

1. EINLEITUNG

Als Aerosole werden Ensembles von luftgetragenen Partikeln bezeichnet. Atmosphärische Aerosole setzen sich aus so unterschiedlichen Partikeln wie Stäuben, Tröpfchen, Ruß, Sulfat- und Seesalzpartikeln sowie organischem Material zusammen ([Martin, 2000]). Sie sind für das Klima der Erde von vielfacher Bedeutung. Ebenso vielfältig wie die Natur der Aerosolpartikel sind ihre Quellen und Entstehungsmechanismen. Staubwolken werden durch den Wind aus Partikeln gebildet, die vom Erdboden aufgewirbelt werden. Flüssige Tröpfchen entstehen direkt in der Atmosphäre durch Kondensation aus der Gasphase. Sulfataerosole werden zum Beispiel durch Oxidation von Schwefeldioxid oder über dem Ozean aus schwefelhaltigen Stoffwechselprodukten von Algen und Bakterien gebildet. Explosionsartige Vulkanausbrüche befördern Sulfatpartikel direkt bis in hohe Atmosphärenschichten. Rußpartikel sowie organisches Material werden bei Verbrennungsprozessen freigesetzt. Seesalzpartikel werden durch den Wind als Tröpfchen aus der Gischt von der Oberfläche des Ozeans aufgenommen ([Prospero et al., 1983], [Roedel, 1994]).

Typische Abmessungen von atmosphärischen Aerosolpartikeln liegen zwischen etwa 10 nm und einigen 10 μm . Die Größenverteilung hängt wesentlich von Art und Alter des Aerosols sowie den durchlaufenen Umwandlungsprozessen (s. u.) ab. Die Anzahldichten betragen typisch über Land 10^4 Partikel pro Kubikzentimeter Luft, mit Variationen von 10^3 cm^{-3} in Reingluft bis einigen 10^5 cm^{-3} in sehr stark belasteter Stadtluft. In der Reingluft über dem Ozean liegen die Anzahldichten bei einigen 10^2 cm^{-3} bis 10^3 cm^{-3} . Mit zunehmender Höhe nimmt die Anzahldichte schnell ab. Selbst über Land sind oberhalb von etwa 5 km Höhe nur noch wenige 100 Aerosolpartikel pro Kubikzentimeter Luft vorhanden. Die Massendichten der Aerosole sind generell niedrig. In Bodennähe kann man über Land mit etwa 30 bis 150 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ rechnen ([Roedel, 1994]).

Im Verlauf ihrer Aufenthaltszeit in der Atmosphäre sind Aerosolpartikel an verschiedensten physikalischen und chemischen Prozessen beteiligt. Die Abbildung 1.1 zeigt einige der möglichen Prozesse am Beispiel von Sulfat- und Rußpartikeln. Feste Partikel und insbesondere auch Tröpfchen aus Salzlösungen erleichtern die Kondensation von Wasserdampf und fördern so durch ihre Anwesenheit die Bildung von größeren flüssigen Tröpfchen und letztlich von Wolken. Die Oberflächeneigenschaften von benetzten Partikeln werden dabei verändert, wenn die Flüssigkeit wieder abdampft.

Die Kristallisation von Eis in Wolkentröpfchen stellt einen wichtigen Schritt bei der Entstehung von Niederschlägen dar. Dabei kommt festen Partikeln in Aerosolströpfchen eine besondere Bedeutung als Kristallisationskeime zu. Fallende Regentropfen waschen feste und gasförmige Einträge aus der Atmosphäre aus. Durch Kondensation, Kristallisation und Niederschlag werden im globalen Wasserkreislauf gigantische Mengen von Wasser (und Energie) transportiert. Dies ist ein erster Hinweis auf die wichtigen Funktionen, die Aerosole im Klimageschehen haben. Motor des Klimas ist der sogenannte Strahlungshaushalt, also die Bilanz der von der Sonne kommenden UV- und der von der Erde abgegebenen Wärme-Strahlung. An dieser Bilanz sind Aerosolpartikel direkt

durch Lichtstreuung und indirekt durch ihren Einfluß auf die Wolkenbildung beteiligt (s. u. sowie Abb. 1.1 ¹).

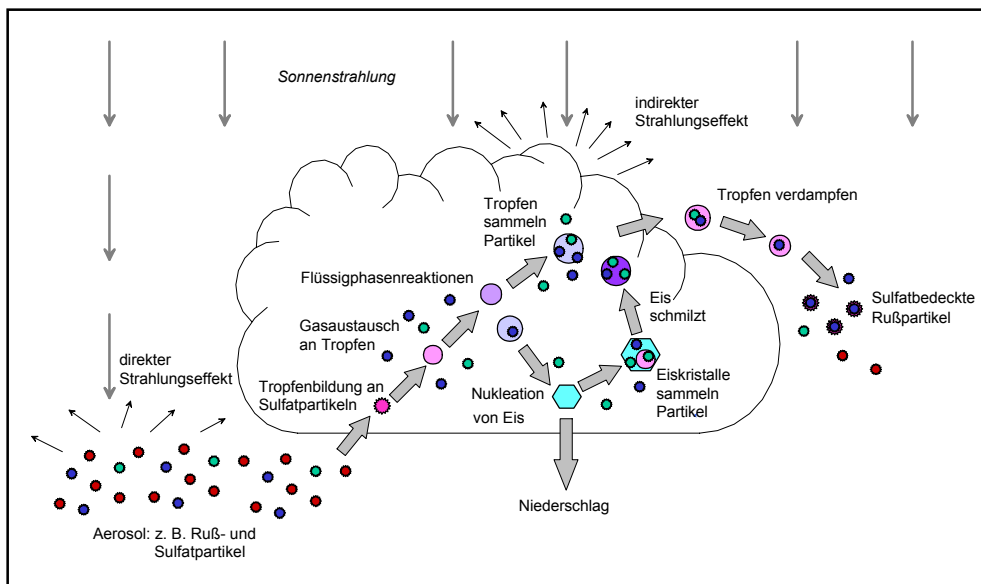


Abbildung 1.1: *Aerosole in der Atmosphäre: Physikalische und chemische Prozesse* ¹.

In flüssigen Aerosoltröpfchen laufen chemische Reaktionen ab. Dabei werden lösliche Substanzen aus den Kondensationskeimen sowie aufgenommene Gase prozessiert. Feste wie flüssige Partikel stellen darüber hinaus katalysierende Oberflächen bereit. Ein prominentes Beispiel für einen chemischen Vorgang, der an bzw. in Aerosolpartikeln stattfindet, ist die Entstehung des sogenannten "Ozonlochs". Mitte der 1980er Jahre wurde bekannt, daß die stratosphärische Ozonschicht in Höhen von etwa 13 bis 22 km über den Polarregionen regelmäßig kurz nach Ende der Polarnacht teilweise oder sogar fast vollständig verschwindet ([Farman et al., 1985]).

Der Ozonabbau erfolgt in so kurzer Zeit, daß reine Gasphasenchemie bald als Ursache ausgeschlossen wurde. Inzwischen gilt als gesichert, daß die Umsetzung von Chlor auf bzw. in stratosphärischen Wolkenpartikeln (s. u.) während der Polarnacht entscheidend zum plötzlichen Ozonabbau beiträgt. Das dabei "aktivierte" Chlor zersetzt Ozon in einem katalytischen Zyklus photochemischer Reaktionen, sobald nach Ende der Polarnacht das dazu nötige Sonnenlicht wieder zur Verfügung steht ². Dieses Zusammenwirken von Gasen, Aerosolen und Strahlung konnte 1991 anhand eines besonders starken Ozonabbaus in der unteren Stratosphäre nach einem Vulkanausbruch nachgewiesen werden ([Deshler et al., 1992], [Hofmann et al., 1992]).

Die Entdeckung des Ozonlochs erregte vor allem aus zwei Gründen weltweit Aufsehen. Zum einen stellt die Ozonschicht einen lebenswichtigen Schutzschild gegen harte UV-Strahlung von der Sonne dar. Abnehmende Ozonkonzentrationen geben daher Anlaß zur Sorge. Zum anderen wurde bald klar, daß das Chlor im Abbauzyklus aus

¹Die Abbildung 1.1 basiert auf einer Folie, die Jost Heintzenberg auf der Frühjahrstagung 2002 der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Leipzig zeigte.

²Im Laufe einiger Wochen steigt die Ozonkonzentration in der Stratosphäre wieder etwa auf den Stand von vor der Polarnacht an. Im Jahresmittel nimmt die Ozongesamtmenge über den Polen seit etwa 1970 stetig ab ([Roedel, 1994]).

chemischen Verbindungen (FCKW) stammt, die durch menschliches Handeln in die Atmosphäre gelangten. Diese Zusammenhänge führten neben anderen Erkenntnissen zu einer allgemeinen Sensibilisierung gegenüber möglichen anthropogenen Einflüssen auf atmosphärische Prozesse und damit letztlich auf das globale Klima.

In der Folge entwickelten sich Physik und Chemie der Atmosphäre (und des Ozeans) zu Feldern überaus aktiver Forschung. Da Veränderungen des globalen Klimas weltweite Konsequenzen haben, wurde die Notwendigkeit eines koordinierten politischen Handelns auf der Basis gesicherter wissenschaftlicher Erkenntnisse erkannt. Die Vereinten Nationen und die "World Meteorological Organization" (WMO) gründeten deshalb 1988 das "Intergovernmental Panel on Climate Change" (IPCC). Aufgabe des IPCC ist die Bewertung der Gefährdung des Weltklimas durch menschliches Handeln nach aktuellem Wissensstand als Grundlage für politische Entscheidungen³. Ein wesentlicher Teil der interdisziplinären Arbeit von einigen tausend Wissenschaftlern aus rund hundert Mitgliedsstaaten des IPCC besteht in der Beurteilung von Simulationsergebnissen großer Klimamodelle (s. u.).

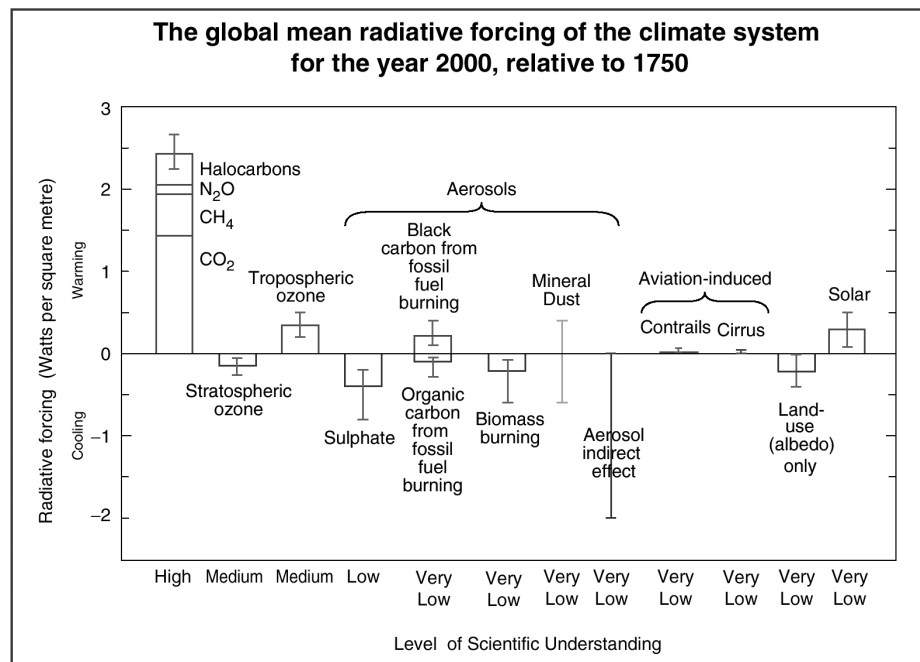


Abbildung 1.2: Einflüsse auf den globalen Strahlungshaushalt: Größe, Unsicherheit, Kenntnisstand. Erläuterungen im Text. Abb. aus [IPCC, 2001].

Das Klimasystem aus Atmosphäre, Landmassen und dem Ozean ist ein vielfach gekoppeltes und hochgradig chaotisches System. Um mögliche ungünstige Entwicklungen des Weltklimas frühzeitig erkennen zu können, werden komplexe Computermodelle benötigt, die das Gesamtsystem möglichst vollständig wiedergeben. Die Modelle beschreiben unter anderem den Einfluß von Gasen und Partikeln sowie von Effekten wie der Sonnenaktivität auf die Strahlungsbilanz (s. o., engl. "radiative forcing").

Die erfolgreiche Formulierung von Atmosphärenmodellen setzt detaillierte Kenntnisse über alle relevanten Konzentrationen, Umwandlungsmechanismen und Wirkungs-

³Das Klimaschutzabkommen von Kyoto wurde wesentlich durch Berichte des IPCC vorbereitet.

weisen von Gasen und Partikeln voraus. Die Abbildung 1.2, die dem IPCC-Bericht von 2001 entnommen wurde, faßt den aktuellen Wissensstand zu Einflüssen auf die Strahlungsbilanz zusammen ([IPCC, 2001]). Dargestellt ist die aufgrund der aufgezählten Gase, Partikel oder Vorgänge zusätzlich auf die Erdoberfläche einfallende ("Warming") bzw. fehlende ("Cooling") Strahlungsmenge. Die Fehlerbalken geben die Unsicherheiten wieder. Am unteren Bildrand ist angegeben, wie das wissenschaftliche Verständnis jeweils eingeschätzt wird.

Ganz links im Bild sind die sogenannten "Treibhausgase" aufgeführt. Ihr Einfluß auf die Strahlungsbilanz ist groß, die Unsicherheit dieser Aussage ist relativ gering, und der Kenntnisstand zum Klimaantrieb durch diese Gase wird als hoch angesehen. In der Bildmitte sind fünf Effekte aufgezählt, an denen Aerosole beteiligt sind. Bei geringem bis sehr geringem Verständnis der Mechanismen sind die prognostizierten Strahlungseffekte ähnlich groß wie deren Unsicherheiten. Bei den Mineralstäuben ("Mineral Dust") ist noch nicht einmal sicher, ob sie wärmend oder kühlend wirken.

Über den indirekten Effekt von Aerosolen auf die Strahlungsbilanz durch Beeinflussung der Häufigkeit und der optischen Eigenschaften von Wolken ("Aerosol indirect effect", s. o.) liegen bisher so wenig gesicherte Erkenntnisse vor, daß im IPCC-Bericht kein wahrscheinlicher Wert, sondern nur die mögliche Bandbreite angegeben wurde. Wie in Abbildung 1.2 abzulesen ist, ist dieser Effekt möglicherweise zahlenmäßig ähnlich groß wie der der Treibhausgase. Der Komplex der Wolken verursacht nach wie vor mit die größten Unsicherheiten bei Klimaprognosen durch Computermodelle. Erkenntnisse über die physikalischen und chemischen Eigenschaften atmosphärischer Aerosolpartikel sind daher von immenser Bedeutung.

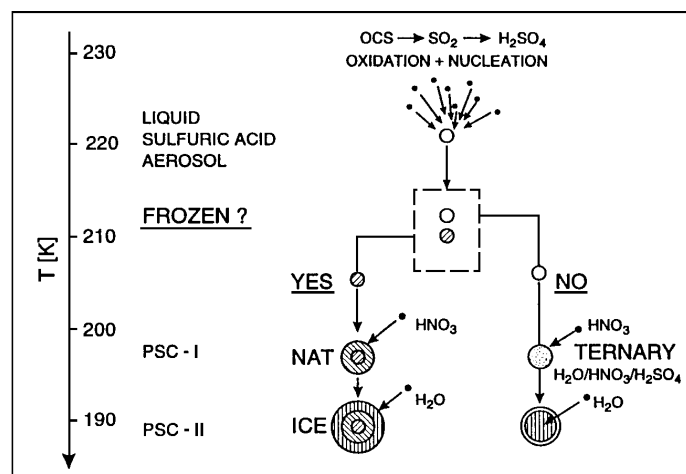


Abbildung 1.3: Mögliche Entwicklungswege stratosphärischer Schwefelsäureaerosole: Phasentübergänge sind entscheidend. (NAT: Salpetersäuretrihydrat). Abb. aus [Peter, 1997].

Die vorliegende Arbeit versucht einen Beitrag zur Beschreibung physikochemischer Eigenschaften atmosphärischer Aerosole zu leisten. Dazu wurden einzelne Flüssigkeitströpfchen in Laborexperimenten als Modellsysteme für atmosphärische Aerosolpartikel untersucht. Wegen ihrer großen Bedeutung für die Stratosphäre wurden wässrige Schwefelsäurelösungen als Untersuchungsgegenstand ausgewählt. Schwefelsäure ist

neben Salpetersäure und Wasser ein Bestandteil Polarer Stratosphärenwolken (engl. "Polar Stratospheric Clouds", PSCs).

Die genauen Entstehungswege der PSC-Partikel sind noch nicht aufgeklärt ([Koop et al., 1997a]). Einige der offenen Fragen ergeben sich aus der starken Unterkühlbarkeit der flüssigen Schwefelsäurelösungen gegenüber ihrem thermodynamischen Schmelzpunkt. Je nachdem, ob die Tröpfchen bei Abkühlung kristallisieren oder nicht, entwickeln sie sich im weiteren Verlauf unterschiedlich (Abb. 1.3, [Peter, 1997]). Auch die Raten chemischer Reaktionen hängen vom Aggregatzustand der beteiligten Aerosolpartikel ab ([Ravishankara und Hanson, 1996], [Borrmann et al., 1997]). Darüber hinaus wirken sich Phasenübergänge stark auf das Lichtstreuverhalten der Partikel aus. Die Untersuchung der Bedingungen, unter denen H_2SO_4 -Tröpfchen Phasenübergänge durchlaufen, ist daher ein sehr aktives Forschungsfeld (siehe dazu den Abschnitt 6.6.2 dieser Arbeit).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Apparatur aufgebaut, die es ermöglichte, einzelne, frei in einer elektrodynamischen Falle schwebende Partikel unter variablen Bedingungen bezüglich der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre spektroskopisch zu beobachten. Die Apparatur wurde zur erfolgreichen Durchführung von Experimenten zu Phasenübergängen in einzelnen Schwefelsäuretröpfchen während Temperaturzyklen genutzt. Es gelang dabei trotz des geringen Probenvolumens, Raman-Spektren hoher Qualität über lange Zeiträume nahezu lückenlos aufzunehmen.

Die vorliegende Arbeit beschreibt diese Experimente, die Apparatur sowie physikalische Hintergründe und technische Rahmenbedingungen. Darüber hinaus wurden erste Vorversuche zur spektroskopischen Analyse der Aufnahme und der Umsetzung von Schwefeldioxidgas durch Lösungströpfchen durchgeführt⁴. Auf die Darstellung dieser Experimente wird hier verzichtet.

Im folgenden wird die Struktur der vorliegenden Arbeit erläutert. Für den "eiligen Leser" findet sich am Ende dieser Einleitung ein "Roter Faden" durch die Arbeit.

Zur Charakterisierung der untersuchten flüssigen und festen Partikel werden die Methoden der elastischen und inelastischen Lichtstreuung angewendet. Für die elastische Lichtstreuung an sphärischen Partikeln gelten die Gleichungen der Mie-Theorie. Die inelastische Lichtstreuung wird durch die Theorie des Raman-Effektes beschrieben. Aufgrund der Oberflächenspannung haben die Tröpfchen mit Durchmessern von einigen $10 \mu\text{m}$ praktisch Kugelgestalt. Diese Geometrie beeinflusst die Lichtstreuung in vielfältiger Weise. Die Tröpfchen wirken für das Licht wie sphärische Kavitäten, die bei bestimmten Größenverhältnissen zu Resonanzen angeregt werden können. Dies gilt gleichermaßen für das elastisch wie für das inelastisch gestreute Licht. Da weiterhin die partikelinterne Feldstärkeverteilung der Lichtwelle als Quellstärke für die Raman-Streuung anzusehen ist, stehen die beiden Streueffekte miteinander in Wechselwirkung.

Die beiden folgenden Kapitel beschreiben die Theorien und einige Eigenschaften der Streuprozesse. Im 2. Kapitel werden Grundzüge der Mie-Theorie dargestellt sowie insbesondere das Auftreten von Resonanzen der sphärischen Kavität (MDRs) erläutert. Darüber hinaus werden verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung des Durchmessers der streuenden Kugel aus dem elastisch gestreuten Licht diskutiert. Der große Umfang

⁴Die Aufnahme von SO_2 durch wässrige Partikel und die weitere Oxidation zu Schwefelsäure sind Teilprozesse bei der Entstehung des "Sauren Regens".

dieses Kapitels erklärt sich aus dem Versuch, die angesammelte Erfahrung mit der Mie-Theorie und den zu ihrer Anwendung entwickelten Programmen⁵ für die Arbeitsgruppe zu erhalten.

Das 3. Kapitel widmet sich einleitend der klassischen Theorie des Raman-Effektes, bevor im 4. Kapitel die Wechselwirkungen beider Streuprozesse näher beschrieben werden. Ein Schwerpunkt liegt dabei wieder auf der Beschreibung der Resonanzen des Streulichtes. Der zweite Schwerpunkt ist die möglichst vollständige Simulation wesentlicher Strukturelemente experimentell aufgenommenen Raman-Spektren eines Tröpfchens. Aus den vorgestellten Konzepten wird dazu ein eigenes, einfaches Modell entwickelt. Dabei werden vielfach Erkenntnisse der vorangegangenen Kapitel angewendet. Ein kurzer Überblick über das Forschungsfeld der Raman-Streuung an einzelnen sphärischen Partikeln steht am Ende des 4. Kapitels.

Das 5. Kapitel beschreibt die aufgebaute Apparatur. Die Untersuchung von Phasenübergängen in Modellaerosolen im Labor erfordert eine berührungsfreie Stabilisierung der Partikel. Ein Kontakt mit Unterlagen und Behälterwänden würde das Gefrierverhalten verfälschen. In unserer Arbeitsgruppe kommt zur Lösung dieses Problems die elektrodynamische Levitation erfolgreich zum Einsatz. Die vorliegende Arbeit profitierte von der Erfahrung mit dieser Technik, die im Verlauf mehrerer Jahre in der Arbeitsgruppe angesammelt worden ist. Eine elektrodynamische Ringfalle in einer kühlbaren Kammer ist zentraler Bestandteil der aufgebauten Apparatur. Die Funktionsweise der Falle und das Design der Fallenkammer sind daher die ersten Themen des 5. Kapitels. Die Beschreibungen der Kühltechnik, der Produktion und Injektion einzelner Lösungströpfchen schließen sich an. Nach der Darstellung der zur Anwendung der Streulichttechniken nötigen optischen Komponenten sowie des Raman-Spektrometers schließt eine kurze Beschreibung der Computersteuerung und des Meßprogramms dieses technische Kapitel ab.

Für die Durchführung und Interpretation der Experimente waren Kenntnisse der physikochemischen Eigenschaften wässriger Schwefelsäurelösungen unerlässlich. Das 6. Kapitel versammelt Informationen zum Phasendiagramm der H_2SO_4 -Lösungen, den kristallinen Hydraten der Schwefelsäure und der Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration von der Luftfeuchtigkeit. Weitere Abschnitte widmen sich der Unterkühlbarkeit, den Phasenübergängen (mit einem ausführlichen Überblick über den aktuellen Forschungsstand dazu) sowie der Glasbildung. Daten zu den hier wichtigen Lösungseigenschaften wie Brechungsindex, Dichte, Viskosität und Dissoziationsgleichgewicht vervollständigen dieses Kapitel.

In den Experimenten dieser Arbeit wurden Vorgänge auf molekularer Ebene in den untersuchten Tröpfchen mit Hilfe der Raman-Spektroskopie verfolgt. Das Raman-Spektrum der Sulfatgruppe und der Informationsgehalt der Spektren unter verschiedenen Bedingungen sind Gegenstand des 7. Kapitels.

Bevor die Experimente selbst beschrieben werden, stellt das 8. Kapitel einige experimentelle Rahmenbedingungen dar. Diese beziehen sich auf das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den levitierten Tröpfchen und ihrer Umgebung sowie die technischen Anforderungen der Raman-Spektroskopie an einzelnen Partikeln im Mikrometerraum.

⁵Diese Programme gingen bereits in mehrere Diplom- und Doktorarbeiten aus unserer Arbeitsgruppe ein.

Die bei den vielen durchgeführten Experimenten angefallenen Daten sind so umfangreich, daß die Darstellung der Beobachtungen im 9. Kapitel auf zwei ausgewählte Experimente A1 und A2 beschränkt werden mußte. Die Durchführung des Experiments A1 und die dabei gemachten Beobachtungen werden ausführlich beschrieben. Dabei werden auch die Auswertungsverfahren eingeführt. Teilaspekte des Vergleichsexperiments A2 werden ergänzend gezeigt. Die Interpretation der experimentellen Befunde und die Beurteilung der Meßergebnisse erfolgen im 10. Kapitel.

Eine Zusammenfassung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse und ein Ausblick auf mögliche zukünftige Experimente und Aufgaben werden im 11. Kapitel gegeben. Darauf folgen das Verzeichnis der zitierten Literatur, eine Kurzfassung dieser Arbeit, die Liste der eigenen Publikationen sowie ein tabellarischer Lebenslauf des Autors. Die Arbeit schließt mit der Danksagung.

Die vorliegende Arbeit wurde bewußt sehr ausführlich gestaltet, um alle für die Experimente wesentlichen Informationen sowie die eigenen Simulationsergebnisse zu Mie- und Raman-Streuung gesammelt darstellen und dokumentieren zu können. Der Umfang der Arbeit macht für den "eiligen Leser" eine gewisse Auswahl sinnvoll. Es folgt eine Liste der Abschnitte und Kapitel, die zum Verständnis der Experimente und Ergebnisse in den Kapiteln 9 und 10 zu lesen besonders empfohlen wird. Darüber hinaus hilft eine Vielzahl von Querverweisen im Text, teilweise direkt mit Angabe der Seitenzahlen, beim Auffinden der jeweils relevanten zusätzlichen Informationen. Das stark untergliederte Inhaltsverzeichnis erleichtert zudem die Orientierung innerhalb der Arbeit.

Im Kapitel 2 über die Mie-Streuung finden sich die für die Experimente besonders relevanten Zusammenhänge in den Abschnitten 2.2, 2.5 und 2.6. Die wesentlichen Punkte aus dem 4. Kapitel zur Kopplung von elastischer und inelastischer Lichtstreuung fließen in den Abschnitten 4.1 und 4.4 zusammen. Für das Verständnis der Experimente und die Interpretation des Experiments A1 ist die Lektüre der Abschnitte 6.1, 6.3 und 6.6 aus dem Kapitel über die Eigenschaften der wässrigen Schwefelsäurelösungen unerlässlich. Einleitende Abschnitte des 7. Kapitels zur Struktur des Raman-Spektrums der Sulfatgruppe erleichtern das "Lesen" der später gezeigten Spektren. Nach der Lektüre der genannten Abschnitte sollten die Kapitel 9 und 10 weitgehend verständlich sein.

Ich wünsche viel Spaß beim Lesen!

Diese Arbeit wurde durch das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie im Rahmen des Förderschwerpunktes Aerosolforschung gefördert (Projektkennzeichen 07AF220/3).

