

## 11. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurden der Aufbau und die erfolgreiche experimentelle Nutzung einer Apparatur dokumentiert, die detaillierte Beobachtungen physikochemischer Prozesse an einzelnen, frei schwebenden flüssigen und festen Partikeln im Mikrometermaßstab ermöglicht. Alle zur Durchführung und zum Verständnis der Experimente nötigen theoretischen Grundlagen und Zusammenhänge sowie eigene Vorarbeiten und solche anderer Gruppen wurden umfassend dargestellt. Dabei wurde auch die umfangreiche eigene Arbeit auf dem Gebiet der angewandten Mie-Theorie dokumentiert. Die ausführliche Beschreibung von Daten zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften der untersuchten Schwefelsäurelösungen, die als Modellsystem für ein atmosphärisches Aerosol zur Untersuchung gewählt wurden, vervollständigen den Informationsteil der Arbeit.

Zur berührungsfreien Levitation der Mikropartikel wurde eine elektrodynamische Falle eingesetzt. Die in der Arbeitsgruppe vorhandene langjährige Erfahrung mit der Methode der elektrodynamischen Levitation kam dieser Arbeit vielfach zugute. Gleiches gilt für die Nutzung der elastischen Lichtstreuung zur Charakterisierung von Größe und Morphologie der Partikel. Die Verbindung der beiden genannten Techniken mit der Raman-Spektroskopie durch die vorliegende Arbeit stellt innerhalb der Arbeitsgruppe eine wesentliche Neuerung dar.

Aus den zahlreichen Experimenten, die zu Phasenübergängen in einzeln levitierten Partikeln aus wässrigen Schwefelsäurelösungen durchgeführt wurden, wurden zwei für die Darstellung in der vorliegenden Arbeit ausgewählt. Alle während des Hauptexperiments A1 gemachten Beobachtungen wurden ausführlich dargestellt. Dabei wurden auch die zur Auswertung entwickelten Methoden erläutert. Ergebnisse des Vergleichsexperimentes A2 wurden ergänzend angeführt.

Die Kombination von Raman-Spektroskopie und elastischer Lichtstreuung lieferte interessante Einblicke in molekulare und morphologische Veränderungen der levitierten Schwefelsäurepartikel bei Phasenübergängen und internen Umwandlungen. So ließen sich anhand der Raman-Spektren die temperaturabhängige Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts im flüssigen Tröpfchen sowie das Auftreten verschiedener Spezies von Sulfationen im festen Partikel beobachten. Die elastische Lichtstreuung lieferte Informationen zu Größe, Gestalt und Oberflächenbeschaffenheit der Partikel. Aus den Resonanzen des elastisch gestreuten Lichtes konnte außerdem in Verbindung mit Meßwerten der Luftfeuchte in der Fallenkammer die Konzentration an Schwefelsäure im flüssigen Tröpfchen als Funktion der Zeit bzw. der Temperatur bestimmt werden.

Die Aufnahme von Raman-Spektren der levitierten Mikropartikel mit gleichbleibend hoher Qualität stellte angesichts des geringen Probenvolumens eine technische Herausforderung dar. Sie wurde durch eine hohe Stabilität der Apparatur in einem großen Temperaturbereich und über lange Zeiträume sowie durch eine optimale Justage des Anregungslasers bewältigt. Die Trennung der Beiträge verschiedener Sulfatspezies wurde durch eine hohe Auflösung der Raman-Spektren erreicht.

Die während der beschriebenen Experimente A1 und A2 gemachten Beobachtungen führten zu dem Ergebnis, daß die innere Zusammensetzung der festen Schwefelsäurepartikel nicht den Erwartungen auf der Basis des Phasendiagramms entsprach. Die beobachteten Umwandlungstemperaturen standen jedoch mit den thermodynamischen Erwartungen im Einklang. Diese Ergebnisse können bei der Prognose von Zusammensetzungen atmosphärischer Aerosolpartikel aus Schwefelsäurelösungen zu neuen Entwicklungspfaden führen. Sie haben mit einiger Wahrscheinlichkeit auch Auswirkungen auf die chemischen und optischen Eigenschaften der Partikel.

Die Interpretation der Meßergebnisse und experimentellen Beobachtung war unter Zuhilfenahme der in der vorliegenden Arbeit gebündelten Informationen weitgehend erfolgreich. Einige offengebliebene Fragen sowie die beim Aufbau der Apparatur und der Durchführung der Experimente gesammelten Erfahrungen geben Anlaß zu Vorschlägen für eine weitere Verbesserung der genutzten Techniken. Die Verbesserungsvorschläge gehen über das hier Dargestellte hinaus und betreffen im wesentlichen zwei Themenkreise: die Raman-Spektroskopie und die Atmosphäre in der Experimentierkammer.

Ein spektral breiteres Fenster der Raman-Detektion hätte die Identifikation der in den untersuchten Partikeln vorhandenen festen Phasen möglicherweise vereinfacht, wäre aber auf Kosten der Auflösung gegangen. Dieser Sachverhalt wurde bereits während der beschriebenen Experimente erkannt. Es wurden deshalb bereits Vorversuche zum parallelen Betrieb eines zweiten Spektrometers unternommen. Die Idee war dabei, das vorhandene Spektrometer in der dargestellten Weise für Spektren mit hoher Auflösung zu nutzen und gleichzeitig mit einem zweiten Spektrometer Übersichtsspektren aufzunehmen. Interessant wäre hierfür der Bereich von etwa 300 bis 3800  $\text{cm}^{-1}$ , der nützliche Raman-Linien der Sulfationen bzw. von Wasser und Eis enthält.

Besonders im Hinblick auf die physikalische Chemie der Troposphäre sind Experimente zur Aufnahme von reaktiven Gasen durch Tröpfchen aus Elektrolytlösungen von hohem Interesse. Erste Vorversuche in diese Richtung wurden während der Bearbeitungszeit dieser Dissertation bereits unternommen. Dabei wurde offenkundig, daß der genau quantifizierbaren Steuerung der vorgelegten Partialdrücke eine besondere Bedeutung zukommt. Dies gilt auch für den Wasserdampfgehalt im Kammervolumen. Der dazu in der vorliegenden Arbeit genutzte Halbleitersensor zur Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit arbeitete nur nahe der Raumtemperatur zufriedenstellend. Um den Mangel an einer zuverlässigen Meßmethode für die Luftfeuchte zu beheben, wurden einige Vorüberlegungen zur Konstruktion eines miniaturisierten Taupunkthygrometers angestellt.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die Verbindung der elektrodynamischen Levitation mit den Methoden der elastischen und inelastischen Lichtstreuung ein sehr wirkungsvolles Instrumentarium für Experimente an atmosphärischen Modellsystemen bietet. Unter Berücksichtigung der beschriebenen Verbesserungsvorschläge eröffnet diese Kombination der Methoden den experimentellen Zugang zur ganzen Bandbreite der physikalischen Chemie der Troposphäre. Ein Beispielsystem dafür ist die Oxidation von Schwefel aus  $\text{SO}_2$  nach der Aufnahme durch Elektrolyttröpfchen. Die Raten der Oxidationsschritte werden durch die Anwesenheit von OH-Radikalen und Katalysatoren wie Eisen- und Manganionen wesentlich erhöht. Die beschriebenen Techniken könnten hier wertvolle neue Einblicke liefern.