

Kapitel 2

Atmosphärisch relevante Aerosole

In dieser Arbeit wird eine neue Methode beschrieben, Absorptionsspektren von einzelnen, levitierten Mikrotropfen zu erhalten. Die Motivation für die Entwicklung dieser Methode besteht darin, atmosphärische Prozesse unter Beteiligung von Mikropartikeln zu untersuchen. In diesem Abschnitt wird ein Überblick über aktuelle Fragestellungen gegeben und es werden die Methoden vorgestellt, die bislang beschrieben worden sind.

Neben dem Verständnis natürlicher Vorgänge wie z.B. der Bildung von Wolken, ist es ein wesentliches Ziel der Umweltforschung, anthropogene Veränderungen in der Zusammensetzung der Atmosphäre zu erfassen und die sich daraus ergebenden Auswirkungen abzuschätzen. Die Auswirkungen können lokal sein, wie z.B. Smog, oder global, wie z.B. der Treibhauseffekt oder der Ozonabbau in der Stratosphäre.

Prozesse, die die Zusammensetzung der Atmosphäre beeinflussen, sind [52]:

1. Chemische Prozesse: Diese können homogen stattfinden, d.h. die Reaktanden befinden sich in der gleichen Phase. Viele Reaktionen laufen effektiver ab, wenn sie heterogen sind. Ein Beispiel ist eine Reaktion, die auf einer Oberfläche stattfindet. Durch Adsorption der Reaktanden sind diese sich einerseits räumlich nah, andererseits können durch Adsorption bestehende Bindungen geschwächt werden. Zusätzlich spielt die Photochemie eine wichtige Rolle. Durch die hohen Energien der solaren UV-Strahlung können chemische Bindungen gespalten werden, wodurch sich extrem reaktionsfreudige Radikale bilden.
2. Physikalische Prozesse der Partikelbildung: Prozesse, die zur Partikelbildung oder -auflösung führen, sind die Nukleation, die Kondensation, Verdampfung bzw. Sublimation, Lösung von Gasen in flüssigen Partikeln, Adsorption von Gasen auf der Oberfläche fester oder flüssiger Partikel, Phasenübergänge im Partikel (Gefrieren, Schmelzen), Koagulation zweier Partikel zu einem größeren Partikel und die

Sedimentation von Partikeln. Nukleation bedeutet, dass Moleküle aus der Gasphase aggregieren und fest oder flüssig werden. Kondensation findet statt, wenn z.B. Wasserdampf sich auf einem wässrigen Tropfen niederschlägt. Umgekehrt kann eine Substanz von einem Partikel verdampfen bzw. sublimieren.

3. Transportprozesse, über die die Moleküle der Gasphase und Partikel horizontal und vertikal verteilt werden.

Ein Einfluss auf die globale Temperatur entsteht durch Absorption und Streuung der Sonnenstrahlung bzw. der von der Erde zurückgestreuten Infrarotstrahlung durch Moleküle in der Gasphase und Partikel. Während Rußaerosole die Atmosphäre durch ihre starke Absorption der Sonnenstrahlung erwärmen, dominiert für die meisten Aerosole (z.B. Sulfataerosole) der Rückstreuungseffekt. Um den Einfluss der Aerosole auf die Strahlungsbilanz der Erde beurteilen zu können, ist es wichtig, die Zusammensetzung und Phase, sowie den zugehörigen Brechungsindex zu kennen. Zudem wirken die Aerosolpartikel als Kondensationskeime für die Wolkenbildung, wodurch sich eine zusätzliche Wirkung auf die Strahlungsbilanz ergibt. Die Anzahl der Kondensationskeime beeinflusst die Größe der entstehenden Tropfen. Die Rückstreuung ist wiederum von der Tropfengröße abhängig, ein Effekt, der sich aus den Eigenschaften der Mie-Streuung ergibt.

In der Aufzählung der möglichen Prozesse werden Moleküle und Partikel erwähnt. Im Folgenden wird kurz dargestellt, welche Moleküle sich in der Gasphase befinden und woraus die atmosphärischen Aerosolpartikel bestehen. In Tabelle 2.1 sind die natürlich vorkommenden Gase sowie anthropogen erzeugte Spurengase aufgelistet.

Werden die Moleküle durch Strahlung oder chemische Reaktionen homolytisch gespalten, entstehen extrem reaktionsfreudige Radikale, die häufig an Reaktionsketten beteiligt sind. Ein Beispiel ist die Spaltung von Cl_2 in Chlornradikale, welche bei dem Ozonabbau in der Stratosphäre eine Rolle spielen [69].

Aerosolpartikel¹ treten in fester und flüssiger Phase auf. In der Stratosphäre existieren Aerosole aus Wasser und Schwefelsäure als sogenanntes stratosphärisches Hintergrundaerosol (Junge-Schicht). Unter entsprechenden Temperaturbedingungen ($T \leq 80^\circ\text{C}$) können sich im Winter in den Polarregionen unter Aufnahme von Salpetersäure polare stratosphärische Wolken (PSC) bilden. Auf der Oberfläche der PSC findet eine heterogene

¹Ein **Sol** beschreibt allgemein eine Dispersion kleiner Partikel (Nanometerbereich) in einem Medium, in dem die Partikel unlöslich sind und in dem sich jeder Partikel unabhängig von den anderen Partikeln bewegen kann. Die Vorsilbe gibt das Medium an, in dem die Partikel dispergiert sind. In diesem Fall ist das Medium Luft, kenntlich gemacht durch die griechische Bezeichnung **Aero**. Mit Aerosol ist demnach eigentlich das System aus Luft und Partikeln gemeint, in der Atmosphärenforschung wird die Bezeichnung Aerosol jedoch häufig so angewendet, dass damit nur die Partikel gemeint sind.

Gas	Volumenanteil (%)	
N_2	78.08	
O_2	20.95	
Ar	0.93	
H_2O	0.00001 - 4.0	
CO_2	0.0360	
CH_4	0.00017	
O_3	$3 \cdot 10^{-6}$ - 10^{-3}	
anthropogene		
Spurengase	Bildung	Einfluss
SO_2, SO_3	fossile Brennstoffe, Vulkane	saurer Regen, Bildung von Aerosol, Kondensation zu PSC
NH_3	Landwirtschaft	
NO_x	Autoverkehr, Verbrennungsprozesse	
CH_4	Verbrennungsprozesse, Landwirtschaft	Treibhausgas
CO_2	Autoverkehr, Verbrennungsprozesse	Treibhausgas
CO	Autoverkehr, Verbrennungsprozesse	
Cl_2, HCl	Bildung aus FCKW und Seesalz	Ozonabbau, Chlorchemie der Stratosphäre
O_3	Bildung durch UV-Strahlung in der Stratosphäre / Bildung über NO_2 (Troposphäre)	Schutz vor UV-Strahlung Umweltgift

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der natürlichen Gase in der Atmosphäre [52], sowie der anthropogen erzeugten Spurengase. Die Entstehung der Spurengase und ihr Einfluss auf die Umwelt ist allgemein angegeben.

Chloraktivierung statt, die freigesetzten Chlorradikale tragen zum Ozonabbau bei.

Seesalzaerosole entstehen in Küstenregionen. In Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit bestehen sie aus Salzkristallen oder hochkonzentrierten, wässrigen Salzlösungen. Die wesentlichen Ionen, die in Seesalzaerosolen zu finden auftreten, sind: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Nach Na^+ und Cl^- ist Mg^{2+} das häufigste Ion, welches in Seesalzaerosolen vorkommt. Die molare Menge beträgt ca. 10% der beiden anderen Ionen [26]. Der Wassergehalt eines Partikels unterscheidet sich je nach der Zusammensetzung der Partikel, da die Salze unterschiedlich stark hygroskopisch sind. In der Troposphäre treten wässrige, salzhaltige Aerosole auf, in denen u.a. Sulfatsalze durch Aufnahme von SO_2 , Ammoniumionen durch Aufnahme von NH_3 , sowie Nitratsalze zu finden sind [90]. In industrialisierten Regionen finden sich Rußpartikel, über Wüstenregionen Sandpartikel. Ein Überblick über die Entstehung der Aerosole findet sich in [78].

Die Aerosolphysik beschäftigt sich u.a. mit heterogenen Reaktionen zwischen atmosphärischer Gasphase und Aerosolpartikeln. Wichtige Fragestellungen sind dabei:

- Wie groß ist die Konzentration eines Stoffes und in welcher Phase befindet er sich?
- Welche Prozesse sind thermodynamisch möglich? Wie hoch sind die Aktivierungsenergien?
- Ist die Reaktionsgeschwindigkeit genügend hoch, damit die Reaktion eine Bedeutung in der Atmosphäre hat?
- Wie hängt der Prozess von der Größe, Zusammensetzung und Morphologie der Aerosolpartikel ab?

Von Interesse ist die Bestimmung von Henry-Konstanten, die die Rate der Gasaufnahme angeben, Sticking-Koeffizienten, Diffusionskonstanten, Reaktionsgeschwindigkeiten, Aktivierungsenergien unter atmosphärisch relevanten Bedingungen (Temperatur, Stoffmengenverhältnisse, Größen, relative Luftfeuchtigkeit usw.). Für die optischen Eigenschaften ist die Bestimmung der optischen Konstanten in Abhängigkeit von Temperatur und Mischungsverhältnis von Bedeutung. Da Aerosole in der Atmosphäre häufig aus mehreren gelösten Salzen bestehen, ist es wichtig zu wissen, wie die optischen, physikalischen (z.B. Dichte) und chemischen (z.B. Hygroskopie) Eigenschaften sich bei Vorhandensein mehrerer Salze beeinflussen. Unter atmosphärischen Bedingungen sind die Lösungen, aus denen die Aerosole bestehen, häufig übersättigt, so dass es wichtig ist, zu wissen unter welchen Bedingungen die Übersättigung auftritt und welche Eigenschaften (Brechungsindex, Dichte, Wasserdampfdruck über der Lösung etc.) die übersättigten Lösungen besitzen.

Diese Fragestellungen werden in Laborversuchen anhand von Modellsystemen und unter kontrollierbaren Bedingungen untersucht. Dabei können die Versuche einerseits an einer Aerosol-Größenverteilung durchgeführt werden, oder es werden einzelne Partikel untersucht.

Ein Beispiel von besonderer Bedeutung ist der polare, stratosphärische Ozonabbau. Aerosole aus Schwefelsäure und Wasser beeinflussen die Zusammensetzung der oberen Atmosphäre durch heterogene Reaktionen und wirken als Nukleationskeime für die Bildung von polaren stratosphärischen Wolken (PSC) [93]. An der Oberfläche der PSCs, die aus ternären Mischungen von Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäure bestehen, findet die Bildung von Cl_2 aus sogenannten Reservoirgasen (z.B. $ClNO_2$) statt. Die heterogenen Reaktionen zur Chloraktivierung laufen effizienter ab als Gasphasenreaktionen [86]. Von Interesse ist das Gefrierverhalten der ternären Mischungen. Daher ist wichtig zu wissen, bis zu welchen Temperaturen Unterkühlung auftritt, sowie die Nukleationsraten zu kennen. Die Unterkühlung und die Nukleationsraten hängen von der Größe der Partikel ab, da die Bildung eines Nukleationskeims kritischer Größe ein statistischer Prozess ist [56]. Entsprechende Untersuchungen an einzelnen levitierten Mikropartikeln wurden in der Arbeitsgruppe Wöste durchgeführt [58, 97].

Ein zweiter Schwerpunkt besteht in der Untersuchung der Gasaufnahme in wässrige Partikel. Beispiele sind die Gasaufnahme von HNO_3 [10, 104] oder HCl [83]. Für heterogene Reaktionen ist die Wahrscheinlichkeit der Adsorption von Gasen auf Aerosolpartikeln, die Stärke der Bindung und das Ausmaß der Bedeckung von Interesse. Dentener und Crutzen [31] zeigen durch eine Simulation, dass heterogene Reaktionen von NO_3 und N_2O_5 an der Oberfläche von Aerosolen einen bedeutenden Einfluss auf die Konzentrationen von NO_x , O_3 und OH -Radikale haben.

Ein besonders wichtiger Fall ist die Aufnahme bzw. Abgabe von Wasser durch Aerosole. Diese Kenntnis ist von Bedeutung für die Umwelt, weil die Wasser enthaltenden Partikel größer sind als die entsprechenden Kristalle und große Partikel Licht stärker streuen. Zudem wirkt sich die flüssige Phase auf den Gleichgewichtsdampfdruck, die Kinetik des Massentransfers von Spurengasen und auf Oxidationsreaktionen aus [79]. So ist bei geringen relativen Luftfeuchtigkeiten das in Seesalzaerosolen zurückbleibende kondensierte Wasser bei vielen Reaktionen geschwindigkeitsbestimmend. Ein Beispiel ist die Adsorption von HNO_3 auf der Oberfläche eines $NaCl$ -Kristalls [98]. $MgCl_2$ bestimmt die Eigenschaften von Seesalzaerosolen entscheidend über seine starke Affinität zu Wasser. Es bildet Hydrate (bzw. bleibt bis zu sehr niedrigen relativen Luftfeuchtigkeiten flüssig), wodurch sich auch an der Oberfläche Wassermoleküle befinden. Diese wiederum erleichtern oder ermöglichen erst die Aufnahme von HNO_3 und Stickoxiden [41]. Auch in festen Salzkristallen kann als Kristallwasser gebundenes Wasser an die Ober-

fläche des Partikels gelangen und dort die Adsorption HNO_3 bzw. NO_2 erleichtern [63]. Seesalzaerosole sind Quellen von Cl_2 und Br_2 . Insbesondere in Küstennähe können Chloratome organische Verbindungen oxidieren [63, 73]. Seesalzpartikel sind Quellen und Senken für einige Spurengase. Sie haben eine Schlüsselfunktion in den chemischen Kreisprozessen anderer Spezies, u.a. Chlor, Brom und Iod. In urbanen Küstenregionen verarmen sie an Halogenid, als Anionen treten verstärkt Nitrat und Sulfat auf. Sowohl frisch gebildete als auch gealterte Seesalzaerosole sind hygroskopisch.

An einzelnen, levitierten Tropfen werden Untersuchungen durchgeführt, mit denen der Anteil des flüssigen Wassers im Partikel unter den gegebenen Bedingungen von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit bestimmt wird. Dies ist gleichbedeutend mit der Frage, wie hygroskopisch ein Partikel ist. Die Aktivität von Wasser entspricht in diesen Messungen der relativen Luftfeuchtigkeit, da die Aktivität gleich dem Sättigungsdampfdruck über der Lösung ist und dieser im Gleichgewicht dem Wasserdampfpartialdruck in der Umgebung gleich ist. Der Gehalt an flüssigem Wasser im Partikel wird ausgehend vom Gewicht eines trockenen Kristalls durch die Gewichtszunahme des Partikels in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit gemessen. Tang und Munkelwitz haben viel zu diesem Thema beigetragen (u.a. [88, 90, 89]), sowie Seinfeld et al. und Chan et al. (u.a. [18, 40, 54, 22, 23]). Einen Überblick über die bis dahin durchgeführten Versuche gibt Mozurkewich [71].

2.1 Spektroskopie an Aerosolen

Mit Hilfe von IR-Spektren kann die Zusammensetzung und die Phase von Aerosolen charakterisiert werden. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, zeitliche Änderungen der Phase bzw. der Zusammensetzung zu beobachten. Zudem hängt die Interpretation von Fernerkundungsdaten der oberen Stratosphäre von den optischen Eigenschaften der Partikel ab und damit von deren Temperatur und Zusammensetzung [3, 93].

In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die bisherigen Untersuchungen an atmosphärisch relevanten Systemen gegeben, bei denen IR-Spektroskopie eingesetzt wurde. Gleichzeitig wird aufgezeigt, welche Informationen durch die Spektren zu erhalten sind. Atmosphärisch relevante Untersuchungen werden u.a. an Aerosol-Größenverteilungen (im Submikrometerbereich bis zu Durchmessern $5 \mu\text{m}$) und an dünnen Filmen durchgeführt.

Die konventionelle Technik der IR-Spektroskopie an dünnen Filmen wird auf atmosphärisch relevante Systemen angewendet. Iraci et al. [50] stellen Messungen zur Kondensation von Salpetersäure auf dünnen Filmen von Schwefelsäure vor. Zondlo et al. [104] untersuchen die Gasaufnahme von HNO_3 auf einem Eis-Film mit 50 nm Dicke.

Givan et al. [36] haben amorphe Eisfilme, die eine ähnliche Struktur aufwei-

sen wie Eis in der Stratosphäre, auf einem CsI-Fenster mit FT-IR-Spektroskopie untersucht. Die OH-Streckschwingungen sind empfindlich für strukturelle Änderungen der festen Eisschichten. Abrupte Änderungen in von der Temperatur abhängenden Messungen signalisieren Phasenübergänge, die Freisetzung von internen Gasen oder eine Diffusion im Kristall.

Langer et al. [63] haben Messungen zur Reaktion von NO_2 mit verschiedenen Salzen bzw. mit synthetischem Seesalz durchgeführt. Sie verwenden eine Technik, bei der Spektren in Reflektion gemessen werden. In einer Reaktionskammer befindet sich ein Pressling aus dem zu untersuchenden Salz, ein Gas kann eingeleitet werden. Die Adsorption von Wasser, bzw. HNO_3 und NO_2 wird beobachtet.

An dünnen Filmen können jedoch keine metastabilen Zustände untersucht werden. Deshalb werden Experimente mit Aerosol-Größenverteilungen durchgeführt. Viele dieser Arbeiten beschäftigen sich mit Schwefelsäureaerosolen bzw. Aerosolen aus Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser, da diese in Form von PSC einen Einfluss auf den Abbau stratosphärischen Ozons durch Halogene, insbesondere Chlor, besitzen [85].

Clapp et al. [20] haben eine Tieftemperatur-Durchflusszelle zusammen mit einem FT-IR Spektrometer verwendet, um die Gefriercharakteristik von Wasser/Schwefelsäure-Aerosolen zu messen. Der untersuchte Temperaturbereich geht von 240 K bis 160 K, der Anteil der Schwefelsäure wurde zwischen 28 - 85 Gew.% variiert. Es werden Unterschiede der Spektren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung beobachtet, die vor allem in Änderungen der Linienform und der Intensität relativ zu den anderen Banden resultieren. Besonders sind die Änderungen über die Sulfatbande bei 1165 cm^{-1} und über die OH-Streckschwingung ($\approx 3300\text{ cm}^{-1}$) des Wassers zu beobachten. Wenn sich in den Partikeln Eis bildet, dann nimmt die relative Intensität der OH-Streckschwingung zu und die Bande spaltet in zwei Peaks auf. Die Struktur mit zwei Peaks ist charakteristisch für Eis [21]. Zusätzlich entsteht eine neue Bande bei $\approx 900\text{ cm}^{-1}$. Gefriert zudem die Schwefelsäure, vermutlich als Oktahydrat [103], so verringert sich die Linienbreite der Sulfatbande in charakteristischer Art und Weise. Bemerkenswert ist, dass in den Partikeln Eiskristalle in einer aufkonzentrierten Schwefelsäure beobachtet wurden, ohne dass diese als Nukleationskeim das vollständige Gefrieren der ebenfalls unterkühlten Schwefelsäure bewirkt hätten. Damit erlaubt die IR-Spektroskopie die Unterscheidung verschiedener Phasen in Aerosolpartikeln.

In einer Klimakammer haben Anthony et al. [3] das Gefrierverhalten von Wasser/Schwefelsäureaerosol bei Temperaturen zwischen 189 K und 240 K über mehrere Stunden beobachtet. Die Konzentration lag zwischen 35 Gew.% und 95 Gew.% der Schwefelsäure. Die Charakterisierung der Phase und Zusammensetzung erfolgte über die selben Merkmale des Spektrums wie in den Versuchen von Clapp et al.

Bertram et al. [11] haben Wasser/Schwefelsäure-Aerosol in einer Durchfluss-

szelle mit FT-IR-Extinktionsspektroskopie untersucht. Das Gefrierverhalten wurde bis zu Konzentrationen von 35 Gew.% studiert. Das Auftreten von Eiskristallen wurde anhand einer charakteristischen Veränderung der OH-Bande bei 3250 cm^{-1} beobachtet. In einer späteren Arbeit [12] untersuchen Bertram et al. das Gefrierverhalten von Aerosolen, die Salpetersäure enthalten. Molekulare Salpetersäure zeigt eine Bande bei 947 cm^{-1} , diese Bande fehlt im kristallinen Mono-, Di- und Trihydrat. Die optischen Konstanten von binären (H_2SO_4/H_2O) bzw. ternären ($HNO_3/H_2SO_4/H_2O$) Mischungen finden sich in [2, 13, 94].

Weitere Versuche an Aerosol-Größenverteilungen beschäftigen sich mit Phase und Zusammensetzung von Salzlösungen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit.

Weis et al. [101] haben im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} Ammoniumsulfataerosole mit Durchmessern zwischen $0.1\text{ }\mu\text{m}$ und $0.5\text{ }\mu\text{m}$ untersucht. Die Bedingungen entsprachen Raumtemperatur und Normaldruck. Die Partikel waren in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit entweder kristallin oder sie bestanden aus einer übersättigten Lösung. Die Phasenänderung war am Auftauchen von Banden, die von flüssigem Wasser herrühren, erkennbar. Die Autoren beobachten vier Banden ($\nu_3(NH_4^+)$, $\nu_4(NH_4^+)$, $\nu_3(SO_4^{2-})$, $\nu_4(SO_4^{2-})$), die gegenüber einem Spektrum von einer konventionellen Probe zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Die Verschiebung ist abhängig von der Partikeloberfläche.

Cziczco et al. [27] haben Deliqueszenz- und Kristallisationspunkte bei Aerosolen aus $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HSO_4 , $NaCl$ und künstlichem Seewasser über IR-Spektroskopie bestimmt. Die Versuche wurden in einer Durchflusszelle bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck durchgeführt. In einer späteren Arbeit stellen sie Ergebnisse für Temperaturen zwischen 298 K und 238 K vor. Zur Bestimmung der Phase bzw. des Wassergehalts werden die Banden des flüssigen Wassers beobachtet.

In den zitierten Arbeiten werden Änderungen in den Extinktionsspektren beobachtet, die von einer sich während der Messung ändernden Zusammensetzung herrühren. Beobachtbar sind Änderungen der Intensitätsverhältnisse der Banden zueinander, der zentralen Position und der Form der Banden. Diese Änderungen geben Auskunft über die Phase der Probe, sowie über die Zusammensetzung. Die Adsorption von Gasen kann beobachtet werden. Die Spektren zeigen für die Messungen an dünnen Filmen und an Aerosol-Größenverteilungen prinzipiell dieselben Merkmale. Die Aerosolspektren unterscheiden sich jedoch leicht von den Spektren konventioneller Proben, da die Streuung des IR-Lichtes einen erkennbaren Effekt darstellt [20].

2.2 Spektroskopie an einzelnen, levitierten Mikropartikeln

In diesem Abschnitt wird dargestellt, welche zusätzlichen Vorteile die Untersuchung einzelner, levitierter Partikel bietet.

Die Levitation des Partikels gewährleistet, dass Effekte durch Kontakt mit makroskopischen Flächen ausgeschlossen sind. Dadurch können Messungen an metastabilen Systemen durchgeführt werden, die in einer makroskopischen Probe nicht möglich sind. Metastabile Zustände sind insbesondere die Unterkühlung und die Übersättigung von Elektrolytlösungen. Beide Phänomene werden in atmosphärisch relevanten Aerosolen beobachtet und sind von großer Bedeutung.

Ein zweiter, essentieller Vorteil der Untersuchung einzelner Partikel besteht darin, dass die Größenabhängigkeit genau erfasst werden kann. Messungen an Aerosolen bedeuteten immer, dass eine Größenverteilung vorliegt, über die gemittelt wird. Zwar sind die Partikel in der Atmosphäre in der Regel kleiner, als die Partikel, die in einer elektrodynamischen Falle untersucht werden können. Werden die Messungen jedoch für Partikel unterschiedlicher Größe durchgeführt, so kann die Größenabhängigkeit erfasst und auf kleinere Partikel extrapoliert werden.

Werden flüssige Partikel untersucht, so sind diese sphärisch. Für kugelsymmetrische Partikel existiert mit der Mie-Theorie eine exakte mathematische Beschreibung des Streu- und Absorptionsverhalten. Damit können die Extinktionsspektren bzw. die Extinktionsquerschnitte berechnet werden, wenn die optischen Konstanten des Systems bekannt sind. Weis und Ewing [101] bemerken zu ihren Messungen an einer Größenverteilung von Aerosolpartikeln, dass für ein quantitatives Verständnis der optischen Eigenschaften die genaue Kenntnis von Form und Größe erforderlich ist. Dies ist mit der von ihnen benutzten Messmethode nicht möglich, wohl aber mit Hilfe der Spektroskopie an einzelnen Mikropartikeln.

Eine natürliche Messgröße in einer elektrodynamischen Falle stellt die Gleichspannung dar, die zur Kompensation der Gravitation dient und der Masse des Partikels proportional ist (siehe Kapitel 5.1). Für sphärische (d.h. flüssige) Partikel kann über die Detektion des Streulichtes zusätzliche Information erhalten werden, je nach Messaufbau kann dies der Brechungsindex, sowie die Größe oder die Dichte der Substanz des Partikels sein. Die Zusammensetzung des Partikels kann auf diese Weise jedoch nicht bestimmt werden. Hierfür ist es erforderlich, spektroskopische Methoden einzusetzen. Von den vielen Techniken, die zur Untersuchung makroskopischer Proben eingesetzt werden, eignen sich nur wenige für die Untersuchung von einzelnen Mikropartikeln [34]. Im Folgenden wird dargestellt, welche spektroskopischen Techniken zur Untersuchung einzelner, levitierter Partikel existieren. Ramanspektroskopie ist eine gut geeignete Methode, Aerosolpartikel bzw. einzelne Mikropartikel *in situ* zu charakterisieren [34]. Die Vorteile

der Ramanstreuung liegen darin, dass die Probe in jeder Form und optischen Dichte vorliegen kann [35]. Die Raman Verschiebungen beruhen auf Molekülschwingungen und sind dementsprechend charakteristisch für eine bestimmte Substanz. Sie können in der Regel leicht zugeordnet werden. Ein Nachteil der Ramanspektroskopie ist die relativ geringe Empfindlichkeit. Im Gegensatz hierzu ist die Fluoreszenzspektroskopie extrem empfindlich. Whitten et al. [102] geben Detektionsgrenzen für den Nachweis einzelner Moleküle Rhodamin 6G in Mikropartikeln an. Durch das geringe Volumen der Partikel entspricht ein Moleküle Rhodamin 6G in einem Tropfen mit $7 \mu\text{m}$ Durchmesser einer Konzentration von 10^{-11} mol/l. Die Nachweisgrenze in makroskopischen Proben liegt bei 10^{-12} - 10^{-13} mol/l. Atmosphärisch relevante Aerosole zeigen in der Regel allerdings keine Fluoreszenz. Fluoreszenzfarbstoffe können jedoch als Indikator für andere Reaktionen verwendet werden, z.B. für die Änderung des pH-Wertes, die sich aus einer Gasaufnahme von NH_3 ergeben kann. Die Zusammensetzung des Tropfens unterscheidet sich dann aber durch den Fluoreszenzfarbstoff von einer in der Atmosphäre vorkommenden Mischung. Für die Bestimmung der Zusammensetzung einer Probe eignet sich die Fluoreszenz weniger gut als z.B. Raman- oder IR-Spektroskopie, da die Banden breit und weniger charakteristisch sind.

Laut Fung et al. hat die Infrarotspektroskopie nur einen beschränkten Nutzen in der Analyse einzelner Partikel, da die Absorptionspfade in einem Aerosolpartikel zu klein sind, um eine effektive Messung zu erzielen [34]. Die Methoden, in denen IR-Spektren von einzelnen Partikeln gemessen wurden, unterscheiden sich von gängigen Methoden dadurch, dass sie nicht in Transmission oder Reflektion gemessen werden, sondern die Absorption indirekt nachgewiesen wird. Von Lin [64] wurde eine Methode vorgestellt, Infrarotspektren über den photophoretischen Effekt ² zu erhalten. Lin untersucht feste $(NH_4)_2SO_4$ -Partikel mit Größen zwischen $5 - 15 \mu\text{m}$ Durchmesser in einer elektrodynamischen Falle. Arbeiten zur Infrarotspektroskopie an einzelnen, levitierten Tropfen wurden von Arnold et al. [38, 39, 7, 6, 5] durchgeführt. Sie verwenden eine indirekte Methode, die Absorption über eine Änderung der Tropfengröße nachzuweisen.

Da die Arbeiten von Arnold et al. gewisse Ähnlichkeiten mit der in dieser Arbeit vorgestellten Methode der Wirkungsspektroskopie haben, sollen diese etwas ausführlicher dargestellt werden. Der experimentelle Aufbau besteht aus einer elektrodynamischen Falle, in der ein Tropfen aus $(NH_4)_2SO_4$ -Lösung mit $\approx 5 \mu\text{m}$ Durchmesser untersucht wird. Die relative Luftfeuchtigkeit wird durch KCl -Lösung konstant gehalten. Der Mikropartikel wird mit zwei Lasers beleuchtet. Zum einen wird das von einem Partikel gestreute Licht eines Farbstoff-Lasers in 90° -Richtung zum einfallenden Strahl mit einem Photomultiplier detektiert. Zum anderen wird der Partikel mit durchstimmbarer

²Kleine Partikel bewegen sich in der Anwesenheit von Licht durch eine Impulsübertragung zwischen einem Gas und einer ungleichmäßig erwärmten Oberfläche. Die photophoretische Kraft ist nicht mit Strahlungsdruck zu verwechseln.

IR-Strahlung (Global, Monochromator) beleuchtet. Die IR-Strahlung wird mit 20 Hz moduliert. Das vom Partikel gestreute Licht des Farbstofflasers wird hierzu phasenkohärent mit einem Lock-in Verstärker gemessen. Durch die Absorption der IR-Strahlung erwärmt sich der Tropfen und es verdampft Lösungsmittel. Der Radius des Tropfen nimmt ab. Demzufolge ändert sich die Intensität des Streulichtes. Diese Modulation kann in eine Änderung des Radius umgerechnet werden. Die Umrechnungs- oder Transferfunktion ergibt sich aus der Steigung der Streulichtintensität in Abhängigkeit vom Tropfenradius. Im Bereich einer Mie-Resonanz ist diese Abhängigkeit besonders groß und es ergibt sich ein empfindlicher Nachweis der Absorption. Arnold et al. beobachten eine Verbreiterung der Sulfatbande im Wellenzahlbereich von 970 cm^{-1} bis 1280 cm^{-1} , die sie mit Sättigungseffekten erklären. Grader et al. [38, 39] entwickelten eine FT-IR-Variante des Experimentes. Der Spiegel eines FT-IR-Spektrometers wird schrittweise über äquidistante Intervalle bewegt. Das Streulicht-Signal wurde für jede Wellenlänge 10 s bis 30 s aufintegriert. Es werden Interferogramme erhalten, aus denen dann die Spektren berechnet werden. Es werden Spektren gezeigt, die für Tropfen aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung mit einem Durchmesser von etwa $3\text{ }\mu\text{m}$ im Wellenzahlbereich von 1000 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} aufgenommen wurden. In Abhängigkeit vom Wassergehalt unterscheiden sich die Spektren. In den Spektren sind drei Banden zu erkennen, die SO_4^{2-} (ν_3 : 1104 cm^{-1}), NH_4^+ (ν_4 : 1397 cm^{-1}) und dem Wasser (ν_2 : $\approx 1595\text{ cm}^{-1}$) zugeschrieben werden (Daten der Normalschwingungen aus [44]). Die Auflösung der von Grader et al. erhaltenen Spektren beträgt $\geq 70\text{ cm}^{-1}$, und die Banden sind sehr breit.

Die Arbeiten von Arnold et al. und Grader et al. zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, Infrarotspektren von einzelnen Mikropartikeln zu erhalten. Es wird auch deutlich, dass - solange die Tropfengröße sich ausschließlich aufgrund der Absorption ändert - die Modulation des Streulichtes und damit die Radiusänderung dem Absorptionsquerschnitt des Tropfens proportional ist. Infrarotspektren liefern wichtige Informationen über die Zusammensetzung und Phase. Aufgrund der oben genannten Vorteile ist es sinnvoll, IR-Spektroskopie auch an einzelnen Tropfen durchzuführen.

