

## Kapitel 6

# Transmissionspektroskopie an Mikropartikeln

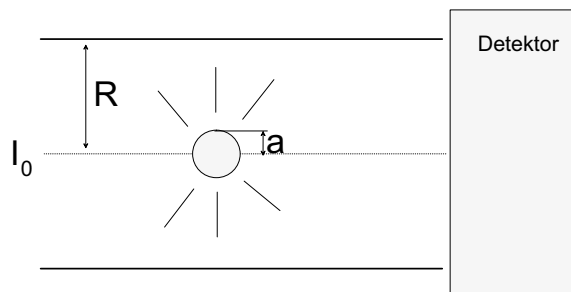
Die Transmission  $T$  ist definiert als  $T = I/I_0$ , wobei  $I_0$  die Intensität des einfallenden Strahles und  $I$  die durch die Probe transmittierte Intensität ist. Die Transmission liegt aufgrund der Berechnung zwischen 0 und 1, sie wird häufig auch in Prozent angegeben. Die Extinktion  $E$  hängt mit der Transmission über die Beziehung  $E = 1 - T$  zusammen. Im Falle eines Mikrotropfens ist die Situation komplizierter, da einerseits der Tropfenquerschnitt klein gegen den Querschnitt des einfallenden Strahles ist und andererseits die Extinktion durch die Streuung deutlich beeinflusst wird:

$$E = \frac{a^2}{R^2} Q_{ext} \quad (6.1)$$

$a$  = Radius des Mikrotropfens,  $R$  = Radius des einfallenden Strahles,  $Q_{ext}$  = Extinktionseffizienz.

Die Geometrie des Experimentes ist in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt.

Es wurden Transmissionsmessungen an einzelnen Tropfen durchgeführt. Der Wellenzahlbereich, der in der Falle gemessen werden kann, ist durch die



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung der Geometrie einer Transmissionsmessung an einem Mikropartikel.

Transmission der Zinkselenid-Fenster <sup>1</sup> bedingt und reicht von  $700\text{ cm}^{-1}$  bis  $7000\text{ cm}^{-1}$ .

Im folgenden wird zuerst dargestellt, wie sich die Anwesenheit des Tropfens in der fokussierten Infrarotstrahlung äußert, dann werden an Tropfen gemessene Spektren von Ethylenglykol und  $MgCl_2$ -Lösung vorgestellt.

## 6.1 Justierung der Infrarotstrahlung auf den Tropfen

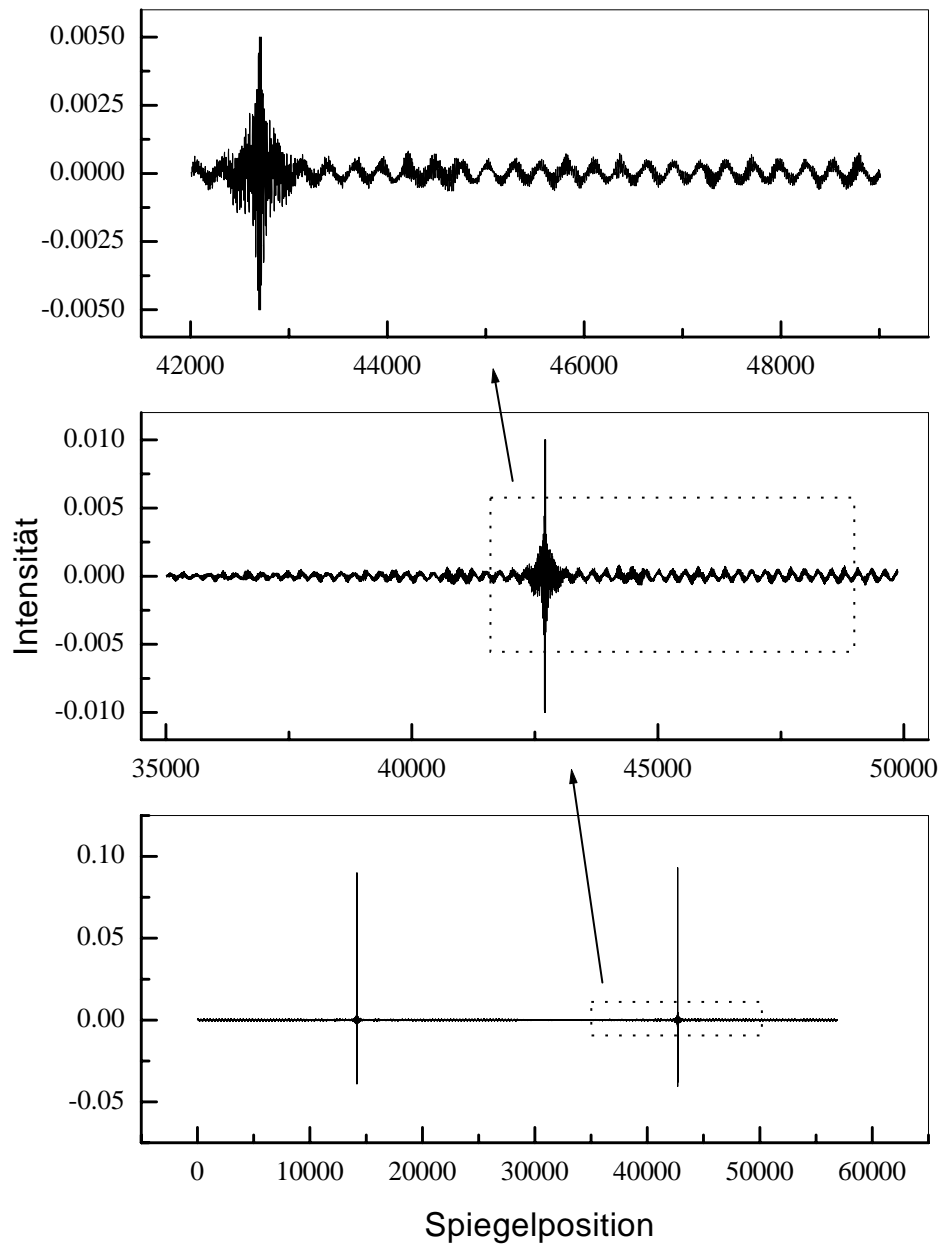
Bei den Messungen an einzelnen Tropfen muss gewährleistet sein, dass der Tropfen durch die fokussierte Infrarotstrahlung beleuchtet wird. Dies ist sehr gut zu erkennen, da das Interferogramm eine Modulation zeigt, die auf die Tropfenbewegung in der Falle zurückzuführen ist. Dass die Ursache die Bewegungen des Tropfens sind, zeigt sich darin, dass die Modulation empfindlich auf die Wechselspannung und die Gleichspannung reagiert, die den Tropfen in der Falle levitieren. Wenn diese Parameter optimal eingestellt sind, ist die Amplitude der Modulation minimal. Die Frequenz der Modulation entspricht der Frequenz der Wechselspannung, die in diesem Fall bei 75 Hz lag. Die Einstellungen des Infrarotmikroskops beeinflussen die Amplitude der Modulation ebenfalls. Die Position des Kondensors kann (in z-Richtung, siehe Abbildung 5.4) verstellt werden und damit der Ort des Fokus der Infrarotstrahlung. Nur wenn sich der Fokus am Ort des Tropfens befindet, ist diese Modulation erkennbar. Das Interferogramm kann im Messprogramm OPUS kontinuierlich dargestellt werden. In Abbildung 6.2 ist diese Modulation in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Im Gegensatz hierzu zeigt das Interferogramm ohne die Anwesenheit eines Tropfens im Strahlengang, dass das Signal rechts und links des Maximums gegen Null konvergiert.

Dies ist von Bedeutung, weil einerseits das Interferogramm und damit auch das Spektrum in charakteristischer Weise beeinflusst wird. Der Einfluss auf das Spektrum ist aber nicht weiter störend, da die Frequenz der Tropfenbewegung sehr gering ist. Andererseits ermöglicht dieser Effekt die optimale Positionierung der Falle zur Infrarotstrahlung. In diesem Fall wird sich der Tropfen mittig im Strahlengang befinden.

Mit Hilfe einer seitlich in einer Durchführung angebrachten Elektrode ist es möglich, den Tropfen in der x-y-Ebene aus der Fallenmitte auszulenken. An die Elektrode wird hierzu eine Spannung angelegt, die den geladenen Tropfen abstößt. Dadurch kann erst die Position der Falle optimiert werden, dann wird durch Anlegen der Spannung der Tropfen aus der Mitte ausgelenkt und ein unbeeinflusstes Hintergrundspektrum in der gewünschten Atmosphäre

---

<sup>1</sup>Die ZnSe-Fenster schließen die Falle nach oben und unten ab. Sie sind zudem mit einem feinen Kupfernetz bedeckt (siehe Abschnitt 5.2.)



**Abbildung 6.2:** Darstellung des Interferogramms, Messung mit dem IR-Mikroskop, bei Anwesenheit eines Tropfens im Strahlengang. Es werden verschiedene Vergrößerungen gezeigt.

aufgenommen. Wenn die Spannung nicht mehr an der Elektrode anliegt, kehrt der Tropfen in die Mitte zurück, und ein Spektrum des Tropfens kann unter den optimierten Einstellungen aufgenommen werden. Der Prozess ist reversibel und kann beliebig oft durchgeführt werden. Dies ist dann sinnvoll, wenn eine Änderung der Tropfenzusammensetzung beobachtet werden soll.

## 6.2 Messung von Glykoltropfen

In Abbildung 6.3 ist ein Transmissionspektrum von Glykol (genauer Ethylenglykol)<sup>2</sup> gezeigt, dass aus [75] entnommen wurde. Die Probe wurde an einem dünnen Flüssigkeitsfilm aus reinem Ethylenglykol zwischen zwei *NaCl*-Platten mit einer Auflösung von  $10 \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Die Dicke des Filmes ist nicht angegeben, sie wurde jedoch so gewählt, dass die Transmission minimal zwischen 2 % und 10 % betrug. (In der Regel beträgt die Dicke eines Flüssigkeitsfilmes zwischen  $10 \mu\text{m}$  und  $80 \mu\text{m}$ .)

Darunter ist in Abbildung 6.4 ein Transmissionspektrum gezeigt, dass von mir an einem Glykoltropfen gemessen wurde.

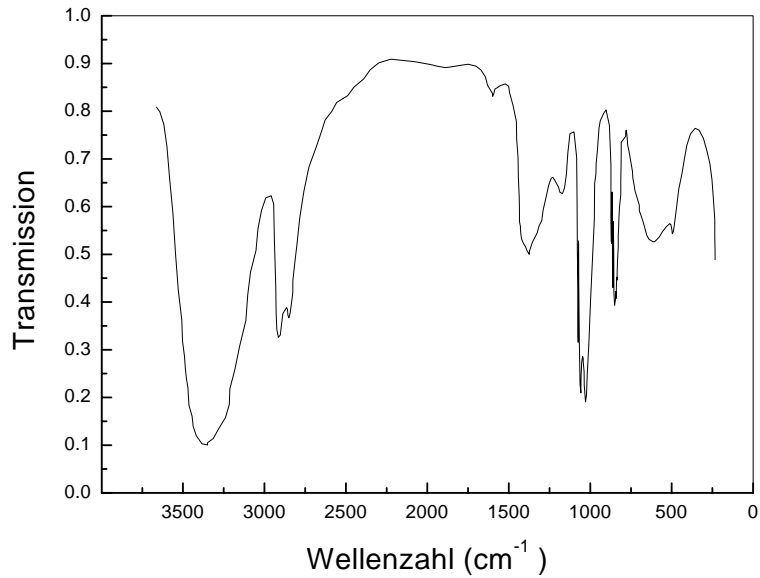
Das Spektrum des Glykoltropfens wurde mit einer Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Es wurden 100 Scans aufgenommen, wobei jeder Scan 0.84 s dauerte. Die einzelnen Scans werden dann zu einem resultierenden Spektrum addiert und gemittelt. Durch dieses Verfahren wird das Rauschen vermindert. Eine Anzahl von 100 Scans hat sich für die Messungen an Tropfen als optimal erwiesen, eine höhere Anzahl von Scans führt nicht mehr zu einer Verringerung des Rauschens. Glykol ist bei Normaldruck und Raumtemperatur eine langsam verdampfende Flüssigkeit. Aus diesem Grund hat der Tropfen in einer Atmosphäre aus Luft während der gezeigten Messungen keine konstante Größe. Der Durchmesser betrug in etwa  $60 \mu\text{m}$ . Während der gesamten Messdauer (ca. 2 min) ist diese Größenänderung aber gering. Als Hintergrund diente ein Spektrum der Atmosphäre in der Falle, im wesentlichen Luft. In der Luft befinden sich Gase, von denen einige die IR-Strahlung absorbieren. Dies sind im Wesentlichen  $\text{CO}_2$ , welches eine starke Bande bei  $2350 \text{ cm}^{-1}$  besitzt, und Wasserdampf, welcher diverse Peaks im gesamten Bereich aufweist. In Abbildung 6.5 ist ein Spektrum der Luft gezeigt. Dargestellt ist das Rohspektrum, d.h. das Produkt aus Transmissionspektrum und der Spektralverteilung des IR-Strahlers.

Das Spektrum der Probe wird durch das Hintergrundspektrum geteilt, so dass sich die daraus resultierenden Merkmale aufheben und nur die tatsächlich durch die Probe bedingten Banden zu sehen sind. (Gleichzeitig wird so die Spektralverteilung der IR-Quelle normiert.)

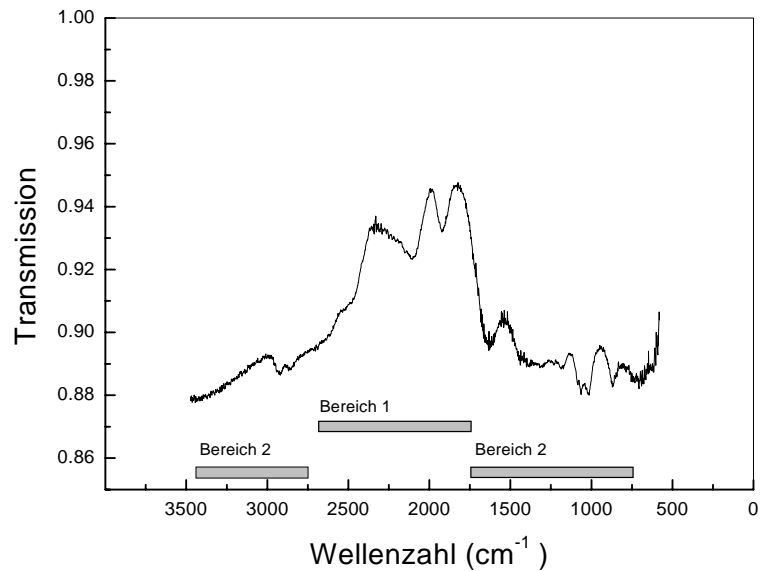
Die Spektren von Ethylenglykol in den Abbildung 6.3 und 6.4 sehen auf den ersten Blick sehr unterschiedlich aus. Diese Unterschiede beruhen auf der sphärischen Form, die einerseits zu Mie-Resonanzen und andererseits zu einer gegenüber der planaren Geometrie erhöhten Streuung führt. In der

---

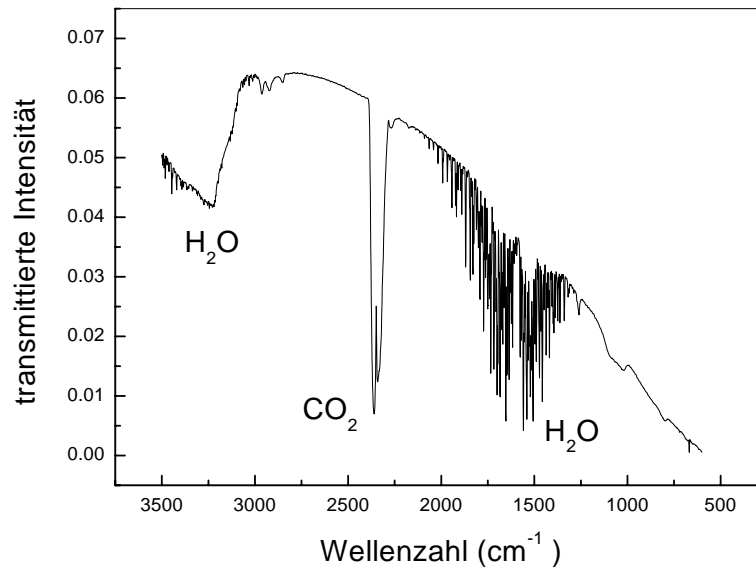
<sup>2</sup>Formel  $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ ; Molmasse  $62.07 \text{ g/mol}$ ; Dichte  $1.11 \text{ kg/l}$



**Abbildung 6.3:** Transmissionsspektrum von Ethylenglykol, entnommen dem Spektrenkatalog von Aldrich [75]. Die Messung fand an einem Flüssigkeitsfilm zwischen zwei *NaCl*-Platten statt, wobei die Dicke des Filmes so gewählt wurde das die minimale Transmission zwischen 2 % und 10 % lag. Die Dicke des Filmes ist nicht angegeben.



**Abbildung 6.4:** Transmissionsspektrum von Ethylenglykol, gemessen an einem Tropfen bestehend aus Glykol mit einem Tropfendurchmesser von etwa 60  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 6.5:** Spektrum der Atmosphäre in der Falle. Dieses Spektrum wurde als Hintergrundspektrum aufgenommen. Zu sehen ist die starke Absorption des  $\text{CO}_2$  bei  $2350 \text{ cm}^{-1}$ , sowie diverse Wasserbanden im Bereich von  $1300 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2050 \text{ cm}^{-1}$  und die breite Absorptionsbande der OH-Streckschwingung bei  $3450 \text{ cm}^{-1}$ . Die Intensität der Wasserbanden hängt von der relativen Luftfeuchtigkeit ab. Dargestellt ist direkt das Rohspektrum signal auf dem Detektor.

folgenden Diskussion wird zwischen den Bereichen niedriger (Bereich 1) und höherer (Bereich 2) Absorption unterschieden.

Zunächst wird der Bereich von  $1750 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2600 \text{ cm}^{-1}$  (Bereich 1) betrachtet, in dem Glykol nicht bzw. nur wenig absorbiert. Im Literaturspektrum ist die Transmission etwa bei 0.9 und zeigt keine weitere Struktur, während im Tropfenspektrum zwei breite Peaks zu erkennen sind. Die Struktur ist vermutlich auf die wellenlängenabhängige Streuung in Vorwärtsrichtung zurück zu führen, da die Anzahl dieser Peaks von der Tropfengröße abhängt. Um dies zu zeigen ist in Abbildung 6.6 dieser Ausschnitt des Spektrums für ein größeres Tröpfchen (Durchmesser  $122 \mu\text{m}$ ) dargestellt. Zum Vergleich sind über die Mie-Theorie (Gleichung (3.38)) berechnete Extinktionseffizienzen abgebildet. Da der wellenlängenabhängige komplexe Brechungsindex von Ethylenglykol nicht bekannt ist, wurde die Berechnung mit  $n = 1.4320$  und vier verschiedenen Werten von  $k$  ( $k = 10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $2 \cdot 10^{-2}$  und  $5 \cdot 10^{-2}$ ) durchgeführt.

In den berechneten Kurven für  $k < 5 \cdot 10^{-2}$  treten Maxima und Minima auf, deren Lage von  $k$  unabhängig ist und mit den Oszillationen im gemessenen Spektrum übereinstimmt.

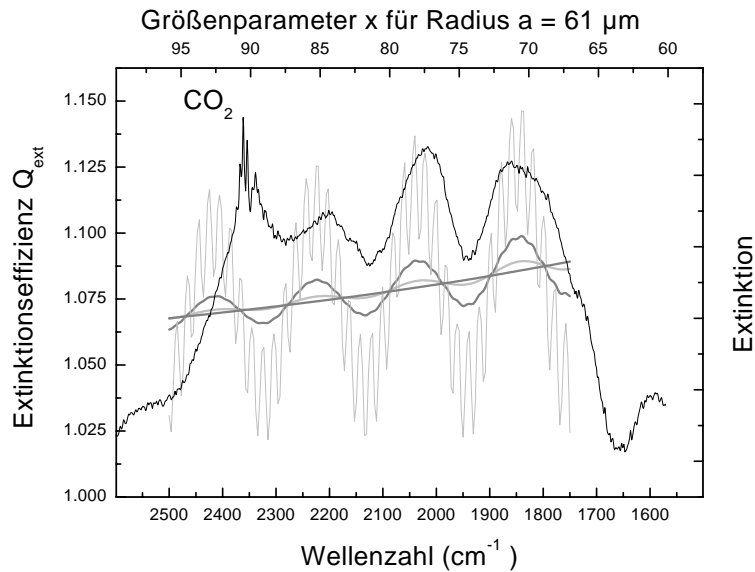
Der Vergleich zeigt, dass die Struktur des Spektrums durch die Streuung

des Partikels zu erklären ist.

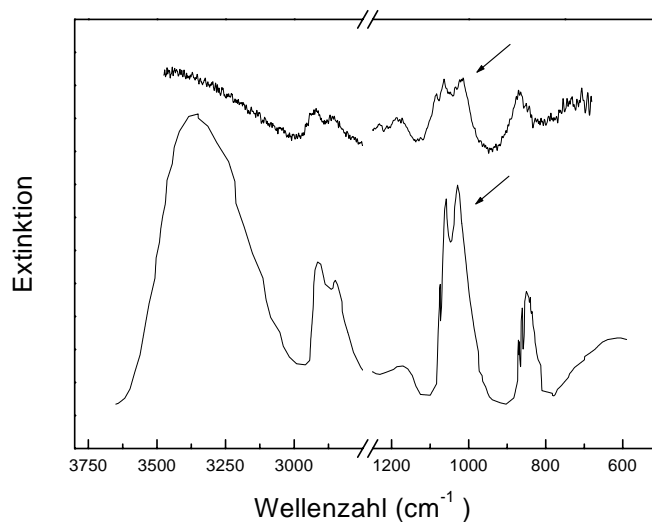
Im folgenden werden die Wellenzahlbereiche von  $750\text{ cm}^{-1}$  bis  $1750\text{ cm}^{-1}$  bzw. von  $2750\text{ cm}^{-1}$   $3400\text{ cm}^{-1}$  diskutiert, in denen Glykol absorbiert. Im Literaturspektrum sind Peaks bei den gleichen Wellenzahlen zu erkennen. Für diese Bereiche sind Vergrößerungen in Abbildung 6.7 gezeigt. Die Intensitätsunterschiede zwischen Maximum des Peaks und dem Untergrund sind im am Tropfen gemessenen Spektrum viel weniger ausgeprägt. Die Auflösung der Banden ist in den gezeigten Spektren jedoch vergleichbar. So ist z.B. der Doppelpeak bei  $1028\text{ cm}^{-1}$  und  $1060\text{ cm}^{-1}$  im Literaturspektrum ebenfalls im Spektrum des Tropfens zu erkennen.

Die existierenden Unterschiede zwischen dem Vergleichsspektrum und dem Spektrum des Tropfens beruhen auf der Form der Probe. Bei makroskopischen Proben fällt ein paralleler Strahl auf die Probe. Die beleuchtete Fläche beträgt in IR-Spektrometern etwa  $1\text{ cm}^2$ . Die Anzahl der absorbierenden Moleküle kann durch die Dicke der Schicht entsprechend dem Absorptionskoeffizienten so gewählt werden, dass das Signal auf dem Detektor genügend hoch, aber nicht in Sättigung ist.

Der Tropfen hat ein geringes Volumen und dementsprechend ist die Anzahl der absorbierenden Moleküle gering. Die Stoffmenge in einem Tropfen mit einem Durchmesser von  $60\text{ }\mu\text{m}$  beträgt  $2 \cdot 10^{-9}$  mol Ethylenglykol, bzw. die Masse beträgt  $1 \cdot 10^{-7}$  g. Im Gegensatz dazu beträgt die Stoffmenge in einem dünnen Film aus Ethylenglykol unter der Annahme, dass der Film  $10\text{ }\mu\text{m}$  dick ist und auf einer Fläche von  $1\text{ cm}^2$  beleuchtet wird,  $2 \cdot 10^{-5}$  mol. Die geometrische Querschnittsfläche eines Tropfens mit einem Durchmesser von  $60\text{ }\mu\text{m}$  ist  $2.8 \cdot 10^{-9}\text{ m}^2$ . Der Strahldurchmesser der Infrarotstrahlung ist erheblich größer. Zusätzlich ist der Fokusradius abhängig von der Wellenlänge. Die Globalstrahlung ist spektral so breit, dass sich die Strahldurchmesser der kleinsten und größten Wellenzahl deutlich unterscheiden sollten. Man kann abschätzen, dass der Strahldurchmesser minimal  $100\text{ }\mu\text{m}$  beträgt. Dies entspricht einer Querschnittsfläche von  $7.9 \cdot 10^{-9}\text{ m}^2$ . Damit nimmt die Querschnittsfläche des Tropfens maximal 35 % der beleuchteten Fläche ein. Der Tropfen befindet sich in der Mitte des Strahles, ein großer Teil der Strahlung geht an ihm vorbei und trifft auf den Detektor. Aus diesem Grund ist der Untergrund in der Transmissionsmessung des Tropfens hoch. Die Messwerte variieren nicht, wie in einem idealen Fall, zwischen 0 und 1, sondern zwischen 0.85 und 1. Das Extinktionsparadoxon [14] besagt, dass der Extinktionsquerschnitt eines kleinen Partikels maximal doppelt so groß werden kann wie der geometrische Querschnitt. Der Grund liegt darin, dass bei kleinen Partikeln Beugungseffekte einen ähnlich großen Effekt bewirken wie die Absorption. Dies verringert die Intensität in Vorwärtsrichtung, beinhaltet aber keine für die Substanz spezifische Information.



**Abbildung 6.6:** Ausschnitt aus dem Spektrum eines Tropfen aus Ethylenglykol (schwarze Linie). Vergleich mit der Berechnung der Extinktionseffizienz für Tropfendurchmesser von  $122 \mu\text{m}$ . Da der wellenzahlabhängige komplexe Brechungsindex nicht bekannt war, wurde die Berechnung für einen Realteil des Brechungsindex  $n$  von  $1.4320$  und verschiedene Imaginärteile des Brechungsindex  $k$  durchgeführt. Die Maxima der Extinktionseffizienz sind auf Streuung zurückzuführen. Je höher  $k$ , desto weniger Struktur weisen die Graphen auf. Für folgende Werte von  $k$  sind die Berechnungen dargestellt:  $k = 10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $2 \cdot 10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$ . Die breiten Maxima liegen bei denselben Werten wie im gemessenen Spektrum. (Dieses Spektrum stammt von einem anderen, größeren Tropfen als das Spektrum in Abbildung 6.7.)



**Abbildung 6.7:** Vergleich eines Literaturspektrums von Ethylenglykol [75] mit dem am Tropfen gemessenen Spektrum in den Wellenzahlbereichen von  $750 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1750 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2750 \text{ cm}^{-1}$  bis  $3400 \text{ cm}^{-1}$ . In diesen Wellenzahlbereichen zeigt das am Tropfen gemessene Spektrum alle Merkmale des Literaturspektrums. So ist der Doppelpeak bei  $1028 \text{ cm}^{-1}$  und  $1060 \text{ cm}^{-1}$  in beiden Spektren zu erkennen. Die Intensitätsunterschiede zwischen Peaks und Untergrund sind beim Tropfen jedoch sehr viel geringer. Auch die relativen Intensitätsunterschiede sind im Tropfenspektrum von denen des Literaturspektrums verschieden.

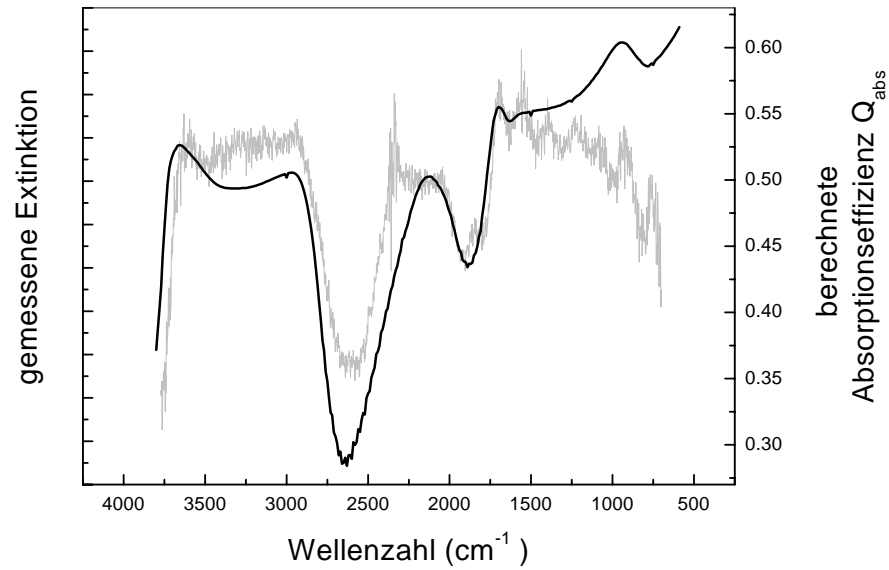


### 6.3 Transmissionsmessungen an Tropfen aus Elektrolytlösungen

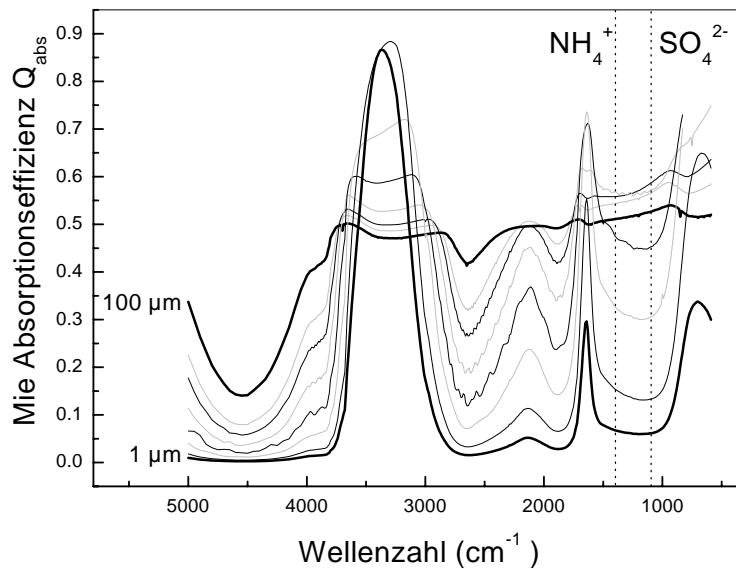
Bei einer stark absorbierenden Substanz besteht die Möglichkeit, dass die gesamte auf den Tropfen fallende Strahlung absorbiert wird. Die Maxima der Banden sind in einem solchen Fall nicht zu erkennen, sondern der Peak erscheint breit mit einem Plateau, als wäre die Spitze abgeschnitten. Die Bande befindet sich in Sättigung. Wasser ist eine Substanz, die im IR stark absorbiert. Die Verteilung der Intensität der infraroten Strahlung innerhalb eines Wassertropfens wurde in Abschnitt 3.5 dargestellt. In Abhängigkeit vom Imaginärteil des Brechungsindex  $k$  finden sich Berechnungen der internen Feldverteilung in Abbildung 3.7. In Abschnitt 4.2 wird u.a. erläutert, wieviel Energie ein Tropfen aus der von einem Global emittierten Strahlung absorbieren kann. Dieser Anteil hängt stark vom Tropfenradius, d.h. der Anzahl der absorbierenden Moleküle ab. Dies ist in Abbildung 7.5 dargestellt.

Es wurden Transmissionsmessungen an Tropfen, die aus Elektrolytlösungen bestehen, durchgeführt. Eine solche Messung, dargestellt als Extinktion, ist in Abbildung 6.8 abgebildet. Der Peak bei  $\approx 2350 \text{ cm}^{-1}$  beruht auf der Absorption von  $\text{CO}_2$ . Der  $\text{CO}_2$ -Peak sollte eigentlich durch die Division des Probenspektrums durch das Hintergrundspektrum nicht zu sehen sein. Da zwei sehr kleine Zahlen durcheinander geteilt werden, ergibt sich hier häufig ein Fehler, der dann wie in dem gezeigten Spektrum zu sehen ist. Der Tropfen bestand aus  $\text{MgCl}_2$ -Lösung, deren Konzentration sich entsprechend der Umgebungsbedingungen einstellte (siehe Abschnitt 4.1). Die Ionen sind einatomig und absorbieren nicht im Infraroten. Das Extinktionsspektrum einer solchen Lösung entspricht im wesentlichen dem von Wasser, wobei durch die polare Wechselwirkung zwischen den Ionen und Wasser die Banden leicht verschoben bzw. die Linienbreite verändert sein kann. In Abbildung 6.8 ist das am Tropfen gemessene Extinktionsspektrum gezeigt, zudem ist die über die Mie-Theorie nach den Gleichungen (3.39,3.36) berechnete Absorptionseffizienz dargestellt. Die Absorptionseffizienz  $Q_{abs}$  ist für einen Radius von  $40 \mu\text{m}$  berechnet worden, es wurde der komplexe Brechungsindex von Wasser nach Downing et al. [32] eingesetzt. Es ist eine nahezu quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erkennen.

In Abbildung 6.9 werden die Berechnungen der Absorptionseffizienz für Wasser bei verschiedenen Tropfenradien miteinander verglichen. Zudem ist die Lage einer Sulfat- bzw. einer Ammoniumbande gekennzeichnet, so dass abgeschätzt werden kann, ob die Banden dieser Molekülonen vor dem Hintergrund der Absorption von Wasser zu erkennen ist. Für einen Tropfenradius von  $1 \mu\text{m}$  ist demnach keine Bande in Sättigung, für einen Tropfenradius von  $100 \mu\text{m}$  ist jedoch nahezu über den gesamten Wellenzahlbereich die Absorptionseffizienz so hoch, dass die Merkmale des Spektrums von Wasser nicht mehr zu erkennen sind. Schon bei einem Tropfen mit einem Radius



**Abbildung 6.8:** Extinktionsspektrum eines Tropfens aus  $MgCl_2$ -Lösung (hellgraue Linie). Berechnete Absorptionseffizienz für einen Wassertropfen mit  $80 \mu\text{m}$  Durchmesser (schwarze Linie).



**Abbildung 6.9:** Für verschiedene Tropfenradien berechnete Absorptionseffizienzen von Wasser. Die Radien betragen von unten nach oben:  $1 \mu\text{m}$ ,  $2 \mu\text{m}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$ ,  $20 \mu\text{m}$ ,  $35 \mu\text{m}$ ,  $50 \mu\text{m}$  und  $100 \mu\text{m}$ . Für einen Tropfenradius von  $1 \mu\text{m}$  ist keine Bande in Sättigung, für einen Tropfenradius von  $100 \mu\text{m}$  wird nahezu die gesamte Strahlung absorbiert und die Merkmale des Wasserspektrums sind kaum noch zu erkennen. Die zentrale Wellenzahl der Sulfatbande bei  $1100 \text{ cm}^{-1}$  und der Ammoniumbande bei  $1400 \text{ cm}^{-1}$  sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

von  $20 \mu\text{m}$  ist das Fenster zwischen  $1500 \text{ cm}^{-1}$  und  $1000 \text{ cm}^{-1}$  fast geschlossen. Aus den Berechnungen geht hervor, dass bei kleinen Radien die Banden des Wassers aufgelöst sind und nahezu transparente Wellenzahlbereiche die Beobachtung anderer Banden zulassen. Die Tropfenradien, bei denen dies möglich ist, liegen zwischen  $1 \mu\text{m}$  und  $10 \mu\text{m}$ .

## 6.4 Diskussion

Am Beispiel des Ethylenglykols wurde erstmals gezeigt, dass es möglich ist, Infrarotspektren von Tropfen in Transmission aufzunehmen. Diese Spektren unterscheiden sich in charakteristischer Weise von Spektren, die in einer planaren Versuchsgeometrie aufgenommen werden. Die wesentlichen Merkmale eines Spektrums können jedoch auch an Tropfen beobachtet werden. Die Unterschiede beruhen auf einer durch die Tropfenform bedingten für die IR-Spektroskopie ungünstigen Form der Probe. Die über die Transmissionsmessungen erhaltenen Spektren können durch Berechnung der Absorptionseffizienz über die Mie-Theorie berechnet werden. Hierzu müssen die Daten des wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex bekannt sein. Auch die Anzahl der absorbierenden Moleküle liegt in einem Tropfen aus einer reinen Substanz fest. Handelt es sich um eine Lösung, kann die Konzentration verändert werden. Die Konzentration einer gelösten Substanz hängt in der Regel mit den Bedingungen in der umgebenden Atmosphäre zusammen und kann deshalb nicht völlig frei von dieser eingestellt werden.

Bei kleinen Tropfendurchmessern gelangt ein Großteil der Strahlung am Tropfen vorbei zum Detektor. Diese Strahlung bildet einen Untergrund, auf dem die Absorption durch den Tropfen nur mit geringen Unterschieden im Signal des Detektors zu erkennen ist. Bei großen Tropfendurchmessern wird eine größere Querschnittfläche beleuchtet. Der Anteil der Strahlung, die am Tropfen vorbei zum Detektor gelangt, ist geringer. Andererseits bedeutet die damit verbundene höhere Anzahl an absorbierenden Molekülen längs des Pfades durch den Tropfen, dass die Merkmale des Spektrums leichter durch Sättigung verlorengehen.

Werden Tropfen aus einer reinen Substanz wie z.B. Glykol untersucht, so gibt es entsprechend der wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten eine optimale Tropfengröße, für die die Banden aufgelöst sind, ohne in Sättigung zu sein. Je höher der Imaginärteil des Brechungsindex  $k$  ist, desto kleiner müssen die Tropfen sein, damit nicht die gesamte auf den Partikel fallende Intensität absorbiert wird. Je kleiner der Imaginärteil des Brechungsindex, desto größer kann der Tropfen sein. Solange die Absorption nicht in Sättigung ist, führt eine größerer Tropfendurchmesser zu einem besseren Signal auf dem Detektor. Die Methode eignet sich demnach besser zur Untersuchung von schwach absorbierenden Substanzen. Je stärker die Intensitätsunterschiede in einem Spektrum sind und je schmaler die Kanten,

desto besser sollten die Strukturen in einem an einem Tropfen aufgenommenen Spektrum sein.

Werden Tropfen untersucht, die aus einer Lösung bestehen, bei welcher das Lösungsmittel weitgehend transparent ist, so kann die Stoffmenge der absorbierenden Substanz variiert werden. Als Lösungsmittel finden in der IR-Spektroskopie z.B.  $CS_2$  und  $CCl_4$  Anwendung, da bei hochsymmetrischen Molekülen nur wenige Banden auftreten, aber auch aliphatische Kohlenwasserstoffe, die eine starke, breite Bande bei  $\approx 2900\text{ cm}^{-1}$  und eine schwächere Bande bei  $1400\text{ cm}^{-1}$  aufweisen. Der restliche Wellenzahlbereich ist für aliphatische Kohlenwasserstoffe transparent, so dass die Banden anderer Substanzen können beobachtet werden. Um vernünftige Messungen zu erhalten, ist es jedoch erforderlich, die Verdampfung des Lösungsmittels zu verhindern oder zu verlangsamen. Die meisten organischen, flüssigen und im Infraroten transparenten Verbindungen haben einen wesentlich höheren Dampfdruck als Ethylenglykol. Für diese Substanzen muss also ein entsprechender Partialdruck in der umgebenden Gasphase eingestellt werden. Für derartige Systeme sollte es immer möglich sein, über Transmissionsmessungen aussagekräftige Spektren von Tropfen zu erhalten.

Atmosphärisch relevante Aerosole bestehen häufig aus wässrigen Elektrolytlösungen bzw. Mischungen aus Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäure in verschiedenen Mischungsverhältnissen. Feste Aerosole in der Atmosphäre sind z.B. Eis oder Salzkristalle. Aus diesem Grund wurden Transmissionspektren von verschiedenen Elektrolytlösungen aufgenommen, sowie von festen Salzkristallen.  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  und  $NH_4^+$  sind atmosphärisch relevante Moleküle. Einige starke Banden dieser Moleküle befinden sich im Bereich zwischen  $700\text{ cm}^{-1}$  und  $1700\text{ cm}^{-1}$ . In diesem Bereich hat flüssiges Wasser eine Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$ , welche aber wesentlich schmaler ist als die breite Bande von  $3100\text{ cm}^{-1}$  bis  $3600\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 6.9).

Es ist wünschenswert, spektroskopisch die Änderung der Tropfenzusammensetzung, z.B. durch Gasaufnahme oder eine chemische Reaktion, verfolgen und quantifizieren zu können. Dazu reicht es, die Stärke *einer* charakteristischen Bande zu verfolgen. Dies ist aber nur dann möglich, wenn nicht schon ein Großteil der Intensität durch Wasser absorbiert wird. Das Spektrum des Tropfens aus  $MgCl_2$ -Lösung zeigt jedoch, dass nahezu bei allen Wellenzahlen die Absorption stark bzw. in Sättigung ist. Nur bei sehr kleinen Tropfendurchmessern verbleibt ein transparenter Bereich, in dem andere Banden beobachtet werden können. Ähnliches konnte auch in Spektren von Tropfen aus  $NaSO_4$ -Lösung,  $(NH_4)_2SO_4$ -Lösung und  $NH_4HSO_4$ -Lösung beobachtet werden. Die charakteristische Sulfatbande bei  $1100\text{ cm}^{-1}$  ist zwar zu erkennen, aber es erscheint wenig aussichtsreich, diese Art der Messung für eine quantitative Beobachtung einzusetzen.

Die Spektren von festen Salzkristallen zeigten ebenfalls, dass sich eine Sättigung einstellt, die eine klare Auflösung von Banden verhindert. Zudem ist die Ladungsverteilung der Überschussladung des Partikels im Festkörper inho-

mogen. Dadurch wirkt das elektrodynamische Feld nicht mehr symmetrisch auf den Partikel. Im Streubild ist zu erkennen, dass feste Partikel in Rotation versetzt werden. Dies bedeutet, dass die Infrarotstrahlung auf unterschiedliche Kristalloberflächen trifft. Die Spektren, die von festen Salzkristallen aufgenommen wurden, zeigen dementsprechend ein stärkeres Rauschen. Um die Nachteile zu umgehen, die mit der Messung von Spektren in Transmission verbunden sind, wurde eine Methode entwickelt, mit welcher die Absorption indirekt nachgewiesen wird (siehe Abschnitt 4). Dadurch kann die am Tropfen vorbeigehende Strahlung das Spektrum nicht beeinträchtigen. Dies ist umso wichtiger, als dass bei der Untersuchung von Elektrolytlösungen die relative Luftfeuchtigkeit erhöht ist, bzw. bei der Untersuchung einer Gasaufnahme ein Gas eingeleitet wird, dass die IR-Strahlung absorbiert. Zwar wird die Absorption dieser Gase oder des Wasserdampfes durch ein Hintergrundspektrum dieser Atmosphäre abgezogen. Aber wie der Peak des  $CO_2$  im Abbildung 6.8 zeigt, wird die Berechnung bei starker Absorption fehlerhafter. Die Konkurrenz der absorbierenden Molekülarten um die zur Verfügung stehende Strahlung bleibt jedoch bestehen.

