

4 Mie - Streuung

In unserem Experiment wollen wir das Verhalten von Flüssigkeitströpfchen unter atmosphärischen Bedingungen untersuchen. Wichtige Größen sind der Durchmesser des Tropfens und sein Brechungsindex. Damit lassen sich Änderungen in der Zusammensetzung beim Verdampfen bestimmen oder auch die Aufnahme von Molekülen aus dem Umgebungsgas beobachten. Die Messungen sollen dabei eine möglichst genaue Bestimmung dieser Parameter zulassen und auch kontinuierlich durchgeführt werden können, um schnelle Veränderungen zu erfassen. Befinden sich die Tropfen ihrer Größe nach im Mikrometerbereich, ist das vom Tropfen gestreute Licht eines Lasers reich an Information. In diesem Bereich läßt sich zur theoretischen Beschreibung der Lichtstreuung die Mie - Theorie verwenden. Eine kurze Einführung in diese Theorie soll zeigen, welche besonderen Eigenschaften das Streulicht von mikrometergroßen sphärischen Partikeln besitzt. Eine detaillierte Herleitung der Theorie findet sich bei Bohren und Huffman (1983).

4.1 Die Mie - Theorie

Die Streuung einer elektromagnetischen Welle an einer Kugel läßt sich in drei Teile zerlegen: Die einfallende Welle mit dem Feld (E_1, H_1) , die Welle im Innern des Partikels mit dem Feld (E_2, H_2) und das Feld der gestreuten Welle mit (E_3, H_3) . Gesucht sind Lösungen der Maxwell - Gleichung, für die die Tangentialkomponenten des Feldes in der Kugel und der äußeren Felder an der Oberfläche der Kugel stetig ineinander übergehen. Die sphärische Gestalt einer Kugel legt die Behandlung des Problems in Kugelkoordinaten nahe. Die einfallende Welle wird in Kugelkoordinaten transformiert. Für die Wellen innerhalb der Kugel sowie für die Streuwelle hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die elektromagnetischen Wellen durch die Hertz - Debye - Potentiale π auszudrücken, da sie der skalaren Gleichung für elektromagnetische Wellen in Polarkoordinaten genügen. Sie können durch einen Reihenansatz mit den Legendreschen Polynomen $P_n^{(m)}(\cos\theta)$ und den Ricatti-Bessel-Funktionen ψ_n und χ_n gebildet werden:

$$r\pi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \pi_n^{(m)}$$

Gl. 4.18

mit

$$\pi_n^{(m)} = \{c_n \Psi_n(kr) + d_n \chi_n(kr)\} \cdot \{P_n^{(m)}(\cos\vartheta)\} \cdot \{a_m \cdot \cos(m\varphi) + b_m \cdot \sin(m\varphi)\} \quad \text{Gl. 4.19}$$

Dabei sind a_m, b_m, c_n und d_n die Streukoeffizienten. Die Ricatti-Bessel-Funktionen sind wiederum aus den Besselschen bzw. Neumannschen Funktionen $I_{(n+1/2)}$ und $N_{(n+1/2)}$ gebildet:

$$\Psi_n(kr) = (\pi kr / 2)^{1/2} I_{n+1/2}(kr) \quad \text{Gl. 4.20}$$

$$\chi_n(kr) = (\pi kr / 2)^{1/2} N_{n+1/2}(kr) \quad \text{Gl. 4.21}$$

Die Funktionen $\chi(kr)$ besitzen im Punkt $kr = 0$ eine Singularität. Daher werden nur die $\Psi(kr)$ zur Darstellung der Welle in der Kugel benutzt. Die in der speziellen Linearkombination für $c_n = 1$ und $d_n = i$ auftretende Hankelfunktion H hat die Eigenschaft, im Unendlichen zu verschwinden.

$$\zeta_n(kr) = \chi_n(kr) + i\Psi_n(kr) = (\pi kr / 2)^{1/2} H_{n+1/2}^{(2)}(kr) \quad \text{Gl. 4.22}$$

Sie ist daher geeignet, die Streuwelle zu beschreiben.

Um die unbestimmten Streukoeffizienten (a_m, b_m, c_n und d_n) aus den Randbedingungen zu ermitteln, benötigt man die Potentialfunktionen π aller drei Teile, in die das ursprüngliche Feld zerlegt worden war: Die einfallende Welle, die Welle im Innern der Kugel und die Streuwelle. Aus den Grenzbedingungen an der Oberfläche erhält man einen Satz linearer Gleichungen, mit deren Hilfe die Koeffizienten bestimmt werden können. Sie hängen jetzt nur noch von dem Größenparameter x und dem relativen Brechungsindex m ab, die sich folgendermaßen aus dem Radius der Kugel (r), der Wellenlänge (λ) des Lichtes und den (komplexen) Brechungsindizes außerhalb (n_0) und innerhalb (n) der Kugel herleiten lassen:

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda},$$

$$m = \frac{n}{n_0} \quad \text{Gl. 4.23}$$

Somit reicht die Kenntnis von dem Größenparameter, dem Verhältnis von Umfang zu Wellenlänge, und dem relativen Brechungsindex aus, um das an einer Kugel gestreute Licht zu beschreiben. Genau diese Parameter können bestimmt werden, wenn wir das Streulicht messen und die gemessenen Intensitäten mit der Theorie vergleichen.

Für die Streuwelle werden die Bereiche des Nahfeldes und des Fernfeldes unterschieden. Die Radialkomponenten des Streufeldes nehmen mit wachsendem r stärker ab (mit r^{-2}) als die auf dem Radiusvektor senkrecht stehenden Komponenten. (mit r^{-1}). In genügend großem Abstand vom Streuzentrum wird die Welle daher rein transversal. Mit unserer Apparatur messen wir daher Streulicht im Fernfeld.

4.2 Grenzfälle der Mie - Theorie

Die gesamte Streuwelle setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen. Jeder Term der Entwicklung der Hertz - Debye - Potentiale entspricht einer sogenannten Partialwelle. Diese besteht aus einem magnetischen Anteil mit der Amplitude a_n und einem elektrischen Anteil mit der Amplitude b_n ⁷. In welchem Maß die Partialwellen zur transversal magnetischen bzw. elektrischen Streuwelle beitragen, hängt also von den Streukoeffizienten a_n und b_n ab.

Abhängig von dem Größenparameter x werden folgende zwei Grenzfälle für die Gültigkeit der Mie - Theorie betrachtet:

1. Größenparameter sehr x klein gegen Eins:

Die Streuwelle besteht nur aus der ersten elektrischen Partialschwingung. Es handelt sich um die Strahlung eines parallel zur x -Achse schwingenden elektrischen Dipols und damit um den Bereich der Rayleigh - Streuung. Die Rayleigh - Streuung ist somit ein Spezialfall der Mie - Streuung für kleine x -Parameter.

2. Größenparameter x groß gegen Eins:

In diesem Fall kann auch ein zweiter Ansatz zur Berechnung der Streuwelle herangezogen werden: die geometrische Optik. Hierbei wird der Strahlverlauf im Innern der Kugel nachvollzogen. Mit dieser Theorie kann das Phänomen des Regenbogens erklärt werden⁸. Die Flüssigkeitstropfen, die in dieser Arbeit untersucht werden, besitzen einen Größenparameter von $x \approx 300$ und können somit nur näherungsweise mit der Methode der geometrischen Optik beschrieben werden.

Die Mie - Theorie ist die vollständigste theoretische Beschreibung der Lichtstreuung an einer Kugel, da sie sowohl den Bereich der Rayleigh - Streuung einschließt wie den der

⁷ Ray et al. (1991)

⁸ Bohren et al. (1983)

geometrischen Optik. Zur Berechnung der Lichtstreuung an den Tropfen verwenden wir deshalb diese Theorie.

4.3 Polarisation des Streulichtes

Um die Polarisation der gestreuten Welle in Abhängigkeit von der Polarisation der einfallenden Welle zu beschreiben bedient man sich der sogenannten T-Matrix^{9,10}:

$$\begin{pmatrix} \frac{E_{\parallel s}}{E_{\perp s}} \\ \frac{E_{\perp s}}{E_{\parallel s}} \end{pmatrix} = \frac{i \exp(-ikr)}{r} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel e} \\ E_{\perp e} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 4.24}$$

Die Gleichung gilt für die Fernfeld Region. Die Feldstärke der ausfallenden Welle wird mit dem Index „s“ bezeichnet, die der einfallenden Welle mit dem Index „e“. Die Art der Polarisation wird mit Hilfe der Streuebene definiert, die durch den einfallenden Laserstrahl, den Tropfen und die Beobachtungsrichtung aufgespannt wird. Bei der parallelen Polarisation liegt der elektromagnetische Feldvektor in der Streuebene, bei der senkrechten Polarisation durchdringt er sie. Die T-Matrix beschreibt das von der elektromagnetischen Welle durchquerte Medium. Für sphärische Teilchen ist die T-Matrix diagonal, parallel oder senkrecht polarisiert einfallendes Licht wird nicht depolarisiert. Für einige Formen nichtsphärischer Teilchen läßt sich die T-Matrix numerisch berechnen. Sie ist dann nicht mehr diagonal, nichtsphärische Teilchen depolarisieren parallel oder senkrecht polarisiert einfallendes Licht. Diese Eigenschaft benutzen wir in unseren Experimenten, um den Phasenübergang vom flüssigen zum gefrorenen Tropfen detektieren zu können. Dazu messen wir gleichzeitig den gestreuten Anteil der Intensität der Streuwelle in paralleler wie senkrechter Polarisation, während das einfallende Licht parallel polarisiert ist. Für sphärische Teilchen lassen sich S_1 und S_2 analytisch beschreiben:

$$S_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n(\cos \vartheta) + b_n \tau_n(\cos \vartheta)\} (-1)^{n+1} \quad \text{Gl. 4.25}$$

$$S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \tau_n(\cos \vartheta) + b_n \pi_n(\cos \vartheta)\} (-1)^{n+1} \quad \text{Gl. 4.26}$$

wobei π_n und τ_n aus den Legendreschen Polynomen $P_n^{(1)}(\cos \vartheta)$ gebildet werden:

⁹ Barber et al. (1990)

¹⁰ Hill et al. (1990)

$$\pi_n(\cos\vartheta) = \frac{P_n^{(1)}(\cos\vartheta)}{\sin\vartheta}, \quad \tau_n(\cos\vartheta) = \frac{d}{d\vartheta} P_n^{(1)}(\cos\vartheta) \quad \text{Gl. 4.27}$$

Die Elemente der T-Matrix hängen somit vom Streuwinkel ϑ ab. Für die in unserem Experiment verwendeten Tropfen liegt der Größenparameter x im Bereich von 50 bis 1000. In diesem Bereich ist die Abhängigkeit der Streuwelle von dem Streuwinkel sehr ausgeprägt und liefert genügend Information, um bei einer Messung der Intensität des gestreuten Lichtes den Größenparameter x und den relativen Brechungsindex m zu ermitteln. Die Winkelabhängigkeit des Streulichtes ist im nächsten Kapitel dargestellt.

4.4 Winkelabhängigkeit des Streulichtes

Polardiagramme können den Übergang von Rayleigh - Streuung in den Bereich der Mie - Streuung gut darstellen. In dem folgenden Graph ist die Intensitätsverteilung des Streulichtes an einer Kugel mit einem Brechungsindex n im Medium von $n = 1,3$ und einem Durchmesser von $0,01 \mu\text{m}$ (links) bzw. $0,1 \mu\text{m}$ (rechts) gezeigt. Das einfallende Licht des Helium - Neon - Lasers hat eine Wellenlänge von $632,8 \text{ nm}$. Die Rückstreuung entspricht 180° und die Vorwärtsstreuung 0° .

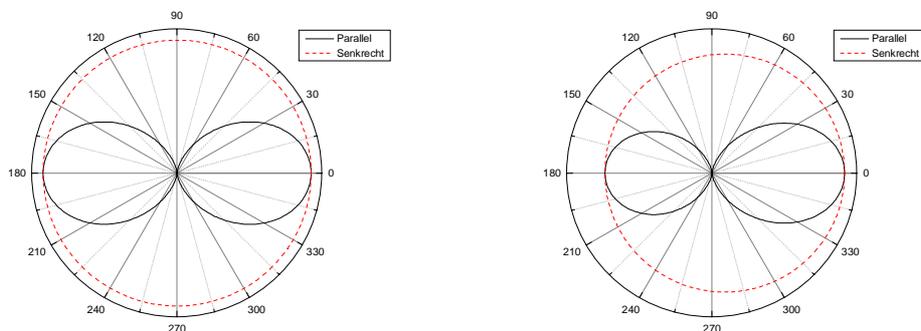


Abbildung 3: Winkelverteilung (normiert) des Streulichtes eines Tropfens mit einem Durchmesser von $0,01 \mu\text{m}$ (links) und $0,1 \mu\text{m}$ (rechts). Gezeigt sind beide Polarisationsrichtungen.

Bei dem Tropfen mit $0,01 \mu\text{m}$ Durchmesser handelt es sich um Rayleigh - Streuung, der Durchmesser ist sehr klein gegenüber der Wellenlänge des Lichtes. Typisch ist die Symmetrieebene senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der einfallenden Welle durch den Kugelmittelpunkt. Charakteristisch ist auch die Polarisation des gestreuten Lichtes. Unpolarisiert einfallendes Licht wird unter 90° polarisiert, da die parallele Polarisation in dieser Richtung keine Streuintensität aufweist. Bei einem Durchmesser von $0,1 \mu\text{m}$ geht die Symmetrie verloren, das Streulicht verstärkt sich in Vorwärtsrichtung (Abbildung 3 (rechts)). Dieses Verhalten wird noch deutlicher bei größeren Tropfen. Es bildet sich eine Intensitätsverteilung heraus, die immer schärfer in die

Vorwärtsrichtung zeigt (siehe Abbildung 4, links die Winkelverteilung für einen Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$, rechts von $10\ \mu\text{m}$).

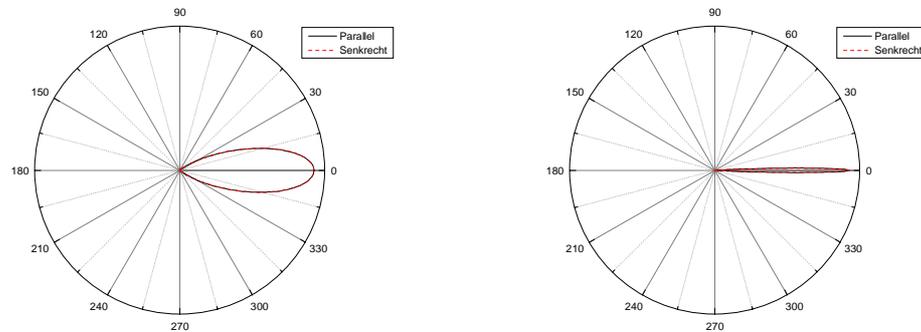


Abbildung 4: Die Winkelverteilung des Streulichtes für einen Tropfen mit Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ (links) und $10\ \mu\text{m}$ (rechts).

Diese Streubilder besitzen aber auch ein ausgeprägtes Intensitätsmuster mit einer tausendfach geringeren Intensität, wie die nächsten Graphen mit den gleichen Tropfengrößen verdeutlichen:

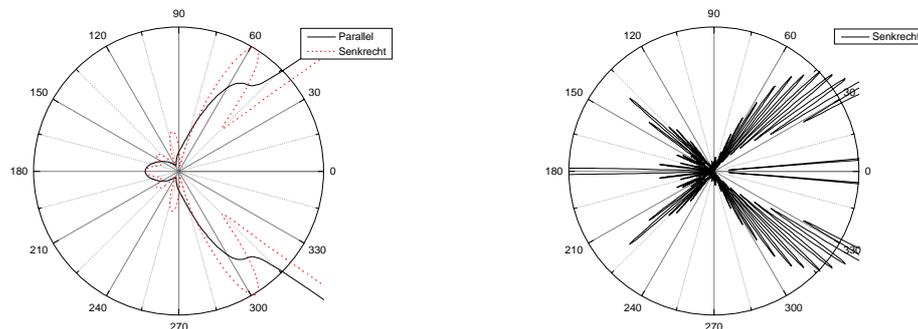


Abbildung 5: Die Winkelverteilung bei niedriger Intensität und einem Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ (links) und $10\ \mu\text{m}$ (rechts). Hier ist nur die senkrechte Streuung dargestellt.

Die Winkelverteilung verändert sich sehr stark bei einer geringen Änderung der Größe des Tropfens oder vom Brechungsindex der Flüssigkeit. Daher ist es bei genauer Messung der Winkelverteilung möglich, auf diese Parameter der Mie - Streuung zurückzuschließen. Allerdings muß der Tropfen eine gewisse Größe aufweisen, damit die Streubilder genug Information erhalten. Die Anzahl der Maxima in der Winkelverteilung steigt etwa linear mit dem Radius des Tropfens an. Eine grobe Abschätzung der Größe eines zu vermessenden Tropfens kann erhalten werden, indem die Anzahl der Intensitätsmaxima in einem bestimmten Winkelbereich gezählt wird. Die genaue Analyse der gemessenen Winkelverteilungen wird in Kapitel 7 beschrieben.

Ändert ein Tropfen beim Verdampfen seine Größe, treten starke Intensitätsschwankungen des Streulichtes unter einem festen Winkel auf. Dieses Verhalten ist Inhalt des nächsten Kapitels.

4.5 Resonanzen der Mie - Streuung

Neben der Möglichkeit, die Winkelabhängigkeit des Streulichtes zu untersuchen, bieten die Partialwellen - Resonanzen oder MDR (Morphology - Dependent - Resonances) Informationen zur Teilchenanalyse. Bei einer Intensitätsmessung des Streulichtes unter einem festen Winkel treten scharfe Intensitätsmaxima auf, wenn sich die Größe des Tropfens ändert oder die Wellenlänge des Lasers durchgestimmt wird. Im nächsten Bild ist die gemessene Streuintensität eines verdampfenden Glykol - Tropfens unter einem Winkel von 90° dargestellt. Die Intensität des Streulichtes aufgetragen über der Zeit bezeichnen wir als Zeitreihe.

Der Abstand D zwischen zwei Intensitätsmaxima und damit zwei Resonanzen entspricht einer bestimmten Änderung im Größenparameter Δx , der durch folgende Näherungsformel ausgedrückt werden kann¹¹:

$$D \approx \pi / \Delta x \qquad \text{Gl. 4.28}$$

Ist zu einer bestimmten Zeit die Größe des Tropfens bekannt (etwa durch Analyse der Winkelverteilung der Lichtstreuung), kann daher mit der Messung der Zeitreihe die Größenabnahme während des Verdampfens bestimmt werden, wenn sich der Brechungsindex nicht ändert.

¹¹ Hill et al. (1990)

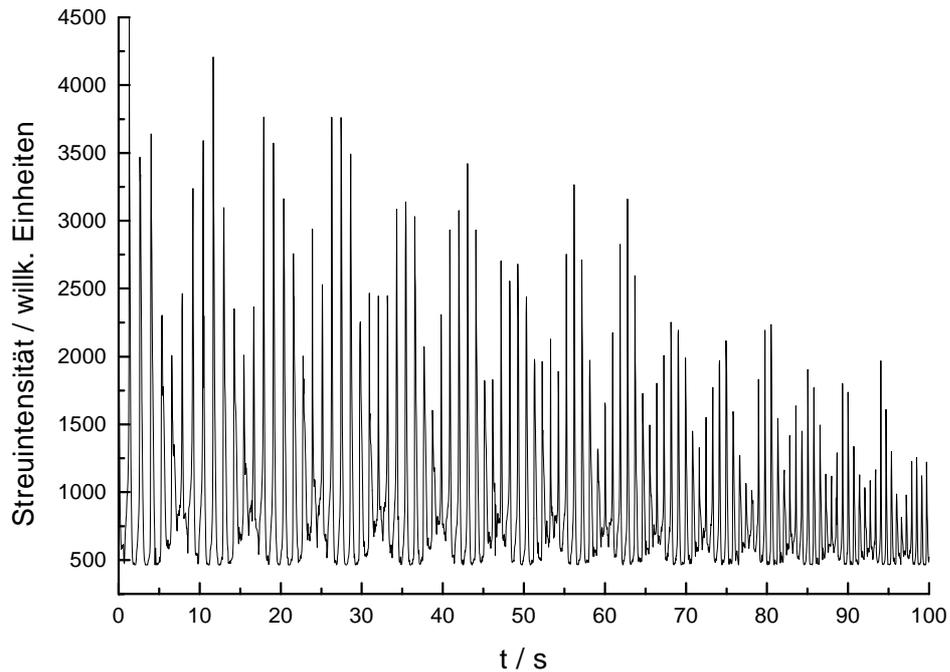


Abbildung 6 Streuintensität eines verdampfenden Glykoltropfens aufgetragen über der Zeit bei einem Streuwinkel von $\theta = 90^\circ$, parallele Polarisation.

Eine gute Möglichkeit, das Auftreten der Resonanzen physikalisch zu verstehen, bietet die Darstellung des Strahlenverlaufs im Tropfen mit Hilfe der geometrischen Optik¹². Die geometrische Beschreibung kann herangezogen werden, wenn der Radius des Tropfens groß gegenüber der Wellenlänge des Lichtes ist. In diesem Bild sind die Resonanzen das Ergebnis einer vielfachen Reflexion innerhalb des sphärischen Teilchens.

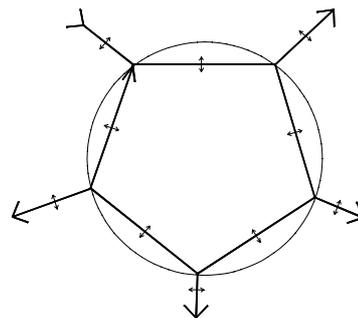


Abbildung 7: Strahlengang des Lichtes innerhalb eines Tropfens bei paralleler Polarisation des einfallenden Lichtes.

Im Falle einer Resonanz durchläuft die Welle eine ganzzahlige Anzahl von Reflexionen und kehrt zu ihrem Ausgangspunkt in Phase zurück. Bei jeder Reflexion

¹² Die Energieverteilung des Lichtes im Tropfen ist gut in Chowdurhury et al. (1992) dokumentiert.

an der Grenzfläche wird ein Teil des Lichtes nach außen abgegeben. Dadurch kommen die Intensitätsmuster in der Winkelverteilung des Streulichtes zustande. Während der Resonanz ist die Energiedichte an der Oberfläche sehr hoch¹³. Es bildet sich eine stehende Welle aus, die vielfach in dem Tropfen umläuft, sofern sie nicht in dem Medium absorbiert wird. Die geometrische Optik bietet auch eine anschauliche Erklärung dafür, daß die Polarisierung des einfallenden Lichtes in der Streuung erhalten bleibt. Durch die sphärische Gestalt der Kugel bleibt der Strahlverlauf immer in einer Ebene, wie in Abbildung 7 dargestellt. Der Vektor des elektrischen Feldes (mit kleinen Pfeilen in der Abbildung angedeutet) hat somit keinen Freiheitsgrad sich zu drehen. Die Polarisierung bleibt erhalten.

¹³ Chowdhury et al. (1992)