

Technische Universität München
Lehrstuhl für Analytische Chemie
Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie

Einsatz der Photo-Thermophorese zur Aerosolcharakterisierung

Dipl. Met. Carsten Kykal

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. M. Schuster
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. R. Nießner
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. K.-O. Hinrichsen

Die Dissertation wurde am 10.03.2010 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 20.05.2010 angenommen.

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Nießner, der mir die Möglichkeit gab, dieses sehr interessante Projekt am Institut für Wasserchemie durchzuführen. Ich habe es als sehr hilfreich und angenehm empfunden, zu jeder Zeit mit ihm über aerosolwissenschaftliche Aspekte und Fragestellungen diskutieren zu können.

Bei Herrn Dr. Christoph Haisch möchte ich mich für die tatkräftige Unterstützung bedanken, sowohl bei der praktischen Umsetzung als auch zu Fragen der Theorie der Photophorese und computergestützten Auswertung der Messungen. Viele gemeinsame abend- und wochenendliche Experimente und Diskussionen haben eine Vielfalt an Experimenten hervorgebracht und maßgeblich zu den Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen.

Ich danke meinen Kollegen aus der Lasergruppe für den fachlichen Austausch sowie der gegenseitigen Unterstützung bei den jeweiligen Projekten. Herrn Dr. Clemens Helbrecht danke ich besonders für die Zusammenarbeit in der Bildauswertung und Umsetzung in Matlab, sowie für die kritischen Fragen zu theoretischen und experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit.

Den Aerosolkollegen Dr. Markus Knauer und Herrn Matteo Carrara möchte ich für die entgegengebrachte Toleranz bezüglich der Lärmbelästigung im Aerosollabor danken sowie für die Bereitstellung der Aerosolmessgeräte, welche über lange Zeit für die Erstellung statistisch gesicherter Ergebnisse gebraucht wurden. Herrn Dr. Markus Knauer danke ich auch für den Erfahrungsaustausch mit den TSI Geräten sowie den gemeinsamen Hausarbeiten während der Summer School in Wien.

Bei den Kollegen aus den anderen Fachbereichen, Dr. Phillipp Stolper, Dr. Christian Cervino, Dr. Katrin Kloth und Dr. Caroline Peskoller möchte ich mich für die interessanten Gespräche aus der Analytischen Chemie sowie den gemeinschaftlichen Wander- und Stadttouren bedanken.

Herrn PD Dr. Thomas Baumann danke ich für die Unterstützung in Matlab und Programmierung der Kameras und linuxspezifischen Problemen, den interessanten Diskussionen im Bereich Mikrofluidik und bildgestützter Auswertung sowie der Benutzung des geologischen Gartens zur eigenständigen Weiterbildung in Umweltmesstechnik.

Ich danke Christine Sternkopf für die REM- und EDX- Aufnahmen sowie den Erklärungen zu den grundlegenden Aufgaben in der Analytischen Chemie. Herrn Joachim Langer danke ich für die Unterstützung bei den Gutachten und Frau Birgit Apel danke ich für die Unterstützung bei der Wahl der Salzaerosole und der Bereitstellung des ultrareinen Wassers und den Labormaterialien für die Experimente.

Ein besonderes Dankeschön gilt Herrn Sebastian Wiesemann, Leiter der Werkstatt, der alle Versuchszellen und weitere Ersatz- und Neuteile für viele Aerosolmessgeräte hergestellt hat. Darüber hinaus hat er das Design der jeweiligen Versuchszellen mitbestimmt. Vielen Dank für die ingenieurtechnischen Diskussionen an dieser Stelle.

Bei Herrn Prof. Nießner möchte ich mich darüber hinaus noch sehr für das entgegengebrachte Vertrauen für die Benutzung der gesamten im Hause zur Verfügung stehenden Aerosolmesstechnik bedanken. Die Möglichkeit der eigenständigen Reparaturen und Modifikationen der Geräte hat maßgeblich zu meiner heutigen Erfahrung in Aerosolmesstechnik beigetragen und meinen Berufswunsch geprägt. Für die Möglichkeit der wissenschaftlichen Mitarbeit an Gutachten, der Lehre in Aerosolmesstechnik für Chemie-Ingenieurstudenden und die Teilnahme der damals ersten Summer School in „Basic Aerosol Science Applied to Atmospheric Aerosols“, geleitet von Herr Prof. Horvath, Universität Wien, möchte ich mich ebenfalls ausdrücklich bedanken.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Haisch, C., Kykal, C., Nießner, R., *Photophoretic Velocimetry for the Characterization of Aerosols*, Analytical Chemistry, 2008, 80 (5), 1546-1551

„Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die
Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder
wegzuwerfen.“

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	3
Inhaltsverzeichnis	9
1 Einleitung und Problemstellung.....	11
1.1 Aerosole	11
1.2 Klimarelevante Aerosoleigenschaften	11
1.2.1 Direkter Einfluss auf den Strahlungshaushalt.....	11
1.2.2 Indirekter Einfluss auf den Strahlungshaushalt	12
1.2.3 Physiologische Wirkung von Aerosolen.....	14
1.3 Zielsetzung.....	14
1.3 Kräfteinflüsse auf Aerosole	16
1.3.1 Gravitation	16
1.3.2 Elektrostatische Kräfte.....	16
1.3.3 Strömungsbedingte Kräfte	17
1.3.4 Thermische Kräfte	18
1.4 Photophorese.....	19
2 Theorie zur Photophorese	22
2.1 Direkte Photophorese.....	22
2.2 Photo-Thermophorese.....	25
2.3 Unterscheidung der thermo-photophoretischen Kräfte erster und zweiter Art	28
2.4 Nichtsphärische Partikel	31
3 Digitale Bildverarbeitung	35
3.1 Particle Imaging Velocimetry (PIV).....	35
3.2 PIV: Normierte Kreuzkorrelation	38
3.3 Autokorrelation	41
3.4 Vorraussetzungen und Grenzen des PIV-Verfahrens	41
3.5 Particle Tracking	43
3.6 Alternative Schritte 1 bis 4 der Routine nach Crocker	47
4 Aerosolgeneratoren und Messgeräte.....	50
4.1.1 Dispersionsaerosole	50
4.1.2 Sublimationsaerosole	51
4.1.3 Graphitfunkenrußaerosole	52
4.1.4 Sinclair - La Mer: Beschichten von Aerosolen.....	54
4.1.5 VOAG: Vibrating Orifice Aerosol Generator	55
4.2 Aerosol- Mess- und Trennverfahren.....	58
4.2.1 Kondensationskernzähler (CNC / CPC)	58
4.2.2 Elektrostatischer Klassierer	60
4.2.3 Aerodynamical Particle Sizer (APS)	63
4.2.4 Elektrostatischer Präzipitator	63
5 Experimenteller Teil	65
5.1 Levitationsversuche	65
5.2 Aufbau zur modulierten Anregung.....	66
5.3 Aufbau zur Charakterisierung von Aerosolen	67
5.4 Aufbau des optischen Systems	71

5.5	Kameraeinstellungen	72
5.6	Versuchsapparaturen.....	73
5.6.1	Untersuchungen an Dispersionsaerosolen	73
5.6.2	Beschichten von PSL Aerosolen.....	74
5.6.3	Unbeschichtete und beschichtete Salz- und Russ-Aerosole	75
6	Ergebnisse und Diskussion	79
6.1	Levitation von Salz	79
6.1.1	Modulation der Photo-Thermophoretischen Kräfte.....	79
6.2	Ergebnisse mit PSL-Partikeln.....	81
6.2.1	In - Flow - Ergebnisse mit PSL-Partikeln.....	81
6.3	Wahl der Auswerteroutine	83
6.3.1	Cross - Flow Setup: Ergebnisse mit PSL-Partikeln	84
6.3.2	Einfluss der Photo-Thermophorese auf die Mitführungsgeschwindigkeit	86
6.3.3	Ergebnisse mit PSL-Partikeln unterschiedlicher Größe und Farbe	87
6.3.4	Beschichten von PSL-Partikeln	94
6.3.5	Verändern der PSL-Oberfläche	96
6.4	Ergebnisse mit Salz-Aerosolen.....	97
6.4	Ergebnisse mit Rußaerosolen.....	100
6.4.1	Verhalten von Rußaerosolen im Laserstrahl.....	101
6.4.2	Photophoretische Geschwindigkeiten von Rußaerosolen.....	102
6.4.3	Beschichten von Rußaerosolen.....	103
6.5	Trennung von Aerosolen	106
6.5.1	Virtueller Impaktor für in Gegenstromanordnung.....	106
6.5.2	Trennen von PSL-Partikeln	107
6.5.3	Salzmischungen und mögliche Trennung.....	109
7	Zusammenfassung und Ausblick	112
7.1	Trennung unter hohen Geschwindigkeiten.....	113
7.2	Weiterführende Charakterisierung.....	113
7.3	Markieren von Aerosolen	114
7.4	Optischer Virtueller Impaktor als mögliches Trenn-system.....	115
8	Anhang.....	117
8.1	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	117
8.2	Verzeichnis der verwendeten Geräte	118
8.4	Verzeichnis der verwendeten Chemikalien	119
8.5	Herstellerangaben zum Palas GFG 1000	120
9	Literatur	121

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Aerosole

Als Aerosole bezeichnet man alle festen und flüssigen Bestandteile in Gasen. Diese Aerosole, im Folgenden Partikel genannt, besitzen eine Größe zwischen $0.001\ \mu\text{m}$ und $100\ \mu\text{m}$. Aerosolpartikel können natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs sein. Die wichtigsten natürlichen Aerosolquellen sind die Ozeane (Seesalzpartikel aus der Gischt), gefolgt von Wüsten (Mineralstaub), Vulkanen (Mineralstaub) und Waldbränden. Durch den Menschen verursachte Desertifikation und großflächige Rodungen haben zu einer Zunahme der natürlichen Aerosolquellen geführt. Die größte anthropogene Aerosolquelle stellen ganz allgemein Verbrennungsprozesse dar. In der Atmosphäre ist die Verteilung von Aerosolen sowohl zeitlich als auch räumlich stark variabel und reicht dabei von weniger als $100\ \text{Partikeln cm}^{-3}$ bis über $10^5\ \text{cm}^{-3}$ in Staubwolken [Frey, 2002].

1.2 Klimarelevante Aerosoleigenschaften

1.2.1 Direkter Einfluss auf den Strahlungshaushalt

Aerosolpartikel reflektieren und absorbieren die von der Sonne ankommende Strahlung. Somit haben sie einen direkten Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Erde. Dabei gibt es neben natürlichen Aerosolquellen auch eine Vielzahl von anthropogenen Verbrennungsprozessen, die zunächst einen direkten Einfluss durch Absorption und Streuung solarer Strahlung auf die Erde haben [Jacobson, 2001]. Allgemein ist wohl ein abkühlender Effekt dominierend, indem Aerosolpartikel durch Reflektion und Absorption des Sonnenlichts zu einer verminderten Strahlungsbilanz führen. In höheren Aerosolschichten (z.B. Saharastaub, etwa ein

1 km bis 8 km Höhe) steigt aufgrund der Absorption der Strahlung die Atmosphärentemperatur. Dieser Effekt ist allerdings zeitlich und räumlich begrenzt, da Aerosolpartikel in der Troposphäre eine vergleichsweise kurze Verweildauer haben. Eine erhöhte, vor allem anthropogene Aerosolkonzentration über Industriegebieten wirkt so lokal der allgemeinen Klimaerwärmung entgegen [IPCC, 2001]. Aerosole in der Stratosphäre, wie sie z.B. durch den Ausbruch des Mt. Pinatubo 1991 entstanden ist, haben eine wesentlich längere Verweildauer und somit auch eine größere räumliche Ausdehnung der Aerosolschicht. Dieses hat globale Auswirkungen über einen Zeitraum von mehreren Monaten bis Jahren [Parker, 1996]. Absorptions- und Reflektionsgrad der Aerosolschicht hängen stark von der Zusammensetzung und Größe der einzelnen Aerosolpartikel ab [Kaufman et al., 2002]. Der direkte Effekt von Aerosolpartikeln auf den Strahlungshaushalt ist ohne genaue Kenntnis der beschriebenen Faktoren mit einer großen Unsicherheit behaftet (siehe Abb. 1.2.2.1).

1.2.2 Indirekter Einfluss auf den Strahlungshaushalt

In der Troposphäre wirken Aerosole auch als Kondensationskerne, welche die Strahlungsbilanz ändern. Dies wird als indirekter Einfluss auf den Strahlungshaushalt bezeichnet. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Aerosole bilden sich an den Kondensationskernen Wassertröpfchen oder auch Eiskristalle [Charlson, 1992, und Kiehl, 1999]. Die Wolkentröpfchengrößenverteilung ist entscheidend für das Strahlungsverhalten und die Lebensdauer respektive Wirkungszeit einer Wolke. Im Falle von hohen Aerosolkonzentrationen verringert sich die durchschnittliche Größe der Partikel um 10 bis 25 %, die Reflektivität erhöht sich zugleich um bis zu 30 % [Nakajima, 2001]. Die Wirkung der in Abb. 1.2.2.1 gezeigten Spurengase in der Atmosphäre bezüglich des Einflusses auf den Strahlungshaushalt ist eindeutiger zu bestimmen, ihre räumliche und zeitliche Verteilung bezüglich ihrer Anzahl bzw. ihrer Gesamtmasse sind daher besser verstanden. Da bei Gasen der Anteil der Streuung sehr gering ist, reicht es als optisch relevante Größe die Absorption zu kennen. Aerosolpartikel hingegen weisen dagegen

eine hohe Variabilität bezüglich der Anzahldichte, ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Größenverteilung und den damit verbundenen optischen Eigenschaften auf. Zu bestimmende Größe sind sowohl Streu- als auch Absorptionskoeffizient, aus denen Klimaforscher letztendlich die optische Dicke und somit die Albedo bestimmen können. Der Einfluss auf das Klima durch Aerosole ist also aufgrund der hohen Variabilität als auch Komplexität bezüglich der Zusammensetzung erheblich schwieriger zu bestimmen.

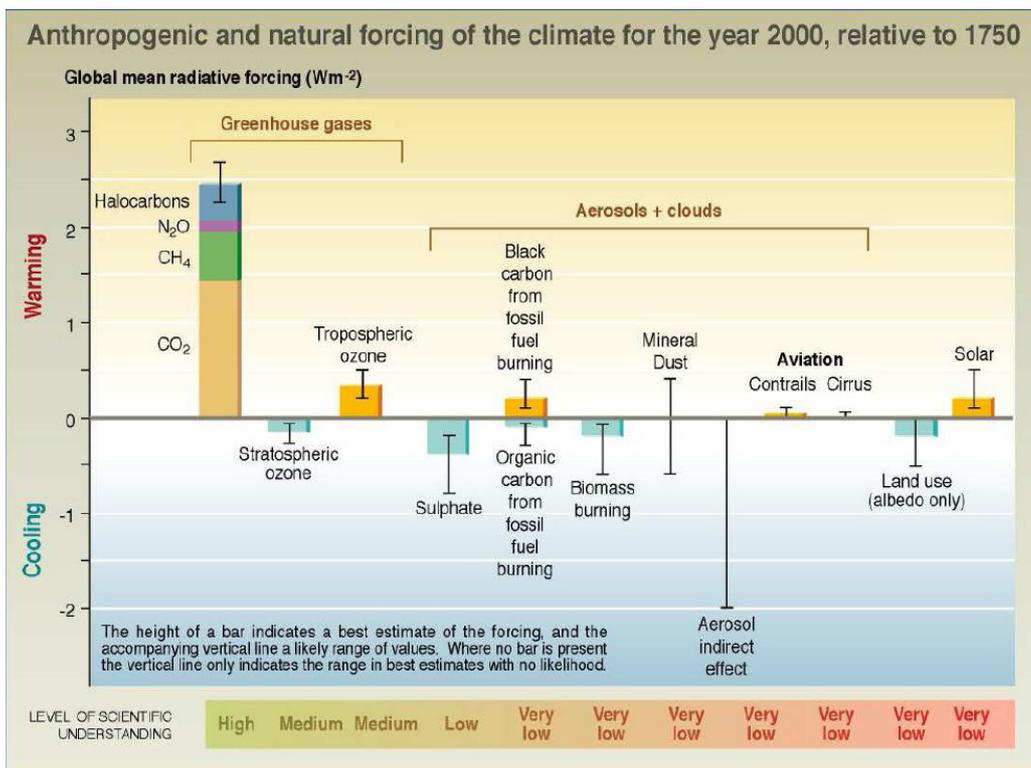


Abb. 1.2.2-1: Einfluss des anthropogenen und natürlichen Einflusses auf den Strahlungshaushalt für das Jahr 2000 im Vergleich zum Jahre 1750; Quelle: IPCC – Climate Change 2001 – Synthesis Report

Eine Zunahme der Konzentration beispielsweise an CO₂ oder auch Rußaerosole (schwarze Absorber) fördern den so genannten Treibhauseffekt (Seinfeld, 1986). Nicht unerwähnt bleiben sollte aber, dass den größten Anteil aller in der Atmosphäre vorhandenen Treibhausgasen der Wasserdampf ausmacht.

1.2.3 Physiologische Wirkung von Aerosolen

Aerosole mit einem Durchmesser von weniger als $1\ \mu\text{m}$ können gesundheitsschädlich sein. Unter $100\ \text{nm}$ sind Aerosole lungengängig, einige Substanzen werden als kanzerogen eingestuft. Noch kleinere Aerosole überwinden sogar die Luft/Blut-Schranke und können somit in die Blutbahn gelangen (Gradon, 1995). Darüber hinaus können diese auch als Feinstaubpartikel bezeichneten Aerosole Allergien auslösen oder kanzerogene Substanzen enthalten, wie z.B. Benzole in Abgasen von Verbrennungsmotoren (Munack, 2006). Die Feinstaubrichtlinie 1999/30/EG der europäischen Union wurde im Jahr 1999 erlassen. In dieser wurden die Immissionsgrenzwerte für PM_{10} -Feinstaub festgelegt. Im Januar 2005 sind diese Grenzwerte in Kraft getreten. Genauere Informationen über die Größenverteilung von Aerosolen sind daher notwendig, um das Risiko für die Bevölkerung besser abschätzen zu können [LFU, 2001].

1.3 Zielsetzung

Aufgrund ihrer großen Wichtigkeit in Forschung und Industrie, z.B. Umweltchemie, Biologie, Hydrogeologie, ist eine exakte Aussage über Partikelgröße, Anzahldichte, Zusammensetzung und physikalische Parameter von besonderem Interesse. Ziel der Arbeit ist die Charakterisierung und Trennung von in Gas suspendierten Partikeln mit Hilfe photo-thermophoretischer Kräfte. Derzeit existieren nur wenige Erkenntnisse über eine Charakterisierung von Partikeln durch lichtinduzierte Kräfte aus der Sichtweise der Analytischen Chemie. Geklärt werden soll die Fragestellung, inwieweit optisch induzierte Kräfte zur Analytik von Partikeln herangezogen werden können und welche für die physikalisch-chemische Charakterisierung wichtigen Parameter daraus abgeleitet werden können. Über die Charakterisierung hinausgehend ist insbesondere eine kontinuierliche Separation von Partikeln durch Bewegung in einem Feld elektromagnetischer Strahlung in Form von Licht überaus

wünschenswert, da damit erstmals die Trennung monodisperser Aerosole ohne Markierung der Partikel (engl. label free) und für Aerosole erstmalig gemäß der optischen Eigenschaften wie Brechungsindex oder Absorption möglich wäre. Im Rahmen des Projektes sollten Versuchsaufbauten konzipiert und realisiert werden, mit denen die durch Licht hervorgerufenen Bewegungen von Partikeln quantitativ erfassbar gemacht werden können. Auch soll die Anwendbarkeit für biologische Zellen und Bakterien geklärt werden. Für die Charakterisierung von Aerosolen werden verschiedene Salze wie NaCl, CuSO₄, Ni(NO₃), KMnO₄, Cu(NO₃), FeSO₄ sowie Graphitfunkenrußaerosole im Größenbereich von 100 nm bis 400 nm erzeugt und untersucht. Salzaerosole wurden durch verschiedene Methoden erzeugt. Polystyrolaerosole in den Größen von 0.5 µm bis 4 µm wurden zuvor verwendet, um die theoretisch berechneten möglichen Geschwindigkeiten und maximale laterale Verschiebung durch Photo-Thermophorese zu verifizieren. Zusätzlich wurde die mögliche Änderung des Verhaltens durch Beschichten mit Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat (DEHS), Glycerin und anderen Stoffen, welche die optischen Eigenschaften der Primärpartikel verändern, untersucht. Aus den Erkenntnissen der Charakterisierung sollte ein kontinuierliches Trennverfahren entwickelt werden, das Partikel unterschiedlicher optischer Eigenschaften durch lichtinduzierte Kräfte voneinander trennt. Darüber hinaus ist auch die Realisierung zur Charakterisierung von wenig bekannten Aerosolen oder zur Detektion bestimmter Aerosolarten denkbar. Klassische und moderne Trennverfahren separieren gemäß strömungsmechanischen, diffusiven, dielektrischen, magnetischen, hydrodynamischen oder thermischen Eigenschaften des Partikel/Fluid -Systems, eine Trennung von Partikeln von gleicher Größe, aber mit unterschiedlichen optischen bzw. optothermischen Eigenschaften wurde bisher noch nicht realisiert.

1.3 Kräfteinflüsse auf Aerosole

1.3.1 Gravitation

Die Gravitation ist die resultierende Kraft aufgrund der Anziehung zweier Massen. Sie kommt dabei erst zum Tragen, wenn zumindest eine der Massen sehr groß ist. Ein Aerosol erfährt im Gravitationsfeld der Erde die Kraft

$$F_G = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \rho_p g, \quad (1.3.1-1)$$

mit dem Partikelradius r , der Partikeldichte ρ_p und dem Ortsfaktor g .

1.3.2 Elektrostatische Kräfte

Partikel tragen, je nach Erzeugung einzelne, mehrere oder keine Ladungen. Bei genügend großen Verweilzeiten ist der Hauptanteil der Aerosole elektrisch neutral, direkt nach der Generierung von Aerosolen tragen diese in der Regel mehrfache Ladungen. Durch elektrostatische Wechselwirkungen wirkt die Kraft F_E in einem elektrischen Feld E auf die Partikel mit

$$F = q \cdot E, \quad (1.3.2-1)$$

in Abhängigkeit von der Anzahl der Elementarladungen q . Der in Kapitel 4.2.2 vorgestellte elektrostatische Klassierer trennt Partikel nach ihrer elektrischen Mobilität, die mit Hilfe der mechanischen Mobilität B aus Gln. 1.3.1-3 beschrieben werden kann:

$$Z = q \cdot B \quad (1.3.2-2)$$

Das mathematisch einfachste Modell zur Ladungsverteilung ist die Boltzmann-Ladungsverteilung. Sie ist jedoch für ultrafeine Partikel ($< 0.1 \mu\text{m}$) mit großen Fehlern behaftet (Wiedensohler, 1988).

1.3.3 Strömungsbedingte Kräfte

Das Stokes'sche Gesetz beschreibt die Kraft, die der Bewegung von Partikeln in einem Gasstrom entgegen wirkt:

$$F_w = 3\pi \cdot \eta \cdot v \cdot d \quad (1.3.3-1)$$

Dabei ist η die dynamische Viskosität des Gases, v die Geschwindigkeit des Partikels relativ zur Gasströmung und d der Durchmesser des Partikels. Dieses Gesetz gilt für sphärische Partikel in einem kontinuierlichen und inkompressiblen Medium. Das heißt, die Partikel sind groß gegenüber der mittleren freien Weglänge des Gases, was durch die Knudsenzahl beschrieben wird:

$$Kn = \frac{2\lambda}{d} \quad (1.3.3-2)$$

Für sehr kleine Partikel weit unterhalb eines Mikrometers muss man einen Korrekturfaktor, den so genannten Cunningham-Faktor einfügen:

$$F_w = \frac{3\pi \cdot \eta \cdot v \cdot d}{C} \quad (1.3.3-3)$$

Der Cunningham-Faktor ist in Luft unter Normalbedingungen für Partikelgrößen unterhalb von $1 \mu\text{m}$ notwendig und muss unterhalb von 100 nm noch einmal modifiziert werden. Für große Partikel ist der Cunningham-Faktor vernachlässigbar. Durch das Gleichgewicht zwischen Gravitationskraft und Reibungskraft folgt für ein Partikel im Schwerfeld die konstante Sedimentationsgeschwindigkeit:

$$v = \frac{\rho_p d^2 g}{18\eta} \cdot \frac{C}{\lambda}$$

Der Kehrwert dieser Gleichung wird als mechanische Mobilität B bezeichnet:

$$B = \frac{v}{F_w}$$

Sorgt nun eine Kraft $F = m \cdot a$ für eine Beschleunigung der Partikel, so erreichen diese ihre Endgeschwindigkeit erst nach der mechanischen Relaxationszeit τ mit

$$\tau = m \cdot B \tag{1.3.3-3}$$

Und genau diese Relaxationszeit τ wird bei Impaktoren zur Trennung von Partikelgrößenfraktionen verwendet, indem man den Partikelstrom um 90 Grad beschleunigt, und alle Partikel ab einer bestimmten aerodynamischen Größe, respektive zu langen Relaxationszeit τ , aufgrund ihrer Inertialkräfte der Strömung nicht folgen können und abgeschieden werden. Charakteristisch für einen Impaktor sind dabei die Durchmesser der Düsen, welche die Aerosole im Luftstrom passieren und der Abstand zu der sich unterhalb der Düsen befindenden Prallplatte, die die Ablenkung des Luftstroms erzwingt. Um bei einem Trennsystem mehrere Größenklassen zu erhalten, wird ein sogenannter Kaskaden-Impaktor verwendet, bei dem mehrere Impaktoren mit sukzessiv kürzeren Relaxationszeiten in Serie geschaltet werden.

1.3.4 Thermische Kräfte

Auf Aerosolen wirken ständig Kräfte verursacht durch den Impulsaustausch mit den umgebenden Gasmolekülen, was durch die Brown'sche Molekularbewegung beschrieben wird. Darüber hinaus kann im Trägermedium ein Temperaturgradient vorherrschen. Für die zur höheren Temperatur gerichtete Partikelseite ergibt sich

dann statistisch ein häufigerer Impulsaustausch mit den Gasmolekülen als auf der kälteren Partikelseite. Auf die Aerosole wirkt eine Nettokraft in Richtung kälterer Umgebung. Letztendlich würde bei einem Gasstrom die Verweilzeit der Aerosole darüber entscheiden, bis zu welcher Größe Partikel bei auftretenden Temperaturgradienten abgeschieden und somit getrennt werden (Matteson et al., 1972). Nutzt man ein elektrostatisches Feld zur Levitierung einzelner Partikel aus, so lässt sich die auf ein Partikel wirkende thermophoretische Kraft direkt bestimmen (Li, 1995). Heutzutage werden Trennverfahren als ungewollte Ablagerungsprozesse wie die Abscheidung von Partikeln durch Thermophorese diskutiert, welcher insbesondere bei Verbrennungsabgasen einer bedeutenden Rolle (Messerer, 2003) zukommt.

1.4 Photophorese

Das Wort Photophorese setzt sich aus den altgriechischen Wörtern Phaôs für Licht und Phoreô für Tragen oder Bewegung zusammen. Von der Bestrahlung ausgehend wirken zwei Kräfte auf ein Partikel, und zwar der Lichtdruck und die Radiometerkraft. Die Summe beider wird von Phuoc (2005) als photophoretische Kraft bezeichnet, welche aber nicht allgemeingültig ist. Eine nahezu vollständige Zusammenfassung über alle Arten der Photophorese liefert Jovanovic (2009). Die Form der durch Photophorese verursachten Bewegung kann alle erdenklichen Trajektorien beschreiben, darunter geradlinige Trajektorien, Kreis oder Spiralbewegungen oder auch komplexere Trajektorien wie die der Brown'schen Bewegung.

Generell kann die Art der Photophorese in drei Klassen unterteilt werden (nach Preining, 1966):

- *Irreguläre Photophorese*: keine bevorzugte Richtung
- *Einfache Photophorese*: eine bevorzugte Richtung
 - a) Lichtphotophorese: Bewegung entlang der Lichtstrahlachse
 - b) Gravitophotophorese: Bewegung entlang des Gravitationsvektors

- *Komplexe Photophorese*: zwei oder mehr überlagerte Richtungen, z.B. durch lichtinduzierte Kräfte innerhalb eines elektrischen Feldes

Für Aerosole ist der Lichtdruck im Vergleich zur Radiometerkraft vernachlässigbar (Abschätzung siehe Kapitel 2.2), wir betrachten daher nur die so genannte indirekte Photophorese, welche Photo-Thermophorese genannt wird. Ganz allgemein ist die ungleichmäßige Verteilung der Temperatur der Grenzschicht der im Trägermedium suspendierten Partikel Ursache für eine Kraft. Sie resultiert aus dem Impulsaustausch jedes einzelnen Oberflächenelementes mit den umgebenden Gasmolekülen. Die Kraft wird als photo-thermophoretische Kraft bezeichnet, da die innerhalb der Partikel auftretenden Temperaturgradienten als Folge der Bestrahlung durch eine Lichtquelle entstehen. Handelt es sich bei der Ursache um einen Temperaturgradienten innerhalb des umgebenden Gases, so spricht man von thermophoretischer Kraft (siehe Kap. 1.3.3). Sind die Temperatur des Partikels und die Temperatur des umgebenden Gases konstant, aber ein Dichtegradient im Trägergas vorhanden, so führt dies zu einer gerichteten Bewegung und die Kraft wird entsprechend ihrer Ursache diffusiophoretische Kraft genannt. Dabei können alle beschriebenen Kräfte auch gleichzeitig wirken. Die auf ein Partikel auftretenden Kräfte werden verursacht oder beeinflusst durch die Bestrahlung, durch Gasmoleküle, durch das Partikel selbst sowie Auswirkungen von weiteren Feldern. Die Art der Photophorese und die Stärke der photophoretischen Kraft sind durch die Intensität des Lichtstrahls, durch den Gasdruck, durch Absorptionseigenschaften sowie durch die Form der Partikel und durch die Stärke wirkender externer Felder bestimmt. Auch wenn keine äußeren Kräfte wirken, befinden sich suspendierte Partikel nicht in Ruhe, da sie mit den Gasmolekülen kollidieren, woraus die Brown'sche Molekularbewegung resultiert und in die Diskussion zur Photophorese berücksichtigt werden muss (Preining, 1966). Die zunächst unregelmäßige Bewegung um die Ausgangsposition führt über lange Zeit zu keiner mittleren Verschiebung. Daher wird die Bewegung des Partikels mit dem Verschiebungsquadrat

$$\sigma^2 = \frac{R \cdot T}{N_A \cdot 3 \cdot r \cdot \pi \cdot \eta} \quad (1.4-1)$$

beschrieben, wobei R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur, N_A die Avogadro-Konstante, r der Radius eines Brown'schen Teilchens und η die Zähigkeit (innere Reibung) des Gases ist (Einstein, Smoluchowski). Im Falle eines inhomogenen Partikels reagieren verschiedene Bereiche der Partikeloberfläche unterschiedlich mit den Gasmolekülen. Durch deren Kraft und Impuls wird der Brown'schen Molekularbewegung eine weitere Bewegung überlagert, so dass sich diese Partikel nicht mehr zwangsläufig unregelmäßig bewegen.

2 Theorie zur Photophorese

Partikel können elektromagnetische Strahlung, entsprechend ihrer Art oder Größe, absorbieren, reflektieren, beugen oder brechen. Dabei kann innerhalb der Partikel Wärme produziert werden, die bei ungleichmäßiger Erwärmung mit Hilfe des umgebenden Gases zu einer Kraft auf die Partikel führt. Je komplexer die Form und Art der Bestrahlung auf die Partikel, desto schwieriger wird eine genaue Berechnung der Reaktion zwischen Partikel und den umgebenden Gasmolekülen. Dazu müsste man die stationäre Temperaturverteilung und die Anpassungskoeffizienten ($0 \leq \alpha \leq 1$, Gln. 2.4-4) für die gesamte Partikeloberfläche kennen (Knudson, 1930). Gleiches gilt für die Eigenschaften des umgebenden Gases (i.d.R. herrscht stets ein Temperatur- und Dichtegradient). Die Literatur beschreibt deshalb ausschließlich Spezialfälle und liefert semi-empirische Lösungen (Jovanovic, 2009).

2.1 Direkte Photophorese

Die direkte Photophorese beschreibt den Impulsübertrag von Photonen auf ein Partikel, wenn das einfallende Licht gestreut, reflektiert oder absorbiert wird (Ashkin, 1970, 2000). Abb. 1.5.1 soll die Kraftentstehung veranschaulichen. Hier wird davon ausgegangen, dass die Partikel größer als die Wellenlänge des einfallenden Lichtes sind. Ausgehend von einem fokussierten Lichtstrahl wird in der Linsenebene jeder Teilstrahl gebrochen und trifft im Winkel φ auf die Partikeloberfläche, wo er ein zweites Mal gebrochen wird. An der Partikeloberfläche entsteht die so genannte Streukraft F_S . Sie zeigt parallel zur ursprünglichen Richtung des Strahls. Die Richtungsänderung des Strahls an der Oberfläche führt zu einer Impulsänderung und es entsteht die Gradientenkraft F_G . Diese zeigt in Richtung des Intensitätsgradienten des Strahlungsfeldes. Die auftretenden Kräfte aller

Einzelstrahlen werden bis zum maximalen Winkel θ aufsummiert und man erhält für die Gradientenkraft

$$F_G = \frac{nP}{c} Q_G \quad (2.1-1)$$

und analog für die Streukraft:

$$F_S = \frac{nP}{c} Q_S \quad (2.1-2)$$

Hierbei ist n der Brechungsindex und P die Leistung, welche auf das Partikel mit der Angriffsfläche $\pi \cdot r^2$ einwirken kann.

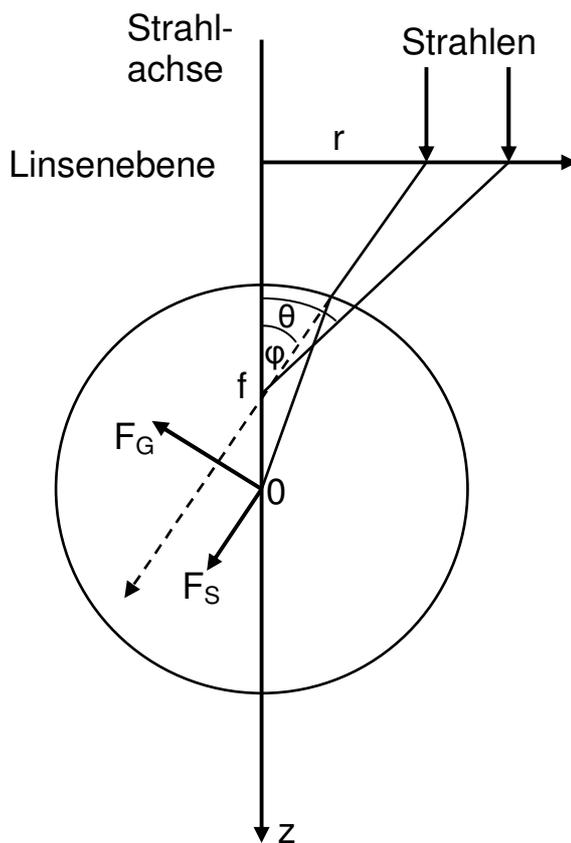


Abb. 2.1-1: Die einfallenden Strahlen erzeugen Streukraft- und Gradientenkraftkomponenten (nach Ashkin, 1970).

Monjushiro (2000) bestimmt die gesamte photophoretische Nettokraft zu:

$$F_{ph} = 2 \frac{nP}{c} \left(\frac{r}{\omega} \right)^2 Q. \quad (2.1-3)$$

Die Gleichung beschreibt unter Annahme der speziellen Rayleightheorie den Strahlungsimpuls $2 \cdot n \cdot P / c$ mit der Lichtgesamtleistung P und der Lichtgeschwindigkeit c sowie das Verhältnis aus der Partikelgröße r und der Strahltaile des Lasers am Ort des Partikels mit dem Brechungsindex n . Der Parameter Q kann Werte zwischen null und zwei annehmen, wobei für $Q = 0$ gar keine Lichtenergie umgewandelt wird, für $Q = 1$ die gesamte Energie vom Partikel absorbiert wird und bei $Q = 2$ Totalreflexion vorliegt und die maximale kinetische Energie in Bewegungsenergie umgewandelt werden kann. Mit Hilfe der Reibungswiderstandskraft

$$F_{Stokes} = 3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d \cdot v \quad (2.1-4)$$

lässt sich im Falle eines Kräftegleichgewichts $F_{ph} = F_{Stokes}$ die photophoretische Geschwindigkeit bestimmen:

$$v_{ph} = \frac{1}{3 \cdot \pi \cdot c} \frac{n_2}{\eta} \frac{P}{\omega^2} r \cdot Q. \quad (2.1-5)$$

Sie ist bei der direkten Photophorese demnach vom Partikel nur durch seine Größe (r) und der photophoretischen Effizienz Q abhängig. Letztere kann entweder durch die Rayleigh- oder Mie-Streuung berechnet werden [Hulst, 1981]. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass die Beleuchtungsintensität, z.B. die eines Laserstrahls, nicht homogen verteilt ist [Ashkin, 1992]. Helmbrecht (2007) zeigt den Weg zur Nutzung der partikelabhängigen photophoretischen Geschwindigkeiten zu einem Trennverfahren für in Wasser suspendierte Mikropartikel auf.

2.2 Photo-Thermophorese

Schon Fresnel (1825) hat bei Untersuchungen des Lichtdrucks auch die indirekte Kraft durch das Licht beobachtet, welche von Ehrenhaft (1917) erstmals als Photophorese benannt wurde. Diese indirekte Kraft wird im Folgenden stets als Photo-Thermophorese bezeichnet. In diesem Fall führt die Absorption des Lichtes im Partikel zu einer inhomogenen Erwärmung, so dass das umgebende Gas in der Grenzschicht zur warmen Seite der Partikeloberfläche wandert und das Partikel selbst in Richtung seiner kälteren Partikelseite. Reed (1977) stellt die Abhängigkeit der Photo-Thermophorese von den physikalischen Eigenschaften der Partikel und des Trägergases wie folgt dar:

$$\vec{F}_{PTP} = -2 \cdot \pi \cdot r \frac{\kappa \cdot \eta^2}{\rho \cdot T} \frac{I \cdot f}{k_p} \left(\frac{1}{1 + 3C_m \frac{\lambda}{r}} \right) \left(\frac{1}{1 + 2 \frac{k_g}{k_p} + 2C_t \frac{\lambda}{r}} \right). \quad (2.2-1)$$

Die relevanten Größen lassen sich zusammenfassen in Trägergaseigenschaften, wie die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle λ , die Viskosität η , die Dichte ρ , die Temperatur T und die thermische Leitfähigkeit des Gases k_g , sowie die Partikeleigenschaften wie der Radius r und die thermische Leitfähigkeit des Partikels k_p und natürlich die bei einem Experiment vorliegenden Bedingungen wie die Lasergesamtleistung I . In dem Faktor f sind die optischen Eigenschaften des Partikels zusammengefasst. Er beschreibt den Anteil der Absorption des ankommenden Lichtes. Die dimensionslosen Konstanten C_m und C_t mit den empirisch gefundenen Werten von 1.25 und 2.0 beschreiben die spezifischen interaktiven Eigenschaften zwischen der Partikeloberfläche und den Gasmolekülen in der umgebenden Grenzschicht. Die dimensionslose Konstante κ charakterisiert dagegen nur das Trägergas. Zum Hintergrund dieser Konstanten sei erwähnt, dass bei einem Temperaturgradienten aufgrund einseitiger Bestrahlung eines Partikels sich

die Gasmoleküle in der Partikelgrenzschicht entlang eines Gasstromes von der kälteren zur wärmeren Umgebung bewegen, die als „Maxwellian Creep“ (Arnold, 1982) bezeichnet wird. Unter Laborbedingungen und kontrollierten Bedingungen lassen sich Rückschlüsse auf die Partikeleigenschaften durch Messung der photo-thermophoretischen Kräfte ziehen, jedoch können einzelne Parametergrößen wie z.B. r , f oder k_p nicht separat bestimmt, sondern immer nur eine Ensemblegröße ermittelt werden, welche alle Eigenschaften umfasst. Für monodisperse Partikel lassen sich hiermit die so genannten opto-thermischen Eigenschaften bestimmen.

Sphärische Partikel, welche bestrahlt und durch entstehende photo-thermophoretische Kräfte beschleunigt werden, stoßen nach dem Stokes'schen Gesetz auf eine Gegenkraft durch den Strömungswiderstand F_W . Je nach Bewegungsrichtung der Partikel muss auch die Gravitationskraft hinzugezogen werden. Der Zustand im Kräftegleichgewicht kann wie folgt beschrieben werden:

$$\vec{F}_{PTP} = \vec{F}_W \pm \vec{F}_G \quad (2.2-2)$$

mit dem Strömungswiderstand F_W aus Gln. 1.3.3-1 und der Gravitationskraft F_G aus Gln. 1.3.1-1.

Setzt man Gln. 2.2-1, 1.3.1-1 und 1.3.3-1 in Gln. 2.2-2 ein, so erhält man die photo-thermophoretische Geschwindigkeit v_{PTP} im Kräftegleichgewicht:

$$v_{PTP} = \frac{1}{3} \kappa \cdot \eta \frac{1}{\rho \cdot T \cdot k_p} I \cdot f \left(\frac{1}{1 + 3C_m \frac{\lambda}{r}} \right) \left(\frac{1}{1 + \frac{k_g}{k_p} + 2C_t \frac{\lambda}{r}} \right) \mp \frac{2}{9} r^2 \rho \cdot g \cdot \frac{1}{\eta} \quad (2.2-5)$$

Die Bewegungsrichtung des Partikels in Bezug auf die Richtung der Gravitationskraft bestimmt das Vorzeichen des zweiten Summanden in Gln. 2.2-5.

Diese Geschwindigkeit wird im Folgenden stets als photo-thermophoretische Geschwindigkeit v_{PTP} bezeichnet. Für einen vereinfachten Anwendungsfall könnte

man behaupten, die Photo-Thermophorese sei in erster Annäherung umgekehrt proportional zur thermischen Leitfähigkeit des Partikels, was Untersuchungen zur Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften von Aerosolen durch Photo-Thermophorese möglich machen würde. Vernachlässigt man den Einfluss der Gravitation, so ist die Photo-Thermophorese nur schwach von der Größe des Partikels abhängig. Dagegen verhält sich die Photo-Thermophorese direkt proportional zur einfallenden Lichtleistung solange diese Energie nicht zu physikalischen oder chemischen Prozessen, z.B. Verdampfen von Partikelmaterial oder thermische Zersetzung der Partikelstruktur, genutzt wird. Der Einfluss optischer Eigenschaften des Partikels wird durch den Faktor f in Gln. 2.2-5 repräsentiert. Dieser Einfluss ist dabei linear abhängig von der einfallenden Lichtleistung. Alle Experimente für diese Arbeit wurden unter Normaldruck durchgeführt, das λ bleibt also konstant und das umgebende Gas ist stets Raumluft. Für diese Aerosole kann grundsätzlich angenommen werden, dass die Photo-Thermophorese der dominierende Effekt ist und die direkte Photophorese vernachlässigt werden kann [Lin, 1985; Keh, 2002]. Als Beispiel werde eine Lichtquelle mit 0.5 W Leistung bei 806 nm (Laserdiode) auf einen Strahldurchmesser von 200 μm fokussiert. In den Fokus sei ein Polystyrol-Latex-Partikel (PSL) von 1 μm Durchmesser und einem Brechungsindex von 1.58 positioniert, so ergibt sich für die Photo-Thermophorese eine Kraft von $2.4 \cdot 10^{-10}$ N und für die direkte Photophorese eine Kraft von $2.6 \cdot 10^{-11}$ N. Also selbst für PSL-Aerosole, welche im Vergleich zu allen getesteten Partikeln die geringste Absorption besitzen, ist die direkte Photophorese noch um eine Größenordnung schwächer im Vergleich zur Photo-Thermophorese. Für stark absorbierende Materialien ist der Unterschied umso größer und kann bis zu mehrere Größenordnungen betragen.

Erste Experimente wurden zur besseren Überprüfbarkeit der Theorie mit eben diesen sphärischen PSL-Partikeln durchgeführt. Im späteren Verlauf kommen dann auch nichtsphärische Partikel und auch solche zum Einsatz, bei denen die einfache Abhängigkeit von der Lichtleistung und der mittleren thermischen Leitfähigkeit der Partikel nicht mehr greift (siehe Kap. 2.3). Unabhängig von den durchgeführten Untersuchungen seien alle Abhängigkeiten und Spezialfälle der Photo-Thermophorese im weiteren Verlauf dieses Kapitels vorgestellt.

2.3 Unterscheidung der thermo-photophoretischen Kräfte erster und zweiter Art

Eine Zusammenfassung zu der Unterscheidung der thermo-photophoretischen Kräfte erster und zweiter Art und Nachweis der Existenz beider Arten gehen auf Preining (1966) und Rohatschek (1995, 1996, 2000) zurück und sollen hier kurz vorgestellt werden. Die thermo-photophoretische Kraft erster Art diskutiert die verschiedenen Fälle auftretender Temperaturgradienten innerhalb des bestrahlten Partikels, welcher bereits ausführlich in Kap. 2.2 diskutiert wurde. Es existiert zahlreiche Literatur zur Photo-thermophorese erster Art, vor allem im Bereich der freien Molekularströmung und Übergangsströmung (Kerker und Cooke, 1982 sowie Chernayak und Beresnev, 1993) zur Untersuchung von Aerosolen in hohen Atmosphärenschichten. Dabei kann die vorher beschriebene Graphito-Photophorese (ebenfalls Thermo-Photophorese erster Art) im Falle von Aggregaten, bestehend aus verschiedenen Aerosolarten und damit verbundenen unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten, signifikant steigen (Cheremisin et al., 2002). Bei der photophoretischen Kraft zweiter Art existiert kein Temperaturgradient innerhalb des Partikels oder des Aggregates, wohl aber eine Temperaturdifferenz zwischen Partikel und umgebendem Gas, wobei das Partikel wärmer als das umgebende Gas sein muss. Hier resultiert die Kraft als Folge unterschiedlicher thermischer Anpassungskoeffizienten entlang der Partikeloberfläche mit dem umgebenden Gas in der Grenzschicht. Beide Kräfte treten grundsätzlich gemeinsam auf. Jedoch dominiert, je nach Partikelart und Form, jeweils die photophoretische Kraft erster oder zweiter Art. Die photo-thermophoretische Kraft zweiter Art hängt dabei nicht von der Wärmeleitung des Partikels ab und die photo-thermophoretische Kraft erster Art tritt nur dann alleine auf, wenn das Partikel einen einheitlichen Anpassungskoeffizienten aufweist (Rohatschek, 1995). Das Rubinowitz-Modell (Abb. 2.4-1) zeigt den Unterschied zwischen starker und schwacher Absorption in Bezug auf die resultierende photophoretische Bewegung, wobei der Begriff schwache Absorption noch genauer diskutiert werden muss. Bei stark absorbierenden Partikeln wird der Großteil der zur

Verfügung stehenden Lichtenergie auf der Lichtquelle zugewandter Seite absorbiert. Die resultierende Bewegung zeigt in Richtung des Lichtes und wird positive Photophorese genannt.

Negative Photophorese tritt zunächst bei schwach absorbierenden Partikeln auf. Hier bildet sich das Licht noch hinter der nicht bestrahlten Seite des Partikels ab. Bedingt durch die Fokussierung des Lichtes erwärmt sich die dem Licht abgewandte Seite stärker als die bestrahlte (siehe Abb. 2.3-1). Im Falle von großen und schwach absorbierenden Partikeln (deutlich größer als die Wellenlänge des Lichtes) wird das Licht immer noch fokussiert, ein Großteil der Energie wird aber durch den im Vergleich zu kleinen Partikeln längeren Weg durch das Partikel deponiert, so dass ein Temperaturgradient und damit die photo-thermophoretische Kraft erster Art weniger stark ausgeprägt ist.

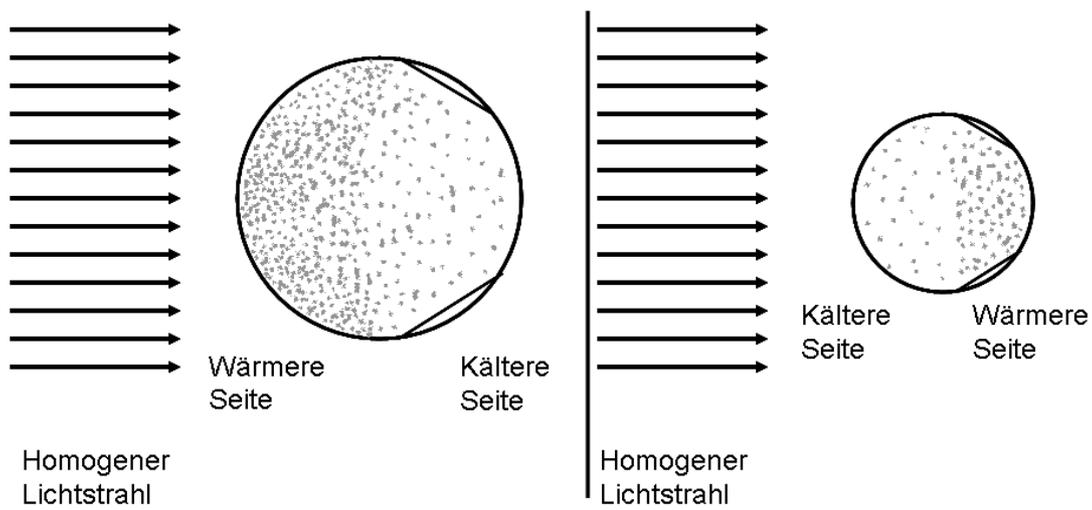


Abb. 2.3-1: Rubinowitz-Modell der Photophorese für stark und schwach absorbierende Partikel. Abb. links für große Partikel, Abb. rechts für kleine Partikel. Dichte der Punkte zeigt das Verhältnis der Wärmeproduktion (nach Preining, 1966).

Somit zeigt die Photophorese von großen, schwach absorbierenden Partikeln in Licht-positive Richtung. Eine Ausnahme bilden große, sphärische und transparente Partikel. Es tritt der Effekt einer Kugellinse auf. Ganz allgemein berechnet sich der Brennpunkt f für so genannte dicke Linsen wie folgt:

$$\frac{1}{f} = (n-1) \cdot \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) + \frac{(n-1)^2 \cdot d}{n \cdot R_1 \cdot R_2}. \quad (2.3-1)$$

Dabei ist n der Brechungsindex der Sphäre, R_1 und R_2 die jeweiligen Krümmungsradien und d der Dicke der Linse. Setzt man für Luft den Brechungsindex gleich eins, so gilt für eine Kugellinse:

$$R_1 = R_2 = R \quad (2.3-2)$$

mit $d = 2 \cdot R$.

Diese Bedingungen eingesetzt in 2.4.1 ergeben:

$$f = \frac{n_L}{(n_L - 1)^2} \cdot \frac{r}{2} \quad (2.3-3)$$

Wie Gln. 2.3.3 zu entnehmen ist, rückt der Fokus umso näher an das Partikel, desto höher der Brechungsindex ist. Für alle Substanzen mit einem größeren Brechungsindex als Luft findet eine Fokussierung des Lichtes statt. Rohatschek bezeichnet obige Fälle als photophoretische Kräfte erster Art, in der die Photophorese durch einen Temperaturgradienten innerhalb der Partikel entsteht (Rohatschek, 1995). Die Kraft zeigt dabei immer in Richtung zur kälteren Seite des Partikels. Knudsen fand als erster die photo-thermophoretische Kraft zweiter Art, welche von der Eigenschaft der Partikeloberfläche abhängt. Die Richtung der Kraft zeigt dabei vom größeren thermischen Anpassungskoeffizienten α zum kleineren. Besitzt ein Partikel also eine konstante Temperatur, welche aber höher ist als die Temperatur des umgebenden Gases, so tritt die photo-thermophoretische Kraft zweiter Art nur dann auf, wenn es auf der Partikeloberfläche Bereiche mit unterschiedlichen Anpassungskoeffizienten gibt. Die resultierende Kraft definiert Knudsen (1930) durch den thermischen Anpassungskoeffizienten:

$$\alpha = \frac{(T - T_0)}{(T_w - T_0)} \quad (2.3-4)$$

T ist die neue Temperatur des umgebenden Gases, T_0 die Temperatur vor der Bestrahlung und T_w die Temperatur des Partikels. Der thermische Anpassungskoeffizient beschreibt also den Bruchteil der übertragenen Wärme von der Partikeloberfläche auf das umgebende Gas. In der Regel treten beide photophoretischen Kräfte gleichzeitig auf. Die für das Partikel resultierende Kraft errechnet sich dann aus der Superposition beider Kräfte. Dabei ist das Verhältnis Größen der photo-thermophoretischen Kräfte erster zu zweiter Art umgekehrt proportional zum Druck des Gases (Rohatschek, 1995). Wurm und Kraus (2006) haben gezeigt, dass mikrometergroße Aggregate gegen die Gravitationskraft durch negative Photophorese bewegt werden können. Dies ist möglich, wenn Licht durch die Poren der Aggregate in tiefere Schichten der Aggregate gelangt und durch absorbiert wird und zu einer photo-thermophoretischen Kraft erster Art an einem Teil der Aggregate führt (2008). Wurm und Kraus haben auch Experimente entwickelt, die es erlauben, zwischen den Effekten der photo-thermophoretischen Kräfte erster und zweiter Art unterscheiden zu können, was einen ersten Schritt zur Untersuchung einzelner komplexer Aggregate bedeutet und die Beurteilung des Aerosoltransportes in der mittleren Atmosphäre unserer Erde erlaubt (Jovanovic, 2009)

2.4 Nichtsphärische Partikel

Gegenüber künstlich herstellbaren sphärischen Partikeln können reale Aerosole beliebig komplexe Formen annehmen. Nichtsphärische Formen lassen sich am ehesten durch Fraktale oder durch Agglomerate von Kugeln beschreiben, was jedoch nur eine Näherung bedeuten kann. Aber selbst bei dieser vereinfachten Darstellung kann die Wärmeproduktion und die Wärmeleitung innerhalb des gesamten Partikels nur noch durch numerische Simulationen berechnet werden. Auch verändert sich bei nichtsphärischen Partikeln die Verteilung der Temperatur entlang der Oberfläche mit einer sich ändernden Orientierung des Partikels. Auf das Partikel wirken dann die

veränderte photophoretische Kraft F und das veränderte Moment N . Xiu et al. (1999) ging für seine Berechnung der Photophorese von einer Ansammlung von Kugeln aus (Agglomeration) und bestimmte dadurch die sog. „heat source function“. Als Einschränkung gilt dabei, dass die einzelnen Kugelelemente als homogene und gleich brechende Sphären angesehen werden. Xiu's rein theoretisches Ergebnis basiert auf der Lösung des sog. *radiative multiple scattering* Problems, welches ebenfalls von Xiu entwickelt wurde. Nähert sich im Grenzfall das Agglomerat einer Kugel an, so entspricht das Ergebnis dem aus der Mie-Theorie für die Streuung des Lichtes an einer einzigen Sphäre.

Yalamov (1976) berechnete den sog. Asymmetriefaktor J , um die „Heat Source Function“ zu bestimmen. Beresnev (2005) zeigt eine alternative Berechnung für denselben Asymmetriefaktor. Zulehner und Rohatschek (1990) haben mit dem von Rohatschek entwickelten Model der sog. „source asymmetry“ die photophoretischen Kräfte ermittelt, die näherungsweise auf absorbierende, nicht sphärische Partikel angewendet werden können. Bei diesem Modell gehen Zulehner und Rohatschek von einer Sphäre aus, welche an einem bestimmten Punkt entlang ihrer z-Achse zu einem Kegel ausgezogen wird. Eine Modellbeschreibung (nach Zulehner und Rohatschek, 1990) ist in Abbildung 2.4-1 gegeben.

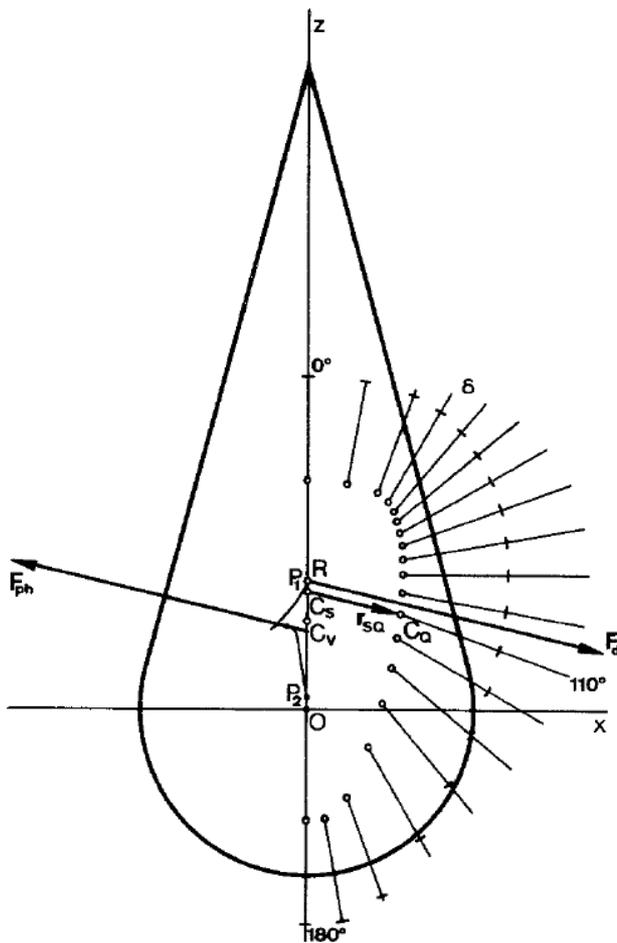


Abb. 2.4-1: Modellbeschreibung zur Berechnung der Rotation eines opaken Körpers. Geometrie des Modells: C_S Mittelpunkt der Oberfläche, C_V Mittelpunkt des Volumens $\delta = 110^\circ$ Winkel zwischen Symmetrieachse des Körpers und dem Lichtvektor (nach Zulehner, 1990).

In Abhängigkeit vom Winkel δ zwischen dem einfallenden Lichtstrahl und der Symmetrieachse des Körpers beschreibt der Punkt C_Q das Zentrum der Wärmequelle. Die zu C_Q gezeichnete Gerade zeigt auf den Winkel δ und zugleich auf $A / \pi \cdot a^2$, dem Verhältnis aus Absorptionsquerschnitt und der charakteristischen Länge des Körpers. Der Vektorpfeil zur photophoretischen Kraft F_{Ph} tangiert den Punkt P auf der Kurve zwischen P_1 ($\delta = 0^\circ$) und P_2 ($\delta = 180^\circ$). Der Vektor r_{SQ} , welcher per Definition (Zulehner und Rohatschek, 1990) stets in die entgegengesetzte Richtung (antiparallel) zu der photophoretischen Kraft zeigt, verläuft vom Oberflächenzentrum zur Wärmequelle.

Der Betrag der photophoretischen Kraft F_{ph} ist proportional zu r_{SQ} und dem Absorptionsquerschnitt A . Im so genannten stationären Zustand mit $\delta = 0^\circ$ zeigt die Geschwindigkeit v parallel zur z -Achse. Die Bewegungsbahn des Körpers wird beschrieben durch (Zulehner und Rohatschek, 1990):

$$\vec{\Gamma}_{ph} = r_p \times \vec{F}_{ph} \quad (2.4-1)$$

Das photophoretische Drehmoment Γ_{ph} steht dabei senkrecht auf der xz -Ebene, r_p zeigt parallel zur z -Achse. Wie oben beschrieben kreuzt also der Vektor der photophoretischen Kraft die Symmetrieachse des Körpers im Punkt P . Dagegen zeigt der Reibungswiderstand F_d zwar antiparallel zur photophoretischen Kraft, jedoch stets durch den Mittelpunkt R . Zulehner und Rohatschek sind von stark absorbierenden Partikeln ausgegangen und haben die theoretischen Ergebnisse mit denen aus alten Experimenten verglichen. Ein Ergebnis daraus ist, dass allein aus Betrachtung der Asymmetrie der Unterschied bezüglich der Richtung der resultierenden photophoretischen Kraft zwischen sphärischen und nicht sphärischen Partikeln gering ausfällt. Erst wenn man die Effekte von unterschiedlichen thermischen Anpassungskoeffizienten entlang der Partikeloberfläche berücksichtigt, lassen sich die experimentell gefundenen photophoretischen Kräfte für nichtsphärische Partikel beschreiben. Beresnev et al. (2005) haben sich im Zusammenhang mit der Photophorese auf Basis der optischen Molekularfeldtheorie, ausgehend vom Asymmetriefaktor J , als erste mit fraktalen Rußaerosolen beschäftigt und die photo-thermophoretische Levitation von kohlenstoffhaltigen Aerosolen in der Stratosphäre untersucht.

3 Digitale Bildverarbeitung

Im Folgenden werden die wesentlichen Funktionsweisen der Bildverarbeitungsprozesse *Particle Image Velocimetry* PIV und *Particle Tracking* PT erläutert. Beide wurden für diese Arbeit verwendet und bilden den Kern der teilweise aufwendigen und umfangreichen Auswerteprogramme. Nach einigen Versuchsreihen stellte sich die PT-Methode als vorteilhafter für den Versuchsaufbau heraus, was in diesem Kapitel ebenfalls diskutiert wird.

3.1 *Particle Imaging Velocimetry (PIV)*

Der prinzipielle Aufbau eines PIV-Systems wird in Abb. 3.1-1 gezeigt. Die Strahlen der Lichtquelle, in den meisten Fällen ein intensiver Laser, werden mittels Optiken aus Zylinderlinse (x-Richtung) und Konvexlinse (z-Richtung) zu einem dünnen Lichtschnitt aufgezo-gen. Partikel bewegen sich in der gezeigten Abbildung durch einen Strömungskanal. Über eine CCD-Kamera werden Bilder des unter 90° gestreuten Lichtes der sich durch den Lichtschnitt bewegenden Partikel in festen Zeitabständen Δt aufgezeichnet. Dabei kann ein Dauerstrich-Laser und eine Kamera mit festen Belichtungszeiten eingesetzt werden oder aber ein gepulster Doppelpulslaser und eine Kamera, die in der Lage ist, zwei Bilder in entsprechend kurzen Zeitabständen aufzunehmen (engl. straddling), wobei die Auslösungen mit dem Laser elektronisch synchronisiert werden.

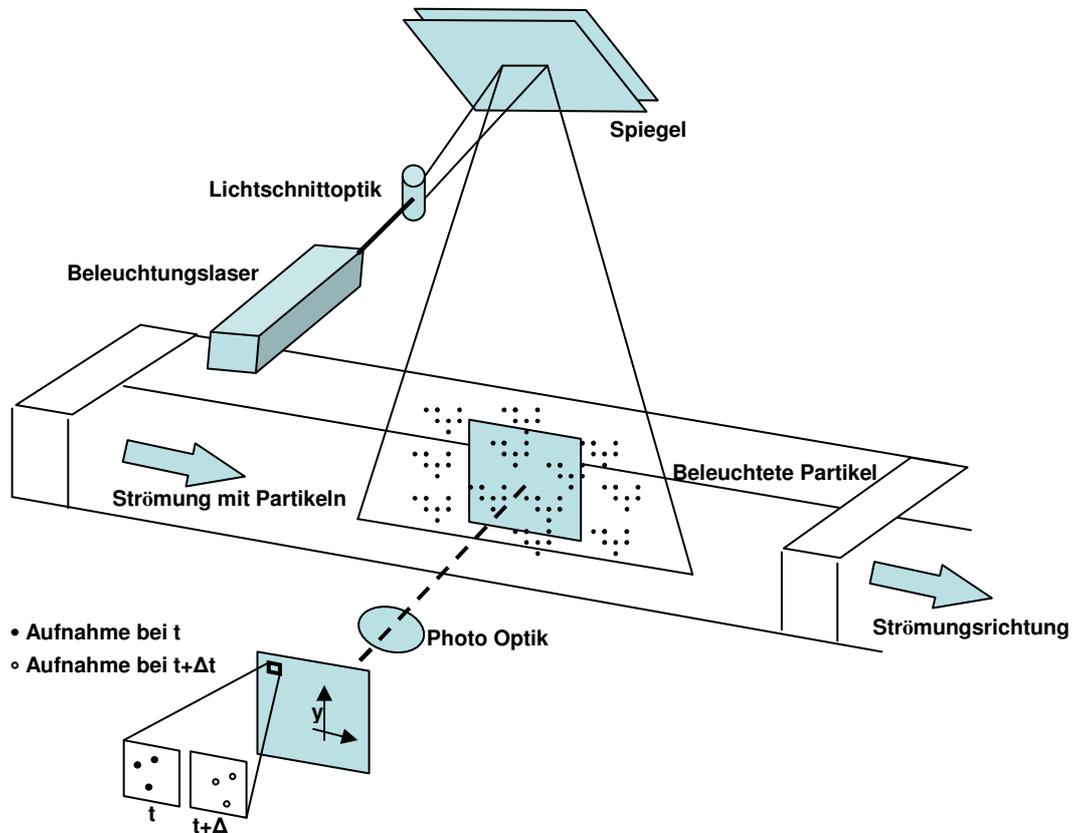


Abb. 3.1-1: Das Prinzip der Particle Image Velocimetry PIV nach Raffel (1998).

Die Analyse der Bilder ist in Abb. 3.1-2 dargestellt. Aufgenommen werden die momentanen räumlichen (2D) Helligkeitsverteilungen, welche, im Anschluss in einem Stapel aus Einzelbildern abgelegt, die jeweiligen Zeitpunkte repräsentieren. Jedes Bild wird dabei mit dem darauf folgenden verglichen. Dazu unterteilt man das im Stapel untere, also früher erzeugte Bild (Frame A) in feste Sub-Fenster mit quadratischer Form. So ein Sub-Fenster sei nun unser Suchfenster mit Zentrum in der Position x_a, y_a (Abb. 3.1-2) in Frame A. Dieses Sub-Fenster oder Pattern wird über Frame B gelegt und innerhalb eines größeren Abfragefensters verglichen in der Art, dass die Korrelation der beiden zueinander bestimmt wird (engl. pattern matching). Der Punkt mit der höchsten Korrelation definiert das Zentrum x_b, y_b des passenden Sub-Fensters in Frame B. Der dorthin zurück zu legende Weg des Sub-Fensters von Frame A zu Frame B definiert den Verschiebungsvektor. Mit der Zeitdifferenz Δt , die bei der Aufnahme festgelegt wurde, ist somit die Geschwindigkeit und Richtung

der Partikel in diesem Abfragefenster bestimmt. Wertet man den Ort des Peaks in der Korrelation aus, so erhält man sogar eine Sub-Pixel genaue Bestimmung des Verschiebungsvektors.

Diese Operation wird nun für alle Sub-Fenster in Frame A durchgeführt, um ein komplettes Geschwindigkeitsfeld zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ zu erhalten.

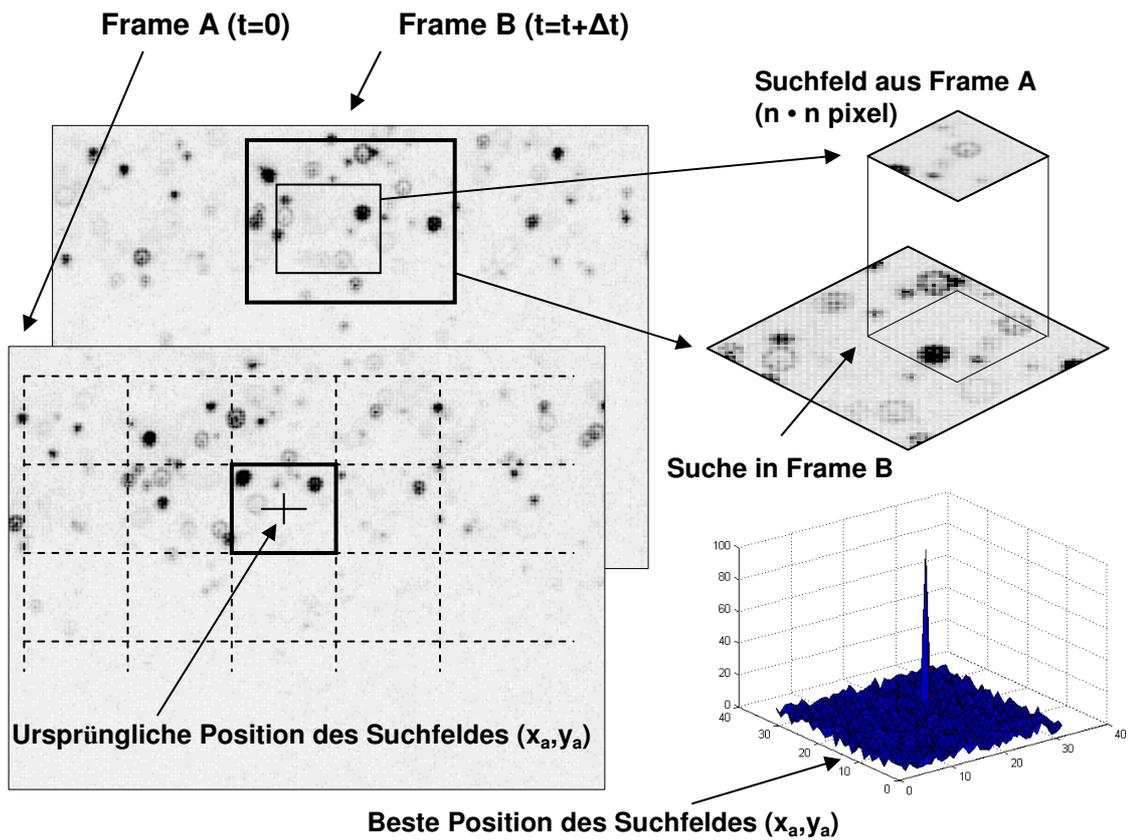


Abb. 3.1-3 : Prinzip der PIV-Analyse. Aufteilung des Aufnahmebildes in Subfenster und Bestimmung der Geschwindigkeiten durch die *pattern matching* Methode.

3.2 PIV: Normierte Kreuzkorrelation

Kern der PIV-Routine bildet die Kreuzkorrelation, bei der das zu bewegende Teilbild, auch Suchvorlage T (engl. template), aus der Aufnahme A_t zu einem bestimmten Zeitpunkt t mit der Aufnahme $A_{t+\Delta t}$ verglichen wird, die im Folgenden einfach A genannt wird. Es gilt für die Kreuzkorrelation:

$$C(x, y) = \sum_{u=0}^{R-1} \sum_{v=0}^{S-1} T(u, v) \cdot A(x + u, y + v) \quad (3.2-1)$$

Diese kann als Ähnlichkeitsmaß aber nur dann dienen, wenn die Vektoren, die die Bildausschnitte darstellen, auf die Länge eins normiert werden. Zwei Vektoren T und A sind umso ähnlicher, je geringer der Betrag ihrer Vektordifferenz ist:

$$\|T - A\|^2 = \|T\|^2 + \|A\|^2 - 2\|T \cdot A\|. \quad (3.2-2)$$

Die ersten beiden Terme in Gln. 3.2-2 geben nur die Länge der jeweiligen Vektoren an. Zur Bestimmung der Ähnlichkeit wird der dritte Term untersucht. Nur wenn die Vektoren auf die Länge eins normiert werden, erhält man eine allgemeingültige Vergleichbarkeit zweier Vektoren, was Abb. 3.11.1 veranschaulicht.

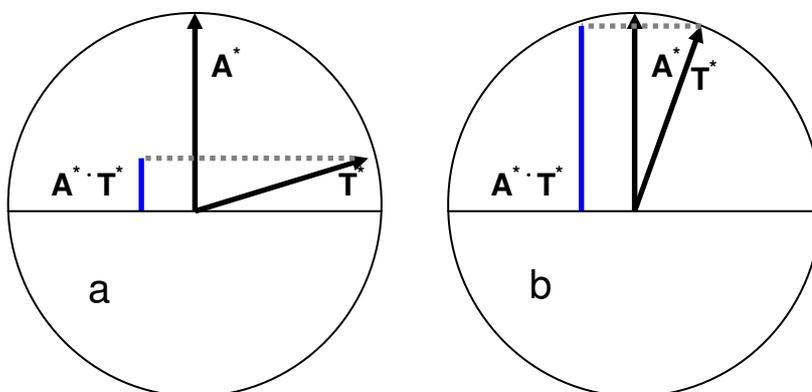


Abb. 3.2.1. a) Geringe Ähnlichkeit zwischen A^* und T^* und b) große Abhängigkeit zwischen A^* und T^* (Schema nach Neumann, 2009)

Im Folgenden soll an einem einfachen Matrizenbeispiel die Funktionsweise der Kreuzkorrelation erläutert werden. Gegeben sei das Bild A mit:

$$\begin{pmatrix} 7 & 3 & 11 & 95 & 61 \\ 81 & 4 & 25 & 49 & 3 \\ 11 & 42 & 75 & 10 & 17 \\ 16 & 25 & 14 & 8 & 53 \\ 8 & 75 & 33 & 44 & 19 \end{pmatrix}$$

Und dem Suchbild T:

$$\begin{pmatrix} 2 & 24 & 51 \\ 41 & 73 & 9 \\ 26 & 13 & 7 \end{pmatrix}$$

Die Kreuzkorrelation startet mit dem Zentrum von Suchbild T(2,2) am oberen rechten Rand von Bild A(1,1). Gemäß den Dimensionen dieser beiden Matrizen folgt für die gesamte Kreuzkorrelation eine Matrix aus 7 Reihen und ebenso vielen Spalten. Für eine für die Ähnlichkeitsbestimmung gültige Ergebnismatrix dürfen aber nur diejenigen herangezogen werden, in denen sich T und A vollständig überlappen, was in Abb. 3.2-2 dargestellt ist:

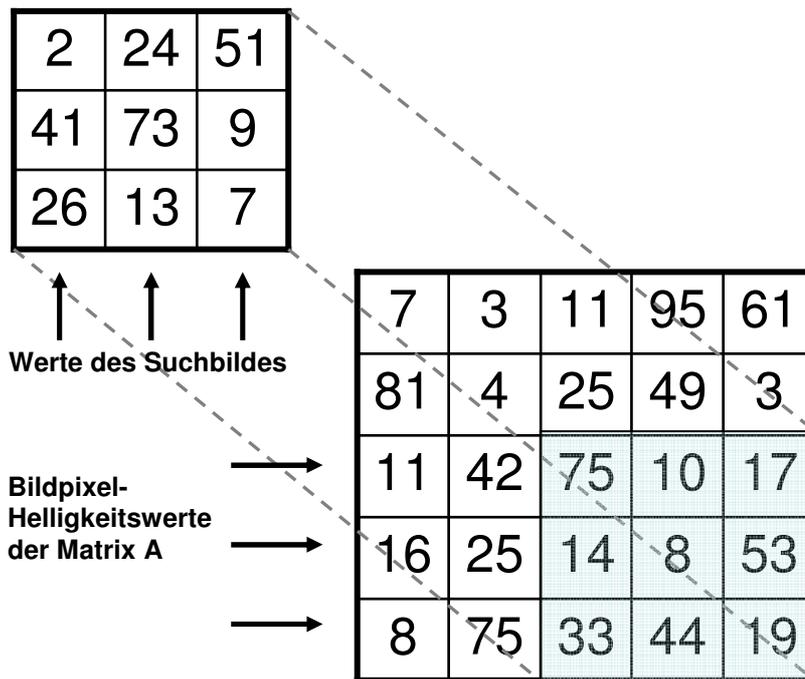


Abb. 3.2-2 : Schema des Kreuzkorrelationsverfahrens zum Vergleich zweier Vektoren

Das Skalarprodukt des in Abb. 3.2-2 gezeigten Vergleiches $T \cdot A^T$ ergibt 4455, der normierte Wert $\frac{T \cdot A}{\|T\| \cdot \|A\|}$ ergibt 0.378.

Für die gesamte normierte Korrelationstabelle ergibt sich:

0.453	0.653	0.789
0.494	0.999	0.531
0.678	0.522	0.378

Befindet sich also in diesem Falle das Suchbild in der Mitte des Bildes $A(2:4,2:4)$, so ergibt sich mit 0.999 die beste Übereinstimmung. Selten ergeben sich in der Praxis Übereinstimmungen mit den Werten 1 (oder -1); Werte ab 0.8 sind sehr gute Ähnlichkeitswerte. Erste Arbeiten über die Verwendung von PIV wurden im Jahre 1984 veröffentlicht [Adrian, 1984, 1986, 2005]. Außer Adrian findet sich eingehende Literatur über PIV bei Pickering [1984], Kompenhans [1986, 1988], Humphreys [1993], Liu [1996] und Raffel [1995]. In gängigen PIV-Applikationen sind die verwendeten Partikel sehr klein, auch um die zu untersuchende Strömung nicht zu beeinflussen bzw. nur bei gleicher Mitführungsgeschwindigkeit das Geschwindigkeitsfeld fehlerfrei wiederzugeben. Im Bild sind sie fast punktgleich mit nur wenigen

Pixeln im Durchmesser in den aufgenommenen Bildern zu sehen. Die Algorithmen für PIV sind auf eben solche kleinen Partikel hin optimiert. Die ersten Auswertungen in dieser Arbeit wurden durch Verwendung einer Routine zur particle imaging velocimetry auf den konkreten Fall angepasst und automatisiert. Unter Matlab 7.1 (Mathworks, Natick, MA) wurde eine Routine entwickelt, die auf dem Programm MatPIV 1.6.1 von Sveen [2004] basiert.

3.3 Autokorrelation

Im Gegensatz zur Kreuzkorrelation werden bei der Autokorrelation die Messzeitpunkte t und $t + \Delta t$ auf demselben Bild erfasst (überlagert) und ausgewertet. Das Bild wird dann wie in Kap. 3.1 beschrieben in Unterbereiche aufgeteilt und nun aber mit sich selbst verglichen. Das hat zur Folge, dass man in Abb. 3.1-3 nun zwei Maxima als Lösung bekommen würde, mit Verschiebungsvektoren gleicher Länge, aber entgegengesetzter Richtung. Bei der Autokorrelation erhält man die Bestimmung der Verschiebung und somit der Geschwindigkeit theoretisch mit derselben Genauigkeit, nur lässt sich die Richtung nicht eindeutig zuordnen.

3.4 Voraussetzungen und Grenzen des PIV-Verfahrens

Bei einer hohen Partikelanzahldichte, wenn sich mehrere Partikel in einem Sub-Fenster befinden, entspricht die Geschwindigkeit einem Mittelwert über alle sich im gewählten Bereich befindlichen Partikel. Für eine einfache Auswertung über die Kreuzkorrelation müssen sich dabei aber auch Partikel innerhalb des *pattern* in die gleiche Richtung bewegen. Grundsätzlich ist also die Ortsauflösung des Geschwindigkeitsfeldes von der gewählten Größe der Suchfelder (engl. interrogation windows) bestimmt. Als Bedingung für die Größe der Suchfenster gilt, dass sie quadratisch sein müssen und die Kantenlänge in Pixel durch zwei teilbar sein muss. Die minimale Fenstergröße braucht dabei nur 2 mal 2 Pixel betragen, unter der Voraussetzung, dass das Abbild der Partikel kleiner oder maximal gleich groß ist.

Der Zeitabstand Δt zwischen zwei Bildaufnahmen und die Größe der Suchfenster sollten so gewählt werden, dass die Suchfenster im Abfragefenster in Bild B zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ nur maximal um ihre eigene Kantenlänge verschoben werden. Lässt sich im Falle von schnelleren Bewegungen die Aufnahmezeit der Kamera nicht weiter erhöhen, so bleibt nur die Möglichkeit die Größe der Suchfenster zu vergrößern, was eine Verschlechterung der Auflösung zur Folge hat.

Keane und Adrian [1993] stellten in ihren Untersuchungen zur Korrelationstechnik heraus, dass ein Sub-Fenster etwa zehn Partikel enthalten sollte, um eine hohe Genauigkeit in Bestimmung des Geschwindigkeitsvektors zu erhalten. Es erscheint unlogisch unter der Annahme, dass ein Partikelpaar aus Bild A und B für eine Übereinstimmung reichen sollte. Diese Vorstellung stellt jedoch nur den Idealfall dar, nämlich dass sich in dem gesamten Abfragefenster in Bild B kein weiteres Partikel befindet (Verwechslungsmöglichkeit), was die Auflösung des Geschwindigkeitsfeldes wiederum stark einschränkt. Andererseits führt eine hohe Partikeldichte zu einer verringerten Anzahl der eindeutigen Zuordnungen von Partikelpaaren innerhalb eines Sub-Fensters. Für eine eineindeutige Korrelation muss das Sub-Fenster wiederum groß genug gewählt werden, was ebenfalls zu einer Verschlechterung der Auflösung führt. Die bereits vorher erwähnte Subpixelgenauigkeit durch Ortsauswertung des gefundenen Korrelationspeaks stellte dagegen eine Möglichkeit der Verfeinerung der Geschwindigkeitsauflösung dar. Hart [1999] geht einen Schritt weiter und stellt die rekursive lokale Korrelation vor, bei der das Sub-Fenster nach Finden des Korrelationspeaks in Teilbereiche zerlegt und die Suche mit nun verringerter Kantengröße wiederholt wird. Um den Rechenaufwand gering zu halten, wird der erste Korrelationspeak als erste Abschätzung gewertet, die neuen Sub-Abfragefenster in Bild B sind dann so ausgelegt, dass die Suche in eine bestimmte Vorzugsrichtung und Geschwindigkeit vorgegeben ist. Die Verfeinerung kann hier wiederum bis in Fenstergrößen entsprechend der Abbildergröße der Partikel erfolgen.

3.5 Particle Tracking

In dieser Arbeit wurde der Code von Crocker Weeks verwendet, der ursprünglich für die Programmiersprache IDL (Fortran-basierte Visualisierung) und für Matlab (C - Code) von Blair und Eric übersetzt wurde [2005]. Crockers Vorgehensweise kann in fünf Schritte unterteilt werden. Im ersten Schritt werden die einzelnen Bilder einer Sequenz oder eines Videos sequentiell bearbeitet, um etwaige Artefakte und andere Bildstörungen zu entfernen. Die durch einen CMOS - oder CCD - Chip aufgenommenen Bilddaten bestehen aus rechteckigen Pixeln, der im späteren Verlauf verwendete PT - Code geht aber von sphärischen Partikeln mit einem rotationssymmetrischen Abbild aus. Mit Bildstörungen sind Frequenzen gemeint, welche herausgefiltert werden müssen. Dabei entstehen Störungen zum Beispiel durch eine ungleichmäßige Ausleuchtung der Objektebene, was zu einem über die Bildebene unterschiedlichen Signal zu Rauschen – Verhältnis führt. Andere Störungen basieren auf dem statistischen Hintergrundrauschen, welches bei der Digitalisierung innerhalb der Kamera oder aber, falls vorhanden, im so genannten *frame grabber* entsteht. Im zweiten Schritt markiert die Routine die jeweils hellsten Pixel innerhalb eines vorgegebenen Radius als potentielle Partikelposition. Das bedeutet, dass bei der Beleuchtung der Beobachtungsebene dafür gesorgt werden muss, dass die Abbildungen der Partikel einen möglichst hellen und zentrischen Kern besitzen müssen (oder alternativ einen dunklen Kern; dann wird das Bild invertiert). Des Weiteren müssen die hellsten Punkte auch einen bestimmten Schwellwert (*threshold value*) überschreiten, der für den Algorithmus nach Crocker unbedingt gesetzt werden muss.

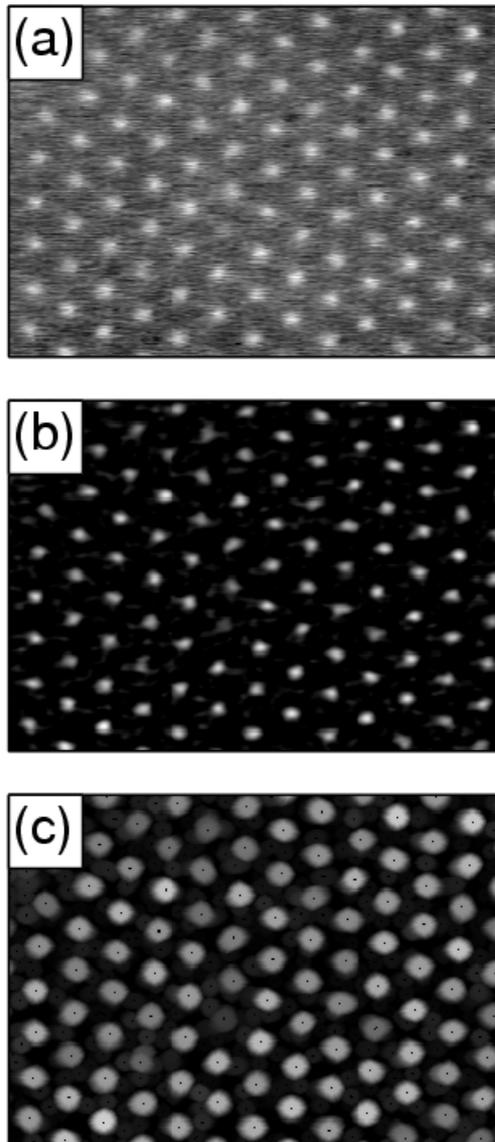


Abb. 3.5-1: Iterationsschritte des PT - Algorithmus nach Crocker: a) digitalisierte *Raw Matrix* einer Bildaufnahme, b) das gleiche Bild nach der Filterung und c) nach der Graustufendilatation (nach Crocker, 1996).

Crocker gibt an, dass Bildpixelbereiche mit mehr als 70 % der maximalen Helligkeit über das gesamte Bild als notwendiges Kriterium für die Eignung von Bereichen als Partikelkandidaten herangezogen wird. Danach wird eine Graustufenausdehnung (auch Dilatation) durchgeführt. Hierbei werden Helligkeitswerte am Punkt $A(x,y)$ auf den Maximalwert innerhalb ihrer Umgebung in einem vorgegebenen Radius w von den Koordinaten (x,y) gesetzt. Das ursprüngliche Bild wird mit dem erweiterten verglichen. Die Pixel, welche dieselbe Helligkeit besitzen, sind die gesuchten lokalen

Schwerpunktskoordinaten der Kandidaten. Der lokal hellste Punkt ist bereits eine gute Annäherung für den Partikelschwerpunkt und erlaubt in der Regel eine Genauigkeit entsprechend der halben Pixelbreite (Schaertel, 1993). Eine Verbesserung der Genauigkeit im Sub-Pixelbereich kann durch Verarbeiten im Prozess bereits erhaltener Informationen erzielt werden. Ist der Kandidat mit der Position (x,y) bereits in der Nähe des wahren Schwerpunktes des Partikels (x_0,y_0) , dann kann eine Abschätzung für die Schwerpunktkoordinaten $(x_0, y_0) = (x + \varepsilon_x, y + \varepsilon_y)$ ermittelt werden durch:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \end{pmatrix} = \frac{1}{m_0} \sum_{i^2+j^2 \leq w^2} \begin{pmatrix} i \\ j \end{pmatrix} A(x+i, y+j) \quad (3.5-1)$$

Hier ist $A(x,y)$ der Grauwert des Pixels an dem Ort (x,y) in dem Bild. Der Normalisierungsfaktor

$$m_0 = \sum_{i^2+j^2 \leq w^2} A(x+i, y+j) \quad (3.5-2)$$

stellt das Integral der Helligkeit über die gesamte Partikelsphäre nach Durchführen der Grauerweiterung dar. Crocker gibt an, dass die laterale Auflösung so eine Genauigkeit von 0.05 Pixeln erhält, und geht dabei von einer Ungenauigkeit in der Tiefenposition z der Partikel innerhalb der Beleuchtungsebene von maximal 10 nm aus. Wenn die Sub-Pixelkoordinaten ermittelt wurden, folgt der vierte Schritt, in dem falsch bestimmte Partikel aussortiert werden, indem m_0 mit einem zweiten Moment

$$m_2 = \frac{1}{m_0} \sum_{i^2+j^2 \leq w^2} (i^2 + j^2) \cdot A(x+i, y+j) \quad (3.5-3)$$

verglichen wird. Dieser relative Vergleich der Stärke der Momente erlaubt eine Abschätzung der Position des Partikels in z -Richtung, also relativ zur Beleuchtungs- und Fokal-Ebene. Crocker gibt vor, die Genauigkeit dieser Tiefenbestimmung beträgt bis zu ein Zehntel der lateralen Genauigkeit. Diese Methode ist etwas

komplizierter als vorherige Verfahren durch Kepler (1994), in der das Grauwertintegral über die gesamte Sphäre direkt mit vorher erstellten Referenztabelle über die Helligkeit der Partikel in bestimmten Tiefen (Positionen relativ zur Fokalebene) verglichen wird.

Im fünften und letzten Schritt des Crocker-Algorithmus werden aus den gefundenen Partikelkoordinaten die Zugehörigkeiten über die Zeit bestimmt und Trajektorien erzeugt. Dieser Schritt nimmt die meiste Rechenzeit in Anspruch, da unterschieden werden muss zwischen gültigen und ungültigen Treffern (z.B. anhand der Höhe des Korrelationspeaks) bei zwei aufeinander folgenden Bildern. Zudem können während einer Bilderfolge Partikel verschwinden und auch wieder auftauchen und dann eventuell noch der bisherigen Trajektorie zugeordnet werden. Letztlich können in der zweidimensionalen Abbildung der Partikelbahnen auch Kollisionen auftreten, die in einem erträglichen Maße bezüglich des Rechenaufwandes berücksichtigt werden müssen. Die gefundenen Trajektorien von Partikeln zwischen zwei aufeinander folgenden Bildern werden dann in ein dreidimensionales Array (x,y Koordinaten aller Kandidaten gegen die Zeit) geschrieben. Durch diesen Stapelaufbau kann dann jedes individuelle Partikel mit seinen Positionsdaten in chronologischer Reihenfolge abgefragt werden.

Dass Partikel während einer Bildsequenzaufnahme komplett verschwinden, kann mehrere Ursachen haben. Partikel können aus der Fokalebene wandern oder auch den Rand des Beobachtungsfeldes erreichen, so dass keine vollständige Abbildung der Sphäre erreicht wird, was die Bestimmung des Partikelkandidaten verhindert. Somit muss ein Unterprogramm implementiert werden, das die zuletzt bekannte Position im Speicher behält und bei Wiederauftauchen der Partikel auch eindeutig zuordnet. Gleichzeitig ist ein Abbruchkriterium notwendig, ab wann die Zuordnung nicht mehr gelingt und der Aufbau einer neuen Trajektorie gestartet wird. Zur Realisierung ist ein erster Ansatz, dass sich z.B. unter Annahme von Kräften der Brown'schen Molekularbewegung das Partikel nicht sehr weit von seiner zuletzt bekannten Position entfernt. Dann kann eine Trajektorie bis zur Abbruchbedingung, also einer bestimmten Anzahl von Bildern, wieder aufgenommen werden.

Eine aufwendigere und effizientere Methode ist die Bestimmung der möglichen Partikelbahn, entweder im einfacheren Fall durch eine geradlinige Interpolation der

zuletzt zurückgelegten Geschwindigkeit und Richtung des Partikels oder aber durch Analyse der Partikelbeschleunigung in den vorangegangenen Bildern, typischerweise der letzten zehn Frames. Polynome können an die bekannten x- und y-Geschwindigkeitsdaten angefügt werden. Im Anschluss wird die Trajektorie des Partikels über die Anzahl der Frames extrapoliert, seit dem das Partikel verschwunden ist. Somit kann auch ein Wiedereintrittsort ermittelt werden, auch wenn das Partikel sich nach dem Verschwinden nicht geradlinig fortbewegt. Wenn sich die Abbildungen von zwei Partikeln überlappen, wird angenommen, dass eine Kollision stattgefunden hat. Die Abbildungen der beiden Partikel können, je nach verwendeten Optiken, als ein großes Partikel detektiert werden. Der Standardprozess in einem solchen Fall ist der, dass beide Partikel als verloren markiert werden und im Anschluss zwei neue Trajektorien aufgezeichnet werden.

Es sind mehrere, auch lizenzfreie, Softwarelösungen verfügbar. Carter et al. (2005) haben eine Vergleichsstudie frei verfügbarer und kommerzieller PT - Software veröffentlicht, in der sie die Effizienz der verschiedenen Routinen untersuchten. Die wohl meist verwendete Routine stammt von John Crocker und David Grier (1996), welche zunächst für die auf Fortran basierende Programmiersprache IDL konzipiert wurde. Weeks erweiterte diese Routine weiterhin nur für IDL. Eine Übersetzung in den C-Quellcode für Matlab wurde durch Blair und Defresne entwickelt, welche letztendlich für die hier durchgeführten photo-thermophoretischen Experimente verwendet wurde. Es gibt mittlerweile auch in Java geschriebene Routinen, die online und somit nahezu in Echtzeit die Ergebnisse präsentieren (St. Andrews Tracker, Milne 2007). Diese Routinen können z.B. unter Labview verwendet werden.

3.6 Alternative Schritte 1 bis 4 der Routine nach Crocker

Mit Hilfe der in Matlab eingebetteten Funktionen zur Bildverarbeitung lassen sich die ersten vier von den insgesamt fünf Schritten nach Crocker ohne Verwendung der Routine nach Crocker durchführen. Man kann durch Setzen eines Schwellenwertes ein Graustufenbild in ein Schwarzweißbild konvertieren und durch Ermittlung der Schwerpunktkoordinaten die Position der Kandidaten bestimmen. Dieser

Schwellenwert entspricht dabei einem Helligkeitswert. Oberhalb dieses Schwellwertes werden alle Helligkeitswerte zu Eins und unterhalb des Schwellwertes zu Null transformiert. Wenn alle Pixel im Bild nur noch die Helligkeitswerte (0,1) enthalten, lassen sich sehr einfach Flächengrößen, Schwerpunkte und die Suche nach bestimmten Formen, wie z.B. bei Aufnahmen von sphärischen Partikeln (Abb.3.6-1) das Erkennen von rotationssymmetrischen Flächen realisieren.

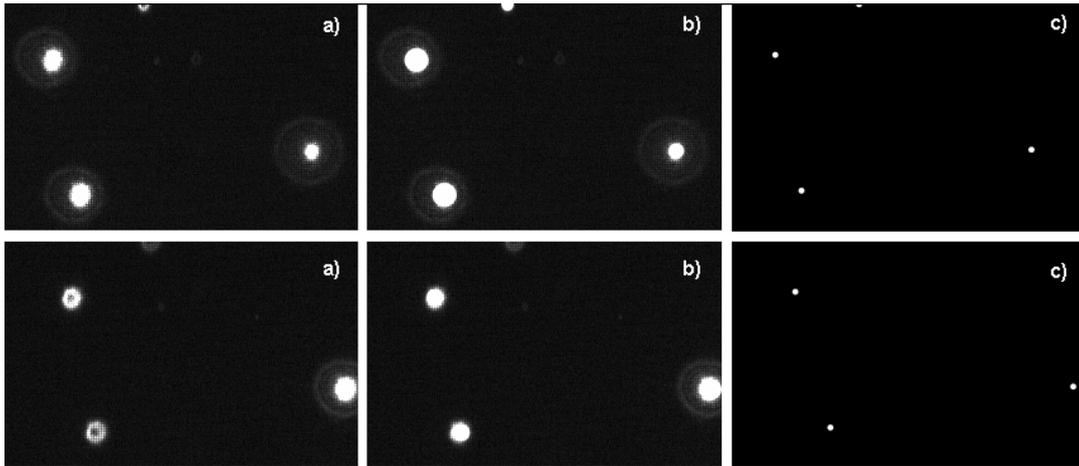


Abb. 3.6-1: Bearbeitungsschritte von den Rohbildern (a, oben und unten) zu der Suche nach rotationssymmetrischen Flächen (b, oben) und dem Füllen von Flächen mit Störstellen wie Ringen (b, unten) sowie den gefundenen Schwerpunktkoordinaten (c, oben und unten)

Geht man bei den zu untersuchenden Partikeln von sphärischen Formen wie z.B. bei Öltröpfchen oder PSL-Partikeln aus, so kann man quasi rotationssymmetrische Abbildungen in den Aufnahmen erwarten. Sollten die gefundenen Partikel nicht perfekt rund sein, so kann man nach kreisähnlichen Objekten suchen und sie mit minimal umgebenden Kreisen umzeichnen und die gesamte Fläche ausfüllen (Abb. 3.6-1 b) oben). Sollten die Partikel leicht hinter der Fokussierebene liegen, was zu Ringen anstelle von flächigen Kreisen führt, und dennoch zur Auswertung heran gezogen werden können, so lassen sich über einen so genannten Füller gefundene kreisähnliche Objekte auffüllen (Abb. 3.6-1 b) unten). In beiden Fällen können im Anschluss von den Sphären die Schwerpunktkoordinaten bestimmt werden. Bei bekannten Partikeln und den zu erwartenden Abbildungsgrößen lassen sich auch Filter verwenden, die z.B. Objekte mit zu geringer oder zu großer Fläche aus der

Kandidatenbestimmung heraus nehmen. So können z.B. feststehende Objekte im Bildfeld Streulichtmuster erzeugen, die ganze Bereiche überstrahlen. Für die Schwerpunktkoordinaten gilt dann:

$$\vec{x}_s = \frac{\sum_{n=1}^i (\vec{x}_{s,i} \cdot A_i)}{\sum_{n=1}^i A_i} \quad (3.6-1)$$

4 Aerosolgeneratoren und Messgeräte

Die Prinzipien rund um die Aerosolmesstechnik sind hinlänglich bekannt und sollen somit in dieser Arbeit nur kurz beschrieben werden. Auch ist diese Einführung keineswegs vollständig. Der Fokus liegt hierbei auf denjenigen Instrumenten, die für diese Arbeit verwendet wurden. Zu Literatur über die Gesamtheit der Aerosolmesstechnik sei auf die Bücher von Nelson (1977), Hinds (1999) und Baron/Willeke (2001) verwiesen. Eine Übersicht über gängige Verfahren zur Untersuchung von Umweltaerosolen findet sich zum Beispiel bei Hulpke (1988).

4.1.1 Dispersionsaerosole

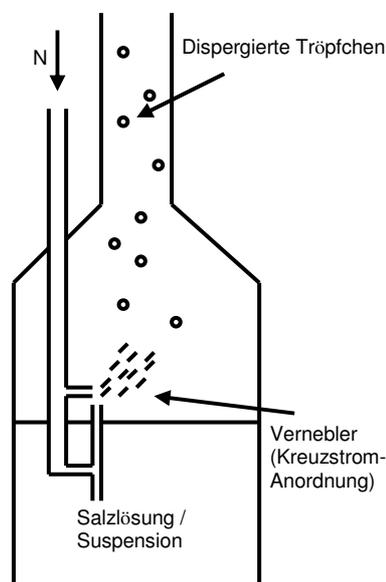


Abb. 4.1.1-1 : Aufbau Kreuzstromvernebler (nach Hinds, 1982)

Der Dispersions-Aerosolgenerator in Abb. 4.1.1-1 funktioniert im Prinzip wie ein Parfümzerstäuber oder eine Lackierpistole. Eine Kapillare wird durch einen

Trägergasstrom überströmt, der einen Unterdruck in der Kapillare erzeugt. Eingetaucht in eine Flüssigkeit wird diese in der Kapillare nach oben gesaugt und am oberen Ende vernebelt. Auf Grund ihrer Trägheit werden große Tropfen an der Wand des Reservoirs abgeschieden und gelangen zurück in die Lösung. Die kleineren Tropfen können mit dem Trägergasstrom den Generator verlassen. Dies führt mit der Zeit zu einer Aufkonzentrierung der Lösung, wodurch für stabile Aerosolgrößen und Anzahlkonzentrationen ein weiteres größeres Reservoir nötig ist (siehe Abb. 4.4.2-2). Typische Konzentrationen sind Gramm pro Liter, wobei die Konzentration die mittlere Größe der Aerosolverteilung bestimmt, da das Wasser aus dem Primärtropfen verdunstet oder mit Hilfe eines Diffusionstrockners abgeschieden wird und die finale Aerosolgröße von der Konzentration in der Lösung abhängt. Der angelegte Volumenstrom regelt die Anzahlkonzentration als auch die Partikelgröße, da eine Erhöhung der Strömung zu einer Verkleinerung der mittleren Partikelgröße führt. PSL - Aerosole werden in Wasser suspendiert. Die Konzentration in der Suspension ist dabei so zu wählen, dass jeder mit dem verwendeten Vernebler erzeugte Primärtropfen idealerweise genau ein PSL - Partikel enthält.

4.1.2 Sublimationsaerosole

Für die Sublimation von Salzen wird ein wie in Abb. 4.1.2-1 gezeigtes Porzellanschiffchen verwendet, das in ein Quarzrohr mit 12 mm Durchmesser gelegt wird. Das Quarzrohr umgibt ein Heizmantel, der das Rohrinnere auf bis zu 1000 Kelvin erhitzt, wobei die Temperatur frei regelbar ist. Stickstoff mit einem Volumenstrom von 0.5 L min^{-1} dient als Trägergas und transportiert den erzeugten Salzdampf durch die Röhre. Sobald der beheizte Bereich verlassen wird, kühlt das Gasgemisch rasch ab und der nun mit Salz übersättigte Dampf sorgt für die Eigennukleation und Kondensation zu Salzaerosolen (Scheibel, 1983).

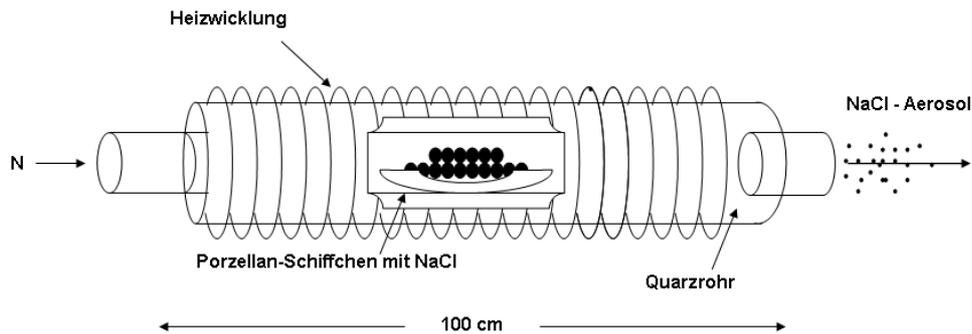


Abb. 4.1.2-1: Die Erzeugung von polydispersen Salzaerosolen aus der Gasphase.

Das so generierte Aerosol ist polydispers und entsteht im Gegensatz zu Dispersionsaerosolen (Kap. 4.1.1) durch einen Phasenübergang von fest nach gasförmig und anschließender Kondensation. Der mittlere Durchmesser hängt vom Temperaturgradienten ab, da eine längere Verweilzeit im Quarzrohr und somit langsamere Abkühlung zu einem längeren Aufkondensieren und letztlich größeren Aerosolen führt. Dies kann durch die Position des Porzellanschiffchens im Rohr sowie durch den Volumenstrom des Inertgases eingestellt werden. Eine niedrigere Anfangstemperatur sorgt für eine geringere Menge an zur Verfügung stehendem Salzampf und somit zu einer geringeren Aerosolkonzentration insgesamt. Die resultierende Aerosolverteilung wird dadurch schmaler.

4.1.3 Graphitfunkenrußaerosole

Der Graphitfunkenrußaerosolgenerator (GFG) produziert Rußpartikel durch eine Funkenentladung zwischen zwei in einem Abstand von 2 mm befindlichen, hochreinen Graphitelektroden. Durch Spülen des Elektrodenraumes mit einem Argonstrom als Inertgas wird gewährleistet, dass vor dem nächsten Funken alle entstandenen Ionen und primären Rußpartikel abtransportiert werden ohne diese zu beeinflussen. Dies ermöglicht eine konstante Kurzschlussspannung und dadurch eine konstante Aerosolmenge während des Betriebs. Ein Hochspannungskondensator (RC-Glied) ist dabei mit einer der beiden Graphitelektroden verbunden. Die angelegte Hochspannung einer bestimmten Frequenz erzeugt Spannungsspitzen,

welche für die Funkenbildung zwischen den Elektroden sorgt, wobei die andere Elektrode geerdet ist. Ist die Überschlagsspannung von 2 kV im Argontränergas erreicht, findet die Entladung als Funken zwischen den Elektroden statt.

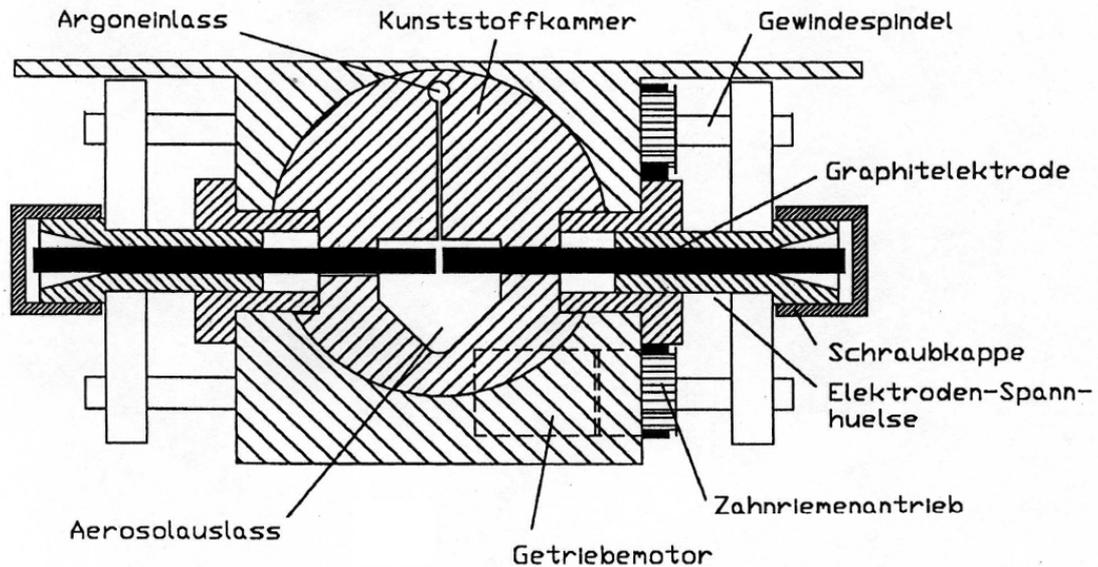


Abb. 4.1.3-1: Mechanischer Aufbau eines Rußaerosolgenerators (GFG 1000, Palas)

Durch Vergleich der Kurzschlussspannung mit einer Referenzspannung wird der Elektrodenabstand nachgeregelt. Es kann eine Funkenfrequenz zwischen 2 und 300 Hz eingestellt werden. Bei maximaler Einstellung (300 Hz) kann eine maximale Abgabemenge von etwa 7,5 mg/h erreicht werden. Das gasförmige Elektrodenmaterial wird durch das Trägergas mitgeführt und es bildet sich durch Kondensation und aufgrund der hohen Anzahldichte auch durch Koagulation das Aerosol, während die Primärpartikelgröße lediglich 7 ± 1 nm beträgt. Abhängig von Frequenz und Volumenstrom des Trägergases variiert die Agglomeratgröße zwischen 50 und 200 nm (siehe Diagramm). Daraus ergibt sich die größte Anzahldichte bei einem Mobilitätswert von ca. 100 nm (Abb. 4.1.3-2).

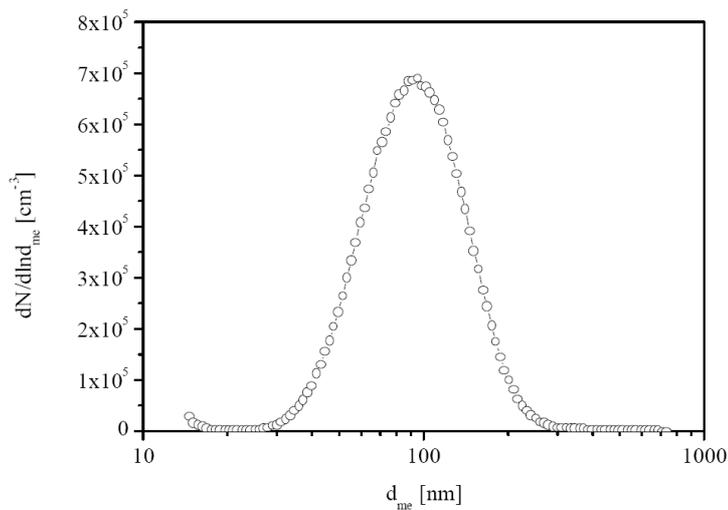


Abb. 4.1.3-2: Typische, mit einem DMA gemessene Größenverteilung der Russagglomerate eines GfG - Russgenerators

4.1.4 Sinclair - La Mer: Beschichten von Aerosolen

Um die optischen Eigenschaften von bestimmten PSL-, Ruß- oder Salzaerosolen modifizieren zu können, wird ein Beschichtungsprozess nach dem Prinzip des Sinclair - LaMer - Aerosolgenerators (La Mer, 1950) verwendet. Dieser wurde ursprünglich für die Generierung von ultrafeinen Schwefelsäureaerosolen verwendet. Die für diese Arbeit genutzte Version entspricht im Wesentlichen dem von Nießner und Klockow (1980) modifizierten Aerosolgenerator. Das Primäraerosol wird dabei wie in Abb. 4.1.4-1 gezeigt in ein doppelwandiges Rohr geleitet. Unter dem Rohr ist eine in ein Heizbad eingetauchte Phiole angeschlossen, in der sich das Beschichtermaterial befindet. Der durch Erwärmen entstehende Dampf wird durch einen zusätzlichen Gasstrom aus Stickstoff in das Rohr geleitet und von dem Primärpartikelstrom mitgeführt. Zwischen den Rohrwänden fließt auf eine einstellbare Temperatur gekühltes Wasser, das zu einer Abkühlung im inneren Rohr und damit zu Kondensation des Beschichtermaterials auf die Primäraerosole führt. Der Partikelradius nimmt dabei in jedem Fall zu, wenn PSL als Primäraerosol verwendet wird. Ohne Primärpartikel entstehen durch Eigennukleation homogen gewachsene Aerosoltröpfchen aus dem Beschichtungsmaterial.

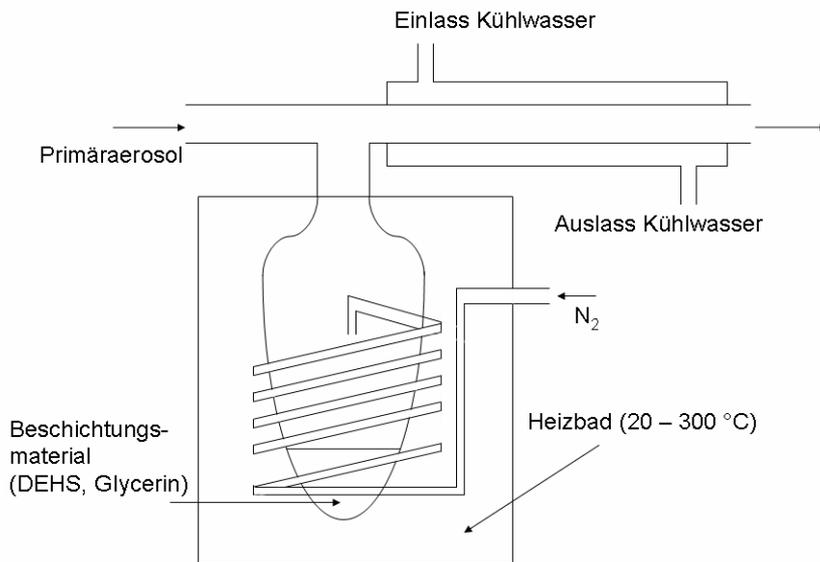


Abb. 4.1.4-1: Aufbau des Aerosolbeschichters (Niessner, 1987)

4.1.5 VOAG: Vibrating Orifice Aerosol Generator

Der VOAG ist ein Schwingblendengenerator und einer der wenigen Aerosolgeneratoren, der hoch monodisperse Partikel erzeugt. Er wurde erstmals von Berglund und Liu (1973) eingeführt und wird hauptsächlich zur Kalibrierung und Überprüfung von Aerosol-Trennsystemen (Vanderpool, 1988) oder auch zur Evaluierung optischer Messverfahren verwendet (Liu, 1973).

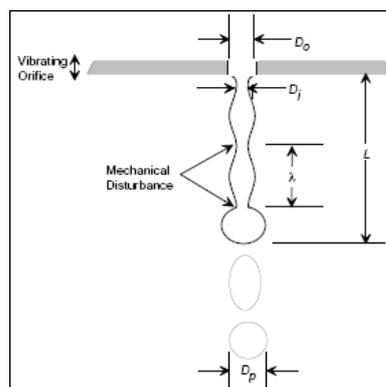


Abb. 4.1.5-1: Funktionsprinzip des Vibrating Orifice Aerosol Generator (TSI)

Unter erhöhtem Druck wird eine Flüssigkeit durch eine Blendenöffnung getrieben. Durch eine erzwungene Schwingung wird der austretende Flüssigkeitsstrahl gleichförmig aufgebrochen. Dabei ist die Blende in eine Piezokeramik eingebettet und wird durch einen Funktionsgenerator kontrolliert. Die periodische Störung sorgt bei geeigneter Frequenz zu einer Einschnürung des Flüssigkeitsstrahls und zu einer Verkleinerung der Oberfläche. Die Tropfen reißen dadurch ab.

Abb. 4.1.5.2 zeigt mit dem APS gemessene Größenverteilungen von DEHS-Partikeln, die mit dem VOAG erzeugt wurden. Dabei wurde eine Schwingblende mit 10 µm Öffnungsweite verwendet. Mit dieser Düse beträgt die maximale Partikelkonzentration 100 cm⁻³. Gemessen wurden die Größenverteilungen mit einem APS (TSI, Kap. 4.2.3). Die Breite der Größenverteilung ist hier im Wesentlichen durch die Kanalbreite und Auflösung des APS bestimmt.

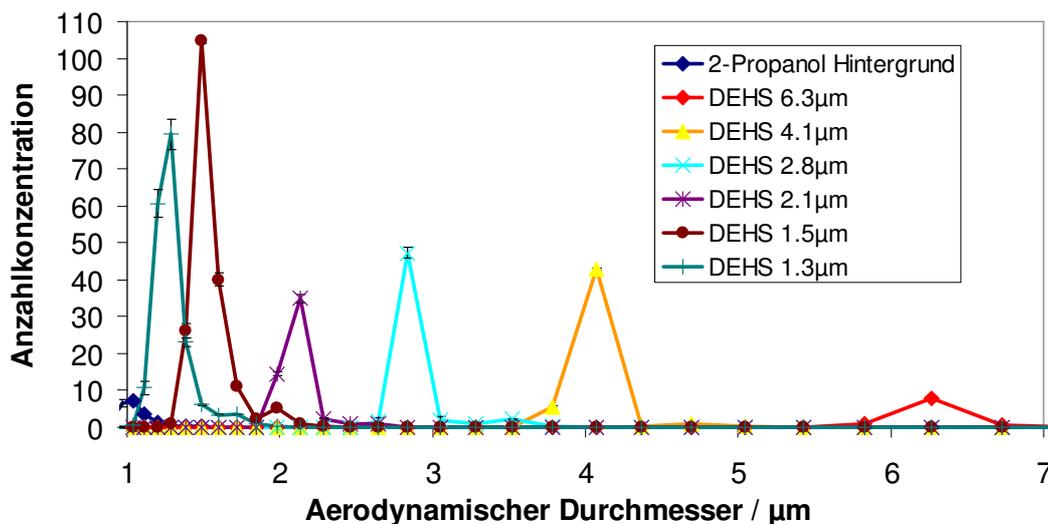


Abb. 4.1.5-2: Monodisperse DEHS - Partikel, hergestellt mit dem VOAG (TSI) und gemessen mittels APS (TSI, Kap. 4.2.3)

Die Stärke des VOAG ist auch die Möglichkeit, monodisperse Feststoffe zu erzeugen. Abb. 5.1.5-4 zeigt sphärische Salzaerosole, die mit dem VOAG generiert wurden. Dabei wird NaCl in Wasser gelöst und dann mit 2-Propanol und Methanol in 2 : 3 : 5 - Volumenteilen vermengt. Nach dem Tropfenabriss verdampft das Methanol am schnellsten, gefolgt vom Propanol und letztlich auch vom Wasser. Die

Salzaerosole bekommen somit zwar eine sphärische Form, sind jedoch, bedingt durch die rasche Trocknung, porös. Für diese Partikel wurde eine Schwingblende von 20 μm Öffnungsweite verwendet. Die maximale Anzahlkonzentration beträgt theoretisch 36 Partikel cm^{-3} . Die APS - Ergebnisse in Abb. 4.1.5-3 zeigen monodisperse Partikel, die allerdings gegenüber der über die Salzkonzentration in Lösung eingestellten Größe von 4 μm verschoben ist, was an der Porosität der generierten Partikel liegt.

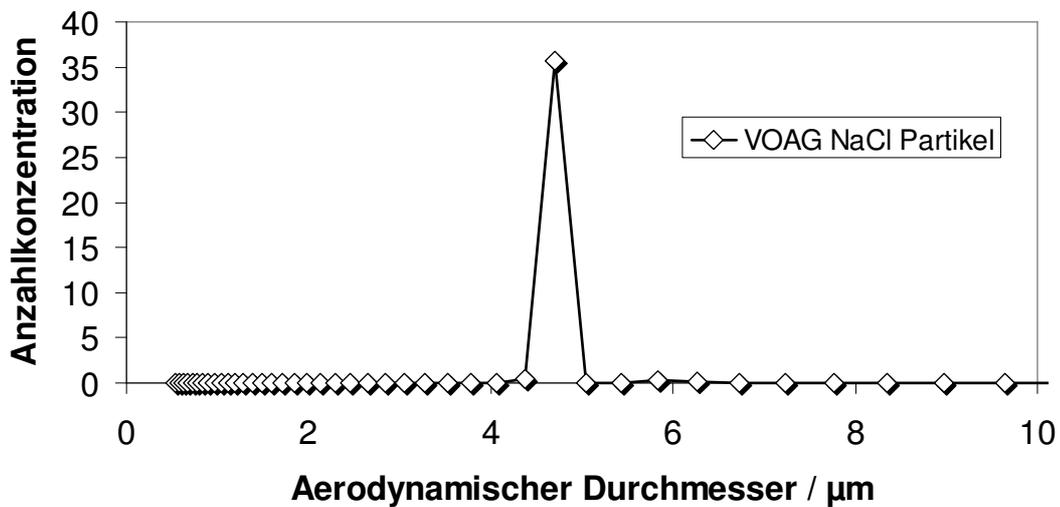


Abb. 4.1.5-3: Monodisperse NaCl - Partikel, hergestellt mit dem VOAG (TSI 3450) und gemessen mit dem APS (TSI 3321)

Flüssige monodisperse Aerosole lassen sich auf mindestens 0.1 μm genau durch Einstellen der Konzentration (z.B. DEHS oder DOP in 2-Propanol) erzeugen, feste Partikel können zwar ebenfalls in sphärischer Form generiert werden, jedoch kann hier die finale Größe der Partikel nur abgeschätzt werden und die Abweichung dürfte eher bei 0.5 μm liegen. Die größte Limitierung dieses System ist durch die geringe Anzahlkonzentration gegeben, da keine kleineren Blenden als 10 μm bei dem zur Verfügung stehenden Modell verwendet werden können. Die minimale Größe der Aerosole beträgt 1 μm . Es können aber auch Aerosole über 100 μm Durchmesser erzeugt werden.

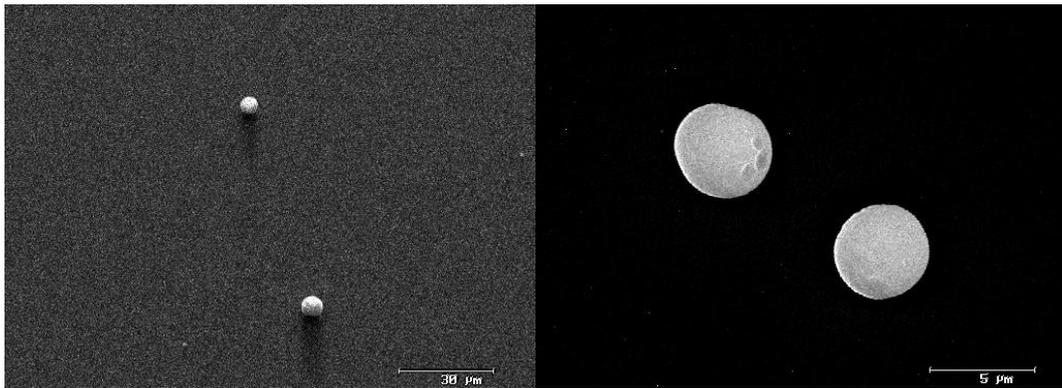


Abb. 4.1.5-4: REM - Aufnahmen der in Abb. 4.1.5-3 gemessenen NaCl - Aerosole

4.2 Aerosol- Mess- und Trennverfahren

4.2.1 Kondensationskernzähler (CNC / CPC)

Das gängigste Verfahren, Anzahlkonzentrationen zu bestimmen, ist die der Kondensations-Partikelzählung. Für diese Arbeit wurden die Modelle 3020, 3025 und 3025a (alle TSI) verwendet. Im Gegensatz zu einfachen optischen Partikelzählern sorgt ein CPC für eine Vergrößerung kleinerer Partikel von wenigen Nanometern bis zu einem Mikrometer Größe, so dass diese über eine Transmissionsmessung zwischen Lichtquelle (Halogenlampe in Modell 3020, Laserdiode in Modell 3025, 3025a) und Photodiode detektiert und gezählt werden können. Abb. 4.2.1-1 stellt schematisch die Funktionsweise des CPC dar. Die über eine Pumpe angesaugten Aerosole überfliegen eine mit n-Butanol gefüllte auf 38 °C (Modell 3020: 35°) erwärmte Kammer. Der aufsteigende n-Butanoldampf wird dabei von dem Aerosolstrom mitgeführt. Aerosole und n-Butanol werden im Anschluss durch ein vertikales Rohr geführt, das mittels Peltierelement konstant auf eine Temperatur von 10 °C gekühlt wird. Durch die bei dieser Temperatur entstehende n-Butanolübersättigung kondensiert das n-Butanol auf den Aerosolen. Bevor die Partikel die optische Einheit passieren, verjüngt sich das Volumen auf wenige mm³. Dadurch können bei einer Konzentration von weniger als 1000 Partikel cm⁻³ Streulichtpulse individueller Partikel detektiert werden (Agarwal, 1980).

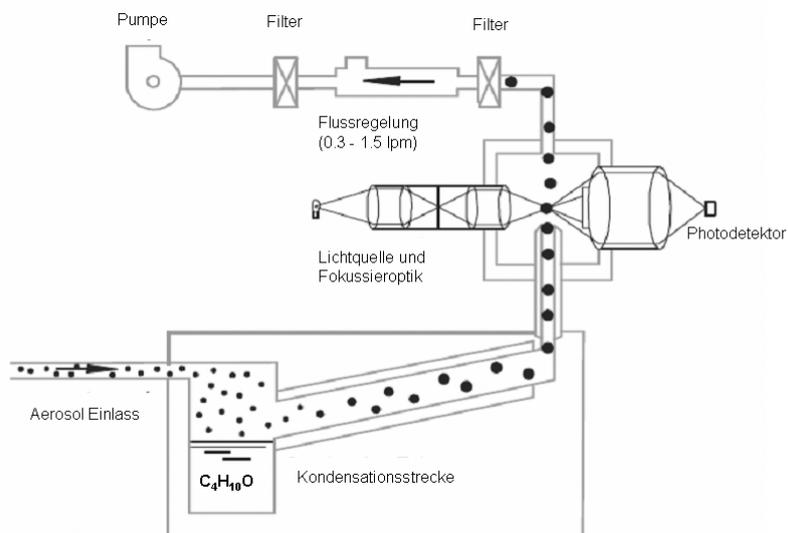


Abb. 4.2.1-1: Schematischer Aufbau eines CPC (TSI - Modell)

Unabhängig von der Primärpartikelgröße der Aerosole wachsen alle n-Butanolkondensations-Tröpfchen auf eine feste Größe an (je nach Modell und Wahl des Temperaturgradienten auf $3\ \mu\text{m}$ bis $10\ \mu\text{m}$), so dass auch im Falle der eintretenden Koinzidenz im Streulichtvolumen höhere Konzentrationen über eine Auswertung des Streulichtsignals sehr genau ($\pm 10\%$) bestimmt werden können. Allerdings nimmt die Effizienz der Kondensation für sehr kleine Partikel ab, was sich durch die Koehler-Kurve (Koehler, 1921) beschreiben lässt. Eine experimentelle Untersuchung zur Aktivierung der Partikel und zum Wachstum der Tröpfchen findet sich bei Ahn und Liu (1990).

Als alternative Methode bietet sich auch ein Elektrometer an, das im Prinzip wie ein elektrostatischer Absolutfilter funktioniert. Sind die Partikel geladen, entstehen auf dem Filter Kriechströme, die gemessen werden können. Liu et al. (1982) haben die hier erwähnten und andere absolute Messmethoden der Aerosolkonzentration verglichen. Einen Überblick über die Zähleffizienz aktueller CPCs liefern Hermann et al. (2007).

4.2.2 Elektrostatischer Klassierer

Ein elektrostatischer Klassierer (engl. differential mobility analyzer, DMA) trennt Aerosole nach ihrer elektrischen Mobilität, die wiederum vom geometrischen Durchmesser der jeweiligen Partikel abhängt. Grundvoraussetzung ist dabei, dass die Ladungsverteilung der Aerosolprobe bekannt sein muss. Eingeführt wurde der DMA von Hewitt (1957). In Abb. 4.2.2.1 ist der schematische Aufbau des DMAs (TSI-Modell) gezeigt. Der DMA besteht hauptsächlich aus einem Metallzylinder mit einer im Inneren zentral geführten Elektrode. Diese Einheit funktioniert dabei wie ein Zylinderkondensator. Am oberen Ende des DMAs strömt partikelfreie Schleierluft ein, die entlang der Elektrode zum unteren Ende geführt wird. Zwischen der Schleierluft und der äußeren Zylinderwand fließt ein zweiter Strom mit dem zugeführten polydispersen Aerosol. Durch die Dimensionierung des DMAs werden, auch bei anderen Flussverhältnissen als das Standardverhältnis von Schleierluft zu Aerosolluft von 10 : 1, laminare Strömungsverhältnisse erreicht.

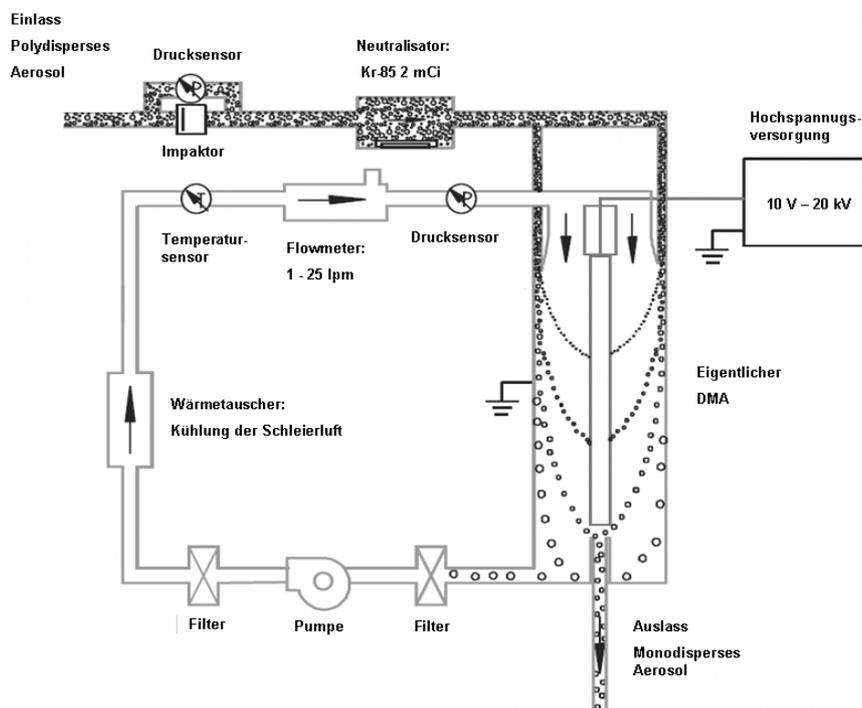


Abb. 4.2.2-1: Schematischer Aufbau eines elektrostatischen Klassierers (TSI Handbuch)

Solang keine Spannung zwischen Elektrode und Zylinder angelegt wird, gelangen keine Partikel durch den in der Mitte der Zentralelektrode geführten Auslass, sondern werden gefiltert und als gereinigte Schleierluft dem DMA am oberen Ende wieder zugeführt. Durch Anlegen einer Spannung zwingt das so erzeugte elektrische Feld die Partikel mit entgegengerichteter Ladung in Richtung der Zentralelektrode, entlang derer die Partikel dann abgeschieden werden. Der Ort der Abscheidung hängt dann von der elektrischen Mobilität der Partikel Z_p sowie der Gasflussrate im Klassierer und der Klassierergeometrie ab. In der elektrischen Mobilität wird die Viskosität μ des verwendeten Gases berücksichtigt:

$$Z_p = \frac{n \cdot e \cdot C}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot D_p} \quad (4.2.2-1)$$

Desweiteren bestimmen die Anzahl (n) der Elementarladungen (e) des Partikels, der Partikeldurchmesser (D_p) sowie die Cunningham Slip-Korrektur (C) für kleine Partikel die elektrische Mobilität. Dadurch gelangen für eine feste Spannung nur Partikel mit einer bestimmten elektrischen Mobilität zu einem Ringspalt am unteren Ende der Elektrode. Partikel mit gleicher Ladung aber geringerem Durchmesser schlagen schon weiter oben an die innere Elektrode, zu große Partikel erreichen den Ringspalt ebenfalls nicht und gelangen mit der Schleierluft zu dem Filter für die Wiederaufbereitung. Die Partikel der somit vorgegebenen Größe gelangen durch den Ausgang des DMAs. Eine ^{85}Kr -Quelle (TSI, Modell 3077, 2 mCi) sorgt für ein Ladungsgleichgewicht der Aerosole. Die korrekte Berechnung dieser Ladungsverteilung führte Fuchs (1963) ein. Betreibt man den DMA mit einer konstanten Spannung hinter einem Aerosolgenerator wie z.B. einem Vernebler oder einem GFG, so kann man eine monodisperse Aerosolfraktion mit vorgegebenem mittlerem Durchmesser generieren (Liu, 1974), wobei das vorher beschriebene Stömungsverhältnis von Schleierluft zu Aerosolluft die Trennschärfe des DMAs bestimmt. Damit die Anzahlkonzentration auch über längere Zeit konstant gehalten werden kann, verwendet man beim Vernebler zusätzlich ein wesentlich größeres Vorratsgefäß, dessen Inhalt über eine Schlauchpumpe mit dem Dispergierer ausgetauscht wird.

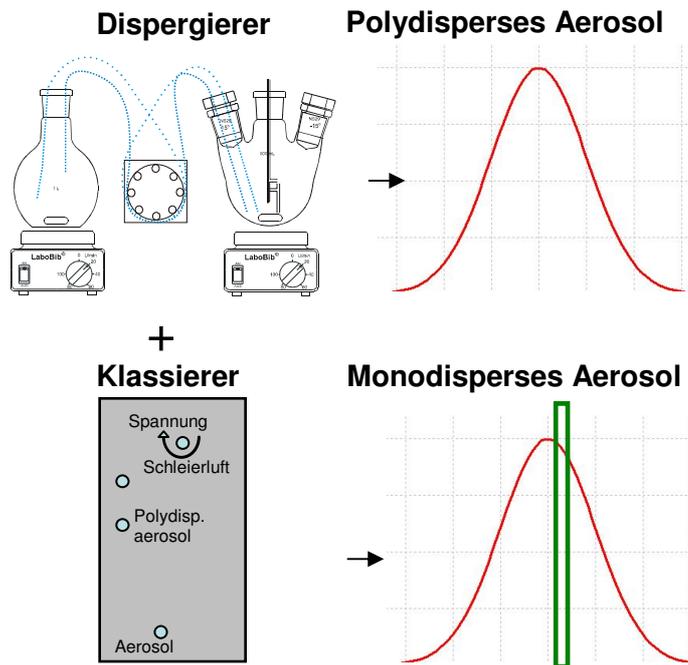


Abb. 4.4.2-2: Kombination aus Dispergierer und elektrostatischem Klassierer erzeugt monodisperse Aerosole, indem der Klassierer aus einer polydispersen Aerosolfraktion eine Größenfraktion herauschneidet.

Wird ein DMA zusammen mit einem CPC verwendet, der die Spannung des DMA in festen Stufen verändert und die jeweilige Anzahlkonzentration ermittelt, lassen sich Aerosol-Größenverteilungen bestimmen (Knutson, 1975; Fissan, 1982). Oberhalb von 30 nm in der Partikelgröße können Mehrfachladungen an Aerosolen beim Passieren des Neutralisators auftreten. Dies hat zur Folge, dass beim Klassieren eine zweite oder dritte Aerosolfraktion durch den Ringspalt zum vermeintlich monodispersen Ausgang gelangt. Setzt man einen ersten Klassierer zur Generierung der Aerosole ein und einen zweiten Klassierer, zusammen mit einem CPC, als Mess-System dahinter ein, so kann man über Veränderung der Spannung das durch eine weitere KR-85 Quelle erneut neutralisierte Aerosol aufschlüsseln in einzelne Peaks der Fraktionen aus dem ersten DMA mit einer, zwei oder mehreren Ladungen. Dieses System wird Tandem-DMA oder T-DMA genannt (TSI, 1986) und bietet die Möglichkeit neben der Bestimmung der Ladungsverteilung auch die Veränderung der Mobilität, durch Veränderung der Größe oder der Ladung zu messen. Für diese

Arbeit wurde ein T-DMA für Experimente verwendet, in denen generierte monodisperse Aerosole mit anderen Materialien beschichtet wurden, um Veränderungen der photo-thermophoretischen Kräfte, z.B. in Abhängigkeit der Beschichtungsdicke zu prüfen.

4.2.3 Aerodynamical Particle Sizer (APS)

Der Aerodynamical Particle Sizer (APS, TSI Inc., St. Paul, MN) bestimmt Partikelgrößen-Verteilungen zwischen 0.5 μm und 20 μm (Modell 3321, 0.5 μm – 15 μm Modell 3320) indem es eine Laufzeitmessung eines jeden Partikels in einem beschleunigten Strömungsfeld durchführt. Je nach Anzahlkonzentration der Aerosolprobe kann eine vollständige Größenverteilungsmessung in wenigen Sekunden bis einigen Minuten vorliegen, einschließlich einer Evaluierung der durchgeführten Messung (Kenny, 2000; Gomer, 2001). Für eine Größenverteilung muss der APS also sowohl die Größe, als auch die Anzahlkonzentration korrekt ermitteln. Dabei weist die Bestimmung der Größe bei älteren und neueren Modellen nur marginale Unterschiede auf, es kann jedoch bei älteren Modellen wie auch dem hier verwendeten vorkommen, dass „Phantome“ als große Partikel erfasst werden, welche durch Koinzidenz vieler kleiner Partikel im Bereich der Laufzeitmessung verursacht sind (Heitbrink, 1991, 1992). Dabei nimmt der Fehler durch Koinzidenz mit steigender Gesamtaerosolkonzentration weiter zu, so dass man für verlässliche Messungen Konzentrationen über 100 cm^{-3} vermeiden sollte.

Eine ausführliche Beschreibung des für die Versuche verwendeten Gerätes liefert TSI (1997).

4.2.4 Elektrostatischer Präzipitator

Die monodispersen Aerosole aus dem elektrostatischen Klassierer sind mindestens einfach negativ (oder positiv) geladen. Zur Identifizierung charakterisierter Aerosole oder zum Nachweis erfolgreich getrennter Aerosole soll ein elektrostatischer

Präzipitator verwendet werden. Abb. 4.2.4-1 beschreibt die Funktionsweise des Nanopartikelsammlers. Der Aerosolprobenahme wird über eine Pumpe von oben nach unten durch den in der Abbildung gezeigten Zylinder gesaugt. Dabei stellt sich dem Trägergasstrom ein innerer Zylinder mit oben angebrachtem Probenahmehalter mit Substrat entgegen, an dem ein E-Feld angelegt wird, so dass Nanopartikel dort impaktiert werden. Dabei können Spannung und Volumenstrom in der Art gewählt werden, dass eine gleichmäßige Anzahlkonzentration über den Probenquerschnitt gesammelt werden kann. Für diese Arbeit wurde ein am IWC hergestellter Präzipitator verwendet, welcher erstmals durch Dixkens und Fissan (1999) eingeführt wurde. Die Charakterisierung der Partikel kann bei ausreichender Konzentration über energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) erfolgen (Qi, 2006).

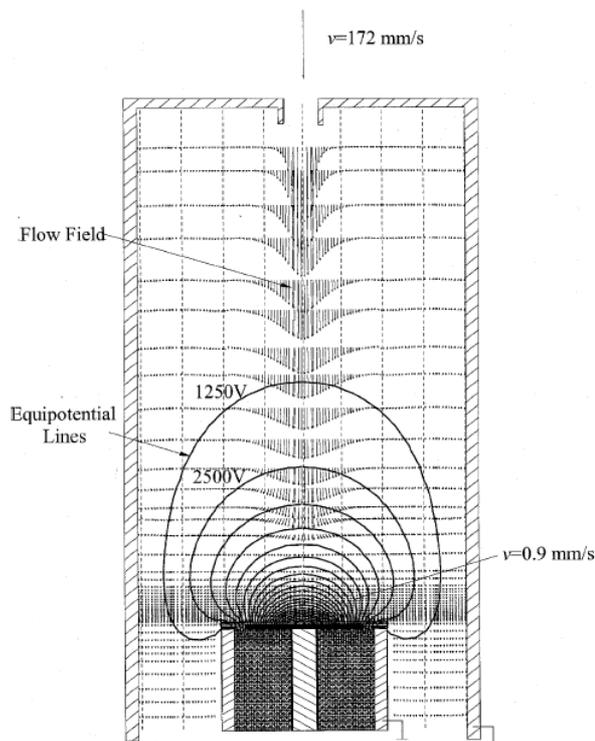


Abb. 4.2.4-1: Prinzip des Elektrostatischen Präzipitators nach Dixkens und Fissan (1999). An einer in die Strömung gesetzte Prallplatte wird ein elektrostatisches Feld angelegt, an dem geladenen Nanopartikel impaktiert werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Levitationsversuche

Für die Charakterisierung von Aerosolen gingen erste Ergebnisse durch Levitation von NaCl-Aerosolen voraus. Dabei wurde vernebeltes polydisperses Salz (200 ± 50 nm) in eine nach unten und oben offene Kapillare eingeleitet und anschließend von einem kollimierten Laserstrahl von unten nach oben gegen die Gravitationsrichtung durchstrahlt. Um thermische Effekte, ausgelöst durch die Bestrahlung der Kapillare durch den Laser, zu verhindern, wurde der Laserstrahldurchmesser im Fokus kleiner als der Durchmesser der Kapillaröffnung gewählt. Innerhalb der Kapillare sind die Einstrahlwinkel sehr gering und die Absorption an der Kapillarwand kann vernachlässigt werden.

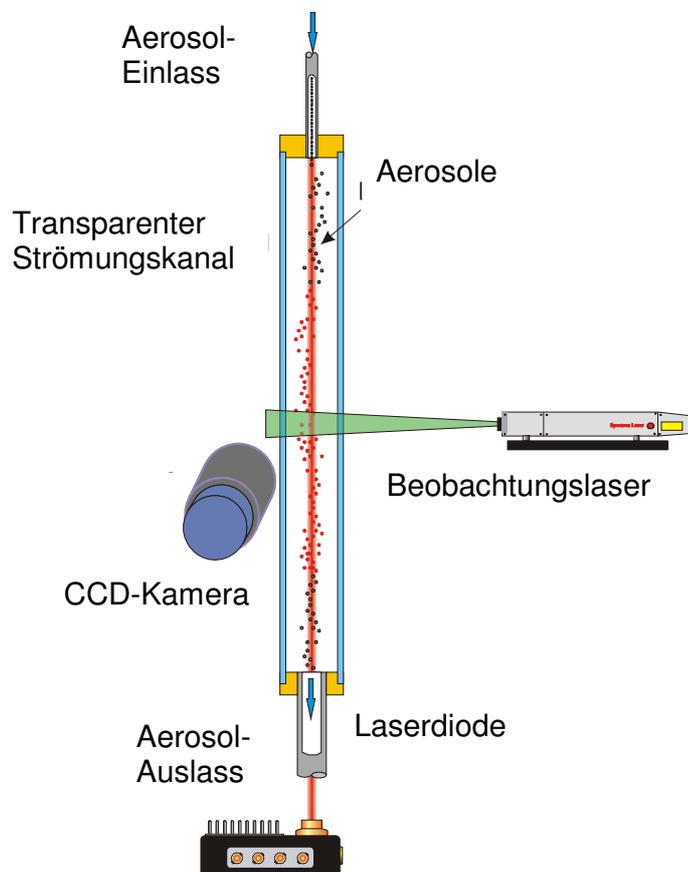


Abb. 5.1-1: Versuchsanordnung zur Levitation von Aerosolen

5.2 Aufbau zur modulierten Anregung

Der in Abb. 5.2.1 beschriebene Aufbau besteht aus einem Rohr mit Ein- und Auslässen am oberen und unteren Ende und einer Kapillarverbindung zwischen beiden Enden entlang der gesamten Röhre. Am oberen Aerosol-Einlass werden Salzaerosole in das System geführt; dabei verlässt ein Großteil die Zelle direkt über den gegenüberliegenden Auslass.

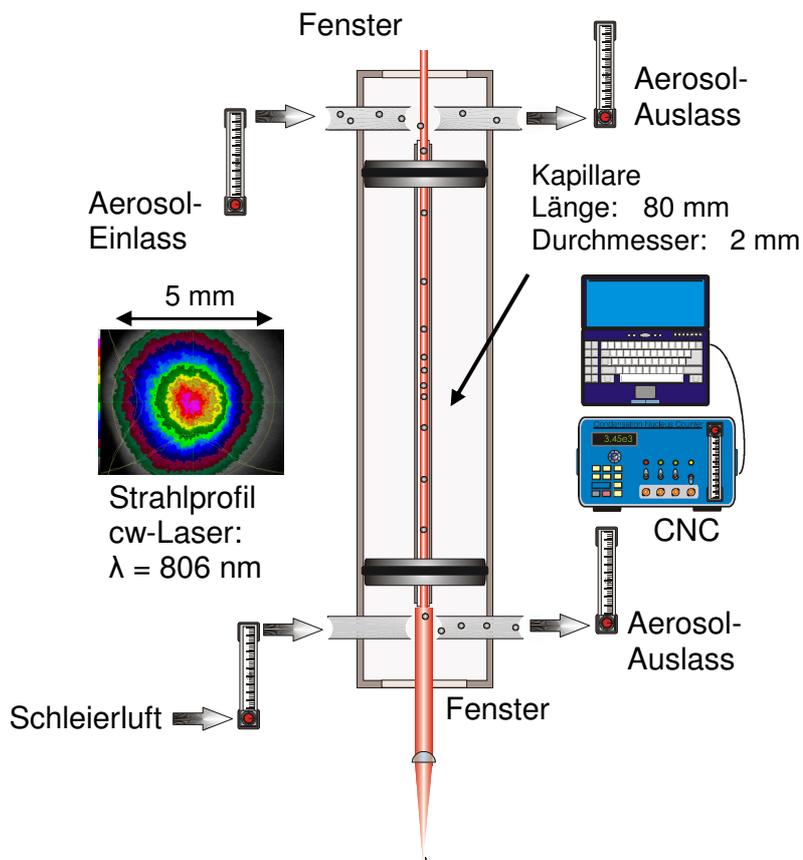


Abb. 5.2.1: Aufbau zur modulierten Anregung der Aerosole

Am unteren Ende wird dem System partikelfreie Schleierluft zugeführt und dabei gerade so hoch eingestellt, dass der am unteren Ausgang angeschlossene CPC nicht ausreichend versorgt wird und einen Teil des oberen Aerosolstroms durch die Kapillare ziehen muss. Dabei sind die Volumenströme so gewählt, dass die Verweilzeit der Aerosole innerhalb der Kapillare mindestens eine Sekunde beträgt. Da der CPC auf Konzentrationsänderungen ausreichend schnell anspricht, soll ein

modulierter Laserstrahl mit einer Frequenz von 0.1 Hz dazu genutzt werden, bei auftretender Levitation der Salze in der Kapillare aus der Steigung der zu messenden Aerosolkonzentration die photophoretischen Kräfte bestimmen zu können. Bei einem intern gemischten Aerosol wäre es dann möglich, dass photo-thermophoretisch schwache Aerosoltypen (schwach absorbierende (Abb. 2.3-1) Partikel und Partikel mit hohen thermischen Leitfähigkeiten, in denen sich nur ein schwacher Temperaturgradient aufbaut) nicht levitiert werden und ungestört am CPC gezählt werden, was sich als Offset am CPC zeigt und eine Trennung des Gemisches darstellt. Die Bestimmung der photophoretischen Kräfte soll hier nur eine erste Abschätzung der photo-thermophoretischen Kräfte darstellen, da der Einfluss von Druckschwankungen im System berücksichtigt werden muss, die Laserleistung über die Kapillarfläche nicht homogen verteilt ist und für die Messung ein Aerosolensemble zur Verfügung steht, nicht aber die Untersuchung an einzelnen Partikeln.

5.3 Aufbau zur Charakterisierung von Aerosolen

Für die Untersuchung von Aerosolen in Gasen wurde eine Flusszelle (Abb. 5.3-1, links) mit einer Höhe von 100 mm und einem quadratischen Profil von 10 mm Kantenlänge konzipiert. Der Aerosolstrom wurde bei dieser gezeigten Kreuz-Strom-Anordnung grundsätzlich gegen die Schwerkraft und mit Hilfe von Pumpen realisiert. Durch kritische Düsen und einstellbare Nadelventile konnte ein störungsfreier, laminarer und über den Beobachtungsraum von 5 mm × 3.75 mm × 0.5 mm homogener Aerosolstrom bei einem maximalen Volumenstrom von 0.6 L·min⁻¹ erzeugt werden. Praktisch ist es möglich, Partikel bis zu einer Größe von 4 µm innerhalb der Zelle im Gleichgewicht zu halten oder gegen die Schwerkraft zu bewegen und gleichzeitig eine laminare Strömung zu gewährleisten. Ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser ($\lambda = 532$ nm, $P = 0.02$ W) wurde zur Beobachtung des Aerosolstroms verwendet (Abb. 5.3-1). Dabei wurde mit Hilfe einer Zylinderlinse ($f = 40$ mm) und einer Konvexlinse ($f = 100$ mm) entsprechend der in Abb. 3.1.-1 dargestellten Lichtschnittoptik der parallele

Lichtstrahl mit kreisförmiger Querschnittsfläche auf eine Breite von 5 mm und einer Tiefe von 0.5 mm umgeformt, was der Tiefenschärfe des Makroobjektivs entspricht. Der Strahl verläuft senkrecht durch die gesamte Flusszelle. Fenster aus Suprasil (Hellma GmbH) weisen eine geringe Absorption des Laserlichtes auf, welche zu Thermophorese und damit einer störenden Beeinflussung des Aerosolstroms führen würde. Darüber hinaus schließen alle optischen Fenster plan mit der inneren Zellwand ab, um Turbulenzen zu vermeiden. Je nach Partikelgröße und entsprechendem Strömungswiderstand F_w (Kap. 1.3.3) ergeben sich so Geschwindigkeiten von $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ bis $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Ein zweiter Diodenlaser ($\lambda = 806 \text{ nm}$, $P = 0.5 \text{ W}$) mit Fasereinkopplung wird zur Manipulation der Aerosole in der Zelle genutzt. Dazu wird der beim Austritt aus der Faser stark divergente Laserstrahl über eine im Brennpunkt zum Faserende positionierte Konvexlinse ($f = 12,5 \text{ mm}$, alle Linos Photonics GmbH) zunächst kollimiert und dann über eine vor dem Zellfenster positionierte zweite Konvexlinse ($f = 20 \text{ mm}$) auf $200 \mu\text{m}$ fokussiert (Abb. 5.3-1). Der Manipulationslaserstrahl ist senkrecht zum Beobachtungslaser angeordnet, durchläuft die Zelle auf einer Länge von 10 mm, die Fenster bestehen ebenfalls aus schwach absorbierendem Suprasil. Innerhalb dieses Laserstrahls konnten Intensitäten von bis zu $500 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht werden. Die dadurch noch messbaren photo-thermophoretischen Geschwindigkeiten [Haisch et al., 2007] erlauben somit die Bestätigung und Charakterisierung des photo-thermophoretischen Einflusses auf PSL-Partikel bis zu einer minimalen Größe von $0,5 \mu\text{m}$ und bei Salzen oder Russaerosolen bis auf eine Größe von unter 200 nm. Die Gesamtleistung kann während der Versuche durch einen Energiemesskopf (Field Max II, Coherent, USA) am in z-Richtung hinteren optischen Fenster aufgezeichnet werden. Lichtfallen sorgen für einen sicheren Umgang mit der Zelle, da die Leistungsdichte des Klasse-4-Lasers so hoch ist, dass das menschliche Auge und auch die Haut geschützt werden müssen.

Um verschiedene Bestrahlungsstärken zu untersuchen, werden neutrale Graufilter (Linos GmbH) im Bereich des kollimierten Laserstrahls (5 mm im Durchmesser) eingesetzt. Die Leistung kann so auf bis zu 10 % der maximalen Leistung verringert werden. Aufgezeichnet wird das durch den wesentlich schwächeren Beobachtungslaser erzeugte Streulicht an den Aerosolen, so dass eine unabhängige

Beobachtung gewährleistet ist und z.B. auch nicht durch den IR-Laser beeinflusste Aerosole erfasst werden können. Dazu wurde vor die CCD-Kamera (Guppy F 080B, Allied Vision Technologies GmbH) ein IR-Filter positioniert.

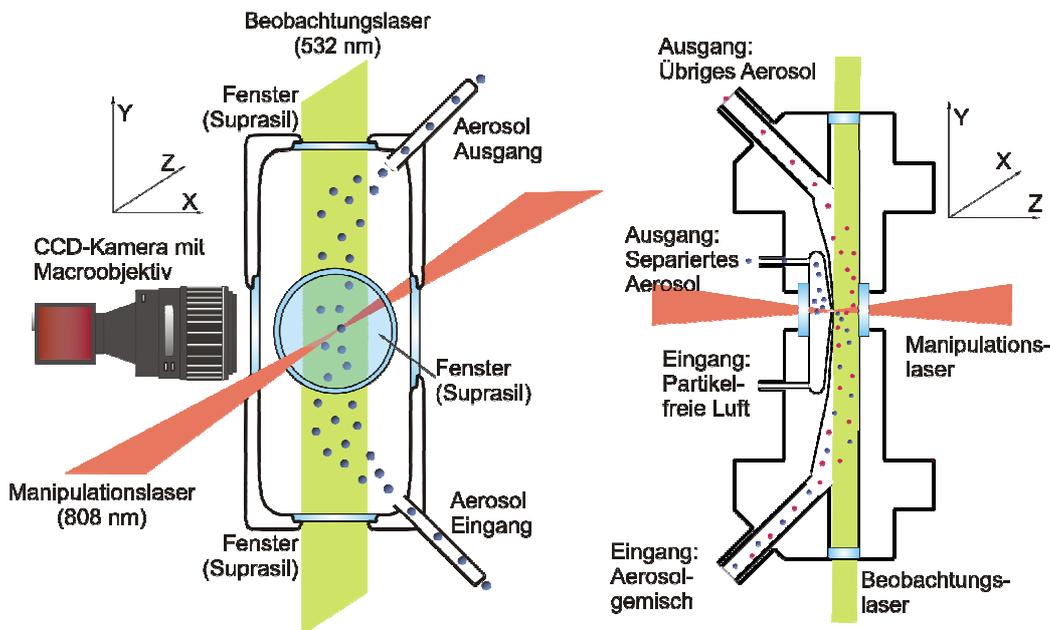


Abb. 5.3-1: Flusszelle zur Charakterisierung von Aerosolen (links) und Trennzelle für intern gemischte Aerosolpartikel (rechts).

Der Kamera vorgeschaltet ist ein Makro-Objektiv mit Nikon-F-Anschluss (Sigma 50 mm 1:2.8 DG). Die Beobachtungsfläche beträgt damit 5 mm in y-Richtung und 3.75 mm in x-Richtung, mit einer Auflösung von ca. 0.8 Megapixeln (1024*768 Pixel). Die Pixel auf dem CCD-Chip besitzen dabei eine quadratische Grundfläche. Die maximale Wiederholrate der Kamera beträgt 30 Bilder pro Sekunde. Damit sind in Kombination mit dem verwendeten Objektiv Geschwindigkeiten von bis zu zehn Millimetern pro Sekunde erfassbar. Die unter Matlab programmierte Software, in der die in Kapitel 3 beschriebenen PIV oder PT Algorithmen adaptiert sind, wertet die durch die Pumpe bedingte Strömung und die photo-thermophoretischen Geschwindigkeiten sowie die Migration der Partikel beim Passieren des Manipulationslasers aus. Die Software wurde während der gesamten Promotionszeit ständig weiterentwickelt, da für immer komplexere Experimente auch immer mehr Messungen und damit höhere Datenmengen verarbeitet werden mussten, um

statistisch gesicherte Daten zu erhalten. Die finale Version der Software wertet selbständig beliebig viele Versuchswiederholungen aus und liefert dabei auch sämtliche statistisch relevanten Ergebnisse. Die Anzahl der Datenpunkte für einzelne Ergebniswerte wurde von anfangs 30 bis 50 auf 5000 bis 10000 erhöht. Die Auswertzeit der Software kann dabei bis zu drei Tagen pro Versuchsanordnung dauern (Intel Dual Core CPU mit 2.6 Ghz). Die Trennzelle (Abb. 5.3-1, rechts) besitzt dieselbe optische Strahlführung wie die Zelle zur Untersuchung der photo-thermophoretischen Eigenschaften von Aerosolen. Auch bei der Trennzelle beträgt das Profil eine Kantenlänge vom 10 mm wie die der ersten Messzelle, zusätzlich ist hier jedoch eine zweite, kleinere Kammer integriert, welche in Richtung des IR-Lasers durch eine Blende von 0.5 mm mit der großen Kammer verbunden ist. Der schematische Aufbau in Abb. 5.3-1 zeigt die mögliche Trennung eines Aerosolgemisches aus zwei verschiedenen Stoffen, bei dem eine Fraktion negative, also entgegen der Lichtquelle gerichtete photo-thermophoretische Geschwindigkeiten erfährt. Die andere Fraktion weist eine positive Ablenkung durch das Laserlicht auf. Die Aerosole, welche in die kleine Kammer gelangen, können abgesaugt oder herausgespült und separat untersucht werden. Dass auch ohne Hilfe des Lasers Aerosole in die kleine Kammer gelangen, wird dadurch verhindert, dass durch diese Kammer ein partikelfreier Luftstrom geführt wird, um Druckschwankungen zwischen den beiden Kammer zu verhindern. In ersten Versuchen mit PSL-Partikeln wurde die Zelle zur Charakterisierung (Abb. 5.3-1 links) auch als In-Strom-Anordnung verwendet, d.h. der Manipulationslaser und der Beobachtungslaser wurden vertauscht. der Manipulationslaser ist dabei, ähnlich den Levitationsversuchen, der Strömung entgegen gerichtet. Auch wenn In-Strom- und die in Abb. 5.3-1 gezeigte Kreuz-Strom-Anordnung ihre jeweiligen Vorteile haben, so wurden doch die meisten Experimente in der Kreuz-Strom-Anordnung durchgeführt, denn nur in diesem Fall kann aufgrund des geringeren Arbeitsabstandes der aus der Faser austretende Laserstrahl auf einen Durchmesser von 200 μm in der Mitte der Zelle fokussiert werden.

5.4 Aufbau des optischen Systems

Das Licht der Laserdiode wird zunächst in eine optische Faser eingekoppelt. Am Ende der Faser wird der divergent austretende Laserstrahl über ein in Kap. 5.3. beschriebenes Linsensystem kollimiert und im Zentrum der Versuchszelle fokussiert. Mit diesem Aufbau soll eine möglichst hohe Energiedichte und Homogenität erzielt werden, wobei schon alleine durch Einsatz der optischen Faser eine Verbesserung des Strahlprofils erreicht wird.

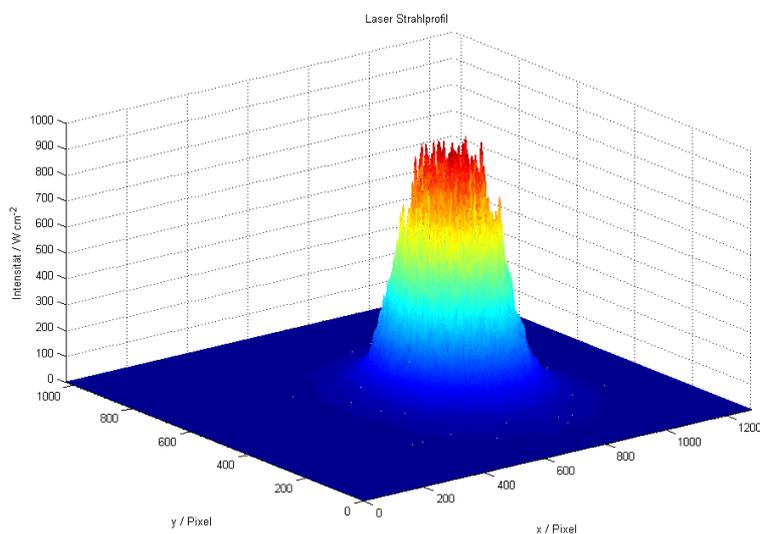


Abb. 5.4-1: Laserstrahlprofil (gemessen mit Laser Cam-HR, Coherent, USA). Die aktive Matrixfläche der Kamera beträgt 8,5 mm · 6.8 mm (1280 · 1024 Pixel, quadratische Pixelfläche).

Um das in Abb. 5.4-1 gezeigte Strahlprofil zu erhalten, wurde der Laserfokus durch entsprechende Kollimierung hinter der Zelle im Verhältnis 1 : 4.3 auf eine Kamera abgebildet (Laser Cam-HR, Coherent, USA). Die hier gezeigte Mittelung über zehn Aufnahmen (bei 10 Hz) zeigt dabei ein abgeflachtes Profil mit einer Leistung von 800 W·cm⁻² im Maximum. Dabei zeigen Vergleiche zwischen Einzelaufnahmen sehr hohe Fluktuationen von über 200 W·cm⁻² für einzelne Pixel im zentralen Fokusbereich. Um diese Fluktuationen herauszumitteln, sollten Laserdurchgangs-

zeiten für die zu charakterisierenden Aerosole im Bereich von einigen Zehntel Sekunden erfolgen. Die Kreisförmigkeit (engl. circularity) des fokussierten Laserspots betrug bei allen durchgeführten Messungen mindestens 0.9. Bei allen Versuchen konnten der Bereich der maximalen Energie mit bloßem Auge anhand der Verfolgung der Partikelbahnen erkannt werden. Es wurden keine Gradientenkräfte beobachtet, wie sie z.B. von einem Gauss-ähnlichen Laserprofil hervorgerufen werden können (Helmbrecht, 2007).

5.5 Kameraeinstellungen

Abb. 5.5-1 zeigt jeweils Aufnahmen im zeitlichen Abstand von einer Sekunde von PSL-Partikeln, wobei sich die Partikelgeschwindigkeiten zwischen a) und b) um über eine Größenordnung unterscheiden. Die Bewegung in b) ist in Bezug auf den Laser dazu noch ungerichtet, das heißt, die Partikelbewegung erfolgte sowohl in lichtpositiver wie lichtnegativer Richtung. Während im oberen Abschnitt (a) die Geschwindigkeiten mit weniger als $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ die Kameraaufnahme die Partikel scharf abbildet, so sind in b) Schlieren oder scheinbare Geisterbilder zu erkennen. Grund dafür ist eine konstante Belichtungszeit für beide Bildaufnahmen, welche sich nicht beliebig verringern lässt, da sich die Belichtungszeit direkt proportional zur Bildhelligkeit verhält. Somit wird bei späteren Experimenten versucht, die geringstmögliche Belichtungszeit bei ausreichender Helligkeit zu wählen.

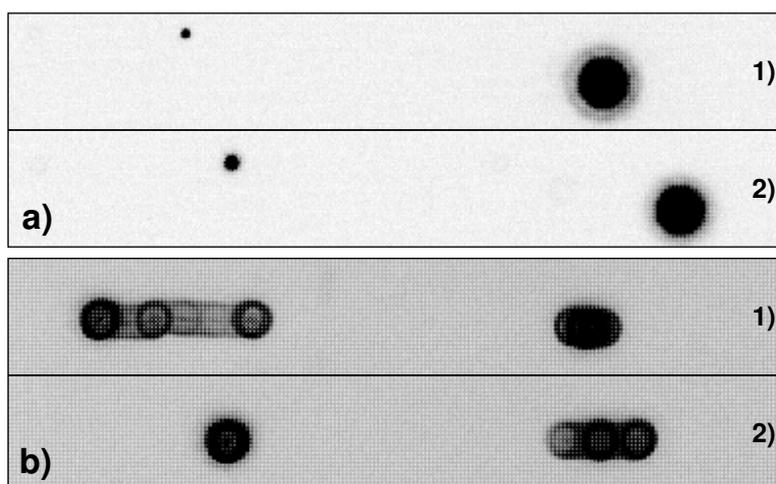


Abb. 5.5-1: PSL-Partikelbewegungen in einem zeitlichen Abstand von einer Sekunde mit a) einer Partikelgeschwindigkeit von weniger als $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, und bei b) Geschwindigkeiten von mehr als $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

5.6 Versuchsaapparaturen

Als Letztes sollen die für die Charakterisierung und für die Trennversuche der Aerosole verwendeten Gesamtaufbauten beschrieben werden. Für diese zum Teil sehr aufwendigen Experimente standen insgesamt vier Kondensationskernzähler, zwei elektrostatische Klassierer, zwei Diffusionstrockner, drei Neutralisatoren, eine Beschichtungseinheit sowie ein APS zur Verfügung. Die Steuerung und ein Teil der Datenaufzeichnung wurden durch eigene Labview-Programme und GPIB (General Purpose Interface Bus) AD- und DA-Wandler realisiert, da die meisten Geräte über analoge BNC-Anschlüsse verfügen. Wo es möglich war, wurde den Geräten beigefügte Software (Aerosol Instrument Manager, TSI) eingesetzt, die z.B. beim elektrostatischen Klassierer die Transferfunktion und Diffusionsverluste im Zylinder sowie die Zähleffizienz des jeweils verwendeten Kernzählers berücksichtigt und eine korrigierte Größenverteilung ausgibt.

5.6.1 Untersuchungen an Dispersionsaerosolen

Für die Verwendung von Suspensionen wie bei den meisten Salzaerosolen wurde ein Vernebler in Kreuzstromanordnung verwendet (siehe Abb. 5.6.1-1). Da der Vernebler keinen komplett kommerziell verfügbaren Generator darstellt, ist in diesen Vernebler kein Impaktor als Tropfenabscheider vorhanden. Verwendet wird daher eine Waschflasche im Anschluss an den Generator, um Tropfen abzuscheiden, aber mit einem größeren Durchmesser (10 μm) als dies ein Impaktor bei einem kommerziell verfügbaren Aerosolgenerator (2 μm bei TOPAS und TSI) geschieht. Dies hat auch den Vorteil, dass man PSL-Partikel mit mehreren Mikrometern Durchmesser vernebeln kann. Das in den Aerosolen enthaltene Wasser wird über einen Diffusionstrockner abgeschieden, der bei intensiver Nutzung täglich regeneriert wurde.

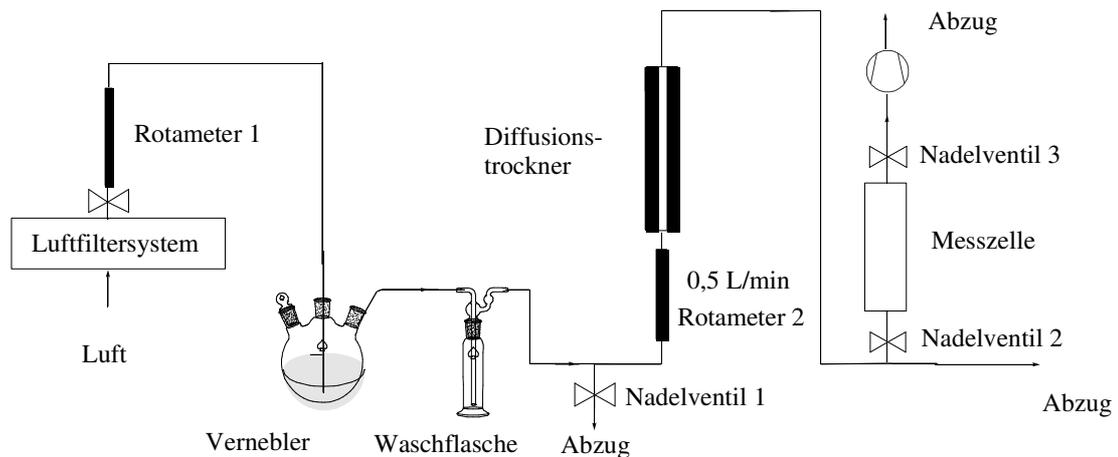


Abb. 5.6.1-1: Versuchsaufbau zur Charakterisierung von vernebelten PSL-Partikeln oder Salzaerosolen. Zur Verwendung monodisperse Salzaerosole ist der Messzelle ein elektrostatischer Klassierer vorgeschaltet.

Dabei wird über ein T-Stück und Nadelventil der Volumenstrom so gewählt, dass eine ausreichende Trocknung gewährleistet werden kann. Eine zweite Aufteilung des Volumenstroms vor der eigentlichen Messzelle bestimmt den Volumenstrom und damit die Grundströmung der Partikel während der Messung. Rotameter können zur Überprüfung der gewählten Volumenströme und deren Stabilität an beliebigen Stellen angebracht werden. Dabei werden sie während der eigentlichen Messung entfernt.

5.6.2 Beschichten von PSL Aerosolen

Der Aufbau zur Beschichtung von PSL-Partikel oder vernebelten Salzaerosolen ist in Abb. 5.6.2-1 gezeigt. Der erste Teil der Generierung entspricht dabei exakt dem in Abb. 5.6.1-1 gezeigten Aufbau. Der Messzelle ist jetzt der Beschichter vorgeschaltet. Über den Temperaturgradienten entlang der Kondensationsstrecke kann die Schichtdicke vorgegeben werden. Der Aerosolstrom wird nach dem Beschichter aufgeteilt, um zum einen in der Messzelle nach seinen opto-thermischen Eigenschaften charakterisiert zu werden, und zum anderen, um über ein SMPS-System bzgl. der veränderten Größenverteilung untersucht zu werden.

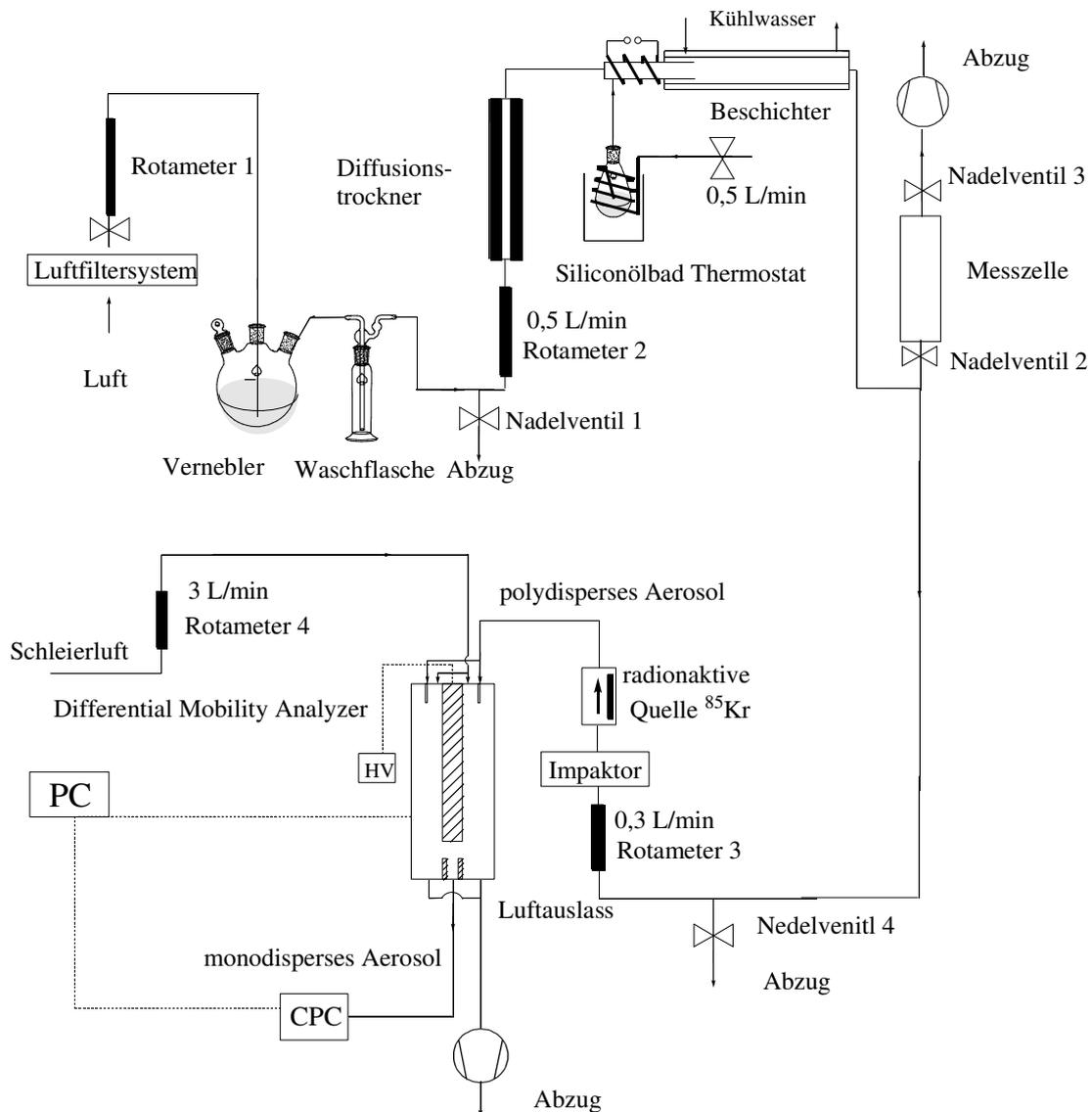


Abb. 5.6.2-1: Versuchsaufbau zur Charakterisierung von vernebelten und beschichteten PSL-Partikeln oder Salzaerosolen. Bei der Verwendung monodisperser Salzaerosole ist ein elektrostatischer Klassierer dem Beschichter vorgeschaltet.

5.6.3 Unbeschichtete und beschichtete Salz- und Russ-Aerosole

Bei der Generierung von Aerosolen mit dem Vernebler und anschließender diffusiver Trocknung oder durch Sublimation entsteht ein polydisperses Aerosol, welches durch einen elektrostatischen Klassierer (Eigenbau IWC) geführt wird (Abb. 5.7.3-1). Als Beschichtungsmittel wird DEHS (Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat, Merck)

verwendet, welches wasserunlöslich und farblos ist (Topas GmbH, Dresden). Die Temperatur bei der Beschichtung wird zwischen 80 °C und 100 °C variiert. Die Kühlwassertemperatur zur Kondensation beträgt am Einlass 5 °C. Nach dem Beschichter kann die Größenverteilung mit dem zweiten elektrostatischen Klassierer und einem CPC (TSI 3025) in SMPS-Konfiguration bestimmt werden oder in die Messzelle zu photo-thermophoretischen Untersuchungen geleitet werden.

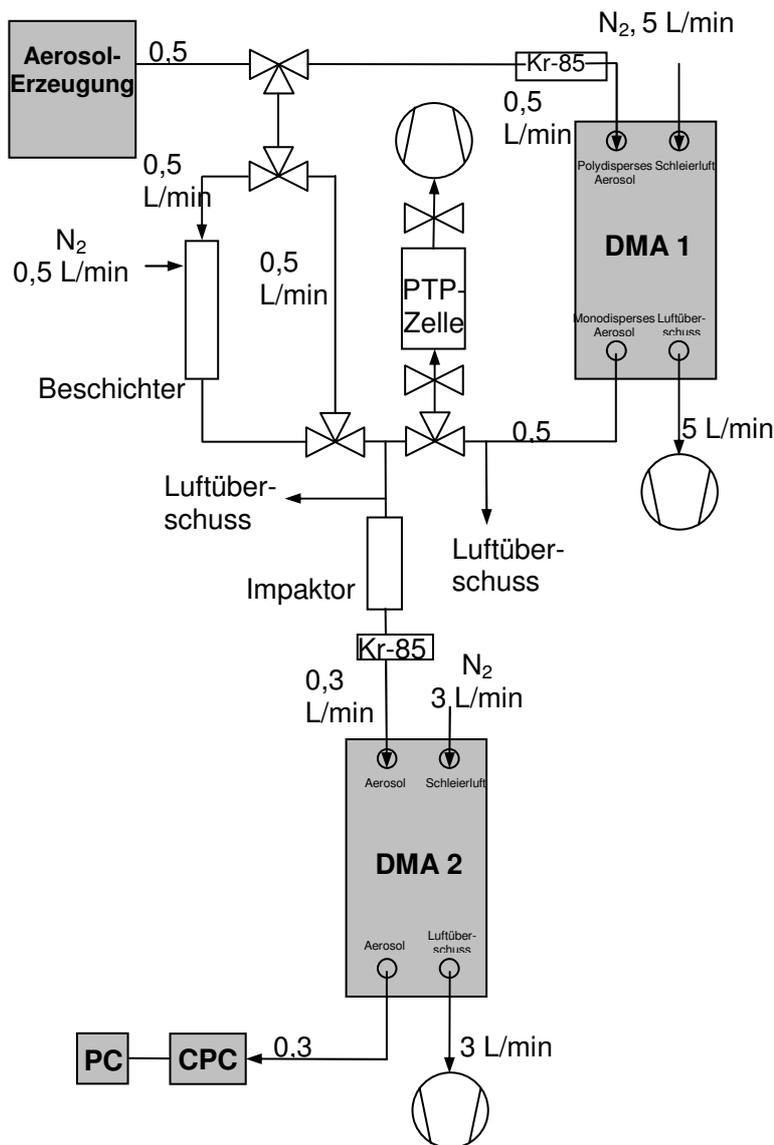


Abb. 5.6.3-1: Aufbau zur Untersuchung von beschichteten Salz- oder Rußaerosolen

Für Aerosolmischungen werden zwei Vernebler mit den unterschiedlichen Salzen bei gleichen Volumenströmen verwendet. Die beiden Aerosolströme werden dann in eine Mischkammer (Dreihalskolben) mit je $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ Volumenstrom überführt. Dieser Mischkammer werden $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ entnommen und im Diffusionstrockner vor dem Klassierer getrocknet.

Folgende Salze wurden für die Versuche verwendet:

- Cäsiumchlorid (CsCl)
- Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$)
- Eisen(II)sulfat-Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$)
- Kalium-Chromsulfat ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$)
- Kaliumhexacyanoferrat(III) ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)
- Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$)
- Kaliumpermanganat (KMnO_4)
- Kupfer(II)acetat-Monohydrat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- Kupfer(II)nitrat-Trihydrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$)
- Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$)
- Natriumchlorid (NaCl)
- Nickel(II)nitrat-Hexahydrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$)

Diese Salze wurden alle vernebelt und aufgrund ihrer unterschiedlichen Absorptionsspektren im nahen infraroten Wellenlängenbereich ausgesucht (Abb. 5.6.3-2 und 5.6.3-3) Als sublimiertes Aerosol wurde ausschließlich Natriumchlorid (NaCl) verwendet. Die UV/VIS - Spektren von 400 nm bis 1000 nm wurden aus 0.1 molaren wässrigen Lösungen der verwendeten Salze gewonnen. Für jedes Spektrum wurden drei Messungen durchgeführt (Tietze, 2008). Da die diffusive Trocknung nicht vollständig erfolgt, wird davon ausgegangen, dass die Salzaerosole weiterhin Wassermoleküle eingelagert haben. Dennoch ist nicht zu klären, ob die UV/VIS - Messungen für die photo-thermophoretischen Untersuchungen ihre Gültigkeit behalten. Rußaerosole werden nach der Erzeugung in einen Agglomerationskolben von 10 l Volumen geleitet. Je nach Verweilzeit im Kolben können so mit Hilfe des elektrostatischen Klassierers monodisperse Rußaerosole im Bereich von 100 nm bis über 500 nm gewonnen werden.

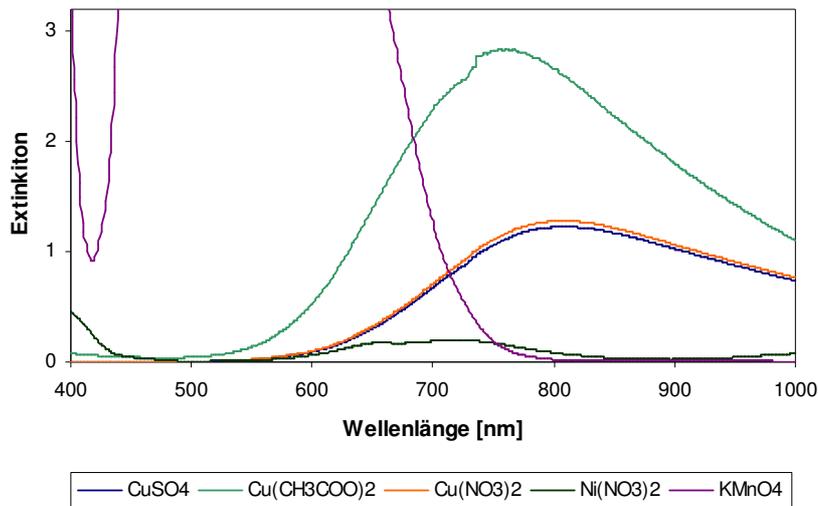


Abb. 5.6.3-2: Absorptionsspektrum der Salze, deren vernebelten, polydispersen Aerosole negative Photo-Thermophorese aufweisen

Der Beschichtungsprozess von Aerosolen beginnt erst ab einem gewissen Temperaturgradienten zwischen dem Beschichtermaterial und der Kondensationsstrecke. Somit können vor der Aufheizung des Beschichtungsmaterials und Starten des Kühlwasserkreislaufs die Ursprungsgrößenverteilung der generierten Aerosole und Ihre photo-thermophoretischen Geschwindigkeiten ermittelt werden.

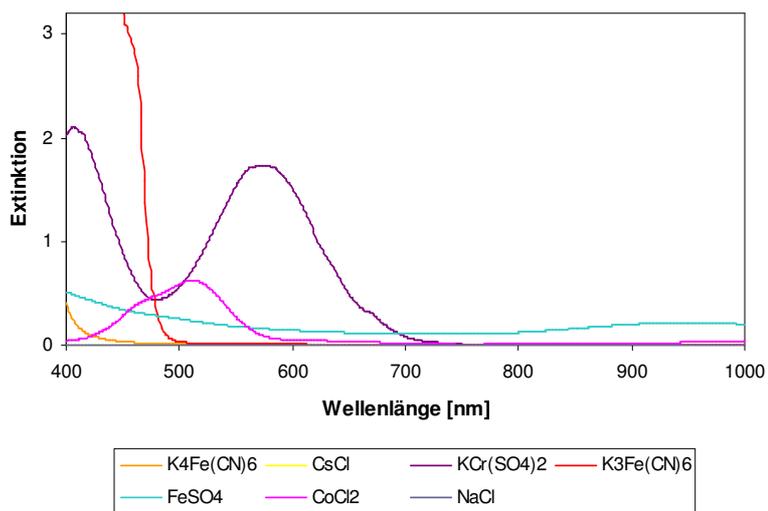


Abb. 5.6.3-3: Absorptionsspektrum der Salze, deren vernebelten, polydispersen Aerosole positive Photo-Thermophorese aufweisen.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Levitation von Salz

Die im Laserlicht befindlichen Salzaerosole wurden gegen die Schwerkraft auf ihrer Position gehalten und die zur Levitation benötigte Laserenergie gemessen oder, bei Erhöhung der Laserleistung, gegen die Schwerkraft bewegt. Partikel außerhalb des Laserstrahls sedimentieren. Die gefundenen maximalen photo-thermophoretischen Geschwindigkeiten mit $0.2 - 0.4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ bei NaCl Partikel ($d_{50} = 0.6 \text{ } \mu\text{m}$) bei einer Laserleistung von $20 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ entsprechen den von Colbeck und Hardman [1991] gefundenen Werte.

6.1.1 Modulation der Photo-Thermophoretischen Kräfte

Bei dem in Kap. 5.1.1 Versuchsaufbau sollen die photothermischen Kräfte ohne aufwendige Bildauswertung charakterisiert werden. Abb. 6.1.1-1 zeigt die Aerosolkonzentration am Ausgang der Messzelle, gemessen mit einem CPC (TSI 3025). Dieser wird im so genannten *low flow* Modus betrieben mit einem Volumenstrom von $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, da nur hier das gesamte Aerosol die optische Messeinheit passiert. Im schnelleren Modus mit $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ erhält man zwar kürzere Ansprechzeiten, allerdings wird hier der Aerosolstrom aufgeteilt und nur ein Teil des Stroms (wenn auch über kritische Düsen wohl definiert) von $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ tatsächlich gemessen. Die Aerosole (NaCl) wurden mit dem Kreuzstromvernebler (Kap. 4.1.1) erzeugt. Die gestrichelten Linien markieren die Zeit, in der der Laser aktiv war. Die verzögerte Reaktion in der Konzentrationsmessung liegt darin begründet, dass das Aerosol für den Weg durch die innere Kapillare und zum Messgerät ca. zwei Sekunden braucht und dabei eine diffusive Vermischung in den Schläuchen stattfindet. Der Effekt der photo-thermophoretischen Kraft setzt dagegen instantan ein. Dennoch lassen sich über die Steigung des Konzentrationsverlaufes Rückschlüsse auf die photo-

thermophoretischen Kräfte ziehen. Die Volumenströme lassen sich jedoch, gesteuert durch die Vakuumpumpe des CPC nicht völlig konstant halten und beliebig fein justieren. Reproduzierbare Ergebnisse zu Abb. 6.1.1-1 konnten nicht realisiert werden.

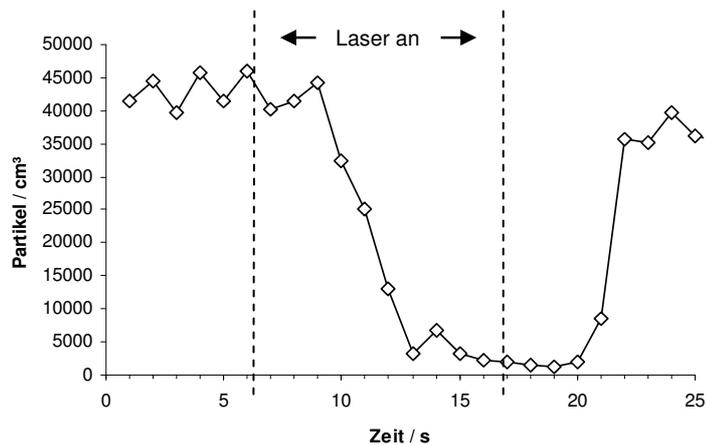


Abb. 6.1.1-1: Modulationsversuch mit polydispersen NaCl-Aerosolen.

Der in Abb. 6.1.1-2 gezeigte Modulationsversuch wurde mit dem VOAG als Aerosolgenerator durchgeführt. Mit einer 10µm-Düse in der Schwingblende können maximal 100 Partikel · cm⁻³ erzeugt werden. Die Messungen zeigen, dass davon nur ein Teil durch die Zelle gelangt und vom CPC detektiert werden. Auch zeigte sich, dass die Konzentrationsschwankungen nach 150 Sekunden (Abb. 6.1.1-2) nicht mehr mit der Lasermodulation korrelieren. Für diese Versuche stand zusätzlich ein Lock In- Verstärker zur Verfügung, der als Bandpass-Filter für die Modulationsfrequenz des Lasers dient. Schwankungen, verursacht durch den CPC und die verwendeten Nadelventile, sollten somit herausgefiltert werden. Die Modulationsexperimente wurden aber nach weiteren Versuchen eingestellt, nachdem nachgewiesen werden konnte, dass die Druckschwankungen von CPC-internen, aber auch von alternativ verwendeten externen Pumpen für diese benötigten, geringen Volumenströme wesentliche größere Kräfte auf die Partikel ausüben, als das mit dem Manipulationslaser möglich ist.

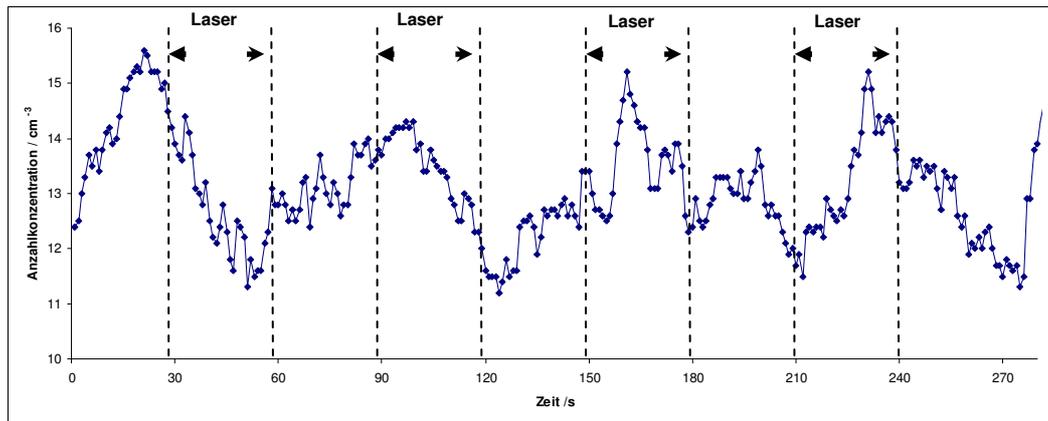


Abb. 6.1.1-2: Modulationsversuch mit monodispersen sphärischen NaCl-Partikeln (1.5 μm), hergestellt mit dem VOAG (TSI).

6.2 Ergebnisse mit PSL-Partikeln

6.2.1 In - Flow - Ergebnisse mit PSL-Partikeln

Erste Versuche zur Bestimmung photo-thermophoretischer Kräfte durch Messen der Partikelgeschwindigkeitsverteilungen wurden mit weißen PSL-Partikeln in der In-Strom- Anordnung durchgeführt. Die Ergebnisse für 1 μm -Partikel sind in Abb. 6.2-1 dargestellt. Anhand der Verteilung ist die Position des Lasers zu erkennen. Randbereiche zwischen 75 und 150 Pixeln und 275 und 350 Pixeln in x- Richtung werden nicht vom Laser abgedeckt und stellen spiegeln somit die Grundströmung wider. In der Bildmitte zwischen 200 und 225 Pixeln liegt das Zentrum des Laserstrahls. Die hier gefundenen Geschwindigkeiten belaufen sich auf über einen Millimeter pro Sekunden gegenüber der Grundströmung. Jeder Datenpunkt in Abb. 6.2-1 besteht aus einer Anzahl von mindestens 30 Messwerten.

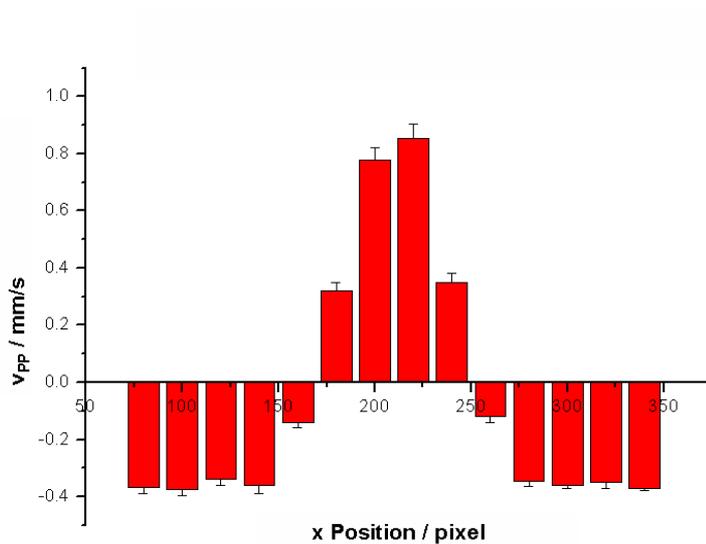


Abb. 6.2.1-1: Mittlere gefundene Geschwindigkeit von PSL-Partikeln (1 μm), die in der In-Strom-Anordnung in der Mitte durch den Manipulationslaser gegen die Strömung bewegt werden.

Im Vergleich zu den gefundenen photo-thermophoretischen Geschwindigkeiten von PSL-Partikeln ist die Richtung der photo-thermophoretischen Geschwindigkeit bei Rußaerosolen nicht eindeutig. Die Rußaerosole sind mit 100 nm im Mobilitätswert nur ein Zehntel in der Größe der in Abb. 6.2.1-1 gezeigten PSL-Partikel, ihre photo-thermophoretische Geschwindigkeit ist jedoch fast dreimal so groß, was in Abb. 6.2.1-2 gezeigt ist. Im statistischen Mittel bewegen sich etwa 50 % in lichtpositiver Richtung und 50 % in lichtnegativer Richtung, die Geschwindigkeit ist bei beiden Fraktionen fast identisch. Im Vergleich zu den Rußaerosolen sind NaCl-Partikel gleicher Größe dargestellt. Ihre Geschwindigkeit beträgt nur ein Zehntel der für Ruß gefundenen Werte.

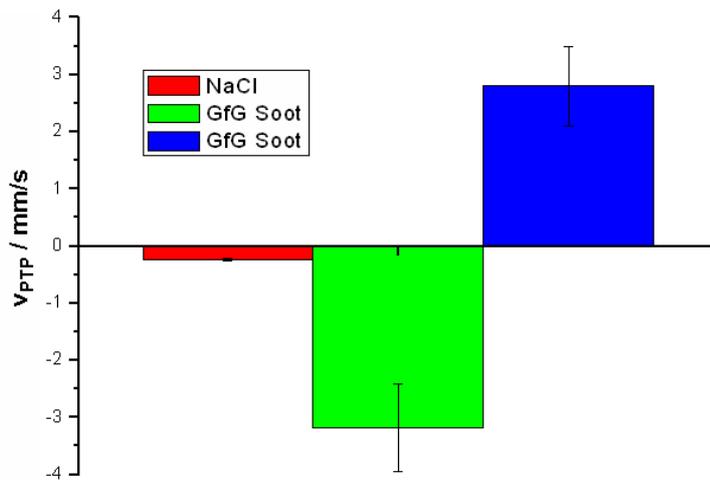


Abb. 6.2.1.-2: Vergleich der gefundenen Geschwindigkeiten bei der In-Strom-Anordnung. Für NaCl ist die mittlere Geschwindigkeit aufgetragen, bei Russ sind die minimalen und maximalen Geschwindigkeiten gezeigt.

6.3 Wahl der Auswerteroutine

Für die ersten Experimente mit der finalen Messzelle zur Charakterisierung der Aerosole wurde der PIV-Algorithmus verwendet. Da die auf den CCD-Chip abgebildeten Streulichtprofile der Aerosole und gerade die der PSL-Partikel vergleichsweise groß waren und zum Teil Flächen von 2000 Pixel bis über 10000 Pixel pro Partikel auf dem CCD-Chip belegen, der PIV-Algorithmus zugleich mit Suchfenstern in Größen zwischen 16 und 64 Pixeln Kantenlänge verwendet werden soll, ergeben sich Limitierungen, die in Abb. 6.3-1 exemplarisch dargestellt sind.

Der obere Teil (a) der Abbildung zeigt einen zur besseren Darstellung invertierten Bildausschnitt der Aufnahme von PSL-Partikeln (1 μm) und der untere Teil (b) zeigt das zugehörige Geschwindigkeitsfeld, ermittelt mit dem PIV-Algorithmus. Die Gitterauflösung, bedingt durch die Wahl der Suchfenstergröße ist zu hoch für die Größe der Streulichtbilder der Partikel, die PIV-Routine hat für ein einziges Partikel 16 Ergebnisvektoren erzeugt. Hier bleibt die Wahl, die Maximalgeschwindigkeit oder einen lokalen Mittelwert aus den 16 Ergebnisvektoren zu bilden, der durch

Randeffekte beeinflusst wird. Eine verminderte Auflösung des Suchrasters, respektive Größe der Suchfenster bedingt allerdings größere Fehler in der Geschwindigkeitsbestimmung, Vektoren auf Basis schlechter Korrelationen, was zu Fehlern in der Größenordnung einer Magnitude führt oder zu gar keinen Vektoren. Zugleich ergaben erste Tests mit dem PT-Algorithmus eine ähnlich hohe Genauigkeit bei der Geschwindigkeits-Bestimmung und weniger Fehler bei der Auswertung großflächiger Abbildungen. Da zudem der PT-Algorithmus um ein zehnfaches schneller und somit zeiteffektiver arbeitet, fiel letztlich die Wahl auf Particle Tracking für die Auswertung der Videobilder.

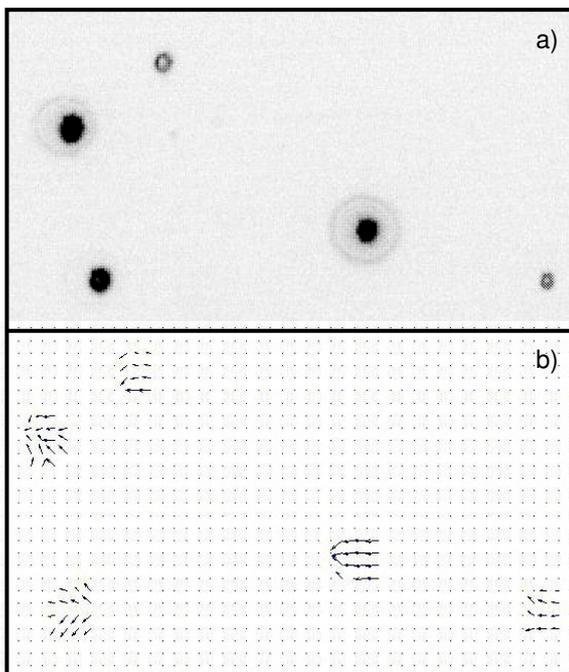


Abb. 6.3-1: a) Invertierte Aufnahme mit der CCD-Kamera vom Streulicht 1 μ m großer PSL-Aerosole und b) mit MatPIV berechnetes Geschwindigkeitsvektorfeld .

6.3.1 Cross - Flow Setup: Ergebnisse mit PSL-Partikeln

Nach der Literatur ist die Photo-Thermophorese ein instantaner Prozess, was in allen Versuchen nachvollzogen werden konnte und exemplarisch in Abb. 6.3.3-1 dargestellt ist. Der obere Teil der Abbildung zeigt die detektierte Trajektorie eines PSL-Partikels (2.88 μ m) beim Passieren des Laserstrahls, welches in der unteren

Hälfte der Abbildung dargestellt ist (rote Linie). Ebenfalls ist unten die Geschwindigkeit des PSL-Partikels in z-Richtung beschrieben, welche sich durch die Positionsveränderungen entlang der Trajektorie ergibt. Durch die lineare Abhängigkeit der photo-thermophoretischen Geschwindigkeiten von der Bestrahlungsstärke folgt die Geschwindigkeit des Partikels direkt der Veränderung der Laserleistung entlang des Laserstrahlquerschnitts. Der Verlauf der Trajektorie des PSL-Partikels in Abb. 6.3.1-1 zeigt, dass keine durch den Laser verursachten Gradientenkräfte vorliegen, was auch daran liegen könnte, dass der Laserstrahldurchmesser wesentlich größer ist als die verwendeten Partikelgrößen.

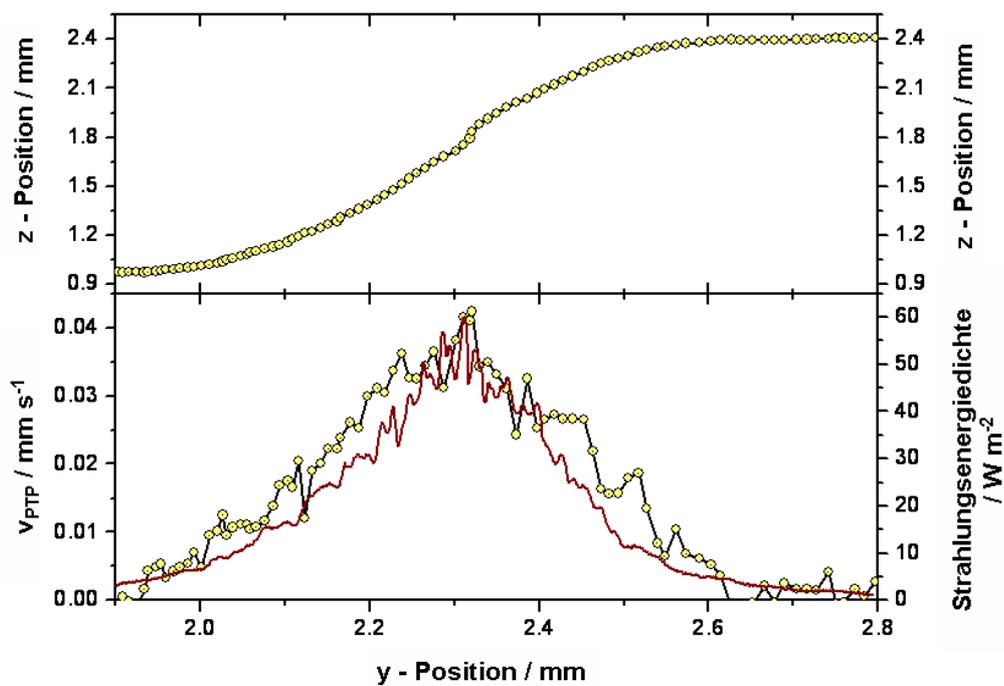


Abb.6.3.1-1: Trajektorie (y, z) eines einzelnen PSL-Partikels (2.88 μm), ermittelt aus den Aufnahmen und der digitalen Auswertung in Matlab (oben) und die zugehörige photo-thermophoretische Geschwindigkeit in Abhängigkeit der y- Position. Zusätzlich ist die optische Leistungsdichte im Profil dargestellt (rote Linie).

6.3.2 Einfluss der Photo-Thermophorese auf die Mitführungsgeschwindigkeit

Die in Abb. 6.3.1-1 dargestellte Trajektorie des PSL-Partikels wird noch einmal untersucht und die Koordinaten in z- und y- Richtung gegen die Zeit dargestellt (Abb. 6.3.2-1). Als Hilfe sind gestrichelte Geraden in den zu z- und y- Richtung gehörigen Farben jeweils an die Bereiche vor und nach dem Passieren des Lichtstrahls angefügt. Die grüne Kurve für die z- Koordinaten besitzt vor und nach dem Passieren des Lichtstrahls die gleiche Steigung. Eine Migration des Partikels in z- Richtung findet also ausschließlich durch die Laserstrahlung statt. Die blaue Kurve für die y- Koordinaten zeigt eine höhere, aber ebenfalls konstante Steigung beim Verlassen des Lichtstrahls bis zum Ende der Beobachtung. Das die Mitführungsgeschwindigkeit nicht konstant bleibt, muss aber nicht durch die Photo-Thermophorese bedingt sein, sondern lässt eher auf eine Inhomogenität der Mitführungsgeschwindigkeit bezüglich der x- und z- Koordinate, also in Abhängigkeit vom Abstand zur Symmetrieachse der Zelle, schließen. Für die Charakterisierung der Aerosole durch die photo-thermophoretischen Geschwindigkeiten ist dies unerheblich, solange ausschließlich die Geschwindigkeiten in z- Richtung betrachtet werden. Würden durch den Lichtstrahl verursachte Gradientenkräfte auftreten, müsste sich die Mitführungsgeschwindigkeit beim Eintritt des Partikels in den Lichtstrahl erhöhen, ihr Maximum im Zentrum des Lichtstrahls erfahren und sich bis zum Austritt aus dem Lichtstrahl unterhalb der Eintrittsgeschwindigkeit verringern. Dies ist hier nicht der Fall und konnte generell auch nie beobachtet werden. Auch wenn man schließen kann, dass die Partikel durch den Lichtstrahl nur in eine Raumrichtung beeinflusst werden und sich die auf das Partikel ausgeübten Kräfte als Superposition aus photo-thermophoretischer Kraft und dem Strömungswiderstand darstellen, ist aufgrund der leichten Inhomogenität der Mitführungsgeschwindigkeit in z- Richtung eine einfache Auswertung über eine mittlere Mitführungsgeschwindigkeit und den gemessenen Verschiebung der Partikel im Lichtstrahl nicht möglich. Vielmehr muss der Teil der Trajektorie der Partikel beim Passieren des Lichtstrahls in beide Raumrichtungen analysiert werden, um den

Einfluss der Mitführungsgeschwindigkeit und somit Interaktionszeit auf die tatsächliche Verschiebung der Partikel in z- Richtung zu untersuchen.

:

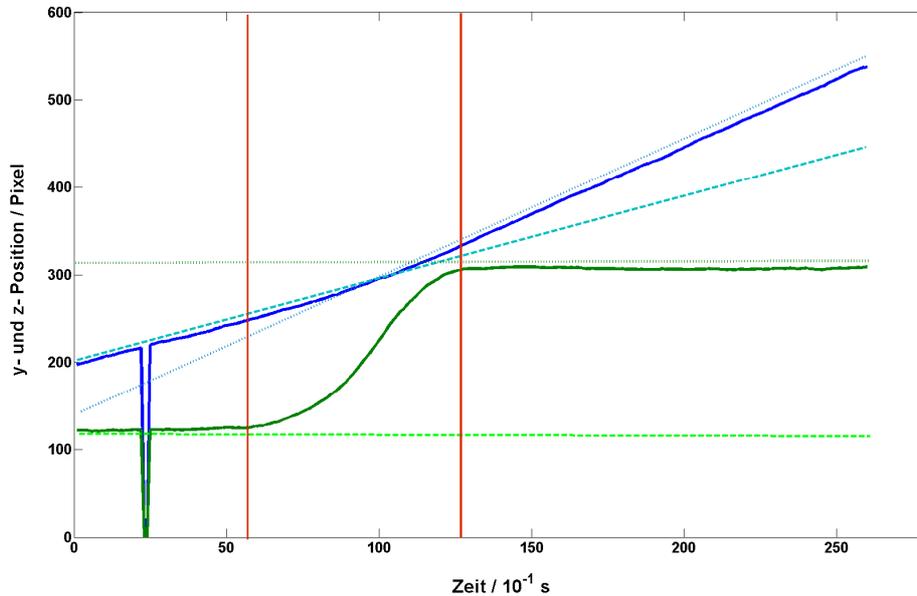


Abb. 6.3.2-1: Trennung der Bewegungsrichtungen eines verfolgten Partikel in y- (blau) und z- Richtung (grün). Die gestrichelten Linien stellen verlängerte Geraden der Bewegungsrichtungen des Partikels jeweils vor und nach Passieren des Lichtstrahls dar. Die Interaktionszeit ist durch die roten Linien angezeigt.

6.3.3 Ergebnisse mit PSL-Partikeln unterschiedlicher Größe und Farbe

Entsprechend der nach Gln. 2.2-5 beschriebenen theoretischen photo-thermophoretischen Geschwindigkeit zeigten die Versuche an PSL-Partikeln einer festen Größe die lineare Abhängigkeit der photo-thermophoretischen Geschwindigkeit von der Bestrahlungsleistung. Die in Abb. 6.3.3-1 gezeigten Ergebnisse beziehen sich auf PSL-Partikel mit einer Größe von $1.9 \mu\text{m}$ und Laserleistungen von 160 bis $480 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die Datenpunkte basieren dabei auf jeweils mindestens 100 einzelne Trajektorien. Um Artefakte aufgrund der bei 10 Hz aufgenommenen Positionen, mit

allen durch die Bildauswertung vorkommenden Fehlern bzgl. der Positionsbestimmung, und von Position zu Position bestimmten jeweiligen Geschwindigkeiten zu vermeiden, wurde über den detektierten Verlauf der Geschwindigkeit wie in Abb. 6.3.3-1 ein Savitzky-Golay-Filter als gleitender Mittelwert eingesetzt und von dieser Geschwindigkeitsverteilung in y- Richtung das Maximum bestimmt.

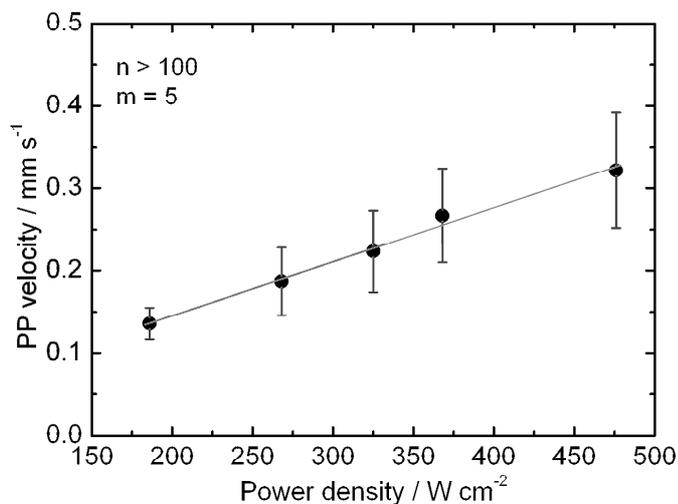


Abb. 6.3.3-1: Photo-thermophoretische Geschwindigkeiten von PSL-Partikeln ($1.9\ \mu m$) in Abhängigkeit von der Strahlungsleistung (aus Haisch, Kykal, Nießner, 2007)

Die intrinsischen Partikeleigenschaften, welche die photo-thermophoretischen Geschwindigkeiten bestimmen, sind die Partikelgröße und die dem Partikel zugehörigen optischen und thermischen Eigenschaften. Für die Entwicklung eines Trennverfahrens intern gemischter Aerosole sind dabei nur die Summe aller Eigenschaften eines Aerosols und die resultierende photo-thermophoretische Kraft entscheidend. Im Folgenden wird die Untersuchung von weißen PSL-Partikeln in unterschiedlichen Größen vorgestellt. Dabei wurde die Laserleistung konstant auf der maximal möglichen Energie gehalten. Die Verwendung der PSL-Partikel hat den Vorteil, dass man mit konstanten optischen und thermischen Eigenschaften über alle Größen zwei der drei Parameter nicht zu berücksichtigen braucht. Die Größe der PSL-Partikel ist darüber hinaus definiert. Die Korrelation der Partikeldurchmesser und detektierten photo-thermophoretischen Geschwindigkeit ist in Abb. 6.3.3-2

gezeigt. Mindestens einhundert Trajektorien sind dabei pro Datenpunkt verwendet worden. Die schwarze Kurve beschreibt die theoretische Erwartung der von der Partikelgröße abhängigen photo-thermophoretischen Geschwindigkeit. Sie wurde an die experimentellen Daten durch einen Fitparameter angepasst. Für PSL-Partikel wurde die thermische Leitfähigkeit k_p zu $0.08 \text{ W} \cdot (\text{K} \cdot \text{m})^{-1}$ angenommen, die Gaskonstanten zu $\lambda = 59.3 \text{ nm}$, $T = 293 \text{ K}$, $\rho = 1.292 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ und $\mu = 18.27 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ beschrieben (Weast, 1980). Der vom Partikel absorbierte Lichtanteil ist sehr gering, da PSL-Aerosole einen wesentlich höheren Streuanteil und eine hohe Transparenz aufweisen. Wie in Abb. 6.3.3-2 zu sehen ist, nimmt die theoretisch erwartete photo-thermophoretische Geschwindigkeit nicht so stark mit der Größe der Partikel zu wie die experimentell gefundenen Werte, was an der gewählten optischen Absorption liegen könnte. Es ist anzunehmen, dass die theoretischen Annahmen für diese speziellen optischen Eigenschaften nicht geeignet sind, da sie optimiert wurden für hohe optische Absorptionswerte, wo die optische Energie nahe der Partikeloberfläche deponiert wird (Reed, 1997). Auch ist es möglich, dass durch Absorption an mehreren Positionen der Partikel sich Kräfte überlagern. Dennoch bietet dieser Versuchsaufbau eine bislang einzigartige Möglichkeit, in vergleichsweise kurzer Zeit die optische Absorption einer hohen Anzahl von individuellen Partikeln zu bestimmen. Für eine völlig unbekannte Aerosolprobe kann unter Hinzunahme eines Größenfraktionierers wie einem SMPS-System ein kumulativer Wert aus optischer Absorption und thermischer Leitfähigkeit der Partikel bestimmt werden.

Um die Möglichkeit des Systems zur Charakterisierung von Aerosolen zu evaluieren, wurden auch farbige PSL-Partikel eingesetzt. Die Strahlungsleistung wurde dabei konstant auf $476 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ gehalten. Tabelle 6.3.3-1 liefert eine Übersicht dieser ersten Versuchsreihe. Neben der Bestätigung der eindeutigen Abhängigkeit der photo-thermophoretischen Kräfte von der Größe der Partikel konnten auch signifikante Unterschiede zwischen gleich großen Partikel unterschiedlicher Farben nachgewiesen werden. Alle in Kap. 6.3 gezeigten Ergebnisse sind mit der Kreuzstrom-Anordnung bestimmt worden. Ähnliche Ergebnisse liefert auch die In-Strom-Anordnung, jedoch lassen sich durch den länglichen Aufbau der Versuchszelle und damit verbundenen wesentlich größerem Arbeitsabstand von

Laseroptiken zu Laserfokalebene nicht dieselben kurzen Brennweiten, respektive Abbildungsdurchmesser und damit verbundenen Laserleistungsdichten im Vergleich zur Kreuzstrom-Anordnung verwenden.

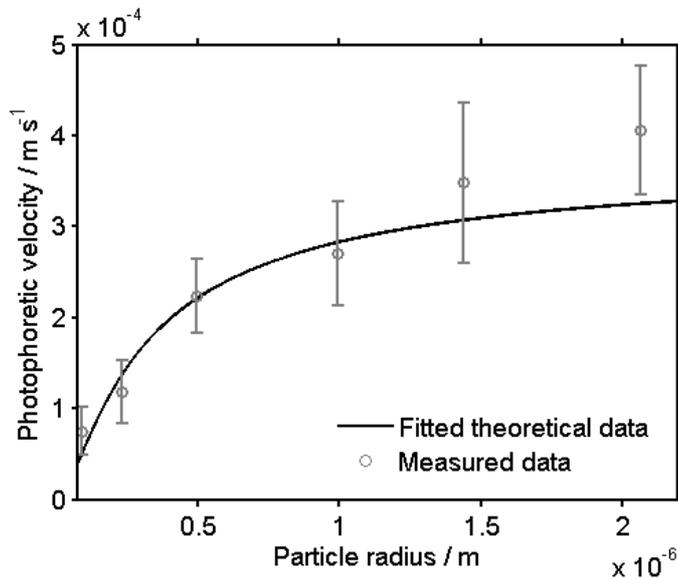


Abb. 6.3.3-2: Photo-thermophoretische Geschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Größe weißer PSL-Partikel und Vergleich zur erwarteten Geschwindigkeit (aus Haisch, Kykal, Nießner, 2007)

Dadurch können in der Fokalebene auch nicht dieselben Strahldurchmesser respektive nicht dieselben Leistungsdichten erzielt werden. Auch ist die Kreuzstromanordnung besser für ein Trennverfahren einsetzbar. Abb. 6.3.3-3 zeigt die durch den Manipulationslaser verursachte laterale Verschiebung (z- Richtung) von PSL-Partikeln unterschiedlicher Farbe und Größe. Die Größe des Versatzes hängt dabei von der Interaktionszeit im Laserstrahl ab.

Tab. 6.3.3-1: Maximale photo-thermophoretische Geschwindigkeiten verschiedener PSL-Partikel in der Kreuzstrom-Anordnung

Größe / μm	Partikel Farbe	Photo-Thermophoretische Geschwindigkeiten / $mm \cdot s^{-1}$
1	Rot	0.23 ± 0.031
1	Gelb	0.33 ± 0.039
0.99	Weiß	0.22 ± 0.028
1.9	Weiß	0.39 ± 0.038
2.88	Weiß	0.52 ± 0.036

Wie zu erwarten, hängt für eine gegebene Art und Größe von Partikeln der Versatz linear von der Grundströmungsgeschwindigkeit ab. Partikel mit einem größeren Durchmesser oder höherer optischer Absorption können größere Distanzen innerhalb des Laserstrahls beim Passieren zurücklegen. Zu jeder eingestellten Strömungsgeschwindigkeit in Abb. 6.3.3-1 kann jede verwendete Partikelgröße und auch Partikelart bzgl. der optischen Eigenschaften eindeutig bestimmt werden, durch eine charakteristische Verschiebung durch den Manipulationslaser. Rot beschichtete PSL-Partikel können im Vergleich zu weißen bzw. farblosen PSL-Partikeln fast gleicher Größe nur geringfügig weiter bewegt werden, während gelbe PSL-Partikel von 1 μm Größe beim Passieren des Laserstrahls einen Versatz aufweisen, der zwischen den Werten von 1 μm und 2 μm großen farblosen PSL-Partikeln liegt. Eine geeignete mechanische Erweiterung der Messzelle oder eine räumlich aufgelöste Zählung der Partikelfraktionen nach dem Passieren des Lasers erlauben im ersten Fall eine echte Trennung von Aerosolen bzw. im zweiten Falle zumindest eine statistische Evaluierung des Systems. Mit dem bestehenden Aufbau scheint eine Genauigkeit von 100 nm für Partikel mit einem Durchmesser von 1 μm als realistisch, wobei generell eine höhere Auflösung hin zu kleineren Partikeldurchmessern zu erwarten ist, da die Kurve aus Abb. 6.3.3-2, welche die photo-thermophoretischen Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Partikelgröße beschreibt, mit wachsendem Partikeldurchmesser immer weiter abflacht. Durch ein modifiziertes Strömungssystem und eine stärkere Laserquelle ist eine Verbesserung dieser Ergebnisse um mindestens eine Größenordnung zu erwarten. Ergebnisse von Helmbrecht (2007) derselben Partikel in der Flüssigphase untermauern diese Erwartungen.

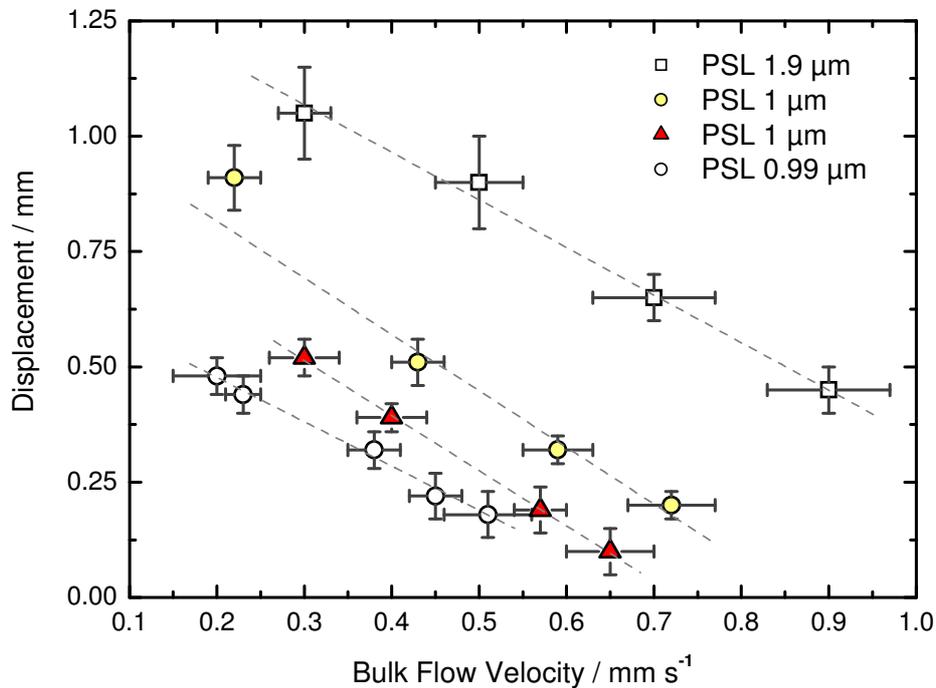


Abb. 6.3.3-3: Photo-Thermophoretische Migration von PSL - Partikeln in der Kreuzstromanordnung bei unterschiedlichen Grundgeschwindigkeiten (aus Haisch, Kykal, Nießner, 2007).

Weitere Ergebnisse der durchgeführten Experimente sind in Abb. 6.3.3-4 dargestellt. Betrachtet man nur eine bestimmte Farbe, so finden sich dieselben Abhängigkeiten der photo-thermophoretischen Geschwindigkeit von der Größe der Partikel wie bei den in Abb. 6.3.3-2 gezeigten weißen PSL-Partikeln. Schwarze PSL-Partikel bewegen sich im Unterschied zu allen anderen Farben lichtnegativ, also auf die Quelle zu. Dieser Effekt kann nicht bei kleinen Partikelgrößen (0.5 μm) festgestellt werden, tritt bei großen Partikeln (3 μm) dagegen sehr deutlich auf. Hier kommt der in Kap. 2.3 beschriebene Effekt der Kugellinse für sphärische Partikel zum Tragen, der bei Partikeln auftritt, deren geometrischer Durchmesser wesentlich größer als die Wellenlänge der verwendeten Strahlungsquelle ist. Auch ist bei PSL von einem einheitlichen Anpassungskoeffizienten auszugehen, so dass es sich bei allen Versuchen mit PSL-Partikeln um die Photo-Thermophorese erster Art handelt. Eine

Mischung aus weißen oder gelben PSL-Partikeln mit schwarzen PSL-Partikeln des gleichen aerodynamischen Durchmessers scheint geeignet für eine Evaluierung eines Trennsystems zu sein.

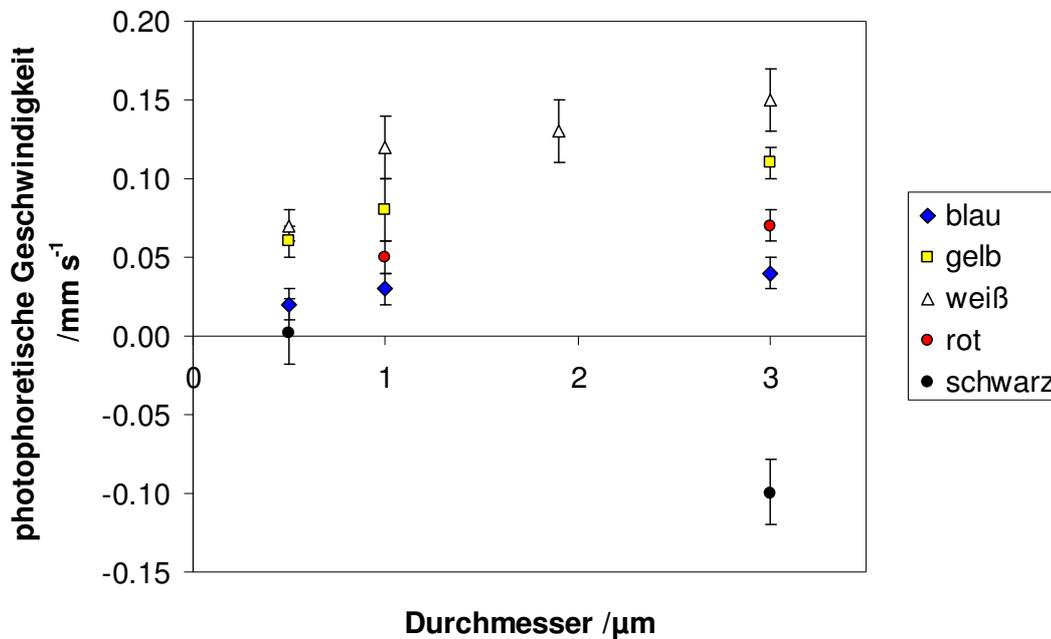


Abb. 6.3.3-4: Ergebnisse weiterer Messungen zur Charakterisierung von verschiedenfarbigen PSL-Partikeln.

Alle in Abb. 6.3.3-4 gezeigten Ergebnisse sind nochmals in Tabelle 6.3.3-2 zusammengefasst. Hierbei zeigt sich, dass der Unterschied zwischen verschiedenfarbigen PSL-Partikeln bzgl. ihrer photo-thermophoretischen Geschwindigkeiten mit der Größe der Partikel zunimmt. Ein potentielles Trennverfahren monodisperser Aerosole könnte somit höhere Grundströmungen und somit höhere Volumenströme erreichen je größer die Partikel sind. Eine konstante laminare Grundströmung und Fokussierung der Partikel vor dem Passieren des Lichtstrahls ist dabei zur Trennung monodisperser Partikel (mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften) zur Erreichung einer Trennschärfe wie z.B. der eines Impaktors notwendig. Als erste Versuche scheinen PSL-Partikel von 3 µm in schwarz und in weiß geeignet zu sein (Tabelle 6.3.3-2).

Tabelle 6.3.3-2: Photo-thermophoretische Geschwindigkeiten von PSL-Partikeln

Größe	0.5 μm	1 μm	3 μm
Farbe	Photo-thermophoretische Geschwindigkeit [mm s^{-1}]		
Schwarz	+ 0.00 \pm 0.01		- 0.10 \pm 0.02
Blau	+ 0.02 \pm 0.01	+ 0.03 \pm 0.01	+ 0.04 \pm 0.01
Rot		+ 0.05 \pm 0.01	+ 0.07 \pm 0.01
Gelb	+ 0.06 \pm 0.01	+ 0.08 \pm 0.02	+ 0.11 \pm 0.01
Weiß		+ 0.12 \pm 0.02	+ 0.15 \pm 0.02
Violett		+ 0.09 \pm 0.01	

6.3.4 Beschichten von PSL-Partikeln

Durch die Beschichtung von PSL-Partikeln und Salzaerosolen soll geprüft werden, ob hier eine signifikante Manipulation der photo-thermophoretischen Eigenschaften bekannter Aerosole möglich ist. Mit dem Sinclair-LaMer-Aufbau und den zur Verfügung stehenden Chemikalien war es nicht möglich, farbige Substanzen mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften auf die Partikel zu bringen. Kurz vorgestellt werden sollen die Ergebnisse zur Beschichtung mit DEHS und Schwefelsäure.

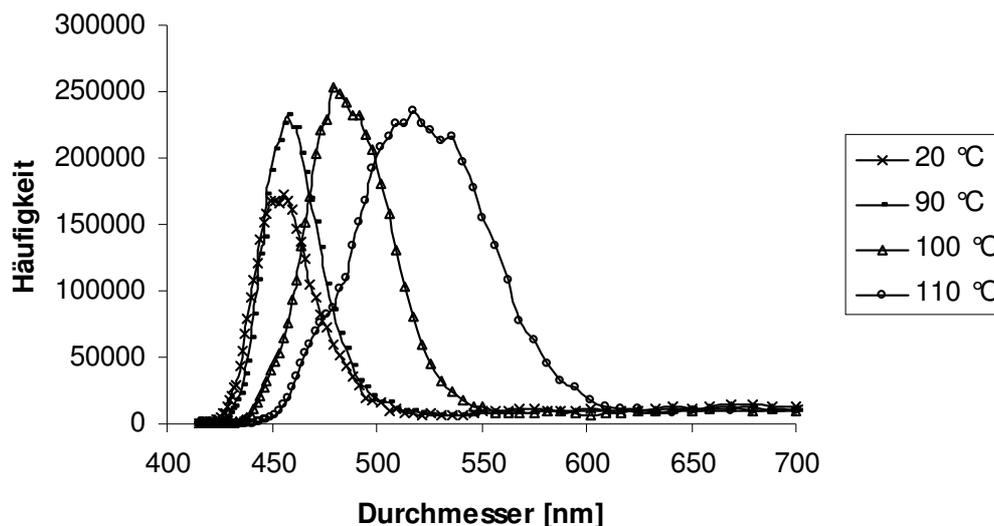


Abb.6.3.4-1: Veränderung des Durchmesser von PSL (0.5 μm , gelb) in Abhängigkeit von der DEHS-Temperatur in modifizierten Sinclair-Lamer-Konfiguration

Abb. 6.3.4-1 zeigt die Veränderung der Größenverteilung von gelben PSL-Partikeln ($0.5\ \mu\text{m}$) nach dem modifizierten Beschichter (Palas), der mit DEHS bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben wurde. Erst ab einer Temperatur von knapp $90\ \text{°C}$ tritt der DEHS-Dampf überhaupt erst in signifikanter Konzentration in die Kondensationskammer zur Beschichtung der Partikel ein. Die Größenverteilung bei Raumtemperatur gibt die ursprüngliche Größenverteilung der PSL-Partikel an. Mit steigender Temperatur vergrößert sich sowohl der mittlere Durchmesser der Latices, als auch die Breite der Verteilung. Bei zu hohen Temperaturen (hier nicht gezeigt) erhält man eine bimodale Verteilung, da dann durch mehrfache Übersättigung an DEHS-Dampf durch Eigennukleation zusätzlich reine DEHS-Aerosole entstehen. Die Ergebnisse der Änderung der PSL-Partikel bzgl. ihrer photo-thermophoretischen Geschwindigkeiten sind in den Tabellen 6.3.4-1 bis 6.3.4-3 zu finden. Bei der Beschichtung mit DEHS weisen die Partikel mit wachsender Schichtdicke fallende photo-thermophoretischen Geschwindigkeiten auf. Da sich reine DEHS-Tröpfchen photo-thermophoretisch völlig inaktiv verhalten, ist davon auszugehen, dass ein möglicher Effekt unterhalb der Nachweisgrenze des verwendeten Aufbaus liegt. Für die Beschichtung von $1.9\ \mu\text{m}$ großen PSL-Partikeln mit Schwefelsäure wurde zwar im Mittel eine Erhöhung der photo-thermophoretischen Geschwindigkeit beobachtet, jedoch überschneiden sich hier die Standardabweichungen der unbeschichteten und beschichteten PSL-Partikel, so dass man auch hier von keiner signifikanten Änderung sprechen kann. Da das Kühlwasser für den Beschichter schon nahe des Gefrierpunktes gehalten wurde und die Temperatur der Beschichtungschemikalien wegen der auftretenden Eigennukleation nicht weiter erhöht werden konnte, waren keine größeren Beschichtungsdicken realisierbar. Erste Versuche mit farbigen Pigmenten als Beschichtungsmaterial zeigten thermophoretische Abscheidungen an den Glasrohrwänden der Kühlungsstrecke.

Tabelle 6.3.4-1: Beschichtung von gelben 0.5 µm PSL-Latices mit DEHS (n=100)

Ölbadtemperatur [°C]	Durchmesser [nm]	Beschichtungsdicke [nm]	Ablenkgeschwindigkeit [mm · s ⁻¹]
20	50	0	0.06 ± 0.01
90	60	10	Keine Daten
100	80	30	0.04 ± 0.02
110	120	80	0.03 ± 0.02

Tabelle 6.3.4-2: Beschichtung von weißen 1,9 µm PSL-Latices mit DEHS (n=100)

Ölbadtemperatur [°C]	Ablenkgeschwindigkeit [mm · s ⁻¹]
20	0.13 ± 0.02
100	0.09 ± 0.02
110	0.08 ± 0.02

Tabelle 6.3.4-3: Beschichtung von PSL-Latices mit Schwefelsäure (n=100)

Partikel (PSL)	Unbeschichtet	Beschichtet
	Ablenkgeschwindigkeit [mm · s ⁻¹]	Ablenkgeschwindigkeit [mm · s ⁻¹]
1.9 µm weiß	0.13 ± 0.02	0.15 ± 0.03
0.5 µm gelb	0.06 ± 0.02	Keine Veränderung

6.3.5 Verändern der PSL-Oberfläche

Eine Verkohlung von PSL-Partikeln sollte zeigen, wie die Veränderung der Oberfläche und Struktur die auf die Partikel wirkenden photo-thermophoretischen Kräfte beeinflusst. Dazu wurden die PSL-Partikel im Trägergasstrom durch das heizbare Quarzrohr geleitet und bei ca. 600 °C verkohlt. Die Anzahlkonzentration an dispergierten PSL-Latices liegt durch Verluste am Kreuzstromvernebler und den

Schläuchen bei weit unter 1000 Partikeln pro cm^3 . Agglomerate aus mehreren Partikeln können zwar nicht ausgeschlossen werden, sind aber unwahrscheinlich.

Tabelle 6.3.5-1 zeigt, dass sich durch diese Bearbeitungen weiße sphärische PSL-Partikel sowohl weiterhin lichtpositiv, als nun aber auch lichtnegativ verhalten. Das kann zumindest teilweise auf die Veränderung zu irregulären Formen zurückgeführt werden. Auch ist Verteilung der gefundenen photo-thermophoretischen Geschwindigkeit erheblich breiter geworden im Vergleich zu den vorherigen Messungen an regulären monodispersen PSL Partikel, was zu erwarten war.

Tabelle 6.3.5-1 : Verkohlung von PSL-Latices (n = 100, nach Buchner 2008)

Partikel (PSL)	T = 20 °C	T = 600 °C
1.9 μm weiß	$0.13 \pm 0.02 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Sehr breite Geschwindigkeitsverteilung, 68 % lichtnegativ
0.5 μm gelb	$0.08 \pm 0.02 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Lichtpositiv: $0.02 \pm 0.02 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ Lichtnegativ: breite Verteilung

6.4 Ergebnisse mit Salz-Aerosolen

Die verschiedenen Salzaerosole sollten getestet werden, um zu prüfen, ob sich grundlegende Unterschiede bezüglich der photo-thermophoretischen Kräfte der gleich großen Salzaerosole ergeben. Darüber hinaus sollen Kandidaten für die Evaluierung des Trennsystems gefunden werden. In Tab. 6.4-1 sind die Ergebnisse aller verwendeten vernebelten Salzaerosole aufgelistet. Sie zeigen, dass sich darunter vier Salzarten eindeutig lichtnegativ verhalten. CuSO_4 fällt dadurch auf, dass es zum einen die absolut höchste gemessene photo-thermophoretische Geschwindigkeit bei Salzen ausweist und sich zudem lichtnegativ, also beim Passieren des Lichtstrahls auf die Lichtquelle zu, bewegt. Von fünf verwendeten Salzen, bei denen eine Bewegung auf die Lichtquelle hin festgestellt wurde, weisen drei Arten eine Extinktion größer eins bei der verwendeten Wellenlänge von 806 nm auf. Diese Extinktion wurde allerdings in einer wässrigen Lösung gemessen und nicht an den

generierten Aerosolen. Die Extinktions-Messungen sind deshalb auch nur als Indiz zu verstehen. Auch ist hier keine Proportionalität zur Höhe der Extinktion festzustellen. Für $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ist die Extinktion bei 806 nm doppelt so hoch, die Geschwindigkeit aber nur halb so hoch wie für CuSO_4 .

Tabelle 6.4-1: Photo-thermophoretische Geschwindigkeiten der vernebelten Salz-Aerosole und Extinktionen der 0.1 molaren wässrigen Salzlösungen bei 806 nm.

verwendetes Salz	photo-thermophoretische Geschwindigkeit [$\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$]	Extinktion bei 806 nm
CsCl	+ 0,04 ± 0,02	0,00
CoCl ₂	+ 0,03 ± 0,02	0,01
FeSO ₄	+ 0,04 ± 0,02	0,13
KCr(SO ₄) ₂	+ 0,03 ± 0,02	0,00
K ₃ [Fe(CN) ₆]	+ 0,03 ± 0,02	0,00
K ₄ [Fe(CN) ₆]	+ 0,03 ± 0,02	0,00
KMnO ₄	- 0,10 ± 0,06	0,02
Cu(CH ₃ COO) ₂	- 0,24 ± 0,04	2,61
Cu(NO ₃) ₂	- 0,26 ± 0,04	1,28
CuSO ₄	- 0,48 ± 0,04	1,23
NaCl	+ 0,03 ± 0,02	0,00
Ni(NO ₃) ₂	- 0,01 ± 0,02	0,08

Eine schnelle Möglichkeit für das Finden von geeigneten Aerosolarten für ein Trennsystem bieten so genannte *time residence images*. Ohne die zeitaufwendige PIV- oder PT- Algorithmen zu benutzen, werden die aufgenommenen Bilder lediglich auf 1 bit Farbtiefe, also schwarz und weiß, heruntergerechnet und dann alle bearbeiteten Bilder zusammengefasst in der Art, dass ein Ergebnisbild kumulative Werte für jede Position über die Aufnahmereihe erstellt wird. Abb. 6.4-1 zeigt so ein Ergebnis für $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Partikel. Je höher der Grauwert, desto häufiger wurden Partikel an dieser Position detektiert. Dasselbe gilt für erkennbare Trajektorien. Aus der S- förmigen Bewegung im Bereich des Manipulationslasers (Bildmitte) lässt sich auch die nötige Trennschärfe eines Trennsystems abschätzen. Auch kann man mit *time residence images* lichtpositive und lichtnegative Aerosoltypen bestimmen.

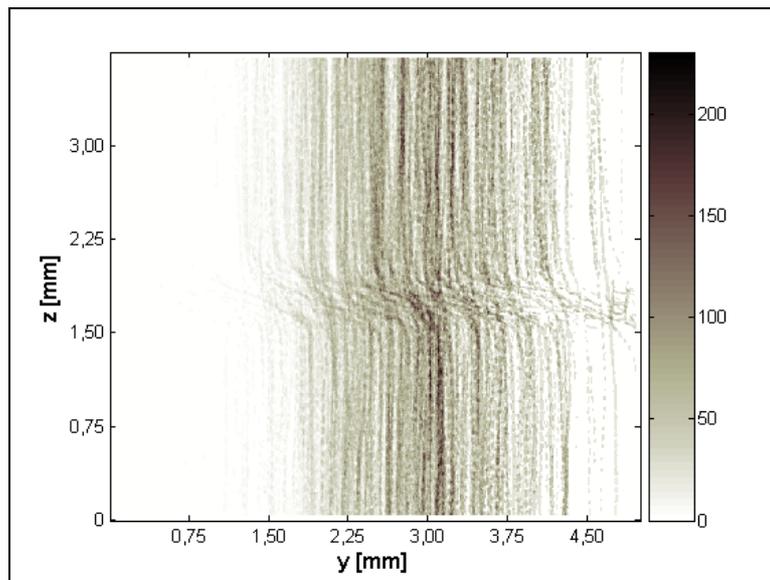


Abb. 6.4-1: „Time Residence Image“ von vernebelten, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Partikeln

Die in Tab. 6.4-1 gefunden Ergebnisse sollen für drei Salzarten noch einmal genauer dargestellt werden. Abb. 6.4-2 gibt die Häufigkeit gefundener photo-thermophoretischer Geschwindigkeiten von CuSO_4 -, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -, und NaCl -Aerosolen. Grundlage für jede Aerosolart sind etwa 5000 ausgewertete Trajektorien für dieses Ergebnis. Die Geschwindigkeiten stellen Mittelwerte der individuellen Partikelgeschwindigkeiten im Verlauf durch den zentralen Fokusbereich des Manipulationslasers dar (siehe Abb. 6.4-1), welche sie in der für Matlab entwickelten Software automatisch ausgegeben werden. Es zeigt sich, dass CuSO_4 und $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ eindeutig identifiziert werden können. Für Trennversuche eignet sich besonders ein Aerosolgemisch aus CuSO_4 -, und NaCl -Aerosolen.

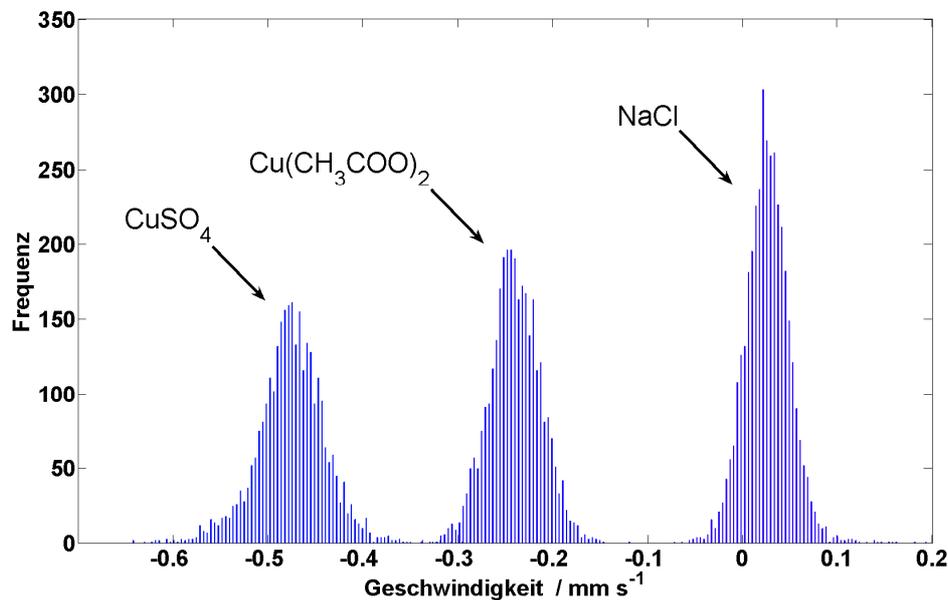


Abb. 6.4-2: Häufigkeitsverteilung der ermittelten photo-thermophoretischen Geschwindigkeiten von CuSO_4 -, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -, und NaCl - Aerosolen

Entsprechend der Beschichtung von PSL Partikel wurden auch Versuche mit Salzaerosolen durchgeführt. Als Beschichtungsmittel wurde DEHS eingesetzt. Es wurde beobachtet, dass NaCl Aerosole von einem mittleren Durchmesser von $102 \pm 5 \text{ nm}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $88 \pm 4 \text{ nm}$ bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ beschichteter Temperatur abfällt. Wahrscheinlich ist, dass die bei der Kondensation entstehende Partikel aus DEHS Tröpfchen mit gelöstem Salz bestehen und die Sphären eine geringere elektrische Mobilität als die trockenen Salzaerosole kristalliner Struktur aufweisen. Bezüglich der photo-thermophoretischen Geschwindigkeiten wurde im Gegensatz zur Größe der Partikel keine Veränderung festgestellt.

6.4 Ergebnisse mit Rußaerosolen

Bei Rußaerosolen mit ihren fraktalen Strukturen spielen nicht nur individuelle Formen der Partikel eine Rolle, sondern auch die jeweilige Orientierung zur Strahlungsquelle (Rohatschek, 1989).

6.4.1 Verhalten von Rußaerosolen im Laserstrahl

Die Trajektorie eines einzelnen Partikels sei exemplarisch in Abb. 6.4.1-1 gezeigt. Da die Bildwiederholrate während der Aufnahme konstant bei 15 Bildern pro Sekunde gehalten wurde, lässt sich anhand der gefundenen Partikelpositionen neben der scheinbar unkontrollierten Richtungsänderung auch eine Variabilität in der photo-thermophoretischen Geschwindigkeit feststellen. Vielfach wurden Loopings beschreibende monodisperse Rußaerosole beobachtet. Dabei waren die Loopings in ihrer Art meist nicht so ausgeprägt wie in dieser Abbildung, dafür aber mit bis zu 100 Richtungsänderungen während der Interaktion mit dem Manipulationslaser. Es wird vermutet, dass die Rußpartikel durch große Unterschiede bezüglich der in Kapitel 2 beschriebenen Anpassungskoeffizienten α , bedingt durch ihren ebenfalls vorher diskutierten Aufbau, Drehmomente erfahren, die letztlich auch solche Loopings erklären würden. Da Rußaerosole mit die höchsten Absorptionskoeffizienten unter bisher untersuchten Aerosolen aufweisen (Kerker und Cooke, 1982) und zugleich aber über eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit verfügen, ist eine Bewegung der Rußaerosole durch die photo-thermophoretische Kraft erster Art, also durch einen im Partikel erzeugten Temperaturgradienten, nicht erklärbar. Auch können chemische Reaktionen aufgrund der hohen Lichtintensitäten als Beschleunigungskräfte neben den photo-thermophoretischen Kräften nicht ausgeschlossen werden. Für genaue Studien dieses Phänomens ist dieser Versuchsaufbau jedoch nicht geeignet, hier wäre ein besserer Laser mit geringerem Strahldurchmesser sowie eine weitere Levitation oder Fokussiermethode nötige, die unabhängig vom Manipulationslaser die Partikel auf einer Position hält oder zumindest auf eine bestimmte Entfernung z fokussiert.

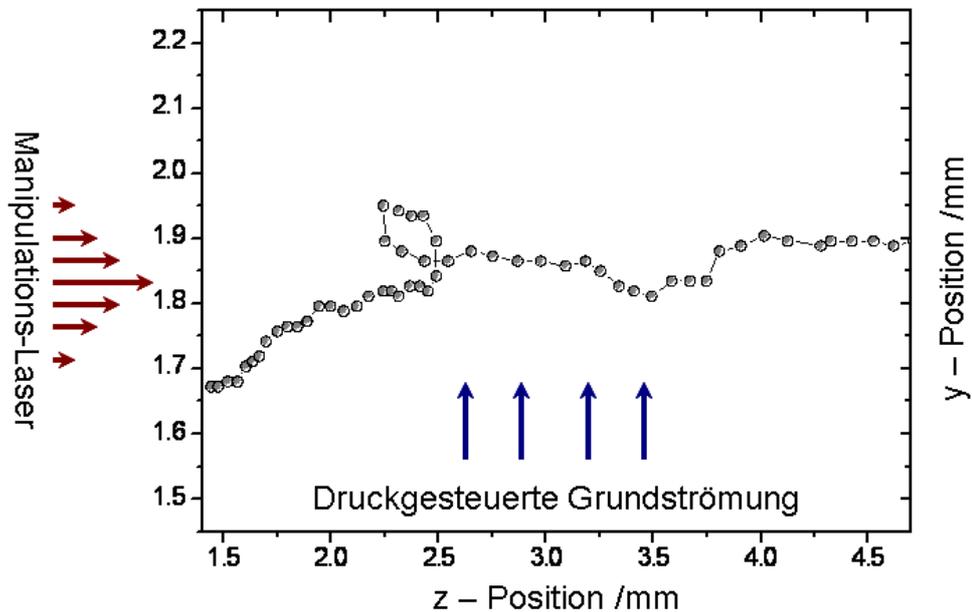


Abb. 6.4.1-1: Particle-Tracking-Ergebnis einer Rußaerosol Trajektorie. Der Zeitabstand zwischen den Positionen beträgt 1/15 Sekunde.

6.4.2 Photophoretische Geschwindigkeiten von Rußaerosolen

Für Rußaerosole konnten im Laserstrahl Geschwindigkeit von ± 1 bis $\pm 20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ($n > 500$) beobachtet werden, wobei die maximale Geschwindigkeitserfassung durch das Kamerasystem (maximal 30 Bildern pro Sekunde und 5 mm Beobachtungstrecke) limitiert war. Im Vergleich dazu betrug die maximal gefundene photothermophoretische Geschwindigkeit von PSL-Partikel lediglich $0.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Bei Rußaerosolen mit mittleren Durchmessern von 100 nm bis 400 nm wurde keine Korrelation zwischen der Partikelgröße und der maximalen photothermophoretischen Geschwindigkeit gefunden. Wegen der irregulären Struktur und dem damit verbundenen komplexen Verhalten bezüglich der Photo-Thermophorese wurden an Rußaerosolen mit über 10000 Trajektorien die höchste Anzahl an Aufnahmen pro Experiment durchgeführt und ausgewertet.

6.4.3 Beschichten von Rußaerosolen

Abb. 6.4.3.1 zeigt eine TEM-Aufnahme von Rußproben, die Pawlyta et al. (2007) an Standorten in Moleno und Roveredo gesammelt haben, mit dem Ziel Verbrennungsrussaerosole von Dieselmotoren und Rußaerosolen aus der Holzverbrennung zu identifizieren. Ohne näher auf diese Studien eingehen zu wollen, bieten die Bilder jedoch eine gute Begründung für das vorher dargestellte ungewöhnliche photo-thermophoretische Verhalten von Rußaerosolen.

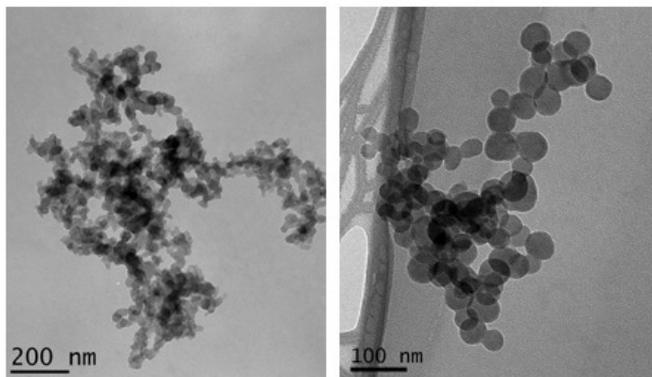


Abb. 6.4.3.1: TEM-Aufnahme von Russ-Partikeln aus Umweltprobenahmen mit Ähnlichkeit zu Dieselruß (linkes Bild) und Holzverbrennungsruß (rechtes Bild). (aus Pawlyta et al., 2007)

Den dominanten Effekt stellt hier vermutlich die in Kap. 2.6. vorgestellte photo-thermophoretische Kraft zweiter Art dar. Eine hohe Variabilität bezüglich der Anpassungskoeffizienten entlang der repräsentativen Oberfläche lässt für die Partikel je nach Orientierung starke Variationen in Migrationsgeschwindigkeit und unterschiedlicher Richtung zu. Dies ist so zu verstehen, dass das zwei-dimensionale Abbild der fraktalen Struktur der Rußaerosole unabhängig vom Betrachtungswinkel Orte mit dichteren und weniger dichten Bereichen sowie teilweise abgeschatteten Bereichen aufweist. Somit stellt die aus beliebigen Bewegungsrichtungen zu betrachtenden Seiten des Rußaerosols eine inhomogene Fläche bzgl. des thermischen Austausches mit dem umgebenden Gas dar. Nun ist man weder in der Lage, eine bestimmte Russform oder Struktur zu reproduzieren, diese Anpassungskoeffizienten

genauer studieren zu können, noch können Einzelpartikel mit vorhandenen Optiken in der Versuchszelle genügend hoch aufgelöst werden. Daher sollte mittels Beschichtung zumindest erreicht werden, die entartete Bewegung der Rußaerosole signifikant zu hemmen und in eine gerichtete Bewegung zu überführen. Kondensieren Materialien wie DEHS an der Partikeloberfläche, so ist zu erwarten, dass sich winzige Tröpfchen zunächst in den Zwischenräumen der Rußaerosole ablagern, was dazu führt, dass die Aerosole regelrecht einklappen und kompaktere Formen annehmen. Dadurch verringert sich die PALAS-Ruß typische hohe Oberflächendichte ($310 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sehr deutlich (Saathoff, 2003).

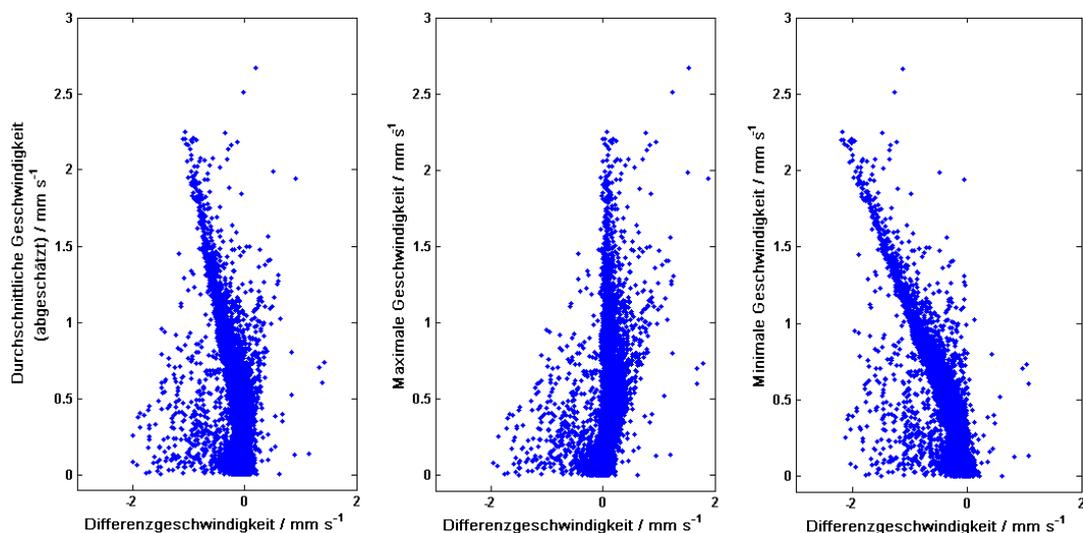


Abb. 6.4.3-2: Statistische Auswertung der gefundenen Geschwindigkeiten der unbeschichteten Rußaerosole (200 nm).

Außerdem führt eine Schicht auf von DEHS auf der Oberfläche der Partikel zu einer Veränderung der photo-thermophoretischen Kraft in der Art, dass die photo-thermophoretische Kraft insgesamt geringer und weniger variabel entlang der Partikeloberfläche sein sollte. Abb. 6.4.3-2 zeigt eine statistische Auswertung von 200 nm großen unbeschichteten Rußaerosolen. In der linken Hälfte ist die abgeschätzte durchschnittliche Geschwindigkeit gegen die Differenzgeschwindigkeit aus der beim Passieren des Lichtstrahls maximal und minimal erreichten

Geschwindigkeit aufgetragen. Abgeschätzt deshalb, weil hier nicht berücksichtigt wird, wie oft ein Partikel beim Passieren des Manipulationslasers seine Richtung ändert. Im dem mittleren Bild ist dabei die maximale Geschwindigkeit und im rechten Bild die minimale Geschwindigkeit (Betrag) gegen die Differenzgeschwindigkeit aufgetragen. Im Vergleich dazu sind in Abb. 6.4.3-3 die gleichen Auswertungen für die beschichteten Rußaerosole gleicher Größe (200 nm) gezeigt. Als Beschichtungsmaterial wurde Glycerin verwendet. Die Anzahl der Datenpunkte ist in beiden Abbildungen mit etwa 5000 gleich groß. Es ist deutlich zu sehen, dass die hohe Variabilität an photo-thermophoretischen Geschwindigkeiten der unbeschichteten Rußaerosole massiv gehemmt wird. Extreme Geschwindigkeiten und Differenzgeschwindigkeiten nehmen um fast eine Größenordnung ab. Die beschichteten Aerosole erreichen nur noch Geschwindigkeiten von $-1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. 90 % der Partikel verhalten sich nach der Beschichtung lichtnegativ. Bei den unbeschichteten Rußaerosolen war noch eine ungerichtete Bewegung festzustellen mit nahezu 50 % lichtpositiven und 50 % lichtnegativen Partikeln. Wie schon vorher besprochen, ist davon auszugehen, dass sich das Beschichtungsmaterial zunächst nur in den Zwischenräumen der Fraktale anhaftet und zu einem Zusammenklappen der fraktalen Struktur führt.

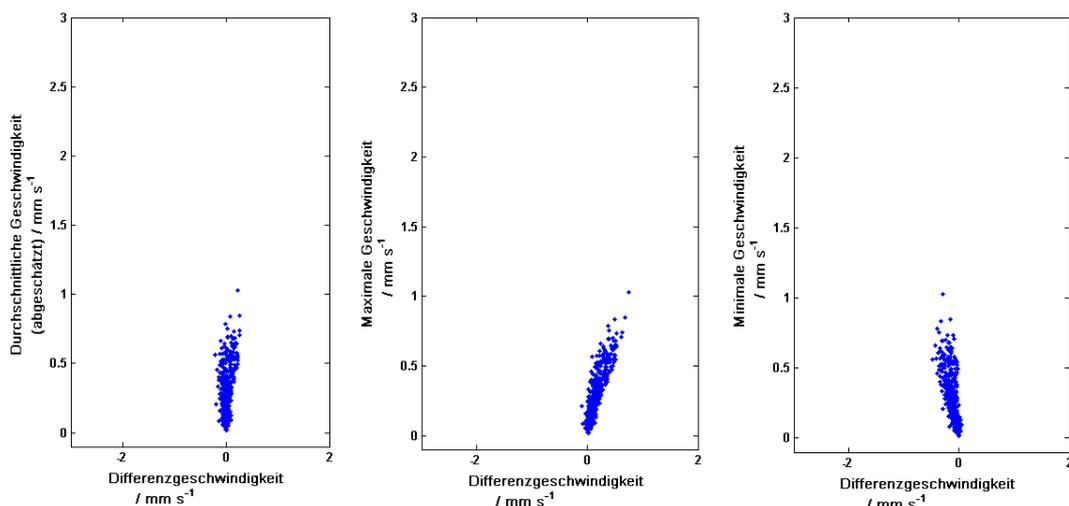


Abb. 6.4.3-3: Statistische Auswertung der gefundenen Geschwindigkeiten der beschichteten Rußaerosole (200 nm, Glycerin).

Interessanterweise konnte dabei keine signifikante Änderung der elektrischen Mobilität festgestellt werden. Schnelle Richtungsänderungen waren bei beschichteten Aerosolen nicht zu beobachten. Gangl et al. (2004, 2008) haben gezeigt, dass mit dem GFG erzeugte Rußaerosole (30 nm) eine höhere Absorption aufweisen, wenn sie mit einem transparenten Material beschichtet werden. Bei einer Beschichtungsdicke von 50 nm ist nach Gangl et al. der Absorptionskoeffizient bereits doppelt so hoch wie der des ursprünglichen Rußaerosols. Auch wenn diese Ergebnisse mit Hilfe von Filtern und Transmissionsmessungen sowie eines Nephelometers gewonnen worden und somit ein Ensemble und nicht einzelne Partikel betrachtet wurden, kann man schließen, dass Absorptionseigenschaften alleine nicht das ungewöhnliche Verhalten unbeschichteter Rußaerosole erklären. Vielmehr ist davon auszugehen, dass hier chemische Reaktionen, punktuell an der Rußoberfläche, für diese, scheinbar explosionsartigen, Richtungsänderungen verantwortlich sind.

6.5 Trennung von Aerosolen

Im Folgenden sollen die durchgeführten Versuche zur Trennung von Aerosolen vorgestellt werden. Es sei vorweg genommen, dass bei keinem Verfahren eine eindeutige Trennung gezeigt werden konnte. Hierfür wären sowohl mehr Zeit als auch finanzielle Mittel zur Optimierung der Verfahren nötig gewesen. Dennoch zeigen sowohl die Ergebnisse aus der Charakterisierung, als auch die Versuche mit der in Kap. 4 vorgestellten Trennzelle, viel versprechende erste Ergebnisse.

6.5.1 Virtueller Impaktor für in Gegenstromanordnung

Abb. 6.5.1-1 zeigt die Trajektorien von Salzaerosolen, die im Trägergasstrom einer am anderen Ende geschlossenen Kapillare aufgrund des Staudrucks ausweichen.

Auf der rechten Seite ist die verwendete Kapillare maßstabsgetreu eingezeichnet. Die invertierte Abbildung davor zeigt die Aufnahme mit der Kamera. Trotz der hohen Anzahldichte sind kaum Partikel direkt vor der Kapillare zu sehen. Obwohl mit

bloßem Auge erkennbar einzelne Partikel durch den Manipulationslaser in die Kapillare gedrückt wurden, konnten keine PT-Ergebnisse erzielt werden, da die Kapillare das Laserlicht streut und in unmittelbarer Umgebung alles überstrahlt, so dass das Rauschen letztlich gegen Eins geht. Diese Versuche wurden nach wenigen Tests verworfen und daraufhin die eigentliche Trennzelle konstruiert.

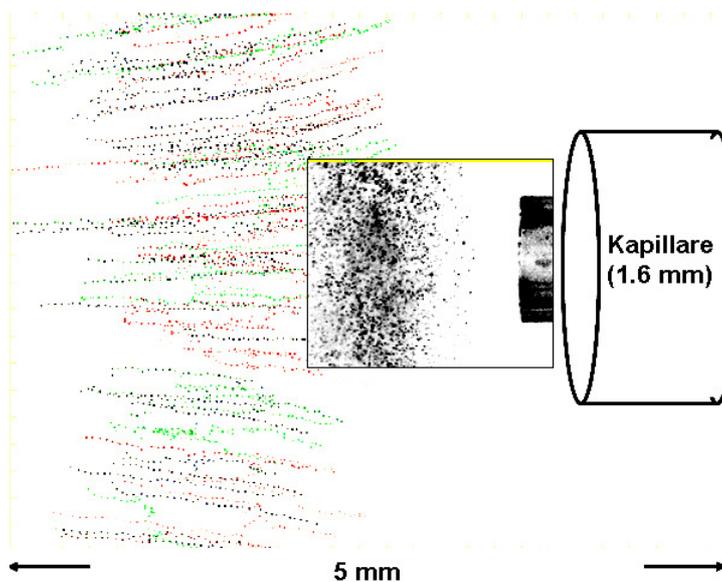


Abb. 6.5.1.1: Gegenstromanordnung für ein mögliches Trennverfahren. Die Kapillare ist am anderen Ende geschlossen oder verjüngt, so dass die Aerosole der Öffnung ausweichen und nur durch zusätzliche Kräfte eingebracht werden können.

6.5.2 Trennen von PSL-Partikeln

Verwendet man gleichzeitig schwarze und weiße PSL-Partikel ($3\ \mu\text{m}$), so sollte sich aufgrund der unterschiedlichen photo-thermophoretischen Kräfte bezüglich ihrer Richtung die physische Trennung leicht beobachten und beweisen lassen. Die Abbildungen 6.5.2-1 und 6.5.2-2 zeigen unterschiedliche Darstellungen des gleichen Versuches. Die zeitliche Distanz zum Startzeitpunkt wird in Abb. 6.5.2-1 durch das Symbol Δt (in Millisekunden) beschrieben. Die Aufnahmen wurden dabei invertiert. Das gezeigte Partikelpaar besteht aus einem schwarzen PSL- (links, $3\ \mu\text{m}$) und einem weißen PSL-Partikel derselben Größe. Während sich das schwarze PSL-

Partikel auf den Laser zu bewegt, verhält sich das weiße PSL-Partikel lichtpositiv. Die anfängliche Distanz von 0.5 mm zwischen beiden Partikeln erhöht sich während der Interaktion mit dem Manipulationslaser auf 15 mm. Eine Weiterentwicklung der Messzelle z.B. durch die Hinzunahme einer aerodynamischen Fokussierung und einer dünnen bzw. scharfen Trennwand oberhalb Manipulationsstrecke würde eine direkte Trennung dieser Partikelpaare darstellen. Eine aerodynamische (oder auch elektrostatische) Fokussierung muss dabei einer Genauigkeit von 0.5 mm in z-Richtung genügen, um ein internes Gemisch aus schwarzen und weißen PSL-Partikeln zuverlässig zu trennen.

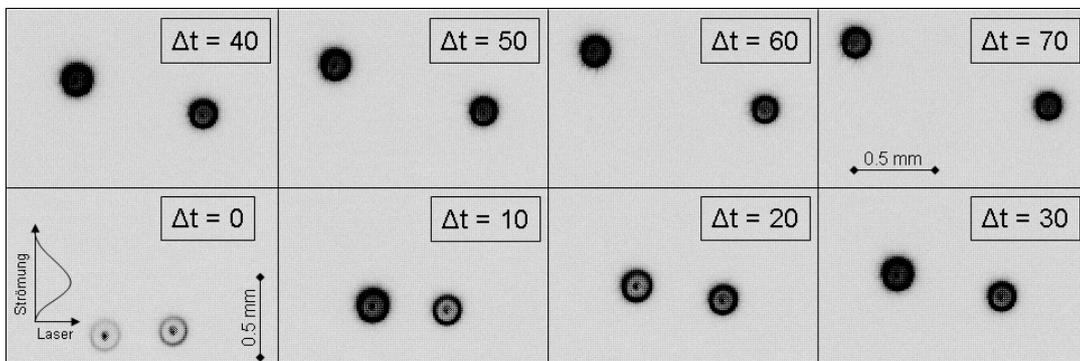


Abb. 6.5.2-1: Zwei gleich große PSL-Partikel ($3 \mu\text{m}$) in der Trennzelle, das linke PSL-Partikel ist schwarz-transparent und das rechte weiß ($\Delta t = 10$ [ms]).

Abb. 6.5.2-1 zeigt den gleichen Versuch als sog. *time residence image*. Wie vorher schon beschrieben, weisen die Grauwerte auf die Verweilzeit und somit letztlich auf die Geschwindigkeit der Partikel hin. Deutlich zu erkennen sind die Flugbahnen, die die PSL-Partikel beschreiben. Verändert man die Grundströmung, lassen sich entweder deutlichere Trennschärfen oder eine höhere Anzahl getrennter Aerosolen in einer bestimmten Zeit realisieren.

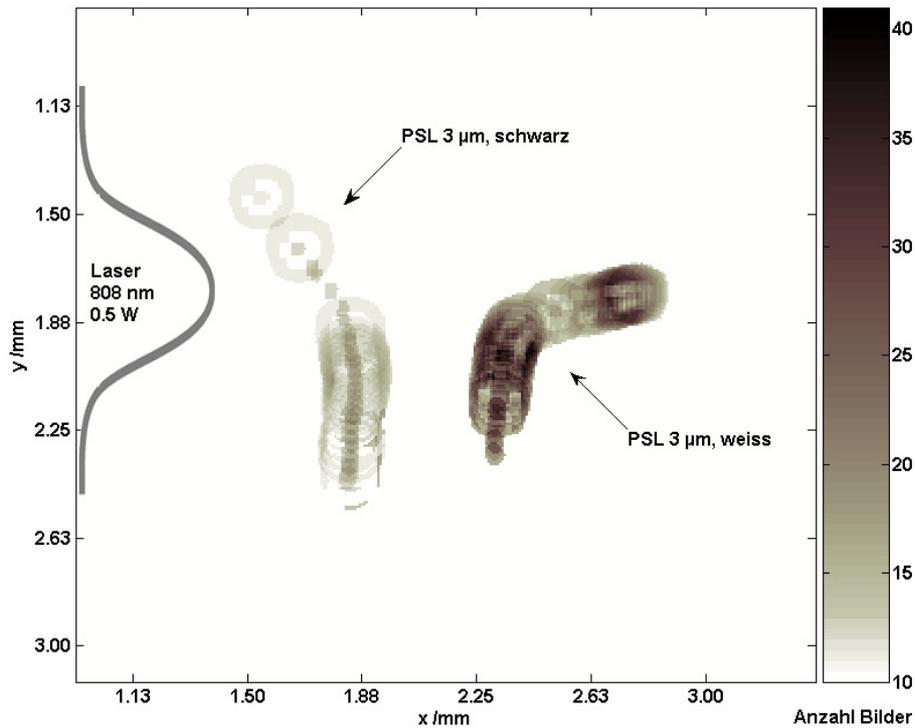


Abb. 6.5.2-2: Alternative Abbildung zur Demonstration der Trennung der Aerosole: „Time Residence Image“ eines schwarzen und weißen 3 µm großen PSL-Partikels

6.5.3 Salzmischungen und mögliche Trennung

Bei den Experimenten zur Charakterisierung der Salzaerosole wurden Typen mit unterschiedlichen photo-thermophoretischen Geschwindigkeiten gefunden. Darüber hinaus konnten Salztypen identifiziert werden, die entweder eindeutig positive oder negative photo-thermophoretische Geschwindigkeiten besitzen. Zum Beispiel zählen NaCl und $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ zu den wenigen Arten mit positiven Geschwindigkeiten im Bereich um $0,03 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ auf. Dagegen zählt CuSO_4 mit $-0,6$ bis $-0,4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ zu den betragsmäßig höchsten unter allen beobachteten lichtnegativen Aerosolen. Abb. 6.5.3-1 zeigt das *time residence image* einer internen Mischung aus NaCl und CuSO_4 Partikeln. Es fällt sofort auf, dass anhand der Trajektorien sowohl lichtnegative also auch lichtpositive photo-thermophoretische Flugbahnen

identifiziert werden können. Die lichtnegativen Trajektorien (von unten nach oben nach links gerichtet) entsprechen dabei den charakteristischen Flugbahnen von CuSO_4 -Aerosolen und die lichtpositiven Bahnen von denen von NaCl -Aerosolen.

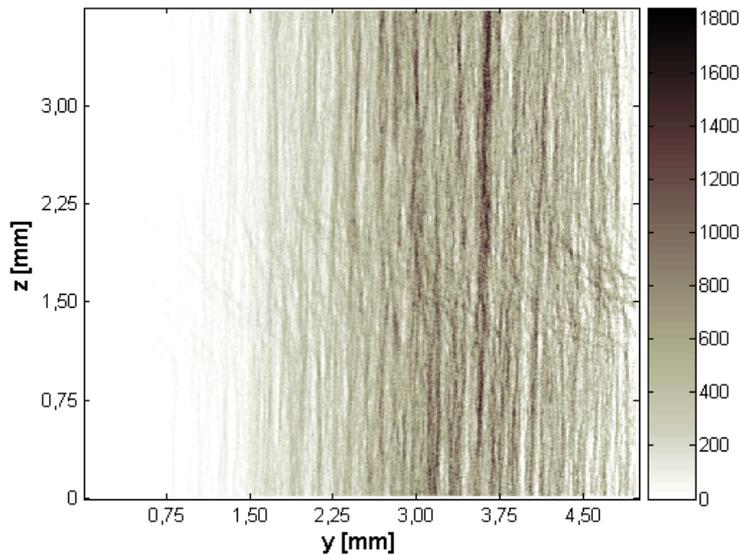


Abb. 6.5.3-1: „Time Residence Image“ von CuSO_4 - und NaCl -Aerosolen

Erste Tests mit der Trennzelle wurden mit reinen CuSO_4 -Aerosolen durchgeführt. Für das konzipierte Trennkonzzept müssen die zu davon trennenden Aerosole lichtnegative photo-thermophoretische Eigenschaften aufweisen. Entsprechend der Nachweisgrenze sollen möglichst hohe Grundgeschwindigkeiten realisiert werden. Somit wird mit CuSO_4 das Aerosol mit der höchsten Absolutgeschwindigkeit und größten Migration innerhalb des Lasers eingesetzt. Die Aerosole werden also durch die Blende von der Flusszelle in die Trennzelle bewegt. Der Fokus des Manipulationslasers lag dabei stets in der Blendenöffnung, um thermophoretische Effekte zu vermeiden. Reflexionen des Laserstrahls an den Trennwänden stören dabei die Bildaufnahmen. Zwar kann der IR-Filter vor der Kamera die Reflexionen des Manipulationslasers weit genug abschwächen, jedoch reicht die Laserleistung des Beobachtungslasers nicht aus, um die Partikel kontraststark abzubilden und die Positionen eindeutig bestimmen zu können. Eine leichte Vergrößerung der Blende auf 0,85 mm im Durchmesser (zuvor 0,5 mm) konnte hier Abhilfe schaffen. Die Vergrößerung der Blende führt auch zu einer Verringerung der Druckdifferenzen an

der Blende zwischen den beiden Kammern. Nun kann die Migration der Partikel durch die Blende zwar beobachtet werden, jedoch haben die Nadelventile, welche zur Strömungseinstellungen verwendet wurden, eine große mechanische Toleranz, was dazu führte, dass der laminare Strom durch die große Kammer gestört wurde. Nur wenn in der kleinen und großen Zelle gleiche Strömungsgeschwindigkeiten herrschen, werden Partikel nur durch den Manipulationslaser zum Wechsel der Kammer bewegt. Die Separierung der Partikel konnte gezeigt werden, allerdings wurden zusätzlich auch stets Partikel aufgrund von Schwankungen in der Strömung und damit verbundenen Druckunterschieden von der großen in die kleine Kammer oder anders herum bewegt. Somit scheint der Aufbau zur Trennung nur bedingt geeignet. Grundsätzlich sollte aber dieses Konzept durch Verbesserung der Strömungskontrolle realisierbar sein. Zum Nachweis der Trennung eines Aerosolgemisches wurde der Aerosolstrom aus der kleinen Kammer in eine mit Wasser befüllte Absorberlösung überführt, um das CuSO_4 über UV/VIS-Spektroskopie nachzuweisen. Dieser Versuch misslang, da hierfür der Versuchsaufbau über mehrere Wochen hätte stabil laufen müssen. Zum anderen führen freiwerdende Gasblasen in der Küvette mit der Absorberlösung zur Störung der Strömung in den Zellen. Diese Methode schien also für eine kontinuierliche Trennung ungeeignet. Im Weiteren wurden die Partikel aus der kleinen Trennkammer über einen elektrostatischen Präzipitator abgeschieden. Der Nachweis sollte über EDX erfolgen. Alternativen wie die Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie oder auch Flammen-Atomemissions-Spektroskopie sind aufgrund der hohen Nachweisgrenzen nicht geeignet. Neben dem Präzipitator wurden von Tietze (2008) auch Filter eingesetzt, auf denen die getrennten Partikel abgeschieden wurden. Dennoch reichten auch bei Versuchen im Bereich von mehreren Stunden die gesammelten Konzentrationen nicht aus, den Kupferanteil in CuSO_4 auf dem Filter oder der REM-Probe zu detektieren. Zwar konnte die Migration durch die Blende von der einen in die andere Strömungskammer nachgewiesen werden, nicht jedoch, ob ausschließlich oder zu welchem Anteil das CuSO_4 separiert wurden, da diese allein aus den Kamera-Abbildungen von NaCl Partikeln nicht unterschieden werden können.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die entwickelte Versuchszelle zur Charakterisierung von photo-thermophoretischen Kräften an Aerosolen wurde ausgiebig evaluiert und optimiert. Sie erlaubt die Untersuchung von hohen Anzahlen an Partikeln in kurzer Zeit, wobei jedes Partikel ein individuelles Messergebnis darstellt. Mithilfe der ermittelten Geschwindigkeiten ist es möglich, die optischen Eigenschaften und die thermische Leitfähigkeit der Partikel abzuschätzen. Zur Entwicklung oder Benutzung anderer Techniken, insbesondere eines Größenklassierers, können letztlich die opto-thermischen Eigenschaften berechnet werden. Denkbar wäre eine parallele Messeinheit zur Bestimmung thermo-phoretischer Kräfte, so dass man optische und thermische Eigenschaften voneinander getrennt betrachten und bestimmen kann. Es ist derzeit kein anderes Verfahren bekannt, das die optischen Eigenschaften individueller Partikel aus einem Aerosolgemisch hoher Konzentration bestimmen kann. Über die Charakterisierung und statistische Evaluierung hinaus wurde ein Verfahren entwickelt, das Partikel mit unterschiedlichen opto-thermischen Eigenschaften physisch voneinander zu trennen vermag. Die Messungen an verschiedenfarbigen PSL-Aerosolen haben gezeigt, dass die Unterschiede der Absorption bei 806 nm gering ausfallen, für im sichtbaren Spektrum vermeintlich stark unterschiedliche Farben. Eine Weiterentwicklung des Systems unter Verwendung anderer und zugleich mehrerer Wellenlängen und die systematische Auswertung verschiedenster Aerosolarten wäre der nächste Schritt zu einem universell einsetzbaren Charakterisierungs- und Trennverfahren. Ein Detektionsverfahren, das auf den Prinzipien der Photo-Thermophorese beruht, könnte direkt extern und intern gemischte Aerosolproben voneinander unterscheiden. Denkbare Applikationen sind Untersuchungen an atmosphärischen Aerosolen in Betracht auf klimarelevante Eigenschaften, wie z.B. der direkten Bestimmung der Absorption anstelle der Extinktion oder auch die durch Photo-Thermophorese beeinflussten Verweilzeiten der Aerosole in der Tropo- und Stratosphäre, sowie die Charakterisierung von

industriell hergestellten Aerosolen. Interessant dazu wären z.B. Farbpigmente, Farbstoffe sowie für die Kosmetikindustrie verwendete Materialien.

7.1 Trennung unter hohen Geschwindigkeiten

Die Bildwiederholrate der Kamera limitiert derzeit die maximal beobachtbaren Geschwindigkeiten. Abb. 7.1-1 soll zeigen, dass diese Grenzen keinesfalls für die photo-thermophoretischen Kräfte an den Aerosolen gelten. PSL-Partikel bewegen sich in einer Grundströmung von über 50 mm s^{-1} . Die Migration des Partikels links im Bild durch den oberhalb positionierten Manipulationslaser ist zwar nicht ausreichend für ein Trennsystem, eine Bestimmung der photo-thermophoretischen Kräfte wäre aufgrund der Sub-Pixel-Genauigkeit des PT- Algorithmus aber durchaus möglich. Durch Verwenden eines stärkeren Lasers könnten auch Trennsysteme realisiert werden. Eine Erhöhung der Grundgeschwindigkeiten würde die Testdauer zur Evaluierung der konzipierten Trennzelle erheblich verringern.

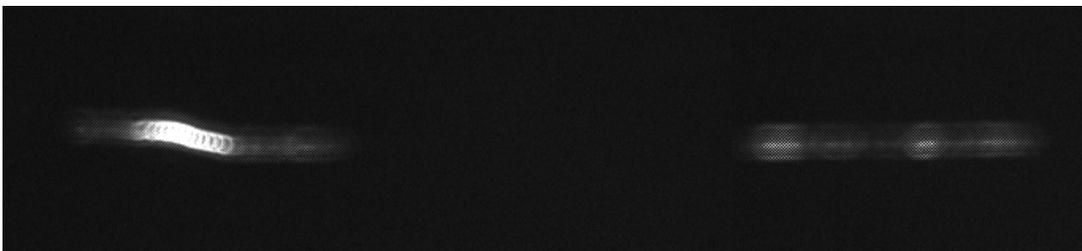


Abb. 7.1-1: Einfluss des Manipulationslasers auf ein schnell vorbei fliegendes PSL (1.9 μm) Partikel (links) und ein gleich schnelles PSL-Partikel außerhalb des Einflussbereiches.

7.2 Weiterführende Charakterisierung

Für weiterführende Studien, gerade an Partikeln mit komplexen Formen oder verschiedenen Beschichtungen, würden sich Einzelpartikelstudien empfehlen. Die beste Methode dafür wäre eine Fokussierung einzelner Partikel mit Hilfe

elektrodynamischer Oszillationstechniken (Zheng, Davis, 2000), wodurch man Partikel und Laserfokus an eine bestimmte Quelle bringen würde. Damit ließen sich die photo-thermophoretischen Kräfte, welche ein gefangenes Partikel aus seiner erzwungenen Position bringen, direkt über die notwendigen Haltekräfte für die Levitation messen. Hat man mit dieser Methode interessante Aerosole oder Beschichtungen gefunden, so kann man dann die Charakterisierungszelle und Auswertung mithilfe des PT-Algorithmus verwenden, um dann statistisch gesicherte Daten zu erhalten. Aerosole, wie unbeschichtete Russaerosole, aber auch deren Beschichtungsprozess wären in Einzelpartikelstudien von besonderem Interesse, da individuelle Partikel, wie vorher beschrieben, die mit Abstand höchsten Geschwindigkeits- und Richtungsänderungen in sehr kurzen Zeitabständen beschreiben können. Für weiterführende Untersuchungen an dem ungewöhnlichen Verhalten von Rußaerosolen wäre ein erster Schritt, die Aerosole auf Filter zu sammeln. Dabei sollten die Rußaerosole einmal die Charakterisierungszelle ohne Bestrahlung durch den Laser und einmal unter Verwendung des Lasers passieren. Eine anschließende Untersuchung der Filter, z.B. durch EDX-Messungen, sollte zeigen, ob chemische Prozesse stattgefunden haben. Dazu müsste die Charakterisierungszelle allerdings so konfiguriert werden, dass möglichst alle auf den Filter abgeschiedenen Rußaerosole den Laser passieren, wofür entweder ein Fokussierung des Partikelstroms oder eine starke Laserquelle nötig ist.

7.3 Markieren von Aerosolen

Für die Trennzelle ergibt sich noch ohne Nachweis über eine Probenahme der getrennten Aerosole die Möglichkeit, den lichtnegativen Teil des Aerosolgemisches mit einem Marker zu versehen. Die einfachste Möglichkeit dazu stellt die Verwendung eines Gemisches aus fluoreszierenden und nicht fluoreszierenden PSL-Partikeln dar. Zusätzlich zur Anregung müsste eine UV-Lichtquelle installiert werden. Dann kann man während der Versuche mit der Trennzelle ein entsprechendes Filter vor der Kamera positionieren und könnte quantitativ die Güte des Trennverfahrens bestimmen, ohne auf nasschemische Analyse-Methoden oder

EDX mit hohen Nachweisgrenzen zurückgreifen zu müssen. Die Programme, die für die Auswertung geschrieben wurden und den PT- Algorithmus enthalten, könnten leicht der Aufgabe angepasst werden und Partikelanzahlungen vornehmen, um die Effektivität der Trennzelle zu bestimmen.

7.4 Optischer Virtueller Impaktor als mögliches Trennsystem

Das Konzept beschreibt ein mögliches photo-thermophoretisches Trennsystem, welches durch einen optischen virtuellen Impaktor realisiert werden soll. Abb. 7.4-1 beschreibt den Aufbau zur Trennung eines internen Gemisches aus Aerosolen mit gleichem aerodynamischen Durchmessers. Ein Aerosolstrom, der aus einer Kapillare austritt, wird im Abstand von wenigen Millimetern (entsprechend der zu erwartenden Relaxationszeiten wie beim Abstand der Prallplatte eines Impaktors) vor einer Lochblende positioniert. Aus einer zweiten Kapillare auf der Rückseite der Blende strömt partikelfreie Schleierluft in umgekehrter Richtung aus. Dies hat zur Folge, dass kleine Aerosole bis zu einem bestimmten Durchmesser der Lochblende ausweichen, der Impaktor schneidet somit ein externes Aerosolgemisch nach unten hin ab. Auf der anderen Seite strömen größere Aerosole aufgrund ihrer höheren Inertialkräfte durch die Blende. Ein hinreichend starker Manipulationslaser wird ebenfalls dem Aerosolstrom entgegengerichtet und innerhalb der mit Schleierluft durchströmten Kapillare fokussiert. Damit könnten lichtpositive photo-thermophoretische Aerosole am Passieren der Blende gehindert werden. Setzt man zur Verifizierung des System auf der Rückseite der Blende einen Kernzähler ein, so ließen sich aus den Konzentrationsunterschieden bei ein- und ausgeschaltetem Laser Rückschlüsse auf die Konzentration eines internen Gemisches ziehen. Eine direkte Auswertung würde das APS liefern, welche die Relaxationszeiten, respektive die aerodynamischen Durchmesser und Konzentrationen aller verwendeten Aerosol-Größenfraktionen gleichzeitig bestimmt.

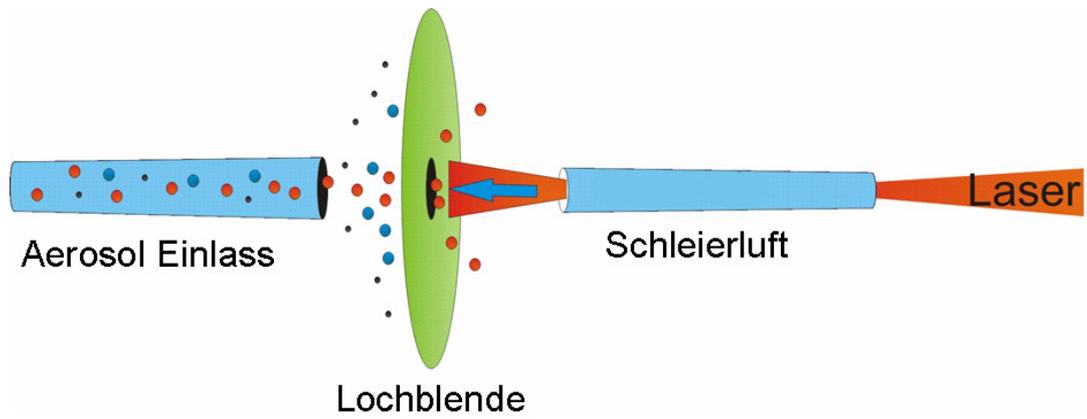


Abb. 7.4-1: Konzeptbeschreibung für den Aufbau eines optischen virtuellen Impaktors zur photo-thermophoretischen Trennung von Partikeln mit gleichem aerodynamischen Durchmesser

8 Anhang

8.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

CPC	Condensation Particle Counter, Kondensationskeimzähler
CNC	Condensation Nucleus Counter, Kondensationskernzähler
cw-Laser	Continuous-wave laser, kontinuierlicher Laser
DEHS	Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat
DMA	Differential Mobility Anlayzer
IR	Infrarot
Kr	Krypton
Nd: YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
PSL	Polystyrol-Latices
REM	Rasterelektronenmikroskop
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
UV	Ultraviolett
VIS	visible, sichtbarer Spektralbereich
cw	continuous wave, Dauerstrich-Laser
PIV	Particle Image Velocimetry, Geschwindigkeitsmessung von Partikeln-ensembles
PP	Photophorese
PT	Particle Tracking, Spurverfolgung von Partikeln
PTP	Photo-Thermophorese
PTV	Particle Tracking Velocimetry, Geschwindigkeitsmessung von individuellen Partikeltrajektorien

8.2 Verzeichnis der verwendeten Geräte

Anregungslaserdiode	806nm 0,5 W	OEM	USA
Beleuchtungslaser	532nm 0.02 W	OEM	USA
Leistungsmessgerät	Power Max 5200	Continuum	Deutschland
Linsen		Linios GmbH	Deutschland
Kamera	Guppy, F 080B	Allied Vision	Deutschland
Technology GmbH			
Makrolinse	Nikon-F Mount 50 mm 1:2,8DG	Sigma GmbH	Deutschland
CPC	3025A	TSI	USA
DMA	3071	TSI	USA
Diffusionsbatterie	3042	TSI	USA
DMA-Pumpe	MW 63/4	Neuberger GmbH	Deutschland
Pumpe	N.022 AN18	Neuberger GmbH	Deutschland
Thermostat	Kryo-Thermat 140	Haake	Deutschland
Thermostat	F3	Haake	Deutschland
Ölbad	Art. 7742	Merck	Deutschland
Radioaktive Quellen	Kr-85, 74 mBq	TSI 3077	USA
UV/VIS- Spektralphotometrie	Modell DU 650	Beckman	USA

8.3 Verzeichnis der verwendeten Latices

Polybead Dyed Black 0.50	0,549 µm	Polysciences, Inc.	USA
Polybead Dyed Black 3.0	2,947 µm	Polysciences, Inc.	USA
Polybead Dyed Blue 0.50	0,550 µm	Polysciences, Inc.	USA
Polybead Dyed Blue 1.0	0,928 µm	Polysciences, Inc.	USA
Polybead Dyed Blue 3.0	2,868 µm	Polysciences, Inc.	USA
Polybead Dyed Red 1.0	0,964 µm	Polysciences, Inc.	USA
Polybead Dyed Red 3.0	2,920 µm	Polysciences, Inc.	USA
Polybead Dyed Violet 1.0	0,992 µm	Polysciences, Inc.	USA
Polybead Dyed White 1.0	0,914 µm	Polysciences, Inc.	USA
Polybead Dyed White 3.0	3,119 µm	Polysciences, Inc.	USA
Polybead Dyed Yellow 0.50	0,498 µm	Polysciences, Inc.	USA
Polybead Dyed Yellow 1.0	1,060 µm	Polysciences, Inc.	USA
Polybead Dyed Yellow 3.0	3,140 µm	Polysciences, Inc.	USA
Uniform Microspheres	0.170 µm	Bangs Laboratories, Inc	USA
Uniform Microspheres	0.312 µm	Bangs Laboratories, Inc	USA
Uniform Microspheres	0.501 µm	Bangs Laboratories, Inc	USA
Uniform Microspheres	0.680 µm	Bangs Laboratories, Inc	USA
Uniform Microspheres	0.990 µm	Bangs Laboratories, Inc	USA
Uniform Microspheres	1,900 µm	Bangs Laboratories, Inc	USA
Uniform Microspheres	2,880 µm	Bangs Laboratories, Inc	USA

8.4 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien

1-Brom-2-Iodbenzol	99%, stabilisiert	Acros Organics	USA
Azulen	98%ig	Carl Roth GmbH	Deutschland
Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat		Topas GmbH	Deutschland
Glycerin, wasserfrei	99,5%	Fluka	Deutschland
Heptafluoroisopropyliodid	99%	Acros Organics	USA
Iod		Acros Organics	USA

8.5 Herstellerangaben zum Palas GFG 1000

Tabelle 4.1.3-1: Herstellerangaben zum Palas GFG 1000:

Partikeldurchmesser	Primärpartikel	0.005 μm
	Agglomerate	0.02 – 0.5 μm
	Mittlerer Durchmesser	0.05 – 0.2 μm
Anzahldichte		$N \leq 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$
Spezifische Oberfläche		$A \cong 395 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Massenkonzentration		$C \leq 20 \text{ mg m}^{-3}$
Massenfluss		$20 \mu\text{g h}^{-1} - 7 \text{ mg h}^{-1}$

9 Literatur

- Adrian, R.J.: *Scattering Particle Characteristics and their Effect on Pulsed Laser Measurements of Fluid Flow*, speckle velocimetry versus particle image velocimetry. Applied Optics; (23):1690–1691, 1984.
- Adrian R.J.: *Multi-point optical Measurements of simultaneous Vectors in unsteady Flow—a Review*; International Journal of Heat Fluid Flow, (1): 27–46, 1986
- Adrian, R.J.: *Twenty Years of Particle Image Velocimetry*; Experiments in Fluids, (39):159 – 169, 2005.
- Agarwal, J. K. und Sem, G. J.: *Continuous Flow: Single-Particle-Counting Condensation Nucleus Counter*; Journal of Aerosol Science, (11): 343 - 357, 1980
- Kang-Ho Ahn, Benjamin Y.H. Liu: *Particle Activation and Droplet Growth Processes in Condensation Nucleus Counter — II. Experimental Study*; Journal of Aerosol Science, (21): 1990, Pages 263-275
- Ashkin, A.: *Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure*, Physics Review Letters, (24): 156-159, 1970
- Ashkin, A.: *Forces of a single-beam Gradient Laser Trap on a dielectric Sphere in the Ray-Optics-Regime*; Biophysical Journal, (61): 569-582, Feb. 1992
- Ashkin, A.: IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, (6): 841-856, 2000
- Baron, A., Willeke, K.: *Aerosol Measurement*; Wiley-Interscience, 2001
- Berglund, R.N., Liu, B. Y. H.: *Generation of Monodisperse Aerosol Standards*; Environmental Science and Technology, (7): 147 (1973)
- Blair, D., Dufresne, E.: *The Matlab Particle Tracking Code Repository*; <http://physics.georgetown.edu/matlab/>, 2005
- Bonasoni P., Cristofanelli F., Clzolari F., Bonafe U., Evangelisti F., Stohl A., Zauli Sajan S., van Dingenen R., Comombo T., Balkanski Y.: *Aerosol-Ozone Correlations during Dust Transport Episodes*; Atmospheric Chemistry and Physics, (4):1201-1215, 2004
- Buchner, D.: *Charakterisierung von unbeschichteten und beschichteten Polystyrol-Latex-Partikeln durch Photo-Thermophorese*; Bachelorarbeit am IWC, 2008
- Carter, B.C., Shubeita, G.T., Gross, S.P. *Tracking Single Particles: a user-friendly*

- quantitative Evaluation*; Physical Biology, (2):60–72, 2005
- Charlson R.J., Schwartz S.E., Hales J.M., Cess R.D., Coakley Jr., Hansen J.E., Hofmann D.J.: *Climate Forcing by Anthropogenic Aerosol*; Science, (255): 423-430, 1992
- Cheezum, M.K., Walker, W.F., Guilford, W.H.: *Quantitative Comparison of Algorithms for Tracking single fluorescent Particles*; Biophysical Journal, (81): 2378–2388, 2001.
- Cheremisin, A.A., Vassilyev, Yu, Kushmarenko, A.V.: *Photophoretic Forces for biospherical Aerosol Particles*; Proceedings of the SPIE, (5027): 23-34, 2002
- Chernyak, V., Beresnev, S.: *Photophoresis of Aerosol Particles*; Journal of Aerosol Science, (24): 857-866, 1993.
- Colbeck, I., Hardman, E.J.: *Thermophoretic and photophoretic Motion of Aerosols*; Powder Technology, (65):447-451, 1991
- Crocker, J.C., Grier, D.G.: *Methods of digital video microscopy for colloidal studies*; Journal of Colloid and Interface Science, (179):298–310, 1996.
- Dixkens, J., Fissan, H.: *Development of an electrostatic Precipitator for Off-Line Particle Analysis*; Aerosol Science & Technology, (30): 438-453, 1999
- Dockery D.W., Pope C.A., Xu X., Spengler J.D., Ware J.H., Fay M.E., Ferris B.G., Speizer F.E.: *An Association between Air Pollution and Mortality in six U.S. Cities*; New England Journal of Medicine, (329), 1753-1759, 1993
- Dufresne, E.: *Matlab Particle Tracker*;
<http://www.deas.harvard.edu/projects/weitzlab/matlab/index.html>
- Einstein, A.: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*; Annalen der Physik, (17): 549–560, 1905
- Ehrenhaft, F.: *Die Photophorese*; Annalen der Physik, (56): 81-132, 1918
- Fissan, H., Helsper, C., Thielen, H. J.: *Determination of Particle Size Distributions by Means of an Electrostatic Classifier*; Journal of Aerosol Science, (14): 354 - 357, 1982
- Frey, S.: *Laser-Fernerkundung der planetaren Grenzschicht*; FU Berlin, Dissertation, 2002
- Fuchs, N. A.: *On the Stationary Charge Distribution on Aerosol Particles in a Bipolar Ionic Atmosphere*; Pure and Applied Physics, (56): 185-193, 1963
- Gangl, M., Sabbagh, N., Horvath, H.: *Increase of Light Absorption of Carbon Particles by a transparent Coating: Experimental Evidence*; European Aerosol Conference, 2004

-
- Gangl, M., Kocifaj, M., Videen, G., Horvath, H.: *Light Absorbtion by coated nano-sized carbonaceous Particles*; Atmospheric Environment, (42): 2571-2581, 2008
- Gorner, P., Wrobel, R., Micka, V., Skoda, V., Denis, J., Fabries, J. F.: *Study of fifteen respirable Aerosol Samplers used in occupational Hygiene*; The Annals of Occupational Hygiene, (45): 43–54, 2001
- Gradon, L.: *Modeling Retention of inhaled Particles in Rat Lungs including Toxic and Overloading Effects*; Journal of Aerosol Science, (27): 487-503, 1996
- Grimm, Michael: *Speicherung und Charakterisierung von Nanopartikeln mit einer optischen Pinzette*; Technische Universität Chemnitz, Diplomarbeit, 2000
- Haisch, C.; Kykal, C.; Niessner, R.; *Photophoretic Velocimetry for the Characterization of Aerosols*; Analytical Chemistry, (80): 1546-1551, 2008
- Hallberg, A., Ogren, J. A., Noone, K. J., Okada, K., Heintzenberg, J., Svenningson, I. B.: *The Influence of Aerosol Particle Composition on Cloud Droplet Formation*; Journal of Atmospheric Chemistry, (19): 153 - 171, 1994
- Helmbrecht, C., Nießner, R., Haisch, C.: *Photophoretic Velocimetry for Colloid Characterization and Separation in a Cross-Flow Setup*; Analytical Chemistry (79): 7097-7103, 2007
- Heitbrink, W. A., & Baron, P. A.: *Coincidence in Time-of-Flight Aerosol Spectrometers: Phantom particle creation*; Aerosol Science and Technology, (53): 427–431, 1991
- Heitbrink, W. A., & Baron, P. A.: *An approach to Evaluating and Correcting Aerodynamic Particle Sizer Instruments for Phantom Particle Count Creation*; American Industrial Hygiene Association Journal, (53): 427–431, 1992
- Hermann, M., Wehner, B., Bischof, O., Han, H.-S., Krinke, T., Liu, W., Zerrath, A., Wiedensohler, A.: *Particle Counting Efficiencies of new TSI Condensation Particle Counters*; Journal of Aerosol Science, (38): 674-682, 2007
- Hettner, G.: *Zur Theorie der Photophorese*; Zeitung für Physik, (37): 179-192, 1926
- Hewitt, G. S.: *The Charging of Small Particles for Electrostatic Precipitation*; Transactions on A.I.E.E. (76): 300-306, 1957
- Hinds, W.C.: *Aerosol Technology*; Wiley-interscience, 1999
- Hulpke, H., Hartkamp, H. und Tölg, G.: *Umweltanalytik - Eine allgemeine Einführung*; Georg Thieme Verlag, 1988
- Hulst van de, H.C.: *Light Scattering by Small Particles*; Dover Publications, 1981

- Humphreys W M, Bartram S. M., Blackshire, J. L.: *A Survey of Particle Image Velocimetry Applications in Langley Aerospace Facilities*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Aerospace Sciences Meeting and Exhibition, 1993
- IPCC, Working Group I.: *Summary for Policymakers: The Science of Climate Change*; <http://www.ipcc.ch/pub/sarsum1.htm>, 2001
- Jacobson M.Z.: *Strong Radiative Heating due to the Mixing State of Black Carbon in Atmospheric Aerosols*; Nature (409): 695-697, 2001
- Jovanovic, O.: *Photophoresis – light induced Motion of Particles suspended in Gas*; Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, (110): 889-901, 2009
- Karasev, V.V., Beresnev, S.A.: *Formation of charged Soot Aggregates by Combustion and Pyrolysis: Charge Distribution and Photophoresis*; Journal of Aerosol Science, (35): 363-381, 2004
- Kaufman J., Tanrè D., Boucher O.: *A satellite view of aerosols in the climate system*; Nature, (419): 215-223, 2002
- Keane, R.D., Adrian, R.J.: *The Theory of Cross-Correlation Analysis of PIV Images*; Applied Scientific Research, (49): 191-215, 1992
- Kenny, L. C., & Gussman, R. A.: *A direct Approach to the Design of Cyclones for Aerosol-Monitoring Applications*; Journal of Aerosol Science, (31), 1407–1420, 2000
- Keh, J., H., Chen, S., Y.: *Concentration Effects on Photophoresis of Aerosol Spheres*; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, (196), 153-162, 2002
- Kepler, G.M., Fraden, S.: *Video Microscopy Study of the Potential Energy of a Colloidal Particle confined between two Plates*; Langmuir, (29): 2501–2506, 1994
- Kerker, M., Cooke, D.D.: *Photophoretic Force on Aerosol Particles in the Free-Molecule Regime*; Journal of the Optical Society of America, (72): 1267-1272, 1982
- Kiehl J.T.: *Climate Change Enhanced: Solving the Aerosol Puzzle*, Science, (283): 1273-1275, 1999
- Knudsen, M.: *Radiometer pressure and coefficient of accommodation*; Danske Vidensk Selsk Math-fys Medd, (11): 1-75, 1930
- Knutson, E. O. und Whitby, K. T.: *Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus, Theory and Applications*; Journal of Aerosol Science, (6) 443 - 451, 1975
- Kompenhans, J., Hocker, R.: *Application of Particle Image Velocimetry to High Speed Flows*, VKI series, Particle Image Displacement Velocimetry (Brüssel), 1988

-
- Köhler, H.: *Zur Kondensation des Wasserdampfes in der Atmosphäre*;
Geophysikalische Publikationen, (2): 3 - 15, 1921
- La Mer, V. K., Inn, E. C. Y., Wilson, I. B.: *The Methods of Forming, Detecting, and Measuring the Size and Concentration of Liquid Aerosols in the Size Range of 0.01 to 0.25 Microns Diameter*; Journal of Colloid Science, (5): 471-497, 1950
- Landesamt für Umweltschutz Bayern: *Feinstaub-(PM₁₀)-Immissionen-Schwerpunkt Verkehr*;
<http://www.bayern.de/lfu/bestell/feinstaub.pdf>, Augsburg, 2001
- Levy, G.: « *ImageJ* » *particle tracker*; <http://weeman.inf.ethz.ch/ParticleTracker/>
- Li W., Davis, E.J.: *Measurement of the Thermophoretic Force by Electrodynamic Levitation: Microspheres in air*; Journal of Aerosol Science, (26): 1063-1083, 1995
- Lin, B. H.: *Infrared Absorption Spectroscopy of single Particles using Photophoresis*;
Optics Letters, (10): 68-70, 1985
- Liu, B.Y.H., Berglund, R.N., Agarwal, J.K.: *Experimental Studies of Optical Particle Counters*;
Atmospheric Environment, (8): 717-732, 1974
- Liu, B.Y.H. und Pui, D.Y.H.: *A Submicron Aerosol Standard and the Primary, Absolute Calibration of the Condensation Nuclei Counter*; Journal of Colloid Interface Science, (47): 155 - 171, 1974
- Liu, B.Y.H., Pui, D.Y.H., McKenzie, R.L., Agarwal, J.K., Jaenicke, R., Pohl, F.G., Preining, O., Reischl, G.P., Szymanski, W.W. und Wagner, P.E.: *Intercomparison of Different „Absolute“ Instruments for Measurement of Aerosol Number Concentration*; Journal of Aerosol Science, (13): 429 - 450, 1982
- Liu, Z.C., Adrian R.J., Meinhart C.D., Lai W.T.: *Visualization of Structure in a turbulent Boundary Layer using a Stereoscopic Particle Image Velocimeter*; 8th Int. Symposium on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics, 1996
- Matteson, M.J., Keng, E.Y.H.: *Aerosol Size Determination in the Submicron Range by Thermophoresis*; Journal of Aerosol Science, (3): 45-53, 1972
- Messerer, A., Nießner, R., Pöschl, U.: *Thermophoretic Deposition of Soot Aerosol Particles under experimental Conditions relevant for modern Diesel Engine Exhaust Gas Systems*; Journal of Aerosol Science, (34): 1009-1021, 2003
- Monjushiro, H., Hirai, A., Watarai, H.: *Size Dependence of Laser-Photophoretic Efficiency of Polystyrene Microparticles in Water*; Langmuir, (16): 8539-8542, 2000
- Munack, A.: *Bestimmung der Emissionen und der Partikelgrößenverteilung (Feinstaub) im*

- Abgas eines modernen Euro-4-Nutzfahrzeugmotors mit SCR-Abgasreinigung im Betrieb mit Biodiesel*; FAL: Bundesanstalt für Landwirtschaft, 2006
- Nakajima T.: *A possible Correlation between Satellite-Derived Cloud and Aerosol Microphysical Parameters*; Geophysical Research Letters, (28): 1171-1174, 2001
- Nelson, G.O.: *Controlled Test Atmospheres*; Ann Arbor Science Publications, 1971
- Neumann, B.: *Grundlagen der Bildverarbeitung*; FH Südwestfalen, Kap.5, LAB, 2009
- Nießner, R. und Klockow, D.: *Modified La Mer-Generator for the Production of Small Amounts of Sulfuric Acid Aerosol*; Analytical Chemistry, (52): 594 - 595, 1980
- Nießner, R.: *In Situ-Photoemission an PAH-beschichteten Aerosolen*; Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, (329): 406-409, 1987
- Parker D., Wilson H., Jones P., Christy J., Folland C.: *The Impact of Mount Pinatubo on world-wide Temperatures*; International Journal of Climatology, (16): 487-497, 1996
- Pawlyta, M. Rouzaud, J.-N., Duber., S., Sandrewi, J.: *Characterization of Soot Particles collected at two different Sites dominated by Wood Smoke and Vehicle Exhaust*; European Aerosol Conference, 2007
- Phuoc, Tran X.: *A Comparative Study of the Photon Pressure Force, the Photophoretic Force, and the Adhesion van der Waals Force*; Optics Communications, (245): 27–35, 2005
- Pickering, C.J.D. Halliwell, N.: *LSP and PIV: Photographic Film Noise*; Applied Optics, (23):2961–2969, 1984
- Preining, O.: *Photophoresis*; Aerosol Sciences Ed. C. N. Davies (Academic Press, N. Y.), 111-135, 1966
- Qi, J., Feng, L., Li, X., Zhang, M.: *An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Elements on the Surface of Aerosol Particles*; Journal of Aerosol Science, (37): 218-227, 2006
- Raffel, M., Gharib M., Ronneberger, O. and Kompenhans, J.: *Feasibility study of three-dimensional PIV by Correlating Images of Particles within Parallel Light Sheet Planes*; Experimental Fluids, (19): 69–77, 1996
- Reiss, M.: *Die Photophorese, Elektro- und Magnetophotophorese*; Physikalische Zeitung, (33): 185-202, 1932
- Ravishankara A.R.: *Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere*; Science, (276): 1058-1065, 1997
- Richtlinie 1999/30/EG: *Richtlinie über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffoxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft*; Europäisches Parlament, 1999.

-
- Rohatschek, H.: *Über die Kräfte der reinen Photophorese und der Gravitophotophorese*; Acta physica austriaca, (10), 267 ff, 1955
- Rohatschek, H.: *History of Photophoresis*; History of aerosol science, (8): 118-127, 2000
- Rohatschek, H.: *Semi-empirical Model of Photophoretic Forces for the entire Range of Pressure*, Journal of Aerosol Science, (26): 717-734, 1995
- Rohatschek, H.: *Levitation of stratospheric and mesospheric Aerosols by Gravito-Photophoresis*; Journal of Aerosol Science, (27): 467-475, 1996
- Rosenfeld D.: *TRRM Observed First Direct Evidence of Smoke from Forest Fires inhibiting Rainfall*; Geophysical Research Letters, (26):3105-3108, 1999.
- Rubinowicz, A.: *Radiometerkräfte und Ehrenhaftsche Photophorese*; Annalen der Physik, (62): 691-737, 1920.
- Saathoff H., Naumann K. -H., Schnaiter M., Schöck W., Möhler O., Schurath U., Weingartner E., Gysel M., Baltensperger U.: *Coating of Soot and (NH₄)₂SO₄ Particles by Ozonolysis Products of α -pinene*; Journal of Aerosol Science, (34): 1297-1321, 2003
- Schaertel, W., Sillescu, H.: *Digital Image Processing and Brownian Dynamics Computer Simulations*; Journal of Colloid Interface Science, (155): 313-318, 1993
- Schmidt, K. H., Journal of Vacuum Science and Technology, (10): 238, 1961
- Smoluchowski, M.: *Zur kinetischen Theorie der brownischen Molekularbewegung und der Suspensionen*; Annalen der Physik, (21): 756–780, 1906
- Tietze, K.: *Untersuchung des Verhaltens von strukturierten Aerosolpartikeln durch Photo-Thermophorese*, Bachelor Arbeit am IWC, 2008
- Topas GmbH: *Sicherheitsdatenblatt DEHS*;
<http://www.topas-gmbh.de/dateien/prospekt/Stoffsysteme/DEHSDe.pdf>, 2002
- TSI Inc.: *Model 3320 Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer Instruction Manual*;
TSI Inc, St. Paul, MN, 1997
- Vanderpool, R.W., Rubow, K.L.: *Generation of Large, Solid, Monodisperse Calibration Aerosols*; Aerosol Science and Technology, (9): 65-69, 1988
- Vedal S.: *Health Effects of Ambient Particles: Lines that Divide*, Journal of Air & Waste Manage, (47): 551-581, 1997
- Verzar, F.: *The Discovery of Atmospheric Condensation Nuclei by Paul-Jean Coulier in 1875*; Experiential, (15): 362 - 363, 1959
- Weast, C., R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 61, ed.; CRC Press, Inc.: Boca Raton,

1980

Weber, S.: *K. Danske Vidensk. Selsk. Skr.; Math-Fys. Medd*, 1944

Weeks, E.: *Idl particle tracker*; <http://www.physics.emory.edu/~weeks/idl/tracking.html>

Wichmann H.-E., Spix C., Tuch T., Wolke G., Peters A., Heinrich J., Kreyling W.G., Heyder J.:
*Daily Mortality and Fine and Ultrafine Particles in Erfurt, Germany, Part I: Role
of Particle Number and Particle Mass*; Health Effects Institute Research Report,
(98), 2000

Wiedensohler, A., Fissan, H.: *Aerosol Charging in High Purity Gases*; Journal of Aerosol
Science, (19): 867 - 870, 1988

Wurm, G., Krauss, O.: *Concentration and Sorting of Chondrules and CAIs in the late Solar
Nebula*, Icarus, (180): 487-495, 2006

Wurm, G., Krauss, O.: *Experiments on negative Photophoresis and Application to the
Atmosphere*; Atmospheric Environment, (42), 2682-2690, 2008

Zheng, F., Laucks, M., L., Davis, E., J.: *Aerodynamic Particle Size Measurement by
Electrodynamic Oscillation Techniques*, Journal of Aerosol Science,
(31): 1173-1185 , 2000