

## 4. WECHSELWIRKUNGEN VON MIE- UND RAMAN-STREUUNG

Nachdem in den beiden vorangegangenen Kapiteln die Mie- und die Raman-Streuung beschrieben wurden, sollen jetzt die Wechselwirkungen beider Effekte in sphärischen Mikropartikeln dargestellt werden. Ausgangssituation ist dabei wie bei der Mie-Theorie eine ebene monochromatische Welle der Wellenlänge  $\lambda_0$  bzw. der Frequenz  $\omega_0$ , die auf ein sphärisches Teilchen trifft. Die Moleküle im Streuvolumen werden durch das elektrische Feld der einfallenden Strahlung zu Sekundärprozessen wie der Raman-Streuung angeregt. Die Wellenlängen bzw. Frequenzen des Raman-Lichtes werden im folgenden mit  $\lambda$  bzw.  $\omega$  bezeichnet. Die Intensität der emittierten inelastischen Streustrahlung ist dabei dem Quadrat der lokalen elektrischen Feldstärke am Ort des jeweiligen Moleküls proportional ([Velesco und Schweiger, 1999]). Wie bereits gezeigt wurde (siehe Abb. 2.4a, Seite 24), ist die durch die Mie-Theorie gegebene interne Intensitätsverteilung eine komplizierte Funktion der Parameter des Streuproblems. Weiterhin gelten für die emittierte Strahlung wie für die Anregungswelle die klassischen Randbedingungen (Stetigkeit der Tangentialkomponenten der Felder). Die theoretische Beschreibung der Raman-Streuung an sphärischen Partikeln wird dadurch extrem kompliziert und ist numerisch sehr aufwendig. Weiter unten in diesem Kapitel werden im Abschnitt 4.3 einige Beschreibungsansätze erläutert.

Sowohl das elastisch (Mie) als auch das inelastisch (Raman) gestreute Licht kann Resonanzen des kugelförmigen Streuers anregen. Hier werden wie allgemein üblich zur Unterscheidung die Begriffe Input- und Output-Resonanzen bzw. -MDRs verwendet. Die Resonanzen der Lichtstreuung stellen für sich genommen einen sehr interessanten Forschungsgegenstand dar, weil sie Informationen über Eigenschaften des Streuers enthalten (siehe z.B. [Chen et al., 1996]). Da Resonanzen der Raman-Wellenlängen andererseits aber zu zusätzlichen Linien im Spektrum führen, bilden sie unter Umständen einen erheblichen Störfaktor bei der quantitativen Auswertung der Raman-Spektren. Im folgenden Abschnitt werden die beiden Resonanztypen definiert sowie ihre spektralen Signaturen beschrieben. Anhand dieser Signaturen können die MDRs meist eindeutig identifiziert werden, so daß man sie vom Raman-Signal unterscheiden kann.

Am Schluß des Kapitels wird ein kurzer Überblick über das Forschungsfeld der Raman-Spektroskopie an sphärischen Einzelpartikeln gegeben.

### 4.1. Input- und Output-MDRs im Experiment

Die bereits beschriebenen Resonanzen der Anregungswellenlänge werden bei Anwendung spektroskopischer Methoden als Input-MDRs bezeichnet. Sie führen aufgrund der hohen Feldstärken im Streuer zu einer gleichzeitigen deutlichen Anhebung der Intensitäten aller beobachteten Raman-Übergänge. Wie in Absatz 2.4.6 erläutert wurde, kann das Auftreten schmalbandiger Input-MDRs durch geeignete Laserjustage unter-

drückt werden. Wird das Tröpfchen vorwiegend axial und nicht tangential beleuchtet, kann das Licht nicht in solche Resonanzen einkoppeln.

Erfüllen die Frequenzen  $\omega$  im Bereich einer Raman-Linie ihrerseits die Resonanzbedingung und ist der entsprechende Übergang ausreichend intensiv, so werden Output-Resonanzen angeregt. Die Intensität der inelastischen Streuung ist dann bei den einzelnen resonanten Frequenzen gegenüber den nicht-resonanten Frequenzen stark erhöht. Das Auftreten von Resonanzen der beiden Typen ist voneinander unabhängig.

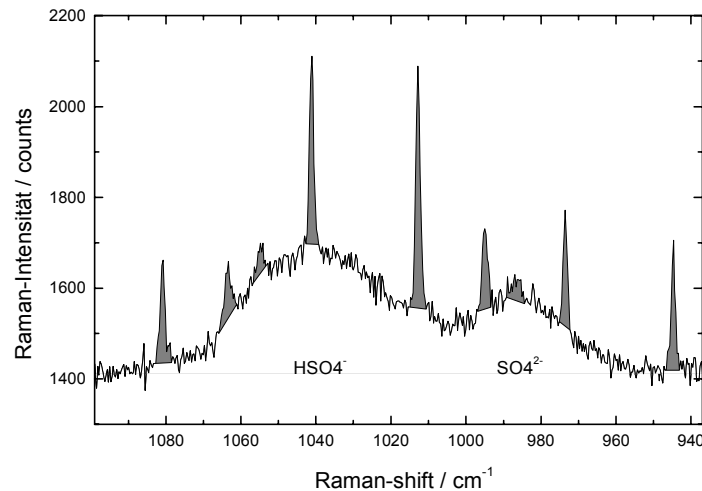


Abbildung 4.1: Identifikation von Output-MDRs: Teil des Raman-Spektrums eines Tröpfchens aus 53 wt%  $H_2SO_4$  mit ca.  $45 \mu m$  Durchmesser. Das Spektrum besteht aus zwei breiten Raman-Banden bei  $1040 \text{ cm}^{-1}$  ( $HSO_4^-$ ) bzw. bei  $985 \text{ cm}^{-1}$  ( $SO_4^{2-}$ ). Die grau unterlegten scharfen Maxima sind Output-MDRs. Erläuterungen im Text.

Output-MDRs führen zu mehreren scharfen Maxima im Raman-Spektrum. Dies ist in der Abbildung 4.1 exemplarisch dargestellt. Dort ist ein Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum eines Tröpfchens wiedergegeben, das aus 53 wt% Schwefelsäure bestand und einen Durchmesser von etwa  $45 \mu m$  hatte. Das Raman-Spektrum der Schwefelsäurelösungen wird in Kapitel 7 ausführlich beschrieben. Der reine Raman-Anteil des Spektrums besteht im dargestellten Ausschnitt aus zwei breiten Linien bei etwa  $1040 \text{ cm}^{-1}$  und bei etwa  $985 \text{ cm}^{-1}$ . Diese beiden Linien werden durch die symmetrischen Streck-schwingungen in den Ionen  $HSO_4^-$  und  $SO_4^{2-}$  verursacht. Küvettenpektren zum Vergleich werden in der Abbildung 7.4 auf Seite 148 gezeigt.

Zusätzlich zu den beiden breiten Raman-Linien sind in Abbildung 4.1 neun schmale Intensitätsmaxima zu erkennen, die durch Output-MDRs hervorgerufen wurden. Das durch die Verstärkung der Raman-Streuung bei den Output-Resonanzen zusätzlich auftretende Signal ist durch die grau unterlegten Flächen angedeutet. Die Breite der Output-MDRs ist so deutlich geringer als die Breite der hier gezeigten Raman-Linien, daß eine Verwechslung auszuschließen ist.

Das Auftreten von Output-Resonanzen war in den Experimenten der vorliegenden Arbeit im Prinzip unerwünscht. Es gelang durch geeignete Laserjustage mehrfach, Raman-Spektren von Tröpfchen aufzunehmen, die praktisch frei von Output-MDRs

waren. Der dabei genutzte Zusammenhang der Laserfokussierung mit dem Auftreten von MDRs wurde bereits im Abschnitt 2.4.6 erläutert. Die experimentelle Realisierung ist Thema des Abschnittes 8.2.2.

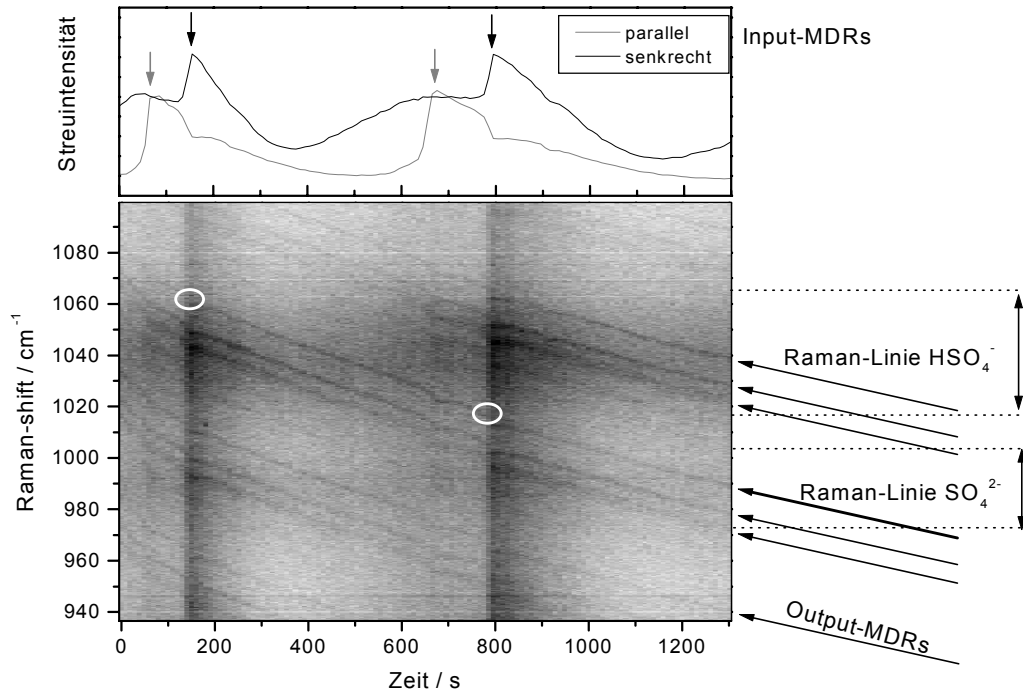


Abbildung 4.2: *Input- und Output-MDRs: Zeitaufgelöste Mie- und Raman-Streuung an einem langsam verdampfenden Tröpfchen aus 53 wt%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und mit Durchmessern um  $52.85 \mu\text{m}$ . Oben: Mie-Streuintensität der parallelen (grau) und der senkrechten (schwarz) Polarisationsrichtung. Unten: Raman-Spektren, Belichtungszeit 10 s pro Spektrum. Die Raman-Intensität wird durch eine lineare Grauwertskala von weiß nach schwarz wiedergegeben. Jeder Spalte der Abbildung entspricht ein Spektrum. Die schrägen Pfeile rechts weisen auf die Spuren von Output-MDRs hin. Die weißen Kreise markieren Doppel-MDRs, die zur Bestimmung des Durchmessers des Tröpfchens genutzt wurden. Erläuterungen im Text.*

Input-MDRs, also Resonanzen der zur Anregung der Raman-Streuung eingestrahlten Wellenlänge, sind in einzelnen Spektren nicht zu erkennen. Betrachtet man jedoch nacheinander aufgenommene Spektren eines Tröpfchens mit sich zeitlich verändernder Größe, dann sind Input-MDRs an Spektren mit insgesamt erhöhter Intensität zu identifizieren. Die Input-MDRs sind außerdem im elastischen Streulicht zu beobachten<sup>1</sup> (siehe Abb. 2.8).

In der Abbildung 4.2 werden die Charakteristika von Input- und Output-Resonanzen in zeitaufgelösten Streulichtdaten (oben) und Raman-Spektren (unten) eines langsam

<sup>1</sup>Es ist hier jedoch darauf hinzuweisen, daß diejenigen Input-MDRs, die besonders stark im Streulicht auftreten, nur relativ geringe Intensitätssteigerungen im Tröpfcheninnern erzeugen und umgekehrt (siehe Abschnitt 2.4.5).

verdampfenden Tröpfchens deutlich. Das Tröpfchen bestand zu 53 wt% aus Schwefelsäure und hatte einen Durchmesser von anfangs etwa  $53 \mu\text{m}$  (s. u.).

Die Intensitäten der elastischen Lichtstreuung (oberes Teilbild) wurden über je 10 s und den erfaßten Streuwinkelbereich gemittelt. Bezüglich der Detektion der elastischen Mie-Streuung ist das Anregungslicht unter  $45^\circ$  polarisiert (Abb. 5.10, Seite 98). Die parallel (graue Kurve) und senkrecht (schwarz) zur Mie-Streuebene polarisierten Streulichtanteile wurden getrennt erfaßt. Im oberen Teilbild der Abb. 4.2 erkennt man im dargestellten Zeitbereich für jede der Polarisierungen zwei Intensitätsmaxima, die mit Pfeilen markiert sind. Die Form dieser Maxima wurde bereits in Abschnitt 2.4.7 diskutiert (vgl. Abb. 2.13, Seite 38).

Die untere Grafik gibt die als Funktion der Zeit und der Frequenz (Raman-shift<sup>2</sup>) gemessene Raman-Intensität in Graustufen wieder. Dabei entspricht weiß einer geringen und schwarz einer hohen Intensität. Jede Spalte der Grafik entspricht einem Spektrum, das ähnlich wie das in Abb. 4.1 dargestellte Beispiel aussieht. Die Spektren wurden mit einer Belichtungszeit von jeweils zehn Sekunden aufgenommen.

Die Raman-Spektren in Abbildung 4.2 (unten) sind dreifach strukturiert<sup>3</sup>. Die beiden horizontal verlaufenden und bei  $1040 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $985 \text{ cm}^{-1}$  zentrierten breiten Streifen mittlerer Intensität entsprechen den beiden Raman-Linien. Die Sulfat-Linie bei  $985 \text{ cm}^{-1}$  ist im Bild nur schwach zu erkennen. Die beiden senkrechten schmalen Streifen hoher Intensität, die bei  $t = 140 \text{ s}$  und bei  $t = 785 \text{ s}$  auftreten, werden von Input-MDRs verursacht. Die Input-MDRs sind der senkrechten Polarisationskomponente zuzordnen (siehe oberes Teilbild). Bezüglich der Raman-Detektion ist das Anregungslicht senkrecht polarisiert (Abb. 5.10). Da bei Input-MDRs die Anregungswellenlänge eine Resonanz des kugelförmigen Streuers trifft, wird deutlich mehr Leistung im Tröpfchen deponiert, so daß die Raman-Intensität im gesamten erfaßten Spektralbereich erkennbar zunimmt. Die Input-MDRs der parallelen Polarisierung sind in den Raman-Spektren nur indirekt durch Knicke in den Spuren der Output-MDRs (s. u.) zu sehen.

Der direkte Zusammenhang zwischen der Anregungsgeometrie und dem Auftreten von Polarisationskomponenten im Raman-Streulicht ergibt sich dadurch, daß die beiden untersuchten Raman-Linien durch totalsymmetrische Schwingungen der Ionen  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  hervorgerufen werden. Nur in diesem Spezialfall sind Raman-Linien, welche nicht vollständig depolarisiert sind, überhaupt möglich (siehe Abschnitt 3.3). Die beiden untersuchten Raman-Linien sind nahezu vollständig polarisiert, behalten also die Polarisation der Anregungsstrahlung weitgehend bei. Die Frage der Polarisation der Raman-Emission wird weiter unten im Rahmen einer Simulation der beobachteten Spektren wieder aufgenommen.

Das dritte Strukturelement in Abb. 4.2 (unten) sind schräg von links oben nach rechts unten verlaufende sehr schmale Streifen hoher Intensität. Einige dieser Streifen sind am rechten Bildrand durch geneigte Pfeile hervorgehoben. Dies sind die durch Output-MDRs verstärkten Frequenzbereiche der Raman-Spektren.

Jeder Resonanz ist bei festem Brechungsindex  $m$  ein bestimmter Wert des Mie-Größenparameters  $x = \frac{\pi d}{\lambda}$  zuzuordnen. Verringert sich der Durchmesser  $d$  des Tröpf-

<sup>2</sup>In der Raman-Spektroskopie wird als Energie-Skala der Raman-shift  $\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_A} - \frac{1}{\lambda_R}$  verwendet. Dabei ist  $\lambda_A$  die Anregungswellenlänge und  $\lambda_R$  die Raman-Wellenlänge.

<sup>3</sup>Die exakt horizontal verlaufenden schmalen und hellen Streifen werden durch fehlerhafte Pixel des Detektors verursacht.

chens, so verschieben sich die absoluten Wellenlängen  $\lambda$  aller Resonanzen ebenfalls zu kleineren Werten. Dem entsprechen kleinere Werte des Raman-shifts  $\Delta\bar{\nu}$ . Deshalb verschieben sich die Positionen aller Output-Resonanzen im Raman-Spektrum zu kleineren Raman-shifts, wenn das Tröpfchen wie im Fall der Abbildung 4.2 durch Verdampfung an Größe verliert. Wenn die Annahme berechtigt ist, daß der Brechungsindex  $m$  im Bereich des Raman-Spektrums praktisch konstant ist, dann gilt für die Parameter ( $d$ ,  $\bar{\nu}$ ) zweier Punkte auf der Spur einer bestimmten Output-MDR:

$$\bar{\nu}_2 = \frac{d_1}{d_2} \bar{\nu}_1 \quad (4.1)$$

Darin ist  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  die absolute Wellenzahl.

### Sprünge der Output-MDRs bei Input-MDRs

Bei genauerer Betrachtung der Abbildung 4.2 fällt auf, daß die Spuren der Output-MDRs jeweils bei den Input-MDRs etwas zu kleineren Wellenzahlen hin abgelenkt sind. Dies ist deutlich bei den Input-MDRs der parallelen Polarisationskomponente zu erkennen, die durch die grauen Pfeile im oberen Bildteil markiert sind. Diese Resonanzen bei  $t = 50$  s und  $t = 680$  s sind in den Raman-Spektren ausschließlich durch den Knick in den Spuren der Output-MDRs zu bemerken.

Diese Knicke wurden durch eine sprunghafte Erhöhung der Temperatur des Tröpfchens im Bereich der Input-MDRs verursacht. Durch die Zunahme der Temperatur verändern sich der Dampfdruck, der Brechungsindex und die Dichte des Tröpfchens. Das Zusammenwirken dieser Veränderungen führt zu einer sprunghaften Verschiebung der Positionen der Output-MDRs. Die Kinetik des Vorgangs wird hauptsächlich durch die Dampfdruckänderung bestimmt. Dieser Effekt wurde in Abschnitt 2.4.7 anhand der Streulichtintensitäten zu genau demselben Experiment beschrieben.

Popp et al. haben MDR-Positionssprünge in den Raman-Spektren eines schnell verdampfenden optisch levitierten Tröpfchens beobachtet. Sie beschrieben den Temperaturanstieg bei Input-MDRs unter Verwendung der Mie-Theorie und einer Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex sowie des Ausdehnungskoeffizienten ([Popp et al., 1995], vgl. Abschnitt 2.4.7). Zur Ableitung des Temperatursprungs aus beobachteten MDR-Sprüngen wurde die folgende Formel entwickelt:

$$\Delta T \simeq \frac{\pi d \Delta\bar{\nu}}{\frac{dx}{dm} \frac{dm}{dT} - \pi d \beta_a \bar{\nu}} \quad (4.2)$$

Darin ist  $\Delta\bar{\nu}$  die Wellenzahldifferenz, um die die Output-MDR springt, und  $\bar{\nu}$  ist ihre (mittlere) absolute Wellenzahl. Der Nenner besteht aus der Differenz der Beiträge durch die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex und der thermischen Expansion auf den Größenparameter der Resonanz. Der Ausdehnungskoeffizient  $\beta_a$  ist dabei gegeben durch

$$\beta_a = -\frac{1}{3\rho} \frac{d\rho}{dT} . \quad (4.3)$$

Dabei ist  $\rho$  die Dichte der Flüssigkeit. Die zu der Gleichung (4.2) führende Argumentation beruht im wesentlichen auf den gleichen Gedanken wie die Abb. 2.14b. Popp et

al. haben nach dieser Gleichung Temperatursprünge bei Input-MDRs ausgewertet und Werte um 10 °C gefunden. In ihrem Experiment wurde ein Tröpfchen mit  $d = 25 \mu\text{m}$  aus Glyzerin und Wasser mit einer Laserleistung von rund  $10 \text{ kW/cm}^2$  optisch levitiert.

Eine Analyse der Gleichung (4.2) ergab, daß der berechnete Temperatursprung empfindlich von den Werten einzelner Parameter abhängt. Eine Variation des Ausdehnungskoeffizienten  $\beta_a$  um 10% veränderte das Resultat für  $\Delta T$  um einen Faktor 14. Diese Empfindlichkeit der Gleichung (4.2) kann anhand der Abbildung 2.14b begründet werden. Dort wurde für die Situation des hier vorgestellten Experiments die Abhängigkeit des Durchmessers der ersten Input-MDR von der Temperatur als schwarze Gerade dargestellt. Diese ergab sich mit dem Brechungsindex  $m(T)$ . Die Steigung dieser Geraden ist proportional zu  $dx/dT = (dx/dm)(dm/dT)$ . Außerdem wurde in Abb. 2.14b der Effekt der thermischen Dichteänderung auf den Durchmesser als gestrichelte graue Gerade abgebildet.

Nach Abb. 2.14b sind die Änderung des Durchmessers zur betrachteten Input-MDR aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex und die Durchmesseränderung durch thermische Expansion fast genau gleich große Effekte. Die Differenz dieser fast identischen Beiträge geht aber (auf den Größenparameter bezogen) gerade in den Nenner der Gleichung (4.2) ein. Das erklärt die enorme Empfindlichkeit der Gleichung gegenüber kleinen Variationen der einzelnen Parameter. Von der Anwendung der Gleichung (4.2) zur Auswertung der beobachteten Sprünge der Output-MDRs wurde deshalb abgesehen. Das Resultat wäre beliebig.

## 4.2. Bestimmung des Durchmessers aus Doppel-MDRs

Natürlich werden auch während der Input-MDRs Output-Resonanzen angeregt. Bei Parametern  $(d, \bar{\nu})$ , die sowohl einer Input- als auch einer Output-MDR entsprechen, liegen dann sogenannte Doppelresonanzen oder Doppel-MDRs vor. Diese haben wegen der zweifachen Signalverstärkung besonders hohe Raman-Intensitäten.

Die Doppel-MDRs können zur Abschätzung des Durchmessers des streuenden Tröpfchens genutzt werden. Dazu wird neben einem als konstant angenommenen Brechungsindex die zusätzliche Annahme gemacht, daß ein Paar benachbarter Input-MDRs mit der gleichen radialen Ordnung gefunden werden kann. Unter dieser zusätzlichen Annahme kann die Formel (2.36) von Chylek verwendet werden (Seite 48, [Chylek, 1990]). Diese Formel gibt den Abstand  $\Delta x$  bzw.  $\Delta d$  direkt benachbarter Input-MDRs mit der gleichen radialen Ordnung an. Wie aus Abb. 2.21 hervorgeht, hängt der Resonanzabstand nur schwach vom Brechungsindex  $m$  ab.

Der Durchmesser  $d_2$  in der Gleichung (4.1) kann geschrieben werden als

$$d_2 = d_1 - \Delta d \quad (4.4)$$

Das Minuszeichen trägt der Tatsache Rechnung, daß der Durchmesser des Tröpfchens bei der Verdampfung abnimmt. Die Gleichung (4.1) kann mit Gleichung (4.4) folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\frac{\bar{\nu}_2}{\bar{\nu}_1} (d_1 - \Delta d) - d_1 = 0 \quad (4.5)$$

Der Resonanzabstand  $\Delta d$  kann aus Gleichung (2.36) mit geringem Fehler bestimmt werden, wenn die beiden fraglichen Input-Resonanzen von gleicher radialer Ordnung

sind. Außerdem wird ein realistischer Wert für den Brechungsindex  $m$  benötigt. Im Fall der hier untersuchten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen liegt der Brechungsindex konzentrations- und temperaturabhängig parametrisiert vor (siehe Abb. 6.14, S. 137).

In der Abbildung 4.2 wurden zwei Doppelresonanzen mit weißen Kreisen markiert. Sie liegen auf der Spur von ein und derselben deutlich erkennbaren Output-MDR (dicker Pfeil am rechten Bildrand). Zum anderen liegen die markierten Doppel-MDRs auf zwei Input-MDRs mit sehr ähnlichen Breiten und Intensitäten. Diese Ähnlichkeit läßt vermuten, daß die beiden Input-MDRs die gleiche radiale Ordnung haben. Die Simulation der Streuintensitäten bestätigte diese Vermutung (vgl. Abb. 2.13, Seite 38). Somit kann die Gleichung (4.5) angewendet werden.

Bei der gegebenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration von 53 wt% und Raumtemperatur beträgt der Brechungsindex etwa  $m = 1.400$  (Abb. 6.14). Mit Gleichung (2.36) erhält man einen Resonanzabstand von  $\Delta d = 0.1296 \mu\text{m}$ . Damit ist die letzte Unbekannte in Gleichung (4.5) der Durchmesser  $d_1$ , den das Tröpfchen beim Auftreten der ersten starken Input-MDR in Abb. 4.2 hatte. Mit den absoluten Wellenzahlen  $\bar{\nu}_1$  und  $\bar{\nu}_2$  der beiden ausgewählten Doppel-MDRs erhält man letztlich  $d_1 = 52.63 \mu\text{m}$ . Mit der Methode des "Streifenzählens" im elastischen Streubild wurde der Wert  $d'_1 = 49.0 \mu\text{m}$  gewonnen. Angesichts der vereinfachenden Annahmen, die beiden Methoden zugrunde liegen, ist die Übereinstimmung gut.

### 4.3. Raman-Streuung aus sphärischen Partikeln: Beschreibungsansätze

Die vollständige formale Beschreibung der Raman-Streuung von Molekülen in einem sphärischen Partikel, das von einer ebenen Welle beleuchtet wird, ist recht umfangreich und sprengt den Rahmen der vorliegenden Arbeit. Einige Grundgedanken sollen aber der Vollständigkeit halber erläutert werden. Drei verschiedene Ansätze werden beschrieben. Allen drei Modellen ist gemein, daß sie das nach der Mie-Theorie berechnete elektrische Feld im Innern des Streuers als Anregungsstärke für die Raman-Streuung verwenden.

#### 4.3.1. Klassische Dipol-Verteilung

Der vollständigste und "richtigste" dieser drei Ansätze ist das zuerst von Chew, McNulty und Kerker formulierte klassische Dipol-Modell ([Chew et al., 1976]). In diesem Modell werden die Felder der Raman-Streustrahlung durch einzelne im Streuvolumen verteilte klassische Dipole beschrieben<sup>4</sup>. Die Dipole führen Schwingungen der Frequenz  $\omega_R$  aus, die vom Feld der elastischen Streuung der Frequenz  $\omega_0$  "induziert" werden. Die "induzierten" Dipolmomente werden als Produkte einer effektiven Polarisierbarkeit  $\alpha(\omega_0, \omega_R)$  und der lokalen Feldstärken des Mie-Feldes berechnet. Das externe Raman-Streufeld wird als Superposition der Beiträge vieler über das Volumen des Streuers verteilter Dipole berechnet, wobei die Randbedingungen an der Partikeloberfläche berücksichtigt werden. Die Einzelbeiträge werden dazu in Vektorkugelfunktionen entwickelt.

<sup>4</sup>Das Modell konzentriert sich auf die korrekte Beschreibung der Ausbreitung der Felder, nicht ihrer Entstehung.

Das Dipol-Modell nach Chew et al. wurde seit seiner ersten Formulierung mehrfach weiterentwickelt (siehe z.B. [Schweiger, 1991]). Insbesondere der Arbeitskreis von Prof. W. Kiefer in Würzburg hat das Modell vielfältig genutzt und an experimentell beobachtete Raman-Spektren sphärischer Partikel angepaßt, um Größen- und Brechungsindexverläufe zu bestimmen ([Schaschek, 1992], [Hartmann et al., 1995], [Hartmann et al., 1997], [Popp et al., 1998]). Hartmann et al. geben die über den gesamten Raumwinkel integrierte und zeitlich gemittelte Raman-Strahlungsleistung an ([Hartmann et al., 1995]):

$$P^i(\omega_0, \omega) = \frac{c^3}{8\pi m^4 \omega^2} \sum_{l,n} \left\{ |c_l(\omega)|^2 |a_E^i(l, n)|^2 + |m|^2 |d_l(\omega)|^2 |a_M^i(l, n)|^2 \right\} \quad (4.6)$$

Darin ist  $m$  wieder der komplexe Brechungsindex und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Die Koeffizienten  $c_l$  und  $d_l$  sind die Mie-Koeffizienten für das interne elastische Streufeld (Gln. (2.17) und (2.18), Seite 18), hier allerdings für den der Raman-Frequenz  $\omega$  entsprechenden Größenparameter berechnet. Die Größen  $|a_{E,M}^i(l, n)|^2$  werden durch Volumenintegration aus Koeffizienten  $|a_{E,M}(l, n, \vec{r})|^2$  bestimmt, welche die Beiträge eines Dipols am Ort  $\vec{r}$  wiedergeben. Diese Koeffizienten enthalten sphärische Bessel- und Vektorkugelfunktionen ([Schaschek, 1992], [Chew et al., 1976]). Die Volumenintegration kann analytisch ausgeführt werden ([Hartmann et al., 1997]).

Die hier wichtigste Eigenschaft der durch Gleichung (4.6) beschriebenen Raman-Streuung ist die Tatsache, daß darin die Mie-Koeffizienten  $c_l$  und  $d_l$  des internen Feldes auftreten. Demnach ergeben sich im Rahmen dieses Modells genau bei den Raman-Frequenzen  $\omega$  Output-MDRs, denen nach der Mie-Theorie resonante Größenparameter  $x = \frac{\pi d}{\lambda} = \frac{\omega d}{2c}$  entsprechen. Dieses wichtige Ergebnis eröffnet mehrere Möglichkeiten zur vereinfachten Beschreibung der Raman-Streuung sphärischer Partikel. Ein Beispiel dafür ist der im nächsten Abschnitt beschriebene Ansatz.

#### 4.3.2. Integrierte interne Mie-Intensität und Raman-Spektrum makroskopischer Proben

Thurn und Kiefer waren die Ersten, die Output-MDRs in Raman-Spektren sphärischer Flüssigkeitströpfchen experimentell nachgewiesen haben ([Thurn und Kiefer, 1984], [Thurn und Kiefer, 1985]). Zur vereinfachten Beschreibung ihrer experimentellen Befunde machten sie den folgenden Ansatz. Das Raman-Signal  $I_R(\lambda)$  bei einer bestimmten Raman-Wellenlänge  $\lambda$  wurde berechnet als das Produkt aus der entsprechenden Raman-Intensität  $I_R^0(\lambda)$  einer makroskopischen Probe mit der gleichen chemischen Zusammensetzung wie das untersuchte Tröpfchen und der nach der Mie-Theorie zu erwartenden über das Tröpfchenvolumen integrierten Intensität  $I_{M,total}(\lambda)$  ([Thurn und Kiefer, 1985]):

$$I_R(\lambda) = I_R^0(\lambda) \cdot I_{M,total}(\lambda) \quad (4.7)$$

Dieser Ansatz verbindet die experimentell bestimmte substanzspezifische Raman-Streuintensität mit der durch die Mie-Theorie erfaßten sphärischen Kavität, die das Tröpfchen für das Raman-Licht darstellt. Um der experimentellen Situation möglichst nahe zu kommen, falteten Thurn und Kiefer die bulk-Intensitäten  $I_R^0(\lambda)$  zusätzlich mit einer Funktion, die den Eintrittsspalt des Spektrometers beschreibt. Die über das Tröpfchenvolumen integrierte Intensität  $I_{M,total}(\lambda)$  in Gleichung (4.7) ist durch die Gleichung



gen (2.31), (2.30a) und (2.30b) gegeben (Seiten 31 und 29). Zu ihrer Berechnung kann das Programm S5 von Barber und Hill verwendet werden ([Barber und Hill, 1990]).

Der Beschreibungsansatz von Thurn und Kiefer (Gl. (4.7)) ist damit viel einfacher zugänglich als das oben beschriebene komplexe Dipol-Modell. Er unterschlägt allerdings die Tatsache, daß die Randbedingungen für die im Tröpfchen erzeugte Raman-Streuung nicht mit denen identisch sind, die bei der Berechnung der Streukoeffizienten  $c_n$  und  $d_n$  verwendet wurden ([Schweiger, 1991]). Außerdem kann dieser Ansatz weder Input-MDRs noch die Winkelverteilung des inelastischen Streulichtes erfassen. Die von Thurn und Kiefer erzielte sehr gute Übereinstimmung zwischen einem an einem Tröpfchen gemessenen Raman-Spektrum und Berechnungen gemäß Gleichung (4.7) schafft jedoch Vertrauen in diese Methode zur einfachen Beschreibung von Output-MDRs. Sie wird im Abschnitt 4.4 der vorliegenden Arbeit erweitert und zur Simulation gemessener Raman-Spektren eingesetzt.

### Eine Variante: Absorptionseffizienz statt interner Intensität

Ausgehend vom Ansatz von Schweiger ([Schweiger, 1991]) haben Aardahl et al. eine noch einfachere Variante der Gleichung (4.7) entwickelt. Diese Autoren verwenden die Effizienz der Absorption  $Q_{abs}$  anstelle der internen Intensität  $I_{M,total}$ . Für das Raman-Signal  $W_i$  der Substanz  $i$  geben sie an ([Aardahl et al., 1996])

$$W_i = I_0 C_i V N_A \varkappa_i(\lambda_0, \lambda) \frac{3}{8} \frac{Q_{abs}}{x \operatorname{Re}\{m\} \operatorname{Im}\{m\}} \quad (4.8)$$

Darin ist  $I_0$  die einfallende Intensität,  $C_i$  die Konzentration der Substanz  $i$ ,  $V$  das Kugelvolumen und  $N_A$  die Avogadro-Zahl. Somit gibt das Produkt  $C_i V N_A$  die Anzahl der streuenden Moleküle wieder. Die Größe  $\varkappa_i(\lambda_0, \lambda)$  wird von Aardahl et al. nicht näher benannt, ihr entspricht eine molekulare Streueffizienz. Weiter treten in Gleichung (4.8) der Mie-Größenparameter  $x = x(\lambda)$  und die Effizienz der Absorption  $Q_{abs}$  auf. Die Absorptionseffizienz  $Q_{abs}$  läßt sich als einfache Summe über die Koeffizienten  $a_n$  und  $b_n$  des externen Mie-Streufeldes berechnen (siehe Gln. (2.22), (2.23) und (2.24), Seite 19):

$$Q_{abs} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [\operatorname{Re}\{a_n + b_n\} - a_n a_n^* - b_n b_n^*] \quad (4.9)$$

Die Gleichung (4.8) besteht also ebenso wie Gleichung (4.7) aus einem substanzspezifischen Term, der die Raman-Streuung berücksichtigt, und einem Mie-Term, der das Verhalten des sphärischen Tröpfchens als optische Kavität berücksichtigt.

#### 4.3.3. Mie-Feld als Quellstärke der Raman-Streuung und geometrische Optik

Velesco und Schweiger haben einen interessanten Beschreibungsansatz für die Winkelverteilung des inelastisch gestreuten Lichtes formuliert ([Velesco und Schweiger, 1999]). Er verbindet Mie-Theorie und geometrische Optik und nutzt die Tatsache, daß das Problem wegen der Kugelsymmetrie in einer äquatorialen Schnittebene beschrieben werden

kann. Mathematisch läßt sich in diesem Modell die unter dem Winkel  $\theta$  inelastisch abgestrahlte Leistung  $P_{ji}(\theta)$  folgendermaßen fassen <sup>5</sup>:

$$P_{ji}(\theta) = \iint_A \left\{ \left| \left[ \tilde{J}(\vec{r}', \theta) \cdot \hat{C}(\vec{r}') \cdot \vec{E}(\vec{r}') \right]_{ji} \right|^2 \right\} dA \quad (4.10)$$

Darin ist  $\vec{E}(\vec{r}')$  die anregende Feldstärke,  $\hat{C}(\vec{r}')$  ein Konversionstensor, der hier identisch Eins gesetzt wird,  $A$  ist die Kugelquerschnittsfläche und  $\theta$  der Winkel, unter dem das inelastische Streulicht beobachtet wird. Die Matrix  $\tilde{J}(\vec{r}', \theta)$  der inelastischen Streueffizienz gibt an, welcher Anteil der vom Punkt  $\vec{r}'$  ausgehenden Intensität unter dem Winkel  $\theta$  aus dem sphärischen Streupartikel austritt. Die Indizes  $j$  und  $i$  bezeichnen die Polarisationsrichtungen der einfallenden und der emittierten Strahlung.

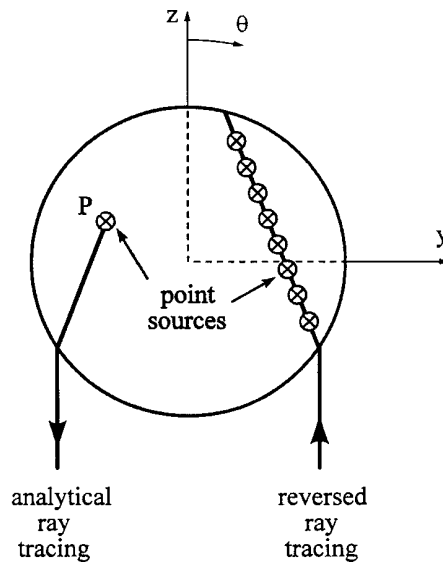


Abbildung 4.3: Zur Unterscheidung von analytischem (links) und inversem Raytracing (rechts). Abb. aus [Velesco und Schweiger, 1999]. Erläuterungen im Text.

Die anregende Feldstärke  $\vec{E}(\vec{r}')$  kann mit der Mie-Theorie berechnet werden (vgl. Abb. 2.4a, Seite 24) und liegt dann in Matrixform vor. Die Bestimmung der Streueffizienzmatrix  $\tilde{J}(\vec{r}', \theta)$  erfolgt mit Hilfe des Raytracings gemäß der geometrischen Optik (vgl. Abb. 2.4b und c). Dadurch wird die richtige Beschreibung von Output-MDRs prinzipiell verhindert. Für Grundlagen des Raytracings (Snelliussches Brechungsgesetz, Fresnel-Koeffizienten) sei auf den Abschnitt 2.3 dieser Arbeit und auf [Chowdhury et al., 1992] verwiesen. Die Frage, von welchen Punkten in einer Schnittebene durch das Streuvolumen Strahlen ausgehen, die unter dem Winkel  $\theta$  austreten, läßt sich auf zwei verschiedene Arten beantworten. Die Abbildung 4.3 stellt die beiden Methoden einander gegenüber.

<sup>5</sup>In der Arbeit von Velesco und Schweiger ist das Integral als Volumenintegral geschrieben. Die weitere Beschreibung beschränkt sich dann aber auf eine äquatoriale Ebene. Deshalb wird das Integral hier als Flächenintegral angegeben.

Beim sogenannten analytischen Raytracing werden für jeden Punkt in der Streuebene die Strahlen gesucht, die unter dem Winkel  $\theta$  austreten. Das ist recht mühsam. In der Abbildung 4.3 ist links nur der direkt austretende Strahl dargestellt, weitere von P ausgehende Strahlen verlassen die Kugel nach einer oder mehreren internen Reflexionen ebenfalls unter dem Winkel  $\theta$ . Sehr viel effizienter ist das inverse Raytracing, das sich zunutze macht, daß optische Wege umkehrbar sind. Anstatt also von jedem Punkt in der Streuebene die richtigen Strahlen zu suchen, wird analysiert, welche Punkte von Strahlen berührt werden, die unter dem Winkel  $\theta$  in das Streuvolumen eintreten. Dies ist im rechten Teil der Abbildung 4.3 dargestellt.

Zur Bestimmung der Effizienzmatrix  $\tilde{J}(\vec{r}, \theta)$  der inelastischen Streuung wird dann folgendermaßen vorgegangen. Ein Bündel parallel einfallender Strahlen wird über einige interne Reflexionen verfolgt (vgl. Abb. 2.4c). Alle Strahlen werden entsprechend ihrer Fresnel-Koeffizienten und ihrer Phasenlagen gewichtet. Dabei wird zusätzlich die Abstrahlcharakteristik des klassischen Dipols berücksichtigt. Das Ergebnis wird auf eine quadratische Matrix abgebildet. Jedes Matrixelement symbolisiert einen Rasterpunkt der Schnittebene durch den sphärischen Streuer. Der Wert eines Matrixelements entspricht der Summe der Beiträge aller Strahlen, die den entsprechenden Rasterpunkt tangieren. Der Wert gibt also an, wie stark dieser Punkt von einem Detektor unter dem Winkel  $\theta$  zu sehen ist. Die so gebildeten Effizienz-Matrizen sind den Matrizen der internen Feldverteilung strukturell sehr ähnlich (vgl. Abb. 2.4, Seite 24, und Fig. 5 in [Velesco und Schweiger, 1999]).

Zur Auswertung des Integrals in Gleichung 4.10 wird die so ermittelte Effizienzmatrix  $\tilde{J}(\vec{r}, \theta)$  mit der Matrix der Anregungsfeldstärken multipliziert. Für jeden Winkel  $\theta$  werden die beiden Matrizen einfach um diesen Winkel gegeneinander gedreht. Die eingesetzte Grafik in der Abbildung 4.4 zeigt so berechnete Raman-Streuintensitäten als Funktion des Winkels  $\theta$  als durchgezogene Linien mit Symbolen. Der Größenparameter der Anregung war  $x = 30$ , der Größenparameter der Raman-Emission  $x = 27$ , und der Brechungsindex  $m = 1.333$ . Zehn interne Reflexionen wurden berücksichtigt. Die obere Kurve gibt die vertikale (senkrechte) und die untere die horizontale (parallele) Polarisationsrichtung wieder. In beiden Fällen ist die Streuung in Rückwärtsrichtung ( $\theta = 180^\circ$ ) am stärksten und unter  $90^\circ$  am schwächsten.

Diese Resultate werden durch das klassische Dipol-Modell qualitativ bestätigt (gestrichelte Kurven in der in Abb. 4.4 eingesetzten Grafik). Der Bevorzugung der Rückstreuung entspricht eine maximale Überlappung der "Anregungs-" und der "Abfragematrix" bei  $\theta = 180^\circ$ . Im Kontrast zur Mie-Streuung (Abb. 2.3, Seite 22) fällt auf, daß die Winkelverteilung der Raman-Streuung praktisch nicht strukturiert ist. Eine geringere Strukturierung der Winkelverteilung ist auch zu erwarten, da der Raman-Effekt ein inkohärenter Streuprozess ist und daher die zur Winkelstruktur der Mie-Streuung führenden Interferenzen weitgehend unterdrückt werden sollten. Theoretisch besteht aber auch die Möglichkeit, daß eventuell vorhandene Strukturen nicht erfaßt wurden, weil die Winkelschrittweite der Berechnungen zu groß war (s. u.).

Velesco und Schweiger schreiben, daß unter  $\theta = 180^\circ$  die Effizienzmatrix  $\tilde{J}(\vec{r}, \theta)$  der inelastischen Streuung gleich der Matrix der internen Mie-Feldstärken ist. Das impliziert nach dem Gedanken der Umkehrung der Lichtwege, daß die Raman-Strahlung als ebene Welle austreten soll, denn die Matrix der internen Mie-Feldstärken wird unter Annahme einer einfallenden ebenen Welle berechnet. Obwohl die Behauptung verwundert, die inkohärente Raman-Streuung einzelner Moleküle im Streuvolumen führe in

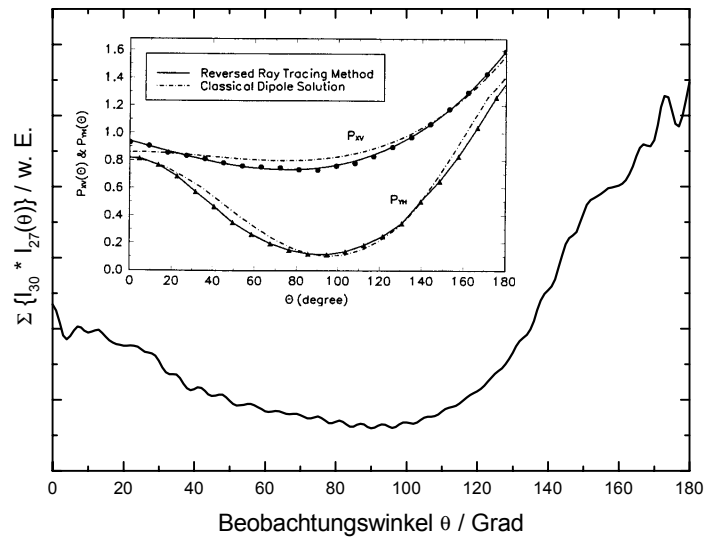


Abbildung 4.4: Simulation zur Richtungsabhängigkeit der Raman-Emission aus sphärischen Streuern: Über eine äquatoriale Schnittebene summierte Produkte der internen Feldstärken  $I_{30} = I(x = 30)$  und  $I_{27} = I(x = 27)$  für den Brechungsindex  $m = 1.333$  als Funktion des Winkels  $\theta$  zwischen den beiden Matrizen.

*Einsatz:* Berechnungen für die gleichen Parameterwerte nach dem inversen Raytracing (durchgezogene Kurven und Symbole) und nach dem klassischen Dipol-Modell (gestrichelte Kurven) für die beiden Polarisationsrichtungen. Abb. aus [Vescio und Schweiger, 1999]. Erläuterungen im Text.

der Summe zu einer ebenen Welle, wurde folgender Versuch unternommen: Die Effizienzmatrix  $\tilde{J}(\vec{r}, \theta)$  wurde durch die Matrix der internen Mie-Feldstärken zu  $x = 27$ ,  $m = 1.333$  und senkrechter Polarisation ersetzt. Diese wurde als "Abfragematrix" mit der Matrix der internen Mie-Feldstärken zu  $x = 30$  und  $m = 1.333$  ("Anregungsmatrix") multipliziert und über alle Elemente summiert. Dieser Vorgang wurde für Verdrehungen  $\theta$  der Matrizen gegeneinander (Schrittweite  $1^\circ$ ) wiederholt.

Das Ergebnis ist im großen Bild der Abbildung 4.4 wiedergegeben. Es enthält alle wesentlichen Merkmale der Berechnungen nach dem inversen Raytracing bzw. nach dem klassischen Dipol-Modell. Wie zu erwarten (s. o.) ist die Raman-Streuung in Rückwärtsrichtung am stärksten. Selbst bei der unrealistischen Annahme einer ebenen Raman-Streuwellen, also fester Phasenbeziehungen der einzelnen Streuzentren, ist die Winkelverteilung kaum strukturiert. Auch bei einer zehnmal höheren Winkeldichte (Inkrement  $0.1^\circ$ ) treten keine zusätzlichen Strukturen auf. Die hier vorgestellte einfache Methodik zur Simulation beschreibt also die Richtungsabhängigkeit der Raman-Emission recht gut.

Die Verwendung einer nach Art der Abbildung 2.4c (Seite 24) mittels Raytracing unter Berücksichtigung der Fresnel-Faktoren aller Strahlen berechneten "Abfragematrix" ergab eine Winkelverteilung der Raman-Streuung, die qualitativ gut mit der in Abb. 4.4 gezeigten Verteilung übereinstimmte.

## 4.4. Simulation gemessener Raman-Spektren

In der Abbildung 4.2 wurden experimentell beobachtete Raman-Spektren eines langsam verdampfenden Lösungströpfchens gezeigt. Die Spektren enthalten sowohl Output- als auch Input-MDRs. Der Beschreibungsansatz für Output-MDRs von Thurn und Kiefer wurde verwendet, um die gemessenen Raman-Spektren zu simulieren (Abschnitt 4.3.2, Gl. (4.7), [Thurn und Kiefer, 1985]). Dabei wurden zwei Ergänzungen in das Modell eingeführt. Durch die Erweiterungen kann das Auftreten von Input-MDRs sowie der Einfluß der Polarisation der Anregungsstrahlung qualitativ richtig berücksichtigt werden. Bei der Entwicklung der Simulationstechnik lag der Schwerpunkt auf einer möglichst einfachen Erfassung der wesentlichen Strukturelemente Raman-Linien, Input- und Output-Resonanzen.

Der Bereich der Tröpfchendurchmesser, der dem in Abbildung 4.2 dargestellten Zeitabschnitt entspricht, wurde aus dem gleichzeitig beobachteten elastisch gestreuten Licht und aus den Raman-Spektren abgeleitet (Abschnitte 2.4.7 und 4.2).

Im folgenden wird das Verfahren der Simulation erläutert. Es läßt sich formal schreiben als

$$I_R(\lambda, d) = I_R^0(\lambda) \cdot I_{M,Pol.}(\lambda_0, d, m) \cdot \{G * I_{M,Pol.}(x, m)\} . \quad (4.11)$$

Das simulierte Raman-Signal  $I_R(\lambda, d)$  eines Tröpfchens mit dem Durchmesser  $d$  bei der absoluten Wellenlänge  $\lambda$  wurde für jeden Punkt der Abbildung 4.2 aus diesen Faktoren errechnet: Die substanzspezifische Raman-Streuintensität  $I_R^0(\lambda)$  wurde von Thurn und Kiefer dem Spektrum einer makroskopischen Probe entnommen. In der beschriebenen Simulation wurde stattdessen eine Funktion aus zwei Gauß-Kurven verwendet, die an ein repräsentatives Einzelspektrum aus Abb. 4.2 angepaßt wurde. Jede Gauß-Kurve beschreibt dabei eine der beiden Raman-Linien.

Der Faktor  $I_{M,Pol.}(\lambda_0, d, m)$  wurde in die Gleichung (4.11) eingeführt, um das Auftreten von Input-Resonanzen zu erfassen. Er beschreibt die Lichtintensität im Streuer bei der Anregungswellenlänge  $\lambda_0$ . Dieser Faktor ist im Ansatz von Thurn und Kiefer (Gl. (4.7)) nicht enthalten. Wie im Kapitel 2 über die Mie-Streuung ausführlich erläutert wurde, hängt die Gesamtintensität im Tröpfchen von der Wellenlänge (hier  $\lambda_0$ ), dem Durchmesser  $d$  und dem komplexen Brechungsindex  $m$  ab.

Die Gesamtintensität im Streuer kann abhängig von den genannten Parametern nach den Gleichungen (2.31) und (2.30b) berechnet werden (Seiten 31 und 29). Das Ergebnis hängt dann aber nicht mehr von der Polarisation der Anregungsstrahlung ab. Im Experiment war das Anregungslicht senkrecht zur Streuebene der Raman-Detektion polarisiert. Die beiden beobachteten Raman-Linien werden durch die totalsymmetrischen Streckschwingungen der Ionen  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  hervorgerufen. Diese Linien sind weitgehend genau so polarisiert wie das Licht, das die entsprechenden Übergänge anregt. In diesem Spezialfall ist es daher sinnvoll, die Polarisation des Anregungslichtes in der Simulation zu berücksichtigen.

Deshalb wurde die Intensität im Tröpfchen bei der Input-Wellenlänge  $\lambda_0$  nicht nach den Gleichungen (2.31) und (2.30b) berechnet. Im Abschnitt 2.4.4 wurde gezeigt, daß die Intensität des Lichtes einer bestimmten Polarisation im Streuer in guter Näherung durch die Intensitätsverteilung in einer äquatorialen Schnittebene beschrieben werden kann (vgl. Abb. 2.9, Seite 32). Die Intensitätsverteilung wird dabei unter Berücksichtigung der Polarisation durch das Programm S7 von Barber und Hill berechnet

([Barber und Hill, 1990]). Für den Faktor  $I_{M,Pol.}(\lambda_0, d, m)$  in Gl. (4.11) wurde der Mittelwert der entsprechenden internen Intensitätsverteilung eingesetzt. Das Einbeziehen der Polarisation stellt die zweite Ergänzung des Ansatzes von Thurn und Kiefer dar. Mit diesen beiden Erweiterungen kann das Modell Input-MDRs der richtigen Polarisation beschreiben.

Um die Output-Resonanzen zu erfassen, haben Thurn und Kiefer die Gesamtintensität im Tröpfchen bei jeder im Spektrum enthaltenen Wellenlänge  $\lambda$  nach den Gleichungen (2.31) und (2.30b) bestimmt ([Thurn und Kiefer, 1985]). Wegen der nahezu vollständigen Polarisationserhaltung der beobachteten Raman-Übergänge sollte im vorliegenden Fall die senkrechte Polarisation des anregenden Lichtes wie bei den Input-MDRs berücksichtigt werden. Ein solches Verfahren benötigt aber sehr viel Rechenzeit, wenn man es für jeden Tröpfchendurchmesser  $d$  und jede Wellenlänge  $\lambda$  einzeln ausführt.

Der Rechenaufwand kann jedoch stark reduziert werden. Da das Tröpfchen im Experiment langsam verdampfte, änderte sich sein Durchmesser nur wenig. Dadurch ist auch das Intervall von Größenparametern  $x$ , die insgesamt im Experiment bei allen Kombinationen von Durchmesser und Wellenlänge auftraten, relativ klein:

$$x \in \left[ \frac{\pi d_{\min}}{\lambda_{\max}}, \frac{\pi d_{\max}}{\lambda_{\min}} \right] \quad (4.12)$$

Es genügt, einmal die Intensitäten der senkrechten Polarisation in der äquatorialen Schmittebene für Größenparameter des Intervalls in Gleichung (4.12) zu berechnen. Man erhält dann eine Tabelle der Werte  $I_{M,Pol.}(x, m)$  (siehe Gl. (4.11)). Die Schrittweite  $\Delta x$  wurde entsprechend der Auflösung der experimentellen Raman-Spektren gewählt. Das Berechnungsverfahren war das gleiche wie bei den Input-MDRs. Während der Simulation wurde dann für jedes Wertepaar  $(d, \lambda)$  der entsprechende Größenparameter  $x$  bestimmt. Die Intensität des senkrecht polarisierten Lichtes bei diesem Größenparameter wurde aus der Tabelle der Werte  $I_{M,Pol.}(x, m)$  durch Interpolation gewonnen. Dieses Vorgehen reduzierte den Rechenaufwand um etwa 98%.

Die simulierten Output-MDRs sind teilweise so schmalbandig, daß ihre Breite geringer ist als die spektrale Auflösung eines realen Spektrometers. Thurn und Kiefer haben deshalb die bei den Wellenlängen  $\lambda$  des Raman-Spektrums bestimmten Gesamtintensitäten im Tröpfchen (hier:  $I_{M,Pol.}(x, m)$ ) mit einer Gauß-Funktion gefaltet, die die Transmission durch das Spektrometer beschreibt. Eine solche normierte Gauß-Funktion wurde auch in die hier beschriebene Simulation integriert. Sie ist in der Gleichung (4.11) mit  $G$  bezeichnet. Die Breite der Gauß-Kurve wurde nach optischem Vergleich des Faltungsergebnisses  $G * I_{M,Pol.}(x, m)$  mit Output-MDRs in beobachteten Raman-Spektren bemessen (FWHM  $\approx 1.5 \text{ cm}^{-1}$ ).

Für die Anregungswellenlänge  $\lambda_0 = 514.5 \text{ nm}$  wurde der Brechungsindex  $m = 1.400$  eingesetzt. Dieser Wert ist bei der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration des Tröpfchens im Experiment von 53 wt% und Raumtemperatur zu erwarten (Abschnitt 6.7). Der gleiche Brechungsindex wurde ebenso für Raman-Wellenlängen  $\lambda$  verwendet, da der dort erwartete Wert  $m' = 1.399$  kaum von  $m = 1.400$  abweicht. Die geringfügige Dispersion innerhalb des Spektrums wurde wegen der geringen Breite des Spektralbereichs vernachlässigt. Ebenso wurde die minimale Veränderung des Brechungsindex durch Konzentrationszunahme während der Verdampfung unberücksichtigt gelassen.

Im Experiment verdampfte das Lösungströpfchen langsam. Sein zeitabhängiger Durchmesser ist zunächst aus der Anzahl der Intensitätsmaxima in der Winkelver-

teilung des elastisch gestreuten Lichtes (Mie-Streuung) nur näherungsweise bekannt ( $d' = 49.0 \mu\text{m}$ ). Durch Auswertung von Doppelresonanzen in den Raman-Spektren der Abb. 4.2 konnte für die erste Input-MDR der genauere Wert  $d_1 = 52.63 \mu\text{m}$  ermittelt werden (Abschnitt 4.2). Ein Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Streuintensitäten mit Rechnungen nach der Mie-Theorie ergab, daß der ersten Input-MDR in Abb. 4.2 ein Durchmesser von  $52.95 \mu\text{m}$  zuzuordnen ist (Abb. 2.13, Seite 38). Damit ist der Durchmesserbereich ausreichend eingegrenzt, um mit der Simulation der beobachteten Raman-Spektren aus Abb. 4.2 durch Auswertung der Gleichung (4.11) für die Wellenlängen  $\lambda$  der Spektren und für verschiedene Durchmesser  $d$  beginnen zu können.

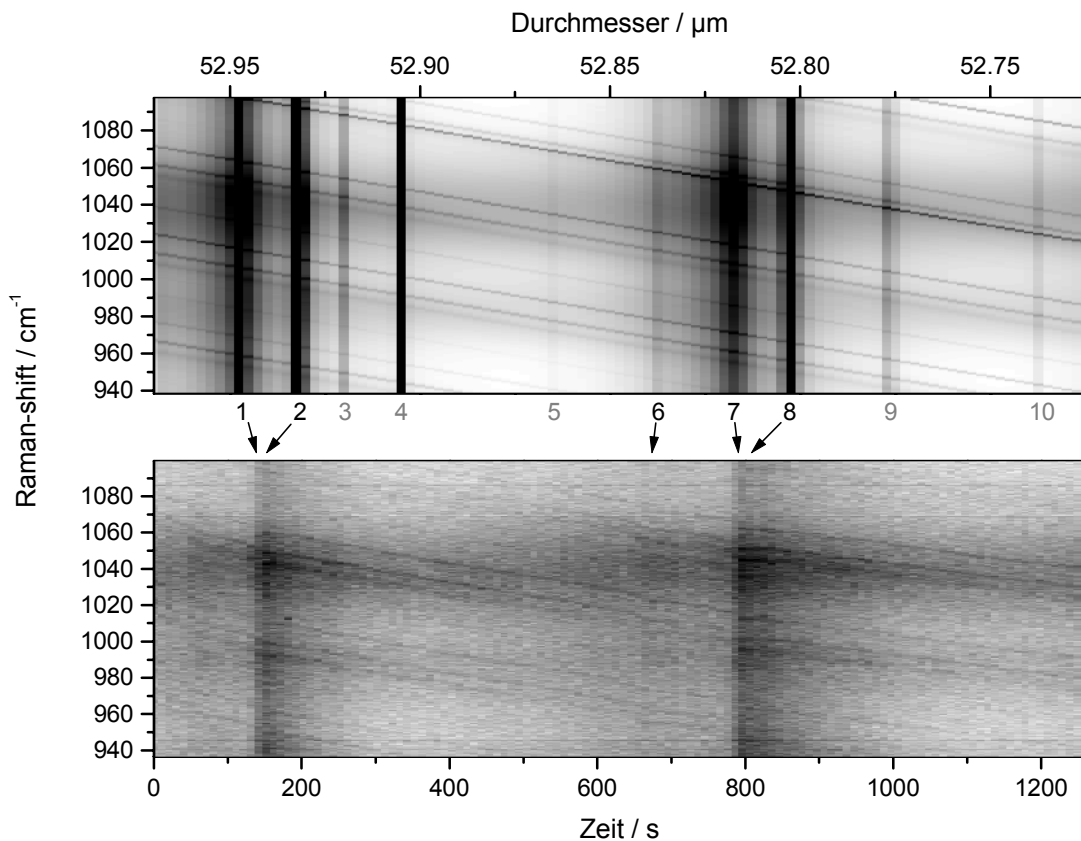


Abbildung 4.5: *Simulation (oben) experimentell beobachteter Raman-Spektren (unten) mit Input- und Output-MDRs. Lineare Grauwertskalen von weiß nach schwarz für die Raman-Intensität. Oben: Simulation nach Gl. (4.11) mit:  $m = 1.400$ , Durchmesserinkrement  $-2.5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$ , senkrechte Polarisation. Unten: Raman-Spektren eines langsam verdampfenden  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungströpfchens. Erläuterungen siehe Abb. 4.2. Zahlen und Pfeile zwischen den Teilbildern markieren Input-MDRs. Erläuterungen im Text.*

In der Abbildung 4.5 ist das Ergebnis der Simulation im oberen Teilbild dargestellt. Zum direkten Vergleich sind die experimentell bestimmten Spektren aus Abbildung 4.2 im unteren Teilbild erneut abgebildet. Man erkennt in beiden Teilbildern die zwei horizontalen Balken um  $1040 \text{ cm}^{-1}$  und um  $985 \text{ cm}^{-1}$ . Dies sind die unveränderlichen Positionen der breiten Raman-Linien. Schräg von links oben nach rechts unten verlaufen

in der Simulation wie im Experiment die Spuren der Output-MDRs. In der Simulation verlaufen diese Spuren exakt linear, da der Durchmesser des Tröpfchens linear variiert wurde. Im Experiment hingegen macht sich die abnehmende Verdampfungsgeschwindigkeit durch die abnehmende Neigung der Spuren der Output-Resonanzen bemerkbar.

Die Output-MDRs treten in Dreiergruppen auf, wobei die mittlere Resonanz zu kleineren Raman-shifts verschoben ist. Diese Struktur wird von der Simulation eindeutig richtig wiedergegeben. Auch die Positionen stimmen recht gut überein. Werden die Output-MDRs –wie ursprünglich von Thurn und Kiefer vorgeschlagen– aus der internen Gesamtintensität ohne Berücksichtigung der Polarisation berechnet, so tritt in jeder Gruppe mindestens eine weitere Output-Resonanz auf. Diese zusätzlichen Output-MDRs sind in den experimentellen Daten nicht enthalten. Dies ist ein starker Beweis dafür, daß die Raman-Emission im Experiment tatsächlich weitgehend senkrecht polarisiert war.

Die senkrechten dunklen Streifen in der Abbildung 4.5 markieren Input-MDRs. In der Simulation treten scheinbar deutlich mehr Input-Resonanzen auf als im Experiment. Die wahrscheinlichen Ursachen für diese Differenz werden im folgenden diskutiert. Dabei wird die Nummerierung der Input-MDRs der Simulation verwendet, die zwischen den beiden Teilbildern der Abb. 4.5 angegeben ist.

Die beiden in den beobachteten Spektren auftretenden Input-MDRs wurden höchstwahrscheinlich durch jeweils zwei Resonanzen hervorgerufen. Durch die erhöhte Energiedeposition im Tröpfchen bei Input-MDRs wurde kurzfristig die Temperatur erhöht und in Folge dessen die Verdampfung beschleunigt. Dieser Effekt wurde in Abschnitt 2.4.7 näher diskutiert. Dort wurden bereits die Daten der Mie-Streuung gezeigt und mit berechneten verglichen (Abb. 2.13). MDRs beider Polarisationen können einen Temperaturanstieg im Tröpfchen verursachen.

Die erste experimentell beobachtete Input-MDR besteht aus den Resonanzen 1 (TM 338/18) und 2 (TE 334/19) der Simulation. Die MDR TM 338/18 der parallelen Polarisationsrichtung führt auch in der senkrechten Polarisation zu einer starken Erhöhung der Streuintensität (Abb. 2.10, Seite 33). Durch den Heizeffekt verdampfte das Tröpfchen kurzzeitig so schnell, daß die MDR TE 334/19 der senkrechten Polarisation mit durchlaufen und nicht getrennt aufgelöst wurde. Das gleiche Muster wiederholt sich bei der zweiten experimentell beobachteten Input-MDR. Sie setzt sich aus den Resonanzen 7 (TM 337/18) und 8 (TE 333/19) zusammen.

Im Abschnitt 4.1 wurde bereits auf die Knicke in den Spuren der Output-MDRs bei  $t = 50$  s und  $t = 680$  s hingewiesen. Sie sind in der Abb. 4.2 durch graue Pfeile im oberen Teilbild markiert. Diese Knicke wurden durch Input-MDRs der parallelen Polarisation verursacht. Diese MDRs führten zwar kurzfristig zu einer beschleunigten Verdampfung, erhöhten aber die Intensität der Raman-Spektren nicht nennenswert, weil das Anregungslicht bezüglich der Raman-Detektion senkrecht polarisiert ist und die beiden Raman-Übergänge diese Polarisation erhalten. In der Simulation tritt bei  $d = 53.838 \mu\text{m}$  eine leichte Erhöhung der Raman-Intensität auf (Nr. 6 in Abb. 4.5). Diese wird durch die parallel polarisierte MDR TM 333/19 verursacht, welche auch in der senkrechten Polarisation zu etwas verstärkter Streuung führt. Diese Resonanz verursachte den Knick der Spuren der Output-MDRs bei  $t = 680$  s. Die Resonanz zum Knick bei  $t = 50$  s liegt gerade außerhalb des simulierten Durchmesserbereichs.

Die simulierten Input-MDRs 3, 4, 5, 9 und 10 sind in den experimentellen Daten nicht zu finden. Es sind dies die Resonanzen TM 342/17 (3), TE 338/18 (4), TE 342/17



(5), TE 337/18 (9) und TE 341/17 (10). Diese sind zwar größtenteils der senkrechten Polarisation zuzuordnen (TE), aber sie wurden wegen ihrer Schmalbandigkeit im Experiment nicht angeregt. Alle nicht beobachteten TE-Resonanzen haben Ordnungen  $l < 19$ . Unter den Bedingungen des Experiments wurden offenbar nur TE-Moden mit  $l \geq 19$  und TM-Moden mit  $l \geq 18$  angeregt und beobachtet. Der Zusammenhang von Bandbreite und experimentellem Auftreten von Mie-Resonanzen wurde bereits in den Abschnitten 2.4.5 und 2.4.6 diskutiert.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die wesentlichen Strukturelemente zeit-aufgelöst beobachteter Raman-Spektren von Tröpfchen durch das hier entwickelte Modell (Gl. (4.11)) sehr gut reproduziert werden. Die als Erweiterung des ursprünglichen Ansatzes von Thurn und Kiefer eingeführte Berücksichtigung der Input-MDRs sowie der Polarisation führt zu deutlichen Verbesserungen der Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Das Einbeziehen der Input-MDRs gibt dabei näheren Aufschluß über den Effekt der vorübergehenden Temperaturerhöhung im Tröpfchen bei MDRs und die damit einhergehende beschleunigte Verdampfung. Die sehr gute Übereinstimmung bei Anzahl, Gruppierung und Positionen der Output-MDRs beweist, daß die Erhaltung der Polarisation bei den beobachteten Raman-Übergängen auch im Tröpfchen gilt.

## 4.5. Forschungsüberblick: Raman-Spektroskopie an sphärischen Einzelpartikeln

In diesem Abschnitt wird ein kurzer Überblick über den Forschungsstand auf dem Gebiet der Raman-Spektroskopie an sphärischen Einzelpartikeln mit Durchmessern im 10  $\mu\text{m}$ -Bereich gegeben. Die folgende Aufzählung von Arbeiten anderer Gruppen ist bezüglich einzelner Aspekte der Studien und lose chronologisch geordnet. Sie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. In fast allen Arbeiten wurden flüssige Tröpfchen untersucht. Sehr häufig wurden elastische Mie-Streuung und inelastische Raman-Streuung gleichzeitig beobachtet.

Die Entwicklungsgeschichte der Raman-Spektroskopie an kleinen Tröpfchen ist vor allem in der Anfangsphase von der Beschäftigung mit MDRs in den Spektren geprägt. Das klassische Dipol-Modell für Raman- und Fluoreszenz-Emission aus sphärischen Mikropartikeln wurde bereits 1976 formuliert ([Chew et al., 1976]). Im Abschnitt 4.3.1 wurde dieses Modell beschrieben. Dort wurden auch jüngere Arbeiten anderer Gruppen zitiert, die es ausgearbeitet und erfolgreich angewendet haben.

Thurn und Kiefer beobachteten zuerst MDRs in den Raman-Spektren von optisch levitierten Glaskügelchen ([Thurn und Kiefer, 1984]) und Tröpfchen ([Thurn und Kiefer, 1985]). Preston und Lettieri machten fast zeitgleich sehr ähnliche Experimente ([Preston et al., 1985], [Lettieri und Preston, 1985]) und prognostizierten die Kombination von elektrodynamischer Levitation und Raman-Spektroskopie zur Beobachtung von Reaktionen mit der Gasphase, Verdampfungsprozessen und Phasenübergängen.

Die Verbindung dieser Techniken wurde 1988 von Fung und Tang demonstriert, die Spektren eines elektrodynamisch levitierten Salzlösungströpfchens veröffentlichten ([Fung und Tang, 1988a]). Die gleichen Autoren verfolgten kurze Zeit später Phasenübergänge in Tröpfchen aus Elektrolytlösungen per Raman-Spektroskopie ([Fung und Tang, 1988b], [Fung und Tang, 1989]).

Ein frühes Beispiel für die Verwendung zeitaufgelöster Raman-Spektroskopie zur

Beobachtung transienter Prozesse wurde in [Carls et al., 1990] beschrieben. Carls et al. untersuchten die Aufnahme von D<sub>2</sub>O-Dampf durch ein optisch levitiertes Glycerin-Tröpfchen mit einer Zeitauflösung von einer Sekunde. Die Autoren beschreiben die Komplikationen einer quantitativen Auswertung der Raman-Spektren durch Output-MDRs.

In sehr interessanter Weise nutzten Lin und Campillo die optischen Resonanzen aus ([Lin und Campillo, 1995]). Sie untersuchten ein geschichtetes Tröpfchen aus Methanol und Wasser. Diese beiden Flüssigkeiten sind zwar miteinander mischbar, aufgrund des höheren Dampfdruckes strebt Methanol jedoch stärker zur Oberfläche als Wasser. Die radiale Konzentration von Methanol nimmt deshalb von innen nach außen zu. Da bei den MDRs die Intensität des Anregungslichtes in einer dünnen Oberflächenschicht besonders hoch ist, werden hauptsächlich die Raman-Linien der Substanz an der Oberfläche durch Output-MDRs verstärkt. Lin und Campillo konnten durch Ausnutzung dieser Tatsache radiale Konzentrationsprofile bestimmen. Die gleiche Methode wurde von Kaiser, Roll und Schweiger genutzt ([Kaiser et al., 1996]). Diese Gruppe untersuchte auch die Anwendbarkeit von Algorithmen zur Beschreibung der elastischen Lichtstreuung an beschichteten Kügelchen.

Popp et al. beschrieben das Auftreten von Sprüngen der spektralen Positionen von Output-MDRs bei gleichzeitigen Input-MDRs. Als Ursache identifizierten sie kurzfristige Temperatursprünge. Dieses Phänomen und seine Beschreibung durch Popp et al. wurden in den Abschnitten 2.4.7 und 4.1 dieser Arbeit erläutert.

Die Frage der Nachweisgrenze chemischer Substanzen wurde z.B. von Fung et al. untersucht ([Fung et al., 1994]). Für Sulfat- und Nitrationen gibt diese Gruppe 2.5 Millimol pro Liter als kleinste nachgewiesene Konzentration an. Vehring hat den Einfluß nichtlinearer Effekte auf die Nachweisgrenzen analysiert ([Vehring, 1998]).

Aktuelle Untersuchungsgegenstände sind chemische Reaktionen ([Davis et al., 1998]), Verdampfungsprozesse ([Trunk et al., 1998], [Zhang und Chan, 2000]) sowie Phasenübergänge ([Musick et al., 2000b]). Überblicksartige Artikel sind z.B. [Kiefer et al., 1997] und [Widmann et al., 1998a]. Zu den untersuchten chemischen Reaktionen zählen auch solche zwischen Partikeln sowie Polymerisationsreaktionen. Als Beispiele für Reaktionen zwischen Tröpfchen aus Elektrolytlösungen mit der umgebenden Gasphase seien [Musick und Popp, 1999] (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) und [Musick et al., 2000a] (NH<sub>3</sub>) genannt.

Lübben und Schrader haben das Intensitätsverhältnis von Stokes- und Antistokes-Raman-Banden (siehe Gl. (3.22)) zur Temperaturbestimmung genutzt ([Lübben und Schrader, 1997]). Die Genauigkeit der Methode wurde in [Lübben et al., 1999] weiter untersucht. Müller et al. konnten die Temperatur in einem Spray orts aufgelöst durch Analyse von Position und Form geeigneter Raman-Linien bestimmen ([Müller et al., 2000]).

Neben spontaner Raman-Streuung wurde in jüngster Zeit auch stimulierte Raman-Streuung (SRS) an einzelnen Tröpfchen beobachtet. In [Vehring und Schweiger, 1995] wurde ein Kriterium für den Schwellenwert der Anregung stimulierter Raman-Streuung angegeben. Mitarbeiter des Arbeitskreises von Prof. W. Kiefer (Universität Würzburg) berichteten über die Kombination von SRS mit sogenanntem "seeding" ([Roman und Popp, 1999], [Roman et al., 1999a], [Roman et al., 1999b]) zur Detektion von chemischen Bestandteilen geringer Konzentration.