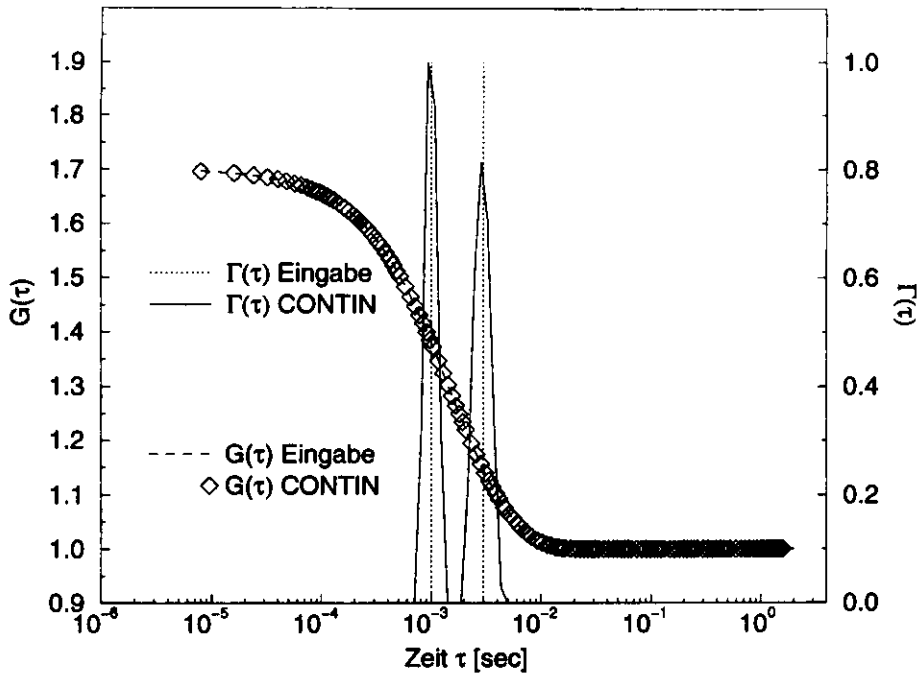


Abbildung 5.4 oben: Anpassungsrechnung zweier exponentieller Relaxationen mit $\tau_{q1}/2 = 10^{-3}$ sec und $\tau_{q2}/2 = 2 \cdot 10^{-3}$ sec

unten: o.a. Eingangssignal mit zusätzlichem Rauschen in der Amplitude (siehe Text).

Anpassungsrechnung mit CONTIN

Eingabeverteilung: 2 δ -Fkt.



Eingabeverteilung: 2 δ -Fkt. mit Rauschen

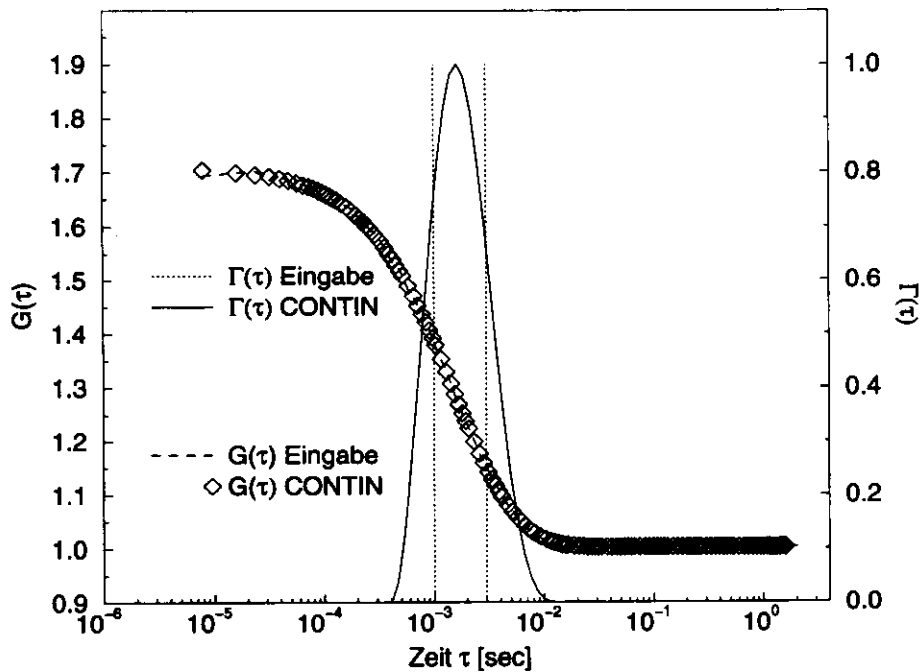
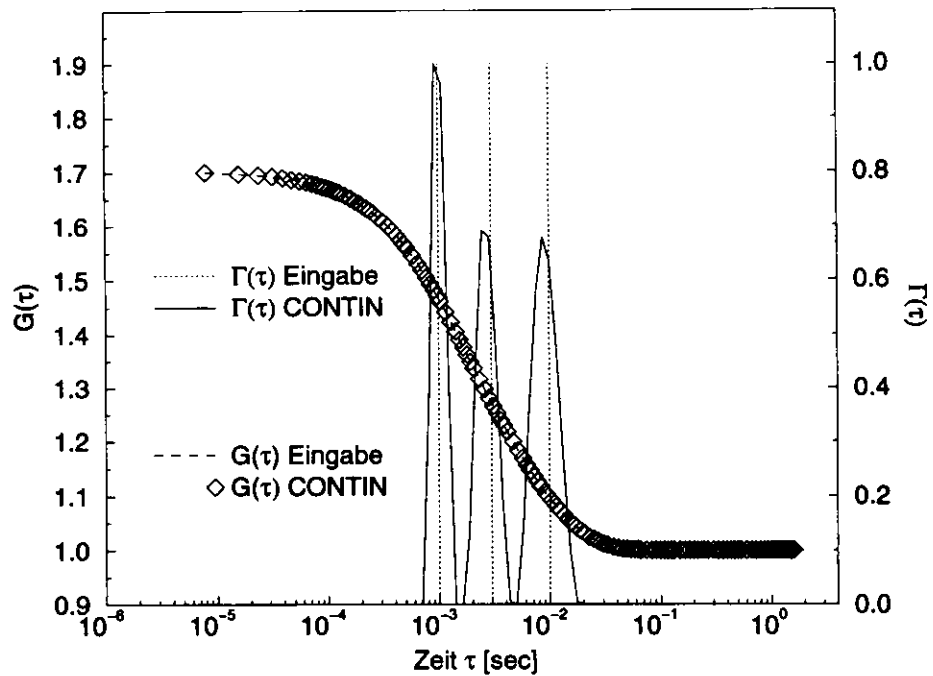


Abbildung 5.5 oben: Anpassungsrechnung zweier exponentieller Relaxationen mit $\tau_{q1}/2 = 10^{-3}$ sec und $\tau_{q2}/2 = 2 \cdot 10^{-3}$ sec

unten: o.a. Eingangssignal mit zusätzlichem Rauschen in der Amplitude (siehe Text).

Anpassungsrechnung mit CONTIN

Eingabeverteilung: 3 δ -Fkt.



Eingabeverteilung: 3 δ -Fkt. mit Rauschen

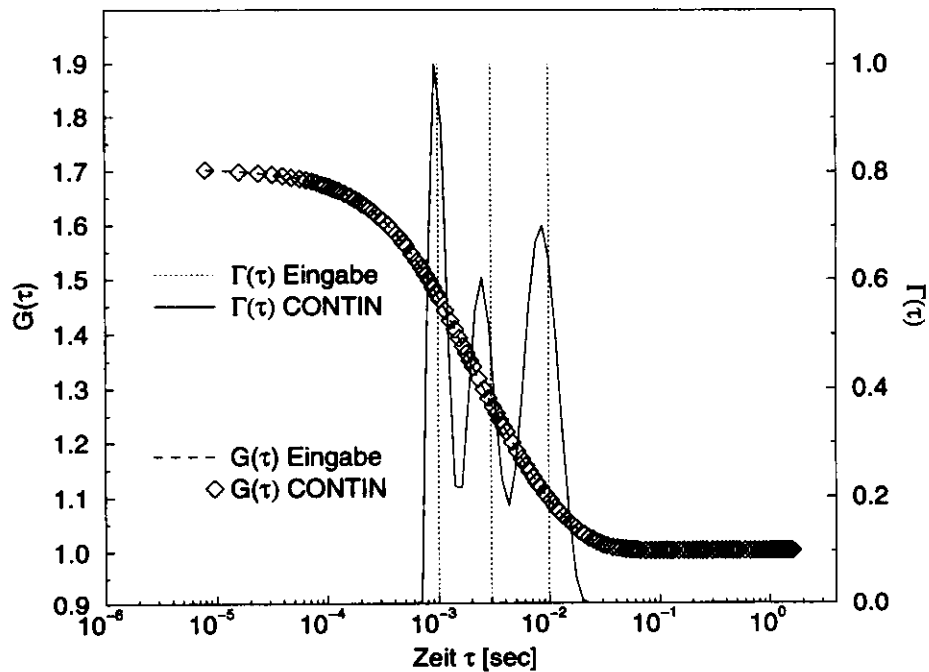


Abbildung 5.6 oben: Anpassungsrechnung dreier exponentieller Relaxationen mit $\tau_{q1}/2 = 10^{-3}$ sec, $\tau_{q2}/2 = 2 \cdot 10^{-3}$ sec und $\tau_{q3}/2 = 10^{-2}$

unten: o.a. Eingangssignal mit zusätzlichem Rauschen in der Frequenz (siehe Text).

5.3 Messungen an Standardlösungen

Zur experimentellen Überprüfung der Meßapparatur und des Datenakquisitionssystems wurden Messungen an Standardlösungen durchgeführt. Hierzu wurden drei Lösungen mit Latexkugeln von 90 nm, 247 nm und 306 nm Durchmesser verwendet. Diese Lösungen sind in konzentrierter Form für den Laborbedarf erhältlich und eignen sich aufgrund der geringen Streuung des Durchmesser der Latexkugeln (kleiner als 0.1 nm) zur Radienbestimmung mittels DLS.

Es wurden an der 90 nm Probe und der 247 nm Probe Messungen mit vier verschiedenen Streuwinkeln ($\Theta = 160^\circ, 120^\circ, 90^\circ, 60^\circ$) durchgeführt. Jede Messung dauerte ca. 21 sec (d.h. es wurden $20 \cdot 2^{17}$ Eingabewerte korreliert) und wurde 3mal für jeden Streuwinkel durchgeführt.

Zusätzlich wurde ein Gemisch von zwei Standardlösungen mit Latexkugeln von 90 nm und 306 nm Durchmesser gemessen. Die Messungen dieses bimodalen Gemisches wurden jeweils 2mal mit zwei verschiedenen Streuwinkeln ($\Theta = 160^\circ, 120^\circ$) durchgeführt und dauerten jeweils ca. 21 sec.

Bei der Messung von monomodalen Systemen wird die Funktion $f(\tau, \tau_q)$ in (2.6.4) durch Variation des Parameter τ_q an die gemessenen AKF-Werte $g_i = g(\tau_i)$ angepaßt.

Bei der Messung von polymodalen Systemen wird in der von CONTIN durchgeführten Rechnung die Funktion $f(\tau)$ in (2.6.6) durch Variation der Funktion $w(\tau_q/2)$ an die gemessenen AKF-Werte $g_i = g(\tau_i)$ angepaßt. Das Resultat dieser Anpassungsrechnung ist eine auf eins normierte Relaxationszeitverteilung $\Gamma(\tau)$. Dabei entspricht $\Gamma(\tau)$ bis auf einen Normierungsfaktor der Gewichtung $w(\tau_q/2)$ in (2.6.6):

$$\Gamma(\tau) \propto w\left(\frac{\tau_q}{2}\right) \quad (5.3.1)$$

Um aus der durch Anpassungsrechnung erhaltenen Relaxationszeitverteilung $\Gamma(\tau)$ eine Radienverteilung $\Gamma_{\text{Rad}}(r)$ der Latexkugeln zu erhalten, wurde die in Kap. 2.5 abgeleitete Diffusionsnäherung für die homodyne Nachweismethode benutzt. Mit (2.5.33) und (2.5.34) berechnet sich der Radius aus der durch Anpassungsrechnung ermittelten Relaxationszeit $\tau_A = \tau_q/2$

$$r = \alpha \tau_A \quad r = \text{Radius} \quad (5.3.2)$$

mit

$$\alpha = \frac{16 \pi}{3} \frac{n^2 k_b T}{\lambda^2 \eta} \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (5.3.3)$$

k_b = Boltzmannkonstante
 T = Temperatur
 η = Viskositätskoeffizient
 n = Brechungsindex
 λ = Wellenlänge des Laserlichts
 Θ = Streuwinkel

Zur Bestimmung von α gemäß (5.3.3) werden bei einer Temperatur von 25°C der Brechungsindex n von Wasser mit

$$n = 1.33 \quad (5.3.4)$$

und der Viskositätskoeffizient η mit

$$\eta = 8.909 \cdot 10^{-4} \text{ [N s m}^{-2}\text{]} \quad (5.3.5)$$

eingesetzt. Mit dem ermittelten α und der Relaxationszeitverteilung $\Gamma(\tau)$ ergibt sich für die Radienverteilung $\Gamma_{\text{Rad}}(r)$ der Latexkugeln:

$$\Gamma_{\text{Rad}}(r) = \Gamma(\alpha r) \quad (5.3.6)$$

Da $\Gamma(\tau)$ auf eins normiert ist, folgt mit (5.3.6), daß $\Gamma_{\text{Rad}}(r)$ ebenfalls auf eins normiert ist.

Um einen mittleren Radius $\langle r \rangle$ aus der Radiusverteilung von CONTIN zu bestimmen, wurde der Radius r mit der Radiusverteilung $\Gamma_{\text{Rad}}(r)$ gewichtet:

$$\langle r \rangle = \frac{\int_0^{\infty} dr \ r \Gamma_{\text{Rad}}(r)}{\int_0^{\infty} dr \ \Gamma_{\text{Rad}}(r)} \quad (5.3.7)$$

Neben der gemäß (5.3.6) durch CONTIN ermittelten Radienverteilung wurde die Relaxationszeit τ_q aus den gemessenen AKF der 90 nm Probe und der 247 nm Probe mit Anpassungsrechnungen mit dem Programm Mathematica durchgeführt. Die verwendete Mathematica-Funktion minimiert hierbei die quadratische Differenz der AKF und einer frei definierbaren Testfunktion mit frei definierbaren Parametern. Es wurden für die Anpassungsrechnung mit Mathematica nur AKF-Werte $g_i \geq 0.2$ berücksichtigt. Hierdurch wird nur der dynamische Anteil der AKF angepaßt und die mit einem großen relativen Fehler behafteten Meßwerte gehen nicht in die Anpassungsrechnung ein.

Um eine Anpassungsrechnung der AKF mit nur einer einzigen Partikelsorte (vgl. Kap. 2.6.1) durchzuführen, wurde jede gemessene AKF $G(\tau)$ durch eine Testfunktion

$$f(\tau) = a \exp\left(-\frac{2\tau}{b}\right) + c \quad (5.3.8)$$

durch Variation der Parameter a , b und c angenähert. Wird der resultierenden Parameter b mit der Relaxationszeit τ_q gleichgesetzt, ergibt sich mit (5.3.2) und (5.3.4) der Radius r aus der AKF $G(\tau)$.

Für die Anpassungsfunktion der AKF des bimodalen Gemisches wurde die Testfunktion

$$f(\tau) = a_1 \exp\left(-\frac{2\tau}{b_1}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{2\tau}{b_2}\right) + c \quad (5.3.9)$$

mit den Parametern a_1 , b_1 , a_2 , b_2 und c verwendet. Werden die Parameter b_1 und b_2 mit zwei Relaxationszeiten τ_{q1} und τ_{q2} gleichgesetzt, lassen sich mit (5.3.2) und (5.3.4) die beiden Radien des bimodalen Gemisches bestimmen.

Die Abb. 5.7 bis 5.11 zeigen die Ergebnisse der durchgeführten Messungen.

In der oberen Abb. 5.7 ist das Ergebnis einer einzelnen Messung von ca. 21 Sekunden Dauer und bei einem Streuwinkel $\theta = 160^\circ$ dargestellt. Es sind die gemessene AKF $G(\tau)$ sowie die von CONTIN ermittelte Relaxationszeitverteilung und die angepaßte AKF dargestellt.

In der unteren Abb. 5.7 sind die AKF $g(\tau) = G(\tau) - 1$ von jeweils zwei Messungen für die Streuwinkel $\Theta = 160^\circ, 120^\circ, 90^\circ, 60^\circ$ in einer logarithmisch-linearen Darstellung aufgetragen. Zusätzlich sind die mit Mathematica angepaßten Funktionen und der Mittelwert der quadratische Differenz χ^2 zu den gemessenen AKF-Werten abgebildet.

In der oberen Abb. 5.8 sind die von CONTIN ermittelten Radienverteilungen $\Gamma_{\text{Rad}}(r)$ für alle vier gemessenen Streuwinkel aufgetragen. Die Standardabweichung jedes Meßpunktes wurde aus jeweils drei Werten der Einzelmessung berechnet.

Die untere Abb. 5.8 zeigt den Mittelwert von jeweils drei gemäß (5.3.7) von CONTIN ermittelten Radien der 90 nm Probe für jeden Streuwinkel. Zum Vergleich sind die durch die Anpassungsrechnung mit Mathematica resultierenden Radien aufgetragen. Die aufgetragene Fehlerbalken in der unteren Abb. 5.8, der oberen Abb. 5.10 und in der unteren Abb. 5.11 zeigen die Schätzung s für die unter dem jeweiligen Winkel ermittelten Radien r_i [18]:

$$s = \frac{1}{\sqrt{n-1}} \sqrt{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2} \quad (5.3.10)$$

In der oberen Abb. 5.9 wurden Messungen der 247 nm Standardprobe gemäß in einer logarithmisch-linearen Darstellung aufgetragen (vgl. Abb. 5.7, unten).

Die untere Abb. 5.9 zeigt die von CONTIN ermittelten Radienverteilungen $\Gamma_{\text{Rad}}(r)$ für die 247 nm Probe (vgl. Abb. 5.8, oben).

Die obere Abb. 5.10 stellt den von CONTIN und den mit Mathematica ermittelten Radius der 247 nm Probe dar (vgl. Abb. 5.8, unten).

In der unteren Abb. 5.10 sind die AKF $g(\tau)$ in einer logarithmisch-linearen Darstellung von einzelnen Messungen eines bimodalen Gemisches aufgetragen. (vgl. Abb. 5.8, unten)

In der oberen Abb. 5.11 ist die von CONTIN ermittelte Radienverteilung eines bimodalen Gemisches aus Latexkugeln mit dem Durchmesser 90 nm und 306 nm dargestellt. Hierbei sind jeweils zwei Messungen für die Streuwinkel $\theta = 160^\circ$ und $\theta = 120^\circ$ abgebildet.

In der unteren Abb. 5.11 ist der Mittelwert von jeweils drei mit (5.3.9) von Mathematica ermittelten Radien des bimodalen Gemisches für die Streuwinkel $\theta = 160^\circ$ und $\theta = 120^\circ$ dargestellt (vgl. untere Abb. 5.8).

5.3.1 Zusammenfassung der Messungen an Standardlösungen

Die untere Abb. 5.8 zeigt die Meßergebnisse der 90 nm Standardprobe. Die mittels CONTIN ermittelte Radien weichen maximal um 10% vom tatsächlichen Radius ab. Werden die Radien mittels Anpassungsrechnung mit dem Programmpaket Mathematica ermittelt, ergibt sich eine maximale Abweichung von 8% vom tatsächlichen Radius:

<u>Streuwinkel θ</u>	<u>CONTIN Radius [nm]</u>	<u>Mathematica Radius [nm]</u>
60°	49.85 ± 1.52	41.17 ± 0.67
90°	43.86 ± 1.39	42.56 ± 1.16
120°	44.24 ± 0.74	44.05 ± 0.40
160°	45.69 ± 0.44	48.47 ± 0.69

Tabelle 5.1 Ergebnisse der Radienbestimmung der Standardprobe mit einem Durchmesser von 90 nm.

Die obere Abb. 5.10 zeigt die Meßergebnisse der 247 nm Standardprobe. Die mittels CONTIN ermittelten Abweichungen der Radien differieren zwischen 8% und 27% vom tatsächlichen Radius. Werden die Relaxationszeiten aus den AKF mit der Anpassungsfunktion von Mathematica bestimmt, ergeben sich Abweichungen von 8% bis zu 20% vom tatsächlichen Radius:

<u>Streuwinkel θ</u>	<u>CONTIN Radius [nm]</u>	<u>Mathematica Radius [nm]</u>
60°	134.41 ± 2.49	129.92 ± 3.75
90°	146.37 ± 6.95	133.94 ± 4.86
120°	140.45 ± 1.86	142.98 ± 4.58
160°	158.98 ± 2.43	149.86 ± 1.23

Tabelle 5.2 Ergebnisse der Radienbestimmung der Standardprobe mit einem Radius von 123.5 nm.

Sowohl die Radienbestimmung mittels CONTIN als auch die Bestimmung mittels Mathematica ergeben einen systematisch zu großen Wert für den Radius der 247 nm Standardprobe. Die Meßergebnisse der 90 nm und der 247 nm Standardproben zeigen eine Abhängigkeit des Radius mit dem Streuwinkel.

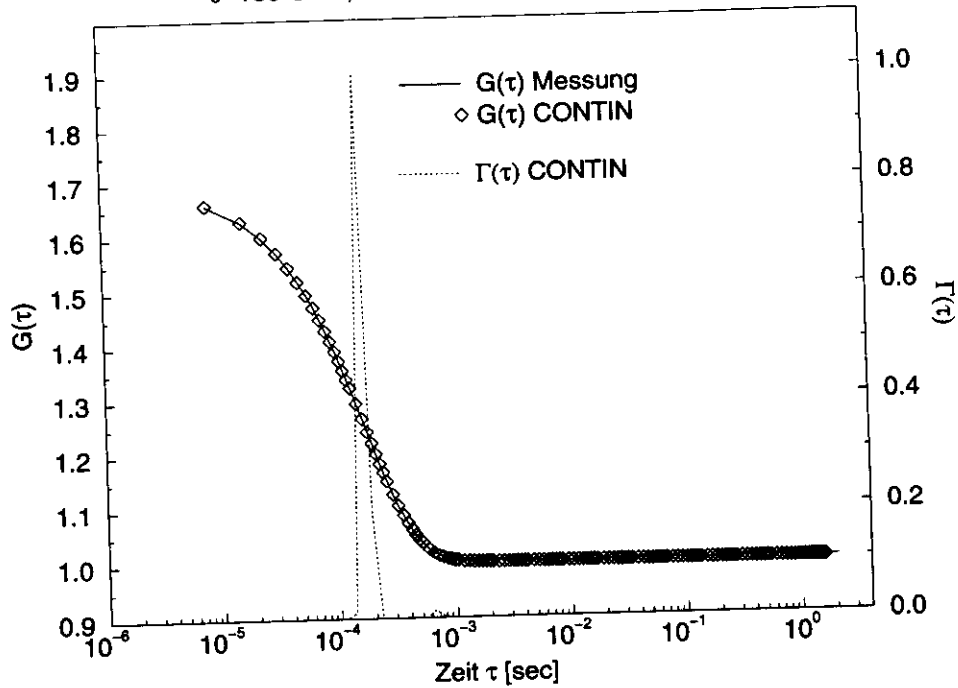
Die untere Abb. 5.11 zeigt die Meßergebnisse des bimodalen Gemisches zweier Standardlösungen mit Latexkugeln vom Durchmesser 90 nm und 306 nm. Es wurden nur die Ergebnisse der mit Mathematica durchgeführten Anpassungsrechnungen berücksichtigt, da sich aus den von CONTIN berechneten Radienverteilungen keine verlässlichen Radien des bimodalen Gemisches ermitteln lassen. Werden die Relaxationszeiten aus den AKF mit der Anpassungsfunktion von Mathematica berechnet, ergeben sich Abweichungen von bis zu 10 % von den tatsächlichen Radien:

<u>Streuwinkel θ</u>	<u>Mathematica 1. Radius [nm]</u>	<u>Mathematica 2. Radius [nm]</u>
120°	54.50 ± 7.08	142.02 ± 11.81
160°	47.46 ± 4.29	141.35 ± 16.31

Tabelle 5.3 Ergebnisse der Radienbestimmung des bimodalen Gemisches zweier Standardproben mit einem Radius von 45 nm und 153 nm.

Polystyrenes Latex

$\theta=160$ Grad, Meßdauer 21 sec, Radius 45 nm



Polystyrenes Latex

Radius 45 nm, Messung und Mathematica-Anpassungsfkt.

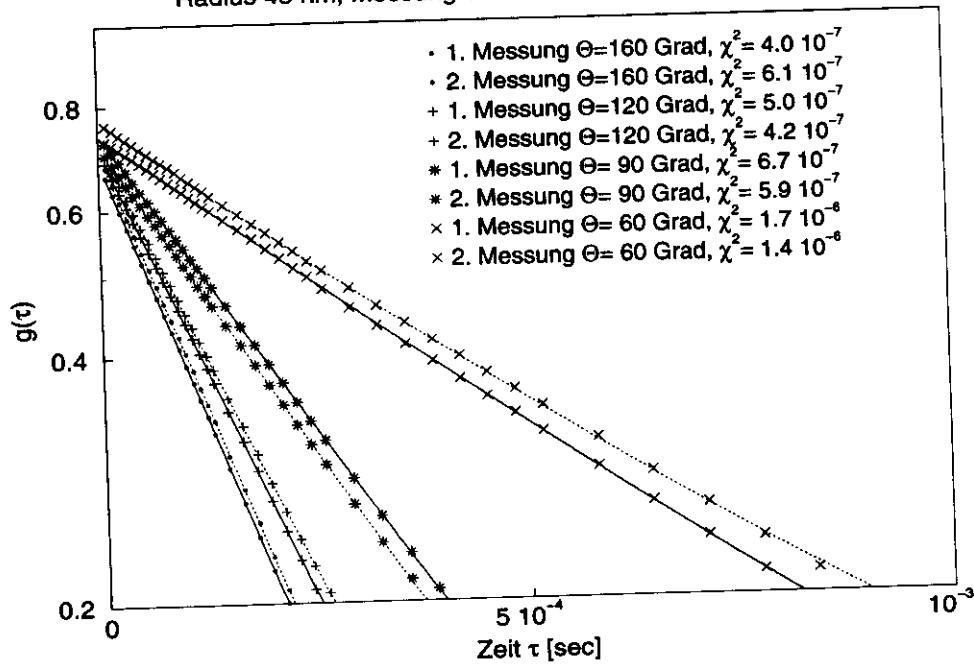
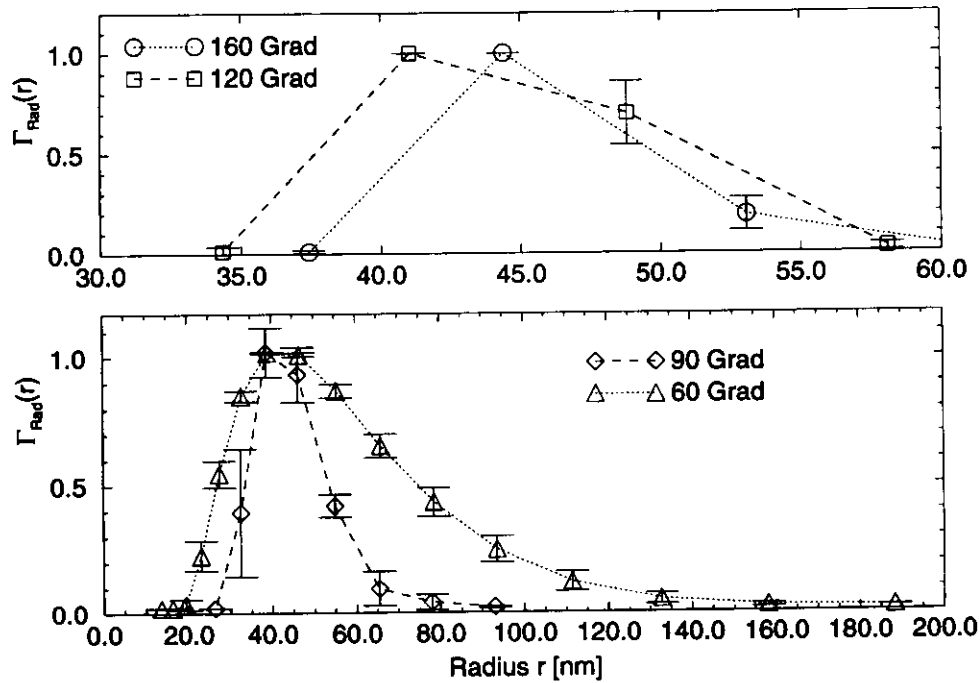


Abbildung 5.7 oben: AKF und resultierende Relaxationszeitverteilung von einer Messung an einer Standardprobe (Latexkugeln mit 90 nm Durchmesser)

unten: logarithmisch-lineare Darstellung der AKF $g(\tau) = G(\tau) - 1$ von jeweils zwei Messungen der 90 nm Probe für die Streuwinkel $\Theta = 160^\circ, 120^\circ, 90^\circ, 60^\circ$. Die durchgezogenen Linien zeigen die Ergebnisse der Anpassungsrechnungen mit Mathematica. Der Wert χ^2 gibt die mittlere quadratische Differenz der Anpassungsfunktion zu den Meßwerten an.

Polystyrenes Latex

Radius 45 nm, relative Verteilung nach CONTIN



Polystyrenes Latex

Radius 45 nm

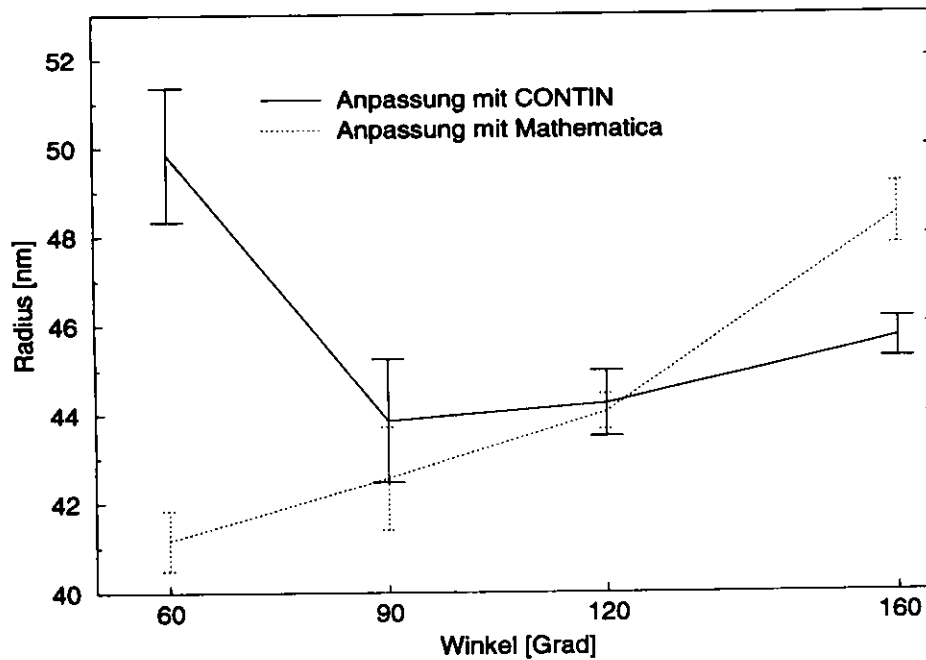
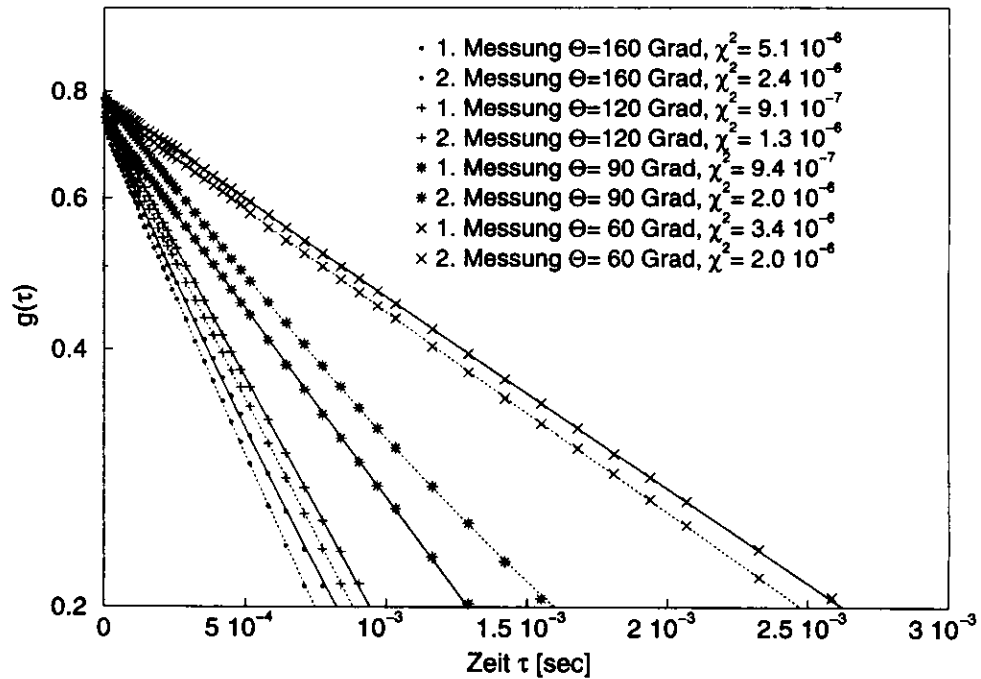


Abbildung 5.8 oben: Radienverteilung nach CONTIN bei Messung der 90 nm Standardprobe.

unten: resultierender Radius aus allen Einzelmessungen der 90 nm Probe. Zum Vergleich wurden die Radien mit einer Mathematica-Funktion bestimmt.

Polystyrenes Latex

Radius 123.5 nm, Messung und Mathematica-Anpassungsfkt.



Polystyrenes Latex

Radius 123.5 nm, relative Verteilung nach CONTIN

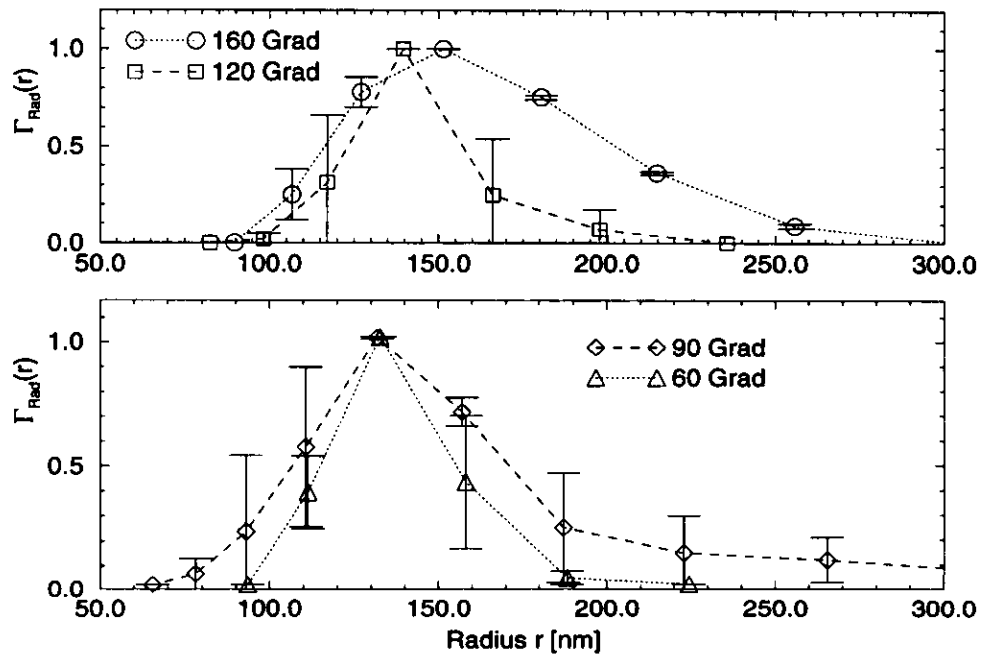
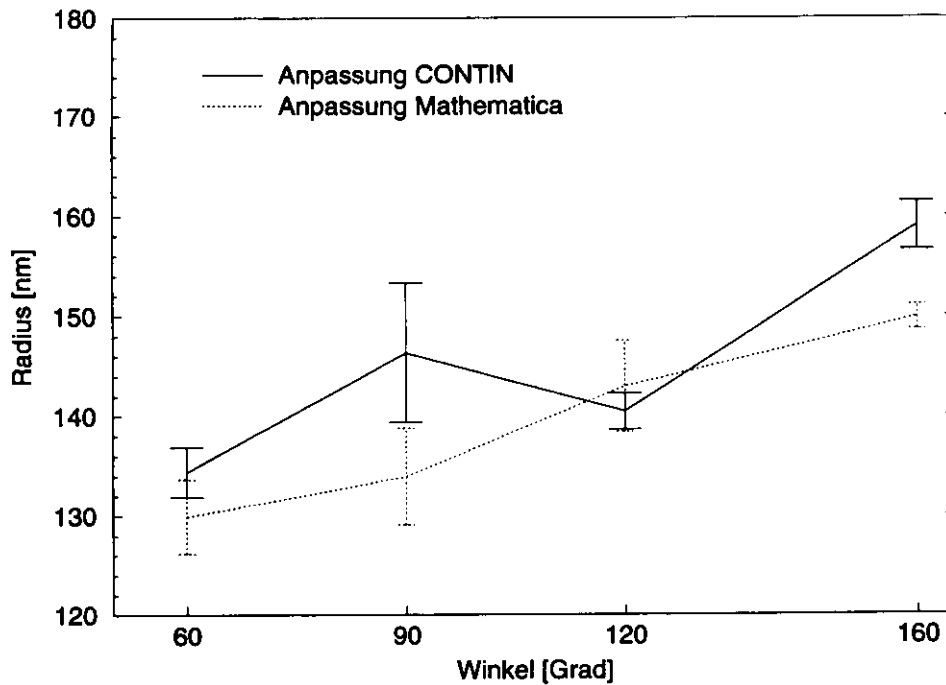


Abbildung 5.9 oben: logarithmisch-lineare Darstellung der AKF $g(\tau)$ von jeweils zwei Messungen der 247 nm Probe (vgl. untere Abb. 5.7).

unten: Radienverteilung nach CONTIN bei Messung der 247 nm Standardprobe.

Polystyrenes Latex

Radius 123.5 nm



Polystyrenes Latex

Bimodales Gemisch, Radien 45 nm und 153 nm

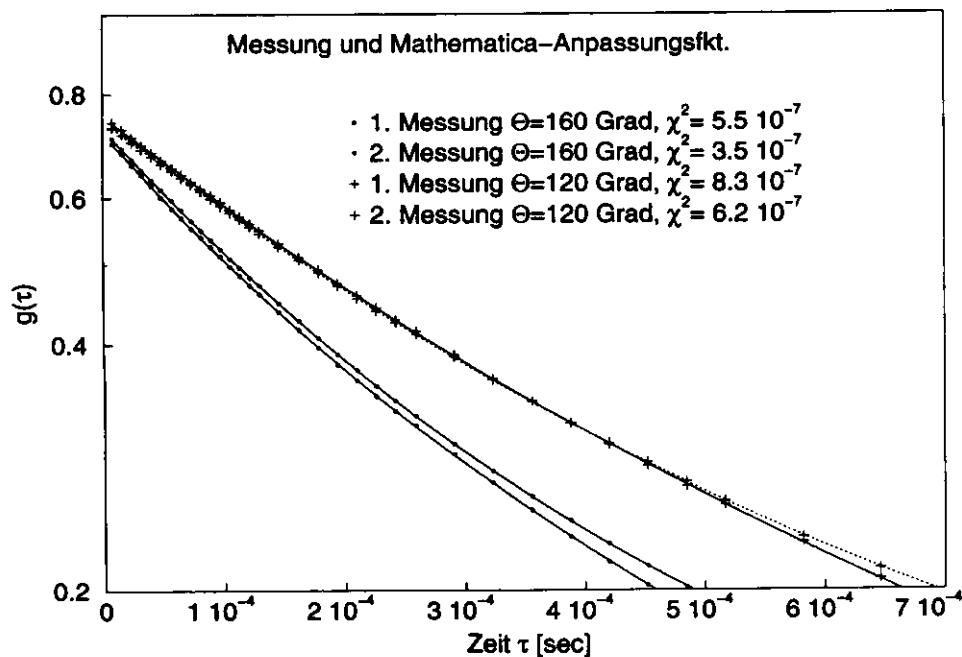
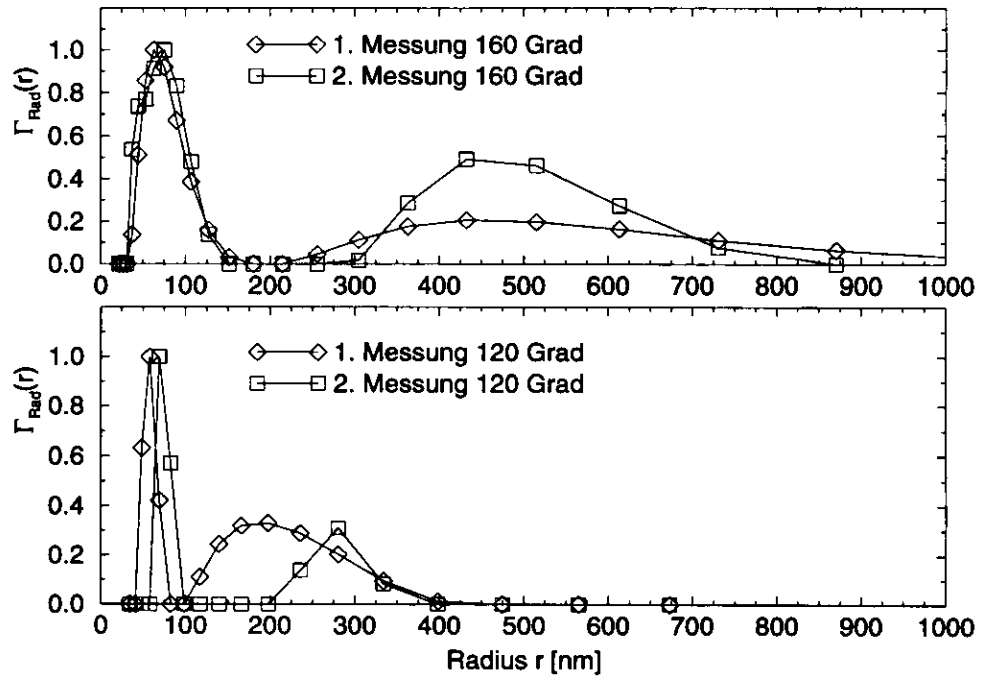


Abbildung 5.10 oben: resultierender Radius der 247 nm Probe. Zum Vergleich wurden die Radien ebenfalls mit der Mathematica Anpassungsfunktion bestimmt.

unten: logarithmisch-lineare Darstellung der AKF von jeweils zwei Messungen des bimodalen Gemisches für die Streuwinkel $\Theta = 160^\circ, 120^\circ$ und der mit Mathematica berechneten Anpassungsfunktionen (vgl. untere Abb. 5.7).

Polystyrenes Latex

Bimodales Gemisch, Radius 45 nm und 153 nm



Polystyrenes Latex

Bimodales Gemisch, Radien 45 nm und 153 nm

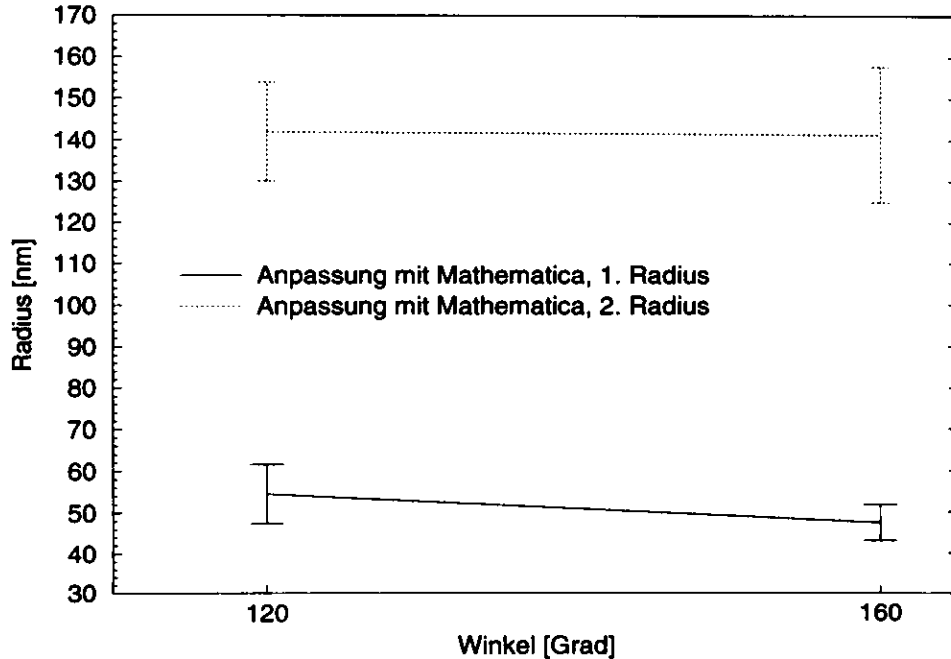


Abbildung 5.11 oben: Radienverteilung nach CONTIN eines bimodalen Gemisches (Durchmesser 90 nm und 306 nm).

unten: Darstellung der aus den Anpassungsrechnungen mit Mathematica resultierenden Radien des bimodalen Gemisches.

5.4 Messungen an menschlichen Augenlinsen

Neben den Messungen an Standardproben wurden *in vitro* Messungen an menschlichen Augenlinsen durchgeführt. Das Ziel dieser Messungen war es, die Durchführbarkeit von DLS-Untersuchungen mit diesem Meßaufbau an komplexen Proben zu demonstrieren und zu überprüfen. Da diese Messungen zu einem frühen Zeitpunkt in der Entwicklungsphase des DSP-Assembler Programmes durchgeführt wurden, zeigen die berechneten AKF teilweise noch Artefakte. Der Grund hierfür war das Fehlen einer Vorskalierung der Eingabewerte. Dies führt bei Streusignalen schwacher Intensität zu Rundungsfehlern, die durch Multiplikation mit einem konstantem Vorfaktor verhindert wird.

Messungen mittels DLS an Augenlinsen können Aufschluß über die Diffusion und Aggregation der in der Augenlinse enthaltenen Proteine geben. Dies ist insbesondere interessant, da DLS-Messungen *in vivo* durchgeführt werden können und deshalb Fortschritte bei der Erkennung von Linsentrübungen im Frühstadium versprechen.

Bei *in vitro* Messungen steht nur ein kurzer Zeitraum zur Durchführung des Experimentes zur Verfügung, da das Ausbleiben des Stoffwechsels zu einer Trübung der Augenlinsen führt. Um die Augenlinsen für eine DLS-Messung zu präparieren, werden sie in eine U-förmige Halterung aus Metall fixiert und in eine Küvette gestellt. Die Küvette wird anschließend mit einer Konservierungslösung aufgefüllt und in die Meßapparatur gestellt. Um eine bessere Justage der Küvette zu ermöglichen, wurde das Halterungsrohr (vgl. Abb. 3.1) abgeschraubt. Durch Drehen und Verschieben kann die Küvette so justiert werden, daß der Laserstrahl und der Eingangsstrahl der Meßkopfoptik im Linsenvolumen liegen.

Die Abb. 5.10 zeigt beispielhaft die Ergebnisse von zwei durchgeführten Messungen mit den Streuwinkeln $\Theta = 35^\circ$ und $\Theta = 145^\circ$. Die gemessenen AKF zeigen einen im Vergleich zu den Standardproben niedrigen Schnittpunkt mit der y-Achse. Dies deutet auf zusätzliche Rauschkomponenten im Streusignal hin, da die additive Überlagerung mit einem Rauschen den dynamischen Anteil einer AKF verringert. Um systematische Untersuchungen von Augenlinsen durchzuführen, ist zu klären, ob das Modell einer freien Diffusion bei einer Augenlinse anwendbar ist und inwieweit Effekte wie Mehrfachstreuung und parasitäres Streulicht den Verlauf der AKF beeinflussen.

Bei den Messungen zeigten sich periodische Schwingungen im Verlauf der AKF. Diese Schwingungen in der AKF sind in der oberen und unteren Abb. 5.12 nochmals für eine lineare Zeitachse aufgetragen und mit einer Cosinusfunktion verglichen worden. Die AKF einer cosinusförmigen Schwingung läßt sich durch elementare Rechnung bestimmen. Für den dynamischen Anteil der AKF gilt hierbei, daß die AKF

einer Cosinus-Schwingung mit beliebiger Phase eine reine Cosinus-Schwingung mit der gleichen Schwingungsfrequenz ist:

$$x(t) = a + b \cos(\omega t + \varphi)$$

$$C(\tau) = \langle x(t), x(t + \tau) \rangle = a^2 + \frac{b^2}{2} \cos(\omega \tau) \quad (5.4.1)$$

Aufgrund der zunehmenden Kanalbreite bei der Berechnung der AKF nach dem Multiple-Tau-Algorithmus wird der cosinusförmige Verlauf der AKF nur bis zu einer Zeit τ_{\max} dargestellt, bei der die Kanalbreite kleiner ist als die Periodenlänge der Schwingung. Für größere Zeiten $\tau > \tau_{\max}$ werden die Schwingungen ausgemittelt und bei der nach dem Multiple-Tau-Algorithmus berechneten AKF klingt die Amplitude der Schwingung ab. Dieser Verlauf ist in den gemessenen AKF der Abb. 5.12 und der Abb. 5.13 zu erkennen, zum Vergleich ist jeweils eine Cosinus-Funktion mit abgebildet.

Diese Resultate legen die Vermutung nahe, daß das gemessene Streusignal periodische Schwankungen mit den gleichen Frequenzen wie die Schwankungen im Verlauf der gemessenen AKF besitzt. Diese periodischen Schwankungen wurden ebenfalls bei der Messung einer dickflüssigen gelartigen Seifenlösung beobachtet, während diese Schwankung bei Standardlösungen nicht auftrat. Eine mögliche

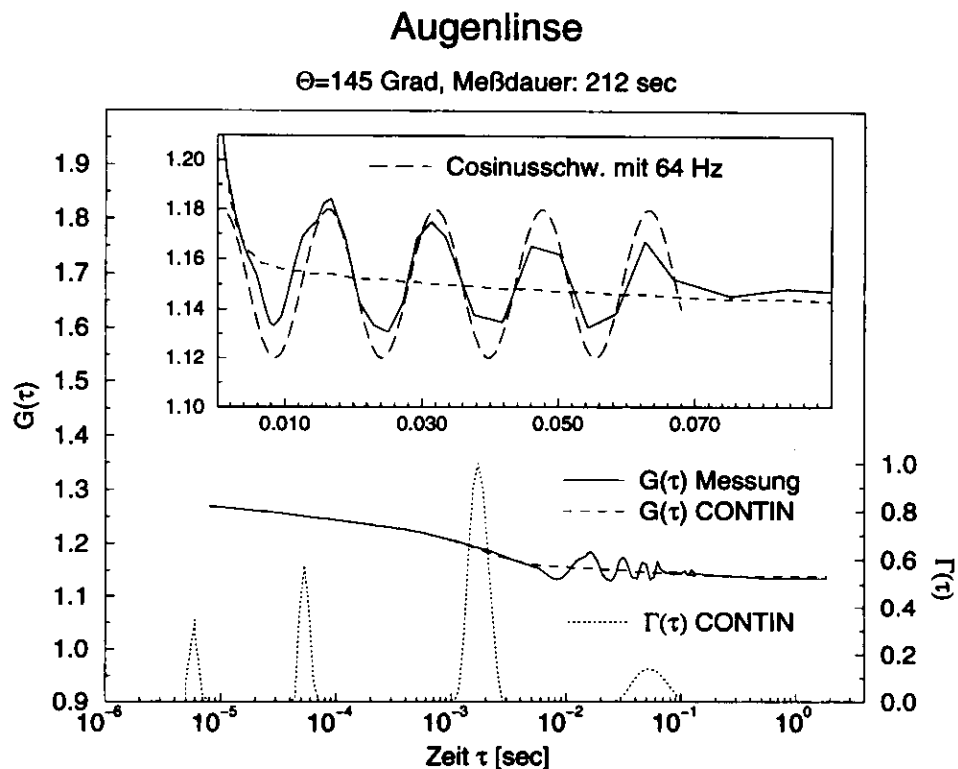


Abbildung 5.12 Messung an einer Augenlinse unter einem Streuwinkel $\Theta = 145^\circ$. Der Bereich $\tau = 0.01$ sec bis $\tau = 0.1$ sec ist zusätzlich in einem linearen Maßstab abgebildet. Zum Vergleich ist eine Cosinusfkt. mit einer Schwingungsfrequenz von 64 Hz dargestellt.

Augenlinse

$\Theta=35$ Grad, Meßdauer: 212 sec

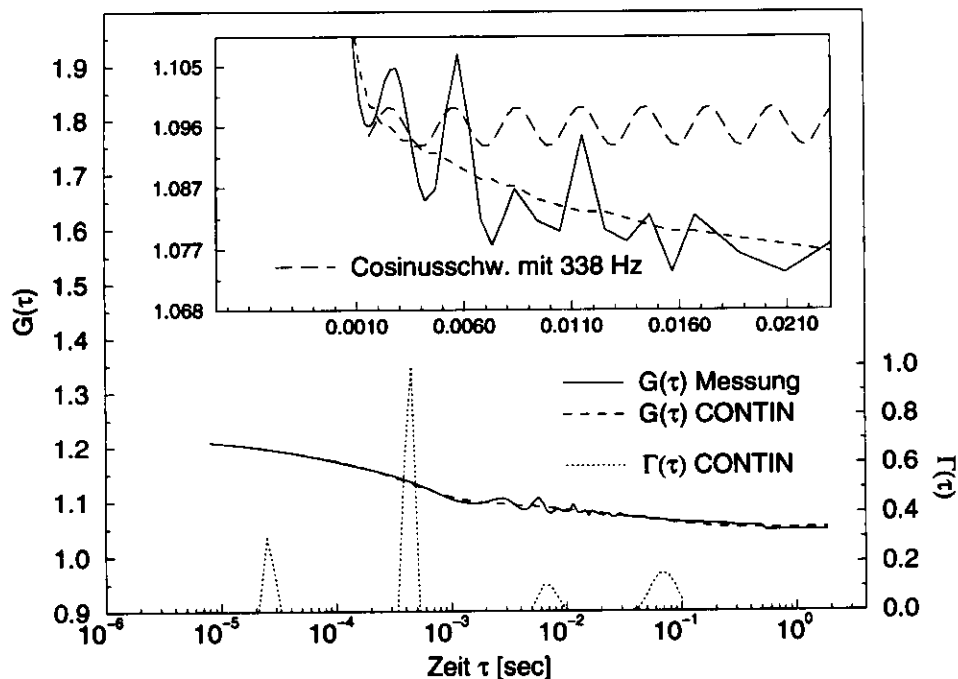


Abbildung 5.13 Messung an einer Augenlinse unter einem Streuwinkel $\Theta = 35^\circ$. Zum Vergleich ist eine Cosinusfkt. mit einer Schwingungsfrequenz von 338 Hz dargestellt.

Erklärung hierfür ist die Anregung von akustischen Schwingungen in gelartigen Strukturen, die beim Einlegen der Probe entstehen könnten oder durch Schwingungen der Unterlage der Meßapparatur.

Die Auswertung aller Messungen zeigte insgesamt Abweichungen von der im Modell der freien Diffusion abgeleiteten Streuwinkelabhängigkeit. Aufgrund der o.a. fehlenden Skalierung konnten jedoch nur bei wenigen Streuwinkeln verwertbare Signal-Rausch-Verhältnisse erzielt werden, so daß für verlässliche Ergebnisse genauere Untersuchungen notwendig sind.

5.5 Diskussion

Die Umsetzung des Multiple-Tau-Algorithmus in ein Assembler-Programm für den DSP56001 ermöglicht eine hinreichend genaue Berechnung der AKF. Um eine schnelle Verarbeitung der Signaldaten zu erreichen, werden im DSP56001 Zahlen im Festkommaformat mit einer Breite von 24 Bit repräsentiert. Der Multiple-Tau-Algorithmus summiert und multipliziert Eingabewerte für 13 Korrelatoren, so daß bei der Umsetzung des Multiple-Tau-Algorithmus für den DSP der zu Verfügung stehende Dynamikumfang berücksichtigt werden muß. Mittels einer Vorkalibrierung der Zählerwerte und entsprechend angepaßten Skalierungen der Eingabewerte bei

einzelnen Korrelatoren wurde dies erreicht und durch Simulationsrechnungen und Messungen an Standardproben bestätigt.

Die Durchführung von Anpassungsrechnungen mit dem Programm CONTIN zeigt die Schwierigkeiten auf, die bei der Berechnung von Relaxationszeitverteilungen aus einer vorgegebenen AKF entstehen. Die in Kap. 2.6.2 angesprochene Glättung der Verteilungsfunktion führt bei einer Relaxationszeitverteilung in Form einer δ -Funktion zu einer Verbreiterung der durch CONTIN ermittelten Verteilung. Es ist deshalb notwendig, bei der Durchführung der Anpassungsrechnung möglichst viele Informationen über das zu untersuchende System zu berücksichtigen. So lassen sich z.B. bei Messungen von monomodale Systemen bessere Resultate erzielen, wenn die gemessene AKF durch eine Anpassungsfunktion mit nur einer Relaxationszeit angenähert wird. Dies wurde durch die Anpassungsrechnungen mit den Programmen CONTIN und Mathematica bestätigt.

Bei der Überprüfung des Programms CONTIN wurde der Effekt von rauschenden Komponenten bei der Signalverarbeitung abgeschätzt. Hierzu wurden zu den AKF-Werten zufällige Zahlenwerte summiert. Die von CONTIN ermittelten Relaxationszeitverteilungen zeigten dabei deutliche Abweichungen von den ohne dieses Rauschmodell berechneten Ergebnissen.

Die Ergebnisse der Messungen an der 90 nm Standardprobe ergaben Abweichungen von bis zu 8% vom tatsächlichen Radius, während die Meßergebnisse der 247 nm Probe um bis zu 20% nach oben vom tatsächlichen Radius abwichen.

Um insgesamt die erzielbare Genauigkeit der berechneten Radien abschätzen zu können, sind eine Vielzahl von Faktoren zu berücksichtigen. Hierzu ist der Fehler der in (5.3.3) eingehenden physikalischen Größen zu bestimmen. Dazu zählen u.a. die Genauigkeit des mit dem Schrittmotor einstellbaren Streuwinkels Θ . Außerdem entstehen durch die Temperaturregelung mittels des Peltierelements während der Messung Temperaturschwankungen, welche direkt in (5.3.3) und implizit über die Viskosität die Meßgenauigkeit beeinflussen. Auch bei der Signalverarbeitung entstehen durch die Digitalisierung des PM-Signals Meßfehler. Der 8-Bit Zähler kann während des Zurücksetzens keine neuen Zählimpulse zählen und der DSP benutzt Rundungsalgorithmen, der Ergebnisse in Abhängigkeit von der Zählrate und Meßzeit gegen solche ohne Rundung konvergierten.

Um eine quantitative Abschätzung des mittels (5.3.2) berechneten Radius zu erhalten, wird die Fehlerfortpflanzung [18] auf (5.3.3) angewendet. Hierbei wird α als Funktion von dem Streuwinkel θ , der Temperatur T und der Wellenlänge λ des Laserlichts betrachtet:

$$\alpha = \alpha(\Theta, T, \lambda) \tag{5.5.1}$$

Dann ergibt sich für die relative Standardabweichung σ_α/α :

$$\sigma_\alpha^2 = \sigma_\Theta^2 \left(\frac{\partial}{\partial \Theta} \alpha(\Theta, T, \lambda) \right)^2 + \sigma_T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \alpha(\Theta, T, \lambda) \right)^2 + \sigma_\lambda^2 \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \alpha(\Theta, T, \lambda) \right)^2 \Rightarrow \quad (5.5.2)$$

$$\frac{\sigma_\alpha}{\alpha(\Theta, T, \lambda)} = \sqrt{\cotan^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) \sigma_\Theta^2 + \left(\frac{1}{T} - \frac{d}{dT} \eta(T)\right)^2 \sigma_T^2 + \frac{4}{\lambda^2} \sigma_\lambda^2}$$

Um die Größenordnung der relativen Standardabweichung σ_α/α in (5.5.2) abzuschätzen, wird für den Fehler bei Einstellung des Streuwinkels $\sigma_\Theta = 1^\circ$ eingesetzt. Aufgrund von Temperaturmessungen an der Küvette während der DLS-Messungen wird für die maximale Temperaturabweichung $\sigma_T = 0.2^\circ$ Celsius angenommen. Aufgrund der Temperatur-Wellenlängen-Beziehung der Laserdiode in Abb. 3.2 wird für die Standardabweichung der Wellenlänge λ wird $\sigma_\lambda = 0.1$ nm eingesetzt. Die Viskosität von Wasser wird in der Umgebung der Meßtemperatur von 25° Celsius durch eine linearen Funktionsverlauf angenähert:

$$\eta(T) \cong 7.0924 \cdot 10^{-3} - 2.08 \cdot 10^{-5} T \quad (5.5.3)$$

Die somit berechnete relative Standardabweichung σ_α/α ist in Abhängigkeit vom Streuwinkel Θ für die Temperatur $T = 296^\circ$ Kelvin, 298° Kelvin und 300° Kelvin in der Abb. 5.14 aufgetragen.

relative Standardabweichung σ_α/α

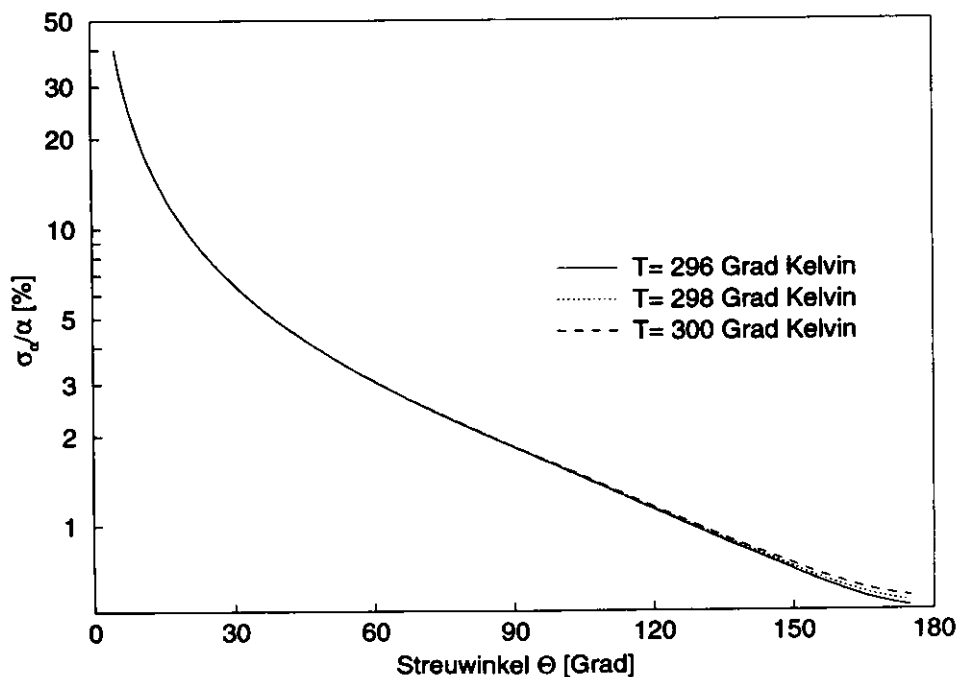


Abbildung 5.14 relative Standardabweichungen σ_α/α als Funktion des Streuwinkels Θ für die Temperatur $T = 296^\circ$ Kelvin, 298° Kelvin und 300° Kelvin.

Aus der Abb. 5.14 ist zu entnehmen, daß der relative Fehler mit Abnahme des Streuwinkels größer wird. Für Streuwinkel $\Theta < 60^\circ$ nimmt der relative Fehler stark zu, so daß sich bei Messungen mit sehr kleinen Streuwinkeln keine genauen Resultate erzielen lassen. Die bei den durchgeführten Experimenten verwendeten Streuwinkel lagen in einem Bereich von $60^\circ \leq \Theta \leq 160^\circ$, so daß der relative Fehler bei der Berechnung des Radius gemäß (5.3.2) kleiner als 3% ist. Der relative Fehler bei der Berechnung von α in (5.3.3) ist also wesentlich kleiner im Vergleich zu dem Fehler, der aufgrund der Anpassungsrechnung bei der Bestimmung der Relaxationszeit τ_A entsteht.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Programmlösungen entwickelt, um Dynamische Lichtstreuung (DLS) an submikroskopisch kleinen in Flüssigkeit schwebenden Partikeln durchführen und auswerten zu können. Hierzu wurde monochromatisches Laserlicht an den o.a. Partikeln gestreut und dieses Streulicht unter einem vorgegebenen Streuwinkel mittels eines Photomultipliers nachgewiesen. Das resultierende Ausgangssignal des Photomultipliers wird durch einen Diskriminator in Standardimpulse gewandelt und an einen elektronischen Zähler weitergeleitet.

Die Zählerwerte werden von einem Digitalen Signalprozessor (DSP) kontinuierlich ausgelesen. Mittels eines auf dem DSP implementierten speziellen Algorithmus (Multiple-Tau-Algorithmus) ist die Berechnung der Autokorrelationsfunktion (AKF) dieser Zählerwerte in Echtzeit möglich. Aufgrund der Auswertung dieser vom DSP berechneten AKF lassen sich Aussagen über physikalische Eigenschaften der untersuchten Partikel, wie z.B. Größe, Form und Molekulargewicht treffen.

Ein Datenakquisitionssystem dient zur Aufbereitung, Auswertung und Visualisierung der Meßergebnisse. Hierzu zählen der DSP, ein am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) entwickeltes Rechnersystem (MCX-Rechnersystem) und ein Auswerterechner.

Als Digitaler Signal Prozessor wurde ein DSP56001 mit 25 MHz Taktfrequenz von Motorola verwendet.

Das MCX-Rechnersystem dient zur Ansteuerung des DSP sowie der Zwischenspeicherung und Weiterleitung der vom DSP berechneten Daten.

Ein Auswerterechner führt mit den AKF-Daten eine Anpassungsrechnung durch und visualisiert das Ergebnis und die gemessenen AKF-Daten in Echtzeit, d.h. während der Messung. Das hierzu notwendige Auswerteprogramm wurde unter dem Betriebssystem UNIX / X-Windows entwickelt und ist unter Rechnerarchitekturen mit UNIX / X-Windows Betriebssystem (z.B. Silicon Graphics, Digital Equipment, Intel-PC) benutzbar.

Die Berechnung der AKF wird durch die Verwendung des Multiple-Tau-Algorithmus zu diskreten Zeitpunkten mit einer quasi-logarithmischen Einteilung des Zeitbereichs durchgeführt. Es werden hierzu 136 AKF-Werte für Zeiten von $8.08 \cdot 10^{-6}$ sec bis 2 sec berechnet. Die zeitkritische Berechnung der AKF-Werte in dem Zeitbereich von $8.08 \cdot 10^{-6}$ sec bis 0.53 sec wird von dem DSP durchgeführt, während die Berechnung der AKF-Werte in dem Zeitbereich von 0.53 sec bis 2 sec von dem Auswerterechner durchgeführt wird. Die obere Grenze des Zeitbereichs von 2 sec kann zur Untersuchung von langsamen Effekten erhöht werden.

Es können Messungen mit einer Zeitdauer von wenigen Sekunden bis zu mehreren Tagen durchgeführt werden, um so den statistischen Fehler der Meßdaten zu verkleinern.

Mittels einer einstellbaren oder automatisch durchführbaren Vorkalibrierung kann die Berechnung der AKF an die Zählraten angepaßt werden. Hierdurch läßt sich die AKF unabhängig von der verwendeten Probe und des Streuvolumens auswerten.

Die Berechnung der AKF mit dem Multiple-Tau-Algorithmus auf dem DSP wurde durch Simulationsrechnungen verifiziert. Die simulierten AKF der generierten Eingabesignale konvergierten gegen den Verlauf der theoretisch berechneten AKF.

Messungen an Standardlösungen von Latexkugeln mit 90 nm und 247 nm Durchmesser wurden vorgelegt.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Schmitz, K. S., *Dynamic Light Scattering by Macromolecules*, Academic Press, Inc., 1990
- [2] Larson, U., Blomback, B. Rigler, R., *Biochem. Biophys. Acta*, 915, 172, 1987
- [3] Dodd, J. and Hill, W. E., *J. Biol. Chem.*, 262, 2478, 1984
- [4] Mach, T., Trautman, P.T.J.A., Lewis, R.V., and Middaugh, C.R., *J. Biol. Chem.*, 265, 4844, 1990
- [5] Cusack, S., Oostergetel, G.T., Krijgsman, P.C., and Mellema, J.E., *J.Mol.Biol.*, 171, 139, 1983
- [6] Bursell, S.D., Baker, R.S., Weiss, J.N., Haughton, J.F., and Rand, L.I., *Exp. Eye Res.*, 49, 241, 1989
- [7] Chira, I.S., Steiner, R., and Wach, P, *Biomed. Tech.*, 35, 102, 1990
- [8] Mie, G., *Beiträge zur Optik trüber Medien, Ann. d. Phys.*, 4, Vol. 25, 1908
- [9] Einstein, A., *Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Zustandes, Ann. d. Phys.*, 33, 1910
- [10] McIntyre, D., and Gornick, F., *Light scattering from dilute polymer solutions*, Gordon and Breach, New York, 1964
- [11] Brillouin, L., *Ann. Phys.*, 17, 88, 1922
- [12] Pecora, R., *J. Chem. Phys.* 40, 1604, 1922
- [13] Wiener, N., *Generalized harmonic analysis, Acta Math*, 55, 1930
- [14] Cummins, H. Z., and Pike, E. R., *Photon correlation and light beating spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1974
- [15] Jakeman, E. and Pike, E.R., *J. Phys. A1*, 128, 1968
- [16] Jakeman, E. and Pike, E.R., *J. Phys. 2*, 115, 411 1969
- [17] Berne, B., and Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, Robert Krieger Publishing Company, Florida 1990

- [18] Blobel, V. und Lohrmann, E., Statistische und numerische Methoden der Datenauswertung I und II, Vorlesungskript WS 93/94 und SS 94
- [19] Wyn Brown, Dynamic Light Scattering, Clarendon Press Oxford, 1993
- [20] Provencher, S. W., Computer Phys Comm., 27, 213, 1979
- [21] Provencher, S. W., Photon correlation techniques in fluid mechanics, (ed. Schulz-Dubois, E.O.), Springer, Berlin, 1983
- [22] Provencher, S. W., Makromol. Chem., 180, 201, 1979
- [23] Provencher, S. W., Computer Phys Comm., 27, 213, 1982
- [24] Chu, B., Laser Light Scattering, Academic Press Inc., 1991
- [25] Chu, B., Quasielastic Light Scattering by Macromolecular, Supramolecular, and Fluid Systems, SPIE Milestones Series, Vol. MS12, 1990
- [26] Ricka, Jaroslav, Dynamic Light Scattering with single-mode and multimode receivers, Applied Optics, Vol 32, Nr. 15, 2861-2865, 1995
- [27] Motorola, DSP56000/DSP56001 Digital Signal Processor User's Manual, 1990
- [28] Selonke, F., Dierks, K., Roth, H.-R. und Pwalam, T., MCX-Description and User Guide for Micro Computer Executive, Desy, 1995

8 Anhang

8.1 Erläuterungen zum DSP-Assembler-Programm

8.1.1 Speicheraufteilung

Der DSP56001 hat zwei Speicherbereiche X und Y mit einer Größe von jeweils \$100 x 24 Bit. Weiterhin ist ein externer Speicher von \$2000 x 24Bit vorhanden, der in den X-Speicherbereich von \$2000-\$3fff eingebündelt wird.

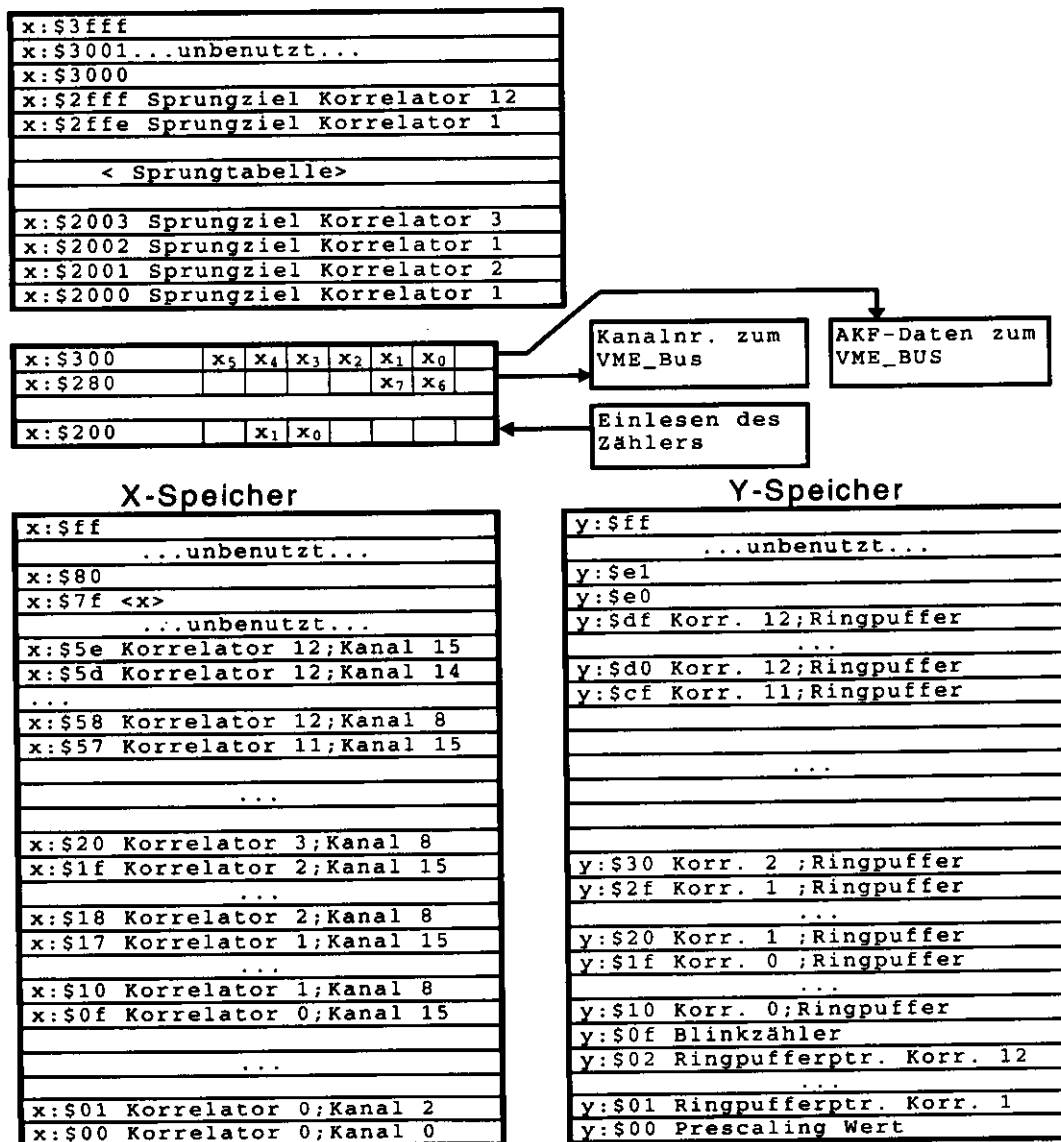


Abbildung 8.1 Speicheraufteilung des DSP-Assembler-Programmes

8.1.2 Erläuterung zum DSP-Assembler-Quelltext

Abb. 8.2 zeigt im Überblick die Stuktur des DSP-Assembler-Programmes

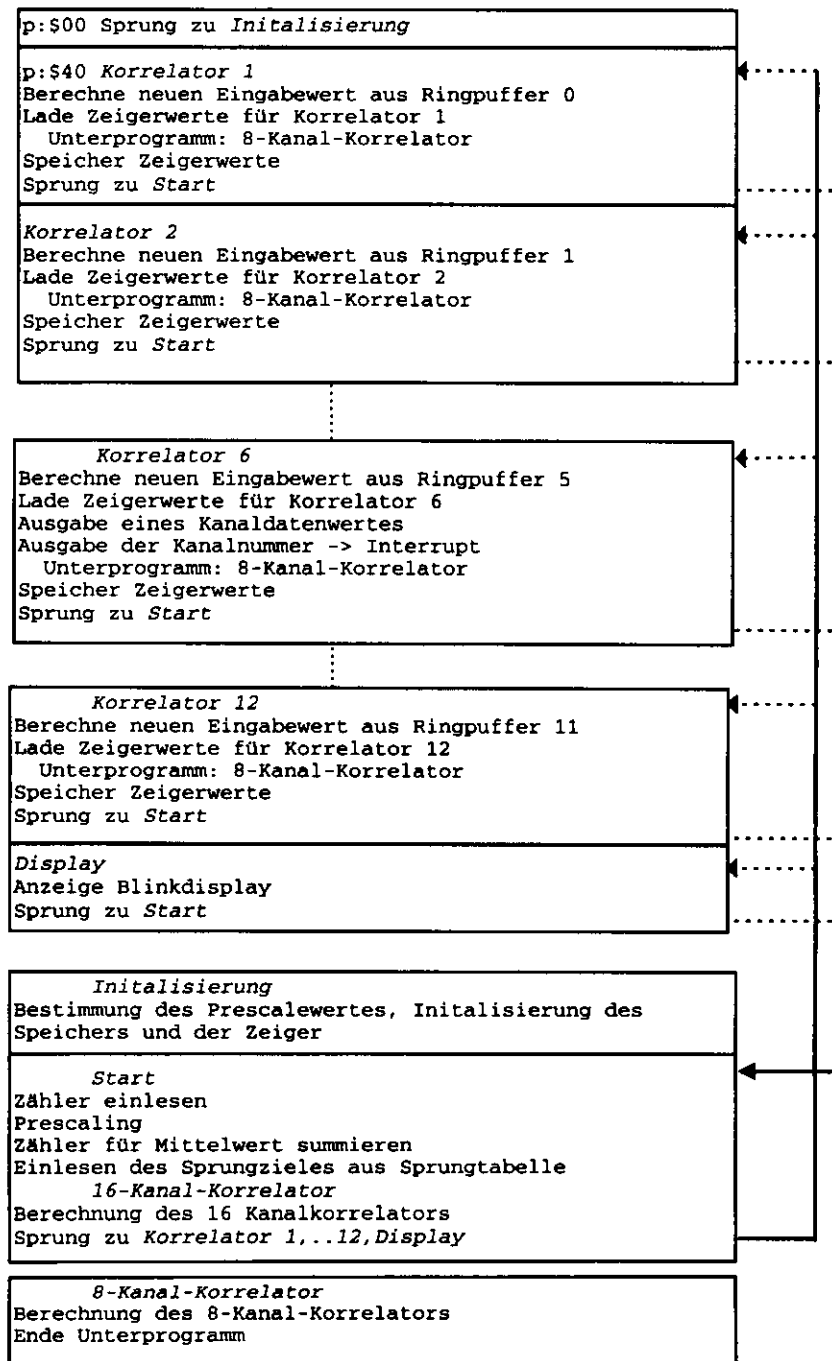


Abbildung 8.2 Struktur des Assembler-Quelltextes

8.1.3 DSP-Assembler-Quelltext

```

;*****
; 1995 (c) Thomas Schulze, ZEUS, Desy
; Email: schulzet@x4u2.desy.de
;*****
; Autocorrelator written for the DSP56001 3/95
;
; File name: corr.asm version 21
;*****
;
; Main Loop execution time: 8.08 mu sec or 808 ns at 25 MHz
; Memory Size: P:$40..$142
;
; Number of clock cycles: 202 (Main Loop)
;*****
;*****
; Basic I/O addresses
;
inp      equ      $200          ;x memory counter x:$200: 0ff000
outchn  equ      $280          ;output for channel number x:$280: 0ff000
outcha  equ      $300          ;ouput for channels x:$300: ffffff
;
inmask  equ      $0ff000       ;mask the input
BCR     equ      $fffe         ;Bus Control Register
ZEROWAIT equ      $0000        ;zero wait states for external x,y,p,i/o
PCDDR   equ      $ffe3        ;Port C Data Direction Register
PCDR    equ      $ffe5        ;Port C Data Register
ini_pcdr equ      $1ff         ;init PCDDR for LED output through PCDR
BLINK1  equ      $01           ; .....*
BLINK2  equ      $02           ; .....*.
BLINKALL equ      $ff         ; *****
BLINKMID equ      $18         ; ...**...
BLINKOVF equ      $aa         ; *..*..*..
;*****
;Internal RAM
;*****
; prgstart:      start at P:$40 to avoid interrupt conflicts...
prgstart equ      $40
; prescale: in y:$00
prescale equ      $00
; blink counter in y:$0f
blinkcnt equ      $0f
;
;*****
; y memory space for 16 x 15 counts
;*****
cnt_14  equ      $f0
cnt_13  equ      $e0
cnt_12  equ      $d0
cnt_11  equ      $c0
cnt_10  equ      $b0
cnt_9   equ      $a0
cnt_8   equ      $90
cnt_7   equ      $80
cnt_6   equ      $70
cnt_5   equ      $60
cnt_4   equ      $50
cnt_3   equ      $40
cnt_2   equ      $30
cnt_1   equ      $20
cnt_0   equ      $10

```

```

;*****
; y memory space to save buffer ptr for each individual channel
;*****
ptrc_14 equ    $0e
ptrc_13 equ    $0d
ptrc_12 equ    $0c
ptrc_11 equ    $0b
ptrc_10 equ    $0a
ptrc_9  equ    $09
ptrc_8  equ    $08
ptrc_7  equ    $07
ptrc_6  equ    $06
ptrc_5  equ    $05
ptrc_4  equ    $04
ptrc_3  equ    $03
ptrc_2  equ    $02
ptrc_1  equ    $01
ptrc_0  equ    $00
;*****
;*****

;*****
; x memory space for channel 0..14
; ch_0 points to channel 0 , ch_1..ch_14 points to channel 7..
; see correl8 resp. correl16 for details
;*****
ch_ba  equ    $7f
ch_14_7 equ    $7e
ch_13  equ    $77
ch_12  equ    $6f
ch_11  equ    $67
ch_10  equ    $5f
ch_9   equ    $57
ch_8   equ    $4f
ch_7   equ    $47
ch_6   equ    $3f
ch_5   equ    $37
ch_4   equ    $2f
ch_3   equ    $27
ch_2   equ    $1f
ch_1   equ    $17
ch_0   equ    $00
;
; -----
; preload y:$f0..$fe with correct ring buffer pointers
; => see preset routine... because i dont know how to load
;          data into y:memory space
;
;
;          org y:ptrc_0
;          dc   cnt_0,cnt_1,cnt_2,cnt_3,cnt_4,cnt_5,cnt_6,cnt_7
;          dc   cnt_8,cnt_9,cnt_10,cnt_11,cnt_12,cnt_13,cnt_14
; -----
;*****
; Start of Program Data
;*****
;          load start vector to P:$00 (hardware reset execution address)
;
;*****
;          org      p:$00                ; P:$00 is now active...
;          jmp <table_gen                ; Jump to init
;*****

```

```

;*****
; start of main program code
;*****
org p:prgstart
;*****
to_corr1
move r5,r6 ; read ring pointer of prev. channel
nop ; one nop for r6-pointer load
move y:-(r6),b ; last two entrys from prev
move y:-(r6),y1 ; channel and store them:
add y1,b #ch_1,r1 ; add: e1 + e2 ,ch 0 Corr 1 -> r1
lsr b y:ptrc_1,r6 ; b = b/2 ,preload r6 for Correl8
move b,y1 ; them in y1

jsr <Correl8 ; calculate Correlator 1
move r6,y:ptrc_1 ; save r6
jmp <read_data ;

to_corr2
move y:ptrc_1,r6 ; read ring pointer of prev. channel
nop ;
move y:-(r6),b ; add last two entrys from prev
move y:-(r6),y1 ; channel and store
add y1,b #ch_2,r1 ; in
lsr a y:ptrc_2,r6 ; dummy lsr a, preload r6 for Correl8
move b,y1 ; them in y1

jsr <Correl8 ; calculate Correlator 2
move r6,y:ptrc_2 ; save r6
jmp <read_data ;

to_corr3
move y:ptrc_2,r6 ; read ring pointer of prev. channel
nop ;
move y:-(r6),b ; add last two entrys from prev
move y:-(r6),y1 ; channel and store
add y1,b #ch_3,r1 ; in
lsr b y:ptrc_3,r6 ; b = b/2, preload r6 for Correl8
move b,y1 ; them in y1

jsr <Correl8 ; calculate Correlator 3
move r6,y:ptrc_3 ; save r6
jmp <read_data ;

to_corr4
move y:ptrc_3,r6 ; read ring pointer of prev. channel
nop ;
move y:-(r6),b ; add last two entrys from prev
move y:-(r6),y1 ; channel and store
add y1,b #ch_4,r1 ; in
lsr a y:ptrc_4,r6 ; dummy lsr a, preload r6 for Correl8
move b,y1 ; them in y1

jsr <Correl8 ; calculate Correlator 4
move r6,y:ptrc_4 ; save r6
jmp <read_data ;

to_corr5
move y:ptrc_4,r6 ; read ring pointer of prev. channel
rnd a (r4)+ ; dummy round, adjust r4 for to_corr6
move y:-(r6),b ; add last two entrys from prev
move y:-(r6),y1 ; channel and store
add y1,b #ch_5,r1 ; in
lsr b y:ptrc_5,r6 ; b = b/2, preload r6 for Correl8
move b,y1 ; them in y1

jsr <Correl8 ; calculate Correlator 5
move r6,y:ptrc_5 ; save r6
jmp <read_data ;

```



```

to_corr6
  clr a,y:ptrc_5,r6          ; read ring pointer of prev. channel
  move x:(r3),x1            ; channel to write out -> x1
  move y:-(r6),b            ; add last two entrys from prev
  move y:-(r6),y1          ; channel and store
  add y1,b #ch_6,r1        ; in
  lsr a,y:ptrc_6,r6        ; dummy lsr a, preload r6 for Correl8
  move b,y1 x1,x:outcha     ; them in y1 , x1 -> VME Bus
  move r4,x:outchn         ; Channelnumber -> VME BUS x:$280
                          ; and do the Interrupt...
                          ;
  move a,x:(r3)+           ; clear channel, adjust for next
                          ; output
;-----
;   jsr <Correl8          ; calculate Correlator 6
;   but in this case we save 8 cycles (4:jsr + 4:rts) by inserting
;   the code directly...
;-----
  move y1,y:(r6)+          ; new count in r_buffer,r6 pts to oldest
  move r1,r2               ; 2. ptr to ch 7
  tfr a,b y:(r6)+,y0 x:(r1)-,a ; oldest count to y0, channel 8 to a
  macr y1,y0,a b1,x:(r2)   ; a += (y1 * y0) , discard b -> ch 0
  do #$08,calc8_6         ; repeat for 8 channels
  tfr a,b y:(r6)+,y0 x:(r1)-,a ; a->b , next cnt to y0, next ch to a
  macr y1,y0,a b1,x:(r2)- ; a += (y1 * y0) , save b1 to channel
calc8_6
  rnd a (r6)+n6           ; dummy round, adjust r6
;-----
;   Timing summary:
;   8 cycles saved
;   - 0 (2:move x:(r3),x1   vers. 2:nop)
;   - 2 (4:move b,y1 x1,x:outcha vers. 2:move b,y1)
;   - 4 (4:move r4,x:outchn)
;   - 2 (2:move a,x:(r3)+)
;-----
  move r6,y:ptrc_6        ; save r6
  jmp <read_data         ;
;
to_corr7
  move y:ptrc_6,r6        ; read ring pointer of prev. channel
  nop                    ;
  move y:-(r6),b         ; add last two entrys from prev
  move y:-(r6),y1       ; channel and store
  add y1,b #ch_7,r1     ; them
  lsr b,y:ptrc_7,r6     ; b = b/2, preload r6 for Correl8
  move b,y1             ; in y1

  jsr <Correl8          ; calculate Correlator 7
  move r6,y:ptrc_7      ; save r6
  jmp <read_data        ;
;
to_corr8
  move y:ptrc_7,r6        ; read ring pointer of prev. channel
  nop                    ;
  move y:-(r6),b         ; add last two entrys from prev
  move y:-(r6),y1       ; channel and store
  add y1,b #ch_8,r1     ; them
  lsr b,y:ptrc_8,r6     ; b=b/2, preload r6 for Correl8
  move b,y1             ; in y1

  jsr <Correl8          ; calculate Correlator 8
  move r6,y:ptrc_8      ; save r6
  jmp <read_data        ;

```

```

to_corr9
    move y:ptrc_8,r6          ; read ring pointer of prev. channel
    nop                      ;
    move y:-(r6),b           ; last two entrys from prev
    move y:-(r6),y1          ; channel and store them:
    add y1,b #ch_9,r1        ; add: e1 + e2 ,ch 0 Corr 1 -> r1
    lsr b y:ptrc_9,r6        ; b=b/2, preload r6 for Correl8
    move b,y1                 ; them in y1

    jsr <Correl8              ; calculate Correlator 9
    move r6,y:ptrc_9          ; save r6
    jmp <read_data            ;

to_corr10
    move y:ptrc_9,r6          ; read ring pointer of prev. channel
    nop                      ;
    move y:-(r6),b           ; last two entrys from prev
    move y:-(r6),y1          ; channel and store them:
    add y1,b #ch_10,r1       ; add: e1 + e2 ,ch 0 Corr 1 -> r1
    lsr b y:ptrc_10,r6       ; b=b/2, preload r6 for Correl8
    move b,y1                 ; them in y1

    jsr <Correl8              ; calculate Correlator 1
    move r6,y:ptrc_10         ; save r6
    jmp <read_data            ;

to_corr11
    move y:ptrc_10,r6         ; read ring pointer of prev. channel
    nop                      ;
    move y:-(r6),b           ; last two entrys from prev
    move y:-(r6),y1          ; channel and store them:
    add y1,b #ch_11,r1       ; add: e1 + e2 ,ch 0 Corr 1 -> r1
    lsr b y:ptrc_11,r6       ; b=b/2, preload r6 for Correl8
    move b,y1                 ; them in y1

    jsr <Correl8              ; calculate Correlator 1
    move r6,y:ptrc_11         ; save r6
    jmp <read_data            ;

to_corr12
    move y:ptrc_11,r6         ; read ring pointer of prev. channel
    nop                      ;
    move y:-(r6),b           ; last two entrys from prev
    move y:-(r6),y1          ; channel and store them:
    add y1,b #ch_12,r1       ; add: e1 + e2 ,ch 0 Corr 1 -> r1
    lsr b y:ptrc_12,r6       ; (e1+e2)/2 ,preload r6 for Correl8
    move b,y1                 ; them in y1

    jsr <Correl8              ; calculate Correlator 1
    move r6,y:ptrc_12         ; save r6
    jmp <read_data            ;

to_disp
    clr b                     ; dummy
;-----
;   rep #$20                  ; wait $4 + $40 cyc
;   nop                       ; to adjust sample time
;   ----- insert some nice LED blink code -----
    move y:<blinkcnt,b         ; $2 cyc
    move #>$01,x0              ; $2 cyc
    add x0,b                   ; $2 cyc
    move bl,y:<blinkcnt         ; $2 cyc
    jset #4,y:<blinkcnt,bl_2    ; $6 cyc
    movep #BLINK1,x:<<PCDR      ; $2 cyc
    jmp <bl_end                 ; $4 cyc
bl_2
    movep #BLINK2,x:<<PCDR      ; $2 cyc
    jmp <bl_end                 ; $4 cyc
;-----
;                               $14
;
bl_end

```

```

        rep #$16                ; wait    $4 + $2c
        nop                    ; to adjust sample time
;       rep #$13                ; wait
;       nop                    ; to adjust sample time
;       BCHG #$b,y:prescale
;
; ----- end insert -----
;
;-----
        jmp <read_data          ;new run
;-----
;                                     Timing summary:
;       to_corrX or to_disp      ;       |----->
;       .....                   ;       --- $28 clock cycles ---
;       .....                   ;       |----->
;       jmp <read_data           ;       |--- $4 clock cycles-->|
;-----
;       end of program
;-----
;       Delay of 1 Second
;-----
delay_one_sec
        do #$6eb,dl_outer      ; do $6eb
        do #$fff,dl_inner     ; * $fff = $bea415 /25e6Mhz * 2nop = 1.0 sec
        nop
dl_inner
        nop
dl_outer
rts
;-----
;       error conditions ( BLINKREGISTER should be set )
;-----
overflow
        movep #BLINKOVF,x:<<PCDR ;*.*.*.* indicate overflow condition
        jsr <delay_one_sec      ;
;---(   jmp <table_gen         ; Jump to init (see next instruction)
;-----
;*****
;       table_gen: generate a subroutine jump table
;*****
;       changed register: r7,r6,r0,r3,a,b
;
;       arguments: m6 = $00 ,m7 = $00
;
;       return values:
;
;       r3,m3,r4,m4,n4,r5,m5,n5 m6,n6 m7,n7,r7 are set to initial values
;
;       table generation:
;
;       x:memory space
;
;       x:$2000 to_corr1 to_corr2 to_corr1 to_corr3
;       x:$2004 to_corr1 to_corr2 to_corr1 to_corr4
;       .
;       x:$3fff to_corr1 to_corr2 to_corr1 to_corr14
;
;       Annotation:  the table generation should be executed first
;                   before any other initialization routine
;*****
table_gen
        movep #ini_pcdr,x:<<PCDDR ;Init PCDDR for LED on Port C
        movep #BLINKALL,x:<<PCDR  ;All LEDs for table generation
        movep #ZEROWAIT,x:<<BCR    ;Zero Wait States for external memory
;
        move #$2000,r6           ; first table entry in r6
        move #$01,r7            ; reset counter
;
        do #$40,tf_outer        ; do $40 * $40 = $1000

```

```

do #$40,tf_inner          ; nesting

move r7,a1                ;
clr b (r7)+               ;clear b (see below), increase counter

test_for_1                ; test if bit 0 is set
    lsr a #to_corr1,r0    ; to_corr1 ?
    jcs <tf_next          ; yes...

test_for_2                ; test if bit 0 is set
    lsr a #to_corr2,r0    ; to_corr2 ?
    jcs <tf_next          ; yes

test_for_3                ; test if bit 0 is set
    lsr a #to_corr3,r0    ; to_corr3 ?
    jcs <tf_next          ; yes

test_for_4                ; test if bit 0 is set
    lsr a #to_corr4,r0    ; to_corr4 ?
    jcs <tf_next          ; yes

test_for_5                ; test if bit 0 is set
    lsr a #to_corr5,r0    ; to_corr5 ?
    jcs <tf_next          ; yes

test_for_6                ; test if bit 0 is set
    lsr a #to_corr6,r0    ; to_corr6 ?
    jcs <tf_next          ; yes

test_for_7                ; test if bit 0 is set
    lsr a #to_corr7,r0    ; to_corr7 ?
    jcs <tf_next          ; yes

test_for_8                ; test if bit 0 is set
    lsr a #to_corr8,r0    ; to_corr8 ?
    jcs <tf_next          ; yes

test_for_9                ; test if bit 0 is set
    lsr a #to_corr9,r0    ; to_corr9 ?
    jcs <tf_next          ; yes

test_for_10               ; test if bit 0 is set
    lsr a #to_corr10,r0   ; to_corr12 ?
    jcs <tf_next          ; yes

test_for_11               ; test if bit 0 is set
    lsr a #to_corr11,r0   ; to_corr12 ?
    jcs <tf_next          ; yes

test_for_12               ; test if bit 0 is set
    lsr a #to_corr12,r0   ; to_corr12 ?
    jcs <tf_next          ; yes

test_for_to_disp          ; ok ... if none of the previous:
    move #to_disp,r0      ; to_disp

tf_next
move r0,x:(r6)+           ; entry to_corrX to table
tf_inner
nop
tf_outer
;*****
; Now we should clear x and y memory
; !! b should be b = $0 (see above) !!
;*****
    move #$00,r0          ;r0 = 0
    do #fff,cl_mem        ;
    move b,l:(r0)+        ; $00 -> x:y 0..ff
cl_mem

```

```

;*****
; preset y:$00 with prescale factor ($400000 equ 1/2 := (1/2 * 1/2)<<1
; preset y:$01..$0e with $20,$30,...,$f0
; (y:$01 : ring pointer to ring buffer of correlator 1 in y:$20..$1f) ...
; !! Attention when memory locations are changed !!
; !! b should be b = $0 !!
; y1 will be overwritten ...
;*****
;
; -----
;
; AUTOPRESCALE
;
; movew #BLINKMID,x:<<PCDR ; ...**... indicate prescale detection
; do #20,pr_outer ; do $20 *
; do #800,pr_inner ; $800 = $10000
;
; move #inmask,a1 ; mask
; move x:inp,y1 ; >>INTERRUPT x:200 => y1<<
; and y1,a ; the input,incr. event counter r7
; move #800,y1 ;
; move a,y0 ;
; mpyr y0,y1,a ;
; move #0,y1 ;
; move a,y0 ;
; add y,b ; sum up in b
; rep #57 ; wait $4 + $AE cyc
; nop ; to adjust sample time to 202 cycles

pr_inner
nop
pr_outer
move b0,b1 ; <n> * $10000 in b1
lsl b #>$080000,y1 ; /8
jcs <overflow ; $10000 * $ff = $ff0000 > overflow
jmi <pr_done
lsl b #>$100000,y1 ; /4
jmi <pr_done
lsl b #>$200000,y1 ; /2
jmi <pr_done
lsl b #>$400000,y1 ; normal
jmi <pr_done
lsl b #>$7fffff,y1 ; *2
jmi <pr_done
move #>$2000b0,y1
move y1,p:mpy_modus ; p:mpy_modus: mpy y1,y0,a0
move #>$210700,y1
move y1,p:scale_modus ; p:scale_modus: move a0,y1
lsl b #>01,y1 ; * 4
jmi <pr_done
lsl b #>$02,y1 ; * 8
jmi <pr_done
lsl b #>$03,y1 ; * 12
jmi <pr_done
lsl b #>$04,y1 ; * 16

pr_done
move y1,y:prescale ; and store prescale value
; show prescale: movew ???,x:<<PCDR ;
;
; -----
;
; END AUTOPRESCALE
;
; -----
;
; Memory and pointer preset
;
; -----
;
; clr b #>$10,y1 ; y1 is the photo counter ...
; add y1,b #>$01,r7 ; so we can savely use it in our init
; add y1,b ; r7 = $01, b = $20 , y1 = $10
; do #>$0e,set_ymem ; preset y:$1..$0e with
; add y1,b b,y:(r7)+ ; $20=>y:$1, $30=>y:$2,...
set_ymem
;
; -----

```

```

;*****
;   jump_table,x and y preset done, now do the inialization of registers
;
;   comments enclosed in #comment# indicate values equal to a hardware
;   reset and should be in a proper state !
;*****
;
;   #move #$ffff,m0           ;linear range pointer r0#
;
;   #move #$ffff,m1           ;linear range pointer r1#
;
;   #move #$ffff,m2           ;linear range pointer r2#
;
;   move #ch_0,r3             ;preset channel data writeout pointer
;   move #$7f,m3              ;range ($80..$ff) for write out pointer
;
;   move #$ff,r4              ;preset channel number writeout pointer
;                               ;on start: to_corr6 is exec. 1 x prior
;   move #$ff,m4              ;range ($00..$ff) for number write out
pointer
;
;   move #$0001,n4            ;to to_corr7...
;                               ;r4 is updated in to_corr6 (r4)+
;                               ;$01 + $01 = $02 in to_corr7, so
;                               ;r4: $00,$02,$04,...,$fe,$00,$02..
;
;
;   move #cnt_0,r5            ;preset event counter
;   move #$0f,m5              ;range 16 for r5 pointer
;   move #$02,n5              ;offset adjust ringbuffer pointer
;
;   move #$0f,m6              ;range 16 for r6 pointer
;   move #$07,n6              ;offset adjust ringbuffer pointer
;
;   move #$fff,r7             ;preset event counter
;   move #$fff,m7            ;range $1000 for event counter
;   move #$2000,n7           ;offset adjust to jump table
;
;
;*****
;   START OF TIMECRITICAL MAIN LOOP
;*****
read_data           ; start of main loop...
    move #inmask,a1    ; mask
    move x:inp,y1      ; >>INTERRUPT x:200 => y1<<
    and y1,a (r7)+     ; the input,incr. event counter r7
    move y:prescale,y0 ; prescale factor ($400000 equ 1/2)
    move a,y1          ; and
mpy_modus
    mpyr y1,y0,a        ; prescale: $0ff000 * $400000 = $07f800
                        ; mpy or mpyr ?
scale_modus
    move a1,y1          ; and store in y1 ; a1 := downscale
                        ; value in y1 is 1/2 of the input
                        ; counter because the macr command
                        ; shifts always 1 bit to left (-> * 2)
;
;   bchg #$b,y:prescale ; toggle prescaler
;----- Baseline
    move x:ch_ba,b      ; scaler for baseline
    move #>$1000,y0     ; y1 is 1/2 of input, but macr shifts 1 bit
    macr y1,y0,b
    move b,x:ch_ba
;----- End Baseline

    move x:(r7+n7),r6   ; prefetch c1-14,cdisp from table -> r6
    move #ch_0,r1       ; channel 0, Correlator 0 -> r1

```

```

;*****
;
; 16 channel correlator
; changed registers: r1,r2,r5 a,b y1,y0
; arguments: r1 points to channel 0
;             r5 points to the oldest entry in the
;             ringbuffer
;             m5 (always == $0f) sets ringbuffer size to
;             M == $10 ( m == M - $01 )
;             y1 is the new count number
;             n5 (always $02 to adjust r5 on exit)
;             r6 points to to_corr1,...,to_corr14,to_disp
; return value:
;             r5 points to new ring buffer entry
;
;*****

```

Correl16

```

    move r1,r2                ; 2. ptr to ch 0
    move y1,y:(r5)            ; new count in r_buffer
    tfr a,b y:(r5)-,y0 x:(r1)+,a ; newest count to y0, channel 0 to a
    macr y1,y0,a bl,x:(r2)      ; a += (y1 * y0) , discard b -> ch 0
    do #$10,calc16             ; repeat for 16 channels
    tfr a,b y:(r5)-,y0 x:(r1)+,a ; a->b , next cnt to y0, next ch to a
    macr y1,y0,a bl,x:(r2)+     ; a += (y1 * y0) , discard b -> ch 0
calc16
    rnd a (r5)+n5             ; dummy round a, adjust r5
    jmp (r6)                  ; jump to c1,...,c14,cdsp
;*****

```

```

;*****
;
; 8 channel correlator
;*****
; changed registers: r1,r2,r6 a,b y1,y0
; arguments: r1 points to the last channel in the group
;             r6 points to the oldest entry in the
;             ringbuffer
;             m6 ( == $0f) sets ringbuffer size to
;             M == $10 ( m == M - $01 )
;             n6 ( == $07) adjusts the pointer r6 to newest entry
;             y1 is the new count number
;
; return value:
;             r6 points to new ring buffer entry
;
;*****

```

Correl8

```

    move y1,y:(r6)+          ; new count in r_buffer,r6 pts to oldest
    move r1,r2                ; 2. ptr to ch 7
    tfr a,b y:(r6)+,y0 x:(r1)-,a ; oldest count to y0, channel 8 to a
    macr y1,y0,a bl,x:(r2)      ; a += (y1 * y0) , discard b -> ch 0
    do #$08,calc8             ; repeat for 8 channels
    tfr a,b y:(r6)+,y0 x:(r1)-,a ; a->b , next cnt to y0, next ch to a
    macr y1,y0,a bl,x:(r2)-     ; a += (y1 * y0) , save bl to channel
calc8
    rnd a (r6)+n6             ; dummy round, adjust r6

    rts
;*****
;
end

```

8.2 Erläuterung zur Interruptroutine

8.2.1 Struktur des Interruptroutinen-Quelltextes

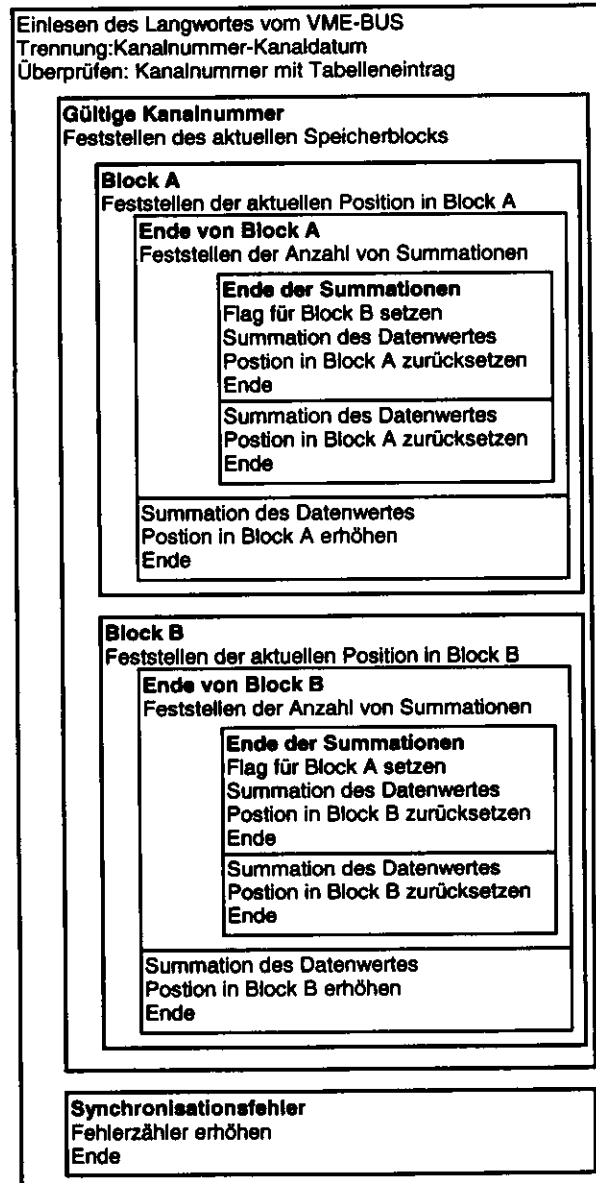


Abbildung 8.3 Struktur des Interruptroutinen-Quelltextes

8.2.2 Interruptroutinen-Quelltext

```

; -----
;      dsp interrupt-routine (priority 4)
;      sums up 16 times 128 data values in memory block a
;      then switches to block b
;
;      shared memory:
;      struct shared_mem {
;          long flag ;                /* flag: 1/2 indicating valid block a/b */
;          unsigned long mem_blk_a[128];
;          unsigned long mem_blk_b[128];
;          unsigned long err_stat; /* sync errors */
;      }
; -----

dspreg      EQU $FFC1A0

            globl dspint,status_ptr,mem_blk_b,err_sta_ptr
;
            .super
; -----
dspint:     nop                    ; necessary for mcx_coi()
            movem.l D0-D2/A0-A1,-(SP) ;
; -----
;      data acquisition and testing if channel data is synchronized
; -----
            move.l dspreg,D2        ;get data from dsp
            move.l D2,D1            ;copy of d2 in d1
;
            andi.l #$FFFFFF,D2      ;data in d2: bit 0..23
            andi.l #$FF000000,D1     ;channel number in d1: bit 24-31
            lea.l chan_tr,A0         ;A0 -> trace table
            move.w chan_cnt,D0       ;D0: channel counter for offset
            cmp.l 0(A0,D0.W),D1      ;test if we got the right channel...
            bne sync_err            ;no.. exit
; -----
;      ok valid data, now init address pointer
; -----
            movea.l status_ptr,A0    ; A0 is now dsp_smem ptr
            movea.l mem_blk_b,A1     ; displacement is to large...
; -----
;      now testing for blk_a/blk_b ( cyc_cnt >= 8 ?)
; -----
            cmpi.w #$08,cyc_cnt      ; cyc_cnt >= 8 ?
            bge block_b             ; calculate block b....
; -----
;      Writing in MEMORY BLOCK A
; -----
block_a:
; -----
;      testing if this is the last channel
; -----
            cmpi.w #$1FC,chan_cnt    ;already the last channel ?
            bne upd_a               ; no... increase
; -----
;      yes...
; -----
            add.l D2,4(A0,D0.W)      ; sum up in mem blk a
            move.w #$00,chan_cnt     ; reset channel offset counter
            addi.w #$01,cyc_cnt      ; and increase cycle_counter
; -----
;      test for switching to blk_b...
; -----
            cmpi.w #$08,cyc_cnt      ; cyc_cnt == 8 ?
            bne exit                ; no.. just exit
; -----
            move.l #$01,(A0)        ;yes... set status to 1
            bra exit
; -----
;      no... normal sum up and increment of
;      trace and memory pointer
; -----
upd_a:     add.l D2,4(A0,D0.W)      ; sum up
            addi.w #$04,chan_cnt     ; adjust channel offset counter
            bra exit                ; done

```

```

-----
;
;           Writing in MEMORY BLOCK B
-----
block_b:
;
;           -----
;           testing if this is the last channel
;           -----
;           cmpi.w  #$1FC,chan_cnt  ; already the last channel ?
;           bne     upd_b           ; no... increase
;           -----
;           yes...
;           -----
;           add.l   D2,0(A1,D0.W)   ; sum up in mem blk b
;           move.w  #$00,chan_cnt   ; reset channel offset counter
;           addi.w  #$01,cyc_cnt    ; and increase cycle_counter
;           -----
;           test for switching to blk_a...
;           -----
;           cmpi.w  #$10,cyc_cnt    ; cyc_cnt == 16 ?
;           bne     exit            ; no.. just exit
;           -----
;           move.l  #$02,(A0)       ; yes... set status to 2
;           move.w  #$00,cyc_cnt    ; reset cycle_counter
;           bra     exit
;           -----
;           no... normal sum up and increment of
;           trace and memory pointer
;           -----
upd_b:
;           add.l   D2,0(A1,D0.W)   ; sum up and adjust channel in mem
;           addi.w  #$04,chan_cnt   ; adjust channel offset counter
;           bra     exit            ; done

;
;           -----
;           done
;           -----
exit:      movem.l (SP)+,D0-D2/A0-A1 ;
;           rte
;
sync_err:
;           movea.l err_sta_ptr,A0 ; A0 is now error status ptr
;           addi.l  #$01,(A0)       ; increase sync error counter
;           movem.l (SP)+,D0-D2/A0-A1 ;
;           rte
;
DATA
cyc_cnt:   DC.W $00
chan_cnt:  DC.W $00
           EVEN
chan_tr:
DC.L $00000000,$02000000,$04000000,$06000000,$08000000,$0A000000,$0C000000,$0E000000
DC.L $10000000,$12000000,$14000000,$16000000,$18000000,$1A000000,$1C000000,$1E000000
DC.L $20000000,$22000000,$24000000,$26000000,$28000000,$2A000000,$2C000000,$2E000000
DC.L $30000000,$32000000,$34000000,$36000000,$38000000,$3A000000,$3C000000,$3E000000
DC.L $40000000,$42000000,$44000000,$46000000,$48000000,$4A000000,$4C000000,$4E000000
DC.L $50000000,$52000000,$54000000,$56000000,$58000000,$5A000000,$5C000000,$5E000000
DC.L $60000000,$62000000,$64000000,$66000000,$68000000,$6A000000,$6C000000,$6E000000
DC.L $70000000,$72000000,$74000000,$76000000,$78000000,$7A000000,$7C000000,$7E000000
DC.L $80000000,$82000000,$84000000,$86000000,$88000000,$8A000000,$8C000000,$8E000000
DC.L $90000000,$92000000,$94000000,$96000000,$98000000,$9A000000,$9C000000,$9E000000
DC.L $A0000000,$A2000000,$A4000000,$A6000000,$A8000000,$AA000000,$AC000000,$AE000000
DC.L $B0000000,$B2000000,$B4000000,$B6000000,$B8000000,$BA000000,$BC000000,$BE000000
DC.L $C0000000,$C2000000,$C4000000,$C6000000,$C8000000,$CA000000,$CC000000,$CE000000
DC.L $D0000000,$D2000000,$D4000000,$D6000000,$D8000000,$DA000000,$DC000000,$DE000000
DC.L $E0000000,$E2000000,$E4000000,$E6000000,$E8000000,$EA000000,$EC000000,$EE000000
DC.L $F0000000,$F2000000,$F4000000,$F6000000,$F8000000,$FA000000,$FC000000,$FE000000
END

```

8.3 Protokollablauf für die Client-Server Verbindungen

8.3.1 Erläuterung zur Protokolldefinition

Die Kommunikation zwischen Client (Auswerterechner) und Server (MCX-Rechner) basiert auf dem UDP Port 1025 (TCP/IP). Darunter liegt das unter 8.3.2 definierte Protokoll zur Datenübermittlung. Um eine Messung zu initialisieren, wird *Status* auf *Start_DSP* gesetzt sowie der *Prescale* und *Sequence* Wert gesetzt. Dieses Paket wird dem Server gesendet und dann wird auf eine Bestätigung gewartet (*Status = Acknowledge_Start_DSP*). Alle folgenden Pakete vom Server sind dann Pakete mit AKF-Daten mit einer eindeutigen *Sequence*-Nummer. Abb. 8.3 zeigt beispielhaft den Ablauf einer Messung.

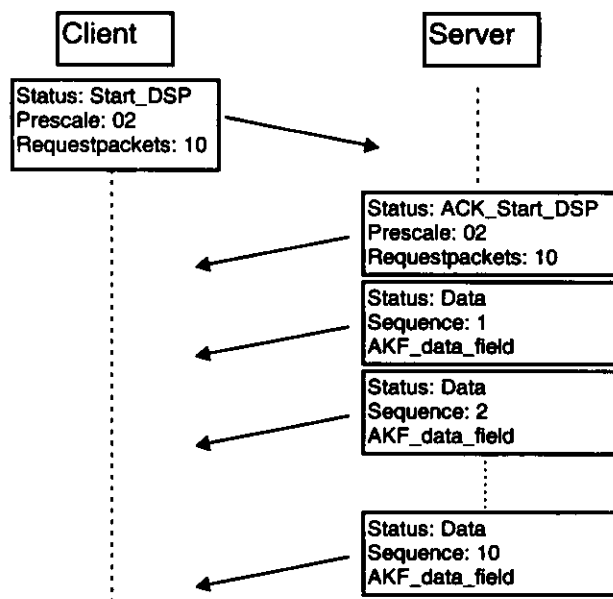


Abbildung 8.4 Protokollablauf einer Messung

8.3.2 Protokolldefinition

```
struct corr_prot {
    unsigned int magic; /* magic: 0xd3a6 for valid packets */
    unsigned int len; /* length of valid data in bytes... */
    /* ... 12 for request and 524 for */
    /* reply packets */
    unsigned int prescale; /* 0x0000 No prescaling..... */
    /* 0x0001 auto */
    /* 0x0002 divide by 2 */
    /* 0x0003 divide by 4 a.s.o. */
    unsigned int status; /* 0x0001: load dsp with data and */
    /* start measurement... */
    /* 0x0002: ACK for 0x0001 */
    /* 0x0003: send data packet with */
    /* valid channel data.... */
    /* 0x0004: ACK for 0x0003 */
    unsigned long seq; /* reply: unique sequence num for pkg */
    /* request: measurement length pkg */
    unsigned long corr_channel[128]; /* ...data..... */
};
```


Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. E. Lohrmann für die interessanten Diskussionen und die fruchtbaren Anregungen bei der Erstellung dieser Arbeit sowie für die Hilfestellung bei der Anfertigung des Manuskripts.

Herrn Dr. K. Dierks, meinem Betreuer und dem Entwickler der Meßapparatur zur Durchführung der DLS, gilt mein Dank für den mir erwiesenen Freiraum bei der Realisierung der durchgeführten Aufgaben sowie der nachhaltigen Unterstützung bei aufgetretenen Schwierigkeiten.

Mein weiterer Dank gebührt Herrn Dr. F. Selonke, Herrn Dipl. Ing. H.-R. Roth und Herrn T. Pwalam, die mir bei Fragen zum MCX-System stets hilfreich Auskunft gaben.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir dieses Studium erst ermöglicht haben.

Thomas Schulze

Hamburg, im Juni 1996

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit unter Angabe aller verwendeten Quellen und Hilfsmittel selbständig angefertigt habe.

Hamburg, im Mai 1996

(Thomas Schulze)

