

## Kapitel 3

# Absorption und Streuung eines sphärischen Partikels

### 3.1 Mie-Theorie

Bei der Wechselwirkung von Materie mit einer elektromagnetischen Welle kommt es zu Absorption und Streuung der einfallenden Welle. Zur Beschreibung dieser Wechselwirkung wird einerseits eine mathematische Darstellung der elektromagnetischen Welle benötigt, andererseits müssen die Eigenschaften der Materie in die Berechnung einfließen. Innerhalb eines Mediums sind die Eigenschaften, charakterisiert über den komplexen Brechungsindex (bzw. die komplexe dielektrische Funktion) und die magnetische Permeabilität  $\mu$ . Für nicht-magnetische Materialien, und nur solche werden des weiteren betrachtet, nimmt die Permeabilität einen Wert von  $\mu = 1$  an und hat daher keinen Einfluss auf die Wechselwirkung, so dass bei der Ableitung der folgenden Gleichungen auf die Permeabilität verzichtet wird.

Für die Wechselwirkung eines sphärischen Partikels mit elektromagnetischer Strahlung entwickelte u.a. Gustav Mie die nach ihm benannte Theorie [68], eine Darstellung der historischen Entwicklung findet sich in [53]. Die Mie-Theorie liefert die Lösungen der *Maxwell-Gleichungen*, welche die elektromagnetischen Felder charakterisieren, die entstehen, wenn eine (ebene, monochromatische, beliebig polarisierte) Welle auf einen sphärischen Partikel trifft. Es existieren zwei Bereiche mit unterschiedlichen Brechungsindizes: Erstens die Umgebung des sphärischen Partikels, und zweitens das Medium, aus welchem der sphärische Partikel besteht.

Ausführliche Herleitungen finden sich z.B. in [14, 15, 53]. Die Notation orientiert sich an der Darstellung in [14]. Zuerst wird der Ansatz, die Maxwell-Gleichungen, formuliert. Aufgrund der sphärischen Symmetrie werden die Differentialgleichungen für das elektromagnetische Feld in Polarkoordinaten ausgedrückt. Mit Hilfe einer Variablenseparation werden die Lösungen der Differentialgleichungen gefunden. Aufgrund der hohen Symmetrie der Kugel ist das Problem exakt lösbar. Die jeweiligen Lösungen sind Produkt-

funktionen aus der Sinus- bzw. Cosinusfunktion, bestimmten Besselfunktionen und den assoziierten Legendrepolynomen. Diese Produktfunktionen werden „Vektor-Kugel-Funktionen“ genannt. Sie können als Normalmoden bzw. Partialwellen verstanden werden. Das gestreute oder interne Feld ist eine Linearkombination dieser Normalmoden, wobei jede Mode über einen Koeffizienten gewichtet wird.

### 3.1.1 Ansatz

Gegeben sei ein elektromagnetisches Feld mit der elektrischen Feldstärke  $\mathbf{E}$  und der magnetischen Feldstärke  $\mathbf{H}$ , welche von der Zeit  $t$  abhängen. Diese Felder treten mit Materie in Wechselwirkung, was durch die *Maxwell'schen Gleichungen* beschrieben wird:

$$\mathbf{div} \mathbf{D} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (3.1)$$

$$\mathbf{div} \mathbf{B} = 0 \quad (3.2)$$

$$\mathbf{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3.3)$$

$$\mathbf{rot} \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad \text{mit: } \mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (3.4)$$

$\rho$  = Ladungsdichte,  $\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante,  $\sigma$  = Leitfähigkeit,  $\mathbf{J}$  = Stromdichte.

Zur Lösung dieser Differentialgleichungen müssen die optischen Eigenschaften der Materie berücksichtigt werden, welche sich an der Phasengrenze zweier Medien sprunghaft ändern.

In Vakuum bzw. Luft (deren Brechungsindex ungefähr 1 ist), vereinfachen sich die Maxwell-Gleichungen, da die Ladungsdichte und die elektrische Leitfähigkeit Null sind. Eine Lösung der Gleichungen ist im einfachsten Fall eine ebene, harmonische elektromagnetische Welle:

$$\mathbf{E} = E_0 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x} - i\omega t) \quad (3.5)$$

$$\mathbf{H} = H_0 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x} - i\omega t) \quad (3.6)$$

$\mathbf{k}$  ist der Wellenvektor und  $\omega$  ist die Frequenz der einfallenden elektromagnetischen Welle.  $E_0$  bzw.  $H_0$  bezeichnen den Betrag des entsprechenden Feldes bei maximaler Amplitude. Jede beliebige Welle lässt sich als Linearkombination von ebenen, harmonischen Wellen darstellen. Deshalb reicht es aus, den Fall einer einfallenden elektromagnetischen Welle zu betrachten, welche eben und harmonisch ist. Für das interne Feld werden die Ladungsdichte  $\rho$  und die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  nicht Null sein. Für den Fall, dass die

elektrische Leitfähigkeit ungleich Null ist, ergibt sich eine Dämpfung der Amplituden, d.h. die elektromagnetische Welle dringt nicht beliebig tief in das Medium ein, sie wird reflektiert oder absorbiert.

Setzt man die Funktionen (3.5) und (3.6) der ebenen, harmonischen Welle in (3.3) und (3.4) ein, so erhält man die vektorielle Wellengleichung, welche überall dort erfüllt sein muß, wo  $\epsilon$  stetig ist. Folglich gilt dies innerhalb eines Mediums, nicht hingegen beim Übergang zwischen zwei Medien:

$$\Delta \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0 \quad (3.7)$$

$$\Delta \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \quad (3.8)$$

$$\text{mit: } k^2 = \omega^2 \epsilon \mu \quad (3.9)$$

Aufgrund der sphärischen Symmetrie kann als Lösung der Vektorwellengleichungen (3.7) und (3.8) eine Vektorfunktion als Produkt des Radiusvektor  $\mathbf{r}$  und einer skalaren Funktion  $\psi$  so konstruiert werden, dass die Produktfunktion die vektorielle Wellengleichung erfüllt, während  $\psi$  die skalare Wellengleichung erfüllt:

$$\Delta \psi + k^2 \psi = 0 \quad (3.10)$$

Damit reduziert sich das Problem auf das Lösen von Gleichung (3.10).

### 3.1.2 Transformation in Polarkoordinaten und Variablenseparation

Die skalare Funktion  $\psi$  wird aufgrund der sphärischen Symmetrie sinnvollerweise in Polarkoordinaten ausgedrückt. Damit ergibt sich folgende Formulierung der skalaren Wellengleichung:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (3.11)$$

Durch einen Separationansatz  $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$  erhält man folgendes Gleichungssystem:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (3.12)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left( n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \quad (3.13)$$

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left( k^2 r^2 - n(n+1) \right) R = 0 \quad (3.14)$$

Die Lösungen dieser drei Gleichungen sind bekannt. Die Separationskonstanten  $n$  und  $m$  werden durch Nebenbedingungen bestimmt. Für die Lösung

von Gleichung (3.12) sind die Nebenbedingungen erstens die lineare Unabhängigkeit der Lösungen, und zweitens muss  $\psi$  für alle Azimutwinkel  $\phi$  eindeutig bestimmt sein. Die zweite Bedingung ist dann erfüllt, wenn  $m$  eine natürliche Zahl ist. Damit ergeben sich zwei linear unabhängige Lösungen:

$$\Phi_u = \sin(m\phi) \quad \text{und} \quad \Phi_g = \cos(m\phi) \quad (3.15)$$

Die Funktionen werden entsprechend der Symmetrie als ungerade (u) bzw. gerade (g) gekennzeichnet.

Eine physikalisch sinnvolle Lösung von Gleichung (3.13) muss endlich sein. Diese Bedingung wird durch die assoziierten Legendre-Funktionen der ersten Art  $P_n^m(\cos\theta)$  erfüllt. Die Modenzahl  $n$  und die Ordnungszahl  $m$  sind ganzzahlig, wobei  $n$  nur Werte annehmen kann, die die Bedingung  $n = m, m+1, \dots$  erfüllen. Die Legendre-Funktionen sind orthogonal, wenn die Modenzahl  $n$  zweier Funktionen denselben Wert hat.

Um die Lösung für die radiale Funktion  $R(r)$  zu finden wird eine dimensionslose Variable  $\rho = kr$  eingeführt und die Funktion  $Z = R\sqrt{\rho}$  definiert. Dadurch lässt sich Gleichung (3.14) folgendermaßen umformen zu:

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dZ}{d\rho} \right) + \left( \rho^2 - (n+1/2)^2 \right) Z = 0 \quad (3.16)$$

Linear unabhängige Lösungen von Gleichung (3.16) sind die Besselfunktionen der ersten ( $J_\nu$ ) oder zweiten ( $Y_\nu$ ) Art von halbganzzahliger Ordnung  $\nu = n + 1/2$  (sphärische Besselfunktionen):

$$j_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{n+1/2}(\rho) \quad (3.17)$$

$$y_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{n+1/2}(\rho) \quad (3.18)$$

Jede Linearkombination von  $J_\nu$  und  $Y_\nu$  ist ebenfalls eine Lösung von Gleichung (3.16). Die Hankelfunktionen  $h_n^{(i)}$  (sphärische Besselfunktionen der dritten Art) werden zur Berechnung der Streuwelle verwendet:

$$h_n^{(1)} = j_n(\rho) + iy_n(\rho) \quad (3.19)$$

$$h_n^{(2)} = j_n(\rho) - iy_n(\rho) \quad (3.20)$$

Ist  $z_n$  eine der oben genannten Besselfunktionen, so gilt für die Lösungsfunktionen  $\psi(r, \theta, \phi)$  des ursprünglichen Problems:

$$\psi_{\text{emn}}(r, \theta, \phi) = \cos(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(\rho) \quad (3.21)$$

$$\psi_{\text{omn}}(r, \theta, \phi) = \sin(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(\rho) \quad (3.22)$$

### 3.1.3 Vektorkugelfunktionen

Aus diesen Funktionen  $(\psi_{\text{emn}}(r, \theta, \phi), \psi_{\text{omn}}(r, \theta, \phi))$  ergeben sich die Lösungen für der vektoriellen Wellengleichung durch Multiplikation mit dem erzeugenden Vektor  $\mathbf{r}$ , welcher gleich dem Radiusvektor des sphärischen Partikels gewählt wird. Die resultierenden vier Funktionen sind die Vektorkugelfunktionen  $\mathbf{M}_{\text{gmn}}, \mathbf{M}_{\text{umn}}, \mathbf{N}_{\text{gmn}}, \mathbf{N}_{\text{umn}}$ . Als Beispiel ist eine diese Funktionen gezeigt:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{\text{gmn}} = & \frac{-m}{\sin \theta} \sin(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(\rho) \hat{\mathbf{e}}_\theta \\ & - \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} z_n(\rho) \hat{\mathbf{e}}_\phi \end{aligned} \quad (3.23)$$

Die weiteren Ausdrücke finden sich in [14].

Mittels der Vektorkugelfunktionen lassen sich nun Ausdrücke für das elektrische und das magnetische Feld der einfallenden, gestreuten und internen Welle finden. Die einfallende Welle sei eben, harmonisch und in x-Richtung polarisiert. Aufgrund der sphärischen Symmetrie des Partikels ergibt sich dann für eine in y-Richtung polarisierte Welle, dass das gestreute Feld um  $\pi/2$  phasenverschoben ist. Aus den Feldern beider Polarisationsrichtungen kann durch Superposition ein Feld beliebiger Polarisation berechnet werden. Beim Übergang zwischen den Medien ist der Brechungsindex nicht stetig, sondern ändert sich sprunghaft. Aus der Energieerhaltung ergibt sich aber die Randbedingung, dass die tangentialen Komponenten an der Phasengrenze stetig sein müssen.

$$(\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_{\text{sca}} - \mathbf{E}_{\text{int}}) \times \hat{\mathbf{e}}_r = (\mathbf{H}_i + \mathbf{H}_{\text{sca}} - \mathbf{H}_{\text{int}}) \times \hat{\mathbf{e}}_r = 0 \quad (3.24)$$

Diese Bedingung, sowie die Orthogonalität der Vektorkugelfunktionen und der Ausdruck für die einfallende Welle bestimmen die Ausdrücke für das gestreute und das interne Feld. Die Besselfunktionen müssen passend gewählt werden.

Die Vektorkugelfunktionen  $\mathbf{M}_n$  und  $\mathbf{N}_n$  können als elektromagnetische Normalmoden des sphärischen Partikels verstanden werden. Das Feld wird über zwei „Unterfelder“ beschrieben:

1. Der elektrische Feldvektor besitzt keine radiale Komponente (TM),  
 $\mathbf{E} \sim \mathbf{M}_n$ ;
2. Der magnetische Feldvektor besitzt keine radiale Komponente (TE),  
 $\mathbf{E} \sim \mathbf{N}_n$ .

Eine Linearkombination dieser „Unterfelder“ bzw. Partialwellen, welche mit den Koeffizienten  $a_n$  und  $b_n$  bzw.  $c_n$  und  $d_n$  gewichtet werden, liefert das gestreute Feld (im Fernfeld) bzw. das interne Feld. Darstellungen der Normalmoden finden sich in [14, 15]. Für den Fall, dass bei einer Linearkombination ein Koeffizient überwiegt, entspricht das elektromagnetische Feld

im wesentlichen der entsprechenden Partialwelle. Dies entspricht einer Resonanz der elektromagnetischen Welle innerhalb des sphärischen Partikels. Um die Bedeutung der Koeffizienten etwas deutlicher zu machen, sind die Gleichungen für die Elemente der Streumatrix angegeben <sup>1</sup>:

$$S_1 = \sum_n^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( a_n \frac{P_n^1}{\sin \theta} + b_n \frac{dP_n^1}{d\theta} \right) \quad (3.25)$$

$$S_2 = \sum_n^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( a_n \frac{dP_n^1}{d\theta} + b_n \frac{P_n^1}{\sin \theta} \right) \quad (3.26)$$

Die Reihenentwicklung wird abgebrochen, wenn die Werte für die Koeffizienten so klein werden, so dass der Beitrag der entsprechenden Partialwellen zu der gestreuten Welle vernachlässigbar ist. Der Wert für die Amplitude des elektrischen Feldes der gestreuten Welle berechnet sich dann nach:

$$\begin{pmatrix} E_{sca,\parallel} \\ E_{sca,\perp} \end{pmatrix} = \frac{\exp(ik(r-z))}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{i,\parallel} \\ E_{i,\perp} \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

$k$  = Betrag des Wellenvektors, die Indizes  $\parallel$  und  $\perp$  bezeichnen die Polarisation bezüglich der Streuebene, welche später in Abbildung 3.1 definiert wird. Es wird also zuerst berechnet, welchen Anteil die jeweiligen Partialwellen an der Streuwelle haben. Anschliessend wird aus der Amplitude des einfallenden Feldes die des elektrischen Feldes der Streuwelle errechnet.

### 3.1.4 Bestimmung der Koeffizienten

Zur Bestimmung der Koeffizienten ( $a_n, b_n, c_n, d_n$ ) werden vier Bestimmungsgleichungen gebraucht, welche sich durch Gleichung (3.24) ergeben. Es werden der Größenparameter <sup>2</sup>  $x$  und der relative Brechungsindex  $N$  eingeführt:

$$x = ka = \frac{2\pi na}{\lambda} \quad (3.28)$$

$$N = \frac{k_{int}}{k} = \frac{n_{int}}{n} \quad (3.29)$$

$a$  = Radius des Partikels,  $n_{int}$  = komplexer Brechungsindex im Inneren des Partikels,  $n$  = komplexer Brechungsindex in der Umgebung des Partikels. Die Bessel- und Hankelfunktionen werden als Ricatti-Bessel-Funktionen  $\psi_n$  und  $\zeta_n$  ausgedrückt. Diese haben gegenüber anderen, möglichen Besselfunktionen den Vorteil, dass sie sich in einfacher Weise rekursiv berechnen lassen.

<sup>1</sup>Diese ergeben sich durch Umformung der Reihenentwicklung in Vektorkugelfunktionen. Insbesondere werden anstelle der  $\mathbf{M}_n$  und  $\mathbf{N}_n$  winkelabhängige Funktionen verwendet. Vergleiche hierzu z.B. [14]

<sup>2</sup>Später wird als Größenparameter  $x = 2\pi a/\lambda$  bezeichnet, also ohne Einbeziehung des Brechungsindex  $n$ , welcher als eigenständige Größe in die Berechnungen eingeht.

Dadurch wird die numerische Berechnung der Koeffizienten vereinfacht. Die Funktionen ergeben sich aus den Hankelfunktionen zu:

$$\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho) \quad \text{und} \quad \zeta_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho)$$

Damit berechnen sich die Koeffizienten, die das interne Feld beschreiben entsprechend folgenden Gleichungen:

$$c_n = \frac{N\psi_n(x)\zeta_n'(x) - N\zeta_n(x)\psi_n'(x)}{\psi_n(Nx)\zeta_n'(x) - N\zeta_n(x)\psi_n'(Nx)} \quad (3.30)$$

$$d_n = \frac{N\psi_n(x)\zeta_n'(x) - N\zeta_n(x)\psi_n'(x)}{N\psi_n(Nx)\zeta_n'(x) - \zeta_n(x)\psi_n'(Nx)} \quad (3.31)$$

Der Strich als oberer Index an den Funktionen bedeutet die Ableitung dieser Funktion nach  $x$ . Die gestreute Welle wird durch die Koeffizienten  $a_n$  und  $b_n$  beschrieben:

$$a_n = \frac{N\psi_n(Nx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(Nx)}{N\psi_n(Nx)\zeta_n'(x) - \zeta_n(x)\psi_n'(Nx)} \quad (3.32)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(Nx)\psi_n'(x) - N\psi_n(x)\psi_n'(Nx)}{\psi_n(Nx)\zeta_n'(x) - N\zeta_n(x)\psi_n'(Nx)} \quad (3.33)$$

Die Koeffizienten  $c_n$  und  $b_n$  bzw.  $d_n$  und  $a_n$  besitzen jeweils denselben Nenner. Die Koeffizienten sind komplexe Zahlen. Die Werte für die Real- bzw. Imaginärteile dieser komplexen Zahlen liegen zwischen 0 und 1.

Mit Hilfe der Streukoeffizienten können (zusätzlich zu dem elektrischen und magnetischen Feld, bzw. der Intensität des Feldes) Absorptions-, Extinktions- und Streuquerschnitte der Partikel berechnet werden.

## 3.2 Absorption und Extinktion

In diesem Abschnitt werden zuerst die physikalischen Ursachen von Absorption und die damit verbundenen Größen dargestellt. Anschließend möchte ich den Zusammenhang zwischen den direkt messbaren Größen und der Theorie erläutern.

Materie besteht aus u.a. elektrisch geladenen Teilchen (z.B. Elektronen), die unter dem Einfluss eines elektromagnetischen Feldes Oszillationen ausführen. Eine einfallende elektromagnetische Welle induziert Dipolmomente in der Materie, welche mit der Frequenz des Feldes oszillieren. Die oszillierenden Dipole senden Strahlung mit der Frequenz des einfallenden Strahles in alle Raumrichtungen aus, welche wiederum benachbarte Dipole beeinflussen kann. Gestreutes Licht, welches an einem bestimmten Punkt im Raum detektiert wird, entsteht aus einer Überlagerung der einzelnen Wellen, die von

allen Dipolen stammen. Die aufgenommene Energie kann dabei in andere Energieformen umgewandelt werden, z.B. in die Schwingung eines Moleküls, wenn die Energie der Strahlung der Energie des Übergangs entspricht. Die Energie wird dann absorbiert. Die Extinktion ist ein Maß für die Abschwächung der Intensität des einfallenden Strahles in der Ausbreitungsrichtung durch eine Materie. Die Extinktion fasst also die Wirkung der Absorption und der Streuung in andere Richtungen als der Ausbreitungsrichtung zusammen.

Die Antwort von Materie auf ein elektromagnetisches Feld wird über phänomenologische, frequenzabhängige Größen erfasst. Bei diesen Größen handelt es sich u.a. um den komplexen Brechungsindex  $n$ , die komplexe dielektrische Funktion  $\epsilon$  oder die elektrische Suszeptibilität  $\chi_e$ . Die bevorzugt angegebene Größe hängt vom Experiment ab, die physikalischen Ursachen sind jedoch dieselben, so dass die Größen ineinander umgerechnet werden können.

Die oben genannten Größen können komplexe Werte annehmen. Ist der Imaginärteil ungleich Null, bedeutet dies eine Phasendifferenz zwischen Anregung und Antwort. Dies ist gleichbedeutend mit einer Dämpfung der Welle, während sich diese im Medium ausbreitet, d.h. das Medium absorbiert Energie.

Real- und Imaginärteil von frequenzabhängigen Größen können mit der Kramers-Kronig-Relation miteinander verknüpft werden. Ist beispielsweise der Realteil von  $\epsilon$  über einen genügend großen Frequenzbereich in der Umgebung einer gewünschten Frequenz  $\omega$  bekannt, so kann der Imaginärteil bei dieser Frequenz berechnet werden.

Die Absorption bzw. Extinktion wird in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Frequenz, Wellenzahl) gemessen. Über das Lambert-Beersche Gesetz wird ein Zusammenhang zwischen den Strahlungsintensitäten von einfallendem ( $I_0$ ) und transmittiertem ( $I$ ) Licht hergestellt:

$$I = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (3.34)$$

Hierbei ist  $z$  die Länge des Weges durch die Probe in Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Welle, bei Lösungen entspricht dies dem Produkt aus Schichtdicke und Konzentration,  $\alpha$  ist der Absorptionskoeffizient (bzw. der Extinktionskoeffizient). Das Verhältnis von Absorption und Streuung hängt einerseits von der chemischen Zusammensetzung, der Form, der Größe und der Anzahl der Partikel, sowie deren Orientierung in ihrer Umgebung ab, andererseits von der Polarisation und der Frequenz des einfallenden Strahls.

Absorption wird für makroskopische Proben meistens so gemessen, dass die Schichtdicke der Probe noch lichtdurchlässig ist, das einfallende Licht aber genügend abgeschwächt wird. Die Bedingungen können einerseits über die optische Weglänge der Messzelle, andererseits über das Mischungsverhältnis der absorbierenden Spezies zu einer transparenten Trägersubstanz (fest oder flüssig) optimiert werden. In der Gasphase wird über den Partialdruck der

untersuchten Substanz eine optimale Messung erzielt. Der Absorptionskoeffizient ist unabhängig von der Länge des Absorptionspfades  $z$  und erlaubt den Vergleich von Werten auf einer unabhängigen Skala, ebenso wie der Imaginärteil des Brechungsindex  $k$ . Beide Größen lassen sich mit folgender Beziehung für makroskopische Proben ineinander umrechnen:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.35)$$

Der Brechungsindex hängt nur vom Material, nicht aber von der Größe und Form der Probe ab. Er wird als Parameter in einer theoretische Berechnung benötigt, welche im Falle der Mie-Theorie die Auswirkungen von Form und Größe exakt berücksichtigt. Berechnet werden Querschnitte  $C$  mit der Dimension einer Fläche<sup>3</sup> bzw. dimensionslose Effizienzen  $Q$ :

$$Q = \frac{C}{A_{geom}} \quad (3.36)$$

Der geometrische Faktor  $A_{geom}$  gibt die von dem Partikel eingenommene Fläche wieder, welche senkrecht zum einfallenden Strahl orientiert ist, wieder. Im Falle eines sphärischen Partikels entspricht  $A_{geom} = \pi a^2$ , wobei  $a$  der Radius des Partikels ist.

Die Streu- und der Extinktionsquerschnitt  $C_{sca}$  bzw.  $C_{ext}$  können direkt aus den Streukoeffizienten berechnet werden:

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (3.37)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re(a_n + b_n) \quad (3.38)$$

$k = \omega/c = 2\pi/\lambda$ . Daraus ergibt sich dann der Absorptionsquerschnitt  $C_{abs}$  zu:

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca} \quad (3.39)$$

Der Absorptionsquerschnitt ist direkt proportional zum Absorptionskoeffizienten. Der Faktor besteht in der Volumenanzahldichte der absorbierenden Partikel [60].

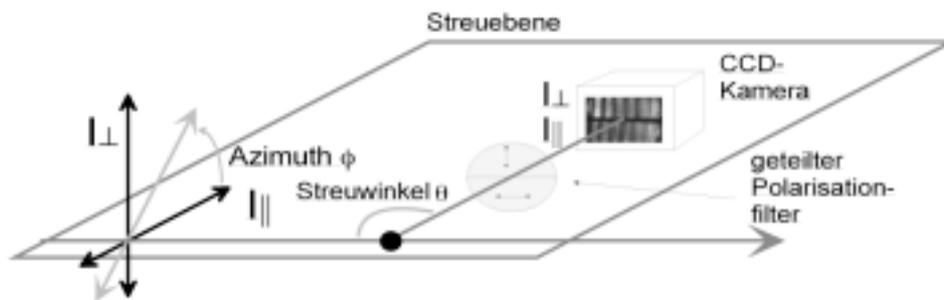
---

<sup>3</sup>Im Bild der geometrischen Optik kann man sich vorstellen, dass ein für Licht undurchlässiger Gegenstand genau so viel Intensität aus einem Strahl wegschneidet wie der Querschnittsfläche entspricht (Schattenwurf). Für kleine Partikel kann aber mehr Intensität in Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Strahlung verlorengehen, weil Verluste durch Beugung eine ähnlich große Rolle spielen wie die Dämpfung durch Absorption. Dieser Effekt wird auch „Extinktionsparadoxon“ genannt [14].

### 3.3 Winkelabhängigkeit des Streufeldes

Die Intensität des gestreuten Lichtes hängt von dem Winkel ab, unter dem das Streulicht detektiert wird. In Abbildung 3.1 ist die Streugeometrie dargestellt. Der einfallende Strahl und die Detektionseinheit liegen in einer Ebene, die Beobachtungsrichtung definiert also die Streuebene. Der Streuwinkel  $\theta$  liegt in der Streuebene, der Azimutwinkel  $\phi$  liegt in den Ebenen senkrecht zur Streuebene.

Bei Verwendung von polarisiertem Licht wird die Polarisationsrichtung dann als parallel bezeichnet, wenn der Vektor der elektrischen Feldes in der Streuebene liegt. Analog wird die Polarisation als senkrecht bezeichnet, wenn der Vektor des elektrischen Feldes senkrecht zur Streuebene ist.

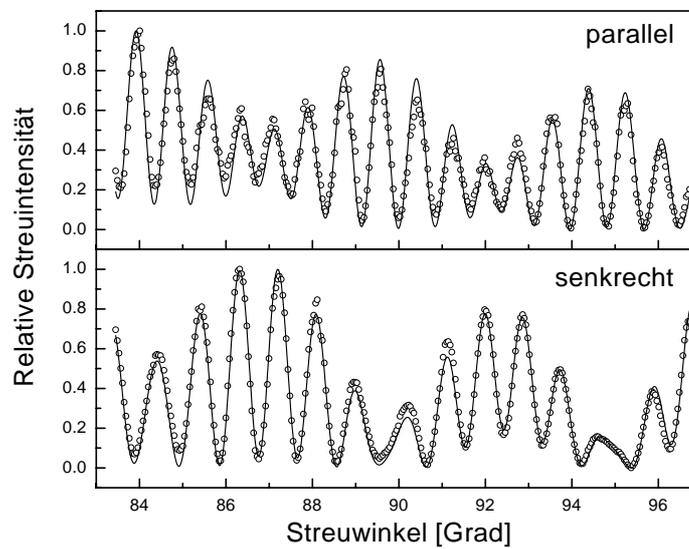


**Abbildung 3.1:** Definition der Streuebene. Die Streuebene wird aus einfallendem Laserstrahl und Beobachtungsrichtung der winkelaufgelösten Streuung über eine CCD-Kamera gebildet. Der Streuwinkel  $\theta$  liegt demgemäß in der Streuebene, der Azimutwinkel  $\phi$  gibt den Winkel zwischen der Streuebene und Punkten ausserhalb dieser Ebene an. Die Streuebene verläuft durch die Mitte des spärlichen Partikels. Diese Schnittfläche wird Äquatorialebene genannt. Die Polarisation des Lichtes wird als parallel bezeichnet, wenn der Vektor des elektrischen Feldes in der Streuebene liegt, sie wird als senkrecht bezeichnet, wenn der Vektor des elektrischen Feldes senkrecht zur Streuebene ist. Über einen geteilten Polarisationsfilter kann das gestreute Licht für jede Polarisationsrichtung getrennt betrachtet werden.

In Abbildung 3.2 ist ein Bild dargestellt, dass von einer CCD-Kamera in einen Winkelbereich von  $18.324^\circ$  um die  $90^\circ$  aufgenommen wurde. Die Winkel sind derart definiert, dass die Strahlung unter  $180^\circ$  eintritt. (Das Bild erscheint rund, weil die Abbildung durch eine Blende im Fallkörper erfolgt.) Direkt vor der CCD-Kamera befindet sich ein Folienpolarisator, der aus zwei Teilen besteht. Die untere Hälfte ist durchlässig für parallel polarisiertes Licht, die obere Hälfte ist durchlässig für senkrecht polarisiertes Licht. (Der Versuchsaufbau wird in Abschnitt 5.3 erläutert und in Abbildung 5.5 schematisch dargestellt). Der Laser ist parallel polarisiert, so dass nur diese Polarisationsrichtung zu sehen ist. Deutlich erkennbar ist das Streifenmuster, eine Helligkeitsmodulation in Abhängigkeit von Streuwinkel  $\theta$ . Die Gesamthelligkeit (bzw. die Helligkeit eines Streifens) hängt vom Größenparameter  $x$  ab. Ändert sich dieser durch eine Wellenlängen- oder Größenänderung ist dem gesamten Bild zeitlich eine Helligkeitsmodulation überlagert.



**Abbildung 3.2:** Streubild, aufgenommen mit einer CCD-Kamera in einem Winkelbereich um die  $90^\circ$ -Richtung.  $\lambda = 683$  nm, parallel polarisiert, Tropfen aus  $MgCl_2$ -Lösung, Durchmesser ca.  $40 \mu\text{m}$ .



**Abbildung 3.3:** Vergleich der gemessenen Intensitäten in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\theta$  (Kreise) mit berechneten, winkelabhängigen Intensitäten (durchgezogene Linie). Obere Darstellung für parallele Polarisation, untere Darstellung für senkrechte Polarisation des Streulichtes.

Werden die Intensitäten einer Pixelspalte der Kamera aufaddiert (d.h. über die Azimutwinkel  $\phi$ ), so erhält man die Intensität des Streulichtes als Funktion des Streuwinkels  $\theta$ . Die so erhaltenen Daten können mit theoretischen Berechnungen verglichen werden. Über eine Anpassung kann die Größe bzw. der Brechungsindex des Materials, aus welchem der Partikel besteht, bestimmt werden. Die Qualität einer Anpassung ist umso höher, je genauer die Größe und der Brechungsindex zuvor bekannt sind. Das auf dem Vergleich von Theorie und Experiment beruhende Verfahren zur Größen- bzw. Brechungsindexbestimmung ist in [57] beschrieben. In Abbildung 3.3 ist ein solcher Vergleich von berechneten mit gemessenen Daten gezeigt. Die winkelabhängigen Intensitäten unterscheiden sich je nach Polarisationsrichtung. Für beide Polarisationsrichtungen muss für ein Wertepaar von Größe und Brechungsindex die Übereinstimmung hoch sein, eine Bedingung für die Daten in Abbildung 3.3 sehr gut erfüllt ist.

### 3.4 Der Tropfen als Kavität: Resonanzen

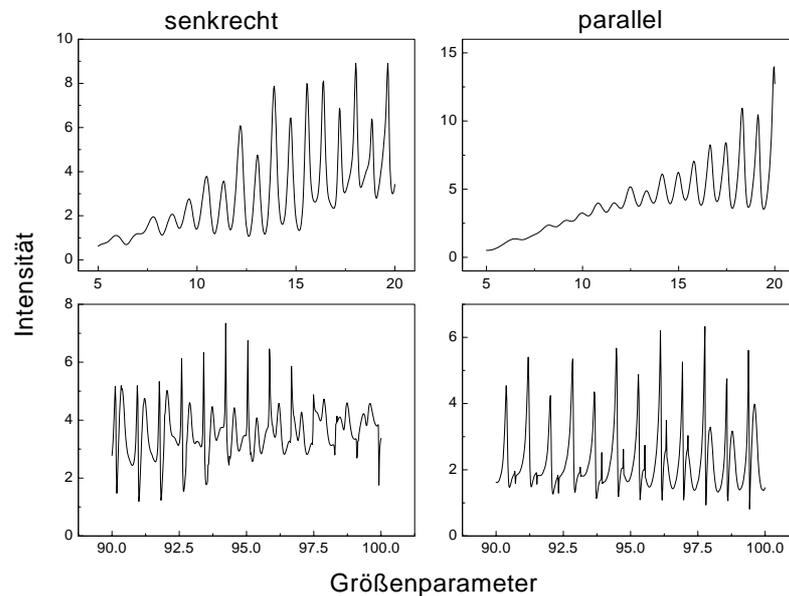
Bei bestimmten Größenparametern  $x$  ist die Intensität des Streulichtes besonders hoch. Da es sich um einen größenabhängigen Effekt handelt, spricht man auch von *morphology dependent resonance* (abgekürzt: MDR)<sup>4</sup>. Der Begriff wurde geprägt von Ashkin und Dziedzic, die diese Resonanzen erstmalig an flüssigen Mikrotropfen beobachten haben [8].

In Abbildung 3.4 ist die Intensität des gestreuten Lichtes ( $I_{sca} = |E|^2$ ) für verschiedene Größenparameter  $x$  und einem Brechungsindex von  $n = 1.331 + i 2.23 \cdot 10^{-8}$  (Brechungsindex von Wasser bei 675 nm [42]) gezeigt. Es sind schmale und breite Intensitätsmaxima zu beobachten. Schmale Resonanzen können im wesentlichen einer einzigen Partialwelle zugeordnet werden. Der Untergrund wird durch nicht-resonante Partialwellen bestimmt. Im Falle einer Resonanz ist der Koeffizient einer Partialwelle besonders groß. Die Benennung der Resonanz erfolgt gemäß des Wertes der zu diesem Koeffizienten gehörenden Modenzahl  $n$  (Gleichungen (3.30, 3.31, 3.32, 3.33)). Die Abstände zwischen den Resonanzen werden mit zunehmendem Größenparameter  $x$  kleiner.

Die Resonanzen im Streufeld und die Resonanzen des internen Feldes treten für einen gegebenem Brechungsindex  $n$  bei den gleichen Größenparametern auf. Im Bild der geometrischen Optik wird ein Strahl mehrfach innerhalb des Tropfens reflektiert. Eine Resonanz entsteht dann, wenn der Strahl in Phase wieder die Ausgangsposition erreicht. Dies ist der Fall, wenn der Umfang des Partikels etwa einem ganzzahligem Vielfachen der Wellenlänge des Lichtes entspricht bzw. wenn das Produkt aus Größenparameter und Brechungsindex ungefähr ganzzahlig ist.

$$2\pi a \approx l \frac{\lambda}{n} \quad \Leftrightarrow \quad x n \approx l \quad (3.40)$$

<sup>4</sup>In der Literatur findet sich auch der Begriff *whispering gallery mode*.



**Abbildung 3.4:** Berechnete Intensität des gestreuten Lichtes in Abhängigkeit vom Größenparameter  $x = 2 \pi a / \lambda$ . Die Berechnungen erfolgten mit  $\lambda = 675 \text{ nm}$ ,  $n = 1.331 + i 2.23 \cdot 10^{-8}$  für parallele und senkrechte Polarisation. Links sind die Resultate für den senkrecht polarisierten Anteil, rechts für den parallel polarisierten Anteil des Streulichtes dargestellt. In den beiden oberen Bildern sind jeweils die Ergebnisse für kleine Partikelradien ( $a \sim 1 \mu\text{m}$ ), in den unteren beiden Bildern für größere Partikelradien ( $a \sim 10 \mu\text{m}$ ) dargestellt.

Sphärische Mikropartikel stellen eine in drei Dimensionen beschränkte Kavität für die Strahlung dar. Wenn die Wellenlänge des einfallenden Strahls die Resonanzbedingung in einem gegebenen sphärischen Partikel erfüllt, so wird diese Resonanz auch als „Input-Resonanz“ bezeichnet. Durch die erhöhte Intensität der Strahlung in der Kavität kann die Absorption verstärkt werden. Wird ein nicht-linearer Prozess angeregt, beispielsweise Fluoreszenz oder stimulierte Raman Streuung, bei welchem Strahlung mit einer anderen Wellenlänge emittiert wird, so kann die Resonanzbedingung für diese Strahlung erfüllt sein. In diesem Fall wird die Resonanz auch „Output-Resonanz“ genannt. So kann z.B. Fluoreszenz unterdrückt oder verstärkt werden, je nachdem ob die emittierte Strahlung eine resonante Frequenz besitzt oder nicht. Die minimal erforderliche Intensität, die zu einem nicht-linearen Prozess führt, liegt besonders niedrig [65]. Das Gebiet der *Cavity Quantum Electrodynamics* (abgekürzt: CQED) behandelt derartige Fragestellungen. Einen Überblick über dieses Forschungsgebiet ist in [19] gegeben.

Der Gütefaktor  $G$  einer Kavität wird über folgende Beziehung bestimmt [51]:

$$G = -\omega_0 W \left( \frac{dW}{dt} \right)^{-1} \quad (3.41)$$

$\omega_0$  ist die Resonanzfrequenz ( $\text{rad s}^{-1}$ ),  $W$  die zeitlich gemittelte, gespeicherte Energie und  $dW/dt$  ist der Leistungsverlust.

Transparente, runde Mikropartikel sind Kavitäten mit besonders hohen Gütefaktoren. Bei Glaskugeln wurden z.B. Gütefaktoren bis zu  $2 \cdot 10^9$  gemessen [24]. In flüssigen Mikrotropfen bestehend aus Rhodamin 6G in Ethanol wurden Gütefaktoren bis zu  $2 \cdot 10^8$  gemessen [49]. Solche Tropfen können Laseraktivität zeigen.

Der Gütefaktor wird einerseits durch Strahlungsverlust beeinflusst, andererseits durch Absorption bzw. Emission. Letztere führt zu einer Verstärkung des internen Feldes. Man kann dementsprechend Gütefaktoren für die unterschiedlichen Effekte definieren:  $G_{ext}$  für die ausserhalb der Kavität auftretenden Strahlungsverluste und  $G_{int}$  für die Dämpfung oder Verstärkung der Intensität innerhalb der Kavität [19]. Der Gesamtgütefaktor ergibt sich dann als Summe:

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{G_{ext}} + \frac{1}{G_{int}} \quad (3.42)$$

Für den Fall der Absorption kann  $G_{int}$  über den Brechungsindex  $n = m + ik$  abgeschätzt werden:

$$G_{int} \approx \frac{n}{2k} \quad (3.43)$$

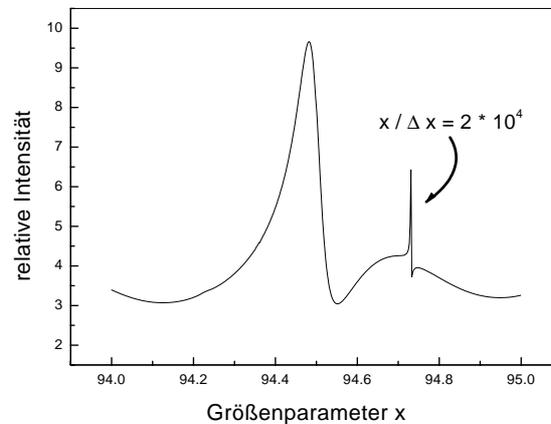
Je kleiner der Gütefaktor ist, desto größer ist die spektrale Breite einer Resonanz. Für eine Resonanz des gestreuten Feldes lässt sich der Gütefaktor über folgende Beziehungen bestimmen:

$$G = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{x}{\Delta x} \quad (3.44)$$

$\Delta\lambda$  bzw.  $\Delta x$  ist die Breite der jeweiligen Resonanz. Für die Partialwellen wird der Gütefaktor um so größer, je höher die Modenzahl  $n$  der Besselfunktion ist, und um so kleiner, je größer die Ordnungszahl  $m$  ist.

Eine hohe Güte bedeutet, dass die Strahlung nur langsam aus der Kavität auskoppelt. Es bedeutet aber auch, dass Strahlung nur langsam in eine scharfe Resonanz einkoppelt. Dies führt dazu, dass bei kurzen Laserpulsen keine scharfen Resonanzen auftreten. Dieser Effekt ist zudem dafür verantwortlich, dass im gestreuten Feld eine scharfe Resonanz mit niedriger Intensität mit einer Resonanz hoher Güte und Intensität des internen Feldes korreliert ist. Die Schärfe der Resonanz bleibt erhalten, aber es tritt nur wenig Strahlung aus.

Ist eine Resonanz zu schmal, so kann sie durch das Experiment nicht mehr aufgelöst werden oder sie wird durch Abweichungen des Mikropartikels von einer idealen dielektrischen Kugel (Verzerrungen, Brechungsindexgradienten) instabil. Spektral breite Resonanzen haben zu wenig Intensität. Aus



**Abbildung 3.5:** Die Intensität des parallel polarisierten Streulichtes in Abhängigkeit vom Größenparameter  $x$ .  $\lambda = 675$  nm,  $n = 1.331 + i 2.23 \cdot 10^{-8}$  (entsprechend Abbildung 3.4). Der Gütefaktor der schmalen Resonanz beträgt  $2 \cdot 10^4$ . Resonanzen dieser Breite können im Experiment gut aufgelöst werden. Vergleiche hierzu auch Abbildung 4.1.

diesem Grund existieren für jeden Größenparameter Moden, die besonders gut zu beobachten sind. In einer elektrodynamischen Falle treten Verzerrungen auf, denn der Tropfen führt einerseits Bewegungen um das Potentialminimum mit der Frequenz der Wechselspannung aus, und zudem können Oberflächenschwingungen auftreten, durch welche die sphärische Symmetrie gebrochen wird.

### 3.5 Diskussion des internen Feldes

Aufgrund der Resonanzen stellt die Beziehung zwischen dem Imaginärteil des Brechungsindex  $k$  und dem Absorptionskoeffizient  $\alpha$  in Gleichung 3.35 für Mikrotropfen nur eine Näherung dar. Für den Fall, dass der Wert des Imaginärteils des Brechungsindex  $k$  genügend klein ist, kann sich im Tropfen eine hohe innere Intensität aufbauen, die schließlich zu einer vergleichsweise hohen Absorption führt. Dies erschwert die Interpretation der IR-Spektren an Mikrotropfen.

Im Folgenden werden daher Berechnungen des internen Feldes diskutiert. Alle Überlegungen beziehen sich auf einen sphärischen Standardpartikel mit einem Durchmesser von  $25 \mu\text{m}$ . Der Brechungsindex  $n$  entspricht dem Brechungsindex von Wasser bei der entsprechenden Wellenlänge. Unterschiedliche Werte des Größenparameters beruhen deshalb auf unterschiedlichen Wellenlängen. Zuerst wird das interne Feld für eine Wellenlänge von  $675$  nm gezeigt. Danach wird die Situation für Wellenlängen im IR diskutiert. Auch hier wurden zu der jeweils betrachteten Wellenlänge die Werte für den komplexen Brechungsindex einer Veröffentlichung entnommen [32]. Besonders

wird auf den Einfluss eingegangen, den der komplexe Brechungsindex auf die Intensität des internen Feldes ausübt.

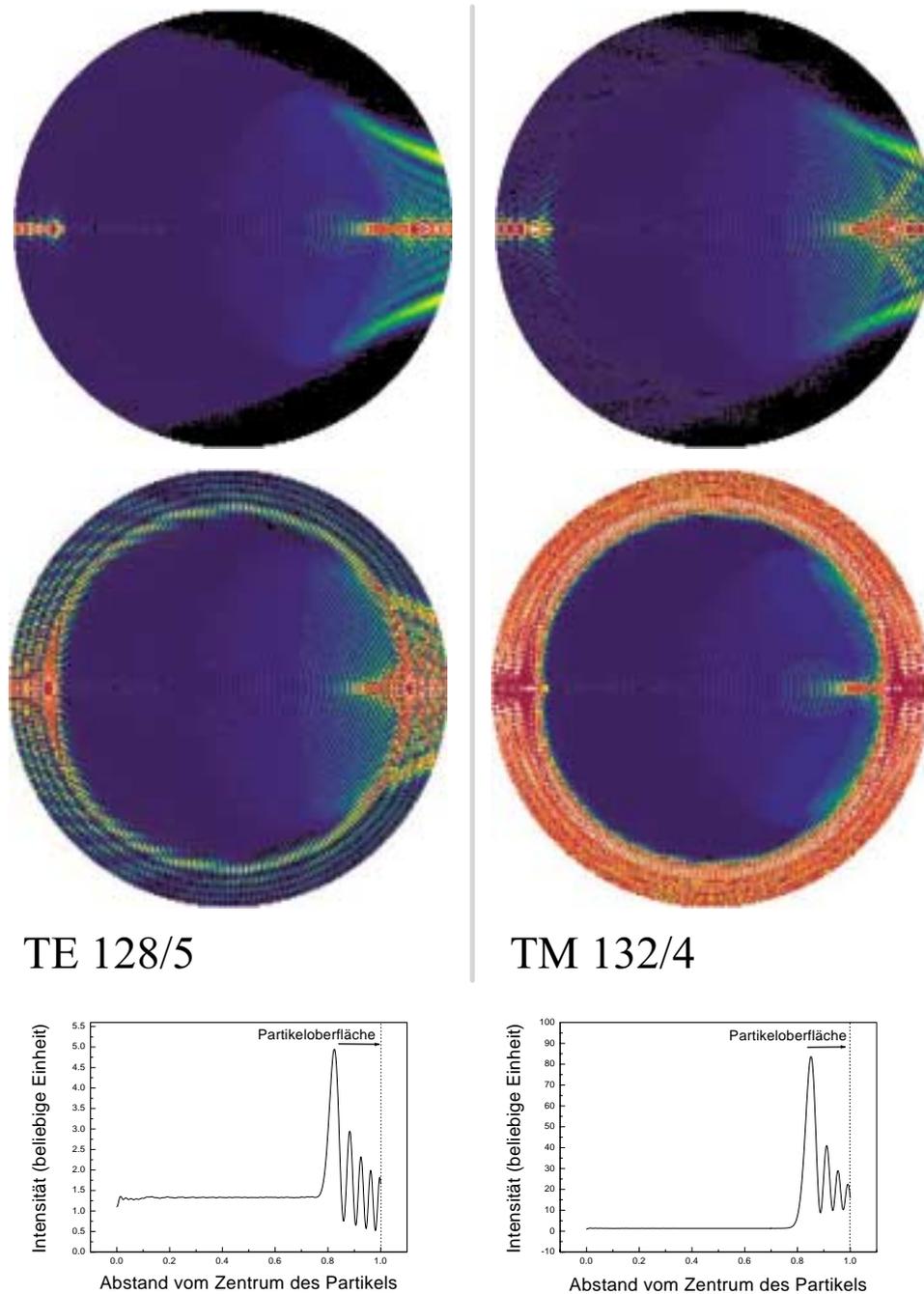
In Abbildung 3.6 sind die Ergebnisse von Berechnungen der Intensität in der Äquatorialebene des Tropfens in nicht-resonantem (oben) und resonantem (unten) Fall für einen Größenparameter  $x \approx 120$  (entsprechend einer Wellenlänge von 675 nm und einem Tropfendurchmesser von 25  $\mu\text{m}$ ) und dem Brechungsindex von Wasser bei 675 nm zu sehen. Im resonanten Fall sind in der Äquatorialebene „Ringe“ hoher Intensität in der Nähe der Tropfenoberfläche zu sehen. Für den gewählten Größenparameter finden sich in radialer Richtung mehrere Maxima nah der Oberfläche. Die höchste Intensität weist das Maximum mit kleinstem Abstand zum Mittelpunkt des sphärischen Partikels auf. Die Anzahl der Maxima in radialer Richtung entspricht der Ordnungszahl  $m$ . In Abbildung 3.6 unten ist die Intensitätsverteilung in radialer Richtung über einem normierten Abstand zur Tropfenmitte aufgetragen. In dieser Abbildung sind die Maxima in radialer Richtung deutlich zu erkennen.

Die Anzahl der Maxima innerhalb der Äquatorialebene (in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\theta$ ) entspricht dem doppelten Wert der Modenzahl  $n$ , welche die Ordnung der Besselfunktionen angibt <sup>5</sup>. (Um dies zu verdeutlichen, eignet sich die Abbildung 3.7,1 besser, welche später ausführlich besprochen wird.) Es wird eine Resonanz (TM 28/1) bei einem kleinem Größenparameter ( $x \approx 24$ ) gezeigt. In einem Winkelbereich in der Äquatorialebene von  $0^\circ$ - $180^\circ$  befinden sich genau 28 Maxima, (erkennbar an den 28 roten Bereichen am Rand). Ebenfalls zu sehen ist, dass für diesen Größenparameter nur ein Maximum in radialer Richtung existiert. Bei einem Tropfendurchmesser von 25  $\mu\text{m}$  errechnet sich aus dem Größenparameter  $x$ , dass die einfallende elektromagnetische Strahlung eine Wellenlänge im IR ( $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) hat.) Die Farbabstufungen für die Intensität sind in Abbildung 3.6 und Abbildung 3.7 so gewählt, dass die strukturellen Gegebenheiten möglichst kontrastreich dargestellt sind. Die Farbabstufung wurde jedoch für die verschiedenen Darstellungen nicht verändert, so dass die Intensitätsbereiche, welche durch eine Farbe repräsentiert werden, miteinander vergleichbar sind.

Im Folgenden werden nun die Ergebnisse in in Abbildung 3.6 besprochen. Die nicht-resonanten Intensitätsverteilungen in Abbildung 3.6 sind für denselben Größenparameter und Brechungsindex berechnet worden wie die resonanten, sie unterscheiden sich lediglich in der Polarisierung. In einem gegebenen Tropfen sind beide dargestellten Polarisationsrichtungen gleichzeitig vorhanden, in senkrecht zueinander stehenden Ebenen durch die Tropfenmitte. Die Polarisierung ergibt sich aus der Definition der Streuebene, welche über den einfallenden Strahl und die Beobachtungsrichtung definiert wird (vergleiche Abbildung 3.1). Als „Äquatorialebene“ wird der Schnitt durch

---

<sup>5</sup>Durch die sphärische Symmetrie resultieren Resonanzen unabhängig vom Azimutwinkel bei denselben Größenparametern, so dass die azimuthale Modenzahl keine Bedeutung hat.



**Abbildung 3.6:** Verteilung des internen Feldes in der Äquatorialebene des sphärischen Partikels. Die Äquatorialebene liegt in der Streuebene.  $\lambda = 675$  nm,  $n = 1.331 + i 2.23 \cdot 10^{-8}$ . Die Farbskalierung verläuft von schwarz über blau, grün, gelb nach rot und weiß zu höheren Intensitäten.

Darunter dargestellt ist die Intensitätsverteilung in radialer Richtung.

**Linke Spalte:** Berechnung für die Mode TE 128/5 bei  $x = 120.7315$ . Das obere Bild ist parallel polarisiert, das untere (resonante) senkrecht. Die Güte dieser Mode beträgt  $5 \cdot 10^3$ .

**Rechte Spalte:** Berechnung für die Mode TM 132/4 bei  $x = 120.4266$ . Für eine TM-Mode liegt die Resonanz in der parallelen Polarisation. Die Güte dieser Mode beträgt  $1 \cdot 10^5$ .

die Partikelmitte bezeichnet, welcher in der Streuebene liegt.

Wenn in der Äquatorialebene eine Resonanz des internen Feldes beobachtet wird, so tritt in einer durch die Partikelmitte und senkrecht zur Äquatorialebene verlaufenden Fläche keine Resonanz des internen Feldes auf. Mit dem Azimutwinkel  $\phi$  nimmt die Intensität zu den „Polen“ ab<sup>6</sup>. Das bedeutet, dass eine Resonanz nur in einer Polarisierung existiert. Diese Eigenschaft des internen Feldes findet eine Entsprechung im gestreuten Feld. In Abbildung 3.4 sind die unterschiedlichen Intensitätsverteilungen des gestreuten Lichtes für beide Polarisierungsrichtungen zu sehen.

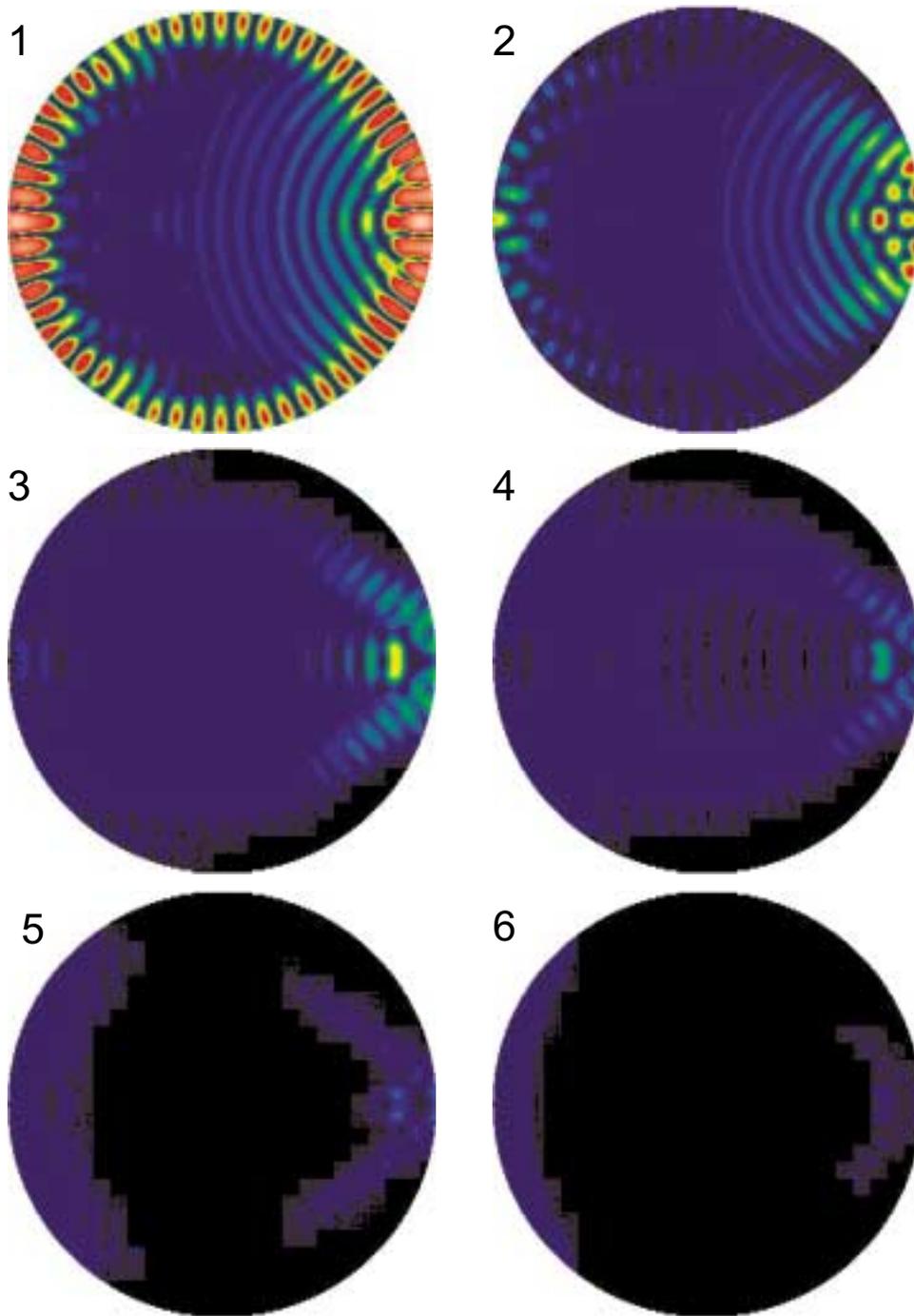
Im nicht-resonanten Fall sind zwei Orte erhöhter Intensität (sogenannte *hot spots*) im internen Feld zu erkennen, welche in Ausbreitungsrichtung der einfallenden Strahlung und in der Streuebene des sphärischen Partikels auftreten. Von diesen liegt der Ort geringerer Intensität auf der „beleuchteten“ Seite, d.h. der Seite, die der einfallenden elektromagnetischen Welle zugewandt ist. Die höchste Intensität befindet sich jedoch auf der „unbeleuchteten“ Seite, d.h. der Seite die der einfallenden Strahlung abgewandt ist. Zudem ist hier ein breiter Bereich hoher Intensität zu erkennen. Der Tropfen fokussiert die Strahlung. Für den Fall, dass beide Polarisierungsrichtungen nicht-resonant sind, ergeben sich Verteilungen des internen Feldes, welche den Intensitätsverteilungen ähnlich sind, die in Abbildung 3.6 oben für die jeweils nicht-resonante Polarisierung gezeigt werden.

Infrarote Wellenzahlen von  $5000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $700 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen bei einem Partikel mit einem Durchmesser von  $25 \mu\text{m}$  einem Größenparameter  $x$  mit Werten zwischen 5 und 40. Für Wasser liegt der maximale Wert von  $k$  im Bereich von  $5000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $700 \text{ cm}^{-1}$  bei  $3380 \text{ cm}^{-1}$  mit  $k = 0.282$ , die niedrigsten Werte von  $k$  liegen in der Größenordnung von  $1 \cdot 10^{-4}$  [32]. In Abbildung 3.7 sind berechnete Verteilungen für das interne Feld eines Standardpartikels gezeigt, wobei der Imaginärteil des Brechungsindex  $k$  einen deutlichen Einfluss auf die Intensitätsverteilung hat. Mit zunehmenden  $k$  wird die Strahlung zunehmend gedämpft. Die Fokussierung bleibt bei Werten von  $k$  bis maximal 0.05 als Merkmal bestehen, die Intensität im Inneren des Partikels wird jedoch immer geringer. Für größere Werte von  $k$ , verschwindet die Intensität auf der „unbeleuchteten“ Hälfte. Auf der Seite, auf der der Strahl eintritt, bleibt noch ein wenig Intensität, wobei die elektromagnetische Welle mit zunehmendem  $k$  immer weniger tief in das Medium des Partikels eindringen kann.

In Abbildung 3.8 ist die Gesamtintensität im Tropfenvolumen in Abhängigkeit vom Größenparameter aufgetragen. Es werden Berechnungen, in denen  $k = 0$  gesetzt wurde, solchen gegenüber gestellt, in denen  $k$  Werte annimmt,

---

<sup>6</sup>Betrachtet man die Kugeloberfläche so ist die Intensität an den Polen gering. Je mehr man sich auf der Oberfläche von den Polen dem Äquator nähert, desto höher wird die Intensität. Im Falle einer Resonanz ergibt sich eine „Bauchbinde“ hoher Intensität um den Äquator. Diese „Bauchbinde“ ist zusätzlich strukturiert, da sich in Abhängigkeit vom Winkel  $\theta$  ein Streifenmuster entlang der „Längengrade“ ergibt. Mit dem Streuwinkel  $\theta$  verändert sich auch die „Breite der Bauchbinde“ entlang der „Längengrade“.



**Abbildung 3.7:** Berechnung des internen Feldes in der Äquatorialebene, welche in der Streuebene liegt. Die Farbskalierung verläuft von schwarz über blau, grün, gelb nach rot und weiß zu höheren Intensitäten.

1:  $n = 1.365 + i 0$ ,  $x = 23.985$ , TM 28/1.

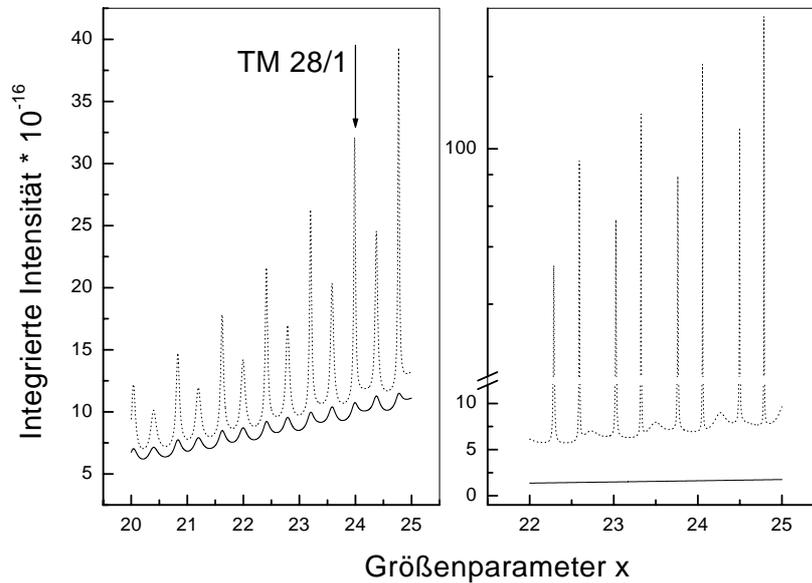
2:  $n = 1.365 + i 0.00335$  (Brechungsindex von Wasser bei  $2640 \text{ cm}^{-1}$ ),  $x = 23.985$ .

3:  $n = 1.4 + i 0.0101$  (Brechungsindex von Wasser bei  $2860 \text{ cm}^{-1}$ ).

4:  $n = 1.425 + i 0.021$  (Brechungsindex von Wasser bei  $2950 \text{ cm}^{-1}$ ).

5:  $n = 1.444 + i 0.0315$  (Brechungsindex von Wasser bei  $3010 \text{ cm}^{-1}$ ).

6:  $n = 1.457 + i 0.0462$  (Brechungsindex von Wasser bei  $3050 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Abbildung 3.8:** Über das gesamte Partikelvolumen integrierte Intensität des internen Feldes für verschiedene Größenparameter, der Bereich wurde so gewählt, dass Wellenzahlen zwischen  $2500\text{ cm}^{-1}$  und  $3500\text{ cm}^{-1}$  einem Durchmesser von  $\approx 25\text{ }\mu\text{m}$  entsprechen. Durchgezogene Linie: Imaginärteil des Brechungsindex  $k \neq 0$ ; gestrichelte Linie: Imaginärteil des Brechungsindex  $k = 0$ .

**Bild links:** Brechungsindex entspricht dem von Wasser bei  $2640\text{ cm}^{-1}$  mit  $n = 1.365 + i 0.00335$ . Diese Werte entsprechen in Abbildung 3.7 den Darstellungen oben. Es ist zu sehen, dass bei schwächerer Absorption Intensitätsmaxima noch bei denselben Größenparametern auftreten wie bei  $k = 0$ , aber in sehr abgeschwächter Form.

**Bild rechts:** Brechungsindex entspricht dem von Wasser bei  $3050\text{ cm}^{-1}$  mit  $n = 1.457 + i 0.0462$ . (Vergleiche in Abbildung 3.7 unten rechts.) Für starke Absorption ist keine Modulation der Intensität mehr erkennbar. Die Gesamtintensität im Inneren des Partikels ist sehr gering.

die den Werten von Wasser im IR entsprechen. Eine Annahme  $k = 0$  entspricht einem ideal dielektrischen Verhalten, d.h. es handelt sich um ein System ohne Energieverlust. Die linke Seite in Abbildung 3.8 zeigt, dass für  $k = 0.00335$  bei denselben Größenparametern Intensitätsmaxima auftreten, bei denen für den Fall  $k = 0$  Resonanzen auftreten, jedoch mit sehr viel geringerer Intensität. Die linke Seite in Abbildung 3.8 entspricht der Feldverteilung in Abbildung 3.7, **2**. Die in Abbildung 3.8 erkennbaren Maxima sind so gering, dass sie über die Farbabstufung in Abbildung 3.7 nicht zu erkennen sind.

In der rechten Darstellung in Abbildung 3.8 ist  $k = 0.0462$ . Die Gesamtintensität zeigt keine Modulation mehr, nur einen leichten Anstieg zu größeren Werten des Größenparameters. Die Gesamtintensität für  $k = 0$  ist sehr viel höher. Die rechte Graphik in 3.8 entspricht der Feldverteilung in 3.7, **6**.

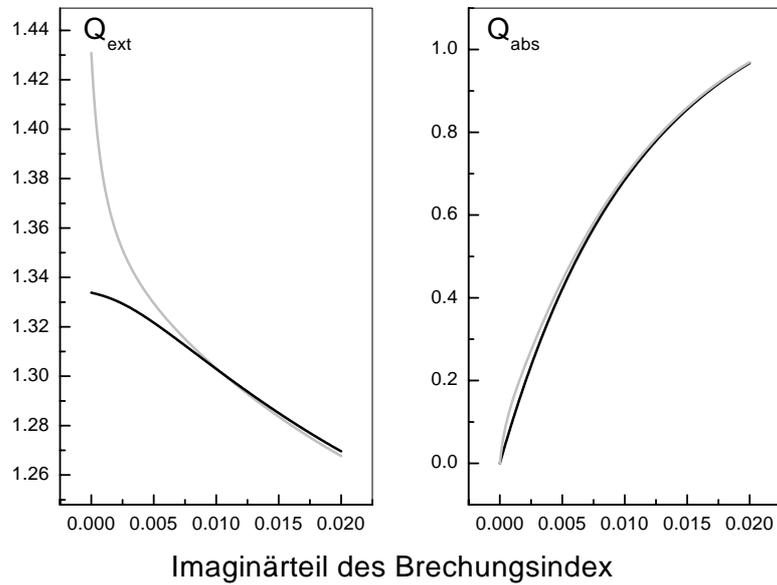
Aus den Berechnungen geht hervor, dass die Resonanzen gedämpft werden, bis sie bei hohen Werten von  $k$  nicht mehr auftreten. Schon für die niedrigsten Werte, die  $k$  für Wasser im oben genannten Wellenzahlbereich annehmen kann, sind keine Resonanzen mehr zu finden. Je höher der Gütefaktor einer Mode ist, desto effektiver wird sie durch Absorption gedämpft. Dieser Zusammenhang ist besonders ausgeprägt für niedrige Werte der Ordnungszahl  $m$  [92], welche für Wellenlängen im IR-Bereich und Tropfendurchmesser um  $25 \mu\text{m}$  bevorzugt auftreten.

In den Abbildungen 3.9 und 3.10 werden die Ergebnisse dieses Kapitels zusammengefasst. Aufgetragen ist die Extinktionseffizienz  $Q_{ext}$  bzw. die Absorptionseffizienz  $Q_{abs}$  in Abhängigkeit vom Imaginärteil des Brechungsindex  $k$ . Im nicht-resonanten Fall ist der Zusammenhang zwischen  $Q_{abs}$  und  $k$  und damit auch der Zusammenhang zwischen dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  linear, wie man dies entsprechend Gleichung (3.35) erwarten würde. Im resonanten Fall jedoch tritt für einen kleinen Wert von  $k$  eine überproportionale Erhöhung von  $Q_{abs}$  auf.

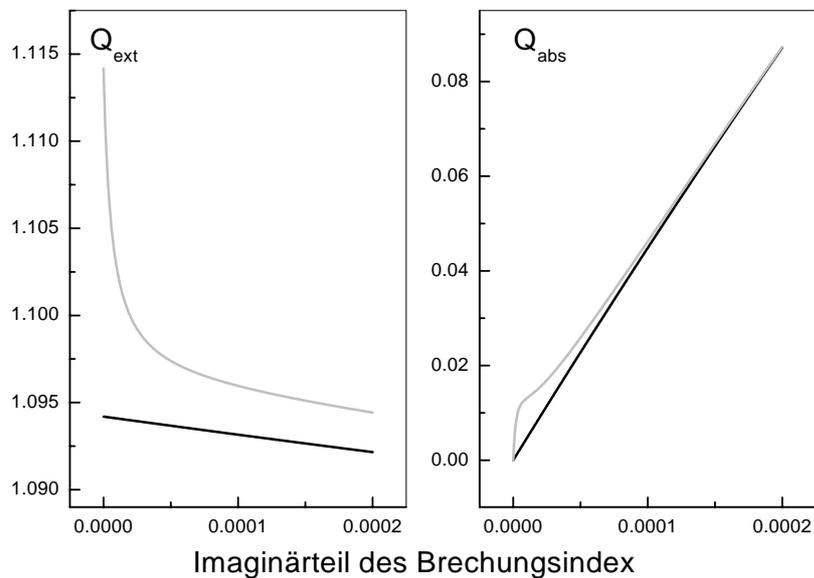
Die Extinktionseffizienzen im Fall eines resonanten bzw. nicht-resonanten internen Feldes unterscheiden sich noch stärker voneinander. Dies ist auf die erhöhte Streuung im Fall einer Resonanz zurückzuführen, welche dann den Einfluss der Absorption überwiegt. Das Extinktionsspektrum würde in einem solchen Fall durch die Merkmale der Streuung dominiert.

Es gibt in Abhängigkeit vom Größenparameter einen Wert von  $k$ , ab dem auch im resonanten Fall  $k$  und  $Q_{abs}$  proportional zueinander sind. In Abbildung 3.9 ist eine Berechnung für kleine Werte des Größenparameter mit  $x \approx 25$ , die für Mikrotropfen mit einem Radius in der Größenordnung um  $12 \mu\text{m}$  einer Anregung im IR entsprechen, zum anderen ist in Abbildung 3.10 eine Berechnung für  $x \approx 120$  gezeigt. Aus den Berechnungen geht hervor, dass bei kleinen Größenparametern erst ab  $k \approx 2 \cdot 10^{-2}$ , bei einem Größenparameter  $x = 120$  bereits ab einem Wert von  $k \approx 2 \cdot 10^{-4}$  eine lineare Beziehung zwischen  $k$  und  $Q_{abs}$  besteht. Im Fall größerer Werte von  $x$  verschiebt sich die Grenze zu kleineren Werten von  $k$ .

Für die Spektroskopie an Mikropartikeln ergeben sich demnach aufgrund der Form und der Größe der Probe theoretisch andere Spektren als mit konventionellen Techniken. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  und die Absorptionseffizienz  $Q_{abs}$  sind über eine Volumenanzahldichte der absorbierenden Moleküle proportional zueinander. Der Zusammenhang zwischen  $k$  und  $\alpha$  bzw.  $Q_{abs}$  hängt jedoch vom Größenparameter ab und ist für kleine Werte von  $k$  nicht linear. Aus dem absoluten Unterschied der Werte von  $Q_{abs}$ , die sich für eine resonante bzw. nicht-resonante Intensitätsverteilung des internen Feldes ergeben, ergibt sich ein maximaler Verstärkungsfaktor für die Absorption von 5. Zudem stört die Streuung durch den Partikel die Spektren. Für Wasser jedoch kann man bei Bestrahlung mit IR-Licht annehmen, dass ein linearer Zusammenhang besteht, da die Werte von  $k$  meistens oberhalb von 0.02 liegen.



**Abbildung 3.9:** Vergleich der Beziehung zwischen der Extinktionseffizienz  $Q_{ext}$  bzw. Absorptionseffizienz  $Q_{abs}$  und  $k$  für den Fall, dass der Größenparameter  $x$  einer Resonanz des internen Feldes entspricht (hellgraue Linie,  $x = 23.985$  (TM 28/1) entsprechend Abbildung 3.7) bzw. dass keine Resonanz des internen Feldes vorliegt (schwarze Linie,  $x = 23.885$ ).



**Abbildung 3.10:** Vergleich der Beziehung zwischen der Extinktionseffizienz  $Q_{ext}$  bzw. Absorptionseffizienz  $Q_{abs}$  und  $k$  für den Fall, dass der Größenparameter  $x$  einer Resonanz des internen Feldes entspricht (hellgraue Linie,  $x = 120.4266$  (TM 132/4) entsprechend Abbildung 3.6) bzw. dass keine Resonanz des internen Feldes vorliegt (schwarze Linie,  $x = 120.3266$ ).