

ulm university universität ulm

Institut für Lasertechnologien in der Medizin und Meßtechnik
an der Universität Ulm

Beiträge zur Optik streuender Medien

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm

vorgelegt von

Philipp Krauter
aus Backnang

2020

Amtierender Dekan: *Prof. Dr. Thorsten Bernhardt*
1. Gutachter: *Prof. Dr. Alwin Kienle*
2. Gutachter: *Prof. Dr. Kay-E. Gottschalk*

Tag der Promotion: 2. Juni 2021

Für meine Eltern
Sieglinde und Immanuel

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **7**

2 Theorien und Modelle **9**

2.1 Einfachstreuung 9

2.1.1 Phasenfunktion 10

2.1.2 Zylinderstreuung 14

2.2 Transportphänomene 21

2.2.1 Analytische Transportlösung in 1D 22

2.2.2 Numerische Lösung: Monte-Carlo-Methode 23

2.2.3 Anisotrope Lichtausbreitung 25

2.3 Wellenphänomene 31

2.3.1 Anderson-Lokalisierung 33

2.3.2 1D: Analytische Wellenlösung 34

2.3.3 Kohärente Rückwärtsstreuung 38

2.3.4 Abhängige Streuung 44

2.4 Hauptkomponentenanalyse 47

2.4.1 Zusammenfassung 48

2.4.2 2D-PCA für optische Parameter 51

3 Messmethoden **53**

3.1 Kollimierte Transmission 53

3.2 Transmission 55

3.3 Ortsaufgelöste Reflektanz 56

3.4 Totale Reflektanz 58

3.5 Kohärente Rückwärtsstreuung 58

3.5.1 Aufbau 58

3.5.2 Auswertung 64

3.6 Goniometer 64

3.7 Brechungsindex mit Prisma 65

3.8 Fluoreszenz 67

4 Ergebnisse und Diskussion **69**
4.1 Phantome . . . 69
4.1.1 Design . . . 71
4.1.2 Matrix - Absorption . . . 75
4.1.3 Matrix - Streuung . . . 79
4.1.4 Matrix - Brechungsindex . . . 81
4.1.5 Matrix - Fluoreszenz . . . 82
4.1.6 Additive Streuung . . . 83
4.1.7 Additive Absorption . . . 93
4.1.8 Additive Fluoreszenz . . . 102
4.1.9 Diskussion . . . 103
4.2 Nachweis der Anderson-Lokalisierung 1D . . . 105
4.3 Hölzer . . . 107
4.3.1 Hainbuche . . . 109
4.3.2 Ahorn . . . 111
4.3.3 Buche . . . 113
4.3.4 Eiche . . . 115
4.3.5 Kirsche . . . 116
4.3.6 Lärche . . . 117
4.3.7 Diskussion . . . 118
4.4 Tabletten . . . 120
4.5 Nahrungsmittel . . . 121
4.5.1 Wurstwaren . . . 124
4.5.2 Diskussion Wurstwaren . . . 129
4.5.3 Molkereiprodukte . . . 132
4.5.4 Diskussion Molkereiprodukte . . . 137
4.6 Brechungsindizes . . . 140
4.6.1 Verifikation an Wasser . . . 141
4.6.2 Laktose-Lösung in Wasser . . . 142
4.6.3 Butterreinfett . . . 143
4.6.4 Sojaöl . . . 143
4.6.5 Nahrungsmittel . . . 144

5 Zusammenfassung **147**

1 Einleitung

> *„Wir haben auch optische Werkstätten, wo wir Versuche mit sämtlichen Strahlen und Lichtarten sowie mit allen Farben anstellen. Aus durchsichtigen und farblosen Körpern erzeugen wir die einzelnen Farben, nicht nur in Form eines Regenbogens schillernd, wie es in Brillanten und Prismen geschieht, sondern durch sich selbst, einfach und selbständig. Außerdem bringen wir jede Vielfalt von Strahlen hervor, sodass wir Licht auf große Entfernungen aussenden und ihm solche Kraft und Stärke verleihen, dass man bei dieser Art Licht die zartesten Linien und Punkte erkennen kann.“*

Auch wenn es gut möglich wäre, ist dieser Text nicht von einem der Wissenschaftler in einem der Labore des Laserinstituts Ulm verfasst worden. Tatsächlich ist die Sehnsucht nach solchen Laboren wohl bedeutend älter: Der Text stammt aus dem 1624 unvollständig veröffentlichten Buch *Nova Atlantis* von Francis Bacon (fast wörtliche Übersetzung von Weber [150]). Was damals phantastisch geklungen haben muss, ist heute in Form von Lasern Wirklichkeit, die nicht nur im Labor, sondern in „bunten“ Varianten in allen technischen Bereichen zu finden sind, von der Vermessung über Spektroskopie, Lesen und Übertragen von Daten, Materialbearbeitung und natürlich in Form von Laserpointern. Diese Liste kann beliebig fortgesetzt werden und sicherlich ist die Erschließung neuer Bereiche noch nicht abgeschlossen. Doch zurück zu Francis Bacon. Wo er in seiner ausgedachten optischen Werkstatt Versuche mit durchsichtigen und farblosen Körpern beschreibt, sind es gerade die trüben und absorbierenden Körper, die Gegenstand der Untersuchungen in der Arbeitsgruppe „Quantitative Bildgebung und Sensorik“ am Institut für Lasertechnologien in der Medizin und Messtechnik an der Universität Ulm (ILM) und somit auch der vorliegenden Arbeit sind. Obwohl sie im Allgemeinen eine nur geringe wissenschaftliche Aufmerksamkeit bekommen, sind fast alle uns umgebenden festen Körper „trübe“. Ausnahme bilden lediglich Metalle, in denen Licht stark absorbiert wird, und transparente Gläser und Kunststoffe, die von Licht im Wesentlichen geradlinig durchdrungen werden. Alle anderen Dinge fallen in die Gruppe der trüben Körper: Das Papier, auf dem dieser Text gedruckt ist; es liegt vielleicht auf einem Schreibtisch aus Holz vor einer Wand, die mit stark streuender Wandfarbe gestrichen ist. Geht man nach draußen, so tritt man auf festen Boden aus Asphalt, Beton, Steine, vielleicht auch auf

Lehm oder Erde oder sogar mit Pflanzen bewachsenen Grund. Diese Liste von streuenden Medien fortzuführen, ist ein endloses Unterfangen. Sie macht aber auch klar, warum ein tiefes Verständnis der Lichtausbreitung keine akademische Fragestellung ist, sondern notwendig, um unsere Umwelt zu beschreiben. Das erste Ziel dieses Forschungszweigs war jedoch nicht die Beschreibung der Umwelt, sondern von uns selbst. Versteht man die Lichtausbreitung im menschlichen Körper, so können zusätzliche Informationen die medizinische Diagnostik verbessern. Mit zunehmendem Verständnis kommen Anwendungen in der Prozesstechnik hinzu.

Die vorliegende Arbeit fügt Erkenntnisse zu drei wichtigen Aspekten in dieser Thematik hinzu. Zunächst wird ein optisches Phantomsystem vorgestellt. Optische Phantome sind künstlich hergestellte Körper, in denen sich die Lichtausbreitung in einem gewissen Rahmen einstellen lässt. Das hier vorgestellte System basiert auf dauerhaften Epoxidharzphantomen, bei denen viele Eigenschaften ausgiebig vermessen wurden. Phantome lassen hierbei in fast beliebigen Formen gießen. Vielfältige Anwendungen in Industrie und Wissenschaft verwendeten Phantome aus diesem System.

Aus wissenschaftlicher Sicht ist sicherlich der erste experimentelle Nachweis der doppelten Anisotropie in der kohärenten Rückwärtsstreuung der Höhepunkt der vorliegenden Arbeit. Hier gelang es, durch Nachbildung des Experiments durch Modellsimulationen die streuenden Eigenschaften einiger europäischer Holzindividuen zu quantifizieren.

Zum Abschluss werden Messungen an Lebensmitteln (Wurst und Käse) mit verschiedenen Messmethoden dargestellt. Diese Ergebnisse repräsentieren gut die Eignung der isotropen Lichtausbreitung für die jeweiligen Messungen. Sie bilden nur zum Teil ein homogenes Bild, jedoch kann man aus den scheinbar schlechteren Ergebnissen viel über die Lichtausbreitung lernen.

2 Theorien und Modelle

Zur Einführung wird zunächst der notwendige theoretische Hintergrund vermittelt, der über Lehrbuchwissen hinaus geht. Wir starten dabei mit der Streuung am einzelnen Körper, bevor wir zur Beschreibung der Lichtausbreitung in trüben Medien zum Transport- und Wellenmodell übergehen. Für beide Modelle werden einfache Lösungen in einer Dimension erarbeitet, die sich grundlegend unterscheiden. Erst ein Experiment zeigt schließlich, dass in einer Dimension die Transportlösung keine korrekte Beschreibung der Realität bietet und die Wellenlösung verwendet werden muss. Für das Transportmodell werden zudem Lösungsverfahren vorgestellt. Für einige Geometrien und Randbedingungen sind dies analytische Lösungen, häufig wird die Lösung jedoch mit Monte-Carlo-Simulationen iteriert.
Da präzise Lösungen stets mit hohem Rechenaufwand verbunden sind, stellt sich für schnelle Auswertealgorithmen stets die Frage, wie dieser Aufwand ausgelagert werden kann. Eine Antwort hierauf bildet die Hauptkomponentenanalyse. Diese wird in Kurzform dargestellt, da sie auch zum Auswerten der Daten verwendet wurde.

2.1 Einfachstreuung

Lichtausbreitung in streuenden Medien kann ohne Einfachstreuung kaum verstanden werden. Begrifflich versteht man unter Einfachstreuung die Lichtablenkung an einem Körper, der einen zur Umgebung abweichenden Brechungsindex aufweist. Die exakte Beschreibung hierfür ist durch die Maxwellgleichungen gegeben. Als Paradebeispiel wird häufig die Streuung an Molekülen in der Atmosphäre genannt, da im Vergleich zur Größe der Moleküle der freie Raum zum nächsten Molekül sehr groß ist. Auch wenn das Modell der Einfachstreuung für viele streuende Medien, insbesondere biologische Medien, nicht mehr direkt anwendbar ist, können die Begriffe dennoch beibehalten werden. Für Lösungen der Streuung an einem Körper gibt es ausreichend Literatur, sodass diese hier nicht präsentiert werden. Für die vorliegende Arbeit sind vor allem die Streuung einer ebenen Welle an einer Kugel, auch als Mie-Streuung bezeichnet [104], sowie die Streuung einer ebenen Welle an einem Zylinder [148] interessant. Diese und viele weitere Lösungen finden sich auch im Lehrbuch zur Einfachstreuung von Bohren und Huffman [24].

2.1.1 Phasenfunktion

Die Phasenfunktion $p(\vec{s}, \vec{s}')$ einer Streuung beschreibt die Energieverteilung des gestreuten Lichts im Fernfeld. Hierbei beschreibt $\vec{s}$ die einfallende und $\vec{s}'$ die gestreute Richtung. Da diese Funktion häufig nur vom Streuwinkel $\theta = \arccos(< \vec{s}, \vec{s}' >)$ abhängt (wenn die Streuer eine Vorzugsrichtung aufweisen wird es komplizierter, s. 2.1.2), lässt sie sich nach Kugelflächenfunktionen ohne Azimut-Anteil ($m = 0$) entwickeln. Die Koeffizienten dieser Entwicklung heißen Legendremomente g_i, da sie das Skalarprodukt aus Phasenfunktion und Legendrepolynom P_N beschreiben

$$g_N = 2\pi \int_0^\pi p(\theta) P_N(\cos\theta) \sin\theta \mathrm{d}\theta. \tag{2.1}$$

Durch die mit der Ordnung N rasant ansteigenden Polynomkoeffizienten im Legendrepolynom sollte die Berechnung dafür stets rekursiv erfolgen, um bei typischer Maschinengenauigkeit von 10^{-15} noch zur Konvergenz zu führen. Die rekursive Beziehung lautet

$$P_N(x) = \frac{2N-1}{N} x P_{N-1}(x) - \frac{N-1}{N} P_{N-2}(x), \tag{2.2}$$

wobei $P_0 = 1$ und $P_1(x) = x$ ist. Auf diese Art können die Legendremomente bis $N = 1000$ numerisch stabil berechnet werden. Die Phasenfunktion $p(\theta)$ sollte dabei stets so normiert sein, dass das Integral über die Kugeloberfläche $g_0 = 1$ ergibt[1].
Obwohl der signifikante Einfluss auf die Lichtausbreitung durch die Phasenfunktion seit langem bekannt ist [21, 77, 106], wird diese speziell für Reflektanzexperimente häufig vernachlässigt. In den meisten Studien ist die Phasenfunktion *ab initio* bekannt und wird für die Lichtausbreitung berücksichtigt oder eine willkürliche Annahme wird dafür getroffen. Nur in wenigen Fällen wurde eine Bestimmung eines Phasenfunktionsparameter durchgeführt [71, 77, 109]. Die direkteste Art der Messung der Phasenfunktion ist es, die Winkelverteilung des gestreuten Lichts in einem Goniometer zu bestimmen [53]. Hierfür muss die optisch diffuse Probe verdünnt werden, um Mehrfachstreuungen zu reduzieren. Dieses Verdünnen ist für viele streuende Materialien jedoch nicht möglich. Ein wichtiges Beispiel hierfür bilden fast alle Gewebearten. Ihre Phasenfunktionen werden durch räumliche Inhomogenitäten des Brechungsindex verursacht und hängen so unter anderem von den Kontaktflächen der Zellen ab, die nicht zerstörungsfrei verdünnt werden können. Dort, wo es möglich ist, die Phasenfunktion zu messen, wird diese häufig durch das erste Legendremoment, den Anisotropiefaktor g, beschrieben. Zur Modellierung der Lichtausbreitung wird die Henyey-Greenstein-Phasenfunktion [66] mit dem Parameter g verwen-

[1] Andere Normierungen sind ebenfalls denkbar. Mit der hier vorgeschlagenen Variante beschreibt $p(\theta)$ jedoch die Wahrscheinlichkeitsdichte.

det. Durch dieses Vorgehen können in der Ortsdomäne Fehler bis 60 % bei kleinen Messabständen zur Lichtquelle entstehen [106]. Die dennoch große Popularität der Henyey-Greenstein-Phasenfunktion basiert vermutlich auf ihrer einfachen Darstellung

$$p(\theta) = \frac{1 - g^2}{4\pi \left(1 + g^2 - 2g\cos\theta\right)^{3/2}} \tag{2.3}$$

sowie der Tatsache, dass ihre Stammfunktion analytisch invertiert werden kann. Diese Inversion ist für schnelle Monte-Carlo-Simulationen (s.u.) wichtig. Um die schlechte Beschreibung des Anisotropiefaktors auf die Lichtausbreitung und damit auf die Reflektanz zu verbessern, haben Bevilacqua und Depeursinge das Prinzip der Äquivalenzrelationen vorgeschlagen [15]. Der prominenteste Vertreter ist

$$\gamma = \frac{1 - g_2}{1 - g_1}. \tag{2.4}$$

Ein verbesserter Parameter, der zusätzlich für Messungen in der Ortsfrequenzdomäne geeignet ist, ist die von Bodenschatz eingeführte Größe σ [20], die im Folgenden als „Bodenschatzzahl“ bezeichnet wird

$$\sigma = \sum_{i=0}^{\infty} (-0.5)^i \frac{1 - g_{i+2}}{1 - g_1}. \tag{2.5}$$

Ist die vorliegende Phasenfunktion in einem Experiment unbekannt und eine Theorie wird an die Messdaten angepasst, so kann ein Phasenfunktionsparameter (g, γ oder σ) mitgefittet werden. Im Gegensatz zu g ist dabei das Ergebnis für γ und σ nur wenig von der Wahl des Phasenfunktiontyps abhängt. Prinzipiell könnte dabei auch die Henyey-Greenstein-Phasenfunktion verwendet werden, jedoch ist ihr Bereich eingeschänkt auf $\gamma < 2$ oder $\sigma < 1{,}12$. Chamot *et al.* nennen einen physiologischen Bereich von $1{,}3 < \gamma < 2{,}4$, was umgerechnet $0{,}74 < \sigma < 1{,}28$ entspricht [28]. Ein weiterer Phasenfunktionstyp ist die Reynolds-McCormick-Phasenfunktion [122] (auch Gegenbauer-Kernel genannt)

$$p(\theta) = \frac{1}{\pi} \frac{\alpha g' (1 - g'^2)^{2\alpha}}{(1 + g')^{2\alpha} - (1 - g')^{2\alpha}} \left(1 + g'^2 - 2g'\cos\theta\right)^{-(\alpha+1)}. \tag{2.6}$$

Sie wird durch $g' (|g'| < 1)$ und $\alpha > -1$ parametrisiert[2] und ist durch den großen erreichbaren Bereich von γ und σ besser geeignet. In Abbildung 2.1 sind die Parameter g, γ und σ für den relevanten Bereich von g' und α dargestellt. Hierbei wurde $\alpha > -1$

[2] Reynolds und McCormick definierten die Funktion ursprünglich nur für $\alpha > -0{,}5$, obwohl sie sich problemlos für den Bereich darunter nutzbar machen lässt. Für $g' = 0$ lässt sich der Grenzwert mit der Regel von de l'Hôpital bestimmen.

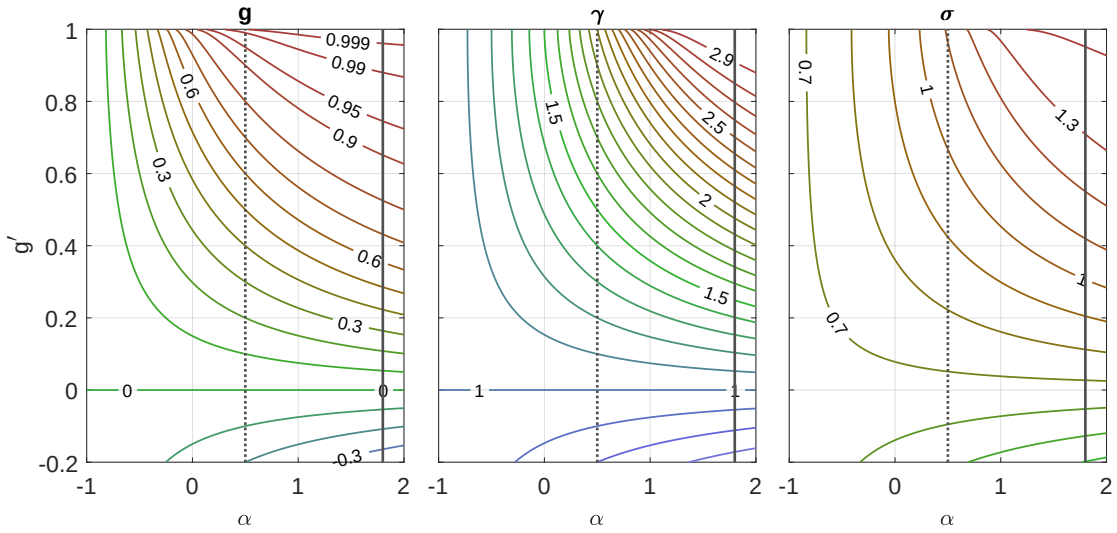

Abbildung 2.1: Parameterfelder der Reynolds-McCormick-Phasenfunktion für a) den Anisotropiefaktor g, b) γ und c) die Bodenschatzzahl σ. Für $\alpha = 0.5$ entsteht die Henyey-Greenstein-Phasenfunktion (gepunktete Linie), für die Analyse in dieser Arbeit wird häufig $\alpha = 1.8$ verwendet (durchgezogene Linie), da hier ein großer Bereich in γ und σ abgedeckt wird.

als untere Grenze gesetzt in Abweichung von Reynolds und McCormick ($\alpha > -1/2$). Da für $g' < 0$ Phasenfunktionen entstehen, die selten beobachtet werden können (lediglich für stark absorbierende Teilchen), wird der Bereich $g' < -0{,}2$ nicht dargestellt. Darüber hinaus wurden weitere Phasenfunktionstypen in der Literatur verwendet. Kienle *et al.* nutzen Linearkombinationen von zwei festen Phasenfunktionen und passten das Verhältnis aus beiden an, um γ zu erhalten [77]. Turzhitsky *et al.* leiteten aus der Whittle-Matern-Phasenfunktion eine Zwei-Parameter-Funktion her, um die subdiffuse Reflektanz vorherzusagen [143]. Kanick *et al.* nutzen Messungen in der Ortsfrequenzdomäne, um eine γ-Karte einer Hand zu erstellen [71]. Später zeigten Bravo *et al.* eine Inversion basierend auf Monte-Carlo-Lookup-Tabellen [25]. Naglic *et al.* präsentierten einen auf Monte-Carlo-Simulationen basierenden Algorithmus, der für ihren Fasersensor nicht nur μ_s', μ_a und γ bestimmte, sondern auch den nächsten Äquivalenzrelationsparameter δ [110].
Die Berechnung der Parameter g, γ und σ aus einer bei den Winkeln θ_i gemessenen Phasenfunktion $p(\theta_i)$ kann nach den Gleichungen (2.4) und (2.5) vorgenommen werden. Die auf der Messunsicherheit $\Delta p(\theta_i)$ basierende klassische Fehlerfortpflanzung (Gauß- oder Größtfehler) kann hier nicht angewandt werden, da die Fehler der Legendremomente Δg_i stark voneinander abhängen. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Berechnungsmethode eliminiert diese Abhängigkeit. Hierbei wird σ nicht nur für die gemessene Phasenfunktion $p(\theta_i)$ bestimmt, sondern auch σ_k für verschiedene fehlerbehaftete Varianten der

Phasenfunktion

$$p_k(\theta_i) = p(\theta_i) + P_k(\cos\theta_i) \cdot \Delta p(\theta_i). \tag{2.7}$$

Der Fehler von σ berechnet sich dann wie folgt

$$\Delta\sigma = \max_k |\sigma - \sigma_k| \,. \tag{2.8}$$

Diese Art der Berechnung repräsentiert den größtmöglichen Fehler, der durch Abweichungen von $p(\theta_i)$ innerhalb seiner Fehler $\Delta p(\theta_i)$ verursacht werden kann. Die Berechnung der Fehler einzelner Legendremomente Δg_i sowie $\Delta\gamma$ erfolgt analog.

Mischungen aus Streuern

Mischt man zwei Streuer A und B in ein Matrixmedium, die isoliert jeweils zum Streukoeffizienten μ_s (Erwartungswert der Anzahl Streuungen pro Längeneinheit) und zur Phasenfunktion $p(\theta)$ führen würden, so stellt sich die Frage, welche Parameter sich in der Mischung einstellen. Klar ist zunächst, dass sich unter der Annahme unabhängiger Streuung die Streukoeffizienten addieren: $\mu_\mathrm{s} = \mu_{\mathrm{s},A} + \mu_{\mathrm{s},B}$. Die Gewichtung für den Anisotropiefaktor ist dabei proportional zur Wahrscheinlichkeit für Streuung, was durch μ_s beschrieben wird. Es gilt allgemein für das i-te Legendremoment

$$\begin{aligned} g_i &= \frac{\int\limits_{4\pi} \left(\mu_{\mathrm{s},A} p_A(\theta) + \mu_{\mathrm{s},B} p_B(\theta)\right) P_i(\cos\theta)\mathrm{d}\Omega}{\int\limits_{4\pi} \left(\mu_{\mathrm{s},A} p_A(\theta) + \mu_{\mathrm{s},B} p_B(\theta)\right) \mathrm{d}\Omega} \\ &= \frac{\mu_{\mathrm{s},A} g_{A,i} + \mu_{\mathrm{s},B} g_{B,i}}{\mu_{\mathrm{s},A} + \mu_{\mathrm{s},B}}. \end{aligned} \tag{2.9}$$

Für die letzte Zeile wurde die Normierung der Phasenfunktion $\int_{4\pi} p_i(\theta)\mathrm{d}\Omega = 1$ angenommen.
Mit diesen Formeln lassen sich alle weiteren Größen berechnen. Für den reduzierten Streukoeffizient ergibt sich

$$\begin{aligned} \underline{\mu'_\mathrm{s}} &= (1-g)\mu_\mathrm{s} = \left(1 - \frac{\mu_{\mathrm{s},A} g_A + \mu_{\mathrm{s},B} g_B}{\mu_{\mathrm{s},A} + \mu_{\mathrm{s},B}}\right)(\mu_{\mathrm{s},A} + \mu_{\mathrm{s},B}) \\ &= \mu_{\mathrm{s},A}(1-g_A) + \mu_{\mathrm{s},B}(1-g_B) = \underline{\mu'_{\mathrm{s},A} + \mu'_{\mathrm{s},B}}, \end{aligned} \tag{2.10}$$

wobei $g = g_1$ verwendet wurde. Für den Phasenfunktionsparameter γ gilt dann nach kurzer Rechnung

$$\underline{\gamma} = \frac{1-g_2}{1-g} = \underline{\frac{\mu'_{\mathrm{s},A}\gamma_A + \mu'_{\mathrm{s},B}\gamma_B}{\mu'_{\mathrm{s},A} + \mu'_{\mathrm{s},B}}}, \tag{2.11}$$

er wird also mit $\mu'_\mathrm{s} = (1-g)\mu_\mathrm{s}$ gewichtet. Eine analoge Rechnung zeigt dasselbe Verhalten auch für σ.

2.1.2 Zylinderstreuung

Das Modell zur Streuung einer ebenen Welle an einem unendlich ausgedehnten Zylinder ist analytisch lösbar [24]. Der anschaulich wichtigste Teil dieser Lösung ist, dass die Ausbreitungskomponente parallel zur Zylinderachse durch die Streuung nicht beeinflusst wird. Dies führt zu einer Verteilung des Streulichts auf einem Kegel, wie es in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Zunächst beschreiben wir die typischen Einzelstreuparameter bei der Zylinderstreuung. Wir betrachten einen Zylinder mit Radius r, Brechungsindex n_cyl in einem Medium mit Brechungsindex n_med. Der geometrische Querschnitt ist bei reduzierter Dimension genau der Durchmesser des Zylinders $C_\mathrm{geo} = 2r$. Der Streuquerschnitt C_sca berechnet sich anhand der analytischen Lösung und besitzt die Dimension einer Länge. Der Vergleich mit dem geometrischen Querschnitt ergibt die Streueffizienz $Q_\mathrm{sca} = \frac{C_\mathrm{sca}}{C_\mathrm{geo}}$. Ist der Zylinder viel größer als die Wellenlänge $r \ll \lambda$ (geometrischer Grenzfall), so wird die Streueffizienz $Q_\mathrm{sca} = 2$. Damit wird der Streuquerschnitt pro Streuervolumen

$$\frac{C_\mathrm{sca}}{V_\mathrm{sca}} = \frac{4r}{\pi r^2} = \frac{4}{\pi r}. \tag{2.12}$$

Diese Größe ist wichtig, da mit ihrer Hilfe leicht der Streukoeffizient mithilfe der Volumenkonzentration f_V berechnet werden kann, die häufig leichter zugänglich ist als die Anzahlkonzentration f_N

$$\mu_\mathrm{s} = f_\mathrm{N} C_\mathrm{sca} = f_\mathrm{V} \frac{C_\mathrm{sca}}{V_\mathrm{sca}}. \tag{2.13}$$

Mit diesen Hilfsmitteln gerüstet, betrachten wir die Einfachstreuung etwas detaillierter. Da der Winkel ζ auf dem bereits angesprochenen Streukegel nicht variiert, können wir alle für verschiedene Winkel ζ gehörende unpolarisierte[3] Phasenfunktionen in eine zweidimensionale Funktion $p(\zeta, \phi) = \left(\frac{\mathrm{d}Q_\mathrm{sca}}{\mathrm{d}\phi}\right)_\zeta$ fügen. Man könnte an dieser Stelle auch von einer kontinuierlichen Kurvenschar sprechen. Die Normierung dieser Funktion sollte nur über ϕ erfolgen, da ζ verschiedene Einstrahlungen beschreibt. Wir normieren p auf die

[3] Aus dem Studium der polarisationsabhängigen Streuung konnten im Rahmen dieser Arbeit keine Erkenntnisse gezogen werden, sodass wir im Allgemeinen unpolarisiertes Licht betrachten. Dies geschieht im Bewusstsein, dass dies eine Näherung darstellt.

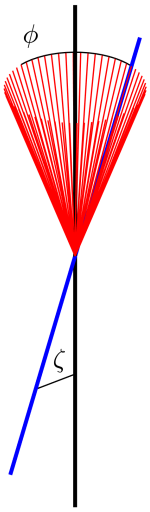

Abbildung 2.2: Streuung einer einfallenden Welle an einem unendlich ausgedehnten Zylinder.

Streueffizienz[4] und schreiben daher $p = \frac{\mathrm{d}Q_{\mathrm{sca}}}{\mathrm{d}\phi}$, was uns später bei der Darstellung nützlich sein wird,

$$\int_0^{2\pi} p(\zeta, \phi)\mathrm{d}\phi = Q_{\mathrm{sca}}(\zeta). \tag{2.14}$$

An dieser Stelle ist ein kurzer Vorgriff notwendig, um die ausgesuchten Beispiele für Zylinderstreuung zu verstehen: Im Abschnitt 4.3 werden Messungen und Simulationen der Reflektanz an stark anisotrop streuenden Holzproben vorgestellt. Die Simulationen hierzu basieren auf einem Zylindermodell für Holz. Dabei werden die Tracheiden als Luftzylinder ($n_{\mathrm{cyl}} = 1{,}0, r = 1{,}5\,\mu\mathrm{m}$) in einer Xylemumgebung ($n_{\mathrm{med}} = 1{,}55 + 0\,\mathrm{i}$) angenommen, um trockenes Holz zu modellieren, die Wellenlänge der Beleuchtung liegt wie in den Messungen bei $\lambda = 550\,\mathrm{nm}$. Im vorliegenden Abschnitt betrachten wir darüber hinaus frisch geschlagenes Holz, in dem die Tracheiden mit Wasser gefüllt sind ($n_{\mathrm{cyl}} = 1{,}33 + 0\,\mathrm{i}$). In ausgewählten Diagrammen betrachten wir zudem einen dritten Fall etwas kleinerer, trockener Tracheiden ($n_{\mathrm{cyl}} = 1{,}0, r = 1{,}0\,\mu\mathrm{m}$).
Wir betrachten zunächst das Modell für trockenes Holz in Abb. 2.3. Nach rechts ist der Winkel ζ zur Zylinderachse aufgetragen. Dieser ist nur bis 90° dargestellt, da sich die Funktion dann gespiegelt wiederholt. Nach vorne ist der Umlaufwinkel ϕ aufgetragen, also der Winkel auf dem Streukegel. Für ϕ reicht aus Symmetriegründen die Darstellung von 0° bis 180°. Die Phasenfunktionsfläche können wir grob in zwei Teile einteilen. Zunächst ist die Phasenfunktion p verhältnismäßig flach bis etwa $\zeta = 50°$. Für größere Einstrahl-

[4] Andere übliche Normierungen basieren auf dem Streuquerschnitt C_{sca} oder einer Konstanten.

winkel kommt es nahezu schlagartig zu Oszillationen. Diese Oszillationen erscheinen in dieser Flächendarstellung als Ringe. Betrachtet man ausgewählte Phasenfunktionen (fester Winkel ζ), geht diese „Ring-Verknüpfung“ verloren. Das Modell von feuchtem Holz in Abbildung 2.4 sieht prinzipiell ähnlich aus, jedoch liegt die Grenze der Oszillationen bereits beim kleineren Einstrahlwinkel von 31,7°, zudem treten mehr Ringe auf.
Die auftretenden Interferenzen (Viertelringe in den Darstellungen) konnten keinem anschaulichen Effekt zugeordnet werden. Es können nur Vermutungen angestellt werden. Durch den niedrigeren Brechungsindex im Zylinder kommt es bei flachen Einstrahlwinkeln möglicherweise zu einer Art Totalreflexion. Der Winkel passt nicht mit dem Winkel der Totalreflexion an einer Ebene überein, jedoch ist die Zylinderoberfläche auch stark gekrümmt. Für Einstrahlwinkel näher am Lot kann das Licht in den Zylinder eindringen, sich dort anders ausbreiten und abwechseln konstruktiv und destruktiv mit dem Einstrahllicht interferieren, was als Oszillationen (Viertelringe im Bild) sichtbar wird. Die Plausibilität dieses Bildes ist schwierig zu prüfen, da es beim trockenen Holz in der geometrischen Näherung zu Totalreflexion kommt. Für dieses Bild spricht, dass die Interferenzen mit Hinzufügen eines Imaginärteils geringer werden (nicht gezeigt). Je größer der Zylinder, desto früher wirkt sich ein Imaginärteil auf die Phasenfunktion aus. Beim trockenen Holzzylinder mit $r = 1{,}5\,\mu\text{m}$ ist der Einfluss des Imaginärteils bis 0,01 kaum feststellbar, für 0,03 sind die Änderungen bereits erheblich. Eine zeitlich aufgelöste Lösung der Maxwellgleichungen wie beispielsweise FDTD (Finite Difference Time Domain) könnte zum besseren Verständnis des Effekts beitragen. Der flache Bereich ohne Oszillationen ist untypisch und tritt lediglich für Zylinder auf, deren Material niedrigerbrechend als die Umgebung ist, was bei dem Holzmodell durch die Luft- oder Wasserfüllung gegeben ist. Dieser Einschränkung ist vermutlich geschuldet, dass in der Literatur keine Hinweise für diesen Effekt gefunden werden konnten. Weitere Berechnungen zeigten, dass der Grenzwinkel nur geringfügig mit dem Zylinderradius schwankt (nicht gezeigt). Diese Schwankung ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Phase der einsetzenden Oszillation von der Größe abhängt. Durch diese geringe Abhängigkeit könnte das Verfahren geeignet sein, Brechungsindizes von festen Materialien zu bestimmen, für die konventionelle Methoden keine Lösung liefern. Liegt das Material als Zylinder vor, könnten sie in hochbrechende Flüssigkeiten wie Zimtsäureethylester (s. Abschnitt 4.1.4) dispergiert werden, bevor man den Winkel der ersten Oszillationen misst.
Die Bedeutung des ersten Legendremoments als Anisotropiefaktor haben wir bereits kennengelernt. Wir wollen nun zunächst für jeden Einstrahlwinkel den Anisotropiefaktor berechnen und dann den Übergang zu einem virtuellen, effektiven Streukoeffizienten schaffen, der ein Maß für den Lichttransport durch die Zylinder ist.
Für die Berechnung des Anisotropiefaktor benötigen wir zunächst den echten Streuwin-

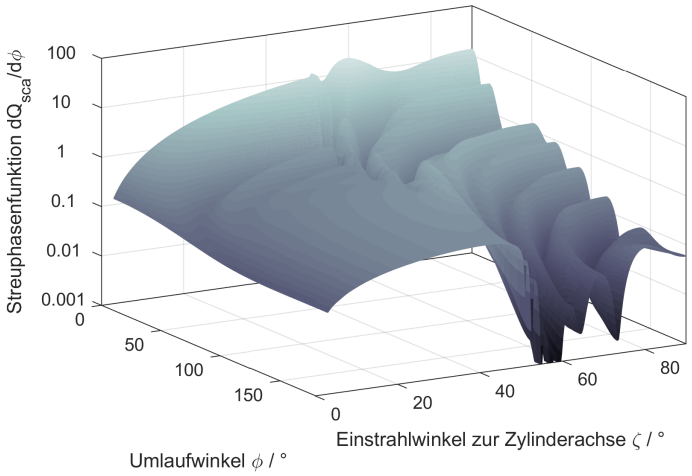

Abbildung 2.3: Zylinderphasenfunktionen des Modells des trockenen Holzes. Berechnet wurde ein Zylinder mit $n_{\mathrm{cyl}} = 1{,}0, r = 1{,}5\,\mu\mathrm{m}$ in $n_{\mathrm{med}} = 1{,}55 + 0\,\mathrm{i}$. Schön zu sehen ist die Grenze der Oszillationen bei 50,3° Einstrahlwinkel. Für kleinere Einstrahlwinkel sind kaum Oszillationen zu bemerken.

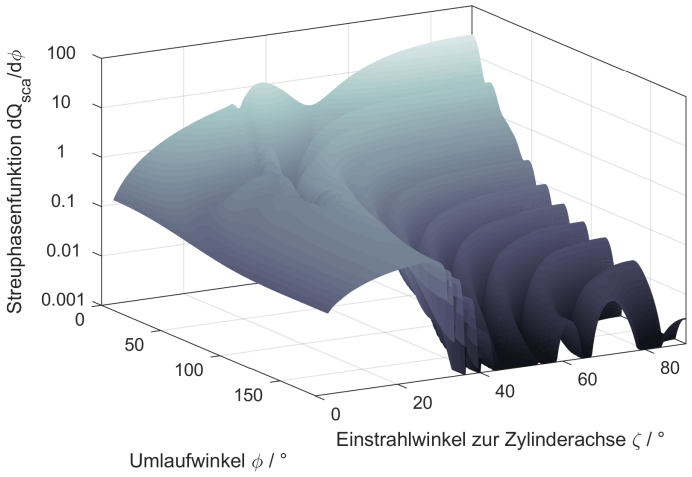

Abbildung 2.4: Zylinderphasenfunktionen des Modells des feuchten Holzes. Berechnet wurde ein Zylinder mit $n_{\mathrm{cyl}} = 1{,}33, r = 1{,}5\,\mu\mathrm{m}$ in $n_{\mathrm{med}} = 1{,}55 + 0\,\mathrm{i}$. Die Grenze der Oszillationen liegt hier bei einem Einstrahlwinkel von 31,7°.

kel θ. Dazu betrachten wir erneut Abbildung 2.2 und definieren dort die Zylinderachse als z-Achse sowie $\phi = 0$ dort, wo der ungestreute Strahl die Kugeloberfläche schneidet. Alle Schnittpunkte von Streukegel und Einheitskugel haben ebenfalls den Winkel ζ zur z-Achse. Durch die Darstellung mithilfe der Kugelkoordinaten werden zwei Vektoren aufgespannt, deren Skalarprodukt $\cos\theta$ ist. Es gilt also

$$\begin{aligned} \cos\theta &= \begin{pmatrix} \sin\zeta \\ 0 \\ \cos\zeta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\phi\sin\zeta \\ \sin\phi\sin\zeta \\ \cos\zeta \end{pmatrix} \\ &= \cos\phi\sin^2\zeta + \cos^2\zeta \end{aligned} \tag{2.15}$$

und somit für den Anisotropiefaktor

$$g(\zeta) = \frac{\int_0^{2\pi} p(\phi,\zeta)\cos\theta(\phi,\zeta)\mathrm{d}\phi}{\int_0^{2\pi} p(\phi,\zeta)\mathrm{d}\phi}. \tag{2.16}$$

Bei diffus streuenden Medien ist die Verwendung des reduzierten oder effektiven Streukoeffizienten μ_s' üblich, da er ohne Angabe der Phasenfunktion die Lichtausbreitung besser beschreibt als der Streukoeffizient μ_s. Der effektive Streukoeffizient ist definiert als $\mu_\mathrm{s}' = (1-g)\mu_\mathrm{s}$. Es ist klar, dass der Streuquerschnitt[5] als Lösung der Maxwellgleichung ebenfalls vom Einstrahlwinkel ζ abhängt. Damit hängt auch der Streukoeffizient μ_s und letztlich auch μ_s' von ζ ab. Eine häufige Interpretation des effektiven Streukoeffizenten ist, dass er die inverse Länge angibt, ab der keine Information über die Einstrahlrichtung mehr vorhanden ist. Dies trifft für die Streuung an ausgerichteten Zylindern nicht zu, da die Ausbreitungskomponente parallel zur Zylinderachse überhaupt nicht beeinflusst wird. Die benannten Größen sind für die Fälle des trockenen und nassen Holz in Abbildung 2.5 dargestellt, außerdem ist die Auswirkung der Verringerung des Zylinderradius von 1,5 auf 1 µm gezeigt. Die beiden extrinsischen Größen μ_s und μ_s' sind jeweils auf eine Volumenkonzentration von 100 % skaliert. Für kleine Winkel ist der Streukoeffizient (oben) fast 0. Er steigt mit zunehmendem Einstrahlwinkel an und beginnt ab dem bereits gezeigten Grenzwinkel mit langsamen Oszillationen. Wie an den Phasenfunktionen bereits gezeigt, ist dieser Grenzwinkel weitestgehend unabhängig vom Zylinderradius und hängt nur vom Brechungsindexkontrast ab. Der Anisotropiefaktor (mitte) beginnt bei $g = 1$. Von dort fällt er quadratisch ab, wobei dieser Zusammenhang weder von Zylinderradius

[5] Bei Zylindern reduziert sich der Streuquerschnitt zur Dimension einer Länge, um jedoch Verwechslungen mit dem Begriff der freien Streulänge zwischen zwei Streuungen zu vermeiden, werden wir, wie in der Literatur üblich, die genannte Größe weiterhin als Streuquerschnitt bezeichnen.

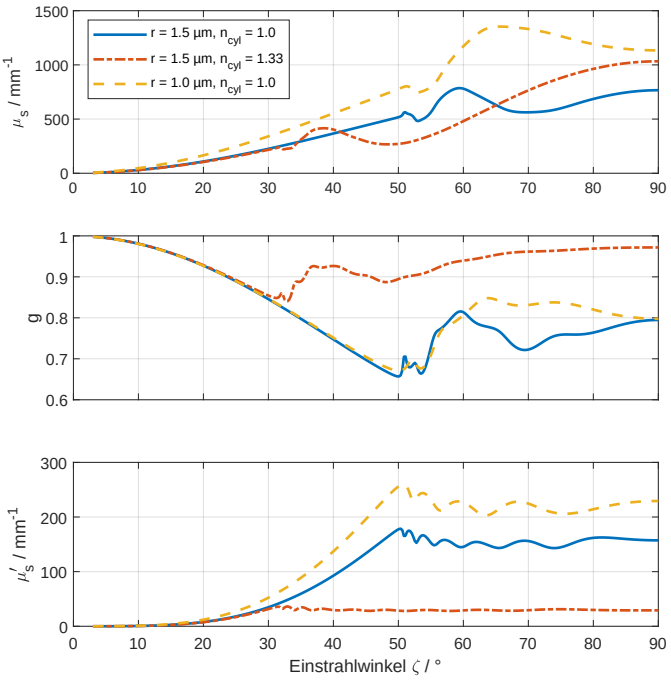

Abbildung 2.5: Statistische optische Eigenschaften der Zylinderstreuung, aufgelöst nach Einstrahlwinkel. Die dargestellten Parameter sind für jeden Einstrahlwinkel getrennt berechnet und wären daher nur in Einfachstreuung messbar.

noch vom Brechungsindexkontrast abhängt. Beim Grenzwinkel von nassem Holz, etwa 31°, spaltet sich die dazugehörende Phasenfunktion ab und steigt, leicht schwingend, wieder an, bis auf einen Wert von $g = 0{,}97$ bei $\zeta = 90°$. Bei trockenem Holz endet der quadratische Abfall beim Grenzwinkel von 51°. Jenseits davon scheint der Anisotropiefaktor ebenfalls zuzunehmen, begleitet von kräftigeren Oszillationen, die für die beiden betrachteten Größen unterschiedlich ausfallen. Erst bei 90° Einstrahlwinkel laufen sie beide zu $g = 0{,}8$ zusammen. Besonders interessant ist die Darstellung des effektiven Streukoeffizienten $\mu'_{\mathrm{s}}(\zeta)$ (unten). Dieser zeigt einen Anstieg mindestens 3. Ordnung, der bis zum ersten Grenzwinkel ausschließlich vom Zylinderradius abhängt. Bei den jeweiligen Grenzwinkeln ist das Maximum erreicht, danach folgt ein leichter Abfall, bevor für weitere Einstrahlwinkel noch kleinere Oszillationen sichtbar sind, das Niveau insgesamt jedoch konstant bleibt. Diese Tatsache ist beachtlich, zeigt doch weder μ_{s} noch g Verläufe, die diese Stabilität suggerieren.
Eine Maßzahl, die die „Stärke“ der Zylinderstreuung beschreibt, wird durch ein Gedankenexperiment beschrieben. Man stelle sich vor, dass die parallel liegenden Zylinder alle geschüttelt werden, bis sie in beliebigen Orientierungen vorliegen. Das Ergebnis ist eine ungerichtete Struktur, die keine anisotrope Lichtausbreitung mehr aufweist, sodass wir einen virtuellen effektiven Streukoeffizienten definieren können

$$\mu'_{\mathrm{s,x}} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\zeta \mu'_{\mathrm{s}}(\zeta)\mathrm{d}\zeta, \tag{2.17}$$

wobei $\sin\zeta$ mathematisch die Funktionaldeterminante des Oberflächenintegrals ist oder physikalisch als Zahl der Zylinder mit entsprechendem Winkel verstanden werden kann. Die Darstellung eines Streuproblems in einer Zahl reicht nicht aus, um die anisotrope Lichtausbreitung zu beschreiben, erlaubt jedoch den Vergleich verschiedener Parameter. In Abbildung 2.6 ist der virtuelle effektive Streukoeffizient für trockenes und nasses Holz mit verschiedenen Tracheidenradien von 10 nm bis 10 µm dargestellt, wobei die Volumenkonzentration 100 % beträgt. Es ist zu erkennen, dass der am effektivsten streuende Radius bei etwa 140 nm liegt und damit deutlich unter dem im Modell angenommenen Radius von 1,5 µm. Den dort erreichten virtuellen effektiven Streukoeffizienten von $130\,\mathrm{mm}^{-1}$ (trockenes Holz) würde man ebenfalls für winzige Zylinder mit etwa 25 nm erhalten, auch wenn sich die Lichtausbreitung aufgrund einer anderen Phasenfunktion unterscheiden würde.

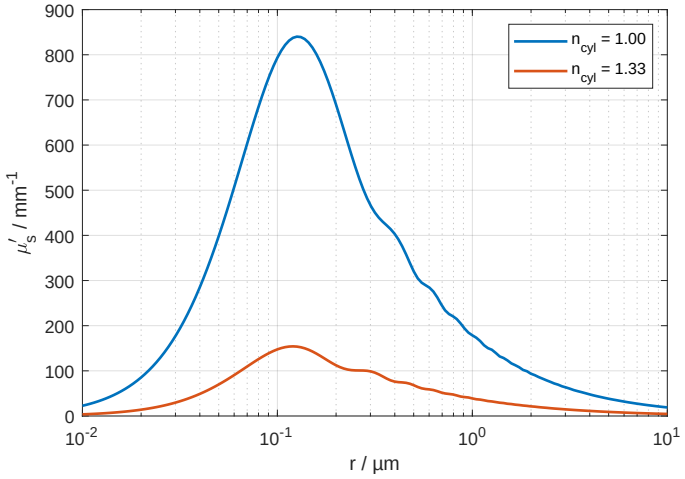

Abbildung 2.6: Mithilfe der Zylindermixerformel (Gl. 2.17) berechneter virtueller effektiver Streukoeffizient normiert bei konstanter Volumenkonzentration von 100 % von Zylindern unterschiedlicher Radien. Für die Berechnung wurden Hohlzylinder Luft ($n = 1{,}00$) und Wasser ($n = 1{,}33$) in Xylem ($n = 1{,}55$) verwendet.

2.2 Transportphänomene

Ist die exakte mikroskopische Struktur für eine Fragestellung nicht von Belang, so kann die Lichtausbreitung durch statistische oder effektive Parameter mithilfe der Strahlungstransportgleichung beschrieben werden. Diese Parameter sind der Brechungsindex n, der Streukoeffizient μ_s sowie der Absorptionskoeffizient μ_a. Die Strahlungstransportgleichung, für die Lommel und Chwolson zeitgleich die Grundlagen legten (vgl. [57]), wurde von Chandrasekhar aufgegriffen, um die Ausbreitung von Licht in astronomischen Gasen und Atmosphären zu beschreiben [29]. Chandrasekhar beschrieb Streuung indirekt, indem er Strahlung absorbierte und sie anschließend im Quellterm wieder als Emission beschrieb. Sie lässt sich auch, wie in der folgenden Darstellung, explizit einbauen

$$\langle \hat{s}, \nabla I(\vec{r}, \hat{s}) \rangle = -\mu_t I(\vec{r}, \hat{s}) + \frac{\mu_\mathrm{s}}{4\pi} \int_{4\pi} p(\hat{s}, \hat{s}') I(\vec{r}, \hat{s}') d^2\hat{s}' + \frac{1}{4\pi} S(\vec{r}, \hat{s}). \tag{2.18}$$

$S(\vec{r}, \hat{s})$ beschreibt den Quellterm, $I(\vec{r}, \hat{s})$ die Strahldichte und $p(\hat{s}, \hat{s}')$ die bereits besprochene Phasenfunktion. $\vec{r}$ beschreibt den Ort und $\hat{s}$ steht für eine Raumrichtung. Der Integrand wird über alle möglichen Richtungen integriert. Die Strahldichte $I(\vec{r}, \hat{s})$ hängt offenbar vom Ort $\vec{r}$ sowie der Richtung $\hat{s}$ ab. Diese fünfdimensionale Abhängigkeit macht die vorliegende Gleichung sehr komplex. Zudem handelt es sich bereits im stationären Fall um eine Integro-Differential-Gleichung, deren exakte Randbedingungen an Grenz-

flächen durch die winkelabhängigen Fresnelschen Formeln beschrieben sind.
Trotz dieser Komplexität werden seit einigen Jahren neue analytische Lösungen gefunden. Hierfür wird die Strahldichte in Kugelflächenfunktionen entwickelt, sodass ein Satz von gekoppelten Gleichungen entsteht. Ignoriert man alle Gleichungen über dem N-ten Entwicklungsterm, erhält man die P_N-Gleichungen. Für verschiedene Randbedingungen haben Liemert und Kienle Lösungen hierfür gefunden und mit Monte-Carlo-Simulationen validiert. In der vorliegenden Arbeit wurde die stationäre Lösung für semiinfinite Geometrie (Halbraum) verwendet [92,94]. Diese Arbeiten beschreiben zudem die Lösung der zeitaufgelösten Transportgleichung. Darüber hinaus existieren Lösungen in der Ortsfrequenzdomäne [93] und für fluoreszierende Medien [97] für geschichtete semiinfinite und finite Geometrien. Für die P3-Gleichungen wurde zudem die Lösung an einer streuenden Schicht veröffentlicht [96]. Die häufig verwendete Diffusionsnäherung wird aufgrund ihrer Unzulänglichkeiten in dieser Arbeit nicht verwendet.
Im Folgenden wird eine einfache eindimensionale analytische Transportlösung erarbeitet, die an späterer Stelle mit dem Experiment verglichen wird. Anschließend wird das wichtigste numerische Verfahren, die Monte-Carlo-Simulation beschrieben, mit der die darauf folgenden Ergebnisse zur anisotropen Lichtausbreitung berechnet werden.

2.2.1 Analytische Transportlösung in 1D

In einer Dimension ist die Formulierung eines Systems von N Glasschichten nicht allzu schwierig. Durch die Fresnelschen Formeln wird an jeder Grenzfläche die Aufspaltung der Intensität durch die Koeffizienten R und T als Reflexions- und Transmissionkoeffizient beschrieben. Betrachtet man zunächst eine einzelne Schicht, so propagiert ein Teil direkt hindurch (Transmission an vorderer und hinterer Grenzfläche), ein kleinerer Teil wird in der Schicht zweimal, viermal usw. reflektiert:

$$\begin{aligned} T_1 &= TT + TRRT + TRRRRT + ... \\ &= T^2 \sum_{k=0}^{\infty} \left(R^2\right)^k \\ &= \frac{T^2}{1-R^2} \\ &= \frac{T}{2-T}. \end{aligned} \tag{2.19}$$

Für diese Relation wurde zunächst die geometrische Reihe verwendet und anschließend die Energieerhaltung $T + R = 1$, um R aus der Gleichung zu eliminieren. Genau mit der gleichen Argumentation und Berechnung erhält man als Transmission von zwei Schichten

$$T_2 = \frac{T_1}{2 - T_1} = \frac{T}{4 - 3T}. \tag{2.20}$$

Die Lösung für drei Schichten $T_3 = \frac{T}{6-5T}$ erhält man als Kombination von zwei und einer Schicht. Sie lässt die Vermutung zu, dass gilt

$$T_N = \frac{T}{T + 2N(1 - T)}, \tag{2.21}$$

was sich durch vollständige Induktion beweisen lässt. Für viele Schichten N verhält sich die Transmission ähnlich wie $\frac{1}{2N}$. Etwaige Absorptionen im Glas sind hier nicht berücksichtigt. Diese können jedoch beim Bilden der geometrischen Reihe hinzugefügt werden, indem die Transmission- und Reflexionskoeffizienten mit der Dämpfung $\mathrm{e}^{-\mu_a < d >}$ multipliziert werden, wobei $< d >$ die mittlere Schichtdicke beschreibt. Das hier verwendete Hinzufügen einer einzelnen Schicht erleichtert die Lösung des Problems, da die verschiedenen möglichen Wege sich in einer Reihe ausdrücken lassen, die eine geschlossene Form besitzt. Diese Lösung ist in der Literatur bereits bekannt [14], jedoch wurde in selbiger Veröffentlichung die Wellenlösung falsch interpretiert. Eine sehr schöne statistische Analyse, die auch zur mittleren Wellenlösung führt, wurde von Müller und Delande ausgearbeitet [107]. Sie bezeichnen Gl. (2.21) in etwas andere Form als Ohmsches Gesetz. Wir werden später sehen, dass Gl. (2.21) keine gute Beschreibung der Realität darstellt (vgl. Abschnitt 4.2).

2.2.2 Numerische Lösung: Monte-Carlo-Methode

Fast alle in dieser Arbeit dargestellten Lösungen basieren auf Ergebnissen von Monte-Carlo-Simulationen. Dennoch soll nur kurz und prinzipiell auf diese Methode eingegangen werden. Stattdessen wird für eine detaillierte Betrachtung auf die Literatur im Rahmen der Lichtausbreitung verwiesen [118, 149].
Das in Bezug auf Randbedingungen wohl vielseitigste Verfahren zur Lösung der Strahlungstransportgleichung ist die Monte-Carlo-Simulation, häufig auch „Ray Tracing“ genannt. Sie bricht die Transportgleichung auf Einzelereignisse herunter, die im statistischen Mittel eine Lösung dieser Gleichung ergeben. Da die Einzelereignisse nur der Statistik unterworfen sind und keine Abhängigkeit voneinander aufweisen, weist das Ergebnis eine Poissonstatistik auf[6]. Je nach erforderlicher Genauigkeit muss eine entsprechende Anzahl an Einzelereignissen dargestellt werden.
Zur Lösung der Strahlungstransportgleichung ist dieses Einzelereignis ein Lichtstrahl (als „Energiepaket“). Dessen Länge wird im Medium dann durch eine Zufallszahl eine Ex-

[6] Fortgeschrittene Methoden wie das sogenannte „Russisch Roulette“ oder „Last-Flight Verfahren“ versuchen dieses zu umgehen.

tinktionslänge l ermittelt. Die Zufallszahl ist so verteilt, dass für viele Zufallszahlen ein Histogramm entsteht, das der Transmission T im Lambert-Beerschen Gesetz

$$T(l) = \mathrm{e}^{-\mu_t l} \tag{2.22}$$

mit Extinktionskoeffizienten entspricht[7]. Auch die Entscheidung, ob nach dieser Länge Streuung oder Absorption, ob an einer Grenzfläche Reflexion oder Transmission stattfindet, wird über einen Zufallsprozess entschieden. Im Falle einer Streuung wird die neue Richtung durch einen Zufallsprozess ermittelt, alle Entscheidungen werden so getroffen, dass man zu einem Zeitpunkt nur einen Lichtstrahl betrachten muss. Ein Monte-Carlo-Programm ist korrekt, wenn diese Zufallsprozesse die richtigen Verteilungen widerspiegeln, und gut, wenn viele dieser Einzelereignissen mit wenig Rechenaufwand vollzogen werden.
Für die Berechnung der Lichtausbreitung im Rahmen der hier gezeigten Ergebnisse kamen zwei Programme zum Einsatz:

- **ILM Monte-Carlo-Framework** Das ursprünglich von Arnd Brandes und Joachim Wiest entwickelte Programm ist modular aufgebaut, sodass mit einem Programm verschiedene Detektoren, Geometrien und Besonderheiten wie Fluoreszenz in verschiedenen Kombinationen simuliert werden können. Lookup-Tabellen für die totale Reflektanz und für die ortsaufgelöste Reflektanz (s. unten) wurden mit dieser Software berechnet. Außerdem wurde das Programm für die Verifikation der Bestimmung optischer Eigenschaften mithilfe der Hauptkomponentenanalyse eingesetzt [84].

- **GPU-beschleunigte Monte-Carlo-Simulation für anisotrope Medien** Die primär von Christian Zoller geschriebene Software zur Simulation der Lichtausbreitung in Zahngewebe wird für die Berechnung der Lichtausbreitung in anisotropen Medien verwendet [158]. Durch ihre GPU-Beschleunigung ist sie in der Lage, in vernünftiger Zeit eine akzeptable Statistik auch für komplexe Fragestellungen zu erreichen. Die Lichtausbreitung in anisotropen Medien ist eine solche, da das anisotrope Medium durch eine Summe von isotropen Streuern und ausgerichteten Zylindern modelliert wird (vgl. Abschnitt 4.3). Die Implementierung der Zylinderstreuung ist in der angegebenen Referenz ausführlich dargestellt.

[7] Auch andere Verteilungen sind möglich, die genannte ist die am häufigsten verwendete.

2.2.3 Anisotrope Lichtausbreitung

Treten Streuer gerichtet auf, so besitzt auch die Lichtausbreitung eine Vorzugsrichtung. Liegen die Streuer nicht gerade senkrecht zur Oberfläche, so ist auch bei senkrechter Einstrahlung die radiale Symmetrie der Reflektanz gebrochen. Die meisten biologischen Medien beinhalten gerichtete Streuer. Offensichtliche Beispiele hierfür sind Muskeln, Knochen, Sehnen, Bänder und Nervengewebe, alle Gewebe, die auch für ihre Funktion eine räumliche Vorzugsrichtung haben. Auch außerhalb der Anatomie der Säugetiere sind Beispiele für anisotrope Lichtausbreitung ungezählt. Jede Pflanze hat für die Struktur und den Materialtransport anisotrope Funktionen und damit auch entsprechende Strukturen, angefangen beim Grashalb bis zu den mechanisch harten Strukturen in Bäumen. In dieser Arbeit wird es um die Lichtausbreitung in Harthölzern gehen, weshalb die anisotrope Lichtausbreitung etwas detaillierter dargestellt wird.
Aus praktischen Gründen wird häufig darauf verzichtet, die Medien als anisotrop zu modellieren, da selbst bei einem isotropen, homogen streuenden Medium die präzise Berechnung der Lichtausbreitung kompliziert genug ist. Dennoch, wird die Anisotropie modelliert, so kann dies für kleine Anisotropien in Form einer Korrektur in der Diffusionsgleichung vorgenommen werden. Dazu wird die Diffusionskonstante als Tensor notiert. Alerstam vergleicht die anisotrope Diffusionsgleichung mit einer Monte-Carlo-Simulation, die den Streukoeffizient ebenfalls als Tensor modelliert und kommt zum Schluss, dass beide Theorien gute Übereinstimmung zeigen [7]. Es ist jedoch nicht klar, welches Medium einen solchen Streukoeffizient aufweisen soll. Kienle löst diese Kritik, indem er das anisotrope Medium durch eine Kombination von nicht gerichteten Streuern und ausgerichteten Zylinderstreuern modelliert. Dabei findet er große Abweichungen zwischen Monte-Carlo-Simulationen und der anisotropen Diffusionsgleichung und folgert, dass diese nicht geeignet ist, die optischen Parameter zu bestimmen [75]. Die in dieser Arbeit berechneten Lichtausbreitungen basieren auf der selben Modellierung mit gerichteten und ungerichteten Streuern.
Ein wenig beachtetes, jedoch wunderschönes Phänomen tritt bei stark anisotrop ausgerichteten Medien auf. Der Effekt der doppelten Anisotropie wird sichtbar. Dass sich bei anisotropen Medien die Lichtausbreitung ebenso anisotrop verhält, erscheint naheliegend. Bei der doppelten Anisotropie dreht sich jedoch die Orientierung der gelängten Isointensitätslinien orts- und ortsfrequenzaufgelöst bei kleinen Abständen bzw. Frequenzen. Dieser Effekt wird erst sichtbar, wenn viele gerichtete Strukturen im Medium vorliegen. Die anschauliche Erklärung ist die folgende: Die gerichteten Zylinder haben eine besonders hohe Streueffizienz für senkrecht auftreffende Lichtstrahlen (vergleiche Abb. 2.5), daher wird zunächst viel Licht senkrecht zu den Zylindern gestreut. Die lange Achse der Isointensitätslinien liegt daher senkrecht zu den Zylindern. Für größere Abstände in

dieser Richtung dringt jedoch aufgrund der hohen Streueffizienz kaum noch Licht durch, während es parallel zu den Zylindern geradezu entlang geleitet wird (als Erinnerung: Die Ausbreitungskomponente parallel zur Zylinderachse wird bei Zylinderstreuung nicht beeinflusst) und nur durch die ungerichteten Streuer gestört wird (vergleiche auch [78]). Dieses Phänomen geht über den tensoriellen Charakter der Diffusionskonstanten bzw. des Streukoeffizienten hinaus und kann mit dieser Vereinfachung nicht beschrieben werden. In der vorliegenden Arbeit liegt ein Schwerpunkt auf der Messung und Simulation der doppelten Anisotropie. Die statistische anisotrope Lichtausbreitung wird dabei folgendermaßen parametrisiert

μ'_{s}: Effektiver Streukoeffizient der ungerichteten Streuer

μ_{a}: isotroper Absorptionskoeffizient

g: Anisotropiefaktor der angenommenen Henyey-Greenstein-Phasenfunktion der ungerichteten Streuer

r_{cyl}: Radius der Zylinder

c_{cyl}: Konzentration der Zylinder

α': numerische Apertur der Detektionsoptik

n_a: Brechungsindex außerhalb des Mediums

n_i: Effektiver Brechungsindex des Mediums

n_{cyl}: Brechungsindex der Zylinder

n_m: Brechungsindex außerhalb der Zylinder

Ableitungen

Ausgehend vom bereits veröffentlichten Modell der Hainbuche [85] soll hier der Einfluss verschiedenen Parameter auf die Lichtausbreitung betrachtet werden. Diese Untersuchung ist für das Verständis unabdingbar, da sie teilweise höchst kontraintuitive Ergebnisse liefert. Da die Komplexität der anisotropen Lichtausbreitung gerade aus der Wechselwirkung von gerichteten und ungerichteten Strukturen stattfindet, sind die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse im Allgemeinen nicht quantitativ auf andere Modelle (oder anisotrope Situationen) übertragbar. Im Folgenden liegen die Zylinderachsen stets in x-Richtung. Um den Einfluss vom Rauschen abzuheben, wurden mehrere Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, bei denen stets vom Hainbuchenmodell ausgegangen

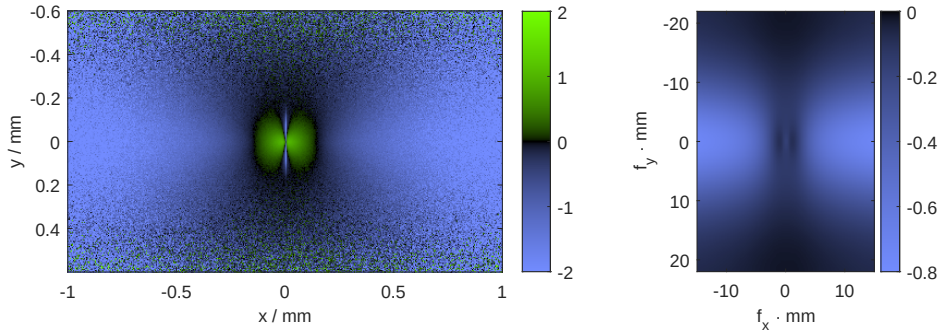

Abbildung 2.7: Relativer Einfluss des effektiven Streukoeffizienten der ungerichteten Streuer auf die ortsaufgelöste (links) und ortsfrequenzaufgelöste (rechts) Reflektanz im Hainbuchenmodell. Details zur dargestellten Größe finden sich im Text.

wird. Für jede Simulation wurden 30 Mrd. Pfade berechnet.

Einfluss von μ_s'

In Abbildung 2.7 ist dargestellt, wie sich die Reflektanz bei Zunahme der effektiven Streuung der ungerichteten Strukturen ändert. Die dargestellte Größe $\frac{\mu_\mathrm{s}'}{R}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\mu_\mathrm{s}'}$ ist dimensionslos und kann als %/% verstanden werden. Neben dem Hainbuchenmodell wurden Simulationen mit um 10 % vergrößertem sowie verkleinertem μ_s' durchgeführt.
In der ortsaufgelösten Reflektanz erkennt man in Richtung der Zylinder zunächst eine Zunahme der Reflektanz, die sich bei einem Abstand von etwa 150 µm in eine Abnahme wandelt. In dieser Richtung verhält es sich folgerichtig wie bei isotroper Lichtausbreitung. Bei kleinem Abstand ist in zu den Zylindern senkrechter Richtung jedoch auch eine Abnahme erkennbar. Diese fast strichförmige Abnahme betrifft diejenigen Strahlen, die ausschließlich an Zylindern gestreut werden. Bei Zunahme der ungerichteten Streuung werden diese Strahlen unwahrscheinlicher. Beim Blick auf das Ortsfrequenzbild spiegelt sich diese Tatsache qualitativ wider. Was erstaunlich ist, ist die Abnahme bei der Nullfrequenz, die die gesamte remittierte Strahlung beschreibt. Tatsächlich nimmt in den Simulationen die Gesamtreflektanz um 3,5 % ab, wenn μ_s' von 90 auf 110 % des Referenzwertes gesteigert wird. Eine Erhöhung auf 150 % ergab eine Absenkung der Reflektanz um 5,5 % im Vergleich zum Hainbuchenmodell. Bei isotroper Lichtausbreitung gilt im Allgemeinen, dass die Reflektanz eine streng montone Funktion vom Verhältnis μ_s' zu μ_a ist, wie lässt sich dieser Effekt also verstehen? Der Anteil an Strahlen, die ausschließlich an den parallel liegenden Zylindern gestreut werden, ist recht hoch. Bei senkrechter Einstrahlung haben die Zylinder einen großen Streuquerschnitt. Nur ungerichtete Streuer

können die Strahlen in eine Richtung bringen, indem die freie Weglänge größer ist und somit auch die Wahrscheinlichkeit für Absorption. Eine Erhöhung der Streuung führt also zu einer größeren mittleren freien Weglänge.

Einfluss von $\mu_\mathbf{a}$
Der Einfluss des Absorptionskoeffizienten auf die Reflektanz ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Die gezeigte dimensionslose Größe $\frac{\mu_\mathrm{a}}{R}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\mu_\mathrm{a}}$ (auch %/%) wurde durch zwei Simulationen ermittelt, in denen der Absorptionskoeffizient des Hainbuchenmodells auf 80 und 120 % angepasst wurde. Zunächst erkennt man, dass mit steigendem μ_a die Reflektanz in beiden Domänen absinkt. Ebenfalls zu erwarten ist, dass die größte relative Änderung für große Abstände bzw. für kleine Ortsfrequenzen stattfindet. Auffallend in der Ortsdomäne ist der nahezu unveränderte Bereich in Form eines vertikalen Strichs im Zentrum, der durch die bereits angesprochenen an Zylindern gestreute Strahlen dominiert wird. Hier sind die Weglängen im Medium sehr kurz, sodass die Absorptionswahrscheinlichkeit gering ist und bleibt.

Einfluss von g
Den Einfluss des Anisotropiefaktors der ungerichteten Streuer g bei Verwendung der Henyey-Greenstein-Phasenfunktion ist in Abbildung 2.9 zu finden. Die berechnete Ableitung $\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}g}$ ist in % angegeben (bezüglich einer Änderung von g um 1), was die große Amplitude erklärt. Zur Berechnung wurden zusätzlich zum Hainbuchenmodell ($g = 0{,}5$) Simulationen mit $g = 0{,}7$ und $g = 0{,}9$ berechnet. In der Ortsdomäne ergibt sich ein ästhetisches Bild, bei dem in einem kreuzförmigen Gebilde die Reflektanz anwächst, während sie senkrecht zu den Zylindern abfällt. Die Ursache dieses Abfalls ist erneut die Verringerung der freien Weglänge zwischen zwei ungerichteten Streuern, die wiederum die Wahrscheinlichkeit für reine Zylinderstreuung reduziert. In der Ortsfrequenzdomäne ist erkennbar, dass für alle Frequenzen die Reflektanz abnimmt. Auch hier basiert die Abnahme primär auf der Reduktion der reinen Zylinderstreuung. Die Reflektanz bei der Nullfrequenz nimmt für $g = 0{,}7$ um 7 % ab und für $g = 0{,}9$ um 12 % im Vergleich zum Hainbuchenmodell.

Einfluss von $r_\mathbf{cyl}$
Um den Einfluss des Zylinderradius zu berechnen, wurden Simulationen mit halbem und 1,5-fachen Radius gerechnet. Bei diesen Simulationen wurde die Zylinderkonzentration ebenfalls angepasst, sodass die Volumenkonzentration konstant blieb. In Abbildung 2.10 ist die Ableitung $\frac{r_\mathrm{cyl}}{R}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r_\mathrm{cyl}}$ dargestellt. In einem schmalen Bereich parallel zu den Zylindern fällt die Reflektanz ab, ansonsten steigt sie an. Der Grund hierfür ist in der sinkenden

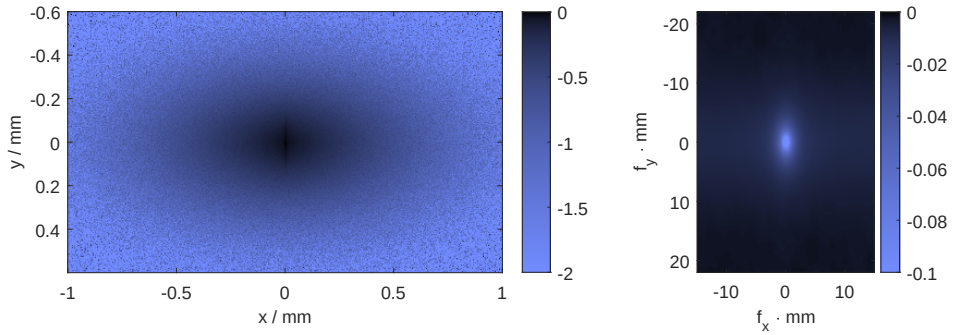

Abbildung 2.8: Relativer Einfluss des Absorptionskoeffizienten auf die ortsaufgelöste (links) und ortsfrequenzaufgelöste (rechts) Reflektanz im Hainbuchenmodell.

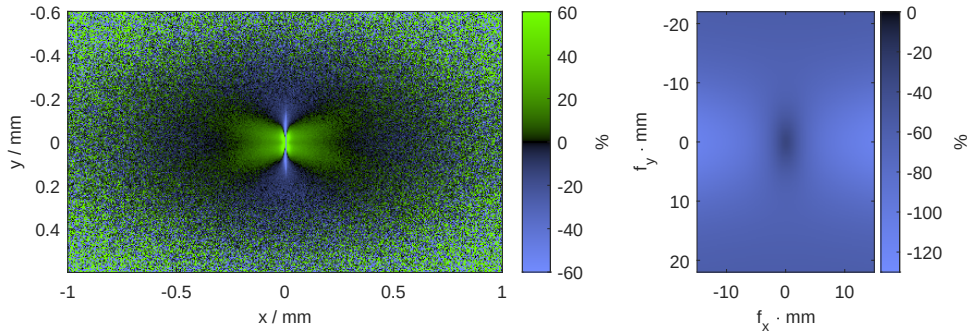

Abbildung 2.9: Relativer Einfluss des Anisotropiefaktors der ungerichteten Streuer auf die ortsaufgelöste (links) und ortsfrequenzaufgelöste (rechts) Reflektanz im Hainbuchenmodell.

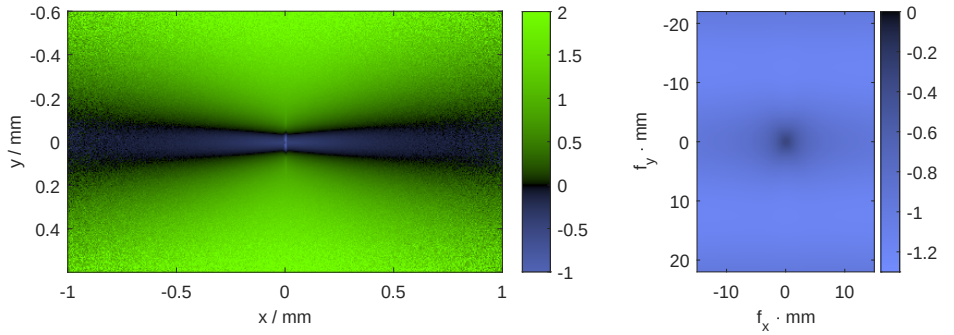

Abbildung 2.10: Relativer Einfluss des Zylinderdurchmessers auf die ortsaufgelöste (links) und ortsfrequenzaufgelöste (rechts) Reflektanz im Hainbuchenmodell.

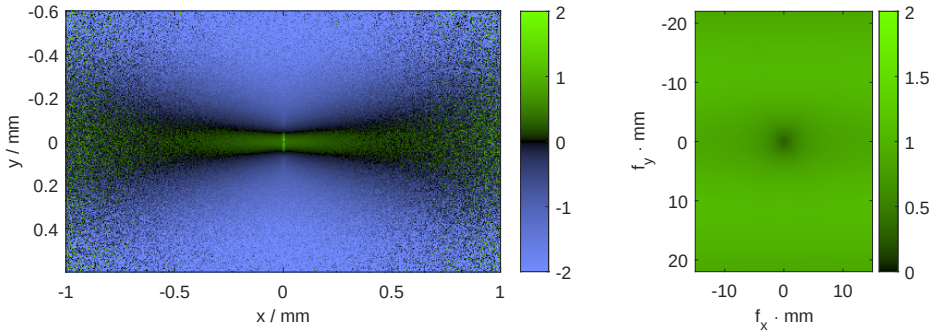

Abbildung 2.11: Relativer Einfluss der Zylinderkonzentration auf die ortsaufgelöste (links) und ortsfrequenzaufgelöste (rechts) Reflektanz im Hainbuchenmodell.

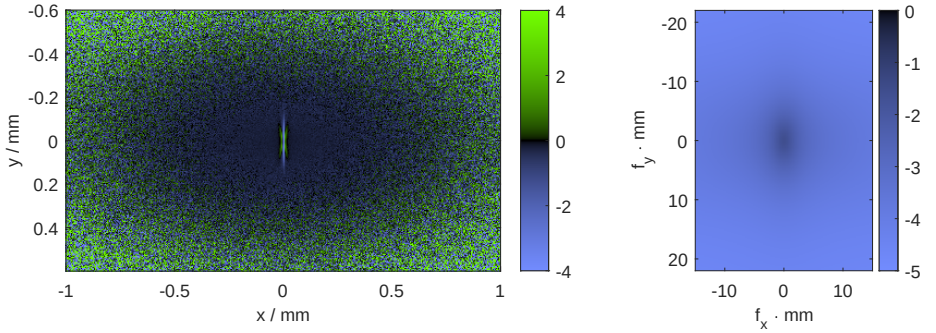

Abbildung 2.12: Relativer Einfluss der Detektionsapertur auf die ortsaufgelöste (links) und ortsfrequenzaufgelöste (rechts) Reflektanz im Hainbuchenmodell. Dargestellt ist die Änderung in %/°.

Streueffizienz zu finden: Der lichtleitende Effekt der Fasern [78] nimmt ab, somit bleibt das Licht weniger lokalisiert und verteilt sich im Körper. Da die Zylindergröße noch im Bereich der Wellenlänge ist, kommt es in diesem Bereich zu Oszillationen, sodass lediglich zwei betrachteten Größen für eine allgemeine Aussage nicht ausreichen.

Einfluss von $c_{\mathbf{cyl}}$

Abbildung 2.11 beschreibt den Einfluss der Zylinderkonzentration auf die Lichtausbreitung. Die verstärkte Lokalisierung entlang der Zylinder ist sofort erkennbar. Abbildung 2.11 ist daher das Gegenstück zu Abbildung 2.10.

Einfluss der numerischen Apertur

Da im späteren Experiment (s.u.) der Aperturwinkel klein ist, musste beim Anpassen

des Hainbuchenmodells ebenfalls eine geringe numerische Apertur verwendet werden. Das Hainbuchenmodell hat eine numerische Apertur von 15° (halber Winkel). Für Abbildung 2.12 wurden diese mit einer erweiterten Apertur von 20° verglichen. Für den Vergleich wurde das Ergebnis jeweils durch $(1 - \cos\alpha)$ geteilt, um die größere Detektorfläche zu kompensieren. Die gezeigte Größe repräsentiert die Änderung der Reflektanz in %/1°. Im Bild sind zwei Dinge erkennbar. Zunächst erkennt man in mittlerem Abstand bis etwa 300 µm, dass die Reflektanz mit wachsender Apertur geringfügig abnimmt. Dies ist selbst für das einfache Modell einer Lambertschen Oberfläche zu erwarten. Bei Vorhandensein eines Brechungsindexunterschieds zwischen Medium und Umgebung nimmt die Abweichung von diesem Modell weiter zu. Schaut man ins Zentrum, so erkennt man bei präziser Betrachtung zwei Effekte: Zum einen nimmt die Reflektanz durch reine Zylinderstreuung um einige Prozent ab, zum zweiten gibt es eine kreuzförmige Erhöhung. Die detektierte reine Zylinderstreuung ist in etwa proportional zur numerischen Apertur, während die kompensierte Detektorfläche quadratisch zur numerischen Apertur ist. Das führt zu einer Verringerung der reinen Zylinderstreuung pro Fläche.

2.3 Wellenphänomene

Optische Wellenphänomene werden beschrieben durch die Ausbreitungsgleichungen für elektromagnetische Wellen, den Maxwellgleichungen, die in jedem Optiklehrbuch beschrieben sind. Nach aktuellem Verständnis sind sie im Rahmen der klassischen Physik exakt und werden erst durch die Quantenelektrodynamik erweitert. Auf eine Abhandlung über die Maxwellgleichungen wird an dieser Stelle verzichtet, stattdessen soll im Folgenden ein Aspekt der Kohärenz von einem unüblichen Blickwinkel beleuchtet werden.
Eine wichtige Frage von Physikstudenten lautet: Was ist kohärentes Licht? Eine Antwort hierauf lautet: Licht, das aus verschiedenen elektromagnetischen Wellen besteht, die in einer festen Phasenbeziehung zueinander stehen. Bei inkohärentem Licht scheint also die feste Phasenbeziehung zu fehlen, aber wo liegt die Verbindung?
Im Allgemeinen führt inkohärentes Licht zu Transporteffekten. Viele optischen Transporteffekte lassen sich jedoch auch mit der Wellennatur erklären[8], bei einer großen Zahl davon ist sie jedoch nicht notwendig. Ein gutes Beispiel hierfür ist der Regenbogen, dessen Haupt- und Nebenbogen sich sowohl durch geometrische Optik als auch durch Berechnung der Mie-Theorie großer Kugeln aus Wasser in Luft ergeben. Wir verstehen daher unter einem „kohärenten“ Effekt eine Beobachtung, die sich nicht ohne die Welleneigenschaften des Lichts erklären lässt. Eine kleine Veranschaulichung bietet Abbildung 2.13.

[8] Da die Transporttheorie eine Näherung der Wellentheorie ist, gilt dies prinzipiell sogar für alle Transportphänomene. Bei den meisten wird die Wellentheorie nur schlicht zu kompliziert.

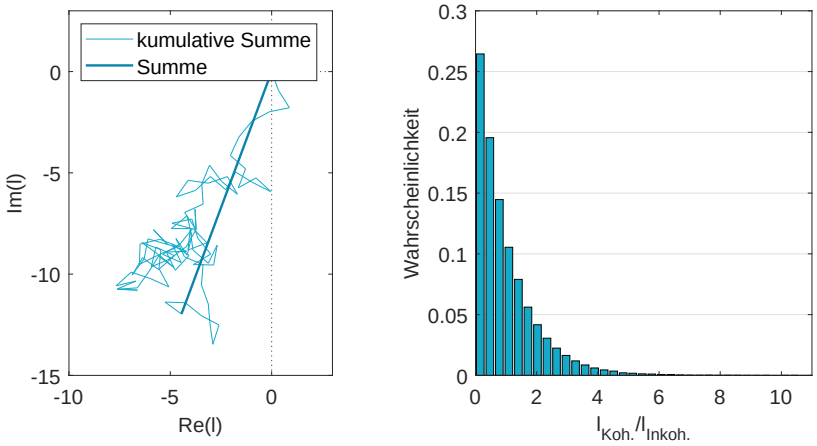

Abbildung 2.13: Veranschaulichung der Kohärenz. Links: Beispielhafte Addition von 100 komplexen Zahlen mit Betrag 1 und zufälliger Phase. Rechts: Wahrscheinlichkeitsverteilung für eine große Zahl 100 zufälligen Phasen. Der Mittelwert der Betragsquadrate der Summen für sehr viele Realisierungen konvergiert gegen den Wert der inkohärenten Addition (Summe der Beträge).

Dort werden 100 komplexe Zahlen mit Betrag 1 addiert, woraus eine resultierende Summe entsteht. Die Analogie zu elektromagnetischen Feldern ist offensichtlich: Hier wird die Feldamplitude mit der aktuellen Phase ebenfalls durch eine komplexe Zahl beschrieben, sodass man in der Darstellung auch 100 gleich große Felder (Betrag) mit zufälliger Phase (inkohärent) erkennen kann. Inwieweit hilft dieses Bild nun zum besseren Verständnis von inkohärentem Licht? Der Erwartungswert für die Summe ist 0, da keine Richtung bevorzugt wird. Das optisch beobachtbare Signal, die Intensität, ist hingegen das Betragsquadrat der Amplitude. Für eine einzelne Kombination zufälliger Zahlen ist diese wenig aussagekräftig. Wiederholt man den Versuch jedoch sehr häufig, kommt eine Verteilung der Betragsquadrate zustande, die in Abbildung 2.13 (rechts) aufgetragen ist. Der wahrscheinlichste Wert für das Betragsquadrat bleibt dabei 0, der Erwartungswert ist jedoch größer und identisch zur Summe der Betragsquadrate der einzelnen Felder. Dieses Bild erklärt also anschaulich, warum Leistungen und Energien von inkohärenten Lichtquellen addiert werden können, obwohl Licht auch in der inkohärenten Beschreibung seine Natur selbstverständlich nicht ändert. Wie im dargestellten Beispiel ist diese Erklärung häufig jedoch nur im statistischen Mittel korrekt, da sich die Mikrokonfiguration des physikalischen Systems oft ändert. Sie fordert daher eine große Zahl an Realisierungen des Systems, was zu aufwendigen Berechnungen führt und häufig schwer vorstellbar ist. Für inkohärente Effekte ist daher die Erklärung durch den Strahlungstransport bzw. die geometrische Optik die nützlichere Variante.

2.3.1 Anderson-Lokalisierung

Die Anderson-Lokalisierung wurde 1958 von Philip Warren Anderson vorhergesagt [8] und war ein wichtiger Teil der Arbeit, für die er 1977 den Nobelpreis erhielt. Sie beschreibt die Abwesenheit der elektronischen Diffusion bei großen Störstellenkonzentrationen und sagte damit einen Metall-Isolator-Übergang vorher. Ursprünglich als quantenmechanischer Effekt verstanden, wurde schnell klar, dass die Wellennatur der Elektronen bei niedrigen Temperaturen hierfür verantworlich ist, sodass versucht wurde, für andere Wellenphänomene die Anderson-Lokalisierung zu erreichen. Beispiele hierfür sind die Akustik [68] und eben vor allem die Optik, maßgeblich vorangetrieben durch die Gruppen um Prof. Ad Lagendijk, Prof. Wiersma und Prof. Maret. Der Artikel von Aegerter und Maret fasst das Phänomen der Anderson-Lokalisierung in der Optik ausführlich zusammen [2], etwas kürzer ist es von Segev *et al.* zusammengefasst [129]. Immer wieder erhebt eine Gruppe den Anspruch, die starke Lokalisierung in drei Dimensionen nachgewiesen zu haben, bevor die anderen Gruppen widersprechen und die Behauptung von den Autoren wieder zurückgenommen wird [132]. Zuletzt ist das 2013 geschehen, als Sperling angab, die Anderson-Lokalisierung von Licht in 3D beobachtet zu haben [134]. Drei Jahre später wurde nach einem Diskurs [101] eine alternative Erklärung für die Daten geliefert: Die in zeitaufgelösten Messungen sehr späten Photonen, die zunächst durch das Lokalisierungsphänomen erklärt wurden, stellten sich als Fluoreszenzphotonen heraus, die aufgrund der Fluoreszenzlebensdauer für einige Nanosekunden „eingefroren“ waren [135]. Da die Voraussetzungen für die Beobachtungen des Effekts in 3D ein sehr hoher Streukoeffizient ($k/\mu_s' \approx 1$) ist und die Anderson-Lokalisierung auch als „starke Lokalisierung“ bezeichnet wird, soll in der vorliegenden Arbeit das Phänomen kurz erklärt werden.
Das 1D-Streuproblem ist hervorragend geeignet, um die Anderson-Lokalisierung von Licht zu beobachten und zu erklären. Dabei handelt es sich um ein System von parallelen Grenzflächen zwischen Regionen mit unterschiedlichem Brechungsindex. Ein Beispiel hierfür ist ein Stapel Deckgläser. Die Dicke der Deckgläser ist dabei im Vergleich zu optischen Wellenlängen so unterschiedlich, dass es zu keiner festen Phasenbeziehung der elektromagnetischen Wellen beim Durchqueren der Glasschichten kommt. Ebenso verhält es sich mit den Luftschichten dazwischen. Wie im Beispiel in Abbildung 2.13 könnte man hier ebenso vermuten, dass sich das Problem durch eine statistische, inkohärente Theorie ausreichend genau beschreiben lässt. Das durchgeführte Experiment (s.u.) steht jedoch im Widerspruch dazu. Die inkohärente Transportlösung wurde bereits in Abschnitt 2.2.1 vorgestellt. Im Folgenden werden zwei Möglichkeiten als Fingerübung dargestellt, das zugehörige Wellenmodell zu lösen. Der Vergleich mit dem Experiment und die zugehörige Diskussion folgen in Abschnitt 4.2.

2.3.2 1D: Analytische Wellenlösung

Die Maxwelltheorie kann für das beschriebene Schichtensystem exakt gelöst werden. Zur Lösung bieten sich zwei Ansätze an.

Lösung durch Phasenbetrachtung

Der erste Ansatz folgt der oben beschriebenen Lösung der Transporttheorie, nun jedoch angewandt für Felder, sodass die Phase mit berücksichtigt wird und bei jedem Brechungsindexkontrast Reflexion oder Transmission nach den Fresnelschen Amplitudenkoeffizienten beschrieben werden. Die Lösung lässt sich rekursiv berechnen und ist im Folgenden dargestellt.
Die Grenzflächen der N zu berechnenden Schichten befinden sich an den Positionen $X_i, i = 1, ..., 2N$. Der Ansatz basiert auf der Idee, dass es Propagatoren für die Grenzflächen r_i und t_i gibt, die für jede Grenzfläche den Fresnelschen Amplitudenkoeffizienten entsprechen (i notiert dabei die Schicht aus der die Welle kommt) und Propagatoren für den Raum dazwischen. Für den freien Raum in der Schicht i lautet der Propagator

$$p_i = \mathrm{e}^{ik_0 n_i (X_i - X_{i-1})}\,. \tag{2.23}$$

Somit kann die vollständige Ausbreitung als Multiplikation der Propagatoren geschrieben werden. Für jede Schicht (bestehend aus 2 Grenzschichten) werden zunächst die Amplitudenkoeffizient berechnet

$$\begin{aligned} T_i &= t_{2i-1}\, p_{2i}\, t_{2i} + t_{2i-1}\, p_{2i} \left(r_{2i}\, p_{2i}\, r_{2i}\, p_{2i}\right)^1 t_{2i} \\ &\qquad + t_{2i-1}\, p_{2i} \left(r_{2i}\, p_{2i}\, r_{2i}\, p_{2i}\right)^2 t_{2i} \\ &\qquad + ... \\ &= \frac{t_{2i-1}\, p_{2i}^2\, t_{2i}}{1 - p_{2i}^2\, r_{2i}^2} \qquad (2.24) \\ R_i &= r_{2i-1} + \frac{p_{2i}^2\, t_{2i-1}\, r_{2i}\, t_{2i}}{1 - p_{2i}^2\, r_{2i}^2}. \qquad (2.25) \end{aligned}$$

Im Inneren der Schicht kann es zu beliebig vielen Reflexionen kommen, sie lassen sich jedoch als geometrische Reihe zusammenfassen und geschlossen darstellen. Für die Reflexion wurde der selbe Gedanke verwendet. Die Amplitudenkoeffizienten einer einzelnen Schicht sind für eine Welle von rechts und von links identisch. Dies gilt bei mehreren Schichten nicht mehr, sodass diese Koeffizienten in der folgenden Rekursion mit berücksichtigt werden müssen. Starten wir also mit der rekursiven Berechnung der Transmission durch N Schichten. Während T_i die Transmission durch eine Schicht angibt, beschreibt die kumulative Transmission $T_i^{\leftarrow}$ die Transmission des Stapels der Schichten 1

bis i für eine von rechts auf die Schicht i einfallende Welle.

$$T_1^{\rightarrow} = T_1^{\leftarrow} = T_1 \tag{2.26}$$
$$R_1^{\rightarrow} = R_1^{\leftarrow} = R_1. \tag{2.27}$$

Sind für ein i diese vier Koeffizienten bekannt, lässt sich eine weitere Schicht hinzu bauen. Die Terme entstehen durch analoge Anwendung der geometrischen Reihe z_i für die hin und her reflektierten Wellen.

$$z_i = \left(1 - p_{2i+1}^2 \, R_i^{\leftarrow} \, R_{i+1}\right)^{-1} \tag{2.28}$$
$$T_{i+1}^{\rightarrow} = z_i T_i^{\leftarrow} \, p_{2i+1} \, T_{i+1} \tag{2.29}$$
$$T_{i+1}^{\leftarrow} = z_i T_{i+1} \, p_{2i+1} \, T_i^{\leftarrow} \tag{2.30}$$
$$R_{i+1}^{\rightarrow} = R_i^{\rightarrow} + z_i T_i^{\rightarrow} \, p_{2i+1} \, R_{i+1} \, p_{2i+1} \, T_i^{\leftarrow} \tag{2.31}$$
$$R_{i+1}^{\leftarrow} = R_{i+1} + z_i T_{i+1} \, p_{2i+1} \, R_i^{\leftarrow} \, p_{2i+1} \, T_{i+1}. \tag{2.32}$$

Diese Terme sind durch die Verwendung der Propagatoren sehr anschaulich zu verstehen. Bei Einstrahlung von links ist die transmittierte bzw. reflektierte Intensität nach N Schichten daher proportional zu

$$I_{\mathrm{Trans}}(N) \propto |T_N^{\rightarrow}|^2 \tag{2.33}$$
$$I_{\mathrm{Ref}}(N) \propto |R_N^{\rightarrow}|^2 . \tag{2.34}$$

Lösung durch Kopplungsmatrix

Der andere Ansatz setzt in jedem Bereich mit konstantem Brechungsindex die homogene Wellenlösung voraus. Die Kopplung basiert auf den Stetigkeitsbedingungen, die zu den Fresnelschen Amplitudenkoeffizienten führen. Polarisation muss hierbei nicht berücksichtigt werden, da die beiden Polarisationsrichtungen senkrecht zur Ausbreitung sich nicht unterscheiden. Die homogene Wellenlösung im Bereich i lautet

$$E_i(x,t) = A_i \, \mathrm{e}^{-i(\omega t - k_0 n_i (x + X_{i-1}))} + B_i \, \mathrm{e}^{-i(\omega t + k_0 n_i (x - X_i))} \tag{2.35}$$

mit A_i und B_i den komplexen Amplituden für die nach rechts und die nach links laufenden Wellen, jeweils vom linken Rand X_{i-1} und vom rechten Rand X_i des Bereichs i gemessen. Die Bereiche werden durch die Fresnelschen Amplitudenkoeffizienten verbunden. Hierbei wird bereits angenommen, dass die Schichten aus einem Material und Luft bestehen, sodass nur die beiden Brechungsindizes abwechselnd vorkommen. Damit gilt für den

Transmissionskoeffizienten t_i und den Reflexionskoeffizienten r_i, jeweils für Felder aus dem Gebiet i kommend

$$t_i = \frac{2n_i}{n_i + n_{i+1}} \mathrm{e}^{ik_0 n_i (X_i - X_{i-1})} \tag{2.36}$$

$$r_i = \frac{n_i - n_{i+1}}{n_i + n_{i+1}} \mathrm{e}^{ik_0 n_i (X_i - X_{i-1})} \tag{2.37}$$

mit der Wellenzahl $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ der betrachteten Welle. Dabei ist die Phasendifferenz, die entsteht, wenn die Welle zunächst die Schicht i durchläuft mit berücksichtigt. Ordnet man die Koeffizienten $A_0, B_0, A_1, B_1, ..., A_N, B_N$ in einem Vektor $\vec{F}$ an, so lässt sich die Kopplung für viele Schichten in einer Matrix M darstellen. Das Gleichungssystem lautet dann

$$\vec{F} = M \cdot \vec{F} + \vec{Q}, \tag{2.38}$$

wobei $\vec{Q}$ die Inhomogenitäten definiert und bei externer Einstrahlung nur von links ein Nullvektor mit dem ersten Element einer 1 ist. Diese Gleichung muss nach $\vec{F}$ aufgelöst werden, um die Transmission, also das vorletzte Element von $\vec{F}_{2N-1} = A_N$ zu erhalten. Dabei erhält man nebenbei auch alle anderen Koeffizienten. Aufgelöst lautet die Gleichung

$$\vec{F} = -(M - I)^{-1} \vec{Q} \tag{2.39}$$

mit I der Einheitsmatrix entsprechender Größe. Für Systeme mit Dimension < 100 (entspricht 25 Deckgläser) kann diese Gleichung schnell gelöst werden, für sehr große Systeme wird die Berechnung der Inversen jedoch äußerst langsam. Um diesen Umstand zu verbessern, betrachten wir exemplarisch für $N = 4$ die Matrix im folgenden Term

$$(M - I) \cdot \vec{F} = \begin{pmatrix} -1 & & & & & & & \\ r_0 & -1 & 0 & t_1 & & & & \\ t_0 & 0 & -1 & r_1 & & & & \\ & & r_1 & -1 & 0 & t_2 & & \\ & & t_1 & 0 & -1 & r_2 & & \\ & & & & r_2 & -1 & 0 & t_3 \\ & & & & t_2 & 0 & -1 & r_3 \\ & & & & & & & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \\ A_1 \\ B_1 \\ A_2 \\ B_2 \\ A_3 \\ B_3 \end{pmatrix}. \tag{2.40}$$

Die zur Übersicht leer gelassenen Elemente repräsentieren Nullen. Man erkennt, dass die auftretenden 4x2 - Blöcke die Kopplungen an einer Grenzfläche beschreiben. Die Matrix lässt sich also für mehr Grenzflächen beliebig erweitern. Die Anzahl der nicht verschwindenden Elemente wächst dabei mit N, während die Gesamtanzahl der Elemente

der Matrix mit N^2 wächst. Aus diesem Grund ist es wünschenswert, die Matrix in eine Tridiagonalmatrix T zu überführen, um die Berechnungszeit der Inversion zu reduzieren. Dazu reicht es aus, einen der 4x2 - Blöcke zu betrachten. Die Matrix ist schon fast in Tridiagonalform, lediglich die Koeffizienten t_i müssen noch entfernt werden. Wir finden eine Matrix S, die genau dies tut,

$$\begin{array}{cc}
\begin{pmatrix} r_i & -1 & 0 & t_{i+1} \\ t_i & 0 & -1 & r_{i+1} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} r_i & -1 & 0 & t_{i+1} \\ 0 & c_i & -1 & e_i \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -c_i & 1 & 0 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} r_i & -\frac{r_{i+1}}{e_i} & \frac{t_{i+1}}{e_i} & 0 \\ 0 & c_i & -1 & e_i \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & \frac{r_{i+1}}{e_i} & -\frac{t_{i+1}}{e_i} & 0 \\ 0 & -c_i & 1 & 0 \end{pmatrix}
\end{array} \tag{2.41}$$

mit den Hilfskoeffizienten $c_i = \frac{t_i}{r_i}$ und $e_i = r_{i+1} - t_{i+1}c_i$. Die rechte Seite repräsentiert den Ausschnitt in S, den die Blockmatrix der linken Seite in $M - I$ bzw. in ihrer Tridiagonalform $T = S \cdot (M - I)$ darstellt. Umgekehrt gilt daher

$$\begin{aligned} \vec{F} &= -(S^{-1}T)^{-1}\vec{Q} \\ &= -T^{-1}S\vec{Q}. \end{aligned} \tag{2.42}$$

Bei der obigen Wahl von $\vec{Q}$ ist $S\vec{Q} = \vec{Q}$, da die erste Spalte von S nicht verändert wurde und $\vec{Q}$ nur ein nicht verschwindendes Element besitzt. Mit der in Gleichung (2.42) erreichten Form ist lediglich ein lineares Gleichungssystem in Tridiagonalform zu lösen, was mit dem Thomas-Algorithmus schnell berechnet werden kann, dessen Rechenzeit mit N skaliert [32]. Die Rechenzeit ist insbesondere wichtig, da für eine statistische Aussage eine Vielzahl von zufälligen Modifikation berechnet werden soll. Der vorgestellte Algorithmus kann ohne Modifikation auch absorbierende Schichten berechnen. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass das Vorzeichen des Imaginärteils des Brechungsindex so gewählt wird, dass Terme in den Gleichungen (2.36) und (2.37) gedämpft werden. Beliebige Brechungsindizes für jede Schicht können leicht modifiziert werden, jedoch muss dann darauf geachtet werden, dass die Transmissions- und Reflexionskoeffizienten nicht nur von der Herkunft der Welle, sondern auch von ihrer Richtung abhängen. Wenn durch $\vec{F}$ die Koeffizienten A_i und B_i bekannt sind, kann mit Gleichung (2.35) die Welle zu einem beliebigen Zeitpunkt t rekonstruiert werden.
Der Mittelwert dieser Lösung für viele Realisierungen weicht erheblich von der 1-dimensionalen Transportlösung für die selbe Randbedingung ab. Der Grund für diese Abweichung sind Lokalisierungseffekte, die bei der Diskussion zum Experiment hierzu besprochen werden (vergleiche Abschnitt 4.2).

2.3.3 Kohärente Rückwärtsstreuung

Die kohärente Rückwärtsstreuung (auch schwache Lokalisierung genannt) ist ein bereits früh beobachteter, jedoch erst Jahrzehnte später erklärter Effekt. Der Astronom Thomas Gehrels beschrieb 1960 die Zunahme der scheinbaren Helligkeit des Asteroiden 20 Massalia in kleinem Phasenwinkel zur Oppositionsstellung (vergleiche Abbildung 2.14). Seine Messung dieses Effekts ist in Abbildung 2.15 dargestellt und „*establish its reality beyond doubt*“ [56]. Erst 1984 veröffentlichten Tsang und Ishimaru [142] die Theorie sowie Kuga und Ishimaru [87] experimentelle Ergebnisse zur Verifikation dieser Theorie. Es handelt sich dabei um eine Zunahme der Rückstreuung im Winkelraum direkt in Rückwärtsrichtung der Einstrahlung. Der Effekt basiert auf der konstruktiven Interferenz zweier Wege, die lediglich in unterschiedlicher Richtung durchlaufen werden. Eine sehr schöne Erklärung findet sich in der theoretischen Arbeit von Akkermans, Wolf, Maynard und Maret [5]. Es ist erstaunlich, dass die kohärente Rückwärtsstreuung, auch schwache Lokalisierung genannt [72, 87, 144, 155], als Interferenzeffekt Mehrfachstreuung und die Mittelung über eine breites Spektrum wie im Sonnenlicht überlebt. Noch erstaunlicher ist, dass die Form des kohärenten Rückstreupeaks sich als Fourier-Transformierte der ortsaufgelösten Reflektanz ausdrücken lässt, die sehr gut mit der vollständig inkohärenten Strahlungstransporttheorie beschrieben werden kann. Etwa zwei Jahrzehnte nach den ersten bewussten Messungen der isotropen kohärenten Rückstreuung [87, 144, 155], wurden von Sapienza *et al.* Experimente zum Nachweis der anisotropen kohärenten Rückwärtsstreuung durchgeführt [124]. Die meisten Untersuchungen zur anisotropen kohärenten Rückwärtsstreuung konzentrieren sich auf nematische Kristalle [6,124], die die faszinierende Eigenschaft besitzen, die Kristallmatrix durch externe Felder kontrollieren zu können. Diese Kristalle zeigen jedoch nur eine schwach ausgeprägte Anisotropie, die in guter Näherung durch die anisotrope Diffusionstheorie beschrieben werden kann [7, 75]. Ein anderes auf seine Anisotropie untersuchtes Material ist geätztes Galliumphosphid, bei dessen Beschreibung ebenfalls die anisotrope Diffusionstheorie angewendet wurde [26].
Wir wollen im Folgenden ein phänomenologisches Bild einer „kohärenten Einfachstreuung“ zeichnen und dieses schließlich auf ein streuendes Medium erweitern, was zur Übereinstimmung mit der Formel von Akkermans *et al.* führt [5].
Die einfachste Konfiguration, eine kohärente Rückstreuung zu erhalten, ist ein Doppelspalt mit den sehr kleinen Öffnungen A und B, hinter dem sich ein einzelner, langer Streuzylinder C befindet, der parallel zu den Öffnungen des Doppelspalts steht[9]. Fällt eine ebene Welle auf den Doppelspalt, kommt es zu Beugung und von jeder Öffnung

[9] Dem Babinetschen Theorem zufolge kann der Doppelspalt auch durch zwei Streuzylinder ersetzt werden. Da in der Physikausbildung der Doppelspalt jedoch präsenter ist, wird dieser zur Erklärung angenommen.

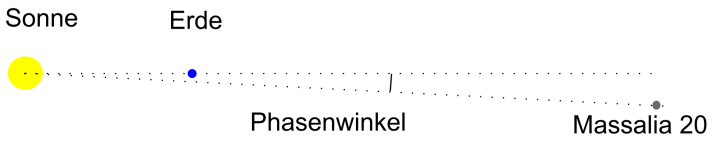

Abbildung 2.14: Astronomische Bedingungen der Opposition bei der ersten gesicherten Beobachtung der kohärenten Rückwärtsstreuung durch Thomas Gehrels [56]. Das damals noch nicht verstandene Phänomen wurde als „*opposition effect*“ bezeichnet.

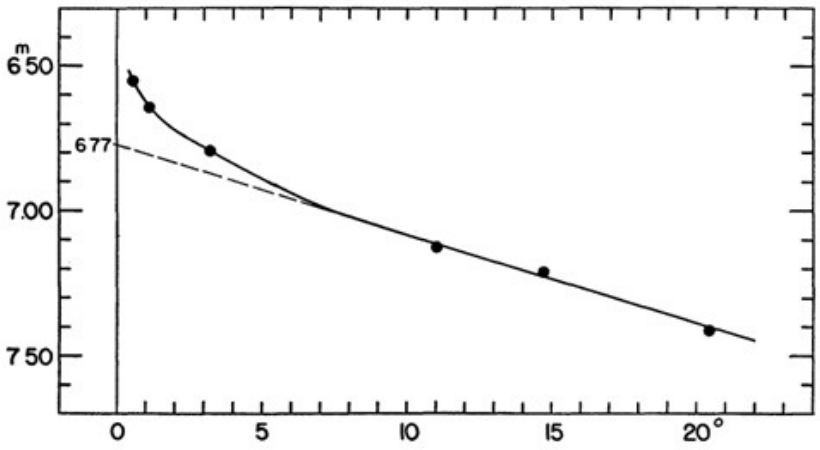

FIG. 8.—The phase function of 20 Massalia (spring, 1955). *Abscissae*, the phase angle in degrees. *Ordinates*, the observed magnitudes, V on the (U, B, V) system, reduced to unit distances from the sun and earth.

Abbildung 2.15: Messung der kohärenten Rückwärtsstreuung aus dem Jahr 1956 an einem Asteroiden. Originalbild mit Beschriftung [56].

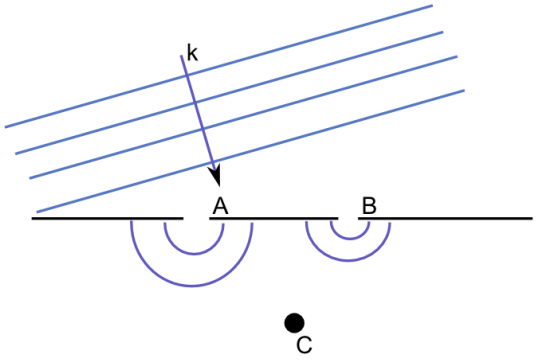

Abbildung 2.16: Einfachste Struktur mit auftretender kohärenten Rückwärtsstreuung.

wird Licht auch in Richtung des Zylinders C gebeugt. Das dorthin gebeugte Licht wird an diesem wiederum zurück zum Doppelspalt gestreut, sodass wieder ein (zugegeben recht kleiner) Teil durch die Öffnungen des Doppelspaltes nach außen fällt. Diese Konfiguration ist in Abbildung 2.16 dargestellt. Sehen wir von der Einstrahlung ab, finden wir nach der Propagation unterhalb des Doppelspalts vier sich überlagernde Lichtquellen, deren Wege wir mithilfe der Buchstabenkennungen beschreiben: ACA, ACB, BCA, BCB. Die Basis für den Effekt der kohärenten Rückwärtsstreuung ist, dass die Wege ACB und BCA die selbe Pfadlänge besitzen und somit im Medium den selben Phasenversatz erfahren. Trifft die eingestrahlte ebene Welle in einem Winkel α zur Flächennormalen auf den Doppelspalt, so ist von B gegenüber der von A ausgehenden Kugelwelle um $\Delta\phi = k \cdot \bar{AB} \sin\alpha$ phasenverschoben mit $k = 2\pi/\lambda$. Die „frühe“ Welle läuft von A über C nach B und startet dort bereits, während die aufgrund der schiefen Einstrahlung bei B später gestartete Welle über C nach A mit $\Delta\phi$ versetzt startet. Genau entgegen der einlaufenden Welle haben also beide Wege dieselben Phasen und interferieren konstruktiv. Bei Detektion im Winkel von α' zur Einstrahlrichtung lautet die gesamte Phasendifferenz $\Delta\phi' = k \cdot \bar{AB} \sin\alpha'$. Die Phasendifferenz hängt also vom Winkel zur Einstrahlung ab, aber ebenso vom mit dem Wellenvektor k skalierten Abstand $k \cdot \bar{AB}$ der beiden Spalte. Je nach Detektionswinkel entsteht ein Beugungsmuster. Das eben dargestellte Bild kann man als die „Einfachstreuung“der kohärenten Rückwärtsstreuung verstehen. Streuende Medien sind im Allgemeinen jedoch kompliziertere Strukturen mit vielen Streuern. Wir ersetzen daher das obige abstrakte Bild durch eine Darstellung mit vielen Streuern, was in Abbildung 2.17 aufgeführt ist. Wir betrachten wieder die Phasendifferenz, mit der zwei repräsentative Streuer durch die ebene Welle angeregt werden (siehe Abbildung 2.17 a)

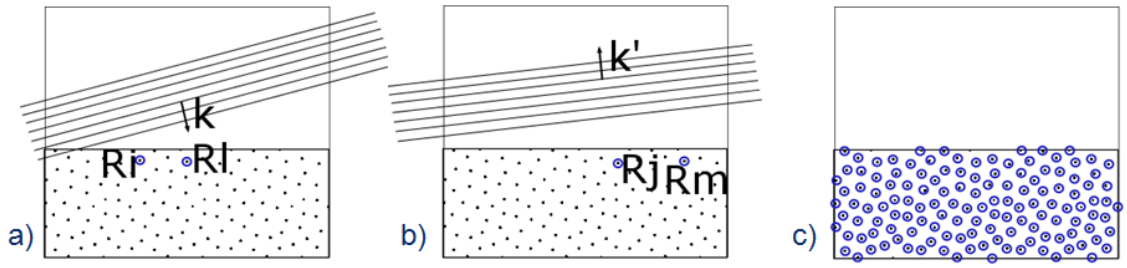

Abbildung 2.17: Streuendes Medium aus vielen Einzelstreuern. (a) Eine ebene Welle regt zwei Streuer an; (b) zwei Streuer tragen zu einer ebenen Welle bei; (c) alle Streuer werden angeregt und tragen bei.

und teilen dazu die Felder A_i und A_l an den Streuerpositionen $\vec{r}_i$ und $\vec{r}_l$

$$\frac{A_i(t)}{A_l(t)} = \frac{\mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}(\vec{k}\vec{r}_i - \omega t)}}{\mathrm{e}^{-i(\vec{k}\vec{r}_l - \omega t)}} = \mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}\,\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_l)}\,. \tag{2.43}$$

Ebenso können wir die Phasendifferenz berechnen, mit der zwei Streuer j und m zu einer ebenen Welle beitragen (siehe Abbildung 2.17 b)

$$\frac{A_j(t)}{A_m(t)} = \frac{\mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}(\vec{k}'\vec{r}_j - \omega t)}}{\mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}(\vec{k}'\vec{r}_m - \omega t)}} = \mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}\,\vec{k}'(\vec{r}_j - \vec{r}_m)}\,. \tag{2.44}$$

Die Feldamplitude beschreibt die Ausbreitung des Feldes am Streuer j durch eine Quelle am Streuer i. Wir drücken sie durch die Funktion $A(\vec{r}_i, t; \vec{r}_j, t')$ aus. Diese Amplitude kann im Sinne Feynmanscher Pfadintegrale verstanden werden, wobei alle möglichen Wege mit ihrer Wahrscheinlichkeit gewichtet und unter Berücksichtigung ihrer Phase addiert werden. Statistisch gilt, dass je größer der Abstand $\vec{r}_i - \vec{r}_j$, desto geringer ist der Betrag der Amplitude. Auf welcher Skala dieser Abfall stattfindet, kann durch eine Lichtausbreitungstheorie wie der Strahlungstransporttheorie (siehe Abschnitt 2.2) mithilfe der statistischen Koeffizienten beschrieben werden. Mit der Feldamplitude lässt sich der Interferenzterm von Streuer j (durch i angeregt) und Streuer m (durch l angeregt) aufstellen

$$\alpha_{ijlm}(\vec{k}, t; \vec{k}', t') = A(\vec{r}_i, t; \vec{r}_j, t') A^*(\vec{r}_l, t; \vec{r}_m, t')\ \mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}(\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_l) - \vec{k}'(\vec{r}_j - \vec{r}_m))}. \tag{2.45}$$

An dieser Stelle rufen wir uns in Erinnerung, dass wir das komplexe Feld mit dem konjugiert komplexen Feld multiplizieren und darüber einen zeitlichen Mittelwert bilden, um die (messbare) Intensität zu erhalten. Betrachten wir alle Wege, wird klar, dass wir die Interferenz aller möglichen Wege paarweise betrachtet müssen, sodass wir die Summe

über i, j, l und m bilden, bevor wir zur Ermittelung der Intensität den Realteil auswählen

$$\begin{aligned}\alpha(\vec{k},t;\vec{k}',t') &= \sum_{i,j} |A(\vec{r}_i,t;\vec{r}_j,t')|^2 && (l=i,m=j)\\ &+ \sum_{\substack{i,j\\ i\neq j}} |A(\vec{r}_i,t;\vec{r}_j,t')|^2\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\vec{k}+\vec{k}')(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} && (l=j,m=i)\\ &+ \sum_{\substack{i,j,l,m\\ (l,m)\neq(i,j)\\ (l,m)\neq(j,i)}} A(\vec{r}_i,t;\vec{r}_j,t')A^*(\vec{r}_l,t;\vec{r}_m,t')\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\vec{k}(\vec{r}_i-\vec{r}_l)-\vec{k}'(\vec{r}_j-\vec{r}_m))}\,. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Diese Summe ist bereits in drei Terme aufgeteilt. In der ersten Zeile sind Start- und Endpunkte der beiden interferierenden Pfade identisch, was die Interferenz eines Weges mit sich selbst bezeichnet. Dieser Anteil trägt keine Abhängigkeit von $\vec{k}$ oder $\vec{k}'$ und ist stets positiv, weshalb er häufig auch als „inkohärenter Hintergrund“ bezeichnet wird. Der zweite Term beschreibt die Interferenz eines Weges mit seiner Rückwärtsrichtung, was die kohärente Rückwärtsstreuung ergibt. Wir finden die Bedingungen für Kohärenz für kleine Winkel mit $(\vec{k}+\vec{k}')(\vec{r}_i-\vec{r}_j)$, wobei für den Abstand ein Wert eingesetzt werden kann, bei dem die Feldamplitude im Mittel auf $1/\mathrm{e}$ abgefallen ist. Gleichzeitig beschreibt der Term die Fourier-Transformierte des inkohärenten Hintergrunds. Der dritte Term repräsentiert alle scheinbar nicht korrelierten Wege und führt zu Speckles. Bei zufällig verteilten Phasen verschwindet der Erwartungswert dieser Speckles. Im Fall, dass die Feldamplitude jedoch auf so kleinen Abständen abfällt, dass $\vec{k}(\vec{r}_i-\vec{r}_l) < 1$, entsteht auch in der letzten Summe eine Kohärenz. Die Anzahl der Summenglieder ist dabei um ein Vielfaches höher als bei den anderen beiden Termen und es kommt zur Anderson- oder starken Lokalisierung. Es ist häufig ein Ziel der Experimente, den Speckle-Term nicht sichtbar zu machen, da seine Dynamik die anderen beiden Terme unterdrücken kann. Zum einen kann dies über die Mittelung über eine Vielzahl an Streuer-Positionen geschehen. Bei Messungen an Flüssigkeiten oder bei Rotation oder Vibration der Probe ist dies der Fall. Zum anderen kann die Mittelung über verschiedene Wellenvektoren, also über ein breites Spektrum erfolgen. Je kürzer die typischen Pfadlängen sind, desto größer ist dabei die notwendige spektrale Breite der Beleuchtung.

Näherung

Gleichung (2.46) beschreibt ein theoretisches Modell, das geeignet ist, um das Phänomen an sich zu verstehen und theoretisch vorherzusagen. In mehreren Aspekten kann dies jedoch nur eine Näherung sein, wie wir im Folgenden aufzeigen möchten.
In vielen Experimenten wird ein kohärenten Verstärkungsfaktor η (engl. *enhancement*

factor) angegeben. Dieser gibt an, um wie viel die Reflektanz des inkohärenten Hintergrunds durch den kohärente Rückstreuung erhöht wird. Das theoretische Limit hierfür wird häufig als $\eta = 2$ angegeben, in diesem Fall verdoppelt sich die Reflektanz in Richtung entgegen der Einstrahlung verglichen mit dem inkohärenten Fall.
Ein wichtiger Grund für die Reduktion von η in realen Experimenten ist die Modellierung des Lichts als skalare Welle anstatt als Transversalwelle mit zwei Polarisationsebenen. Tatsächlich werden diese zwei Ebenen bei Mehrfachstreuung durchmischt, sodass Vor- und Rückwärtspfade ab drei Streuungen unterschiedliche Polarisationsdrehungen und damit verbunden auch unterschiedliche Übertragungsamplituden erfahren. Eine wichtige Analyse lieferte Häffner im Rahmen ihrer Masterarbeit [61]. Sie konnte zeigen, dass für Rayleigh-Streuer gilt, dass Vor- und Rückwärtspfade nur für Streuungen an zwei Streuern identische Polarisationsdrehungen für beide Durchgangsrichtungen erfahren. Bei drei beteiligten Streuern liegt der Erwartungswert für den Winkelunterschied der Polarisationsdrehung für beide Richtungen bereits bei 20°. Ab sieben Rayleigh-Streuungen kann keine Korrelation mehr nachgewiesen werden. Für Streuungen an größeren Partikeln konnte sie zudem mithilfe der Mie-Theorie zeigen, dass es selbst bei nur zwei Streuungen bei Hin- und Rückweg zu verschiedenen Polarisationsdrehungen kommt. Hinzu kommt, dass Diffusions- und Strahlungstransporttheorie im Allgemeinen nicht polarisationsabhängig gelöst werden und somit die inkohärente Lichtausbreitung bereits inkorrekt berechnet wird.
Ein weiterer Grund für eine Reduktion von η ist die fehlende Einfachstreuung in der kohärenten Rückwärtsstreuung. Bei der Zerlegung des Summentermes ist für eine Einfachstreuung zu erkennen, dass Hin- und Rückrichtung identisch sind. Sie ist daher im inkohärenten Hintergrund abgegolten und trägt nicht zum kohärenten, stark winkelabhängigen Signal bei. Gleichung (2.46) wurde in fast identischer Form von Akkermans *et al.* aufgestellt [5]. Die hier eingebrachte Erweiterung ist, dass in der zweiten Summe $i = j$ ausgenommen wird, da dies bereits im ersten Term abgedeckt ist. Dieser Term beschreibt nicht nur die Einfachstreuung, sondern beinhaltet auch alle Ausbreitungspfade, deren Start- und Endpunkt im Medium identisch sind. Wiersma, van Albada und Lagendijk berichten dennoch von sehr hohen Verstärkungsfaktoren von $\eta = 2{,}00 \pm 0{,}01$ [152]. Diese beeindruckende Zahl wurde durch eine hohe Sorgfalt und durch Verwendung zirkularer Polarisation erreicht. Hierbei entfällt die Einfachstreuung vollständig, zudem bleibt die zirkulare Polarisation im Vergleich zur linearen deutlich länger nach Streuungen erhalten, sodass höhere Korrelationen erreicht werden können.
Eine weitere Annahme in der Theorie ist die lateral unendlich ausgedehnte Beleuchtungsfläche. Nur dort, wo Aus- und Eingang eines Weges beleuchtet werden, kann dieser auch in beiden Richtungen durchlaufen werden. Eine einfache Überlegung zeigt, dass für eine

kleine Winkelauflösung ein großer Bleuchtungsstrahl notwendig ist. Über dieses einfach zu erklärende Phänomen berichteten Bi *et al.* [16] im Jahr 2012. Eine im Vergleich zur Ausbreitungslänge nicht sehr große Beleuchtung führt daher ebenfalls zu einer Reduktion des Verstärkungsfaktors.
Letztlich zu erwähnen sind inelastische Streuungen wie Fluoreszenz, Raman- oder Brillouin-Streuung. Photonen, die auf ihrem Weg durch ein streuendes Medium einen dieser Effekte „erleben“, nehmen nicht mehr an der kohärenten Rückwärtsstreuung teil, sind jedoch häufig experimentell nicht von mehr vom inkohärenten Hintergrund zu unterscheiden und reduzieren so den Verstärkungsfaktor. Ein sehr spannendes Experiment wurde von Lenke und Maret vorgestellt. Sie unterdrückten die kohärente Rückwärtsstreuung durch Anwendung eines externen Magnetfeldes. Dieses Magnetfeld dreht die Polarisation des Lichtes (Faraday-Rotator) abhängig von seiner Richtung [90].

Rückkopplung

Die Bestimmung der Feldamplitude ist im Experiment im Allgemeinen nicht erreichbar, weswegen man auf die Kopplung der Intensität in Form der ortsaufgelösten Reflektanz geht, gerade das Betragsquadrat der Feldamplitude. In Gleichung (2.46) ist im zweiten Term die Fourier-Transformierte notiert. Das Integral über alle Richtungen ist größer als 0, damit ist in der kohärenten Rückwärtsstreuung Energie gebunden. Diese Energie ist in den meisten Theorien (abgesehen von der Maxwelltheorie) nicht berücksichtigt, da man von einem ungestörten System ausgeht und die kohärente Rückwärtsstreuung als Störung dazu addiert. Im Falle der typischerweise kleinen Öffnungswinkel des Rückstreupeaks ist diese Störung tatsächlich vernachlässigbar. Betrachtet man jedoch hochstreuende Medien wie einige Keramiken, so ist ein relevanter Teil der Energie in diesem Effekt gebunden, der an einer anderen Stelle (z.B. in Transmission) fehlt. Abgesehen von der im Allgemeinen nicht lösbaren Maxwelltheorie erlaubt keine der anderen Theorien eine Berücksichtigung dieser gebundenen Energie, sodass weiterhin von einer Störung ausgegangen werden muss. Im Falle der Anderson-Lokalisierung ist die Änderung der Lichtausbreitung so fundamental, dass die ursprünglich angewandte Lichtausbreitungstheorie so oder so hinfällig und keine gute Näherung mehr darstellen kann.

2.3.4 Abhängige Streuung

Fügt man einem homogenen Medium Störungen in Form von Inhomogenitäten hinzu, fängt die Mischung an zu streuen. Für wenige Störungen ist der Streukoeffizient zunächst proportional zur Anzahl bzw. Konzentration. Das lässt sich verstehen, da die einzelnen Störungen zu weit voneinander entfernt sind, um sich gegenseitig zu beeinflussen, sie sind also unabhängig voneinander. Für höhere Konzentrationen stimmt diese Näherung

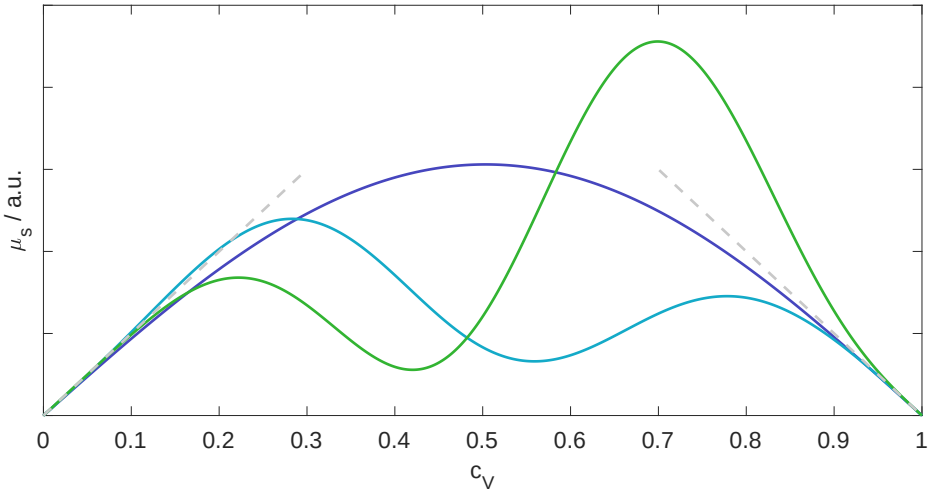

Abbildung 2.18: Mögliche Abhängigkeiten des Streukoeffizienten μ_s von der Volumenkonzentration eines Stoffes A in B. Alle Varianten sind denkbar, ein rein lineares Modell (gestrichelt) ist jedoch nur für kleine Konzentrationen eine gute Näherung.

nicht mehr, man spricht dann von „abhängiger Streuung“. Dass dies so sein muss, wird auch aus Abbildung 2.18 klar. Bei Volumenkonzentrationen des Stoffes A im Gemisch mit B von 0 (nur A) und 1 (nur B) muss der Streukoeffizient verschwinden. Da die Kurve sich bei kleinen Störungen linear verhält und stetig ist, muss sie sich "biegen". Bereits 1949 berichteten Tinsley and Bowman von Effekten der abhängigen Streuung [141]. Hottel *et al.* fanden 1971 einen empirischen Zusammenhang zwischen dem mittleren Streuerabstand und der Abweichung zum linearen Modell [67]. In einer theoretischen Beschreibung behaupteten Gödel *et al.* 1995, dass Fernfeldeffekte die abhängige Streuung dominieren. Sie unterscheiden [58]:

i) **Fernfeld-Effekte** Die Streufelder bleiben wie im unabhängigen Fall erhalten, addieren sich jedoch im Fernfeld kohärent, da gewisse Streuer-Abstände bevorzugt werden. Das einfachste Beispiel hierfür sind zwei Kugeln, deren Mittelpunkte nie näher beieinander liegen können als ihr mittlerer Durchmesser. Ähnlich wie bei einem Gitter führt die Nicht-Gleichverteilung von Möglichkeiten zur kohärenten Addition im Fernfeld. Durch Annahmen der bevorzugten Streuer-Abstände können diese Effekte zum Teil im Strukturfaktor berücksichtigt werden, der die Streu- und Absorptionsparameter in der Transporttheorie modifiziert [54].

ii) **Nahfeld-Effekte** Ein Streuer liegt im Nahfeld eines anderen Streuers. Somit erfährt dieser andere Feldstärken, die auch sein Streufeld beeinflussen können. Als Beispiel

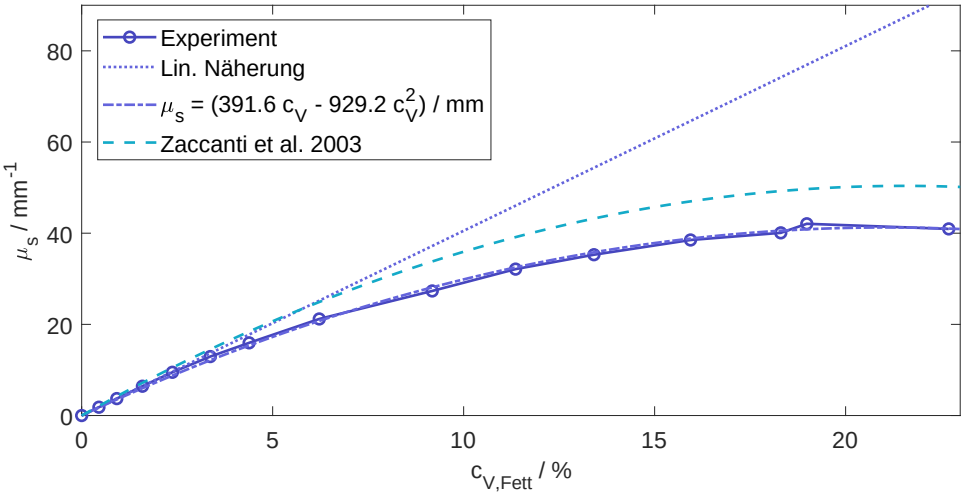

Abbildung 2.19: Experimentell bestimmter Streukoeffizient von Intralipid-20 in unterschiedlichen Verdünnungen in Wasser. In reinem Intralipid-20 beträgt die Volumenkonzentration der Fettphase 20%. Dort ist der Streukoeffizient auf etwa die Hälfte des linear extrapolierten Wertes abgefallen. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse von Zaccanti *et al.* eingetragen, die um etwa 20 % höher liegen [157].

stelle man sich einen großen kugelförmigen Streuer vor, der durch eine ebene Welle bestrahlt wird. Der Streuer wirkt als Kugellinse, das Licht wird in einem kompakten Bereich fokussiert. Wenn in diesem Bereich ein weiterer Streuer sitzt, wirkt dieser auf mehr Energie als ihn ohne enge Nachbarstreuer erreichen würde.

Bei hohen Konzentrationen kann häufig nicht mehr von einem Matrixmaterial und Streuern gesprochen werden. Stattdessen sind beide Materialien in einer verwobenen Phase. In Abbildung 2.18 sind mehrere Varianten dargestellt, wie sich die Streuung mit der Volumenkonzentration verhält. Da dieser Zusammenhang stark von der mikroskopischen Strukturierung der Mischung abhängt, kann keine allgemeine Aussage gefällt werden. Um die Kurve berechnen zu können, müssen die Maxwellgleichungen gelöst werden. Dies erfordert jedoch auch eine präzise Kenntnis der mikroskopischen Verteilung, die häufig nicht bekannt ist.

Als Beispiel wird hier eine Messung von Intralipid-20 in Wasser gezeigt, bei der die Verdünnung variiert wurde. Für die Messung wurde - ähnlich zum Aufbau, der in Abschnitt 3.1 vorgestellt wird - die kollimierte Transmission eines HeNe-Lasers durch dünne Proben gemessen. Die Schichtdicke der Proben wurde durch verschiedene Spacer-Folien unterschiedlicher Dicke eingestellt, die zwischen zwei Gläser der Dicke $d = 5\,\mathrm{mm}$ geklemmt wurden. Die Ergebnisse finden sich in Abbildung 2.19. Die Abweichung des

Streukoeffizienten von der für kleine Konzentrationen gültigen linearen Näherung ist beträchtlich. Bei einer Volumenkonzentration von 20 % ist die tatsächliche Streueffizient nicht einmal mehr halb so groß wie die lineare Extrapolation es vorhersagt. Im Vergleich zu den von Zaccanti *et al.* gemessenen Werten [157] liegen die hier gemessenen Werte um etwa 20 % niedriger. Auch wenn Intralipid als streuendes Medium gerne verwendet wird, da es über verschiedene Chargen hinweg eine nur kleine Variation zeigt [145], konnten wir später zeigen, dass es an Grenzflächen zu Schlierenbildung kommt, die die Streuung beeinflussen [19]. Der Einfluss variiert je nach Grenzfläche und Schichtdicke der Gesamtprobe, bei den für die hochstreuenden Proben notwendigen kleinen Schichtdicken, kommt die Ursache in Frage. Zudem muss erwähnt werden, dass das hier verwendete Intralipid einige Jahre im Kühlschrank lagerte.
Um die abhängige Streuung theoretisch zu beschreiben, ist eine ausgeprägte Kenntnis über die Mikrostruktur des streuenden Mediums notwendig. In den meisten Fällen ist dies nicht gegeben, sodass dieser Effekt nur schwer vorhergesagt werden kann. Die Aussage ist jedoch, dass die Näherung, dass Streukoeffizient und Konzentration eines Stoffes in einem Medium nur bei kleinen Konzentrationen eine Proportionalität zeigt.

2.4 Hauptkomponentenanalyse

Ein wichtiger Grund, dass die Phasenfunktion in Reflektanzanalysen nicht betrachtet wird, ist das Fehlen einer angepassten Theorie, deren Lösung schnell und präzise berechnet werden kann. Die Lösung der Diffusionstheorie ist sehr schnell berechnet, beinhaltet jedoch die Phasenfunktion nicht. Monte-Carlo-Simulationen können auch für komplexe Geometrien die RTE numerisch lösen, sie benötigen jedoch aufwendige Rechenzeit und sind daher für Echtzeitauswertungen nicht geeignet. Analytische Lösungen der RTE stehen seit einigen Jahren zur Verfügung und können für Evaluationen verwendet werden. Für die Bestimmung des Einflusses der Phasenfunktion sind jedoch kleine Abstände von der sehr kompakten Einstrahlung anzuschauen, was hohe Ordnungen der analytischen Lösungen benötigt und mit der aktuellen Berechnung vierfache Genauigkeit der verwendeten Zahlen (*quad double*) erfodert. Diese Bedingungen stellen enorme numerische Anforderungen an die Lösung und führen wiederum zu Zeiten in der Größenordnung von 30 Minuten[10] für eine einzelne Kurvenanpassung. Ein schnellerer Auswertealgorithmus wird daher für Echtzeitanwendungen benötigt. Multivariate Datenanalysen könnten diese Beschleunigung mit sich bringen. In der Literatur finden sich Berichte zu künstlichen neuronalen Netzen [47, 69], um das inverse Problem zu lösen. Dam *et al.* [37] berichteten kleine Bestimmungsfehler bei Verwendung der Hauptkomponentenanalyse (PCA,

[10] *single core CPU time*

engl.: *principal component analysis*) für μ_s' und μ_a in einem kleinen Bereich möglicher optischer Eigenschaften. Yaqin *et al.* [156] verbesserten ihr neuronales Netzwerk mit einer PCA, um die Daten vorzubehandeln. Eine Interpolation aus einer Lookup-Tabelle ist auch möglich, da hier ganze Kurven für Variationen von drei Parametern gespeichert werden müssten, ist ein enormer Speicheraufwand nötig. Die Reduktion dieser Datenmenge kann über eine PCA erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein schnelles Analyseverfahren für die drei optische Eigenschaften μ_s', μ_a sowie σ entwickelt und veröffentlicht [84]. Die Datenherstellung basiert auf einer analytischen Lösung der RTE [94]. Im Folgenden wird eine Beschreibung der Problematik und im Anschluss eine Zusammenfassung der allgemeinen Hauptkomponentenanalyse präsentiert. Für die detaillierte Analyse und Optimierung dieser Methode wird der Leser auf die Veröffentlichung verwiesen [84], in der die Bestimmung dreier Parameter an simulierten Daten im Mittelpunkt steht. Da die Anwendung dieser 3-Parametermethode auf experimentelle Daten aufgrund kleiner systematischer Fehler im experimentellen Aufbau nicht erfolgreich war, wird hier die Auswertung von zwei Parametern vorgestellt, wie sie Teil der Auswertung der ortsaufgelösten Reflektanz in Abschnitt 4.5 ist.

2.4.1 Zusammenfassung

Die Hauptkomponentenanalyse (PCA, engl.: *principal component analysis*) ist die Grundlage für die multivariate Datenanalyse. Sie wurde bereits 1901 durch Pearson beschrieben, der damit die beste Anpassung von Punkten an Geraden und Ebenen zeigte [113]. Viele andere Namen wie die Faktorenanalyse (FA), die Eigenwertzerlegung (SVD, engl.: *singular value decomposition*), die Karhunen-Loéve-Entwicklung, die Eigenvektoranalyse, Hotelling-Transformation sind identisch oder eng verwandt mit der PCA [154]. Die Entwicklung einer so großen Anzahl Begriffe zeigt die Vielfältigkeit dieser Technik, die in verschiedensten Bereichen der Wissenschaft angewendet wird. Eine geradezu explosionsartige Verbreitung findet mit der Entwicklung von Computern statt, sodass große Datenmengen, wie sie bei der Spektroskopie auftreten, kein Problem mehr darstellen. In der Literatur finden sich unzählige Reviews und Tutorien zur PCA, von denen das Tutorium von Smith besonders lesenswert ist [133]. Im Folgenden wird versucht, eine vollständige, jedoch aus der Sicht des Autors minimale Version der PCA auf wenigen Seiten abzubilden.

Die PCA beschreibt die Verwendung der Hauptachsentransformation mit Messdaten. Anschaulich gesprochen werden N-dimensionale Messdaten, wie beispielsweise ein Spektrum bei N Wellenlängen, in ein neues Koordinatensystem überführt. Dessen Achsen sind so orientiert, dass zur Beschreibung der usprünglichen Daten eine deutlich reduzierte Zahl $l < N$ an Koordinaten ausreicht. Ein einfaches Beispiel hierfür bietet die spektrale

Messung an grauen Proben. „Grau“ bedeutet, dass eine Probe bei jeder Wellenlänge den gleichen Remissionswert besitzt, der von Probe zu Probe jedoch unterschiedlich sein kann (hell-/dunkelgrau). Nun können zur Angabe jedes Spektrums weiterhin alle Remissionswerte bei N Wellenlängen gespeichert werden. Alternativ (unser Gehirn macht diese Dimensionsreduktion glücklicherweise automatisch) speichert man ein einzelnes Spektrum ab und gibt für alle anderen Spektren zur Beschreibung der Helligkeit nur noch den multiplikativen Faktor an. Die Remissionswerte bei N Wellenlängen reduzieren sich also auf diese eine Koordinate, ohne dass relevante Information verloren gegangen ist, diese Koordinate heißt die 1. Hauptkomponente.
Für das eben genannte Beispiel ist noch keine Hauptachsentransformation notwendig, da wir die einzige neue Achse sofort selbst sehen. Im Allgemeinen sind die zu betrachtenden Spektren jedoch mit Absorptionstälern und -spitzen versehen, die eine korrekte Analyse mit dem Auge schwierig bis unmöglich machen. Im Folgenden wird gezeigt, wie eine PCA durchgeführt wird. Dies erfolgt am Beispiel einer Messung von M Spektren $\vec{u}_1, ..., \vec{u}_M$, jeweils an N Wellenlängen[11].
Zunächst werden die Daten zentralisiert (Abzug des Mittelwerts $\overline{\vec{u}_i}$ und standardisiert (Teilung durch Standardabweichung Δu_i)

$$\vec{u}'_i = \frac{\vec{u}_i - \overline{\vec{u}_i}}{\Delta u_i}, i = 1, ..., M. \tag{2.47}$$

Man nennt hierbei $\vec{u}'_i$ die *Standard Normal Variate* (SNV) von $\vec{u}_i$ [12]. Anschließend werden die Spektren in einer Matrix $\mathbf{X} \in \mathbb{R}^{N \mathrm{x} M}$ angeordnet, sodass $\mathbf{X} = (\vec{u}'_1, ..., \vec{u}'_M)$. Multipliziert man diese Matrix mit ihrer Transponierten, erhält man elementweise Skalarprodukte

$$\left(\mathbf{X} \cdot \mathbf{X}^{\mathrm{T}}\right)_{i,j} = < \vec{u}'_i, \vec{u}'_j > . \tag{2.48}$$

Diese Matrix ist hermitesch. Da die Vektoren $\vec{u}'_i$ reell sind, ist sie sogar symmetrisch und wird Korrelationsmatrix genannt: Ihre Elemente beschreiben die Korrelationen zwischen den SNVs. Löst man das Eigenwertproblem von $\left(\mathbf{X} \cdot \mathbf{X}^{\mathrm{T}}\right)$, so erhält man Eigenvektoren $\vec{q}_i$ mit zugehörigen Eigenwerten d_i, die so geordnet sein sollen, dass stets gilt $d_i \geq d_{i+1}$. Die Eigenwerte beschreiben den Anteil der Achse $\vec{q}_i$ zur Beschreibung der Daten. Somit kann über die relative kumulierte Summe

$$d_{\mathrm{rel},i} = \sum_{k=1}^{i} d_k / \sum_{k=1}^{N} d_k \tag{2.49}$$

[11] Selbstverständlich ist das Verfahren ohne Änderungen nicht nur für Spektren an Wellenlängen anwendbar, diese Beschränkung dient lediglich der Anschauung in den hiesigen Kontext.

angegeben werden, welcher Anteil der Daten durch die Eigenvektoren $\vec{q}_1$ bis $\vec{q}_i$ beschrieben wird. Setzt man einen Grenzwert ζ, z.B. $\zeta = 0{,}999$, so kann man die kleinste Zahl l bestimmen, für die $d_{\mathrm{rel},l} > \zeta$ gilt. Häufig sieht man anhand des Verlaufes von $d_{\mathrm{rel},i}$, was eine sinnvolle Grenze für ζ darstellt. Wie viele Eigenvektoren berücksichtigt werden sollten, wird durch l beschrieben $\mathbf{Q} = (\vec{q}_1, ..., \vec{q}_l)^{\mathrm{T}}$. $\vec{q}_j$ für $j > l$ brauchen nicht mehr berücksichtigt werden. Bildet man nun das Skalarprodukt zwischen den l wichtigsten Eigenvektoren mit jeder SNV, so erhält man die Projektionswerte als Zeilenvektoren

$$\mathbf{P} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{X}. \tag{2.50}$$

Diese Projektionswerte $(\mathbf{P})_{i,j} =< \vec{q}_i, \vec{u}'_j >$ repräsentieren spaltenweise die Koordinaten der Spektren im neuen, l-dimensionalen Koordinatensystem, das durch die Eigenvektoren $\vec{q}_i, i = 1, ..., l$ beschrieben wird. Gibt es lineare Korrelationen zwischen den N Messparametern, so findet die PCA diese und reduziert die Anzahl der nötigen Eigenvektoren. Die Hauptachsentransformation ist hier abgeschlossen. Die spektroskopische Anwendung fängt hier jedoch häufig erst an. Im Allgemeinen ist man nicht etwa an den Spektren interessiert, sondern möchte damit auf andere Messgrößen schließen, die häufig nicht direkt zugänglich sind. Diese könnten z.B. die Wirkstoffkonzentration, Dicke, Kristallisationsgrad, Temperatur, Dichte usw. sein und müssen für die M Proben jeweils bestimmt werden. Sie werden in eine Matrix $\mathbf{C} \in \mathbb{R}^{m \mathrm{x} M}$ eingetragen, die sich auch durch folgende Matrixgleichung ausdrücken lässt:

$$\mathbf{C} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{P}. \tag{2.51}$$

Die neu eingeführte Matrix $\mathbf{K}$ koppelt $\mathbf{C}$ und $\mathbf{P}$. Sie ist die Kalibrationskonstante. Da $\mathbf{P}$ im Allgemeinen keine quadratische Matrix ist, findet die optimale Anpassung von $\mathbf{K}$ durch die Moore-Penrose-Inverse statt, um die Kalibration an einem bekannten Datensatz durchzuführen:

$$\mathbf{K} = \mathbf{C}\mathbf{P}^{\mathrm{T}} \left(\mathbf{P}\mathbf{P}^{\mathrm{T}}\right)^{-1}. \tag{2.52}$$

Mithilfe dieser Kalibration kann von einem Spektrum, das an einer unbekannten Probe genommen wird, auf jene Eigenschaften geschlossen werden. Dazu wird das Spektrum analog zu Gleichung (2.47) präprozessiert. Anschließend werden wie in Gleichung (2.50) die neuen Koordinaten der neuen Messung bestimmt. Die zu bestimmenden Größen können dann durch Gleichung (2.51) erhalten werden, wobei bei einer einzelnen Messung $\mathbf{C}$ und $\mathbf{P}$ zu Spaltenvektoren reduzieren. Auf diese Art ist ein einmal kalibriertes System ohne jegliches physikalisches Wissen in der Lage, in kürzester Zeit (Multiplikation aus Matrix und Vektor) schwer zugängliche Größen nichtinvasiv zu bestimmen, wobei durch die Verwendung der Moore-Penrose-Inversen der Einfluss von Rauschen effektiv

unterdrückt wird. Dieses dadurch sehr mächtige Werkzeug kommt jedoch schnell an seine Grenzen: Die PCA beschreibt lediglich einen linearen Zusammenhang zwischen den aufgenommenen Daten **X** oder **P** und den zu bestimmenden Größen **C**. Zudem muss die häufig aufwendige Kalibrierung wiederholt werden, wenn Änderungen vorgenommen werden oder diese sich von selbst ergeben, wie beispielsweise durch alternde Lichtquellen. Die in Gleichung (2.47) beschriebene SNV kann durch andere Verfahren ersetzt werden. So ist die Zentralisierung in den allermeisten Fällen sinnvoll, da das durch die Hauptachsentransformation gewonnene neue Koordinatensystem eine Rotation des alten darstellt, nicht jedoch eine Translation. Die Standardisierung führt zu einer Gewichtung der Daten. Sie ist optional und kann bei beliebigen Messparametern (Alter in s, Gewicht in g, Länge in km, ...) auch zeilenweise, d. h. über einen Messparameter aller Objekte vorgenommen werden. Dabei gibt es kein einzig korrektes Vorgehen. Die Hauptachsentransformation gibt also ausschließlich das mathematische Verfahren vor. Inwieweit die Aufbereitung der Daten im Voraus stattfindet, muss im individuellen Fall entschieden werden.

2.4.2 2D-PCA für optische Parameter

Für die unten präsentierten Ergebnisse wurde eine PCA mit zwei Parametern (2D-PCA) verwendet, um die Startwerte für die nichtlinearen Regression bei der ortsaufgelösten Reflektanz zu finden. Aufbauend auf die obige Zusammenfassung wird im Folgenden die detaillierte Implementierung dargelegt.
Die Vergleichsdaten (oder Kalibrierdaten) folgen aus numerischen Berechnungen der Lichtausbreitung mithilfe weniger zeit- und ortsaufgelöster Monte-Carlo-Simulationen. Die Zeitauflösung beinhaltet die Laufzeit im Medium. So kann nachträglich die Überlebenswahrscheinlichkeit bei geänderter Absorption berechnet werden. Zudem können Radius und die optischen Koeffizienten gegeneinander skaliert werden [79]. Diese Anpassung und Skalierung wird für alle Kombinationen verschiedener optische Parameter durchgeführt:

- Brechungsindex n: $1{,}30 \leq n \leq 1{,}60$ mit Schrittweite: 0,01
- eff. Streukoeffizient μ_s': $1{,}0 \leq \mu_\mathrm{s}' \leq 100$ mit 82 äquidistanten Werten
- Absorptionskoeffizient μ_a: $\mu_\mathrm{a} = 10^{-2.5\ldots0}$, Exponent mit 52 äquidistanten Werten

Für die Berechnungen wird weiterhin eine senkrechte Einstrahlung und eine Henyey-Greenstein-Phasenfunktion mit $g = 0{,}7$ vorausgesetzt. Für Wellenlängen von 450 bis 750 nm im Abstand von 50 nm wurden die experimentell bestimmten Systemfunktionen (keine real punktförmige Einstrahlung) mit den Lösungen gefaltet. Die Bestimmung der

Eigenvektoren und Projektionswerte erfolgt für jede Wellenlänge, für jeden Brechungsindex und zudem für maximal berücksichtigte Radien von 0,6 bis 3,0 mm im Abstand von 0,2 mm mit Reflektanzen, die zunächst logarithmiert, dann zentralisiert und normiert werden (Standardabweichung wird gespeichert). Zur Auswertung steht nun eine Vielzahl von Analysegittern zur Verfügung. Die Vorbereitung benötigt einmalig Zeit, im dargestellten Fall einige Tage zur Berechnung der Lichtausbreitung, dafür geht die Auswertung in wenigen Millisekunden vonstatten.
Wird eine Messkurve ausgewertet, so wird sie zur Analyse zunächst beschnitten. Dazu wird gewählt, dass 2,5 Dekaden (oder 25 dB) berücksichtigt werden sollen. Dort, wo die Reflektanz um diesen Faktor abgefallen ist, wird zum nächsten Abstand gerundet, für den ein Auswertegitter zur Verfügung steht. Anschließend werden auch die gemessenen Reflektanzen logarithmiert, zentralisiert und normiert (s. Gl. (2.47)). Der modellierte Brechungsindex wird ebenfalls auf das nächste Auswertegitter gerundet.
Die Eigenvektoren des ausgewählten Auswertegitters werden wie oben dargestellt verwendet, um die Projektionswerte der Messkurve verwendet. Für jeden Punkt des Auswertegitters werden die quadratischen Abweichungen zwischen den Projektionswerten des Auswertegitters und der Projektionswerte der Messkurve für die ersten drei Eigenvektoren sowie der beim Normieren gefundenen Standardabweichung berechnet. Diese quadratischen Abweichungen werden summiert. Das Minimum dieser Summe und alle direkten Nachbarwerte werden nun durch ein Paraboloid modelliert [120]. Die Position des Minimums dieses Paraboloiden entspricht den optischen Eigenschaften, die als Startwerte für den nichtlineare Regression verwendet werden.

3 Messmethoden

3.1 Kollimierte Transmission

Für Anderson-Lokalisierung

Zum Nachweis der starken Lokalisierung von Licht wurde ein Aufbau realisiert, der in Abbildung 3.1 skizziert ist und typisch für die Messung der kollimierten Transmission ist. Als Lichtquelle wurde zunächst ein Helium-Neon-Laser verwendet. Da dieser ein für die Messung zu schmalbandiges Licht emittiert (siehe unten), wurde er später durch eine Weißlicht-LED ersetzt. Eine Faser mit Kerndurchmesser von 200 µm dient zum Transport und gleichzeitig als Lochblende (vergleichbare Durchlässigkeitsfunktion). Das Licht wird mit einer $f = 80\,\mathrm{mm}$ achromatischen Linse zu einem kollimierten Strahl geformt, der lateral auf 10 mm Durchmesser begrenzt wird. Der durch die Probe mit N Deckgläsern transmittierte Anteil wird von einer weiteren Linse ($f = 100\,\mathrm{mm}$) fokussiert und in eine 600 µm-Faser eingekoppelt. Die Abbildung durch die beiden Linsen ist leicht vergrößernd (um 25 %), der Faserdurchmesser ist auf Detektionsseite jedoch auf den Faktor 3 vergrößert. Hierdurch wird sichergestellt, dass eventuelle leichte Verbiegungen des Strahls durch nicht ausreichend planparallele Scheiben die Messung nicht beeinflussen. Da die 1D-Streuung (Reflexion) an den Glasflächen die 3D-Streuung am Schmutz bei Weitem überwiegt, wird nicht weiter untersucht, welcher Winkel mit dieser kollimierten Transmission noch eingefangen wird. Die Detektion erfolgte beim Einsatz des HeNe-Lasers durch ein Optometer, bei der Weißlicht-LED wurde ein Spektrometer verwendet, dessen

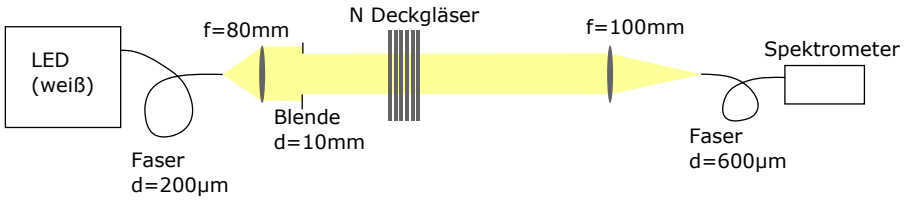

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der Transmission an vielen Schichten.

Signal zwischen 400 und 750 nm gemittelt wurde[1].
Zum Nachweis der starken Lokalisierung wird ein Stapel aus handelsüblichen Deckgläsern (Menzel-Gläser) für die Mikroskopie verwendet. Hierbei besitzen die Oberflächen keine optische Güte, wodurch ein kleiner Teil des Lichts am Glas gestreut, aus der Hauptachse ausgekoppelt wird und somit für die Messung verloren geht. Im Experiment liegen die Gläser mit einer Kante auf den zwei unten liegenden Stangen der optischen Mikrobank auf und werden durch zwei Rähmchen gehalten. Das eine Rähmchen ist fest, das andere wird mit Hilfe einer Feder gegen dieses Rähmchen gedrückt, sodass die Gläser stets auf ganzer Fläche zusammengepresst werden und so in gleicher Orientierung zur optischen Achse stehen. Nach Durchführung der Messung an einer Zahl N Deckgläsern, wird der gespannte Rahmen manuell weggezogen, ein Glas eingefügt und der Rahmen wieder losgelassen.

Für Epoxidharz

Bei der Bestimmung der Extinktion des einfallenden Strahls durch streuende Proben ist eine Herausforderung, in kleinem Winkel gestreutes Licht von ungestreuten zu differenzieren. Bei eher isotrop streuenden Proben ($g < 0.8$) ist die dadurch entstehende systematische Abweichung gering. Bei sehr stark vorwärts streuenden Proben muss besonderer Aufwand unternommen werden, um das Verhältnis aus ungestreutem Licht zu gestreutem Licht, die beide vom Detektor nicht unterschieden werden, möglichst groß zu gestalten. Da auch das zu untersuchende Matrixmaterial des optischen Phantomsystems ein sehr hohes Maß an Vorwärtsstreuung erwarten lässt, wurde ein Aufbau realisiert, der eine Winkelakzeptanz von lediglich 3 arcmin besitzt und in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Licht einer Halogenlampe wird in eine Faser mit Kerndurchmesser 600 µm eingekoppelt. Am Ende der Faser sitzt eine 20 µm Lochblende. Das dort austretende Licht wird durch eine f =140 mm-Linse kollimiert, der Strahl wird durch eine Blende lateral begrenzt, sodass er einen Durchmesser von 5 mm besitzt, wenn er die Probe durchquert. Nach einer Strecke von über 1,10 m passiert der Strahl eine große Blende (Durchmesser 14 mm), die dafür sorgt, dass die Ränder der folgenden ebenfalls achromatischen Linse mit f = 150 mm nicht durch Streulicht bescheint werden. Der konvergente Strahl wird an einem Deckglas zum Teil ausgekoppelt. Diese Auskopplung an Vorder- und Rückseite des Glases erzeugt zwei Bilder auf der Kamera, die auf einem angeschlossenen Bildschirm angezeigt werden. Das durch das Deckglas transmittierte Licht wird in der Brennebene nach Winkeln aufgelöst. Dort greift eine Faser mit Kerndurchmesser 100 µm den unge-

[1] Ursprünglich war geplant, mit dem spektralen Verlauf die Dispersion des Brechungsindex bestimmen zu können. Die Spektren waren jedoch weitestgehend flach. Eventuell kompensierten sich die Effekte der Dispersion, Absorption und Streuung an der Oberfläche.

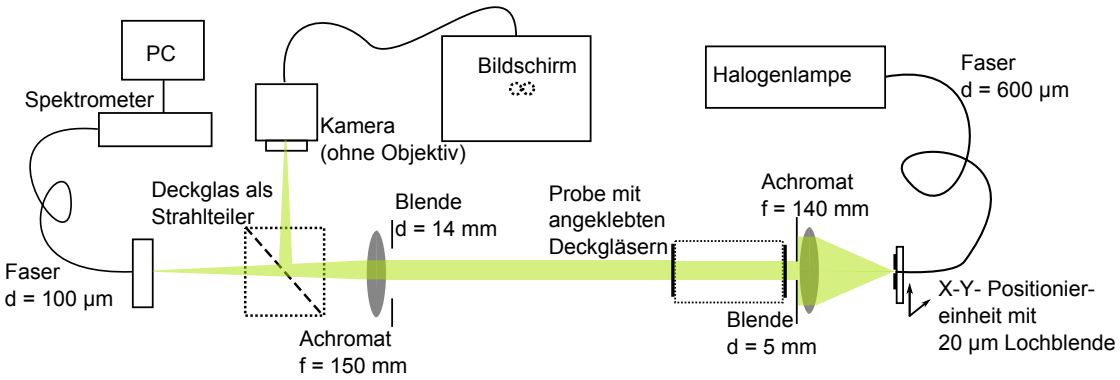

Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der kollimierten Transmission mit besonders kleinem Akzeptanzwinkel von 3 arcmin.

streuten Teil auf und führt ihn zum an den Computer angeschlossenen Spektrometer. Matlab-Simulationen ergaben für den aufgestellten Aufbau eine Akzeptanz von 3 arcmin, was etwas weniger als 1 mrad ist.
Die Kamera dient dazu, sicherzustellen, dass der ungestreute Anteil des Lichts auch auf den Mittelpunkt der Faser fokussiert wird. Da die Epoxidharzproben manuell geschliffen werden, ist keine perfekte Parallelität (im Vergleich zum Detektionswinkel) der beiden Grenzflächen möglich. In diesem Fall wirken die Proben als Keil, der den Strahl leicht verbiegt, sodass er in einem nicht verschwindenden Winkel zur optischen Hauptachse des Systems austritt. Wird dieser Strahl fokussiert, so liegt der Fokus nicht mehr auf der Detektionsfaser und die kollimierte Transmission wird als erheblich zu gering bestimmt. Um hierfür eine Kontrolle zu haben, dient die Kamera, da sich auch dort der Fokuspunkt verschiebt. Die Verbiegung durch die Probe kann kompensiert werden, indem der Strahl in entsprechendem Winkel in die Probe geleitet wird, sodass er anschließend in korrektem Winkel austritt. Dies geschieht, indem das Faserende der Beleuchtung mit einer xy-Verschiebeeinheit angepasst wird, bis auf dem Bildschirm die beiden Kreise mit der Referenz übereinstimmen.

3.2 Transmission

Um den Absorptionskoeffizient von Epoxidharz ohne Zusätze bestimmen zu können, wurde ein einfacher Aufbau entworfen, der nicht nur kollimiertes, sondern auch in gewissem Winkel vorwärts gestreutes Licht detektiert. Für diese Messung wird kollimiert in eine Probe eingestrahlt und die Helligkeit in einer unmittelbar hinter der Probe angebrachten Ulbrichtkugel detektiert. Als Proben wurden verschieden lange Zylinder mit 20 mm Durchmesser und Längen zwischen 5 mm und 75 mm verwendet, an die an beiden Enden

Deckgläser angeklebt wurden, um reproduzierbare Oberflächen zu erhalten.

3.3 Ortsaufgelöste Reflektanz

Zur Messung der ortsaufgelösten Reflektanz werden zwei Aufbauten verwendet, die sich in ihrer Skalierung unterscheiden. Der Aufbau mit dem größeren Bildfeld ist geeignet, streuende Proben zu untersuchen, die im Bereich von biologischem Gewebe sind, und ist bereits in der Literatur beschrieben [50, 52]. Für stärker streuende Proben verkleinert sich der interessante Bereich, indem die Lichtausbreitung zu beobachten ist. Zudem sollte die Größe der Einstrahlung mitskaliert werden, um die Lichtausbreitung von der Einstrahlung besser unterscheiden zu können. Eine grobe Richtlinie ist, dass die hochaufgelöste ortsaufgelöste Reflektanz für Proben mit $\mu_s' > 10\,\mathrm{mm}^{-1}$ besser geeignet ist als die Standardvariante. In Abbildung 3.3 ist das Prinzip dargestellt. Wie bei der bisherigen Messung wird Licht einer Xenonlampe durch einen einstellbaren Gittermonochromator gefiltert. Dieses Licht wird in eine Faser mit Kerndurchmesser von 1000 µm eingekoppelt. Das Ende dieser Faser wird mit einer Lochblende mit Durchmesser 50 µm begrenzt. Die Blende liegt in der Bildebene des kommerziellen Makroobjektivs mit 100 mm Brennweite (Bezeichnung: Pentax FA 100mm F2.8 Macro). Das Objektiv wird invers betrieben, sodass es die leuchtende Lochblende in die Gegenstandsebene abbildet. Der Fokuspunkt liegt auf der Oberfläche der Probe. Das Licht breitet sich in der Probe aus und ein kleiner Teil des remittierten Lichts trifft auf die achromatische Objektivlinse mit 150 mm Brennweite der Detektionsseite. In einer 1:1-Abbildung wird das Helligkeitsprofil der Oberfläche auf den Sensor der CMOS-Kamera (Andor Zyla 4.2) abgebildet. Der bisherige Programm wurde beibehalten und lediglich auf neue Hardware angepasst. Der PC nimmt vor und nach jeder Aufnahme ein Dunkelbild auf, indem er die Verschlussblende abdunkelt. Somit wird verbleibendes Hintergrundlicht und ein mittlerer Dunkelstrom eliminiert. Da die Systemfunktion (oder optische Transferfunktion) eine immer größere Rolle spielt, je kleiner die Lichtausbreitungslänge wird, wird im Folgenden ein schrittweises Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe die optimale Einstellung zügig gefunden werden kann.

1. Eine zusätzliche diffuse Beleuchtung wird eingeschaltet (beispielsweise eine Schreibtischlampe), die eine Platte aus gesandstrahltem Aluminium beleuchtet. Diese Platte wird als Probenersatz verwendet. Die Höhe der Aluminiumoberfläche wird nun so eingestellt, dass glänzende Punkte an der Oberfläche scharf auf der Kamera abgebildet werden.

2. Die Lichtwellenlänge des Monochromators wird auf $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$ eingestellt. Nun wird das Makro-Objektiv der Bleuchtung zunächst lateral so justiert, dass der Beleuchtungsfleck ungefähr in der Mitte des Bildfeldes ist.

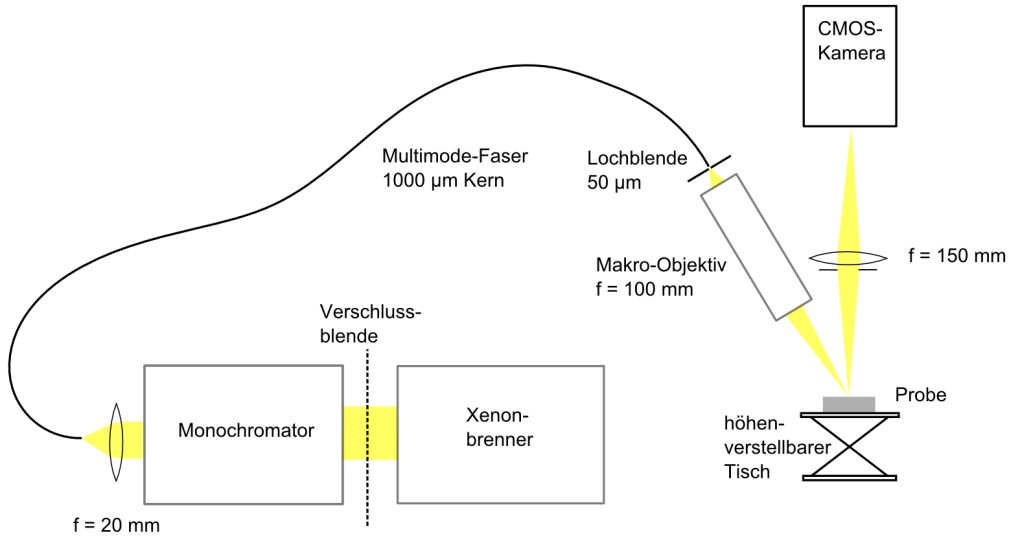

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der ortsaufgelösten Reflektanz hoch streuender Proben. Details finden sich im Text.

3. Durch Fokussierung des Objektivs wird die Größe des Beleuchtungsflecks auf der Aluminiumoberfläche minimiert. Nun sind die Fokusebene der Beleuchtung, die der Detektion und die Aluminiumplatte auf einem Niveau eingestellt.

4. Die Aluminiumplatte wird durch sehr feines Sandpapier (z. B. P2000) ersetzt, die Höhe wird neu eingestellt.

5. Nun wird die Systemfunktion bestimmt. Ein sinnvoll verwendbarer Wellenlängenbereich ist 500 nm bis 700 nm. Außerhalb davon werden die Systemfunktion aufgrund chromatischer Fehler zu groß. Im verwendeten Spektralbereich wird im Abstand von 50 nm eine normalbelichtete Messung aufgenommen und zusätzlich eine Messung, die 10-fach länger belichtet ist. Diese Messungen werden zu einer Systemfunktion mit großer Dynamik verrechnet.

6. Für die Umrechnung von Pixel in Millimeter wird ein Metalllineal als Probe verwendet, das einmal quer (x-Achse) und tief (y-Achse) gelegt wird. Die damit aufgenommenen Bilder werden später manuell ausgewertet und liefern den Maßstab.

7. Abschließend wird an einem stark streuenden Epoxidharzphantomen eine Verifizierung vorgenommen. Am besten geeignet ist hierfür das „muss18“-Phantom[2].

[2]Bezeichnung: „Epoxi131013muss18“, das Phantom stammt aus einer alten Serie, die noch mit einem anderen Harz gegossen wurde, das vom Hersteller abgekündigt wurde. Bei der im Rahmen dieser Arbeit geschehenen Auswahl des neuen Harzes konnten fast alle Eigenschaften verbessert werden (s.u.), lediglich stark streuende Phantome sind damit nicht herstellbar (Vgl. Abbildung 4.11).

Für die Bestimmung der optischen Eigenschaften aus den aufgenommenen Bildern wird zunächst die Mitte der Einstrahlung im Bild bestimmt. Dazu werden alle Pixel, die zwischen 25 und 35 % der maximalen Helligkeit ausgeleuchtet sind, durch einen Kreis angenähert. Dessen Mittelpunkt wird als Rotationszentrum angenommen. Die um etwa 30° verkippte Einstrahlung führt dazu, dass hellere Bereiche nicht mehr rotationssymmetrisch sind. Um das Rotationszentrum werden die Helligkeit aller Pixel mit ähnlichem Abstand (1 Pixelbreite) gemittelt, sodass man eine Messkurve erhält. Für diese Messkurve werden die Startwerte bestimmt, wie es im Theoriekapitel (s. Abschnitt 2.4.2) angegeben ist. Diese Startwerte dienen schließlich in einer nichtlinearen Regression zur finalen Anpassung der optischen Eigenschaften μ_s' und μ_a, wobei die selbe skalierbare Monte-Carlo-Simulation verwendet wird, aus der auch das PCA-Auswertegitter abgeleitet wurde.

3.4 Totale Reflektanz

Die Messung der totalen Reflektanz zur Bestimmung der Absorption bei bekannter Streuung wurde in der Diplomarbeit des Autors der vorliegenden Arbeit ausführlich beschrieben [81]. Dieser Aufbau und die beschriebene Auswertung wurde weiterhin unverändert verwendet, lediglich die Auswertegitter wurden für andere Brechungindizes und höhere Streukoeffizienten neu berechnet. In der Diplomarbeit wurde die Verifikation mit Intralipid vorgenommen. Dabei wurde entdeckt, dass beim Absorptionspeak von Wasser im Bereich von 1450 nm die gemessene Absorption stets zu niedrig ermittelt wird. Die damalige Vermutung, dass sich eine dünne, oberflächliche Schlierenschicht bildet, konnte inzwischen durch eine umfassende Arbeit der ILM-Arbeitsgruppe bestätigt werden [19].

3.5 Kohärente Rückwärtsstreuung

3.5.1 Aufbau

Die Bestimmung der kohärenten Rückwärtsstreuung durch Messung der winkelaufgelösten Remission ist hervorragend geeignet, um die optischen Eigenschaften stark streuender Medien zu bestimmen. Der experimentelle Aufbau wie er in Abbildung 3.4 dargestellt ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und von Annika Häffner im Rahmen ihrer Masterarbeit [61] verbessert. Es wird zunächst ein vereinfachter Aufbau gezeigt, der alle prinzipiellen Elemente enthält. Im Folgenden wird dann auf Feinheiten des Aufbaus sowie auf Schwierigkeiten bei der Justage eingegangen, die insbesondere weitere Arbeit an dem Aufbau erleichtern soll. Schließlich werden eingebaute Verbesserungen dargestellt sowie Ideen für weitere Verbesserungen gesammelt.

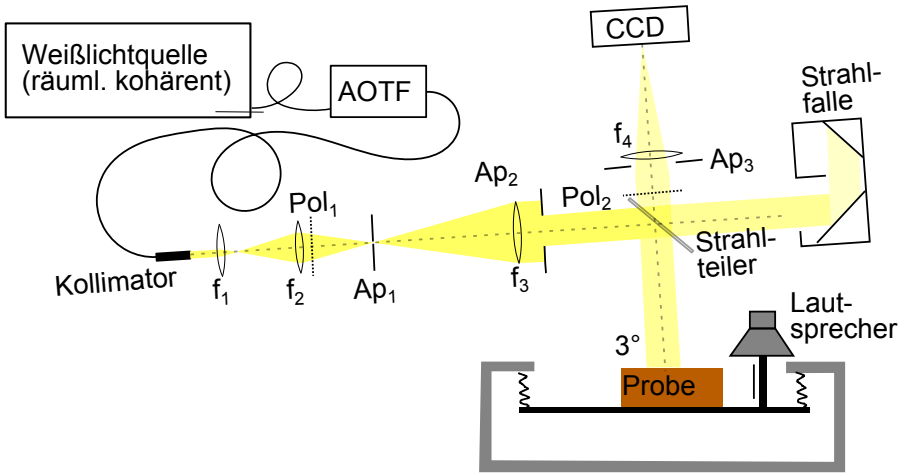

Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der winkelaufgelösten Reflektanz.

Vereinfachter Aufbau

Dem Lichtweg folgend beginnt der Aufbau mit einem Faseranschluss (zur Lichtquelle: s.u.). Es folgt ein Modenfilter, der das eingekoppelte Licht so filtert, dass es hinterher räumlich kohärent ist. Hierzu wird der kollimierte Strahl aufgeweitet ($f_1 = 20\,\mathrm{mm}$) und mit Hilfe eines achromatischen Paars wieder fokussiert (2 Linsen mit je $f_2 = 75\,\mathrm{mm}$). In deren Brennpunkt befindet sich die Öffnung einer 20 µm großen Lochblende. Dahinter zeigt der Strahl um die optische Achse herum ein schönes Airy-Profil, das mit Hilfe von $f_3 = 150\,\mathrm{mm}$ kollimiert wird und durch die Blende $\mathrm{Ap}_2 \approx 10\,\mathrm{mm}$ begrenzt wird. Der kollimierte Strahl wird von der Strahlteilerplatte auf die Probe gelenkt, wo er mit 3° Verkippung auf die Oberfläche fällt. Diese Verkippung ermöglicht, dass bei Proben mit planer Oberfläche der spekulare Reflex an der Detektionsoptik vorbeigelenkt wird. Das aus der Probe austretende Licht soll nun winkelaufgelöst detektiert werden. Dazu wird oberhalb des Strahlteilers ein Teleskop angebracht, der Kamerasensor liegt also in der Brennebene der Linse $f_4 = 500\,\mathrm{mm}$. Das (Winkel-)Bildfeld wird zudem durch die Blende Ap_3 eingestellt.

Auswahl der Lichtquelle

Die Anforderungen an die Lichtquelle ergeben sich folgendermaßen:

- **Hohe Leistung in TEM00-Mode.** Alle weiteren Moden werden unterdrückt. Entlang des Lichtweges sind hohe Verluste zu erwarten (Transmissionen: Moden-

filter: 1-10%; Strahlteiler: 25% (wegen zweifachem Durchgang), geringe numerische Apertur der Detektionsoptik von 1°), daher ermöglicht eine hohe Leistung der Lichtquelle Belichtungszeiten im 10 s-Bereich.

- **große Linienbreite** In der Realität haben feste Proben eine diskrete Realisierung von Streuerpositionen, was bei Beleuchtung mit kohärentem Licht zu einem prominenten Speckle-Muster führt. Dieses Muster kann reduziert werden durch Mittelung über verschiedene Realisierungen (Bewegung der Probe, s.u.) oder durch verschiedene Frequenzen. Zur Abschätzung des Frequenzabstandes, bei dem sich ein unabhängiges Speckle-Muster herausbildet, wird ein sehr kurzer Lichtweg von $1/\mu_\mathrm{s}'$ angenommen, obwohl die meisten Wege erheblich länger sind. Zwei Wellenlängen, die sich auf diesem Lichtweg um die Phase $\Delta\phi = 2\pi$ unterscheiden, werden als unabhängig angesehen. Bei $\mu_\mathrm{s}' = 50\,\mathrm{mm}^{-1}$ und einem Brechungsindex von $n = 1,4$ erhält man $\Delta\lambda = 10\,\mathrm{nm}$ bei einer Wellenlänge von 550 nm. Kommt die Lichtquelle in diese spektralen Breiten, findet die Mittelung über Speckles bereits statt.

- **Variation der Wellenlänge** Um spektrale Messungen durchführen zu können, ist eigentlich eine durchstimmbare Lichtquelle gewünscht.

Hohe Leistungen in einer Mode führt zwangsläufig zu einem Laser. An sich widersprechen Laser jedoch den anderen beiden Anforderungen, da Monochromasie eine der stimulierten Emission inhärente Eigenschaft ist. Eine Lösung hierfür ist die Verwendung einer Superkontinuumquelle. Im Experiment wird ein Fianium SC450-6 verwendet. In diesen Quellen werden Femtosekundenlaserpulse mit hoher Energie erzeugt, um immense elektrische und magnetische Felder hervorzurufen. Diese hohen Feldstärken verändern lokal den Brechungsindex (elektrooptischer Kerr-Effekt) der Faser, was zu anomaler Dispersion führt und letztlich das Spektrum des Pulses noch weiter vergrößert. Hinzu kommen weitere nichtlineare Effekte wie Vier-Wellen-Mischung, Raman-Streuung und Solitonstreuung, die ein geweitetes Spektrum weiter verbreitern. Die Durchstimmbarkeit des Systems wird nicht durch den Laser selbst geschaffen, sondern indem aus seinem sehr breiten Spektrum mithilfe eines verstellbaren akustooptischen Filters (AOTF, engl. acousto optic tunable filter) Spektralbereiche mit etwa 7 nm Linienbreite herausgefiltert werden.

Unterdrückung von Störungen

Auch wenn er alle relevanten Elemente enthält, ist der eben beschriebene Aufbau noch nicht geeignet, ein auswertbares Messsignal zu erzeugen. Es müssen zunächst einige Probleme behoben werden.

- **Unterdrückung von Streulicht** Die langen Belichtungszeiten bewirken auch eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Falschlicht. Das kann entweder Hintergrundlicht

sein, das von außen in die Kamera gelangt oder Streulicht, das beispielsweise an Linsenrandflächen o.ä. gestreut wird. Außerdem zählt hierzu auch eine unpräzise Justage, die das remittierte Licht nicht mehr rotationssymmetrisch zur optischen Hauptachse sein lässt. Hintergrundlicht wird durch eine zweistufige Abschirmung des Aufbaus nach außen kompensiert: Die optischen Pfade werden direkt mit schwarzem Tonkarton eingefasst, der verhindert, dass Streulicht von außen eindringt. Um die Dämpfung weiter zu erhöhen, ist der ganze Versuchsaufbau zusätzlich in einer geschlossenen Kiste mit Türe untergebracht, deren Flächen ebenfalls mit schwarzem Tonkarton überzogen sind[3]. Das restliche Hintergrundsignal ist primär durch das Dunkelrauschen der Kamera bestimmt und ist daher reproduzierbar, kann also vom Messbild abgezogen werden.

- **Unterdrückung von Speckles** Der Unterdrückung von Speckles kommt bei der Messung eines kohärenten Effekts eine besondere Aufgabe zu, da eine Abwesenheit der Kompensation bereits bei kurzen Integrationszeiten zu einer Überblichtung einzelner Pixel führt. Wie oben bereits gezeigt, schafft die Lichtquelle durch ihre spektrale Breite eine erste Mittelung über Speckles. Um das verbleibende Specklemuster weiter zu verringern, ist das Rotieren der Probe ein gängiges Verfahren [59, 152, 153]. Mit der Probe rotieren auch die Speckles und man erhält eine rotationssymmetrische Verteilung. Da in dieser Arbeit jedoch insbesondere anisotrope Medien untersucht werden, ist das Rotieren keine Option, da nicht nur Speckles, sondern auch die Anisotropie verschwinden würde. Ein reines laterales Verschieben mit kleinem Hub führt hingegen nur zu einer geringen Änderung des Specklemusters, da die Pfade, die immer noch im Beleuchtungsbereich verbleiben, unverändert beitragen. Als Lösung wurde eine geringe ($\ll 1°$), variierende Verkippung in beiden Achsen erdacht. Bei der Verkippung geschehen zwei Dinge: Zum einen wird die Distanz zwischen Anfangs- und Endpunkt eines Pfades gestaucht, da die Messung nur ihre Projektion sieht. Dieses „Stauchen“ erfolgt mit der Kosinusfunktion am Arbeitspunkt, der in der einen Achse 3°, in der anderen 0° beträgt. Zum anderen führt die Verkippung zu einer Änderung des ersten und letzten Streuwinkels. Diese Änderung führt zu einer Veränderung der Gewichtung der einzelnen Wege, sodass es sich hierbei um eine andere Realisierung handelt, die ein neues Specklemuster mitbringt. Die unkontrollierte Verkippung wird im Experiment erreicht, indem eine Lautsprechermembran asymmetrisch und fest an den Probentisch befestigt wird. Der Probentisch hängt wiederum mit 4 Federn von jeweils etwa 4 cm Länge an einer Aufhängung. Das Treiben des Lautsprechers versetzt den Probentisch samt Probe in Schwingung. Um verschiedene Schwingungen anzuregen, wird der Lautsprecher

[3] Es handelt sich um Dekorationsplatten „Kapa-graph“ der Firma Karthäuser Breuer.

mithilfe eines Frequenzgenerators von 20 bis 100 Hz innerhalb einer Sekunde durchmoduliert und wiederholt diesen Durchlauf einmal pro Sekunde.

- **Unterdrückung des falschen Pfades** Da die Strahlteilerplatte bei der Beleuchtung in Reflexion, bei der Detektion in Transmission arbeitet, erhält man den größtmöglichen Nutzungsgrad $T \cdot R$ bei einem Transmissionsgrad von $T = 50\,\%$ und $R = T$. Da der Aufbau einem Michelson-Interferometer gleicht, ist es notwendig, den nicht genutzten Arm zu unterdrücken. Dies geschieht durch eine selbst hergestellte Strahlfalle, die im Wesentlichen aus dem Gehäuse (schwarze Tonkarton-Platten) und zwei schwarz angemalten Spiegeln besteht. Licht, dass auf den ersten Spiegel fällt, wird im Wesentlichen absorbiert, zum kleineren Teil reflektiert auf den zweiten Spiegel, bei dem dasselbe geschieht. Dann trifft es auf die schwarze, diffuse Wand und muss wieder an beiden Spiegeln reflektiert werden, um die Falle wieder zu verlassen. Durch die großen Spiegel hat diese Strahlfalle eine Rückstreuunterdrückung von $> 99{,}9\,\%$ für Winkel von $< 5°$. Die Hauptursache für die Rückstreuung sind Staub auf dem ersten Spiegel sowie die raue Oberfläche durch das Bemalen mit schwarzem Edding.

- **Polarisation** Auch wenn Haeffner zeigen konnte, dass die Verwendung von parallelen Polarisatoren (Pol_1 und Pol_2) eine Erhöhung des Verstärkungsfaktors bewirkt [61], werden diese in der vorliegenden Arbeit im Allgemeinen weggelassen, da sie in der Lichtausbreitungsberechnung nicht berücksichtigt werden. Ausnahmen hierfür bilden die Messungen der anisotropen Lichtausbreitung an Holz. Hier verbesserte sich der Kontrast erheblich, was für die Sichtbarkeit der anisotropen Strukturen hilfreich war.

Justage

Die Justage des Aufbaus ist kritisch, da eine unsaubere Justage nicht nur die erreichbare Winkelauflösung reduziert, sondern häufig auch eine assymetrische Detektionsempfindlichkeit abhängig vom Winkel sowie Streulicht im Aufbau hervorruft. Allgemein gilt, dass der Lichtstrahl an jedem Punkt symmetrisch zur optischen Achse des Aufbaus läuft (kein Hin- und Herwerfen durch Linsen). Damit ist nur eine Justage entlang des Lichtwegs gangbar.

- **Einstellung des Modenfilters** Das Ziel ist, den Modenfilter auf maximale Leistung hinter der Lochblende Ap_1 zu optimieren. Die vorliegenden Brennweiten der Linsen sorgen dann für eine angepasste numerische Apertur dahinter. Die Leistung wird genau dann maximal, wenn der Fokus herausgeschnitten wird. Durch die geringe Öffnung der Lochblende ist die Einstellung sehr fein zu treffen, da Lochblende

und der Fokus ähnliche Größen besitzen. Die Einstellung ist etwas schwierig, da die Zahl der Freiheitsgrade durch die vielen beteiligten Linsen sowie die Ausrichtung des Faserkollimators recht hoch ist (s. Verbesserungen).

- **Einstellung der Kollimationslinse** Hat man den Modenfilter optimal eingestellt, ist die Einstellung der Kollimationslinse f_3 vergleichsweise einfach. Die Blende Ap_2 wird auf etwa 5 mm eingestellt. Zudem wird ein Spiegel an die Position der Probe gebracht, der den Strahl aus dem Aufbau heraus an die am weitesten entfernte Wand des Labors wirft (Sicherheitsregeln beachten, da sich hierbei der Laserbereich vergrößert). Weitet sich der Strahldurchmesser um ≤ 1 mm, so lässt sich bei 5 m Lichtweg abschätzen, dass die einseitige Strahldivergenz $\leq 100\,\mu$rad beträgt. Wichtig ist, dass der Strahl sich gleichmäßig weitet, da ansonsten die Aufweitung nicht durch die minimale Strahldivergenz, sondern durch einen Defokus hervorgerufen wird.

- **Einstellung der optischen Arme/Strahlteilers** Hier gibt es Verbesserungsbedarf. Da die optischen Arme (von der Faser kommend und zur Kamera gehend) mechanisch unabhängig sind, ist die Justage etwas schwierig. Hinzu kommen 5 Freiheitsgrade am Strahlteiler, der in zwei Achsen verkippt sowie in allen 3 Richtungen verschoben werden kann. Eine Einstellhilfe ist hierbei, anstatt der Probe einen Spiegel anzubringen, der ebenfalls um 3° verkippt ist, um den einfallenden Strahl in Richtung Kamera zurückzuwerfen. Den Spiegel kann man einstellen, indem man eine Justierhilfe hinter die Blende Ap_2 einbringt, die eine Blende mit 1 mm Durchmesser besitzt. Der Spiegel ist genau dann zu einer Strahlteilerposition passend, wenn der Rückreflex auch durch die Blendenöffnung fällt, unabhängig von der Position der Justierhilfe entlang der optischen Achse.

- **Einstellung der Kamera** Die Überprüfung des sauber eingestellten Lichtwegs erfolgt häufig mit der Kamera, diese muss lediglich im richtigen Abstand von der Fourierlinse f_4 angebracht werden, was durch Ausprobieren einfach geht (1 Freiheitsgrad).

- **Einstellung der Wellenlänge** Eine von Haeffner umgesetzte Verbesserung war die Erweiterung auf verschiedene Wellenlängen. Hierfür müssen alle Linsen achromatische Eigenschaften aufweisen. Die Grenzen werden dort erreicht, wo der chromatische Defokus der Linse des Modenfilters zu weit von der Lochblende erreicht wird. Dadurch reduziert sich die Leistung und die Belichtungszeiten werden zu lange. Jede Einstellung erfolgt nach einem Kompromiss, sodass weiterhin auf eine Zentralwellenlänge optimiert wurde.

Verbesserungen

Da der Aufbau zunächst mit im Labor vorhandenen Teilen realisiert wurde, lässt er sich noch in vielen Punkten verbessern. Die erste große Verbesserung, die Erweiterung auf einen Wellenlängenbereich, wurde von Haeffner im Rahmen ihrer Masterarbeit eingearbeitet [61]. Ursprünglich wurden plankonvexe, asphärische Linsen eingesetzt. Durch Verwendung achromatischer Linsen kann nun in einem Wellenlängenbereich von 490 nm bis 615 nm gemessen werden, ohne jeweils neu justieren zu müssen. Eine weitere Verbesserungsmöglichkeit ist die Verwendung einer Single-Mode-Faser als räumlichen Filter: Bei der Realisierung des Aufbaus war zunächst angedacht, dass zwischen verschiedenen Lichtquellen unterschiedlicher Qualität gewechselt werden kann. Dies begründet den Modenfilter hinter der Einkopplung. Der anfangs verwendete Helium-Neon-Laser mit einer Linienbreite von etwa 30 MHz sollte zu Justagezwecken verfügbar bleiben, Messungen sollten mit der Weißlichtquelle Fianium durchgeführt werden. Es wird empfohlen, letztere Quelle fest zu installieren, den Faserkollimator zu entfernen und den Kern der Faser als Modenfilter zu verwenden. Vermutlich wird die verfügbare Leistung an der Probe durch diese Maßnahme um Faktor 10-100 ansteigen, was kürzere Belichtungszeiten ermöglicht oder einen größeren Wellenlängenbereich mit vernünftigen Messzeiten zugänglich macht.

3.5.2 Auswertung

Gerade für schwach streuende Medien ist es praktisch nicht möglich, Streuung und Absorption zu bestimmen und dabei die Phasenfunktion vorzugeben. Mehrfach wurde bereits darauf hingewiesen, dass dies gerade in der SFD (und die CBS benutzt dieselbe Lösung) zu großen Fehlern führen kann. Gibt man einen Phasenfunktionsparameter beim Fit vor, wächst dabei jedoch auch die Dimension des Lösungsraums, sodass es häufig mehrere „brauchbare“ Lösungen gibt. Das Erkennen dieser Lösungen ist nur durch einen Fit äußerst schwer, das sie - zusammen mit dem Messrauschen - praktisch immer auch zu lokalen Minima führen, aus denen der Fitalgorithmus nicht mehr herausfindet. Somit muss zunächst das Problem mit Brute Force gelöst werden. Eine elegante Implementierung dieses Verfahrens ist durch die Hauptkomponentenanalyse gegeben (s. 2.4).

3.6 Goniometer

Die in dieser Arbeit präsentierten Experimente zur Messung der Phasenfunktion wurden primär von Steffen Nothelfer durchgeführt.
Zur Bestimmung der Phasenfunktion von Streuern kann ein Goniometer verwendet werden, das die Lichtintensität in Abhängigkeit eines Winkels misst. Beide Streuer im optischen Phantomsystem wurden mit einer von Nothelfer verbesserten Version [111] des

von Foschum und Kienle [53] beschriebenen optimierten Goniometers zwischen 10° und 170° vermessen. Die Verbesserung liegt in der Tatsache, dass bei einer Messung der spektrale Bereich von 400 nm bis 900 nm untersucht werden kann. Zur Verifikation wurden Messungen an Polystyrenkügelchen mit Mie-Berechnungen verglichen, wobei eine hohe Übereinstimmung gefunden werden konnte [111]. Durch die zufällige Orientierung der Streuer und die unpolarisierte Einstrahlung hängt die Phasenfunktion lediglich vom Streuwinkel ab. Zur Berechnung der Legendremomente g_i muss die Phasenfunktion im vollen Winkelbereich gegeben sein. Dazu werden die ersten 10° der Phasenfunktion, die nicht gemessen werden, mit einer Reynolds-McCormick-Phasenfunktion und die letzten 10° mit einem Parabelmodell extrapoliert. Mit den Legendremomenten lassen sich dann Phasenfunktionsparameter wie die Anisotropie g, γ oder die Bodenschatz-Zahl σ direkt ausrechnen.

3.7 Brechungsindex mit Prisma

Die Messung des Brechungsindex kann bei Flüssigkeiten bei einer Wellenlänge mit einem Refraktometer bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde dafür das Abbé Refraktometer, Modell A (Zeiss, Oberkochen) verwendet. Für die Bestimmung der Dispersion des Brechungsindex auch bei festen Proben wird der Ablenkungswinkel gemessen, den der transmittierte Strahls durch ein Primsa mit gleichseitiger Grundfläche zeigt. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 3.5 gegeben. Aus dem Licht einer Weißlichtquelle (SuperK Blue, NKT Photonics, Birkerod, Dänemark) wird mit einem akusto-optischen Filter (AOTF-PCAOM Vis, Crystal Technology, Palo Alto, Kalifornien) ein schmalbandiger Teil mit einer Halbwertsbreite von $\approx 5\,\text{nm}$ im Bereich $\lambda = 420\,\text{nm}$ bis $700\,\text{nm}$ ausgewählt, der in eine Einmodenfaser eingekoppelt wird. Das aus der Faser austretende Licht wird in einem Strahl mit einem Durchmesser von 2 mm kollimiert und schneidet ohne Probe die Maßbänder I und II, die gegenseitig parallel und senkrecht zur Grundfläche des Prismendreicks ausgerichtet sind. Der Abstand der Maßbänder beträgt 80 cm. Der Schnittpunkt des Lichtstrahls mit und ohne Probe wird zur Reduktion des systematischen Fehlers an jeder Ecke gemessen, was für jede gewünschten Wellenlängen sukzessiv wiederholt wird. Der Brechungsindex n lässt sich dann aus dem einfallenden Winkel θ, dem ausfallenden Winkel β (beide zur Flächennormalen) und dem Winkel δ der Spitze des Primendreiecks berechnen. Hierzu benötigt man das Snellius'schen Brechungsgesetz an beiden Grenzflächen

$$\sin\theta = n\sin\theta' \text{ und } \sin\beta = n\sin\beta'. \tag{3.1}$$

Die Winkel θ' und β' beschreiben die Winkel im Prisma des Strahls zum Lot. Zur

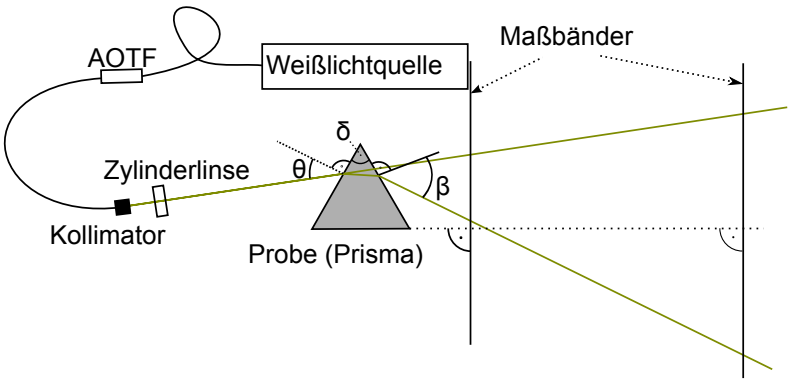

Abbildung 3.5: Zur Bestimmung des Brechungsindex wird der Ablenkungswinkel durch ein Prisma gemessen. Der Winkel β wird durch die Schnittpunkte des geraden und abgelenkten Strahls mit beiden Maßstäben bestimmt.

Verknüfung der Winkel wird die Winkelsumme aus dem Winkel bei δ und dem Strahl gebildet. Man erhält nach Vereinfachen

$$\delta = \theta' + \beta'. \tag{3.2}$$

Somit gilt auch

$$\sin\delta = \sin(\theta' + \beta'), \tag{3.3}$$

was sich nach Anwendung des Additionstheorems für $\sin(x+y)$ wie folgt schreiben lässt

$$\sin\delta = \sin\theta' \cos\beta' - \cos\theta' \sin\beta'. \tag{3.4}$$

Setzt man nun Gl. (3.1) ein, so erhält man nach Auflösen nach n

$$n = \sqrt{\sin^2\theta + \left(\frac{\cos\delta \sin\theta + \sin\beta}{\sin\delta}\right)^2}. \tag{3.5}$$

Diese Gleichung kann mithilfe der trigonometrischen Formeln hergeleitet werden. Flüssige Proben können in einer selbst gebauten Küvette (3 Deckgläser an die Seiten eines flachen Epoxidharzdreiecks geklebt) vermessen werden, wobei ausgenutzt wird, dass beim Durchgang durch die parallele Glasschicht nur eine Versetzung des Strahls, jedoch keine Ablenkung, stattfindet.

3.8 Fluoreszenz

Fluoreszenzmessungen wurden an einem kommerziellen Spektralphotometer (Cary Eclipse, Varian Deutschland GmbH) durchgeführt. Für die Messungen an Epoxidharz wird ein Prisma mit einer quadratischen Grundfläche mit Kantenlänge 10 mm hergestellt, das in den Strahl gestellt wird. Die Messungen können in Abwesenheit einer quantitativen Theorie für die Messanordnung sowie keine kalibrierten Lichtquellen und -detektoren lediglich als Indikator dienen. Wünschenswert wäre ein quantitatives Maß in Form einer spektralen Fluoreszenz-Quanteneffizienzdichte. Dessen Integral, die FluoreszenzQuanteneffizienz, ist für viele Fluorophore bekannt und beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein absorbiertes Photon einer Wellenlängen λ_{in} zur Emission eines Fluoreszenz-Photon führt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Phantome

Der größte Teil der im Folgenden dargestellten Ergebnisse ist bereits in der Peer-Review-Fachzeitschrift „Journal of Biomedical Optics“ im November 2015 erschienen [83] (Abdruck mit freundlicher Genehmigung der SPIE - International Society for Optics and Photonics). Zudem wurden zentrale Ergebnisse hiervon in einem Vortrag auf der European Conference of Biomedical Optics 2015 präsentiert, wo ebenfalls ein Proceeding veröffentlicht wurde [82].
In der Entwicklung der biomedizinischen Bildgebung und der diffus-optischen Spektroskopie ist ein Testmedium zur Verifikation von Messmethoden unverzichtbar. Speziell in der biomedizinischen Optik soll mit diesem Testmedium häufig ein menschliches Gewebe optisch imitiert werden. Im Folgenden wird mit dem Begriff „Phantom“ ein Medium bezeichnet, dessen optische Eigenschaften in einem gewissen Rahmen eingestellt und somit kontrolliert werden können. Es existieren äußerst verschiedene Phantommodelle. Mit der Ausnahme von Paraffinwachs [136] haben die meisten eine Sache gemeinsam: Streuer und Absorber werden zu einer fast transparenten Matrix hinzugegeben. Eigenschaften wie die Haltbarkeit, Stabilität, Elastizität und Härte werden durch die Wahl des Matrixmediums definiert. Die Kosten sowie der Aufwand zur Bearbeitung und letztlich auch der Brechungsindex sind häufig ebenfalls damit vorgegeben.
In der biomedizinischen Optik sind sicherlich Intralipid und seine Verwandten die am meisten genutzten Phantommaterialien [16,42,63,102,123]. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Ausbildung einer stark streuenden Oberflächenschicht die Homogenität des Phantoms zunichte macht [19,51]. Trotz seiner Wichtigkeit und der einfachen Verwendung ist Intralipid als Flüssigkeit nicht für alle Anwendungen geeignet. Zudem ist es nicht haltbar und nicht transportabel. Ein weiteres Phantomsystem wird durch in Wasser gelöste Agarose beschrieben. Es wird verwendet, um auf Wasser basierende Phantome mechanisch zu stabilisieren und ist einfach in der Handhabung [34,147]. Auf Polyvinylalkohol-Gel [65,74] oder Silikon [10,13,18,35,39,99] basierende Phantome ermöglichen neben den optischen Eigenschaften auch mechanische Eigenschaften an die von humanem Gewebe anzugleichen. Sie sind als solche für Hybrid-Methoden, wie optomechanische Untersuchungen, geeignet. Phantome, die mit Matrixmaterialien wie Epoxid-, Polyester- oder

Polyurethanharzen hergestellt werden, bestehen aus zwei Komponenten, die zu einem festen und bearbeitbaren Körper aushärten [27, 33, 48, 49, 64, 105, 114, 139]. Silikon- und Polymerphantome sind dauerhaft und ermöglichen komplexe Formen und optische Inhomogenitäten [73] durch das schrittweise Gießen verschiedener Anmischungen in Formen. Der Review-Artikel von Pogue und Patterson [115] betont die Wichtigkeit sogenannter Hybrid-Phantome: Ein Beispiel hierfür wurde von Cooper *et al.* hergestellt: Sie bauten Kupferdrähte in ein optisches Phantom ein, um eine bestimmte elektrische Leitfähigkeit zu erreichen. Auf diese Weise konnten sie an dem Phantom Nahinfrarot-Bildgebung durchführen und zur gleichen Zeit ein Elektroenzephalogramm (EEG) schreiben [33].
Sukovski *et al.* bestimmten die Dispersionsrelation des Brechungsindex ihrer Polyesterphantome [139] und Moffitt *et al.* untersuchten Phantome mit besonders schmalbandigen Absorbern [105]. Für die optische Kurzkohärenztomographie (OCT) wichtige optische Eigenschaften der Phantome umfassen den Abschwächungskoeffizienten μ_t sowie die zurückgestreute Intensität, die sich im Wesentlichen aus der Phasenfunktion der Streuer in Rückwärtsrichtung und der numerischen Apertur des abbildenden Systems ergibt [89]. Hier ist jedoch zu bemerken, dass diese Streuphasenfunktion nicht ausreichend Beachtung findet. Um Lichtausbreitung durch Vielfachstreuung zu beschreiben, kann der Einfluss häufig in niedriger Ordnung durch den Anisotropiefaktor g oder den Phasenfunktionsparameter γ dargestellt werden. Speziell der letztere hat in jüngster Zeit viel Aufmerksamkeit erhalten [28, 71], da er es ermöglicht, *in vivo* strukturelle Information über die Streuer aus makroskopischen Vielfachstreuexperimenten zu erlangen [22].
Die oben dargestellten Untersuchungen zielen alle darauf ab, spezielle Eigenschaften der Phantome zu untersuchen und zu charakterisieren. Das Ziel in dieser Arbeit ist eine detaillierte Analyse all dieser Eigenschaften für ein ausgewähltes, auf Epoxidharz basierendes Phantomsystem. Im Folgenden ist zunächst eine detaillierte Herstellungsanleitung dieser Phantome beschrieben. Darauf folgt eine Untersuchung des Matrixmaterials selbst, wobei die Schwerpunkte auf dem intrinsischen Absorptionskoeffizient, dem intrinsischen Streukoeffizient sowie dem spektralen Verlauf des Brechungsindex liegen. Nach Darlegung der Eigenschaften des Matrixsystems folgen die Additive. Dazu werden die Ergebnisse von zwei verschiedenartigen Streuern präsentiert, nämlich Titandioxidpartikel sowie im Vergleich zur Wellenlänge große Aluminiumoxidpartikel. Abschließend werden Absorptionsspektren verschiedener mineralischer Absorber aufgelistet, die zur Anmischung eines Phantoms verwendet werden können.

4.1.1 Design

Bei Untersuchungen, welcher aushärtende Kunststoff am besten für die Herstellung optischer Phantome geeignet ist, fiel aufgrund der im Folgenden vorgestellten Eigenschaften die Entscheidung auf das Epoxidsystem aus Harz „Epoxid Gießharz 72“ und Härter „Epohard 72“, die beide von SuK Hock GmbH (Regen, Deutschland) hergestellt werden[1]. Die Titandioxid-Dispersion „LARIT reinweiss“ wird von Lange und Ritter GmbH (Gerlingen) vertrieben, die Aluminiumoxidstreuer „CT530SG“ werden von Almatix (Frankfurt) hergestellt und wurden für die vorliegende Untersuchung von Bassermann minerals GmbH und Co. KG (Mannheim) bezogen. Alle anderen verwendeten Pigmente können bei der Farbmühle Kremer (Aichstetten) bezogen werden.

Im Folgenden wird die Herstellung der Phantome detailliert beschrieben, was in Abbildung 4.1 zusammengefasst dargestellt ist. Dabei sollen ein Streuer- und ein Absorberpigment hinzugefügt werden. Der hauptsächlich verwendete Streuer zum Einstellung des reduzierten Streukoeffizienten μ_s' ist die Titandioxid-Dispersion, die im Folgenden als weiße Paste mit Pigmenten (WPP) bezeichnet wird. Für den Streuer wird in diesem Teil sein Streuspektrum $\mu_{\mathrm{s,\,WPP}}'$ vorausgesetzt. Die Ergebnisse für dessen Bestimmung sind in Abschnitt 4.1.6 dargestellt. Die Europäische Komission hat 2019 Titandioxidpulver als „Stoff mit Verdacht auf krebserzeugende Wirkung beim Einatmen“ eingestuft [46]. Diese Einstufung trifft nicht auf die Farbpaste zu, da das Pulver hier in einen Träger eingerührt ist. Für den hinzuzufügenden Absorber (ABS) ist ein Absorptionsspektrum im Epoxidharz $\mu_\mathrm{a,ABS}$ bekannt. Eine Vielzahl an Absorbern sind in Abschnitt 4.1.7 vorgestellt. Bei Zugabe eines weiteren Streuers oder mehrerer Absorber ist das Verfahren analog zu dem hier vorgestellten, lediglich die Berechnung der Konzentrationen muss unter Umständen den individuellen Bedürfnissen angepasst werden. Die vorgestellten Konzentration sind alle in Gewichtsanteilen angegeben, um genaue Einwaagen zu ermöglichen. Dies ist eine für kleine Anteile von Additiven eine gute Näherung.

Zunächst werden die anvisierten optischen Eigenschaften $\hat{\mu}_\mathrm{s}'$ und $\hat{\mu}_\mathrm{a}$ bei einer Wellenlänge $\hat{\lambda}$ ausgewählt. Häufig soll der Absorber einen ganzen Bereich des Spektrums imitieren, dies ist jedoch ein individuell zu gewichtendes Problem. Daher ist hier der vereinfachte Fall dargestellt. Die Konzentrationen c_WPP und c_ABS der additiven Streuer und Absorber berechnen sich in linearer Näherung abhängig von den gewünschten optischen Eigenschaften

$$c_\mathrm{WPP} = \frac{\hat{\mu}_\mathrm{s}'(\lambda)}{\mu_\mathrm{s,WPP}'(\lambda)} \text{ und } c_\mathrm{ABS} = \frac{\hat{\mu}_\mathrm{a}(\lambda)}{\mu_\mathrm{a,ABS}(\lambda)}, \tag{4.1}$$

[1] Zum Zeitpunkt der Untersuchung wurde das System unter der Bezeichnung „Crystal Resin Giessharz glasklar“ und „Epohard klar“ verkauft.

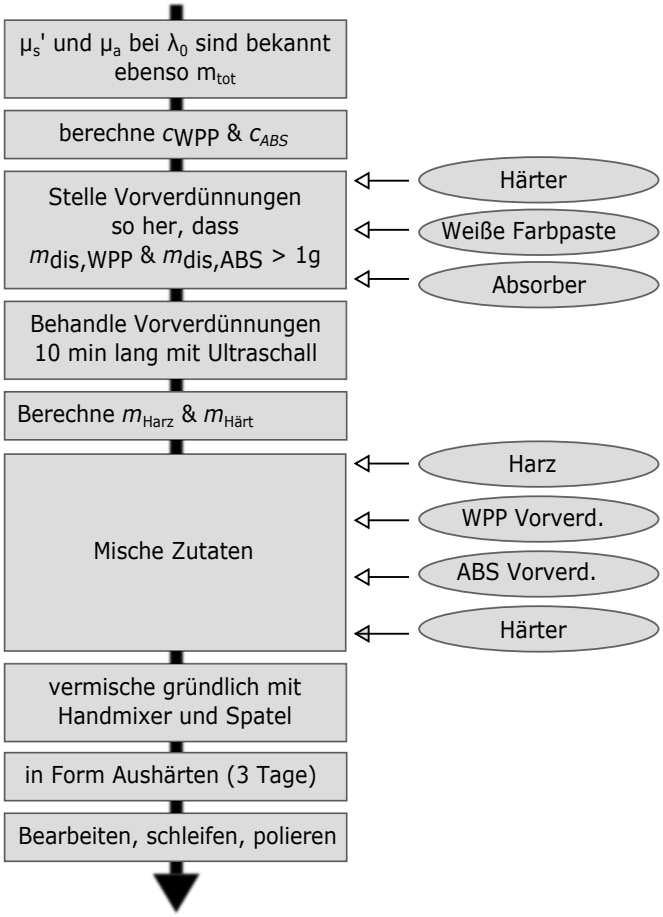

Abbildung 4.1: Flussdiagramm zur Herstellung eines optischen Phantoms. WPP steht für weiße Paste mit Pigmenten und bezeichnet die Titandioxid-Dispersion. Modifiziert nach Krauter *et al.* [83] mit freundlicher Genehmigung der International Society for Optics and Photonics (SPIE).

wobei $\mu'_{\mathrm{s,WPP}}(\lambda)$ und $\mu_{\mathrm{a,ABS}}(\lambda)$ den reduzierten Streukoeffizienten und den Absorptionskoeffizienten der additiven Streuer bzw. Absorber bezeichnen. Wenn die Lichtausbreitung in biologischem Gewebe im nahinfraroten Bereich imitiert werden soll ($\mu'_{\mathrm{s}} \approx 1\,\mathrm{mm}^{-1}, \mu_{\mathrm{a}} \approx 0{,}01\,\mathrm{mm}^{-1}$), ist die Menge der Additive typischerweise in der Größenordnung einiger 100 mg. Einzelne Tropfen der zähflüssigen weißen Farbpaste wiegen circa 30 mg, sodass es kaum möglich erscheint, die anvisierte Menge genau einzuwiegen. Dieses Problem kann durch die Herstellung einer Vorverdünnung gelöst werden. Dispergiert man die Additive für die Vorverdünnung in Härter, verbessert sich wegen dessen geringer Viskosität auch die 10-minütige Anwendung von Ultraschall, um die Partikel besser zu dispergieren und neue Agglomerationen zu verhindern. Bei Verwendung des Harzes für die Vorverdünnung konnte auch bei längerer Beschallung nicht die selbe Qualität der Dispersion erreicht werden. Die zuzugebenden Massen der Zutaten berechnen sich wie folgt:

$$m_{\mathrm{dis,WPP}} = m_{\mathrm{tot}} \frac{c_{\mathrm{WPP}}}{c_{\mathrm{dis,WPP}}}, \tag{4.2}$$

$$m_{\mathrm{dis,ABS}} = m_{\mathrm{tot}} t \frac{c_{\mathrm{ABS}}}{c_{\mathrm{dis,ABS}}}, \tag{4.3}$$

$$m_{\mathrm{Harz}} = m_{\mathrm{tot}} f_{\mathrm{Harz}}, \tag{4.4}$$

$$m_{\mathrm{Härt}} = m_{\mathrm{tot}} f_{\mathrm{Härt}} - (1 - c_{\mathrm{dis,WPP}})\, m_{\mathrm{dis,WPP}} - (1 - c_{\mathrm{dis,ABS}})\, m_{\mathrm{dis,ABS}}. \tag{4.5}$$

In diesen Gleichungen stellt m_{tot} die Gesamtmasse an Material dar. Das tiefgestellte „dis“ bezieht sich auf die jeweiligen Vorverdünnungen. Beim vorliegenden Epoxidharzsystem beträgt der Anteil an Harz $f_{\mathrm{Harz}} = 10/13$ und Härter $f_{\mathrm{Härt}} = 3/13$. Die Masse an einzuwiegendem Härter wird dabei korrigiert um die Masse, die bereits durch die Vorverdünnungen eingebracht wird. Bei einem reduzierten Streukoeffizient von $\mu'_{\mathrm{s}} = 1\,\mathrm{mm}^{-1}$ ist eine Gesamtmasse von $m_{\mathrm{tot}} = 400\,\mathrm{g}$ ausreichend, um einen Zylinder zu gießen, der ausreichend groß ist, um die Einflüsse der Form bei Messungen im inneren Bereich des Phantoms zu vernachlässigen. Diese Aussage gilt auch für die tiefer gehenden zeitaufgelösten Messungen für Zeiten bis ≈3 ns.
Nachdem die Vorberechnungen abgeschlossen sind, beginnt die Vermischung der Bestandteile. Ein Tupperware-Gefäß dient als Rührschale, da dieses vollständig rund ist und so keine Kanten auftreten, in denen sich Anhäufungen von Additiven sammeln könnten. Zunächst füllt man m_{Harz} Harz ein. In diese fügt man $m_{\mathrm{dis,WPP}}$ der Vorverdünnung der WPP ein. Um eine höhere Präzision zu erreichen, werden pharmazeutische Waagen mit Genauigkeiten $< 0{,}1$ mg verwendet, um die verbleibende Masse der Vorverdünnung zu wiegen, nachdem der Teil für das zu erstellende Phantom entnommen wurde. Das gleiche Vorgehen wird mit der Vorverdünnung des Absorbers wiederholt. Am Ende wird $m_{\mathrm{Härt}}$

Härter hinzugefügt. Vor allem der letzte Schritt sollte aufgrund der Sicherheitshinweise unterm Abzug stattfinden.
Die Homogenisierung der Bestandteile ist der wichtigste Schritt beim Mischen. Dazu wird ein handelsübliches Handrührgerät (MFQ3530, Bosch) für mindestens 10 min verwendet, auch wenn das Auge schon deutlich früher keine Inhomogenitäten mehr erkennen kann. Verwendet man ein kleineres Gefäß, sind die Stellen, die der Rührer nicht erreichen kann, zwischendurch regelmäßig mit einem Spatel unterzumischen. Im Anschluss wird die Mischung in die Form zum Aushärten gegossen. Zu diesem Zeitpunkt sollten das noch flüssige Phantom für das Auge vollständig homogen erscheinen. Das Aushärten findet im Abzug statt.
Nach drei Tagen ist das Phantom fest, hat jedoch seine Endfestigkeit noch nicht erreicht. Es wird aus der Form entfernt. Ein Zylinder mit Radius und Höhe von jeweils 5 cm kann häufig als optisch semiinfinit betrachtet werden. Um diesen zu erhalten, werden von der Rohform unten und oben sowie am Rand einige mm abgedreht, um eventuell abgesunkene Partikel zu entfernen und die geometrische Form präziser zu definieren. Die Oberflächenqualität wird dann mit Schleifpapier der ISO-Grade P180, P400, P600, P1200 und P2500 verbessert. Falls eine besonders feine Oberfläche benötigt wird, kann auch P4000 angewandt werden, um eine glänzende Oberfläche zu erhalten. Es ist jedoch aufgrund der sehr harten Streupartikel und sehr weichen Epoxidharzmatrix kaum möglich, diese kratzerfrei zu polieren. Zum Abschluss wird das Phantom eindeutig beschriftet.
Das beschriebene Epoxidharz besitzt robuste mechanische Eigenschaften. Es ist schlagfest und erreicht eine Mohs-Härte von 3. Die niedrige Viskosität des Härters ermöglicht eine gute Dispergierung der Partikel mithilfe von Ultraschall und Verrühren. Harz und Härter sind lösemittelfrei. Die lange Aushärtezeit von drei Tagen wurde bewusst so ausgewählt, da sie einige Vorteile bietet. Beim Rühren eingebrachte Luftbläschen haben genug Zeit, an die Oberfläche aufzusteigen und dort zu platzen, ohne dass Unterdruck appliziert werden muss, um die Bläschen zu vergrößern. Des Weiteren wird die Reaktionswärme über einen langen Zeitraum verteilt abgegeben, sodass auch große Volumina möglich sind, ohne dass eine Kühlung notwendig wird. Auf der Gegenseite steht das Absinken von großen Absorbern, die mehr Zeit für diesen Vorgang zur Verfügung haben, bis das Phantom fest wird. Ebenso konnte eine Agglomeration der Pigmente beobachtet werden, wenn die Beigabe einige Volumenprozent beträgt. Um die Nachteile aufzuwiegen, wird empfohlen, bei Zugabe großer Partikel oder hoher Konzentrationen Harz und Härter zuerst zu mischen, einige Stunden zu warten und anschließend die Partikel in Vorverdünnungen hinzuzufügen.
Im Folgenden werden optische Eigenschaften des Epoxidharzes, nämlich die Absorption, Streuung, der Brechungsindex und die Fluoreszenz, dargestellt.

4.1.2 Matrix - Absorption

Ausbreitendes Licht wird in einem Phantom sowohl durch hinzugefügte spezielle Absorber als auch durch das Matrixsystem selbst absorbiert. Die Untersuchung des letztgenannten Anteils ist von großer Wichtigkeit, da dieser die Untergrenze für eine Absorption im Phantom darstellt. Wie groß diese ist, wird im Folgenden erläutert. Zudem wird anhand von künstlich und echt gealterten Phantomen gemessen, wie sich die Absorption der Matrix mit zunehmendem Alter entwickelt.
Zur Bestimmung der Absorption einer frisch gegossenen Probe aus reinem Epoxidharz ohne Zusätze wird ein Transmissionsaufbau verwendet, der in Abschnitt 3.2 beschrieben ist. Die Ergebnisse des mit diesem Aufbau erhaltenen Absorptionskoeffizienten ist in Abbildung 4.2 als türkise durchgezogene Linie dargestellt mit helltürkiser Fläche zur Representation der Standardabweichung aus verschiedenen Messungen an mehreren Proben verschiedener Länge. In dem Diagramm erkennt man die Eignung des vorgestellten Epoxidharzsystems als Imitation von biologischem Gewebe (schwarze, gestrichelte Linie): Die gemessenen Absorptionen liegt in weiten Bereichen niedriger als die Absorption von Wasser. Lediglich im sichtbaren Bereich ist die Wasserabsorption niedriger, hier sind die biologisch relevanten Absorber jedoch andere wie Melanin, β-Karotine und Hämoglobin, die erheblich stärker absorbieren. Ein weiterer Vorteil der niedrigen Absorption ist die Möglichkeit, die Absorption sehr gut durch Zugabe von Absorbern, z.B. mineralische Farben, die in Abschnitt 4.1.7 vorgestellt sind, kontrollieren zu können. Die weiteren dargestellten Spektren illustrieren den Alterungsprozess, der später erläutert wird.
Die dargestellten Spektren zeigen im Bereich $650\,\mathrm{nm} < \lambda < 850\,\mathrm{nm}$ recht große Fehlerbalken, die durch die intrinsische Streuung der Epoxidharzmatrix hervorgerufen werden, die durch die niedrige Absorption in diesem Bereich störend wirkt. Um $\lambda = 1\,\mu\mathrm{m}$ zeigen beide Spektrometer ein schwaches Signal-Rausch-Verhältnis, sodass hier ein Rauschspektrum übrig bleibt. Für sehr hohe Absorptionen konnten lediglich die kurzen Zylinderphantome herangezogen werden, hier pflanzt sich die Unsicherheit in der Längenbestimmung in den Fehler von μ_a fort. Für kurze Wellenlängen $\lambda < 650\,\mathrm{nm}$ ist die mit dem Transmissionsaufbau bestimmte Absorption zu hoch, da dieser absorbiertes und hier zunehmend gestreutes Licht nicht diskriminieren kann.
Alle Spektren zeigen ausgeprägte Absorptionsspitzen, die im untersuchten Wellenlängenbereich von $\lambda = 450\,\mathrm{nm}$ bis $1650\,\mathrm{nm}$ zwischen 0.0002 und $0{,}2\,\mathrm{mm}^{-1}$ liegen. Die beobachteten Absorptionspeaks wurden manuell ausgelesen. Von ihnen lassen sich dann 10 von 13 zu Oberschwingungen von CH_3- und OH-Bindungen zuordnen. Diese Zuordnung zu den Molekülschwingungen ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Wellenzahlen der Grundschwingungen wurden aus Tabelle 3.4 im Buch von Banwell und McCash [11] entnommen.
Bei dieser Zuordnung sind ein paar Details interessant. Zum einen scheint die Methyl-

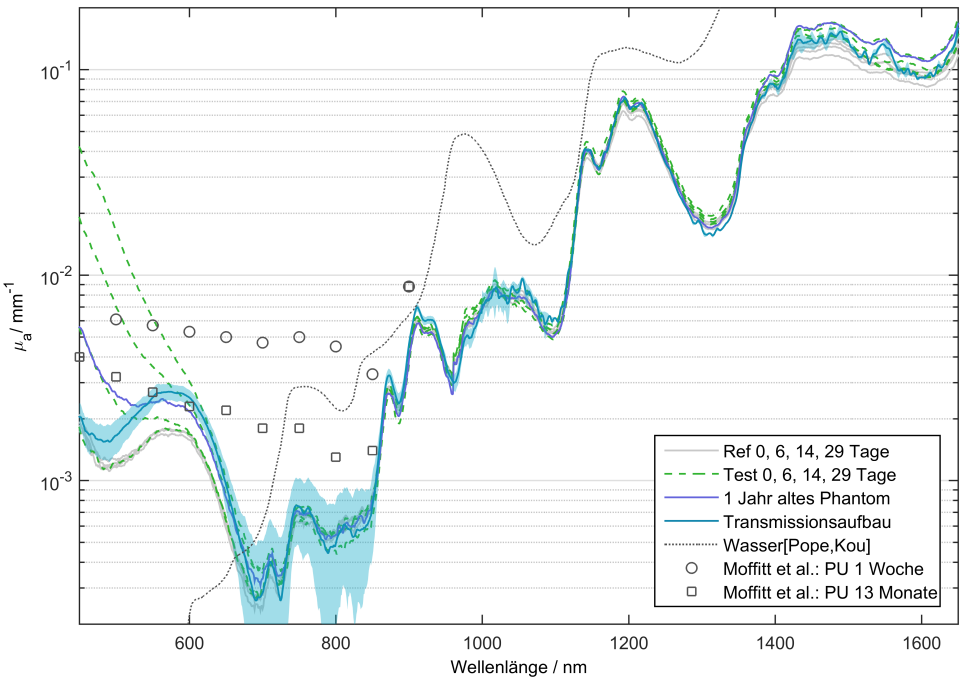

Abbildung 4.2: Absorptionsspektrum der Epoxidharzmatrix. Gezeigt sind die Ergebnisse verschiedener Messtechniken sowie künstlich und natürlich gealterte Phantome. Modifiziert nach Krauter *et al.* [83] mit freundlicher Genehmigung der International Society for Optics and Photonics (SPIE).

gruppe CH_3 für die meistens Details der Absorptionscharakteristik verantwortlich zu sein. Da die Methylgruppe nur durch eine einzelne Molekülbindung mit Resten verbunden sein kann, sind ihre Schwingungen nicht wesentlich durch die Umgebung beeinflusst. Hinzu kommt, dass an den meisten Stellen der unmittelbare Bindungspartner ein weiteres Kohlenstoffatom sein wird, das zu keiner elektronischen Verschiebung beiträgt (ähnliche Elektronegativität wie Wasserstoff). Der Peak bei 1430 nm konnte zunächst der C=O-Bindung zugeordnet werden, jedoch wird für diese eine Wellenzahl der zugehörigen Grundschwingung im Bereich von 1600 bis 1750 cm^{-1} genannt. Dieser große Bereich macht eine diskrete Zuordnung schwierig. Für alle Peaks, die Schwingungen der Methylgruppe zugeordnet werden konnten, ist erkennbar, dass die beobachteten Peaks im Vergleich zu den berechneten Peaks (λ_{Theo}) um wenige Nanometer rotverschoben sind. Ein Grund hierfür kann die Temperatur sein, jedoch wird eher vermutet, dass die Hauptursache eine andere ist: Die Absorption steigt im betrachteten Wellenlängenbereich um 3 Größenordnungen an. Die Absorptionspeaks sind daher regelmäßig an ansteigenden Flanken der Hintergrundabsorption zu finden. Wenn ein breiter Absorptionspeak jedoch mit einer linear ansteigenden Hintergrundabsorption addiert wird, verschiebt sich das Maximum ins Rote. Es handelt sich daher vermutlich schlicht um einen Ablesefehler.
Da nicht erwartet wird, dass sich der Brechungsindex mit zunehmendem Alter des Phantoms verändert, und die verwendeten mineralischen Pigmente alle lichtecht sind, wird erwartet, dass sich die Streuung mit zunehmendem Alter eines Phantoms nicht ändert. Da die intrinsische Streuung (s.u.) vernachlässigbar ist gegenüber den typischerweise hinzugefügten Streueigenschaften, bleibt lediglich die Absorption der Epoxidharzmatrix als zeitdynamische Eigenschaft. Das Vergilben vieler Kunststoffe legt nahe, dass auch bei diesem Material eine Änderung zu erwarten ist. Um diese zu untersuchen, wurden zwei identische Phantome (aus einem Guss) hergestellt, die einen reduzierten Streukoeffizienten von $\mu_{\mathrm{s}}'(\lambda = 633\,\mathrm{nm}) = 0{,}8\,\mathrm{mm}^{-1}$ aufweisen und keine Absorber beinhalten. Nach dem Aushärten werden beide Phantome mit der OR sowie der ToR vermessen. Anschließend wird eins dieser Phantome[2] („Ref“) in einem dunklen Schrank gelagert und regelmäßig zu den Messungen herausgenommen. Das zweite Phantom[3] („Test“) wird im Ofen bei 60 °C aufbewahrt und zu den selben Zeiten vermessen. Die im Ofen erhöhte Temperatur sorgt für eine Beschleunigung der langsam ablaufenden chemischen Reaktionen, die für die Alterung verantwortlich sind. Die genaue Rate der Beschleunigung kann nicht berechnet werden. Wenn ein Q10-Wert von 2,6 angenommen wird, dies entspricht einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um 10 % pro °C, entsprechen die in Abbildung 4.2 dargestellten Zeiten 0,75 Jahre, 1,75 Jahre und 3,6 Jahre. Wie erwartet, konnte in keinem

[2] Bezeichner des Phantoms: „1409_RefPhant“
[3] Bezeichner des Phantoms: „1409_TempTestPhant“

Tabelle 4.1: Zugeordnete Fundamentalschwingungen der im betrachteten Wellenlängenbereich beobachteten Absorptionsspitzen des Epoxidharzes.

λ / nm	λ_{Theo} / nm	Bindung	Art der Schwingung	Oberschwingung
710				
763	761,03	CH_3	asymmetrische Deformation	8
872	871,08	CH_3	symmetrische Streckschwingung	3
912	909,09	CH_3	symmetrische Deformation	7
930	925,93	OH	(nur Deformation möglich)	2
980	978,47	CH_3	asymmetrische Deformation	6
1020	1038,96	CH_3	symmetrische Deformation	6
1142	1141,55	CH_3	asymmetrische Deformation	5
1190				
1216	1212,12	CH_3	symmetrische Deformation	5
1380	1388,89	OH	(nur Deformation möglich)	1
1430				
1475	1454,54	CH_3	symmetrische Deformation	4

Phantom eine Veränderung in μ_s' festgestellt werden. Die Ergebnisse für die Absorption sind in Abbildung 4.2 dargestellt, wobei „Ref“ durch die fast übereinander liegende, durchgezogene graue Linien und „Test“ durch die bei kurzen Wellenlängen ansteigenden gestrichelten grünen Linien repräsentiert werden. Zudem ist das Spektrum eines ein Jahr alten Phantoms[4] (blaue feste Linie) gezeigt, das wie „Ref“ im Schrank aufbewahrt und lediglich zu Messungen herausgenommen wurde.

Die Ergebnisse zeigen die deutliche Änderung im Absorptionsspektrum des Epoxidharzes mit zunehmendem Alter. Das Phantom „Test“ zeigt einen starken Anstieg in μ_a für Wellenlängen $\lambda < 600\,\mathrm{nm}$. Zwischen 600 nm und 700 nm ist dieser Anstieg viel schwächer und kaum nachweisbar, wenn ein zusätzlicher Absorber beigemischt wurde. Für größere Wellenlängen konnte keine Veränderung beobachtet werden. Die Absorptionsänderung des einjährigen Phantoms ist etwas größer als die des Testphantoms nach 6 Tagen (oder entsprechend 0,75 Jahren). Hier zeigt sich aber auch die Schwäche des Modells: Die Form der Änderung weicht von der des im Ofen gealterten Phantoms ab. Wie angekündigt, lässt sich die Änderung der Reaktionsrate nicht berechnen und hängt auch von der chemischen Reaktion selbst ab. Somit finden im Ofen andere Reaktionen statt als bei der einfachen Alterung im Schrank. Es wird zudem erwartet, dass Sonnenlichtexposition und die Verfügbarkeit von Sauerstoff zur beschleunigten Alterung beiträgt. Sicherlich resultiert aber auch diese Art der Alterung im gleichen Wellenlängenbereich.

[4] Bezeichner des Phantoms: „131113muss1_2“

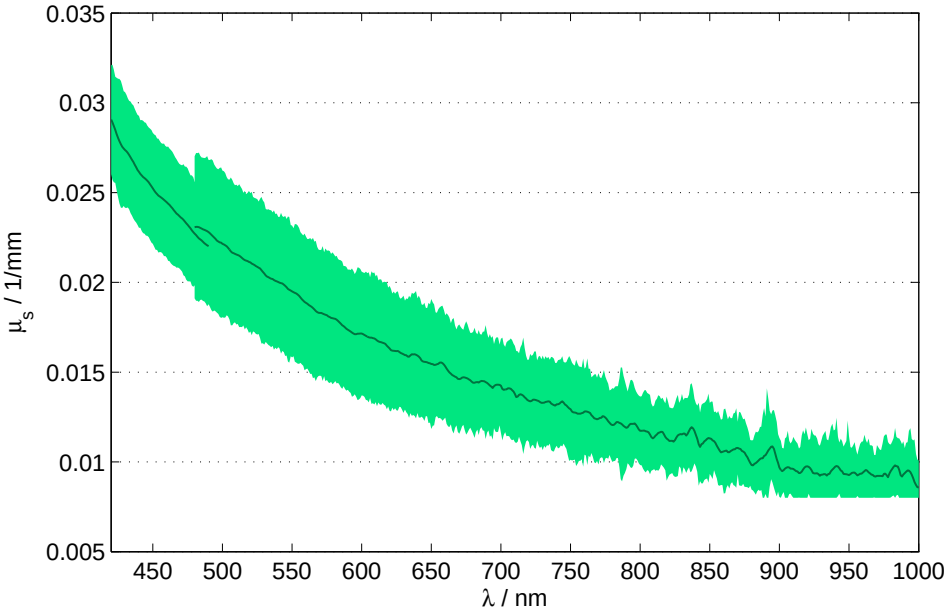

Abbildung 4.3: Intrinsischer Streukoeffizient μ_s des Matrixmaterials. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung von Messungen mit verschiedenen Proben verschiedener Länge. Modifiziert nach Krauter *et al.* [83] mit freundlicher Genehmigung der International Society for Optics and Photonics (SPIE).

Interessanterweise zeigten Moffitt *et al.* [105] in einer gründlichen Untersuchung ein Absinken von μ_a mit zunehmendem Alter für deren Polyurethan-Material, was an einer anderen Materialklasse liegen könnte. Es muss dargestellt werden, dass für die vorliegenden Messkurven eine Veränderung der Messdaten vorgenommen wurde: Um den Fehler durch einen nicht perfekt eingestellten Messabstand in der ToR zu kompensieren, wurden die Reflektanzdaten mit Faktoren zwischen 0,99 und 1,01 über dem ganzen Spektrum multipliziert, sodass die Absorption zwischen $\lambda \approx 650 - 850\,\mathrm{nm}$ übereinstimmt.

4.1.3 Matrix - Streuung

Die Streuung der Phantome soll durch Zugabe von Streupartikeln kontrolliert werden. Die Untergrenze für ein schwach streuendes Phantom stellt hierbei die intrinsische Streuung der Matrix da. Eine ideale Matrix ist vollkommen transparent, bei einer reellen Matrix muss geprüft werden, inwieweit diese Näherung zulässig ist. Das vorliegende Epoxidharz wurde aus mehreren Möglichkeiten ausgewählt, unter anderem, da es bereits mit dem bloßen Auge einen äußerst transparenten Eindruck macht. Im Folgenden ist eine Messung gezeigt, die diesen Eindruck quantitativ unterstreicht und zeigt, dass die intrin-

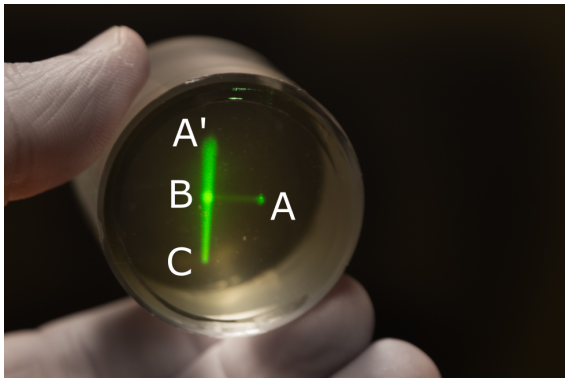

Abbildung 4.4: Fotografie: Ein grüner Laserstrahl wird durch die intrinsische Streuung des Epoxidharzes sichtbar gemacht. Die Reflexion von B nach C scheint heller als der direkte Strahl von A nach B.

sische Streuung für gewöhnlich vernachlässigt werden kann. Um den Streukoeffizient zu bestimmen, wird zunächst die kollimierte Transmission bestimmt (s. 3.1), um den Extinktionskoeffizienten μ_t berechnen zu können. Von diesem wird die Absorption abgezogen, sodass der Streukoeffizient bleibt. Um die geringe Intensität der Halogenlampe bei kurzen Wellenlängen kompensieren zu können, wird für ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis die Messung zusätzlich mit einem Kurzpassfilter ($\lambda_\mathrm{Grenz} = 520\,\mathrm{nm}$) durchgeführt. In Abbildung 4.3 ist der so bestimmte Streukoeffizient μ_s dargestellt. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung aus mehreren Messungen an verschiedenen Proben verschiedener Längen. Betrachtet man die Skala der Ordinaten, erkennt man, dass die Streuung im betrachteten Bereich mit $\mu_\mathrm{s} < 0{,}04\,\mathrm{mm}^{-1}$ äußerst gering ist. Für die Lichtausbreitung bei Vielfachstreuung relevant ist zudem μ_s', der bei einem geschätzten Anisotropiefaktor $g \approx 0{,}99$ um weitere zwei Größenordnungen niedriger einzuordnen ist. Ein Vergleich mit der Mie-Theorie ist nicht sinnvoll, da die Streuung vermutlich durch räumliche Varianzen des Brechungsindex hervorgerufen wird, die ihrerseits auf leicht unterschiedlichen molekularen Strukturen basieren. Die Streuung wird größer, wenn durch unzureichendes Verrühren der Anmischung Schlieren gebildet werden.

Die geringe Streuung in Kombination mit der hohen Anisotropie der Phasenfunktion führt zu einem überraschenden Effekt, der in der Fotografie in Abbildung 4.4 dargestellt ist. Hier wird mit einem grünen Laserpointer von vorne (und leicht von oben) in ein klares Epoxidharzphantom gestrahlt, das keine Zusätze enthält, sodass der Strahl durch die intrinsische Streuung sichtbar wird. Beim Betrachten des Phantoms von vorne ist der direkt durchgehende Strahl von A nach B schwach erkennbar. Viel heller scheint der an der Rückseite des Phantoms reflektierte Strahl von B nach C. Dieser an der rückseitigen Grenzfläche Harz-Luft reflektierte Stahl hat zwar nur etwa 5 % der Intensität des direkten

Strahls, durch seine Richtung zum Auge bzw. der Kamera und die starke Ausrichtung der Streuung nach vorne ist die Wahrscheinlichkeit, dass gestreutes Licht detektiert wird um ein Vielfaches größer. Zusätzlich zu der Streuung des reflektierten Strahls erkennt man auch die Reflexion der Vorwärtsstreuung des direkten Strahls, die von A' nach B sichtbar ist. Diese ist in gleicher Helligkeit wie die Streuung des reflektierten Strahls sichtbar, sie wirkt allerdings nach hinten verschoben, da sich ihr Bild nicht mehr im scharfen Bereich der Kameraoptik befindet. Betrachtet man die dargestellte Situation von der anderen Seite des Phantoms (nicht dargestellt), erkennt man den direkten Strahl, wie man es intuitiv erwarten würde. Erheblich dunkler kann man den doppelt reflektierten Strahl, der parallel zum direkten Strahl läuft, erkennen, dieser besitzt jedoch nur noch einen Bruchteil der Helligkeit des direkten Strahls.

4.1.4 Matrix - Brechungsindex

Die Dispersion des Brechungsindex des verwendeten Epoxidharz im sichtbaren Spektralbereich ist in Abbildung 4.5 aufgetragen. Hierbei wurde die in Abschnitt 3.7 erklärte Methode verwendet, die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichungen aus Messungen an allen drei Seiten des Prismas. In der Abbildung ist zusätzlich noch die Dispersion von Zimtsäureethylester aufgetragen, eine stark aromatisch riechende, jedoch nicht gesundheitsschädliche Flüssigkeit, die für das Epoxidharz hervorragende Immersionseigenschaften besitzt. Da die Ablenkung am Prisma mit dem Auge bestimmt wird, sind Messungen lediglich im sichtbaren Spektralbereich möglich. Zur Inter- und Extrapolation werden die Ergebnisse durch ein Cauchy-Modell angefittet

$$n(\lambda) = I + \frac{J}{\lambda^2} + \frac{K}{\lambda^4}, \tag{4.6}$$

das immer dann gut passt, wenn starke Absorptionsbanden spektral weit entfernt sind: Real- und Imaginärteil sind durch die Kramers-Kronig-Relation gekoppelt, sodass eine Veränderung im Realteil durch hohe Werte im Imaginärteil an einer anderen Stelle im Spektrum verursacht werden [40].

Die Parameter für den Fit an Epoxidharz lauten dabei

$$I = 1{,}5354, J = 6{,}129 \cdot 10^{-3}\,\mu\text{m}^2, K = 2{,}605 \cdot 10^{-4}\,\mu\text{m}^4.$$

Für die Anpassung an Zimtsäureethylester lauten sie

$$I = 1{,}5269, J = 7{,}430 \cdot 10^{-3}\,\mu\text{m}^2, K = 1{,}160 \cdot 10^{-3}\,\mu\text{m}^4.$$

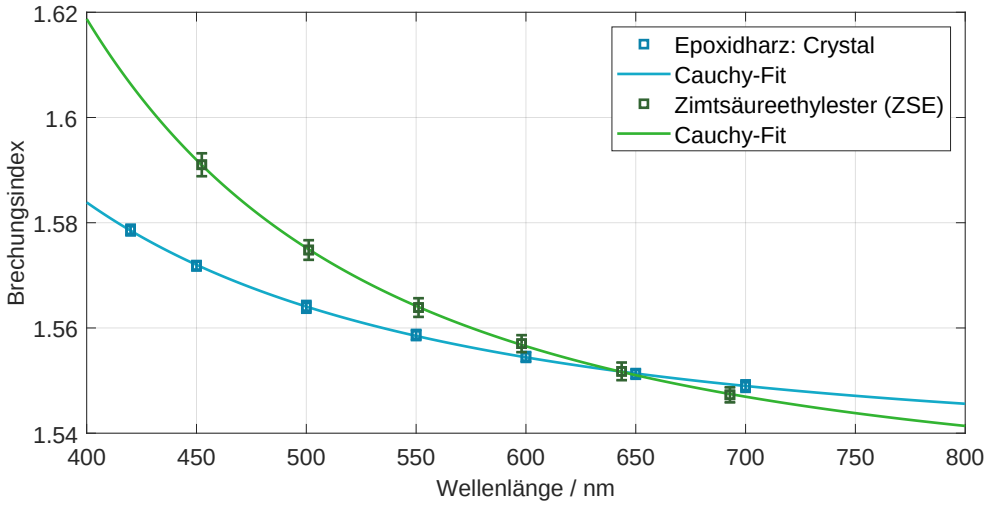

Abbildung 4.5: Dispersion des Brechungsindex vom verwendeten Epoxidharz sowie der geeigneten Immersionsflüssigkeit Zimtsäureethylester (ZSE). Modifiziert nach Krauter *et al.* [83] mit freundlicher Genehmigung der International Society for Optics and Photonics (SPIE).

In der Literatur und im Datenblatt können für Zimtsäureethylester verschiedene Werte zwischen $n_\mathrm{D} = 1{,}55...1{,}561$ gefunden werden [48], wobei der Index D die Fraunhoferlinie bei $\lambda = 589{,}6\,\mathrm{nm}$ meint. Die Fitkurve liefert $n_\mathrm{D} = 1{,}555$, was in Übereinstimmung mit den genannten Daten ist. Daten für die Dispersion konnten nicht gefunden werden, ebenso scheinen für den Brechungsindex des verwendeten Epoxidharzes keine Quellen zu existieren.
Der Brechungsindex des als Matrixmaterial verwendeten Epoxidharz weicht stark von dem biologischen Gewebes ab. Dies spielt bei Berücksichtigung des Wertes in der Theorie für die meisten Messmethoden keine Rolle. Grundlegende Versuche lieferten Hinweise, dass es möglich ist, den Brechungsindex durch Zugabe von 10 % Ethanol stark abzusenken. Da dies jedoch auch die Streuung und Absorption der Additive beeinflusst, wurden die Untersuchungen hierzu nicht fortgesetzt.

4.1.5 Matrix - Fluoreszenz

Das Auftreten von Fluoreszenz kann die Auflösung des inversen Problems nahezu unmöglich werden lassen. Dies gilt im Speziellen für die Zeitdomäne, wo der Einfluss der Fluoreszenzlebensdauer ($t \approx 1 - 10\,\mathrm{ns}$) in der selben Ordnung wie typische Reflektanzzeiten ($t \approx 0 - 3\,\mathrm{ns}$) stattfindet.
Die Ergebnisse qualitativer Messungen an einem klaren Phantom ohne Zusätze sind in Abbildung 4.6a dargestellt. Im Bild erkennt man die erhöhte Intensität bei gleicher

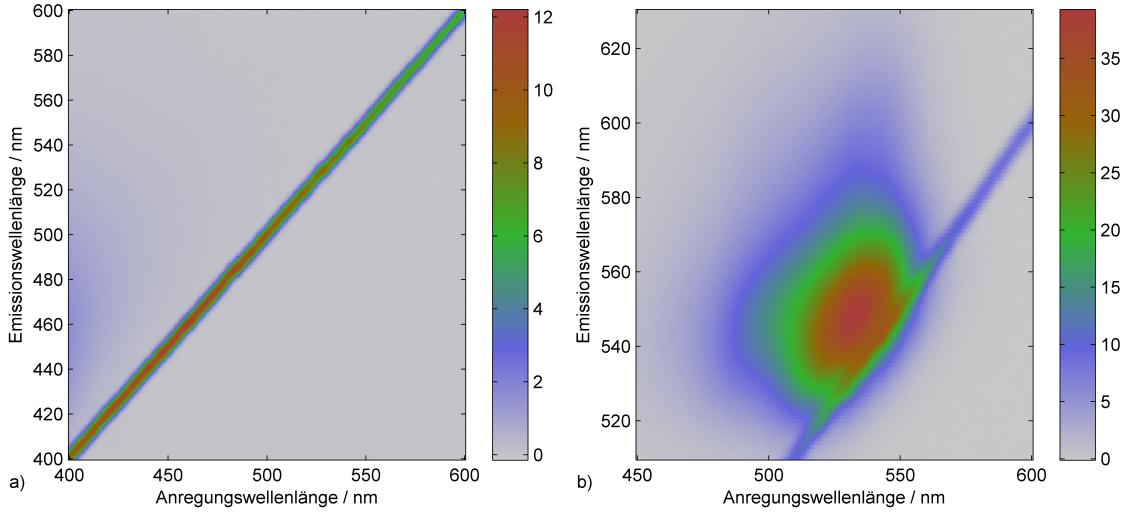

Abbildung 4.6: Fluoreszenz in Epoxidharzphantomen: a) Autofluoreszenz des Epoxidharzes, b) bewusst erzeugte Fluoreszenz durch Zugabe von Rhodamin 6G ($c_W = 1\,\mathrm{ppm}$).

Anregungs- (λ_{ex}) und Emissionswellenlänge (λ_{em}). Hier spiegelt sich die Streuung des Epoxidharzes (s. 4.1.3) wieder. Unterhalb der Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 450\,\mathrm{nm}$ ist ein stärkeres Feld von Autofluoreszenz erkennbar. Ein schwacher Ausläufer hiervon reicht noch bis $\lambda_{ex} = 500\,\mathrm{nm}$. Darüber hinaus konnte keine Fluoreszenz nachgewiesen werden. Man beachte hierbei außerdem das Verhältnis aus Streuung ($\lambda_{ex} = \lambda_{em}$) und der Fluoreszenzfläche. Bei Zugabe eines Fluorophors verschiebt sich diese Verhältnis fundamental (vergleiche 4.1.8 und Abb. 4.6b). Diese Untersuchung unterstreicht die Eignung des Harzes zur Verwendung als Phantommatrixmaterial. Bei der Vorauswahl wurden weitere Epoxidharze untersucht, von denen viele bei weit höheren Wellenlängen noch Fluoreszenz zeigten.

4.1.6 Additive Streuung

Da die optischen Eigenschaften des Matrixmaterials geklärt sind, sollen im Folgenden Möglichkeiten zur Einstellung der Streueigenschaften durch Zugabe von mineralischen Pigmenten dargestellt werden. Im folgenden Teil werden zwei mineralische Streuer untersucht, nämlich Titandioxid (TiO_2) und Aluminiumoxid (Al_2O_3). Auf den ersten Blick ist ihre Wirkung auf den reduzierten Streukoeffizienten das wichtigste Merkmal. Jedoch ist in der jüngsten Vergangenheit die subdiffuse Reflektanz mehr ins Zentrum gerückt [20–22, 25, 28, 70, 77, 91, 106, 109, 110, 143, 146], sodass mit ihr auch die Phasenfunktion der Streuung eine immer größere Beachtung fand. Es ist häufig ausreichend, ihren Einfluss durch einen einzelnen Parameter zu beschreiben, wobei die Faktoren g, γ oder die Boden-

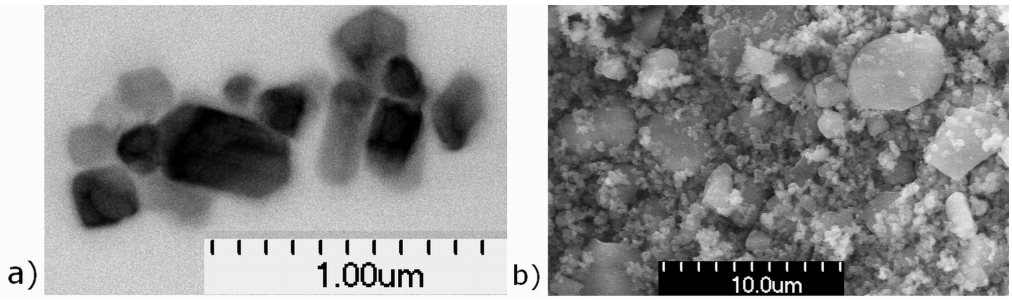

Abbildung 4.7: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen an den beiden Streuern Titandioxid (a) und Aluminiumoxid (b). Reproduziert nach Krauter *et al.* [83] mit freundlicher Genehmigung der International Society for Optics and Photonics (SPIE).

schatzzahl σ [20] Anwendung finden können. Der am ILM Ulm bewährte Streuer TiO_2 weist einen Anisotropiefaktor von maximal $g \approx 0{,}65$ auf. Mie-Rechnungen, bei denen die Doppelbrechung des Minerals vernachlässigt wurde, zeigen, dass mit dem hohen Brechungsindex von $n = 2{,}4-3{,}2$ selbst für große Partikel $g = 0.8$ kaum überschritten werden kann. Dies reicht nicht aus, um biologische Gewebe annähernd zu imitieren, da diese teilweise g-Faktoren bis 0.99 aufweisen [31]. Aluminiumoxid besitzt einen Brechungsindex von $n \approx 1{,}77$. Mie-Rechnungen zeigen hier, dass im Epoxidharz $g = 0.96$ für Kugeln mit einem Durchmesser von 1,5 µm erreicht werden kann. Werden beide Streuer miteinander kombiniert, lässt sich jeder beliebige Anisotropiefaktor dazwischen einstellen.
Obwohl die Angabe von g für die Lichtausbreitung nicht aussagekräftig ist [20], stellen wir den Vergleich dennoch damit an, da für g Literaturwerte für verschiedene Materialien existieren. Die Idee ist jedoch bevorzugt für γ und σ gültig. Diese beiden Parameter hängen von der mikroskopischen Struktur und der Größenverteilung der Streuer ab [22]. Im Folgenden werden die gemessenen und modellierten Parameter der beiden Streuer detailliert beleuchtet.

Der am ILM wichtigste Streuer TiO_2 ist bereits seit Jahren erprobt und wird zur Einstellung von μ_s' verwendet. Zur direkten Bestimmung der Größenverteilung werden elektronenmikroskopische Untersuchungen vorgenommen[5]. Zur Präparation der Proben wird die Farbpaste in Aceton dispergiert, um die die Partikel umgebende Substanz (Silikone u.a.) auflösen. Die Dispersion wird abgestellt, damit die Partikel zu Boden sinken können (die Verwendung einer Zentrifuge beschleunigt diesen Prozess). Anschließend wird die nun wieder transparente Phase abgegossen und neues Aceton wird hinzugegeben. Nach dreimaligem Wiederholen wird ein Tropfen der Probe entnommen und auf ein Deckglas aufgebracht. Das Aceton trocknet und zurück bleiben verschieden große Agglomeratio-

[5]Die Ergebnisse der elektronmikroskopischen Untersuchung an TiO_2 wurden freundlicherweise von Dr. Florian Foschum zur Verfügung gestellt.

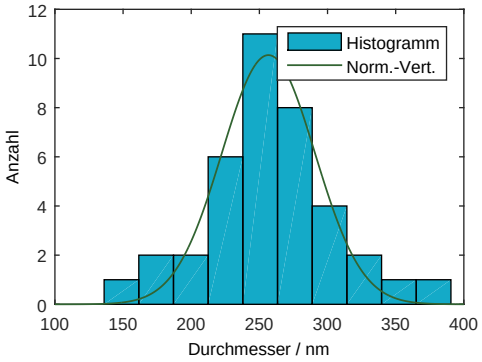

Abbildung 4.8: Histogramm der Größen der Titandioxid-Streuer mit angepasster Normalverteilung mit den Parametern $x_0 = 256{,}6\,\mathrm{nm}$ und $\sigma = 34{,}2\,\mathrm{nm}$.

nen von Partikeln, von denen die kleineren betrachtet werden können. Aufgrund mehrerer Aufnahmen am Rasterelektonenmikroskop, von denen eine repräsentativ in Abbildung 4.7a) dargestellt ist, konnte eine Größenverteilung ermittelt werden, die in Abbildung 4.8 abgebildet ist. Das experimentell bestimmte Histogramm wird durch eine Normalverteilung

$$f(x) = N \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right) \tag{4.7}$$

angenähert, wobei die beste Übereinstimmung mit $x_0 = 256{,}6\,\mathrm{nm}$ und $\sigma = 34{,}2\,\mathrm{nm}$ erreicht wird.
Bei Aluminiumoxid ist eine Größenverteilung per Histogramm äußerst schwierig zu bestimmen. Anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahme (s. Abb. 4.7b) lässt sich festhalten, dass es einige Partikel zwischen 1 und 3 µm sowie viele Partikel im Bereich einiger 100 nm gibt. Die letztgenannten sind dabei nicht im Datenblatt vorgesehen.

Reduzierter Streukoeffizient

Die für die diffuse Lichtausbreitung wichtigste optische Eigenschaft ist der reduzierte Streukoeffizient. Dessen Bestimmung bei Zugabe von TiO_2-Farbpaste wird mit mithilfe von Messungen der ortsaufgelösten, zeitaufgelösten[6] [130] und ortsmodulierten[7] Reflektanz vorgenommen. Dabei werden Epoxidharzphantome mit $\mu_s'(\lambda = 633\,\mathrm{nm}) = 1\,\mathrm{mm}^{-1}$, $2\,\mathrm{mm}^{-1}$, $4\,\mathrm{mm}^{-1}$ und $8\,\mathrm{mm}^{-1}$ untersucht[8]. Dies entspricht Massenkonzentrationen der Farbpaste zwischen 0,14 % und 1,1 %. Die durch die jeweilige Konzentration der weißen

[6] Die zeitaufgelösten Messungen wurden freundlicherweise von Dr. Emanuel Simon zur Verfügung gestellt.
[7] Die ortsmodulierten Messungen wurden freundlicherweise von Dr. Nico Bodenschatz zur Verfügung gestellt.
[8] Bezeichner der Phantome: 'muss131013_muss$x$' mit $x = 1_2, 2, 4$ und 8

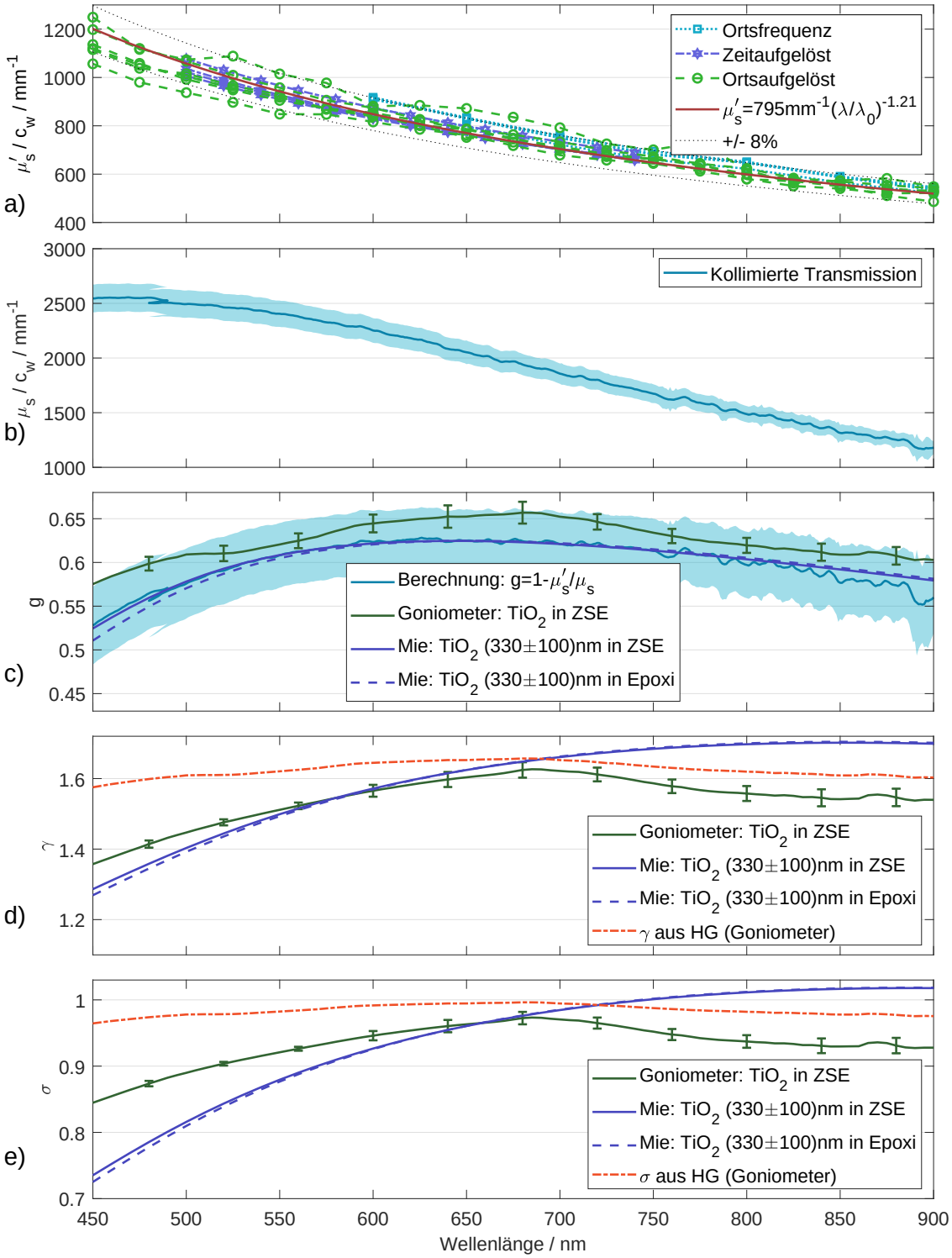

Abbildung 4.9: Optische Parameter der Titandioxid-Farbpaste im verwendeten Epoxidharzsystem. Goniometrische Messungen wurden abweichend davon in Zimtsäureethylester (ZSE) durchgeführt. Modifiziert nach Krauter *et al.* [83] mit freundlicher Genehmigung der International Society for Optics and Photonics (SPIE).

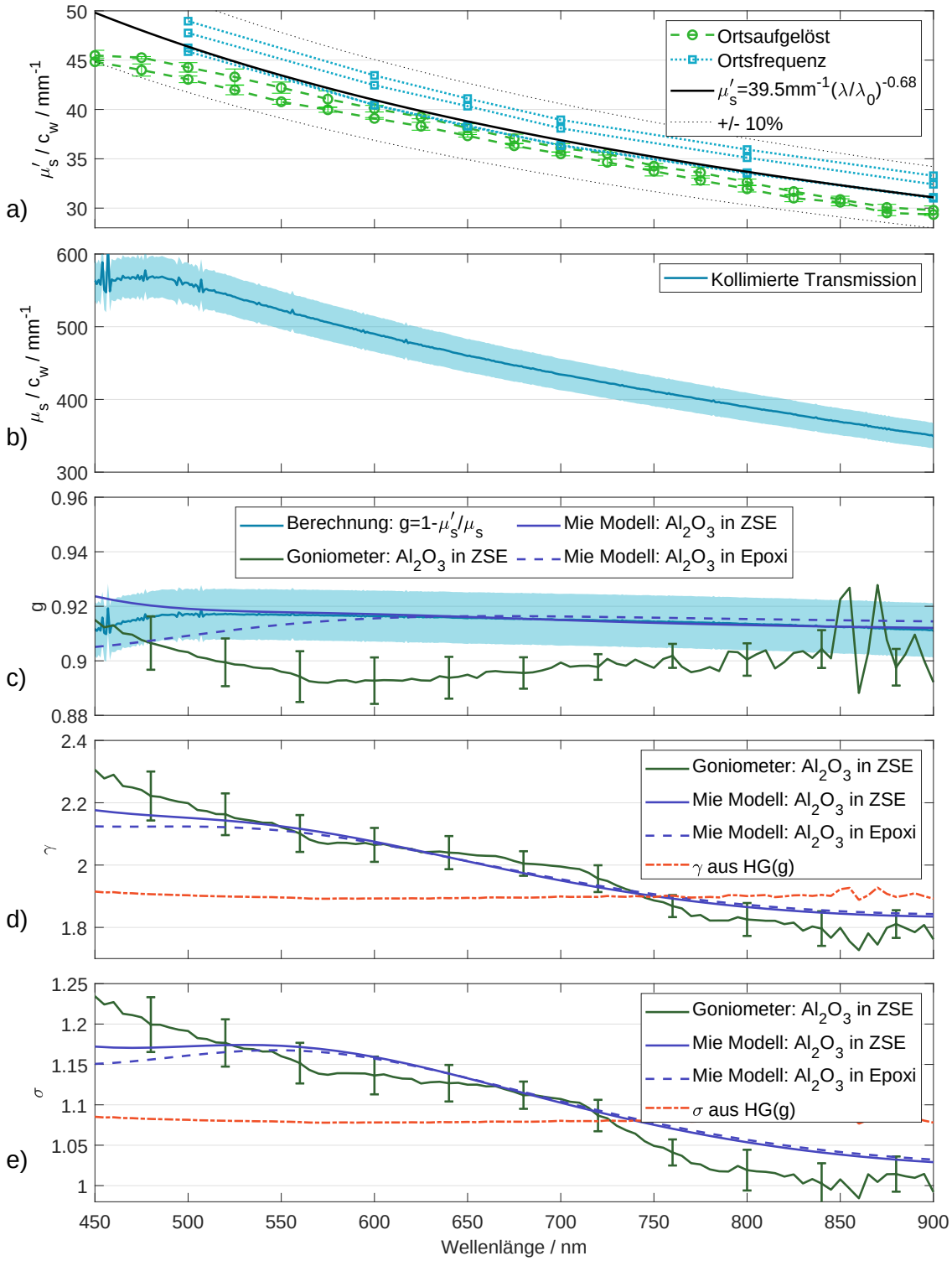

Abbildung 4.10: Optische Parameter des Aluminiumoxidpulvers im verwendeten Epoxidharzsystem. Goniometrische Messungen wurden abweichend davon in Zimtsäureethylester (ZSE) durchgeführt. Modifiziert nach Krauter *et al.* [83] mit freundlicher Genehmigung der International Society for Optics and Photonics (SPIE).

Farbpaste geteilten Ergebnisse sind in Abbildung 4.9a) dargestellt. Jeder Punkt jeder Kurve besteht aus mehreren Messungen an einem Phantom. Auf Fehlerbalken zur Angabe der Standardabweichung wurde zur besseren Übersicht verzichtet. Die durchgezogene Linie beschreibt die Potenzfunktion

$$\mu_\mathrm{s}' = \mu_\mathrm{s}'(\lambda_0)\,(\lambda/\lambda_0)^{-\gamma_\mu}\,, \tag{4.8}$$

die mit den Parametern $\mu_\mathrm{s}'(\lambda_0) = 795\,\mathrm{mm}^{-1}$ und $\gamma_\mu = 1{,}21$ eine manuelle Anpassung an die vorliegenden Daten darstellt. Sie wird begleitet von zwei gepunkteten Linien zur Angabe der geschätzten Unsicherheit von 8 %. Die Unsicherheiten beinhalten im Wesentlichen systematische Abweichungen der einzelnen Messmethoden sowie der Potenzfunktion selbst. Die Annahme einer Potenzfunktion ist rein empirischer Natur, wird jedoch durch theoretische Berechnungen bei breiten Größenverteilungen gestützt. Zonios und Dimou korrelieren γ_μ mit der Größe der Streuer, indem mit konstantem Brechungsindex der Kugeln $n = 1{,}42$ und des Mediums $n = 1{,}36$ die Mie-Theorie berechnet wird [159]. Diese Korrelation liefert für $\gamma_\mu = 1{,}21$ einen mittleren Teilchendurchmesser von $d = 272\,\mathrm{nm}$. Obwohl die Titandioxidstreuer doppelbrechend sind, einen erheblich größeren Brechungsindexkontrast zum Medium besitzen, dieser auch noch stark von der Wellenlänge abhängt und letztlich keine Kugeln vorliegen, passt dieser Wert erstaunlich gut zu dem aus dem Histogramm gebildeten mittleren Teilchendurchmesser von 257 nm.
Im Vergleich zu den zeitaufgelösten und ortsaufgelösten Daten ergeben sich bei der Ortsfrequenzdomäne etwas höhere Werte für μ_s'. Zum Zeitpunkt der Auswertung war die Streuung an der (rauen) Oberfläche noch nicht in der Theorie berücksichtigt, was zu erhöhten Werten führt. In einer weiterentwickelten Theorie kann durch Anpassung von Phase und Amplitude dieser Effekt kompensiert werden [112]. Aufgrund der in der Abbildung eingetragenen Daten wird für ein neu zu fertigendes Phantom die relative Genauigkeit von μ_s' durch die weiße Farbpaste als 10 % angenommen. Diese Unsicherheit beinhaltet systematische Fehler der oben beschriebenen Messungen sowie Ungenauigkeiten im Herstellungsprozess der Phantome. Die Hauptursache für Abweichungen bei der Phantomherstellung ist unzureichende Durchmischung. Hierfür kommen verschiedene Mechanismen in Frage. Einerseits können Inhomogenitäten durch unzureichendes Rühren entstehen. Hier bilden sich bereits zum Zeitpunkt des Herstellens Schlieren. Diese Punkt ist durch sorgfältiges Arbeiten zu vermeiden. Andererseits sorgt die gravitative Entmischung während des Aushärtens für ein Absinken der Streuer, sodass sich ein lokaler Gradient von μ_s' einstellt. Durch die lange Aushärtezeit kommt es zudem zu einem weiteren Effekt: Bei hohen Farbpastenkonzentrationen von $> 1\,\%$ lassen sich unter dem Mikroskop deutliche Mineralagglomerationen (s. Abb. 4.11) erkennen, in denen die umgebenden Streuer zusammenklumpen. Dieses Zusammenklumpen verändert die Streuung

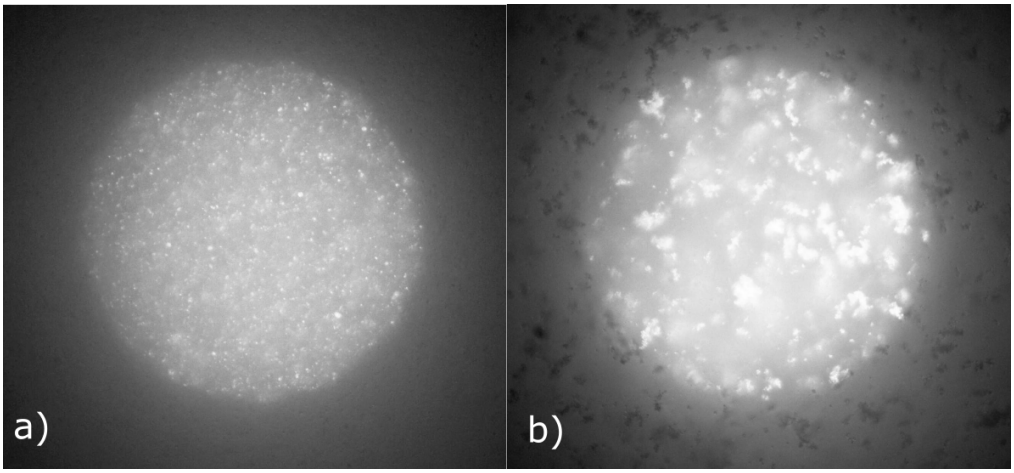

Abbildung 4.11: Mikroskopiebilder der Streuer im Epoxidharz a) ohne und b) mit Agglomerationen. Das Phantom in a) wurde mit $\mu_s'(633\,\mathrm{nm}) = 8\,\mathrm{mm}^{-1}$ gefertigt, das Phantom in b) mit $\mu_s'(633\,\mathrm{nm}) = 16\,\mathrm{mm}^{-1}$. Das Bildfeld hat einen Durchmesser von $\approx 120\,\mu\mathrm{m}$ und wurde zur kontrastreicheren Erkennung einzelner Streuer beschränkt.

grundlegend, da erwartet wird, dass sich die effektive Streuung μ_s' und die Phasenfunktion ändern. Dieser Nachteil wirkt sich vor allem auf die vorliegende Arbeit aus, da hier stark streuende Medien untersucht werden, für die keine Phantome mehr angefertigt werden konnten. Phantome, bei denen Verklumpung vermutet und festgestellt wurde, sollten mit Vorsicht verwendet werden, da keine Voraussage der optischen Eigenschaften mehr möglich ist und die Homogenität der statistischen Parameter nicht mehr gewährleistet ist. Die Fehler durch die begrenzte Genauigkeit der verwendeten pharmazeutischen Waagen können demgegenüber vernachlässigt werden. Die geringfügige Erhöhung der Absorption bei Hinzufügen der weißen Farbpaste ist in der Dissertation von Simon zu finden [130]. Der reduzierte Streukoeffizient bei Zugabe von Aluminiumoxid findet sich in Abbildung 4.10a. Hierfür wurden die ortsaufgelöste und ortsmodulierte Reflektanz gemessen. Die Bestimmung erfolgte an zwei Phantomen[9]. Das Ergebnis der manuell an die ortsaufgelösten Daten angepassten Kurve lautet $\mu_s'(\lambda_0) = 39{,}5\,\mathrm{mm}^{-1}$ und $\gamma_\mu = 0{,}68$. Messungen in der Ortsfrequenzdomäne führen zu Werten, die systematisch höher liegen als die in der Ortsdomäne. Dies führt zu einer Anhebung der manuellen Anpassung im Vergleich zu den bereits veröffentlichen Daten. Als Unsicherheit wurden 10 % abgeschätzt, um alle Ergebnisse innerhalb der Unsicherheit um das genäherte Potenzgesetz zu fassen. Aufgrund der geringen Anzahl an gemessenen Phantomen und Messmethoden wurde die Unsicherheit mit einem zusätzlichen systematischen Fehler angenommen als es basierend auf der Datenlage nötig wäre. Eine statistische Fehlerbestimmung ist an dieser Stelle

[9] Bezeichner der Phantome: '0515 Phant Al2O3' und '14-10 GammaILM (Nico)'.

nicht zielführend. Der Absolutwert des reduzierten Streukoeffizienten ist wie erwartet deutlich geringer als der von TiO_2, was an dem enormen Brechungsindexunterschied von TiO_2 zum Epoxidharz liegt ($n_{TiO_2}/n_{Epoxi} \approx 1{,}75$), der den von Aluminiumoxid zum Epoxidharz ($\approx 1{,}13$) deutlich übersteigt. Außerdem fällt auf, dass γ_μ deutlich geringer ist. Die oben genannte Korrelation von Zonios und Dimou [159] führt zu einer mittleren Größe von $d \approx 530\,\text{nm}$. Dieser Wert ist deutlich geringer als der im Datenblatt genannte d_{50}-Wert von 1,5 µm. Eine Diskussion zu den Größen folgt später. Aufgrund der Messung von nur zwei Phantomen wird in diesem Fall eine Unsicherheit von 15 % angenommen.
Die Auswertung der ortsaufgelösten und ortsmodulierten Reflektanz bringt größere Unterschiede hervor als es noch bei Titandioxid der Fall war. Zum einen war die Streuung bei den hierfür verwendeten Phantomen geringer, sodass sich eine streuende Oberfläche stärker auswirkt. Zum anderen ist diese Oberfläche nicht so glatt zu schleifen wie bei vergleichbaren Titandixoid-Phantomen: Da μ_s'/c von TiO_2 etwa um einen Faktor 20 größer ist als von Al_2O_3, muss für diese Phantome eine deutlich höhere Volumenkonzentration erreicht werden. Zusammen mit der enormen Härte von Al_2O_3-Kristallen führt das zum schnellen Verschleißen der Werkzeuge und des Schleifpapiers. Aus diesem Grund werden Epoxidharz und Al_2O_3-Partikel unterschiedlich stark abgetragen, sodass die Oberfläche rauer wird.

Streukoeffizient

Für mikroskopische Techniken wie die konfokale oder Mehrphotonen-Mikroskopie sowie für Methoden der Optischen Kurzkohärenztomographie (OCT, engl. *optical coherence tomography*) ist der Streukoeffizient μ_s eine wichtige Größe. In den meisten Fällen beschreibt dieser die Abschwächung des ungestreuten Anteils des Strahls beim Eindringen in ein Medium (wenn gilt: $\mu_a \ll \mu_s$). Die Ergebnisse von μ_s für TiO_2 und Al_2O_3 finden sich in den Abbildungen 4.9b) und 4.10b). Der Mittelwert von Messungen an verschiedenen Phantomen ist als durchgezogene Linie dargestellt, der Fehler ist das Maximum aus der resultierende Standardabweichung und den geschätzten systematischen Abweichungen von 5 %. Wie schon bei μ_s' ist auch μ_s von TiO_2 gegenüber Al_2O_3 bei gleicher Konzentration deutlich erhöht. Die Wellenlängenabhängigkeit von μ_s ist bei beiden Streuern fast die selbe wie die von μ_s'. Unterhalb von 500 nm kann bei Al_2O_3 eine systematische Abweichung entdeckt werden. Diese kommt vermutlich durch Streulicht im Spektrometer. Aufgrund der breiten Größenverteilungen beider Streuer sind in μ_s keine Oszillationen mehr erkennbar.

Anisotropie und Phasenfunktionsparameter

Der Anisotropiefaktor g kann auf verschiedene Arten berechnet werden, die im Folgenden verglichen werden. Zunächst verknüpft er die Streukoeffizienten durch die Relation

$$g = 1 - \frac{\mu_\mathrm{s}'}{\mu_\mathrm{s}}. \tag{4.9}$$

Diese Relation ist als türkise Linie mit blassem Hintergrund (Gaußfehlerfortpflanzung) gezeigt. Für den letzteren gilt

$$\begin{aligned} \Delta g &= \sqrt{\left(\frac{\Delta\mu_\mathrm{s}'}{\mu_\mathrm{s}}\right)^2 + \left(\Delta\mu_\mathrm{s}\frac{\mu_\mathrm{s}'}{\mu_\mathrm{s}^2}\right)^2} \\ &= (1-g)\sqrt{\left(\frac{\Delta\mu_\mathrm{s}'}{\mu_\mathrm{s}'}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\mu_\mathrm{s}}{\mu_\mathrm{s}}\right)^2}. \end{aligned} \tag{4.10}$$

Für die Vereinfachung wurde $\mu_\mathrm{s}'/\mu_\mathrm{s} = 1-g$ aus der Wurzel herausgezogen. Der erste Bruch $\Delta\mu_\mathrm{s}'/\mu_\mathrm{s}'$ basiert auf den angenommenen Unsicherheiten von 8 % bzw. 10 %. Für den zweiten Fehleranteil $\Delta\mu_\mathrm{s}/\mu_\mathrm{s}$ ergeben sich relative Fehler von je nach Wellenlänge etwa 5 %. Die auf diese Weise berechneten Anisotropiefaktoren g für TiO_2 und Al_2O_3 sind in den Abbildungen 4.9c und 4.10c als türkise Linie mit farbigem Hintergrund zur Repräsentation des Fehlers gezeigt.
Der Anisotropiefaktor g kann außerdem direkt aus der im Goniometer gemessenen Phasenfunktion als das erste Moment $g = g_1$ (s. 2.1.1) bestimmt werden. Diese Daten sind durch die grüne Linie mit Fehlerbalken dargestellt. Die Berechnung der Fehlerbalken erfolgt nach Gleichung (2.8). Hierbei ist eine schwierig zu quantifizierende Fehlerquelle nicht mit berücksichtigt: Die Messung im Goniometer deckt den Streuwinkelbereich 10° bis 170° ab. Um die Legendremomente zu bestimmen, müssen die fehlenden Bereiche extrapoliert werden (s. Abschnitt 3.6). Gerade für stark vorwärtsstreuende Partikel ($g > 0.9$) ist die Extrapolation für kleine Winkel kritisch, da der größte Anteil der Streuung in diesem Fall nicht gemessen, sondern geschätzt wird. Bei Al_2O_3 ist diese Schätzung eine Hauptursache des Fehlers in g und kann nur sehr schwer abgeschätzt werden, sodass hier mehr Vertrauen in die in türkis dargestellte Messung gesetzt werden sollte. Für die höhere Ordnungen betrachtenden Parameter γ und σ ist der Einfluss der ersten 10° hingegen nicht kritisch. Da zudem das Epoxidharz eine zu große intrinsische Streuung aufweist, wurden für die goniometrischen Messungen die Streuer in ZSE dispergiert. Da sich die Brechungsindexdispersionen von ZSE und Epoxidharz geringfügig unterscheiden, ist auch zu erwarten, dass sich die zugehörige Phasenfunktion ändert. Zur Abschätzung dieser Differenz wurden Mie-Modelle gerechnet. Für TiO_2 werden dazu Kugeln mit einer

volumengewichtet normalverteilten Größenverteilung mit $d = (330 \pm 100)\,\mathrm{nm}$ angenommen. Die Doppelbrechung wurde vernachlässigt, als effektiver Brechungsindex wurde der Mittelwert des ordentlichen und außerordentlichen Strahls [41] angenommen, was durch die Cauchy-Koeffizienten (s. Gl. 4.6)

$$I = 2{,}4474, J = 3{,}25 \cdot 10^{-2}\,\mu\mathrm{m}^2, K = 8{,}552 \cdot 10^{-3}\,\mu\mathrm{m}^4$$

angenähert wird. Für diese Kugeln wird die Phasenfunktion in ZSE und im verwendeten Epoxidharz berechnet, die Brechungsindizes für diese Medien sind in Abschnitt 4.1.4 dargestellt. Analog dazu wird bei Al_2O_3 ein Größenverteilungsmodell verwendet, das aus zwei Normalverteilungen besteht. Dabei haben 35 % des Volumens eine Größe von $d = (250 \pm 35)\,\mathrm{nm}$ und 35 % eine Größe von $d = (1{,}9 \pm 0{,}5)\,\mu\mathrm{m}$. Der effektive Brechungsindex wird durch die Cauchy-Formel mit den Koeffizienten

$$I = 1{,}7493, J = 7{,}02 \cdot 10^{-3}\,\mu\mathrm{m}^2, K = -1{,}725 \cdot 10^{-4}\,\mu\mathrm{m}^4$$

angenähert, was dem Mittelwert aus ordentlichem und außerordentlichem Strahl von Saphir entspricht [44].

Der Unterschied in g ist für die beiden Streuer deutlich. Bei TiO_2 bewegt sich der Anisotropiefaktor um $0{,}60 \pm 0{,}05$ im betrachteten Spektralbereich, während er bei Al_2O_3 nur schwach von der Wellenlänge abhängt und bei $0{,}915 \pm 0{,}015$ liegt. Diese nachgewiesene Differenz bildet die Rechtfertigung für die Verwendung zweier Streuer. Der Verlauf der Mie-Modelle in ZSE (durchgezogene Linie) und Epoxidharz (gestrichelt) zeigt bei kurzen Wellenlängen ($\lambda < 600\,\mathrm{nm}$) für TiO_2 einen wachsenden Unterschied der g-Faktoren in den verschiedenen Matrixmaterialien. Der Brechungsindex von ZSE nimmt für steigende Frequenzen stärker zu als der von Epoxidharz (vgl. Abb. 4.5), sodass auch der Anisotropiefaktor stärker abnimmt. Bei TiO_2 ist dieser Effekt durch den großen Brechungsindexkonstrast zu den Streuern noch gering. Bei Al_2O_3 wird die vorwärtsgerichtete Streuung insgesamt durch den niedrigeren Brechungsindexkontrast hervorgerufen. Hier ist der Effekt weitaus bedeutender. Die verschiedenen Dispersionen führen bei kurzen Wellenlängen dazu, dass im Falle des Al_2O_3 in Epoxidharz der relative Brechungsindexkontrast zunimmt. Die Streuung wird daher für wachsende Frequenzen isotroper. Bei ZSE steigt der Brechungsindex mit steigender Frequenz stärker an, sodass der relative Brechungsindexkontrast abnimmt und der Anisotropiefaktor anwächst. Beide Effekte werden nicht nur in den Mie-Modellen vorausgesagt, sondern können auch in den Experimenten nachgewiesen werden. Die Berechnung über μ_s' und μ_s basiert auf Messungen der Streuer in Epoxidharz. Hier sieht man für $\lambda < 500\,\mathrm{nm}$ ein Abfallen des Anisotropiefaktors. Die goniometrische Messung steigt hingegen in diesem Bereich stark an. Insgesagt scheint der

Anisotropiefaktor aus der goniometrischen Messung etwas zu tief zu liegen. Der Grund hierfür ist wie schon angesprochen die sehr einflussreiche Extrapolation für die vorderen 10°.
Beim γ-Faktor, der auch das zweite Legendremoment g_2 mit einbezieht, gelingt es dem Mie-Modell nicht, den experimentellen Ergebnissen zu folgen. Hierbei ist die experimentelle Unsicherheit bedeutend geringer als noch beim Anisotropiefaktor, da die extrapolierte Vorwärtsstreuung nur wenig Einfluss auf den Parameter besitzt. Das Mie-Modell darf dabei nicht überschätzt werden: Die Streuer werden als isotrop brechende Kugeln angenommen, was zwei starke Abweichungen von der Realität sind. Welche von beiden Annahmen den größeren Einfluss hat, kann im Rahmen der vorliegenden Untersuchung nicht bestimmt werden. Mit TiO_2 können je nach Wellenlänge Werte für γ im Bereich $1{,}4 < \gamma < 1{,}6$ erreicht werden. Mit Al_2O_3 sind Werte $1{,}8 < \gamma < 2{,}3$ möglich. Bevilacqua und Depeursinge geben für einen durch Mie-Streuung erreichbaren Bereich von $0{,}9 < \gamma < 2{,}7$ an [15], während Chamot *et al.* einen physiologisch relevanten Bereich von $1{,}3 < \gamma < 2{,}4$ eingrenzen. Der physiologische Bereich kann zumindest im Wellenlängenbereich von $450\,\text{nm} < \lambda < 550\,\text{nm}$ fast vollständig durch die beiden Streuer abgedeckt werden.
Bei einer Darstellung mithilfe der Bodenschatzzahl σ liegen erreichbare Werte für TiO_2 im Bereich von $0{,}85 < \sigma < 0{,}97$ und für Al_2O_3 im Bereich $1{,}0 < \sigma < 1{,}2$. Der physiologische Bereich $0{,}74 < \sigma < 1{,}28$ wird somit auch in der Darstellung mit σ zum großen Teil abgedeckt [84].
In den Abbildungen 4.9d,e und 4.10d,e sind außerdem gestrichpunktete Linien eingezeichnet. Diese Kurven ergeben sich, wenn aus dem ermittelten Anisotropiefaktor unter Annahme der Henyey-Greenstein-Phasenfunktion die Parameter γ und σ berechnet werden. Es ist offensichtlich, dass diese Kurven wenig mit den tatsächlichen spektralen Parametern zu tun haben. Gerade bei Al_2O_3 zeigt sich, dass die komplette spektrale Dynamik, die γ und σ durchlaufen, in diesem Modell schlicht nicht vorkommt. Dies zeigt die schlechte Beschreibung der Henyey-Greenstein-Phasenfunktion und sollte bei der Berechnung der Lichtausbreitung berücksichtigt werden, indem andere Phasenfunktionstypen verwendet werden.

4.1.7 Additive Absorption

Optische Phantome für die Spektroskopie sollten außer der beschriebenen Kontrolle der Streuung auch eine Kontrolle der Absorption ermöglichen. Speziell in der biomedizinischen Optik ist das Ziel, Phantome mit Absorptionsspektren ähnlich zu denen von Melanin, oxy- und deoxygeniertem Blut, Wasser und anderen Chromophoren herzustellen. Keiner dieser Stoffe konnte bislang erfolgreich in ein haltbares Phantom integriert

werden. Ein anderer Ansatz ist es, Kombinationen aus Farbmitteln hinzuzugeben, um eine Vielzahl an Absorptionsspektren zu ermöglichen. In dieser Arbeit werden Farbpigmente (unlösliche Farbmittel) verwendet, die dem Harz vor dem Aushärten hinzugefügt werden. Diese haben gegenüber Farbstoffen (lösliche Farbmittel) den Vorteil, dass sie weniger stark von der sie umgebenden Substanz abhängen. Die starke Umgebungsabhängigkeit von Farbstoffen wird unter anderem für pH-Indikation verwendet, wobei anhand des Farbumschlags verschiedener Indikatoren auf den vorherrschenden pH-Wert geschlossen werden kann. Für optische Phantome ist jedoch eine Farbkonstanz erwünscht, unabhängig vom Medium. Da Farbpigmente als im Vergleich zur Wellenlänge des Lichts große Objekte im Medium dispergiert sind, führen sie zwangsläufig zu Streuung, wenn ihr Brechungsindex nicht zufällig mit dem des Mediums übereinstimmt. Der Einfluss auf die Streuung wurde in dieser Arbeit nicht bestimmt, da im Allgemeinen angenommen wird, dass die Streuung durch Absorber erheblich kleiner ist als die kontrolliert hinzugefügte Streuung. Bei sehr großen Absorptionen (z.B. Nachbildung von Vollblut) ist diese Annahme nicht mehr gültig, sodass der Effekt zu beachten ist. Der Kontrast des Realteils des Brechungsindex führt außerdem zu einer notwendigen Anpassung der wirksamen Absorption. Dabei macht es einen Unterschied, ob die Absorption gleichverteilt im Medium auftritt, oder auf mikroskopischer Skala lokalisiert ist, was bei der Verwendung von Farbpigmenten der Fall ist. Ein kleines, häufig unbeabsichtigtes Experiment hierzu ist ein kleiner Tintenspritzer auf dem Tisch. Dieser ist kaum sichtbar, bis man versucht, ihn mit der Hand wegzuwischen, ihn dabei verteilt und seine Sichtbarkeit um ein Vielfaches erhöht. Die reine Angabe, wie viel Tinte auf der Tischoberfläche ist, reicht also nicht aus, um zu beschreiben, wie viel Licht absorbiert wird.

Tatsächlich hängt der Absorptionsquerschnitt einer Kugel auch von den Realteilen der Brechungsindizes von Absorber und Medium sowie der Größe der Kugel ab. Für die Abschätzung dieser Abhängigkeit werden repräsentative Absorberkugeln in verschiedenen Medien simuliert. In Abbildung 4.12 ist das Verhältnis aus dem Absorptionskoeffizient der Kugeln im Medium (Mie-Theorie) und dem Absorptionskoeffizienten im reinen Absorbermedium (Gl. (4.11)) gewichtet mit der Volumenkonzentration der Kugeln aufgetragen. Sechs Absorber haben paarweise gleiche Brechungsindizes n =1,7, 2,3 und 3,0 und unterscheiden sich bei gleichem Realteil in ihren Imaginärteilen κ. Diese wurden so gewählt, dass im reinen Absorber $\mu_{\mathrm{a},\kappa}$ =10 mm^{-1} und 100 mm^{-1} gilt. Der Imaginärteil berechnet sich dann durch die Relation

$$\mu_a = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}. \tag{4.11}$$

Es wurde $\lambda = 633\,\mathrm{nm}$ angenommen. Gleichung (4.11) gilt im reinen Absorbermaterial, wenn keine Streuung beteiligt ist. Sie führt zu Imaginärteilen von $\kappa = 5 \cdot 10^{-4}$ und

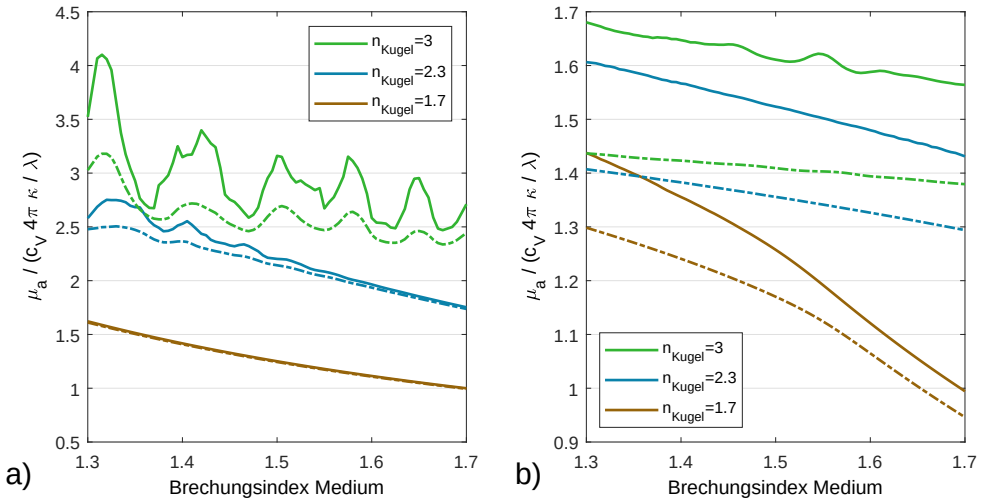

Abbildung 4.12: Berechneter skalierter Absorptionskoeffizient von Mie-Kugeln im Verhältnis zum imaginären Brechungsindex bei verschiedenen imaginären Brechungsindizes, aufgetragen über den Brechungsindex der Matrix. (Imaginärteil des Brechungsindex durchgezogen: $\kappa = 5 \cdot 10^{-4}$, gestrichelt: $\kappa = 5 \cdot 10^{-3}$). Für die Berechnung wurden Gaußsche Größenverteilungen mit $d = (1{,}5 \pm 0{,}5)\,\mu\text{m}$ (a) und $d = (15 \pm 5)\,\mu\text{m}$ (b) angenommen. (b) ist modifiziert nach Krauter *et al.* [83] mit freundlicher Genehmigung der International Society for Optics and Photonics (SPIE).

$5 \cdot 10^{-3}$, der Betrag bleibt also immer noch deutlich kleiner als der Realteil, was bedeutet, dass noch kein Übergang zu metallähnlichen Eigenschaften stattgefunden hat. In Abbildung 4.12a wird eine Gaußsche Größenverteilung von $d = (1{,}5 \pm 0{,}5)\,\mu\text{m}$ angenommen, in Abbildung 4.12 ist die Berechnung für $d = (15 \pm 5)\,\mu\text{m}$ gezeigt. Bei der numerischen Berechnung war es nötig, über 3000 diskrete Größen zu mitteln, um den Einfluss einzelner „Whispering Gallery Mode“ (vergleiche [121, S.126ff]) zu reduzieren, die für kleine Absorptionen diese um ein Vielfaches vergrößern. Artefakte sind vor allem für kleine Größen immer noch zu sehen, was sich in den Schwankungen der Kurven zeigt. Da mineralische Absorber in der Realität die Mühle eher als „Brocken“ verlassen und nicht als Kugeln, sind diese Moden in den realen Pigmenten nicht zu erwarten.
Die berechneten Kurven zeigen alle eine ähnliche Systematik. Zunächst ist die wirksame Absorption für fast alle Bereich größer als im massiven Absorber. Wenn der Realteil des Brechungsindex im Absorber größer ist als im Medium, verstärkt das die Absorption. Im Falle der Gleichheit ($n = 1{,}70$) schneidet die Kurve die 1 (beide Absorptionen gleich groß) für kleine Absorptionen, unabhängig von der Teilchengröße. Bei wachsender Absorption (gestrichelte Linien) steigt die wirksame Absorption weniger langsam als die im massiven Absorber. In diesen Fällen ist selbst bei Gleichheit des Realteils die wirksame Absorption insbesondere für große Teilchen geringer. Für Realteile, die kleiner sind als im umgebenden Medium (nicht gezeigt) fällt das aufgetragene Verhältnis sogar für kleine Absorptionen unter 1. Die im Folgenden aufgelisteten experimentell bestimmten Absorptionsspektren gelten alle im verwendeten Epoxidharz, dessen Brechungsindex in Abschnitt 4.1.4 beschrieben ist. Abbildung 4.12 dient zur Abschätzung, wie sich diese Absorber in anderen Materialien wie Wasser ($n \approx 1{,}33$, s. 4.6.1) oder gängigen Silikonen wie Polydimethylsiloxan (PDMS, $n \approx 1{,}40$ [119]) verhalten. Wenn der Brechungsindex des Mediums sinkt, erhöht sich die wirksame Absorption der Pigmente. Bei Wasser beträgt diese Erhöhung etwa 20 %. Diese Zahl kann nur als grober Richtwert verwendet werden, da sie eine starke Abhängigkeit von der Teilchengröße, dem Brechungsindex des Pigments und insbesondere seines Imaginärteils zeigt. Aufgrund der Abhängigkeit vom letzten Wert kann sich die Form des Spektrums geringfügig ändern, da Bereiche großer Absorption schwächer anwachsen als Bereiche kleiner Absorption und Spitzen somit weniger dominant werden.
Einige der beschriebenen Effekte, warum sich die Absorption bei Lokalisation ändert, können innerhalb der geometrischen Optik verstanden werden. Ein erster Effekt erhöht die wirksame Absorption: Ist der Brechungsindex in der Kugel höher als im Medium, unterliegen Strahlen - je nach Einfallswinkel - in der Kugel einer höheren Reflexionswahrscheinlichkeit oder sogar der Totalreflexion. Dies verlängert den Weg des Lichts (Strahlenoptik) innerhalb der Kugel, sodass die Absorption wirksamer wird. Anders ausgedrückt

ist die Bestrahlungsstärke innerhalb der Kugel höher als im umgebenden Medium und unstetig an der Grenzfläche. Die daraus resultierende Erhöhung der Absorption ist in den Abbildung 4.12a und b zu sehen. Bei ansteigendem Realteil der Absorber erhöht sich auch die wirksame Absorption erheblich. Ein zweiter Effekt verringert sie: Der sogenannte Sieve-Effekt [38] könnte auch „Selbstabschattungseffekt“ genannt werden. In großen, stark absorbierenden Partikeln fällt die Bestrahlungsstärke zum Inneren hin ab, da die äußeren Schichten einfallendes Licht absorbieren. Das im Inneren vorhandene Absorbermaterial wird schwächer beleuchtet und trägt nur wenig zur wirksamen Absorption bei. In Abbildung 4.12a sieht man eine geringe Veränderung bei zunehmender Absorption durch diesen Effekt. In Abb. 4.12b sind die Kugeln 10 mal größer, sodass auch der Effekt der Absenkung der wirksamen Absorption mit steigendem Imaginärteil deutlich ausgeprägter ist. Im obigen Beispiel des Tintenspritzers ist dieser Effekt dominant. Beim Versuch, den Tropfen wegzuwischen, verteilt man diesen auf dem Tisch hebt den Sieve-Effekt wieder auf.
In der geometrischen Optik kann ein Partikel nur Lichtstrahlen absorbieren, die es schneiden. Diese Beschränkung gilt in der Wellentheorie nicht mehr, sodass hier die Absorptionseffizienz $Q_{\text{abs}} > 1$ werden kann. Auf die Frage „How can a particle absorb more than the light incident on it?“ erklärte Bohren 1983, dass die Ausbildung von Oberflächenphononen und -plasmonen die Antwort liefert [23]. Die Bestimmung des Brechungsindex ist bei mineralischen Pulvern schwierig. Für die meisten Farbpigmente stehen deshalb keine verlässlichen Daten zur Verfügung. Typisch für anorganische Mineralien sind Realteile im Bereich $1{,}50 < n < 3{,}0$.
Im Folgenden werden die Ergebnisse der Absorptionsspektren der Farbpigmente in Epoxidharz präsentiert. Die dargestellten Spektren wurden teilweise durch die Messung der Totalen Reflektanz (s. 3.4) und teilweise mithilfe der Ulbrichtkugel (Veröffentlichung geplant) erhoben[10]. In Abbildung 4.13 sind die Absorptionsspektren von 20 Farbpigmenten dargestellt. Da das industrielle und wissenschaftliche Angebot an Pigmenten unüberschaubar groß ist, wurde in Voruntersuchungen geprüft, welche Kombination von Pigmenten sich für das optische Phantomsystem eignet. Darüber hinaus ist die Lichtechtheit, d.h. die Beständigkeit der Farbe wichtig. Zusätzlich wurde nach Pigmentgrößen um 20 µm gesucht, da Mie-Rechnungen zeigten, dass hier das Verhältnis aus Absorptions- und effektivem Streukoeffizient für die in Abbildung 4.12 betrachteten Imaginärteile maximal wird. Alle dargestellten Pigmente wurden über Kremer Farbpigmente (Aichstetten) bezogen, die die Farben mit der angegebenen fünfstelligen Zahl identifiziert. Jedes Spek-

[10] Die Recherche und Auswahl der Pigmente sowie die Messungen und Auswertungen der totalen Reflektanz wurden vom Autor vorgenommen. Die Messungen und Auswertungen der mit der Ulbrichtkugel erhobenen Daten wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Jan Kerst mit Hilfe von Florian Bergmann durchgeführt.

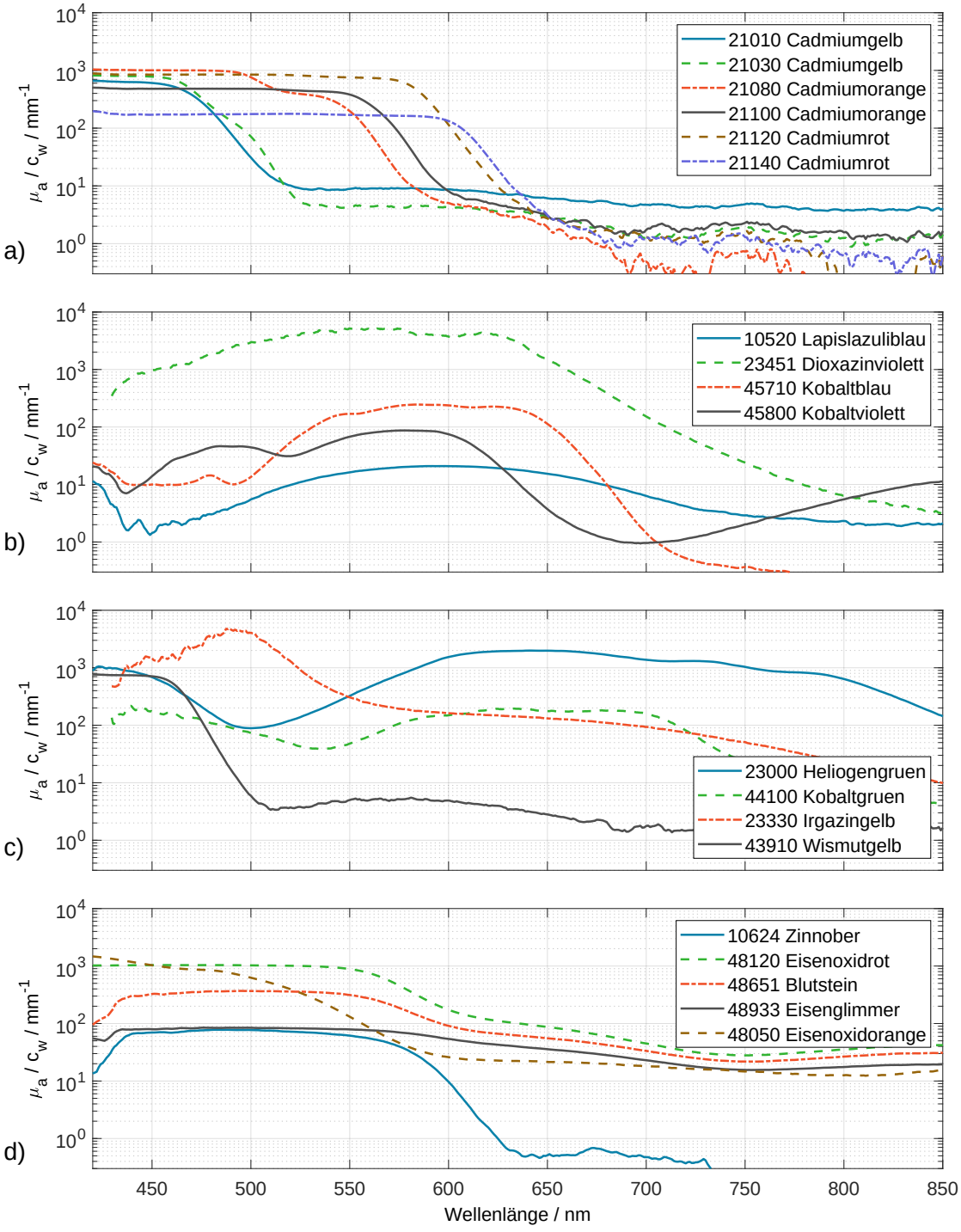

Abbildung 4.13: Experimentell bestimmte Absorptionsspektren der Farbpigmente im Epoxidharz. Unterteilung in a) Cadmiumfarben, b) Blautöne, c) Grün- bis Gelbtöne und d) Rottöne. Die Farbbezeichnungen mit eindeutigen Identifkationsnummern der Firma Kremer Pigmente sind angegeben. Modifiziert nach Krauter *et al.* [83] mit freundlicher Genehmigung der International Society for Optics and Photonics (SPIE).

trum repräsentiert die Messung eines Phantoms mit dem jeweiligen Farbpigment. Von dem gemessenen Absorptionskoeffizienten wird die Absorption des Epoxidharz abgezogen (s. 4.1.2). Da die Messung der Absorption stets kleinen Drifts unterliegt, ist nicht verwunderlich, dass die dargestellten Absorptionen in einigen Fällen negative Werte annehmen. Anschließend wird durch die Massenkonzentration des Farbpigments im Phantom geteilt. Abgesehen von den Cadmiumpigmenten in Abbildung 4.13a) sind die Pigmente in Farbtöne eingeteilt: Blautöne, Grün-/Gelb- und Orange-/Rottöne sind in den Abbildungen 4.13b)-d) dargestellt.
Betrachtet man zunächst Abbildung 4.13a, so sieht man eine Gemeinsamkeit aller untersuchten Cadmiumfarben: Sie alle zeigen Langpasseigenschaften mit einer Steigung von etwa $^{1\,\text{Dekade}}/_{20\,\text{nm}}$. Ihre Grenzwellenlängen unterscheiden sich dabei im Bereich von 470 nm bis 630 nm. Unterhalb dieser Wellenlänge zeigen sie im Wesentlichen eine wellenlängenunabhängige Absorption. Oberhalb des messbaren Abfalls um 1,8 bis 3 Dekaden scheint der Absorptionskoeffizient ebenfalls wieder auf einen konstanten Wert zu fallen. Während die großen Absorptionen der Farbpigmente mit den verwendeten Messverfahren gut bestimmt werden können, zeigt es sich als schwierig, kleine Absorptionen vom Hintergrund zu trennen. Aus diesem Grund sind die kleinen Absorptionswerte nur wenig verlässlich, sodass im Speziellen 21010 Cadmiumgelb eine möglicherweise kleinere Absorption zeigt. Zwischen den Grenzwellenlängen von 21030 Cadmiumgelb und 21080 Cadmiumorange existiert eine größere Lücke. Vermutlich zeigen die nicht untersuchten Farbpigmente 21040 Cadmiumgelb mittel und 21060 Cadmiumgelb dunkel Grenzwellenlängen in genau dieser Lücke, sodass sich diese zur weiteren Untersuchung und im Speziellen zur Verbesserung des Blutfarbstoffersatz eignen.
Die untersuchten Violett- und Blautöne sind in Abbildung 4.13b) dargestellt. Die Ähnlichkeit der Spektren untereinander ist deutlich weniger ausgeprägt als bei den Cadmiumfarben. 10520 Lapislazuliblau, ein seit Jahrtausenden verwendeter Schmuckstein, zeigt eine recht flache Absorptionskurve mit nur geringen Anstiegen auf beiden Seiten. Insgesamt ist die absorbierende Wirkung recht niedrig, so lassen sich mit ihm selbst bei hohen Massenkonzentrationen von $c_\text{w} = 5\,\%$ Absorptionswerte von $\mu_\text{a} = 4\,\text{mm}^{-1}$ nicht überschreiten. Gleichzeitig bedeuten solch hohe Konzentrationen auch starke Einflüsse auf die Streueigenschaften eines Phantoms, weshalb sich Lapislazuli im Allgemeinen nicht als Zusatzstoff eignet. Ein in Pulverform sehr dunkler Absorber ist 23451 Dioxazinviolett. Er zeigt von allen untersuchten Pigmenten den höchsten Absorptionskoeffizienten. Das Maximum wird bei 530 nm bis 620 nm erreicht. Bei kurzen Wellenlängen fällt die Absorption merklich ab, weshalb sich der charakteristische Violettton ergibt. Durch seine Absorptionsfähigkeit im NIR-Bereich wird dieses Pigment auch für Tarnanstriche verwendet. Für die Phantomherstellung sehr interessante Farben sind 45710 Kobaltblau und 45800

Kobaltviolett. Beide Kobaltpigmente zeigen feine Absorptionsdetails zwischen 420 nm und 530 nm. Bei Kobaltviolett findet sich bei 435 nm ein Absorptionsminimum. Interessant sind diese Details vor allem, um bei neu entwickelten Methoden zur Bestimmung der optischen Eigenschaften zu testen, ob diese Details herausgearbeitet werden können. Zusätzlich zu den genannten Eigenschaften ist Kobaltviolett das einzige Pigment, dessen Absorption zwischen 700 nm und 850 nm ansteigt. Alle untersuchten Kobaltpigmente zeigen darüber hinaus NIR-Absorption, die später in diesem Abschnitt genauer betrachtet wird.

In Abbildung 4.13c sind zwei Grüntöne, die im Bereich 500 nm bis 550 nm ein Minimum in der Absorption zeigen, sowie zwei Gelbtöne, die vor allem bis $\approx$ 500 nm absorbieren, dargestellt. 23000 Heliogengrün aus der Gruppe der Phthalocyanine zeigt eine sehr hohe Absorption, die sich auch über den sichtbaren Bereich hin fortsetzt. Zwischen 650 nm und 950 nm ist es der stärkste verfügbare Absorber. Um 500 nm herum sinkt die Absorption um etwas mehr als eine Größenordnung ab, wodurch die dunkle, blaugrüne Farbe zustande kommt. 45710 Kobaltgrün ist als Pulver erheblich heller. Im Absorptionsspektrum äußerst sich dies, indem die Kurve insgesamt niedriger liegt. Das Absorptionsminimum liegt bei etwa 530 nm und nimmt im Roten wieder zu, bis es ab 720 nm wieder abnimmt. Auch dieses Kobaltpigment ist NIR-aktiv (s.u.). 23330 Irgazingelb ist ein dunkles Gelbpigment, was beinahe grünlich wirkt. Anhand des über den gesamten Wellenlängenbereich hohen Absorptionskoeffizienten wird auch im grünen, gelben und roten Spektralbereich nur wenig Licht remittiert, was die dunkle Farbe auch als Pulver verursacht. Ebenfalls gelb, jedoch hell leuchtend, ist 43910 Wismutgelb. Das Absorptionsspektrum fällt zwischen 460 nm und 500 nm um mehr als zwei Größenordnungen steil ab mit einer Flankensteilheit von $^{1\,\text{Dekade}}/_{18\,\text{nm}}$.

Bei den Rottönen in Abbildung 4.13d) dominieren die flacheren Eisenoxidfarben wie 48120 Eisenoxidrot, 48651 Blutstein und 48933 Eisenglimmer. Das ebenfalls chemisch zu der Gruppe gehörende 48050 Eisenoxidorange zeigt einen etwas steileren Abfall der Absorption, der zudem im Vergleich zu den Rottönen bei etwas kleineren Wellenlängen stattfindet. Auch wenn Eisenoxidfarben eine hohe chemische Verwandtschaft mit dem Eisenkomplex Hämoglobin besitzen, sind ihre Absorptionsverläufe dennoch zu flach, um dieses zu imitieren. Einen stärkeren Abfall der Absorption zeigt das insgesamt schwächer absorbierende 10624 Zinnober. Jenseits von 580 nm nimmt der Absorptionskoeffizient dieses Quecksilbersulfid-Pigments rapide ab. Da der schwach absorbierte Bereich weit im roten Farbspektrum liegt, wirken Mischungen aus Epoxidharz und dem Pigment als tiefrot.

Eine kleine Zahl der vorliegenden Pigmente zeigt auch weit jenseits des sichtbaren Spektralbereichs ausgeprägte Absorptionsfähigkeiten. So ist der breitbandige Absorptionsbe-

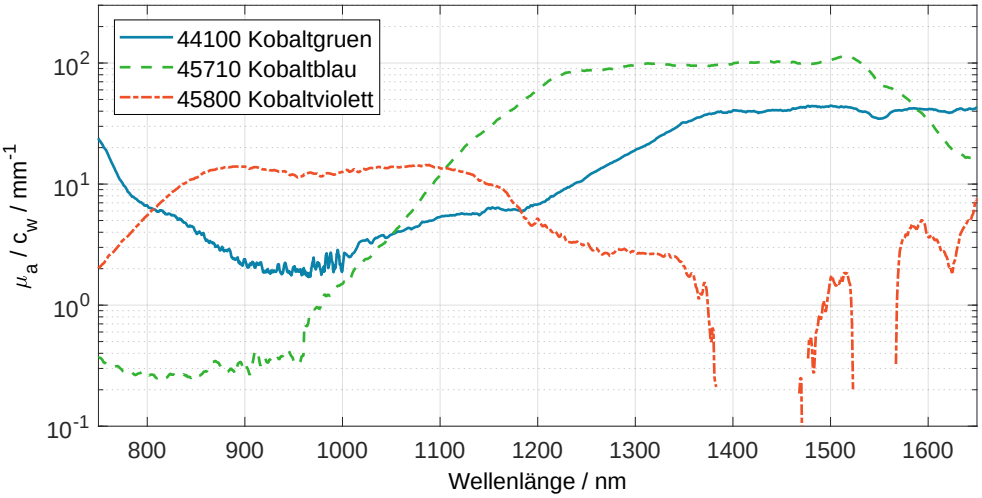

Abbildung 4.14: Absorptionsspektren im NIR-Bereich ausgewählter Pigmente. Von den untersuchten Pigmenten zeigten ausschließlich kobaltbasierte Absorptionsverhalten in diesem Spektralbereich. Modifiziert nach Krauter *et al.* [83] mit freundlicher Genehmigung der International Society for Optics and Photonics (SPIE).

reich von 23000 Heliogengrün noch bis 950 nm wirksam. Dies lässt sich jedoch auch als Ausläufer der Absorption im sichtbaren Bereich beschreiben. Von den untersuchten Materialien zeigen lediglich alle Kobaltfarben neue Absorptionsdetails jenseits von 750 nm. In Abbildung 4.14 sind die Absorptionsspektren dieser Farben für den Bereich bis 1650 nm dargestellt. 45800 Kobaltviolett zeigt dabei ein Absorptionsplateau von 870 bis 1150 nm, wenngleich dieses mit Maximalwerten von 15 mm^{-1} im Vergleich zu den im sichtbaren Bereich auftretenden Absorptionskoeffizienten deutlich niedriger ist. 45710 Kobaltblau zeigt ein Absorptionsplateau im Bereich von 1220 bis 1520 nm mit Maximalwerten um 100 mm^{-1}. Die ansteigende Flanke der Absorption kann dabei schon ab 950 nm nachgewiesen werden. 44100 Kobaltgrün zeigt ein Teil eines Absorptionsplateaus, das bei 1350 nm beginnt und sich über den zugänglichen Bereich bis 1650 nm hinaus fortsetzt. Mit Maximalwerten von 45 mm^{-1} trägt dieses Pigment auch in kleinen Konzentrationen noch sichtbar zur Absorption bei. Die meisten Stoffe zeichnen sich im in Abbildung 4.14 dargestellten Wellenlängenbereich durch eine um Größenordnungen höhere Absorption als im sichtbaren Bereich aus. Diese häufig sehr detaillierten Absorptionsspektren präzise nachzubilden, kann mit den drei absorbierenden Kobaltpigmenten nicht gelingen. Durch Zugabe dieser Pigmente in ein optisches Phantom können jedoch einzelne, spezifische Absorptionsflanken und -plateaus erzeugt werden, die als Kontrolle für ein Messsystem verwendet werden.

4.1.8 Additive Fluoreszenz

In Abbildung 4.6b ist ein qualitatives Fluoreszenzfeld eines Phantoms dargestellt, dem bei Herstellung $c_W = 1\,\text{ppm}$ Rhodamin 6G hinzugegeben wurde. Dieser Fluorophor wurde zuvor in hoher Konzentration in Ethanol aufgelöst. Die Mischung wurde mit Harz in entsprechender Konzentration vermengt. Die Geometrie des Phantoms ist ein Quader mit einer Grundfläche von $10\,\text{mm}^2 \times 10\,\text{mm}^2$. Die Seiten sind poliert. Durch die hohe Photostabilität von Rhodamin 6G behalten fluoreszierende Phantome ihre Eigenschaften viele Jahre, was mit Hilfe von lange lagernden Phantome bestätigt werden konnte. Da alle Komponenten auf langfristige Verwendung der Phantome ausgelegt sind, eignet sich dieser Fluorophor im Besonderen.
Eine Massenkonzentration von $c_W = 1\,\text{ppm}$ entspricht einer molaren Konzentration von

$$c_M = \frac{M_{mol}}{\rho} c_W = 2{,}36\,\mu\text{M}. \tag{4.12}$$

Hierbei wurden die gemessene Dichte des Epoxidharzes $\rho = (1131 \pm 24)\,\text{kg}\,\text{m}^{-3}$ sowie die molare Masse von Rhodamin 6G $M_{mol} = 479{,}02\,\text{g}\,\text{mol}^{-1}$ verwendet. Birge berichtete bei 529,8 nm eine maximale Extinktion von $\mu_t = 16\,000\,\text{mm}^{-1}/\text{M}$ bei Lösung von Rhodamin 6G in Ethanol [17]. Bei der verwendeten Konzentration resultiert daher ein maximaler Absorptionskoeffizient von $0{,}038\,\text{mm}^{-1}$, wenn sich dieser beim Inkorporieren in Epoxidharz nicht ändern würde. Die Quanteneffizienz von Rhodamin 6G wurde von Kubin und Fletcher mit 95 % angegeben [86]. Diese fast vollständige Verwertung verursacht zusammen mit der hohen molaren Absorption die starke Fluoreszenz. Bereits bei dieser niedrigen Konzentration ist sie mit dem bloßen Auge sichtbar, wenn die Probe mit einem grünen Laserpointer mit 532 nm beleuchtet wird. Die durchgeführte spektrale Fluoreszenzfeldmessung zeigt eine Fluoreszenzreaktion bei Anregungen bis 560 nm. Die stärkste spektrale Fluoreszenz findet sich bei 533 nm Anregung und 548 nm Emission. Die Emission bei dieser Anregungswellenlänge zieht sich jedoch über den gesamten Messbereich von 533 bis 620 nm. Die angegebene Skalierung in willkürlichen Einheiten beinhaltet auch die Anregungsintensität und Detektionsempfindlichkeit, das sich mit Abb. 4.3 vergleichen lässt. Kubin und Flechter geben die Emissionswellenlänge mit der höchsten Intensität bei 558 nm an, was 10 nm oberhalb des von uns bestimmten Wertes liegt [86]. Da hierfür eine breitbandige Lichtquelle verwendet wurde, werden die im PhotochemCAD-Programm hinterlegten Daten für die Emission von Rhodamin 6G in Ethanol bei Anregung mit 480 nm mit Rhodamin 6G in Epoxidharz verglichen. Dieser Vergleich ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Die Kurven zeigen eine sehr ähnliche Form, jedoch ist die Emission in Epoxidharz um 10 nm zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben, was mit dem Vergleich mit Kubin und Fletcher übereinstimmt. Diese Verschiebung ist durch die molekulare Um-

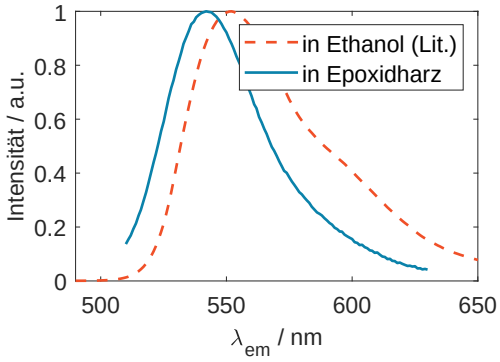

Abbildung 4.15: Emissionsspektren von Rhodamin 6G in Epoxidharz sowie in Ethanol nach Fou [43, 45]. Die Anregung erfolgte jeweils bei 480 nm. Beide Messungen wurden im Maximum auf 1 normiert.

gebung der Fluoreszenzmoleküle zu erklären und muss bei spektroskopischen Messungen beachtet werden.

4.1.9 Diskussion

Dargestellt wurde ein Phantomsystem mit einer großen Flexibilität und jahrelanger Haltbarkeit. Entstehende Wärme ist durch die lange Aushärtezeit auch für große Proben ohne besonderen Aufwand abzuführen. Ironischerweise zeigt das optische Phantomsystem in fast allen Belangen ausgezeichnete Eigenschaften und versagt lediglich bei einer Aufgabe: Stark streuende Phantome, genau der Zweck, der für die vorliegende Arbeit am interessantesten gewesen wäre. Aufgrund der langsamen Aushärtung formen die Streuer Cluster, wenn sie in zu hoher Konzentration eingebracht werden. Dieses Phänomen senkt die effektive Streuung gegenüber dem erwarteten Wert jenseits von $\mu_s' = 6\,\mathrm{mm}^{-1}$. Eine detaillierte Untersuchung zu diesem Effekt ist im Praxissemesterbericht von Jakub Fusiak zu finden [55]. Die Verifikation der kohärenten Rückwärtsstreuung basiert daher auf optischen Phantomen, die bereits im Rahmen dieser Arbeit, jedoch mit einem abgekündigten Epoxidharz hergestellt wurden [50]. Die Flexibilität des hier vorgestellten Systems wurde jedoch für eine Vielzahl an Projekten eingesetzt. Ulrike Müller entwarf ein mehrschichtiges optisches Unterarmphantom mit angepasster Streuung und Absorption [108]. Jan Kerst entwarf 3D-struktuierte Phantome, um den Fehler von Streifenlichtprojektoren durch Streuung im Volumen aufzuzeigen und korrigieren zu können [73]. Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem ITO Stuttgart entstand eine Reihe von interessanten Phantomen, die fluoreszierende Einschlüsse besitzen. Eines dieser Phantome besitzt eine sehr dünne fluoreszierende Schicht mit einer Dicke von nur 10 µm bis 20 µm, die 3° zur Oberfläche verkippt ist. Mit diesem Phantom wurde schließlich das Prinzip

eines tiefenaufgelösten Fluoreszenzinterferometers experimentell nachgewiesen [125, 126]. Darüber hinaus wurde eine Vielzahl von optischen Phantomen im Rahmen von verschiedenen Industrieaufträgen gefertigt, die beispielsweise zur Kalibrierung von Sensoren oder zur Untersuchung von 3D-Scannern verwendet wurden.

4.2 Nachweis der Anderson-Lokalisierung 1D

Um die starke Lokalisierung experimentell nachzuweisen, wurde die kollimierte Transmission einer Helium-Neon-Laserlichtquelle und einer Weißlicht-LED in Abhängigkeit der Anzahl von Deckgläsern gemessen. Die Idee für diese Messung basiert auf der Arbeit von Berry und Klein [14], die statt Deckgläser bis zu 40 Overhead-Folien verwendeten. Die Ergebnisse der vorliegenden Messungen sind zusammen mit Lösungen von drei Theoriemodellen in Abbildung 4.16 dargestellt.
Betrachtet man dort zunächst die Laserbeleuchtung, so fallen die starken Schwankungen im Signal auf. Diese Schwankungen sorgen dafür, dass das Transmissionssignal keineswegs monoton mit der Zahl der Deckgläser fällt, sondern dies nur im Mittel tut. Daher wurden maximal $N = 70$ Gläser gemessen. Die blauen Punkte zeigen die Transmission des LED-Lichts, das bis $N = 150$ gemessen wurde. Hierbei erkennt man sofort, dass etwaige Schwankungen drastisch reduziert sind. Zum Vergleich sind drei Theoriemodelle dargestellt. Das Teilchenmodell, das zu Gleichung (2.21) führte, beschreibt die Lösung nach der Strahlungstransportgleichung, die direkte Transmission betrachtet nur den ungestreuten Anteil und lässt sich durch

$$T = (1 - R)^{2N} \approx \mathrm{e}^{-2RN} \tag{4.13}$$

beschreiben, wobei R hier den Reflexionskoeffizienten der Intensität beschreibt. Für die Lösung der Maxwellgleichungen wird Gleichung (2.33) herangezogen. Da hier ständig Oszillatoren entstehen, muss über sehr viele Realisierungen gemittelt werden, um ein Ensembledurchschnitt zu erhalten. Im vorliegenden Fall wurden 100 Mio. Berechnungen für 500 Deckgläser vorgenommen, wobei die Abstände der Deckgläser zufällig gewählt wurden und der Erwartungswert der Dicke der Deckgläser 0,1 mm beträgt. Bei dieser Berechnung fallen die Transmissionen für weniger Deckgläser durch die rekursive Berechnung direkt ab. Für alle Theoriemodelle wurde ein Brechungsindex $n = 1.5255$ angenommen, wie er für $\lambda = 546{,}1\,\mathrm{nm}$ im Datenblatt zu finden ist [128]. Eine sehr gute Erklärung zu diesem Phänomen findet sich zudem im Tutorial von Arash Mafi über die transversale Anderson-Lokalisierung von Licht [100].
Beide Experimente passen im Mittel gut zueinander. Auch wenn die Ergebnisse der Laserbeleuchtung wie zufälliges Rauschen wirken, so haben sie eine andere Ursache: Mehrere Schichten wirken als Fabry-Perot-Interferometer. Je nach Abstand der Grenzschichten interferieren die an zwei Grenzflächen reflektierten Wellen konstruktiv oder destruktiv. Die Deckgläser sind zwar alle ähnlich dick, da es bei der an der Interferenz beteiligten Phase jedoch auf Abstände im Bereich von Bruchteilen der Wellenlänge ankommt, haben die Deckgläser alle eine rein zufällige Dicke. Die Luftschicht hat durch angelagerten Staub

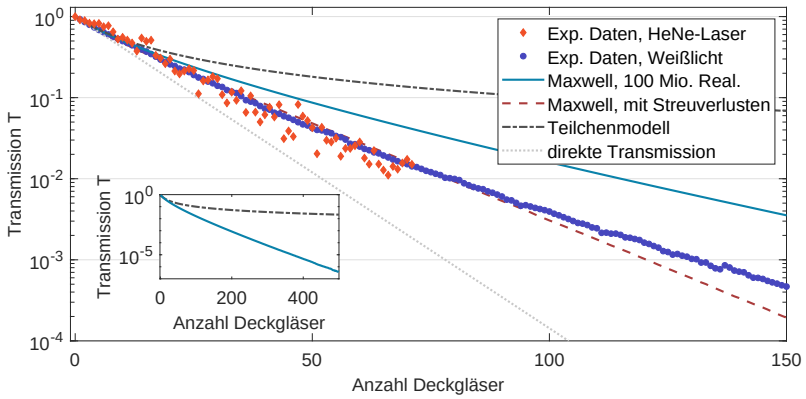

Abbildung 4.16: Experimentelle Ergebnisse der starken Lokalisierung von Licht im Vergleich zu Simulationen. Für die starke Lokalisierung muss die Fluenz exponentiell abfallen. Im hier gezeigten 1D-Streuproblem findet im Idealfall die Lichtausbreitung nur auf der optischen Achse statt.

und keine perfekten Oberflächen ebenfalls die Dicke einiger (vermutlich sogar vieler) Wellenlängen. Die Schichten wirken also in verschiedenen Kombinationen als Oszillatoren und Bragg-Spiegel. Verschiedene Realisierungen der Abstände der Schichten verhalten sich für eine einzelne Wellenlänge daher äußerst unterschiedlich. Die Bandbreite eines nicht stabilisierten HeNe-Lasers liegt im Bereich von 1 GHz, sodass nur eine geringe spektrale Mittlung stattfinden kann. Diese Mittlung über eine Vielzahl von Realisierungen findet bei der LED-Lichtquelle über die spektrale Breite statt. Jede Wellenlänge stellt hierbei eine eigene Realisierung dar. Dies wird klar, wenn zur Berechnung der Phasen die Abstände in Einheiten der Wellenlänge angegeben werden. Auch wenn eine systematische Abweichung des Experiments zur Wellenlösung bleibt, so wird die Lokalisierung dennoch deutlich: Die Transmission T ist klar exponentiell. Die inkohärente Transportlösung des Teilchenmodells sagt eine Transmission invers zur Anzahl der Grenzschichten vorher, diese Modell ist klar falsch. Der Unterschied der Modelle wird im eingefügten Diagramm in Abbildung 4.16 deutlich. Hier ist die Transmission für bis zu 500 Deckgläser theoretisch berechnet. Während diese im Teilchenmodell immer langsamer abfällt (logarithmische Darstellung), sinkt sie im Wellenmodell konstant weiter ab. Der Begriff der Lokalisierung basiert genau auf dieser Tatsache: Das Integral über die Transmission im Teilchenmodell $\int \frac{1}{N} \mathrm{d}N$ existiert nicht, die Lichtenergie ist damit über den ganzen Raum (bei unendlich vielen Deckgläsern) verteilt. Im Wellenmodell konvergiert das Integral sehr schnell, die Energie bleibt lokal.

Warum ist die Lokalisierung in 1D durch ein so einfach zu realisierendes Experiment darzustellen, während in 3D die besten Arbeitsgruppen der Welt den Nachweis immer noch nicht zweifelsfrei erbracht haben (vergleiche 2.3.1)? In 1D ist besonders eindrucks-

voll zu verstehen, dass zwei ebene Wellen unabhängig von ihrem Ursprung an jedem Ort miteinander interferieren, da ihre Amplitude nicht vom Abstand zu ihrer Entstehung abhängt. In 3D ist durch die Energieerhaltung gefordert, dass die Intensität der Strahlung einer Punktquelle quadratisch zum Abstand abnimmt, damit die Energie auf der Kugeloberfläche konstant bleibt. Zwei Punktquellen haben hier an jedem Ort verschiedene Krümmungen und verschiedene Intensitäten, sodass eine ideale Interferenz vieler Schichten, wie wir sie im obigen Beispiel gesehen haben, nur dann möglich ist, wenn die Punktquellen erheblich näher als die Wellenlänge entfernt sind. Für den Abstand l_{krit} ist das für Elektronen im Festkörper bekannte Ioffe-Regel-Kriterium $l_{\text{krit}} k \leq 1$ bekannt, wobei $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ist. Dieses lässt sich vermutlich auf Licht übertragen, wobei l_{krit} durch die kritische Transportlänge ersetzt werden sollte [88].
Eine weitere Anschauung bietet ein Histogramm für die Phasen. Bei einer Monte-Carlo-Simulation macht man sich die Inkohärenz der einzelnen Pfade zunutze und addiert die Intensitäten. Dies ist gerechtfertigt, solange Lokalisierung keine Rolle spielt. Bei physiologischen Werten für die optischen Eigenschaften ist von Pfadlängen in der Größenordnung 1 mm auszugehen. Wählt man einen anderen Pfad, so ist dieser in Bezug auf seine Phase zufällig im Vergleich zum ersten Pfad, da bereits eine Pfadlängenänderung von 0,05 % ausreicht, um die Phase um 2π zu verändern. Da eine Vielzahl von Pfaden besetzt ist, treten Phasendifferenzen zwischen 0 und 2π ungefähr gleichverteilt auf. Eine erhöhte Streuung wird in diesem Modell durch kürzere Pfadlängen modelliert. Dabei bleibt die Gleichverteilung der Phasen zunächst erhalten. Erhöht man die Streuung jedoch weiter, bis die Pfadlängen in den Bereich der halben Wellenlängen kommen, so ändert sich die Situation: Für Pfadlängen zwischen 0 und 300 nm werden höhere Phasendifferenzen unwahrscheinlich und die Gleichverteilung verschwindet. Somit wird die inkohärente Annahme falsch. Alle Wege interferieren konstruktiv, sodass der bei kleinen Wegen zurückgestreute Anteil dramatisch zunimmt. Ist diese Anschauung anwendbar, würde die Ausbreitung des Lichts verhindert und es käme zur (starken) Lokalisierung. Die ortsaufgelöste Reflektanz würde damit nahezu der Einstrahlung entsprechen.

4.3 Hölzer

Eine besonders beeindruckende Situation der Lichtausbreitung in anisotropen Medien ist die bereits angesprochene doppelte Anisotropie. Zwei experimentelle Arbeiten wurden vom Autor der vorliegenden Arbeit zu diesem Thema in Fachzeitschriften veröffentlicht. Die erste Arbeit handelt von der Lichtausbreitung im Nackenband des Rinds [130, 131]. Die Belastung von Bändern im Bewegungsapparat ist hochgradig anisotrop, da diese ausschließlich auf Zug belastet werden. Die Bänder sind darauf ausgelegt und die vor-

herrschende strukturelle Anisotropie lässt sich durch die Messung der Lichtausbreitung nachweisen. Die Untersuchung basiert im Wesentlichen auf zeitaufgelösten Messungen, die um ortsaufgelöste Messungen ergänzt werden. Bereits bei diesen Messungen konnte die doppelte Anisotropie gemessen werden, die verwendeten Diffusionsmodelle, die hauptsächlich zur Analyse der zeitaufgelösten Messdaten verwendet wurden, können diesen Effekt nicht vorhersagen. In der zweiten Arbeit wurde zum ersten Mal die doppelte Anisotropie in der kohärenten Rückwärtsstreuung nachgewiesen [85]. Da sich die Messung der CBS besonders gut für stark streuende Medien eignet, konnten Harthölzer untersucht werden, die im Allgemeinen sehr kurze mittlere Transportlängen von 50 µm oder weniger aufweisen und nur schwierig durch die ortsaufgelöste Reflektanzmessung zu erfassen sind. In der Arbeit wurden Messungen an Hainbuche vorgestellt. Im Folgenden sollen die Ergebnisse für die weiteren untersuchten Hölzer präsentiert werden. Alle Messungen wurden bei einer Wellenlänge von $\lambda = 550\,\mathrm{nm}$ aufgenommen.
Für die quantitative Auswertung wurden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, die in Abschnitt 2.2.2 beschrieben sind. Mit Hilfe der Simulationsergebnissen wurde die Konzentration der nicht ausgerichteten Streuer, die der ausgerichteten Zylinder sowie die Absorption angepasst. Auch wenn die verschiedenen Holzarten verschieden feine Strukturen aufweisen, wurden Brechungsindex und Größe der Zylinder festgehalten und somit die Phasenfunktion der Zylinder. Die Gewichtung der Messdaten wurde für die Anpassung abhängig vom Winkelabstand zur Einstrahlrichtung $\vec{\alpha}$ lorentzverteilt gewählt

$$\rho(\vec{\alpha}) = \frac{1}{\alpha_0^2 + \alpha_x^2 + \alpha_y^2}, \tag{4.14}$$

wobei $\alpha_0 = 0{,}3\,\mathrm{mrad}$ gewählt wurde. In der Frequenzdarstellung entsprechen $0{,}3\,\mathrm{mrad}$ ungefähr $0{,}55\,\mathrm{mm}^{-1}$. Dies ordnet den zentralen Punkten die höchste Gewichtung zu und ist daher weniger sensitiv auf eine falsche Phasenfunktion, die insbesondere bei hohen Winkeln/Frequenzen einen Einfluss besitzt. Die üblichen Optimierungsalgorithmen haben sich zwar als effizient, jedoch für dieses Problem als zu wenig robust herausgestellt. Aus diesem Grund wurde in jedem Iterationsschritt um einen Stützpunkt herum ein Gitter aufgezogen, das alle drei Anpassungsvariablen verändert (+/0/-). Für die entstehenden 27 Punkte wird jeweils eine Simulation der Lichtausbreitung durchgeführt und das Residuum bestimmt (beste relative gewichtete Übereinstimmung). Mithilfe einer Hauptachsentransformation wird für diese Abweichungen die Position mit dem geringsten Residuum bestimmt. Das Residuum ist hierbei

$$R(\vec{a}, \mu_\mathrm{s}', \mu_\mathrm{a}, c_\mathrm{cyl}) = \sum_i (S_\mathrm{i,mod}(\nu_i, \mu_\mathrm{s}', \mu_\mathrm{a}, c_\mathrm{cyl}) - R_\mathrm{i,exp})^2, \tag{4.15}$$

mit dem Pixel i, das der Ortsfrequenz ν_i entspricht. Die Simulation liefert zunächst die ortsaufgelöste Reflektanz $R(x, y)$. Für jeden Satz $\mu_\mathrm{s}', \mu_\mathrm{a}, c_\mathrm{cyl}$ werden die Parameter a_1 und a_2 neu angepasst, um das Residuum zu minimieren, wobei $S(\nu_x, \nu_y)$ die zweidimensionale Fouriertransformierte von $R(x, y)$ beschreibt und

$$S_\mathrm{i,mod}(\nu_i, \mu_\mathrm{s}', \mu_\mathrm{a}, c_\mathrm{cyl}) = a_1 + a_2 S(\nu_x, \nu_y). \tag{4.16}$$

Trotz der Zerlegung in eine 3- und eine 2-Parameter Optimierung, die sukzessiv ablaufen, ist der ganze Fit-Prozess äußerst zeitaufwendig. Er erwies sich jedoch als robust genug, um von verschiedenen Startbedingungen aus auf gleiche Ergebnisse zu kommen, woran alle anderen verwendeten Methoden scheiterten.

4.3.1 Hainbuche

Die Hainbuche (carpinus betulus, auch Hagebuche oder Weißbuche) wird aufgrund ihrer Blätter und Rinde in der deutschen Sprache für eine Buche gehalten. Tatsächlich gehört sie aber zu den Birken und zu den Bäumen, die nicht unter dem Klimawandel leiden, da sie mit Hitze und Trockenheit gut zurecht kommt. Ihr helles Holz ist vermutlich das härteste, das die mitteleuropäischen Wälder zu bieten haben. Aus diesem Grund wurde vermutet, dass ihre Faserdichte sehr hoch und dadurch ihre Anisotropie besonders gut sichtbar ist. Sie war daher das erste Holz, das in diesem Rahmen untersucht wurde. Eine Fotographie des untersuchten Holzes ist in Abbildung 4.17a) dargestellt. Das Bild umfasst ein Quadrat mit 6 cm Kantenlänge. Die helle Farbe sowie die sehr blasse Zeichnung sind gut erkennbar. Die Unregelmäßigkeit in der sichtbaren Struktur ist anhand des Bildes nur schwer zu erkennen. Die kohärente Rückwärtsstreuung dieses Holzes ist in 4.17c) dargestellt. Eingetragen sind 10 Isointensitätslinien. Die äußere Linie wird dabei so gezeichnet, dass die hellsten 80 % der Pixel innerhalb dieser Kurve liegen. Die innerste Linie beinhaltet noch 0,01 % der Pixel. Alle Linien dazwischen repräsentieren äquidistante Intensitäten. Diese Intensitäten sind auch für die Simulation der besten Anpassung in Abbildung 4.17d) dargestellt.
Im Messbild ist die doppelte Anisotropie erkennbar. Für kleine Frequenzen ist die Ausrichtung der Isointensitätslinien in f_y-Richtung dominant. Ungefähr beim Betrag $f = 4\,\mathrm{mm}^{-1}$ weisen die Linien keine Vorzugsrichtung mehr auf. Man könnte die dort vorliegende Form als „bauchige Raute“ beschreiben. Für größere Frequenzen ist die Elongation in f_x-Richtung etwas ausgeprägter.
Die Simulation der besten Anpassung basiert auf optischen Eigenschaften, die in Tabelle 4.2 eingetragen sind. Wie erwartet liefert das Ergebnis dieser Anpassung eine im Vergleich zu den anderen Hölzern hohe Konzentration an Zylindern von 34 200 /mm^2.

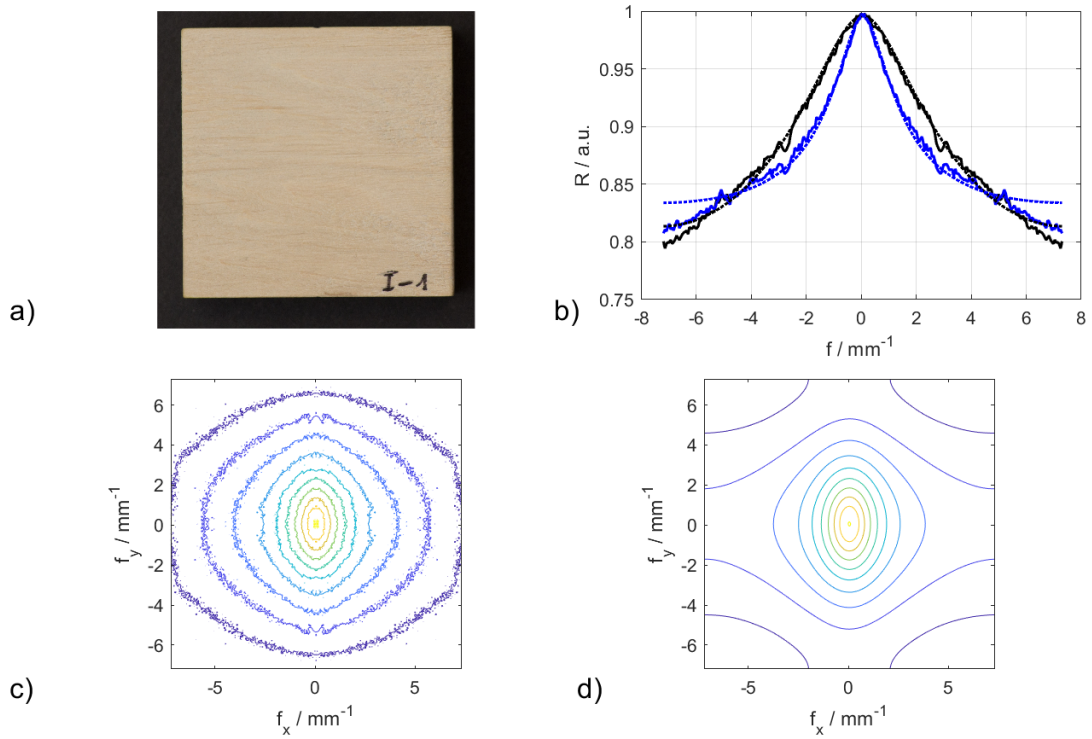

Abbildung 4.17: Messung und Simulation der kohärenten Rückwärtsstreuung beim Holz der Hainbuche.

Für den nicht gerichteten Streueranteil wurde eine effektive Streuung von $15{,}8\,\mathrm{mm}^{-1}$ ermittelt. Mit der „Zylindermixerformel“ (2.17) führen diese Werte zu einer virtuellen, effektiven Transportlänge von $l_{\mathrm{x,eff}} = 1/(\mu'_{\mathrm{s}} + \mu'_{\mathrm{x,cyl}}) = 11{,}3\,\mu\mathrm{m} = 1/88{,}5\,\mathrm{mm}^{-1}$. Zur Erinnerung: Diese Zahl ergibt sich, wenn man das Gedankenexperiment durchführt, alle Zylinder zu schütteln, sodass sie gleichverteilt in alle Richtungen vorliegen, beim Mixen jedoch nicht beschädigt werden. Die Simulation stimmt gut mit dem Experiment überein für Frequenzen bis etwa $4\,\mathrm{mm}^{-1}$. Darüber hinaus unterscheiden die Bilder sich in zwei Punkten. Parallel zu den Fasern (x-Achse) ist in der Simulation die Streckung der Isointensitätslinien stärker als im Experiment. Wo die Linien im Experiment wieder zusammenfließen, laufen sie in der Simulation aus dem Bild heraus und es konnte nicht berechnet werden, wo sie sich wieder schließen. Zudem gibt es starke Unterschiede senkrecht zu den Fasern (y-Richtung). In der Simulation sind oben und unten aus dem Bild heraus laufende Isointensitätslinien zu erkennen. Für große Frequenzen findet sich in der Simulation also ein Anteil in y-Richtung, der im Experiment nicht gemessen wurde.
Schneidet man Messbild und Simulation entlang der Achsen durch und projiziert die Werte in ein Diagramm, erhält man Abbildung 4.17b). Diese Darstellung ist außerdem

geeignet, die doppelte Anisotropie zu erkennen. Bei Hainbuche ist eindeutig erkennbar, dass die blauen Linien (Schnitt entlang von x) zunächst unter den schwarzen (Schnitt entlang von y) laufen, diese bei einer Frequenz von etwas oberhalb von $5\,\mathrm{mm}^{-1}$ schneiden und anschließend weniger stark abfallen. In der Simulation scheinen diese sogar kaum noch abzufallen, als würden sie ihr finalen Niveau in dieser Richtung erhalten.
Die Zylindergröße in der Simulation wurde mit 3 µm Durchmesser angenommen. Histologische Tangentialschnitte weisen bei Hainbuche eher auf einen Durchmesser von 13 µm hin [127]. Da die Anpassung dieser Größe keinen Erfolg brachte, wurde sie für alle Holzarten gleich gehalten, um die anderen Parameter besser vergleichen zu können. Mit der erhaltenen Zylinderkonzentration ergibt sich eine Volumenkonzentration von $f_v = \pi r_{\mathrm{cyl}}^2 c_{\mathrm{cyl}} = 24\,\%$. Frisch geschlagenes Holz kann durchaus einen Wassergehalt von über 35 % besitzen, da ein Teil davon auch im Fasermaterial selbst aufgenommen wird, erscheint aus dieser Sicht die Volumenkonzentration durchaus plausibel zu sein. Zudem besteht Holz nicht wie im Modell angenommen nur aus den ehemals wasserleitenden Tracheen, sondern wird parallel zu diesen auch noch durch Holzfasern, sogenannte Libriformfasern, verstärkt. Deren optischer Einfluss wird im Modell ebenfalls durch die Tracheen abgedeckt. Zuletzt sind im Modell alle Effekte durch unabhängige Streuung erklärt. Gerade bei ein- (wie oben gezeigt) und zweidimensionalen Strukturen wie Fasern kommt es jedoch schnell zu Lokalisierungseffekten, die die effektive Streuung verstärken können.

4.3.2 Ahorn

Für die Messung der kohärenten Rückwärtsstreuung an Ahorn wurde ein längliches Stück Spitzahorn (acer platanoides) verwendet[11]. Ahornholz ist hell und äußerst feinporig. Zudem wächst Ahorn häufig sehr geradlinig ohne Verwindungen, was auch für die vorliegende Probe zutrifft, die in Abbildung 4.18a) fotographisch dargestellt ist. Mit diesen Eigenschaften war Ahorn ebenfalls ein vielversprechender Kandidat, die doppelte Anisotropie in der kohärenten Rückwärtsstreuung finden zu können.
Abbildung 4.18c) zeigt das Messergebnis. Die Isointensitätslinien wurden nach dem gleichen Verfahren ausgewählt wie bei Hainbuche. Das Messbild liefert einen eindeutigen Nachweis der doppelten Anisotropie in der kohärenten Rückwärtsstreung. Die bei kleinen Frequenzen stark senkrecht zur Faserrichtung gelängten Strukturen sind gut sichtbar. Für Frequenzen um $2\,\mathrm{mm}^{-1}$ gleichen sich beide Achsen aus, bevor für größere Frequenzen sehr deutlich die Vorzugsrichtung parallel zu den Fasern liegt.
Die beste Anpassung der Parameter liefert einen im Vergleich zu den anderen Hölzern

[11] Ein Schreiner behauptete, es handelt sich um Spitzahorn. Schoch gibt an, dass anhand der Anatomie des Stammholzes keine Differentierung in Spitzahorn oder Bergahorn vorgenommen werden kann [127].

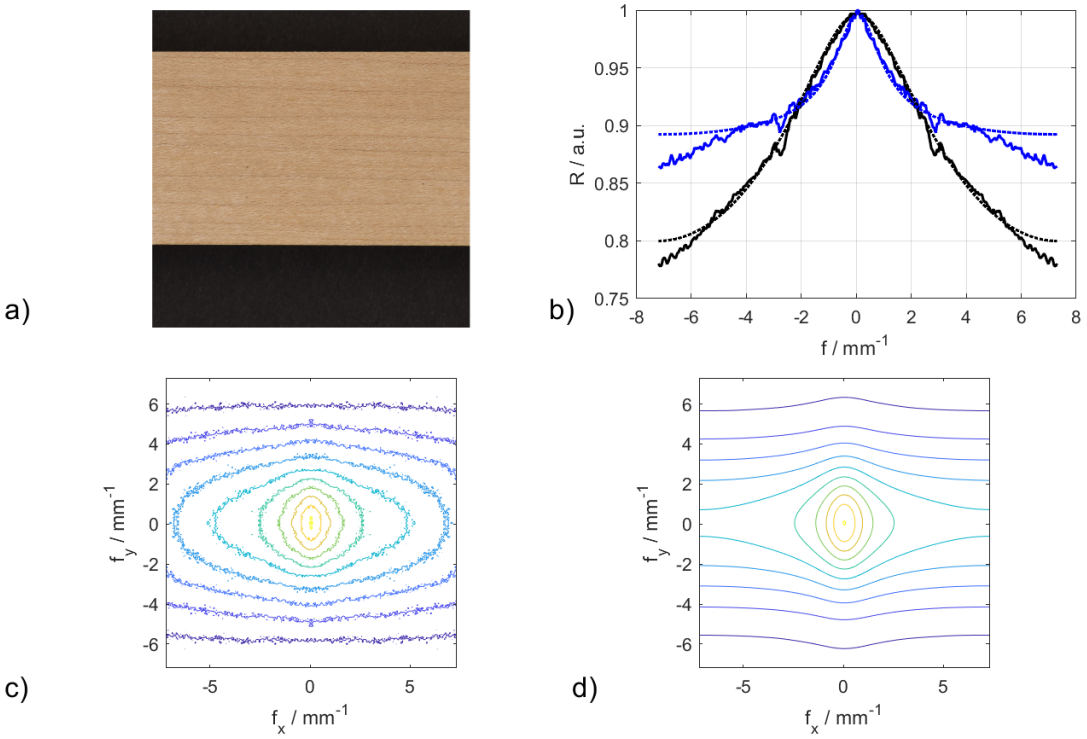

Abbildung 4.18: Messung und Simulation der kohärenten Rückwärtsstreuung beim Holz des Ahorn.

in der Untersuchung geringen Anteil an ungerichteten Streuern, die eine effektive Streuung von $\mu_s' = 7{,}7\,\mathrm{mm}^{-1}$ hervorrufen. Die Dichte an den Modellfasern liegt mit $c_{\mathrm{cyl}} = 27\,100\,\mathrm{mm}^{-2}$ nur etwa 20 % unter der von Hainbuche. Die Zylindermixerformel liefert eine virtuelle mittlere Transportlänge von $l_{\mathrm{x,eff}} = 15{,}3\,\mu\mathrm{m} = 1/65{,}4\,\mathrm{mm}^{-1}$, was etwa um Faktor 100 unterhalb der mittleren Absorptionslänge $1/\mu_a$ liegt. Diese Werte passen daher gut zum äußeren hellen Erscheinungsbild dieser Holzart. Wie bereits bei der Hainbuche gibt es zwei Dinge, in der Simulation und Messung sich unterscheiden. Der kleinere Effekt ist der schwache hochfrequente Anteil in y-Richtung, der in den Linien der Simulation kleine Verformungen bei $f_x = 0$ hervorruft. Der größere Unterschied ist, dass die äußeren Linien sogar noch gelängter als im Experiment erscheinen. Die erste nicht geschlossene Isointensitätslinie der Simulation markiert einen schmalen Grat, der wie ein Bergkamm nach links und rechts aus dem Bild zu ragen scheint. Noch weiter außen liegende Linien zeigen nicht mal mehr eine Krümmung, die darauf hinweist, dass diese Linien sich irgendwo wieder schließen werden. Schaut man sich das Simulationsergebnis in der Ortsdomäne an, so erkennt man an der Pixelreihe, die die Streuung rein an Zylindern repräsentiert, eine im Vergleich zu den benachbarten Pixeln deutlich erhöhte Reflektanz (etwa eine Größenordnung mehr). Eine weitere Erhöhung der Pixelauflösung bringt in der dargestellten Fouriertransformierten keinen Unterschied, sondern erweitert lediglich das nutzbare Bild für nicht dargestellte, noch größere Frequenzen.
Die wunderbar sichtbare doppelte Anisotropie im Experiment wird durch zwei Tatsachen gestützt: Einerseits ist das gerade Wachstum des Ahorns ideal, da die Fasern dadurch sehr gut parallel liegen. Dennoch zeigt der verbleibende Unterschied zur Simulation eine Differenz, da sie dort alls vollständig parallel ausgerichtet modelliert sind. Zum zweiten zeigte die Anpassung mit dem niedrigen Anteil ungerichteter Streuung, dass diese Anordnung nur durch wenige Störungen verändert wird. Von den untersuchten Hölzern hat lediglich die Lärche einen geringeren Anteil. Diese gehört jedoch nicht zu den Laubbäumen und weist insgesamt eine deutlich größere virtuelle mittlere Transportlänge auf.
Wie bei allen Hölzern wurde auch bei der Ahorn-Simulation der Zylinderdurchmesser mit 3 µm kleiner angenommen als es das Mikroskopbild mit 14 µm suggeriert [127]. Die Volumenkonzentration im Modell der unabhängigen Streuung ohne Lokalisierungseffekte würde $f_v = 19\,\%$ betragen. Die Plausibilität dieses Wertes wurde bereits für Hainbuche diskutiert.

4.3.3 Buche

Neben den beiden speziell ausgewählten Hölzern, die bereits präsentiert wurden, wurden einige weitere Hölzer untersucht. Spezielle Gründe für diese Holzarten gab es dabei nicht, jedoch sollten die „klassischen“ Möbelhölzer wie Buche und Eiche dabei sein. In Abbil-

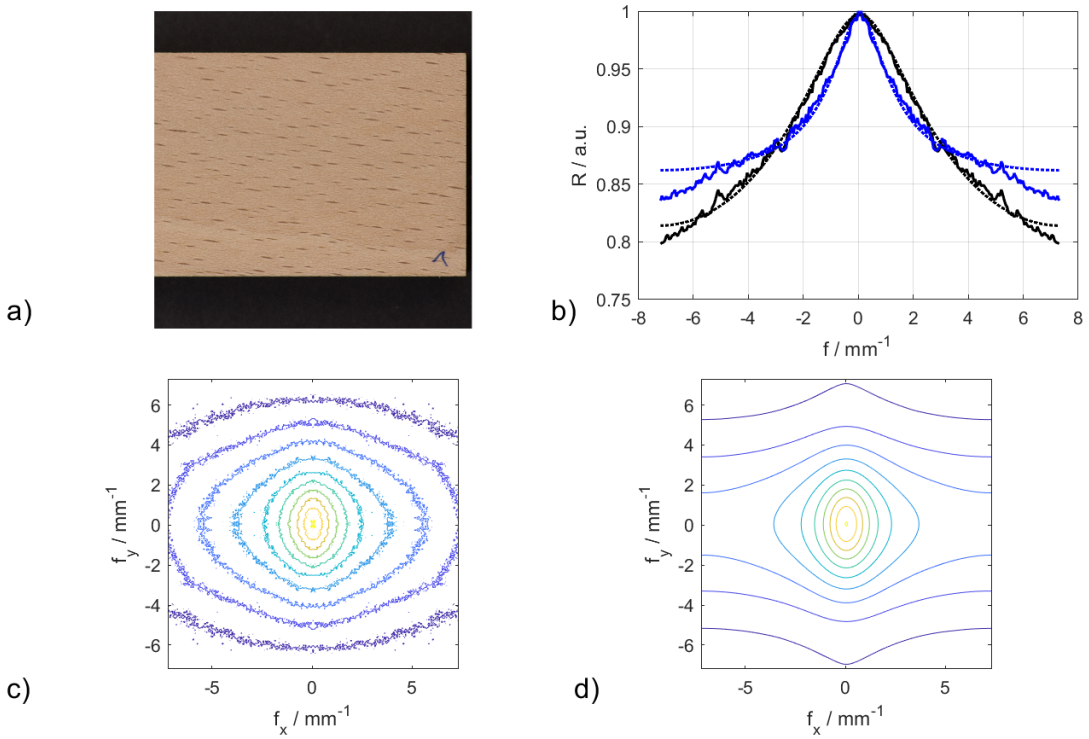

Abbildung 4.19: Messung und Simulation der kohärenten Rückwärtsstreuung beim Holz der Buche.

dung 4.19a) ist das untersuchte Exemplar der Rotbuche (Fagus sylvatica) fotographiert. Das für Buchenholz typische Bild der im Tangentialschnitt sichtbaren Holzstrahlen ist eindeutig erkennbar. Die kohärente Rückwärtsstreuung ist in Abbildung 4.19c) zu sehen. Auch hier zeigt sich eine ausgeprägte doppelte Anisotropie in der Messung. Diese ist sogar noch etwas ausgeprägter als dies bei der Hainbuche der Fall ist. Die äußere Linie verlässt den Messbereich, auch wenn zu erahnen ist, dass sie sich nicht weit außerhalb davon wieder schließt.

Die Simulation weist für den inneren Bereich große Ähnlichkeit auf (vergleiche auch Abbildung 4.19b). Lediglich für große Frequenzen wird hier die Anisotropie wieder zu stark herausgearbeitet, der selbe Effekte, der bereits für Hainbuche und Ahorn zu erkennen war. Zusätzlich gibt es wieder vergrößerte Reflektanzen im Bereich um $f_x = 0$. Die ermittelten optischen Eigenschaften sind die effektive Streuung durch ungerichtete Strukturen $\mu_\mathrm{s}' = 11{,}7\,\mathrm{mm}^{-1}$ sowie eine Zylinderkonzentration von $c_\mathrm{cyl} = 25\,200\,\mathrm{mm}^{-2}$. Die daraus berechnete virtuelle effektive Transportlänge ist wie bei Ahorn $l_\mathrm{x,eff} = 15{,}3\,\mu\mathrm{m} = 1/65{,}4\,\mathrm{mm}^{-1}$ und etwa um Faktor 120 kleiner als die mittlere Absorptionslänge von $l_{\mu_\mathrm{a}} = 1/\mu_\mathrm{a} \approx 1800\,\mu\mathrm{m} = 1/0{,}55\,\mathrm{mm}^{-1}$. Dies passt gut zum sehr hellen Holz der Buche.

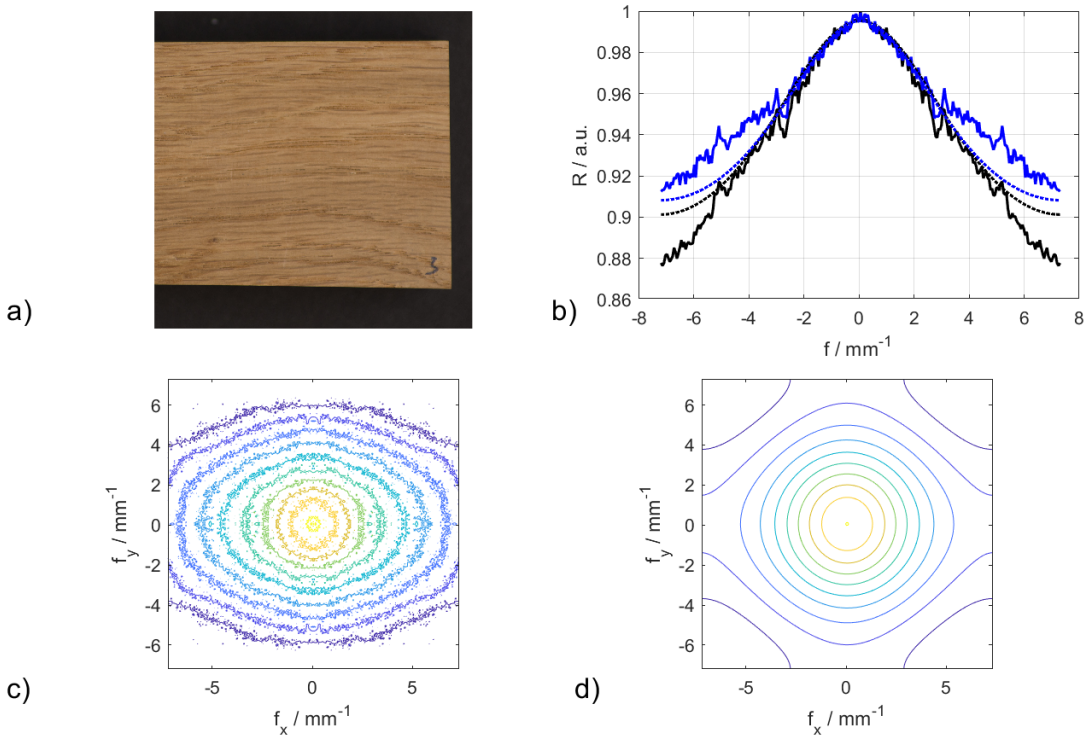

Abbildung 4.20: Messung und Simulation der kohärenten Rückwärtsstreuung beim Holz der Eiche.

4.3.4 Eiche

Im Vergleich zu den oben vorgestellten Hölzern besitzt Eichenholz eine auffällige Grobporigkeit. Diese lässt sich bereits makroskopisch an dem getesteten Exemplar der Stieleiche (Quercus robur) in Abbildung 4.20a) erahnen. Im Frühjahr erweitert die Eiche ihren Stamm durch Röhren, die mit bloßem Auge bei einem Transversalschnitt (Stirnholz) sichtbar sind. Die hier getestete Fläche ist ein Tangentialschnitt, jedoch um etwa 10° verkippt, sodass auch die groben Poren auf der angeschnittenen Oberfläche sichtbar sind. Ein weiterer Unterschied zu den bisher gezeigten Hölzern ist der dunkle Farbton der Eiche.

Das Messbild in Abbildung 4.20c) zeigt sofort, das hier keine Anzeichen für die doppelte Anisotropie vorhanden sind. Zwar ist eine Anisotropie durchaus sichtbar, für kleine Frequenzen werden die Isointensitätslinien jedoch zunehmend kreisförmig. Auch beim Schnitt durch die Achsen in Abbildung 4.20b) ist kein Schneiden der Kurven sichtbar. Im Zentrum laufen sie aufeinander. Für größere Frequenzen ist eine (einfache) Anisotropie in der Lichtausbreitung erkennbar.

Die Anpassung der optischen Parameter liefert in der Simulation mittelmäßige Ergeb-

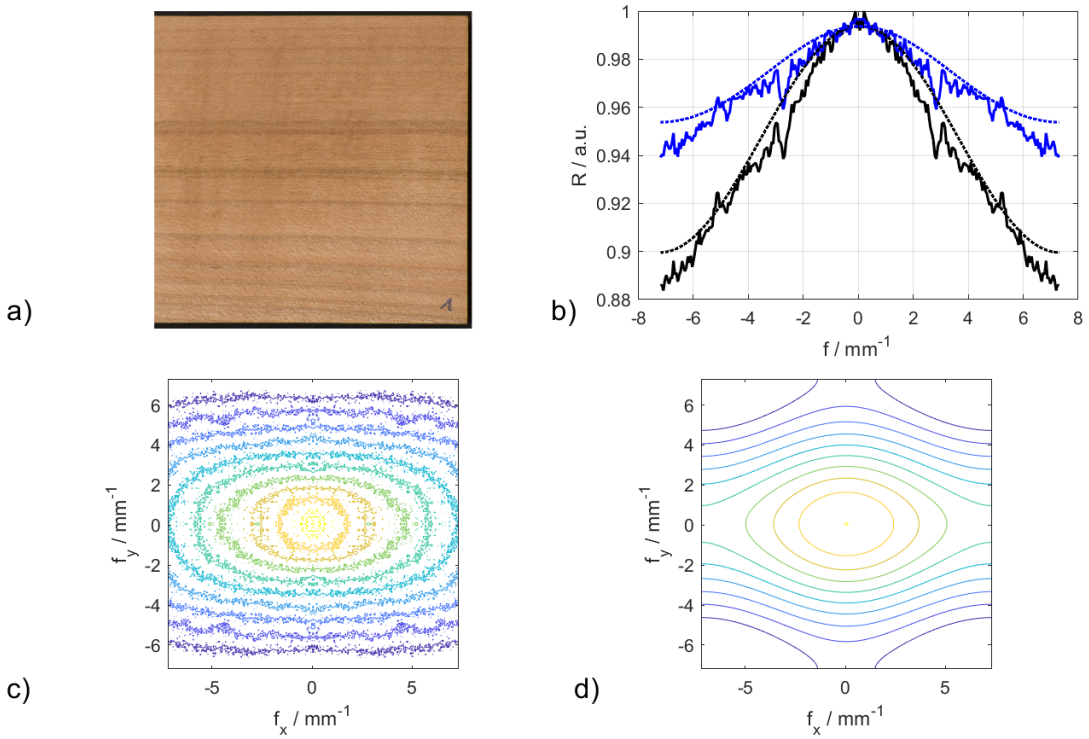

Abbildung 4.21: Messung und Simulation der kohärenten Rückwärtsstreuung beim Holz der Kirsche.

nisse. Die im Messbild geringe aber vorhandene Anisotropie konnte nur unzureichend nachgebildet werden. Ungerichtete Streuern liefern eine effektive Streuung von $\mu_s' = 25{,}3\,\mathrm{mm}^{-1}$, die Zylinderdichte ist mit $c_{cyl} = 7750\,\mathrm{mm}^2$ die geringste unter den untersuchten Harthölzern. Beide Werte zusammen liefern eine virtuelle mittlere Transportlänge von $l_{x,eff} = 23{,}9\,\mu\mathrm{m} = 1/41{,}8\,\mathrm{mm}^{-1}$, was deutlich mehr ist als bei den bereits untersuchten deutlich helleren Hölzern und lediglich um einen Faktor 7 unter der mittleren Absorptionslänge von $l_{\mu_a} = 165\,\mu\mathrm{m} = 1/6{,}1\,\mathrm{mm}^{-1}$.

4.3.5 Kirsche

Aufgrund ihrer dunklen rötlichen Farbe ist die Vogelkirsche (Prunus avium) in Abbildung 4.21a) nicht die erste Wahl, mit 550 nm untersucht zu werden. Durch den vorliegenden Radialschnitt sind die Jahresringe (dunkel) gut sichtbar. Da diese jedoch auch weit auseinander liegen, wird eine große Beeinflussung der Messung nicht erwartet.
Das Messergebnis in Abbildung 4.21c) zeigt eine starke Anisotropie, dennoch sind keine Hinweise auf das Vorhandensein einer doppelten Anisotropie sichtbar. Dies hätte bei Kirschholz aufgrund seiner regelmäßigen Struktur erwartet werden können, ist aber nicht

der Fall. Die dunkle Farbe spiegelt sich in den etwas verrauschten Isointensitätslinien wider, die im Vergleich zu den hellen Hölzern weniger klar ausgeprägt sind. Die inneren Isointensitätslinien zeigen von innen heraus nicht die typische Rautenform, sondern scheinen eher rechteckförmig zu liegen.
Der Vergleich mit der Simulation in Abbildung 4.21d) ist mit dem Auge schwer zu beurteilen. Entlang der Achsen werden die Reflektanzen gut wiedergegeben (Abbildung 4.21b), dazwischen liefert die Simulation jedoch wieder die typischen rautenförmigen Gebilde. Die Anpassung liefert eine hohe effektive Streuung der ungerichteten Streuer von $\mu_\mathrm{s}' = 18{,}2\,\mathrm{mm}^{-1}$, die höchste der ermittelten Zylinderkonzentrationen $c_\mathrm{cyl} = 37\,200\,\mathrm{mm}^{-2}$ und bei weiten die stärkste Absorption von $\mu_\mathrm{a} = 21{,}8\,\mathrm{mm}^{-1}$. Die virtuelle mittlere Transportlänge beträgt $l_\mathrm{x,eff} = 10{,}3\,\mu\mathrm{m} = 1/97{,}1\,\mathrm{mm}^{-1}$ und ist nur um Faktor 4,5 niedriger als die mittlere Absorptionslänge von $46\,\mu\mathrm{m} = 1/21{,}7\,\mathrm{mm}^{-1}$, was gut zum kirschhölzernen Farbton passt.

4.3.6 Lärche

Als Vertreter der Nadelbäume und der Weichhölzer wird ein Exemplar im Radialschnitt der europäischen Lärche (Larix decidua) untersucht, das in Abbildung 4.22a) zu sehen ist. Man erkennt die geradlinigen und sehr regelmäßig ausgebildeten Jahresringe. Da die Jahresringe meist nur zwischen 1 mm und 2 mm breit sind, kann man spekulieren, dass dieses Individuum an einem kühleren Standort im Gebirge wuchs. Insgesamt ist der Farbtoneindruck stark abhängig von der Position, da das im Frühjahr angelegte Holz viele Tracheiden trägt und sehr hell wirkt, während das Spätjahr dichtes, dunkles Holz verursacht.
Die Messung der kohärenten Rückwärtsstreuung ist in Abbildung 4.22c) dargestellt. Auf den ersten Blick sind die stark rautenförmigen Isointensitätslinien erkennbar, die das Bild für Frequenzen oberhalb von $2\,\mathrm{mm}^{-1}$ dominieren. Für kleinere Frequenzen ist die doppelte Anisotropie angedeutet, jedoch nicht sehr ausgeprägt. Auch im Achsenschnitt in Abbildung 4.22b) ist erkennbar, dass von den kleinen Frequenzen im Zentrum die Intensität entlang der x-Achse (blaue Kurven) schneller abnimmt als entlang der y-Achse (schwarze Kurven), was sich bei einer Frequenz von ungefähr $1\,\mathrm{mm}^{-1}$ umkehrt.
Die Simulation bildet diesen Effekt sauber nach und zeigt auch noch für etwas größere Frequenzen ebenfalls die stark rautenförmigen Isointensitätslinien. Nur für noch größere Frequenzen wird dieser Effekt wieder überlagert durch die Simulationseffekte, die Strukturen parallel zu den Fasern zu überschätzen. Die aus der Anpassung ermittelten Eigenschaften sind der Effektivwert der ungerichteten Streuer $\mu_\mathrm{s}' = 7{,}5\,\mathrm{mm}^{-1}$, die Zylinderkonzentration $c_\mathrm{cyl} = 7200\,\mathrm{mm}^{-2}$ sowie der Absorptionskoeffizient $\mu_\mathrm{a} = 1{,}26\,\mathrm{mm}^{-1}$. Mit der Zylindermixerformel 2.17 ergibt sich eine virtuelle mittlere Transportlänge von

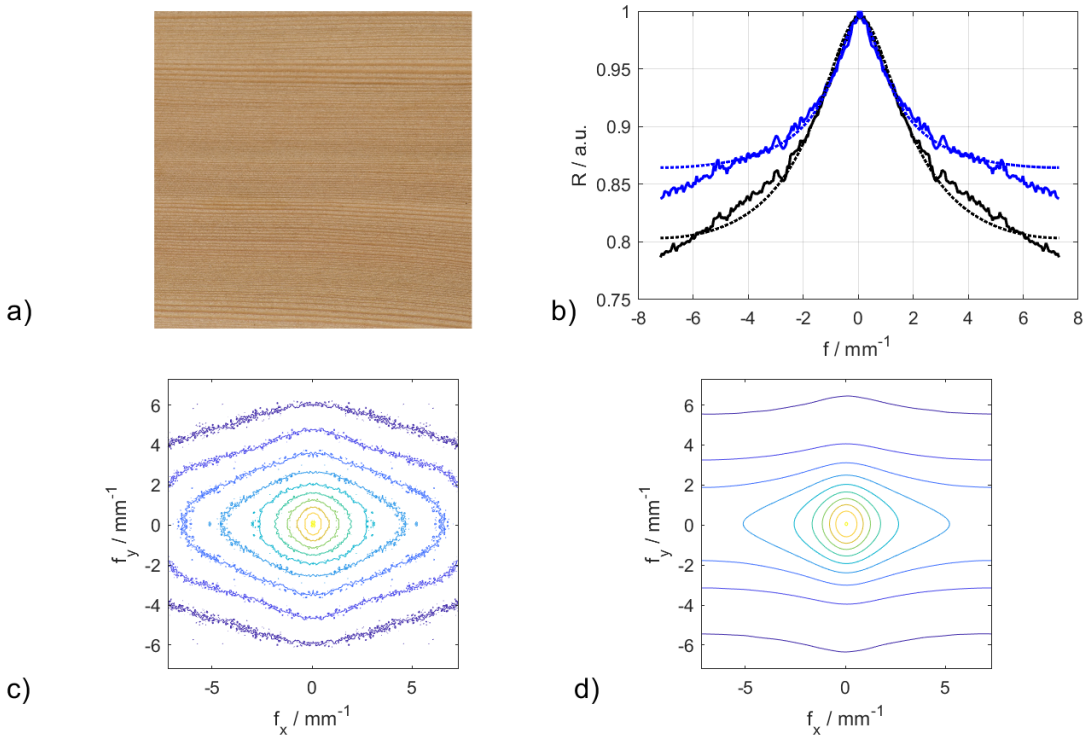

Abbildung 4.22: Messung und Simulation der kohärenten Rückwärtsstreuung beim Holz der Lärche.

$l_{\mathrm{x,eff}} = 43{,}9\,\mu\mathrm{m} = 1/22{,}8\,\mathrm{mm}^{-1}$. Die Streuung in Lärchenholz ist somit etwa 4 mal geringer als es in Hainbuche der Fall ist. Die mittlere Absorptionslänge beträgt $l_{\mu_\mathrm{a}} = 0{,}8\,\mathrm{mm} = 1/1{,}2\,\mathrm{mm}^{-1}$ und ist somit 18 mal größer als $l_{\mathrm{x,eff}}$.

4.3.7 Diskussion

Bis auf die dunklen Hölzer Eiche und Kirsche konnte für alle untersuchten Holzarten die doppelte Anisotropie im Experiment nachgewiesen werden. Die Simulationen liefern dabei optische Eigenschaften, die einige Überraschungen enthalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Es zeigte sich, dass die Hainbuche zusammen mit der Kirsche die höchste Faserdichte besitzt. Aufgrund der hohen Absorption des Kirschholzes für grünes Licht, sind die hier erhaltenen Werte mit Vorsicht zu verwenden. Es wäre interessant, dieses Holz mit nahinfrarotem Licht zu untersuchen, um die ermittelte Faserdichte zu verifizieren. Die niedrige Faserdichte beim Lärchenholz war für Weichholz erwartet worden, bei dem Tracheiden die Funktionen der Wasserleitung und Festigung erfüllen, während bei Harthölzern Tracheen primär für die Wasserleitung und Holzfasern

Tabelle 4.2: Optische Eigenschaften aus der Auswertung der kohärenten Rückwärtsstreuung an Hölzern.

Material	Schnitt	$\mu'_{\mathrm{s,\,iso}}$ in 1/mm	μ_{a} in 1/mm	c_{cyl} in 1/mm^2	$l_{\mathrm{x,eff}}$ in µm
Hainbuche	tangential	15,8	0,30	34200	11.3
Ahorn	eher tangential	7,7	0,71	27100	15.3
Buche	tangential	11,7	0,56	25200	15.3
Eiche	tangential	25,3	6,01	7750	23.9
Kirsche	eher radial	18,2	21,8	37200	10.3
Lärche	radial	7,5	1,26	7200	43.9
Hainbuche [85]	tangential	18,35	0,24	34630	10.9

für die Festigkeit aufgebaut werden. Noch weichere Hölzer wie Fichte, Kiefer oder Tanne haben ein noch geringere Faserdichte. Kienle *et al.* erhalten eine gute Übereinstimmung ihrer Simulation mit der Messung der ortsaufgelösten Reflektanz bei einer Faserdichte von 918 mm^{-2} und Fasern von 15 µm Radius [76]. Zusammen mit den ungerichteten Streuern ergibt sich mit diesen Werten eine virtuelle mittlere Transportlänge von $l_{\mathrm{x,eff}} = 125\,\mu\mathrm{m} = 1/8{,}0\,\mathrm{mm}^{-1}$, die um 5 bis 12 mal höher liegt als der für die hier untersuchten Harthölzer. Die im Vergleich zur Lärche fast ebenso niedrige Faserdichte bei Eichenholz ist zum Teil sicherlich der Simulation geschuldet, die nicht in der Lage ist, die experimentell bestimmte Reflektanz nachzubilden. Andererseits kann eine niedrige Zylinderkonzentration auch damit zusammenhängen, dass Eichenholz ausgesprochen grobe Tracheen besitzt, die mit dem bloßen Auge gut sichtbar sind. Diese äußern sich weniger als Zylinderstreuer, sondern mehr als Levy-Streuer durch eine deutlich vergrößerte Wahrscheinlichkeit für große freie Weglängen durch oder entlang der Trachee. Überraschend war ebenso die enorme Dynamik des Absorptionskoeffizienten. Während bei $\lambda = 550\,\mathrm{nm}$ das helle Holz der Hainbuche einen Absorptionskoeffizienten von 0,30 mm^{-1} aufweist, gelangt das rötliche Holz der Kirsche auf einen 70 mal größeren Wert von 21,8 mm^{-1}.
Ausgewählte Ergebnisse einer früheren Messung von Hainbuche wurden bereits veröffentlicht [85]. Das Anpassungsverfahren wurde seitdem robuster gestaltet sowie die Gewichtung geändert. Zusätzlich wurde an einer leicht anderen Stelle im Holz gemessen, sodass die jeweils ermittelten Parameter, allen voran die Zylinderkonzentration, gute Übereinstimmung zeigen. Durch die Anpassung der Simulation können die Hölzer quantitativ verglichen werden, auch wenn bei der Interpretation Vorsicht geboten ist. Die Stärke der Zylinderstreuung wird lediglich durch die Konzentration bestimmt und nicht durch den Zylinderradius. Selbst bei den kleinen Zylindern, die als Vorgabe für die Simulationen dienen, erhält man für 30 000 mm^{-2} eine Volumenkonzentration von 21,2 % luftgefüllter

Hohlraum im Holz. In Abbildung 2.6 wurden die maximal erreichbaren virtuellen effektiven Streukoeffizienten in Abhängigkeit des Zylinderradius ermittelt. Bei einer Verdopplung des Zylinderdurchmessers reduziert sich die Anzahlkonzentration etwa auf die Hälfte, um den ähnlichen virtuellen effektiven Streukoeffizienten zu erhalten.
In einem fortgeschritteneren Modell könnte für die Zylindergröße eine breite Verteilungsfunktion vorgegeben werden, deren Parameter durch die Anpassung bestimmt werden. Diese Verteilungsfunktion würde eine effektive Zylinderphasenfunktion mit sich bringen. Darüber hinaus kann berücksichtigt werden, dass häufig nicht alle Zylinder perfekt ausgerichtet sind, sondern in natürlich auftretenden Medien mit einer gewissen Richtungsvariation versehen sind. Das Simulationsmodell ist nicht auf Hölzer beschränkt, sondern kann allgemein auf alle gerichteten Strukturen angewendet werden. Der Übergang zu geeigneten statistischen Größen zur Beschreibung der anisotropen Lichtausbreitung wäre ein nächster Schritt, der gut überlegt sein sollte. Die anisotrope Diffusionstheorie ist nicht in der Lage, die doppelte Anisotropie vorherzusagen. Inwieweit der virtuelle effektive Streukoeffizient geeignet sein kann, sollten zukünftige Untersuchungen feststellen.

4.4 Tabletten

Eine wichtige potenzielle kommerzielle Anwendung für die kohärente Rückwärtsstreuung sowie für die ortsaufgelöste Reflektanz für hochstreuende Medien ist die Prozesskontrolle für pharmazeutische Tabletten. Die im Rahmen dieser Arbeit angefangenen Arbeiten wurden von Annika Häffner im Rahmen ihrer Masterarbeit zu Ende geführt und gut dokumentiert [61]. Daher wird darauf verzichtet, dieses Thema hier vollständig abzubilden, stattdessen wird auf ihre Arbeit verwiesen. Einen kleinen Auszug soll es dennoch geben, da im Rahmen der Masterarbeit eine erste Beobachtung bestätigt werden konnte, nämlich die Verringerung der effektiven Streuung mit zunehmendem Pressdruck der Tabletten. Dieses nach unserer Kenntnis damals neue Ergebnis wurde in Optics Express veröffentlicht [62].
Für die Untersuchung wurden mit Hilfe des Pharmakantenlabors (TEVA, ehemals Ratiopharm, Standort Blaubeuren) verschiedene Arten von Tabletten gepresst. Die Variation ging hierbei über Pressdruck (5 kN, 10 kN und 15 kN) sowie das Trägermaterial (Sorbit, Avicel, Laktose). Von jeder Gruppe wurde eine Vielzahl an Tabletten hergestellt. Außerdem wurde Tablettensorten mit verschiedenen Konzentrationen eines Farbstoffs E132 gepresst. Es zeigte sich, dass mit den Trägermaterialien Sorbit und Avicel (Markenname für mikrokristalline Cellulose) der effektive Streukoeffizient reproduzierbar bestimmt werden konnte durch Messung der kohärenten Rückwärtsstreuung oder der ortsaufgelösten Reflektanz für hochstreuende Medien. Messungen der ortsaufgelösten Reflektanz deuteten

an, dass Pressdruck und effektiver Streukoeffizient eine negative Korrelation aufweisen, zeigen aber eine hohe Varianz von Messung zu Messung auch an der selben Tablette (nicht gezeigt). Die Abhängigkeit von μ'_s vom Pressdruck wurde schließlich durch die Messungen der kohärenten Rückwärtsstreuung robust bestätigt, die Messergebnisse sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Von jeder Tablettengruppe wurden sechs Individuen vermessen und einzeln sowie statistisch in das Diagramm eingetragen. Sie zeigen geringe Schwankungen der Dichte und beim effektivem Streukoeffizient. Von jeder Gruppe wird Mittelwert und Standardabweichung für ρ und μ'_s getrennt berechnet. Lineare Regressionen für Tabletten des selben Materials sind zusätzlich eingetragen. Man erkennt zunächst für beide Materialien die negative Steigung der Regressionslinien: mit steigendem Pressdruck - und damit auch mit steigender Dichte der Tablette - verringert sich der effektive Streukoeffizient. Bei Avicel ist die Änderung der Dichte mit dem Pressdruck $\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}F} = 22{,}5\,\mathrm{g/(m^3N)}$ oder im Vergleich zur Dichte bei 10 kN $\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}F} = 1{,}8\,\%/\mathrm{kN}$, bei Sorbit beträgt der Wert $\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}F} = 11{,}3\,\mathrm{g/(m^3N)}$ bzw. 0,9 %/kN. Der Einfluss des Pressdrucks auf die Dichte (plastische Kompressibilität) ist also bei Avicel etwa doppelt so groß wie bei Sorbit. Die lineare Regression ergibt für die effektive Streuung bei Avicel $\mu'_\mathrm{s} = 156{,}5\,\mathrm{mm^{-1}} - \rho \cdot 8{,}44\,\mathrm{cm^2/g}$ und für Sorbit $\mu'_\mathrm{s} = 217{,}6\,\mathrm{mm^{-1}} - \rho \cdot 14{,}65\,\mathrm{cm^2/g}$. Betrachtet man die doppelt relative Änderung $\frac{\rho}{\mu'_\mathrm{s}}\frac{\mathrm{d}\mu'_\mathrm{s}}{\mathrm{d}\rho}$ am 10 kN Mittelwert, ergibt sich für Avicel eine Änderung von 2,08 %/% sowie für Sorbit 6,70 %/%. Die absolute Abhängigkeit der effektiven Streuung μ'_s von der Dichte ρ ist bei Sorbit also um 74 % höher, die relative Abhängigkeit sogar um 220 % erhöht.

In aktuellen pharmazeutischen Prozessen kommen Infrarotspektroskopieverfahren zum Einsatz, die mit viel Kalibrationsaufwand die Wirkstoffkonzentration kontrollieren. Die vorgestellten Ergebnisse können einen Weg aufzeigen, wie der Kalibrationsaufwand dieser Verfahren reduziert werden kann und zusätzlich weiteres Wissen über Variationen im Prozess, beispielsweise dem Pressdruck, gewonnen werden kann. Weitere Ergebnisse wie Absorptionsspektren an Tabletten mit Farbstoffzugabe sowie Messungen an käuflichen Tabletten finden sich in der Abschlussarbeit von Annika Häffner [61].

4.5 Nahrungsmittel

Die Bestimmung der optischen Eigenschaften von Nahrungsmitteln ist nicht nur prozesstechnisch interessant, sondern kann auch zur Verbesserung des Verständnisses der Lichtausbreitung dienen. Dabei geht es unter anderem um die Frage, auf welcher räumlichen Skala das Medium als gleichmäßig angesehen werden kann. Natürlich ist die Ursache für Streuung immer eine Inhomogenität. Ist diese jedoch auf sehr kleinen Skalen zu finden und existieren im Medium Prozesse zur Durchmischung, so ist nach einger Zeit ein Zustand

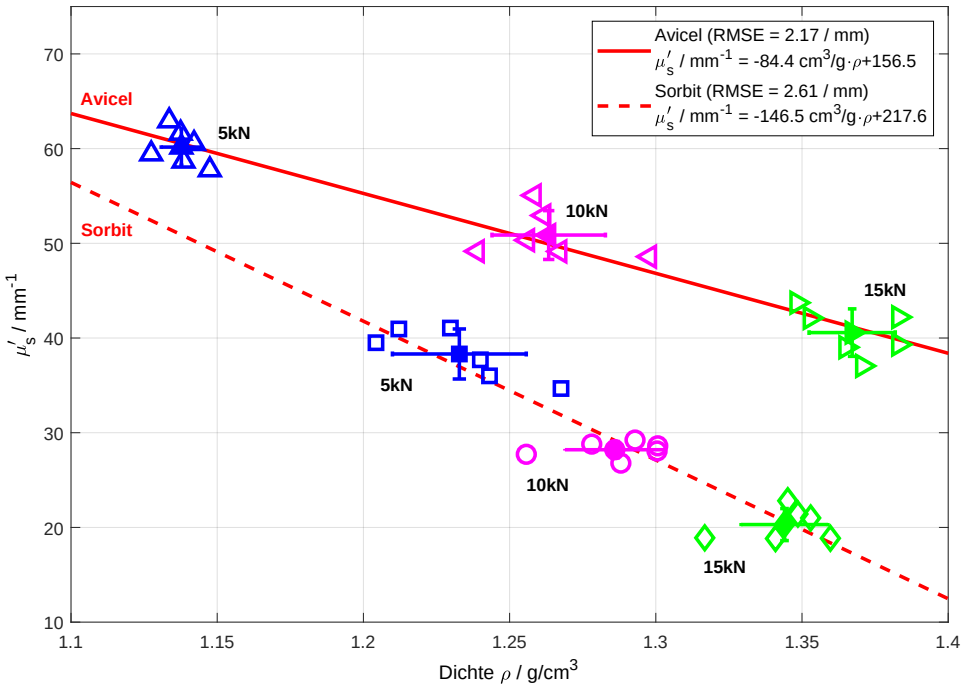

Abbildung 4.23: Effektiver Streukoeffizient von Mustertabletten auf Basis von Avicel (mikrokristalline Cellulose) und Sorbit. Sichtbar ist die deutliche Korrelation von Pressdruck (repräsentiert durch die Dichte) und Streuung für beide Materialien. Modifiziert nach Haeffner *et al.* [62], mit freundlicher Genehmigung der Optical Society of America.

erreicht, indem statistische Größen räumliche Invarianz aufweisen. Dies ist beispielsweise bei homogenisierter Milch der Fall. Lokale Konzentrationsgradienten von Caseinmizellen oder Fetttröpfchen werden durch Diffusionsprozesse zügig abgebaut. Bei Frischmilch sind die Fetttropfen so groß, dass die Brownsche Bewegung weit weniger bewirkt als die Auftriebskraft und es bilden sich erneut strukturelle Inhomogenitäten. Bei festen Proben, die eine Struktur aufweisen, ist dies üblicherweise nicht der Fall. Betrachten wir die oben untersuchten Hölzer, so weisen diese eine sichtbare Maserung auf, offensichtlich eine lokale Variation der statistischen optischen Eigenschaften. Bei Nahrungsmitteln finden wir diese Inhomogenität der Parameter häufig, abhängig vom Entstehungsprozess. Bei Fleisch oder Parmesan sehen wir die Strukturen sogar mit dem bloßen Auge, aber auch bei homogen scheinenden Käsesorten wie Gouda oder Emmentaler sieht man bei ausreichend lokaler Beleuchtung Unterschiede, die sich auf die verschiedenen Verfahren unterschiedlich auswirken.
Im Folgenden werden Messungen von drei Wurst- und Fleischsorten sowie vier Molkereiprodukten vorgestellt. Alle Proben werden nach den gleichen Auswertealgorithmen behandelt, um die optischen Eigenschaften zu ermitteln. Vier Auswertungen mit verschiedener Datenbasis werden auf die Messdaten angewendet und verglichen. Diese sind

- **OR** Bestimmung der optischen Eigenschaften mithilfe der Messung der ortsaufgelösten Reflektanz hochstreuender Proben.

- **CBS** Bestimmung der optischen Eigenschaften mithilfe der Messung der kohärenten Rückwärtsstreuung (CBS).

- **ToR(OR)** Bestimmung der Absorption durch die Totale Reflektanz, basierend auf dem Potenzgesetz für die effektive Streuung $\mu_\mathrm{s}' = \mu_{\mathrm{s},0}' \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^k$, wobei die Parameter mit den Daten der ortsaufgelösten Reflektanz gewonnen werden.

- **ToR(CBS)** Wie ToR(OR), jedoch mit Parametern $\mu_{\mathrm{s},0}'$ und k basierend auf den Daten der kohärenten Rückwärtsstreuung.

Bei den dargestellten Messwerten handelt es sich stets um die mit w_i gewichteten Mittelwerte aus 3 bis 5 Wiederholungen

$$\mu_x = \frac{\sum_{i=1}^{N} w_i \mu_{x,i}}{\sum_{i=1}^{N} w_i}, \tag{4.17}$$

wobei die Wichtung

$$w_i = \left(\frac{1}{M} \sum_{l=1}^{M} \frac{\left(Y_l - y(x_l)\right)^2}{Y_l^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \tag{4.18}$$

das Inverse der relativen mittleren quadratischen Abweichung (RMS) von Messkurve Y_l und Theoriekurve $y(x_l)$ an der selben Stelle ist und somit i für eine Messung bei einer Wellenlänge steht. Anschaulich gesprochen trägt eine Einzelmessung umso stärker zum gezeigten Wert bei, je besser Mess- und Theoriekurve nach der Anpassung übereinstimmen. Die Fehlerbalken repräsentieren die gewichteten Standardabweichungen

$$\Delta\mu_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} w_i^2 \left(\mu_{x,i} - \mu_x\right)^2}{\sum_{i=1}^{N} w_i^2}}. \tag{4.19}$$

Ein Ziel dieser Messung war auch, Information über die Phasenfunktion zu erhalten. Da diese Information vor allem in der Nähe der Einstrahlung sichtbar ist, wurde die ortsaufgelöste Reflektanz für hochstreuende Medien verwendet, da diese einen kleineren Beleuchtungsbereich aufweist. Dieses Ziel konnte nicht erreicht werden, verschiedene Auswertungen lieferten stark unterschiedliche Ergebnisse, teilweise auch unplausible Lösungen. Aus diesem Grund wird dieser Aspekt nicht weiter beleuchtet und es stehen die Koeffizienten für Absorption μ_a und effektive Streuung μ_s' im Mittelpunkt der Untersuchung.
Die Brechungsindizes wurden wellenlängenabhängig als Linearkombination der Hauptbestandteile Wasser, Fett und Proteine mit der Cauchy-Formel modelliert. Da diese Bestandteile in den untersuchten Proben verschieden sind, ergeben sich auch Unterschiede im Brechungsindex. Weitere Informationen hierzu finden sich im Abschnitt 4.6.5.

4.5.1 Wurstwaren

Die untersuchten Wurstwaren wurden am 27.12.2017 bei der Metzgertheke im E-Center Ulm in Ulm-Lehr gekauft. Wegen der großen regionalen Unterschiede in der Bezeichnung von Wurstwaren, sind in Abbildung 4.24 diese Proben gezeigt. Es handelt sich um Kassler, Fleischkäse, Lyoner und Schinken.

Fleischkäse

Zunächst werden die Ergebnisse des feinen Fleischkäses betrachtet. Zwar trägt dieser die Beschreibung „feiner Fleischkäse“, jedoch sind in Abbildung 4.24a) viele größere und

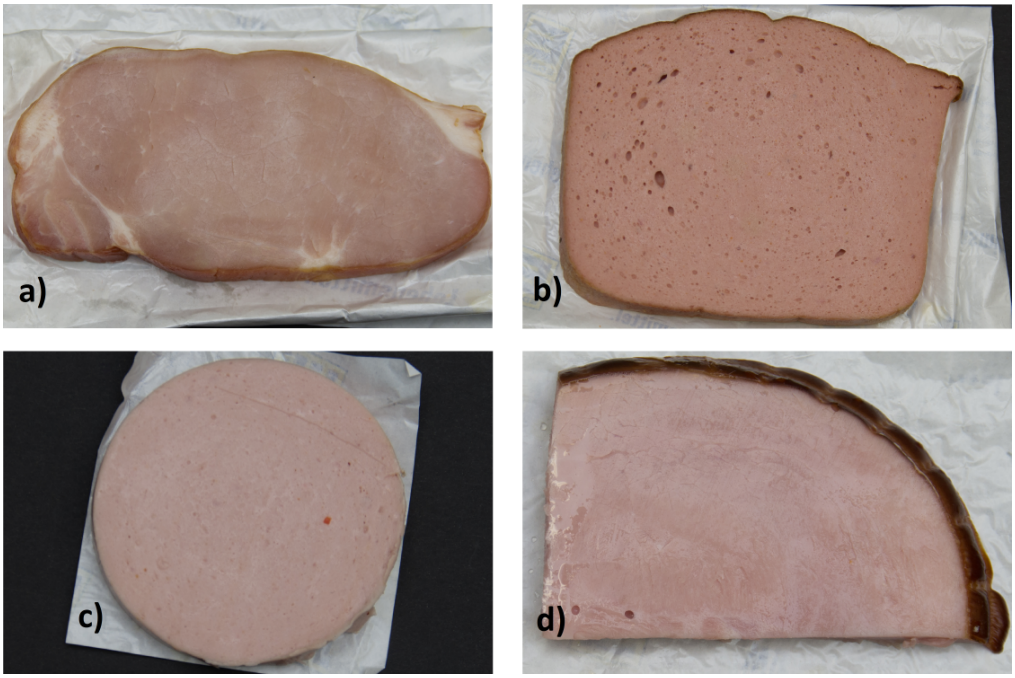

Abbildung 4.24: Abbildungen der untersuchten Wurstwaren: (a) Kassler, (b) Fleischkäse, (c) Lyoner, (d) Schinken.

kleinere Gelatinebläschen erkennbar. Inhaltsstoffe, die beim Backen diese Bläschen füllen, ziehen sich beim Abkühlen wieder ins Brät zurück und hinterlassen Löcher. Im Zentrum sind am wenigsten Löcher erkennbar, sodass die Messungen der OR, der ToR sowie der CBS an dieser zentralen Stelle durchgeführt wurden.
Abbildung 4.25 zeigt links die Ergebnisse für μ_s' und rechts für μ_a der verschiedenen Auswertungen. Bei μ_s' ist zunächst der große Unterschied der Auswertung mit der kohärenten Rückwärtsstreuung und der ortsaufgelösten Reflektanz zu erkennen. Für beide Messungen überzeugt der Fit durch ein Potenzgesetz, wobei die Parameter unterschiedlich sind. Für die Ergebnisse der OR ergibt die Anpassung $\mu_s' = 2{,}42\,\mathrm{mm}^{-1}\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^{-1.67}$, während für die CBS $\mu_s' = 4{,}41\,\mathrm{mm}^{-1}\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^{-0.87}$ passend ist. Die Fehlerbalken repräsentieren die gewichtete Standardabweichung von drei Messungen. Sie sind für die ortsaufgelöste Reflektanz deutlich größer als für die kohärente Rückwärtsstreuung. Im Durchschnitt beträgt die relative Unsicherheit $\frac{\Delta\mu_s'}{\mu_s'}$ 18,5 % bei der OR und 1,7 % bei der kohärenten Rückwärtsstreuung. Diese Werte scheinen plausibel, wenn man die Abstand der Werte zur Anpassung durch das Potenzgesetz betrachtet. Bei der Absorption zeigt sich ein überraschendes Ergebnis: Die Messungen der OR und CBS ergeben Werte, die um einen Faktor 2-3 auseinander liegen. Die dabei auftretende Verteilung der Messwerte einer Wellenlänge $\frac{\Delta\mu_a}{\mu_a}$ ergibt ein ähnliches Bild wie für μ_s': 43,8 % bei μ_a durchschnittliche relative

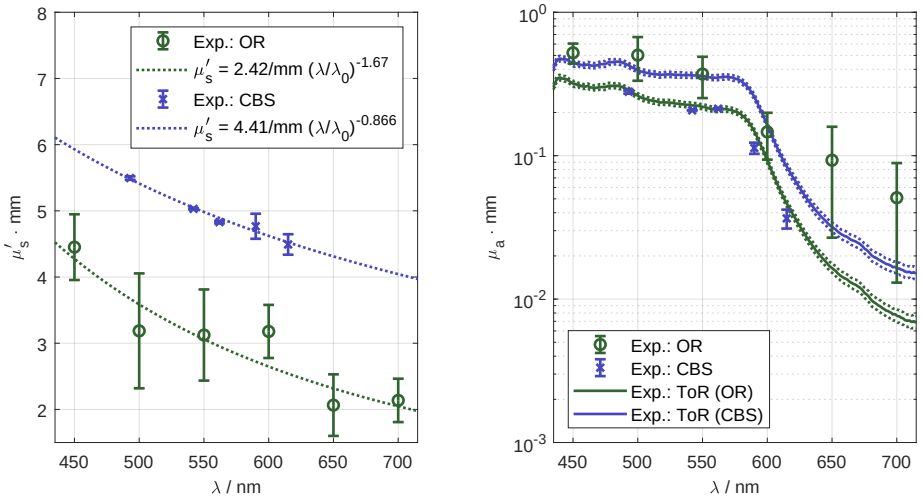

Abbildung 4.25: Effektiver Streu- und Absorptionskoeffizient eines fein strukturierten Fleischkäses.

Unsicherheit bei der OR und 5,5 % bei der CBS. Wertet man nun jedoch die Messung der totalen Reflektanz mit μ_s' basierend auf dem Potenzgesetz der OR aus, so passt das Absorptionsspektrum gut zu den Absorptionswerten aus der CBS. Legt man das Potenzgesetzt der CBS für die Auswertung der ToR zugrunde, so passt das so erhaltene Absorptionsspektrum zu den Werten der OR. Hier liegt das Spektrum sogar für alle Werte innerhalb der jeweiligen Fehlerbalken.

Für die unterschiedlichen Werte für μ_s' gibt es einen wichtigen Grund: die Unregelmäßigkeit der Probe. In der Transporttheorie ist die Annahme, dass das Medium „homogen inhomogen“ ist. Die lokale mittlere Weglänge ist überall die selbe. Speziell beim Fleischkäse ist dies jedoch nicht zutreffend, hier ist mit dem Auge eine Struktur erkennbar, was lokale Variationen im effektiven Streukoeffizienten bedeutet. Zudem gibt es neben den großen Bläschen im mm-Bereich sicherlich auch kleinere Bläschen im Zentrum. Wie wirken sich diese Bläschen auf die Lichtausbreitung aus? Lichtstrahlen durchqueren diese Bläschen ungehindert. Die Anwesenheit dieser Bläschen passt daher nicht zur verwendeten Annahme der exponentiellen Weglängenverteilung im Medium, da die Wahrscheinlichkeit für lange Weglängen dramatisch vergrößert ist („Lévy-Flight“). Prinzipiell lassen sich auch andere Verteilungsfunktionen in der Theorie modellieren, Liemert und Kienle lieferten kürzlich eine analytische Lösung für die fraktionale Diffusionsgleichung [95], dies wurde in der vorliegenden Arbeit noch nicht weiter verfolgt. Diese strukturelle Inhomogenität führt noch zu einem zweiten in den Messungen sichtbaren Effekt. Die Variationen der Messergebnisse der OR sind deutlich größer als bei der CBS. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass bei der OR ein sehr kompakter Bereich beleuchtet wird. Bei $\lambda = 600\,\text{nm}$ beträgt

die Halbwertsbreite (FWHM) der Beleuchtung nur 60 µm. Je nachdem, was in diesem kleinen Bereich für Strukturen liegen, verändert sich die Lichtausbreitung in der Nähe der Einstrahlung grundlegend, was zu großen Variationen führt. Bei der CBS wird hingegen ein kreisförmiger Bereich mit 10 mm Durchmesser beleuchtet, sodass hier bereits eine Mittelung über die struturelle Inhomogenität stattfindet und die resultierenden Ergebnisse deutlich reproduzierbarer sind.
Bei der kohärenten Rückwärtsstreuung ist der Einfluss der endlich großen Einstrahlung in der Theorie noch nicht implementiert. Je kleiner μ_s', desto größer ist der Effekt, da die Zahl der besetzten Lichtpfade, die im beleuchteten Bereich starten und im unbeleuchteten Bereich enden, immer größer wird, je kleiner μ_s' wird. Bei diesen Pfaden ist der Rückweg nicht besetzt, sodass sie nicht zum kohärenten Signal beitragen. Wir werden später bei den Messungen an Käse sehen, dass noch niedrigere Werte für μ_s' erreicht werden, sodass dieser Fehler hier noch nicht dominant sein sollte. Der systematische Fehler, der durch die strukturelle Inhomogenität herrührt ist auch für die CBS vorhanden. Dennoch, gerade für diese im Vergleich zur Lichtausbreitung grobe Struktur, ist die Einschätzung des Autors, dass die kohärente Rückwärtsstreuung den besseren Wert liefert.
Die Analyse der Absorptionsspektren wird gemeinsam mit den anderen Wurstwaren weiter unten vorgenommen.

Schinken

Die zweite Wurst-Probe, die wir betrachten, ist Wachholderschinken. Von allen Schinkenarten hatte dieser beim Kauf die optisch größte Homogenität und wurde daher ausgewählt. Der Wachholder auf der Kruste trägt mit hoher Sicherheit nicht zur Lichtausbreitung bei, die Probe wird im Folgenden daher als Schinken referenziert. Wir erkennen in Abbildung 4.24b) das rosa schimmernde, quer zur Faser geschnittene und sehr saftige Stück. Die weißen Flecken an der linken Schnittkante sind Reflexionen der Beleuchtung an der dort stehenden geleeartigen Flüssigkeit. Der Bereich der Messungen ist wieder mittig.
Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.26 dargestellt. Für μ_s' ergibt sich ein zum Fleischkäse sehr ähnliches Bild. Beide Messungen, CBS und OR, liefern Messpunkte, die sich gut durch ein Potenzgesetz annähern lassen. Für die OR hat dies die Parameter $\mu_{s,0}' = 1{,}97\,\mathrm{mm}^{-1}$ und $k = -2.08$, während es für CBS deutlich höher und flacher liegt bei $\mu_{s,0}' = 4{,}36\,\mathrm{mm}^{-1}$ und $k = -0.766$. Bei der Referenzwellenlänge $\lambda_0 = 633\,\mathrm{nm}$ liegt die Anpassung der CBS um etwa 120 % höher als bei der OR. Wie auch beim Fleischkäse zeigen die Messergebnisse der CBS eine bessere Reproduzierbarkeit als die der OR. Beim letzteren erkennt man in der Einzelanalyse der drei Messungen, dass zwei von ihnen fast aufeinander liegen, die dritte Messung etwa um 30 % höher liegt. Die großen Unterschie-

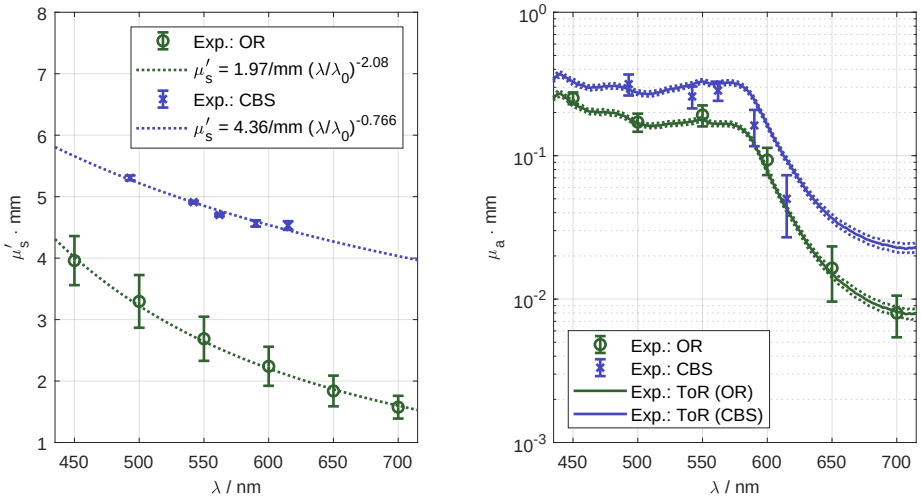

Abbildung 4.26: Effektiver Streu- und Absorptionskoeffizient eines Stücks Schinken.

de in μ_s' bedingen auch große Differenzen in μ_a, was rechts sichtbar ist. Der mit μ_s' aus der CBS-Messung gewonnene Absorptionskoeffizient liegt ebenfalls deutlich höher. Dabei passen die mit der OR gewonnenen Werte für μ_a sehr gut zur Auswertung der ToR mit μ_s' basierend auf der OR. Die CBS stimmt für kleine Wellenlängen ($\lambda < 600\,\text{nm}$) gut mit den Werten der ToR (CBS) überein, im Bereich der Flanke fallen sie jedoch stärker und ordnen sich zu den OR-Messungen.
Wieder ist die Lichtausbreitung nicht gut durch die isotrope Transporttheorie zu beschreiben. Auch wenn die Messbilder annähernd radialsymmetrisch sind, wird die Symmetrie im Medium doch durch die Fleischfasern gebrochen. Diese liegen aufgrund des Schnitts senkrecht zur Oberfläche und „leiten“ das Licht vorzugsweise in die Tiefe. Das gleiche Phänomen ist auch bei Kassler zu beobachten (Abbildung 4.24c, Messungen sind nicht dargestellt). Kassler ist gekochter Schweinerücken, der ebenfalls quer zur Faser geschnitten ist. Die Messungen weisen sogar noch größere Unterschiede zwischen OR und CBS auf. Hier liegen die μ_s'-Spektren etwa um Faktor 7 auseinander.
Die Analyse von μ_a wird separat vorgenommen.

Lyoner

Die homogenste der untersuchten Wurstproben ist sicherlich die helle Lyoner. Hier wurde ein etwa 1 cm dickes Stück abgeschnitten, wie es in Abbildung 4.24 dargestellt ist. Die Inhomogenitäten sind mit dem Auge erkennbar, jedoch gibt es wenige Bläschen und alles ist gut durchmischt, sodass keine Vorzugsrichtung durch Fasern mehr vorhanden ist und keine anisotrope Lichtausbreitung zu erwarten ist. Die Ergebnisse der OR und

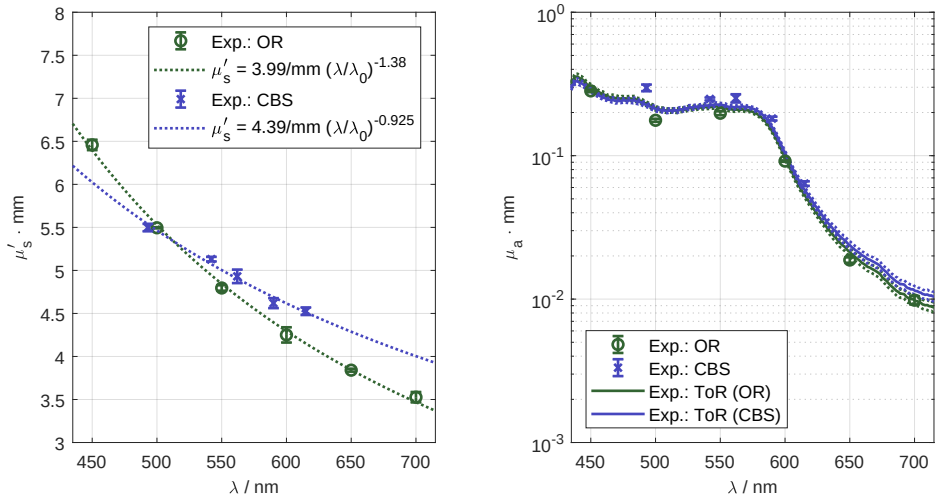

Abbildung 4.27: Effektiver Streu- und Absorptionskoeffizient eines Stücks Lyoner.

CBS Messungen sind in Abbildung 4.27 dargestellt. Sie zeigen eine gute Übereinstimmung beider Messmethoden sowohl in μ_s' als auch in μ_a. Bei der Referenzwellenlänge $\lambda = 633\,\text{nm}$ liefert die OR $\mu_s' = 3{,}99\,\text{mm}^{-1}$ und die CBS einen Wert von $\mu_s' = 4{,}39\,\text{mm}^{-1}$. Der relative Unterschied beträgt weniger als 10 %, gemessen an der CBS. Bei dieser Messung sind auch die Variationen innerhalb der drei OR Messungen gering. Auffällig ist die unterschiedliche spektrale Abhängigkeit, die sich im Faktor $k = -1{,}38$ bei der OR sowie $k = -0{,}925$ bei der CBS ausdrückt.
Die Absorptionswerte liegen alle in einem schmalen Band. Für große Absorptionen gibt es Abweichungen bei beiden Messungen. Im Vergleich zur ToR, liefert die OR etwas kleinere Werte, die CBS etwas größere. Bei größeren Wellenlängen passen die Werte sehr gut auf die ToR-Kurven, die aufgrund der verschiedenen spektralen Verläufe von μ_s' leicht auseinander laufen.
Die Analyse von μ_a erfolgt gemeinsam für alle Wurstproben im Anschluss. Vorab kann festgehalten werden, dass wie erwartet der Einfluss der anisotropen Lichtausbreitung hier vernachlässigt werden kann.

4.5.2 Diskussion Wurstwaren

Beim Versuch, die optischen Eigenschaften von Wurstwaren mithilfe der OR und der CBS zu bestimmen fällt die Qualität der Ergebnisse sehr unterschiedlich aus. Es zeigt sich einmal mehr, wie sich ein unzutreffendes (isotropes) Lichtausbreitungsmodell auf die verschiedenen Verfahren unterschiedlich auswirkt. Ein Vergleich scheint kaum noch sinnvoll. Dennoch, dort wo die isotrope Transporttheorie eine gute Näherung darstellt,

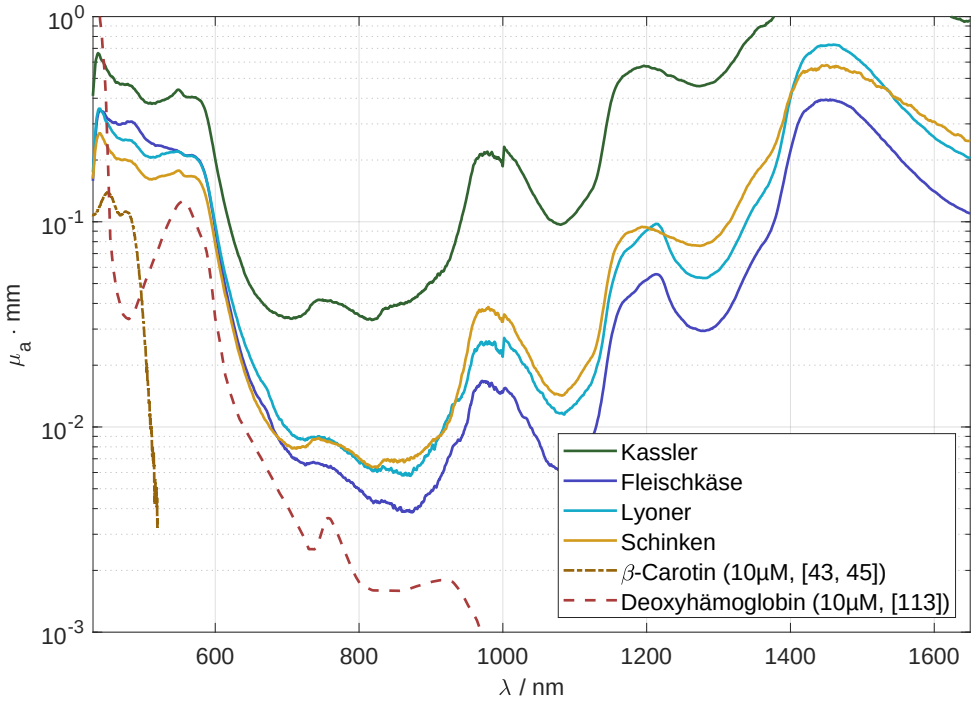

Abbildung 4.28: Absorptionsspektren der Wurstwaren durch Auswertung der ToR basierend auf dem Potenzgesetz von μ_s' der OR. Zum Vergleich sind die Absorptionsspektren β-Carotin [43, 45] und Deoxyhämoglobin [117] eingezeichnet, jeweils für Lösungen mit Konzentrationen von 10 µmol/l.

passen die Ergebnisse der Messungen gut zueinander. Bei Lyoner ist dies der Fall. Zwar tun sich die Einzelauswertungen etwas schwer damit, einen so hohen Absorptionskoeffizienten zu bestimmen, aber für Werte $\mu_a < 0{,}1\,\mathrm{mm}^{-1}$ gibt es bei allen Verfahren eine sehr gute Übereinstimmung.

Zusätzlich zu den bereits gezeigten Absorptionsspektren sind in Abbildung 4.28 die Spektren bis $\lambda = 1700\,\mathrm{nm}$ dargestellt. Zur besseren Übersicht ist für jede Probe ausschließlich die Auswertung der ToR, basierend auf dem Potenzgesetz für μ_s' aus der OR gezeigt. Qualitativ zeigen alle Absorptionsspektren einen ähnlichen Verlauf. Ein hohes Absorptionsniveau zwischen $\mu_a = 0{,}2\,\mathrm{mm}^{-1}$ bis $\mu_a = 0{,}4\,\mathrm{mm}^{-1}$ von der dargestellten Grenze bei $\lambda = 440\,\mathrm{nm}$ bis etwa $\lambda = 580\,\mathrm{nm}$. Im Detail findet sich dort eine Überhöhung der Absorption bei etwa 480 nm sowie beim Schinken bei 550 nm. Beginnend bei 580 nm folgt innerhalb von $\Delta\lambda = 70\,\mathrm{nm}$ ein Abfall von μ_a um etwa eine Dekade. Zwischen 700 nm und 900 nm ist die Absorption minimal, auch in der Wurst gibt es offenbar das sogenannte „optische Fenster“, wo wir leichte Erhöhungen bei 750 nm und bei 835 nm finden. Ab 900 nm steigt der Absorptionskoeffizient wieder merklich an, wobei die Flankensteilheit

bei Schinken höher ist als bei den anderen Proben. Wir finden mehrere Absorptionspeaks bei 970 nm, 1200 nm und 1450 nm. Während die Form der drei Spektren bei 970 nm recht ähnlich ist, fällt der Schinken bei 1200 nm wieder auf, da er nicht, wie Fleischkäse und Lyoner es tun, bei etwa 1220 nm eine Spitze zeigt. Die Spektren von Fleischkäse und Lyoner laufen qualitativ sehr ähnlich. Sie driften etwas auseinander, zeigen jedoch die gleichen Absorptionscharakteristika. Das Spektrum von Schinken scheint auf den ersten Blick ähnlich, beim genaueren Betrachten fallen jedoch einige Unterschiede auf. Zuletzt bemerken wir noch einen kleinen Sprung in der Absorption bei genau 1000 nm.
Bei Wellenlängen im sichtbaren Bereich ist der Absorptionskoeffizient meist schwer zu deuten, da fast alle organischen Materialien hier stark absorbieren. Der erste Peak bei 480 nm könnte durch eine Form des Carotins verursacht sein, in der Abbildung ist der Absorptionskoeffizient einer 10 µmol/l Lösung β-Carotin eingetragen [43, 45]. Der Peak bei 550 nm ist auch beim sehr gut zur folgenden Absorptionsflanke passenden Deoxyhämoglobin zu sehen [117][12], das in einer Konzentration von 10 µmol/l in der Abbildung dargestellt ist. Addiert man diese beiden Farbstoffe in den angegebenen Konzentrationen, so würde man einen größeren Einbruch der Absorption zwischen den beiden Peaks erwarten. Hier sind also noch weitere Farbstoffe beteiligt, die nicht identifiziert werden konnten. In Frage kommen andere Carotine oder auch andere Globine wie Myoglobin. Die Flanke aller Proben passt sehr gut zum Deoxyhämoglobin, das ebenfalls den kleinen Peak bei 750 nm erklärt. Ab 900 nm dominiert die Wasserabsorption (gestrichelte Linie), die von nun an mit ihren Oberschwingungen immer stärker wird. Die hier vorhandenen Peaks werden den kombinierten Biege- und Streckschwingungen zugeordnet. Der Peak um 970 nm besteht aus verschiedenen Kombination aus der symmetrischen (3277 cm^{-1}) und asymmetrischen Streckschwingung (3490 cm^{-1}) [30] mit 3 Schwingungsquanten (z.B. Grundschwingung der symmetrischen + 1. Oberschwingung der asymmetrischen Streckschwingung). Der Peak bei 1200 nm wird mit 2 Schwingungsquanten bei den Streckschwingungen gebildet, wobei noch die Grundschwingung der Biegeschwingung (1645 cm^{-1}) energetisch summiert wird. Der Peak bei 1450 nm wird durch 2 Schwingungsquanten auf den Streckschwingungen erreicht, ohne Beteiligung der Biegeschwingung. Neben der Absorption von Wasser erkennt man die Fettbestandteile. Sowohl bei der Flanke oberhalb von 900 nm als auch bei 1220 nm erkennt man bei Fleischkäse und Lyoner die Absorptionspeaks von Fett. Kurz vor 1450 nm erkennt man, dass Fleischkäse und Lyoner etwas vorgezogene Flanken haben, was ebenfalls an der Fettabsorption liegt. Der gemessene Schinken scheint sehr mager zu sein, im Spektrum ist kein Einfluss des Fettes sichtbar. Oberhalb von 1450 nm fällt die Absorption bei Schinken deutlich schwächer ab als die fettreicheren Sorten Fleischkäse und Lyoner, die sich parallel zur Wasserabsorp-

[12] Die Daten wurden von Prahl gesammelt und beruhen auf Messungen von Gratzer und Kollias.

tion bewegen. Wasser, Fett und Kollagen kann nicht die Ursache hierfür sein, eventuell handelt es sich um die Absorption von Proteinen. Hier konnte kein Vergleichsspektrum gefunden werden.

4.5.3 Molkereiprodukte

Vier Molkereiprodukte werden zusätzlich zu den Wurstwaren vorgestellt: Alter und junger Gouda, Emmentaler sowie Schmand wurden als Proben ausgewählt. Zusätzlich zu diesen wurde auch noch Parmesan untersucht, der für die verwendete Messtechnik eine zu schwache Streuung aufwies (ermittelt wurde $\mu_s' = 0{,}92\,\mathrm{mm}^{-1}\,(\lambda/\lambda_0)^{-2.24}$), sodass die Kurvenanpassung der Messdaten nur schlecht funktionierte und nicht weiter darauf eingegangen wird. Im Gegensatz zu den untersuchten Wurstwaren wird beim Käse keine Anisotropie in der Lichtausbreitung erwartet. Alle Proben wurden am 27.12.2017 im E-Center in Ulm gekauft.

Gouda

Bei den ersten beiden Proben handelt es sich um frischen und mittelalten (mindestens 4 Monate gereiften) Gouda (Gouda Holland, jung/mittelalt, Gut&Günstig). In diesem Alter besitzt der Käse eine elastische Form, die mit dem Auge und bei Beleuchtung als homogen erscheint. Lagert man Gouda länger, so bilden sich auch hier Kristalle, die Struktur wird inhomogen und die Streuung sinkt ab.

In Abbildung 4.29 sind die Ergebnisse am jungen Gouda dargestellt. Die effektive Streuung liegt bei der OR sehr gut auf einer Potenzkurve mit dem Parametern $\mu_{s,0}' = 2{,}69\,\mathrm{mm}^{-1}$ und $k = -1{,}17$. Die Fehlerbalken repräsentieren eine relative Standardabweichung von etwa $\pm 3\,\%$. Bei der CBS sind die Ergebnisse weniger robust. Die Streuung der Werte ist größer, zwei von fünf Messpunkte liegen außerhalb der Anpassungsfunktion $\mu_s' = 2{,}50\,\mathrm{mm}^{-1}(\lambda/\lambda_0)^{-1.18}$. Diese Anpassung liegt überraschend nahe bei der der OR, die Wellenlängenabhängigkeit ist nahezu identisch, der Faktor unterscheidet sich um weniger als $8\,\%$. Die Absorption hingegen enthält Werte, die überhaupt nicht zueinander passen. Die OR liefert Werte, die deutlich geringer sind als die ToR es erwarten lässt. Sie liegen teilweise unterhalb des mit dem Verfahren zugänglichen Bereichs[13]. Die Absorptionspunkte der CBS unterschreiten zwar keine messtechnisch relevanten Grenzen, dennoch ist keine Übereinstimmung sichtbar mit den Spektren der ToR. Letztere sind sich aufgrund der ähnlichen Streuung sehr ähnlich. Die Analyse von μ_a folgt für alle Molkereiprodukte gemeinsam.

[13] Vergleiche [81]: Unterhalb von $\mu_a = 10^{-3}\,\mathrm{mm}^{-1}$ wird die Abhängigkeit des Messwerts von der Absorption zu gering. Einflüsse wie eine nicht perfekte Oberfläche, Höhe oder falsch angenommene Phasenfunktion führen zu größeren Variationen.

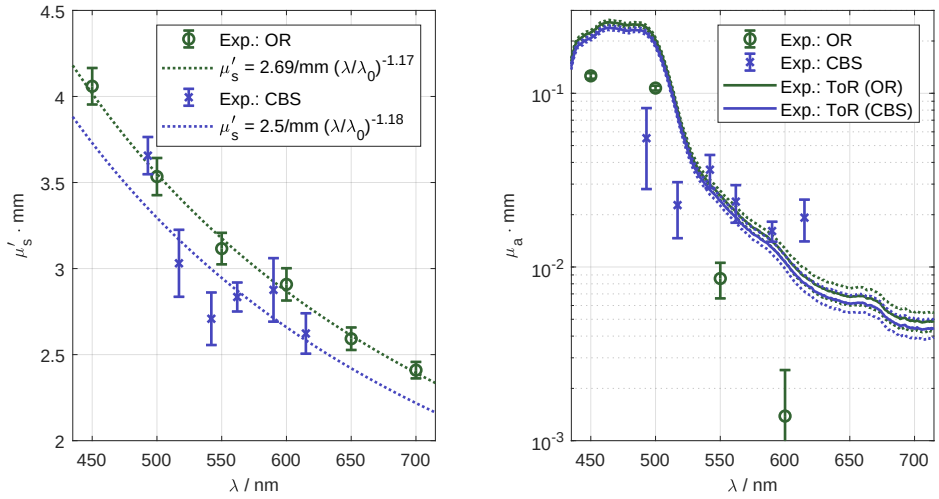

Abbildung 4.29: Effektiver Streu- und Absorptionskoeffizient eines jungen Goudas.

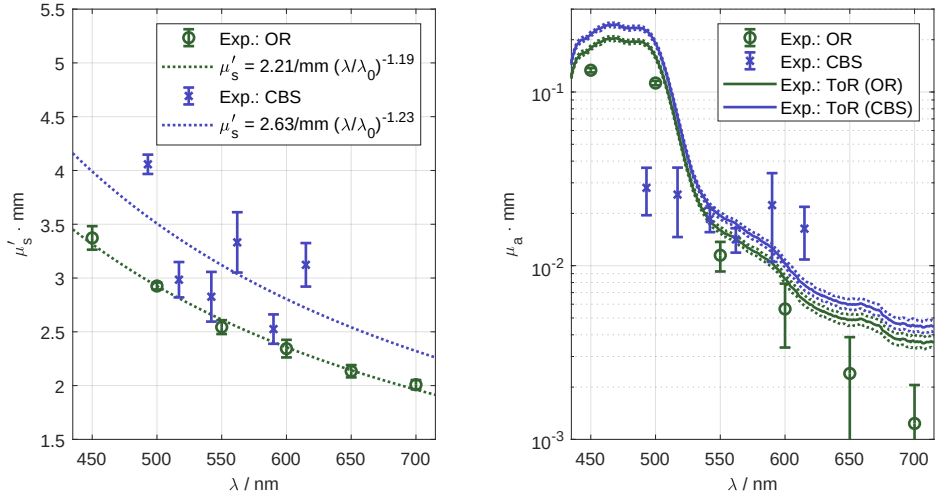

Abbildung 4.30: Effektiver Streu- und Absorptionskoeffizient eines mittelalten Goudas (mind. 4 Monate gereift).

Die Messungen vom mittelalten Gouda ergeben ein vergleichbares Bild. In den in Abbildung 4.30 dargestellten Messergebnissen erkennt man wieder Daten der OR, die mit kleiner Varianz gut auf die Potenzkurve $\mu_s' = 2{,}21\,\mathrm{mm}^{-1}(\lambda/\lambda_0)^{-1.19}$ passen. Im Vergleich mit jungem Gouda ist die Streuung beim Reifeprozess bis zum mittelalten Gouda etwa um 18 % gesunken. Die Werte der CBS streuen auch für mittelalten Gouda stark und sind kaum durch ein Potenzgesetz zu beschreiben. Tatsächlich hängen hier die erhaltenen Werte stark von den Bedingungen des Fits ab, da die effektive Streuung am unteren Limit für die verwendete Konfiguration ist. Eine weitere Ursache, die die Belichtungszeit betrifft, wird unten diskutiert.
Bei der Absorption wirkt die CBS-Messung erneut unkorreliert zu den anderen Messungen. Bei kleiner Streuung die Absorption zu bestimmen, ist bei der CBS ein äußerst schwieriges Unterfangen, das hier nicht gelingt. Die Messwerte der OR scheinen im Vergleich zur ToR erneut tendenziell eher zu klein zu sein. Beide Verfahren sind alleine nicht geeignet, die Absorption von Käse zu bestimmen. Das Spektrum, das mithilfe der ToR erhalten wurde, wird für alle Molkereiprodukte gemeinsam diskutiert.

Emmentaler

Emmentaler, in Deutschland auch als „Schweizer Käse“ bekannt, ist vor allem für seine Löcher berühmt. Überraschenderweise wurde die geradezu legendäre Frage, wie die Löcher in den Käse kommen, erst 2015 beantwortet. Guggisberg *et al.* stellten mehrere Laibe Emmentaler her und gaben bei der Herstellung unterschiedliche Mengen an feinem Heustaub hinzu. Sie fanden heraus, dass die Anzahl der Löcher mit der Menge an Heustaub korreliert und deuteten das Ergebnis, dass sich entstehendes Gas in den Kapillaren des Heus sammelt, dort Druck aufbaut und von dort aus den Käse verdrängt [60]. Bei der Bestimmung der optischen Eigenschaften sind die Löcher eher hinderlich, es ist wichtig, Bereiche mit Löchern zu meiden und an einer Stelle zu messen, wo der Einfluss des nächsten Lochs möglichst gering ist. Gemessen wurde an einem 400 g schweren Stück Emmentaler (Emmentaler, Gut&Günstig, Edeka), bei dem größere lochfreie Bereiche vorhanden waren. Die Ergebnisse der Auswertungen der Messungen sind in Abbildung 4.31 zu finden. Beim Blick auf die mit der OR bestimmte effektive Streuung erkennt man, dass die einzelnen Messwerte geringe Variation aufweisen und sich ausgezeichnet durch das Potenzgesetz $\mu_s' = 2{,}04\,\mathrm{mm}^{-1}(\lambda/\lambda_0)^{-1.12}$ beschreiben lassen. Dabei fällt auf, dass die spektrale Abhängigkeit nur um 8 % schwächer ist als bei mittelaltem Gouda, die Wellenlängenabhängigkeit von μ_s' im Emmentaler nur etwas geringer ($-1{,}12$ zu $-1{,}19$).
Trotz zahlreicher Untersuchungen zu den optischen Eigenschaften bei Milch [3,4,103,137,138], ist in der Literatur nichts vergleichbares zu Käse zu finden. Daher stehen die hier präsentierten Werte für sich. Ein Vergleich der Wellenlängenabhängigkeit mit Milch ist

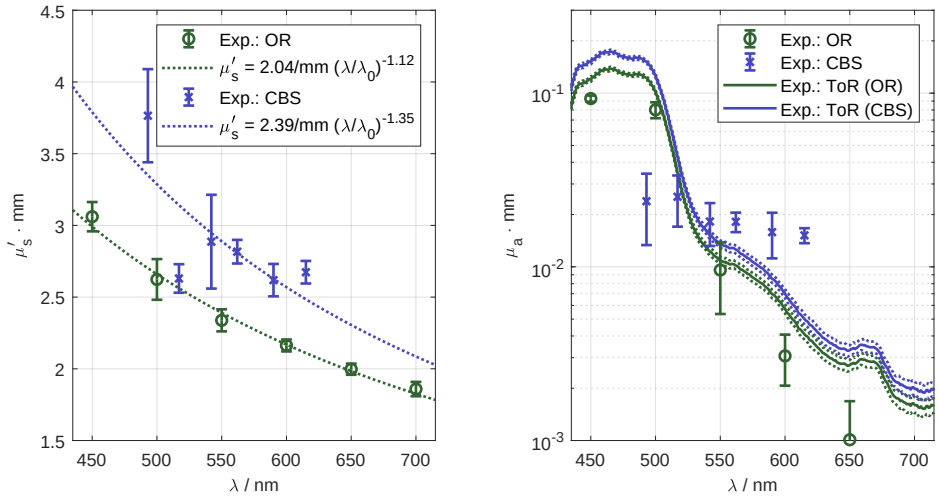

Abbildung 4.31: Effektiver Streu- und Absorptionskoeffizient eines Emmentalers.

ebenfalls nicht sinnvoll, da sich nicht nur die Zusammensetzung ändert, sondern auch die komplette Mikrostruktur [98].

Schmand

Ein weiteres Molkereiprodukt ist Schmand. Diese mit Milchsäurebakterien sauer gewordene Sahne besitzt 20 bis 30 % Fett. Untersucht wurde eine käufliche Probe Schmand (frischer Schmand, Milram) mit 24 % Fettanteil. Vor der Messung wurde der oben stehende Saft abgeschüttet, da dieser nicht zur Streuung beiträgt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.32 dargestellt. Die OR liefert erneut robuste Werte für μ_s', die sich gut durch ein Potenzgesetz beschrieben lassen $\mu_s' = 11{,}0\,\text{mm}^{-1}(\lambda/\lambda_0)^{-0.398}$. Die relative Standardabweichung beträgt etwa 10 % an drei verschiedenen gemessenen Stellen. Die CBS erreicht höhere Werte, die sich erneut nicht gut anpassen lassen. Der Grund wird weiter unten diskutiert, die weitere Interpretation beruht auf den Daten der OR. Bei den Werten der Absorption zeigt sich ein äußerst konsistentes Bild. Selbst wenn man die riesigen Fehlerbereiche der ToR außer Acht lässt, passen die Werte der OR (und CBS) gut zu denen der ToR, basierend auf μ_s' der OR (und CBS). Die riesigen Fehlerbereiche der ToR basieren auf einer Standardabweichung der Reflektanz von etwa 7 %. Die Auswertung zeigt, wie präzise diese absolute Messung erfolgen muss, da μ_a empfindlich von der Reflektanz abhängt. Insbesondere bei kleinen Absorptionen führt diese starke Abhängigkeit zu sehr großen relativen Fehlern. Die Ursache hierfür ist sicherlich, dass die Höhe der Schmandoberfläche stärker variiert hat als bei anderen Messungen. Damit der Schmand nicht „bricht“ oder austrocknet wurde er in seiner Kunststoffverpackung belassen. De-

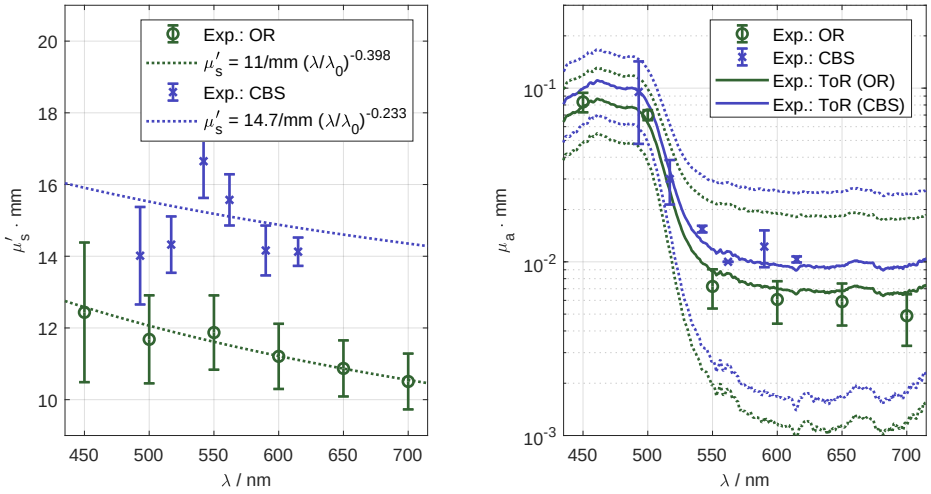

Abbildung 4.32: Effektiver Streu- und Absorptionskoeffizient von Schmand.

ren Rand übertrifft jedoch die Oberfläche, sodass keine gute Einsicht mehr erfolgt. Die normale Methode der Peilung entlang der Oberfläche versagt hier und die Variation wird größer. Dennoch scheint im Mittel die tatsächliche Absorption gut getroffen zu sein, da sonst die hohe Übereinstimmung mit den anderen Verfahren (OR und CBS) lediglich unter Berücksichtigung der Unsicherheiten dieser Messungen nicht vorhanden wäre. Die Diskussion zur Absorption erfolgt unten gemeinsam mit den Käsemessungen.

Überraschenderweise zeigt Schmand eine deutlich höhere effektive Streuung als die anderen untersuchten Molkereiprodukte. Die Vermutung ist, dass die Fetttröpfchen weiterhin für die Streuung verantwortlich sind, diese jedoch stabilisiert werden durch das Eiweißkoagulat. Letzteres entsteht bei der Fermentation, wenn der pH-Wert zu weit absinkt und die vorhandenen Caseine ein Netzwerk bilden. In ihrer Dissertation stellt Stocker Messungen der effektiven Streuung an Rohmilchproben während der Ultraschallhomogenisierung vor [137]. Die Wellenlängenabhängigkeit ändert sich dort stark aufgrund der Fetttröpfchengrößenverteilung. Während unbehandelte Milch kaum von der Wellenlänge abhängt ($k = 0{,}50$), ist nach 25 min eine äußerst starke Abhängigkeit erreicht ($k = -1{,}70$). Die Wellenlängenabhängigkeit des Schmands ordnet sich mit $k = 0{,}40$ zwischen 2 und 4 min Ultraschallbehandlung ein. Der Absolutwert ist dabei jedoch etwa 10 mal so groß wie bei der Rohmilch. Der Fettanteil von Schmand zeigt mit 24 % keine Erhöhung, die diesen Faktor rechtfertigen würde. Zu der Streuung an den fixierten Fetttröpfchen muss die Streuung des Proteinnetzwerks hinzukommen. Abilgaard *et al.* haben Joghurt bei verschiedenen Fettkonzentrationen gemessen [1]. Da Joghurt weniger Fett als Rohmilch enthält, eignen sich diese Werte, um das Proteinkoagulat zu

Tabelle 4.3: Erreichte Belichtungswerte des inkohärenten Hintergrunds im Fit relativ zur Sättigungsgrenze bei 16 bit. Der kohärente Peak erhöht die Belichtung lokal um circa 30 %.

Probe	$\lambda = 493\,\mathrm{nm}$	$\lambda = 542\,\mathrm{nm}$
Lyoner	4,8 %	26,3 %
Gouda, jung	0,76 %	53 %
Schmand	1,9 %	78 %

beschreiben. Für Naturjoghurt mit 3,5 % Fettanteil lassen sich die Messwerte durch $\mu_\mathrm{s}' = 4{,}8\,\mathrm{mm}^{-1}(\lambda/\lambda_0)^{-0.78}$ annähern. Bei einer anderen Joghurtsorte mit lediglich 0,5 % Fett liefert die Anpassung $\mu_\mathrm{s}' = 3{,}1\,\mathrm{mm}^{-1}(\lambda/\lambda_0)^{-1.10}$, dieselbe Joghurtsorte mit 1,5 % Fett liegt nur etwa 10 % darüber, sodass angenommen werden kann, dass bei fettarmen Joghurtsorten die Streuung nicht durch Fett dominiert wird, sondern durch das Proteinkoagulat. Die Behauptung, bei Schmand tragen beide maßgeblich zur Streuung bei, wird so unterstützt.

4.5.4 Diskussion Molkereiprodukte

Die Bestimmung der effektiven Streuung zeigt an allen vier Molkereiprodukten identische Muster. Die ortsaufgelöste Reflektanz wird von einer gewissen Varianz begleitet, die spektralen Werte passen sehr gut zueinander, sodass durch das Potenzgesetz eine gute Beschreibung gefunden werden kann. Die CBS ergibt stark schwankende Werte, primär vermutlich aufgrund einer Belichtungsproblematik, die bei den Wurstwaren nicht gegeben war. Die Absorption bei den Molkereiprodukten fällt bereits ab 500 nm stark ab, sodass dort, wo das System aus Leuchtquelle und Detektion die höchste Empfindlichkeit besitzt, das Licht nicht mehr durch die Probe absorbiert wird, wie dies durch das Hämoglobin bei den Wurstwaren der Fall war. Zum Zeitpunkt der Aufnahme war eine für jede Wellenlänge separat angepasste Belichtungszeit noch nicht implementiert, sodass mit konstanter Belichtung gearbeitet wurde. Dies führt dazu, dass das 493 nm-Bild kaum ausgeleuchtet ist und somit ein hohes Rauschen besitzt, während die darauf folgenden Wellenlängen bereits an der Überbelichungsgrenze arbeiten, wo die Linearität nicht mehr gesichert werden kann. Ein exemplarische Vergleich der Ausleuchtung bei den Proben ist in Tabelle 4.3 gegeben. Zur Analyse der Absorption von Molkereiprodukten wird dasselbe Vorgehen wie bei den Wurstwaren gewählt. Die Peaks der Wasserabsorption sind nicht mehr als Oberschwingungen erklärt, die zugeordneten Fundamentalschwingungen können in Abschnitt 4.5.2 verglichen werden. In Abbildung 4.33 sind die ToR Ergebnisse basierend auf μ_s' der OR dargestellt. Die drei Käsesorten Gouda, jung, mittelalt und

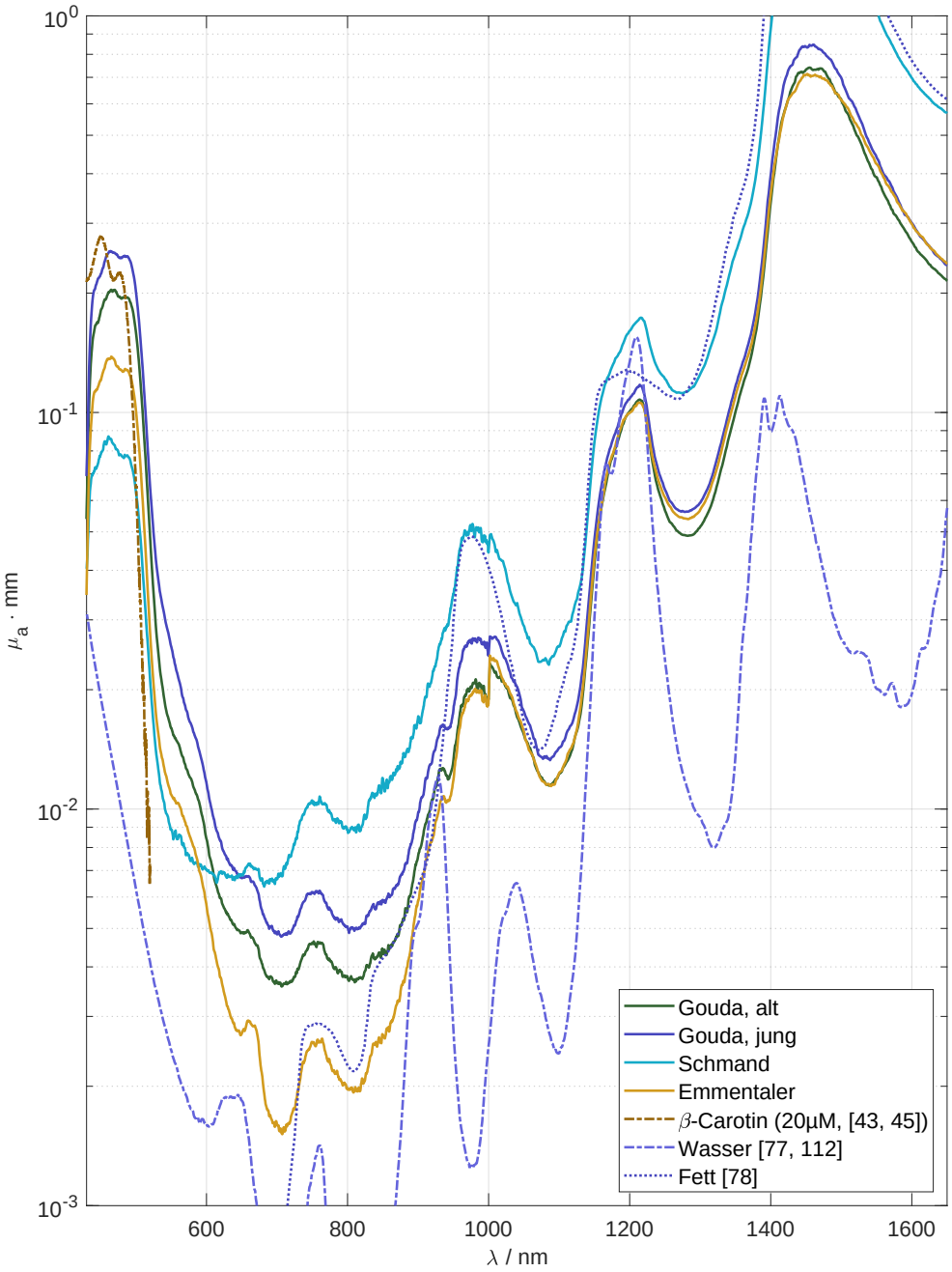

Abbildung 4.33: Absorptionsspektren der vermessenen Molkereiprodukte, bestimmt mit der totalen Reflektanz basierend auf μ_s' der ortsaufgelösten Reflektanz. Aus Gründen der Übersicht wird auf die Fehlerbalken verzichtet. Zum Vergleich sind die Absorptionskurven von Wasser [80, 116], Fett [81] und einer 20 µmol/l Lösung von β-Carotin eingezeichnet [43, 45].

Emmentaler laufen weitestgehend parallel, sie zeigen lediglich bis circa 1000 nm Abweichungen, wobei sie dort nahezu parallel laufen. Schmand fällt, wie aufgrund der anderen Zusammensetzung zu erwarten, etwas aus der Reihe und zeigt für kurze Wellenlängen eine kleinere Absorption, im NIR jedoch im kompletten Bereich eine höhere Absorption. Im sichtbaren Spektralbereich ist die Analyse schwierig. Offensichtlich ist ein dem β-Carotin ähnlicher Stoff beteiligt, der bei allen Proben die hohe Absorption ab 500 nm steil fallen lässt. Es ist wahrscheinlich, dass im sauren Milieu der fermentierten Produkte sich die Absorption geringfügig ändert, β-Carotin in neutraler Lösung fällt bereits ab $\lambda = 485\,\text{nm}$. Etwa bei $\lambda = 560\,\text{nm}$ ist ein interessanter Umstand zu beobachten. An dieser Stelle ist die Absorption des Schmands bereits abgefallen, während beim Käse ein weiterer Absorber eine Schulter zeigt. Dies könnte auf Reste oder Zugaben von Chlorophyll hinweisen. Bei $\lambda = 665\,\text{nm}$ kommt es zu einer kleinen Absorptionsspitze im ansonsten sehr schwach absorbierenden Material. An dieser Stelle steigt die Absorption vom Schmand auch deutlich stärker an als die der anderen Proben. Der für alle Proben auftretende Absorptionspeak bei 755 nm kann durch zwei Dinge erklärt werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieser Peak durch die Fettabsorption hervorgerufen wird. Die eingezeichnete Literaturkurve „Fett“ basiert auf Palmin Bratfett, was sich hervorragend mit der Absorption von Sojaöl deckt. Andere Fette wie beispielsweise Biskin Bratfett zeigt unterhalb von 900 nm eine etwa 2-3 mal so große Absorption, jedoch den selben charakteristischen Peak [81]. Der genannte Peak lässt sich der 8. Harmonischen der asymmetrischen Deformationsschwingung der Methyl-Gruppe (-CH_3) mit Grundschwingung bei $1460\,\text{cm}^{-1}$ [11] oder auch der 8. Harmonischen der Deformationsschwingung der Methylen-Gruppe (-CH_2-) mit Grundschwingung bei $1470\,\text{cm}^{-1}$ zuordnen. Weitere Chromophore in den Produkten können den Absorptionshintergrund an dieser Stelle anheben. Zudem tragen alle Kurven eine Unsicherheit, die nicht eingetragen ist und könnten in der Tat niedriger liegen. Während die Absorption auf der Flanke des kommenden Wasserpeaks stark ansteigt, die bei 970 nm ihren Höhepunkt hat, erkennt man vor allem bei den fettreichen Käsesorten eine Schulter, die klar von dem Fettpeak herrührt. Dieser kann spektroskopisch keiner Oberschwingung direkt zugeordnet werden, eventuell sind hier mehrere Fundamentalschwingungen beteiligt.
Bei 1000 nm ist ein Sprung zu sehen. Dieser markiert den Übergang vom Siliziumspektrometer auf ein InGaAs-Spektrometer. Je symmetrischer die Probe während der Messung zu den beiden Detektoren steht, desto weniger Sprung ist hier sichtbar. Beim Schmand und beim jungen Gouda ist ein kleiner Sprung sichtbar, beim Emmentaler und beim mittelalten Gouda ist dieser Sprung etwas größer. Die nächsten Peaks von Wasser und Fett überlagern sich bei $\lambda = 1200\,\text{nm}$, unterscheiden sich jedoch in ihrer Form. Die absoluten Werte beim Schmand scheinen hier zu hoch zu sein, da die Form klar dafür

spricht, dass die Absorption durch Wasser und Fett hervorgerufen wird, die gemessene Absorption jedoch über die Einzelabsorptionen hinausgeht. Für die Käsesorten ist das Niveau plausibler. Der Fettpeak passt zur 5. Harmonischen der symmetrischen Deformationsschwingung der Methylen-Gruppe (-CH_3), die ihre Grundschwingung bei 1375 cm^{-1} besitzt.
Bei 1450 nm ist die Wasserabsorption dominant. Relevante Anteile von Wasser überdecken hier jeden anderen Chromophor, sodass eine Schulter aufgrund der Fettabsorption kaum auszumachen ist. Interessant ist die Beobachtung, dass alle Proben sich an den Flanken anhand der Wasserabsorption orientieren, im Peak jedoch diesen nicht ausfüllen, sondern diesen unterschätzen. Diese Beobachtung kann erklärt werden durch Inhomogenitäten in der Wasserverteilung. Bei flüssigen Fett/Wasser-Emulsionen bildet sich an der Oberfläche ein leichter Fettfilm, der stärker streut und bei starken Wasserpeaks schwächer absorbiert, da der Anteil an Wasser geringer ist. Häufig ist diese Schicht nicht zu bemerken, gerade bei der hohen Wasserabsorption ist die Eindringtiefe jedoch sehr gering, sodass die Wirkung dieser Schicht sichtbar wird. Wir konnten diese Schicht mit mehrern Methoden für Intralipid experimentell quantifizieren und den Effekt der unterschätzen Wasserabsorption damit berechnen [19]. Bei den vorliegenden festen Probe bildet sich diese Schicht zwar nicht, indem Fetttröpfchen aufsteigen, sondern aufgrund der Verdunstung von Wasser. Dadurch bildet sich eine wasserarme, stärker streuende Schicht, die qualitativ zu dem selben Phänomen führen sollte.

4.6 Brechungsindizes

Den Brechungsindex eines Materials zu kennen ist von großer Wichtigkeit für viele Methoden zur Bestimmung anderer optischer Eigenschaften. Da es zudem ein intrinsischer Materialparameter ist, wird er zur Identifikation von Materialien verwendet. Beispielsweise werden echte Diamanten so von anderen Materialien differenziert. Die Messung des Brechungsindex kann auch zur Konzentrationsbestimmung von Lösungen eingesetzt werden, so werden beispielsweise Refraktometer bei der Bestimmung des Zuckergehalts von Weintrauben eingesetzt, um den richtigen Erntezeitpunkt festzulegen. Für die vorliegende Arbeit ist vor allem der starke Einfluss des Brechungsindex auf die Lichtausbreitung im Medium von entscheidender Bedeutung. Dieser Einfluss zerfällt in zwei physikalische Effekte. Zum einen hängen die Streu- und Absorptionsquerschnitte von im Medium vorhandenen Streuern direkt vom Brechungsindexverhältnis von Medium und Partikel ab. Zum zweiten erhöht ein steigender Brechungsindex des Mediums die Wahrscheinlichkeit für Reflexion an der Materialgrenzfläche nach außen. Die Folge davon ist eine zunächst reduzierte Remission von Licht aus dem Medium heraus. Da dieses Licht weiter an der

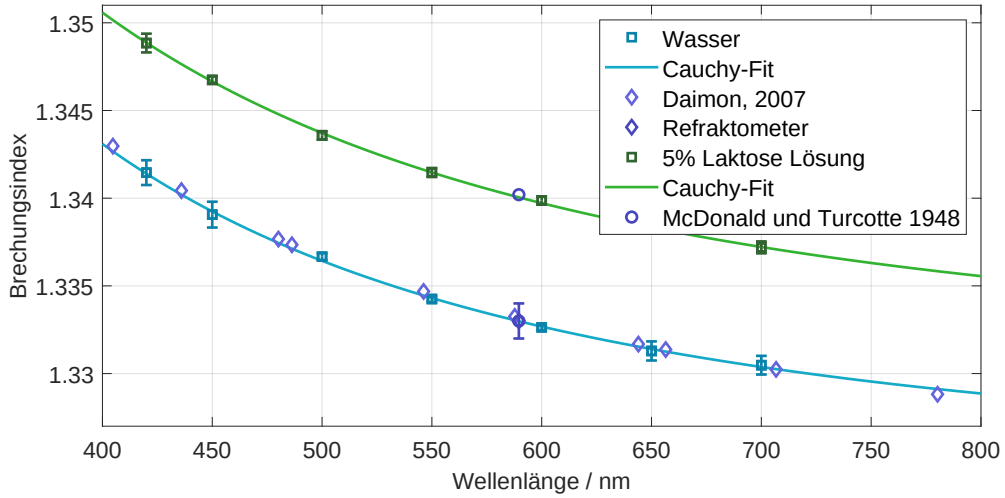

Abbildung 4.34: Dispersion des Brechungsindex von Wasser und 5 %-igen Lösung von Laktose in Wasser.

Lichtausbreitung im Medium teilnimmt, erhöht sich die Remission an einem anderen Ort. Beide Effekte beruhen natürlich auf der Definition des Brechungsindex zur Beschreibung der Lichtgeschwindigkeit. Bei zeitaufgelösten Messungen ist diese Veränderung der Geschwindigkeit direkt zu bestimmen. Durch die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Wellenlänge, ist die spektrale Kenntnis des Brechungsindex von großer Bedeutung.
Die Dispersionen der Brechungsindizes vom verwendeten Epoxidharz sowie von Zimtsäureethylester wurden bereits in Abschnitt 4.1.4 dargestellt und diskutiert. Im Folgenden sind Dispersionen weiterer Materialien gezeigt, die mit der selben Methode bestimmt wurden oder die für die vorliegende Arbeit recherchiert oder modelliert wurden.

4.6.1 Verifikation an Wasser

Um zunächst die Präzision des verwendeten Aufbaus zu zeigen, wird die Messung an bidestilliertem Wasser durchgeführt. Die Ergebnisse lassen sich dann mit aktuellen Messungen aus der Literatur vergleichen, sodass sich daraus eine Abschätzung für den systematischen Fehler ableiten lässt. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 4.34 in blauer Farbe dargestellt. Die Fehlerbalken der Messdaten repräsentieren die Standardabweichung aus der Brechungsindexbestimmung an jeder Ecke des mit Wasser gefüllten Prismas. An diese Messwerte werden die Parameter der Cauchy-Relation (Gl. (4.6)) angepasst und ergeben

$$I = 1{,}3242, J = 3{,}236 \cdot 10^{-3}\,\mu\text{m}^2, K = -2{,}065 \cdot 10^{-5}\,\mu\text{m}^4.$$

Vergleicht man die von Daimon und Masumura für 21,5 °C angegebenen Werte [36] mit dieser Cauchy-Relation, so ergibt sich eine mittlere quadratische Abweichung von $\Delta n = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$. Diese als untere Grenze für die Genauigkeit der Apparatur verwendete Abweichung ist sehr gering und vergleichbar mit dem Mittelwert der Standardabweichungen der Messwerte von $\Delta n = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$. Zu beachten ist, dass vor allem die Extrapolation der Cauchy-Relation oberhalb von 700 nm eine systematische Abweichung von den Literaturwerten hervorruft. Der mit dem Refraktometer gemessene Wert weicht weniger als $\Delta n = 0{,}2 \cdot 10^{-4}$ von der Cauchy-Relation ab, jedoch erlaubt die Skala des Refraktometers eine Bestimmung, die lediglich auf $\Delta n = 10^{-3}$ genau ist. Die hohe Übereinstimmung liegt in diesem Fall eher an der zufälligen Tatsache, dass die Dispersion bei der Natrium-D-Linie ($\lambda = 589{,}6$ nm) gerade eine 10^{-3}-Grenze kreuzt.
Die angegebene RMS-Abweichung $\Delta n = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$ von den Literaturwerten stellt die untere Grenze für die Genauigkeit dar. Die Temperatur wurde beim vorliegenden Versuch nicht bestimmt, die Wasserprobe wurde zuvor jedoch einige Zeit im Labor akklimatisiert. Das Labor war zu dieser Zeit auf 22 °C eingestellt. Da jedoch Teile des Wassers verdunsten und sich hierbei kein Gleichgewicht einstellt, liegt die Probentemperatur etwas unter der Raumtemperatur. Eine genauere Angabe ist daher nicht sinnvoll, da nach Daimon und Masumura der Brechungsindex um etwa $1 \cdot 10^{-4}$ /K abnimmt.

4.6.2 Laktose-Lösung in Wasser

Um die Lichtausbreitung in Milch theoretisch zu beschreiben, ist neben der Größe der Proteinmizellen und der Fetttröpfchen auch der Brechungsindex der wässrigen Phase vonnöten. In einem Modell setzt sich diese aus 5 % Laktose, die in Wasser gelöst sind, zusammen. Die Bestimmung des Brechungsindex für diese Lösung ergab Daten, die ebenfalls in Abbildung 4.34 dargestellt sind. Die Cauchy-Relation mit den Parametern

$$I = 1{,}3299, J = 3{,}697 \cdot 10^{-3}\,\mu\text{m}^2, K = -6{,}300 \cdot 10^{-5}\,\mu\text{m}^4$$

beschreibt diese Daten am besten. Bereits an den Parametern sieht man, dass von Stocker gefällte Annahme, die Dispersion von Wasser zu verwenden und den Brechungsindex auf einen Literaturwert von Milchserum zu schieben, gestützt wird [137]. Die Abweichung des Brechungsindex zu dem von Wasser fällt von $75 \cdot 10^{-4}$ bei 400 nm auf $67 \cdot 10^{-4}$ nm bei 800 nm. Zwar enthält Milchserum in geringen Mengen auch Milchsäure, Vitamine, Mineralstoffe und Molkenproteine, die Einflüsse dieser Medien werden im Modellversuch jedoch vernachlässigt. Die Übereinstimmung mit dem von McDonald und Turcotte veröffentlichten Wert ist besser als $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ und liegt somit innerhalb der Genauigkeit von $\Delta n = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$, die in der Verifikation (s.o.) ermittelt wurde.

4.6.3 Butterreinfett

Um die Lichtausbreitung in Butter berechnen zu können und präzise Aussagen über einen effektiven Brechungsindex des Mediums führen zu können, der sich direkt auf die Bestimmung der anderen optischen Eigenschaften auswirkt, wurde der Brechungsindex der Fettphase von Butter experimentell bestimmt. Hierfür wurde Butter (Deutsche Markenbutter, Landliebe) in einem Wasserbad mit 60 °C erhitzt, bis die Phasentrennung vollständig abgeschlossen war. Es entstand eine klare, gelbliche Fettphase sowie eine trübe, weißliche Wasserphase. Die Streuung der letzteren wird vermutlich durch Proteine hervorgerufen, die im Butter als Emulgator dienen. Die Flüssigkeitsküvette für die Messung des Brechungsindex wurde erwärmt und mit warmem Butterfett gefüllt. Da die Temperatur in der Küvette nicht konstant gehalten wird, findet während der sukzessiven Messung eine Abkühlung statt. Aus diesem Grund wurde die Messung an den Ecken 1 und 3 von kleinen zu großen Wellenlängen durchgeführt und an Ecke 2 in umgekehrter Richtung.
Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 4.35 dargestellt (untere Kurve). Trotz der Abkühlung bleiben die Fehlerbalken recht klein. Lediglich für die Wellenlängen 400 und 450 nm ist die Unsicherheit deutlich erhöht. Der Grund hierfür liegt in der geringen Transmission, da die Absorption der Fettphase hier deutlich erhöht ist. Dies verwundert nicht, da die gelbliche Farbe die erhöhte Absorption erwarten lies. Die Messwerte werden durch eine Cauchy-Relation mit den Parametern

$$I = 1{,}4505, J = 3{,}157 \cdot 10^{-3}\,\mu\text{m}^2, K = 1{,}065 \cdot 10^{-4}\,\mu\text{m}^4$$

angenähert. In der Literatur finden sich Daten von Sulieman *et al.* [140], die Butterreinfett von sudanesischen Kühen bei 40 °C sowie von Arya *et al.* [9], die Butterreinfett von indischen Kühen bei 25 °C gemessen haben und vorgeschlagen haben, die Brechungsindexbestimmung zur Messung der Ranzigkeit von Fetten zu verwenden. Trotz der unterschiedlichen Temperatur unterscheiden sich die Literaturwerte nur wenig und passen auch zu den vorliegenden gemessenen Daten.

4.6.4 Sojaöl

Beim (nicht erfolgreichen) Versuch, optische Phantome durch feine Mischungen aus Fett und Wasser herzustellen, war der Brechungsindex der beteiligten Substanzen wichtig, um die Streuung theoretisch zu beschreiben. Die Versuche fanden mit Sojaöl (Sojola, Herford) statt, sodass hiervon auch der Brechungsindex im Labor ($T = 22\,°\text{C}$) bestimmt wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.35 (obere Kurve) dargestellt. Der Cauchy-Fit

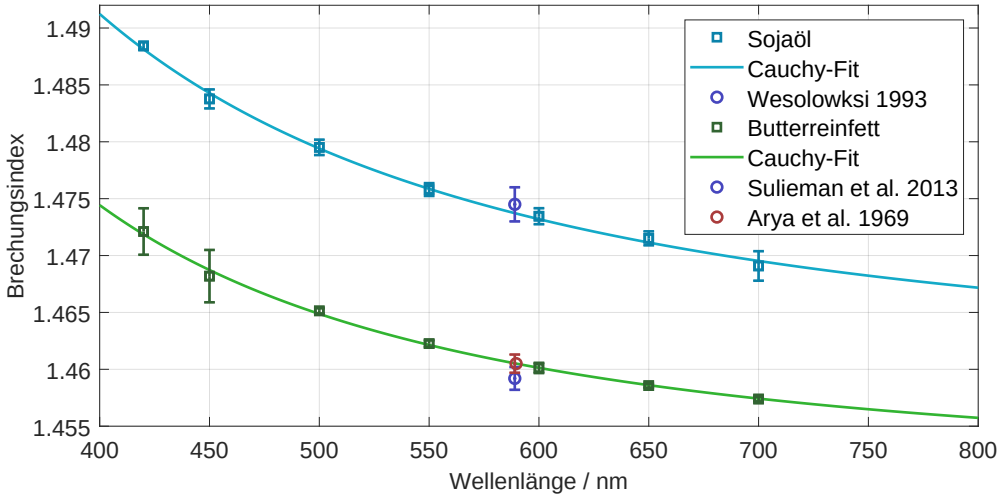

Abbildung 4.35: Dispersion des Brechungsindex von Sojaöl und Butterreinfett. Details zu den Proben finden sich im Text.

ergibt die Parameter

$$I = 1{,}4596, J = 4{,}741 \cdot 10^{-3}\,\mu\text{m}^2, K = 5{,}025 \cdot 10^{-5}\,\mu\text{m}^4.$$

Der Cauchy-Fit ist in der Lage, die Messwerte gut zu beschreiben. Ebenso passen die gemessenen Werte zu den Messungen von Wesolowski [151]. Die Werte liegen allerdings deutlich oberhalb der Kurve für Butterreinfett. Obwohl beide Proben in die Klasse der Öle und Fette fallen, ergeben sich Unterschiede von etwa $15 \cdot 10^{-3}$. Dieser Unterschied wird durch die Literaturangaben für beide Proben bestätigt und hängt nicht allein an der Temperaturdifferenz bei der Messung. Die verschiedene Zusammensetzung, aber auch unterschiedliche Sättigung der Fettsäuren spiegeln sich nicht nur im Schmelzbereich, sondern deutlich sichtbar auch beim Brechungsindex wider.

4.6.5 Nahrungsmittel

Für die Auswertungen in Abschnitt 4.5 sind weitere Brechungsindizes notwendig. Diese konnten jedoch nicht gemessen werden, sodass sie entsprechend ihrer Zusammensetzungen berechnet wurden. Die Zusammensetzungen waren für den Molkereiprodukten in den auf die Verpackung gedruckten Nährwerttabellen zu finden, bei den Wurst- und Fleischwaren wurden sie an der Theke erfragt. Die modellierten Parameter sind in Tabelle 4.4, die Dispersionskurven in Abbildung 4.36 zu finden. Obwohl die im Fleisch vorhandenen Proteine vielfältig sind, wird ihr Brechungsindex durch den von Casein modelliert, da von den allermeisten Proteinen der Brechungsindexverlauf nicht bekannt ist. Die Bre-

Tabelle 4.4: Verwendete Brechungsindizes für Auswertungen von Wurst und Käse. Die Konzentrationen sind aus den Nährwerttabellen entnommen, die Brechungsindizes der Anteile werden gewichtet addiert.

Material	c_{Fett}	c_{Wasser}	$c_{\text{Eiweiß}}$	I	J / $10^{-3}\mu\text{m}^2$	K / $10^{-4}\mu\text{m}^2$
Fett	100%			1,4505	3,157	1,065
Wasser		100%		1,3238	3,271	−0,301
Casein [137]			100%	1,3750	15,71	−9,360
Gouda, jung	32 %	45 %	23 %	1,376	6,10	−1,95
Gouda, alt	37 %	37 %	26 %	1,384	6,46	−2,15
Emmentaler	31 %	39 %	30 %	1,378	6,97	−2,60
Schmand	24 %	73 %	3 %	1,356	3,62	−0,25
Leberkäse	23 %	59 %	18 %	1,362	5,48	−1,62
Lyoner	25 %	62 %	13 %	1,362	4,86	−1,14
Kassler	14 %	64 %	22 %	1,353	5,99	−2,10
Hinterschinken	8 %	60 %	32 %	1,350	7,24	−3,09

chungsindizes von Wasser und Fett folgen den oben vorgestellten Verläufen, im Fall von Fett wurde das Butterreinfett verwendet. Sicherlich sind die in den Wurstprodukten vorhandenen Fette andere, jedoch sind sie beide tierischer Natur und haben nur wenige ungesättigte Verbindungen. Arya *et al.* zeigte, dass der Brechungsindex von Ölen und Fetten stark von der Länge der Fettsäuren sowie dem Anteil an ungesättigten Verbindungen abhängt [9]. Die modellierten Dispersionsrelationen wurden für die Auswertung der ortsaufgelösten und totalen Reflektanz sowie für die kohärente Rückwärtsstreuung verwendet.

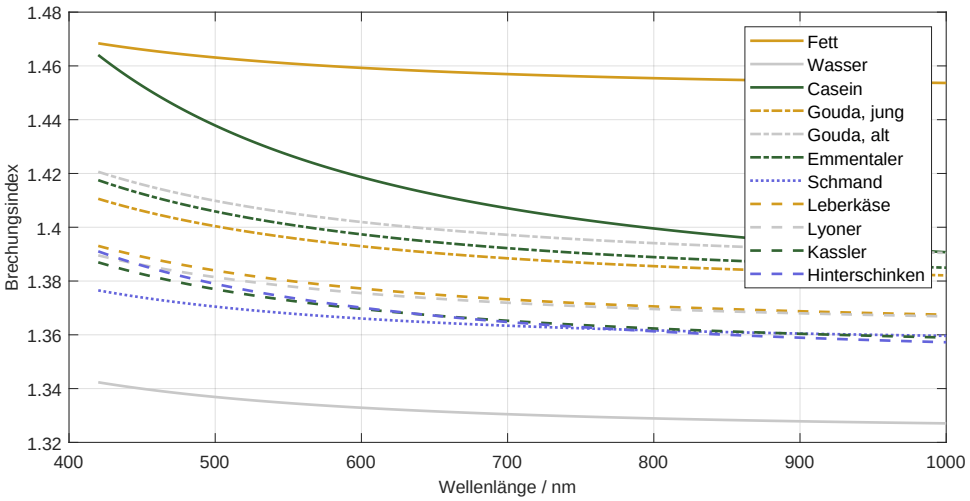

Abbildung 4.36: Modellierte Brechungsindexverläufe für verschiedenen Lebensmittelproben. Dispersionsrelationen der zugrundeliegenden Ausgangsstoffe Wasser, Butterreinfett und Casein (repräsentiert alle Proteine) sind in durchgezogenen Linien zu sehen.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Experimente durchgeführt, um zum Verständnis der Lichtausbreitung in trüben Medien beizutragen. Drei wichtige Säulen hierfür sind ausführlich dargestellt. Zunächst ist die Entwicklung eines Phantomsystem präsentiert. Wie kein weiteres in der Literatur bekanntes wurde dieses auf eine Vielzahl von optischen Eigenschaften untersucht, wobei eine große Anzahl von Messmethoden angewendet wurde. Diese Eigenschaften beinhalten die Absorption, Streuung, Fluoreszenz und Brechungsindex des Trägermaterials in verschiedenen Wellenlängenbereichen, die Veränderung der Streuung durch Zugabe von zwei Sorten von Streuern sowie die Veränderung der Absorption bei Hinzufügen von diversen Farbpigmenten. Des Weiteren wurde das Erzeugen von Fluoreszenz durch Hinzugabe von Rhodamin 6G untersucht. Aufgrund der Vielseitigkeit, Reproduzierbarkeit und vor allem der Haltbarkeit über viele Jahre fanden diese Phantome Einzug in diverse Forschungs- und Industrieprojekte. Lediglich für die Herstellung von Phantomen, die erheblich stärker streuen als typische biologische Medien sind sie wegen Verklumpungen der Streuer, die aufgrund der langen Aushärtezeit entstehen, nicht geeignet.
Die wichtigste Methode dieser Arbeit ist die Messung der kohärenten Rückwärtsstreuung zur Bestimmung statistischer optischer Eigenschaften. Dazu wird die winkelaufgelöste Reflektanz gemessen und mit analytischen und numerischen Lösungen verglichen. Da dieses Phänomen auch als schwache Lokalisierung bezeichnet wird, ist ein einfacher, jedoch eindrucksvoller Versuch zur Lokalisierung von Licht in einer Dimension dargestellt, für den ein klassisches Random-Walk Modell nicht zur Beschreibung geeignet ist. Messung der kohärenten Rückwärtsstreuung bei Lichtausbreitung in drei Dimensionen wurden an Wurst- und Molkereiwaren durchgeführt und mit Messungen der ortsaufgelösten Reflektanz verglichen. Hier zeigen sich gute Übereinstimmungen beispielsweise bei Lyoner oder Gouda, während bei gröber strukturierten (Fleischkäse) oder gerichteten (Schinken) Proben die Ergebnisse stark auseinanderlaufen. Dieses Ergebnis veranschaulicht, wie schnell die isotrope Strahlungstransporttheorie nicht mehr zur Beschreibung realer Medien geeignet ist.
Für stark gerichtete Strukturen wurden die Messergebnisse durch numerische Lösungen der anisotropen Strahlungstransportgleichung beschrieben. In dieser werden zwei verschiedene Streuerarten angenommen, zum einen parallel ausgerichtete Zylinder, zum an-

deren ungerichtete Streuer, deren differentieller Streuquerschnitt durch die einparametrige Henyey-Greenstein-Phasenfunktion beschrieben wird. Verschiedenene untersuchte Harthölzer wie Ahorn, Hainbuche und Buche zeigen diese Anisotropie so ausgeprägt und gleichmäßig, dass zum ersten Mal überhaupt die doppelte Anisotropie in der kohärenten Rückwärtsstreuung nachgewiesen werden konnte (bereits veröffentlicht [85]). Bei diesem optischen Phänomen verändert sich die Vorzugsachse der Reflektanz mit zunehmendem Winkel. Dieser Effekt konnte in Simulationen quantitativ reproduziert werden.
An dem für diese Arbeit begründeten Aufbau zur Messung der kohärenten Rückwärtsstreuung laufen inzwischen mehrere Forschungsprojekte, die zeigen, wie groß das Potenzial dieser Messmethode ist. Gerade für stark streuende Proben wie Tabletten (in dieser Arbeit nur angerissen), Keramiken, Bodenproben, Beton und Estrich usw. beinhaltet die kohärente Rückwärtsstreuung Informationen, die über entsprechende Modelle nutzbar gemacht werden können. Die Beschäftigung mit der anisotropen Lichtausbreitung scheint ein exotisches Abenteuer zu sein, jedoch ist ihr Verständnis elementar: Nahezu alle biologischen Gewebe, menschlich, tierisch oder pflanzlich haben anisotrope Funktionen und sind somit auch in ihrer Struktur anisotrop.

Literaturverzeichnis

[1] O. H. Abildgaard, F. Kamran, A. B. Dahl, J. L. Skytte, F. D. Nielsen, C. L. Thomsen, P. E. Andersen, R. Larsen, and J. R. Frisvad. Non-invasive assessment of dairy products using spatially resolved diffuse reflectance spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 69(9):1096–1105, 2015.

[2] C. M. Aegerter and G. Maret. Coherent backscattering and Anderson localization of light. *Progress in Optics*, 52:1–62, 2009.

[3] B. Aernouts, R. Van Beers, R. Watté, T. Huybrechts, J. Jordens, D. Vermeulen, T. Van Gerven, J. Lammertyn, and W. Saeys. Effect of ultrasonic homogenization on the vis/nir bulk optical properties of milk. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 126:510–519, 2015.

[4] B. Aernouts, R. Van Beers, R. Watté, T. Huybrechts, J. Lammertyn, and W. Saeys. Visible and near-infrared bulk optical properties of raw milk. *Journal of Dairy Science*, 98(10):6727–6738, 2015.

[5] E. Akkermans, P. Wolf, R. Maynard, and G. Maret. Theoretical study of the coherent backscattering of light by disordered media. *Journal de Physique*, 49(1):77–98, 1988.

[6] E. Aksenova, D. Kokorin, and V. Romanov. Simulation of radiation transfer and coherent backscattering in nematic liquid crystals. *Physical Review E*, 89(5):052506, 2014.

[7] E. Alerstam. Anisotropic diffusive transport: Connecting microscopic scattering and macroscopic transport properties. *Physical Review E*, 89(6):063202, 2014.

[8] P. W. Anderson. Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical Review*, 109(5):1492, 1958.

[9] S. Arya, S. Ramanujam, and P. Vijayaraghavan. Refractive index as an objective method for evaluation of rancidity in edible oils and fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 46(1):28–30, 1969.

[10] F. Ayers, A. Grant, D. Kuo, D. J. Cuccia, and A. J. Durkin. Fabrication and characterization of silicone-based tissue phantoms with tunable optical properties in the visible and near infrared domain. In *Biomedical Optics (BiOS) 2008*, page 687007. International Society for Optics and Photonics, 2008.

[11] C. N. Banwell and E. M. McCash. *Fundamentals of molecular spectroscopy*. McGraw-Hill London, 1983.

[12] R. Barnes, M. S. Dhanoa, and S. J. Lister. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. *Applied Spectroscopy*, 43(5):772–777, 1989.

[13] G. Beck, N. Akgün, A. Rück, and R. Steiner. Design and characterisation of a tissue phantom system for optical diagnostics. *Laser in Medical Science*, 13(3):160–171, 1998.

[14] M. Berry and S. Klein. Transparent mirrors: rays, waves and localization. *European Journal of Physics*, 18(3):222, 1997.

[15] F. Bevilacqua and C. Depeursinge. Monte Carlo study of diffuse reflectance at source–detector separations close to one transport mean free path. *Journal of the Optical Society of America A*, 16(12):2935–2945, 1999.

[16] R. Bi, J. Dong, and K. Lee. Coherent backscattering cone shape depends on the beam size. *Applied Optics*, 51(26):6301–6306, 2012.

[17] R. Birge. Kodak laser dyes. *Kodak Publication JJ-169*, 1987.

[18] C.-E. Bisaillon, G. Lamouche, R. Maciejko, M. Dufour, and J.-P. Monchalin. Deformable and durable phantoms with controlled density of scatterers. *Physics in Medicine and Biology*, 53(13):N237, 2008.

[19] N. Bodenschatz, P. Krauter, F. Foschum, S. Nothelfer, A. Liemert, E. Simon, S. Kröner, and A. Kienle. Surface layering properties of Intralipid phantoms. *Physics in Medicine and Biology*, 60(3):1171–1183, 2015.

[20] N. Bodenschatz, P. Krauter, A. Liemert, and A. Kienle. Quantifying phase function influence in subdiffusively backscattered light. *Journal of Biomedical Optics*, 21(3):035002, 2016.

[21] N. Bodenschatz, P. Krauter, S. Nothelfer, F. Foschum, F. Bergmann, A. Liemert, and A. Kienle. Detecting structural information of scatterers using spatial frequency domain imaging. *Journal of Biomedical Optics*, 20(11):116006, 2015.

[22] N. Bodenschatz, P. Krauter, S. Nothelfer, F. Foschum, A. Liemert, and A. Kienle. Model based analysis on the influence of spatial frequency selection in spatial frequency domain imaging. *Applied Optics*, 54(22):6725–6731, 2015.

[23] C. F. Bohren. How can a particle absorb more than the light incident on it? *American Journal of Physics*, 51(4):323–327, 1983.

[24] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 1998.

[25] J. J. Bravo, K. D. Paulsen, D. W. Roberts, and S. C. Kanick. Sub-diffuse optical biomarkers characterize localized microstructure and function of cortex and malignant tumor. *Optics Letters*, 41(4):781–784, 2016.

[26] B. Bret and A. Lagendijk. Anisotropic enhanced backscattering induced by anisotropic diffusion. *Physical Review E*, 70(3):036601, 2004.

[27] A. E. Cerussi, R. Warren, B. Hill, D. Roblyer, A. Leproux, A. F. Durkin, T. D. O'Sullivan, S. Keene, H. Haghany, T. Quang, et al. Tissue phantoms in multicenter clinical trials for diffuse optical technologies. *Biomedical Optics Express*, 3(5):966–971, 2012.

[28] S. Chamot, E. Migacheva, O. Seydoux, P. Marquet, and C. Depeursinge. Physical interpretation of the phase function related parameter γ studied with a fractal distribution of spherical scatterers. *Optics Express*, 18(23):23664–23675, 2010.

[29] S. Chandrasekhar. *Radiative transfer*. Dover Pubns, 1960.

[30] M. Chaplin. Water absorption spectrum. `http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_vibrational_spectrum.html`. Eingesehen am 28.05.2019.

[31] W.-F. Cheong, S. A. Prahl, A. J. Welch, et al. A review of the optical properties of biological tissues. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 26(12):2166–2185, 1990.

[32] S. D. Conte and C. De Boor. *Elementary numerical analysis: an algorithmic approach*, volume 78. SIAM, 2017.

[33] R. Cooper, R. Eames, J. Brunker, L. Enfield, A. Gibson, and J. C. Hebden. A tissue equivalent phantom for simultaneous near-infrared optical tomography and EEG. *Biomedical Optics Express*, 1(2):425–430, 2010.

[34] R. Cubeddu, A. Pifferi, P. Taroni, A. Torricelli, and G. Valentini. A solid tissue phantom for photon migration studies. *Physics in Medicine and Biology*, 42(10):1971–1979, 1997.

[35] A. Curatolo, B. F. Kennedy, and D. D. Sampson. Structured three-dimensional optical phantom for optical coherence tomography. *Optics Express*, 19(20):19480–19485, 2011.

[36] M. Daimon and A. Masumura. Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region. *Applied Optics*, 46(18):3811–3820, 2007.

[37] J. S. Dam, P. E. Andersen, T. Dalgaard, and P. E. Fabricius. Determination of tissue optical properties from diffuse reflectance profiles by multivariate calibration. *Applied Optics*, 37(4):772–778, 1998.

[38] M. Das, E. Rabinowitch, L. Szalay, and G. Papageorgiou. The „Sieve-effect“ in Chlorella suspensions. *Journal of Physical Chemistry*, 71(11):3543–3549, 1967.

[39] D. M. de Bruin, R. H. Bremmer, V. M. Kodach, R. de Kinkelder, J. van Marle, T. G. van Leeuwen, and D. J. Faber. Optical phantoms of varying geometry based on thin building blocks with controlled optical properties. *Journal of Biomedical Optics*, 15(2):025001, 2010.

[40] R. de L. Kronig. On the theory of dispersion of x-rays. *Journal of the Optical Society of America*, 12(6):547–557, Jun 1926.

[41] J. R. DeVore. Refractive indices of rutile and sphalerite. *Journal of the Optical Society of America*, 41(6):416–417, 1951.

[42] P. Di Ninni, F. Martelli, and G. Zaccanti. Effect of dependent scattering on the optical properties of intralipid tissue phantoms. *Biomedical Optics Express*, 2(8):2265–2278, 2011.

[43] J. M. Dixon, M. Taniguchi, and J. S. Lindsey. Photochemcad 2: a refined program with accompanying spectral databases for photochemical calculations. *Photochemistry and Photobiology*, 81(1):212–213, 2005.

[44] M. J. Dodge, I. H. Malitson, and A. I. Mahan. A special method for precise refractive index measurement of uniaxial optical media. *Applied Optics*, 8(8):1703–1705, Aug 1969.

[45] H. Du, R.-C. A. Fuh, J. Li, L. A. Corkan, and J. S. Lindsey. Photochemcad: A computer-aided design and research tool in photochemistry. *Photochemistry and Photobiology*, 68(2):141–142, 1998.

[46] E. C. A. (ECHA). Echa substance infocard: Titanium dioxide. https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.033.327, 2019. [Online, Zugriff am 8.4.2020].

[47] T. Farrell, B. Wilson, and M. Patterson. The use of a neural network to determine tissue optical properties from spatially resolved diffuse reflectance measurements. *Physics in Medicine and Biology*, 37(12):2281, 1992.

[48] M. Firbank and D. Delpy. A design for a stable and reproducible phantom for use in near infra-red imaging and spectroscopy. *Physics in Medicine and Biology*, 38(6):847–853, 1993.

[49] M. Firbank, M. Oda, and D. T. Delpy. An improved design for a stable and reproducible phantom material for use in near-infrared spectroscopy and imaging. *Physics in Medicine and Biology*, 40(5):955–961, 1995.

[50] F. Foschum. Bestimmung optischer Eigenschaften trüber Medien mittels nichtinvasiver Remissionsmessungen. Dissertation, Universität Ulm, 2011.

[51] F. Foschum, N. Bodenschatz, P. Krauter, S. Nothelfer, A. Liemert, E. Simon, S. Kröner, and A. Kienle. Surface layering effect of diluted intralipid. In *European Conference on Biomedical Optics*, page 95381A. Optical Society of America, 2015.

[52] F. Foschum, M. Jäger, and A. Kienle. Fully automated spatially resolved reflectance spectrometer for the determination of the absorption and scattering in turbid media. *Review of Scientific Instruments*, 82(10):103104, 2011.

[53] F. Foschum and A. Kienle. Optimized goniometer for determination of the scattering phase function of suspended particles: simulations and measurements. *Journal of Biomedical Optics*, 18(8):085002, 2013.

[54] D. Frenkel, R. Vos, C. De Kruif, and A. Vrij. Structure factors of polydisperse systems of hard spheres: A comparison of monte carlo simulations and percus–yevick theory. *The Journal of Chemical Physics*, 84(8):4625–4630, 1986.

[55] J. Fusiak. Herstellung und Verifikation optischer Phantome auf Epoxidharzbasis. Praxissemesterbericht, Hochschule Ulm, 2014.

[56] T. Gehrels. Photometric studies of asteroids. v. the light-curve and phase function of 20 massalia. *The Astrophysical Journal*, 123:331, 1956.

[57] T. Germogenova. Centennial Op the integral transport equation: Symposium in Leningrad. *Transport Theory and Statistical Physics*, 20(5-6):525–539, 1991.

[58] G. Göbel, J. Kuhn, and J. Fricke. Dependent scattering effects in latex-sphere suspensions and scattering powders. *Waves in Random Media*, 5(4):413–426, 1995.

[59] P. Gross, M. Störzer, S. Fiebig, M. Clausen, G. Maret, and C. M. Aegerter. A precise method to determine the angular distribution of backscattered light to high angles. *Review of Scientific Instruments*, 78(3):033105, 2007.

[60] D. Guggisberg, P. Schuetz, H. Winkler, R. Amrein, E. Jakob, M.-T. Fröhlich-Wyder, S. Irmler, W. Bisig, I. Jerjen, M. Plamondon, et al. Mechanism and control of the eye formation in cheese. *International Dairy Journal*, 47:118–127, 2015.

[61] A. Häffner. Bestimmung der optischen Eigenschaften stark streuender Medien mittels kohärenter Rückwärtsstreuung. Masterarbeit, Universität Ulm, 2018.

[62] A. Häffner, P. Krauter, and A. Kienle. Density-dependent determination of scattering properties of pharmaceutical tablets using coherent backscattering spectroscopy. *Optics Express*, 26(16):19964–19971, 2018.

[63] R. C. Haskell, L. O. Svaasand, T.-T. Tsay, T.-C. Feng, B. J. Tromberg, and M. S. McAdams. Boundary conditions for the diffusion equation in radiative transfer. *Journal of the Optical Society of America A*, 11(10):2727–2741, 1994.

[64] J. C. Hebden, D. J. Hall, M. Firbank, and D. T. Delpy. Time-resolved optical imaging of a solid tissue-equivalent phantom. *Applied Optics*, 34(34):8038–8047, 1995.

[65] J. C. Hebden, B. D. Price, A. P. Gibson, and G. Royle. A soft deformable tissue-equivalent phantom for diffuse optical tomography. *Physics in Medicine and Biology*, 51(21):5581–5590, 2006.

[66] L. Henyey and J. Greenstein. Diffuse radiation in the galaxy. *The Astrophysical Journal*, 93:70–83, 1941.

[67] H. Hottel, A. Sarofim, W. Dalzell, and I. Vasalos. Optical properties of coatings. effect of pigment concentration. *American Institute of Aeronautics and Astronautics Journal*, 9(10):1895–1898, 1971.

[68] H. Hu, A. Strybulevych, J. Page, S. E. Skipetrov, and B. A. van Tiggelen. Localization of ultrasound in a three-dimensional elastic network. *Nature Physics*, 4(12):945–948, 2008.

[69] M. Jäger, F. Foschum, and A. Kienle. Application of multiple artificial neural networks for the determination of the optical properties of turbid media. *Journal of Biomedical Optics*, 18(5):057005–057005, 2013.

[70] M. Jošt, J. Krč, and M. Topič. Camera-based angular resolved spectroscopy system for spatial measurements of scattered light. *Applied Optics*, 53(21):4795–4803, 2014.

[71] S. C. Kanick, D. M. McClatchy, V. Krishnaswamy, J. T. Elliott, K. D. Paulsen, and B. W. Pogue. Sub-diffusive scattering parameter maps recovered using wide-field high-frequency structured light imaging. *Biomedical Optics Express*, 5(10):3376–3390, 2014.

[72] M. Kaveh, M. Rosenbluh, I. Edrei, and I. Freund. Weak localization and light scattering from disordered solids. *Physical Review Letters*, 57(16):2049, 1986.

[73] J. Kerst. Herstellung und Vermessung von Streulichtphantomen mit komplexen Geometrien. Bachelorarbeit, Hochschule Ravensburg-Weingarten, 2017.

[74] A. Kharine, S. Manohar, R. Seeton, R. G. Kolkman, R. A. Bolt, W. Steenbergen, and F. F. de Mul. Poly(vinyl alcohol) gels for use as tissue phantoms in photoacoustic mammography. *Physics in Medicine and Biology*, 48(3):357–370, 2003.

[75] A. Kienle. Anisotropic light diffusion: an oxymoron? *Physical Review Letters*, 98(21):218104, 2007.

[76] A. Kienle, C. D'Andrea, F. Foschum, P. Taroni, and A. Pifferi. Light propagation in dry and wet softwood. *Optics Express*, 16(13):9895–9906, 2008.

[77] A. Kienle, F. K. Forster, and R. Hibst. Influence of the phase function on determination of the optical properties of biological tissue by spatially resolved reflectance. *Optics letters*, 26(20):1571–1573, 2001.

[78] A. Kienle and R. Hibst. Light guiding in biological tissue due to scattering. *Physical Review Letters*, 97:018104, Jul 2006.

[79] A. Kienle and M. S. Patterson. Determination of the optical properties of turbid media from a single monte carlo simulation. *Physics in Medicine & Biology*, 41(10):2221, 1996.

[80] L. Kou, D. Labrie, and P. Chylek. Refractive indices of water and ice in the 0.65-to 2.5-μm spectral range. *Applied Optics*, 32(19):3531–3540, 1993.

[81] P. Krauter. Bestimmung optischer Eigenschaften streuender Medien mittels NIR-Remissionsspektroskopie. Diplomarbeit, Universität Ulm, 2012.

[82] P. Krauter, S. Nothelfer, N. Bodenschatz, E. Simon, F. Foschum, and A. Kienle. Adjusting subdiffusive parameters in optical phantoms. In *European Conference on Biomedical Optics*, page 95380T. Optical Society of America, 2015.

[83] P. Krauter, S. Nothelfer, N. Bodenschatz, E. Simon, S. Stocker, F. Foschum, and A. Kienle. Optical phantoms with adjustable subdiffusive scattering parameters. *Journal of Biomedical Optics*, 20(10):105008, 2015.

[84] P. Krauter, D. Reitzle, S. Geiger, and A. Kienle. Determination of three optical properties from subdiffusive spatially resolved reflectance calculations. *Journal of Biomedical Optics*, 22(7):075003, 2017.

[85] P. Krauter, C. Zoller, and A. Kienle. Double anisotropic coherent backscattering of light. *Optics letters*, 43(8):1702–1705, 2018.

[86] R. Kubin and A. Fletcher. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. *Journal of Luminescence*, 27(4):455 – 462, 1982.

[87] Y. Kuga and A. Ishimaru. Retroreflectance from a dense distribution of spherical particles. *Journal of the Optical Society of America A*, 1(8):831–835, 1984.

[88] A. Lagendijk, B. Van Tiggelen, and D. S. Wiersma. Fifty years of anderson localization. *Physics Today*, 62(8):24–29, 2009.

[89] G. Lamouche, B. F. Kennedy, K. M. Kennedy, C.-E. Bisaillon, A. Curatolo, G. Campbell, V. Pazos, and D. D. Sampson. Review of tissue simulating phantoms with controllable optical, mechanical and structural properties for use in optical coherence tomography. *Biomedical Optics Express*, 3(6):1381–1398, 2012.

[90] R. Lenke and G. Maret. Magnetic field effects on coherent backscattering of light. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 17(1):171–185, 2000.

[91] S. Leyre, Y. Meuret, G. Durinck, J. Hofkens, G. Deconinck, and P. Hanselaer. Estimation of the effective phase function of bulk diffusing materials with the inverse adding-doubling method. *Applied Optics*, 53(10):2117–2125, 2014.

[92] A. Liemert and A. Kienle. Light transport in three-dimensional semi-infinite scattering media. *Journal of the Optical Society of America A*, 29(7):1475–1481, 2012.

[93] A. Liemert and A. Kienle. Spatially modulated light source obliquely incident on a semi-infinite scattering medium. *Optics Letters*, 37(19):4158–4160, 2012.

[94] A. Liemert and A. Kienle. Exact and efficient solution of the radiative transport equation for the semi-infinite medium. *Scientific Reports*, 3:2018, 2013.

[95] A. Liemert and A. Kienle. Fractional radiative transport in the diffusion approximation. *Journal of Mathematical Chemistry*, 56(2):317–335, 2018.

[96] A. Liemert, F. Martelli, T. Binzoni, and A. Kienle. P 3 solution for the total steady-state and time-resolved reflectance and transmittance from a turbid slab. *Applied Optics*, 58(15):4143–4148, 2019.

[97] A. Liemert, D. Reitzle, and A. Kienle. Analytical solutions of the radiative transport equation for turbid and fluorescent layered media. *Scientific Reports*, 7(1):3819, 2017.

[98] C. Lopez, B. Camier, and J.-Y. Gassi. Development of the milk fat microstructure during the manufacture and ripening of emmental cheese observed by confocal laser scanning microscopy. *International Dairy Journal*, 17(3):235–247, 2007.

[99] M. Lualdi, A. Colombo, B. Farina, S. Tomatis, and R. Marchesini. A phantom with tissue-like optical properties in the visible and near infrared for use in photomedicine. *Lasers Surgery and Medicine*, 28(3):237–243, 2001.

[100] A. Mafi. Transverse anderson localization of light: a tutorial. *Advances in Optics and Photonics*, 7(3):459–515, 2015.

[101] G. Maret, T. Sperling, W. Bührer, A. Lubatsch, R. Frank, and C. M. Aegerter. Inelastic scattering puts in question recent claims of anderson localization of light. *Nature Photonics*, 7(12):934–935, 2013.

[102] F. Martelli and G. Zaccanti. Calibration of scattering and absorption properties of a liquid diffusive medium at nir wavelengths. cw method. *Optics Express*, 15(2):486–500, 2007.

[103] M.-C. Michalski, V. Briard, and F. Michel. Optical parameters of milk fat globules for laser light scattering measurements. *Le Lait*, 81(6):787–796, 2001.

[104] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377–445, 1908.

[105] T. Moffitt, Y.-C. Chen, and S. A. Prahl. Preparation and characterization of polyurethane optical phantoms. *Journal of Biomedical Optics*, 11(4):041103, 2006.

[106] J. R. Mourant, J. Boyer, A. H. Hielscher, and I. J. Bigio. Influence of the scattering phase function on light transport measurements in turbid media performed with small source–detector separations. *Optics letters*, 21(7):546–548, 1996.

[107] C. A. Müller and D. Delande. Disorder and interference: localization phenomena. *arXiv preprint arXiv:1005.0915*, 2010.

[108] U. Müller. Herstellung und Vermessung eines optischen Unterarmphantoms. Bachelorarbeit, Hochschule Aalen, 2014.

[109] P. Naglič, F. Pernuš, B. Likar, and M. Bürmen. Estimation of optical properties by spatially resolved reflectance spectroscopy in the subdiffusive regime. *Journal of Biomedical Optics*, 21(9):095003, 2016.

[110] P. Naglič, F. Pernuš, B. Likar, and M. Bürmen. Adopting higher-order similarity relations for improved estimation of optical properties from subdiffusive reflectance. *Optics Letters*, 42(7):1357–1360, 2017.

[111] S. Nothelfer, F. Foschum, and A. Kienle. Direct determination of the spectrally resolved scattering phase function of suspensions and emulsions. In *European Conference on Biomedical Optics*, page 11074_81. Optical Society of America, 2019.

[112] S. Nothelfer, A. Liemert, D. Reitzle, F. Bergmann, and A. Kienle. New method for correction of surface scattering in spatial frequency domain imaging for an accurate determination of volume scattering. In *European Conference on Biomedical Optics*, page 104120B. Optical Society of America, 2017.

[113] K. Pearson. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 2(11):559–572, 1901.

[114] A. Pifferi, A. Torricelli, A. Bassi, P. Taroni, R. Cubeddu, H. Wabnitz, D. Grosenick, M. Möller, R. Macdonald, J. Swartling, et al. Performance assessment of photon migration instruments: the MEDPHOT protocol. *Applied Optics*, 44(11):2104–2114, 2005.

[115] B. W. Pogue and M. S. Patterson. Review of tissue simulating phantoms for optical spectroscopy, imaging and dosimetry. *Journal of Biomedical Optics*, 11(4):041102, 2006.

[116] R. M. Pope and E. S. Fry. Absorption spectrum (380–700 nm) of pure water. ii. integrating cavity measurements. *Applied Optics*, 36(33):8710–8723, 1997.

[117] S. Prahl. Optical absorption of hemoglobin. https://omlc.org/spectra/hemoglobin/. Eingesehen am 29.05.2019.

[118] S. Prahl. Light transport in tissue. Dissertation, University of Texas Austin, 1990.

[119] M. Querry. Optical constants of minerals and other materials from the millimeter to the ultraviolet. Technical report, Chemical Research Development and Engineering Center Aberdeen Proving Ground MD, 1987.

[120] K. L. Ratzlaff and J. T. Johnson. Computation of two-dimensional polynomial least-squares convolution smoothing integers. *Analytical Chemistry*, 61(11):1303–1305, 1989.

[121] J. W. S. B. Rayleigh. *The Theory Of Sound*, volume 2. Macmillan, 1896.

[122] L. Reynolds and N. McCormick. Approximate two-parameter phase function for light scattering. *Journal of the Optical Society of America*, 70(10):1206–1212, 1980.

[123] P. I. Rowe, R. Künnemeyer, A. McGlone, S. Talele, P. Martinsen, and R. Oliver. Thermal stability of intralipid optical phantoms. *Applied Spectroscopy*, 67(8):993–996, 2013.

[124] R. Sapienza, S. Mujumdar, C. Cheung, A. Yodh, and D. Wiersma. Anisotropic weak localization of light. *Physical Review Letters*, 92(3):033903, 2004.

[125] J. Schindler, A. Elmaklizi, F. Voit, A. Hohmann, P. Schau, N. Brodhag, P. Krauter, K. Frenner, A. Kienle, and W. Osten. Resolving the depth of fluorescent light by structured illumination and shearing interferometry. In *Quantitative Phase Imaging II*, volume 9718, page 97182H. International Society for Optics and Photonics, 2016.

[126] J. Schindler, P. Schau, N. Brodhag, K. Frenner, and W. Osten. Retrieving the axial position of fluorescent light emitting spots by shearing interferometry. *Journal of Biomedical Optics*, 21(12):125009, 2016.

[127] W. Schoch, I. Heller, F. Schweingruber, and F. Kienast. Wood anatomy of central european species. www.woodanatomy.ch, 2004. [Online, Zugriff am 4.1.2019].

[128] T. F. Scientific. Verkaufsprospekt: Deckgläser. https://www.onprax.de/out/media/Thermo-Scientific_Deckglaser_menzel-deckglas.pdf, 2015. [Online; Zugriff am 2.1.2020].

[129] M. Segev, Y. Silberberg, and D. N. Christodoulides. Anderson localization of light. *Nature Photonics*, 7(3):197–204, 2013.

[130] E. Simon. Zeitaufgelöste Messungen zur Bestimmung der optischen Eigenschaften streuender Medien. Dissertation, Universität Ulm, 2016.

[131] E. Simon, P. Krauter, and A. Kienle. Time-resolved measurements of the optical properties of fibrous media using the anisotropic diffusion equation. *Journal of Biomedical Optics*, 19(7):075006, 2014.

[132] S. Skipetrov and J. H. Page. Red light for anderson localization. *New Journal of Physics*, 18(2):021001, 2016.

[133] L. Smith. A tutorial on principal component analysis. `http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf`. Eingesehen am 10.10.2013.

[134] T. Sperling, W. Buehrer, C. M. Aegerter, and G. Maret. Direct determination of the transition to localization of light in three dimensions. *Nature Photonics*, 7(1):48–52, 2013.

[135] T. Sperling, L. Schertel, M. Ackermann, G. J. Aubry, C. M. Aegerter, and G. Maret. Can 3d light localization be reached in white paint? *New Journal of Physics*, 18(1):013039, 2016.

[136] R. Srinivasan, D. Kumar, and M. Singh. Optical tissue-equivalent phantoms for medical imaging. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 15(2):42–47, 2002.

[137] S. Stocker. Optik der Milch. Dissertation, Universität Ulm, 2018.

[138] S. Stocker, F. Foschum, P. Krauter, F. Bergmann, A. Hohmann, C. S. Happ, and A. Kienle. Broadband optical properties of milk. *Applied Spectroscopy*, 71(5):951–962, 2017.

[139] U. Sukowski, F. Schubert, D. Grosenick, and H. Rinneberg. Preparation of solid phantoms with defined scattering and absorption properties for optical tomography. *Physics in Medicine and Biology*, 41(9):1823–1844, 1996.

[140] A. M. E. Sulieman, M. B. Mohammed, and A. O. Ali. Physicochemical and sensory properties of traditionally and laboratory made ghee (samin) of the sudan. *International Journal of Food Science and Nutrition Engineering*, 3(1):7–11, 2013.

[141] S. Tinsley, A. Bowman, and D. Phil. Rutile type titanium pigments. *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association*, 32(348):233–270, 1949.

[142] L. Tsang and A. Ishimaru. Backscattering enhancement of random discrete scatterers. *Journal of the Optical Society of America A*, 1(8):836–839, 1984.

[143] V. Turzhitsky, A. Radosevich, J. D. Rogers, A. Taflove, and V. Backman. A predictive model of backscattering at subdiffusion length scales. *Biomedical Optics Express*, 1(3):1034–1046, 2010.

[144] M. P. Van Albada and A. Lagendijk. Observation of weak localization of light in a random medium. *Physical Review Letters*, 55(24):2692, 1985.

[145] H. J. Van Staveren, C. J. Moes, J. van Marie, S. A. Prahl, and M. J. Van Gemert. Light scattering in lntralipid-10% in the wavelength range of 400–1100 nm. *Applied Optics*, 30(31):4507–4514, 1991.

[146] E. Vitkin, V. Turzhitsky, L. Qiu, L. Guo, I. Itzkan, E. B. Hanlon, and L. T. Perelman. Photon diffusion near the point-of-entry in anisotropically scattering turbid media. *Nature Communications*, 2:587, 2011.

[147] G. Wagnières, S. Cheng, M. Zellweger, N. Utke, D. Braichotte, J.-P. Ballini, and H. van den Bergh. An optical phantom with tissue-like properties in the visible for use in PDT and fluorescence spectroscopy. *Physics in Medicine and Biology*, 42(7):1415–1426, 1997.

[148] J. R. Wait. Scattering of a plane wave from a circular dielectric cylinder at oblique incidence. *Canadian Journal of Physics*, 33(5):189–195, 1955.

[149] L. Wang, S. L. Jacques, and L. Zheng. Mcml-monte carlo modeling of light transport in multi-layered tissues. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 47(2):131–146, 1995.

[150] H. Weber. *Laser: eine revolutionäre Erfindung und ihre Anwendungen*, volume 2090. CH Beck, 1998.

[151] M. Wesolowski. Quality control of soybean oils by thermogravimetry. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 95(10):377–383, 1993.

[152] D. Wiersma, M. P. van Albada, and A. Lagendijk. An accurate technique to record the angular distribution of backscattered light. *Review of Scientific Instruments*, 66(12):5473–5476, 1995.

[153] D. S. Wiersma, M. P. van Albada, B. A. van Tiggelen, and A. Lagendijk. Experimental evidence for recurrent multiple scattering events of light in disordered media. *Physical Review Letters*, 74(21):4193, 1995.

[154] S. Wold, K. Esbensen, and P. Geladi. Principal component analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2(1-3):37–52, 1987.

[155] P.-E. Wolf and G. Maret. Weak localization and coherent backscattering of photons in disordered media. *Physical Review Letters*, 55(24):2696, 1985.

[156] C. Yaqin, L. Ling, L. Gang, Y. Wenyu, and Y. Qilian. Determination of tissue optical properties from spatially resolved relative diffuse reflectance by pca-nn. In *Neural Networks and Signal Processing, 2003. Proceedings of the 2003 International Conference on*, volume 1, pages 369–372. IEEE, 2003.

[157] G. Zaccanti, S. Del Bianco, and F. Martelli. Measurements of optical properties of high-density media. *Applied Optics*, 42(19):4023–4030, 2003.

[158] C. J. Zoller, A. Hohmann, F. Forschum, S. Geiger, M. Geiger, T. P. Ertl, and A. Kienle. Parallelized monte carlo software to efficiently simulate the light propagation in arbitrarily shaped objects and aligned scattering media. *Journal of Biomedical Optics*, 23(6):065004, 2018.

[159] G. Zonios and A. Dimou. Light scattering spectroscopy of human skin in vivo. *Optics Express*, 17(3):1256–1267, 2009.

Abbildungsverzeichnis

2.1 Parameterfelder der Reynolds-McCormick-Phasenfunktion 12
2.2 Streuung einer einfallenden Welle am unendlich ausgedehnten Zylinder. . 15
2.3 Zylinderphasenfunktionen des Modells des trockenen Holzes. 17
2.4 Zylinderphasenfunktionen des Modells des feuchten Holzes. 17
2.5 Statistische optische Eigenschaften der Zylinderstreuung. 19
2.6 Virtueller effektiver Streukoeffizient von Zylindern unterschiedlicher Radien. 21
2.7 Einfluss des effektiven Streukoeffizienten der ungerichteten Streuer auf die Reflektanz. 27
2.8 Einfluss des Absorptionskoeffizienten auf die Reflektanz. 29
2.9 Einfluss des Anisotropiefaktors der ungerichteten Streuer auf die Reflektanz. 29
2.10 Einfluss des Zylinderdurchmessers auf die Reflektanz. 29
2.11 Einfluss der Zylinderkonzentration auf die Reflektanz. 30
2.12 Einfluss der Detektionsapertur auf die Reflektanz. 30
2.13 Veranschaulichung der Kohärenz mit zufälligen Zeigern. 32
2.14 Bedingungen bei erster gesicherter Beobachtung der kohärenten Rückwärtsstreuung. 39
2.15 Messung der kohärenten Rückwärtsstreuung aus dem Jahr 1956. 39
2.16 Einfachste Struktur mit auftretender kohärenten Rückwärtsstreuung. . . . 40
2.17 Streuendes Medium aus vielen Einzelstreuern. 41
2.18 Möglicher Streukoeffizient μ_s über Volumenkonzentration eines Stoffes A in B. 45
2.19 Streukoeffizient von Intralipid-20 in unterschiedlichen Verdünnungen in Wasser. 46

3.1 Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der Transmission an vielen Schichten. 53
3.2 Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der kollimierten Transmission mit besonders kleinem Akzeptanzwinkel von 3 arcmin. 55
3.3 Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der ortsaufgelösten Reflektanz hoch streuender Proben. Details finden sich im Text. 57

3.4 Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der winkelaufgelösten Reflektanz. 59
3.5 Skizze zum Aufbau zur Bestimmung des Brechungsindex. 66

4.1 Flussdiagramm zur Herstellung eines optischen Phantoms. 72
4.2 Absorptionsspektrum der Epoxidharzmatrix. 76
4.3 Streukoeffizient des Matrixmaterials. 79
4.4 Foto eines Laserstrahls in klarem Epoxidharzphantom. 80
4.5 Brechungsindex von Epoxidharz und Ethylcinnamat. 82
4.6 Fluoreszenz in Epoxidharzphantomen. 83
4.7 Rasterelektronenmikroskopie an mineralischen Streuern. 84
4.8 Histogramm der Größen der Titandioxid-Streuer. 85
4.9 Optische Eigenschaften der Titandioxid-Farbpaste. 86
4.10 Optische Eigenschaften der Aluminiumstreuer. 87
4.11 Mineralagglomerationen in Phantomen. 89
4.12 Absorptionskoeffizienten von Kugeln abhängig vom Medium. 95
4.13 Experimentell bestimmte Absorptionsspektren der Farbpigmente im Epoxidharz. 98
4.14 Absorptionsspektren im NIR-Bereich ausgewählter Pigmente. 101
4.15 Emissionsspektren von Rhodamin 6G in Epoxidharz sowie in Ethanol. . . 103
4.16 Experimentelle Ergebnisse der starken Lokalisierung von Licht in einer Dimension. 106
4.17 Messung und Simulation der kohärenten Rückwärtsstreuung beim Holz der Hainbuche. 110
4.18 Messung und Simulation der kohärenten Rückwärtsstreuung beim Holz des Ahorn. 112
4.19 Messung und Simulation der kohärenten Rückwärtsstreuung beim Holz der Buche. 114
4.20 Messung und Simulation der kohärenten Rückwärtsstreuung beim Holz der Eiche. 115
4.21 Messung und Simulation der kohärenten Rückwärtsstreuung beim Holz der Kirsche. 116
4.22 Messung und Simulation der kohärenten Rückwärtsstreuung beim Holz der Lärche. 118
4.23 Effektiver Streukoeffizient von Mustertabletten auf Basis von Avicel und Sorbit. 122
4.24 Abbildungen der untersuchten Wurstwaren. 125
4.25 Optische Eigenschaften eines fein strukturierten Fleischkäses. 126

4.26 Effektiver Streu- und Absorptionskoeffizient eines Stücks Schinken. 128
4.27 Effektiver Streu- und Absorptionskoeffizient eines Stücks Lyoner. 129
4.28 Absorptionsspektren der Wurstwaren. 130
4.29 Effektiver Streu- und Absorptionskoeffizient eines jungen Goudas. 133
4.30 Effektiver Streu- und Absorptionskoeffizient eines mittelalten Goudas. . . 133
4.31 Effektiver Streu- und Absorptionskoeffizient eines Emmentalers. 135
4.32 Effektiver Streu- und Absorptionskoeffizient von Schmand. 136
4.33 Absorptionsspektren der vermessenen Molkereiprodukte. 138
4.34 Dispersion des Brechungsindex von Wasser und 5 %-igen Lösung von Laktose in Wasser. 141
4.35 Dispersion des Brechungsindex von Sojaöl und Butterreinfett. 144
4.36 Modellierte Brechungsindizes der Wurst- und Molkereiprodukte. 146

Eigene Veröffentlichungen

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

1. E. Simon, **P. Krauter**, and A. Kienle. Time-resolved measurements of the optical properties of fibrous media using the anisotropic diffusion equation. *Journal of Biomedical Optics*, 19(7):075006, 2014.

2. N. Bodenschatz, **P. Krauter**, S. Nothelfer, F. Foschum, F. Bergmann, A. Liemert, and A. Kienle. Detecting structural information of scatterers using spatial frequency domain imaging. *Journal of Biomedical Optics*, 20(11):116006, 2015.

3. N. Bodenschatz, **P. Krauter**, F. Foschum, S. Nothelfer, A. Liemert, E. Simon, S. Kröner, and A. Kienle. Surface layering properties of Intralipid phantoms. *Physics in Medicine and Biology*, 60(3):1171–1183, 2015.

4. N. Bodenschatz, **P. Krauter**, S. Nothelfer, F. Foschum, A. Liemert, and A. Kienle. Model based analysis on the influence of spatial frequency selection in spatial frequency domain imaging. *Applied Optics*, 54(22):6725–6731, 2015.

5. **P. Krauter**, S. Nothelfer, N. Bodenschatz, E. Simon, S. Stocker, F. Foschum, and A. Kienle. Optical phantoms with adjustable subdiffusive scattering parameters. *Journal of Biomedical Optics*, 20(10):105008, 2015.

6. N. Bodenschatz, **P. Krauter**, A. Liemert, and A. Kienle. Quantifying phase function influence in subdiffusively backscattered light. *Journal of Biomedical Optics*, 21(3):035002, 2016.

7. S. Stocker, F. Foschum, **P. Krauter**, F. Bergmann, A. Hohmann, C. S. Happ, and A. Kienle. Broadband optical properties of milk. *Applied Spectroscopy*, 71(5):951–962, 2017.

8. **P. Krauter**, D. Reitzle, S. Geiger, and A. Kienle. Determination of three optical properties from subdiffusive spatially resolved reflectance calculations. *Journal of Biomedical Optics*, 22(7):075003, 2017.

9. A. Häffner, **P. Krauter**, and A. Kienle. Density-dependent determination of scattering properties of pharmaceutical tablets using coherent backscattering spectroscopy. *Optics Express*, 26(16):19964–19971, 2018.

10. **P. Krauter**, C. Zoller, and A. Kienle. Double anisotropic coherent backscattering of light. *Optics letters*, 43(8):1702–1705, 2018.

Vorträge auf wissenschaftlichen Konferenzen

1. **P. Krauter**, S. Nothelfer, N. Bodenschatz, E. Simon, F. Foschum, and A. Kienle. Adjusting subdiffusive parameters in optical phantoms. In *European Conference on Biomedical Optics*, S.95380T. Optical Society of America, 2015.

Weitere Konferenzbeiträge

1. **P. Krauter**, F. Foschum and A. Kienle. NIR remission spectroscopy of turbid media. In *European Conference on Biomedical Optics*, S.87980Y. Optical Society of America, 2013.

2. F. Foschum, N. Bodenschatz, **P. Krauter**, S. Nothelfer, A. Liemert, E. Simon, S. Kröner and A. Kienle. Surface layering effect of diluted intralipid. In *European Conference on Biomedical Optics*, S.95381A. Optical Society of America, 2015.

3. J. Schindler, A. Elmaklizi, F. Voit, A. Hohmann, P. Schau, N. Brodhag, **P. Krauter**, K. Frenner, A. Kienle, and W. Osten. Resolving the depth of fluorescent light by structured illumination and shearing interferometry. In *Quantitative Phase Imaging II*, volume 9718, S.97182H. International Society for Optics and Photonics, 2016.

Danksagung

Mein größter Dank gilt Prof. Alwin Kienle. Er gab mir die Möglichkeit zur Promotion und stand mir jederzeit für Fragen zur Verfügung. Mit seinem weit über die Physik hinausgehenden Wissen und seinem intrinsischen Forschergeist sind Gespräche mit ihm stets eine Inspiration. Seine Arbeitsgruppe hat er mit hoher Menschenkenntnis aufgebaut und ich bin sehr glücklich, aus dieser Gruppe bis heute einige tiefe Freundschaften erleben zu dürfen.
Herrn Prof. Dr. Kay Gottschalk danke ich für seine Bereitschaft, meine Arbeit zu lesen und das Zweitgutachten zu erstellen.
Allen Mitarbeitern des ILM danke ich für die freundliche Atmosphäre, die mir zu jeder Zeit begegnete. Insbesondere danke ich für fachliche Unterstützung Dr. Florian Foschum, Dr. Nico Bodenschatz, Dr. Christian Zoller, Dr. Emanuel Simon, Arnd Brandes und Dr. André Liemert.
Ein ganz besonderes Glück war die Aufnahme als Promotionsstipendiat des Evangelischen Studienwerks Villigst e.V. Über die finanzielle Förderung hinaus konnte ich dort viele besondere Menschen kennenlernen, die auf den unterschiedlichsten Gebieten forschen und alle die selben humanistischen Werte vertreten.
Meinen Eltern Sieglinde und Immanuel danke ich, die mich so viele Jahre lang versorgt haben und mich gelehrt haben, einen eigenen Weg zu gehen. Letztlich danke ich meiner Frau Stephanie für ihre Unterstützung und ihre Geduld.

Erklärung zu vorangegangenen Veröffentlichungen

Teile dieser Dissertation wurden bereits in den folgenden Fachartikeln veröffentlicht:

1. P. Krauter, S. Nothelfer, N. Bodenschatz, E. Simon, S. Stocker, F. Foschum, and A. Kienle. Optical phantoms with adjustable subdiffusive scattering parameters. *Journal of Biomedical Optics*, 20(10):105008, 2015.

2. P. Krauter, D. Reitzle, S. Geiger, and A. Kienle. Determination of three optical properties from subdiffusive spatially resolved reflectance calculations. *Journal of Biomedical Optics*, 22(7):075003, 2017.

3. P. Krauter, C. Zoller, and A. Kienle. Double anisotropic coherent backscattering of light. *Optics letters*, 43(8):1702–1705, 2018.

4. A. Häffner, P. Krauter, and A. Kienle. Density-dependent determination of scattering properties of pharmaceutical tablets using coherent backscattering spectroscopy. *Optics Express*, 26(16):19964–19971, 2018.