

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Aerodynamik von Nanopartikeln

In diesem Abschnitt werden kurz die grundlegenden Prinzipien der Bewegung von Partikeln in einem Rohr beschrieben. Dies ist der Hintergrund für methodische Entwicklungen von aerodynamischen Linsen, die in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehen. Begonnen wird die Betrachtung mit dem allgemeinen Fall des Strömungsflusses durch eine Blende. Zuvor sei noch kurz erwähnt, dass in dieser Arbeit mit *Standardbedingungen* die in der Physikalischen Chemie üblichen Werte von $p = 100000 \text{ Pa} = 1000 \text{ mbar}$ und $T = 298,15 \text{ K} = 25^\circ \text{ C}$ gemeint sind.

2.1.1 Strömungen durch eine Blende

Flüsse in einem Rohr

Der Volumenfluss in einem Rohr ist definiert als

$$Q = A \cdot \bar{v} \quad (2.1)$$

ergibt sich also aus dem Produkt von mittlerer Geschwindigkeit \bar{v} und der zu durchquerenden Fläche A . Daraus abgeleitet ist der Massenfluss, der die Dichte des Fluids mit dem Volumenfluss kombiniert:

$$\dot{m} = \rho \cdot Q \quad (2.2)$$

mit:

$$\dot{m} \hat{=} \text{Massenfluss in } kg/s$$

$$\begin{aligned}\rho &\hat{=} \text{ Dichte des Trägergases in } kg/m^3 \\ Q &\hat{=} \text{ Volumenfluss in } m^3/s\end{aligned}$$

Die Massenerhaltung fordert, dass der Massenfluss in einem Rohr an jeder Stelle gleich sein muss, also [13]:

$$v_1 A_1 \rho = v_2 A_2 \rho \quad (2.3)$$

Fluss durch eine Blende

Der Fluss durch veränderte Querschnitte eines Rohres wird mit der Bernoullischen Gleichung beschrieben [14]:

$$\frac{p_1}{\rho g} + \frac{v_1^2}{2g} + h_1 = \frac{p_2}{\rho g} + \frac{v_2^2}{2g} + h_2 = \text{const.} \quad (2.4)$$

Kombiniert man Gl.(2.2), Gl.(2.3) und Gl.(2.4) so erhält man:

$$\dot{m} = \frac{A_2}{\sqrt{1 - \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2}} \sqrt{\frac{2(p_1 - p_2)}{\rho}} \quad (2.5)$$

Nach Einführung von zwei empirisch ermittelten Konstanten C_d und Y ergibt sich für den Massenfluss durch eine Blende in der Form nach Wang [15] und Bean [16]:

$$\dot{m} = A_2 \frac{C_d Y}{\sqrt{1 - \beta^4}} \sqrt{2\rho(p_1 - p_2)} \quad (2.6)$$

Mit der Gasgleichung

$$\rho = \frac{p \cdot M}{RT} \quad (2.7)$$

folgt:

$$\dot{m} = A_2 \frac{C_d Y}{\sqrt{1 - \beta^4}} p_1 \sqrt{\frac{2M \Delta p}{RT p_1}} \quad (2.8)$$

wobei:

- $\dot{m} \hat{=} \text{ Massenfluss in } kg/s$
- $A_2 \hat{=} \text{ Querschnitt der Blendenöffnung in } m^2$
- $C_d \hat{=} \text{ Entladungskoeffizient}$
- $Y \hat{=} \text{ Ausbreitungsfaktor}$
- $\beta \hat{=} \text{ Verhältnis von Blendendurchmesser zu Rohrdurchmesser}$
- $\rho \hat{=} \text{ Dichte des Trägergases vor der Blende in } kg/m^3$
- $M \hat{=} \text{ Molmasse des Trägergases in } kg$
- $p_1 \hat{=} \text{ Druck vor der Blende in } Pa$
- $p_2 \hat{=} \text{ Druck hinter der Blende in } Pa$

2.1.2 Bewegung von Partikeln durch eine Blende

Betrachtet man nun ein auf einer Stromlinie befindliches Aerosol-Partikel, welches sich durch ein radialsymmetrisches Rohr bewegt, dann wird dieses normalerweise nach Durchqueren einer Blende nicht mehr seinen ursprünglichen Abstand von der Rohrmitte haben.

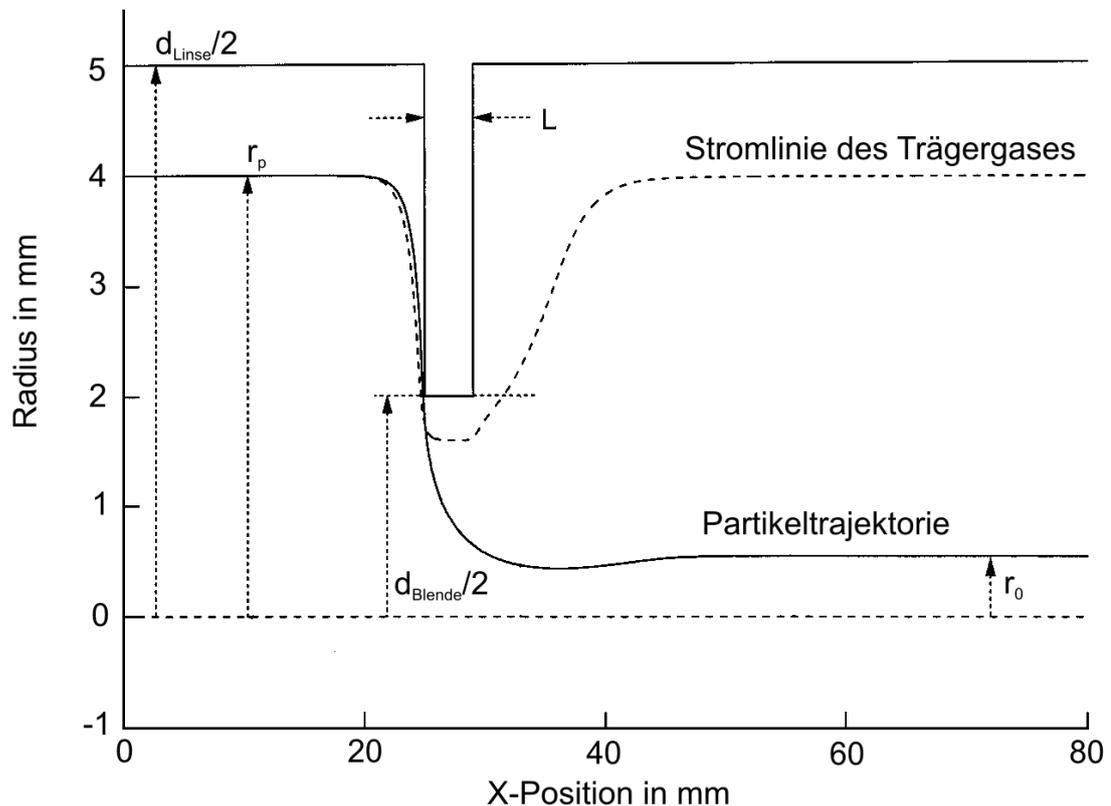


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Partikelbewegung durch eine Blende

Dieser Sachverhalt lässt sich durch einen von Liu [17] eingeführten Kontraktionsfaktor beschreiben:

$$\eta = \frac{r_p(\infty)}{r_0(\infty)} \quad (2.9)$$

Dabei ist r_0 der Radialabstand des Teilchens von der Rohrmitte vor der Durchquerung der Blende, und r_p der Radialabstand des Teilchens nach der Durchquerung der Blende. r_p kann dabei sowohl kleiner als auch größer als r_0 sein. Der Rohrdurchmesser vor und hinter der Blende ist in diesem Beispiel identisch, und somit auch die Stromlinien des Trägergases. Nach Liu [17] sind die folgenden Rechnungen aber ohne Änderung auch für unterschiedliche Rohrdurchmesser anwendbar.

Der Kontraktionsfaktor wird weiterhin beeinflusst von der Reynoldszahl Re , der Machzahl M und der Stokeszahl St . Die Knudsenzahl Kn hat nach [17] und [18]

nur einen vernachlässigbaren Zusammenhang mit dem Kontraktionsfaktor.

2.1.3 Relaxationszeit

Die Relaxationszeit ist die Zeit, die ein Partikel braucht um seine Geschwindigkeit einer neuen Umgebung anzupassen. Es ergibt sich als generelle Bewegungsgleichung für ein sphärisches Teilchen in einem gradlinig bewegten Medium die Gleichung [19]:

$$m \frac{dU}{dt} = -6\pi\eta r_p \left(\frac{dU}{dt} - \frac{dU}{dt_0} \right) \quad (2.10)$$

Eine Lösung dieser DGL ist [20]:

$$F(t) = \frac{2}{3}\pi\rho_p r_p^3 \frac{dU}{dt} + 6\pi\rho_p \nu r_p U + 6\rho_p r_p^2 \sqrt{\pi\nu} \int_0^t \frac{dU}{dx} \frac{dx}{\sqrt{t-x}} \quad (2.11)$$

Die kinematische Viskosität ν ist dabei definiert als $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ und somit [20]:

$$m \frac{dU}{dt} = F(t) - \frac{2}{3}\pi\rho_p r_p^3 \frac{dU}{dt} - 6\pi\mu r_p U - 6r_p^2 \sqrt{\pi\mu\rho_p} \int_0^t \frac{dU}{dx} \frac{dx}{\sqrt{t-x}} \quad (2.12)$$

mit:

- $\mu \hat{=}$ Dynamische Viskosität des Trägergases in $kg/(m \cdot s)$
- $\rho_p \hat{=}$ Dichte der Partikel in kg/m^3
- $r_p \hat{=}$ Partikel-Radius in m

Der zweite und der vierte Term können vernachlässigt werden [21] und es bleibt übrig:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{F}{m} - \frac{U}{\tau} \quad (2.13)$$

mit:

$$\tau = \frac{m}{6\pi\mu r_p} = \frac{\rho_p V}{6\pi\mu r_p} = \frac{\rho_p \frac{\pi}{6} d_p^3}{3\pi\mu d} = \frac{\rho_p d_p^2}{18\mu} \quad (2.14)$$

Mit Korrekturfaktor ergibt sich schließlich als Relaxationszeit nach Fuchs [21]:

$$\tau = \frac{\rho_p d_p^2 C}{18\mu f_d} \quad (2.15)$$

mit:

$$\begin{aligned}
 \rho_p &\hat{=} \text{ Dichte der Partikel in } kg/m^3 \\
 d_p &\hat{=} \text{ Partikeldurchmesser in } m \\
 \mu &\hat{=} \text{ Dynamische Viskosität des Trägergases in } kg/(m \cdot s) \\
 C &\hat{=} \text{ Cunningham-Korrekturfaktor (siehe 2.1.5)} \\
 f_d &\hat{=} \text{ Reynolds-Korrekturfaktor } f_d = 1 + 0,15 \cdot Re^{0,687} [22]
 \end{aligned}$$

2.1.4 Knudsen-Zahl und mittlere freie Weglänge

Die dimensionslose Knudsen-Zahl beschreibt das Verhältnis der mittleren freien Weglänge eines Gases zu einer makroskopischen Bezugsgröße, hier also der Nanopartikel. Definiert wird die Knudsen-Zahl als [23]:

$$Kn = \frac{2\lambda}{d_p} \quad (2.16)$$

Die Größe λ steht dabei für die mittlere freie Weglänge des Trägergases welche definiert ist als [23]:

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{n} \quad (2.17)$$

\bar{c} entspricht dabei der mittleren Geschwindigkeit eines Moleküls und n_k gibt an, wie viele Kollisionen ein Molekül pro Sekunde erfährt. n_k kann nach Hinds [23] berechnet werden über:

$$n_k = \sqrt{2}n\pi d_m^2 \bar{c} \quad (2.18)$$

Es ergibt sich dann für die mittlere freie Weglänge:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d_m^2} \quad (2.19)$$

mit:

$$\begin{aligned}
 n &\hat{=} \text{ Teilchenzahldichte in } 1/m^3 \\
 d_m &\hat{=} \text{ Durchmesser eines Moleküls in } m
 \end{aligned}$$

Für ein gegebenes Gas mit festem d_m ist n direkt proportional zur Dichte des Gases. Die mittlere freie Weglänge steigt also bei steigender Temperatur und fallendem Druck. Für Standardbedingungen ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von ca. 69 nm.

2.1.5 Stokessches Gesetz und Cunningham-Korrekturfaktor

Das Stokessche Gesetz beschreibt die Widerstandskraft, die ein Partikel mit dem Durchmesser d erfährt, wenn es sich mit der Geschwindigkeit v relativ zu einem Gas mit der Viskosität μ bewegt.

$$F = 3\pi\mu vd \quad (2.20)$$

Das Gesetz gilt für alle Partikel größer als $1 \mu\text{m}$. 1910 wurde von Cunningham ein Korrekturfaktor eingeführt, der die Gültigkeit des Gesetzes auf Partikel bis 1 nm ausdehnt [23]:

$$F = \frac{3\pi\mu vd}{C} \quad (2.21)$$

C beschreibt eine Slip-Bewegung der Teilchen. Diese kommt zustande, da bei kleinen sphärischen Teilchen die relative Beweglichkeit des Gases an der Oberfläche der Teilchen nicht mehr vernachlässigbar ist. C ist dabei abhängig von der mittleren freien Weglänge des Teilchens (λ) und kann nach [21] ausgedrückt werden als:

$$C = 1 + \frac{\lambda}{d}(A + Q \cdot e^{-B\frac{d}{\lambda}}) \quad (2.22)$$

Die Konstanten A , Q und B werden in der Literatur unterschiedlich angegeben, die Resultate weichen aber nur geringfügig voneinander ab, und gleichen sich für kleine Durchmesser aneinander an. Insbesondere der in dieser Arbeit betrachtete Größenbereich von $50\text{-}350 \text{ nm}$ weist nur sehr geringe Abweichungen auf.

	A	Q	B
Millikan / Fuchs [21]:	2,492	0,82	0,43
Hinds [23]:	2,340	1,05	0,39
Liu [17] / Rader [24]:	2,414	0,88	0,39
Wang [25] / Schild [26]:	2,514	0,80	0,55
Allan / Raabe [27]:	2,284	1,116	0,499

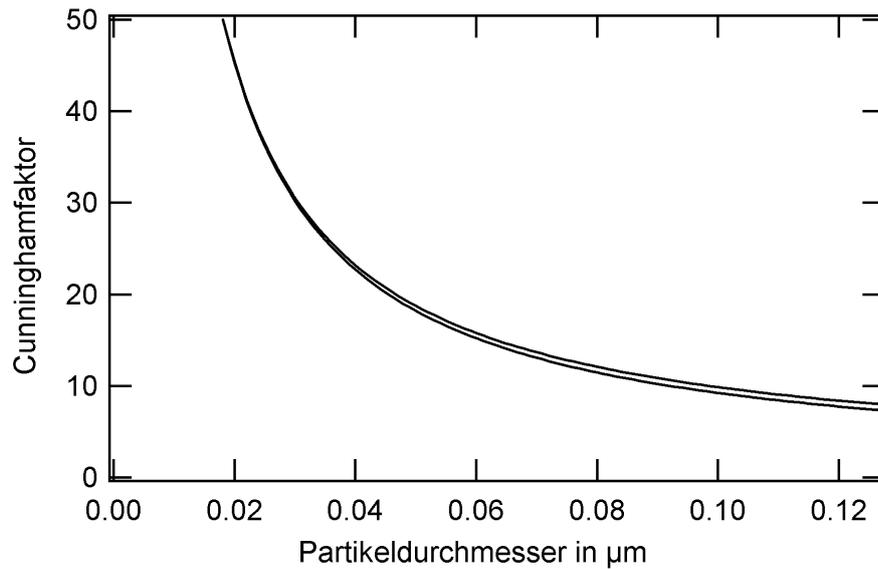


Abb. 2.2: Cunningham-Faktor auf Basis der Werte von Liu [17] und Schild [26]

Die genauesten Werte dürften von Wang [25] bzw. Schild [26] stammen, und werden daher in den weiteren Rechnungen verwendet.

Verringert sich der Druck, erhöht sich die mittlere freie Weglänge. Es ist daher sinnvoll C auch in Abhängigkeit vom Luftdruck anzugeben. Für Standardbedingungen ergibt sich:

$$\lambda = \lambda_0 \frac{P_0}{P_1} = 0,069 \mu\text{m} \frac{100 \text{ kPa}}{P_1} \quad (2.23)$$

$$C = 1 + \frac{1}{Pd} (17,35 + 5,52 \cdot e^{-0,083Pd}) \quad (2.24)$$

mit:

$P \hat{=}$ Druck in kPa

$d \hat{=}$ Durchmesser in μm

$\lambda \hat{=}$ mittlere freie Weglänge des Trägergases

Obwohl der Druck nicht direkt in das Stokesche Gesetz eingeht, spielt er also für kleine Teilchen sehr wohl eine Rolle.

2.1.6 Stopping distance

Die Stopping distance ist nach Hinds [23] definiert als

$$S = V_0 \tau \quad (2.25)$$

mit V_0 als Startgeschwindigkeit. Sie gibt die Distanz an, die ein Teilchen benötigt, um stehen zu bleiben. In einem kontinuierlichen Luftstrom ist die Stopping distance von Bedeutung für abrupte Umlenkvorgänge in diesem Luftstrom. Die Stopping distance gibt dann an, wie weit ein Teilchen in seiner ursprünglichen Richtung weiter fliegt, bis es wieder vom Luftstrom mitgenommen wird. Für die Zentrierung eines Partikelstromes durch Blenden ist diese Größe von entscheidender Bedeutung. Die Stopping distance muss dann genau bis zum Radialzentrum der Blenden reichen.

2.1.7 Stokeszahl

Die dimensionslose Stokeszahl ist definiert als das Verhältnis von Stopping distance zu charakteristischer Ausdehnung eines Hindernisses.

$$St = \frac{S}{d_c} = \frac{U_0 \tau}{d_c} = \frac{U_0 \rho_p d_p^2 C}{d_c 18\mu} \quad (2.26)$$

mit:

$$\begin{aligned} U_0 &\hat{=} \text{Ungestörte Strömungsgeschwindigkeit in } m/s \\ d_c &\hat{=} \text{Durchmesser des Hindernisses in } m \end{aligned}$$

Für eine Blende mit dem Durchmesser $d_c = d_b$ und der Strömungsgeschwindigkeit $U_0 = Q/A_b$ als Gasfluss durch den Blendenquerschnitt sowie dem Massenfluss $\dot{m} = \rho_g Q$ ergibt sich dann:

$$St = \frac{2\dot{m} \rho_p d_p^2 C}{9\pi \rho_g d_b^3 \mu} \quad (2.27)$$

Ein Teilchen mit einer Stokeszahl von $St = 0$ folgt direkt den Stromlinien des Trägergases. Teilchen mit $St > 0$ weichen von den Stromlinien ab [17]. Diese Tatsache kann ausgenutzt werden, da sich Teilchen mit ähnlicher Stokeszahl ähnlich verhalten.

Der in Gl. (2.9) beschriebene Kontraktionsfaktor η lässt sich nur für kleine Partikel und nur in der Nähe der Mittelachse analytisch bestimmen. Für große Partikel und achsferne Ausgangspositionen ist eine Bestimmung nur numerisch möglich. Solche Berechnungen wurden von Liu [17] durchgeführt, und von Schild [26] für Standardbedingungen konkretisiert. Es ergibt sich dann eine Viskosität der Luft von $1,819 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ und eine Stokeszahl von:

$$St = 6,32 \cdot 10^{-2} \frac{\rho_p d_p^2 Q C}{d_b^3} \quad (2.28)$$

mit:

$Q \hat{=}$ Luftfluss durch die Blende in L/min

$d_p \hat{=}$ Durchmesser des Partikels in m

$d_b \hat{=}$ Innendurchmesser der Blende in m

2.1.8 Strömungsfeld

Das Strömungsfeld lässt sich durch zwei Kenngrößen beschreiben, die Reynoldszahl Re und die Machzahl M . Definiert sind diese als [28]:

$$Re = \frac{\rho_g U_g d_b}{\mu} \quad (2.29)$$

$$M = \frac{U_g}{c_g} \quad (2.30)$$

mit:

$\rho_g \hat{=}$ Dichte des Trägergases

$U_g \hat{=}$ mittlere Strömungsgeschwindigkeit

$d_b \hat{=}$ Blendendurchmesser

$\mu \hat{=}$ Dynamische Viskosität

$c_g \hat{=}$ Schallgeschwindigkeit des Gases

Für $Re < 1300$ ist die Strömung laminar, für $Re > 4000$ wird sie turbulent [29]. Mit zunehmender Reynoldszahl verkleinert sich die laminare Grenzschicht, und der Einfluss von Wandeffekten wird reduziert.

2.1.9 Aerodynamischer Durchmesser

Alle vorangegangenen Betrachtungen beziehen sich auf sphärische Partikel. Für nicht sphärische Partikel ergibt sich ein individuell anderes Strömungsverhalten. Eine exakte Berechnung ist meist nicht möglich, daher definiert man auf Basis des Stokeschen Gesetzes einen dynamischen Formfaktor χ , der die Widerstandskräfte für das Teilchen mit der Widerstandskraft eines sphärischen Teilchens in Relation setzt:

$$\chi = \frac{F}{3\pi\mu v d_e} \quad (2.31)$$

d_e wird als Äquivalentvolumendurchmesser bezeichnet, und ergibt sich aus der geometrischen Umrechnung des Partikelvolumens zu einer Kugel.

Zur Ermittlung der formbedingten Strömungseigenschaften genügt es, die Fallgeschwindigkeit eines Partikels in einem Medium zu betrachten. Diese nimmt nach kurzer Zeit einen annähernd konstanten Wert an und ist optimal für Vergleiche geeignet. Die Fallgeschwindigkeit ergibt sich aus $F = mg$ mit dem Stokesschen Gesetz und geometrischen Überlegungen zu:

$$3\pi\mu v d_e = \frac{(\rho_p - \rho_g)\pi d_e^3 g}{6} \quad (2.32)$$

Da $\rho_p \gg \rho_g$ ist, folgt schließlich mit dem dynamischen Korrekturfaktor:

$$v = \frac{\rho_p d_e^2 g}{18\mu\chi} \quad (2.33)$$

Dieses Gesetz gilt nur für Partikel größer als 100 nm. Für kleinere Partikel muss noch der Cunningham-Korrekturfaktor berücksichtigt werden. Die Ermittlung des Cunningham-Korrekturfaktors für unregelmäßige Partikel ist in der Regel nicht direkt möglich. In der folgenden Betrachtung wird er daher ausgespart. Einsetzen von verschiedenen Dichten in Gl. (2.33) liefert:

$$v = \frac{\rho_p d_e^2 g}{18\mu\chi} = \frac{\rho_0 d_A^2 g}{18\mu} = \frac{\rho_p d_S^2 g}{18\mu} \quad (2.34)$$

mit:

$$\begin{aligned} d_e &\hat{=} \text{Äquivalentvolumendurchmesser} \\ d_A &\hat{=} \text{Aerodynamischer Durchmesser} \\ d_S &\hat{=} \text{Stokesdurchmesser} \\ \rho_0 &\hat{=} \text{Standardpartikeldichte } 1000 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$

Umformen liefert für den aerodynamischen Durchmesser:

$$d_A = d_e \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0\chi}} \quad (2.35)$$

und für den Stokesdurchmesser:

$$d_S = d_e \frac{\rho_p}{\rho_0\sqrt{\chi}} \quad (2.36)$$

Der aerodynamische Durchmesser findet Verwendung, wenn man Partikel aus verschiedenen Materialien miteinander vergleichen will. Er ist definiert als der Durchmesser einer Kugel mit der Dichte 1000 kg/m^3 welche dieselben Eigenschaften hat, wie das zu analysierende Partikel.

Der Stokesdurchmesser ist nützlich bei Partikeln, die nur eine andere Form oder Struktur haben.

2.2 Elektrooptische Grundlagen

Dieses Kapitel befasst sich mit elastischer Lichtstreuung. Elastische Lichtstreuung ist in diesem Zusammenhang jede Streuung, bei der sich die Frequenz des gestreuten Lichts nicht ändert. Inelastische Streuung, wie z.B. Ramanstreuung, spielt in dieser Arbeit keine Rolle, und wird daher an dieser Stelle auch nicht weiter diskutiert.

Erste Analysen zur elastischen Lichtstreuung wurden bereits 1871 von Lord Rayleigh veröffentlicht [30]. Lorenz veröffentlichte 1890 eine Analyse zur Lichtstreuung an einzelnen Teilchen unter Verwendung der Maxwellgleichungen [31], welche schließlich zur 1908 veröffentlichten Mie-Theorie führte, die eine allgemeine Lösung der Maxwellgleichungen für sphärische Teilchen beliebiger Größe darstellt [32].

Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts wurden diese Theorien verfeinert. Born und Wolf untersuchten die Lichtstreuung auf der Basis der klassischen geometrischen Optik [33], während Kerker [34] den elektromagnetischen Mie-Ansatz verfolgte. Van de Hulst konnte 1981 zeigen, dass der geometrische Ansatz letztlich einen Grenzfall der Mie-Theorie darstellt [35].

Die folgenden Ausführungen basieren auf den jüngeren Veröffentlichungen zur Lorenz-Mie-Theorie von Bohren und Huffman [36], Attwood [37] sowie Davis und Schweiger [38].

Da in den verschiedenen Veröffentlichungen die Einheitensysteme nicht einheitlich verwendet werden, folgt an dieser Stelle eine kurze Tabelle zur Umrechnung der Einheiten:

	CGS-System	SI-System
Lichtgeschwindigkeit	c	$\frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}$
Elektronenradius	$r_e = \frac{e^2}{mc^2}$	$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$
Plasmafrequenz	$\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m}$	$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\epsilon_0}$

Tab. 2.1: Umrechnungstabelle für CGS- und SI-System

2.2.1 Vektorfeld und Maxwellgleichungen

In jedem stetigen Punkt des Raumes gelten die Maxwellgleichungen, hier in der Version für zeitabhängige Felder nach Jackson [39], Attwood [37] und Brandt/Dahmen [40]:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \varrho \quad (2.37)$$

$$\nabla \times \vec{\mathbf{H}} = \vec{\mathbf{J}} + \dot{\vec{\mathbf{D}}} \quad (2.38)$$

$$\nabla \cdot \vec{\mathbf{B}} = 0 \quad (2.39)$$

$$\nabla \times \vec{\mathbf{E}} = -\dot{\vec{\mathbf{B}}} \quad (2.40)$$

mit:

$\vec{\mathbf{D}} \hat{=} \text{Dielektrische Verschiebung}$

$\vec{\mathbf{H}} \hat{=} \text{magnetische Feldstärke}$

$\vec{\mathbf{B}} \hat{=} \text{magnetische Induktion}$

$\vec{\mathbf{J}} \hat{=} \text{Stromdichte}$

$\vec{\mathbf{E}} \hat{=} \text{elektrische Feldstärke}$

$\varrho \hat{=} \text{Ladungsdichte}$

Da hier insbesondere die Wechselwirkung mit Materie interessiert, gelten noch die Gleichungen für die elektrische und magnetische Polarisation:

$$\vec{\mathbf{P}} = \vec{\mathbf{D}} - \varepsilon_0 \vec{\mathbf{E}} \quad (2.41)$$

$$\vec{\mathbf{M}} = \frac{\vec{\mathbf{B}}}{\mu_0} - \vec{\mathbf{H}} \quad (2.42)$$

mit:

$\vec{\mathbf{P}} \hat{=} \text{elektrische Polarisation}$

$\varepsilon_0 \hat{=} \text{Dielektrizitätskonstante im Vakuum}$

$\vec{\mathbf{M}} \hat{=} \text{Magnetisierung}$

$\mu_0 \hat{=} \text{magnetische Permeabilität im Vakuum}$

Setzt man ein lineares und isotropes Medium voraus, dann gelten weiterhin die Materialgleichungen:

$$\vec{\mathbf{J}} = \sigma \vec{\mathbf{E}} \quad (2.43)$$

$$\vec{\mathbf{B}} = \mu \vec{\mathbf{H}} \quad (2.44)$$

$$\vec{\mathbf{P}} = \varepsilon_0 \chi \vec{\mathbf{E}} \quad (2.45)$$

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi \quad (2.46)$$

mit:

$\sigma \hat{=} \text{elektrische Leitfähigkeit}$

$\mu \hat{=} \text{magnetische Permeabilität}$

$\chi \hat{=} \text{elektrische Suszeptibilität}$

$\varepsilon \hat{=} \text{Dielektrizitätskonstante}$

$c \hat{=} \text{Lichtgeschwindigkeit im Vakuum}$

σ , μ und χ sind materialabhängige Größen. Für homogene Materialien sind ε und μ ortsunabhängig. χ ist ein Maß, wie leicht eine Substanz polarisiert werden kann, und insbesondere reagiert χ stark auf ein externes elektrisches Feld. Handelt es sich bei dem externen elektrischen Feld um ein periodisches Wechselfeld, dann ist χ eine Funktion der Frequenz dieses Feldes.

Für die Lösung der Differentialgleichungen kann man eine harmonische Zeitabhängigkeit $e^{-i\omega t}$ annehmen, aus der sich nach Fourier jede weitere Lösung durch Überlagerungen aufbauen lässt. Es ergibt sich dann:

$$\nabla \cdot \vec{\mathbf{D}} = \varrho \quad (2.47)$$

$$\nabla \times \vec{\mathbf{H}} = \vec{\mathbf{J}} - i\omega \vec{\mathbf{D}} \quad (2.48)$$

$$\nabla \cdot \vec{\mathbf{B}} = 0 \quad (2.49)$$

$$\nabla \times \vec{\mathbf{E}} = i\omega \vec{\mathbf{B}} \quad (2.50)$$

2.2.2 Ebene Wellen in nichtleitenden Medien

In einem nichtleitenden Medium mit räumlich konstanter Permeabilität und Suszeptibilität reduzieren sich die ersten beiden Maxwellgleichungen auf:

$$\nabla \cdot \vec{\mathbf{D}} = 0 \quad (2.51)$$

$$\nabla \times \vec{\mathbf{H}} = \dot{\vec{\mathbf{D}}} \quad (2.52)$$

Für harmonische Zeitabhängigkeit ergibt sich mit Hilfe der Materialgleichungen das Gleichungssystem:

$$\nabla \cdot \vec{\mathbf{E}} = 0 \quad (2.53)$$

$$\nabla \times \vec{\mathbf{B}} = -i\omega\mu\varepsilon\vec{\mathbf{E}} \quad (2.54)$$

$$\nabla \cdot \vec{\mathbf{B}} = 0 \quad (2.55)$$

$$\nabla \times \vec{\mathbf{E}} = i\omega\vec{\mathbf{B}} \quad (2.56)$$

Durch Bildung der Rotation unter Ausnutzung der Vektoridentität $\nabla \times \nabla \times \vec{\mathbf{A}} = \nabla(\nabla \cdot \vec{\mathbf{A}}) - \nabla^2 \vec{\mathbf{A}}$ folgen schließlich die zwei Helmholtzschen Wellengleichungen:

$$\nabla^2 E + \mu\varepsilon\omega^2 \vec{\mathbf{E}} = 0 \quad (2.57)$$

$$\nabla^2 B + \mu\varepsilon\omega^2 \vec{\mathbf{B}} = 0 \quad (2.58)$$

Die Vektoren $\vec{\mathbf{E}}$ und $\vec{\mathbf{B}}$ sind orthogonal zueinander, und somit ergibt sich aus dem Kreuzprodukt ein dritter Vektor k mit:

$$\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{k}} = k = \sqrt{\mu\epsilon}\omega \quad (2.59)$$

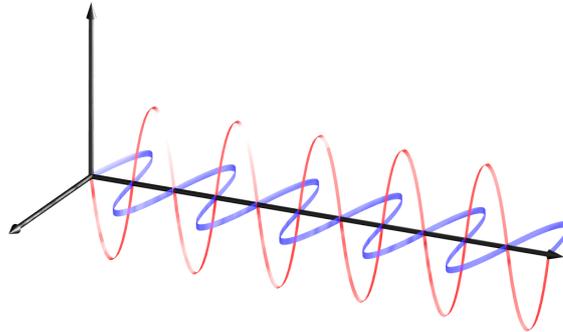


Abb. 2.3: Wellenausbreitung mit $\vec{\mathbf{E}}$ - und $\vec{\mathbf{B}}$ -Feld

Die Elementarlösung der Wellengleichungen (2.57) und (2.58) ist eine ebene Welle:

$$\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t) = \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}) \cdot e^{-i(\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega t)} \quad (2.60)$$

$$\vec{\mathbf{B}}(\vec{\mathbf{r}}, t) = \vec{\mathbf{B}}(\vec{\mathbf{r}}) \cdot e^{-i(\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega t)} \quad (2.61)$$

Diese Welle breitet sich in Richtung des $\vec{\mathbf{k}}$ -Vektors aus. Die Richtung entspricht damit der Ausbreitungsrichtung eines Photons, oder der Richtung eines Lichtstrahls. k ist dabei in der Regel ein komplexer Vektor:

$$\vec{\mathbf{k}} = \vec{\mathbf{k}}' + i\vec{\mathbf{k}}'' = (k' + ik'')\vec{\mathbf{e}} \quad (2.62)$$

Mit Gl. (2.56) ergibt sich:

$$\vec{\mathbf{k}} \times \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}) = \omega\vec{\mathbf{B}}(\vec{\mathbf{r}}) \quad (2.63)$$

Wegen Gl. (2.59) muss weiterhin gelten:

$$k = \frac{\omega N}{c} \quad (2.64)$$

und:

$$N = c\sqrt{\mu\epsilon} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_0} \frac{\epsilon}{\epsilon_0}} \quad (2.65)$$

N ist dabei der komplexe Brechungsindex, der im allgemeinen eine Funktion der Frequenz ist. In der Regel wird N notiert als:

$$N = n + ik \quad (2.66)$$

mit:

$$\begin{aligned} N &= \text{komplexer Brechungsindex} \\ n &= \text{Phasengeschwindigkeit} \\ k &= \text{Abschwächung der Welle in Materie} \end{aligned}$$

Für nicht magnetische Materialien ergibt sich dann

$$N^2 = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = n^2 + 2ink - k^2 \quad (2.67)$$

was zu der komplexen dielektrischen Funktion führt:

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (2.68)$$

mit:

$$\epsilon' = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = n^2 - k^2 \quad (2.69)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} = 2nk \quad (2.70)$$

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \epsilon'}{2}} \quad (2.71)$$

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \epsilon'}{2}} \quad (2.72)$$

Die Parametersätze n und k (komplexer Brechungsindex) sowie ϵ' und ϵ'' (komplexe dielektrische Funktion) sind also äquivalent.

2.2.3 Leistung und Querschnitte

Energiestromdichte

Die Energiestromdichte (Energie/Fläche · Zeit) wird durch den Poynting-Vektor \vec{S} beschrieben, welcher Stärke und Richtung des Energieflusses angibt:

$$\vec{S} = \vec{E}(\vec{r}, t) \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \int_V \vec{J}(\vec{r}, t) \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) d^3x \quad (2.73)$$

Bei einem zeitabhängigen Wechselfeld ist $\vec{E}(\vec{r}, t)$ im allgemeinen komplex und sein Betrag sowie seine Phase ortsabhängig.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \Re[\vec{E}(\vec{r}) e^{-i\omega t}] \equiv \frac{1}{2} [\vec{E}(\vec{r}) e^{-i\omega t} + \vec{E}^*(\vec{r}) e^{i\omega t}] \quad (2.74)$$

\Re bezeichnet den Realteil. Das Produkt aus Gl. (2.73) ergibt sich dann zu:

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{J}}(\vec{\mathbf{r}},t) \cdot \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}},t) &= \frac{1}{4} \left[\vec{\mathbf{J}}(\vec{\mathbf{r}}) e^{-i\omega t} + \vec{\mathbf{J}}^*(\vec{\mathbf{r}}) e^{i\omega t} \right] \cdot \left[\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}) e^{-i\omega t} + \vec{\mathbf{E}}^*(\vec{\mathbf{r}}) e^{i\omega t} \right] \\ &= \frac{1}{4} \left[\vec{\mathbf{J}}(\vec{\mathbf{r}}) \cdot \vec{\mathbf{E}}^*(\vec{\mathbf{r}}) + \vec{\mathbf{J}}^*(\vec{\mathbf{r}}) \cdot \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}) + \vec{\mathbf{J}}(\vec{\mathbf{r}}) \cdot \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}) e^{-2i\omega t} + \vec{\mathbf{J}}^*(\vec{\mathbf{r}}) \cdot \vec{\mathbf{E}}^*(\vec{\mathbf{r}}) e^{2i\omega t} \right] \\ &= \frac{1}{2} \Re \left[\vec{\mathbf{J}}^*(\vec{\mathbf{r}}) \cdot \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}) + \vec{\mathbf{J}}(\vec{\mathbf{r}}) \cdot \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}) e^{-2i\omega t} \right]\end{aligned}\quad (2.75)$$

Das Zeitmittel über eine charakteristische Periode von 2π ist definiert als [41][33]:

$$\langle \vec{\mathbf{A}}(t) \rangle = \frac{1}{2t} \int_{-t}^t \vec{\mathbf{A}}(t') dt' \quad (2.76)$$

Der zweite Term in Gl. (2.75) wird dann $= 0$ und im zeitlichen Mittel ergibt sich:

$$\langle \vec{\mathbf{J}}(\vec{\mathbf{r}},t) \cdot \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}},t) \rangle = \frac{1}{2} \Re \left[\vec{\mathbf{J}}^*(\vec{\mathbf{r}}) \cdot \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}) \right] = \frac{1}{2} \Re \left[\vec{\mathbf{J}}(\vec{\mathbf{r}}) \cdot \vec{\mathbf{E}}^*(\vec{\mathbf{r}}) \right] \quad (2.77)$$

Für das Integral aus Gl. (2.73) ergibt sich weiterhin unter Verwendung der Maxwellgleichungen:

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} \int_V \vec{\mathbf{J}}^*(\vec{\mathbf{r}},t) \cdot \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}},t) d^3x &= \frac{1}{2} \int_V \vec{\mathbf{E}} \cdot \left[\nabla \times \vec{\mathbf{H}}^* - i\omega \vec{\mathbf{D}}^* \right] d^3x \\ &= \frac{1}{2} \int_V \left[-\nabla \cdot (\vec{\mathbf{E}} \times \vec{\mathbf{H}}^*) - i\omega (\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{D}}^* - \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{H}}^*) \right] d^3x \\ &= -\oint_S \vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{n}} dA - 2i\omega \int_V (w_e - w_m) d^3x\end{aligned}\quad (2.78)$$

mit:

$$\vec{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} (\vec{\mathbf{E}} \times \vec{\mathbf{H}}^*) \hat{=} \text{komplexer Poynting-Vektor} \quad (2.79)$$

$$w_e = \frac{1}{4} (\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{D}}^*) \hat{=} \text{elektrische Energiedichte} \quad (2.80)$$

$$w_m = \frac{1}{4} (\vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{H}}^*) \hat{=} \text{magnetische Energiedichte} \quad (2.81)$$

Da die Frequenz eines optischen Wechselfeldes sehr hoch ist, wird in der Regel nur das Zeitmittel des Feldes betrachtet. Bildet man den Realteil von Gl. (2.79) so ergibt sich der zeitliche Mittelwert für die Energiestromdichte:

$$\langle \vec{\mathbf{S}}(\vec{\mathbf{r}},t) \rangle = \frac{1}{2} \Re \left[\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}) \times \vec{\mathbf{H}}^*(\vec{\mathbf{r}}) \right] \quad (2.82)$$

Setzt man eine ebene Welle voraus, dann erhält man mit Gl. (2.44) und (2.63) und der Ergänzung (2.59):

$$\langle \vec{\mathbf{S}}(\vec{\mathbf{r}},t) \rangle = \frac{1}{2\mu} \Re \left[\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}) \times \vec{\mathbf{B}}^*(\vec{\mathbf{r}}) \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2\omega\mu} \Re \left[\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}) \times (\vec{\mathbf{k}} \times \vec{\mathbf{E}}^*(\vec{\mathbf{r}})) \right] \\
&= \frac{1}{2\omega\mu} \Re \left[\vec{\mathbf{k}} |\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}})|^2 - \vec{\mathbf{E}}^*(\vec{\mathbf{r}}) \left(\underbrace{\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}) \cdot \vec{\mathbf{k}}}_0 \right) \right] \\
&= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} |\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}})|^2 \frac{\vec{\mathbf{k}}}{k}
\end{aligned} \tag{2.83}$$

Das elektrische Feld $\vec{\mathbf{E}}$ kann in einem gewissen Abstand nach der verstrichenen Laufzeit mit Lichtgeschwindigkeit $t - r/c$ nach Attwood [37] definiert werden als:

$$\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t) = \frac{e}{4\pi\varepsilon c^2 r} \vec{\mathbf{a}}_T \left(t - \frac{r}{c} \right) \tag{2.84}$$

Setzt man dieses in Gl. (2.83) ein und berücksichtigt, dass die transversale Komponente von $\vec{\mathbf{a}}$ in $\vec{\mathbf{k}}$ -Richtung orthogonal auf $\vec{\mathbf{k}}$ steht, also $|\vec{\mathbf{a}}_T| = |\vec{\mathbf{a}}| \sin \Theta$, so ergibt sich für $\langle \vec{\mathbf{S}} \rangle$ in einem gewissen Abstand:

$$\langle \vec{\mathbf{S}} \rangle = \frac{e^2 |\vec{\mathbf{a}}|^2 \sin^2 \Theta \vec{\mathbf{k}}}{32\pi^2 \varepsilon c^3 r^2 k} \tag{2.85}$$

Dabei sind:

- $e \hat{=}$ Elementarladung
- $\vec{\mathbf{a}} \hat{=}$ Auslenkung eines Elektrons
unter dem Winkel Θ
- $\Theta \hat{=}$ Winkel zwischen $\vec{\mathbf{a}}$ und $\vec{\mathbf{k}}$
- $c \hat{=}$ Lichtgeschwindigkeit
- $r \hat{=}$ Abstand vom Emissionspunkt

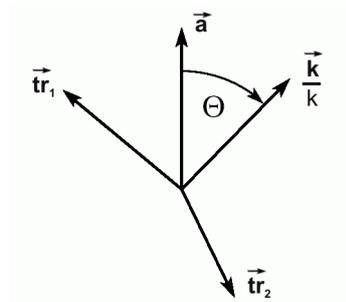


Abb. 2.4: Koordinatensystem mit Anregungs- und Ausbreitungsvektor, tr_1 und tr_2 bilden die Transversalebene

Die Funktion bildet aufgrund der Sinusfunktion eine toroidähnliche Strahlverteilung um $\vec{\mathbf{a}}$ aus.

Strahlleistung

Der Realteil der komplexen Gleichung (2.78) beschreibt die Energieerhaltung, und der Imaginärteil bezieht sich auf die Blindleistung. Im verlustfreien Idealfall sind die

Energiedichten w_e und w_m reell und es bleibt übrig:

$$\frac{1}{2} \int_V \vec{\mathbf{J}}^* \cdot \vec{\mathbf{E}} d^3x = - \oint_S \vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{n}} dA = P \quad (2.86)$$

P ist die totale Strahlleistung, die durch die Fläche A in das Volumen V eintritt (P positiv) bzw. aus einem Volumen austritt (P negativ). $\vec{\mathbf{n}}$ definiert dabei die Flächennormale.

Betrachtet man die totale Strahlleistung einer Sphäre aus großer Entfernung, so ist P :

$$P = \int \int \vec{\mathbf{S}} \cdot (r^2 d\Omega \frac{\vec{\mathbf{k}}}{k}) \quad (2.87)$$

Für $0 \leq \Theta \leq \pi$ und $0 \leq \Phi \leq 2\pi$ ergibt sich $d\Omega$ zu:

$$d\Omega = \sin \Theta d\Theta d\Phi$$

Die zeitlich gemittelte totale Strahlleistung in Kugelkoordinaten ergibt sich mit Gl. (2.85) zu:

$$\langle P \rangle = \int \int \left[\frac{e^2 |\vec{\mathbf{a}}|^2 \sin^2 \Theta}{32\pi^2 \epsilon c^3 r^2} \frac{\vec{\mathbf{k}}}{k} \right] \cdot r^2 \sin \Theta d\Theta d\Phi \frac{\vec{\mathbf{k}}}{k} \quad (2.88)$$

Die totale Strahlleistung eines oszillierenden Elektrons mit der Anregung a ist demnach:

$$\langle P \rangle = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2 |\vec{\mathbf{a}}|^2}{32\pi^2 \epsilon c^3} \right) \quad (2.89)$$

Betrachtet man nur ein differentielles Winkelelement, so erhält man die differentielle Strahlleistung durch Integration über $dA = r^2 d\Omega$. Es ergibt sich:

$$\frac{\langle dP \rangle}{d\Omega} = \frac{e^2 |\vec{\mathbf{a}}|^2 \sin^2 \Theta}{32\pi^2 \epsilon c^3} \quad (2.90)$$

Streuquerschnitt

In dieser Arbeit geht es in der Regel um oszillierende Elektronen, die von einem elektrischen Wechselfeld angeregt werden. Die von den Elektronen emittierte Strahlung wird in fast jede Richtung abgestrahlt. Beschrieben wird die emittierte Strahlung durch den Streuquerschnitt σ , in der Literatur auch häufig mit C bezeichnet. Der

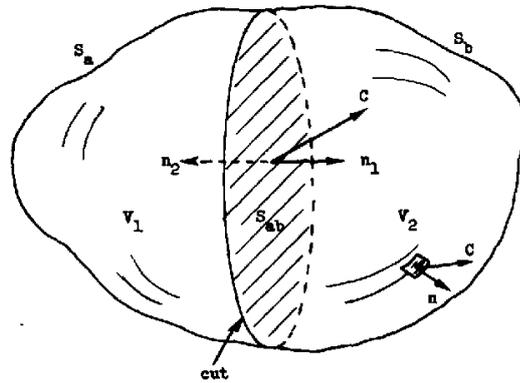


Abb. 2.5: Strahlleistung durch die Fläche A in das Volumen V [42]

Streuquerschnitt ist dabei definiert als die mittlere abgestrahlte Leistung dividiert durch die mittlere Einstrahlleistung pro Einheitsfläche:

$$\sigma = \frac{\langle P \rangle}{\langle |\vec{S}| \rangle} \quad (2.91)$$

mit:

$$\begin{aligned} \sigma &= \text{Streuquerschnitt in m}^2 \\ \langle P \rangle &= \text{mittlere abgestrahlte Leistung eines Elektrons in W} \\ \vec{S} &= \text{Poynting-Vektor in } \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \end{aligned}$$

Den differentiellen Streuquerschnitt erhält man analog aus Gl. (2.90):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{\langle |\vec{S}| \rangle} \frac{\langle dP \rangle}{d\Omega} \quad (2.92)$$

Streuung an einem freien Elektron (Thomson-Streuung)

Der Einfluss einer einlaufenden Welle auf ein freies Elektron kann beschrieben werden mit der Newtonschen Bewegungsgleichung $\vec{F} = m\vec{a}$, wobei \vec{F} die auf das Elektron ausgeübte Lorenz-Kraft ist:

$$m\vec{a} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.93)$$

Der Term $\vec{v} \times \vec{B}$ ist in der Größenordnung von v/c , also nur bei relativistisch schnellen Schwingungen relevant. Die Gleichung reduziert sich daher auf:

$$\vec{a}(\vec{r}, t) = -\frac{e}{m} \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2.94)$$

Die mittlere Streuleistung ergibt sich dann nach Gl. (2.89) zu:

$$\langle P \rangle = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{e^2 \left(\frac{e^2}{m^2} |\vec{E}|^2 \right)}{32\pi^2 \epsilon m^2 c^3} \quad (2.95)$$

und der Streuquerschnitt für ein freies Elektron wird dann mit Gl. (2.91) und Gl. (2.83):

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon mc^2} \right)^2 = \frac{8\pi}{3} \cdot r_e^2 \quad (2.96)$$

r_e ist dabei der klassische Elektronenradius. Der differentielle Streuquerschnitt ergibt sich aus Gl. (2.92):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \sin^2 \Theta \quad (2.97)$$

2.2.4 Dispersion und Resonanzfrequenz

Ein beliebiger Wellenzug breitet sich ungestört aus, sofern keine Dispersion auftritt. Dies ist allerdings nur erfüllt für monofrequente Wellen im Vakuum. Betrachtet man monochromatische Wellen in Materie, so tritt Dispersion auf und μ sowie ε müssen zur jeweiligen Frequenz passen, sind dann also frequenzabhängig. Zur Beschreibung der Dispersion haben sich im Laufe der Zeit mehrere Modelle entwickelt, die im folgenden kurz vorgestellt werden.

Streuung durch gebundene Elektronen (Lorenz-Modell)

Das Lorenz-Modell geht davon aus, dass jedes Elektron in Materie als eine klassische Feder betrachtet werden kann. Eine einlaufende elektromagnetische Welle bewirkt dann eine Auslenkung der Felder.

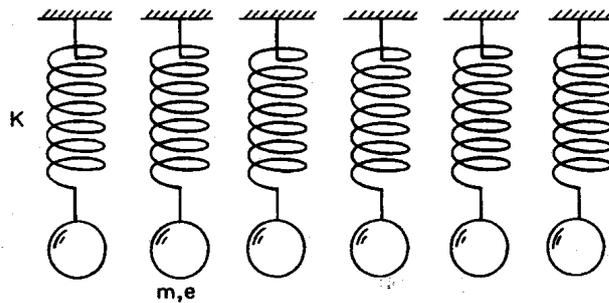


Abb. 2.6: Lorenz-Modell für Elektronen in Materie [36]

Die Bewegungsgleichung für ein Elektron der Ladung $-e$ in einem äußeren Feld $\vec{E}(\vec{x}, t)$ lautet dann:

$$m\ddot{\vec{x}} + m\gamma\dot{\vec{x}} + m\omega_0^2\vec{x} = -e\vec{E}(\vec{x}, t) - \underbrace{e(\vec{v} \times \vec{B})}_0 \quad (2.98)$$

mit:

- $\vec{x} \hat{=}$ Auslenkung des Elektrons
- $m \hat{=}$ Elektronenmasse
- $\gamma \hat{=}$ Dämpfungskonstante
- $\omega_0 \hat{=}$ Schwingungskonstante (Federkonstante)
- $\vec{v} \hat{=}$ Geschwindigkeit

Der erste Term entspricht dabei der Auslenkungskraft, der zweite Term beschreibt den Energieverlust und der dritte Term steht für die rücktreibende Kraft. Der Term $\vec{v} \times \vec{B}$ aus der Lorentzkraft kann für nicht relativistische Schwingungen vernachlässigt werden.

Setzt man ein zeitharmonisches Feld $e^{-i\omega t}$ voraus, dann kann die zeitliche Ableitung jeweils durch $-i\omega$ ersetzt werden:

$$(-i\omega)^2 \vec{x} + \gamma(-i\omega)\vec{x} + \omega_0^2 \vec{x} = -\frac{e}{m} \vec{E}(\vec{x}, t) \quad (2.99)$$

Umstellen führt auf die Auslenkung:

$$\vec{x} = \frac{e}{m} \vec{E} \frac{1}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega} \quad (2.100)$$

Weiterhin ergibt sich durch Ableitung die Beschleunigung:

$$\vec{a} = \frac{e}{m} \vec{E} \frac{-\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega} \quad (2.101)$$

Aus Gl. (2.89) und Gl. (2.91) ergibt sich dann der Streuquerschnitt für ein gebundenes Elektron zu:

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} r_e^2 \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2.102)$$

Betrachtet man die drei Grenzfälle, so ergibt sich für $\omega = \omega_0$ ein stark frequenzabhängiges Maximum, welches bei einem freien Elektron nicht auftritt. Für hohe Frequenzen $\omega \gg \omega_0$ nähert sich der Streuquerschnitt dem Thomson-Modell eines freien Elektrons an, und im Grenzfall $\omega \ll \omega_0$ ergibt sich ein Spezialfall der Rayleigh-Streuung.

Weiterhin ist der von einem einzelnen Elektron durch die Verschiebung der Ladung aus der Gleichgewichtslage herrührende Beitrag zum Dipolmoment:

$$\vec{p} = -e \vec{x} = \frac{e^2}{m} \vec{E} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.103)$$

Streuung durch mehrere Elektronen im Atom (Oszillator-Modell)

Betrachtet man n_a Elektronen pro Volumeneinheit so folgt direkt aus Gl. (2.103) für das Dipolmoment:

$$\vec{P} = \frac{n_a e^2}{m \varepsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \varepsilon_0 \vec{E} = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \varepsilon_0 \vec{E} \quad (2.104)$$

mit ω_p als Plasmafrequenz (vergl. [43], Gl. 2.41).

Aus Gl. (2.45) und Gl. (2.46) folgt nun für die dielektrische Funktion:

$$\epsilon = 1 + \chi = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.105)$$

mit dem Real- und Imaginärteil:

$$\epsilon' = 1 + \chi' = 1 + (-\delta) = 1 + \frac{-\omega_p^2(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.106)$$

$$\epsilon'' = \chi'' = \beta = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.107)$$

Statt χ' und χ'' werden in der Regel die Variablen 2δ und 2β verwendet, die 1935 von Compton eingeführt wurden ([44], Seite 277 und 294). Man erhält dann eine Beziehung zwischen ϵ , n , k , δ , β und N mit:

$$\epsilon = 1 - 2\delta + i2\beta = (n + ik)^2 = N^2 \quad (2.108)$$

Nimmt man an, dass die gebundenen Elektronen nicht alle die gleiche Bindungsfrequenz haben, sondern dass jeweils einige Elektronen eine gemeinsame aufsummierte Oszillationsstärke $f_{osz,j}$ mit der Bindungsfrequenz ω_j und der Dämpfungskonstanten γ_j haben, so folgt für die Dielektrizitätsfunktion des gesamten Atoms [39]:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \omega_p^2 \sum_j \frac{f_{osz,j}}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (2.109)$$

Das bedeutet dann für den komplexen Brechungsindex aus Gl. (2.66):

$$N(\omega) = \sqrt{1 + \omega_p^2 \sum_j \frac{f_{osz,j}}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}} \quad (2.110)$$

Diese starke Frequenzabhängigkeit des Brechungsindex hat zur Folge, dass einlaufende Wellen mit geringfügig unterschiedlicher Phasengeschwindigkeit bereits stark dispersiv sind, und somit eine Separation auftritt.

Weiterhin kann man zeigen, dass ω^2 im Vergleich mit dem Vorterm sehr groß ist. Dies führt zu einem sehr kleinen Subtrahenten und die Wurzel kann durch $1 + \frac{1}{2}x$ angenähert werden:

$$N(\omega) = 1 + \frac{1}{2} \cdot \omega_p^2 \sum_j \frac{f_{osz,j}}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (2.111)$$

Dies kann man schließlich noch in Real- und Imaginärteil aufteilen, und somit:

$$N = 1 - \delta + i\beta \quad (2.112)$$

$$= 1 - \frac{\omega_p^2}{2} \sum_j \frac{f_{osz,j}(\omega^2 - \omega_{0,j}^2)}{(\omega_{0,j}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} + i \frac{\omega_p^2}{2} \sum_j \frac{f_{osz,j} \gamma \omega}{(\omega_{0,j}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2.113)$$

Ersetzt man $\omega_p^2/2$ noch durch einen r_e -abhängigen Term (siehe Gl. 2.96)

$$\frac{\omega_p^2}{2} = \frac{n_a e^2}{2m\epsilon_0} = \frac{n_a e^2}{2m\epsilon_0} \cdot \frac{\lambda^2 \omega^2}{4\pi^2 c^2} = \frac{n_a r_e \lambda^2}{2\pi}$$

so erhält man die allgemein übliche Form für die Parameter δ und β [37][45]:

$$\delta = \frac{n_a r_e \lambda^2}{2\pi} f_1^0(\omega) \quad (2.114)$$

$$\beta = \frac{n_a r_e \lambda^2}{2\pi} f_2^0(\omega) \quad (2.115)$$

Je nachdem, ob ω kleiner oder größer als $\omega_{0,j}$ ist spricht man von normaler Dispersion, oder von anormaler Dispersion. Die Bezeichnung ist historisch bedingt, da optische Materialien in der Regel im nahen Ultraviolett ihre Resonanzen haben. Abb. 2.7 zeigt eine typische Kurve für den Brechungsindex.

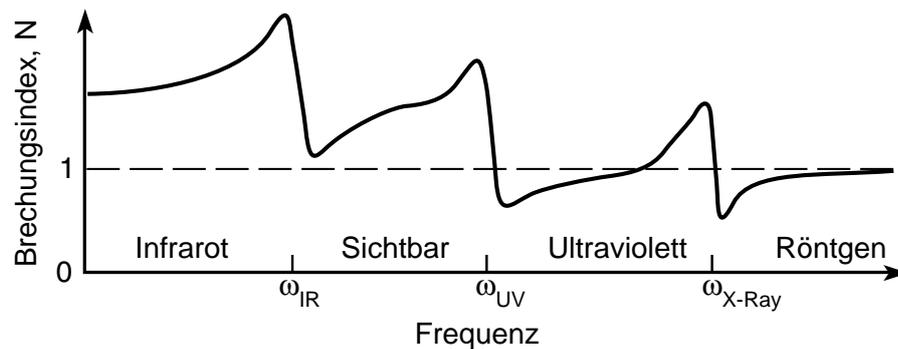


Abb. 2.7: Typischer Verlauf des Brechungsindex, mit Annäherung an 1 zu höheren Frequenzen hin nach Attwood [37].

Streuung in einem dichten Dielektrikum

In einem Medium aus mehreren Atomen bzw. Molekülen werden die gebundenen Ladungen in jedem Atom auf ein äußeres Feld reagieren und Oszillationen ausführen.

Es kommt dann im Medium zu einer elektrischen Gesamtpolarisation $\vec{\mathbf{P}}$, die gegeben ist durch:

$$\vec{\mathbf{P}}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_i N_i \langle \vec{\mathbf{p}}_i \rangle \quad (2.116)$$

mit:

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{P}} &= \text{elektrische Gesamtpolarisation} \\ \vec{\mathbf{p}}_i &= \text{Dipolmoment der } i\text{-ten Molekülart} \\ \vec{\mathbf{r}} &= \text{Mittelpunkt eines kleinen Volumens} \\ N_i &= \text{Anzahl der Moleküle des } i\text{-ten Typs} \end{aligned}$$

Diese Gleichung wird in einem homogenen Medium zu:

$$\vec{\mathbf{P}} = n_m \langle \vec{\mathbf{p}}_{molekül} \rangle \quad (2.117)$$

Das Dipolmoment $\langle \vec{\mathbf{p}}_{molekül} \rangle$ eines einzelnen Moleküls ist näherungsweise proportional zu dem auf die Moleküle wirkenden elektrischen Feld. Man kann dann eine atomare Polarisierbarkeit α definieren als das Verhältnis des mittleren molekularen Dipolmomentes zu dem auf das Molekül wirkenden elektrischen Feld. α wird häufig auch mit γ_{mol} [39] bezeichnet.

$$\langle \vec{\mathbf{p}}_{molekül} \rangle = \varepsilon_0 \alpha (\vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{E}}_i) \quad (2.118)$$

$\vec{\mathbf{E}}_i$ beschreibt dabei ein inneres Feld in dem Medium, welches durch Nachbarmoleküle verursacht wird und zum makroskopischen Feld hinzuaddiert werden muss. Das innere Feld setzt sich dabei zusammen aus einem Nahfeld, verursacht durch die nächsten Nachbarmoleküle, und einem Fernfeld, welches von den Kontinuumsmolekülen verursacht wird. Nach Jackson [39] kann man das Nahfeld als ≈ 0 vernachlässigen, und erhält für das innere elektrische Feld einer Kugel:

$$\vec{\mathbf{E}}_i = \frac{1}{3\varepsilon_0} \vec{\mathbf{P}} \quad (2.119)$$

Mit Gl. (2.117) und Gl. (2.118) ergibt sich dann:

$$\vec{\mathbf{P}} = n_m \alpha \left(\varepsilon_0 \vec{\mathbf{E}} + \frac{1}{3} \vec{\mathbf{P}} \right) \quad (2.120)$$

Aus Gl. (2.45) ergibt sich weiterhin eine Verknüpfung der makroskopischen Suszeptibilität mit der mikroskopischen molekularen Polarisierbarkeit

$$\chi = \frac{n_m \alpha}{1 - \frac{1}{3} n_m \alpha} \quad (2.121)$$

und schließlich mit Gl. (2.46) die Clausius-Mossotti-Beziehung:

$$\alpha = \frac{3}{n_m} \left(\frac{\varepsilon/\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon/\varepsilon_0 + 2} \right) \quad (2.122)$$

α entspricht im wesentlichen Gl. (2.104) mit $P = n_a \alpha \varepsilon \vec{\mathbf{E}}$, es wird allerdings bereits deutlich, dass α in dichten Medien erheblich komplexer wird, und auch quantenmechanisch nur für relativ einfache Fälle lösbar ist.

2.2.5 Absorption

Betrachtet man eine ebene Welle, $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$, die sich in einem beliebigen Medium ausbreitet, so gilt mit Gl.(2.112):

$$\frac{\omega}{k} = \frac{c}{N} = \frac{c}{1 - \delta + i\beta} \quad (2.123)$$

Setzt man dieses in die Gleichung für eine ebene Welle ein, so erhält man für diese Welle mit Startamplitude E_0 und einer Ausbreitungsrichtung $\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} = kr$ die Gleichung:

$$\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t) = \underbrace{\vec{\mathbf{E}}_0 e^{i\omega(t-r/c)}}_{\text{Phase}} \underbrace{e^{-i(2\pi\delta/\lambda)r}}_{\text{Phasenmodifikation}} \underbrace{e^{-(2\pi\beta/\lambda)r}}_{\text{Änderung der Amplitude}} \quad (2.124)$$

Der erste Faktor gibt dabei die Phase bei Ausbreitung im Vakuum an, der zweite Faktor beschreibt die Phasenmodifikation durch das Medium und der dritte Faktor beschreibt die Änderung der Amplitude der Welle [37].

Über den Poyntingvektor $\vec{\mathbf{S}}$ kann ein Term für die mittlere Intensität berechnet werden mit:

$$\begin{aligned} I &= |\vec{\mathbf{S}}| = \frac{1}{2} |\Re(\vec{\mathbf{E}} \times \vec{\mathbf{H}}^*)| \\ I &= I_0 e^{-4\pi\beta r/\lambda} \end{aligned}$$

Kombiniert mit Gl.(2.115) lässt sich ein Absorptionskoeffizient μ ermitteln als:

$$\mu = \frac{2r_e n_a \lambda}{A} f_2^0(\omega) \quad (2.125)$$

A entspricht dabei der Massenzahl der streuenden Atome. Eine Verbindung zwischen dem atomaren Absorptionsquerschnitt und β lässt sich herstellen über:

$$\sigma_{abs} = 2r_e \lambda f_2^0(\omega) \quad (2.126)$$

2.2.6 Externe Totalreflexion

Im Bereich der weichen Röntgenstrahlung ist der Realteil des Brechungsindex im Medium kleiner als der Brechungsindex des Vakuums. Das Vakuum ist daher das optisch dichtere Medium und die Grundvoraussetzung für Totalreflexion ist gegeben.

Für die meisten Einfallswinkel ist die Reflexion an einer Oberfläche im weichen Röntgenbereich sehr gering, da der Brechungsindex fast Eins ist. Dies ändert sich, wenn man in den Bereich der Totalreflexion kommt. Betrachtet man das Gesetz von Snellius (Index $b \hat{=}$ Brechung, Index $e \hat{=}$ Einfallend)

$$\sin \phi_b = \frac{\sin \phi_e}{N} \quad (2.127)$$

so kann für $N \approx 1$ und einem Einfallswinkel von $\phi_e \approx \frac{\pi}{2}$ der Wert von $\sin \phi_b$ einen Wert von $\frac{\pi}{2}$ annehmen, und es findet in erster Näherung keine Brechung in das Material statt, sondern eine Ausbreitung der Welle an der Oberfläche.

Die elektrischen Felder an der Grenze zum Medium müssen die Bedingung erfüllen:

$$E_0 + E_0'' = E_0' \quad (2.128)$$

Mit E einlaufende Welle, E_0' gebrochene Welle, und E_0'' reflektierte Welle.

Aus den magnetischen Feldern erhält man nach Kombination mit den elektrischen Feldern für senkrechte Polarisierung die Gleichung [37]:

$$(E_0 - E_0'') \cos \phi = N E_0' \cos \phi' \quad (2.129)$$

Zusammen mit dem Gesetz von Snellius (2.127) liegen dann drei linear unabhängige Gleichungen mit fünf Unbekannten vor, die nach den beiden freien Variablen E_0 und ϕ aufgelöst werden können. Das Verhältnis von einfallendem Feld zu reflektiertem Feld ergibt sich zu:

$$\frac{E_0''}{E_0} = 1 + \frac{\cos \phi - \sqrt{N^2 - \sin^2 \phi}}{\cos \phi + \sqrt{N^2 - \sin^2 \phi}} \quad (2.130)$$

Das Verhältnis von einfallendem Feld zum Brechungsfeld ergibt sich dann aus Gl. (2.128) zu:

$$\frac{E_0'}{E_0} = \frac{2 \cos \phi}{\cos \phi + \sqrt{N^2 - \sin^2 \phi}} \quad (2.131)$$

Unter Verwendung von Gl. (2.125) erhält man schließlich eine Reflektivität von:

$$R = \frac{I''}{I_0} = \frac{|\cos \phi - \sqrt{N^2 - \sin^2 \phi}|^2}{|\cos \phi + \sqrt{N^2 - \sin^2 \phi}|^2} \quad (2.132)$$

Für den Spezialfall des 0° -Einfalls ergibt sich:

$$R_{\perp} = \frac{|1 - N|^2}{|1 + N|^2} = \frac{(\delta - i\beta)(\delta + i\beta)}{(2 - \delta + i\beta)(2 - \delta - i\beta)} = \frac{\delta^2 + \beta^2}{(2 - \delta)^2 + \beta^2} \quad (2.133)$$

Für kleine δ und β im Bereich weicher Röntgenstrahlung ergibt sich damit:

$$R_{\perp} \simeq \frac{\delta^2 + \beta^2}{4} \quad (2.134)$$

Man erkennt, dass die Reflexion für weiche Röntgenstrahlung bei senkrechter Einstrahlung sehr gering ist.

Für den Spezialfall der Totalreflexion betrachtet man sinnvollerweise einen Winkel θ , mit $\theta = 90^\circ - \phi$. Der Winkel für die Totalreflexion ergibt sich dann über $\cos \theta = 1 - \delta$ und einer Näherung mittels Reihenentwicklung zu:

$$\theta = \sqrt{2\delta} \quad (2.135)$$

Ersetzt man nun in Gl. (2.132) $\cos \phi$ durch $\sin \theta \simeq \theta$ für kleine θ und $\sin^2 \phi \simeq 1 - \theta^2$ so erhält man für die Totalreflexion eine Reflektivität von:

$$R_{Total} = \frac{|\theta - \sqrt{(1 - \delta)^2 - \beta^2 + 2i\beta(1 - \delta) - (1 - \theta^2)}|^2}{|\theta + \sqrt{(1 - \delta)^2 - \beta^2 + 2i\beta(1 - \delta) - (1 - \theta^2)}|^2} \quad (2.136)$$

Unter Vernachlässigung von quadratischen Termen ($\delta^2, \beta^2, \delta\beta$) ergibt sich für kleine θ :

$$R_{Total} = \frac{|\theta - \sqrt{(\theta^2 - \theta_T^2) + 2i\beta}|^2}{|\theta + \sqrt{(\theta^2 - \theta_T^2) + 2i\beta}|^2} \quad (2.137)$$

Diese Gleichung ist schwer analytisch lösbar, hat aber zwei Spezialfälle für $\theta = \theta_T$ und $\theta = 0$ in denen die Reflektivität für einige bzw. alle Werte von δ und β gleich Eins wird.

Für den Fall, dass das E-Feld parallel zur Einfallsebene liegt, ergeben sich folgende Ergebnisse:

$$\frac{E''_0}{E_0} = \frac{N^2 \cos \phi - \sqrt{N^2 - \sin^2 \phi}}{N^2 \cos \phi + \sqrt{N^2 - \sin^2 \phi}} \quad (2.138)$$

für das reflektierte Feld, und

$$\frac{E'_0}{E_0} = \frac{2N \cos \phi}{N^2 \cos \phi + \sqrt{N^2 - \sin^2 \phi}} \quad (2.139)$$

für das Brechungsfeld. Für die Reflektivität ergibt sich:

$$R = \frac{|N^2 \cos \phi - \sqrt{N^2 - \sin^2 \phi}|^2}{|N^2 \cos \phi + \sqrt{N^2 - \sin^2 \phi}|^2} \quad (2.140)$$

Für kleine Winkel und senkrechte Einstrahlung ergibt sich wieder das Ergebnis aus Gl.(2.134), da sich beide Polarisationsrichtungen unter direkter Reflexion identisch verhalten. Auch für die Totalreflexion ergibt sich dasselbe Ergebnis wie bei senkrechter Polarisation.

2.3 Lichtstreuung

2.3.1 Streuung an Partikeln

Trifft eine elektromagnetische Welle auf ein beliebiges Partikel, so treten zwei Effekte auf. Zum einen wird die Welle, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, an den Atomen gestreut, zum anderen wird die Welle aber auch von den Atomen absorbiert, wobei verschiedenste Effekte eine Rolle spielen können (z.B. Photoeffekt, Kristallschwingungen, Fluoreszenz, ...). Diese Effekte reduzieren die Energie der Welle um einen Faktor der mit Extinktion (Auslöschung) bezeichnet wird. Der Extinktionsquerschnitt ist dabei die Summe des Absorptionsquerschnitts und des Streuquerschnitts.

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} \quad (2.141)$$

Der Streuquerschnitt lässt sich für das Fernfeld äquivalent zu Gl. (2.86) und Gl.(2.88) ermitteln. Es muss lediglich eine andere Amplitudenfunktion definiert werden.

Man erhält die Amplitudenfunktion aus dem Verhältnis von einfallendem Wellenfeld und dem gestreuten Feld unter Berücksichtigung der Polarisation. Üblicherweise wird die Funktion in Matrixform geschrieben:

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel e} \\ E_{\perp e} \end{pmatrix} \quad (2.142)$$

wobei die Elemente S_j vom Streuwinkel θ und vom Neigungswinkel ϕ abhängen. Der Index s bezeichnet die gestreute Welle, der Index e die einlaufende Welle.

Der Poynting-Vektor für Partikel ergibt sich dann zu:

$$\begin{aligned} \vec{S} &= \frac{1}{2} \Re(\vec{E} \times \vec{H}^*) = \vec{S}_e + \vec{S}_s + \vec{S}_{ext} \\ \vec{S}_e &= \frac{1}{2} \Re(\vec{E}_e \times \vec{H}_e^*) \\ \vec{S}_s &= \frac{1}{2} \Re(\vec{E}_s \times \vec{H}_s^*) \\ \vec{S}_{ext} &= \frac{1}{2} \Re(\vec{E}_e \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_e^*) \end{aligned}$$

Aus der Beziehung

$$\vec{\mathbf{S}}_s \cdot \vec{\mathbf{n}}_r \Delta A = \frac{k}{2\omega\mu} \frac{|\vec{\mathbf{A}}|^2}{k^2} \Delta\Omega \quad (2.143)$$

mit:

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{S}}_s &\hat{=} \text{Poynting-Vektor des gestreuten Lichtes} \\ \Delta A &\hat{=} \text{schmaler Flächenausschnitt des Streulichtes} \\ \vec{\mathbf{A}} &\hat{=} \text{Streumatrix} \\ \Delta\Omega &\hat{=} \text{Winkelausschnitt des Streulichtes } (\Delta A/r^2) \end{aligned}$$

ergeben sich schließlich Stokes-Parameter und Müller-Matrizen, die hier nur der Vollständigkeit halber für beliebige Partikel angegeben werden. Eine genauere Betrachtung findet sich in [36].

Stokes-Parameter:

$$\begin{aligned} I_s &= \langle E_{\parallel s} E_{\parallel s}^* + E_{\perp s} E_{\perp s}^* \rangle \\ Q_s &= \langle E_{\parallel s} E_{\parallel s}^* - E_{\perp s} E_{\perp s}^* \rangle \\ U_s &= \langle E_{\parallel s} E_{\perp s}^* + E_{\perp s} E_{\parallel s}^* \rangle \\ V_s &= \langle E_{\parallel s} E_{\perp s}^* - E_{\perp s} E_{\parallel s}^* \rangle \end{aligned}$$

I_s entspricht dabei der Intensität des gestreuten Lichtes. Für unpolarisiertes Licht gilt: $Q_s = U_s = V_s = 0$. Für polarisiertes Licht gilt $I_s^2 \geq Q_s^2 + U_s^2 + V_s^2$ wobei die Ungleichung für perfekt polarisiertes Licht zu einer Gleichung wird.

Müller-Matrix:

$$\begin{pmatrix} I_s \\ Q_s \\ U_s \\ V_s \end{pmatrix} = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_e \\ Q_e \\ U_e \\ V_e \end{pmatrix} \quad (2.144)$$

Die S -Koeffizienten entsprechen dabei verschiedenen Amplituden, unter Berücksichtigung der Polarisation.

2.3.2 Miestreueung

Die Miestreueung wurde erstmals 1908 von Gustav Mie veröffentlicht [32], und gibt ein mathematisches Grundgerüst um Absorption und Lichtstreuung an Sphären zu beschreiben. Für nichtsphärische Partikel ergibt sich mit der Mie-Theorie eine gute Näherung. Ausgangspunkt der Betrachtungen sind die Helmholtzgleichungen (2.57)

und (2.58). Für lineare, homogene Medien ergibt sich ein Problem mit sphärischer Symmetrie, welches sich nach [36] auf die Lösung einer skalaren Wellengleichung reduziert:

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (2.145)$$

In Polarkoordinaten ergibt sich:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (2.146)$$

Lösung der Wellengleichung

Mit dem Lösungsansatz

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (2.147)$$

ergibt sich ein System aus 3 Gleichungen:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (2.148)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \quad (2.149)$$

$$\frac{d^2(rR)}{dr^2} + (k^2 r^2 - n(n+1)) R = 0 \quad (2.150)$$

Die Separationskonstanten m und n können aufgrund von Nebenbedingungen bestimmt werden:

- 1.) Die Lösungen müssen linear unabhängig sein.
- 2.) ψ muss für jeden Winkel ϕ eindeutig sein.

Die zweite Bedingung ist erfüllt, wenn m ganzzahlig oder null ist, wobei positive Werte ausreichen um alle linear unabhängigen Lösungen zu finden [36].

Die Lösung für Φ ist eine Linearkombination aus trigonometrischen Funktionen:

$$\begin{aligned} \Phi_g &= \cos(m\phi) \\ \Phi_u &= \sin(m\phi) \end{aligned}$$

Die Indizes g und u stehen für *gerade* und *ungerade*, es folgt als allgemeine Lösung [33]:

$$\Phi = a_n \cos(m\phi) + b_n \sin(m\phi) \quad (2.151)$$

Die Lösung für Θ sind die Legendre-Funktionen erster Art:

$$\Theta(\theta) = P_n^m(\cos \theta) \quad (2.152)$$

wobei $n = m, m + 1, \dots$ gelten muss. Die Funktionen sind orthogonal, wenn n für zwei Funktionen denselben Wert hat.

Zur Lösung der Radialfunktion $R(r)$ wird eine Funktion $Z = R\sqrt{(kr)}$ definiert, wodurch sich Gl.(2.150) schreiben lässt als:

$$kr \frac{d}{d(kr)} \left(kr \frac{dZ}{d(kr)} \right) + \left((kr)^2 - \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right) Z = 0 \quad (2.153)$$

Die linear unabhängigen Lösungen dieser Gleichung sind nun die sphärischen Bessel-Funktionen erster und zweiter Art [7]:

$$j_n(kr) = \sqrt{\frac{\pi kr}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(kr) \quad (2.154)$$

$$y_n(kr) = -\sqrt{\frac{\pi kr}{2}} N_{n+\frac{1}{2}}(kr) \quad (2.155)$$

Die Funktionen j_n sind stetig für alle endlichen Werte in der (kr) -Ebene, wohingegen die Funktionen y_n für $(kr) = 0$ unendlich werden. Aus diesem Grund verwendet man lediglich die j_n -Funktionen zur Beschreibung des Inneren der Sphäre. Gl.(2.150) wird dann zu:

$$R = \frac{c_n}{r} j_n(kr) + \frac{d_n}{r} y_n(kr) \quad (2.156)$$

Einsetzen in die Ausgangsgleichung (2.147) ergibt schließlich die allgemeine Lösung der Wellenfunktion:

$$\begin{aligned} r\psi(r, \theta, \phi) &= r \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \psi_n^m \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [a_n \cos(m\phi) + b_n \sin(m\phi)] \\ &\quad \cdot [P_n^m(\cos \theta)] \cdot [c_n j_n(kr) + d_n y_n(kr)] \end{aligned} \quad (2.157)$$

mit den Konstanten a_n , b_n , c_n und d_n .

Ausbreitung ebener Wellen

Die Ausbreitung von ebenen Wellen in sphärischen Vektorharmonischen zu beschreiben ist eine längere Rechnung, die z.B. bei Bohren-Huffman [36] S.88ff ausführlich dargestellt ist. Es ergeben sich elektrische und magnetische Vektorfelder für die einlaufende Welle (e), die interne Verteilung (i) und die gestreute Welle (s):

$$\vec{\mathbf{E}}_e = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(\vec{\mathbf{M}}_{o1n}^{(1)} - i \vec{\mathbf{N}}_{e1n}^{(1)} \right) \quad (2.158)$$

$$\vec{\mathbf{H}}_e = \frac{-k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\vec{\mathbf{M}}_{e1n}^{(1)} + \vec{\mathbf{N}}_{o1n}^{(1)}) \quad (2.159)$$

$$\vec{\mathbf{E}}_i = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (c_n \vec{\mathbf{M}}_{o1n}^{(1)} - i d_n \vec{\mathbf{N}}_{e1n}^{(1)}) \quad (2.160)$$

$$\vec{\mathbf{H}}_i = \frac{-k_i}{\omega\mu_i} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n \vec{\mathbf{M}}_{e1n}^{(1)} + i c_n \vec{\mathbf{N}}_{o1n}^{(1)}) \quad (2.161)$$

$$\vec{\mathbf{E}}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i a_n \vec{\mathbf{N}}_{e1n}^{(3)} - b_n \vec{\mathbf{M}}_{o1n}^{(3)}) \quad (2.162)$$

$$\vec{\mathbf{H}}_s = \frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i b_n \vec{\mathbf{N}}_{o1n}^{(3)} - a_n \vec{\mathbf{M}}_{e1n}^{(3)}) \quad (2.163)$$

mit den sphärischen Vektorharmonischen:

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{M}}_{emn} &= \nabla \times (\vec{\mathbf{r}}\psi_{emn}), & \vec{\mathbf{M}}_{omn} &= \nabla \times (\vec{\mathbf{r}}\psi_{omn}) \\ \vec{\mathbf{N}}_{emn} &= \frac{\nabla \times \vec{\mathbf{M}}_{emn}}{k}, & \vec{\mathbf{N}}_{omn} &= \frac{\nabla \times \vec{\mathbf{M}}_{omn}}{k} \end{aligned}$$

m wurde in den Feldgleichungen bereits durch 1 ersetzt, da die Gleichungen aufgrund der Nebenbedingungen für alle $m \neq 1$ verschwinden.

Praktischerweise führt man zwei winkelabhängige Funktionen ein, die sich mittels Rekursion leicht numerisch berechnen lassen:

$$\pi_n = \frac{P_n^1}{\sin \theta}, \quad \tau_n = \frac{dP_n^1}{d\theta} \quad (2.164)$$

mit den Rekursionen:

$$\pi_n = \frac{2n-1}{n-1} \cos \theta \pi_{n-1} - \frac{n}{n-1} \pi_{n-2} \quad (2.165)$$

$$\tau_n = n \cos \theta \pi_n - (n-1) \pi_{n-1} \quad (2.166)$$

Beginnt man mit den Startwerten $\pi_n = 0$ und $\pi_1 = 1$ ergeben sich alternierend gerade und ungerade Funktionen von $\cos \theta$:

$$\pi_n(-\cos \theta) = (-1)^{n-1} \pi_n(\cos \theta) \quad (2.167)$$

$$\tau_n(-\cos \theta) = (-1)^n \tau_n(\cos \theta) \quad (2.168)$$

Die sphärischen Vektorharmonischen lassen sich nun für $m = 1$ mit π und τ in der vereinfachten Komponentenform ausdrücken [36]:

$$\vec{\mathbf{M}}_{o1n} = \cos \phi \pi_n z_n \vec{\mathbf{e}}_\theta - \sin \theta \tau_n z_n \vec{\mathbf{e}}_\phi \quad (2.169)$$

$$\vec{\mathbf{M}}_{e1n} = -\sin \phi \pi_n z_n \vec{\mathbf{e}}_\theta - \cos \theta \tau_n z_n \vec{\mathbf{e}}_\phi \quad (2.170)$$

$$\vec{\mathbf{N}}_{o1n} = \sin \phi n(n+1) \sin \theta \pi_n \frac{z_n}{kr} \vec{\mathbf{e}}_r$$

$$+ \sin \phi \tau_n \frac{d}{d(kr)} [kr z_n] \vec{e}_\theta + \cos \phi \pi_n \frac{d}{d(kr)} [kr z_n] \vec{e}_\phi \quad (2.171)$$

$$\begin{aligned} \vec{N}_{e1n} &= \cos \phi n(n+1) \sin \theta \pi_n \frac{z_n}{kr} \vec{e}_r \\ &+ \cos \phi \tau_n \frac{d}{d(kr)} [kr z_n] \vec{e}_\theta - \sin \phi \pi_n \frac{d}{d(kr)} [kr z_n] \vec{e}_\phi \end{aligned} \quad (2.172)$$

Die Funktionen π_n und τ_n sind dabei jeweils von $\cos \theta$ abhängig, die sphärischen Besselfunktionen z_n von kr . Man erkennt, dass \vec{M} keine Radialkomponente hat und \vec{N} für große kr vernachlässigbar wird.

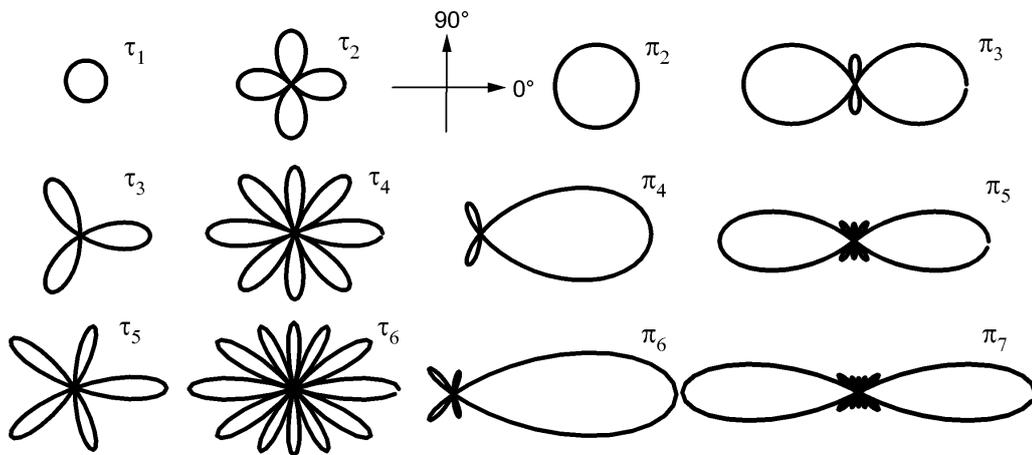


Abb. 2.8: Polardiagramme der ersten winkelabhängigen Funktionen τ_n und π_n

In Abb. 2.8 sind die Funktionen π und τ für die ersten n als 360-Grad Polargraph dargestellt. Die Funktionen nehmen dabei sowohl positive als auch negative Werte an. Dies hat den Effekt zur Folge, dass z.B. für den Fall τ_3 keine Mode in Rückwärtsrichtung (180°) auftritt, allerdings tritt für alle Funktionen eine starke Mode in Vorwärtsrichtung (0°) auf, die mit steigendem n intensiver wird. In der Abbildung sind die höherwertigen Funktionen verkleinert dargestellt.

Auf dem Rand einer Sphäre kommt es zu einem plötzlichen Wechsel des Mediums und somit auch des Brechungsindex. Es muss aber überall auf der Oberfläche die Tangentialkomponente des elektrischen und des magnetischen Feldes stetig sein, also [36]:

$$\left(\vec{E}_e + \vec{E}_s - \vec{E}_i \right) \times \vec{e}_r = \left(\vec{H}_e + \vec{H}_s - \vec{H}_i \right) \times \vec{e}_r = 0 \quad (2.173)$$

Aus dieser Nebenbedingung ergeben sich vier linear unabhängige Gleichungen in Polarkoordinaten:

$$E_{e\theta} + E_{s\theta} = E_{i\theta}$$

$$\begin{aligned}
H_{e\theta} + H_{s\theta} &= H_{i\theta} \\
E_{e\phi} + E_{s\phi} &= E_{i\phi} \\
H_{e\phi} + H_{s\phi} &= H_{i\phi}
\end{aligned}$$

aus denen sich die Konstanten a_n , b_n , c_n und d_n bestimmen lassen. Es ergibt sich nach einigen Rechenschritten und unter der Annahme, dass Partikel und Umgebung dieselbe Permeabilität aufweisen [36]:

$$a_n = \frac{m\psi_n(m,x)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(m,x)}{m\psi_n(m,x)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(m,x)} \quad (2.174)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(m,x)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(m,x)}{\psi_n(m,x)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(m,x)} \quad (2.175)$$

$$c_n = \frac{\psi_n(x)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(x)}{\psi_n(m,x)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(m,x)} \quad (2.176)$$

$$d_n = \frac{\psi_n(x)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(x)}{m\psi_n(m,x)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(m,x)} \quad (2.177)$$

mit dem relativen Brechungsindex

$$m = \frac{k_{\text{Partikel}}}{k_{\text{Umgebung}}} = \frac{N_{\text{Partikel}}}{N_{\text{Umgebung}}} \quad (2.178)$$

und dem Größenparameter

$$x = k \frac{d}{2} = \frac{\pi N d}{\lambda} \quad (2.179)$$

N entspricht dabei dem Brechungsindex des umgebenden Mediums, und d ist der Durchmesser des Partikels.

Alle bisherigen Gleichungen gingen von einer x-polarisierten Welle aus. Die y-polarisierten Gleichungen erhält man über die Beziehung: $\vec{\mathbf{E}}_{s,x}(\phi) = \vec{\mathbf{E}}_{s,y}(\phi + \frac{\pi}{2})$.

Streuquerschnitt sphärischer Partikel

Aus Gl.(2.86) lässt sich der Streuquerschnitt für sphärische Partikel wie folgt ableiten [36]:

$$\begin{aligned}
P_{ext} &= \frac{1}{2} \Re \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(E_{e\phi} H_{s\theta}^* - E_{e\theta} H_{s\phi}^* - E_{s\theta} H_{e\phi}^* + E_{s\phi} H_{e\theta}^* \right) r^2 \sin \theta d\theta d\phi \\
P_{sca} &= \frac{1}{2} \Re \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(E_{s\theta} H_{s\phi}^* - E_{s\phi} H_{s\theta}^* \right) r^2 \sin \theta d\theta d\phi
\end{aligned}$$

mit den einfallenden Wellenfeldern:

$$E_{e\theta} = \frac{\cos \phi}{kr} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\psi_n \pi_n - i \psi'_n \tau_n)$$

$$\begin{aligned}
H_{e\theta} &= \frac{k}{\omega\mu} \tan \phi E_{e\theta} \\
E_{e\phi} &= \frac{\sin \phi}{kr} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i\psi'_n \pi_n - \psi_n \tau_n) \\
H_{e\phi} &= \frac{-k}{\omega\mu} \cot \phi E_{e\phi}
\end{aligned}$$

und den gestreuten Wellen:

$$\begin{aligned}
E_{s\theta} &= \frac{\cos \phi}{kr} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ia_n \xi'_n \tau_n - b_n \xi_n \pi_n) \\
H_{s\theta} &= \frac{\sin \phi}{kr} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (b_n \xi_n \tau_n - ia_n \xi'_n \pi_n) \\
E_{s\phi} &= \frac{k}{\omega\mu} \frac{\sin \phi}{kr} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n \xi'_n \tau_n - a_n \xi_n \pi_n) \\
H_{s\phi} &= \frac{k}{\omega\mu} \frac{\cos \phi}{kr} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n \xi'_n \pi_n - a_n \xi_n \tau_n)
\end{aligned}$$

Nach einigen Umformungen erhält man schließlich:

$$C_{sca} = \frac{P_{sca}}{I_e} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2.180)$$

$$C_{ext} = \frac{P_{ext}}{I_e} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re(a_n + b_n) \quad (2.181)$$

Polarisation

Für sphärische Teilchen nimmt die Streumatrix (2.142) Diagonalform an [46][47]:

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel e} \\ E_{\perp e} \end{pmatrix} \quad (2.182)$$

mit:

$$S_1 = \sum_n \frac{2n-1}{n(n-1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n) \quad (2.183)$$

$$S_2 = \sum_n \frac{2n+1}{n(n-1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n) \quad (2.184)$$

In Stokes-Parametern ausgedrückt ergibt sich:

$$\begin{pmatrix} I_s \\ Q_s \\ U_s \\ V_s \end{pmatrix} = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} & S_{34} \\ 0 & 0 & -S_{34} & S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_e \\ Q_e \\ U_e \\ V_e \end{pmatrix} \quad (2.185)$$

mit den Matrixelementen:

$$\begin{aligned} S_{11} &= \frac{1}{2}(|S_2|^2 + |S_1|^2) \\ S_{12} &= \frac{1}{2}(|S_2|^2 - |S_1|^2) \\ S_{33} &= \frac{1}{2}(S_2^* S_1 + S_2 S_1^*) \\ S_{34} &= \frac{1}{2}(S_2^* S_1 - S_2 S_1^*) \end{aligned}$$

Für parallel polarisiertes Licht ist das gestreute Licht ebenfalls parallel polarisiert und es ergibt sich unter Vernachlässigung des Faktors $\frac{1}{k^2 r^2}$:

$$\begin{aligned} I_s &= (S_{11} + S_{12})I_e \\ Q_s &= I_s \\ i_{\parallel} &= S_{11} + S_{12} = |S_2|^2 \end{aligned} \quad (2.186)$$

Für senkrecht polarisiertes Licht ergibt sich:

$$\begin{aligned} I_s &= (S_{11} - S_{12})I_e \\ Q_s &= -I_s \\ i_{\perp} &= S_{11} - S_{12} = |S_1|^2 \end{aligned} \quad (2.187)$$

Berechnung der Streufunktion

Die Berechnung der Streufunktion setzt sich nun aus vier Teilen zusammen:

1. Berechnung der Streukoeffizienten a_n (2.174) und b_n (2.175)
2. Berechnung der Winkelfunktionen π_n (2.165) und τ_n (2.166)
3. Aufsummieren der Streukoeffizienten C_{sca} (2.180) und C_{ext} (2.181)
4. Ermitteln der Elemente der Amplitudenmatrix S_1 (2.183) und S_2 (2.184)

Aus numerischen Gründen ist es sinnvoll, die Berechnung der Streukoeffizienten auf eine logarithmische Funktion zurückzuführen, um Rundungsfehler weitestgehend zu vermeiden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung der von Aden 1951 eingeführten Funktionen [48]:

$$a_n = \frac{[D_n(mx)/m + n/x] \psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{[D_n(mx)/m + n/x] \xi_n(x) - \xi_{n-1}(x)} \quad (2.188)$$

$$b_n = \frac{[mD_n(mx) + n/x] \psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{[mD_n(mx) + n/x] \xi_n(x) - \xi_{n-1}(x)} \quad (2.189)$$

unter Verwendung von:

$$\begin{aligned} D_n(kt) &= \frac{d}{d(kt)} \ln \psi_n(kt) \\ \psi'_n(x) &= \psi_{n-1}(x) - \frac{n\psi_n(x)}{x} \\ \xi'_n(x) &= \xi_{n-1}(x) - \frac{n\xi_n(x)}{x} \end{aligned}$$

D_n lässt sich rekursiv ermitteln mittels:

$$D_{n-1} = \frac{n}{kr} - \frac{1}{D_n + \frac{n}{kr}} \quad (2.190)$$

Sind die a_n und b_n bekannt, kann über die Gleichungen (2.186) und (2.187) unter Verwendung von (2.183) und (2.184) die jeweilige Streuamplitude berechnet werden, wobei der Faktor $\frac{1}{k^2 r^2}$ wieder berücksichtigt werden muss.

Die obige Berechnung lässt sich numerisch durchführen, und bildet die Basis für diverse Mie-Simulationsprogramme, wie z.B. Mieplot [49].

Beschichtete Sphären

Ein Spezialfall der Miestreueung sind beschichtete Sphären. Die mathematische Diskussion kann bei Bohren und Huffman nachgelesen werden [36]. Hier sei nur das Ergebnis für die Streukoeffizienten eines Partikels mit Kernradius a und Gesamtradius b angegeben:

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{\psi_n(y)[\psi'_n(m_2, y) - A_n \chi'_n(m_2, y)] - m_2 \psi'_n(y)[\psi_n(m_2, y) - A_n \chi_n(m_2, y)]}{\xi(y)[\psi'_n(m_2, y) - A_n \chi'_n(m_2, y)] - m_2 \xi'_n(y)[\psi_n(m_2, y) - A_n \chi_n(m_2, y)]} \\ b_n &= \frac{m_2 \psi_n(y)[\psi'_n(m_2, y) - B_n \chi'_n(m_2, y)] - \psi'_n(y)[\psi_n(m_2, y) - B_n \chi_n(m_2, y)]}{m_2 \xi(y)[\psi'_n(m_2, y) - B_n \chi'_n(m_2, y)] - \xi'_n(y)[\psi_n(m_2, y) - B_n \chi_n(m_2, y)]} \\ A_n &= \frac{m_2 \psi_n(m_2, x) \psi'_n(m_1, x) - m_1 \psi'_n(m_2, x) \psi_n(m_1, x)}{m_2 \chi_n(m_2, x) \psi'_n(m_1, x) - m_1 \chi'_n(m_2, x) \psi_n(m_1, x)} \\ B_n &= \frac{m_2 \psi_n(m_1, x) \psi'_n(m_2, x) - m_1 \psi_n(m_2, x) \psi'_n(m_1, x)}{m_2 \chi'_n(m_2, x) \psi_n(m_1, x) - m_1 \psi'_n(m_1, x) \chi_n(m_2, x)} \end{aligned}$$

$x = ka$ und $y = kb$. m_1 ist der Brechungsindex für den Kern, m_2 der Brechungsindex der Beschichtung. Für $m_1 = m_2$ wird $A_n = B_n = 0$ und es ergeben sich die Gleichungen für unbeschichtete Sphären.

2.3.3 Rayleigh-Gans Theorie

Im vielen Situationen (Nichtsphärische Teilchen, inhomogene Teilchen, etc.) ist die Mie-Theorie nicht exakt berechenbar. Die Rayleigh-Gans Theorie ist eine Näherung die in solchen Fällen angewandt werden kann.

Die Grundidee ist, dass man das Partikel mit einer Streumatrix pro Einheitsvolumen beschreibt, und das Volumen gegen Null gehen lässt. Die Streumatrix wird dabei durch eine Näherung beschrieben, welche sich aus einer Reihenentwicklung der Streukoeffizienten ψ und ξ ergibt. Die Reihenentwicklung wird nach dem ersten Glied abgebrochen und es ergeben sich [36]:

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{3}{2}a_1 \\ S_2 &= \frac{3}{2}a_1 \cos \Theta \\ a_1 &= -\frac{i2x^3}{3} \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \end{aligned}$$

Die Anwendung der Rayleigh-Gans Theorie setzt zwei Bedingungen voraus:

$$|N - 1| \ll 1 \quad (2.191)$$

$$kd|N - 1| \ll 1 \quad (2.192)$$

Sind diese Bedingungen erfüllt, folgt mit der Approximation $\frac{N^2-1}{N^2+2} \approx \frac{2}{3}(N-1)$ und Division durch das Volumen der Kugel:

$$S_1 = -ik^3(N-1) \quad (2.193)$$

$$S_2 = -ik^3(N-1) \cos \Theta \quad (2.194)$$

Der Beitrag eines infinitesimalen Volumenelementes dV zum Streufeld einer Welle ist dann:

$$\begin{pmatrix} dE_{\parallel s} \\ dE_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} dV \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel e} \\ E_{\perp e} \end{pmatrix} \quad (2.195)$$

Jedes Volumenelement hat einen definierten Abstand vom Ursprung des Koordinatensystems (Z), welcher in der Regel im Zentrum des streuenden Partikels liegt. Es ergibt sich ein Gangunterschied der gestreuten Welle an einem beliebigen Streupunkt im Vergleich zur Streuung am Koordinatenursprung. Dieser Gangunterschied lässt sich beschreiben mit $\delta = k\vec{\mathbf{R}} \cdot (\vec{\mathbf{e}}_z - \vec{\mathbf{e}}_r)$. Es ergibt sich:

$$\begin{pmatrix} dE_{\parallel s} \\ dE_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} dV e^{i\delta} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel e} \\ E_{\perp e} \end{pmatrix} \quad (2.196)$$

Die gesamte Streuintensität in einer Richtung ergibt sich dann aus dem Integral über das Partikelvolumen:

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel e} \\ E_{\perp e} \end{pmatrix} \quad (2.197)$$

mit:

$$\begin{aligned} S_1 &= -\frac{ik^3}{2\pi}(N-1)Vf(\Theta, \Phi) \\ S_2 &= -\frac{ik^3}{2\pi}(N-1)Vf(\Theta, \Phi)\cos\Theta \\ f(\Theta, \Phi) &= \frac{1}{V} \int_V e^{i\delta} dV \end{aligned}$$

Die Funktion f ist für jedes Volumen verschieden. Für eine Kugel ergeben sich Ebenen mit konstantem δ und Integration über alle Ebenen liefert dann:

$$f(\Theta) = \frac{3}{u^3}(\sin u - u \cos u) \quad (2.198)$$

mit:

$$u = 2x \sin \frac{\Theta}{2} \quad (2.199)$$

2.3.4 Diffuse Reflexion an sphärischen Oberflächen

Die diffuse Reflexion an einer Kugel wird nach dem Lambertschen Gesetz beschrieben durch [50]:

$$dI = L \cos \Theta \cos \Theta_s dA \quad (2.200)$$

mit:

- $dI \hat{=}$ Von einem Oberflächenelement reflektierte Lichtmenge
- $L \hat{=}$ Strahldichte, constant für diffuse Oberflächen
- $\Theta \hat{=}$ Einfallswinkel
- $\Theta_s \hat{=}$ Reflexionswinkel
- $dA \hat{=}$ Differentielles reflektierendes Oberflächenelement

Diffus steht in dieser Definition für eine konstant undefinierte infinitesimal raue Oberfläche.

Die Größe des Elementes dA und die Winkel Θ und Θ_c ergeben sich nach Schönberg zu [51]:

$$dA = r^2 \cos \gamma d\zeta d\gamma \quad (2.201)$$

$$\cos \Theta = \cos \gamma \cos(\zeta - \alpha) \quad (2.202)$$

$$\cos \Theta_s = \cos \gamma \cos \zeta \quad (2.203)$$

mit:

- $r \hat{=}$ Radius der Sphäre
- $\gamma \hat{=}$ Breite des Oberflächensegmentes
- $\zeta \hat{=}$ Länge des Oberflächensegmentes
- $\alpha \hat{=}$ Winkel zwischen einfallendem und reflektiertem Lichtstrahl

Einsetzen in das Lambertsche Gesetz liefert:

$$dI = Lr^2 \cos^3 \gamma d\gamma \cos(\zeta - \alpha) \cos \zeta d\zeta \quad (2.204)$$

Die für einen Beobachter sichtbare Lichtmenge ergibt sich durch Integration über den sichtbaren beleuchteten Bereich. Für einen Beobachter am Äquator sind die Integrationsgrenzen für $\gamma \pm \pi/2$ und für ζ ist eine Grenze $+\pi/2$, die andere Grenze ergibt sich aus dem Einstrahlwinkel zu $-\pi/2 + \alpha$. Man erhält schließlich:

$$I = Lr^2 \frac{2}{3} [\sin \alpha + (\pi - \alpha) \cos \alpha] \quad (2.205)$$

Man kann noch eine Konstante $I_0 = \frac{2}{3}\pi Lr^2$ definieren und erhält eine Phasenfunktion $\Phi(\alpha)$ mit:

$$I = I_0 \Phi = I_0 \frac{\sin \alpha + (\pi - \alpha) \cos \alpha}{\pi} \quad (2.206)$$

Dies ist die Lichtintensität, die in Richtung eines Beobachters unter dem Winkel α von einer einseitig mit der Intensität I_0 beleuchteten Sphäre abgestrahlt wird.

2.4 NEXAFS Spektroskopie

Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) -Spektroskopie ist aus der EXAFS-Spektroskopie entwickelt worden. Während bei der EXAFS-Spektroskopie die elektronische Kantenstruktur oberhalb einer Anregungskante untersucht wird, wird bei der NEXAFS-Spektroskopie die nähere Umgebung einer Anregungskante untersucht (-10 eV - 40 eV). In diesem schmalen Energiebereich um die Anregungskante treten resonante Strukturen auf, die sich auf Übergänge von Innerschalenelektronen in angeregte Zustände zurückführen lassen. NEXAFS hat sich dabei als eine besonders oberflächensensitive Spektroskopiemethode erwiesen.

2.4.1 Grundprinzip

Das Grundprinzip der NEXAFS-Spektroskopie beruht auf den Prinzipien der Röntgenabsorptionsspektroskopie. Einfallende Photonen regen gebundene Innerschalenelektronen an und versetzen diese auf ein höheres energetisches Niveau oder die

Elektronen werden als Photoelektron emittiert. Das verbleibende positive Rumpfloch wird anschließend durch ein zweites Elektron aus einer höheren Schale wieder besetzt. Die freiwerdende Energie wird dabei durch Fluoreszenzstrahlung oder als ein Auger-Elektron emittiert. Welcher Prozess überwiegt hängt dabei in erster Linie von der Ordnungszahl des angeregten Atoms ab. Für die *K*-Schale gilt, dass bei höheren Ordnungszahlen die Fluoreszenz überwiegt, bei niedrigen Ordnungszahlen der Auger-Prozess. Für die *L*-Schale überwiegt der Auger-Prozess für alle Ordnungszahlen $Z < 90$. Die Summe beider Prozesse ist dabei immer gleich Eins [52].

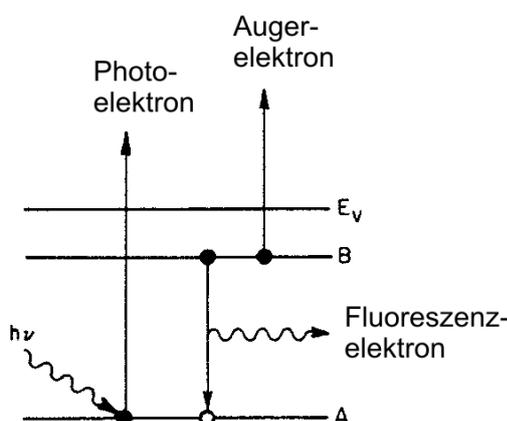


Abb. 2.9: Anregung von Elektronen durch Photonen nach Stöhr [52]

Die Eindringtiefe der Photonen beträgt im Bereich weicher Röntgenstrahlung typischerweise ≈ 100 nm. Herausgelöste Photoelektronen geben bei ihrem Weg durch die Materie Energie an andere Elektronen ab, und lösen eine Kaskade aus oder regen z.B. Vibrationen an. Ist der Weg durch die Materie zu lang, so erreichen die Photoelektronen, bzw. die Elektronenkaskade, nicht mehr die Oberfläche und die Elektronen werden somit auch nicht emittiert. Die mittlere freie Weglänge für Elektronen in Materie ist dabei energieabhängig und wird minimal für einen Energiebereich von ca. 50-100 eV. Die mittlere freie Weglänge für Photoelektronen und Augerelektronen ist für den Bereich von 50-600 eV kleiner als 1 nm und die Detektionstiefe für eine Elektronenkaskade liegt materialabhängig bei ca. 5-15 nm [52].

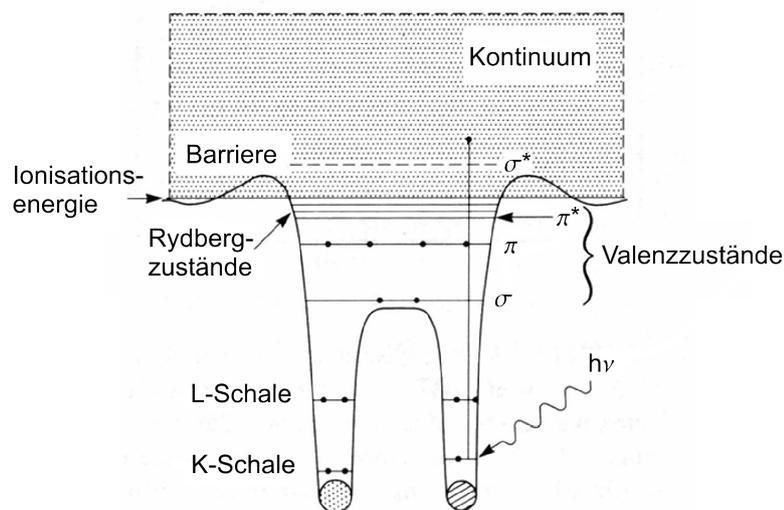


Abb. 2.10: Innerschalenanregung von Elektronen in unbesetzte Orbitale [52]

Bei der NEXAFS-Spektroskopie von freien und kondensierten Molekülen nutzt man insbesondere die Anregung in unbesetzte, antibindende Molekülorbitale aus. Die antibindenden Zustände liegen energetisch in der Nähe der Absorptionskante und teilen sich für die K -Kante in π^* und σ^* -Orbitale auf. π^* -Orbitale liegen etwas unterhalb der Absorptionskante und weisen aufgrund der hohen Übergangswahrscheinlichkeit häufig eine hohe Intensität auf, während σ^* -Orbitale meist oberhalb der Absorptionskante zu finden sind und häufig eine Verbreiterung sowie eine damit verbundene geringere Intensität aufweisen.

2.4.2 Resonanzen unterhalb der Ionisierungsenergie

Das auffälligste Maximum in einem NEXAFS-Spektrum ist in der Regel das π^* -Maximum. Der üblichen Konvention folgend wird der Übergang $1s \rightarrow \pi^*$ im Folgenden als π^* -Resonanz bezeichnet. In allen bekannten K -Schalen-Spektren von Molekülen mit niedriger Ordnungszahl ist die π^* -Resonanz, sofern vorhanden, die niedrigste Energieresonanz und tritt unterhalb des $1s$ -Ionisierungspotentials auf [52]. Ursache hierfür ist ein durch das fehlende Rumpfelektron verursachtes erhöhtes Coulomb-Potential. Die Erhöhung des Coulomb-Potentials hat eine Änderung des äußeren Orbitals zur Folge, und resultiert in einer Rotverschiebung der π^* -Resonanz. Die Breite der π^* -Resonanz hängt von der Lebensdauer des angeregten Zustands ab, sowie von der Vibrationsbewegung des Moleküls [52]. Die Intensität der π^* -Resonanz ergibt sich aus der Oszillationsstärke (f) der Einzelelektronen. Nach Stöhr ist die gesamte Oszillationsstärke der elektronischen Anregung an Atomen und Molekülen

gleich der Anzahl der Elektronen im Atom oder Molekül [52]:

$$\sum_n f_n + \int_{IP}^{\infty} \frac{df(E)}{dE} dE = N \quad (2.207)$$

Der erste Term beschreibt dabei die Intensitäten unterhalb der Ionisierungsenergie. Näherungsweise gilt Gl. (2.207) auch für einzelne Schalen eines Atoms.

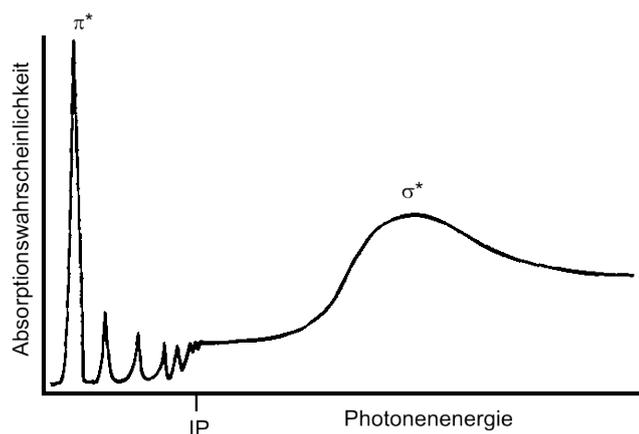


Abb. 2.11: Prinzipielle Struktur eines NEXAFS-Spektrums [52]

Zwischen der π^* -Resonanz und der Ionisierungsenergie findet sich in der Regel eine Serie von Maxima, die Übergängen zu Rydberg-Orbitalen entspricht. Falls Wasserstoffatome im Molekül vorhanden sind, repräsentiert die Serie von Maxima eine Mischung aus Rydberg-Orbitalen und einem Anteil aus den wasserstoffbedingten Orbitalen. Die Maximaserie endet in der Regel ca. 2 eV unterhalb des Ionisierungspotentials in dicht aufeinander folgenden Rydberg-Resonanzen.

Die Anzahl und die Energiepositionen der leeren Molekülorbitale sind charakteristisch für verschiedene Substanzklassen. Insbesondere der niederenergetische Bereich eines NEXAFS-Spektrums kann daher als *fingerprint* für die Identifizierung von Molekülen eingesetzt werden [53].

2.4.3 Resonanzen oberhalb der Ionisierungsenergie

Der Energiebereich oberhalb des Ionisierungspotentials wird dominiert von einer relativ breiten Resonanz, welche sich aus σ^* -Orbitalen oberhalb des Ionisierungspotentials bildet. Im klassischen Bild von Potentialen (vergl. Abb. 2.10) würden diese Zustände von einem Potentialwall begrenzt werden, und daher werden die Resonanzen aufgrund ihrer optischen Ähnlichkeit mit der Form dieser Potentialbarriere häufig als σ^* -Formresonanz (*Shape Resonanz*) bezeichnet.

Das Molekülorbitalbild geht von virtuellen Zwischenorbitalen oberhalb der Vakuumgrenze aus, in welche Elektronen angeregt werden, um dann in einem zweiten Schritt als Photoelektron emittiert zu werden, entsprechend einer Autoionisation. In diesem Bild ist keine Barriere nötig, und daher ist auch der Begriff σ^* -Resonanz üblich.

Die Breite der σ^* -Resonanz wird durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmt. Da die Lebensdauer der Zwischenzustände sehr gering ist, weist die Resonanz eine breite Form auf. Je energiereicher die Elektronen sind, desto leichter können sie durch die Potentialbarriere tunneln, und umso breiter wird die Resonanz. Aus diesem Grund weist die σ^* -Resonanz eine Asymmetrie auf, mit einem Maximum bei kleinen Energien und einem langsamen Abfall zu höheren Energien hin.

σ^* -Resonanzen sind stark von dem Abstand der Atome im Molekül abhängig. Dies hat zur Folge, dass sich Vibrationen des Moleküls stark auf die σ^* -Resonanz auswirken. Ist die Summe der Ordnungszahlen zweier Atome < 15 , so liegen die σ^* -Resonanzen oberhalb der Ionisierungsenergie, anderenfalls kann die Resonanz unterhalb der Ionisierungsenergie liegen. Weiterhin hängt die Intensität der Resonanz ebenfalls von der Ordnungszahl ab. Je höher die Ordnungszahl, desto höher liegt die σ^* -Resonanz für eine gegebene Bindungslänge.

Neben der σ^* -Resonanz treten noch Multielektroneneffekte im Spektrum oberhalb der Ionisierungsenergie auf. Prominentestes Beispiel sind hier *Shake-up* und *Shake-off* Anregungen. Hierbei gibt das emittierte oder angeregte Elektron einen Teil seiner Energie an ein anderes Elektron ab, welches dadurch in einen höheren Zustand angehoben wird (*Shake-up*), oder emittiert wird (*Shake-off*). In NEXAFS-Spektren tritt dieser Effekt oberhalb der Ionisierungsenergie auf, in einem Abstand der in etwa der Bindungsenergie des Innerschalenelektrons entspricht. *Shake-up* Anregungen sind dabei scharf abgegrenzte Maxima, *Shake-off* Anregungen bilden eine Stufe im Spektrum.