

2. ELASTISCHE LICHTSTREUUNG: MIE-THEORIE

Im folgenden wird der Einfluß der Gestalt eines Probenvolumens auf sein Streuverhalten beschrieben. Da in der vorliegenden Arbeit nahezu perfekt sphärische Flüssigkeitströpfchen untersucht werden, ist die interessierende Geometrie die Kugelform. Die elastische Streuung von Licht an kugelförmigen Objekten ist Gegenstand der Mie-Theorie, die in diesem Kapitel skizziert wird. Die Betonung liegt dabei weniger auf einer vollständigen formalen Herleitung, sondern vielmehr auf der Darstellung wesentlicher Ergebnisse und Eigenschaften. Dabei werden insbesondere Resonanzen der kugelförmigen Kavität (MDRs) beschrieben. Die Darstellung der Grundzüge der Theorie wurde dabei weitgehend aus [Vortisch, 1998] übernommen.

Die Durchführung von Berechnungen nach der Mie-Theorie erfordert einigen numerischen Aufwand. Eine ganze Reihe von Computer-Programmen zur Berechnung von Streuintensitäten und -koeffizienten findet sich in [Barber und Hill, 1990]. Mit Ausnahme der Streuintensitäten als Funktion des Winkels wurden alle in diesem Kapitel gezeigten numerischen Resultate mit diesen Programmen berechnet. Dazu wurden die von Barber und Hill ursprünglich in Fortran geschriebenen Programme im Rahmen der vorliegenden Arbeit in C-DLLs (Dynamic Link Libraries) übersetzt und in LabView eingebunden. Diese Methodik verbindet die Rechengeschwindigkeit von C mit den grafischen Darstellungsmöglichkeiten von LabView. Zur Berechnung der Streuintensitäten als Funktion des Winkels wurde ein ursprünglich von Niels Damaschke (Universität Rostock) geschriebenes C-Programm verwendet. Die Einbindung dieses Programms in eine DLL brachte eine massive Verkürzung der Rechenzeiten.

2.1. Problemstellung und Lösungsansatz

Die Mie-Theorie behandelt folgendes Problem: Wie wechselwirkt eine ebene elektromagnetische Welle mit einem sphärischen Partikel, d. h. wie groß ist die Intensität im Innern des streuenden Körpers bzw. in seiner Umgebung unter Einbeziehung der Beobachtungsrichtung? Welche Eigenschaften der Lichtwelle bzw. des Partikels haben Einfluß auf das Streuverhalten?

Zur Lösung dieses Problems wird die Lichtwelle in drei Anteile zerlegt: die einfallende Welle, die Welle im streuenden Objekt und die gestreute Welle. Alle drei müssen die Wellengleichung erfüllen. Die Oberfläche des streuenden Objekts stellt eine Unstetigkeitsfläche der optischen Parameter (Real- und Imaginärteil des Brechungsindex) dar. Gesucht ist jetzt ein Satz Lösungen der Wellengleichungen für die drei Wellen, der zusätzlich der Grenzbedingung gehorcht, daß die Tangentialkomponenten der Felder im Streuobjekt stetig an die Felder im Außenraum anschließen. Dieses allgemeinere Problem ist nur in den wenigen Fällen analytisch lösbar, in denen sich ein Koordinatensystem finden läßt, das die Beschreibung der Unstetigkeitsfläche der optischen Parameter als Koordinatenfläche erlaubt.

Für den Fall homogener sphärischer Streuer wurde die Lösung erstmals von Gustav

Mie erarbeitet ([Mie, 1908]). Seine Theorie beschreibt die Felder innerhalb und außerhalb der streuenden Kugel als Superposition von Partialwellen, die mit Streukoeffizienten gewichtet werden. Unter bestimmten Bedingungen können einzelne Partialwellen resonant angeregt werden. Diese Resonanzen der Kugel führen zu einer deutlichen Verstärkung der Lichtintensität im Streuer selbst sowie im Streufeld.

Die Mie-Theorie ist für sphärische Streuer beliebiger Größe gültig. Besonders nützlich ist sie dort, wo keine andere Theorie Vergleichbares leistet. Das sind die Fälle, wo der Umfang des sphärischen Streuers ein nicht zu großes Vielfaches der Lichtwellenlänge ist. Dieses Kriterium ist in unseren Experimenten ($d = 40 \dots 60 \mu\text{m}$, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$) erfüllt. Umfassende Abhandlungen des Lösungsweges finden sich z.B. in [Bohren und Huffman, 1983], [Hill und Benner, 1988], [Kerker, 1969] sowie in [Busolt, 1995]. Hier seien nur die wesentlichen Schritte zur Bestimmung der Streukoeffizienten genannt. Mit Hilfe dieser Koeffizienten werden dann in den folgenden Abschnitten Ausdrücke für Streu- und Extinktionseffizienzen sowie für die Streuwelle formuliert. Für die Diskussion der Resonanzen der Mie-Streuung (MDRs) im Abschnitt 2.4 ist die mathematische Form der Streukoeffizienten ebenfalls von entscheidender Bedeutung.

2.1.1. Die Streukoeffizienten

Die Maxwell-Gleichungen für elektrische und magnetische Felder im ladungsfreien Raum und nichtmagnetischen Medien lauten

$$\nabla \times \vec{E} = -k_2 \vec{H} \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \vec{H} = k_1 \vec{E} \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (2.4)$$

Aus ihnen erhält man die Wellengleichungen für \vec{E} und \vec{H} :

$$\Delta \vec{E} + k^2 \vec{E} = \vec{0} \quad (2.5)$$

$$\Delta \vec{H} + k^2 \vec{H} = \vec{0} \quad (2.6)$$

mit

$$k^2 = -k_1 k_2 \quad k_1 = i\omega\varepsilon + \sigma \quad k_2 = i\omega \quad (2.7)$$

Da uns die Streuung an (nahezu perfekt) sphärischen Tröpfchen interessiert, ist die Verwendung von Kugelkoordinaten (r, θ, φ) sinnvoll. In diesem Koordinatensystem führen die Wellengleichungen (2.5) und (2.6) für jede der drei Wellen (einfallende, im Tröpfchen, gestreute) auf ein System von sechs gekoppelten Differentialgleichungen für die Komponenten

$$E_r, E_\theta, E_\varphi, H_r, H_\theta, H_\varphi \quad (2.8)$$

Die Felder im Streuer und jene außerhalb sind dabei durch die Bedingung verbunden, daß die tangentialen Feldkomponenten an der Oberfläche stetig ineinander übergehen müssen:

$$\begin{aligned} \left[\vec{E}_2(\vec{r})|_{|\vec{r}|=d/2} - \vec{E}_1(\vec{r})|_{|\vec{r}|=d/2} \right] \times \vec{n} &= \vec{0} \\ \left[\vec{H}_2(\vec{r})|_{|\vec{r}|=d/2} - \vec{H}_1(\vec{r})|_{|\vec{r}|=d/2} \right] \times \vec{n} &= \vec{0} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Darin ist d der Durchmesser des sphärischen Streuers und \vec{n} ein nach außen gerichteter Normalenvektor auf der Oberfläche.

Jedes System von Lösungen der Wellengleichungen (2.5) und (2.6), das gleichzeitig die Stetigkeitsbedingungen (2.9) erfüllt, läßt sich als Linearkombination zweier linear unabhängiger Systeme schreiben. Das eine System stellt eine transversal magnetische (TM) Welle dar, das andere eine transversal elektrische (TE, s. u.). TM- und TE-Welle lassen sich aus skalaren sog. Hertz-Debye-Potentialen π_1 und π_2 ableiten, die ihrerseits skalaren Wellengleichungen und Stetigkeitsbedingungen entsprechend Gl. (2.9) genügen. Diese skalaren Wellengleichungen sind im nächsten Schritt zu lösen. Sie zerfallen bei Verwendung eines Produktansatzes in je ein System dreier entkoppelter gewöhnlicher Differentialgleichungen.

Man erhält dann unter der Voraussetzung einer eben einfallenden Welle für die Hertz-Debye-Potentiale der Streuwelle ([Busolt, 1995])

$$r \pi_{a,1} = \frac{1}{k_a^2} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} a_n \zeta_n(k_a r) P_n^{(1)}(\cos \theta) \cos \theta \quad (2.10)$$

$$r \pi_{a,2} = \frac{-i}{k_a^2} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} b_n \zeta_n(k_a r) P_n^{(1)}(\cos \theta) \sin \varphi \quad (2.11)$$

und für die Potentiale der Welle im Partikel

$$r \pi_{i,1} = \frac{1}{k_i^2} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} c_n \psi_n(k_i r) P_n^{(1)}(\cos \theta) \cos \theta \quad (2.12)$$

$$r \pi_{i,2} = \frac{i}{k_i^2} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} d_n \psi_n(k_i r) P_n^{(1)}(\cos \theta) \sin \varphi \quad (2.13)$$

Die in den Gleichungen (2.10) bis (2.13) auftretenden Funktionen sind die Ricatti-Bessel-Funktionen ψ_n und ζ_n . Diese sind aus den Bessel-Funktionen $I_{n+\frac{1}{2}}$ und den Hankel-Funktionen $H_{n+\frac{1}{2}}^{(2)}$ abgeleitet:

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= \sqrt{\frac{\pi x}{2}} I_{n+\frac{1}{2}}(x) \\ \zeta_n(x) &= \sqrt{\frac{\pi x}{2}} H_{n+\frac{1}{2}}^{(2)}(x) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Die Hankel-Funktion $H^{(2)}$ verschwindet im Unendlichen und ist daher zur Beschreibung der Streuwelle geeignet. Die Funktionen $P_n^{(1)}$ sind die zugeordneten Legendre-Polynome.

Die Hertz-Debye-Potentiale der Wellen lassen sich also nach den Gleichungen (2.10) bis (2.13) - ebenso wie die Wellen selbst - als unendliche Reihen mit Koeffizienten a_n und b_n für die Streuwelle bzw. mit Koeffizienten c_n und d_n für die Welle im Innern des Streuers darstellen. Die Koeffizienten sind im Einzelnen gegeben durch ([Hill und Benner, 1988])

$$a_n = \frac{\psi_n(x) \psi'_n(mx) - m \psi_n(mx) \psi'_n(x)}{\zeta_n(x) \psi'_n(mx) - m \psi_n(mx) \zeta'_n(x)} \quad (2.15)$$

$$b_n = \frac{m \psi_n(x) \psi'_n(mx) - \psi_n(mx) \psi'_n(x)}{m \zeta_n(x) \psi'_n(mx) - \psi_n(mx) \zeta'_n(x)} \quad (2.16)$$

bzw. durch

$$c_n = \frac{i}{\zeta_n(x) \psi'_n(mx) - m \psi_n(mx) \zeta'_n(x)} \quad (2.17)$$

$$d_n = \frac{i}{m \zeta_n(x) \psi'_n(mx) - \psi_n(mx) \zeta'_n(x)}. \quad (2.18)$$

Darin ist m der komplexwertige Brechungsindex:

$$m = m_r - im_i \quad (2.19)$$

Das Vorzeichen des Imaginärteils ist wegen der angenommenen zeitlichen Variation der Feldstärken $e^{+i\omega t}$ negativ für Absorption. Der sog. Größenparameter x gibt das Verhältnis des Partikelumfangs zur Lichtwellenlänge an:

$$x = \frac{\pi d}{\lambda} \quad (2.20)$$

Dabei ist mit λ die Wellenlänge des Lichtes bezeichnet. Der Größenparameter x und der Brechungsindex m sind die Eigenschaften der Lichtwelle und des Tröpfchens, welche die räumliche Verteilung des Streulichtes bestimmen. Striche an Funktionen in den Gleichungen (2.15) bis (2.18) bedeuten partielle Ableitungen nach dem Argument der jeweiligen Funktion.

Damit sind die Streukoeffizienten bestimmt. Die Koeffizienten a_n und b_n werden in den folgenden Abschnitten 2.1.2 und 2.1.3 explizit zur Berechnung der Streueffizienzen sowie zur Beschreibung des Fernfeldes der Streuung verwendet. Die Koeffizienten c_n und d_n hingegen werden im folgenden zur Berechnung der Feldstärkeverteilung im Partikelinneren verwendet, wobei auf die explizite Angabe der entsprechenden Formeln verzichtet wird. Sie finden sich in den oben genannten Fachbüchern.

Die Koeffizienten a_n und c_n bzw. b_n und d_n haben jeweils die gleichen Nenner und damit auch die gleichen Polstellen (s. u.). Diese beiden Paare von Koeffizienten gehören zu Partialwellen mit unterschiedlichem physikalischem Charakter: Schwingungsmoden, die keine radiale Komponente des magnetischen Feldes haben, werden als transversal magnetisch oder kurz TM-Moden bezeichnet. Sie werden durch die Koeffizienten a_n und c_n beschrieben. Moden, bei denen die radiale Komponente des elektrischen Feldes

verschwindet, heißen entsprechend transversal elektrisch oder kurz TE-Moden (b_n und d_n).

In der häufig zitierten Arbeit [Bohren und Huffman, 1983] sind c_n und d_n gegenüber den hier angegebenen Formeln vertauscht und um den Faktor m größer ([Hill und Benner, 1988], S. 10). Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit genutzten Programme von Barber und Hill ([Barber und Hill, 1990]) verwenden die Nomenklatur von Bohren und Huffman. Die mit den Programmen von Barber und Hill berechneten Werte der Koeffizienten c_n und d_n wurden daher in dieser Arbeit gegeneinander vertauscht, um die Konsistenz mit den Gleichungen (2.15) bis (2.18) zu erhalten.

2.1.2. Effizienzen der Extinktion und der Streuung

Aus den Streukoeffizienten können mit geringem numerischem Aufwand Wirkungsquerschnitte C und Effizienzen Q der Extinktion und der Streuung berechnet werden. Dabei ergeben sich die Effizienzen Q als Quotienten der Wirkungsquerschnitte C und der Querschnittsfläche des Streuers:

$$Q = \frac{C}{\pi a^2} \quad (2.21)$$

Als Extinktion wird die Summe der Strahlungsverluste durch Streuung und Absorption definiert:

$$Q_{\text{ext}} = Q_{\text{sca}} + Q_{\text{abs}} \quad (2.22)$$

Der Wirkungsquerschnitt C_{ext} der Extinktion geht direkt in das Lambert-Beersche Gesetz ein ([Campillo und Lin, 1988]).

Für die Berechnung der Effizienzen Q der Extinktion und der Streuung aus den Streukoeffizienten a_n und b_n werden folgende Formeln angegeben ([Hill und Benner, 1998]):

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n) \quad (2.23)$$

$$Q_{\text{sca}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{|a_n|^2 + |b_n|^2\} \quad (2.24)$$

Absorption tritt nur bei von Null verschiedenem Imaginärteil des komplexen Brechungsindex m auf. In diesem Kapitel werden ausschließlich nicht absorbierende Streuer betrachtet, weil die hier untersuchten Lösungen der Schwefelsäure vernachlässigbar geringe Imaginärteile des Brechungsindex haben (siehe Abschnitt 6.7).

In der Abbildung 2.1 ist die Streueffizienz Q_{sca} für kleine Größenparameter im Bereich $x = 0 \dots 20$ und einen rein reellen Brechungsindex von $m = 1.40$ dargestellt. Zu erkennen ist eine grob oszillatorische Struktur, die durch eine Feinstruktur höherer Frequenz überlagert ist. Bis etwa $x = 4.5$ steigt die Streueffizienz monoton an, fällt dann aber bis zu einem Minimum ca. bei $x = 9.5$ wieder ab. Ein zweites lokales Maximum der Grobstruktur tritt etwa bei $x = 13.5$ auf. Diese Struktur wird durch Interferenz

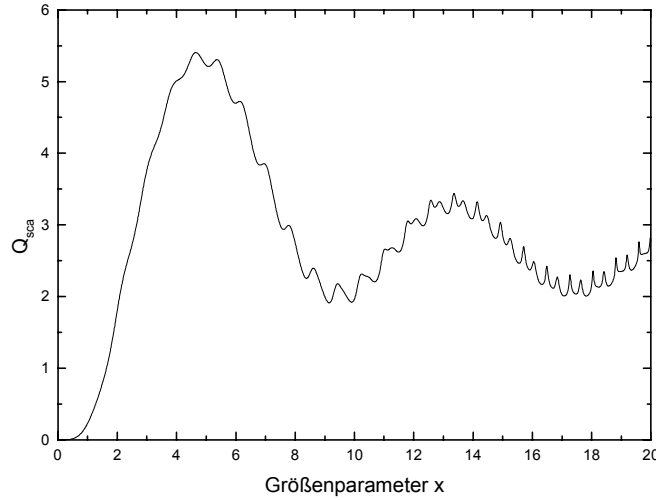


Abbildung 2.1: Die Effizienz der Streuung Q_{sca} als Funktion des Größenparameters für kleine Streuer und den rein reellen Brechungsindex $m = 1.40$. Erläuterungen im Text.

von direkt transmittierten Strahlen mit solchen verursacht, die beim Durchgang durch den Streuer eine Phasenverschiebung erfahren ([Hill und Benner, 1988], S. 11).

Die feinere Struktur in Abb. 2.1 besteht aus kleinen Maxima der Streueffizienz, die mit zunehmendem Größenparameter x schmaler werden. Diese Maxima markieren Situationen, in denen das eingestrahelte Licht mit der durch den Streuer gegebenen sphärischen Kavität in Resonanz ist. Diese Resonanzen werden in der englischsprachigen Fachliteratur als "morphology dependent resonances" bezeichnet und mit "MDRs" abgekürzt. Auftreten und Eigenschaften der MDRs werden weiter unten eingehend diskutiert.

2.1.3. Die Streuwelle

Die Beschreibung der Streuwelle vereinfacht sich bei Beschränkung auf das Fernfeld, d. h. auf Aussagen über die Streuwelle in gegenüber dem Durchmesser großen Entfernungen vom Tröpfchen. Wir beobachten das Fernfeld der Streuwelle. Die Radialkomponenten des Streufeldes nehmen mit $1/r^2$ ab, die zum Radiusvektor senkrechten Komponenten dagegen nur mit $1/r$. Dadurch wird die Welle in ausreichendem Abstand vom Tröpfchen transversal. Für ihre Komponenten gilt dann

$$E_\varphi(r, \theta, \varphi) = -\frac{i \exp(-ikr)}{kr} \sin \varphi S_1(\theta) \quad (2.25)$$

$$E_\theta(r, \theta, \varphi) = \frac{i \exp(-ikr)}{kr} \cos \varphi S_2(\theta) \quad (2.26)$$

mit

$$S_1(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left\{ a_n \frac{P_n^{(1)}(\cos \theta)}{\sin \theta} + b_n \frac{d}{d\theta} P_n^{(1)}(\cos \theta) \right\} \quad (2.27)$$

$$S_2(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left\{ a_n \frac{d}{d\theta} P_n^{(1)}(\cos \theta) + b_n \frac{P_n^{(1)}(\cos \theta)}{\sin \theta} \right\}. \quad (2.28)$$

Die in den Gleichungen (2.27) und (2.28) auftretenden Funktionen $P_n^{(1)}$ sind die zugeordneten Legendre-Polynome.

Die Streuwelle ist also eine Summe von Partialwellen. Die Amplitude jeder Partialwelle ist durch die Koeffizienten a_n und b_n gegeben. Da die Streukoeffizienten durch den Größenparameter $x = \frac{\pi d}{\lambda}$ und den Brechungsindex m bestimmt sind, hängt die Intensitätsverteilung der Streuwelle vom Tröpfchendurchmesser d , der Wellenlänge λ des einfallenden Lichtes und vom Brechungsindex m ab. Durch winkelaufgelöste Streuintensitätsmessungen wird die Bestimmung der genannten Größen möglich.

2.1.4. Die Polarisation des Streulichtes

Die Streurichtung und die Fortpflanzungsrichtung des einfallenden Lichtes definieren die Streuebene. Die Polarisationsrichtung des Streulichtes ist auf die Streuebene bezogen. Man kann die einfallende (E^e) und die gestreute Welle (E^s) in ihre parallel (\parallel) und senkrecht (\perp) zur Streuebene polarisierten Anteile zerlegen. Diese Streugeometrie ist in der Abbildung 2.2 schematisch dargestellt.

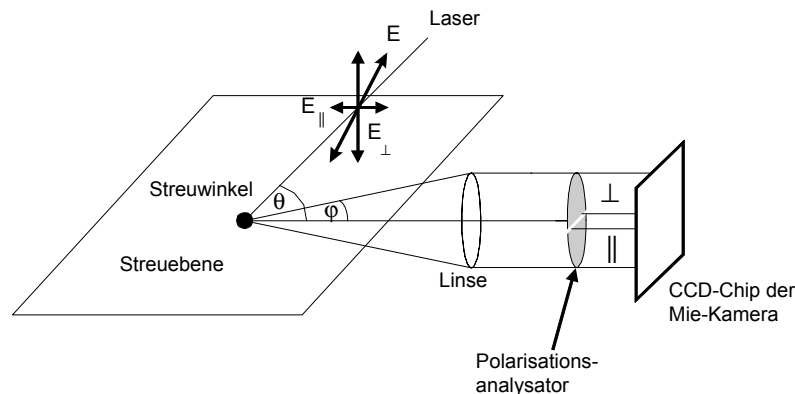


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Streugeometrie: Definition der Streuebene durch die Richtungen der einfallenden Strahlung bzw. der Beobachtung des Streulichtes. Aufteilung des elektrischen Feldvektors der einfallenden Lichtwelle in Komponenten parallel (E_{\parallel}) bzw. senkrecht (E_{\perp}) zur Streuebene. Polarisationsaufgelöste Detektion unter $\theta = 90^\circ$. Im Experiment wird der Laserstrahl von oben eingekoppelt.

Der Zusammenhang zwischen den Polarisationsrichtungen der einfallenden und der gestreuten Welle ist für den vorliegenden Fall der Streuung an einem sphärischen Objekt in der Streuebene ($\varphi = 0$) gegeben durch

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel}^s \\ E_{\perp}^s \end{pmatrix} = \frac{i \exp(-ikr)}{kr} \begin{pmatrix} S_2(\theta) & 0 \\ 0 & S_1(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel}^e \\ E_{\perp}^e \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

Daran liest man direkt ab, daß eine rein parallel polarisiert einfallende Welle ($E_{\perp}^e = 0$) zu einer ebenfalls parallel polarisierten Streuwelle führt ($E_{\perp}^s = 0$). Gleiches gilt bei rein senkrechter Polarisation der eingestrahlten Welle. In diesen beiden Spezialfällen bleibt also die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes erhalten. In allen anderen als diesen beiden Situationen kann unter einem gegebenen Winkel θ die Polarisation des Streulichtes wegen $S_1(\theta) \neq S_2(\theta)$ verändert erscheinen. Die in Gleichung (2.29) auftretende Matrix ist ein Spezialfall der sog. T-Matrix, die auch für andere Geometrien Anwendung findet.

2.2. Winkelverteilung des Streulichtes

Unter Verwendung der Gleichungen (2.27), (2.28) und (2.29) kann die Abhängigkeit des Streulichtes vom Winkel θ in der Streuebene ($\varphi = 0$) berechnet werden. Die Abbildung 2.3 zeigt diese Abhängigkeit für $\theta = 0 \dots 360^\circ$ und drei verschiedene Größenparameter. Dabei werden die beiden Fälle der Polarisation des Streulichtes parallel (graue Kurven) und senkrecht (schwarze Kurven) zur Streuebene unterschieden. Für den Brechungsindex wurde der rein reelle Wert $m = 1.40$ eingesetzt. Bei einer Wellenlänge des Lichtes von 514.5 nm entsprechen den gewählten Größenparametern x die Durchmesser $0.82 \mu\text{m}$ ($x = 5$), $4.09 \mu\text{m}$ ($x = 25$) und $16.38 \mu\text{m}$ ($x = 100$). Wegen der sehr großen Dynamik sind die Streuintensitäten auf logarithmischen Skalen dargestellt.

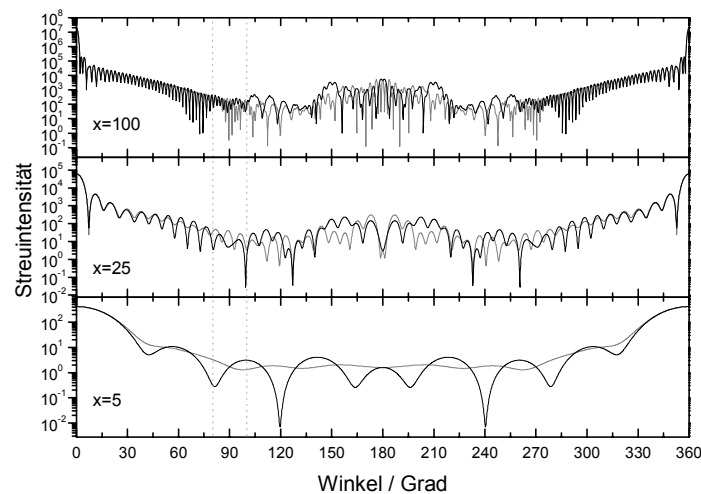


Abbildung 2.3: Winkelabhängigkeit des Streulichtes in der Streuebene für verschiedene Größenparameter (logarithmisch). Brechungsindex $m = 1.40$. Grau: parallele Polarisation. Schwarz: senkrechte Polarisation. Der Streuwinkel $\theta = 180^\circ$ entspricht der Rückstreuung zur Lichtquelle. Winkelinkrement der Berechnung 0.1° . Der im Experiment erfaßte Winkelbereich $\theta = 80 \dots 100^\circ$ ist markiert.

Für kleine Partikel geht die Mie-Theorie in den Bereich der Rayleigh-Streuung über. Dementsprechend ist das Streulicht für $x = 5$ vergleichsweise wenig moduliert, dies gilt insbesondere für die parallel polarisierte Komponente. Man erkennt jedoch bereits eine

Bevorzugung der Vorwärtsstreuung ($\theta = 0^\circ$ bzw. 360°). Der Wertebereich überspannt etwa fünf Zehnerpotenzen.

Ein fünfmal größerer sphärischer Streuer ($x = 25$) zeigt eine deutlich stärker modulierte Winkelverteilung. In der logarithmischen Darstellung liegen scharfe Minima zwischen breiteren Maxima. Das senkrecht polarisierte Streulicht hat 23 Minima im Bereich $\theta = 0 \dots 180^\circ$ und ein Intensitätsintervall von etwa sieben Zehnerpotenzen. Die Vorwärtsstreuung ist ca. tausendmal stärker als die mittlere Streuintensität unter anderen Winkeln. Eine Kugel mit dem Größenparameter $x = 100$ weist eine nochmals vielfach stärker modulierte und dynamischere Streulichtverteilung auf.

Senkrecht zur Streuebene, also entlang des Azimutwinkels φ , hängt die Streuintensität nur von $\sin^2 \varphi$ bzw. $\cos^2 \varphi$ ab (Gleichungen (2.25) und (2.26)). Bei Aufnahme der winkelabhängigen Streuintensität nahe der Streuebene ist also ein Streifenmuster zu erwarten. Die genaue Lage der Intensitätsmaxima und -minima hängt sehr stark vom Durchmesser der streuenden Partikel ab. Diese Tatsache kann zur Bestimmung der Partikelgröße durch Vergleich gemessener Streulichtverteilungen mit Berechnungen benutzt werden. Die dazu im Rahmen der vorliegenden Arbeit benutzte Methode wird weiter unten beschrieben.

2.3. Die Intensitätsverteilung im Partikelinneren

Im Buch von Barber und Hill wird u. a. ein Computerprogramm zur Berechnung der Lichtintensität im Inneren des streuenden Partikels beschrieben ([Barber und Hill, 1990], Programm S7). Es berechnet die Intensität auf einem kartesischen Punkteraster in einer Schnittebene durch den Äquator. Die Schnittebene liegt in der Streuebene.

In der Abbildung 2.4a ist das Ergebnis einer solchen Berechnung dargestellt ($x = 43$, $m = 1.40$, parallele Polarisation). Wegen der auch im Partikelinneren großen Dynamik wurde die Grauwertskala dabei so gewählt, daß möglichst alle Strukturen zu erkennen sind. Die einfallende ebene Welle kommt in der Abbildung von unten. Der sphärische Streuer wirkt wie eine Kugellinse, die das Licht fokussiert. Dadurch entstehen in Vorwärtsrichtung (im Bild oben) mittig Bereiche sehr hoher Intensität, während Regionen links und rechts davon praktisch im Dunkeln bleiben. Der höchste Intensitätswert (36.7) wird auf der Mittelachse des Streuers bei $r = 0.74 \frac{d}{2}$ angenommen, wobei r die radiale Koordinate vom Kugelmittelpunkt und d der Durchmesser ist. Ein zweiter Punkt hoher Intensität (Wert ca. 10) liegt auf der Mittelachse kurz nach dem Eintritt der Strahlung in den Streuer. Diese beiden sehr hellen Regionen werden in der Literatur als "hot spots" bezeichnet.

Zur anschaulichen Erklärung einiger Eigenschaften der Intensitätsverteilung kann die geometrische Optik herangezogen werden. In der Abbildung 2.4b ist dazu der Verlauf von 60 einfallenden Strahlen dargestellt ("Raytracing"). Bei jedem Kontakt eines Strahls mit der Oberfläche des Streuers wurden die Winkel des transmittierten sowie des reflektierten Strahls nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz ermittelt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die beim Eintritt reflektierten und die bei jeder internen Reflexion transmittierten Strahlen weggelassen. Es wurden nur die ersten beiden internen Reflexionen berücksichtigt. Die Dichte der Strahlen im Streuer ist ein Maß für die "Intensität" im entsprechenden Punkt. Alle hier dargestellten Raytracing-Ergebnisse wurden mit selbstgeschriebenen Programmen berechnet.

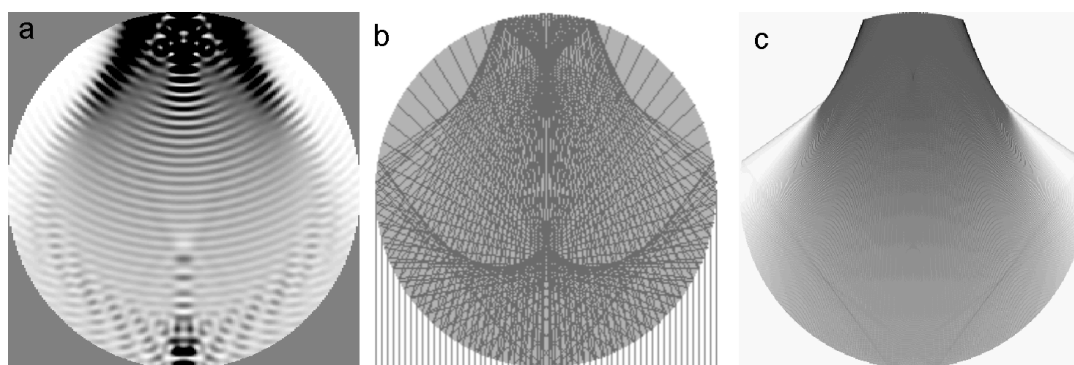


Abbildung 2.4: Verteilung der Lichtintensität in einem Äquatorialschnitt durch den Streuer. a: Berechnung nach der Mie-Theorie ($x = 43$, $m = 1.40$, parallele Polarisation). Die Intensität ist in 56 Graustufen im Wertebereich 0..4 von weiß bis schwarz kodiert. Maximale Intensität 36.7. b: Geometrische Optik ($m = 1.40$). Verfolgung von 60 einfallenden Strahlen mit je zwei internen Reflexionen ("Raytracing"). c: Raytracing ($m = 1.40$) von 20000 Strahlen mit je 10 internen Reflexionen. Die nichtlineare Grauskala von weiß nach schwarz gibt in jedem Punkt die Summe der Fresnel-Faktoren (parallele Polarisation) passierender Strahlen wieder. Erläuterungen im Text.

Wie durch Vergleich mit der Mie-Berechnung in Abb. 2.4a zu erkennen ist, gibt die geometrische Optik die Fokussierung des Lichtes und die Ausbildung des in Vorwärtsrichtung liegenden "hot spots" gut wieder. Dieser Punkt hoher Intensität entsteht demnach durch die Fokussierung (Kugellinse) in Vorwärtsrichtung und die weitere Bündelung des Lichtes durch einmalige Reflexion. Auch die dunklen Bereiche oben links und oben rechts (im Mie-Bild weiß) sind damit erklärt¹.

Der schwächere "hot spot" in Rückwärtsrichtung ist hingegen im Raytracing-Bild nicht zu sehen. Das liegt daran, daß die hier angewandte einfachste Form der geometrischen Optik keine Phaseninformation beinhaltet. Deshalb kann sie keine Interferenzeffekte wiedergeben, und solche Effekte sind gerade für die Ausbildung des rückwärtigen "hot spots" verantwortlich. Ebenso wenig wird der Intensitätsverlust durch Transmission berücksichtigt, der bei jedem Kontakt mit der Innenseite der Grenzfläche Streuer-Umgebung auftritt. Schon beim Eintritt in den Streuer verlieren die Strahlen umso mehr Intensität durch Reflexion, je weiter sie von der Mittelachse entfernt sind².

Diese Intensitätsverluste lassen sich mit den Fresnel-Formeln berechnen. Werden sie berücksichtigt, ergibt sich ein Bild wie in der Abbildung 2.4c. Dargestellt ist das Ergebnis einer Strahlverfolgung für 20000 parallel einfallende Strahlen mit je 10 internen Reflexionen. Die Strahlen wurden entsprechend ihrer Fresnel-Faktoren (parallele Polarisation) gewichtet. In jedem Punkt in der Schnittebene, der von mindestens ei-

¹Eigentlich wäre für den Vergleich mit der geometrischen Optik die Wahl eines sehr viel größeren Größenparameters als $x=43$ für die Mie-Berechnung angebracht. Dieser Wert wurde für Vergleiche mit den Verhältnissen bei benachbarten Resonanzen (MDRs) gewählt (s.u.).

²In der parallelen Polarisationsrichtungen tritt abhängig vom Brechungsindex unter dem Brewster-Winkel ein Maximum des Transmissionsgrades auf, dessen Höhe aber nur wenig über der Transmission unter kleineren Winkeln liegt.

nem Strahl berührt wird, gibt die Grauwertskala die Summe der Fresnel-Faktoren aller tangierender Strahlen an. Punkte, die nicht getroffen werden, sind in Abb. 2.4c weiß dargestellt, und Punkte höchster "Intensität" erscheinen in schwarz.

Erwartungsgemäß tragen die mindestens einmal intern reflektierten Strahlen kaum noch zur Intensitätsverteilung im Partikelinnern bei, da nur ein geringer Anteil des Lichtes reflektiert wird. Dadurch ist die in der unteren Hälfte des reinen Raytracing-Bildes 2.4b sichtbare Flügelstruktur (Kaustik) im "Fresnel-Bild" 2.4c kaum noch zu erkennen (vgl. [Chowdhury et al., 1992]). Etwas mehr von dieser Flügelstruktur bleibt im hier nicht gezeigten Bild übrig, das sich bei der Gewichtung der Raytracing-Strahlen mit den Fresnel-Faktoren der senkrechten Polarisierung ergibt. Die beiden "hot spots" auf der Mittelachse werden erst bei zusätzlicher Berücksichtigung der Phasenlagen der Strahlen in den richtigen Intensitätsverhältnissen erfaßt. Erst dann können Interferenzeffekte beschrieben werden (s. o.). Die Einführung der Phaseninformation macht die Raytracing-Methode auch abhängig von der Größe des Streuers.

Das zur Bestimmung der internen Intensitätsverteilung nach der Mie-Theorie (Abb. 2.4a) verwendete Programm liefert nur für die äquatorialen Schnittebenen Ergebnisse. Dabei kann zwischen den Polarisationsrichtungen parallel und senkrecht zur Schnittebene (=Streuebene) gewählt werden. Werden beide Polarisierungen bei sonst identischen Parametern berechnet, kann man die Resultate wie folgt interpretieren: Die beiden Intensitätsverteilungen gelten gleichzeitig für zwei äquatoriale Schnittebenen, die zueinander senkrecht stehen. Die Schnittebene der parallelen Polarisationsrichtung sei hier die Streuebene. Aufgrund der Kugelsymmetrie können dann Intensitätsverteilungen für äquatoriale Schnittebenen berechnet werden, die um beliebige Winkel φ gegen die Streuebene geneigt sind. Dazu ist das ursprünglich für die parallele Polarisierung erhaltene Ergebnis mit $\cos^2 \varphi$ zu gewichten. Zu der so entstehenden Matrix von Intensitätswerten werden die mit $\sin^2 \varphi$ multiplizierten Intensitäten der senkrechten Polarisationsrichtung addiert. Der Winkel φ wird dabei von der Streuebene aus gezählt.

2.4. Resonanzen der Mie-Streuung (MDRs)

In der Abbildung 2.1 sind deutlich kleine scharfe Maxima der Streueffizienz Q_{sca} bei bestimmten Größenparametern $x = \frac{\pi d}{\lambda}$ zu erkennen. Wie dort bereits erwähnt wurde, handelt es sich dabei um die Auswirkungen eines Resonanzphänomens. Bei diesen bestimmten Werten des Größenparameters tritt das eingestrahelte Licht mit der durch den Streuer gegebenen sphärischen Kavität in Resonanz. Die Größenparameter der Resonanzen hängen vom Brechungsindex m ab. Die Resonanzen werden in dieser Arbeit wie in der englischsprachigen Fachliteratur üblich als "morphology dependent resonances" bezeichnet und mit "MDRs" abgekürzt³.

Die MDRs sind die Eigenschwingungen des elektrischen Feldes im kugelförmigen Resonator. In der Mie-Theorie entsprechen ihnen formal die Polstellen der Streukoefizienten a_n und b_n (externes Streufeld) bzw. c_n und d_n (Feld im Partikelinneren). Die Polstellen treten bei Nullstellen der Nenner in den Gleichungen (2.15) bis (2.18)

³Im Deutschen werden die MDRs oft "gestaltabhängige Resonanzen" genannt. Dieser Begriff wird hier nicht verwendet, weil er eine Formveränderung suggeriert. Die fraglichen Resonanzen treten aber auch bei jederzeit sphärischen Streuern auf -der hier entscheidende Aspekt der "Gestalt" ist nicht die Form, sondern die Größe des Streuers. Der englische Begriff ist zwar wörtlich des gleichen Inhaltes, aber zumindest in der abgekürzten Form "MDR" nicht so irreführend.

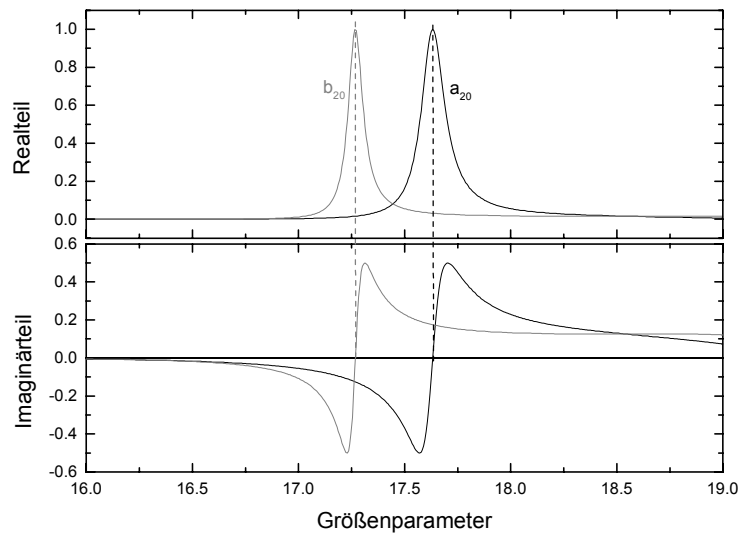


Abbildung 2.5: Realteile (oben) und Imaginärteile (unten) der komplexwertigen Streukoeffizienten a_{20} (schwarz) und b_{20} (grau) als Funktion des Größenparameters. Brechungsindex $m = 1.40$. Erläuterungen im Text.

auf. Aus diesen Gleichungen ist durch Vergleich ersichtlich, daß jeweils a_n und c_n bzw. b_n und d_n die gleichen Nenner haben. Damit haben diese Koeffizientenpaare bei den gleichen Werten des Größenparameters Polstellen.

2.4.1. Charakteristika der MDRs

Einige charakteristische Eigenschaften der MDRs lassen sich an der Abbildung 2.5 ablesen. Dort sind die Realteile (oben) und Imaginärteile (unten) der komplexwertigen Streukoeffizienten a_{20} (schwarz) und b_{20} (grau) als Funktion des Größenparameters im Bereich $x = 16 \dots 19$ dargestellt. Für den Brechungsindex m wurde der Wert 1.40 eingesetzt. Die Realteile haben je ein Maximum mit dem Wert 1 bei den Größenparametern $x = 17.27$ (b_{20}) bzw. $x = 17.63$ (a_{20}). Im übrigen Teil des dargestellten Größenparameterbereichs sind die Realteile der Koeffizienten gleich Null. Bei den Größenparametern, bei denen die Realteile maximal werden, wechseln die Imaginärteile der Koeffizienten ihr Vorzeichen. In den dargestellten Beispielen a_{20} und b_{20} wechselt der Imaginärteil von Minus nach Plus mit einem Minimum (Wert -0.5) vor und einem Maximum (Wert 0.5) nach dem Nulldurchgang. Diese Charakteristika und Wertebereiche gelten für alle Koeffizienten a_n und b_n des Streufeldes. Insbesondere treten die Polstellen der Koeffizienten und damit die MDRs wie in Abb. 2.5 immer in Paaren der Reihenfolge $\{b_n, a_n\}$ auf.

Bei den Koeffizienten c_n und d_n , die das Feld im Partikelinneren beschreiben, sind die Wertebereiche anders und die Verhältnisse an den Polstellen gerade umgekehrt: An den Polstellen haben die Realteile der Koeffizienten c_n und d_n einen Vorzeichenwechsel (Nulldurchgang) und die Imaginärteile ein Extremum (Maximum oder Minimum). Die Wertebereiche beider Teile sind unbeschränkt, beide können positiv oder negativ sein.

Jede der in den Gleichungen der Mie-Theorie durch den Index n nummerierten Partialwellen hat aber nicht nur eine Polstelle, sondern unendlich viele. Die Abbildung 2.6

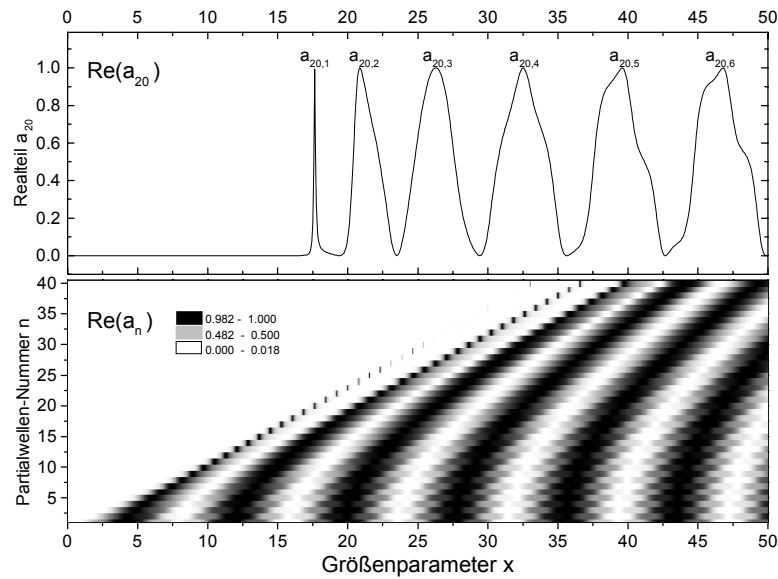


Abbildung 2.6: Realteile des Koeffizienten a_{20} (oben) bzw. der Koeffizienten a_1 bis a_{40} (unten) als Funktion des Größenparameters. In der unteren Teilabbildung sind die Werte der Koeffizienten ($\in [0, 1]$) durch Grauwerte kodiert. Weiß entspricht dabei dem Wert 0, schwarz dem Wert 1. Erläuterungen im Text.

verdeutlicht die Verhältnisse am Beispiel der Koeffizienten a_n . Im oberen Teilbild ist der Realteil des Koeffizienten a_{20} gegen den Größenparameter aufgetragen. Die zu den Polstellen gehörigen Maxima werden bei zunehmendem Größenparameter immer breiter, und ihre Abstände wachsen langsam. Außerdem verändert sich die Form der Maxima von einer einfachen der Lorentz-Linie ähnlichen Kurve zu einem komplizierteren Kurvenverlauf. Da in der Abb. 2.6 im Gegensatz zu Abb. 2.5 der Größenparameterbereich praktisch bei Null beginnt, kann folgende gängige Nomenklatur eingeführt werden. Als Beispiel sei wieder der Koeffizient a_{20} gewählt (Abb. 2.6 oben). Ausgehend von einem verschwindend kleinen Größenparameter werden die bei wachsendem x auftretenden Polstellen (bzw. Positionen der Maxima des Realteils) jedes Koeffizienten fortlaufend in der Form $a_{20,l}$ mit einem zweiten Index l nummeriert. Entsprechend wird die erste Resonanz der 20. Partialwelle mit $a_{20,1}$ bezeichnet. Diese Resonanz ist bereits in Abb. 2.5 dargestellt. Die physikalische Bedeutung des Index l wird sich weiter unten erschließen.

Die jeweils erste Polstelle ($l = 1$) tritt bei zunehmendem Index n bei immer größeren Größenparametern x auf⁴. Dies gilt für alle Pole mit jeweils gemeinsamem Index l bei verschiedenen Indizes n , wie im unteren Teil der Abbildung 2.6 dargestellt ist. Dort sind die Realteile der Koeffizienten a_n für $n = 1$ bis 40 und $x = 0.1$ bis 50 in Graustufen aufgetragen (weiß = 0, schwarz = 1). Das obere Teilbild ($\text{Re}(a_{20})$) entspricht genau einem horizontalen Schnitt durch das untere Teilbild auf der Höhe $n = 20$. Wie dem unteren Teilbild zu entnehmen ist, verschieben sich die Maxima zu gleichem Index l

⁴Laut Hill und Benner tritt die erste Resonanz immer im Bereich $n < mx$ auf ([Hill und Benner, 1988], S. 19).

bei wachsendem Index n entlang der dunklen Spuren zu größeren Größenparametern x und werden dabei immer schmaler. Die ersten Resonanzen ($l = 1$) werden dabei so schmalbandig, daß sie bei der gewählten Schrittweite $\Delta x = 0.025$ für $x > 25$ numerisch nicht mehr voll aufgelöst wurden. Diese Tendenz setzt sich mit wachsendem n immer weiter fort. Für die Resonanz $b_{154,1}$ geben Thurn und Kiefer eine Halbwertsbreite von $\Delta x_{1/2} = 4.2 \cdot 10^{-21}$ an, und selbst die Resonanz $b_{154,11}$ hat eine Halbwertsbreite von nur $\Delta x_{1/2} = 5.6 \cdot 10^{-2}$ ([Thurn und Kiefer, 1985]).

2.4.2. Physikalische Bedeutung der MDR-Indizes n und l

Die physikalische Bedeutung der Indizes n und l der Resonanzen ist am besten bei Betrachtung der Intensitätsverteilung im Inneren des Streuers zu erkennen. In der Abbildung 2.7 sind die Verteilungen der Lichtintensität im Streuer für zwei Resonanzen ($c_{n,l}$ mit $n = 50$; $l = 1, 2$; $m = 1.40$) auf zwei verschiedene Arten dargestellt. In den oberen Teilbildern ist jeweils die Intensitätsverteilung in einer äquatorialen Schnittebene durch Graustufen repräsentiert (vgl. Abb. 2.4 links). Die Grauwertskalen wurden dabei so gewählt, daß alle wesentlichen Strukturen erkennbar sind. Der maximale Intensitätswert der Resonanz $c_{50,1}$ ist um einen Faktor 193 größer als der der MDR $c_{50,2}$.

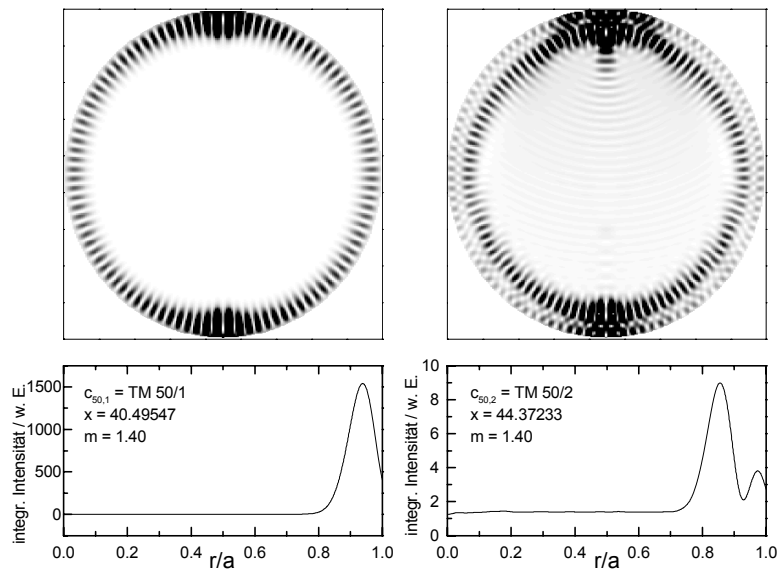


Abbildung 2.7: Intensitätsverteilungen im Partikelinneren für die Resonanzen $c_{50,1}$ (links) und $c_{50,2}$ (rechts). Oben: in einer äquatorialen Schnittebene bei Einfall der ebenen Welle von unten, parallele Polarisierung. Unten: über θ und φ integrierte Intensität entlang der radialen Koordinate r vom Partikelzentrum ($r = 0$) bis zur Partikeloberfläche ($r = a$, $\frac{r}{a} = 1$) nach Gl. (2.30b) in willkürlichen Einheiten.

Im Fall der Resonanz $c_{50,1}$ erkennt man im linken oberen Teilbild der Abb. 2.7 einen Ring sehr hoher Intensität direkt unter der Partikeloberfläche. Dieser Ring besteht in θ -Richtung aus einzelnen äquidistanten Intensitätsmaxima, die in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung besonders stark ausgeprägt sind. Man zählt 50 Maxima der

Lichtintensität im Halbkreis $\theta = 0 \dots 180^\circ$, also gerade so viele wie der Index n der Resonanz $c_{50,1}$. Dementsprechend wird der Index n in der englischsprachigen Fachliteratur als "angular mode number" bezeichnet ([Hill und Benner, 1988]), ein Begriff, der sich nicht befriedigend ins Deutsche übersetzen läßt ("Winkelmodennummer"?).

Bei der Resonanz $c_{50,2}$ treten zwei konzentrische Ringe mit je 50 Intensitätsmaxima im Halbkreis auf (rechts oben in Abb. 2.7). Der innere Ring ist dabei insgesamt von höherer Intensität. Die Anzahl der Ringe ist immer gleich dem Wert des zweiten Index l der Resonanz. Der Index l wird daher als radiale Ordnungsnummer bezeichnet.

Die radiale Ordnung l einer MDR ist besonders gut in der über die Winkel θ und φ integrierten partikelinternen Intensität $I_M(r, \lambda)$ zu erkennen⁵. Diese Größe läßt sich folgendermaßen berechnen ([Thurn und Kiefer, 1985]):

$$I_M(r, \lambda) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \vec{E}^i(r, \theta, \varphi) \vec{E}^{i*}(r, \theta, \varphi) \sin \theta d\theta \quad (2.30a)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{E_0^2}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ (2n+1) j_n^2 \left(m \frac{2\pi r}{\lambda} \right) |d_n^2| \right. \\ &\quad \left. + \left[(n+1) j_{n-1}^2 \left(m \frac{2\pi r}{\lambda} \right) + n j_{n+1}^2 \left(m \frac{2\pi r}{\lambda} \right) \right] |c_n^2| \right\} \end{aligned} \quad (2.30b)$$

Darin ist $a = \frac{d}{2}$ der Tröpfchenradius, $\vec{E}^i \cdot \vec{E}^{i*}$ die Intensität des elektrischen Feldes im Punkt (r, θ, φ) im Tröpfcheninnern, E_0 die einfallende Feldstärke und $m = m(\lambda)$ der komplexe Brechungsindex. Die Funktionen j_n sind die sphärischen Bessel-Funktionen. Die Koeffizienten d_n und c_n sind wieder die Mie-Koeffizienten des Streufeldes im Volumen (Gln. (2.18) und (2.17)). Die durch Gleichung (2.30b) gegebene winkelintegrierte Intensität $I_M(r, \lambda)$ kann zum Beispiel mit dem Programm S5 von Barber und Hill berechnet werden ([Barber und Hill, 1990]).

Für die hier betrachteten Resonanzen $c_{50,1}$ und $c_{50,2}$ ist die über die Winkel θ und φ integrierte partikelinterne Intensität (Gl. (2.30b)) als Funktion des Radius in den unteren beiden Teilbildern der Abbildung 2.7 dargestellt. Als radiale Koordinate wurde die auf den Partikelradius $a = \frac{d}{2}$ bezogene normierte Größe r/a verwendet. Man erkennt deutlich ein Maximum ($c_{50,1}$, links) bzw. zwei Maxima ($c_{50,2}$, rechts) der integrierten Intensität. Das weiter innen liegende Maximum bei der Resonanz $c_{50,2}$ ist deutlich höher als das äußere Maximum, wie es auch in der Intensitätsverteilung in der Äquatorialebene (Abb. 2.7 rechts oben) zu sehen ist. An den Absolutwerten der integrierten Intensität ist abzulesen, daß die Resonanz $c_{50,1}$ zu viel höheren Feldstärken im Partikelinneren führt als die Resonanz $c_{50,2}$.

Falls der Größenparameter nicht einer MDR entspricht, sieht der Intensitätsverlauf grundlegend anders aus. Der in Abb. 2.4 links gezeigten nichtresonanten Situation bei vergleichbarem Größenparameter $x = 43.0$ entspricht eine radiale integrierte Intensitätsverteilung, die für $r/a < 0.7$ etwa konstant den geringen Wert 1.4 hat und dann praktisch monoton zum Partikelrand hin abfällt.

Im Abschnitt über die Streukoeffizienten wurde bereits erwähnt, daß die Koeffizienten c_n transversal magnetischen oder kurz TM-Moden und die Koeffizienten d_n

⁵Der Index M steht hier für "Mie". Die Gleichungen werden weiter unten im Zusammenhang mit der Raman-Streuung an Mikropartikeln verwendet und sollen dort eindeutig von der Raman-Intensität zu unterscheiden sein.

transversal elektrischen oder kurz TE-Moden zuzuordnen sind. Daraus ergibt sich die zweite allgemein übliche Nomenklatur für MDRs: Die Resonanzen $c_{50,1}$ und $c_{50,2}$ können auch mit TM 50/1 und TM 50/2 bezeichnet werden. Eine alternative Schreibweise ist TM_{50}^1 bzw. TM_{50}^2 . Die TM-Moden sind parallel und die TE-Moden senkrecht zur Streuebene polarisiert.

2.4.3. MDRs im Streulicht

Der einfachste experimentelle Zugang zu den Resonanzen der Mie-Streuung liegt in der Aufzeichnung des gestreuten Lichtes bei Variation der Lichtwellenlänge λ oder des Kugeldurchmessers d . In den Experimenten der vorliegenden Arbeit wird das Licht eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 514.5$ nm) an einem frei schwebenden Tröpfchen mit praktisch perfekt sphärischer Form gestreut. Das Streulicht wird winkel- und polarisationsaufgelöst detektiert (siehe Abb. 2.2). Durch Verdampfung oder Kondensation von Wasser ändert sich der Durchmesser d der Tröpfchen mit der Zeit. Entsprechend variiert der Größenparameter $x = \frac{\pi d}{\lambda}$ ⁶.

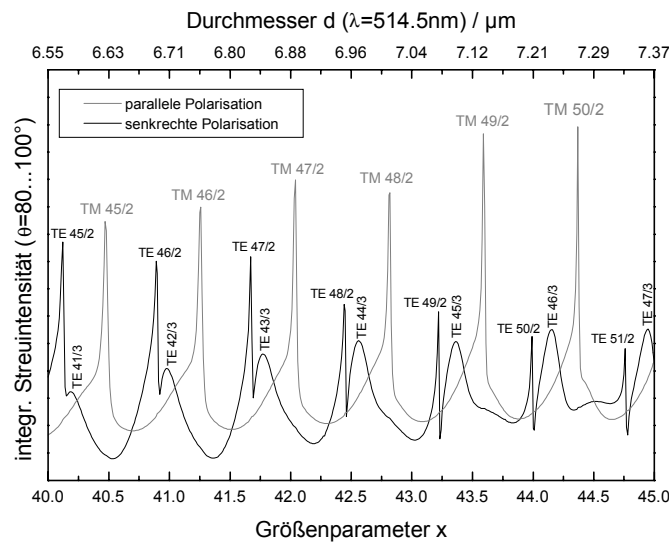


Abbildung 2.8: *Resonanzen im Streulicht.* Dargestellt ist die über den Winkelbereich $\theta = 80 \dots 100^\circ$ integrierte Streuintensität als Funktion des Größenparameters x bzw. als Funktion des Durchmessers bei einer Lichtwellenlänge von $\lambda = 514.5$ nm. Grau: parallele Polarisation. Schwarz: senkrechte Polarisation. Brechungsindex $m = 1.40$, Inkrement $\Delta x = 0.01$. Erläuterungen zur Benennung der Resonanzen im Text.

Erreicht der Größenparameter x dabei Werte, die zu Resonanzen (MDRs) gehören, steigt die Intensität des Streulichtes insgesamt deutlich an. Trägt man die über den relevanten Winkelbereich integrierte Intensität über dem Größenparameter x oder dem Durchmesser (Theorie) bzw. über der Zeit (Experiment) auf, so erhält man ein Bild, wie es exemplarisch in der Abbildung 2.8 dargestellt ist. Darin sind wieder die parallel

⁶Bei Aufnahme oder Abgabe von Wasser durch Tröpfchen aus wässrigen Lösungen ändert sich auch der Brechungsindex.

(graue Kurve) und senkrecht (schwarze Kurve) zur Streuebene polarisierten Komponenten des Streulichtes unterschieden. Die Durchmesserskala wurde über $x = \frac{\pi d}{\lambda}$ mit der experimentell genutzten Wellenlänge $\lambda = 514.5$ nm berechnet. Der Winkelbereich $\theta = 80 \dots 100^\circ$ entspricht den Verhältnissen im Experiment (siehe auch Abb. 2.3).

Man sieht deutlich die durch MDRs verursachten scharfen Maxima der integrierten Streuintensität. Den berechneten MDRs wurden TM- und TE-Moden zugeordnet. Das dazu angewandte Verfahren wird im Abschnitt 2.4.8 beschrieben. Bei der gewählten Schrittweite von $\Delta x = 0.01$ treten im dargestellten Bereich des Größenparameters x MDRs mit radialen Ordnungsnummern 2 (TM-Moden) bzw. 2 und 3 (TE-Moden) auf. Die Resonanz TM 50/2 ($= c_{50,2}$, $x \approx 44.37$) wurde bereits in Abb. 2.7 dargestellt. Die dort ebenfalls gezeigte MDR TM 50/1 ist zu schmalbandig und taucht daher in Abb. 2.8 nicht auf. Sie würde sich in der rechten Flanke der Resonanz TM 45/2 befinden. TM-Moden mit radialen Ordnungsnummern $l = 3$ sind hingegen zu breit, um als einzelne Maxima erkennbar zu sein. Sie verschwinden im Untergrund und verursachen dort die asymmetrischen Verläufe der "Füße" der sichtbaren Moden TM $n/2$.

Welche radialen Ordnungsnummern Resonanzen haben, die in einer Berechnung auftreten bzw. im Experiment beobachtet werden, hängt von dem Verhältnis der Halbwertsbreiten der Resonanzen zur numerischen bzw. experimentellen Auflösung ab. Die experimentelle Auflösung kann z.B. durch die Geschwindigkeit gegeben sein, mit der etwa ein verdampfendes Tröpfchen eine Resonanz durchläuft. Je größer die relevanten Größenparameter und damit die Modenummern n der MDRs sind, desto höher sind die radialen Ordnungsnummern l der beobachtbaren Resonanzen ([Thurn und Kiefer, 1985], [Hill und Benner, 1988]). Außerdem beeinflussen die mechanische Stabilität des streuenden Objekts und die Geometrie der Beleuchtung das Auftreten besonders der schmalbandigen Resonanzen (siehe Abschnitt 2.4.6).

Der Abbildung 2.8 ist weiter zu entnehmen, daß dem für die in Abb. 2.4 dargestellte interne Intensitätsverteilung gewählten Größenparameter $x = 43.0$ ($m = 1.40$) keine MDR (mit nennenswerter Breite) entspricht. Der Wert wurde absichtlich so gewählt, da fern von Resonanzen ein Vergleich zwischen geometrischer Optik und Mie-Theorie am einfachsten ist.

2.4.4. MDRs im Partikelinnern

Wie bereits im Abschnitt 2.4.2 dargestellt wurde, führen die Resonanzen der Mie-Streuung zu sehr hohen Lichtintensitäten im Partikelinnern. Die dabei insgesamt im Volumen des Streuers vorhandene Intensität $I_{M,total}(\lambda)$ soll hier näher untersucht werden. In den Gleichungen (2.30a) und (2.30b) wurde die Integration der partikelinternen Intensität über die Winkel θ und φ bereits ausgeführt. Das Ergebnis $I_M(r, \lambda)$ ist die Intensität im Streuer als Funktion der Radiuskoordinate r . Die volumenintegrierte Intensität ergibt sich daraus gemäß ([Thurn und Kiefer, 1985])

$$I_{M,total}(\lambda) = \frac{3}{a^3} \int_0^a I_M(r, \lambda) r^2 dr \quad (2.31)$$

In [Aardahl et al., 1996] wurde die Integration der Gleichung (2.30a) über die Radiusvariable r analytisch ausgeführt und $I_{M,total}(\lambda)$ als reine Reihendarstellung angegeben.

In der Abbildung 2.9a sind nach den Gleichungen (2.31) und (2.30b) berechnete volumenintegrierte Intensitäten für Durchmesser von $52.99 \mu\text{m}$ bis $52.90 \mu\text{m}$ dargestellt. Der Brechungsindex betrug $m = 1.400$ und die Wellenlänge $\lambda = 514.5$ nm.

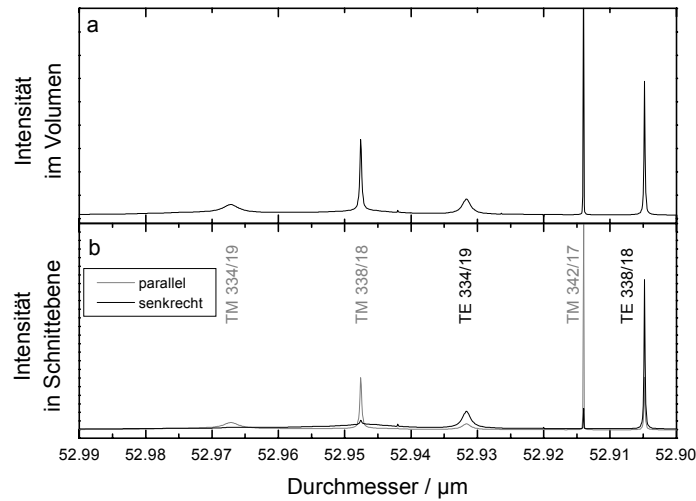


Abbildung 2.9: MDRs im Partikelinnern, berechnet für den Brechungsindex $m = 1.400$ und $\lambda = 514.5 \text{ nm}$. Abnehmender Durchmesser, Inkrement $-1 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}$. a: Volumenintegrierte Intensität $I_{M,total}(\lambda)$ nach Gl. (2.31). b: Summierte Intensitäten in einer äquatorialen Schnittebene für die Polarisationen parallel (grau) und senkrecht (schwarz) zu dieser Ebene.

Alle Intensitäten wurden als Quadrate der elektrischen Feldstärken berechnet und jeweils in willkürlichen Einheiten angegeben. Der Durchmesserbereich wurde passend für einen Vergleich mit experimentellen Beobachtungen gewählt, der weiter unten mehrfach aufgenommen wird. Im Experiment verdampfte ein Tröpfchen. Deshalb nehmen die Durchmesser in Abb. 2.9 von links nach rechts ab.

In der Abbildung 2.9a sind fünf Maxima deutlich erkennbar, die Resonanzen anzeigen. Die MDRs sind mit der bereits eingeführten Nomenklatur "Polarisation Mode n / Ordnung l " bezeichnet. Die Polarisation der Moden ist gemäß TM = parallel bzw. TE = senkrecht angegeben. Es fällt folgendes Muster auf: Bei abnehmendem Durchmesser nehmen die Modennummern n benachbarter MDRs der gleichen Polarisation um vier zu, während die Ordnungsnummer l jeweils um eins geringer wird. Mit abnehmender Ordnung nimmt auch die Breite der Resonanzen ab. Ihre Intensität wächst gleichzeitig. Die Resonanz TM 342/17 (zweite von rechts) ist die MDR mit der kleinsten radialen Ordnungsnummer l und die intensivste der dargestellten Resonanzen.

Um die Beiträge der beiden Polarisationsrichtungen zu trennen, wurden für den gleichen Durchmesserbereich interne Intensitätsverteilungen in einer äquatorialen Schnittebene in der Streuebene berechnet (vgl. Abb. 2.4a). Dabei wurden ebenfalls die Polarisationen unterschieden. Abschließend wurden die Werte aller Punkte der einzelnen Intensitätsverteilungen aufsummiert. Das Endergebnis ist in der Abbildung 2.9b für die parallele Polarisation (grau) und die senkrechte Polarisation (schwarz) dargestellt. Obwohl die so bestimmten summierten internen Intensitäten nur für die Schnittebene gelten, in der sie berechnet wurden, geben sie doch alle Strukturen der volumenintegrierten Intensität aus Abb. 2.9a richtig wieder. Die Intensitätsverhältnisse stimmen nicht ganz genau überein, aber das ist bei diesem Vergleich auch nicht zu erwarten. Man erkennt außerdem, daß mit Ausnahme der MDR TM 334/19 auch die Intensität in der

jeweils nichtresonanten Polarisationsrichtung bei Resonanzen der anderen Polarisation etwas zunimmt.

Die Gesamtintensität im Streuer bei Beleuchtung mit entweder rein parallel oder rein senkrecht polarisiertem Licht kann also in guter Näherung durch die summierte Intensitätsverteilung der entsprechenden Polarisation in einem äquatorialen Schnitt bestimmt werden. Dieses Ergebnis wird bei der Simulation von experimentell beobachteten Ramanspektren eines Tröpfchens verwendet.

2.4.5. Vergleich der Intensitäten im Innern und im Streulicht bei MDRs

Dieser Abschnitt widmet sich der Frage, welche Rückschlüsse aus beobachteten MDRs im Streulicht auf die Intensitätsverhältnisse im Innern des streuenden Tröpfchens zu ziehen sind. Diese Frage tritt bei gleichzeitiger Beobachtung von Mie- und Raman-Streuung an Tröpfchen auf. Die Moleküle im Innern werden umso stärker zur Raman-Streuung angeregt, je höher die lokale elektrische Feldstärke ist. MDRs mit hohen Feldstärken im Innern regen daher die Raman-Streuung besonders stark an ("Input-MDRs", Kapitel 4). Präziser läßt sich die eingangs gestellte Frage so formulieren: Sind die intensivsten Resonanzen des elastisch gestreuten Lichtes diejenigen MDRs, die auch die höchsten Intensitäten im Volumen hervorrufen?

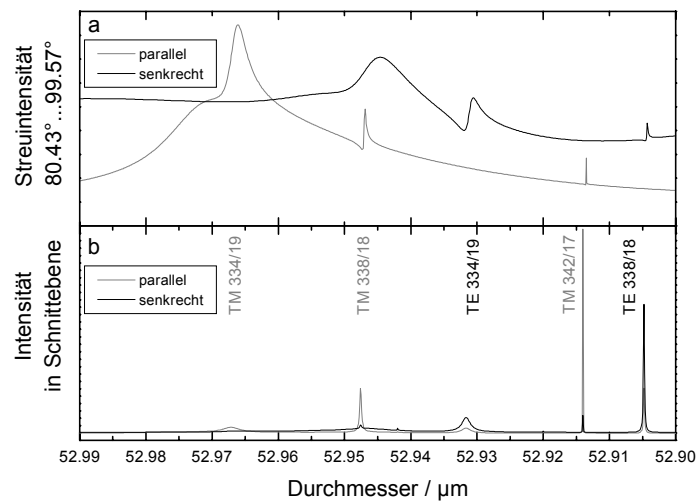


Abbildung 2.10: Vergleich der Intensitäten bei MDRs im Streulicht (a) und im Innern des Streuers (b), berechnet für den Brechungsindex $m = 1.400$ und $\lambda = 514.5 \text{ nm}$. Abnehmender Durchmesser, Inkrement $-1 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}$. a: Streuintensität der parallelen (grau) und der senkrecht Polarisation (schwarz), integriert über den Winkelbereich $\theta = 80.43^\circ \dots 99.57^\circ$. b: Summierte Intensitäten in einer äquatorialen Schnittebene für die Polarisationen parallel (grau) und senkrecht (schwarz) zu dieser Ebene.

In der Abbildung 2.10 werden Intensitäten bei MDRs im Streulicht und im Volumen miteinander verglichen. Der Durchmesserbereich, Durchmesserinkrement, Brechungsindex und Wellenlänge sind exakt die gleichen wie in der Abbildung 2.9. Der Durchmesser nimmt von links nach rechts ab. Die Abbildung 2.10a zeigt Intensitäten der beiden

Polarisationskomponenten des Streulichtes, die über den im Experiment erfaßten Winkelbereich integriert wurden. Im Teilbild 2.10b sind summierte Intensitätsverteilungen in einer äquatorialen Schnittebene dargestellt, die ebenfalls für die beiden Polarisationsrichtungen berechnet wurden. Die Abbildung 2.10b ist identisch mit Abb. 2.9b.

Ein Vergleich der beiden Teilbilder der Abbildung 2.10 zeigt, daß diejenigen Resonanzen mit den höchsten Intensitäten im Streulicht gleichzeitig nur geringe Intensitäten im Partikelinnern hervorrufen und umgekehrt. Als Beispiele sollen die Resonanzen TM 334/19 (ganz links) und TM 342/17 (zweite von rechts) näher erläutert werden. Die MDR TM 334/19 ist im Streulicht die intensivste Resonanz im untersuchten Bereich. Im Innern ist sie dagegen die schwächste der gezeigten Resonanzen. Im Fall der MDR TM 342/17 sind die Verhältnisse gerade umgekehrt. Im Streulicht ist diese Resonanz nur schwach in der parallelen Polarisation zu sehen⁷. In der Schnittebene hingegen ist dies die stärkste aller aufgelösten Resonanzen. Sie ist gleichzeitig die schmalbandigste MDR.

Physikalisch ist dieses Ergebnis nicht überraschend. Wie im Abschnitt 2.4.6 erläutert werden wird, haben schmalbandige Resonanzen hohe Gütefaktoren (Gl. (2.33)). Die Güte wird dabei als das Verhältnis von im Streuer gespeicherter Energie zum Energieverlust pro Periode des Lichtfeldes definiert. Eine schmalbandige MDR (mit geringer radialer Ordnung) ist demnach dadurch gekennzeichnet, daß die Energieverluste aus dem Streuer heraus gering sind. Gerade diese Verluste werden als Streustrahlung detektiert. Die Bandbreite der MDRs wird bei konstanter Modennummer n und abnehmender Ordnungsnummer l immer kleiner.

Die eingangs formulierte Frage ist also mit Nein zu beantworten. Die im Streulicht intensivsten Resonanzen sind nicht identisch mit den MDRs, die mit höchsten Feldstärken im Partikelinnern einhergehen. Es bleibt anzumerken, daß die Feldstärken oder Intensitäten im Innern experimentell nur indirekt zugänglich sind. Man kann die Raman-Streuung als Sensor für die Intensität im Partikel nutzen. Bezüglich der Frage der Intensitätsverhältnisse müssen dann zusätzlich die Auflösungen von Mie- und Raman-Streuung berücksichtigt werden.

2.4.6. Weitere physikalische Eigenschaften der MDRs

Wie im bisherigen Verlauf dieses Kapitels dargestellt wurde, geht mit den Mie-Resonanzen (MDRs) eine deutliche Erhöhung der Intensität des gestreuten Lichtes und des Lichtes im Streuer einher. Die interne Intensität ist auf eine oberflächennahe Schicht konzentriert, die umso dünner ist, je geringer die radiale Ordnungsnummer l der MDR ist. Jeder Resonanz kann eine Güte G zugeordnet werden. Die Güte G ist gleich dem Verhältnis von im Streuer gespeicherter Energie zum Energieverlust pro Periode des Lichtfeldes ([Hill und Benner, 1988]). Im vorliegenden Fall der MDRs ist die Güte gegeben durch ([Weritz, 2001])

$$G = \frac{x}{\Delta x} = \frac{d}{\Delta d}. \quad (2.32)$$

Die Güte der MDRs wächst mit steigender Modennummer n und wird bei festem n und steigender radialer Ordnungsnummer l immer kleiner (vgl. Abb. 2.6 unten).

⁷Ein genauerer Blick auf diese Abbildung ergibt, daß die Positionen der Maxima im Streulicht und in der Intensität in der Schnittebene nicht ganz genau übereinstimmen. Der Grund dafür sind minimale numerische Unterschiede der verwendeten Programme.

Darüber hinaus ist die Lebensdauer τ von Photonen in resonanten Moden umso länger, je schmalbandiger die MDR ist. Sie läßt sich berechnen als ([Hill und Benner, 1988]: $\tau = G/\omega_0$)

$$\tau = \frac{\lambda_0}{2\pi c} G = \frac{\lambda_0}{2\pi c} \frac{x}{\Delta x} = \frac{\lambda_0}{2\pi c} \frac{d}{\Delta d}. \quad (2.33)$$

Darin sind λ_0 und d die Lichtwellenlänge und der Partikeldurchmesser bei der Resonanz, und c ist die Lichtgeschwindigkeit. Die Energie des Lichtfeldes koppelt in Moden hoher Güte nicht nur langsam ein, sondern ebenso langsam aus diesen Moden heraus. Das bedeutet zum einen, daß die Photonen in MDRs hoher Güte lange "gefangen" sind. Zum anderen setzen Resonanzen hoher Güte eine exakte Stabilität der Wellenlänge, der Partikelgröße und des Brechungsindex über einen relativ langen Zeitraum voraus. Sie sind aus diesem Grund also auch noch schwer anzuregen, und nicht nur wegen der geringen Breite Δx schwierig zu detektieren. Außerdem werden gerade die scharfen Resonanzen hoher Güte durch geringste Absorption unterdrückt ([Aardahl et al., 1996]).

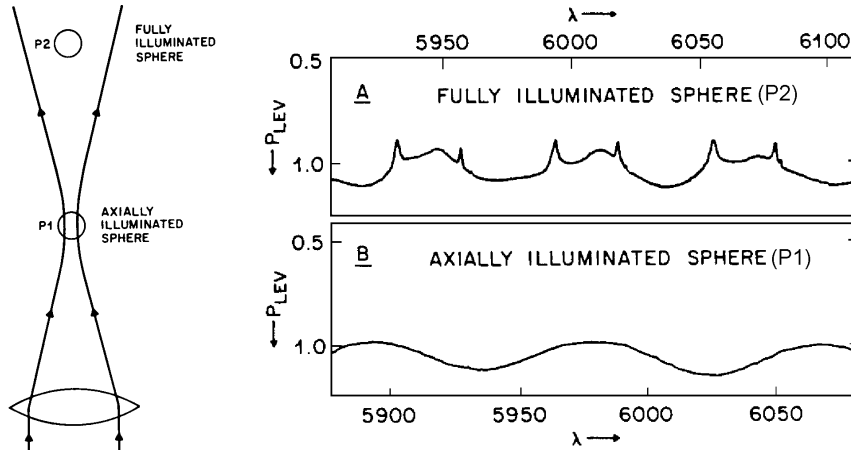


Abbildung 2.11: *Tangentiale Einkopplung in MDRs: Position (links) eines optisch levitierten Öltröpfchens im Laserfokus (P1) bzw. oberhalb davon (P2). Rechts: Wellenlängenabhängigkeit der zur stabilen Positionierung aufzuwendenden Leistung P_{LEV} des Levitationslasers je nach Tröpfchenposition relativ zum Fokus. Zwei Abbildungen aus [Ashkin und Dziedzic, 1981].*

Bei der optischen Levitation sphärischer Einzelpartikel treten ebenfalls MDRs auf⁸. In einem interessanten Experiment haben Ashkin und Dziedzic eine räumliche Bedingung für die Einkopplung in MDRs bestätigt, die nach der Theorie gefordert wird (Abb. 2.11, [Ashkin und Dziedzic, 1981]). Sie positionierten ein Öltröpfchen (\emptyset ca. $13 \mu\text{m}$) einmal im Fokus des Levitationslasers (Position P1). Der Brennpunkt war dabei kleiner als der Durchmesser des Tröpfchens, so daß das Tröpfchen nur axial beleuchtet wurde. In der zweiten Position P2 befand sich das Tröpfchen so weit oberhalb des Laserbrennpunktes, daß es vollflächig beleuchtet wurde. In beiden Positionen wurde die

⁸In [Chylek et al., 1978] ist ein Ausdruck zur Berechnung des Strahlungsdrucks aus den Streukoeffizienten für eine ebene einfallende Welle angegeben.

Wellenlänge λ des Lasers variiert und dabei die Leistung so geregelt, daß die jeweilige Position des Tröpfchens stabil gehalten wurde. Im rechten Teilbild der Abb. 2.11 ist die entsprechende Leistung P_{LEV} über λ aufgetragen. Die zur Stabilisierung nötige Leistung nimmt beim Auftreten von Mie-Resonanzen ab, deshalb wurde die P_{LEV} -Skala für Vergleiche mit Streuintensitäten umgedreht.

Bei axialer Beleuchtung des Tröpfchens (P1) mußte die Laserleistung P_{LEV} nur schwach sinusförmig mit zunehmender Wellenlänge verändert werden, um das Tröpfchen in der Position P1 stabil zu halten. Dies wird durch Interferenz von direkt an der Tröpfchenunterseite bzw. von der oberen Innenfläche des Tröpfchens reflektierten Strahlen verursacht. Wird das Tröpfchen hingegen vollflächig vom Laser beleuchtet (P2), koppelt das Licht effizient in MDRs ein, wie an den periodisch auftretenden scharfen Maxima in der invertierten P_{LEV} -Kurve oben rechts in Abb. 2.11 zu erkennen ist. Ashkin und Dziedzic schließen daraus, daß derjenige Teil des Lichtes gut in Resonanzen einkoppeln kann, der das Tröpfchen nahe seines Randes praktisch tangential trifft. MDR-Licht tritt umgekehrt auch vorwiegend tangential aus dem Streupartikel aus. Diese Erkenntnis kann zur Unterdrückung schmalbandiger Resonanzen genutzt werden.

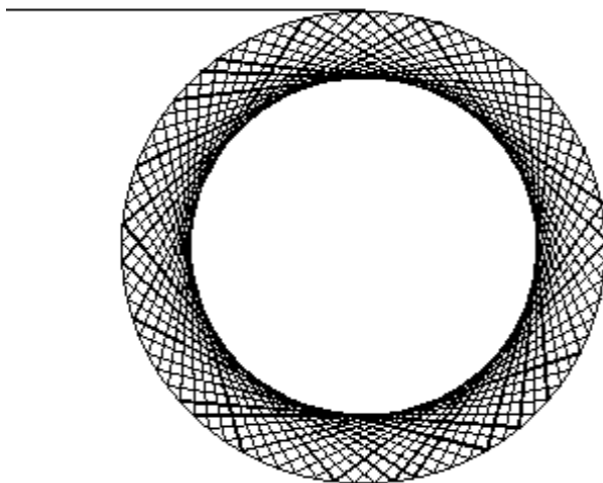


Abbildung 2.12: Veranschaulichung des Zustandekommens der MDRs im Bild der geometrischen Optik. Ein Strahl mit 400 internen Reflexionen, Brechungsindex $m = 1.40$. Eigene Berechnung, vgl. Fig. 16 in [Hill und Benner, 1988]. Erläuterungen im Text.

Die vornehmlich tangential einkoppelnde in MDRs ist Teil der Interpretation dieser Resonanzen im Bild der geometrischen Optik. Im strahlenoptischen Bild unter Berücksichtigung der Phasenlagen werden die Resonanzen durch nahezu tangential einfallende Strahlen hervorgerufen. Diese können nach mehrfacher interner Reflexion in Phase zu ihrem Ausgangspunkt zurückkehren und konstruktiv interferieren. Dies ist in der Abbildung 2.12 exemplarisch gezeigt. Berechnet wurde der Weg eines einzigen Strahls mit 400 internen Reflexionen. Nach 76 internen Reflexionen fällt der Strahlengang mit dem Weg vorher reflektierter Strahlen zusammen. Bei der gewählten Eintrittsposition des einfallenden Strahles hängt das Auftreten der "Resonanz" auf $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ vom

Brechungsindex ab, dessen Wert mit $m = 1.40$ in die Berechnung einging. Bei nahezu tangentialem Einfall werden die Strahlen intern unter Winkeln reflektiert, die größer sind als der kritische Winkel der Total-Reflexion (Brewster-Winkel), so daß ihre Transmissionsverluste gering sind. Das strahlenoptische Bild (Abb. 2.12) macht die Konzentration des Lichtes in einer Oberflächenschicht während einer Resonanz anschaulich verständlich⁹. Es kann aber letztlich das Auftreten von MDRs mit hoher Güte nicht erklären ([Hill und Benner, 1988], S. 39).

Die Resonanzen der elastischen Lichtstreuung (MDRs) haben weitreichende Auswirkungen auf die Anwendung spektroskopischer Methoden auf sphärische Partikel. Die hohen Feldstärken im Partikel während einer MDR führen zur verstärkten Anregung von Sekundärprozessen wie der Raman-Streuung und der Fluoreszenz. Unabhängig von diesem Effekt können die im Sekundärprozeß erzeugten Photonen bei ihren jeweiligen Wellenlängen ($\neq \lambda_0$) wiederum MDRs anregen. Im Spektrum treten die entsprechenden Wellenlängen dann mit erhöhter Intensität auf. Die Wechselwirkungen von Mie- und Raman-Streuung werden im nächsten Kapitel beschrieben. Auch nichtlineare optische Prozesse können durch MDRs in kugelförmigen Streuern angeregt werden. Beobachtet wurden z.B. Lasertätigkeit, Stimulierte Raman-Streuung (SRS) und oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS, surface enhanced Raman scattering). Weitere Eigenschaften und Anwendungen der MDRs finden sich in [Chen et al., 1996].

2.4.7. Sprunghafter Temperaturanstieg durch MDRs

Die hohe Energiedichte im Partikel während einer Resonanz kann zum sprunghaften Anstieg der Temperatur führen ([Popp et al., 1995]). Die Menge an absorbiertener Energie hängt von der Effizienz der Absorption Q_{abs} ab. Diese kann mit den Gleichungen (2.22), (2.23) und (2.24) bzw. nach Gleichung (4.9) aus den Koeffizienten a_n und b_n berechnet werden. Absorption tritt nur bei von Null verschiedenem Imaginärteil des komplexen Brechungsindex m auf. In den hier untersuchten Schwefelsäurelösungen ist der Imaginärteil des Brechungsindex immer kleiner als $1 \cdot 10^{-7}$ ([Palmer und Williams, 1975], siehe Abschnitt 6.7). Ebenso wie die interne Lichtintensität steigt die Effizienz der Absorption Q_{abs} bei MDRs jedoch sehr stark an. Die Zunahme der Absorptionseffizienz kann so groß sein, daß selbst bei geringstem Imaginärteil des Brechungsindex während einer Resonanz so viel Energie absorbiert wird, daß die Temperatur im Partikel deutlich zunimmt.

Aufgrund der höheren Temperatur ändert sich dann der Realteil des Brechungsindex des Partikels (siehe Abb. 6.14). Handelt es sich bei den Streuern wie in den Experimenten der vorliegenden Arbeit um flüssige Tröpfchen, so hat der Temperaturanstieg bei MDRs weitere Konsequenzen. Zum einen dehnen sich die Tröpfchen wegen der Dichteabnahme etwas aus, zum anderen erhöht sich ihr Dampfdruck (siehe Abschnitt 6.3). Dadurch verdampfen flüssige Tröpfchen vorübergehend schneller, wenn ihr Durchmesser in Resonanz mit der Lichtwellenlänge gerät.

Ein Beispiel für diesen Effekt ist in der Abbildung 2.13 dargestellt. Im oberen Teilbild a sind berechnete Streuintensitäten für die beiden Polarisationsrichtungen über dem Durchmesser aufgetragen. Die Streuintensitäten wurden dabei über den im Experiment erfaßten Winkelbereich integriert (vgl. Abb. 2.10). Für den Brechungsindex

⁹Kein Strahl kommt dem Zentrum des Streuers näher als r_{\min} mit $r_{\min}/a = 1/m$ ([Hill und Benner, 1988]).

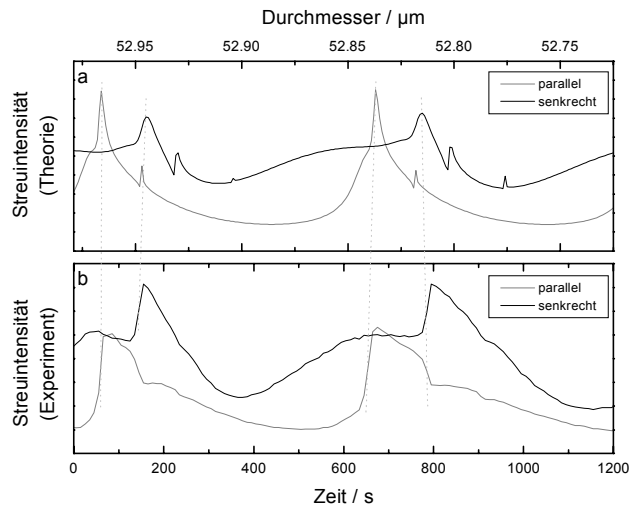


Abbildung 2.13: Anzeichen im Streulicht für sprunghaften Temperaturanstieg durch MDRs. a: Berechnete Streuintensitäten ($m = 1.400$, $\lambda = 514.5$ nm, Inkrement $-1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$) für die parallele (grau) und die senkrechte (schwarz) Polarisation als Funktion des Durchmessers. b: Experimentell beobachtete Streuintensitäten eines verdampfenden Tröpfchens als Funktion der Zeit. Zeitauflösung 10 s. Erläuterungen im Text.

wurde der Wert $m = 1.400$ eingesetzt (s. u.).

Im unteren Teil b der Abbildung 2.13 sind experimentell beobachtete polarisationsaufgelöste Streuintensitäten als Funktion der Zeit abgebildet. In dem Experiment verdampfte ein wässriges Lösungströpfchen mit einem Schwefelsäuregehalt von etwa 53 wt% langsam bei Raumtemperatur. Für diese Situation ist ein Brechungsindex von $m = 1.400$ zu erwarten (siehe Abb. 6.14, S. 137). Die Streuintensitäten wurden über jeweils 10 Sekunden gemittelt, während gleichzeitig Raman-Spektren aufgenommen wurden. Die Raman-Spektren sind in der Abbildung 4.2 auf Seite 61 dargestellt. Für den Durchmesser bei der ersten MDR im senkrecht polarisierten Streulicht wurde der Wert $d_1 = 52.63 \mu\text{m}$ abgeschätzt (siehe Abschnitt 4.2). Die diesem Wert nächste MDR mit passender Form liegt etwa bei $d = 52.95 \mu\text{m}$. Der Durchmesserbereich der theoretischen Berechnung in Teilbild a wurde entsprechend gewählt.

Die Durchmesserskala der theoretischen Rechnung (a) wurde so gegen die Zeitskala der experimentellen Streuintensitäten (b) verschoben, daß eine größtmögliche strukturelle Übereinstimmung zustande kam. Diese Übereinstimmung ist anfangs am besten. Sie konnte nicht für den gesamten Zeitraum des Experiments optimiert werden, weil die Verdampfungsrate auch abseits der MDRs variierte. Der Durchmesser des Tröpfchens verringerte sich nicht linear mit der Zeit, sondern anfangs schneller als im weiteren Verlauf.

Ein Vergleich der Abbildungen 2.13a und b zeigt deutliche Unterschiede zwischen Theorie (a) und Experiment (b) auf. In der Berechnung (a) erkennt man in den beiden Polarisationskomponenten jeweils zwei Gruppen von Maxima, die ihrerseits aus einem breiteren und einem schmalen Maximum bestehen. Diese Struktur wird durch je zwei aufeinander folgende MDRs verursacht, wobei jeweils die zweite eine kleinere

Ordnungsnummer l und daher eine geringere Breite hat (siehe Abb. 2.9 und 2.10).

In den experimentellen Daten (b) hingegen bestehen die MDR-Gruppen lediglich aus je einem Maximum mit sehr steilem Anstieg und einem danach folgenden relativ langsamen Abfall der Streuintensität. In der parallelen Polarisationsrichtung (graue Kurven in Abb. 2.13) wird dieser Abfall immer dann etwas beschleunigt, wenn in der senkrechten Polarisation (schwarze Kurven) ein steiler Anstieg erfolgt. Die MDR-Paarstruktur ist auch bei der maximalen Datenaufnahmerate von 4 Hz nicht mehr zu erkennen. Das Fehlen dieser Struktur in Abb. 2.13b wird also nicht durch mangelnde Zeitauflösung verursacht.

Diese Beobachtungen können mit dem eingangs erwähnten Temperaturanstieg im Tröpfchen erklärt werden, der bei MDRs auftreten kann, wenn die Beleuchtung ausreichend intensiv ist. Nähert sich der Durchmesser des Tröpfchens einer Resonanz, so wird zunehmend Energie in ihm deponiert, die zur Erwärmung führt. Dadurch verdampft das Tröpfchen schneller und gerät noch weiter in die Resonanz. Dieser Rückkopplungseffekt sollte zu einer sprunghaft ansteigenden Verdampfungsrate in der Nähe jeder angeregten MDR führen. Die Kinetik des Vorgangs wird im wesentlichen durch die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes bestimmt (s. u.). Den ansteigenden Flanken der Intensität im Experiment sollten also die MDRs entsprechen, da dort die Durchmesseränderung durch Erwärmung am schnellsten verläuft. Die gestrichelten hellgrauen Geraden in Abb. 2.13 deuten diese Zuordnung [Theorie: MDR] \longleftrightarrow [Experiment: Flanke] an.

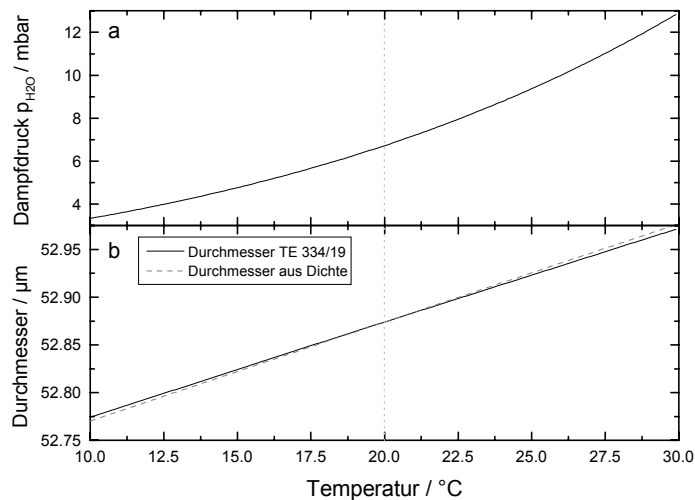


Abbildung 2.14: Zur Durchmesseränderung bei Erwärmung. a: Wasserdampfdruck über einer Lösung mit 53 wt% H_2SO_4 als Funktion der Temperatur. b: Temperaturabhängigkeit des Durchmessers zur MDR TE 334/19 (schwarz, durchgezogen) und aus der Temperaturabhängigkeit der Dichte berechneter Durchmesser (grau, gestrichelt). Erläuterungen im Text.

Beim Anstieg der Temperatur nimmt außerdem der Realteil des Brechungsindex etwas ab. Dadurch verschiebt sich der Größenparameter der betrachteten MDR zu größeren Werten. Das ist gleichbedeutend mit einer Zunahme des Durchmessers, bei

dem die MDR auftritt. Dieser Effekt könnte die Beschleunigung der Verdampfung beeinflussen. Als dritter temperaturabhängiger Effekt ist darüber hinaus die thermische Ausdehnung zu berücksichtigen. Die Auswirkungen von erhöhtem Dampfdruck, zunehmendem Resonanzdurchmesser und zunehmendem Volumen werden im folgenden kurz zueinander in Relation gesetzt.

In der Abbildung 2.14a ist der Wasserdampfdruck p_{H_2O} über einer wässrigen Lösung mit 53 wt% H_2SO_4 über der Temperatur dargestellt (siehe Abschnitt 6.3). Eine Erhöhung der Temperatur von 20 °C auf 25 °C erhöht den Dampfdruck um fast 40%. Es ist also mit einem deutlichen (relativen) Effekt zu rechnen. In welchem Maße dadurch die absolute Verdampfungsgeschwindigkeit zunimmt, ist ohne weitere Annahmen über die Kinetik der Verdampfung nicht zu sagen ([Aardahl et al., 1996] und Abschnitt 6.3).

Die Abbildung 2.14b zeigt Abschätzungen zu den beiden anderen temperaturabhängigen Effekten. Die schwarze durchgezogene Linie gibt den Durchmesser $d_{MDR}(T) = d_{MDR}(m(T))$ an, bei dem die MDR TE 334/19 auftritt. Dies ist die erste schmalbandige MDR der senkrechten Polarisierung in Abb. 2.13a bei etwa 52.93 μm . Der brechungsindexabhängige Durchmesser dazu wurde bestimmt aus einer linearen Anpassung an $d_{MDR}(m)$ für fünf Werte $m \in [1.398, 1.402]$ und aus der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex (siehe Abb. 6.14).

Der Effekt der thermischen Ausdehnung wurde mittels der Dichte $\rho(T)$ abgeschätzt (Abschnitt 6.7). Es gilt

$$d_2 = \left(\frac{\rho(T_1)}{\rho(T_2)} \right)^{1/3} d_1 \quad (2.34)$$

Zum direkten Vergleich mit der Verschiebung des Durchmessers zur MDR TE 334/19 wurde der Anfangsdurchmesser d_1 für $T_1 = 20$ °C auf den Wert $d_{MDR}(m(20$ °C)) gesetzt. Der dann mit Gleichung (2.34) bestimmte temperaturabhängige Durchmesser ist als gestrichelte graue Linie in der Abbildung 2.14b wiedergegeben.

Aus der Abbildung 2.14b geht deutlich hervor, daß für die Parameter des Experiments die Verschiebung des MDR-Durchmessers (TE 334/19) und die thermische Ausdehnung bei Temperaturveränderungen praktisch gleich große Effekte erzeugen. Ein (hypothetisches) Lösungströpfchen der gleichen Konzentration, welches nicht verdampfte und gerade in der Resonanz TE 334/19 wäre, würde demnach bei thermischer Ausdehnung zunächst resonant bleiben.

Wenn sich die Temperatureffekte so trennen ließen, sollte der experimentelle Streuintensitätsverlauf im Bereich der MDRs (Abb. 2.13b) hauptsächlich durch den Anstieg der Verdampfungsgeschwindigkeit aufgrund des erhöhten Dampfdrucks verursacht worden sein. Die weiterreichende Auswertung nach Popp et al. ([Popp et al., 1995]) wird im Abschnitt 4.1 am Beispiel der gleichzeitig mit den Streuintensitäten aus Abb. 2.13b aufgenommenen Raman-Spektren erläutert.

2.4.8. Numerische Bestimmung der Ordnungsnummer l und der Modennummer n

Bei der Auswertung experimentell erhobener Streudaten ist häufig eine exakte Bezeichnung der beobachteten Resonanzen hilfreich. In diesem Abschnitt werden einfache Kriterien dazu erläutert, die in Computerprogramme umgesetzt werden können. Ausgangssituation ist dabei z.B. ein Satz Streuintensitäten, die bei unterschiedlichen Grö-

ben(parameters) aufgenommen wurden (vgl. Abb. 2.8, Seite 30) und an die bereits erfolgreich eine Mie-Berechnung unter Variation des Größenparameters x und ggf. des Brechungsindex m angepaßt wurde.

Zur numerischen Bestimmung der radialen Ordnungsnummer l einer beliebigen Resonanz wertet man am einfachsten die über die Winkel θ und φ integrierte partikelinterne Intensität als Funktion des Radius bei dem entsprechenden Größenparameter x aus (vgl. Abb. 2.7 unten, Seite 28). Ein einfaches Abzählen der Maxima von außen ($r/a = 1$) nach innen ergibt im Fall einer Resonanz die radiale Ordnungsnummer l . Das Verfahren funktioniert gut bei ausreichend schmalbandigen MDRs. Bei breiteren Resonanzen hängt die Richtigkeit des Ergebnisses u.U. von der numerischen Auflösung und dem zur Maximum-Detektion benutzten Algorithmus ab. Diese Methode ist wesentlich einfacher und stabiler als das Abzählen der Maxima des entsprechenden Koeffizienten bei von Null anwachsendem Größenparameter x (vgl. Abb. 2.6, Seite 27). Ein solches Verfahren ist wegen der teilweise sehr geringen Breiten der Resonanzen unsicher.

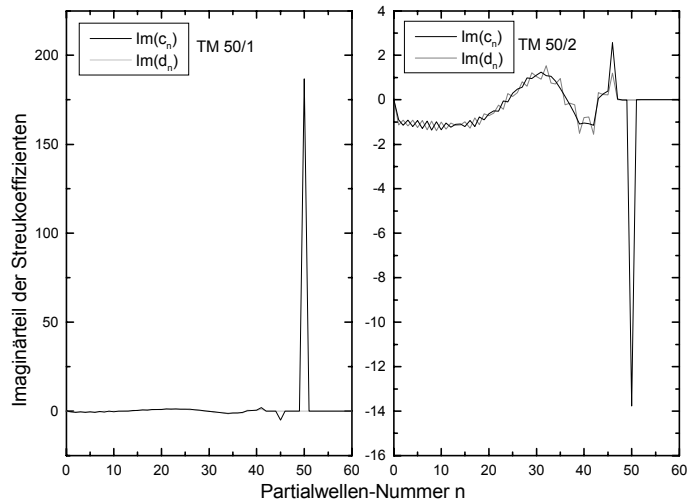


Abbildung 2.15: Zur Bestimmung der Modennummer n : Imaginärteile der Koeffizienten c_n (schwarz) und d_n (grau) als Funktion des Index n für die Parameter der Resonanzen TM 50/1 (links) und TM 50/2 (rechts).

Zur Bestimmung der Modennummer n einer Resonanz gibt es mehrere Möglichkeiten. Man kann die Intensitätsmaxima im Partikelinneren in θ -Richtung zählen (vgl. Abb. 2.7 oben). Dieses Verfahren ist recht unhandlich. Einfacher ist hingegen nach erfolgreicher Anpassung einer Mie-Berechnung an experimentelle Streulichtdaten die Untersuchung der Streukoeffizienten für den Größenparameter x einer interessierenden Resonanz. Trägt man die Streukoeffizienten zu dieser MDR über der Partialwellennummer n auf, ergibt sich ein Bild, wie es in der Abbildung 2.15 für die Resonanzen TM 50/1 und TM 50/2 (vgl. Abb. 2.7) gezeigt ist. Hier wurden die Imaginärteile der internen Streukoeffizienten c_n und d_n gewählt, die Realteile der externen Streukoeffizienten a_n und b_n führen zu dem gleichen Ergebnis. Falls eine Resonanz vorliegt, ist der Index n desjenigen Koeffizienten mit dem größten Absolutbetrag des Imaginär- bzw. Realteils gleich der Modennummer n der MDR. Im dargestellten Fall der TM 50-Moden hat der Imaginärteil des Koeffizienten c_{50} den größten Absolutbetrag aller berechneten Koeffizienten.

fizienten. Wenn keine eindeutige MDR vorliegt, kann an einer grafischen Darstellung nach Art der Abb. 2.15 abgelesen werden, welche Partialwellen am stärksten angeregt werden.

Zusätzlich erhält man für Resonanzen Aufschluß über die Polarisation der Mode. Tritt das Extremum bei $\text{Im}(c_n)$ bzw. $\text{Re}(a_n)$ auf, ist diese Resonanz eine TM-Mode. Ein Extremwert bei $\text{Im}(d_n)$ bzw. $\text{Re}(b_n)$ kennzeichnet eine TE-Mode. Eine weitere interessante Beobachtung ist in Abb. 2.15 zu machen: Im Resonanzfall ist der Koeffizient mit dem höchsten Absolutbetrag gerade der letzte beitragende Koeffizient. Alle weiteren Streukoeffizienten mit höherem Index n verschwinden.

2.5. Größenbestimmung mittels Mie-Streuung

Die elastische Lichtstreuung kann in verschiedenen Weisen zur Bestimmung der Größe sphärischer Streuer genutzt werden. Voraussetzung für alle vorgestellten Verfahren ist die Aufnahme des elastisch gestreuten Lichtes unter mehreren Winkeln gleichzeitig oder nacheinander bei mehreren Größenparametern. Die letztgenannte Messung erlaubt nur relative Aussagen. Die beobachteten Streuintensitäten werden in einem zweiten Schritt mit Berechnungen nach der Mie-Theorie verglichen. Dabei werden die freien Parameter Brechungsindex und Größenparameter so lange variiert, bis eine möglichst große Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erreicht ist.

2.5.1. Größenbestimmung aus dem winkelaufgelösten Streulicht

In der Abbildung 2.2 (Seite 21) wurde bereits die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Geometrie der Streulichtdetektion skizziert (vgl. Abschnitt 5.7.2). Das Streulicht wird in einem Winkelbereich von 19.13° Breite um 90° relativ zum einfallenden Strahl beobachtet (siehe Seite 99). Zur Trennung von parallel bzw. senkrecht zur Streuebene polarisierten Komponenten tritt das mit einer Linse parallelisierte Streulicht durch zwei halbkreisförmige Polarisatorfolien. Die Durchlaßrichtungen beider Polarisatoren stehen senkrecht zueinander.

Wie aus Abb. 2.3 hervorgeht, ist bei winkelaufgelöster Aufnahme des Streulichtes in der Streuebene ein Muster abwechselnd heller und dunkler Streifen zu erwarten. Die Positionen der Streifen sind für die beiden Polarisationsrichtungen unterschiedlich. In azimutaler Richtung hängt die Streuintensität nach Gleichung (2.26) nur von $\cos \varphi$ ab. In der Abbildung 2.16 ist als Beispiel das von der Mie-Kamera erfaßte Streulicht eines Tröpfchens mit etwa $47 \mu\text{m}$ Durchmesser dargestellt. Die kreisrunde Form des Streubildes wird durch die entsprechende Bohrung im Fallenkorpus und nicht durch die Kugelform des Tröpfchens verursacht. Die Aufteilung in zwei getrennte Halbkreise wird durch den beschriebenen Polarisationsstrenger gegeben. Die Polarisationsrichtung des beleuchtenden Lasers war in allen Experimenten der vorliegenden Arbeit um 45° gegen die Streuebene geneigt. Daher wurden immer beide Streulichtkomponenten beobachtet.

Das Bild zeigt die erwartete polarisationsabhängige Streifenstruktur. In der abgebildeten Situation ist die obere Bildhälfte lichtintensiver als die untere. Dies kommt daher, daß die entsprechende Polarisationskomponente näher an einer Mie-Resonanz war als die andere. Die beiden Polarisationsrichtungen sind nicht gleichzeitig resonant (siehe Abb. 2.8, S. 30). Beobachtet man ein verdampfendes oder wachsendes Tröpfchen, blinken die beiden Komponenten des Streubildes dementsprechend nacheinander

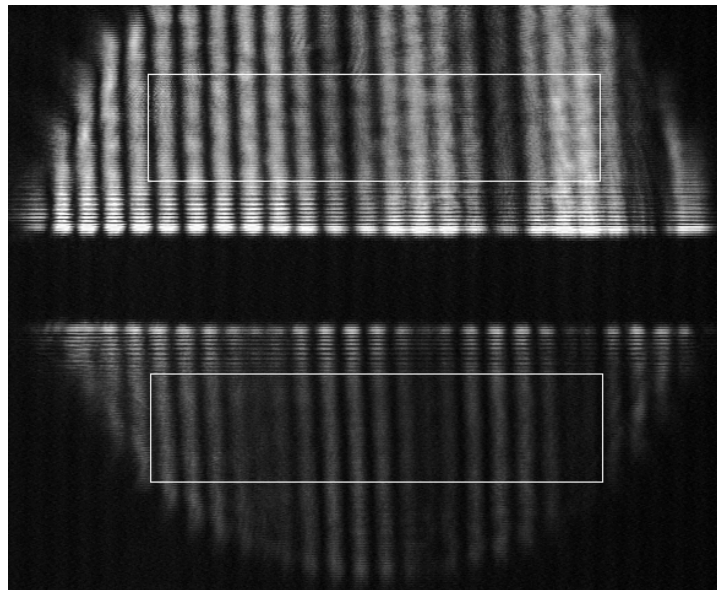


Abbildung 2.16: Ausschnitt aus der Winkelverteilung des elastischen Streulichtes eines schwebenden Tröpfchens im Bild der Mie-Kamera. Die Polarisationsrichtung des beleuchtenden Lasers ist um 45° gegen die Streuebene geneigt. Die beiden Halbkreise entsprechen senkrecht zueinander polarisierten Komponenten. Der Streuwinkel θ variiert in horizontaler und der Azimutwinkel φ in vertikaler Richtung. Der Durchmesser des Tröpfchens betrug etwa $47 \mu\text{m}$.

auf, wenn sie Resonanzen passieren.

Die Zuordnung von Kameraspalten zu Streuwinkeln erfolgt in zwei Schritten. Die Breite des erfaßten Winkelbereichs von 19.13° ist durch eine Blende im Strahlengang gegeben (s. o. und Abschnitt 5.7.2). Der Maßstab der Abbildung dieses Winkelbereichs auf den Kamerachip kann dem Kamerabild entnommen werden. Weiter ist der Winkelbereich etwa um 90° relativ zur Einstrahlrichtung des Lasers zentriert.

Die genaue Position des Winkels 90° auf dem Kamerachip kann bestimmt werden, wenn man ein Tröpfchen beobachtet, dessen Größe sich mit der Zeit ändert. Unter 90° treten nur halb so häufig Resonanzen auf wie unter allen anderen Winkeln¹⁰, nämlich nur Moden mit gerader Modennummer n (vgl. [Busolt, 1995], S. 80f). Insgesamt ist so für jede Kameraspalte der Streuwinkel θ zu bestimmen.

Zur Bestimmung des Durchmessers eines Tröpfchens aus seinem Streubild wird die Lichtintensität als Funktion des Streuwinkels θ mit theoretischen Berechnungen verglichen. Dazu werden zwei rechteckige Ausschnitte im Streubild definiert, wie es in der Abbildung 2.16 angedeutet ist. Da die Streuintensität in vertikaler Richtung, also entlang des Azimutwinkels φ , erwartungsgemäß nicht strukturiert ist, kann die Lichtintensität zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in vertikaler Richtung aufsummiert werden. Es wird also je eine Spalte des Kamerabildes im betreffenden Ausschnitt

¹⁰Um diese Tatsache zur Bestimmung der 90° -Position nutzen zu können, muß das beobachtete Tröpfchen einen größeren Durchmesserbereich überstreichen. Das Kriterium "nur jede zweite Resonanz" ist nämlich u. U. auch unter anderen Winkeln erfüllt, dort dann aber nur in abgegrenzten Durchmesserbereichen. Unter 90° hingegen gilt diese Bedingung für alle Durchmesser.

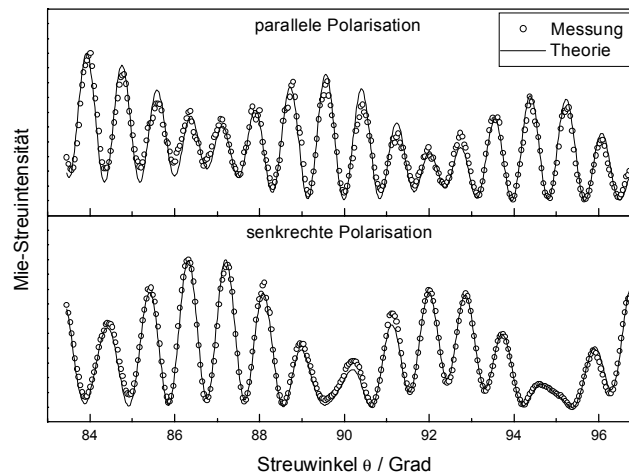


Abbildung 2.17: Anpassung berechneter an gemessene Mie-Streuintensitäten der beiden Polarisationsrichtungen. Glycoltröpfchen mit $44.52 \mu\text{m}$ Durchmesser, Brechungsindex $m = 1.410$. Kreise: Messung. Linie: Angepaßte Mie-Theorie. Abb. aus [Duft, 1999].

einem Streuwinkel θ zugeordnet. Dadurch entsteht für jeden der beiden Ausschnitte (= Polarisationsrichtungen) ein Datensatz $(\theta, \text{Streuintensität})$.

Auf diese Weise ermittelte winkelabhängige Streuintensitäten sind in der Abbildung 2.17 durch die Kreise dargestellt (Abb. aus [Duft, 1999]). Durch Variation der Parameter Durchmesser und Brechungsindex wurden nach der Mie-Theorie berechnete Streuintensitäten für beide Polarisationsrichtungen gleichzeitig angepaßt. Das Ergebnis ist in Abb. 2.17 durch die Kurven wiedergegeben. Die Übereinstimmung zwischen Messung und Theorie ist durchweg sehr gut.

Prinzipiell können in der beschriebenen Art und Weise die Parameter Durchmesser und Brechungsindex sehr genau bestimmt werden. Durch kleinste Fehler bei der Winkelzuordnung und durch Rauschen kann die erreichbare Präzision jedoch erheblich eingeschränkt werden. Das Problem besteht darin, daß die Anpassung berechneter an gemessene Streulichtprofile beim Auftreten der genannten Störungen mehrdeutig wird.

Um dies zu illustrieren, wurden Streulichtverteilungen der beiden Polarisationsrichtungen für den Durchmesser $d = 46 \mu\text{m}$ und den Brechungsindex $m = 1.40$ für den Winkelbereich $\theta = 80 \dots 100^\circ$ berechnet. Im zweiten Schritt wurden für benachbarte Wertepaare (d, m) ebensolche Streulichtprofile berechnet. Als Maß für die Ähnlichkeit zum Referenzfall ($d = 46 \mu\text{m}$, $m = 1.40$) wurden jeweils die Korrelationen für beide Polarisationsrichtungen ermittelt. Aus den zwei Korrelationswerten wurde eine Gesamtkorrelation (Wertebereich 0 bis 1) bestimmt¹¹.

Diese Gesamtkorrelationen sind in der Abbildung 2.18 als Graustufen (weiß = 0, schwarz = 1) für die Werte (d, m) dargestellt. In der Bildmitte liegen die Parameterwerte des Referenzfalles ($d = 46 \mu\text{m}$, $m = 1.40$), dort ist die Gesamtkorrelation dementsprechend gleich 1. Bewegt man sich von diesem Punkt ausgehend in horizontaler Richtung, also bei konstantem Brechungsindex $m = 1.40$, so findet man etwa alle $0.35 \mu\text{m}$ Durchmesser mit hohen Korrelationen. Die dargestellte "Korrelationsland-

¹¹ $K_g = ((K_1 + 1)^2 + (K_2 + 1)^2) / 4$. Der Wertebereich der Einzelkorrelationen $K_{1,2}$ ist -1 bis 1.

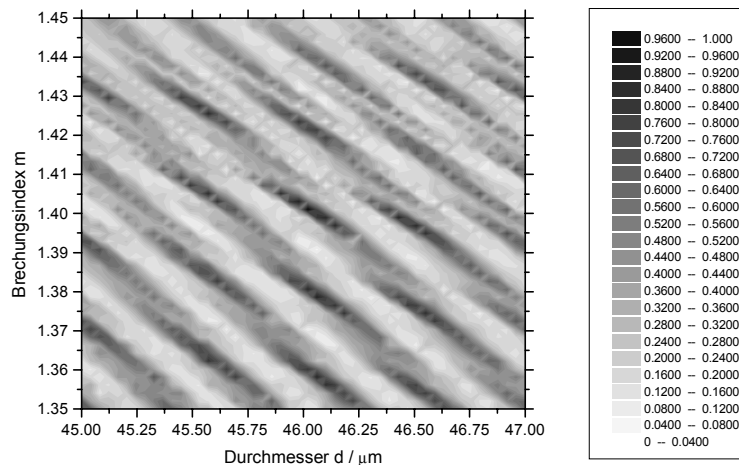


Abbildung 2.18: Korrelationen zwischen berechneten Streuprofilen. Die Graustufe jedes Bildpunktes gibt die Korrelation der bei den entsprechenden Parameterwerten (d , m) berechneten Streulichtverteilungen im Bereich $\theta = 80\dots 100^\circ$ mit Referenzprofilen zu $d = 46 \mu\text{m}$, $m = 1.40$ an. Alle Korrelationen gelten für beide Polarisationsrichtungen zusammen. Erläuterungen im Text.

schaft" vergleicht theoretische Berechnungen zu exakt dem gleichen Winkelbereich und ohne Rauschen. Nur in dieser Situation liegt ein eindeutiges Korrelationsmaximum mit dem Wert 1 vor, das gefunden werden kann, wenn die untersuchte Parameterregion das Wertepaar (d , m) des Referenzfalles enthält. Ist der Referenzfall jedoch durch experimentell bestimmte Streulichtverteilungen der beiden Polarisationsrichtungen gegeben, wird die "Korrelationslandschaft" sich deutlich verändern. Geringfügige Abweichungen in der Zuordnung der Streuwinkel (s. o.) können bereits dazu führen, daß mehrere Wertepaare (d , m) ähnlich hohe Korrelationen haben. Die Anpassung wird also mehrdeutig. Berechnungen zeigen außerdem, daß die höchste Korrelation dann nicht mehr unbedingt bei den tatsächlich richtigen Parametern auftreten muß.

Die beschriebene grundsätzliche Problematik macht eine exakte Anpassung sehr aufwendig. Die Situation kann z.B. durch Kenntnis des Brechungsindex m etwas verbessert werden. Eine weitere, deutliche Verbesserung kann erreicht werden, wenn statt einzelner Streubilder ganze Filme mit möglichst hoher Zeitaufösung nachgerechnet werden. Die dabei bestimmten Werte der Parameter d und m müssen dann stetigen und "sinnvollen" Kurven folgen.

Werden wie in der vorliegenden Arbeit Lösungströpfchen mit mehreren chemischen Komponenten untersucht, verändert sich der Brechungsindex wegen der unterschiedlichen Dampfdrücke der Bestandteile mit der Zeit. Der Brechungsindex ist zudem temperaturabhängig (siehe Abb. 6.14, 137). Deshalb wurde für die Auswertung der Experimente dieser Arbeit eine Methode zur Bestimmung der Tröpfchendurchmesser benutzt, die weitgehend unabhängig vom Brechungsindex und sehr viel einfacher ist.

2.5.2. Alternativmethode: "Streifenzählen"

Während die genauen Positionen und Höhen der Intensitätsmaxima im winkelaufgelösten Streulicht in komplizierter Weise von Größe und Brechungsindex abhängen, ist die Anzahl der Maxima in einem Winkelbereich bekannter Breite weitgehend vom Brechungsindex unabhängig ([Vortisch, 1998], [Krieger et al., 2000a]). Im Bild der Mie-Kamera (Abb. 2.16) erscheinen die Intensitätsmaxima als helle senkrechte Streifen, die leicht abzuzählen sind.

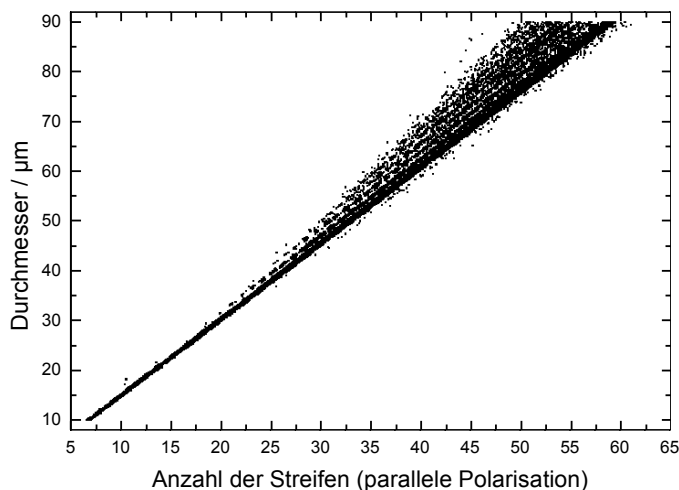


Abbildung 2.19: Abhängigkeit der Streifenanzahl im parallel polarisierten Streulicht vom Tröpfchendurchmesser, berechnet für Brechungsindizes $m = 1.38 \dots 1.45$. Der Winkelbereich ist wie im Experiment 19.13° breit und um 90° relativ zur Einstrahlrichtung zentriert.

Um den Zusammenhang zwischen Streifenanzahl im Mie-Kamerabild und Durchmesser des Tröpfchens zu finden, wurden Streuintensitäten um 90° relativ zum einfallenden Strahl in einem Winkelbereich mit der gleichen Breite wie im Experiment und für verschiedene Durchmesser und Brechungsindizes berechnet und die Maxima abgezählt. Das Ergebnis dieses Verfahrens ist in der Abbildung 2.19 für die parallele Polarisationsrichtung wiedergegeben. Der Durchmesser ging mit Werten im Bereich 10 bis $90 \mu\text{m}$ mit der Schrittweite $0.2 \mu\text{m}$ in die Rechnung ein. Der Brechungsindex wurde von 1.38 bis 1.45 in Schritten je 0.001 erhöht. Dieser Bereich für den Brechungsindex umfaßt alle für die Experimente relevanten Werte (vgl. Abb. 6.14, 40-60 wt% H_2SO_4 , 180-293 K). Die Lichtwellenlänge betrug 514.5 nm .

Man erkennt zumindest in der unteren Hälfte des untersuchten Größenbereichs einen eindeutigen und linearen Zusammenhang zwischen der Anzahl der hellen Streifen im erfaßten Winkelbereich und dem Durchmesser des Streuers. Diese lineare Abhängigkeit setzt sich auch im oberen Teil des Größenbereichs fort, wird dort aber durch eine höhere Streuung der Werte teilweise verdeckt. Diese Streuung der Streifenanzahl wächst mit abnehmendem Brechungsindex. In der senkrechten Polarisationsrichtung ist die Streuung insgesamt viel größer. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit die parallel polarisierte Komponente des Streulichtes ausgewertet.

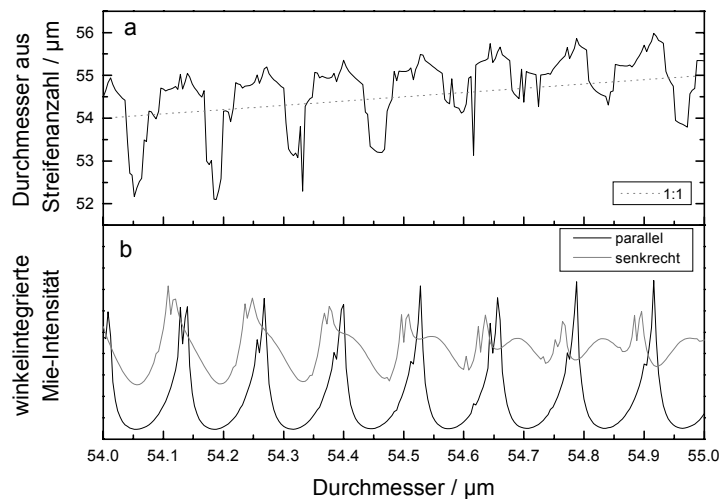


Abbildung 2.20: Abhängigkeit des aus der Streifenanzahl im winkelaufgelösten Streubild berechneten Durchmessers vom Resonanzzustand. Theoretische Berechnung, Brechungsindex $m = 1.40$. a: aus der Anzahl der Streifen (Maxima) des parallel polarisierten Streulichtes ($\theta = 80.43^\circ \dots 99.57^\circ$) zurückgerechnete Durchmesser. b: zugehörige Verläufe der winkelintegrierten Streuintensitäten der parallelen (schwarz) und der senkrechten (grau) Polarisation. Erläuterungen im Text.

Bei Auswertung der Streifenanzahlen zur Durchmesserbestimmung im Experiment wurde offensichtlich, daß das Resultat davon abhing, ob das Tröpfchen gerade bezüglich der parallelen Polarisationskomponente resonant war oder nicht. Die Abbildung 2.20 demonstriert diesen Effekt anhand einer theoretischen Berechnung. Es wurden polarisationsaufgelöste Streuintensitäten als Funktion des Streuwinkels θ für den im Experiment erfaßten Winkelbereich ($\theta = 80.43^\circ \dots 99.57^\circ$) als Funktion des Durchmessers und für den Brechungsindex $m = 1.40$ berechnet. Aus den winkelaufgelösten Streuintensitäten der parallelen Polarisation wurde entsprechend einer Fitgeraden zur Abb. 2.19 der Durchmesser aus der Streifenanzahl zurückgerechnet. Die so bestimmten Durchmesser sind in der Abbildung 2.20a über denjenigen Werten des Durchmessers aufgetragen, die der ursprünglichen Berechnung zugrunde lagen. Das untere Teilbild (Abb. 2.20b) zeigt die winkelintegrierten Streuintensitäten (vgl. Abb. 2.8).

Wie aus Abbildung 2.20a hervorgeht, schwanken die aus der Streifenanzahl errechneten Durchmesser um den wahren Wert. Die gestrichelte Gerade in der Abbildung ist die 1:1-Gerade. Die Abweichungen davon betragen etwa $\pm 2 \mu\text{m}$. Ein Vergleich mit der unteren Abbildung 2.20b zeigt, daß die höchsten Werte des zurückgerechneten Durchmessers dann auftreten, wenn das parallel polarisierte Streulicht resonant ist. Etwa in der Mitte zwischen je zwei Resonanzen sind die Streifenanzahlen und damit die errechneten Durchmesser am kleinsten.

Der Fehler der Durchmesserbestimmung ist im dargestellten Beispiel $< \pm 4\%$. Im Experiment kommen durch die Abbildung des Streulichtes auf den Chip der Meßkamera zusätzliche Ungenauigkeiten hinzu. Insgesamt erscheint ein Fehler des mit der Streifenzählmethode bestimmten Durchmessers von $\pm 10\%$ realistisch.

2.5.3. Relative Größenbestimmung aus den MDRs

Wenn die Streuintensität bei verschiedenen Durchmessern aufgenommen wird, kann die im folgenden beschriebene relative Methode zur Größenbestimmung angewandt werden. Wie aus der Abbildung 2.8 hervorgeht und weiter oben ausführlich beschrieben wurde, treten in der über den erfaßten Winkelbereich integrierten Streuintensität bei bestimmten Durchmessern Mie-Resonanzen (MDRs) auf.

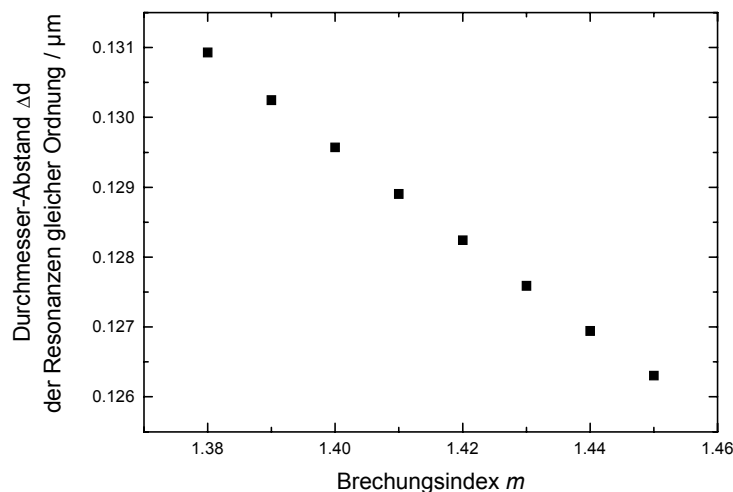


Abbildung 2.21: Durchmesser-Abstand Δd von Mie-Resonanzen gleicher Ordnung l und gleicher Polarisation bei der Lichtwellenlänge $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ als Funktion des Brechungsindex m nach Gl. (2.36), ([Chylek, 1990]).

In der Literatur zur Mie-Theorie finden sich Formeln für die Abstände dieser Resonanzen. Hier werden sie in der von Chylek benutzten Form wiedergegeben ([Chylek, 1990]). Nach Chylek gilt für den Abstand Δx bzw. Δd je zweier Resonanzen mit den Modennummern n und $n + 1$ und mit gleicher Ordnungsnummer l und gleicher Polarisation

$$\Delta x = \frac{x \arctan \sqrt{\left(\frac{mx}{n}\right)^2 - 1}}{n \sqrt{\left(\frac{mx}{n}\right)^2 - 1}}, \quad (2.35)$$

falls $|x - n| \gg \frac{1}{2}$. Darin ist x der Größenparameter einer der beiden MDRs und m der Brechungsindex. Für den Fall $\frac{x}{n} \cong 1$ vereinfacht sich die Gleichung (2.35) zu

$$\Delta x = \frac{\pi \Delta d}{\lambda} = \frac{\arctan \sqrt{m^2 - 1}}{\sqrt{m^2 - 1}}. \quad (2.36)$$

Darin ist Δx der Abstand in Größenparametern, Δd der Durchmesserabstand, λ die Lichtwellenlänge und m der Brechungsindex. Die Gleichung (2.36) hängt nicht mehr vom Größenparameter x ab.

Der Fall $\frac{x}{n} \cong 1$ war in der vorliegenden Arbeit realisiert. Bei typischen experimentellen Auflösungen traten die beobachtbaren Resonanzen bei Größenparametern x auf,

die sehr nahe bei ihrer Modennummer n lagen. Diese Erkenntnis ergab sich aus Berechnungen von Streuintensitäten, bei denen die numerische Auflösung der experimentellen angeglichen wurde. Vergleichbare Auflösungen wurden dann als gegeben betrachtet, wenn Experiment und Theorie maximale strukturelle Ähnlichkeit im Streulichtverlauf zeigten. Dabei wurden Durchmesser entsprechend den Ergebnissen der Streifenzählmethode eingesetzt.

Für kleinere als die experimentell untersuchten Streuer ist an der Abbildung 2.8 abzulesen, daß bei der entsprechend gewählten Auflösung des Größenparameters die Werte der Modennummern n der erkennbaren MDRs in der Tat von ähnlicher Größe sind wie die Größenparameter zu diesen Resonanzen. Der Zusammenhang $\frac{x}{n} \cong 1$ gilt für deutlich größere Streuer insofern umso besser, als das Verhältnis $\frac{x}{n}$ sichtbarer Resonanzen noch näher am Wert 1 liegt als bei den kleineren Partikeln. Als Beispiel hierfür diene die Resonanz TM 334/19 in Abb. 2.10b (Seite 33). Sie tritt bei der gewählten Wellenlänge ($\lambda = 514.5$ nm) bei einem Durchmesser von $52.967 \mu\text{m}$ auf. Dem entspricht ein Größenparameter von $x = 323.4$ und ein Verhältnis zur Modennummer von $\frac{x}{n} = 0.97$.

Nach Gleichung (2.36) berechnete Durchmesserabstände von Resonanzen gleicher Ordnung l sind für den hier relevanten Brechungsindexbereich in der Abbildung 2.21 dargestellt ($\lambda = 514.5$ nm). Man erkennt eine sehr lineare Abhängigkeit des Durchmesserabstandes vom Brechungsindex. Der Abstand benachbarter Resonanzen gleicher Ordnung ist umso größer, je kleiner der Brechungsindex ist. Die Abhängigkeit ist aber insgesamt gering, die Werte unterscheiden sich im dargestellten Bereich um weniger als 4%. Sie liegen etwa bei $0.1285 \mu\text{m}$.

Werden die Intensitätsmaxima ohne Kenntnis der Gleichung (2.36) in berechneten Streulichtverläufen einfach abgezählt, kommt man zu sehr ähnlichen Ergebnissen. Dabei spielt allerdings die numerische Auflösung eine Rolle. Ist sie (zu) hoch, werden MDRs mehrerer Ordnungen aufgelöst, so daß nacheinander auftretende Resonanzen nicht mehr unbedingt die gleiche Ordnungsnummer l haben. Dieser Effekt ist in der senkrechten Polarisation stärker (siehe Abb. 2.8), deshalb bietet sich das parallel polarisierte Streulicht auch für diese Methode an. Insgesamt wird die durchmesserunabhängige Gültigkeit der Gleichung (2.36) durch die Abstände der Intensitätsmaxima berechneter Streulichtverteilungen gut bestätigt.

Von einer experimentell beobachteten MDR zur nächsten verändert sich der Durchmesser des untersuchten sphärischen Streuers also um etwa $0.129 \mu\text{m}$. Das Auftreten von Resonanzen im Streulicht ist ein eindeutiges Indiz dafür, daß das beobachtete Tröpfchen seine Größe (und/oder seinen Brechungsindex) verändert. Zur Analyse der Durchmesseränderung wird noch die Information benötigt, in welcher Richtung die MDRs durchlaufen werden, denn das Tröpfchen kann verdampfen oder durch Wasseraufnahme anwachsen.

Um diese Frage zu beantworten, kann man folgende Eigenschaft des winkelaufgelösten Streulichtes ausnutzen: Zusätzlich zum Muster aus hellen und dunklen Streifen beinhaltet das winkelaufgelöste Streulicht eine weitere Struktur. Die Dynamik des Streulichtes ist unter bestimmten äquidistanten Winkeln relativ gering bei gleichzeitig geringer Intensität, und diese Winkelpositionen verschieben sich bei Durchmesseränderungen. Das Streubild zerfällt dadurch in mehrere insgesamt hellere Bereiche, die ihrerseits aus einigen Streifen bestehen. Diese helleren Bereiche verschieben sich, wenn sich der Durchmesser ändert. Dies ist in der Abbildung 2.22 am Beispiel errechneter Streulichtdaten der parallelen Polarisationsrichtung dargestellt.

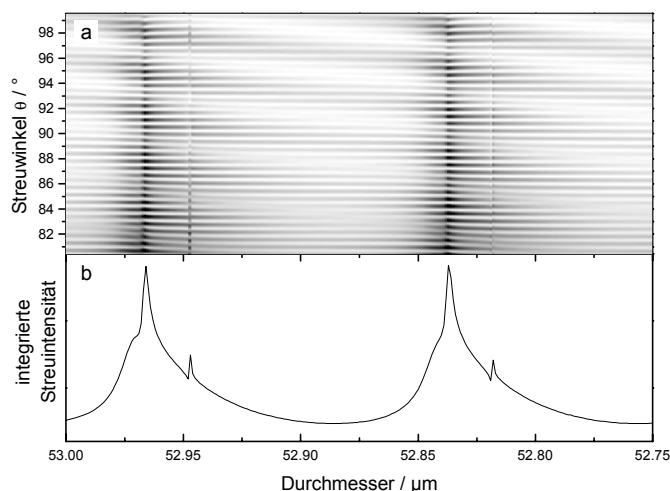


Abbildung 2.22: "Leuchtturmeffekt" im Streulicht der parallelen Polarisation ($m = 1.40$). a: Streuintensität (Grauskala von weiß nach schwarz) als Funktion des Durchmessers und des Streuwinkels. b: über den Streuwinkel integrierte Intensität als Funktion des Durchmessers. Erläuterungen im Text.

Bei einer Resonanz steigt zusätzlich zur Verschiebung dieser hellen Streifengruppen die Gesamtintensität an. Insgesamt ergibt sich bei der Beobachtung des Streubildes z.B. eines verdampfenden Tröpfchens der Eindruck, bei jeder Resonanz würde der Lichtstrahl eines Leuchtturmes über das Bild schweifen. Aus der Richtung dieser Bewegung ist zu ersehen, in welche Richtung sich der Durchmesser des Tröpfchens verändert. Nimmt der Durchmesser wie im dargestellten Beispiel ab, so wandern die Gruppen hellerer Streifen scheinbar zu kleineren Streuwinkeln.

Man kann die Richtung der Größenveränderung auch an der Form der MDR-Peaks im winkelintegrierten Streulicht ablesen. Auch für diese Methode ist das parallel polarisierte Streulicht besonders gut geeignet. Wie z.B. in der Abbildung 2.20 zu erkennen ist, sind die MDR-Peaks der parallelen Polarisationsrichtung asymmetrisch. Die steilere Flanke weist bei den hier relevanten Brechungsindizes um $m = 1.40$ immer zu höheren Durchmessern.

Somit steht insgesamt eine sehr einfache relative Methode zur Verfügung, anhand derer sich Größenveränderungen abschätzen lassen.

2.6. Detektion von Phasenübergängen mittels Mie-Streuung

Die klassische Mie-Theorie gilt ausschließlich für homogene sphärische Streuer, deren Brechungsindex im gesamten Volumen gleich und isotrop ist. Jede Abweichung von einer oder mehreren dieser Bedingungen wird zu einem qualitativ anderen Streubild führen. Diese Tatsache läßt sich zur Detektion von Phasenübergängen in levitierten Tröpfchen nutzen.

In den Experimenten der vorliegenden Arbeit wurden Phasenübergänge flüssig \rightarrow fest und fest \rightarrow flüssig in einzeln levitierten Tröpfchen aus wässrigen Schwefelsäurelösungen beobachtet. Die festen Partikel unterscheiden sich im Streubild zweifelsfrei von

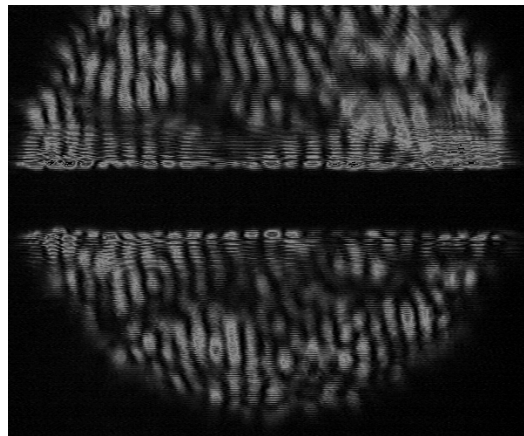


Abbildung 2.23: *Streulicht eines gefrorenen Schwefelsäuretröpfchens im Bild der Mie-Kamera. Erläuterungen im Text.*

den flüssigen Tröpfchen, wie die Abbildung 2.23 exemplarisch zeigt. Man erkennt deutlich, daß das für die flüssigen Tröpfchen charakteristische Muster senkrechter Streifen (vgl. Abb. 2.16, Seite 43) beim Phasenübergang flüssig \rightarrow fest weitgehend verlorengelht. Es wird durch ein fleckiges Streubild abgelöst, das stellenweise noch streifige Bereiche enthält. Verursacht wird diese massive Veränderung im Streuverhalten durch die Bildung von Kristallfacetten im Partikelinneren und vor allem an der Oberfläche.

Anders als bei den flüssigen Vorläufertröpfchen sind bei den festen Partikeln Rotationsbewegungen in der elektrodynamische Falle zu erkennen. Solche Bewegungen führen zusammen mit einer ständigen Neuordnung der Moleküle im Oberflächenbereich zu einer hohen zeitlichen Variabilität des in Abb. 2.23 dargestellten Streubildes. Beobachtet man wie bei den flüssigen Tröpfchen die über rechteckige Ausschnitte integrierte Streuintensität als Funktion der Zeit, so stellt man bei den festen Partikeln ein sehr viel stärkeres "Rauschen" fest. Insgesamt streuen die kristallinen Partikel das Licht sehr viel stärker als flüssige Tröpfchen. Dies ist sogar mit bloßem Auge zu erkennen. Ähnlich wie bei den flüssigen Partikeln ist die Größe der festen Partikel unter günstigen Umständen aus dem Streubild abzuschätzen ([Berge et al., 1999]).

Eine mögliche anschauliche Erklärung für die verstärkte und zeitlich variabelere Streuung der rotierenden festen Partikel ergibt sich aus dem Vergleich einer perfekt sphärischen Kugel mit spiegelnder Oberfläche mit der typischen Disco-Spiegelkugel, deren Oberfläche aus ebenen Flächenelementen bei insgesamt sphärischer Gestalt besteht. Man stelle sich eine räumlich feste Anordnung der jeweiligen Kugel, einer Lichtquelle und des Betrachters vor. Die perfekt sphärische Kugel spiegelt nur mit dem kleinen Teil ihrer Oberfläche Licht zum Beobachter, für den die Bedingung "Einfallswinkel = Ausfallswinkel" erfüllt ist. Eine etwaige Rotation der Kugel ist vom Beobachter nicht wahrzunehmen.

Bei der Disco-Spiegelkugel hingegen weisen immer gleich ganze Flächenelemente zum Beobachter, wenn die Winkelbedingung erfüllt ist. Durch sie wird mehr Licht zum Beobachter gespiegelt als durch das im Prinzip infinitesimale Oberflächenstück der perfekt sphärischen Kugel. Darüber hinaus ist die Rotation der Disco-Kugel deutlich wahrnehmbar, weil durch sie nacheinander verschiedene Flächenelemente Licht zum Be-

obachter spiegeln. Wenn man davon ausgehen kann, daß die in den Experimenten gefrorenen Partikel Kristallfacetten auf ihren Oberflächen tragen, könnte dieser anschauliche Vergleich die insgesamt stärkere und zeitlich variabelere Streuung im Vergleich zu den flüssigen Tröpfchen erklären.