

Verknüpfung aerodynamischer und optischer Eigenschaften nichtkugelförmiger atmosphärischer Grobstaubpartikel

Der Fakultät für Physik und Geowissenschaften

der Universität Leipzig

eingereichte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Dipl.-Met. Sascha Pfeifer

geboren am 2. September 1984 in Gera

Gutachter: Prof. Dr. Alfred Wiedensohler
Prof. Dr. David S. Covert

Tag der Verleihung: 15. Dezember 2014

Bibliographische Beschreibung

Pfeifer, Sascha

Verknüpfung aerodynamischer und optischer Eigenschaften nichtkugelförmiger atmosphärischer Grobstaubpartikel

Universität Leipzig, Dissertation

188 S.* , 147 Lit.* , 63 Abb., 23 Tab., Anlagen

Referat:

Die entsprechend der Quellstärke größte Fraktion des atmosphärischen Aerosols ist der natürliche Grobstaub (Seesalz, Mineralstaub und primär biologische Partikel). Nahezu alle natürlichen Grobstaubpartikel in trockener Phase weisen mehr oder weniger starke Abweichungen von der sphärischen Form auf. Der Einfluss der Asphärizität auf die aerodynamischen und optischen Eigenschaften kann durch sogenannte Formfaktoren unter Verwendung einer Referenzgröße berücksichtigt werden. Für wissenschaftliche Fragestellungen, die sowohl auf aerodynamischen wie auch optischen Aspekten beruhen, bedarf es einer vollständigen Betrachtung des Einflusses der Partikelmorphologie, um ein physikalisch plausibles Ergebnis zu erhalten.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Analyse der Relationen zwischen aerodynamischen und optischen Eigenschaften. Ziel ist die approximative Darstellung der optischen Formfaktoren durch den aerodynamischen Formfaktor als Maßzahl der Asphärizität. Hierfür wurden sowohl geometrische Formparameter als auch aerodynamische und optische Formfaktoren für ein Ensemble von regelmäßigen und unregelmäßigen Partikeln simuliert. Der Approximation der optischen Formfaktoren durch den aerodynamischen Formfaktor werden theoretische Überlegungen und Ergebnisse numerischer Simulationen vorangestellt. Die optischen Formfaktoren sind dabei primär eine Funktion des Größenparameters (Partikelgröße und Wellenlänge) und des aerodynamischen Formfaktors. In Laborexperimenten wurden beide Abhängigkeiten unter Verwendung von Proben mit Partikeln unterschiedlicher Asphärizität validiert.

Die resultierende Approximation ermöglicht eine einfache und konsistente Beschreibung des Einflusses der Partikelmorphologie auf die aerodynamischen und optischen Eigenschaften. Dies ist eine unabdingbare Voraussetzung für eine genauere Analyse von Partikeleigenschaften, die aus aerodynamisch und optisch basierten In-situ-Messungen abgeleitet werden.

*188 S. (Seitenzahl insgesamt)

147 Lit. (Anzahl der im Literaturverzeichnis ausgewiesenen Literaturangaben)

Das Gleiche lässt uns in Ruhe,
aber der Widerspruch ist es,
der uns produktiv macht.

Johann Wolfgang von Goethe

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis	IX
Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XIX
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit	4
2 Grundlagen	7
2.1 Geometrische Beschreibung asphärischer Partikel	7
2.1.1 Geometrische Formparameter aus der Bildanalyse	7
2.1.2 Geometrisch äquivalente Partikelgrößen und abgeleitete Formparameter	8
2.1.3 Partikelorientierung und Eulerwinkel	11
2.2 Strömungsmechanische Eigenschaften von Aerosolpartikeln	12
2.2.1 Strömungsregime	12
2.2.2 Stokes-Gleichung und Stokes-Reibung	13
2.2.3 Aerodynamischer Formfaktor	14
2.2.4 Strömungsmechanisch äquivalente Partikelgrößen	15
2.2.5 Simulation des aerodynamischen Formfaktors	16
2.3 Optische Eigenschaften von Aerosolpartikeln	17
2.3.1 Optische Eigenschaften von Einzelpartikeln	17
2.3.2 Optische Eigenschaften einer Partikelpopulation	21
2.3.3 Einfluss der Partikelform auf die optischen Wirkungsquerschnitte und abgeleitete optische Formfaktoren	23
2.3.4 Simulation der optischen Eigenschaften	26
3 Ergebnisse der Simulationen	29
3.1 Modellierte Partikelformen	29
3.2 Simulierte aerodynamische Formfaktoren	34

3.3	Übersicht der optischen Simulation	38
3.3.1	Differentieller Streuwirkungsquerschnitt und Depolarisation	40
3.3.2	Optischer Wirkungsquerschnitt und Effizienz	42
4	Laborexperimente	47
4.1	Größenspektrometer und optische Geräte	47
4.1.1	Differentieller Mobilitätsanalysator	47
4.1.2	Aerodynamisches Partikelgrößenspektrometer	49
4.1.3	Nephelometer	52
4.1.4	Extinktionsmonitor	54
4.1.5	Partikel-Rußabsorptionsphotometer	56
4.2	Versuchsaufbau	56
4.3	Analysierte Proben	60
4.4	Experimentelle Ergebnisse	63
4.4.1	Analyse der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen	63
4.4.2	Aerodynamischer Formfaktor	66
4.4.3	Optische Formfaktoren	69
5	Diskussion	79
5.1	Zusammenhang zwischen aerodynamischen und optischen Formfaktoren	79
5.2	Vergleich der geometrischen und aerodynamischen Formfaktoren der simulierten Partikel und Messwerte	90
5.3	Vergleich der gemessenen und simulierten optischen Formfaktoren	93
5.4	Systematische Fehler und deren Einfluss	99
5.4.1	Ultra-Stokes-Effekt im APS	100
5.4.2	Vorzugsorientierung asphärischer Partikel im DMA und APS	102
5.4.3	Ensemble an Partikelformen und nichtlinearer Zusammenhang zwischen den Formfaktoren	103
5.5	Resultierende Verbesserungen für optische Schließungen	105
6	Zusammenfassung	115
7	Ausblick	119
Anhang		XXI
A	Vergleich von DDA und NFM	XXI
B	Streudiagramme gemessener und berechneter optischer Eigenschaften	XXV
C	Simulierte optische Formfaktoren	XXXVII
D	Vergleich der gemessenen und simulierten optischen Formfaktoren	XL
Literaturverzeichnis		XLV

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
Lateinisch groß		
\AA	Ångström-Streuexponent	
AR	Achsenverhältnis eines Ellipsoids	
A_x	mittlerer Größenparameter des Übergangsbereichs des optischen Formfaktors	
A_ρ	mittlerer Phasenshiftparameter des Übergangsbereichs des optischen Formfaktors	
B_x	größenparameterskalierte Breite des Übergangsbereichs des optischen Formfaktors	
B_ρ	phasenshiftparameterskalierte Breite des Übergangsbereichs des optischen Formfaktors	
C_{abs}	Absorptionswirkungsquerschnitt	m^2
C_c	partikelgrößenabhängige Cunningham-Korrektur	
C_d	Widerstandsbeiwert	
C_{ext}	Extinktionswirkungsquerschnitt	m^2
C_{geo}	geometrische Querschnittsfläche (orientierungsgemittelt)	m^2
C_{geo}^{sp}	geometrische Querschnittsfläche (orientierungsgemittelt) einer volumengleichen Kugel	m^2
C_{sca}	Streuwirkungsquerschnitt	m^2
\mathbf{E}	elektrische Feldstärke	$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$
\mathbf{F}	externe Kraft	N
F_d	Reibungskraft	N
F_d^{sp}	Reibungskraft einer volumengleichen Kugel	N

Symbol	Beschreibung	Einheit
\mathbf{H}	magnetische Feldstärke	$\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$
I	Intensität des Lichts	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$
Kn	Knudsen-Zahl	
\mathbb{M}	Müller-Matrix	sr^{-1}
N	Partikelkonzentration	m^{-3}
P	Streuphasenfunktion	sr^{-1}
\bar{P}	populationsgemittelte Streuphasenfunktion	sr^{-1}
Q_{abs}	Absorptionseffizienz	
Q_{ext}	Extinktionseffizienz	
Q_{sca}	Streueffizienz	
\mathbb{R}_{zyz}	Rotationsmatrix der Eulerwinkel in der y-Konvention	
Re	Reynolds-Zahl	
R_s	spezifische Gaskonstante	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
\mathbf{S}	Stokes-Vektor	
T	Temperatur der Luft	K
T_0	Temperatur der Luft unter Normalbedingung	K
ΔZ	Bandbreite der Transferfunktion eines DMA	$\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
\bar{Z}	mittlere elektrische Mobilität der Transferfunktion eines DMA	$\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Z	elektrische Mobilität	$\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Z_{bs}	Illuminationsfunktion eines Nephelometers des Rückstreubereichs	
Z_s	Illuminationsfunktion eines Nephelometers	
Lateinisch klein		
a	Asymmetrieparameter	
\bar{a}	populationsgemittelter Asymmetrieparameter	
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

Symbol	Beschreibung	Einheit
d	Durchmesser eines kugelförmigen Partikels	m
d_a	aerodynamisch äquivalenter Durchmesser	m
d_{aps}	APS äquivalenter Durchmesser	m
d_{fe}	flächenäquivalenter Durchmesser (2-D Beschreibung)	m
d_m	mobilitätsäquivalenter Durchmesser	m
d_{me}	massenäquivalenter Durchmesser	m
d_{ce}	wirkungsquerschnittsäquivalenter Durchmesser (orientierungsgemittelt)	m
d_{ne}	querschnittsäquivalenter Durchmesser (2-D Beschreibung)	m
d_{se}	oberflächenäquivalenter Durchmesser	m
d_{ue}	umfangsäquivalenter Durchmesser (2-D Beschreibung)	m
d_{ve}	volumenäquivalenter Durchmesser	m
e	Elementarladung	C
\mathbf{f}	Volumenkraftdichte	N
g	Erdschwerebeschleunigung	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
h	Transferfunktion eines DMA	
k	Wellenzahl des Lichts	m^{-1}
l	mittlere freie Weglänge der Luft	m
l_0	mittlere freie Weglänge der Luft unter Normalbedingung	m
m_{mob}	mechanische Mobilität	$\text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$
n	komplexer Brechungsindex	
n'	Realteil des komplexen Brechungsindex	
n''	Imaginärteil des komplexen Brechungsindex	
n_e	Ladungsanzahl	
p	Luftdruck	Pa
p_0	Luftdruck unter Normalbedingung	Pa

Symbol	Beschreibung	Einheit
Δp	Druckverlust	Pa
q_{ae}	Aerosolvolumenstrom	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
q_{sh}	Volumenstrom der Schleierluft eines DMA	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
r	Radius eines kugelförmigen Partikels	m
t	Zeit	s
Δt	Zeitdifferenz	s
\mathbf{v}	Geschwindigkeit der Luft	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
v_r	Relativgeschwindigkeit eines Objekts zum Trägermedium Luft	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
v_s	Sedimentations- bzw. Sättigungsgeschwindigkeit	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
x	Größenparameter eines kugelförmigen Partikels	
x_{ce}	querschnittsäquivalenter Größenparameter	
x_{se}	oberflächenäquivalenter Größenparameter	
x_{ve}	volumenäquivalenter Größenparameter	
Griechisch groß		
Γ	Partikeloberfläche	m^2
Ω	Raumwinkel	sr
Griechisch klein		
α_e	erster Eulerwinkel in der y-Konvention	°
β_e	zweiter Eulerwinkel in der y-Konvention	°
γ_e	dritter Eulerwinkel in der y-Konvention	°
η	Dynamische Viskosität der Luft	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
ε	Permittivität	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$
κ	Achsenverhältnis der z- zur x-y-Dimension eines regelmä- ßig geformten Partikels	
λ	Wellenlänge des Lichts	m

Symbol	Beschreibung	Einheit
μ	Permeabilität	$\text{H} \cdot \text{m}^{-1}$
μ_d	mittlerer volumenäquivalenter Durchmesser einer dekadisch logarithmischen Partikelgrößenanzahlverteilung	m
μ_x	mittlerer Größenparameter einer dekadisch logarithmischen Partikelgrößenanzahlverteilung (größenparameterskaliert)	
μ_ρ	mittlerer Phasenverschiebungsparameter einer dekadisch logarithmischen Partikelgrößenanzahlverteilung (phasenverschiebungsparameterskaliert)	
ξ_ω	optischer Formfaktor der Einfachstreuabedo	
ξ_{abs}	optischer Formfaktor des Absorptionskoeffizienten	
ξ_{ext}	optischer Formfaktor des Extinktionskoeffizienten	
ξ_{sca}	optischer Formfaktor des Streukoeffizienten	
ξ_A	optischer Formfaktor des Ångström-Streuexponenten	
ρ	Phasenverschiebungsparameter	
ρ_0	Einheitsdichte	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_l	Dichte der Luft	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_p	Partikeldichte	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
σ_{abs}	Absorptionskoeffizient	m^{-1}
σ_d	Standardabweichung einer dekadisch logarithmischen Partikelgrößenanzahlverteilung	
σ_{ext}	Extinktionskoeffizient	m^{-1}
σ_{nsca}	Nephelometerstreukoeffizient	m^{-1}
σ_{sca}	Streukoeffizient	m^{-1}
σ_x	Standardabweichung einer dekadisch logarithmischen Partikelgrößenanzahlverteilung (größenparameterskaliert)	
σ_ρ	Standardabweichung einer dekadisch logarithmischen Partikelgrößenanzahlverteilung (phasenverschiebungsparameterskaliert)	
θ	Polarwinkel	°

Symbol	Beschreibung	Einheit
χ	aerodynamischer Formfaktor	
ω	Kreisfrequenz des Lichts	s^{-1}
ω_0	Einfachstreuabdo	
sonstige		
$\frac{dC_{sca}}{d\Omega}$	differentieller Streuwirkungsquerschnitt	$\text{m}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$
$\frac{dN}{d \log d}$	Partikelanzahlgrößenverteilung kugelförmiger Partikel	m^{-3}
$\frac{dN}{d \log d_a}$	aerodynamisch äquivalente Partikelanzahlgrößenverteilung	m^{-3}
$\frac{dN}{d \log d_{ve}}$	volumenäquivalente Partikelanzahlgrößenverteilung	m^{-3}

Anmerkungen zu Notation und Konvention:

Da in der Aerodynamik und der Optik Überschneidungen etablierter Symbole physikalischer Größen existieren, wurden untergeordnete Größen umbenannt. Symbole, welche keine hohe Relevanz für die gesamte Arbeit besitzen bzw. keine etablierten Symbole darstellen, wurden bewusst nicht in das Symbolverzeichnis aufgenommen. In dieser Arbeit sind vektorielle Größen fett und Matrizen tafel-fett gedruckt. Die Dezimaltrennzeichen in graphischen Darstellungen sind aufgrund der verwendeten Graphiksoftware entsprechend der angelsächsischen Konvention automatisch als Punkt gesetzt. Im Text und in den Tabellen wurde hingegen das im Deutschen übliche Komma als Dezimaltrennzeichen verwendet.

Spezifische Bezeichnungen, Eigennamen und nicht direkt übersetzbare englische Fachbegriffe sind kursiv dargestellt. Für die in dieser Arbeit verwendeten Programme sind die Parameter, welche übergeben wurden, im Stil von *Programmlistings* in Maschinenschrift hervorgehoben.

Abkürzungsverzeichnis

APS	A erodynamic P article S izer
CAPS	C avity A ttenuated P hase S hift
DDA	D iscrete D ipole A pproximation
LDMA	L arge D ifferential M obility A nalysier
NFM	N ull F ield M ethod
PNSD	P article N umber S ize D istribution
PSAP	P article S oot A bsorption P hotometer
PSL	P olystyrene L atex
SAMUM	S aharan M ineral D ust E xperiment
SCC	S harp C ut C yclon
SEM	S canning E lectron M icroscopy
TOF	T ime O f F light

Abbildungsverzeichnis

1.1.1 Exemplarische rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen: (a) Seesalz, (b) natürlicher Mineralstaub, (c) primärbiologische Partikel (Bildquelle: Ebert, 1999)	2
2.1.1 Verhältnis von oberflächen- zu volumenäquivalentem Durchmesser als Funktion des Achsenverhältnisses für ellipsoide, zylindrische und kuboide Partikelformen	10
2.1.2 Schema der Rotation eines Koordinatensystem (x, y, z) in ein System (x', y', z') mithilfe der Eulerwinkel α_e, β_e und γ_e in der y-Konvention . . .	11
3.1.1 Quotient aus oberflächen- zu volumenäquivalentem Durchmesser d_{se}/d_{ve} in Abhängigkeit des Quotienten aus querschnitts- zu volumenäquivalentem Durchmesser d_{ce}/d_{ve} für alle 27 regelmäßig und die fünf unregelmäßig geformten Partikel	33
3.2.1 Histogramm der simulierten aerodynamischen Formfaktoren der regelmäßigen (Ellipsoid, Zylinder, Kuboid) sowie unregelmäßigen Partikel	35
3.2.2 Simulierter aerodynamischer Formfaktor in Abhängigkeit vom Verhältnis aus querschnitts- zu volumenäquivalentem Durchmesser für alle 27 regelmäßig und die fünf unregelmäßig geformten Partikel	36
3.3.1 Gitterstruktur der Oberfläche (a) sowie eine exemplarische Dipolbe- setzung (b) des unregelmäßigen Partikels KL1	39
3.3.2 Streuphasenfunktion P für unpolarisiertes einfallendes Licht des Ellipsoids mit $\kappa = 0,5$ (a) und von KL2 (b) als Funktion des Polarwinkels θ und des Größenparameters x_{ve}	41
3.3.3 Relative Abweichung des differentiellen Streuwirkungsquerschnitts für unpolarisiertes einfallendes Licht des Ellipsoids mit $\kappa = 0,5$ (a) und von KL2 (b) im Vergleich zu einer volumengleichen Kugel als Funktion des Polarwinkels θ und des Größenparameters x_{ve}	41
3.3.4 Verhältnis S_{22}/S_{11} des Ellipsoids mit $\kappa = 0,5$ (a) und von KL2 (b) als Funktion des Polarwinkels θ und des Größenparameters x_{ve}	42
3.3.5 Extinktionswirkungsquerschnitt und -effizienz der regelmäßigen (a) und unregelmäßigen Partikel (b) für $\lambda = 525$ nm und einen Brechungsindex von $n = 1,55 + i0,0050$	43

3.3.6 Absorptionswirkungsquerschnitt und -effizienz der regelmäßigen (a) und unregelmäßigen Partikel (b) für $\lambda = 525$ nm und einen Brechungsindex von $n = 1,55 + i0,0050$	46
4.1.1 Schematischer Aufbau eines APS (TSI Inc., 2004)	49
4.1.2 Relative Abweichung der gemessenen mittleren Partikelgröße zur Herstellerangabe der PSL-Proben	51
4.1.3 Zähleffizienz des TSI 3321 ermittelt aus der Partikelzählrate eines OPS (TSI 3330)	52
4.1.4 Schematischer Aufbau der Optik und Funktionsweise der Signalverarbeitung des CAPS Extinction Monitor (Aerodyne Research Inc., 2012)	55
4.2.1 Skizzierter Laboraufbau zur Resuspension und Messung optischer Eigenschaften mineralischer Aerosolpartikel	58
4.2.2 Skizzierter Laboraufbau zur Erzeugung und Messung optischer Eigenschaften von Salzpartikeln	59
4.3.1 Geographische Lage der zwei natürlichen Bodenproben, des Wadis Oued Draa (A) und des Erg Chegaga (B) im südlichen Marokko (Bildquelle: Kartenmaterial aus <i>OpenStreetMap</i>)	61
4.4.1 Rasterelektronische Aufnahmen der vier analysierten Proben (Bildquelle: K. Kandler, TU Darmstadt)	63
4.4.2 Verteilung der Achsenverhältnisse AR ermittelt mithilfe automatischer Bildanalyseverfahren aus SEM-Aufnahmen	65
4.4.3 Verteilung des Formparameters d_{ue}/d_{fe} ermittelt mithilfe automatischer Bildanalyseverfahren aus SEM-Aufnahmen	65
4.4.4 Verteilung des Formparameters d_{ne}/d_{fe} ermittelt mithilfe automatischer Bildanalyseverfahren aus SEM-Aufnahmen	66
4.4.5 Gemessener aerodynamischer Formfaktor der vier analysierten Proben in Abhängigkeit des selektierten Mobilitätsdurchmessers	68
4.4.6 Streudiagramme der gemessenen und berechneten Nephelometerstreuoeffizienten unter Verwendung des mittleren aerodynamischen Formfaktors für sub- wie auch supermikron selektierte Partikel von NaCl und Kaolinit für die Wellenlängen 450 nm (blau), 550 nm (grün) und 700 nm (rot)	71
5.1.1 Optischer Formfaktor der Extinktion (durchgezogene farbige Linien) sowie deren Standardabweichung (Punkte) für drei Cluster von aerodynamischen Formfaktoren in Abhängigkeit vom mittleren Größenparameter μ_x für $n = 1,55 + i0,0050$ und $\sigma_x = 0,20$ sowie der zu erwartende asymptotische Grenzwert unter Verwendung des mittleren aerodynamischen Formfaktors der Cluster (Pfeile rechts)	81

5.1.2	Simulierter optischer Formfaktor der Extinktion als Funktion des mittleren Größenparameters μ_x und des aerodynamischen Formfaktors χ (rote Datenpunkte) und die an die Werte angepasste zweidimensionale Funktion, dargestellt als Fläche (schwarzes Gitter) sowie als Farbkonturplot für $n = 1,55 + i0,0050$ und $\sigma_x = 0,20$	83
5.2.1	Streudiagramm der entsprechenden Formfaktoren der SEM-Aufnahmen, d_{ue}/d_{fe} gegen d_{ne}/d_{fe} , im Vergleich zu den simulierten regelmäßigen und unregelmäßigen Partikeln (siehe auch Abbildung 3.1.1), d_{se}/d_{ve} gegen d_{ce}/d_{ve}	92
5.2.2	Aerodynamische Formfaktoren χ der Messwerte im Vergleich zu den simulierten regelmäßigen und unregelmäßigen Partikeln (siehe auch Abbildung 3.2.2) in Abhängigkeit vom Formparameter d_{ne}/d_{fe} bzw. d_{ce}/d_{ve} 93	
5.3.1	Flussdiagramm der Datenprozessierung für den Vergleich experimenteller und aus der Approximation abgeschätzter optischer Formfaktoren	94
5.3.2	Schematische Darstellung des Verhaltens der unter Verwendung eines APS gemessenen sowie der theoretisch erwarteten optischen Formfaktoren bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ am Beispiel von Chegaga: mit höherem χ verringern sich die resultierenden Formfaktoren der Messwerte (Symbole und blauer Pfeil), entsprechend der Theorie erhöht sich jedoch der zu erwartende optische Formfaktor (roter Pfeil)	95
5.3.3	Gemessene Formfaktoren der Extinktion und Streuung (Symbole) der grössenselektierten Proben (-klein und -groß) von NaCl und Kaolinit im Vergleich zur Approximation (Linien), Farbgebung der Symbole entspricht der Wellenlänge: 450 nm (blau), 550 nm (grün) 700 nm (rot) wobei der kleinere Wert von χ heller und der größere dunkler dargestellt ist 96	
5.3.4	Vergleich der gemessenen und abgeschätzten optischen Formfaktoren der Extinktion, Streuung und Absorption aller vier Proben, sowohl grössenselektierter Partikel als auch der Gesamtverteilung	98
5.4.1	Abgeschätzte Relativgeschwindigkeit und resultierende Reynolds-Zahlen der jeweiligen APS-Durchmesser (a) sowie daraus ermittelter Vergleich der resultierenden volumenäquivalenten Durchmesser mit und ohne Ultra-Stokes-Korrektur (b)	101
5.5.1	Schematische Darstellung des Algorithmus einer optischen Schließung, wobei der optische Formfaktor (optional) eine unabhängige Größe ist	107
5.5.2	Schematische Darstellung des erweiterten Algorithmus einer optischen Schließung, wobei der optische Formfaktor eine abhängige Größe ist	108
5.5.3	Vergleich der gemessenen und simulierten optischen Formfaktoren der Extinktion (a) sowie der Streuung für 450 nm (b), 550 nm (c), 700 nm (d) 109	

5.5.4	Relative Abweichung der berechneten Extinktionskoeffizienten (530 nm) ohne und mit abgeschätztem optischen Formfaktor zum gemessenen Wert aller Proben (relevante Proben sind farblich hervorgehoben)	111
5.5.5	Relative Abweichung der berechneten Streukoeffizienten (450 nm) ohne und mit abgeschätztem optischen Formfaktor zum gemessenen Wert aller Proben (relevante Proben sind farblich hervorgehoben)	111
5.5.6	Relative Abweichung der berechneten Streukoeffizienten (550 nm) ohne und mit abgeschätztem optischen Formfaktor zum gemessenen Wert aller Proben (relevante Proben sind farblich hervorgehoben)	112
5.5.7	Relative Abweichung der berechneten Streukoeffizienten (700 nm) ohne und mit abgeschätztem optischen Formfaktor zum gemessenen Wert aller Proben (relevante Proben sind farblich hervorgehoben)	112
5.5.8	Optischer Formfaktor der Streuung für hinreichend große Partikel (im Bereich der geometrischen Optik) in Abhängigkeit vom aerodynamischen Formfaktor: der theoretisch zu erwartenden quadratischen Beziehung, der Simulation unregelmäßig geformter Partikel, der experimentellen Ergebnisse im Labor sowie bestehender Daten aus Feldmessungen im Rahmen von SAMUM-2 (Schladitz et al., 2011a,b) . . .	113
A.1	Simulationsergebnis von S_{11} der Müller-Matrix mit <i>ADDA</i> (DDA) relativ zu dem Ergebnis von <i>Mieschka</i> (NFM) in Abhängigkeit vom Polarwinkel θ und vom volumenäquivalenten Größenparameter x_{ve} eines oblaten Ellipsoids mit $\kappa = 0,5$ und $n = 1,55 + i0,0050$	XXIII
A.2	Ergebnis der optischen Wirkungsquerschnitte simuliert mit <i>ADDA</i> (DDA) relativ zu dem Ergebnis von <i>Mieschka</i> (NFM) in Abhängigkeit vom volumenäquivalenten Größenparameter x_{ve} eines oblaten Ellipsoids mit $\kappa = 0,5$ und $n = 1,55 + i0,0050$	XXIV
B.1	Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von NaCl-klein, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreukoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor	XXV
B.2	Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von NaCl-groß, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreukoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor	XXVI

B.3	Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von NaCl-gesamt, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreukoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor	XXVII
B.4	Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Draa-klein, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreukoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) sowie des Absorptionskoeffizienten für 565 nm (e) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor	XXVIII
B.5	Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Draa-groß, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreukoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) sowie des Absorptionskoeffizienten für 565 nm (e) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor	XXIX
B.6	Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Draa-gesamt, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreukoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) sowie des Absorptionskoeffizienten für 565 nm (e) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor	XXX
B.7	Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Chegaga-klein, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreukoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) sowie des Absorptionskoeffizienten für 565 nm (e) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor	XXXI
B.8	Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Chegaga-groß, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreukoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) sowie des Absorptionskoeffizienten für 565 nm (e) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor	XXXII
B.9	Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Chegaga-gesamt, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreukoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) sowie des Absorptionskoeffizienten für 565 nm (e) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor	XXXIII

B.10	Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Kaolinit-klein, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreuoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor	XXXIV
B.11	Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Kaolinit-groß, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreuoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor	XXXV
B.12	Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Kaolinit-gesamt, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreuoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor	XXXVI
C.1	Simulierte optische Formfaktoren der Extinktion ξ_{ext} in Abhängigkeit vom mittleren Größenparameter μ_x und vom aerodynamischen Formfaktor χ für $n = 1,55 + i0,0050$ und drei verschiedene Standardabweichungen σ_{ve}	XXXVII
C.2	Simulierte optische Formfaktoren der Streuung ξ_{sca} in Abhängigkeit vom mittleren Größenparameter μ_x und vom aerodynamischen Formfaktor χ für $n = 1,55 + i0,0050$ und drei verschiedene Standardabweichungen σ_{ve}	XXXVIII
C.3	Simulierte optische Formfaktoren der Absorption ξ_{abs} in Abhängigkeit vom mittleren Größenparameter μ_x und vom aerodynamischen Formfaktor χ für $n = 1,55 + i0,0050$ und drei verschiedene Standardabweichungen σ_{ve}	XXXIX
D.1	Gemessene Formfaktoren der Streuung (Symbole) der größenselektierten Proben (-klein und -groß) im Vergleich zur Approximation (Linien) bei Variation von χ , Farbgebung der Symbole entspricht der Wellenlänge: 450 nm (blau), 550 nm (grün) 700 nm (rot) wobei der kleinere Wert von χ heller und der größere dunkler dargestellt ist	XL
D.2	Gemessene Formfaktoren der Extinktion (Symbole) der größenselektierten Proben (-klein und -groß) im Vergleich zur Approximation (Linien) bei Variation von χ , wobei der kleinere Wert von χ heller und der größere dunkler dargestellt ist	XLI
D.3	Gemessene Formfaktoren der Streuung (Symbole) der Gesamtverteilung der jeweiligen Proben (-gesamt) im Vergleich zur Approximation (Linien) bei Variation von χ , Farbgebung der Symbole entspricht der Wellenlänge: 450 nm (blau), 550 nm (grün) 700 nm (rot) wobei der kleinere Wert von χ heller und der größere dunkler dargestellt ist	XLII

D.4 Gemessene Formfaktoren der Extinktion (Symbole) der Gesamtverteilung der jeweiligen Proben (-gesamt) im Vergleich zur Approximation (Linien) bei Variation von χ , wobei der kleinere Wert von χ heller und der größere dunkler dargestellt ist XLIII

Tabellenverzeichnis

2.1.1 Schematische, zweidimensionale Darstellung der vier grundlegenden äquivalenten Partikelgrößen	8
2.1.2 Verhältnis von oberflächen- zu volumenäquivalentem Durchmesser ellipsoider, zylindrischer und kuboider Grundformen mit dem entsprechenden Achsenverhältnis κ	9
3.1.1 Visualisierung aller 27 regelmäßig geformten Partikel in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis κ	30
3.1.2 Visualisierung der fünf unregelmäßig geformten Partikel: einer zusammengesetzten Form aus kompakter kuboider Grundstruktur (CM1), einer kompakten Form mit charakteristischer Oberflächenstruktur (KL1 und KL2) sowie der prolaten Formen mit kuboider (LY1) und hexagonaler Grundstruktur (LY2)	31
3.1.3 Anzahl der Flächen und Knotenpunkte aller unregelmäßig geformten Partikel	32
3.2.1 Verhältnis aus oberflächen- zu volumenäquivalentem Durchmesser sowie aerodynamische Formfaktoren aller regelmäßigen Partikel (a) – (c) sowie Verhältnis aus querschnitts- zu volumenäquivalentem Durchmesser der fünf unregelmäßigen Partikel (d)	37
4.1.1 Übersicht der Kalibrierkonstanten K2 und K4 des TSI 3563 zu Beginn (a) und nach Abschluss (b) des Laborversuchs	54
4.3.1 Verwendete Dichte sowie komplexer Brechungsindex der analysierten Proben	62
4.4.1 Gesamtanzahl analysierter Partikel, mittlere Partikelgröße d_{fe} und Formparameter der Bildanalyse rasterelektronischer Aufnahmen	64
4.4.2 Ergebnisse der gemessenen mittleren aerodynamischen Formfaktoren einschließlich der Variation um $\pm 7\%$ und dem resultierenden volumenäquivalenten Modendurchmesser μ_d , der Standardabweichung σ_d sowie den optischen Formfaktoren der Extinktions, Nephelometerstreu- und Absorptionskoeffizienten aller Proben	75
4.4.3 Ergebnisse der experimentell bestimmten optischen Formfaktoren der Einfachstreueralbedo ξ_{ω_0} der Bodenproben bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ	77

5.1.1 Resultierende Parameter sowie deren Genauigkeit als Standardabweichung der zweidimensionalen Anpassung der simulierten optischen Formfaktoren der Extinktion in Abhängigkeit vom komplexen Brechungsindex für $\sigma_x = 0,20$	84
5.1.3 Parameter A_ρ und B_ρ sowie deren Genauigkeit als Standardabweichung der zweidimensionalen Anpassung der simulierten optischen Formfaktoren der Extinktion in Abhängigkeit von σ_ρ	85
5.1.4 Resultierende Parameter sowie deren Genauigkeit als Standardabweichung der zweidimensionalen Anpassung der simulierten optischen Formfaktoren der Streuung in Abhängigkeit vom komplexen Brechungsindex für $\sigma_x = 0,20$	86
5.1.6 Resultierende Parameter A_ρ und B_ρ sowie deren Genauigkeit als Standardabweichung der zweidimensionalen Anpassung der simulierten optischen Formfaktoren der Streuung in Abhängigkeit vom Imaginärteil des Brechungsindex und σ_ρ	87
5.1.8 Parameter A_x und B_x sowie deren Genauigkeit als Standardabweichung der zweidimensionalen Anpassung der simulierten optischen Formfaktoren der Absorption für $n = 1,55 + i0,0050$	87
5.2.1 Übersicht der zwei- und dreidimensionalen, äquivalenten Durchmesser	91
5.4.1 Gemessener aerodynamischer Formfaktor und resultierende mittlere Partikelgröße der submikron selektierten Partikel unter Berücksichtigung (mit) und unter Vernachlässigung der Ultra-Stokes-Korrektur (ohne)	101
5.4.2 Gemessener aerodynamischer Formfaktor und Varianz, abgeschätzt aus geometrischen Formparametern	105

1 Einleitung

1.1 Motivation

Der Einfluss des natürlichen Aerosols auf das Klima

Die Erdatmosphäre stellt ein hoch komplexes physikalisches System dar. Aerosole, luftgetragene Partikel in fester oder flüssiger Phase mit einer Größe von wenigen Nanometern bis $100\ \mu\text{m}$, sind ein wesentlicher Bestandteil dieses Systems. Diese Partikel wechselwirken mit der solaren und der thermischen Strahlung durch Absorptions- und Streuprozesse und beeinflussen dadurch die globale Albedo bzw. Strahlungsbilanz der Erde. Dies wird als direkter Strahlungseffekt bezeichnet. Darüber hinaus können Aerosolpartikel als Wolkenkondensations- und Gefrierkeime dienen und effektiv die Wolkenbildung und -lebensdauer beeinflussen. Bei gleichbleibendem Wassergehalt führt eine Erhöhung der Aerosolkonzentration zu einer Erhöhung der Wolkentropfenanzahl und zu einer Reduktion der Tropfengröße. Dies führt zu einer Erhöhung der wolkenoptischen Dicke sowie der Wolkenalbedo, dem so genannten ersten indirekten Strahlungseffekt (Twomey, 1974, 1977). Darüber hinaus beeinflusst die Tropfengröße auch die Niederschlagseffizienz und somit die Lebenszeit der Wolke (Albrecht, 1989). Dies bezeichnet man als zweiten indirekten Strahlungseffekt.

Die Partikelphase des atmosphärischen Aerosols umfasst eine große Vielfalt von natürlichen und anthropogenen Partikeln mit starker raumzeitlicher Variabilität. Den größten Anteil an der global gemittelten Emission bilden natürliche Grobstaubpartikel, insbesondere Seesalz mit einer Emission von 1400 bis $6800\ \text{Tg a}^{-1}$ und mineralisches Aerosol mit 1000 bis $4000\ \text{Tg a}^{-1}$ (Boucher et al., 2013). Seesalzpartikel werden zumeist durch platzende Luftblasen an der Wasseroberfläche bei brechenden Wellen emittiert. Natürliche Mineralstaubpartikel werden weitestgehend durch den Prozess der Saltation in ariden und semiariden Landgebieten gebildet (Bagnold, 2005; Kok et al., 2012). Die größten Quellgebiete sind dabei die Sahara (Bodélé-Depression) sowie die Wüsten Zentralasiens (Takla Makan und Gobi) (Prospero et al., 2002). Darüber hinaus existieren auch anthropogene Quellgebiete aufgrund von Landnutzung, z.B. landwirtschaftliche Nutzflächen, nutzungsbedingte Verlandungen von Gewässern (z.B. Kaspisches Meer, Aralsee) und Desertifikation (Prospero et al., 2002). Bei einer mittleren Größe von 1 bis $10\ \mu\text{m}$ kann dieser Mineralstaub über weite Distanzen (auch transkontinental) transportiert werden (Schütz, 1980; Prospero, 1999; Prospero et al., 2010; Su und Toon, 2010; Jeong et al., 2014). Primär biologische Partikel (z.B. Pollen, Sporen, Algen, Bakterien, Viren bis hin

zu biologischen Fragmenten) bilden den drittgrößten Anteil mit einer globalgemittelten Emissionsstärke von 50 bis 1000 Tg a⁻¹ (Boucher et al., 2013). Aufgrund der variablen Partikelgröße und der daraus resultierenden Schwankungen im Sedimentationsfluss und der atmosphärischen Verweilzeit unterliegt der direkte Strahlungseffekt von Grobstaub einer starken regionalen Variabilität. (Tegen und Lacis, 1996; Tegen et al., 1996; Liao und Seinfeld, 1998; Ayash et al., 2008; Ma et al., 2008). Biologische Partikel wie auch Mineralstaubpartikel, einschließlich Vulkanasche, besitzen außerdem ausgesprochen gute Eigenschaften als Gefrierkeime (Diehl et al., 2001, 2002; DeMott et al., 2003; Durant et al., 2008; Bingemer et al., 2012; Després et al., 2012). Der Transport von Mineralstaub hat zusätzlich einen indirekten Einfluss auf das Klima, da Nährstoffeinträge auf Land und See die Vegetation beeinflussen (Martin, 1990; Koren et al., 2006).

Der fünfte Sachstandsbericht des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2013 verweist auf eine nach wie vor hohe Unsicherheit des abgeschätzten Beitrags direkter und indirekter Strahlungseffekte der Aerosole auf die klimatologische Entwicklung der Erde (Boucher et al., 2013; Myhre et al., 2013). Insbesondere hebt der Report explizit die Rolle der Aerosolgrößenverteilung als Schlüsselgröße für das Verständnis der optischen Eigenschaften der Atmosphäre sowie der physikochemischen Eigenschaften von Wolkenkondensationskeimen hervor. Bodengebundene oder luftgetragene In-situ-Messungen sind essentiell für das generelle physikalische Verständnis, da nur In-situ-Verfahren eine direkte Bestimmung der Aerosolgrößenverteilung gestatten. Sie dienen somit auch als Referenz zur Validierung von numerischen Modellen und Retrieval-Algorithmen der Fernerkundung.

Die Morphologie des natürlichen atmosphärischen Aerosols

Aus Vereinfachungsgründen werden Aerosolpartikel in theoretischen Überlegungen und Modellen sehr oft als kugelförmig betrachtet. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, wie zum Beispiel aus Abbildung 1.1.1 ersichtlich, verweisen jedoch auf eine enorme Formenvielfalt.

Aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften befindet sich Seesalz in der Atmosphäre weitestgehend in Flüssigphase und somit in einer kugelförmigen Tröpfchengestalt. Im trockenen Zustand rekristallisiert das Salz jedoch zu einer meist würfelförmigen Gestalt. Darüber hinaus existieren auch Formen wie wahllose Agglomerate sowie Hohlkugeln (Ebert, 1999; Zelenyuk et al., 2006). Unbestritten besitzen natürliche Mineralstaub- und Vulkanaschepartikel eine stark asphärische Form (Ebert, 1999; Reid et al., 2003a,b; Riley et al., 2003; Kandler et al., 2009, 2011). Diese Partikel sind weitestgehend durch eine abgeflachte kompakte Grundform mit einer teils scharfkantigen, teils unregelmäßigen Oberfläche gekennzeichnet. Je nach Quellgebiet können diese Formen variieren (Okada et al., 2001). Die Morphologie von primärbiologischen Partikeln ist je nach Art und Spezies ausgesprochen vielfältig (Ebert, 1999; Després et al., 2012). Im Allgemeinen lassen sich die Partikel durch eine kompakte jedoch asymmetrische Form mit einer charakteris-

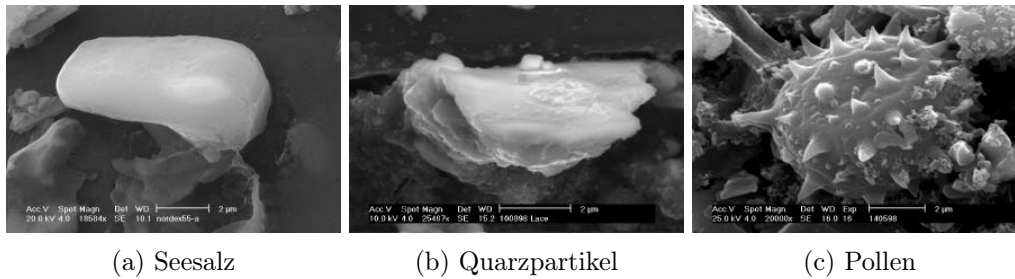


Abbildung 1.1.1: Exemplarische rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen: (a) Seesalz, (b) natürlicher Mineralstaub, (c) primärbiologische Partikel (Bildquelle: Ebert, 1999)

tischen regelmäßigen Oberflächenstruktur beschreiben. Darüber hinaus existieren weitere charakteristische Partikelformen für Feinstaubpartikel. Exemplarisch seien an dieser Stelle die verschiedenen fraktalen Strukturen von frisch emittiertem Ruß genannt (Tumolva et al., 2010). Der größte Anteil der globalen Aerosolpartikel, der natürliche Grobstaub, besteht somit nahezu ausschließlich aus asphärischen Partikeln.

Der mannigfaltige Einfluss der Partikelform

Der Einfluss der Morphologie auf die physikalischen Eigenschaften der Partikel ist ausgesprochen vielfältig. Die Partikelform beeinflusst unter anderem die aerodynamischen Eigenschaften des Aerosols. Insbesondere erhöht sich die wirkende strömungsmechanische Reibungskraft asphärischer Partikel in einem Medium (Hinds, 1999). Dies hat Auswirkungen sowohl auf die Interpretation von detektierten Aerosolgrößenverteilung durch aerodynamisch basierte Größenspektrometer¹ (Brockman und Rader, 1990; Reid et al., 2003b; DeCarlo et al., 2004; Slowik et al., 2004; Zelenyuk et al., 2006; Zelenyuk und Imre, 2007) als auch auf die Beschreibung von Sedimentationseffekten in größerskaligen numerischen Transportmodellen (Ginoux, 2003).

Weiterhin sind die Streu- und Absorptionseigenschaften von der Partikelform abhängig. Dies beeinflusst sowohl die detektierte Aerosolgrößenverteilung durch optisch basierte Größenspektrometer (Whitby und Vomela, 1967; Gebhart, 1991) als auch die optischen Eigenschaften für Strahlungssimulationen und Retrieval-Algorithmen der Fernerkundung (Mishchenko et al., 1995; Kahn et al., 1997; Kalashnikova und Sokolik, 2002; Kalashnikova et al., 2005; Dubovik et al., 2006; Wiegner et al., 2009; Gasteiger, 2011; Otto, 2012).

Darüber hinaus besitzt die Partikelform einen Einfluss auf die Gefriereigenschaften atmosphärischer Partikel (Fletcher, 1969). Die Auswirkungen der Morphologie reichen über diese drei Teilaspekte noch hinaus. So beeinflusst zum Beispiel die Partikelform

¹Die Bezeichnung aerodynamisch basiert bezieht sich hierbei auf die Funktionsweise basierend auf der wirkenden Reibungskraft der Partikel in einem Fluid.

auch das bipolare Ladungsgleichgewicht einer Aerosolpopulation (Rogak und Flagan, 1992; Ku et al., 2011), welches Voraussetzung zur Interpretation von aerodynamisch basierten Mobilitätsgrößenpektrometern ist (Pfeifer et al., 2014).

Das Problem der konsistenten sphärischen Betrachtung

Da der Begriff Partikelgröße für asphärische Partikel nicht eindeutig ist, bedient man sich geometrisch äquivalenter Größenangaben, welche sich zum Beispiel auf das Volumen, die Oberfläche oder den orientierungsgemittelten Querschnitt beziehen (Gasteiger, 2011; Otto, 2012). Darüber hinaus existieren weitere äquivalente Größenangaben bezüglich des physikalischen bzw. gerätespezifischen Verhaltens, z.B. aerodynamisch oder optisch äquivalente Durchmesser (Heyder et al., 1974). Aerodynamische oder optische Formfaktoren ermöglichen es in einfacher Weise asphärische Effekte bezüglich einer geometrischen Referenzgröße zu berücksichtigen.

Für zahlreiche wissenschaftliche Fragestellungen, insbesondere für In-situ-Messungen, ist es erforderlich, die Auswirkungen der Asphärität auf verschiedene Partikeleigenschaften gleichzeitig unter Verwendung einer gemeinsamen Größenreferenz adäquat zu beschreiben. Zur Gewährleistung physikalisch plausibler Ergebnisse muss der Einfluss der Partikelmorphologie vollständig und konsistent berücksichtigt werden. Für asphärische Aerosolpartikel bedeutet dies zum Beispiel, dass sowohl aerodynamische als auch optische Effekte berücksichtigt werden müssen. Beachtet man nur einen Teilaspekt, kann dies im Allgemeinen zu unlogischen Fehlschlüssen oder Missinterpretationen von Beobachtungsergebnissen führen.

Exemplarisch seien hier optische Schließungsexperimente genannt, bei denen anhand gemessener Aerosolgrößenverteilungen optische Eigenschaften berechnet und mit gemessenen Größen verglichen werden. Schladitz (2011) stellte im Rahmen von Feldmessungen der SAMUM-2-Kampagnen (*Saharan Mineral Dust Experiment*, Ansmann et al. (2011)) für starke Staubsturmereignisse signifikante Abweichungen für solche optischen Schließungsexperimente fest. Obwohl Formeffekte für die gemessenen aerodynamischen Verteilungen berücksichtigt wurden, lagen den Berechnungen der optischen Eigenschaften sphärische Partikel zu Grunde.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Motiviert von den experimentellen Arbeiten von Schladitz (2011) sowie den theoretischen Überlegungen sowie Simulationen von Gasteiger (2011) im Rahmen von SAMUM soll in dieser Arbeit überprüft werden, inwieweit Formeffekte aerodynamische und optische In-situ-Messungen beeinflussen. Das Hauptaugenmerk soll dabei auf der Verknüpfung aerodynamischer und optischer Formfaktoren liegen. Gelingt es eine theoretisch fundierte Beziehung zwischen aerodynamischen und optischen Formfaktoren herzustellen, können in einfacher Weise, d.h. unter Minimierung der Freiheitsgrade, die Auswirkungen der

Partikelmorphologie für beide physikalischen Teilaspekte (aerodynamisch und optisch) konsistent beschrieben werden.

Um diese komplexe Problemstellung zu lösen, soll in einem ersten Schritt untersucht werden inwieweit die einzelnen Formfaktoren mit geometrischen Formparametern verknüpft sind. Mithilfe von numerischen Modellen sollen aerodynamische und optische Formfaktoren für verschiedene einfache bis komplexe Partikelgeometrien simuliert werden. Anhand dieses Datensatzes soll im Rahmen theoretischer Überlegungen der Zusammenhang zwischen beiden Typen von Formfaktoren untersucht werden. Durch Laborexperimente soll dieser theoretisch-numerische Zusammenhang validiert werden. Die Laborexperimente liefern die Datenbasis für die Beantwortung der Frage, inwieweit sich durch eine konsistente Formberücksichtigung optische Schließungsexperimente verbessern lassen.

Das Ziel dieser Dissertation ist die Beantwortung der Frage nach der Möglichkeit den Formeffekt für aerodynamische und optische Eigenschaften unter Verwendung einer geeigneten Metrik der Asphärizität sowie einer einheitlichen Referenzgröße konsistent zu berücksichtigen. Der Fokus liegt hierbei auf In-situ-Messmethoden und optischen Schließungsexperimenten.

Im Anschluss an diese Einleitung werden im Kapitel 2 die für diese Arbeit notwendigen geometrisch äquivalenten Größen- und Formbeschreibungen aufgezeigt. Weiterhin werden sowohl Grundlagen des aerodynamischen Verhaltens sowie optische Eigenschaften von Einzelpartikeln und Partikelpopulationen beschrieben. Die grundlegenden Ergebnisse der numerischen Simulation (geometrisch, aerodynamisch und optisch) werden in Kapitel 3 analysiert. Kapitel 4 befasst sich mit dem Aufbau sowie den Ergebnissen des Laborexperiments. Anschließend wird der Zusammenhang zwischen den aerodynamischen und optischen Formfaktoren analysiert. In Kapitel 5 werden die theoretisch-numerischen Ergebnisse den experimentellen Daten gegenübergestellt und systematische Fehler diskutiert. Am Beispiel von optischen Schließungsexperimenten wird der Einfluss einer konsistenten Berücksichtigung der Partikelmorphologie aufgezeigt. Die Dissertation wird mit einer Zusammenfassung sowie einem Ausblick abgeschlossen.

2 Grundlagen

2.1 Geometrische Beschreibung asphärischer Partikel

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der geometrischen Beschreibung asphärischer Partikel dargestellt. Die Mikroskopie, insbesondere die Rasterelektronenmikroskopie, ermöglicht als einzige Messmethode eine qualitative Aussage zur Morphologie von Aerosolpartikeln. Einleitend wird eine Übersicht von Formparametern gegeben, welche sich mit Hilfe dieser Messmethode ermitteln lassen und eine quantitative Beschreibung für ein Ensemble von Partikeln erlauben.

Da die Elektronenmikroskopie im Allgemeinen nur zweidimensionale Informationen liefert, werden im zweiten Teil geometrische äquivalente Partikelgrößen für dreidimensionale Körper definiert und weitere für diese Arbeit relevante Formparameter abgeleitet.

2.1.1 Geometrische Formparameter aus der Bildanalyse

Die Mehrzahl der geometrischen Parameter zur Beschreibung asphärischer Partikelformen basiert auf der Bildanalyse rasterelektronischer Aufnahmen. Aufgrund der Vielzahl von teils uneinheitlichen Definitionen werden hier nur einige wenige aufgelistet. Diese Aufzählung stellt somit keinen Anspruch auf Vollständigkeit¹.

Einer der wichtigsten Formparameter ist das Seiten- oder Achsenverhältnis (engl. aspect ratio, AR). Dieses wird teilweise als der Quotient der Breite zur längsten Dimension des Partikels (Okada et al., 2001; Korolev und Isaac, 2003; Peñaloza-Murillo, 2011) definiert, oder aber als Verhältnis beider Hauptachsen eines Ellipsoids, welches durch *Image Matching* ermittelt wurde (Reid et al., 2003b; Kandler et al., 2009). Darüber hinaus wird auch der Quotient der längsten Projektion zum mittleren Durchmesser (Reid et al., 2003a) oder das Quadrat dieses Verhältnisses (Kandler et al., 2011) als Achsenverhältnis bezeichnet.

Als Zirkularität oder Sphärizität wird das Verhältnis der gemessenen Partikelfläche zur Fläche eines Kreises mit gleichem Umfang bezeichnet (Okada et al., 2001) bzw. die inverse Form als Rundheit (Reid et al., 2003a). Exemplarisch sollte hier auch das Verhältnis aus Höhe und Breite des Partikels genannt werden (Okada et al., 2001). Dies ist eine der wenigen Maßzahlen, welche Höheninformation berücksichtigt.

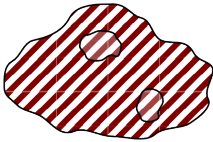
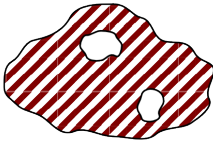
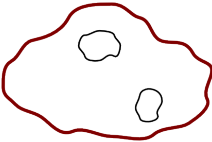
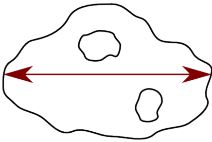
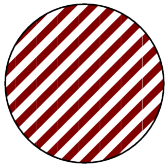

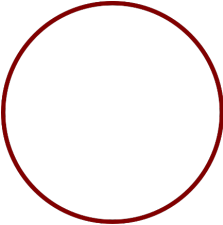
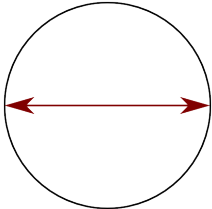
¹Bei der aufgeführten Literatur handelt es sich zumeist um die Anwendung zur Formbeschreibung atmosphärischer Aerosolpartikel und weniger um geometrische Grundlagen.

Den meisten Bildanalyseverfahren liegen in der Regel nur zweidimensionale Information zu Grunde. Daher können diese Parameter auch nur bedingt für die theoretische Betrachtung dreidimensionaler Körper angewendet werden.

2.1.2 Geometrisch äquivalente Partikelgrößen und abgeleitete Formparameter

Da bei der Betrachtung von nichtsphärischen Partikeln der Begriff Partikelgröße nicht eindeutig ist, bedient man sich äquivalenter Größenangaben. Diese sind in Tabelle 2.1.1 schematisch dargestellt. Der volumenäquivalente Durchmesser d_{ve} ist definiert als der Durchmesser einer Kugel mit dem gleichen Volumen wie das asphärische Partikel. Falls das Partikel eingeschlossene Hohlräume besitzt, so bleiben diese erhalten. Es wird somit nur die Außenhülle des Partikels berücksichtigt. Im Unterschied dazu ist der massenäquivalente Durchmesser d_{me} definiert als der Durchmesser einer Kugel mit der gleichen Masse bei gleicher Materialdichte. Somit gilt $d_{ve} \geq d_{me}$ (DeCarlo et al., 2004).

Tabelle 2.1.1: Schematische, zweidimensionale Darstellung der vier grundlegenden äquivalenten Partikelgrößen

volumen- äquivalent	massenäquivalent	oberflächen- äquivalent	querschnitts- äquivalent
			
			
d_{ve}	d_{me}	d_{se}	d_{ce}

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Annahme getroffen, dass die Partikel kompakt sind, also keine Hohlräume besitzen. Daher wird nicht zwischen volumen- und massenäquivalentem Durchmesser unterschieden und im Folgenden nur die Bezeichnung volumenäquivalent verwendet. Eine weitere geometrische Größenangabe ist der oberflächenäquivalente

Durchmesser d_{se} . Dieser entspricht dem Durchmesser einer Kugel mit der gleichen Oberfläche. Bei dem orientierungsgemittelten querschnittsäquivalenten Durchmesser d_{ce} , im Folgenden nur als querschnittsäquivalent bezeichnet, handelt es sich um den Durchmesser einer Kugel, die den gleichen geometrischen Querschnitt besitzt wie das orientierungsgemittelte asphärische Partikel².

Unter Verwendung dieser drei geometrischen Größenangaben lassen sich dimensionslose Parameter ableiten. Im weiteren Verlauf liegt der Fokus insbesondere auf dem Verhältnis aus oberflächen- zu volumenäquivalentem Durchmesser d_{se}/d_{ve} sowie dem Verhältnis aus querschnitts- zu volumenäquivalentem Durchmesser d_{ce}/d_{ve} .

In dieser Arbeit werden unter anderem drei geometrische Grundformen betrachtet, Ellipsoide, Zylinder und Kuboide³. Es lassen sich alle drei Grundformen durch Dilatation in eine prolata und oblate Gestalt bringen. Für jedes dieser regelmäßig geformten Partikel existieren einfache Ausdrücke zur Berechnung von Volumen und Oberfläche. Dabei sei z die Rotationsachse der Ellipsoide und Zylinder. Die quadratische Grundfläche der Kuboide soll in der x-y-Ebene liegen. Die Grundformen sind in der Richtung der z-Achse gestaucht oder gestreckt. Folglich ist das Achsenverhältnis, hier mit κ bezeichnet um es von dem Formparameter der Bildanalyse abzuheben, definiert als der Quotient aus der z- zur x/y-Dimension. Die Ausdrücke für d_{se}/d_{ve} sind in Tabelle 2.1.2 dargestellt.

Tabelle 2.1.2: Verhältnis von oberflächen- zu volumenäquivalentem Durchmesser ellipsoider, zylindrischer und kuboider Grundformen mit dem entsprechenden Achsenverhältnis κ

Grundform	d_{se}/d_{ve}
Ellipsoid (oblat)	$\frac{\left(1 + \frac{\kappa^2}{\sqrt{1-\kappa^2}} \operatorname{artanh}(\sqrt{1-\kappa^2})\right)^{1/2}}{\sqrt{2} \cdot \kappa^{1/3}}$
Ellipsoid (prolat)	$\frac{\left(1 + \frac{\kappa}{\sqrt{1-\kappa^2}} \arcsin(\sqrt{1-\kappa^2})\right)^{1/2}}{\sqrt{2} \cdot \kappa^{1/3}}$
Zylinder	$\frac{\left(\frac{1}{2}(1+2\kappa)\right)^{1/2}}{\left(\frac{3}{2}\kappa\right)^{1/3}}$
Kuboid	$\frac{\left(\frac{1}{2\pi}(1+2\kappa)\right)^{1/2}}{\left(\frac{3}{4\pi}\kappa\right)^{1/3}}$

Entsprechend der Eigenschaft einer Kugel besitzt ein Ellipsoid mit $\kappa = 1$ die geringste

²Die Indizes der vier genannten äquivalenten Durchmesser leiten sich aus den englischen Namen ab: *ve* für volume equivalent, *me* für mass equivalent, *se* für surface equivalent und *ce* für cross section equivalent.

³würfelförmige Partikel mit quadratischer Grundfläche

Oberfläche im Vergleich zum Volumen, d.h. $d_{se}/d_{ve} = 1$. Wie aus Abbildung 2.1.1 ersichtlich ist, kommt es für alle drei Grundformen zu einer stetigen Erhöhung des Oberflächen- zu-Volumen-Verhältnisses mit zunehmender Stauchung $\kappa < 1$ oder Streckung $\kappa > 1$. Bei gleichem Achsenverhältnis ist eine Erhöhung der Kuboide im Vergleich zu Zylindern um einen konstanten Faktor von ca. 1,04 zu erkennen, welcher sich unmittelbar aus den Gleichungen in Tabelle 2.1.2 ergibt.

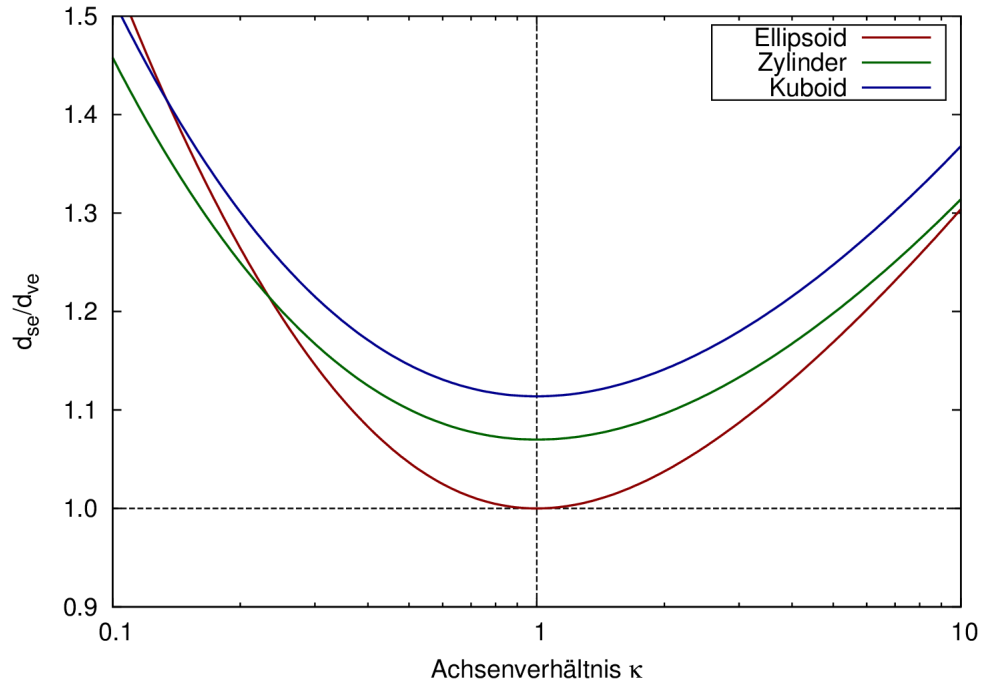


Abbildung 2.1.1: Verhältnis von oberflächen- zu volumenäquivalentem Durchmesser als Funktion des Achsenverhältnisses für ellipsoide, zylindrische und kuboidale Partikelformen

Konvexe geometrische Körper besitzen eine interessante und im Rahmen dieser Arbeit enorm hilfreiche Eigenschaft. Cauchy zeigte bereits im 19. Jahrhundert, dass die Oberfläche eines konvexen dreidimensionalen Körpers exakt das Vierfache des orientierungsgemittelten Querschnitts ist⁴ (Vouk, 1948; Meltzer, 1949; Slepian, 2012). Für konvexe Partikel ist daher der querschnitts- gleich dem oberflächenäquivalenten Durchmesser, d.h. $d_{ce} = d_{se}$. Somit sind auch die dimensionslosen abgeleiteten Parameter identisch:

$$\frac{d_{ce}}{d_{ve}} = \frac{d_{se}}{d_{ve}}. \quad (2.1.1)$$

⁴in der Geometrie auch bekannt als *Satz von Cauchy* oder *Cauchy-Theorem*

Aus diesem Grund wurde auf eine explizite Darstellung in Tabelle 2.1.2 für d_{ce}/d_{ve} verzichtet.

2.1.3 Partikelorientierung und Eulerwinkel

Betrachtet man asphärische Partikel, so sind teilweise sowohl geometrische Größen als auch physikalische Eigenschaften von der Partikelorientierung abhängig. Die Lage eines Körpers im dreidimensionalen Raum lässt sich mithilfe der Eulerwinkel beschreiben. Durch drei hintereinander ausgeführte Drehungen lässt sich jeder Ortsvektor \mathbf{x} eines kartesischen Koordinatensystems in einen Ortsvektor \mathbf{x}' eines zweiten Koordinatensystems, welches relativ zum ersten verdreht ist, überführen (Bronstein et al., 2005). In dieser Arbeit wird die y-Konvention zur Beschreibung der Drehfolge verwendet. Entsprechend Abbildung 2.1.2 wird zuerst eine Drehung um einen Winkel α_e um die z-Achse des ursprünglichen Systems ausgeführt. Danach folgt eine Drehung um die neue y-Achse um einen Winkel β_e und im Anschluss eine Drehung um die resultierende neue z-Achse um einen Winkel γ_e .

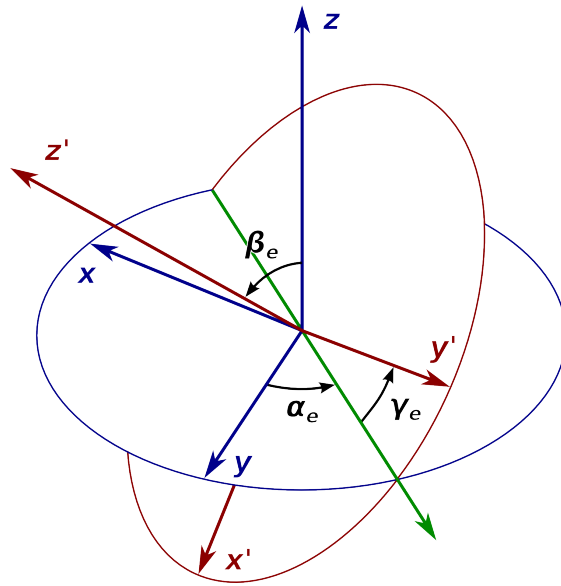


Abbildung 2.1.2: Schema der Rotation eines Koordinatensystem (x, y, z) in ein System (x', y', z') mithilfe der Eulerwinkel α_e , β_e und γ_e in der y-Konvention

Der Ortsvektors \mathbf{x} des ursprünglichen Koordinatensystems lässt sich mithilfe einer Drehmatrix \mathbb{R}_{zyz} in den Ortsvektor \mathbf{x}' des resultierenden Koordinatensystems transformieren:

$$\mathbf{x}' = \mathbb{R}_{zyz} \cdot \mathbf{x}, \quad (2.1.2)$$

wobei die Drehmatrix sich aus der Matrixmultiplikation der einzelnen Teilmatrizen der jeweiligen Rotation ergibt:

$$\mathbb{R}_{zyz} = \begin{pmatrix} \cos \gamma_e & \sin \gamma_e & 0 \\ -\sin \gamma_e & \cos \gamma_e & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \beta_e & 0 & -\sin \beta_e \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta_e & 0 & \cos \beta_e \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \alpha_e & \sin \alpha_e & 0 \\ -\sin \alpha_e & \cos \alpha_e & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.1.3)$$

Für jede nicht näher spezifizierte Eigenschaft X , welche von der Partikelorientierung, d.h. den Eulerwinkeln α_e , β_e und γ_e abhängig ist, lässt sich eine orientierungsgemittelte Eigenschaft \bar{X} der Form

$$\bar{X} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} X(\alpha_e, \beta_e, \gamma_e) \sin \beta_e \, d\alpha_e \, d\beta_e \, d\gamma_e \quad (2.1.4)$$

berechnen. Insbesondere sind die in dieser Arbeit berechneten geometrischen, aerodynamischen und teilweise optischen Eigenschaften nur von einem Teil der Eulerwinkel, und zwar β_e und γ_e , abhängig. Das Integral zur Mittelung vereinfacht sich dementsprechend zu:

$$\bar{X} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} X(\beta_e, \gamma_e) \sin \beta_e \, d\beta_e \, d\gamma_e. \quad (2.1.5)$$

2.2 Strömungsmechanische Eigenschaften von Aerosolpartikeln

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Grundlagen zur Beschreibung strömungsmechanischer Eigenschaften von Partikeln erklärt. Zu Beginn werden die Strömungsregime sowie weitere Voraussetzungen für die Stokes-Reibung und den daraus resultierenden aerodynamischen Formfaktor beschrieben. Im letzten Teil wird eine Approximation aufgezeigt, und es werden die Grundlagen zur numerischen Simulation dieses Formfaktors erklärt.

2.2.1 Strömungsregime

Die mittlere freie Weglänge l beschreibt die durchschnittliche Strecke, die von einem Gasmolekül zurückgelegt werden muss, um mit einem weiteren Gasmolekül zu kollidieren. Unter Normalbedingungen, d.h. $T_0 = 293,15 \text{ K}$ und $p_0 = 1013,25 \text{ hPa}$, besitzt Luft eine mittlere freie Weglänge l_0 von $67,3 \text{ nm}$. Die mittlere freie Weglänge für eine Temperatur T und einen Druck p ist gegeben durch⁵

$$l = l_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \frac{p_0}{p} \left(\frac{T_0 + 110,4}{T + 110,4} \right). \quad (2.2.1)$$

⁵nach ISO 15900, siehe auch Kim et al. (2005)

Das Strömungsregime eines Gases um ein Partikel ist durch die Knudsen-Zahl Kn bestimmt. Die Knudsen-Zahl ist definiert als das Verhältnis der mittleren freien Weglänge des Gases zum Partikelradius r :

$$Kn = \frac{l}{r} = \frac{2l}{d}. \quad (2.2.2)$$

Für $Kn \ll 1$ kann das Gas als kontinuierliches Fluid angesehen werden. Daher wird dieser Bereich auch als Kontinuumsströmung bezeichnet. Für $Kn \gg 1$ kann die Wechselwirkung der Partikeloberfläche und der Gasmoleküle als durch diskrete Stöße realisiert aufgefasst werden. Dieser Bereich wird als freie Molekularströmung bezeichnet. Der Bereich zwischen der freien Molekularströmung und der Kontinuumsströmung ($0,1 < Kn < 10$) wird als Übergangsströmung bezeichnet (Hinds, 1999).

2.2.2 Stokes-Gleichung und Stokes-Reibung

Die Navier-Stokes-Gleichung beschreibt die raumzeitliche Struktur und Entwicklung der Strömungen von Fluiden. Für stationäre Strömungen inkompressibler Fluide vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\rho_l(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} - \eta\Delta\mathbf{v} + \nabla p = \mathbf{f}. \quad (2.2.3)$$

Hierbei sind ρ_l die Luftdichte, η die dynamische Viskosität, p der Luftdruck, \mathbf{v} die Geschwindigkeit und \mathbf{f} die Volumenkraftdichte. Die Reynolds-Zahl, eine dimensionslose Kennzahl, beschreibt das Verhältnis von Trägheits- und Zähigkeitskraft:

$$Re = \rho_l v_r d / \eta. \quad (2.2.4)$$

Dabei stellt v_r die Relativgeschwindigkeit des Objektes zum Trägermedium und d eine charakteristische Länge dar, im Fall des Umströmens eines kugelförmigen Objektes dessen Durchmesser. Für kleine Reynolds-Zahlen ($Re < 0,1$) ist die Strömung laminar. Es treten somit keine Turbulenzen beim Umströmen des Objektes auf. Dieser Bereich wird als Stokes-Bereich bezeichnet. Die Vernachlässigung des Advektionsterms führt auf die Stokes-Gleichung:

$$-\eta\Delta\mathbf{v} + \nabla p = \mathbf{f}. \quad (2.2.5)$$

Die Lösung der Stokes-Gleichung für das Umströmen einer Kugel und die daraus resultierende Kraftwirkung auf die Kugel führt auf die Stokes-Reibung:

$$F_d = 3\pi\eta v_r d. \quad (2.2.6)$$

Die Modifizierung der Reibungskraft im Bereich der Übergangsströmung, welche aufgrund einer modifizierten Grenzflächenbedingung entsteht, wird durch die Cunningham-Korrektur C_c berücksichtigt:

$$C_c(Kn) = 1 + Kn \left[\alpha + \beta \exp\left(-\frac{\gamma}{Kn}\right) \right]. \quad (2.2.7)$$

Für die experimentell bestimmten Parameter⁶ gilt $\alpha = 1,165$, $\beta = 0,483$ und $\gamma = 0,997$. Unter Verwendung der Cunningham-Korrektur modifiziert sich der Ausdruck der Stokes-Reibung zu:

$$F_d = \frac{3\pi\eta v_r d}{C_c(d)}. \quad (2.2.8)$$

2.2.3 Aerodynamischer Formfaktor

Der aerodynamische Formfaktor χ ist der Quotient aus der Reibungskraft eines beliebig geformten Partikels F_d zur Reibungskraft einer volumengleichen Kugel F_d^{sp} (Hinds, 1999):

$$\chi = \frac{F_d}{F_d^{sp}}. \quad (2.2.9)$$

Aus Gleichung 2.2.8 und 2.2.9 lässt sich somit die Reibungskraft eines beliebig geformten Partikels zu

$$F_d = \chi \frac{3\pi\eta v_r d_{ve}}{C_c(d_{ve})} \quad (2.2.10)$$

berechnen.

Entsprechend der morphologischen Vielfalt schwanken auch die Werte des aerodynamischen Formfaktors für feste Aggregate atmosphärischen Aerosols. Während Seesalz geringe Werte im Bereich von nahezu 1,0 für eine kompakte kugelförmige Gestalt bis 1,35 für Agglomerate besitzt (Zelenyuk et al., 2006), liegen diese für mineralisches Aerosol im Bereich von 1,1 bis 2,0 (Davis, 1974; Maring et al., 2000; Reid et al., 2003b; Kaaden et al., 2009). Submikrone Partikel weisen in der Regel eine kompakte Gestalt auf mit aerodynamischen Formfaktoren nahe dem einer Kugel, z.B. Ammoniumsulfatpartikel mit 1,04 (Zelenyuk et al., 2006). Eine Ausnahme bilden unter anderem nicht gealterte Rußfraktale, welche einen aerodynamischen Formfaktor von bis zu 3,0 erreichen können (Slowik et al., 2004).

Um den aerodynamischen Formfaktor aus geometrisch äquivalenten Durchmessern abzuschätzen, existieren empirische Formeln unter anderem für Ellipsoide, Zylinder und gerade Prismen (McNown und Malaika, 1950; Johnson et al., 1987). Um eine theoretische Approximation für den aerodynamischen Formfaktor zu erhalten, betrachtete Leith (1997) die einzelnen Komponenten der Reibung auf einer Kugel. Ein Drittel der Reibungskraft entfällt auf den wirkenden Druck. Die anderen zwei Drittel entfallen auf die tangential wirkende Schubspannung. Dabei wird für nichtsphärische Objekte der Druckanteil mit dem zur Bewegungsrichtung senkrecht stehenden Querschnitt und der Schubspannungsanteil mit der Oberfläche assoziiert. Unter Verwendung der geometrisch äquivalenten Durchmesser lässt sich somit eine Approximation für den aerodynamischen

⁶nach ISO 15900, siehe auch Kim et al. (2005)

Formfaktor finden (Leith, 1997):

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{d_{ce}}{d_{ve}} + \frac{2}{3} \frac{d_{se}^{eff}}{d_{ve}}. \quad (2.2.11)$$

Im Gegensatz zur Definition des oberflächenäquivalenten Durchmessers (Kap. 2.1.2) handelt es sich bei d_{se}^{eff} um den Durchmesser der strömungsmechanisch effektiven Oberfläche. Das ist der Anteil der Oberfläche, der mit dem Fluid wechselwirkt. Bereiche, welche strömungsmechanisch abgeschattet sind, wie zum Beispiel enge Vertiefungen und Perforationen, werden somit ignoriert. Für konvexe Partikel mit moderater Oberflächenstruktur wird nicht zwischen den beiden Definitionen unterschieden, d.h. $d_{se}^{eff} = d_{se}$ (Leith, 1997).

Im Gegensatz zu Leith (1997) werden in dieser Arbeit nur orientierungsgemittelte Größen berücksichtigt, so auch für den aerodynamischen Formfaktor. Für konvexe Partikel gilt entsprechend Kapitel 2.1.2 dass querschnitts- und oberflächenäquivalenter Durchmesser identisch sind. Somit vereinfacht sich die Approximation von Leith weiter zu:

$$\chi = \frac{d_{ce}}{d_{ve}} = \frac{d_{se}}{d_{ve}}. \quad (2.2.12)$$

Der aerodynamische Formfaktor ist somit identisch dem Verhältnis aus querschnitts- oder oberflächenäquivalentem zu volumenäquivalentem Durchmesser. Eine Modifikation von Gleichung 2.2.11 durch Berücksichtigung des Längen- und Achsenverhältnisses mit empirischer Grundlage, entsprechend Leith (1997), wird vernachlässigt. Ein solcher Zusatzterm würde den aerodynamischen Formfaktor für die in dieser Arbeit betrachteten Partikelformen nur um weniger als 1 % ändern. Die vereinfachte Form soll daher im Rahmen dieser Arbeit ausreichen.

Diese vereinfachte Approximation und die resultierende Skalierung sind für die Stokes-Gleichung, d.h. im Bereich der Kontinuumsströmung, gültig. Es sei darauf hingewiesen, dass der aerodynamische Formfaktor χ nicht konstant über alle Strömungsbereiche sondern eine Funktion der Knudsen-Zahl ist (DeCarlo et al., 2004). Dahneke (1973a,b) berechnete den aerodynamischen Formfaktor im Bereich der freien Molekularströmung χ_v und der Kontinuumsströmung χ_c , wobei ein kontinuierlicher Verlauf zwischen beiden Extremen im Bereich der Übergangsströmung angenommen wurde (Dahneke, 1973c). Aus einer Gegenüberstellung von numerisch berechneten Werten im Bereich der freien Molekularströmung und numerisch sowie experimentell bestimmten Werten im Bereich der Kontinuumsströmung schätzte DeCarlo et al. (2004) den Unterschied beider Formfaktoren für $\chi < 2$ als vernachlässigbar ein.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf Grobstaub, also auf Partikeln im Bereich von ca. 1 μm und größer. Der Effekt des Strömungsbereiches auf den aerodynamischen Formfaktor wird im Folgenden vernachlässigt, d.h. $\chi = \chi_c$.

2.2.4 Strömungsmechanisch äquivalente Partikelgrößen

Zusätzlich zu den geometrisch äquivalenten Partikelgrößen existieren äquivalente Größenangaben aufgrund des strömungsmechanischen Verhaltens der Partikel. Als aerodynamisch äquivalenten Partikeldurchmesser bezeichnet man den Durchmesser einer Kugel mit der Einheitsdichte $\rho_0 = 1 \text{ g cm}^{-3}$, welche die gleiche Sedimentationsgeschwindigkeit wie das asphärische Partikel der Dichte ρ_p besitzt. Die Sedimentationsgeschwindigkeit lässt sich aus dem Gleichgewicht von Reibungskraft und Gewichtskraft⁷ ableiten (Hinds, 1999):

$$v_s = \frac{d_{ve}^2 C_c(d_{ve}) g \rho_p}{18 \eta \chi}. \quad (2.2.13)$$

Hierbei ist g die Erdbeschleunigung. Man erhält somit einen Ausdruck für die Umrechnung des aerodynamisch äquivalenten in den volumenäquivalenten Durchmesser:

$$\rho_0 d_a^2 C_c(d_a) = \frac{\rho_p}{\chi} d_{ve}^2 C_c(d_{ve}). \quad (2.2.14)$$

Die mechanische Mobilität m_{mob} , auch Beweglichkeit genannt, ist definiert als das Verhältnis der stationären Geschwindigkeit (Sättigungsgeschwindigkeit) v_s , die ein Partikel in einem Fluid annimmt, wenn eine konstante Kraft auf das Partikel einwirkt, zu dieser wirkenden Kraft:

$$m_{mob} = \frac{v_s}{F} = \frac{C_c(d_{ve})}{3\pi\eta\chi d_{ve}}. \quad (2.2.15)$$

Diese externe Kraft steht somit im Gleichgewicht mit der Stokes-Reibung. Der mobilitätsäquivalente Durchmesser d_m ist der Durchmesser einer Kugel mit der gleichen Mobilität wie das asphärische Partikel:

$$\frac{d_m}{C_c(d_m)} = \chi \frac{d_{ve}}{C_c(d_{ve})}. \quad (2.2.16)$$

An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass sowohl der aerodynamisch äquivalente als auch der mobilitätsäquivalente Durchmesser für kleine Reynolds-Zahlen ($Re < 0,1$) definiert ist (Heyder et al., 1974; Brockman und Rader, 1990). Somit sind auch die beiden Ausdrücke für die Umrechnung nur für diesen Bereich gültig.

2.2.5 Simulation des aerodynamischen Formfaktors

Es existieren verschiedenste Ansätze der numerischen Strömungsmechanik (Computational Fluid Dynamics, CFD) um aerodynamische Probleme zu lösen. Zur Berechnung der wirkenden Reibungskraft im Stokes-Bereich, der Lösung der Stokes-Gleichung 2.2.3, bietet sich die Randlementemethode (Boundary Element Method, BEM) an (Pozrikidis, 2002). Diese kommt im Gegensatz zu anderen Methoden mit einer Diskretisierung auf

⁷Die Auftriebskraft des Partikels in Gas kann vernachlässigt werden.

dem Rand, in diesem Fall mit der Diskretisierung der Partikeloberfläche, aus. Der Grundgedanke des Verfahrens ist, dass die Differentialgleichung des Stokes-Problems in eine Integralgleichung umgewandelt wird. Für eine nicht deformierbare Partikeloberfläche, d.h. einen Festkörper, ist diese Integralgleichung gegeben durch:

$$u_i(\mathbf{x}) = -\frac{1}{8\pi\eta} \int_{\Gamma} G_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') f_j(\mathbf{x}') d\Gamma', \quad (2.2.17)$$

wobei u_i die i -te Geschwindigkeitskomponente im Punkt \mathbf{x} des Fluides und f_j die j -te Komponente der wirkenden Oberflächenkraft im Punkt \mathbf{x}' auf der Oberfläche Γ ist. Die Greensche Funktion G_{ij} im freien Raum, auch als *Stokeslett* bezeichnet, ist gegeben durch:

$$G_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} + \frac{(\mathbf{x} - \mathbf{x}')_i (\mathbf{x} - \mathbf{x}')_j}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^3}. \quad (2.2.18)$$

Durch Diskretisierung des Oberflächenintegrals und Einsetzen der Randbedingung wird Gleichung 2.2.17 in ein lineares Gleichungssystem überführt. Die wirkende Kraft auf das Partikel ist gegeben durch:

$$\mathbf{F} = \int_{\Gamma} \mathbf{f} d\Gamma'. \quad (2.2.19)$$

Für eine ausführlichere Beschreibung der Methode wird auf die Arbeit von Youngren und Acrivos (1975) und Pozrikidis (2002) verwiesen. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf das Programm *stkSolver*⁸ in der Version 1.0 von Fernández (2006) zurückgegriffen.

2.3 Optische Eigenschaften von Aerosolpartikeln

Der Einfluss von Aerosolpartikeln auf die optischen Eigenschaften der Atmosphäre ist durch die beiden Prozesse der Absorption und Streuung bestimmt. Als Streuung bezeichnet man den Prozess, bei dem eine primäre Strahlung auf eine Inhomogenität im Medium trifft und daraus eine sekundäre Strahlung resultiert. Wenn die Wellenlänge der sekundären Strahlung dieselbe Wellenlänge λ wie die einfallende Strahlung besitzt, so bezeichnet man den Prozess als elastische Streuung. Im Gegensatz dazu kommt es bei der inelastischen Streuung (z.B. Raman-Streuung) zu einer Änderung der Wellenlänge. Als Absorption bezeichnet man den Prozess, bei dem ein Teil der einfallenden Strahlung dem System entzogen und in andere Energieformen, im Allgemeinen thermische Energie, umgesetzt wird.

Um diese beiden Prozesse quantitativ zu beschreiben, werden in den folgenden Abschnitten die optischen Eigenschaften von Einzelpartikeln und von Partikelpopulationen für sphärische Partikel dargestellt. Zur Erläuterung der optischen Grundlagen wird in den folgenden zwei Abschnitten weitestgehend der Darstellung von Bohren und Huffman

⁸*stkSolver* steht unter der GNU General Public License

(1983) gefolgt. Einzelne Gleichungen werden somit nicht explizit durch ein Zitat hervor-
gehoben. Im Anschluss wird der Einfluss der Partikelmorphologie auf diese Kenngrößen
erläutert, und es werden optische Formparameter definiert.

2.3.1 Optische Eigenschaften von Einzelpartikeln

Die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Partikeln durch Streuung und
Absorption lässt sich mithilfe der Maxwellgleichungen beschreiben. Das elektromagneti-
sche Feld mit der elektrische Feldstärke \mathbf{E} und der magnetischen Feldstärke \mathbf{H} innerhalb
des Partikels ist gegeben durch $(\mathbf{E}_1, \mathbf{H}_1)$. Das Feld außerhalb des Partikels ist durch
Superposition des Feldes der einfallenden Strahlung $(\mathbf{E}_i, \mathbf{H}_i)$, dargestellt als ebene har-
monische Welle, und des Feldes der gestreuten Strahlung $(\mathbf{E}_s, \mathbf{H}_s)$ gegeben:

$$\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s \quad \mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s, \quad (2.3.1)$$

wobei

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t) \quad \mathbf{H}_i = \mathbf{H}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t). \quad (2.3.2)$$

Diese Felder müssen die Maxwellgleichungen

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad (2.3.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad (2.3.4)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu\mathbf{H}, \quad (2.3.5)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\varepsilon\mathbf{E} \quad (2.3.6)$$

in jedem Punkt, wo die Dielektrizität ε und Permeabilität μ stetig sind, erfüllen. Die
Verwendung der Rechenregeln der Vektoranalysis führt auf die Vektorwellengleichungen:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0, \quad \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0. \quad (2.3.7)$$

Hierbei ist

$$k = \omega\sqrt{\varepsilon\mu} = \frac{\omega n}{c_0} \quad (2.3.8)$$

die komplexe Wellenzahl der elektromagnetischen Strahlung. Dies führt unter Verwen-
dung der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 auf den komplexen Brechungsindex n :

$$n = n' + in''. \quad (2.3.9)$$

Der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex bestimmt maßgeblich das Absorpti-
onsvermögen des Partikels. Für $n'' = 0$ handelt es sich um nichtabsorbierendes Material.

Die Vektorwellengleichungen müssen die Randbedingung

$$\begin{aligned} [\mathbf{E}_2(\mathbf{x}) - \mathbf{E}_1(\mathbf{x})] \times \mathbf{n} &= 0, \\ [\mathbf{H}_2(\mathbf{x}) - \mathbf{H}_1(\mathbf{x})] \times \mathbf{n} &= 0 \end{aligned} \quad \mathbf{x} \in \Gamma \quad (2.3.10)$$

erfüllen, wobei \mathbf{n} der Normalenvektor auf der Oberfläche Γ ist. Das bedeutet, dass die tangentialen Komponenten von \mathbf{E} und \mathbf{H} an der Partikelgrenzfläche Γ stetig sind. Dies ist gleichbedeutend damit, dass der Energiefluss unmittelbar an der Partikeloberfläche erhalten bleibt. Die Mie-Streutheorie (Mie, 1908) liefert unter den gegebenen Randbedingungen eine analytische Lösung der Vektorwellengleichung für sphärische Partikel (siehe Kapitel 2.3.4).

Das Licht bzw. die elektromagnetische Strahlung ist eine transversale Welle. Die Richtung der Schwingungsebene wird durch die Polarisation beschrieben. Die Polarisationsanteile des einfallenden und gestreuten Lichts lassen sich mit Hilfe des Stokesvektors $\mathbf{S} = (I, Q, U, V)$ darstellen. Dabei ist

- I die gesamte Intensität des unpolarisierten Lichts,
- Q die Differenz der Intensitäten des 0° (horizontal) und 90° (vertikal) polarisierten Anteils des Lichts,
- U die Differenz der Intensitäten des 45° und -45° polarisierten Anteils des Lichts,
- V die Differenz der Intensitäten des rechts- und links-zirkular polarisierten Anteils des Lichts.

Die Beziehung zwischen dem einfallenden Licht \mathbf{S}_i und dem gestreuten Licht \mathbf{S}_s ist durch die Müller-Matrix \mathbb{M} gegeben:

$$\mathbf{S}_s = \frac{1}{k^2 \cdot b^2} \mathbb{M} \cdot \mathbf{S}_i. \quad (2.3.11)$$

Hierbei ist b der Abstand des Beobachtungspunktes vom Streuzentrum. Die Müller-Matrix \mathbb{M} mit ihren 16 Elementen kann als Lösung der Vektorwellengleichungen bei gegebenen Randbedingungen angesehen werden. Die Einträge dieser Matrix sind eine Funktion der Partikelgeometrie, d.h. der Größe und Form, sowie der Materialeigenschaften, respektive dem komplexen Brechungsindex n . Darüber hinaus sind die Elemente auch eine Funktion der Wellenlänge des einfallenden Lichts sowie des Streuwinkels θ . Für orientierungsgemittelte Partikel ist die Matrix \mathbb{M} eine Blockmatrix mit sechs unabhängigen Elementen:

$$\mathbb{M} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} & S_{34} \\ 0 & 0 & -S_{34} & S_{44} \end{pmatrix}. \quad (2.3.12)$$

Für sphärische Partikel gilt darüber hinaus $S_{22} = S_{11}$ und $S_{44} = S_{33}$. Die Intensität des gestreuten Lichts für unpolarisiertes einfallendes Licht ist somit gegeben durch:

$$I_s = \frac{1}{k^2 b^2} S_{11} I_i. \quad (2.3.13)$$

Der Quotient aus der Energie, welche in den gesamten Raum gestreut wird, und der Intensität (Energiedichte) des einfallenden Lichts einer ebenen Welle wird als Streuwirkungsquerschnitt C_{sca} bezeichnet. Für unpolarisiertes Licht gilt:

$$C_{sca} = \frac{1}{k^2} \int_{\Omega} S_{11} d\Omega. \quad (2.3.14)$$

Betrachtet man die Energie, die dem System entzogen wird, so führt dies auf den Absorptionswirkungsquerschnitt C_{abs} . Aufgrund der Energieerhaltung ergibt sich der Extinktionswirkungsquerschnitt zu:

$$C_{ext} = C_{sca} + C_{abs}. \quad (2.3.15)$$

Entsprechend lässt sich der differentielle Streuwirkungsquerschnitt $dC_{sca}/d\Omega$ definieren, wobei hier die Energie betrachtet wird, die in einen differentiellen Raumwinkelbereich gestreut wird. Es gilt:

$$\frac{dC_{sca}}{d\Omega} = \frac{1}{k^2} S_{11}. \quad (2.3.16)$$

Der normierte differentielle Streuwirkungsquerschnitt wird als Streuphasenfunktion P bezeichnet. Diese kann als Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung interpretiert werden, d.h. sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der das Licht in einen gewissen Raumwinkelbereich gestreut wird:

$$P = \frac{1}{C_{sca}} \frac{dC_{sca}}{d\Omega} = \frac{1}{C_{sca} k^2} S_{11}. \quad (2.3.17)$$

Es gilt:

$$\int_{\Omega} P d\Omega = 1. \quad (2.3.18)$$

Mithilfe der Streuphasenfunktion lässt sich als weitere Kenngröße der Asymmetrieparameter a ableiten:

$$a = \int_{\Omega} P \cos(\theta) d\Omega. \quad (2.3.19)$$

Diese dimensionslose Größe ist positiv, $0 < a < 1$, wenn das Partikel mehr Licht in Vorwärtsrichtung, und negativ, $-1 < a < 0$, wenn das Partikel mehr Licht in Rückwärtsrichtung streut. Für isotrope Streuung, d.h. das Partikel streut genauso viel Licht in Vorwärts- wie Rückwärtsrichtung, ist $a = 0$.

Das Verhältnis aus den jeweiligen optischen Wirkungsquerschnitten und dem geome-

trischen Querschnitt bezeichnet man als Effizienz:

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{G_{geo}}, \quad Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{G_{geo}}, \quad Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{G_{geo}}. \quad (2.3.20)$$

Der Größenparameter x ist definiert als das Produkt der Wellenzahl der einfallenden Strahlung und des Radius eines sphärischen Partikels:

$$x = kr = \frac{\pi d}{\lambda}. \quad (2.3.21)$$

Im Bereich der Rayleigh-Streuung, d.h. für Partikel, welche klein im Vergleich zur Wellenlänge sind ($x \ll 1$), existieren analytische Ausdrücke für die genannten optischen Eigenschaften, z.B. für die optischen Effizienzen:

$$Q_{sca} = \frac{8}{3}x^4 \left| \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right|^2, \quad (2.3.22)$$

$$Q_{ext} = 4x \Im \left\{ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \left[1 + \frac{x^2}{15} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{n^4 + 27n^2 + 38}{2n^2 + 3} \right] \right\} + \frac{8}{3}x^4 \Re \left\{ \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \right\}. \quad (2.3.23)$$

Im Gültigkeitsbereich der geometrischen Optik, d.h. für im Vergleich zur Wellenlänge große Partikel, nimmt die Extinktionseffizienz einen konstanten Wert an:

$$Q_{ext} = 2. \quad (2.3.24)$$

Der Extinktionswirkungsquerschnitt ist doppelt so groß wie der geometrische Querschnitt. Dieser Effekt ist auch bekannt unter der Bezeichnung Extinktionsparadoxon und beruht darauf, dass zusätzlich zur Absorption, Reflexion und Refraktion entsprechend dem geometrischen Querschnitt genauso viel Licht an dem Partikel gebeugt wird (Diffraktion) wie an einer Komplementärblende gleichen Querschnitts⁹.

2.3.2 Optische Eigenschaften einer Partikelpopulation

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die optischen Eigenschaften von Einzelpartikeln beschrieben. Unter Verwendung der Partikelanzahlgrößenverteilung (engl. particle number size distribution, PNSD) lassen sich weitere optische Eigenschaften beschreiben. Da für gewöhnlich die PNSD logarithmisch normiert angegeben wird, soll dies für die Beschreibung und integrale Darstellung beibehalten werden.

⁹Babinetsches Prinzip

Der Streukoeffizient ist definiert als das Integral des Produkts des Streuwirkungsquerschnitts und der infinitesimalen Partikelkonzentration:

$$\sigma_{sca} = \int_0^\infty C_{sca}(d) \frac{dN}{d \log d} d \log d. \quad (2.3.25)$$

Analog lassen sich Absorptions- und Extinktionskoeffizient, σ_{abs} und σ_{ext} , unter Verwendung der jeweiligen optischen Wirkungsquerschnitte, C_{abs} und C_{ext} , berechnen.

Es lässt sich analog zu Kapitel 2.3.1 eine PNSD-gewichtete Streuphasenfunktion ermitteln:

$$\bar{P} = \frac{1}{\sigma_{sca}} \int_0^\infty \frac{dC_{sca}}{d\Omega}(d) \frac{dN}{d \log d} d \log d. \quad (2.3.26)$$

Aus dieser lässt sich wiederum ein mittlerer Asymmetrieparameter \bar{a} , entsprechend Kapitel 2.3.1, ermitteln.

Das Verhältnis aus Streu- und Extinktionskoeffizient bezeichnet man als Einfachstreu-albedo,

$$\omega_0 = \frac{\sigma_{sca}}{\sigma_{ext}}. \quad (2.3.27)$$

Diese dimensionslose Kennzahl beschreibt das Absorptionsvermögen des Aerosols und ist daher eine wichtige Größe zur Charakterisierung des direkten Strahlungsantriebs. Die Einfachstreu-albedo nimmt Werte im Bereich von 0 bis 1 an. Für nichtabsorbierendes Aerosol ist $\omega_0 = 1$. Für $\omega_0 = 0$ wird hingegen die gesamte Strahlung, welche mit dem Partikel wechselwirkt, absorbiert.

Bei der letzten hier aufgeführten Größe handelt es sich um den Ångström-Exponent, genauer gesagt den Ångström-Streuexponent:

$$\mathring{A}(\lambda_1, \lambda_2) = - \frac{\ln \left(\frac{\sigma_{sca}(\lambda_1)}{\sigma_{sca}(\lambda_2)} \right)}{\ln \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)}. \quad (2.3.28)$$

Unter der Voraussetzung, dass der Brechungsindex für beide Wellenlängen konstant ist, gilt für Partikel im Größenbereich der Rayleigh-Streuung $\mathring{A} = 4$. Mit zunehmender Partikelgröße nimmt dieser Wert ab und ist für hinreichend große Partikel, im Gültigkeitsbereich der geometrischen Optik, gleich 0. Dazwischen kann er jedoch auch negative Werte annehmen. Analog lassen sich auch Ångström-Exponenten für die Absorption und Extinktion definieren.

Anhand von Gleichung 2.3.25 lässt sich nun der Begriff der optischen Schließung, so wie er in dieser Arbeit verwendet wird, erklären. Voraussetzung für eine optische Schließung ist, dass sowohl die PNSD $dN/d \log d$ als auch der Streukoeffizient der Partikelpopulation σ_{sca} bekannt ist bzw. gemessen wurde. Mithilfe dieser gemessenen PNSD und unter Verwendung eines komplexen Brechungsindex lässt sich ein Streukoeffizient berechnen und mit dem gemessenen Wert vergleichen. Unter Vernachlässigung anderer Einflussfak-

toren¹⁰ lässt sich aus diesem Vergleich ein Brechungsindex der Partikelpopulation ableiten. Dies geschieht durch Variation des Brechungsindex bis die Abweichung zwischen gemessenem und berechnetem Koeffizient ein Minimum erreicht. Das gleiche Verfahren ist auch für den Extinktions- und Absorptionskoeffizienten anwendbar, insbesondere auch auf Kombinationen der drei Koeffizienten. Bei Kenntnis des Brechungsindex ist es darüber hinaus auch möglich andere Einflussfaktoren zu untersuchen. In Kapitel 5.5 wird anhand eines Schemas (Abbildung 5.5.1) dieses Verfahren detailliert erklärt.

2.3.3 Einfluss der Partikelform auf die optischen Wirkungsquerschnitte und abgeleitete optische Formfaktoren

In den vorangegangenen zwei Abschnitten wurden die optischen Eigenschaften für sphärische Partikel aufgezeigt. Betrachtet man asphärische Partikel, so ist, wie bereits im Kapitel 2.1.2 erwähnt, der Begriff der Partikelgröße und somit auch der Begriff des optischen Größenparameters x nicht eindeutig. Somit muss man sich auch hier äquivalenter Größenangaben bedienen. In der Mehrzahl der Fälle ist dies entweder der volumenäquivalente Größenparameter x_{ve} (Kalashnikova et al., 2005; Rother et al., 2006; Merikallio et al., 2011; Wagner et al., 2012; Schladitz et al., 2011a), der oberflächenäquivalente Größenparameter x_{se} (Mishchenko et al., 1996; Wiegner et al., 2009) oder der querschnitts-äquivalente Größenparameter x_{ce} (Gasteiger et al., 2011), entsprechend der Verwendung der jeweiligen äquivalenten Durchmesser.

$$x_{ve} = \frac{\pi d_{ve}}{\lambda}, \quad x_{se} = \frac{\pi d_{se}}{\lambda}, \quad x_{ce} = \frac{\pi d_{ce}}{\lambda}. \quad (2.3.29)$$

Entsprechend Kapitel 2.1.2 gilt für konvexe Partikel, dass oberflächenäquivalenter und querschnitts-äquivalenter Größenparameter identisch sind. Für eine Analyse des Einflusses der Partikelform muss daher immer unterschieden werden, auf welche verwendete Partikelgröße oder welchen Größenparameter sich die Aussagen aus der Literatur beziehen. Im Folgenden werden nur orientierungsgemittelte Größen (optische Wirkungsquerschnitte und Effizienzen sowie geometrische Querschnitte) betrachtet, wobei die Symbole beibehalten werden.

Es existiert eine Vielzahl von Arbeiten, die den Einfluss der Partikelform auf den optischen Wirkungsquerschnitt oder die Effizienz anhand numerischer Simulation untersuchen. In Abhängigkeit von der verwendeten äquivalenten Größenangabe ergeben sich beispielsweise für die Extinktion nachstehende Verhältnisse. Unter Verwendung des querschnitts-äquivalenten oder, für konvexe Partikel, des oberflächenäquivalenten Größenparameters ergibt sich, dass unabhängig von der Form die Extinktionseffizienz mit zunehmendem Größenparameter den asymptotischen Wert von 2 annimmt, sowohl für

¹⁰Messungenauigkeiten bzw. systematische Fehler, sowie weitere Einflussfaktoren auf die optischen Eigenschaften z.B. die Asphärizität

Ellipsoide (Mishchenko et al., 1996) als auch beliebig geformte Partikel (Gasteiger et al., 2011). Als Resultat sind dementsprechend auch die Wirkungsquerschnitte identisch. Für Größenparameter $x < 4$ ist die Extinktion von Ellipsoiden im Vergleich zur Kugel geringer (Mishchenko et al., 1996). Eine ähnliche Aussage gilt für den Streu- und den Absorptionswirkungsquerschnitt, wobei die Absorption bei Ellipsoiden bis zu einem Größenparameter $x < 10$ geringer ist.

Eine Skalierung auf den volumenäquivalenten Größenparameter liefert ein umgekehrtes Bild. Es führt zu einer Erhöhung des Extinktionswirkungsquerschnitts der asphärischen Partikel mit zunehmendem Größenparameter, sowohl für Ellipsoide (Wagner et al., 2012) als auch für beliebig geformte Partikel (Kalashnikova und Sokolik, 2002; Kalashnikova et al., 2005).

Diese Abweichungen sind darauf zurückzuführen, dass der Extinktionswirkungsquerschnitt für hinreichend große Partikel, im Bereich der geometrischen Optik, mit der Querschnittsfläche skaliert. Die Gleichungen 2.3.20 sowie 2.3.24 gelten ebenso für asphärische Partikel. Kleine Partikel im unteren Mie- oder Rayleigh-Bereich skalieren hingegen mit ihrem Volumen (Pollack und Cuzzi, 1979; Van de Hulst, 1982; Bohren und Huffman, 1983; Kalashnikova et al., 2005; Gasteiger et al., 2011). Ähnliches gilt auch für die Streuung und Absorption (Pollack und Cuzzi, 1979).

Es sei vorweggenommen, dass die verwendete Referenzgröße in dieser Arbeit der volumenäquivalente Durchmesser d_{ve} ist. In Analogie zum aerodynamischen Formfaktor χ soll am Beispiel der Extinktion das Verhältnis des Extinktionswirkungsquerschnitts C_{ext} eines beliebig geformten asphärischen Partikels zu dem einer volumengleichen Kugel C_{ext}^{sp} diskutiert werden. Entsprechend Gleichung 2.3.20 und 2.3.24 gilt für hinreichend große Partikel:

$$\frac{C_{ext}}{C_{ext}^{sp}} = \frac{G}{G^{sp}} = \left(\frac{d_{ce}}{d_{ve}} \right)^2, \quad (2.3.30)$$

wobei G^{sp} der geometrische Querschnitt der volumengleichen Kugel ist. Entsprechend der vorangegangenen Überlegung gilt im untersten Mie- bzw. Rayleigh-Bereich

$$\frac{C_{ext}}{C_{ext}^{sp}} = 1. \quad (2.3.31)$$

Es lässt sich somit bereits eine Beziehung zu dem in Kapitel 2.1.2 definierten Formfaktor finden. Entsprechend Pollack und Cuzzi (1979) gilt der gleiche Sachverhalt auch für die Quotienten der Streu- und Absorptionswirkungsquerschnitte.

Für Größenparameter im Bereich von ca. 1 bis 10 ist es aufgrund unterschiedlich starker Mie-Resonanzstrukturen nahezu unmöglich eine einfache Beschreibung für die Quotienten der optischen Wirkungsquerschnitte zu finden. Dies würde die Verwendung eines Glättungskerns mit einem Träger in der Größenordnung der Periode dieser Strukturen erfordern. Auf diese Weise wäre das Ergebnis von den gewählten Parametern dieser Glättung abhängig. Aufgrund dessen erscheint der Verzicht auf eine Beschreibung der

optischen Wirkungsquerschnitte und stattdessen eine separate Definition der optischen Koeffizienten angebracht. Dieser Sachverhalt wird in den Kapiteln 3.3 und 5.1 nochmals ersichtlich.

Die Formfaktoren der Koeffizienten sind somit als

$$\xi_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{\sigma_{ext}^{sp}}, \quad \xi_{sca} = \frac{\sigma_{sca}}{\sigma_{sca}^{sp}}, \quad \xi_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\sigma_{abs}^{sp}} \quad (2.3.32)$$

definiert, wobei es sich bei σ_{ext}^{sp} um den Extinktionskoeffizienten von sphärischen Partikeln einer volumengleichen Partikelpopulation $dN/d \log d_{ve}$ handelt. Die Formfaktoren der Streuung und Absorption sind analog definiert.

Unter Verwendung dieser optischen Formfaktoren ist es möglich eine optische Schließung für asphärische Partikel zu erklären. Aus den Erläuterungen im vorangegangenen Abschnitt für sphärische Partikel lässt sich der Streukoeffizient einer asphärischen Partikelpopulation anhand der gemessenen PNSD berechnen:

$$\sigma_{sca} = \xi_{sca} \int_0^\infty C_{sca}^{sp}(d_{ve}) \frac{dN}{d \log d_{ve}} d \log d_{ve}. \quad (2.3.33)$$

Entsprechend Kapitel 2.2.4 existiert im Allgemeinen keine Messmethode um die volumenäquivalente PNSD unmittelbar zu bestimmen. Im Falle eines aerodynamisch basierten Größenspektrometers bedarf es hierfür des aerodynamischen Formfaktors. Sind die Formfaktoren bekannt, lässt sich in gleicher Weise wie für sphärische Partikel ein Brechungsindex bestimmen.

Bei Kenntnis des Brechungsindex ist es möglich, einen optischen Formfaktor aus den Messwerten, der abgeleiteten volumenäquivalenten PNSD $dN/d \log d_{ve}$ sowie dem Streukoeffizienten σ_{sca} , zu gewinnen:

$$\xi_{sca} = \frac{\sigma_{sca}}{\int_0^\infty C_{sca}^{sp}(d_{ve}) \frac{dN}{d \log d_{ve}} d \log d_{ve}}. \quad (2.3.34)$$

Analog lassen sich Formfaktoren für die Extinktions- und Absorptionskoeffizienten bestimmen. Im Vergleich zur optischen Schließung für sphärische Partikel ist im Fall von asphärischen Partikeln die Anzahl freier Parameter erhöht. Man benötigt einen Parameter, um die gemessene Verteilung auf eine volumenäquivalente Referenz zu transformieren (für aerodynamisch basierte Messinstrumente der aerodynamische Formfaktor), und den optischen Formfaktor, um die abweichenden optischen Eigenschaften zu einer volumengleichen PNSD wiederzugeben. Beide Formfaktoren resultieren aus der Partikelmorphologie. Lässt sich der eine Formfaktor durch den anderen beschreiben, so reduziert sich die Anzahl an zusätzlichen Freiheitsgraden auf einen morphologischen Parameter.

Es reicht, den Effekt auf die optischen Koeffizienten zu beschreiben. Eine quantitative Beschreibung des Formeffekts der Einfachstreueralbedo und des Ångström-Exponenten leitet sich daraus ab.

Anhand der Definitionen der Formfaktoren für die optischen Koeffizienten gilt für den Formfaktor für die Einfachstreuung ξ_ω :

$$\xi_\omega = \frac{\omega_0}{\omega_0^{sp}} = \frac{\sigma_{sca} \sigma_{ext}^{sp}}{\sigma_{ext} \sigma_{sca}^{sp}} = \frac{\xi_{sca}}{\xi_{ext}}. \quad (2.3.35)$$

Definiert man den Formfaktor des Ångström-Streuexponenten als Differenz kann auch dieser unmittelbar als Funktion der Formfaktoren der Streukoeffizienten dargestellt werden:

$$\xi_A = \mathring{A} - \mathring{A}^{sp} = -\frac{\ln\left(\frac{\sigma_{sca}(\lambda_1)}{\sigma_{sca}(\lambda_2)}\right)}{\ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)} + \frac{\ln\left(\frac{\sigma_{sca}^{sp}(\lambda_1)}{\sigma_{sca}^{sp}(\lambda_2)}\right)}{\ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)} = -\frac{\ln\left(\frac{\xi_{sca}(\lambda_1)}{\xi_{sca}(\lambda_2)}\right)}{\ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)}. \quad (2.3.36)$$

Eine ähnlich einfache Beschreibung für den Formfaktor des Asymmetrieparameters lässt sich aus den bisherigen Überlegungen nicht gewinnen. Auch wenn es sich hierbei um einen atmosphärisch relevanten Parameter handelt, wird dieser im Folgenden nicht weiter untersucht.

Im Kapitel 5.1 werden die Grenzwerte der so definierten Formfaktoren der Koeffizienten im unteren Mie- bzw. Rayleigh-Bereich und im Bereich der geometrischen Optik theoretisch diskutiert. Anhand von numerischen Simulationen wird darüber hinaus das Verhalten im Übergangsbereich analysiert.

2.3.4 Simulation der optischen Eigenschaften

Es existiert eine Vielzahl von numerischen Methoden zur Lösung des elektromagnetischen Streuproblems an einem Partikel. Eine Übersicht unterschiedlicher Methoden einschließlich ihrer Vor- und Nachteile liefert die Arbeit von Kahnert (2003).

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 erwähnt, liefert die Mie-Theorie (Mie, 1908) eine analytische Lösung des Streuproblems für sphärische Partikel. Das Verfahren löst die Vektorwellengleichung durch Separation der Variablen (separation of variables method, SVM), indem die erzeugende Funktion als Produkt eines radialen, eines polaren und eines azimutalen Anteils dargestellt wird. Für eine ausführliche Beschreibung wird auf die Herleitung von Bohren und Huffman (1983) verwiesen. Der Vorteil dieser Methode liegt in der relativ schnellen Berechnung bei hoher numerischer Genauigkeit. Das Verfahren lässt sich z.B. auch auf eingehüllte Kugeln und unendlich ausgedehnte Zylinder (Bohren und Huffman, 1983), aber auch auf Ellipsoide (Kahnert, 2003) anwenden. Für die Berechnung optischer Eigenschaften sphärischer Partikel wurde eine in die Programmiersprache C portierte Version des Fortran-Codes *BHMie* (Bohren und Huffman, 1983) mit doppelter Genauigkeit verwendet.

Ein weiteres, sehr effizientes Verfahren ist die Nullfeldmethode (engl. null field method, NFM) (Waterman, 1971). Unter Ausnutzung der zweiten Greenschen Identität lässt sich

ein Gleichungssystem für die Entwicklungskoeffizienten des einfallenden und gestreuten Felds finden, die sogenannte T-Matrix. Die Einträge dieser Matrix sind nur von der Form, dem Größenparameter und dem Brechungsindex abhängig. Die T-Matrix muss somit nur einmal berechnet werden, wobei unter Verwendung von Rotationsmatrizen das gestreute Feld für jede Orientierung des Partikels berechnet werden kann. Dieses Verfahren ist sehr genau und insbesondere zur Berechnung orientierungsgemittelter optischer Eigenschaften sehr performant. Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens ist unter anderem in der Arbeit von Mishchenko et al. (1996) zu finden. In der vorliegenden Arbeit wurden die optischen Eigenschaften aller Ellipsoide mithilfe dieses T-Matrix-Verfahrens simuliert. Hierfür wurde auf das Programm *Mieschka* Version 1.1 beta von Rother (2009) zurückgegriffen.

Das dritte in dieser Arbeit verwendete Verfahren ist die diskrete Dipol-Approximation (DDA) (Purcell und Pennypacker, 1973). Ausgangspunkt ist die volumenintegrale Darstellung des Streuproblems, wobei dieses Verfahren auf einer Diskretisierung des Partikelvolumens in kleine Dipole beruht. Für eine ausführliche Darstellung dieser Methode wird auf die Arbeit von Draine und Flatau (1994) und Yurkin und Hoekstra (2007) verwiesen. Der Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit der Simulation beliebig geformter, inhomogener, anisotroper Partikel. Der Nachteil ist jedoch, dass sich die Genauigkeit bei einer Erhöhung der Dipolanzahl nur relativ wenig verbessert. Darüber hinaus muss im Gegensatz zum T-Matrix-Verfahren diese Berechnung für jeden neuen Einfallswinkel der Strahlung wiederholt werden (Kahnert, 2003). Dies bedeutet einen enormen numerischen Aufwand insbesondere für orientierungsgemittelte optische Eigenschaften. Die optischen Eigenschaften der Zylinder, Kuboide und aller unregelmäßigen Partikel wurden mit diesem numerischen Verfahren simuliert. Hierfür wurde das Programm *ADDA* (Yurkin und Hoekstra, 2011) in der Version 1.2 verwendet.

3 Ergebnisse der Simulationen

In Rahmen dieser Arbeit wurden geometrische, aerodynamische und optische Eigenschaften von vorgegebenen Partikelgeometrien simuliert. In den nächsten drei Abschnitten werden die spezifischen Voraussetzungen und die grundlegenden Ergebnisse aufgezeigt. Die Anordnung der Abschnitte gibt dabei gleichfalls die chronologische Reihenfolge in der Simulationskette wieder. In einem ersten Schritt wurde für jede Partikelform ein Drahtgittermodell erstellt. Anhand dieses Gittermodells wurden die für diese Arbeit relevanten geometrischen Formparameter abgeleitet. Das Drahtgittermodell wurde ebenfalls zur aerodynamischen Simulation mithilfe von *stkSolver* verwendet. Durch Besetzen des vom Drahtgittermodell eingefassten Volumens mit Dipolen wurden die Voraussetzungen zur Verwendung von *ADDA* geschaffen. In dieser gesamten Simulationskette wurden zwei wesentliche Einschränkungen für die Partikel gemacht:

- Die Partikel besitzen keine eingeschlossenen Hohlräume.
- Die Partikel sind stofflich homogen, d.h. Partikeldichte und Brechungsindex sind konstant über das gesamte Partikelvolumen.

Alle Simulationsergebnisse einschließlich des Drahtgittermodells wurden in einer relationalen Datenbank (SQL-Datenbank, *PostgreSQL*¹) abgelegt. Dieses Vorgehen gewährleistet einen einheitlichen und vollständigen Datensatz, der von mehreren Anwendern geteilt werden kann. Außerdem ist es durch die Verwendung einer relationalen Datenbank möglich in einfacher Weise Daten bzw. Ergebnisse, die in einer Beziehung stehen, abzufragen. So können zum Beispiel ausgewählte optische Eigenschaften von Partikeln abfragt werden, welche eine bestimmte aerodynamische Eigenschaft (z.B. einen ähnlichen aerodynamischen Formfaktor) besitzen.













3.1 Modellierte Partikelformen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 32 Partikelformen generiert. Davon sind 27 regelmäßig geformt, welche sich jeweils in neun Ellipsoide, Zylinder und Kuboide aufteilen. Wie in Tabelle 3.1.1 dargestellt, unterteilen sich diese ihrerseits in vier oblate Partikel mit κ im Bereich von 0,25 bis 0,67, vier prolate Partikel im Bereich von 1,5 bis 4,0 und jeweils ein Partikel mit $\kappa = 1$.

¹*PostgreSQL* steht unter der PostgreSQL Lizenz

Darüber hinaus wurden fünf beliebig geformte Partikel modelliert, dargestellt in Tabelle 3.1.2. Mit diesem ausgewählten Ensemble wurde versucht, Partikelformen unterschiedlicher Achsenverhältnisse und Oberflächenrauigkeit abzudecken. Diese artifiziellen Formen sind an realen Partikelaufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie orientiert. Es handelt sich hierbei zwar nicht um exakte Nachbildungen realer Partikel aber um hinreichend qualifizierte *Proxies* zur Quantifizierung von Asphäritätseffekten. Das erste Partikel (CM1) ist angelehnt an die Form rekristallisierter Salze und setzt sich aus drei ineinander verschränkten Würfeln zusammen, die gegeneinander leicht gedreht und geneigt sind. Zwei weitere Partikel weisen eine ebenfalls kompakte Form auf, jedoch mit schwacher (KL1) und stärkerer (KL2) Oberflächenstruktur. Bei den letzten beiden Partikeln handelt es sich um abgeflachte (prolate) Partikel mit einer kuboiden (LY1) und hexagonalen (LY2) Grundstruktur. Insbesondere LY2 ist rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Kaolinit nachempfunden.

Tabelle 3.1.1: Visualisierung aller 27 regelmäßig geformten Partikel in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis κ

κ	Ellipsoid	Zylinder	Kuboid
0.25			
0.33			
0.50			
0.67			

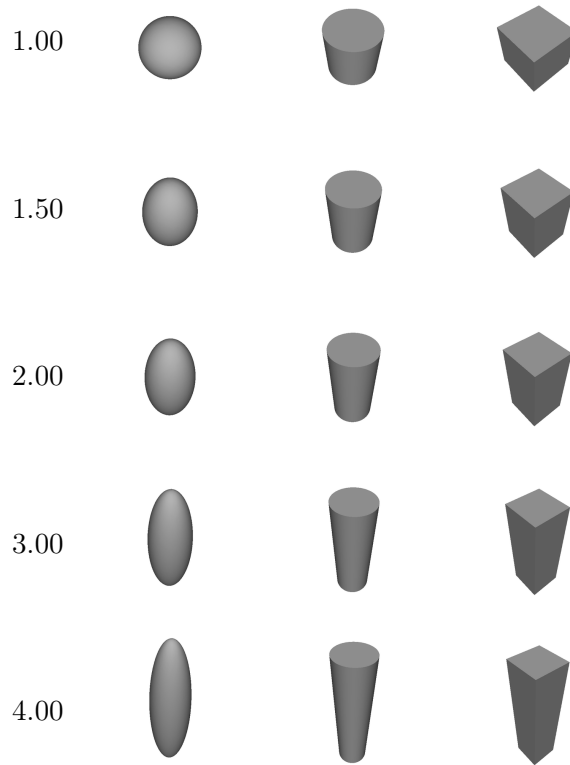


Tabelle 3.1.2: Visualisierung der fünf unregelmäßig geformten Partikel: einer zusammengesetzten Form aus kompakter kuboider Grundstruktur (CM1), einer kompakten Form mit charakteristischer Oberflächenstruktur (KL1 und KL2) sowie der prolaten Formen mit kuboider (LY1) und hexagonaler Grundstruktur (LY2)

CM1	KL1	KL2	LY1	LY2

Die fünf unregelmäßigen Partikel wurden mit dem OpenSource-Programm *MeshLab*²

²*MeshLab* steht unter der GNU General Public License (GPL)

erstellt. Beliebige Geometrien können aus Grundformen zusammengesetzt und durch automatische Neuvernetzung (*Remeshing*) zu einer einheitlichen, geschlossenen Oberfläche zusammengefügt werden. Die Oberflächeneffekte, insbesondere von KL1 und KL2, wurden durch vorhandene Werkzeuge in *Meshlab*, z.B. Kraterbildung oder fraktale Verschiebung der Knotenpunkte des Drahtgittermodells, erstellt. Für die unregelmäßigen Partikel wurde eine relativ hohe Auflösung des Drahtgittermodells (siehe Tabelle 3.1.3) verwendet, um die Oberflächenstrukturen ausreichend glatt darzustellen.

Tabelle 3.1.3: Anzahl der Flächen und Knotenpunkte aller unregelmäßig geformten Partikel

	Anzahl der Knotenpunkte	Anzahl an Flächen
CM1	17176	34330
KL1	17218	34432
KL2	9620	19236
LY1	6773	13542
LY2	24066	48126

Die Beschreibung der Partikelgeometrie ist eine Oberflächenbeschreibung, die sich zum Beispiel von der Volumenbeschreibung von Gasteiger (2011) unterscheidet. Im nächsten Abschnitt (siehe Abbildung 3.3.1a) ist exemplarisch die Gitterstruktur von KL1 visualisiert. Die vektorielle Form der Partikelgeometrien erlaubt eine Größenskalierung der Strukturen. Dies hat insbesondere Relevanz für die Volumendiskretisierung mit DDA.

Das Volumen und der Massenmittelpunkt wurden durch ein diskretes iteratives Integrationsverfahren bestimmt. Durch die geschlossene Oberfläche der Partikel ist das Volumen eindeutig bestimmt. Zu jeder Gerade, welche den Körper durchstößt, gehört somit mindestens ein 2-Tupel eines Eintritts- und eines Austrittspunkts (z_e und z_a) des Volumens. Durch Aufspannen eines regelmäßigen zweidimensionalen Rasters in der x-y-Ebene ließ sich das Volumen durch Aufsummieren der stückweisen Volumina dieser Balken $V = (z_a - z_e) \cdot dx \cdot dy$ annähern. Durch iterative Verfeinerung des Rasters wurde so das Volumen ermittelt. Das Abbruchkriterium dieser Verfeinerung, d.h. die relative Volumenänderungen zwischen zwei sukzessiven Rasterverfeinerungen, wurde auf 0,1% gesetzt. Im Anschluss wurden die Partikel in den Massenmittelpunkt verschoben und auf ein Einheitsvolumen mit $d_{ve} = 1 \mu\text{m}$ skaliert.

Die Oberfläche der beliebig geformten Partikel lässt sich durch Aufsummieren aller triangulierten Flächenelemente berechnen. Der Querschnitt wurde, ähnlich wie bei der Volumenbestimmung, durch eine iterative finite Flächenmethode ermittelt. In diesem Fall ist es jedoch nur relevant, ob die Gerade aus dem zweidimensionalen Raster den

Körper durchstößt. Zur Berechnung des orientierungsgemittelten geometrischen Querschnitts wurde dieses Verfahren für alle Orientierungen wiederholt. Die Integrale für die Orientierungsmittelung wurden numerisch mithilfe einer Gauß-Quadratur 15ten Grades berechnet. Für die regelmäßigen Partikel wurden analytische Ausdrücke für den geometrischen Querschnitt und die Oberfläche verwendet. Der Fehler für d_{ce}/d_{ve} der iterativen finiten Flächenmethode lässt sich aus dem Vergleich zur analytischen Lösung für regelmäßig geformte Partikel mit 3% abschätzen.

Die berechneten Verhältniszahlen von oberflächen- zu volumenäquivalentem Durchmesser sowie querschnitts- zu volumenäquivalentem Durchmesser sind in der Tabelle 3.2.1 aufgelistet. In Abbildung 3.1.1 ist das Verhältnis von d_{se}/d_{ve} zu d_{ce}/d_{ve} dargestellt. Wie bereits in Kapitel 2.1.2 erwähnt, ist für konvexe Partikel der oberflächen- und querschnittsäquivalente Durchmesser identisch, unabhängig von der Form. Im Gegensatz dazu zeichnen sich die irregulären Partikel durch eine Zunahme des oberflächenäquivalenten Durchmessers von ca. 15 % bis 55 % aus.

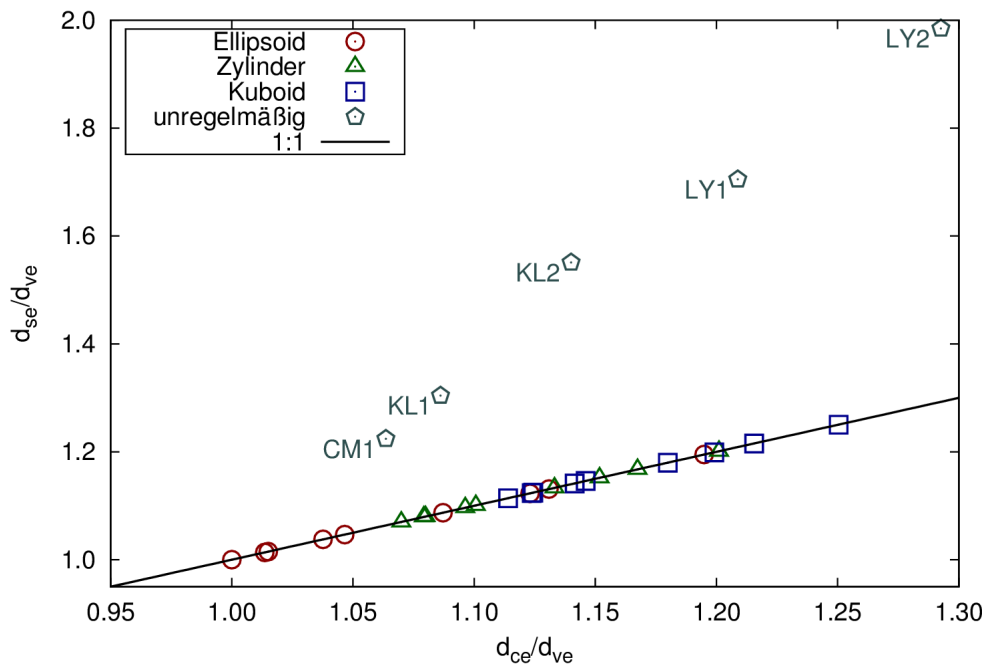


Abbildung 3.1.1: Quotient aus oberflächen- zu volumenäquivalentem Durchmesser d_{se}/d_{ve} in Abhängigkeit des Quotienten aus querschnitts- zu volumenäquivalentem Durchmesser d_{ce}/d_{ve} für alle 27 regelmäßig und die fünf unregelmäßig geformten Partikel

3.2 Simulierte aerodynamische Formfaktoren

Mithilfe von *stkSolver* wurde die wirkende Reibungskraft für alle 32 Partikelformen und ihre Orientierung berechnet. Hierbei wurde das Programm mithilfe von *OpenMP* für die Simulation auf Mehrkernsystemen optimiert und für die Berechnung des orientierungsgemittelten Formfaktors angepasst. Die Partikelgeschwindigkeit wurde auf die z-Komponente ($v_z = v_r$) eingeschränkt. Für den aerodynamischen Formfaktor gilt somit:

$$\chi = \frac{F_z}{3\pi\eta v_r d_{ve}}. \quad (3.2.1)$$

Die Orientierungsmittelung erfolgte durch Rotation über die Eulerwinkel in der y-Konvention ($\alpha_e, \beta_e, \gamma_e$), wobei nur die Winkel β_e und γ_e relevant sind. Die Integrale wurden mithilfe der Gauß-Quadratur 15ten Grades berechnet.

Die Parameter der Simulation wurden dem Stokes-Bereich angepasst. Bei einem volumenäquivalenten Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$, einer Luftdichte von $\rho = 1,293\ \text{kg m}^{-3}$, einer dynamischen Viskosität $\eta = 17,1 \cdot 10^{-6}\ \text{kg m}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ und einer Relativgeschwindigkeit von $v_r = 0,1\ \text{m s}^{-1}$ ergibt sich eine Reynolds-Zahl $Re = 7,561 \cdot 10^{-3}$, welche hinreichend klein ist. Die Simulationsergebnisse der wirkenden Kraft F_z wurden entsprechend der Definition des aerodynamischen Formfaktors (siehe Kapitel 2.2.3) durch die Reibungskraft der volumengleichen Kugel $F_d^{ve} = 1,612 \cdot 10^{-11}\ \text{N}$ dividiert. Die Ergebnisse des aerodynamischen Formfaktors sind in der Tabelle 3.2.1 aufgelistet.

In Abbildung 3.2.1 sind die resultierenden aerodynamischen Formfaktoren in einem Histogramm dargestellt. Mit ca. 80 % liegt der Großteil der simulierten aerodynamischen Formfaktoren im Bereich 1,05 bis 1,25, wobei die Anzahl im mittleren Bereich von 1,15 auffallend gering ist. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird ersichtlich, dass der maximal erreichte Formfaktor von ca. 1,29 im Vergleich zu Messwerten für Mineralstaub noch zu gering ist.

Um die vereinfachte Leithsche Approximation zu validieren sind in Abbildung 3.2.2 die simulierten Formfaktoren in Abhängigkeit von d_{ce}/d_{ve} dargestellt. Generell ist eine erhöhte Streuung der regelmäßigen Partikel zur 1:1-Linie, der vereinfachten Leithschen Approximation, zu erkennen. Auch wenn die Aussagekraft eines Vergleiches aufgrund der geringen Zahl von Fällen eingeschränkt ist, passen sich die fünf unregelmäßigen Partikelformen besser an die 1:1-Linie an. Dieses Ergebnis ist überraschend, da die vereinfachte Leithsche Approximation eigentlich nur für konvexe Partikel abgeleitet wurde. Zusätzlich zur allgemeinen Streuung ist eine Divergenz für oblate und prolate Formen, insbesondere für Ellipsoide und Zylinder, mit zu- bzw. abnehmendem κ zu erkennen.

Es existieren nur wenige Werte in der Literatur die eine Validierung der Ergebnisse einzelner Formen erlauben. Entsprechend der Definition besitzt die Kugel einen Wert von $\chi = 1$. Hinds (1999) gibt für einen orientierungsgemittelten Würfel einen Formfaktor von $\chi = 1,08$ an, welcher mit der Simulation reproduzierbar ist. Das Ergebnis für einen Zylinder

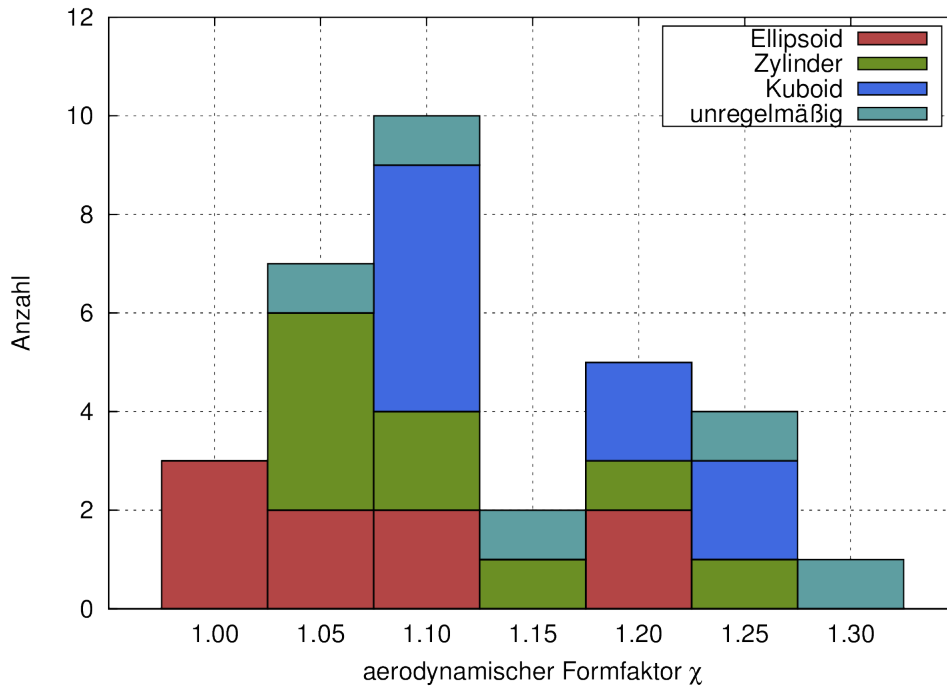


Abbildung 3.2.1: Histogramm der simulierten aerodynamischen Formfaktoren der regelmäßigen (Ellipsoid, Zylinder, Kuboid) sowie unregelmäßigen Partikel

der mit $\kappa = 2$ weicht mit $\chi = 1,10$ nur minimal vom Literaturwert 1,11 (Hinds, 1999) ab. Unabhängig davon lässt sich die Genauigkeit der Simulationen aufgrund der Vielzahl von Faktoren schwer abschätzen. Nicht nur die Auflösung der Orientierungsmittelung sondern auch die Dichte des Gitters, insbesondere an scharfen Strukturen und Kanten, hat einen entscheidenden Einfluss. Für die kuboiden Formen wurde versucht, manuell die Gitterauflösung an den Kanten zu erhöhen. Dies wurde jedoch nur bedingt für die zylindrischen Formen wiederholt. Es musste ein akzeptabler Kompromiss zwischen dem Aufwand der 3-D-Modellierung bzw. Rechenzeit und der Anzahl zu untersuchender Partikel gefunden werden. Im Nachhinein wurde festgestellt, dass zur Berechnung des orientierungsgemittelten Formfaktors auf den Azimutwinkel γ_e für die axialsymmetrischen Formen hätte verzichtet werden können. Stattdessen hätte die Auflösung des Polarwinkels β_e erhöht werden können. Diese zwei Einschränkungen könnten die signifikanten Abweichungen der beiden Formen, Ellipsoide und Zylinder, insbesondere für die höchsten Achsenverhältnisse (3,00 und 4,00), wie auch die generell erhöhte Streuung der regelmäßig geformten Partikel, erklären. Grob abgeschätzt³ kann der Fehler des simulierten aerodynamischen

³durch exemplarische Variation der Gitterauflösung sowie der Winkelauflösung für die Orientierungsmittelung an kuboiden Formen

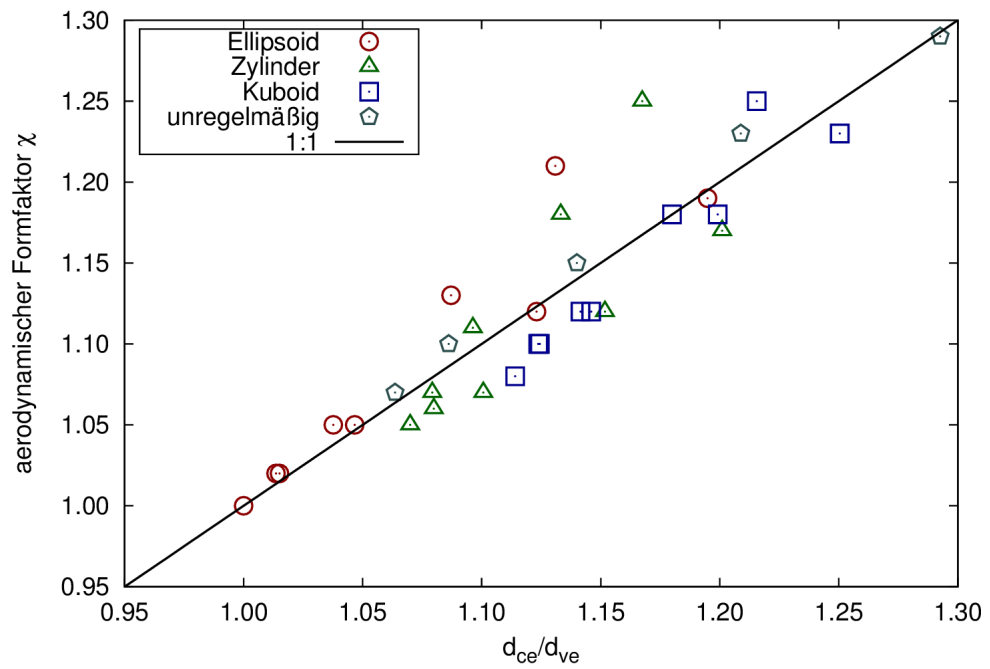


Abbildung 3.2.2: Simulierter aerodynamischer Formfaktor in Abhängigkeit vom Verhältnis aus querschnitts- zu volumenäquivalentem Durchmesser für alle 27 regelmäßig und die fünf unregelmäßig geformten Partikel

Formfaktors mit einem absoluten Betrag von $\pm 0,05$ angegeben werden. Im Rahmen dieser Ungenauigkeit kann die vereinfachte Leithsche Approximation durch die Simulation akzeptabel wiedergegeben werden, interessanterweise auch für nichtkonvexe Körper.

Tabelle 3.2.1: Verhältnis aus oberflächen- zu volumenäquivalentem Durchmesser sowie aerodynamische Formfaktoren aller regelmäßigen Partikel (a) – (c) sowie Verhältnis aus querschnitts- zu volumenäquivalentem Durchmesser der fünf unregelmäßigen Partikel (d)

(a) Ellipsoid									
κ	0.25	0.33	0.50	0.67	1.00	1.50	2.00	3.00	4.00
d_{se}/d_{ve}	1.19	1.12	1.05	1.02	1.00	1.01	1.04	1.09	1.13
χ	1.19	1.12	1.05	1.02	1.00	1.02	1.05	1.13	1.21
(b) Zylinder									
κ	0.25	0.33	0.50	0.67	1.00	1.50	2.00	3.00	4.00
d_{se}/d_{ve}	1.20	1.15	1.10	1.08	1.07	1.08	1.10	1.13	1.17
χ	1.17	1.12	1.07	1.06	1.05	1.07	1.11	1.18	1.25
(c) Kuboid									
κ	0.25	0.33	0.50	0.67	1.00	1.50	2.00	3.00	4.00
d_{se}/d_{ve}	1.25	1.20	1.15	1.12	1.11	1.12	1.14	1.18	1.22
χ	1.23	1.18	1.12	1.10	1.08	1.10	1.12	1.18	1.25
(d) unregelmäßig									
		CM1	KL1	KL2	LY1	LY2			
d_{ce}/d_{ve}		1.06	1.09	1.14	1.21	1.29			
d_{se}/d_{ve}		1.22	1.30	1.55	1.71	1.98			
χ		1.07	1.10	1.15	1.23	1.29			

3.3 Übersicht der optischen Simulation

Das Ziel der Simulationen war es, die optischen Eigenschaften aller 32 Partikelformen mit hinreichender Genauigkeit und einer moderaten Größenauflösung bis zu einem Größenparameter von maximal 30 zu erhalten. Der spektral abhängige komplexe Brechungsindex von Mineralstaub unterliegt einer starken Variabilität (Sokolik und Toon, 1999). Daher sollten die optischen Eigenschaften nicht nur für einen festen Brechungsindex, sondern für ein Ensemble von Brechungsindizes simuliert werden. Hier wurden Realteile von 1,50, 1,55 und 1,60 und Imaginärteile von 0,0, 0,0005 und 0,005 gewählt. Es wurden somit neun verschiedene Kombinationen simuliert, welche die Bandbreite an Brechungsindizes von schwach absorbierendem Mineralstaub (Kandler et al., 2009; Müller et al., 2009b; Petzold et al., 2009; Schladitz et al., 2009; Müller et al., 2011c; Wagner et al., 2012) sowie von Seesalz ausreichend abdecken.

Aufgrund der rechenintensiven Simulationen mit *ADDA* mussten an mehreren Stellen Kompromisse eingegangen werden. Für Partikelformen mit $x_{ve} \leq 10$ wurde eine äquidistante Schrittweite des Größenparameters von 0,1 und für $10 < x_{ve} \leq 20$ von 0,2 gewählt. Für Partikel mit $20 < x_{ve} \leq 30$ wurde die Schrittweite auf 1,0 gesetzt.

Das Abbruchkriterium für den iterativen Algorithmus in *ADDA* wurde für Partikel im Größenbereich $x_{ve} \leq 10$ auf dem Standardwert von 10^{-5} belassen. Gasteiger (2011) verweist auf eine 30% geringere Rechenzeit bei vernachlässigbarem Einfluss auf die orientierungsgemittelten optischen Eigenschaften, wenn das Abbruchkriterium auf 10^{-3} reduziert wird. Somit wurde dieser Wert für Partikel ab einem Größenparameter von 20 gewählt.

Der zweite Parameter, welcher die Genauigkeit und Rechenzeit der Simulation entscheidend beeinflusst, ist die Dipoldichte *dpl*, definiert als die Anzahl der Dipole pro Wellenlänge. Als Empfehlung werden 10 Dipole pro Wellenlänge innerhalb des Partikels angegeben (Yurkin und Hoekstra, 2011):

$$dpl = 10 \cdot |n|. \quad (3.3.1)$$

Für den erforderlichen Bereich an Brechungsindizes bedeutet dies somit eine Dipoldichte von 15 bis 16. Kleinere Partikel sollten zudem mindesten 10 Dipole entlang ihrer kürzesten Ausdehnung aufweisen (Yurkin und Hoekstra, 2011). Dieser Wert wurde für die Simulation der unregelmäßig geformten Partikel ebenfalls auf 15 bis 16 gesetzt.

Gasteiger (2011) hat durch eine Reduktion der Dipoldichte von 16 auf 11 eine Verkürzung der Rechenzeit um den Faktor 3 bis 4, mit noch akzeptablen Abweichungen von z.B. 0,3% für die Extinktionseffizienz, erreicht. Für Partikel $x_{ve} > 10$ wurde somit die Dipoldichte unabhängig vom Brechungsindex auf 11 festgesetzt, was einen guten Kompromiss darstellt.

Die Besetzung der Dipole erfolgte in ähnlicher Weise wie die Bestimmung des Volumens. Die Größe der Dipole ergibt sich aus der Dipoldichte *dpl* und der Wellenlänge λ .

In Abbildung 3.3.1 ist exemplarisch die Besetzung mit Dipolen bei einer vorgegebenen Gitterstruktur für KL1 visualisiert.

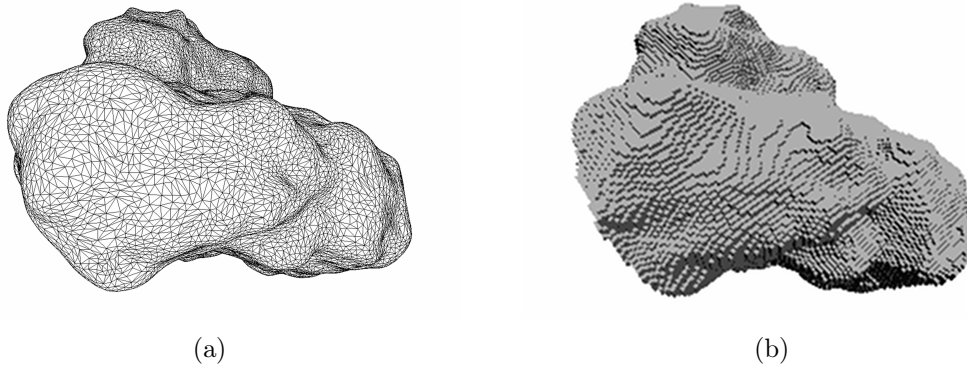


Abbildung 3.3.1: Gitterstruktur der Oberfläche (a) sowie eine exemplarische Dipolbesetzung (b) des unregelmäßigen Partikels KL1

Die orientierungsgemittelten optischen Eigenschaften bei *ADDA* werden durch Rotation über die Eulerwinkel in der y-Konvention $(\alpha_e, \beta_e, \gamma_e)$ berechnet. Die Rotation über α_e ist gleichbedeutend mit einer Rotation der Streuebene und geschieht somit innerhalb einer einzigen Berechnung von *ADDA*, wohingegen die Rotation über die anderen beiden Winkel eine separate Simulation darstellt (Yurkin und Hoekstra, 2011). Für Zylinder und Kuboide wurden deren Symmetrieeigenschaften ausgenutzt. Für den Winkel β_e wurden maximal neun Stützstellen im Bereich von 0° bis 90° gewählt. Die Rotation für Kuboide um den Winkel γ_e geschah ebenfalls mit maximal neun äquidistanten Stützstellen im Bereich von 0° bis 90° . Obwohl Zylinder rotationssymmetrisch zur z-Achse sind, empfiehlt sich aufgrund der diskreten Besetzung mit Dipolen ebenfalls eine Rotation. Hier wurden 4 Stützstellen im Bereich von 0° bis einschließlich 45° gewählt. Für alle unregelmäßig geformten Partikel wurden für β_e maximal 17 Stützstellen im Bereich von 0° bis einschließlich 180° und für γ_e maximal 16 Stützstellen im Bereich von 0° bis 360° gewählt. Das bedeutet maximal 272 Orientierungen. Obwohl bei den gewählten Parametern ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und Optimierung der Rechenzeit angestrebt wurde, belief sich zum Beispiel die Simulationszeit des unregelmäßig geformten Partikels LY1 bei einem Größenparameter von 30 (612 207 Dipole) auf ca. 4,5 Tage.

Die Validierung der Simulationsergebnisse von *ADDA*, insbesondere aufgrund der Reduktion des Abbruchkriteriums wie auch der Dipoldichte, ist für die unregelmäßig geformten Partikel nicht möglich. In Anlehnung an Gasteiger (2011) werden jedoch im Anhang A exemplarisch die Ergebnisse von *Mieschka* und *ADDA* von einem Ellipsoid verglichen. Die resultierenden Abweichungen sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gasteiger (2011).

Unter Berücksichtigung der Brechungsindizes sowie der Größenparameter liegt die

theoretische Anzahl an simulierten Partikeln bei 46 080. Aufgrund schlechter Konvergenz sowie anderer Abbrüche der Simulation, zum Beispiel durch Server-Wartung, ist der Datensatz jedoch nicht vollständig. So war es zum Beispiel unter Verwendung von *Mieschka* mit automatisch erzeugter Konvergenzbedingung nicht möglich, Ergebnisse für Ellipsoide mit einem Achsenverhältnis kleiner 0,50 oder größer 2,00 und moderaten Größenparametern sowie für Achsenverhältnisse von 0,50 und 2,00 für Größenparameter $x_{ve} > 20$ zu erhalten. Bei der Verwendung von *Mieschka* existiert die Möglichkeit, diese automatische Konvergenzbedingung zu umgehen. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, auf andere quelloffene Programme, z.B. den FORTRAN T-Matrix-Code von Mishchenko und Travis (1998), auszuweichen. Diese fehlenden Daten wurden jedoch akzeptiert, und der Fokus wurde auf die geometrischen und aerodynamischen Berechnungen sowie die rechenintensive Simulation mit *ADDA* gelegt.

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Berechnung für den differentiellen Streuwirkungsquerschnitt und den Quotienten der Matrixeinträge S_{22}/S_{11} exemplarisch für ein Ellipsoid und ein unregelmäßiges Partikel mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen. Diese beiden optischen Eigenschaften besitzen nur eine untergeordnete Rolle für die weitere Arbeit. Der Vergleich dient vornehmlich der Validierung der Simulationsergebnisse anhand von Literaturwerten. Entsprechend dem Schwerpunkt dieser Arbeit werden im Anschluss die Simulationsergebnisse der optischen Wirkungsquerschnitte und Effizienzen aufgelistet.

3.3.1 Differentieller Streuwirkungsquerschnitt und Depolarisation

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 ausgeführt, beeinflusst die Partikelform die Streueigenschaften, unter anderem den differentiellen Streuwirkungsquerschnitt bzw. die Streuphasenfunktion. In Abbildung 3.3.2 sind exemplarisch die Streuphasenfunktionen des oblaten Ellipsoids ($\kappa = 0,5$) und des unregelmäßig geformten Partikels KL2 gegenübergestellt. Aufgrund der geringeren Symmetrie in Kombination mit der Orientierungsmittelung besitzen asphärische Partikel gegenüber der Kugel einen geglätteten Funktionsverlauf. Dieser Glättungseffekt verstärkt sich nochmals für unregelmäßige Partikel im Vergleich zu Ellipsoiden. Dieser Glättungseffekt erschwert den qualitativen Vergleich mit den Ergebnissen einer volumengleichen Kugel. Eine Mittelung über die Partikelgröße erscheint hilfreich.

In der direkten Gegenüberstellung (Abbildung 3.3.3) lassen sich trotzdem bereits vier Bereiche erfassen. Unmittelbar in Vorwärtsrichtung (0° bis 10°) weisen beide Partikelformen eine leichte, für KL2 eine etwas ausgeprägtere, Erhöhung auf. Diese Erhöhung ist plausibel, da dieser Bereich dem Beugungsanteil entspricht, welcher proportional zum Querschnitt ist.

Im Bereich von 10° bis 80° verhalten sich beide Partikel im Mittel wie eine volumengleiche Kugel. Sowohl für das Ellipsoid als auch KL2 ist im Anschluss bis 160° eine signifikante Erhöhung festzustellen. Im Rückstreubereich ist der differentielle Streuwirkungsquerschnitt der asphärischen Partikel geringer.

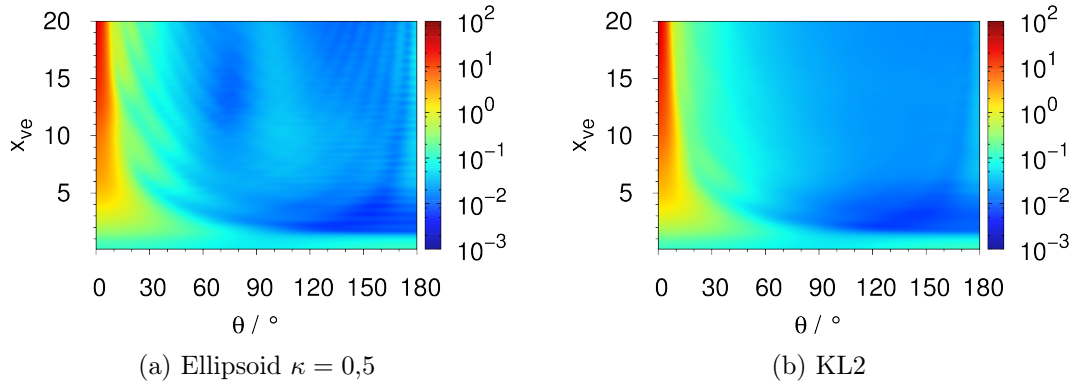


Abbildung 3.3.2: Streuphasenfunktion P für unpolarisiertes einfallendes Licht des Ellipsoids mit $\kappa = 0,5$ (a) und von KL2 (b) als Funktion des Polarwinkels θ und des Größenparameters x_{ve}

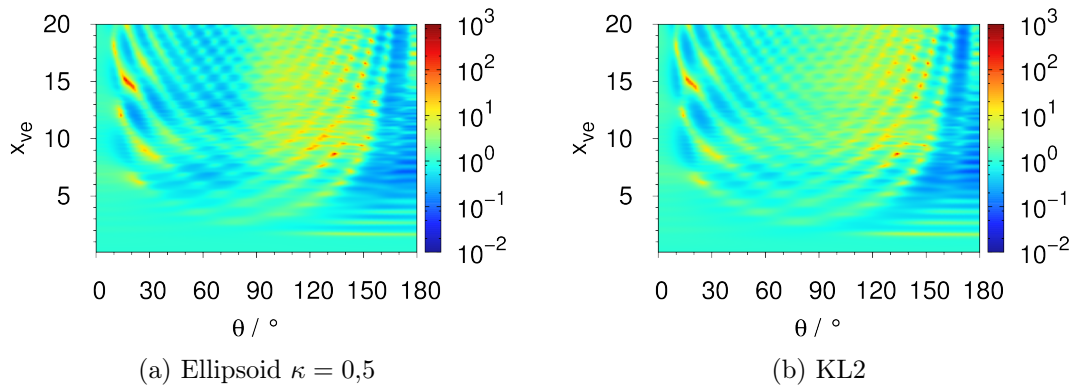


Abbildung 3.3.3: Relative Abweichung des differentiellen Streuwirkungsquerschnitts für unpolarisiertes einfallendes Licht des Ellipsoids mit $\kappa = 0,5$ (a) und von KL2 (b) im Vergleich zu einer volumengleichen Kugel als Funktion des Polarwinkels θ und des Größenparameters x_{ve}

Kalashnikova et al. (2005) erhielt für größengemittelte, beliebig geformte prolata, plättchenförmige Partikel eine Erhöhung in Vorwärtsrichtung sowie einen abgeflachten Kurvenverlauf im Seitwärtsbereich. Kompakte körnige Partikel weisen darüber hinaus eine Erhöhung der Seitwärtsstreuung auf. Im Unterschied dazu weichen die Ergebnisse von Mishchenko et al. (1996) für oblate und prolata Ellipsoide ab. Insbesondere in Vorwärtsrichtung (0° bis 5°) sind Ellipsoide und Kugel identisch. Die Ergebnisse von Mishchenko et al. (1996) sind jedoch aufgrund der Skalierung auf den oberflächenäquivalenten bzw. den querschnittsäquivalenten Durchmesser nicht unmittelbar vergleichbar. Unabhängig

davon ist jedoch den Simulationsergebnissen gemein, dass asphärische Partikel eine Glättung des Funktionsverlaufs aufweisen sowie eine Erhöhung im Seitwärts- und eine Reduktion im Rückstreubereich.

Darüber hinaus sind asphärische Partikel unter anderem durch einen charakteristischen Kurvenverlauf des Quotienten der Müller-Matrix-Elemente S_{22}/S_{11} , eine Kenngröße und ein Indikator für lineare Depolarisation, gekennzeichnet. In Abbildung 3.3.4 ist dieser Quotient exemplarisch für das oblate Ellipsoid und KL2 als Funktion des Polarwinkels θ und des Größenparameters x_{ve} dargestellt. Das Verhältnis der Matrixeinträge ist für sphärische Partikel identisch 1. Für ein oblates Ellipsoid für $x_{ve} > 10$ nimmt das Verhältnis im Mittel bis 140° nur geringfügig ab, fällt jedoch anschließend rapide auf ein Minimum bei ca. 160° . Bis 180° steigt dieser Wert wieder auf ca. 0,6 an. Dieses Ergebnis ist, abgesehen von einer unterschiedlichen Größenskalierung, nahezu identisch mit dem von Mishchenko et al. (1996). Im Vergleich dazu fällt dieser Quotient für das beliebig geformte Partikel KL2 bis 120° schneller ab und erreicht im Rückstreubereich einen Wert von 0,35. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Simulationen unregelmäßig geformter Partikel von Gasteiger et al. (2011). Dieser vom Ellipsoid abweichende Kurvenverlauf entspricht darüber hinaus eher goniometrischen Messungen von mineralischem Staub (Volten et al., 2001; Muñoz et al., 2001, 2006, 2007).

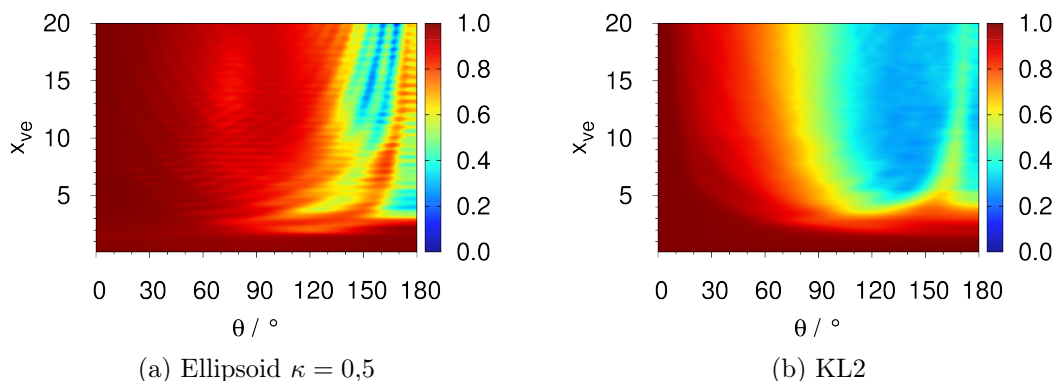


Abbildung 3.3.4: Verhältnis S_{22}/S_{11} des Ellipsoids mit $\kappa = 0,5$ (a) und von KL2 (b) als Funktion des Polarwinkels θ und des Größenparameters x_{ve}

Weitere Einträge der Müller-Matrix bzw. abgeleitete Quotienten werden in dieser Arbeit nicht analysiert, da der Schwerpunkt auf den optischen Wirkungsquerschnitten liegt. Zusammenfassend lässt sich konstatieren, dass die simulierten optischen Eigenschaften sowohl für regelmäßige als auch unregelmäßige Partikel gut mit Werten aus der Literatur übereinstimmen.

3.3.2 Optischer Wirkungsquerschnitt und Effizienz

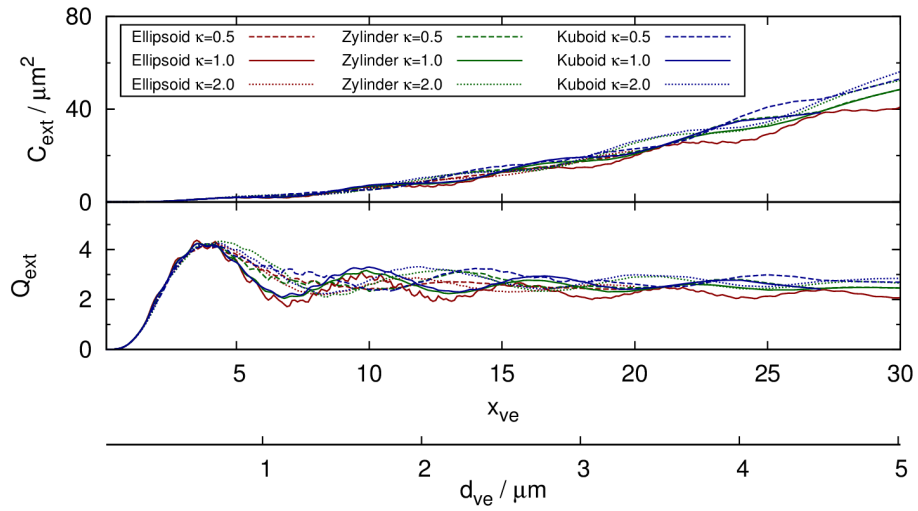
In den Abbildungen 3.3.5 und 3.3.6 sind exemplarisch die Extinktions- und Absorptionswirkungsquerschnitte und die Effizienzen von neun regelmäßigen und drei unregelmäßigen Partikeln als Funktion des volumenäquivalenten Größenparameters dargestellt. In diesen Darstellungen ist die Effizienz, abweichend zu Gleichung 2.3.20, definiert als das Verhältnis des optischen Wirkungsquerschnitts zum geometrischen Querschnitt einer volumengleichen Kugel⁴ G_{geo}^{sp} .

Entsprechend Abbildung 3.3.5a existieren für Größenparameter bis ca. 4 keine signifikanten Unterschiede zwischen den regelmäßigen Partikeln und volumengleichen Kugeln (Ellipsoid mit $\kappa = 1,0$). Für größere Werte divergieren die Ergebnisse der Extinktionswirkungsquerschnitte. Zylinder und Kuboide mit $\kappa = 1,0$ verhalten sich noch am ehesten wie eine Kugel, insbesondere bis zum zweiten Maximum. Mit zunehmendem Größenparameter nimmt die Abweichung aufgrund einer stärkeren Dämpfung im Vergleich zur Kugel zu. Dieser Effekt verstärkt sich nochmals für prolate und oblate Formen. Insbesondere ist eine Dämpfung des ersten Minimums sowie ein signifikanter Phasenversatz im Vergleich zur Kugel charakteristisch. Darüber hinaus lässt sich eine Erhöhung der asymptotischen Grenzwerte erahnen. Dies stimmt mit bereits existierenden Ergebnissen aus der Literatur (siehe Kapitel 2.3.3) überein.

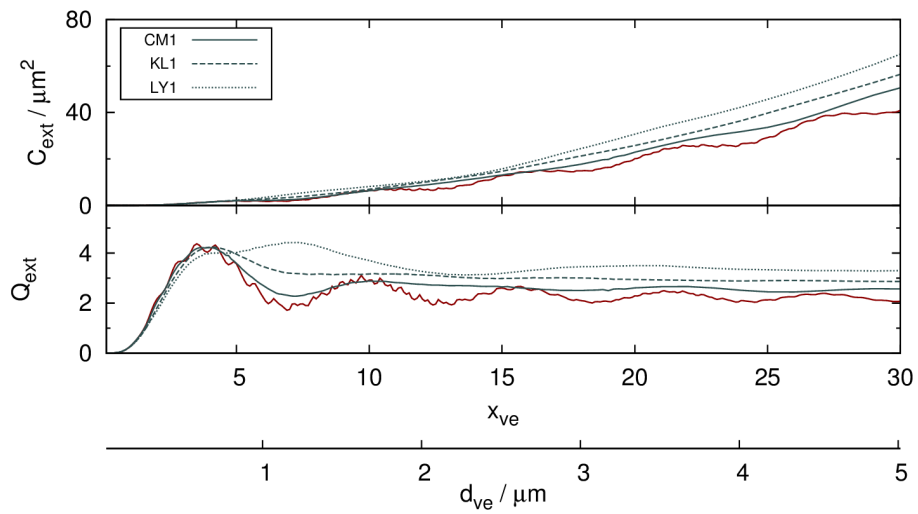
Die unregelmäßigen Partikel in der Abbildung 3.3.5b zeigen etwas ausgeprägter die selben charakteristischen Eigenschaften wie die regelmäßigen. Das kompakte Partikel CM1 verhält sich bis zum zweiten Maximum bei $x_{ve} = 10$ noch nahezu ähnlich wie eine Kugel, ab diesem Wert reduzieren sich die Resonanzstrukturen signifikant. Bei KL1 ist dieser Effekt noch ausgeprägter, so dass nach dem ersten Maximum kaum noch ein Schwingungsverhalten zu erkennen ist. Das oblate LY1 hebt sich insbesondere durch sein Maximum der Extinktionseffizienz bei $x_{ve} = 7$ von allen anderen Formen und insbesondere der Kugel ab. Dies führt zu einer Erhöhung der Extinktionseffizienz von mehr als 100% in diesem Größenbereich im Vergleich zur Kugel. Diese hohen Abweichungen reduzieren sich mit zunehmendem Größenparameter wieder. Für $x_{ve} = 30$ beträgt die Abweichung noch ca. 59%. Durch die signifikante Reduktion der Resonanzstruktur sind im Gegensatz zu den regelmäßigen Partikeln die unterschiedlichen asymptotischen Werte der Extinktionseffizienz sehr gut zu erkennen. Insbesondere für KL1 und LY1 scheinen Extinktionswirkungsquerschnitt und -effizienz für Größenparameter $x_{ve} > 20$ bereits parallel zu verlaufen.

Die Simulationsergebnisse der Absorptionswirkungsquerschnitte und -effizienzen (siehe Abbildung 3.3.6) liefern ein ähnliches Bild. Bis zu einem Größenparameter von ca. 10 verhalten sich alle regelmäßigen Partikelformen wie volumengleiche Kugeln. Dieser Schwellenwert gleicht dem von Mishchenko et al. (1996). Jedoch ist aufgrund der Skalierung auf den volumenäquivalenten statt den oberflächenäquivalenten Durchmesser die qualitative Aussage zur Abweichung zu Mishchenko et al. (1996) konträr. Für höhere

⁴Diese Definition entspricht unmittelbar der Ausgabe von *ADDA*.



(a) regelmäßig



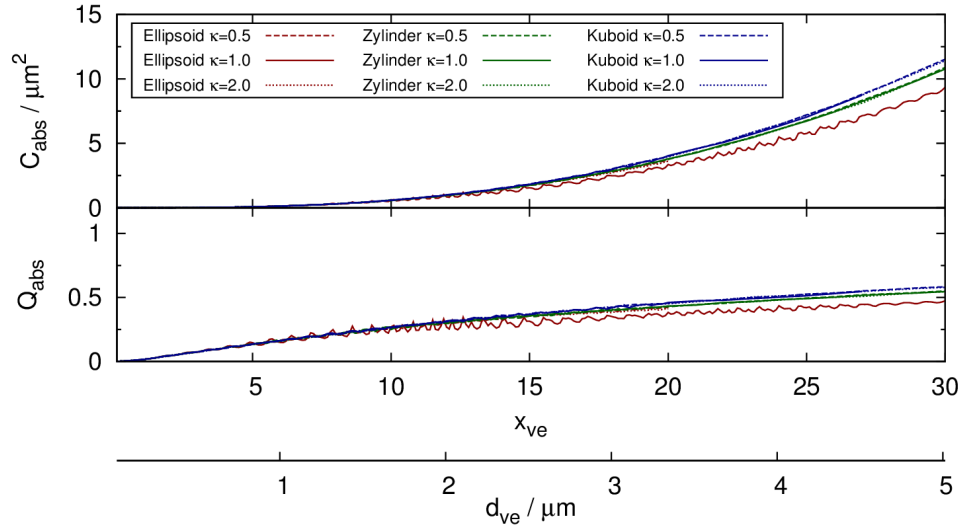
(b) unregelmäßig

Abbildung 3.3.5: Extinktionswirkungsquerschnitt und -effizienz der regelmäßigen (a) und unregelmäßigen Partikel (b) für $\lambda = 525 \text{ nm}$ und einen Brechungsindex von $n = 1,55 + i0,0050$

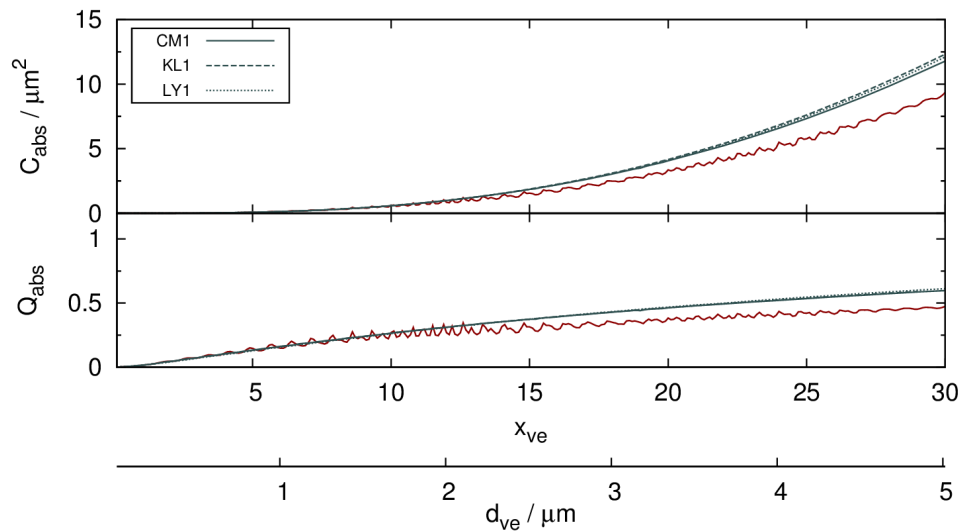
Werte divergieren die Wirkungsquerschnitte und Effizienzen. Ellipsoide, Zylinder und, etwas stärker ausgeprägt, Kuboide weisen eine Erhöhung im Vergleich zur Kugel auf. Dabei ist jedoch zu erkennen, dass sich die Partikel der jeweiligen Grundformen unabhängig von ihrem Achsenverhältnis ähnlich verhalten.

Die Ergebnisse für die unregelmäßigen Partikel sind nahezu identisch. Auch in diesem Fall kommt es für $x_{ve} > 10$ zu einer Erhöhung, welche im Vergleich zu den regelmäßigen Partikeln noch etwas ausgeprägter sind. Analog zu den regelmäßigen Partikeln existiert dabei kein signifikanter Unterschied der beliebig geformten Partikel untereinander. Man erwartet, dass entsprechend den geometrischen Querschnitten verschiedene asymptotische Werte angenommen werden, analog zur Extinktionseffizienz. Nur die mit der T-Matrix-Methode simulierten prolaten und oblaten Ellipsoide deuten auf diesen Kurvenverlauf hin. Die Ergebnisse der Absorption für Partikel, welche mit *ADDA* berechnet wurden, müssen deshalb kritisch bewertet werden.

Im Kapitel 5.1 werden anhand dieser Ergebnisse die optischen Formfaktoren für die Extinktions-, Streu- und Absorptionskoeffizienten gebildet. Darüber hinaus wird die in Kapitel 2.3.3 beschriebene Skalierung der optischen Formfaktoren mit den geometrischen Formfaktoren analysiert. Zunächst werden jedoch im folgenden Kapitel die Grundlagen der Labormessung sowie die experimentellen Ergebnisse dargestellt.



(a) regelmäßig



(b) unregelmäßig

Abbildung 3.3.6: Absorptionswirkungsquerschnitt und -effizienz der regelmäßigen (a) und unregelmäßigen Partikel (b) für $\lambda = 525 \text{ nm}$ und einen Brechungsindex von $n = 1,55 + i0,0050$

4 Laborexperimente

In diesem Kapitel wird der Laboraufbau zur experimentellen Messung des Einflusses der Partikelform auf die optischen Eigenschaften von Aerosolen erklärt. Der Fokus liegt dabei auf der experimentellen Bestimmung des aerodynamischen Formfaktors und der resultierenden, für die optische Schließung notwendigen, volumenäquivalenten Größenverteilung.

4.1 Größenspektrometer und optische Geräte

Es werden zu Beginn die relevanten Geräte einzeln beschrieben und deren Genauigkeit analysiert. Der Schwerpunkt liegt auf den aerodynamisch basierten Messinstrumenten, insbesondere dem aerodynamischen Partikelgrößenspektrometer.

4.1.1 Differentieller Mobilitätsanalysator

Ein Differentieller Mobilitätsanalysator (engl. differential mobility analyzer, DMA) (Knutson und Whitby, 1975; McMurry, 2000) selektiert Partikel entsprechend ihrer elektrischen Mobilität Z . Im Gegensatz zur mechanischen Mobilität (siehe Kapitel 2.2.4) ist die elektrische Mobilität definiert als die Sättigungsgeschwindigkeit v_s , die ein geladenes Partikel in einem elektrischen Feld annimmt, dividiert durch die elektrische Feldstärke:

$$Z = \frac{v_s}{|\mathbf{E}|} = n_e e m_{mob} = \frac{n_e e C_c(d_m)}{3\pi\eta d_m}. \quad (4.1.1)$$

Die elektrische Aufladung erfolgt über eine radioaktive Quelle, welche das Trägergas ionisiert. Die ionisierten Gasmoleküle lagern sich an die Partikel an und bringen das Aerosol in ein bekanntes Ladungsgleichgewicht aus negativ, neutral und positiv geladenen Partikeln (Gunn, 1956; Fuchs, 1963; Wiedensohler, 1988). Diese geladenen Partikel passieren das elektrische Feld eines Zylinderkondensators, wobei die innere Elektrode (positiv) den Radius r_i und die äußere Elektrode (Nullpotential) den Radius r_a besitzt. Dabei wird der Aerosolstrom q_{ae} mit bipolar geladenen Partikeln nahe der Außenelektrode eingespeist. Der restliche Anteil des Gesamtvolumenstroms durch den Zylinderkondensator bildet ein partikelfreier Luftstrom q_{sh} .

Negativ geladene Partikel bewegen sich somit hin zur inneren Elektrode. Die Transferfunktion des DMA beschreibt die Wahrscheinlichkeit mit der Partikel der elektrischen Mobilität Z eine Auslassöffnung am Ende der Innenelektrode passieren können. Diese

Funktion lässt sich entsprechend Knutson und Whitby (1975) in erster Näherung durch eine Dreiecksfunktion mit dem mittleren Wert \bar{Z} und der Breite ΔZ beschreiben:

$$\bar{Z} = \frac{q_{sh}}{2\pi UL} \ln \left(\frac{r_a}{r_i} \right), \quad (4.1.2)$$

$$\Delta Z = \frac{q_{ae}}{2\pi UL} \ln \left(\frac{r_a}{r_i} \right) = \frac{q_{ae}}{q_{sh}} \bar{Z}. \quad (4.1.3)$$

Hierbei ist U die an der Innenelektrode anliegende Spannung und L die Länge des DMA. Die Transferfunktion ist gegeben durch:

$$h(Z, \bar{Z}) = \frac{\alpha}{2\beta} \left(\left| \frac{Z}{\bar{Z}} - (1 + \beta) \right| + \left| \frac{Z}{\bar{Z}} - (1 - \beta) \right| - 2 \left| \frac{Z}{\bar{Z}} - 1 \right| \right), \quad (4.1.4)$$

mit der dimensionslosen Breite $\beta = q_{ae}/q_{sh}$ und der Höhe α . Die Arbeit von Birmili et al. (1997) gibt eine Übersicht über die Parameter der Transferfunktion für verschiedene Flussverhältnisse. Diffusive Effekte für Partikel im unteren Nanometerbereich führen zu einer Verbreiterung und Glättung, so dass die Transferfunktion eher eine Glockenform annimmt (Stolzenburg, 1988). Da der Fokus der Arbeit auf Partikeln im Größenbereich von $1 \mu\text{m}$ liegt, kann dieser Aspekt ignoriert werden.

Der Größenbereich eines DMA ist nach oben limitiert, für gängige DMA bis zu einer Größe von ca. 800 nm . Der Grund dafür ist, dass ab einer Spannung von $12,5 \text{ kV}$ Feldstärken erreicht werden, bei denen es zu Überschlägen kommt und das Feld kollabiert. Um hinreichend große Partikel zu selektieren, muss die Länge des DMA vergrößert werden (Winklmayr et al., 1991; Stolzenburg et al., 1998; Myojo et al., 2004), da eine Reduktion von Aerosol- und Schleierluftstrom unerwünscht ist. Für den Laborversuch wurde ein großer differentieller Mobilitätsanalysator (engl. large differential mobility analyzer, LDMA) mit einer Elektrodenlänge von 75 cm ($r_i = 72 \text{ mm}$, $r_a = 80 \text{ mm}$) verwendet. Die Dimensionen sind identisch mit dem *High Aerosol Flow-DMA* (HAF-DMA) von Leinert und Wiedensohler (2008) und Kaaden et al. (2009). Der LDMA ist baugleich zum *Maxi-DMA* von Raddatz et al. (2013). Mit diesem LDMA ist es möglich, Partikel bis zu einer Größe von ca. $3 \mu\text{m}$ mit $q_{ae} = 11 \text{ min}^{-1}$ und $q_{sh} = 101 \text{ min}^{-1}$ zu selektieren. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf die Arbeit von Raddatz et al. (2013) verwiesen.

Der LDMA wurde mit Latexpartikeln (Polystyrene Latex, PSL) im Bereich von 200 nm bis $2 \mu\text{m}$ entsprechend Gleichung 4.1.2 kalibriert. Dabei wurden die geometrischen Größen des DMA als freier Kalibrierparameter zusammengefasst. Aufgrund der temperaturabhängigen Drift der Hochspannung sowie dem Vertrauensbereich des Kalibrierparameters beträgt die Ungenauigkeit¹ der selektierten Partikelgröße im DMA ca. 5% . Diese Kalibrierung wurde nach jeder vollständigen Reinigung des DMA wiederholt. Eine signifikante

¹Die Bezeichnung Ungenauigkeit bei Messungen ist vieldeutig, bezieht sich aber im Rahmen dieser Arbeit weitestgehend auf ein 95%-Konfidenzintervall.

Abweichung im Rahmen der angegebenen Ungenauigkeit war nicht zu erkennen.

4.1.2 Aerodynamisches Partikelgrößenspektrometer

Das aerodynamische Partikelgrößenspektrometer (engl. Aerodynamic Particle Sizer, APS) klassifiziert die Partikelgröße durch eine Laufzeitmessung der Partikel in einem beschleunigten Luftstrom. Entsprechend Abbildung 4.1.1 wird dabei ein Aerosolstrom von 1 l min^{-1} mit Partikeln durch eine innere Düse fokussiert und mit weiteren 4 l min^{-1} partikelfreier Schleierluft in einer äußeren Düse beschleunigt. Kleinere Partikel werden aufgrund ihrer geringeren Trägheit stärker beschleunigt als größere. Unmittelbar nach der Düse passieren die Partikel zwei gekreuzt polarisierte Laserstrahlen. Die Laufzeit und damit die Geschwindigkeit der Partikel ergibt sich aus dem Zeitversatz beider Streulichtsignale. Die Kalibrierung der Partikelgröße als Funktion der Laufzeit erfolgt vom Hersteller unter Verwendung von PSL.

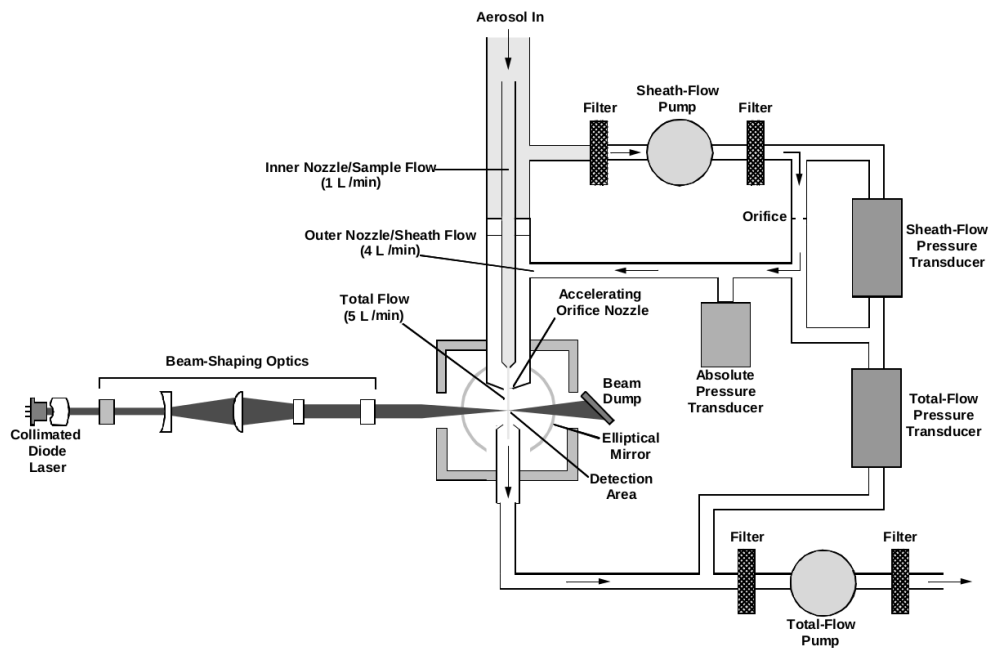


Abbildung 4.1.1: Schematischer Aufbau eines APS (TSI Inc., 2004)

Die Partikelgrößen des Gerätes werden oftmals als aerodynamisch äquivalent angesehen. Die Umrechnung auf den volumenäquivalenten Durchmesser erfolgt somit unter Verwendung von Gleichung 2.2.14 ohne Cunningham-Korrektur, z.B. Wagner et al. (2012), oder mit Cunningham-Korrektur, z.B. Schladitz et al. (2011a). Das APS operiert jedoch

im Bereich mit höheren Reynolds-Zahlen. Das Gerät misst somit nicht die PNSD entsprechend dem aerodynamischen Durchmesser (Wang und John, 1987; Brockman und Rader, 1990; Wang et al., 2002; DeCarlo et al., 2004). Bei einer Geschwindigkeit des Luftstroms in der Düse von 150 m s^{-1} ergeben sich unter Standardbedingungen für Partikel im Bereich von $0,5$ bis $20,0 \mu\text{m}$ Reynolds-Zahlen von $0,65$ bis 103 (Wang und John, 1987). Unter der Annahme, dass das Gerät den aerodynamisch äquivalenten Durchmesser (Gleichung 2.2.14) misst, wird der Einfluss dieser hohen Reynolds-Zahlen unterschlagen.

Der Effekt von höheren Reynolds-Zahlen kann durch einen Ultra-Stokes-Korrekturfaktor berücksichtigt werden. Der Widerstandsbeiwert im Stokes-Bereich $C_d = 24/Re$ wird im Ultra-Stokes-Bereich um einen Korrekturterm erweitert (Brockman und Rader, 1990):

$$C_d = \frac{24}{Re} \left(1 + \frac{Re^{2/3}}{6} \right). \quad (4.1.5)$$

Für unporöse, kompakte asphärische Partikel modifiziert sich dieser Korrekturfaktor unter Verwendung des aerodynamischen Formfaktors χ zu (Brockman und Rader, 1990):

$$\begin{aligned} C_d &= \frac{24}{Re} \left(1 + 0.155 Re^{0.678} \right)^{\phi^{-1/4}}, \\ \phi &= 2.188 \chi^{-1} - 1.275 + 0.087 \chi^3. \end{aligned} \quad (4.1.6)$$

Die Umrechnungsformel für den angezeigten Durchmesser im APS d_{aps} in den volumäquivalenten Durchmesser d_{ve} ist gegeben durch (Brockman und Rader, 1990):

$$\rho_{psl} \frac{d_{aps}^2 C_c(d_{aps})}{1 + \frac{Re(d_{aps})^{2/3}}{6}} = \frac{\rho_p}{\chi} \frac{d_{ve}^2 C_c(d_{ve})}{\left(1 + 0.155 Re(d_{ve})^{0.678} \right)^{\phi^{-1/4}}}. \quad (4.1.7)$$

wobei $\rho_{psl} = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$ die Dichte der PSL-Partikel zur Kalibrierung ist. Die maximale Geschwindigkeit der Luft durch die Düse kann durch die Bernoulli-Gleichung für kompressible Gase berechnet werden (Chen et al., 1985):

$$v = \sqrt{2R_s T \ln \left(\frac{p}{p - \Delta p} \right)}. \quad (4.1.8)$$

Der Druckverlust über die Düse Δp kann vom Gerät ausgelesen werden. Die Laufzeit der Partikel lässt sich aus den unkalibrierten Kanälen ermitteln. Der Abstand beider Laserstrahlen wird vom Hersteller mit 80 bis $100 \mu\text{m}$ angegeben. Somit lassen sich direkt die größenabhängige Partikelgeschwindigkeit und die Reynolds-Zahlen berechnen.

Damit die Vergleichbarkeit zu den experimentellen Ergebnissen der optischen Schließungen von Schladitz et al. (2011a) gewährleistet ist, wird im Allgemeinen der Ultra-Stokes-Effekt vernachlässigt. In Kapitel 5.4.1 werden die Auswirkungen unter Berück-

sichtigung des Ultra-Stokes-Effekts auf die Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert.

Um die Qualität der APS-Größenverteilung zu kontrollieren, wurde vor Beginn des Laborversuches PSL definierter Größe gemessen. Dabei zeigte sich eine gute Übereinstimmung der mittleren gemessenen Partikelgröße mit den Herstellerangaben des PSL. Die Abweichungen sind in Abbildung 4.1.2 dargestellt und lagen im Bereich von $\pm 5\%$ ohne einen systematischen Trend aufzuweisen. Diese Qualitätskontrolle wurde im Verlauf des Laborexperimentes stichprobenhaft wiederholt. Eine signifikante Veränderung zu den anfänglich bestimmten Abweichungen konnte nicht festgestellt werden. Somit wurde die Kalibrierung der Partikelgröße des Herstellers ohne weitere Korrekturen verwendet. Der Fehler für die Größenbestimmung des APS wird im Folgenden mit 5% angenommen.

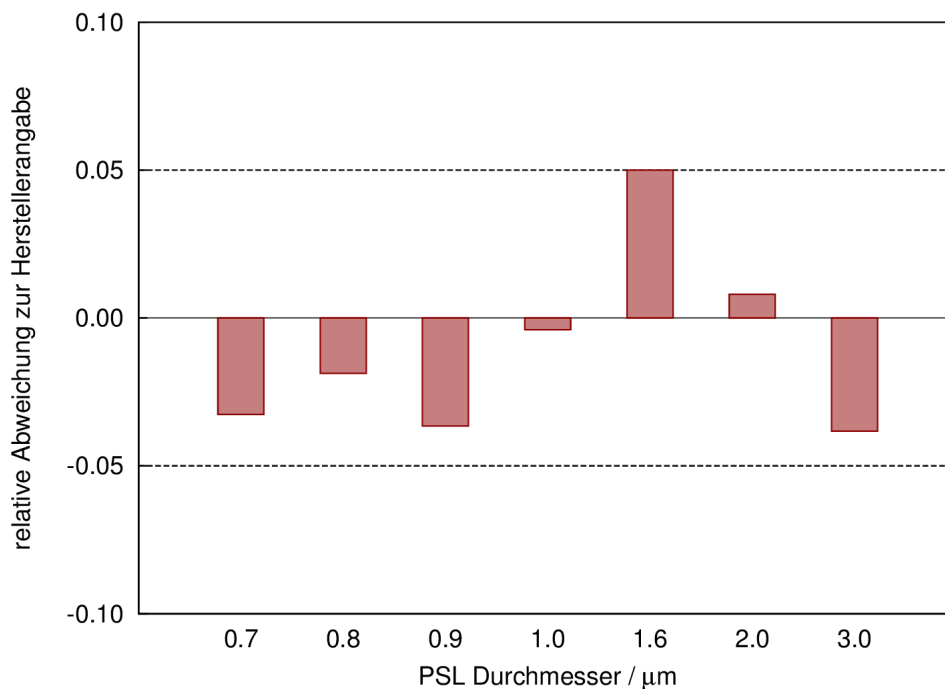


Abbildung 4.1.2: Relative Abweichung der gemessenen mittleren Partikelgröße zur Herstellerangabe der PSL-Proben

Das APS besitzt wie viele andere Partikelgrößenspektrometer eine charakteristische, größenabhängige Zähleffizienz (Peters und Leith, 2003; Volckens und Peters, 2005). Diese größenabhängige Effizienz wurde mit Hilfe eines optischen Partikelgrößenspektrometers (engl. optical particle sizer, OPS), TSI 3330, unter Verwendung von PSL untersucht. Das Verhältnis der Gesamtzählraten des APS und des OPS der jeweiligen PSL-Proben ist in Abbildung 4.1.3 dargestellt. Die Zähleffizienz des APS 3321 fällt von nahezu 98% für PSL mit 1 μm auf ca. 85% für 600 nm PSL. Ein asymptotisches Verhalten für Partikel

größer $1\ \mu\text{m}$ ist in der Abbildung 4.1.3 zu erkennen. Aufgrund der signifikant geringeren Konzentration für PSL von $2\ \mu\text{m}$, einhergehend mit einer schlechteren Zählstatistik, ist der Abfall als noch nicht signifikant zu betrachten. Eine Exponentialfunktion wurde an diese Messwerte angepasst und in einer Nachprozessierung zur Korrektur der Konzentration für das APS verwendet. Trotz des größeren Messbereichs insbesondere für kleinere Partikel ist die Verwendung des OPS als Referenz kritisch zu betrachten, da dieses Gerät selbst einer Größenabhängigkeit der Zähleffizienz unterliegt.

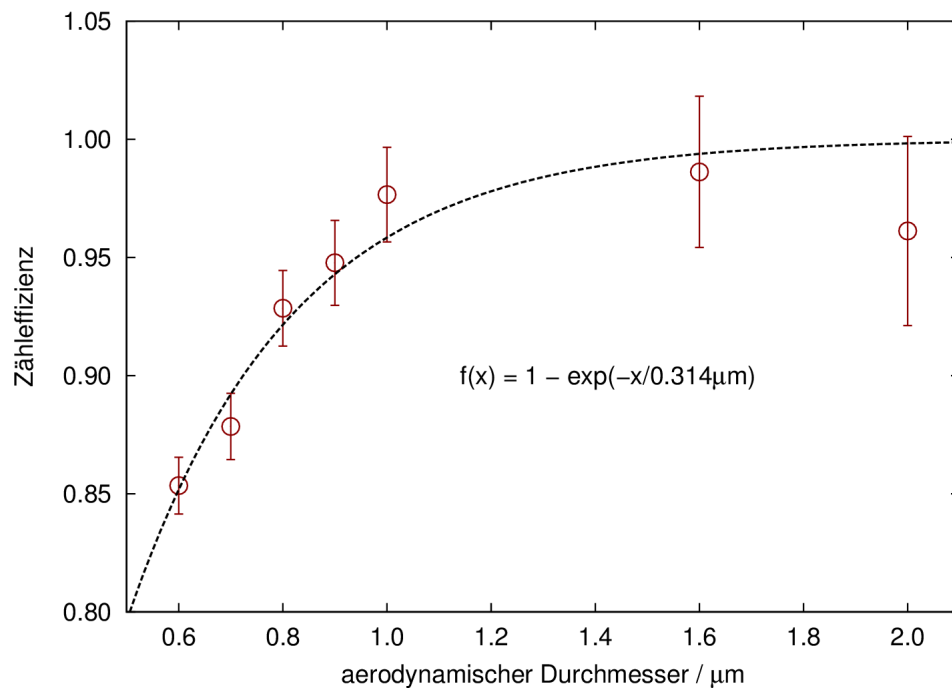


Abbildung 4.1.3: Zähleffizienz des TSI 3321 ermittelt aus der Partikelzählrate eines OPS (TSI 3330)

Veränderungen der Aerosolluft und der Schleierluft haben einen unmittelbaren Einfluss auf die Messung der PNSD, sowohl der Partikelgröße als auch der Konzentration. Der Aerosol- und Schleierluftfluss wurde mit einem Volumenstrommessgerät (Sensidyne Gilian Gilibrator-2) überwacht. Beide Flüsse befanden sich permanent in dem vom Hersteller angegebenen Toleranzbereich von $1,0 \pm 0,11\ \text{min}^{-1}$ bzw. $4,0 \pm 0,11\ \text{min}^{-1}$. Aufgrund des Toleranzbereichs des Aerosolflusses wird die Ungenauigkeit der Konzentration mit $10,0\%$ angenommen.

4.1.3 Nephelometer

Das Nephelometer detektiert Werte, die nahe dem Streukoeffizient liegen. Dabei wird das gestreute Licht einer Lambertschen Lichtquelle entlang einer optischen Achse von einem Detektor registriert. Das verwendete Gerät (TSI 3663, TSI Inc.) ist durch dichroitische und Farbfilter in der Lage, die Streukoeffizienten für drei Wellenlängen (450 nm, 550 nm, 700 nm) zu bestimmen. Darüber hinaus lassen sich durch einen *Shutter* (Abschattung des halben Raumes in Vorwärtsrichtung) Rückstreukoeffizienten messen.

Aufgrund der inneren Geometrie des Geräts ist es nicht möglich den gesamten Streuwinkelbereich von 0° bis 180° zu detektieren. Das Nephelometer unterliegt somit einem systematischen Fehler, dem *Truncation Error*. Dieser Effekt und eine nicht ideale Lambertsche Lichtquelle führen zu einer Illuminationsfunktion, welche von der theoretisch geforderten Funktion, einem Sinus, abweicht. Ein Streukorrekturfaktor zur Berücksichtigung des Effekts, zum Beispiel Anderson und Ogren (1998), Bond et al. (2009) oder Müller et al. (2009a), wird in dieser Arbeit nicht verwendet. Es wird hingegen mithilfe der Illuminationsfunktion für den gesamten Winkelbereich Z_s bzw. Rückstreubereich Z_{bs} das Nephelometersignal für die optischen Schließungen simuliert. Diese Größe wird im Folgenden als Nephelometer-Streukoeffizient σ_{nsca} bzw. σ_{nbsca} , bezeichnet, um sie von dem eigentlichen Streukoeffizienten abzuheben. Die Illuminationsfunktionen sind in Müller et al. (2011b) mit

$$Z_s(\theta) = \begin{cases} 1,005 \cdot \sin(\theta)^{1,175} & 7^\circ < \theta < 170^\circ \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.1.9)$$

und

$$Z_{bs}(\theta) = \begin{cases} \max\left(1,005 \cdot \sin(\theta)^{1,175} \cdot \min\left(1, \frac{\theta - 73,86^\circ}{32,84^\circ}\right)\right) & 7^\circ < \theta < 170^\circ \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.1.10)$$

angegeben. Für eine genauere Beschreibung der Funktionsweise eines Nephelometers wird auf den Artikel von Heintzenberg und Charlson (1996) und für das verwendete Gerät TSI 3563 im Speziellen auf Anderson und Ogren (1998) und Heintzenberg et al. (2006) verwiesen.

Die Genauigkeit des Geräts liegt insbesondere in der Güte der Gaskalibrierung (Heintzenberg et al., 2006) begründet. Eine vollständige Kalibrierung des Geräts erfolgte am Anfang und nach Abschluss des Laborversuchs. Gegen Ende der Versuchsreihe traten vermehrt technische Kommunikationsprobleme mit dem Gerät auf, so dass die Verwendung der Software des Herstellers zur Kalibrierung unmöglich war. Stattdessen wurden die Parameter entsprechend den Vorgaben des Herstellers (TSI Inc., 2005) manuell berechnet. Die Ergebnisse der Kalibrierkonstanten sind in Tabelle 4.1.1 zu sehen. Dabei

ist eine Erhöhung der Konstante K2, dem Anstieg der Kalibriergeraden, von ca. 7 % für den grünen und 9 % für den blauen und roten Wellenlängenbereich zu beobachten. Diese Abweichungen liegen außerhalb der Ungenauigkeit der Kalibrierung, welche von Heintzenberg et al. (2006) mit bis zu 1,8 %, bzw. 2,7 % für die Rückstreuung angegeben werden. Die Konstanten K4 sind geringfügig zu groß im Vergleich zu dem Richtwert des Herstellers von 0,5. Der Beginn der Datenkommunikationsprobleme, im späteren Verlauf zurückzuführen auf einen Defekt in der Elektronik des Geräts, ließ sich im Nachhinein schwer eingrenzen. Es war somit nicht ausgeschlossen, dass bereits die anfängliche Kalibrierung durch diesen Fehler beeinflusst war. Der manuellen Kalibrierung wurde somit ein höheres Vertrauen geschenkt, und die aufgezeichneten Daten wurden entsprechend den neuen Parametern angepasst. Unabhängig davon wurde zu Beginn jeder einzelnen Versuchsreihe ein Nulltest von mindestens 30 min durchgeführt.

Tabelle 4.1.1: Übersicht der Kalibrierkonstanten K2 und K4 des TSI 3563 zu Beginn (a) und nach Abschluss (b) des Laborversuchs

		450 nm	550 nm	700 nm
(a)	K2	$6,676 \cdot 10^{-3}$	$6,767 \cdot 10^{-3}$	$6,731 \cdot 10^{-3}$
	K4	0,537	0,534	0,509
(b)	K2	$7,268 \cdot 10^{-3}$	$7,217 \cdot 10^{-3}$	$7,343 \cdot 10^{-3}$
	K4	0,536	0,528	0,525

In einem Vergleich von neun baugleichen Geräten (TSI 3563) von Heintzenberg et al. (2006) wurde eine mittlere Abweichung von 6 % für Submikrometerpartikel und 13 % für den Supermikrometerbereich festgestellt, welche die größenabhängige Abweichung von Anderson und Ogren (1998) bei einem Vergleich zweier TSI 3563 mit Werten von 1 % (submikron) und 7 % (supermikron) belegt. Aufgrund der Drift der Kalibrierungen und der Abweichung baugleicher Nephelometer für Grobstaubpartikel (Heintzenberg et al., 2006) wird ein relativer Fehler für alle Wellenlängen und für den Rückstrebereich von 13 % angenommen.

4.1.4 Extinktionsmonitor

Zur Messung der Extinktion wurde ein *Cavity Attenuated Phase Shift Extinction Monitor* (CAPS Extinction Monitor, Aerodyne Research) mit einer Wellenlänge von 530 nm verwendet. Das CAPS besteht aus zwei Spiegeln mit einer Reflektivität von 99,9998 % in einem Abstand von 26 cm. Diese bilden eine Kavität, so dass eine optische Wegstrecke von ca. 2 km erreicht wird. Die Spiegel werden permanent mit partikelfreier Luft umspült, um deren Verschmutzung zu minimieren.

Das Gerät misst den Phasenversatz ν des Lichts hinter dem zweiten Spiegel zum rechteckmodulierten Licht einer LED mit der Frequenz f , welche die Kavität hinter dem ersten Spiegel anregt (siehe Abbildung 4.1.4). Dieser Phasenversatz ist eine Funktion der Extinktion durch Aerosole:

$$\cot(\nu) = \cot(\nu_0) + \frac{c}{2\pi f} \sigma_{ext}. \quad (4.1.11)$$

Hierbei ist ν_0 der Phasenversatz für partikelfreie Luft, welche durch periodische Nulltests gemessen wird. Für eine genauere Beschreibung wird auf den Artikel von Keabian et al. (2007) verwiesen.

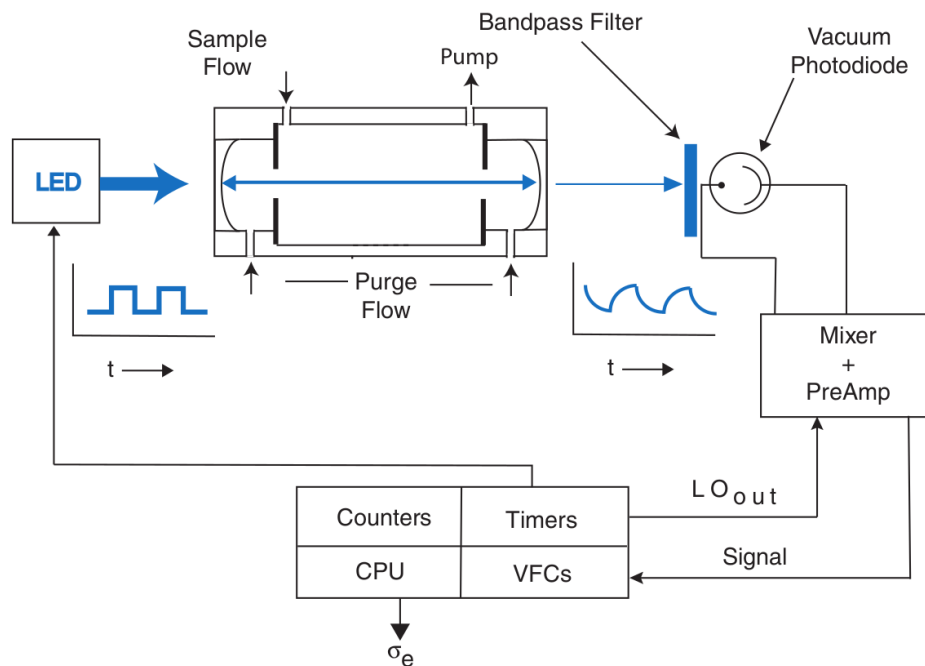


Abbildung 4.1.4: Schematischer Aufbau der Optik und Funktionsweise der Signalverarbeitung des CAPS Extinction Monitor (Aerodyne Research Inc., 2012)

Die Genauigkeit des CAPS wird vom Hersteller für ein Konfidenzintervall von 95 % mit $< 3 \text{ Mm}^{-1}$ für ein Mittelungszeitraum von 1 s angegeben. Damit lässt sich eine Genauigkeit von $0,4 \text{ Mm}^{-1}$ für einen Mittelungszeitraum von 60 s abschätzen. Die Genauigkeit der Messwerte ist abhängig von der Qualität der Kalibrierung, den sogenannten Nulltests. Laut Hersteller liefert eine Messdauer von 60 s in einem Zeitintervall von ca. 30 min das Optimum. Aufgrund stabiler Laborbedingungen wurden keine automatischen Nulltests mit fester Periode durchgeführt. Stattdessen wurden während stabiler Partikelkonzentrationen

tration manuell Nulltests mit einer Dauer von 120 s gestartet, wobei versucht wurde eine Periode von ca. 60 min zu erreichen. Dieses Vorgehen gewährleistet einen minimalen Datenverlust. In diesem Zusammenhang kommt als weitere Fehlerquelle die Drift der Nulllinie in Betracht. Dieser Effekt ist auf Temperaturveränderung des Geräts zurückzuführen und wird mit weniger als 1 Mm^{-1} angegeben (Kebabian et al., 2007; Massoli et al., 2010). Jedoch wurde während des Versuchs eine signifikante Drift des kalten Geräts von 8 Mm^{-1} in den ersten 4 h festgestellt. Es wurde versucht in einer Vorlaufzeit diesen Effekt zu minimieren. Der Gesamtfehler des Geräts wird somit großzügig mit 1 Mm^{-1} angegeben. Eine Reinigung des Geräts, insbesondere der Spiegel, entsprechend den Empfehlungen des Herstellers war nicht notwendig. Der optische Totalverlust lag permanent unter dem vom Hersteller angegebenen Referenzwert.

4.1.5 Partikel-Rußabsorptionsphotometer

Das Partikel-Rußabsorptionsphotometer (engl. particle soot absorption photometer, PSAP, Radiance Research) ist ein filterbasiertes Messgerät zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten. Dabei wird die zeitliche Veränderung der Transmission des Lichts einer LED (565 nm) über eine partikelbeladene und unbeladene Fläche eines Filters registriert. Für eine ausführliche Beschreibung des Geräts wird auf den Artikel von Bond et al. (1999) verwiesen. Der Absorptionskoeffizient lässt sich unmittelbar aus dem Lambert-Beerschen Gesetz ableiten, wobei die Filterbeladung wie auch die Streuung der Partikel mit Korrekturtermen entsprechend Bond et al. (1999) und Ogren (2010) berücksichtigt werden:

$$\sigma_{abs}(t) = \frac{A}{q_{ae} \cdot \Delta t} \cdot \ln \left(\frac{I(t - \Delta t)}{I(t)} \right) \cdot \frac{1}{1,317\tau - 0,866} - 0,016\sigma_{nsca}(t). \quad (4.1.12)$$

Hierbei ist A die relevante partikelbeladene Filterfläche, q_{ae} der Volumenstrom des Aerosols über den Filter, I die Intensität des transmittierten Lichts entsprechend der Abtastrate Δt und τ die relative Transmission zum unbeladenen Filter. Für die Streukorrektur wurde der Nephelometerstreuoeffizient σ_{nsca} für 550 nm ohne *Truncationkorrektur* (siehe Kapitel 4.1.3) interpoliert auf die Wellenlänge des PSAPs (565 nm) entsprechend Müller et al. (2011a) verwendet.

Die relevante partikelbeladene Filterfläche A wie auch der tatsächliche Volumenstrom können von den Herstellerangaben bzw. den Messwerten des Geräts abweichen (Müller et al., 2011a). Trotzdem wurde für die Fläche der Wert aus dem Handbuch des Herstellers (Radiance Research) mit $A = 1,783 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ verwendet. Der Volumenstrom wurde mit einem Volumenstrommessgerät (Sensidyne Gilian Gilibrator-2) auf $1,00 \pm 0,011 \text{ l min}^{-1}$ eingestellt und nach Abschluss eines Durchlaufs überprüft. Für jeden einzelnen Versuch wurde ein neuer Glasfaserfilter (47 mm E70-2075W, Pall Corporation) verwendet. In keinem der Durchläufe wurde ein Abfall der relativen Transmission τ auf Werte von signifikant unter 0,9 registriert. Müller et al. (2011a) gibt für einen Mittelungszeitraum

von 1 min ein vernachlässigbares Rauschen von $0,05 \text{ Mm}^{-1}$ an. Jedoch wurde in diesem Vergleich von Absorptionsphotometern eine relative Abweichung baugleicher PSAPs von 8 bis 10 % festgestellt. Der relative Fehler des PSAPs wird daher im Folgenden mit 10 % angegeben.

4.2 Versuchsaufbau

Um mineralische Proben zu resuspendieren wurden eigens entwickelte Staubwirbelgläser eingesetzt. Ziel dieses Verfahrens ist es, den Bildungsprozess durch Saltation so nah wie möglich experimentell unter Laborbedingung wiederzugeben. Diese Gläser besitzen einen nach innen gewölbten Boden. Das zu resuspendierende Material befindet sich mit einer Füllhöhe von ca. 1 cm somit kreisförmig zwischen der konischen Auswuchtung und der eigentlichen Glaswand. Eine durch den Deckel geführte Düse befindet sich bodennah und ist tangential ausgerichtet. Bei einem Volumenfluss von ca. 3 bis 5 l min^{-1} beginnt sich ein signifikanter Wirbel im Glas auszubilden. Der Prozess der Resuspension durch Saltation ist jedoch aufgrund der Geometrie des Glases modifiziert. Die freie Wegstrecke im Glas ist zu kurz, so dass es auch zu einer Impaktion an der Glaswand kommt. Um die Konzentration der resuspendierten Partikel zu erhöhen, wurden zwei Gläser in einer Kaskade betrieben. Weiterhin wurde ein Vibrationsmotor befestigt, um Bodenstrukturen, welche nach einer gewissen Betriebszeit entstehen, aufzubrechen und das Material im Glas gleichmäßig zu verteilen.

Unmittelbar hinter den Staubwirbelgläsern ist ein Zyklon (Triplex Cyclone SCC 1.062, BGI) eingebaut. Dieser besitzt einem Abschneidedurchmesser² von $D_{50} = 1 \mu\text{m}$ bei einem Fluss von $q = 3,5 \text{ l min}^{-1}$ und eine scharfe Abscheidecharakteristik³ mit $S = 1,37$ (Rösch, 2014). Nähere Informationen sind dem Handbuch des Herstellers (BGI Inc., 2007) zu entnehmen. Der Abschneidedurchmesser eines Zyklons ist eine Funktion des Volumenstroms. Um eine variable Abscheidecharakteristik zu erhalten, wurde daher zwischen Staubwirbelglas und Zyklon eine Flusssteuerung eingebaut.

Das verbleibende Aerosol passiert danach ein LDMA. Gemäß der Funktionsweise (siehe Kapitel 4.1.1) werden Partikel entsprechend ihrer elektrischen Mobilität gefiltert. Gemäß Raddatz et al. (2013) ist der Abschneidedurchmesser des Zyklons so gewählt, dass mehrfach geladene, größere Partikel abgeschieden werden. Somit kann das gefilterte Aerosol als mobilitätsäquivalent (monodispers) angesehen werden. Das LDMA wurde mit einem Schleierluftfluss von 10 l min^{-1} und einem Aerosolfluss von 2 bis 3 l min^{-1} betrieben.

Entsprechend Abbildung 4.2.1 wurde dieses Aerosol mit mobilitätsselektierten Partikeln in eine Mischkammer eingespeist. Diese kubische Mischkammer besitzt eine Kantenlänge von ca. 0,8 m, respektive ein Volumen von ca. $0,52 \text{ m}^3$. Die Kammer hat acht

²Der Durchmesser bei dem 50 % der Partikel abgeschieden werden.

³Die Schärfe (engl. sharpness) ist definiert als $S = \sqrt{D_{16}/D_{84}}$, wobei D_{16} bzw. D_{84} der Durchmesser ist bei dem 16 % bzw. 84 % der Partikel abgeschieden werden (Kenny et al., 2000).

Auslässe auf der Bodenseite. Mithilfe von zwei baugleichen optischen Partikelgrößenpektrometern (TSI 3330) wurde getestet, ob die PNSD aller acht Auslässe identisch ist. Im Rahmen der Messunsicherheit der Geräte konnte zwischen den Auslässen kein Unterschied festgestellt werden.

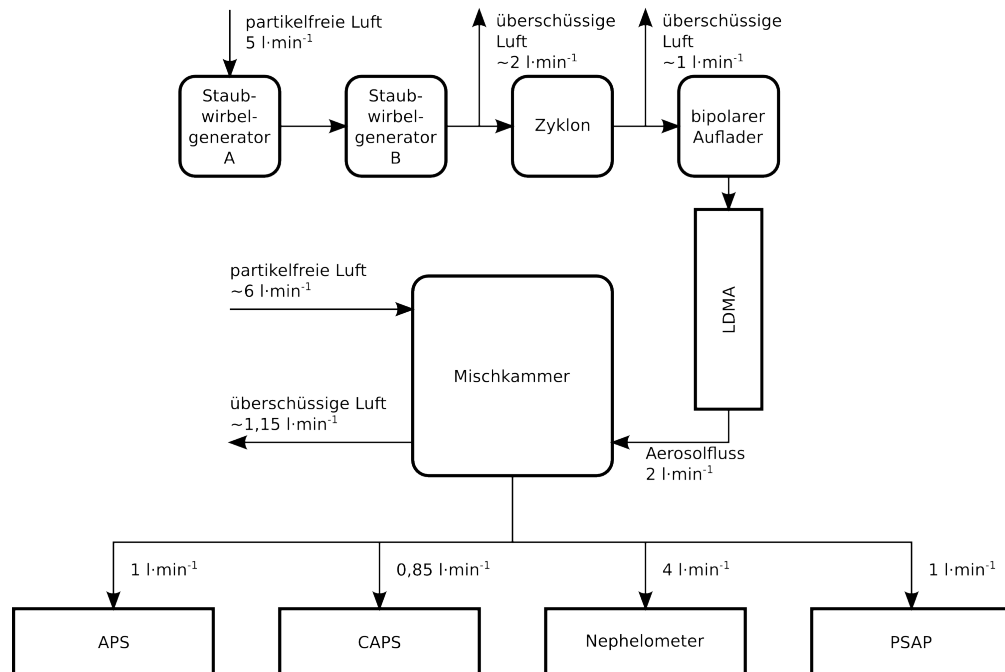


Abbildung 4.2.1: Skizzierter Laboraufbau zur Resuspension und Messung optischer Eigenschaften mineralischer Aerosolpartikel

Zusätzlich zur Verteilung des Aerosols erfüllt die Mischkammer zwei Eigenschaften. Einerseits werden durch das hohe Volumen Fluktuationen der Konzentrationen aufgrund von *Burst-Events*⁴ gedämpft, was einen entscheidenden Einfluss bei der Zeitreihenanalyse von Messgeräten verschiedener Zeitkonstanten hat. Andererseits ist es somit möglich, eine höhere Konzentration zu erzeugen, indem die Kammer vor der eigentlichen Messung ausschließlich mit Aerosol gefüllt wird. Diese hohe Konzentration fällt während der Messung auf einen gewissen Wert ab, welcher sich aus der Erzeugungsrate und der Beimischung einstellt.

Die Instrumente zur Messung der PNSD (APS, siehe Kapitel 4.1.2) sowie der optischen Eigenschaften, der Extinktion (CAPS, siehe Kapitel 4.1.4), der Streuung (Nephelometer, siehe Kapitel 4.1.3) und der Absorption (PSAP, siehe Kapitel 4.1.5), befanden sich unmittelbar unterhalb der Mischkammer mit einer senkrechten Leitungsführung an den

⁴abrupt hohe Konzentration resuspendierten Materials

jeweiligen Auslässen. Somit sind Partikelverluste aufgrund von Impaktion oder Sedimentation von der Mischkammer zu den Messgeräten nahezu ausgeschlossen. Da nicht gewährleistet werden konnte, dass die Mischkammer keine Lecks aufweist, wurde diese mit einem höheren Fluss gespeist als in der Summe von den Geräten benötigt. Die überschüssige Luft konnte durch einen weiteren Auslass auf der Oberseite entweichen. Die Kammer wurde also permanent mit minimalem Überdruck betrieben.

Je nach analysierter Probe und selektierter Größe, respektive der resultierenden Konzentration am Auslass des LDMA, war eine Vorlaufzeit von ein bis zwei Stunden notwendig, um die Kammer möglichst gleichmäßig mit einer moderaten Konzentration zu speisen. Die Kammer wurde nach jedem einzelnen Durchlauf vollständig mit partikelfreier Luft gespült. Je nach Endkonzentration des vorangegangenen Versuchs dauerte dieser Vorgang ebenfalls bis zu zwei Stunden. In gleicher Weise wurde der LDMA mit bis zu 12 l min^{-1} partikelfreier Luft am Aerosoleinlass gespült. Dieses Vorgehen reduzierte das notwendige Intervall der vollständigen Reinigung des Geräts erheblich. Zusätzlich wurden für jeden Durchlauf Zyklone und Rohrleitung zur Kammer gereinigt.

Der aerodynamische Formfaktor lässt sich aus einer seriellen Anordnung von DMA und APS messen. Obwohl es mit dem beschriebenen Aufbau bereits möglich ist den aerodynamischen Formfaktor zu bestimmen, wurde dieses Vorhaben verworfen und ausgegliedert. Für eine größen aufgelöste Bestimmung des aerodynamischen Formfaktors wäre eine Verwendung der Kammer zu zeitintensiv gewesen. Weiterhin konnte nicht vollständig gewährleistet werden, dass der Aerosolfluss am Auslass des LDMA aufgrund des Überdrucks in der Kammer stabil war. Somit wurde stattdessen ein kleines Puffervolumen von 10 l vor dem LDMA installiert und das APS unmittelbar am Auslass des LDMA betrieben.

Zur Erzeugung von Salzpartikeln (Natriumchloridpartikel) wurden ein Zerstäuber (Nebulizer) und zwei Silikattrockner in Reihe verwendet. Das Mischungsverhältnis der Lösung von Natriumchlorid für den Nebulizer lag bei 2 g l^{-1} . Auch in diesem Fall konnte die Mischkammer nicht verwendet werden, da am Auslass des Nebulizers kein ausreichend hoher Vordruck erzeugt werden konnte. Wie in Abbildung 4.2.2 dargestellt, wurde analog ein Puffervolumen von 25 l vor dem LDMA installiert. Durch Beimischung von partikelfreier trockener Luft konnte eine relative Feuchte von weniger als 3% erzeugt werden. Am Auslass des LDMA befand sich ein weiteres kleines Puffervolumen von 10 l, welches jedoch primär die Funktion eines Verteilers hatte. Aufgrund der schwach bis nicht vorhandenen Absorptionseigenschaften von Natriumchlorid für Wellenlängen im sichtbaren Bereich wurde in diesem Messaufbau auf das PSAP verzichtet. Das Ziel war eine Reduktion des Gesamtvolumenstroms der Messgeräte, um die Beimischung partikelfreier Luft zu verringern und so die Konzentrationen für die übrigen Messgeräte zu erhöhen.

Für eine rasterelektronenmikroskopische Bildanalyse der Grobstaubpartikel an der Technischen Universität Darmstadt wurden Nucle-Pore-Filterproben genommen. Hierfür wurden die Partikel ebenfalls mobilitätsselektiert mit $d_m = 1,4\text{ }\mu\text{m}$ für Natriumchlorid bzw. $1,6\text{ }\mu\text{m}$ für Mineralstaub. Mit einem APS wurde parallel die Partikelkonzentration

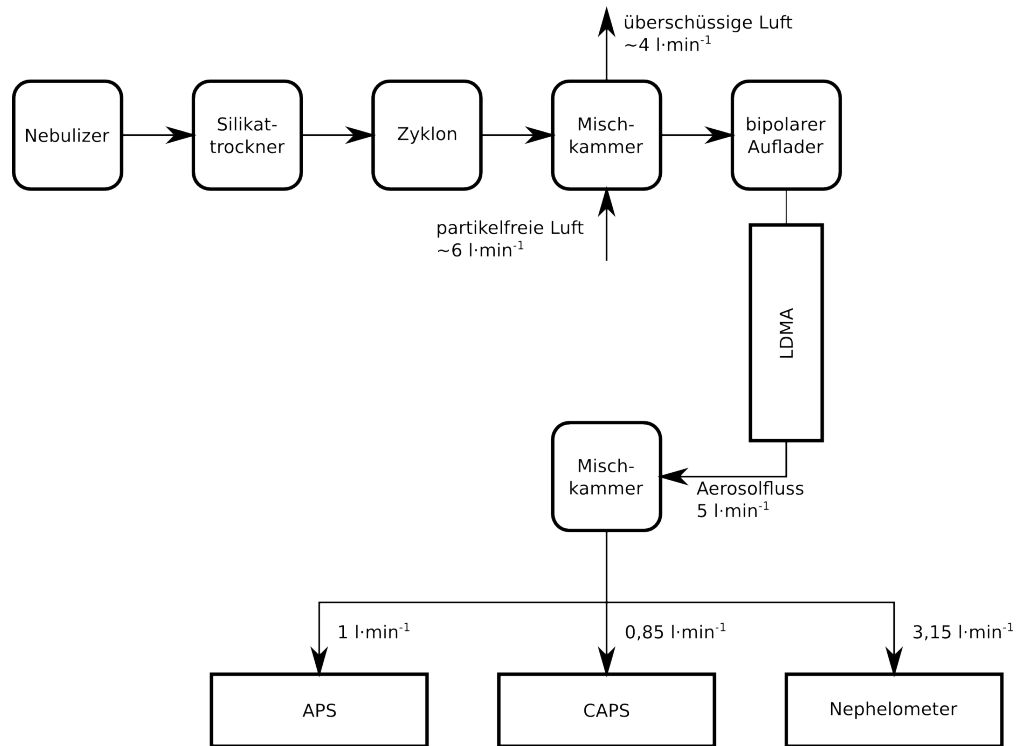


Abbildung 4.2.2: Skizzierter Laboraufbau zur Erzeugung und Messung optischer Eigenschaften von Salzpartikeln

detektiert um bei Kenntnis der effektiven Filterfläche eine Beladungsdichte des Filters von 1 % abzuschätzen.

4.3 Analyisierte Proben

Da der Fokus dieser Arbeit auf natürlichem Aerosol im Grobstaubbereich liegt, wurde die Auswahl der Proben auf Natriumchlorid (NaCl) und mineralischen Staub eingegrenzt. Für den Laborversuch wurden drei verschiedene mineralische Proben untersucht. Eine wichtige Voraussetzung war, dass diese Proben in ausreichender Menge verfügbar waren, um Material für mehrere Stunden mit einer moderaten Konzentration zu resuspendieren. Darüber hinaus wurde für jede Probe der Durchlauf mehrfach wiederholt, um sowohl die ungefilterte PNSD zu erhalten, als auch mit dem LDMA verschiedene Partikelgrößen zu selektieren.

Es wurden zwei natürliche Bodenproben ausgewählt, welche während der SAMUM-1-



Abbildung 4.3.1: Geographische Lage der zwei natürlichen Bodenproben, des Wadis Oued Draa (A) und des Erg Chegaga (B) im südlichen Marokko (Bildquelle: Kartenmaterial aus *OpenStreetMap*)

Kampagne in Marokko gesammelt wurden. Es handelt sich um eine Probe eines Wadis⁵, des Qued Draa in der Nähe von Tagounite, im Süden, nahe der algerischen Grenze. Bei der zweiten Probe handelt es sich um Dünensand aus dem Erg Chegaga⁶, ca. 50 km westlich von Tagounite (siehe 4.3.1). Da die Konzentration von feinem Material im unteren Mikrometerbereich des Dünensandes zu gering war, wurde ein kleiner Anteil gemahlen und dem Rohmaterial wieder beigemischt.

Darüber hinaus wurde Kaolinit, ein Schichtsilikat, als zusätzliche mineralische Probe analysiert. Es handelt sich um Kaolinit (KGa-1b) mit einer ausgeprägten hexagonalen Grundstruktur.

Im Folgenden werden die Proben nur als NaCl, Draa, Chegaga und Kaolinit bezeichnet. In Tabelle 4.3.1 sind die für die Auswertung notwendigen Stoffeigenschaften aufgelistet. Aus Mangel an weiteren Informationen wurden für die beiden Bodenproben identische Werte für die Dichte und den Brechungsindex von Kandler et al. (2009) verwendet.

Im Gegensatz zu natürlichem Mineralstaub existieren nur wenige Werte in der Literatur für Kaolinit. Für den komplexen Brechungsindex wurden nur die Realteile von Arakawa et al. (1997) verwendet. In einem ersten Testlauf mit Kaolinit konnte mit dem PSAP und unter Verwendung der Korrektur nach Ogren (2010) im Gegensatz zu den

⁵Wadi: ausgetrockneter Flusslauf

⁶Erg: arabisch für Dünenmeer

Tabelle 4.3.1: Verwendete Dichte sowie komplexer Brechungsindex der analysierten Proben

	ρ_p (in g cm^{-3})	n' 450 nm	n'' 450 nm	n' 550 nm	n'' 550 nm	n' 700 nm	n'' 700 nm
NaCl	2,16	1,56	0,0000	1,55	0,0000	1,54	0,0000
Draa, Chegaga	2,70 ^a	1,57 ^a	0,0066 ^a	1,56 ^a	0,0035 ^a	1,55 ^a	0,0033 ^a
Kaolinit	2,63	1,56 ^b	0,0000	1,55 ^b	0,0000	1,54 ^b	0,0000

^anach Kandler et al. (2009)^bnach Arakawa et al. (1997)

natürlichen Mineralstaubproben keine signifikante Absorption festgestellt werden. Dieses Resultat ist jedoch abweichend zum Imaginärteil von 0,0064 für 550 nm von Arakawa et al. (1997), welcher nahezu doppelt so hoch ist wie der verwendete Wert für die natürlichen Bodenproben. Darüber hinaus war es insbesondere für Kaolinit kompliziert, unter Verwendung der Staubwirbelgläser ausreichend hohe Konzentrationen über einen längeren Zeitraum zu erzeugen. Um den Gesamtfluss aller Messgeräte zu reduzieren und die Beimischung partikelfreier Luft zu verringern, wurde daher auf das PSAP für die eigentlichen Versuchsreihen von Kaolinit verzichtet. Für den Imaginärteil wurde im Folgenden ein Wert von $n'' = 0,0000$ angenommen.

4.4 Experimentelle Ergebnisse

4.4.1 Analyse der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen

In Abbildung 4.4.1 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, im Folgenden als SEM-Aufnahmen bezeichnet, aller vier mobilitätsselektierten Proben zu sehen. Die NaCl-Partikel liegen nahezu monodispers vor. Die Partikel weisen eine sehr kompakte kuboide Form mit abgerundeten Kanten auf. Eine Ausnahme bilden, wie in Abbildung 4.4.1a zu sehen, Agglomerate, welche teilweise eine schon fast fraktale Form annehmen. Diese bilden jedoch eine absolute Ausnahme mit einer Häufigkeit von ca. 1 %.

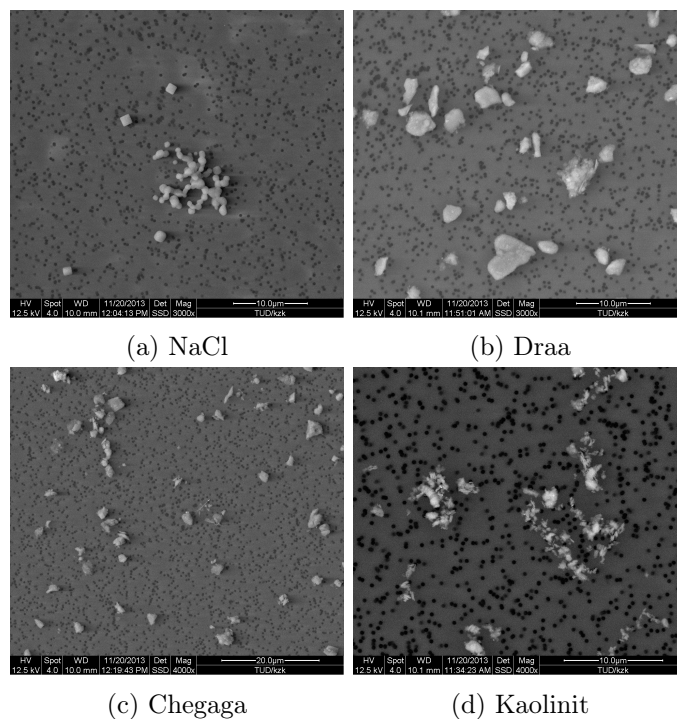


Abbildung 4.4.1: Rasterelektronische Aufnahmen der vier analysierten Proben (Bildquelle: K. Kandler, TU Darmstadt)

Obwohl die Partikel der Bodenproben des Wadi Draa und der Düne Chegaga mit nahezu ähnlich breitem DMA-Fenster selektiert wurden, besitzen beide eine signifikant breitere Verteilung im Vergleich zu NaCl. Die Partikel beider Proben zeigen ebenfalls eine kompakte, jedoch unregelmäßigere Grundform. Die Partikel der Dünenprobe (siehe Abbildung 4.4.1c) sind dabei subjektiv geringfügig scharfkantiger als die des Wadis (Abbildung 4.4.1b).

Die Kaolinitpartikel (Abbildung 4.4.1d) liegen als unterschiedlich starke, schichtweise

angeordnete hexagonale Plättchen vor. Darüber hinaus sind lose Agglomerate aus dieser Anordnung zu erkennen. Obwohl für alle vier Proben eine Sammelzeit für eine identische Beladungsdichte des Filters von 1 % abgeschätzt wurde (siehe Kapitel 4.2), war der Filter der Kaolinitprobe überladen. Es konnte daher keine automatische Bildanalyse für diese Probe durchgeführt werden. Die Proben Draa und Chegaga zeigen ebenfalls eine höhere, jedoch noch akzeptable, Beladungsdichte als die entsprechenden Abschätzungen.

Für die übrigen drei Proben wurden an der Technischen Universität Darmstadt mithilfe eines automatischen Bildanalyseverfahrens verschiedene geometrische Parameter von einer gewissen Anzahl an Partikeln bestimmt (Kandler, 2013). Ein Teil dieser Parameter, insbesondere drei äquivalente Größenangaben, wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Die ermittelte Partikelgröße d_{fe} ist der Durchmesser eines Kreises mit dem gleichen Flächeninhalt. In Anlehnung an die im Kapitel 2.1.2 definierten Formparameter wurden zwei weitere Größen ermittelt. Für jedes Partikel wurde der Umfang der Kontur bestimmt. Daraus lässt sich ein umfangsäquivalenter Durchmesser d_{ue} ableiten. Wie bereits im Kapitel 2.1.2 erwähnt, gilt auch im Zweidimensionalen, dass für einen konvexen Körper der umfangsäquivalente Durchmesser gleich dem querschnittsäquivalenten Durchmesser ist. Daher wurde auch der Umfang der konvexen Einhüllenden für jede Partikelkontur ermittelt, aus welchem sich ein 2-D-querschnittsäquivalenter Durchmesser d_{ne} bestimmen lässt. Diese Partikelgrößen bzw. die zwei definierten Formparameter d_{ue}/d_{fe} und d_{ne}/d_{fe} sind also äquivalent zu den dreidimensionalen Größen. Darüber hinaus wurde der Vollständigkeit halber auch das Achsenverhältnis AR bestimmt.

Die Anzahl der analysierten Partikel schwankt zwischen 421 für NaCl und 2463 für Chegaga. Die Mediane der Partikelgrößen für die jeweiligen Proben sind in der Tabelle 4.4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.4.1: Gesamtanzahl analysierter Partikel, mittlere Partikelgröße d_{fe} und Formparameter der Bildanalyse rasterelektronischer Aufnahmen

	Anzahl	d_{fe}	AR	d_{ue}/d_{fe}	d_{ne}/d_{fe}
	(in μm)				
NaCl	421	1.322	1.246	1.164	1.072
Draa	1384	1.931	1.607	1.942	1.224
Chegaga	2463	1.520	1.601	1.909	1.257

Die Verteilung der Achsenverhältnisse für NaCl ist in Abbildung 4.4.2a zu sehen. 68 % der Werte liegen im Bereich von 1,05 bis 1,61 mit einem Median von ca. 1,25, wobei sich hier und im Folgenden die angegebene Bandbreite auf das 16 % und 84 % Perzentil bezieht. Die Verteilungen des Achsenverhältnisses der natürlichen Proben Draa und Che-

gaga (Abbildung 4.4.2b und 4.4.2c) sind fast ununterscheidbar mit einem Median von ca. 1,61 bzw. 1,60 wobei 68 % der Werte im Bereich von 1,25 bis 2,24 liegen. Diese mittleren Achsenverhältnisse stimmen mit den Ergebnissen aus Feldmessungen in Marokko von Kandler et al. (2009) bzw. den Kapverdischen Inseln von Kandler et al. (2011) nahezu überein. Obwohl das Achsenverhältnis ein etablierter Formparameter ist, liegt der Fokus dieser Arbeit auf den beiden anderen Formparametern d_{ue}/d_{fe} und d_{ne}/d_{fe} .

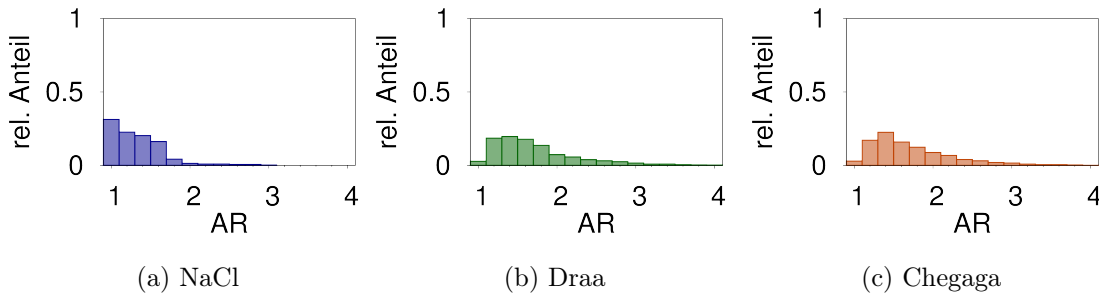


Abbildung 4.4.2: Verteilung der Achsenverhältnisse AR ermittelt mithilfe automatischer Bildanalyseverfahren aus SEM-Aufnahmen

Die Verteilung des Formparameters d_{ue}/d_{fe} gibt den subjektiven Eindruck der kompakten und regelmäßigen Struktur für NaCl wieder. 68% der Werte liegen in einem Bereich von 1,13 bis 1,27 mit einem Median von 1,16. Im Gegensatz dazu streut dieser Formparameter für die beiden Bodenproben signifikant, mit Werten im Bereich von 1,54 bis 2,53. Der Unterschied der Verteilung der Formparameter beider Bodenproben ist gering. Der Median liegt für Draa bei 1,94 und für Chegaga bei 1,91. Diese relativ hohen Werte sowie die große Bandbreite beschreiben sowohl die Formenvielfalt als auch die unregelmäßige Struktur der Mineralstaubproben.

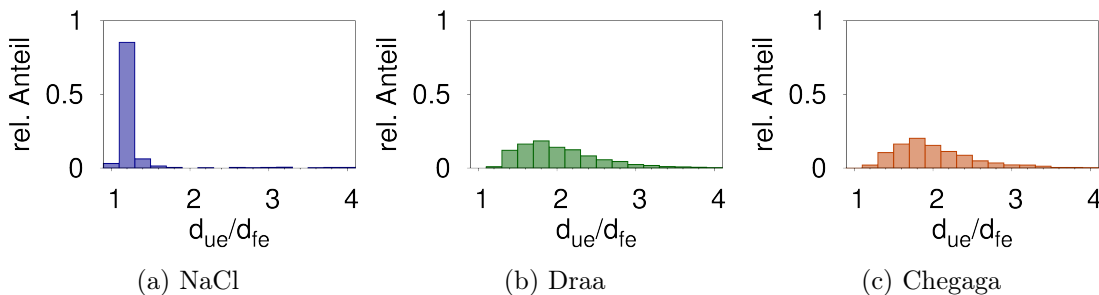


Abbildung 4.4.3: Verteilung des Formparameters d_{ue}/d_{fe} ermittelt mithilfe automatischer Bildanalyseverfahren aus SEM-Aufnahmen

Die Verteilung des Formparameters d_{ne}/d_{ve} für NaCl (siehe Abbildung 4.4.4) streut

ebenfalls nur gering von 1,04 bis 1,14 mit einem Median von 1,07. Beide Formparameter für NaCl sind somit sehr nahe den theoretischen Werten eines regelmäßigen Quadrats. Im Gegensatz zu den beiden vorangegangenen Formparametern unterscheidet sich der Median von d_{ne}/d_{ve} der Bodenprobe Chegaga mit einem leicht erhöhten Wert von 1,26 von Draa mit 1,22 etwas stärker.

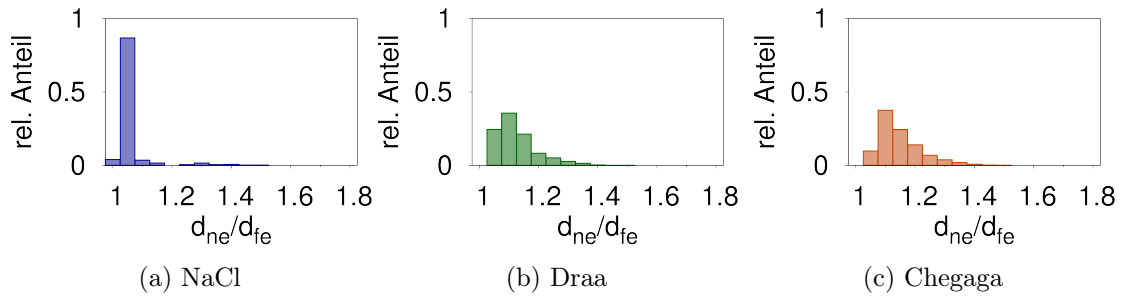


Abbildung 4.4.4: Verteilung des Formparameters d_{ne}/d_{fe} ermittelt mithilfe automatischer Bildanalyseverfahren aus SEM-Aufnahmen

Im Vergleich zur Verteilung des Achsenverhältnisses unterscheiden sich beide Verteilungen von d_{ue}/d_{fe} und d_{ne}/d_{fe} für NaCl qualitativ besser von den Staubproben. Somit scheinen beide Formparameter besser geeignet zu sein, die Formenvielfalt innerhalb des Ensembles der Probe zu beschreiben. Unabhängig davon bieten diese zwei Formparameter, wie in Kapitel 5.2 zu sehen, die Möglichkeit, die Messwerte mit den Simulationen besser zu vergleichen.

4.4.2 Aerodynamischer Formfaktor

Zur Bestimmung des aerodynamischen Formfaktors aus der DMA-APS-Kombination müssen die Gleichung 2.2.16 für den mobilitätsäquivalenten Durchmesser der Partikel und die Gleichung 2.2.14 für den mittleren aerodynamischen Durchmesser der Partikel, welcher vom APS detektiert wurde, gelöst werden. Unter Vernachlässigung der Cunningham-Korrektur lässt sich der aerodynamische Formfaktor analytisch berechnen:

$$\chi = \left(\frac{\rho_p d_m^2}{\rho_0 d_a^2} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.4.1)$$

Der Sachverhalt verkompliziert sich, berücksichtigt man die Cunningham-Korrektur. Die beiden Gleichungen werden oftmals durch iterative Verfahren, Bisektions-, Sekanten- oder Newtonverfahren, gelöst. Auch wenn der numerische Aufwand dieser iterativen Verfahren minimal ist, so existiert dennoch eine indirekte analytische Lösung, welche die numerischen Verfahren ersetzen kann.

Da $d_{ve} \neq 0$, folgt aus Gleichung 2.2.16:

$$\frac{1}{\chi} C_c(d_{ve}) d_{ve}^2 = d_{ve}^3 \frac{C_c(d_m)}{d_m}. \quad (4.4.2)$$

Da $\rho_p \neq 0$, folgt analog aus 2.2.14:

$$\frac{1}{\chi} C_c(d_{ve}) d_{ve}^2 = \frac{\rho_0}{\rho_p} C_c(d_a) d_a^2. \quad (4.4.3)$$

Somit gilt:

$$d_{ve} = \left(\frac{\rho_0}{\rho_p} \frac{C_c(d_a)}{C_c(d_m)} d_a^2 d_m \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (4.4.4)$$

$$\chi = \frac{C_c(d_{ve})}{C_c(d_m)} \frac{d_m}{d_{ve}}. \quad (4.4.5)$$

Es ist unmittelbar ersichtlich, dass sich für den Spezialfall

$$\frac{C_c(d_{ae})}{C_c(d_m)} = \frac{C_c(d_{ve})}{C_c(d_m)} = 1 \quad (4.4.6)$$

Gleichung 4.4.1 ergibt. Der Fehler für den so ermittelten aerodynamischen Formfaktor lässt sich aus der Gaußschen Fehlerfortpflanzung für die Größenbestimmung im LDMA (Kapitel 4.1.1) und APS (Kapitel 4.1.2) zu ca. 7% abschätzen.

Es wurden für jede Probe vier Mobilitätsdurchmesser (0,7, 1,0, 1,3 und 1,6 μm) selektiert und unter Verwendung der in Tabelle 4.3.1 aufgelisteten Dichte die mittleren aerodynamischen Durchmesser bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4.5 dargestellt. NaCl zeigt dabei mit einem mittleren aerodynamischen Formfaktor von 1,16 keine Größenabhängigkeit. Die Bodenproben zeigen im Bereich von 0,7 bis 1,0 μm eine leichte Zunahme des aerodynamischen Formfaktors von 1,25 auf 1,40 für Draa bzw. von 1,29 auf 1,45 für Chegaga. Dieser Effekt ist für Kaolinit noch etwas ausgeprägter mit einer Zunahme von 1,27 auf 1,56 für 1,3 μm .

Die Größenabhängigkeit, d.h. die Zunahme des aerodynamischen Formfaktors, erscheint plausibel. Dieser Effekt wurde bereits sowohl für Ammoniumsulfat- und Natriumchloridpartikel (Zelenyuk et al., 2006) als auch für Mineralstaub (Kaaden et al., 2009; Schladitz et al., 2009) beobachtet. Mit zunehmender Partikelgröße können asphärische Formeffekte, so zum Beispiel Zunahme der Oberflächeneffekte/-rauigkeit, ebenfalls zunehmen. Darüber hinaus steigt auch die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Agglomeraten aus kompakteren asphärischen Grundstrukturen (Reid et al., 2003a). Dies wird am Beispiel von Kaolinit deutlich, bei dem die Zunahme des aerodynamischen Formfaktors in Übereinstimmung mit dem subjektiven Eindruck der SEM-Aufnahmen ist. Auf der anderen Seite sollte diese Größenabhängigkeit der Ergebnisse nicht überbewertet werden.

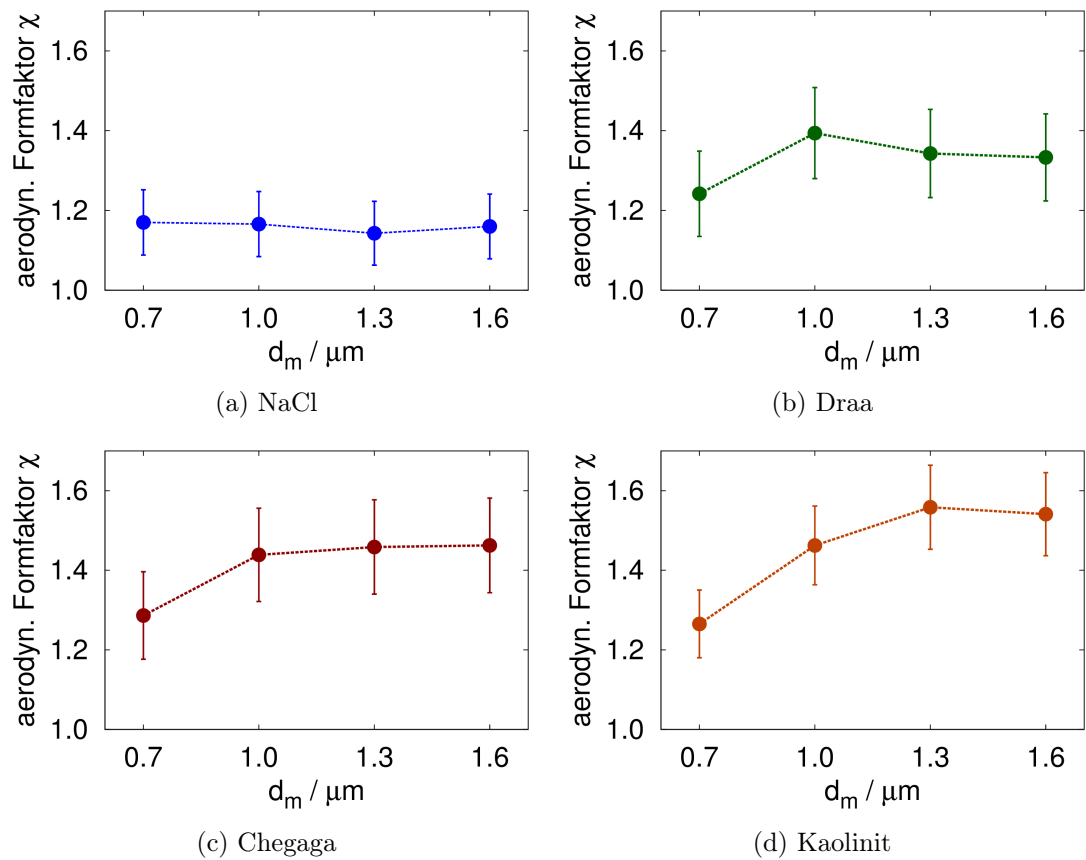


Abbildung 4.4.5: Gemessener aerodynamischer Formfaktor der vier analysierten Proben in Abhängigkeit des selektierten Mobilitätsdurchmessers

Zum einen liegen die Partikel bei einem Mobilitätsdurchmesser von $0,7 \mu\text{m}$ schon weit im Bereich der Übergangsströmung, so dass diesem Ergebnis bereits ein systematischer Fehler zu Grunde liegt. Zum anderen zeigten die vom APS detektierten Verteilungen für $0,7$ bzw. $1,6 \mu\text{m}$ eine signifikante rechtsseitige bzw. linksseitige Schiefe. Für kleinere Partikel können trotz der Verwendung eines Zyklons Mehrfachladungen vorhanden sein, welche zu einer rechtsseitigen Schiefe führen. Für größere Partikel fällt die Konzentration rapide ab, so dass eine Fensterung mit einem DMA zu einer linksseitig schiefen Verteilung führt. Beide Effekte führen zu einer Verschiebung des detektierten mittleren aerodynamischen Durchmessers und beeinflussen somit das Ergebnis des aerodynamischen Formfaktors. Es wurde versucht, durch einen manuellen Modenfit diesen Effekt auszugleichen, womit jedoch die Ergebnisse des mittleren aerodynamischen Durchmessers und somit des Formfaktors nicht mehr als objektiv zu bewerten sind. Daher wurden im weiteren Ver-

lauf dieser Arbeit statt der größenabhängigen Ergebnisse mittlere Werte für den gesamten Größenbereich verwendet, wobei der mittlere aerodynamische Formfaktor für NaCl mit 1,16, Draa mit 1,31, Chegaga mit 1,41 und Kaolinit mit 1,47 angegeben wird.

4.4.3 Optische Formfaktoren

Wie in Kapitel 2.3.3 dargestellt, benötigt man für eine optische Schließung bzw. für die Bestimmung optischer Formfaktoren die volumenäquivalente PNSD. Bei der Umrechnung vom aerodynamischen zum volumenäquivalenten Durchmesser des APS transformiert sich im Allgemeinen auch die PNSD, da die Partikelkonzentration eine Erhaltungsgröße ist:

$$\frac{dN}{d \log d_{ve}} = \left| \frac{d \log d_{ae}}{d \log d_{ve}} \right| \cdot \frac{dN}{d \log d_{ae}}. \quad (4.4.7)$$

Die Cunningham-Korrektur C_c ist eine monotone Funktion. Falls die Partikeldichte und der aerodynamische Formfaktor als konstant angenommen werden können, ist der aerodynamische Durchmesser eine eindeutige Funktion des volumenäquivalenten Durchmessers. Es lässt sich somit ein analytischer Ausdruck für die Umrechnung finden:

$$\frac{dN}{d \log d_{ve}} = \frac{\rho_p d_{ve}^2 2C_c(d_{ve}) + d_{ve} \frac{dC_c}{dd_{ve}}}{\chi d_{ae}^2 2C_c(d_{ae}) + d_{ae} \frac{dC_c}{dd_{ae}}} \cdot \frac{dN}{d \log d_{ae}}. \quad (4.4.8)$$

Falls die Cunningham-Korrektur vernachlässigt werden kann bzw. für den Spezialfall von Gleichung 4.4.6 ist der Umrechnungsfaktor identisch eins.

Mit der so gewonnenen volumenäquivalenten PNSD werden entsprechend Kapitel 2.3.3 die Extinktion-, Nephelometerstreu- und Absorptionskoeffizienten unter der Annahme von sphärischen Partikeln berechnet:

$$\sigma_{ext}^{calc} = \int_0^\infty C_{ext} \frac{dN}{d \log d_{ve}} d \log d_{ve}, \quad (4.4.9)$$

$$\sigma_{abs}^{calc} = \int_0^\infty C_{abs} \frac{dN}{d \log d_{ve}} d \log d_{ve}. \quad (4.4.10)$$

Die berechneten Werte erhalten in diesem Abschnitt den hochgestellten Index *calc*, wohingegen die gemessenen Werte von CAPS, Nephelometer und PSAP mit dem Index *meas* gekennzeichnet sind. Bei der optischen Schließung des Nephelometersignals ersetzt die Illuminationsfunktion (siehe Kapitel 4.1.3) den Sinus bei der Berechnung des Integrals über den gesamten Raumwinkel $\Omega = 4\pi$:

$$\sigma_{nsca/nbsca}^{calc} = \int_0^\infty \left(\int_\Omega \frac{dC_{sca}}{d\Omega} Z_{s/bs}(\theta) d\Omega \right) \frac{dN}{d \log d_{ve}} d \log d_{ve}. \quad (4.4.11)$$

Wegen der Absenz einer geeigneten theoretischen Formulierung, analog zum Asymmetrieparameter (siehe Kapitel 2.3.3), wird im weiteren Verlauf der Arbeit der Nephelometer-Streukoeffizient für den Rückstrebereich σ_{nbsca} nicht weiter beachtet.

In den Versuchsreihen wurden mobilitätsselektierte Partikelgrößenverteilungen im oberen submikronen Bereich von ca. $0,7\ \mu\text{m}$ betrachtet. Weiterhin wurden auch mobilitätsselektierte Partikelgrößenverteilungen $>1,0\ \mu\text{m}$ analysiert. Die selektierten Partikelgrößen im supermikronen Bereich mussten der vorgegebenen Größenverteilung des Bildungsprozesses angepasst werden, um akzeptable Konzentrationen zu erhalten. Somit wurden Mobilitätsdurchmesser von $1,4\ \mu\text{m}$ für NaCl bis $2,0\ \mu\text{m}$ für Chegaga gewählt. Darüber hinaus wurde für jede Probe auch ein Durchlauf ohne Selektion durch das LDMA, d.h. für die gesamte Verteilung, durchgeführt. Es wurden somit 12 Durchläufe analysiert. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Proben im Submikrometerbereich mit der Endung *-klein*, im Supermikrometerbereich mit der Endung *-groß* sowie für die gesamte Verteilung mit der Endung *-gesamt* bezeichnet.

Die Ergebnisse der optischen Schließung wurden unter Verwendung der in Tabelle 4.3.1 aufgelisteten Dichten und Brechungsindizes erstellt. Es wurde keine Variation dieser Materialeigenschaften vorgenommen. Dies würde massive Monte-Carlo-Simulationen mit einer aufwändigeren Datenprozessierung erfordern, die den Fokus vom reinen Formeffekt auf die Ergebnisse der Schließung ablenken würde. Stattdessen wurde nur der aerodynamische Formfaktor für den oberen und unteren Grenzwert der Genauigkeit von $\pm 7\%$ variiert. Der Einfluss der Ungenauigkeit oder Fehler dieser Materialeigenschaften, Dichte und Brechungsindex, wird jedoch im Anschluss analysiert.

Durch die Anzahl verschiedener Formfaktoren und die Anzahl von optischen Parametern (Extinktionskoeffizienten, drei Nephelometer-Streukoeffizienten, Absorptionskoeffizienten für die beiden Bodenproben) ergeben sich 162 Schließungen. Die Abschnitte der Zeitreihen, welche durch zeitlich rasche Veränderungen der Partikelkonzentration charakterisiert sind, wurden herausgefiltert. Diese hätten einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis für Messgeräte mit unterschiedlichen Zeitkonstanten, in diesem Fall dem schnell reagierenden APS und dem stark trägheitsbehafteten Nephelometer.

Die gemessenen und berechneten Werte wurden in Streudiagrammen gegenübergestellt. Unter der Annahme, dass der aerodynamische Formfaktor hinreichend genau ist bzw. die volumenäquivalente PNSD exakt ist, kann der Anstieg zwischen gemessenen und berechneten Werten in erster Näherung als der gemessene optische Formfaktor des jeweiligen optischen Parameters angesehen werden (siehe Kapitel 2.3.3), so zum Beispiel für die Extinktion

$$\xi_{ext} = \frac{\sigma_{ext}^{meas}}{\sigma_{ext}^{calc}} \quad (4.4.12)$$

und analog dazu für Streuung und Absorption.

Bei hinreichend genauer Größenverteilung sowie verwendetem Brechungsindex erwartet man für sphärische Partikel einen Wert von nahe eins. Im Folgenden wird dieser Quotient

bzw. die Abweichung von berechneten und gemessenen Koeffizienten als gemessener optischer Formfaktor bezeichnet. In Abbildung 4.4.6 sind exemplarisch die Ergebnisse für NaCl und Kaolinit für sub- und supermikrone Partikel gegenübergestellt. Alle weiteren Ergebnisse sind in der Tabelle 4.4.2 aufgelistet und die dazugehörigen Streudiagramme sind im Anhang B gezeigt.

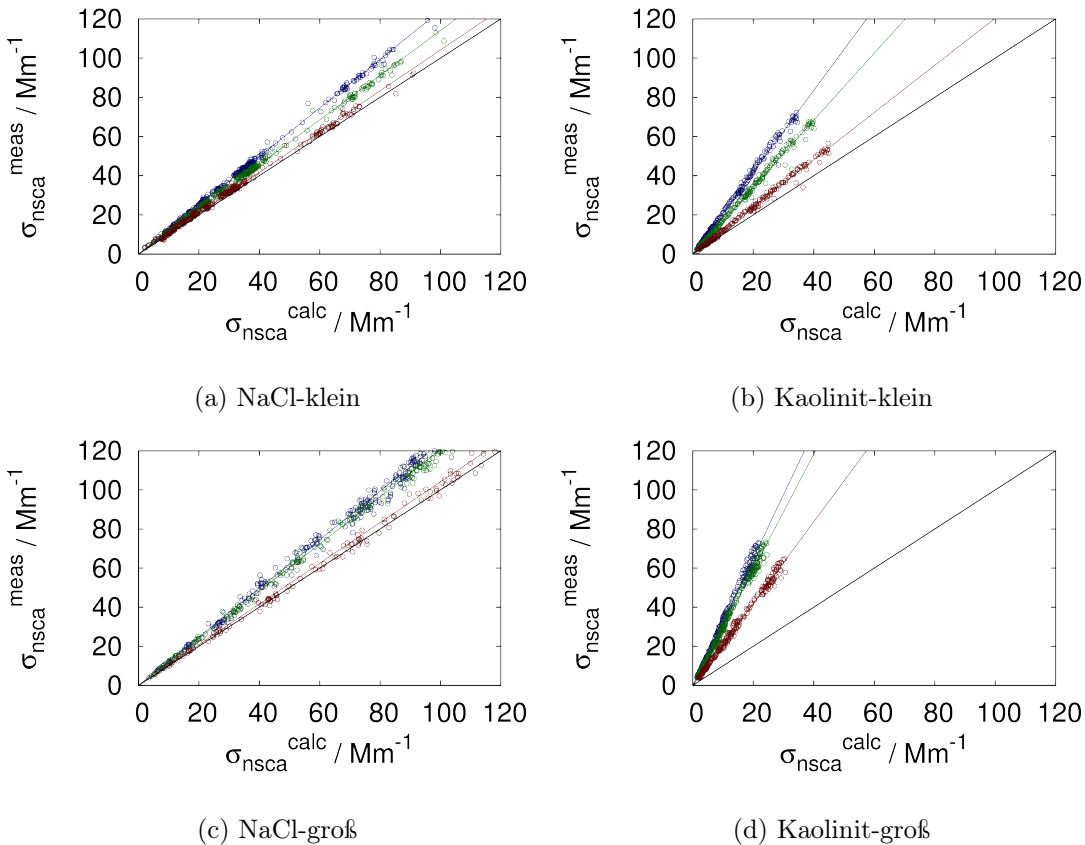


Abbildung 4.4.6: Streudiagramme der gemessenen und berechneten Nephelometerstreu-
koeffizienten unter Verwendung des mittleren aerodynamischen Form-
faktors für sub- wie auch supermikron selektierte Partikel von NaCl
und Kaolinit für die Wellenlängen 450 nm (blau), 550 nm (grün) und
700 nm (rot)

Zur Abschätzung der Ungenauigkeiten des aerodynamischen Formfaktors wurde für alle optischen Schließungen der aerodynamische Formfaktor für den gemessenen mittleren Wert um $\pm 7\%$ variiert. An die resultierenden volumenäquivalente PNSD wurde eine logarithmische Normalverteilung mit dem mittleren volumenäquivalenten Modendurch-

messer μ_d , der Standardabweichung σ_d und der Gesamtkonzentration N angepasst:

$$\frac{dN}{d \log d_{ve}} = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma_d} \exp \left(-0.5 \left(\frac{\log(d_{ve}) - \log(\mu_d)}{\sigma_d} \right)^2 \right). \quad (4.4.13)$$

Die resultierenden Werte für die Modendurchmesser und Standardabweichung sowie die optischen Formfaktoren der Extinktions, Nephelometerstreu- und Absorptionskoeffizienten aller Proben sind in Tabelle 4.4.2 aufgelistet. Weitestgehend allen Schließungsergebnissen ist gemein, dass eine Erhöhung des aerodynamischen Formfaktors zu einer Reduktion des gemessenen optischen Formfaktors führt. Der Grund ist offensichtlich. Eine Erhöhung des aerodynamischen Formfaktors führt zu einer Verschiebung der resultierenden volumenäquivalenten Größenverteilung des APS hin zu größeren Durchmessern. Dies wiederum führt zu einer Erhöhung der berechneten Koeffizienten.

Für jede Probe zeigt sich, dass der gemessene optische Formfaktor der Extinktion ξ_{ext} für die supermikronen Partikel zunimmt. Zusätzlich ist eine starke Zunahme dieses Faktors mit zunehmender Asphärizität zu beobachten, d.h. von NaCl über die Bodenproben bis hin zu Kaolinit. Der Begriff Asphärizität bezieht sich hierbei sowohl auf die objektiv bestimmten Formfaktoren als auch auf den subjektiven Eindruck der Partikelform. Der optische Formfaktor der Extinktion erhöht sich von 1,09 für NaCl-klein auf 1,13 für NaCl-groß. Für die beiden Bodenproben erhöht sich dieser Wert von 1,84 bzw. 1,54 auf 2,35 bzw. 2,23. Kaolinit hebt sich mit einem Maximalwert von 3,20 nochmals von den Bodenproben ab.

Für die Nephelometerstreuoeffizienten ist darüber hinaus eine Wellenlängenabhängigkeit zu erkennen (siehe Abbildung 4.4.6). Jede Probe zeigt unabhängig von der selektierten Größe eine Erhöhung des Formparameters ξ_{nsca} mit fallender Wellenlänge. So erhöht sich zum Beispiel der Wert für NaCl-groß von nahezu eins für Rot auf ca. 1,24 für Blau. Mit zunehmender Asphärizität, d.h. von NaCl über die Bodenproben bis Kaolinit, nimmt auch diese Erhöhung zu. Dabei ist der Formfaktor des Nephelometerstreuoeffizienten für die Wellenlänge von grünem Licht in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Formfaktor der Extinktion. Unter Verwendung des Größenparameters zeigt sich, dass diese optischen Formfaktoren für submikrone Partikel für 450 nm und supermikrone Partikel für 700 nm ineinander übergehen. Eine Ausnahme bildet NaCl-groß für 700 nm.

Die Ergebnisse der gesamten PNSD fügen sich unterschiedlich gut in die Ergebnisse der größenselektierten Partikel ein. Kaolinit-gesamt passt sich mit einer mittleren Partikelgröße von 0,79 μm gut zwischen den Ergebnissen der sub- und supermikronen Partikel ein. Die Ergebnisse der Bodenproben zeigen dagegen etwas zu geringe Werte. Die Werte für NaCl-gesamt sind signifikant zu hoch. Die Ursache hierfür könnte ein größerer Anteil an submikronen Partikeln sein, welcher vom APS nicht erfasst wird. Es wurde zwar bei allen Proben die PNSD für kleinere Partikel unter Annahme einer monomodalen Verteilung extrapoliert, jedoch scheint dies im Fall von NaCl nur unzureichend gelungen zu

sein. Bei einem mittleren Partikeldurchmesser, welcher im untersten Detektionsbereich des APS liegt, ließ sich nur bedingt eine Verteilung anpassen. Daher werden im weiteren Verlauf der Arbeit Ergebnisse von NaCl-gesamt nicht weiter analysiert.

Schladitz (2011) ermittelte in einem Kreuzvergleich von zwei APS und zwei Nephelometern unter Laborbedingungen für Staub optische Formfaktoren von 1,39 – 1,46 für 700 nm, 1,55 – 1,67 für 550 nm und 1,75 – 1,85 für 450 nm. Diese Werte können durch die Ergebnisse der Bodenproben ohne Größenselektion von 1,32, 1,60 und 1,80 für Draa bzw. 1,18, 1,45 und 1,67 für Chegaga reproduziert werden.

Im Gegensatz zum Extinktions- und Nephelometerstreukoeffizienten existiert nur eine geringe bis keine Abweichung der gemessenen und berechneten Absorptionskoeffizienten. Generell und insbesondere für Draa-klein ist eine erhöhte Streuung im Vergleich zu den Streudiagrammen der Extinktions- und Nephelometerstreukoeffizienten zu erkennen. Dies sollte einerseits den geringen Messwerten und somit einem erhöhten Signal-Rausch-Verhältnis geschuldet sein. Andererseits führt die Verwendung von Gleichung 4.1.12 zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten ohnehin zu einer Erhöhung des Rauschens, da die Signale zweier unabhängiger optischer Sensoren einfließen. Die Werte für die gemessenen optischen Formfaktoren ξ_{abs} sind nahezu konstant über beide selektierte Partikelgrößen für Chegaga mit Werten nahe eins. Für Draa erhöht sich dieser Wert leicht von 1,02 auf 1,28 für supermikrone Partikel. Die Ergebnisse der ungefilterten PNSD erscheinen, wie bereits bei Extinktion und Streuung, im Vergleich zu den größenselektierten Werten etwas zu gering. Auch in diesem Fall besteht die Möglichkeit, dass durch die verwendete Extrapolation das Resultat verzerrt wurde. Unabhängig davon erscheint der verwendete Imaginärteil von Kandler et al. (2009) (siehe Tabelle 4.3.1) ausreichend, um die Absorptionskoeffizienten des PSAP zu reproduzieren. Entsprechend Tabelle 4.4.2 wird der nicht zu vernachlässigende Einfluss des verwendeten aerodynamischen Formfaktors auf das Ergebnis ersichtlich.

Um den Effekt des Abschneidefehlers (*Truncation Error*, siehe Kapitel 4.1.3) zu umgehen, wurde die Einfachstreualbedo mithilfe der gemessenen Extinktion bestimmt:

$$\omega_0^{meas} = 1 - \frac{\sigma_{abs}^{meas}}{\sigma_{ext}^{meas}}. \quad (4.4.14)$$

Der Effekt der unterschiedlichen Wellenlängen von CAPS (530 nm) und PSAP (565 nm) wurde ignoriert. Da es sich bei beiden Geräten um Instrumente mit einer einzigen Wellenlänge handelte, bestand nicht die Möglichkeit, das Signal auf eine einheitliche Wellenlänge zu interpolieren. Analog zu den optischen Koeffizienten kann in erster Näherung das Verhältnis der gemessenen und berechneten Werten als gemessener Formfaktor der Einfachstreualbedo angesehen werden:

$$\xi_{\omega_0} = \frac{\omega_0^{meas}}{\omega_0^{calc}}. \quad (4.4.15)$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4.3 aufgelistet. Generell sind die mineralischen Bodenproben mit gemessenen Einfachstreueralbedos ω_0^{meas} für die gesamte Verteilung im Bereich von 0,96 bis 0,97 nur schwach absorbierend. Diese Werte entsprechen den Ergebnissen vorangegangener Feldmessungen von ca. 0,94 bis 0,96 für 550 nm von Schladitz et al. (2009) und Müller et al. (2009b, 2011c). Der gemessene optische Formfaktor ξ_{ω_0} ist ein unmittelbares Resultat der bereits analysierten Extinktionserhöhung bei annähernd unveränderter Absorption. Beide Bodenproben zeigen eine nahezu identische Erhöhung mit zunehmendem Größenparameter von 1,01 für submikrone bis 1,04 für supermikrone Partikel. Diese gemessenen größenparameterabhängigen Abweichungen der Einfachstreueralbedo entsprechen den Ergebnissen der Simulationen von Kalashnikova et al. (2005) für schwach absorbierenden Mineralstaub und sind nahezu identisch mit den gemessenen Abweichungen von Schladitz et al. (2011a) von 4 %.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass sich die Formparameter d_{ue}/d_{fe} und d_{ne}/d_{fe} für NaCl signifikant von denen der beiden Bodenproben unterscheiden. Diese Ergebnisse entsprechen dem subjektiven Eindruck der regelmäßigen, kompakten, kuboiden Form von NaCl sowie der vielfältigen, unregelmäßigen Partikelformen der Bodenproben anhand der SEM-Aufnahmen. Kaolinit hebt sich mit losen Agglomeraten aus hexagonal angeordneten Plättchen nochmals von den Bodenproben ab, wobei aufgrund von Überladung des Filters keine Formparameter bestimmt werden konnten. Diese Zunahme an Asphärizität (subjektiv wie auch objektiv) zeigt sich ebenfalls in einer Zunahme des gemessenen aerodynamischen Formfaktors von 1,16 für NaCl bis 1,51 für Kaolinit. Die gemessenen optischen Formfaktoren der Extinktion und der Nephelometerstreuung zeigen ebenfalls eine Erhöhung mit zunehmender Asphärizität. Darüber hinaus ist eine Zunahme dieses Effekts mit steigendem Größenparameter zu erkennen, mit einem Maximalwert von 3,48 für den Formfaktor der Nephelometerstreuung bei 450 nm für supermikrone Kaolinitpartikel. Im Gegensatz dazu existieren keine signifikanten Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen Absorptionskoeffizienten, sowohl für sub- als auch supermikron selektierte Partikel.

Zu Beginn des nächsten Kapitels werden optische Formfaktoren anhand von Simulationen berechnet. Im Anschluss werden die experimentellen Ergebnisse für die geometrischen und aerodynamischen sowie die optischen Formfaktoren mit denen der Simulation verglichen. Es soll überprüft werden, ob sich die optischen Abweichungen einschließlich der Größenabhängigkeit durch die vorangegangenen theoretischen Überlegungen und Simulationen beschreiben lassen.

Tabelle 4.4.2: Ergebnisse der gemessenen mittleren aerodynamischen Formfaktoren einschließlich der Variation um $\pm 7\%$ und dem resultierenden volumenäquivalenten Modendurchmesser μ_d , der Standardabweichung σ_d sowie den optischen Formfaktoren der Extinktions, Nephelometerstreu- und Absorptionskoeffizienten aller Proben

Probe	χ	μ_d (in μm)	σ_d	ξ_{ext}^{meas} 530 nm	ξ_{nsca}^{meas} 450 nm	ξ_{nsca}^{meas} 550 nm	ξ_{nsca}^{meas} 700 nm	ξ_{abs}^{meas} 565 nm
NaCl-klein	1.08	0.525	0.075	1.188	1.318	1.247	1.174	
	1.16	0.547	0.074	1.087	1.243	1.141	1.041	
	1.24	0.568	0.074	1.003	1.192	1.058	0.935	
NaCl-groß	1.08	0.941	0.080	1.156	1.298	1.242	1.052	
	1.16	0.978	0.079	1.132	1.240	1.205	1.013	
	1.24	1.013	0.079	1.090	1.166	1.187	0.979	
NaCl-gesamt	1.08	0.484		1.363	1.634	1.460	1.248	
	1.16	0.505		1.260	1.550	1.363	1.157	
	1.24	0.525		1.181	1.461	1.278	1.077	
Draa-klein	1.22	0.535	0.110	1.979	2.416	2.074	1.770	1.160
	1.31	0.557	0.109	1.836	2.300	1.944	1.620	1.019
	1.40	0.578	0.109	1.725	2.218	1.827	1.498	0.930
Draa-groß	1.22	1.067	0.149	2.482	2.892	2.576	2.113	1.454
	1.31	1.108	0.149	2.348	2.722	2.429	2.031	1.283
	1.40	1.148	0.148	2.158	2.642	2.350	1.958	1.189
Draa-gesamt	1.22	0.766	0.227	1.798	1.899	1.694	1.392	1.094
	1.31	0.797	0.226	1.697	1.799	1.602	1.319	0.971
	1.40	0.827	0.226	1.578	1.741	1.535	1.256	0.894

4 Laborexperimente

Chegaga-klein	1.31	0.513	0.131	1.662	1.927	1.617	1.277	1.105
	1.41	0.535	0.131	1.540	1.828	1.497	1.161	0.992
	1.51	0.556	0.130	1.432	1.744	1.405	1.052	0.880
Chegaga-groß	1.31	1.207	0.131	2.436	2.964	2.612	2.147	1.041
	1.41	1.255	0.131	2.226	2.872	2.534	2.052	0.982
	1.51	1.301	0.130	2.130	2.700	2.356	1.971	0.881
Chegaga-gesamt	1.31	0.725	0.261	1.605	1.733	1.516	1.249	0.990
	1.41	0.755	0.260	1.486	1.667	1.448	1.178	0.900
	1.51	0.785	0.259	1.408	1.581	1.367	1.119	0.821
Kaolinit-klein	1.37	0.628	0.152	2.014	2.179	1.789	1.293	
	1.47	0.653	0.151	1.895	2.088	1.708	1.204	
	1.57	0.672	0.151	1.807	1.716	1.727	1.135	
Kaolinit-groß	1.37	0.977	0.141	3.370	3.483	3.104	2.188	
	1.47	1.001	0.140	3.201	3.252	2.958	2.092	
	1.57	1.042	0.140	2.972	3.152	2.857	2.026	
Kaolinit-gesamt	1.37	0.790	0.176	3.256	3.306	2.863	2.055	
	1.47	0.822	0.175	3.079	3.121	2.727	1.914	
	1.57	0.852	0.175	2.885	3.013	2.617	1.861	

Tabelle 4.4.3: Ergebnisse der experimentell bestimmten optischen Formfaktoren der Einfachstreueralbedo ξ_{ω_0} der Bodenproben bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ

Probe	ω_0^{meas}	χ	μ_d	ω_0^{calc}	ξ_{ω_0}
			(in μm)		
Draa-klein	0.985	1.22	0.524	0.979	1.006
		1.31	0.545	0.978	1.007
		1.40	0.566	0.977	1.008
Draa-groß	0.970	1.22	1.090	0.939	1.033
		1.31	1.132	0.934	1.038
		1.40	1.173	0.935	1.037
Draa-gesamt	0.971	1.22	0.766	0.949	1.024
		1.31	0.797	0.945	1.028
		1.40	0.827	0.945	1.028
Chegaga-klein	0.986	1.31	0.503	0.978	1.009
		1.41	0.525	0.977	1.010
		1.51	0.546	0.976	1.011
Chegaga-groß	0.972	1.31	1.269	0.931	1.044
		1.41	1.319	0.933	1.042
		1.51	1.368	0.928	1.047
Chegaga-gesamt	0.961	1.31	0.725	0.941	1.021
		1.41	0.755	0.940	1.022
		1.51	0.785	0.937	1.025

5 Diskussion

In Kapitel 2 wurde gezeigt, dass sich sowohl der aerodynamische Formfaktor im Stokes-Bereich als auch die optischen Formfaktoren der Streuwirkungsquerschnitte im Bereich der geometrischen Optik durch den geometrischen Formparameter d_{ce}/d_{ve} beschreiben lassen. Dies konnte anhand der numerischen Ergebnisse in Kapitel 3 bestätigt werden. Darüber hinaus zeigt sich auch anhand experimenteller Daten, dass mit zunehmender Asphärizität beide Formfaktoren zunehmen.

Um auch optische Formfaktoren für den Bereich zwischen dem unteren Mie- bzw. Rayleigh-Bereich und dem Bereich der geometrischen Optik zu erhalten sowie mögliche Relationen zwischen optischen und aerodynamischen Formfaktoren zu untersuchen, wird im folgenden Abschnitt anhand der Simulation eine parametrisierte Darstellung der optischen Formfaktoren generiert. Im Anschluss wird untersucht, ob sich die experimentell bestimmten Formfaktoren durch die Parametrisierung beschreiben lassen.

5.1 Zusammenhang zwischen aerodynamischen und optischen Formfaktoren

Unter Zuhilfenahme einer fiktiven Partikelanzahlgrößenverteilung lassen sich für jede modellierte Partikelform entsprechend Kapitel 2.3.3 die jeweiligen optischen Koeffizienten und daraus die entsprechenden optischen Formfaktoren berechnen. Hierfür wurde angenommen, dass diese volumenäquivalente PNSD einer logarithmischen Normalverteilung (dekadischer Logarithmus) mit dem Modendurchmesser μ_d und der Standardabweichung σ_d entspricht (siehe Gleichung 4.4.13).

Da der Fokus dieser Arbeit auf dem Zusammenhang zwischen aerodynamischen und optischen Formfaktoren liegt, wird als Metrik für die Asphärizität der aerodynamische Formfaktor verwendet, d.h. der optische Wirkungsquerschnitt und die Effizienz wird in Abhängigkeit vom aerodynamischen Formfaktor dargestellt, gekennzeichnet mit einem hochgestellten Index χ . Exemplarisch für den Formfaktor der optischen Koeffizienten berechnet sich dieser für die Extinktion mit

$$\begin{aligned}
\xi_{ext}(\chi, \mu_x, \sigma_x, n) &= \frac{\sigma_{ext}}{\sigma_{ext}^{sp}} \\
&= \frac{\int_0^\infty C_{ext}^\chi(d_{ve}, \lambda, n) \frac{dN}{d \log d_{ve}} d \log d_{ve}}{\int_0^\infty C_{ext}^{sp}(d_{ve}, \lambda, n) \frac{dN}{d \log d_{ve}} d \log d_{ve}} , \\
&= \frac{\int_0^\infty Q_{ext}^\chi(x_{ve}, n) x_{ve}^2 \frac{dN}{d \log x_{ve}} d \log x_{ve}}{\int_0^\infty Q_{ext}^{sp}(x_{ve}, n) x_{ve}^2 \frac{dN}{d \log x_{ve}} d \log x_{ve}}
\end{aligned} \tag{5.1.1}$$

wobei Q_{ext}^χ als das Verhältnis des optischen Wirkungsquerschnitts zum geometrischen Querschnitt einer volumengleichen Kugel (siehe Kapitel 3.3.2), d.h. $Q_{ext}^\chi = C_{ext}^\chi / G_{geo}^{sp}$, definiert ist.

Der so definierte optische Formfaktor ist als Resultat eine Funktion des aerodynamischen Formfaktors χ und unabhängig von der Gesamtkonzentration der verwendeten Verteilung. Weiterhin ist der optische Formfaktor eine Funktion des komplexen Brechungsindex n . Der Formfaktor ist unmittelbar vom Größenparameter abhängig. Genauer gesagt ist dieser, aufgrund der Integration über die PNSD, eine Funktion der Parameter μ_x und σ_x . Entsprechend der Definition in Gleichung 4.4.13 gilt:

$$\mu_x = \frac{\pi}{\lambda} \mu_d, \quad \sigma_x = \sigma_d. \tag{5.1.2}$$

Die Formfaktoren wurden für logarithmisch äquidistante Werte von μ_x im Bereich von 0,3 bis ca. 10,0 berechnet. Der obere Grenzwert ist abhängig von dem maximal erreichten Größenparameter der Simulation sowie der Breite der Verteilung σ_x . Für σ_x wurden die drei festen Werte 0,15, 0,20 und 0,25 verwendet.

Der mittlere Modendurchmesser von mineralischem Grobstaub liegt im Bereich von ca. 0,6 μm bis 0,8 μm mit einer Standardabweichung von 0,18 (Kandler et al., 2009; Kaaden et al., 2009; Schladitz, 2011). Der aufgespannte Bereich ist somit ausreichend, um die optischen Formfaktoren für atmosphärischen Mineralstaub¹ und Wellenlängen des sichtbaren Lichts zu erfassen. Die Brechungsindizes entsprechen dem im Kapitel 3.3 aufgelisteten Ensemble von 1,50, 1,55 und 1,60 für den Realteil sowie 0,0000, 0,0005 und 0,0050 für den Imaginärteil.

Entsprechend den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 4.4.3 sowie den Ergebnissen der simulierten optischen Wirkungsquerschnitte und Effizienzen in Kapitel 3.3.1 sind die optischen Formfaktoren in erster Linie eine Funktion des Größenparameters sowie der Asphärität. Um einen besseren Eindruck von den optischen Abweichungen bzw. des optischen Formfaktors der Extinktion für sich aerodynamisch ähnlich verhaltende Partikel zu bekommen, wurden in Abbildung 5.1.1 alle vorhandenen Partikel in drei Klassen mit aerodynamischen Formfaktoren im Bereich von $1,0 \leq \chi < 1,1$, $1,1 \leq \chi < 1,2$ und $1,2 \leq \chi < 1,3$ zusammengefasst.

¹Eine Ausnahme bildet z.B. quellnaher *Super-Grobstaub* (Kandler et al., 2009)

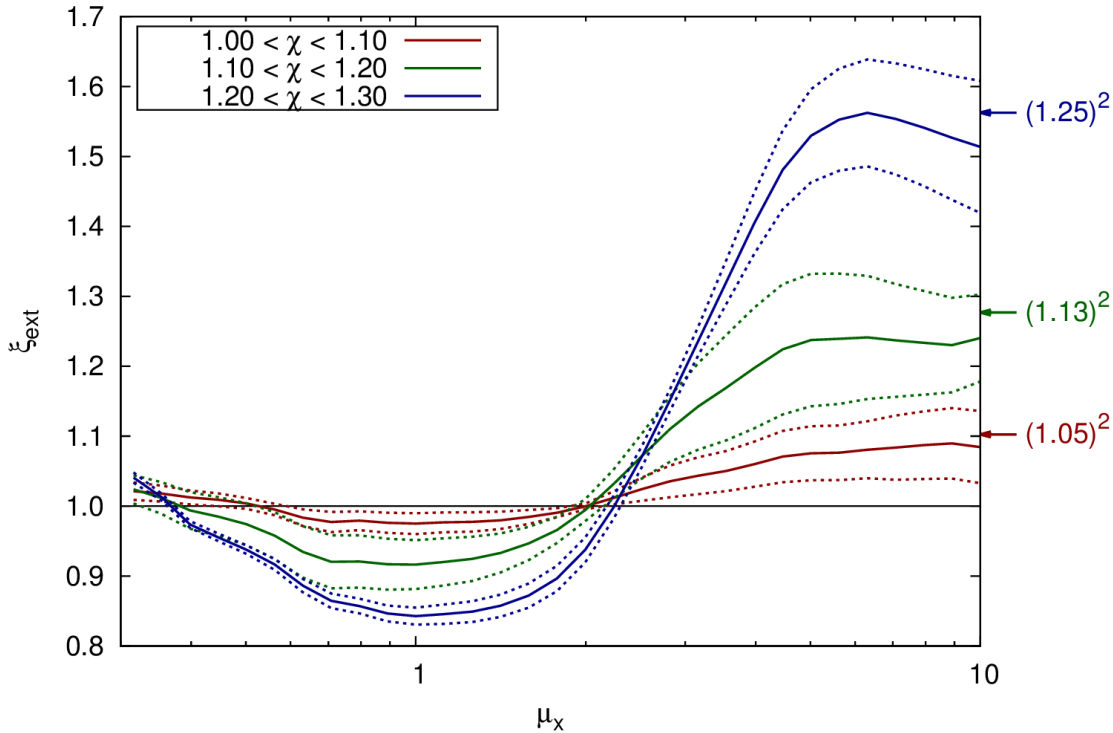


Abbildung 5.1.1: Optischer Formfaktor der Extinktion (durchgezogene farbige Linien) sowie deren Standardabweichung (Punkte) für drei Cluster von aerodynamischen Formfaktoren in Abhängigkeit vom mittleren Größenparameter μ_x für $n = 1,55 + i0,0050$ und $\sigma_x = 0,20$ sowie der zu erwartende asymptotische Grenzwert unter Verwendung des mittleren aerodynamischen Formfaktors der Cluster (Pfeile rechts)

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 3.3.2 zeigt sich, dass für $\mu_x \simeq 10$ der optische Formfaktor einen von eins abweichenden asymptotischen Wert annimmt. Dieser asymptotische Wert sollte entsprechend der Theorie dem Quadrat des Verhältnisses aus querschnitts- und volumenäquivalentem Durchmesser entsprechen. Unter Verwendung der vereinfachten Leithschen Näherung bedeutet dies somit, dass der optische Formfaktor der Extinktion, wie auch der Streuung und Absorption, dem Quadrat des aerodynamischen Formfaktors χ entsprechen müsste:

$$\xi_{ext} = \chi^2, \quad \mu_x \gtrsim 10. \quad (5.1.3)$$

Dies ist der entscheidende Zusammenhang zwischen aerodynamischen und optischen

Formfaktoren asphärischer Partikel.

Dieser Zusammenhang lässt sich anhand der Ergebnisse aus Abbildung 5.1.1 grob überprüfen. Für Partikelformen mit $1,0 \leq \chi < 1,1$ mit einem mittleren χ von ca. 1,05 erwartet man einen optischen Formfaktor ξ_{ext} von ca. 1,10, welcher nahe dem Wert von ca. 1,09 für $\mu_x = 10,0$ der Simulationen liegt. Partikel der beiden anderen Klassen $1,1 \leq \chi < 1,2$ bzw. $1,2 \leq \chi < 1,3$ mit einem mittleren χ von ca. 1,13 bzw. 1,25 besitzen für den maximal erreichten mittleren Größenparameter ein ξ_{ext} von 1,24 bzw. 1,52, welcher nur geringfügig kleiner ist als der aus Gleichung 5.1.3 abgeschätzte Wert von ca. 1,28 bzw. 1,56. Weiterhin ist aus Abbildung 5.1.1 zu erkennen, dass für hinreichend kleine Partikel mit $\mu_x \simeq 0,3$ unabhängig von der Form ξ_{ext} einen Wert von nahezu eins annimmt. Dazwischen liegt ein stetiger Übergangsbereich der bis zu einem mittleren Größenparameter von ca. 2,2 durch Werte kleiner eins und anschließend durch eine Zunahme auf den erwähnten asymptotischen Wert gekennzeichnet ist. Der Bereich mit Werten kleiner eins ist eine unmittelbare Folge des abgeschwächten Anstiegs des Extinktionswirkungsquerschnitts bzw. der Effizienz bis $x_{ve} \simeq 4$ (siehe Abbildung 3.3.5).

In Abbildung 5.1.2 sind die simulierten Formfaktoren der Extinktion mit $n = 1,55 + i0,0050$ als einzelne Datenpunkte dargestellt. An die Ergebnisse der Simulation wurde eine zweidimensionale Funktion angepasst. Einerseits gewährleistet solch eine parametrisierte Darstellung eine einfache Verwendung der Ergebnisse, andererseits entspricht dies auch einer statistische Mittelung über alle verwendeten Partikelformen. Dieser zweite Sachverhalt wird im Folgenden noch genauer diskutiert. Ziel jeder Parametrisierung ist eine einfache Beschreibung mit minimaler Parameterzahl (Freiheitsgrade), welche jedoch hinreichend genau einen physikalischen Sachverhalt beschreiben soll. Die Funktion

$$\xi_{ext} = 0.5 (\chi^2 - 1) \left(\operatorname{erf} \left(\frac{\log(\mu_x) - \log(A_x)}{B_x} \right) + 1 \right) + 1 \quad (5.1.4)$$

besitzt nur zwei freie Parameter A_x und B_x und erfüllt die beiden Randbedingungen für hinreichend kleine bzw. große Werte von μ_x . Des Weiteren gewährleistet die Gaußsche Fehlerfunktion (erf) einen stetigen Übergang zwischen beiden Extremen, welcher in Abbildung 5.1.1 zu erkennen ist. Jede andere logistische Funktion, z.B. eine Sigmoidalfunktion, wäre genauso geeignet. Die Funktion nimmt nur Werte größer eins an. Es ist somit nicht möglich, den zuvor beschriebenen Bereich mit Werten kleiner eins wiederzugeben. Es wird jedoch im späteren Verlauf der Arbeit deutlich, dass sich für hinreichend breite Partikelgrößenverteilungen dieser Effekt herausmittelt, wohingegen der erhöhte asymptotische Wert für hinreichend große μ_x unverändert bleibt. Daher soll diese Einschränkung nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Die Parameter der angepassten Funktion können physikalisch interpretiert werden. Der Parameter A_x beschreibt den mittleren Größenparameter des Übergangsbereichs bei dem der optische Formfaktor 50% seines asymptotischen Werts annimmt. Die Breite des Übergangsbereichs wird durch den Parameter B_x beschrieben. In Tabelle 5.1.1 sind die

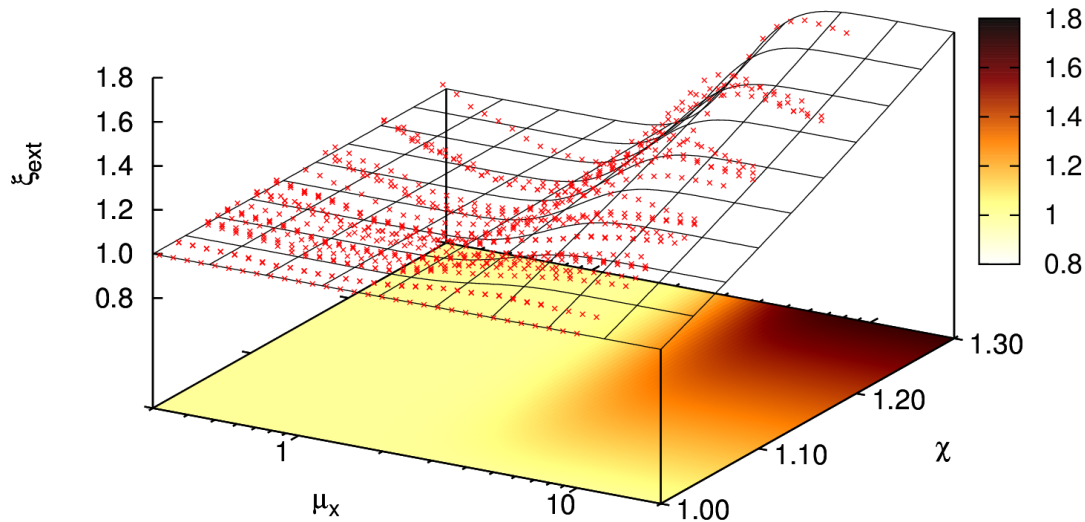


Abbildung 5.1.2: Simulierter optischer Formfaktor der Extinktion als Funktion des mittleren Größenparameters μ_x und des aerodynamischen Formfaktors χ (rote Datenpunkte) und die an die Werte angepasste zweidimensionale Funktion, dargestellt als Fläche (schwarzes Gitter) sowie als Farbkonturplot für $n = 1,55 + i0,0050$ und $\sigma_x = 0,20$

resultierenden Parameter der angepassten Funktion für die Simulationsergebnisse der Extinktion für alle verfügbaren Kombinationen aus Brechungsindizes aufgelistet.

Der Parameter B_x weist im Rahmen der Ungenauigkeit keine signifikante Abhängigkeit vom komplexen Brechungsindex auf. Der mittlere Größenparameter des Übergangsbereichs A_x der Extinktion ist abhängig vom Realteil des Brechungsindex. Eine Erhöhung des Realteils führt zu einer Reduktion von A_x . Dieses Ergebnis ist physikalisch plausibel. Eine Änderung des Realteils führt zu einem Phasenversatz des qualitativen Kurvenverlaufs der Extinktionseffizienz (Van de Hulst, 1982). Um diesen Effekt zu eliminieren und Parameter zu erhalten, welche unabhängig vom Brechungsindex sind, wird anstatt des Größenparameters x der Phasenverschiebungsparameter (engl. phase shift parameter) ρ

Tabelle 5.1.1: Resultierende Parameter sowie deren Genauigkeit als Standardabweichung der zweidimensionalen Anpassung der simulierten optischen Formfaktoren der Extinktion in Abhängigkeit vom komplexen Brechungsindex für $\sigma_x = 0,20$

(a) Parameter A_x			
n''	$n' = 1,50$	$n' = 1,55$	$n' = 1,60$
0,0000	$3,670 \pm 0,053$	$3,360 \pm 0,047$	$3,067 \pm 0,041$
0,0005	$3,673 \pm 0,053$	$3,361 \pm 0,047$	$3,003 \pm 0,039$
0,0050	$3,687 \pm 0,052$	$3,434 \pm 0,047$	$3,026 \pm 0,040$
(b) Parameter B_x			
n''	$n' = 1,50$	$n' = 1,55$	$n' = 1,60$
0,0000	$0,445 \pm 0,029$	$0,471 \pm 0,028$	$0,469 \pm 0,027$
0,0005	$0,457 \pm 0,029$	$0,472 \pm 0,028$	$0,472 \pm 0,027$
0,0050	$0,470 \pm 0,029$	$0,493 \pm 0,028$	$0,443 \pm 0,027$

verwendet (Van de Hulst, 1982):

$$\rho_{ve} = 2x_{ve}(n - 1). \quad (5.1.5)$$

Bei der Definition mithilfe des volumenäquivalenten Größenparameters x_{ve} handelt es sich somit um den volumenäquivalenten Phasenverschiebungsparameter ρ_{ve} . Dieser Ansatz liefert akzeptable Ergebnisse für nichtabsorbierende Brechungsindizes mit $|n - 1| < 1$ (Van de Hulst, 1982). Im Folgenden wird diese Skalierung auch für schwach absorbierende Brechungsindizes angewandt, sowohl für die Formparameter der Extinktion als auch der Streuung. Mithilfe der Gleichung 5.1.5 lassen sich die Datensätze aller neun Kombinationen von Brechungsindizes auf den volumenäquivalenten Phasenverschiebungsparameter ρ_{ve} transformieren und zusammenfügen. Analog zu Gleichung 5.1.2 gilt:

$$\mu_\rho = 2(n - 1)\mu_x, \quad \sigma_\rho = \sigma_x. \quad (5.1.6)$$

Für den zusammengesetzten Datensatz lässt sich eine identische angepasste Funktion finden, deren Parameter A_ρ und B_ρ nun unabhängig vom Brechungsindex sind:

$$\xi_{sca} = 0.5 (\chi^2 - 1) \left(\operatorname{erf} \left(\frac{\log(\mu_\rho) - \log(A_\rho)}{B_\rho} \right) + 1 \right) + 1. \quad (5.1.7)$$

Die Ergebnisse beider Parameter sind für die drei analysierten Standardabweichungen σ_ρ von 0,15, 0,20 und 0,25 in Tabelle 5.1.3 aufgelistet. Es lässt sich konstatieren, dass eine Erhöhung von σ_ρ zu einer Reduktion des mittleren Phasenverschiebungsparameters des Übergangsbereichs A_ρ führt. Dieser Effekt ist physikalisch plausibel, da bei einer Verbreiterung der Verteilung der Einfluss größerer Partikel überwiegt.

Tabelle 5.1.3: Parameter A_ρ und B_ρ sowie deren Genauigkeit als Standardabweichung der zweidimensionalen Anpassung der simulierten optischen Formfaktoren der Extinktion in Abhängigkeit von σ_ρ

σ_ρ	A_ρ	B_ρ
0,15	$4,097 \pm 0,015$	$0,277 \pm 0,007$
0,20	$3,680 \pm 0,017$	$0,464 \pm 0,009$
0,25	$3,204 \pm 0,017$	$0,597 \pm 0,011$

Insgesamt erscheint der Zusammenhang zwischen σ_ρ und den beiden Parametern A_ρ und B_ρ linear. Eine Extrapolation für σ_ρ gegen 0, d.h. eine monodisperse Verteilung, führt auf ein A_ρ von ca. 5,4. Dieser Wert entspricht in etwa auch dem mittleren Phasenverschiebungsparameter von 5,1, welcher sich aus Abbildung 3.3.5a und 3.3.5b abschätzen lässt, an dem die Simulationsergebnisse der Extinktionswirkungsquerschnitte und -effizienzen asphärischer Partikel und der volumengleichen Kugel voneinander abweichen. Weiterhin führt eine Verbreiterung der Verteilung zu einer Erhöhung von B_ρ , d.h. zu einer Verbreiterung des Übergangsbereichs. Dieser Sachverhalt ist unmittelbar logisch und folgerichtig und wird somit nicht näher analysiert. Da beide Parameter nahezu linear mit σ_ρ skalieren, lassen sich auch für beliebig breite Verteilungen Werte für A_ρ und B_ρ im Bereich von 0,15 bis 0,25 durch Interpolation abschätzen.

Analog zur Extinktion wurden in gleicher Weise die Formfaktoren der Streukoeffizienten analysiert. Entsprechend den theoretischen Überlegungen gelten die gleichen Randbedingungen wie bei der Extinktion. Hinreichend kleine asphärische Partikel verhalten sich bei der Streuung wie volumengleiche Kugeln, wohingegen für hinreichend große Partikel eine Erhöhung des Formfaktors erwartet wird, welche dem Quadrat des Verhältnisses aus querschnitts- und volumenäquivalentem Durchmesser entspricht. Daher lassen sich alle bei der Extinktion beschriebenen Schritte auf diesen Formfaktor anwenden, insbesondere lässt sich die gleiche Funktion anpassen. In Tabelle 5.1.4 sind die Ergebnisse der Parameter dieser angepassten Kurve für die Streuung dargestellt. Im Gegensatz zur Extinktion sind die Parameter A_x und B_x abhängig vom Imaginärteil des Brechungsindex. Mit steigender Absorption verringern sich beide Parameter.

Der Einfluss des Realteils bei konstantem Imaginärteil lässt sich ebenfalls unter Verwendung des Phasenverschiebungsparameters ρ erklären. In Tabelle 5.1.6 sind die Para-

Tabelle 5.1.4: Resultierende Parameter sowie deren Genauigkeit als Standardabweichung der zweidimensionalen Anpassung der simulierten optischen Formfaktoren der Streuung in Abhängigkeit vom komplexen Brechungsindex für $\sigma_x = 0,20$

(a) Parameter A_x			
n''	$n' = 1,50$	$n' = 1,55$	$n' = 1,60$
0,0000	$3,670 \pm 0,053$	$3,360 \pm 0,047$	$3,067 \pm 0,041$
0,0005	$3,656 \pm 0,052$	$3,344 \pm 0,046$	$2,991 \pm 0,039$
0,0050	$3,546 \pm 0,049$	$3,274 \pm 0,042$	$2,924 \pm 0,037$
(b) Parameter B_x			
n''	$n' = 1,50$	$n' = 1,55$	$n' = 1,60$
0,0000	$0,445 \pm 0,029$	$0,471 \pm 0,028$	$0,469 \pm 0,027$
0,0005	$0,451 \pm 0,029$	$0,466 \pm 0,028$	$0,422 \pm 0,027$
0,0050	$0,418 \pm 0,028$	$0,418 \pm 0,025$	$0,398 \pm 0,026$

meter A_ρ und B_ρ für die analysierten Werte von σ_ρ wie auch der imaginären Brechungsindizes n'' dargestellt.

Da bei der Absorption die gleichen Randbedingungen wie bei der Extinktion und Streuung gelten, wurde die gleiche Funktion an die Simulationsergebnisse angepasst. Selbstverständlich lassen sich für nichtabsorbierende Partikel keine Formparameter bestimmen.

Eine zur Extinktion oder Streuung identische Analyse der resultierenden Parameter A_x und B_x für alle Kombinationen von Brechungsindizes war nicht möglich. Die maximal erreichten Größenparameter von 20 waren unzureichend, um brauchbare mittlere Größenparameter μ_x zu erhalten, damit der Algorithmus der nichtlinearen Anpassung konvergiert. Es konnten nur die Simulationsergebnisse mit einem Brechungsindex von $n = 1,55 + i0,0050$ verwendet werden, da diese bis zu einem Größenparameter von 30 vorlagen. Man erkennt bereits an dem resultierenden Parameter A_x (siehe Tabelle 5.1.8), dass Simulationen für hinreichend große Partikel notwendig sind, um genaue Ergebnisse zu erhalten. Im Gegensatz zur Extinktion und Streuung nimmt für kleine Partikel, d.h. für $\mu_x \lesssim 1$, der simulierte Formfaktor der Absorption signifikant zu (siehe Abbildung C.3). Dieses Resultat ist im Widerspruch zu der Annahme, dass die Absorption für hinreichend kleine Partikel mit dem Volumen skaliert (Pollack und Cuzzi, 1979; Van de Hulst, 1982) und kann somit durch die verwendete Funktion nicht wiedergegeben werden.

Tabelle 5.1.6: Resultierende Parameter A_ρ und B_ρ sowie deren Genauigkeit als Standardabweichung der zweidimensionalen Anpassung der simulierten optischen Formfaktoren der Streuung in Abhängigkeit vom Imaginärteil des Brechungsindex und σ_ρ

(a) Parameter A_ρ			
σ_ρ	$n'' = 0,0000$	$n'' = 0,0005$	$n'' = 0,0050$
0,15	$4,087 \pm 0,026$	$4,075 \pm 0,026$	$4,043 \pm 0,025$
0,20	$3,681 \pm 0,030$	$3,643 \pm 0,029$	$3,555 \pm 0,027$
0,25	$3,202 \pm 0,030$	$3,156 \pm 0,030$	$3,071 \pm 0,028$
(b) Parameter B_ρ			
σ_ρ	$n'' = 0,0000$	$n'' = 0,0005$	$n'' = 0,0050$
0,15	$0,275 \pm 0,013$	$0,272 \pm 0,013$	$0,258 \pm 0,013$
0,20	$0,466 \pm 0,016$	$0,447 \pm 0,016$	$0,414 \pm 0,015$
0,25	$0,590 \pm 0,020$	$0,576 \pm 0,020$	$0,558 \pm 0,018$

Die Ursache für diese Abweichung von den theoretischen Überlegungen ist unbekannt.

Tabelle 5.1.8: Parameter A_x und B_x sowie deren Genauigkeit als Standardabweichung der zweidimensionalen Anpassung der simulierten optischen Formfaktoren der Absorption für $n = 1,55 + i0,0050$

σ_x	A_x	B_x
0,15	$12,573 \pm 0,362$	$0,669 \pm 0,060$
0,20	$10,510 \pm 0,326$	$0,709 \pm 0,061$
0,25	$9,388 \pm 0,258$	$0,742 \pm 0,058$

Unabhängig davon ist, aufgrund der reduzierten Bandbreite an Ergebnissen für nur einen Brechungsindex, das Ergebnis im Vergleich zur Extinktion und Streuung kritischer zu betrachten. Weiterhin liegt der bisherigen Betrachtung des Formeffekts der optischen Koeffizienten ein systematischer Fehler zu Grunde. Die unabhängige Anpassung einer nichtlinearen Funktion, und damit verbunden unabhängige Parameter, aller drei optischen Formfaktoren suggeriert auch unabhängige Formfaktoren. Dies ist nicht korrekt.

Betrachtet man den Zusammenhang der Extinktions-, Streu- und Absorptionskoeffizienten für asphärische Partikel mit denen von volumengleichen Kugeln,

$$\begin{aligned}\sigma_{ext} &= \sigma_{sca} + \sigma_{abs}, \\ \sigma_{ext}^{sp} &= \sigma_{sca}^{sp} + \sigma_{abs}^{sp},\end{aligned}\tag{5.1.8}$$

ist der Formfaktor der Extinktion mit dem der Streuung und Absorption gekoppelt:

$$\xi_{ext} = \frac{\sigma_{sca} + \sigma_{abs}}{\sigma_{sca}^{sp} + \sigma_{abs}^{sp}} = \frac{\xi_{sca}\sigma_{sca}^{sp} + \xi_{abs}\sigma_{abs}^{sp}}{\sigma_{sca}^{sp} + \sigma_{abs}^{sp}}.\tag{5.1.9}$$

Aufgrund der schwachen Aussagekraft der Simulationsergebnisse der Absorption wird auf eine konkrete Analyse dieses Sachverhalts verzichtet. Unabhängig davon würde dies auf eine kompliziertere gekoppelte Anpassung zweier nichtlinearer Funktionen mit jeweils zwei Parametern an die Simulationsergebnisse aller drei optischen Formfaktoren hinauslaufen. Jedoch lassen sich drei Spezialfälle beschreiben. Für hinreichend kleine Partikel gilt $\xi_{sca} = \xi_{abs} = 1$ und somit $\xi_{ext} = 1$. Für hinreichend große Partikel gilt hingegen $\xi_{sca} = \xi_{abs} = \chi^2$ und somit $\xi_{ext} = \chi^2$. Darüber hinaus ergibt sich für nicht absorbierende Partikel unmittelbar $\xi_{ext} = \xi_{sca}$. Alle drei Spezialfälle werden trotz der Verwendung dreier unabhängiger Anpassungsfunktionen bereits erfüllt.

In Kapitel 3.3.1 wurden die Ergebnisse der optischen Wirkungsquerschnitte und Effizienzen mit Werten aus der Literatur verglichen. Naturgemäß sind die daraus abgeleiteten optischen Formfaktoren ebenfalls nicht im Widerspruch zu bisherigen Ergebnissen. Auch wenn versucht wurde, die beiden Parameter A_x und B_x physikalisch einzuordnen, lassen sich diese im Allgemeinen nur schwer mit anderen Ergebnissen aus der Literatur vergleichen, da sie in erster Linie von der verwendeten Anpassungsfunktion abhängig sind. Pollack und Cuzzi (1979) versuchten in ihrer Arbeit ebenfalls die Streueigenschaften asphärischer Partikel durch einen semi-theoretischen Ansatz zu beschreiben. Es existieren Analogien mit der in dieser Arbeit verwendeten Form. Die über eine Population asphärischer Partikel gemittelten optischen Effizienzen, dargestellt durch einen Überstrich, werden durch eine Parametrisierung der Form

$$\begin{aligned}\overline{Q}_{sca} &= Q_{sca}^L \cdot F \cdot \left(\frac{d_{se}}{d_{ve}}\right)^2 + Q_{sca}^S \cdot (1 - F), \\ \overline{Q}_{abs} &= Q_{abs}^L \cdot F \cdot \left(\frac{d_{se}}{d_{ve}}\right)^2 + Q_{abs}^S \cdot (1 - F), \\ \overline{Q}_{ext} &= \overline{Q}_{sca} + \overline{Q}_{abs}\end{aligned}\tag{5.1.10}$$

beschrieben², wobei Q_{sca}^S die populationsgemittelten optischen Streueffizienzen bis zu einem postulierten Größenparameter x_0 und Q_{sca}^L die populationsgemittelten Streueffizi-

²Die Notation wurde dieser Arbeit angepasst und ist somit abweichend von Pollack und Cuzzi (1979).

enzen oberhalb dieses Parameters ist:

$$Q_{sca}^S = \int_0^{x_0} Q_{sca}^{sp}(x_{ve}) \frac{dN}{dx_{ve}} \pi x_{ve}^2 dx_{ve} / \int_0^{x_0} \frac{dN}{dx_{ve}} \pi x_{ve}^2 dx_{ve}, \quad (5.1.11)$$

$$Q_{sca}^L = \int_{x_0}^{\infty} Q_{sca}^{sp}(x_{ve}) \frac{dN}{dx_{ve}} \pi x_{ve}^2 dx_{ve} / \int_{x_0}^{\infty} \frac{dN}{dx_{ve}} \pi x_{ve}^2 dx_{ve}. \quad (5.1.12)$$

Für $x > x_0$ wird die Streueffizienz mit dem Verhältnis der Oberflächen des asphärischen Partikels und der volumengleichen Kugel multipliziert. Für den Fall von konvexen Partikeln und unter Verwendung der Leithschen Näherung ist dieser Faktor gleich χ^2 . Die resultierende Streueffizienz des asphärischen Partikels ist ein Wert zwischen beiden Größen, gewichtet mit dem Faktor

$$F = \int_{x_0}^{\infty} \frac{dN}{dx_{ve}} \pi x_{ve}^2 dx_{ve} / \int_0^{\infty} \frac{dN}{dx_{ve}} \pi x_{ve}^2 dx_{ve}. \quad (5.1.13)$$

Der Ansatz von Pollack und Cuzzi (1979) unterscheidet sich in einem wesentlichen Punkt von der hier präsentierten Darstellung. In der Arbeit von Pollack und Cuzzi (1979) wird approximativ von einer sprunghaften Änderung der Skalierung an einem Punkt x_0 ausgegangen. So gelingt zwar eine Darstellung, welche keine Bedingung an die PNSD stellt, jedoch erscheint diese Annahme, betrachtet man Abbildung 3.3.5, eher fragwürdig. Aufgrund dieses Unterschieds ist eine Überleitung zur der in dieser Arbeit verwendeten Form im Allgemeinen nicht möglich. Nimmt man an, dass die Partikelgrößenverteilung einer logarithmischen Normalverteilung entspricht, so lässt sich das Integral von F als Gaußsche Fehlerfunktion darstellen. Der Parameter x_0 entspricht somit in einer gewissen Weise dem Parameter A_x dieser Arbeit. Daher sind auch die von Pollack und Cuzzi (1979) ermittelten Werte für kuboide Partikel mit einem Realteil des Brechungsindex von 1,57 von 3 bis 4 nahe den Ergebnissen in dieser Arbeit.

Entsprechend der Zielsetzung dieser Arbeit geben die resultierenden Anpassungsfunktionen einen abgeschätzten mittleren optischen Formparameter für asphärische Partikel wieder, welche sich aerodynamisch ähnlich verhalten. Dies bedeutet jedoch auch, dass die Funktionen nur bedingt in der Lage sind, die optischen Formparameter für eine exakte Grundform wiederzugeben. Dieser Ansatz ist insoweit legitim, da atmosphärische Aerosolpartikel, insbesondere mineralischer Grobstaub, ein Ensemble verschiedener asphärischer Partikelformen darstellt (Okada et al., 2001; Reid et al., 2003a,b; Kandler et al., 2009, 2011). Ein Glättungseffekt aufgrund der Formenvielfalt des Ensembles auf optische Eigenschaften ist somit ohnehin zu erwarten. Auf diesen Sachverhalt und dessen Auswirkung auf das Ergebnis der optischen Schließung wird nochmals separat in Kapitel 5.4.3 eingegangen.

Aufgrund der einfachen Parametrisierung ist es nicht möglich mit diesen Funktionen die Resonanzstruktur für hinreichend schmale Verteilungen wiederzugeben, d.h. je breiter

die Verteilung ist, desto besser ist die Funktion geeignet die optischen Formparameter zu beschreiben.

Abgesehen von diesen Einschränkungen existieren weitere Faktoren, welche das Ergebnis verändern. Das Ergebnis sollte als Approximation des mittleren optischen Formparameters für asphärische Partikel, welche sich aerodynamisch ähnlich verhalten, interpretiert werden. Jedoch erscheint die Anzahl an betrachteten Partikel, insbesondere für Partikel $\chi \simeq 1,15$ (siehe dazu Abbildung 3.2.1), zu gering. Somit kann nicht von einem statistisch signifikanten Ergebnis ausgegangen werden. Daher wird erwartet, dass durch Hinzufügen weiterer Partikelformen sich die resultierenden Parameter ändern können. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass eine Erhöhung der maximal simulierten Größenparameter Einfluss auf die resultierenden Parameter der Funktion besitzt. Der Einfluss beider Faktoren auf die Parameter lässt sich bereits anhand der Ergebnisse aus Tabelle 5.1.2a ablesen. Für den Brechungsindex $n = 1,55 + i0,0050$, der einzige mit einem maximalen Größenparameter von 30 sowie dem beliebig geformten Partikel LY2, hebt sich der Parameter A_x etwas von den anderen Ergebnissen ab, wenn auch noch nicht signifikant. Zusätzlich wäre es durch größere Größenparameter auch möglich, den Einfluss auf den Formfaktor der Absorption für andere Brechungsindizes genauer zu analysieren.

Entsprechend der Zielsetzung dieser Arbeit ist der aerodynamische Formfaktor ein essentieller Parameter zur Abschätzung optischer Formfaktoren, sowohl aufgrund der quadratischen Abhängigkeit des asymptotischen Werts für hinreichend große Partikel, wie auch wegen des Einflusses auf den resultierenden mittleren volumenäquivalenten Durchmesser μ_d bzw. Größenparameter μ_x aus Messwerten. Bevor überprüft wird, inwieweit sich die gemessenen optischen Abweichungen aus Kapitel 4.4.3 durch die in diesem Abschnitt simulierten optischen Formfaktoren erklären lassen, wird analysiert, inwieweit das Spektrum an gemessenen geometrischen Formparametern und aerodynamischen Formfaktoren durch die simulierten Partikel erfasst wird.

5.2 Vergleich der geometrischen und aerodynamischen Formfaktoren der simulierten Partikel und Messwerte

In den vorangegangenen Kapiteln und wurden sowohl die simulierten (Kapitel 3.1 und 3.2) als auch die gemessenen (Kapitel 4.4.1 und 4.4.2) geometrischen und aerodynamischen Formfaktoren diskutiert. Es stellt sich somit die Frage, inwieweit die Bandbreite der modellierten Partikelformen die Messwerte abdeckt, bzw. inwieweit sich die Messwerte in die Simulationsergebnisse einfügen. Bevor man diese Fragen beantworten kann, werden an dieser Stelle (siehe Tabelle 5.2.1) nochmals die jeweiligen äquivalenten Durchmesser gegenübergestellt.

Falls sich die Partikel beliebig, d.h. ohne Vorzugsorientierung bzw. orientierungsgemittelt, auf dem Filter abscheiden, entspricht der flächenäquivalente Durchmesser der SEM-Aufnahmen dem querschnittsäquivalenten Durchmesser des dreidimensionalen Par-

5.2 Vergleich der geometrischen und aerodynamischen Formfaktoren der simulierten Partikel und Messwerte

Tabelle 5.2.1: Übersicht der zwei- und dreidimensionalen, äquivalenten Durchmesser

	zweidimensional		dreidimensional
d_{fe} :	flächenäquivalent	d_{ve} :	volumenäquivalent
d_{ue} :	umfangsäquivalent	d_{se} :	oberflächenäquivalent
d_{ne} :	querschnittsäquivalent	d_{ce} :	querschnittsäquivalent

tikels, d.h. $d_{fe} = d_{ce}$. Um die simulierten und gemessenen Formparameter zu vergleichen wird von der Näherung ausgegangen, dass sich die dimensionslosen Formparameter im Zweidimensionalen genauso verhalten wie im Dreidimensionalen:

$$\frac{d_{se}}{d_{ve}} \simeq \frac{d_{ue}}{d_{fe}}, \quad \frac{d_{ce}}{d_{ve}} \simeq \frac{d_{ne}}{d_{fe}}. \quad (5.2.1)$$

Auch wenn für asphärische Partikel eine ähnliche Skalierung bzw. Erhöhung der Formparameter erwartet wird, erscheint diese Annahme fehlerhaft. An dieser Stelle wird auf eine ausführliche Gegenüberstellung der zweidimensionalen und dreidimensionalen Formparameter anhand exemplarischer Beispiele verzichtet. Jedoch wird bereits bei dem Vergleich von d_{se}/d_{ve} eines Würfels mit einem Wert von ca. 1,11 (siehe Tabelle 3.2.1) und d_{ue}/d_{fe} eines Quadrats³ mit einem Wert von ca. 1,13 ersichtlich, dass beide Formparameter nicht identisch sind. Ob diese Betrachtung für alle Projektionsflächen der Querschnitte gilt, bzw. für orientierungsgemittelte Größen, wird an dieser Stelle nicht analysiert. Es wird nicht angenommen, dass diese Approximation im Allgemeinen gültig ist. Sie ermöglicht jedoch einen sehr groben Vergleich von Simulation und Messung.

Aus Abbildung 5.2.1 ist zu erkennen, dass sich alle drei Proben moderat in das Ensemble an modellierten Partikeln einfügen, d.h. von dem aufgespannten Bereich an simulierten Formparametern erfasst werden. Dabei ordnet sich NaCl entsprechend den detektierten Werten zwischen dem Grenzbereich der konvexen Partikel, der 1:1-Linie, und den unregelmäßigen Partikeln, insbesondere CM1, ein. Die Formparameter der Bodenproben Chegaga können weitestgehend durch die unregelmäßigen Partikel, insbesondere LY1 und LY2, wiedergegeben werden. Die Werte von Draa heben sich etwas stärker von den simulierten Partikeln ab, was bedeutet, dass die Oberflächenrauigkeit dieser mineralischen Proben durch die Simulation nicht vollständig erfasst wird.

Die gemessenen aerodynamischen Formfaktoren (Abbildung 5.2.2) zeigen für alle Proben eine generelle Erhöhung im Vergleich zur theoretischen 1:1-Linie. Die Abweichungen können sowohl aus der Approximation, dass zweidimensionale und dreidimensionale Formparameter ähnlich skalieren, wie auch aus messtechnischen Ungenauigkeiten resul-

³für ein Quadrat gilt: $d_{ue}/d_{fe} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}$

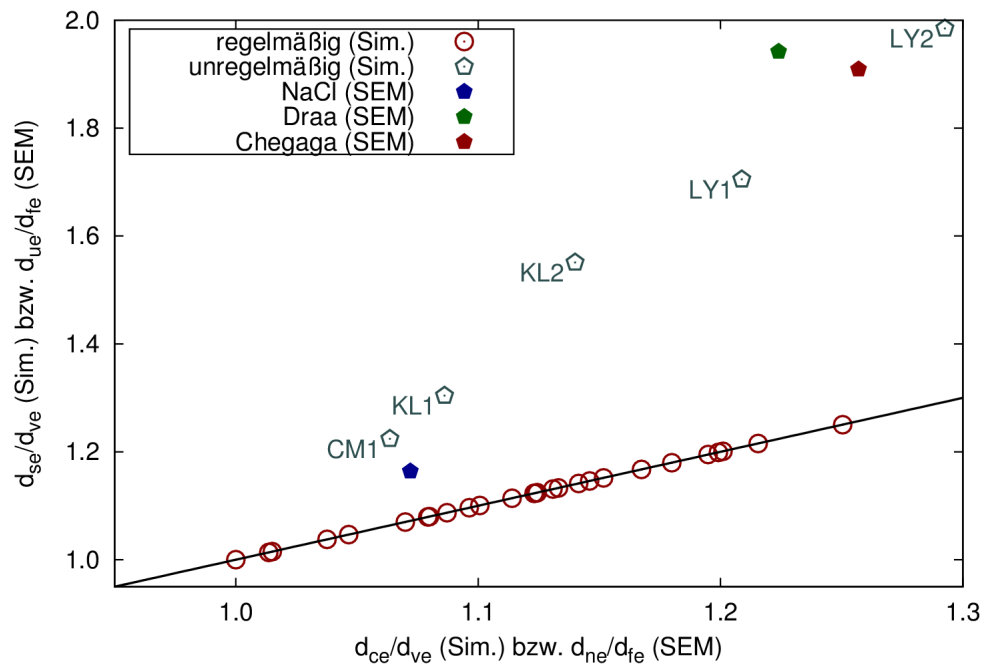


Abbildung 5.2.1: Streudiagramm der entsprechenden Formfaktoren der SEM-Aufnahmen, d_{ue}/d_{fe} gegen d_{ne}/d_{fe} , im Vergleich zu den simulierten regelmäßigen und unregelmäßigen Partikeln (siehe auch Abbildung 3.1.1), d_{se}/d_{ve} gegen d_{ce}/d_{ve}

tieren. Unabhängig davon ist, wie bereits im Kapitel 3.2 erwähnt, die Bandbreite der simulierten aerodynamischen Formfaktoren mit einem Maximalwert von 1,29 nicht ausreichend, um die gemessenen Werte der Bodenprobe und insbesondere von Kaolinit mit 1,51 zu erfassen.

Es lässt sich konstatieren, dass die durchgeführten Simulationen den durch Messungen festgelegten Wertebereich insgesamt gut abdecken. Dabei entspricht NaCl eher den kompakteren Partikeln, und die Bodenproben repräsentieren eher die extremen asphärischen Partikel, sowohl für die geometrischen als auch den aerodynamischen Formparameter.

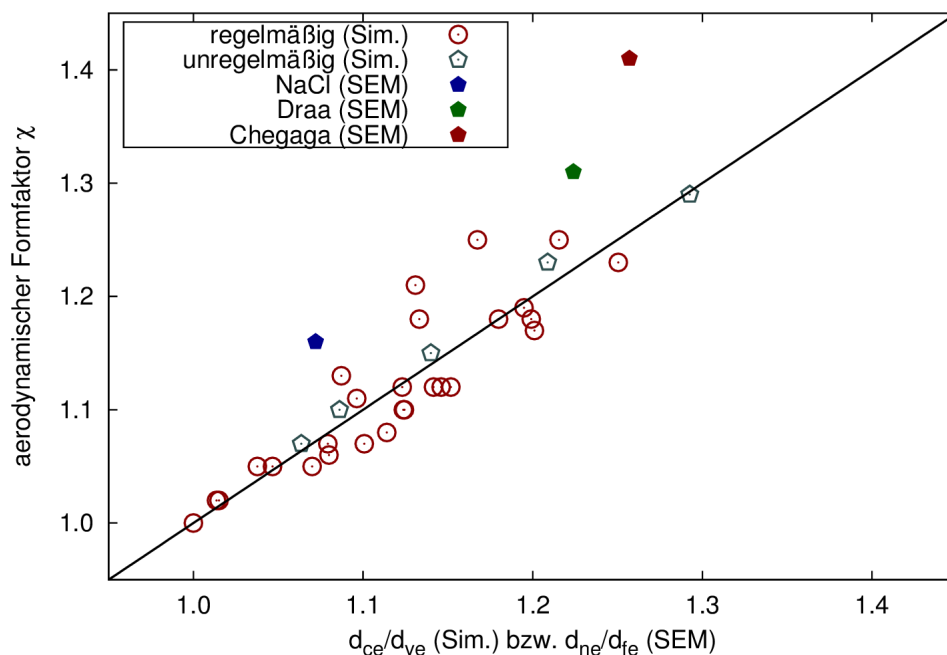


Abbildung 5.2.2: Aerodynamische Formfaktoren χ der Messwerte im Vergleich zu den simulierten regelmäßigen und unregelmäßigen Partikeln (siehe auch Abbildung 3.2.2) in Abhängigkeit vom Formparameter d_{ne}/d_{fe} bzw. d_{ce}/d_{ve}

5.3 Vergleich der gemessenen und simulierten optischen Formfaktoren

Mithilfe des im Kapitel 5.1 bestimmten Zusammenhangs zwischen aerodynamischem Formfaktor und den optischen Formfaktoren lässt sich nun überprüfen, ob sich die gemessenen Abweichungen der optischen Schließung mithilfe der Parametrisierung erklären lassen. In Abbildung 5.3.1 ist hierfür die Prozessierung für die experimentell bestimmten sowie aus der Approximation abgeschätzten optischen Formfaktoren schematisch dargestellt. Entsprechend Kapitel 4.4.2 wurden unter Annahme einer Dichte ρ_p aus dem mittleren mobilitätsäquivalenten und dem aerodynamisch äquivalenten Durchmesser ein aerodynamischer Formfaktor und somit auch eine volumenäquivalente PNSD bestimmt. Unter Verwendung eines komplexen Brechungsindex n und der Annahme sphärischer Partikel lässt sich ein optischer Koeffizient berechnen. Aus dem Vergleich mit dem gemessenen optischen Koeffizienten kann ein optischer Formfaktor bestimmt werden, welcher als gemessener optischer Formfaktor bezeichnet wird. Gleichzeitig lässt sich mithilfe des

gemessenen aerodynamischen Formfaktors sowie den Parametern der gemessenen PNSD und dem verwendeten Brechungsindex aus der Approximation ein optischer Formfaktor abschätzen.

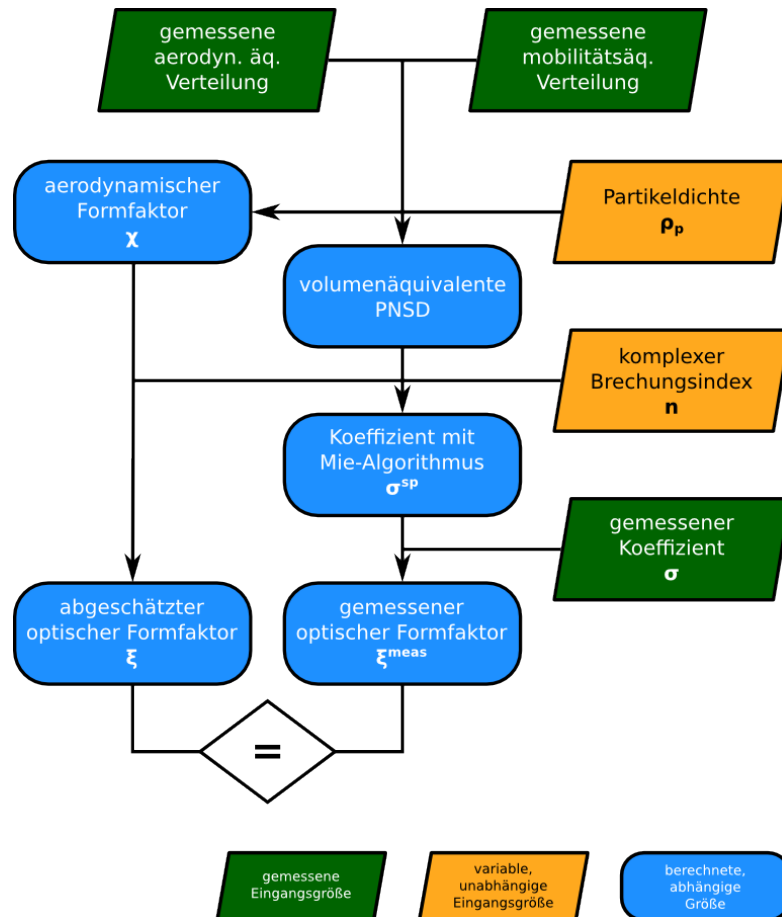


Abbildung 5.3.1: Flussdiagramm der Datenprozessierung für den Vergleich experimenteller und aus der Approximation abgeschätzter optischer Formfaktoren

Wie bereits in Kapitel 4.4.3 erwähnt, führt eine Erhöhung von χ zu einer Erhöhung des resultierenden mittleren volumenäquivalenten Durchmessers der gemessenen PNSD eines APS. Dies resultiert in einem höheren Wert der berechneten optischen Koeffizienten und somit in einem verringerten gemessenen optischen Formfaktor. Entsprechend der theoretischen Überlegungen in Kapitel 5.1 geht ein höherer aerodynamischer Formfaktor jedoch einher mit einem höheren optischen Formfaktor. Wie in Abbildung 5.3.2 dargestellt, verhalten sich die Messwerte umgekehrt proportional zur Theorie bei einer Variation von χ .

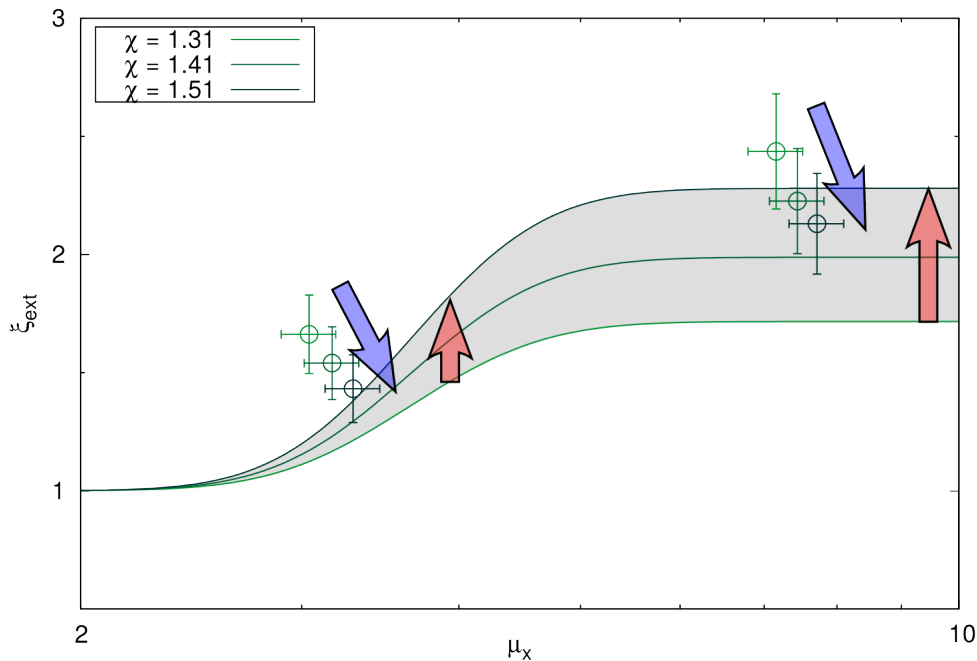


Abbildung 5.3.2: Schematische Darstellung des Verhaltens der unter Verwendung eines APS gemessenen sowie der theoretisch erwarteten optischen Formfaktoren bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ am Beispiel von Chegaga: mit höherem χ verringern sich die resultierenden Formfaktoren der Messwerte (Symbole und blauer Pfeil), entsprechend der Theorie erhöht sich jedoch der zu erwartende optische Formfaktor (roter Pfeil)

Exemplarisch sind in Abbildung 5.3.3 die gemessenen optischen Formfaktoren der Extinktion und Streuung der gröÙenselektierten Proben NaCl und Kaolinit den mithilfe des aerodynamischen Formfaktors abgeschätzten optischen Formfaktoren gegenübergestellt. Eine vollständige Auflistung aller Proben, insbesondere auch der gesamten Verteilung, für alle optischen Formfaktoren ist in Anhang D zu finden. Alle gröÙenselektierten Proben wiesen eine Standardabweichung von $\sigma_{ve} \leq 0,15$ auf. Dies stellt für atmosphärische Bedingungen einen unrealistisch kleinen Wert dar. Aufgrund der eingeschränkten Bandbreite an analysierten Standardabweichungen zwischen 0,15 und 0,25 für die Parameter der Approximation war es somit nicht möglich diese Messwerte ausreichend zu erfassen. Es wurden keine extrapolierten Parameter für schmalere Verteilungen verwendet. Stattdessen wurden die Parameter für 0,15 benutzt. Um den Einfluss der Unsicherheit des gemessenen aerodynamischen Formfaktors zu validieren, wurden alle drei Variationen des

jeweiligen aerodynamischen Formfaktors (entsprechend Tabelle 4.4.2) dargestellt.

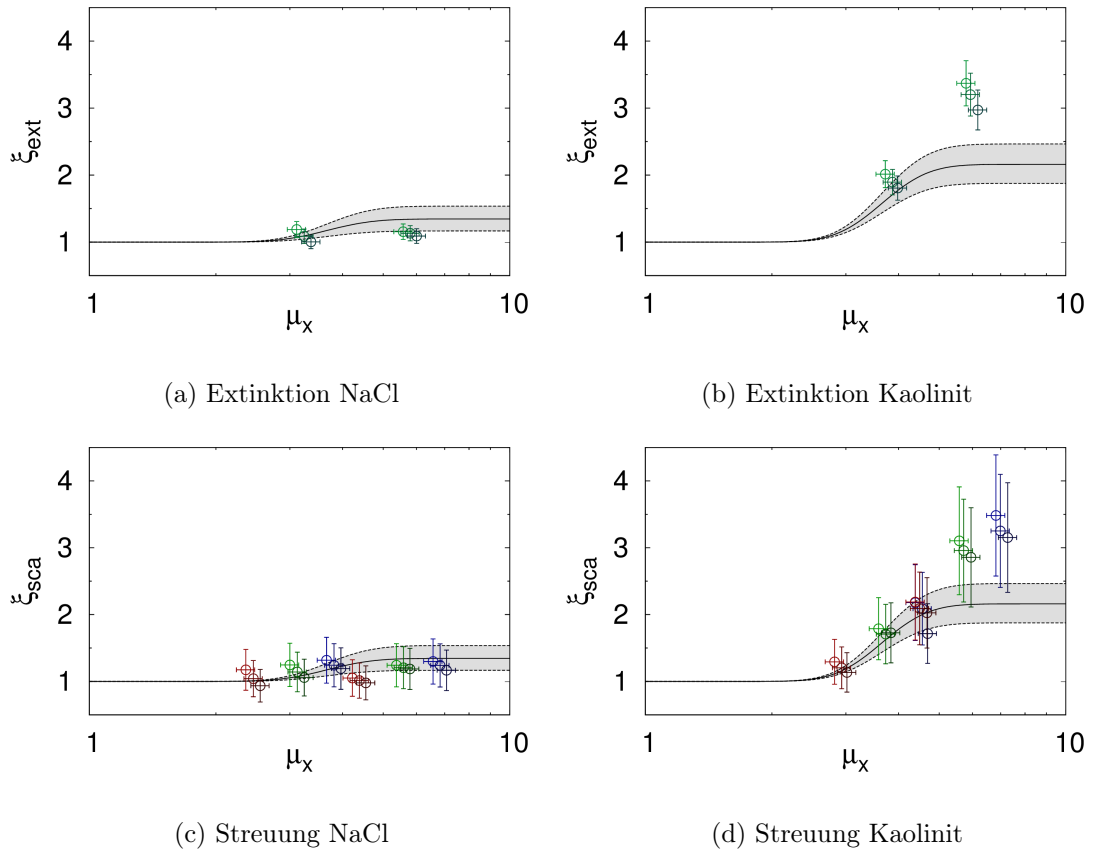


Abbildung 5.3.3: Gemessene Formfaktoren der Extinktion und Streuung (Symbole) der größenselektierten Proben (-klein und -groß) von NaCl und Kaolinit im Vergleich zur Approximation (Linien), Farbgebung der Symbole entspricht der Wellenlänge: 450 nm (blau), 550 nm (grün) 700 nm (rot) wobei der kleinere Wert von χ heller und der größere dunkler dargestellt ist

Die qualitative Zunahme des Formfaktors mit zunehmendem Größenparameter wird für allen vier Proben wiedergegeben. Die gemessenen Formfaktoren von NaCl-klein werden ausreichend gut von der Parametrisierung erfasst und liegen für NaCl-groß im unteren Grenzbereich. Im Gegensatz dazu sind für die beiden Bodenproben die parametrisierten Formfaktoren der Extinktion zu gering (siehe Abbildung D.2). Sie liegen für beide selektierten Partikelgrößen von Chegaga noch im oberen Grenzbereich. Für Draa sind die Formfaktoren der Parametrisierung eindeutig zu gering. Das Ergebnis für Kaolinit ist

abhängig von der selektierten Partikelgröße. Für Kaolinit-klein werden die gemessenen Formfaktoren von der Parametrisierung erfasst. Jedoch sind die gemessenen Werte für große Partikel signifikant höher.

Ein ähnliches Bild zeigt sich für die Formfaktoren der Streuung. Aufgrund der drei Wellenlängen für jede selektierte Partikelgröße, somit sechs Größenparameter, lässt sich das Verhalten noch etwas genauer untersuchen. Alle drei mineralischen Proben zeigen nicht das theoretisch erwartete asymptotische Sättigungsverhalten des Formfaktors. Insbesondere scheint die Zunahme für beide selektierten Partikelgrößen mit kleiner werdender Wellenlänge gleich zu sein. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es sich bei dem approximierten Wert um den optischen Formfaktor der Streuung, bei den Messwerten jedoch um die Nephelometerstreuung handelt. Somit liegt dem Vergleich ein systematischer Fehler zugrunde. Um diesen Effekt zu untersuchen, müssten in ähnlicher Weise Formfaktoren für die Nephelometerstreuung aus den Simulationsergebnissen unter Verwendung der entsprechenden Illuminationsfunktion gebildet werden. Ziel dieser Arbeit ist es, den Zusammenhang zwischen dem aerodynamischen Formfaktor und den Formfaktoren für atmosphärisch relevante optische Eigenschaften zu untersuchen. Gerätespezifische optische Eigenschaften, insbesondere für unterschiedliche Illuminationsfunktionen für integrierende Nephelometer, lassen sich jederzeit aus dem bestehenden Datensatz ableiten. Jedoch lässt sich bereits feststellen, dass sich die gemessenen Formfaktoren der Nephelometerstreuung für 550 nm und der Extinktion für 530 nm, insbesondere ihre relative Lage zur Approximation, kaum unterscheiden.

Die Ergebnisse für die gesamten Verteilungen (Abbildung D.3 und D.4) der mineralischen Proben heben sich signifikant von denen der größe-selektierten Verteilungen ab. In diesem Fall wird sowohl die Extinktion als auch die Streuung für Draa von der Approximation erfasst. Für Chegaga überschätzt die Approximation die jeweiligen gemessenen optischen Formfaktoren. Nur Kaolinit zeigt ein ähnliches Verhalten wie bei den größe-selektierten Messungen. Diese Unterschiede zeigen sich sowohl bei der Streuung wie auch bei der Extinktion. Dieser Effekt überwiegt den vermeintlichen systematischen Fehler, wenn man approximierten Formfaktoren der Streuung auch für die Nephelometerstreuung anwendet. Die qualitativen Unterschiede zwischen den Ergebnissen der größe-selektierten Partikel und der gesamten Verteilung, insbesondere für die natürlichen Bodenproben, sollten in der schlechteren Beschreibung der Simulationsergebnisse für kleine Werte von σ_x durch die Approximation begründet sein (siehe Kapitel 5.1).

Die Approximation der optischen Formfaktoren sollte uneingeschränkt für atmosphärischen Grobstaub anwendbar sein. Entsprechend ihrer Darstellung lassen sich bei Kenntnis der Parameter der PNSD, des komplexen Brechungsindex sowie des aerodynamischen Formfaktors optische Formfaktoren für jede Art des atmosphärischen Grobstaubs abschätzen. In Abbildung 5.3.4 sind die gemessenen und approximierten optischen Formfaktoren aller Proben, sowohl der größe-selektierten Partikel als auch der gesamten Verteilung, gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass der aus dem aerodynamischen Formfaktor abgeschätzte optische Formfaktor der Extinktion im Vergleich zu den Messwerten im

Mittel um einen Faktor von 2,1 zu gering ist. In gleicher Weise sind die abgeschätzten Formfaktoren der Streuung im Mittel um einen Faktor von 2,1 für 450 nm, 1,9 für 550 nm und 1,2 für 450 nm zu gering. Insbesondere die hohe Abweichung für Kaolinit hat einen entscheidenden Einfluss auf dieses Ergebnis.

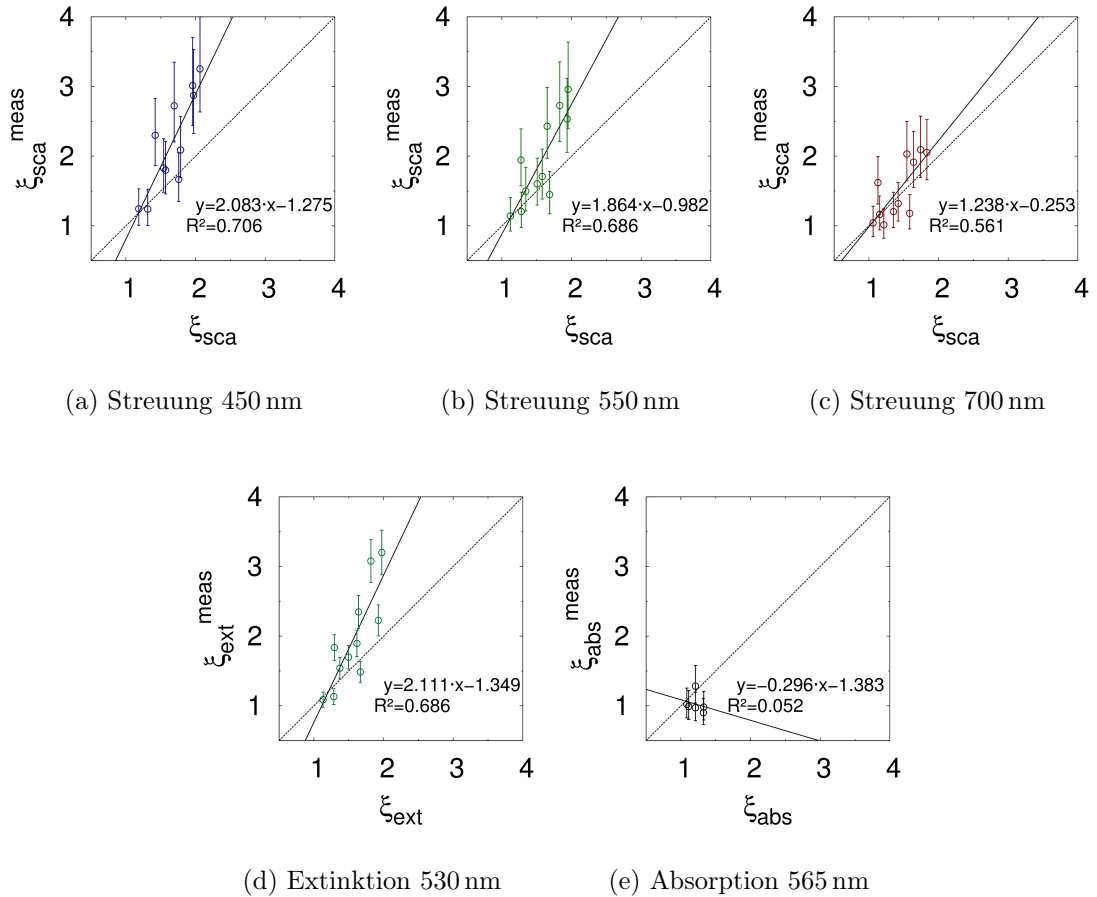


Abbildung 5.3.4: Vergleich der gemessenen und abgeschätzten optischen Formfaktoren der Extinktion, Streuung und Absorption aller vier Proben, sowohl größenselektierter Partikel als auch der Gesamtverteilung

Im Vergleich dazu können die gemessenen niedrigen Formfaktoren der Absorption nur qualitativ durch die Approximation wiedergegeben werden. Der Vertrauenskoeffizient von 0,052 ist ein Indikator, dass die Werte nahe eins durch weitere statistisch unabhängige Faktoren beeinflusst sind. In folgenden Abschnitt werden konsequent verschiedene Einflussfaktoren auf die gemessenen und abgeschätzten optischen Formfaktoren untersucht und ihre Relevanz für die bisherigen Abweichungen diskutiert.

5.4 Systematische Fehler und deren Einfluss

Wie bereits erwähnt, sind die signifikanten Unterschiede zwischen gröñenselektierten Partikeln und der gesamten Verteilung weitestgehend einer unzureichenden Beschreibung der Simulation durch die Approximation geschuldet. Als weitere Ursache kommt die Verwendung des gemittelten anstatt des gröñenaufgelösten aerodynamischen Formfaktors in Frage. Dieser Schritt erscheint für die gesamte Verteilung plausibel. Für die submikron bzw. supermikron selektierten Partikel bedeutet dies jedoch, dass der verwendete aerodynamische Formfaktor für die jeweilige Partikelgröße überschätzt bzw. unterschätzt wird. Es wird erwartet, dass NaCl von diesem Effekt nicht beeinflusst ist, da keine signifikante Größenabhängigkeit des aerodynamischen Formfaktors gemessen wurde (siehe Abbildung 4.4.5).

Um den Fokus auf den reinen Formeffekt bei der optischen Schließung zu legen, wurde bisher der Einfluss der Materialeigenschaften (Dichte und Brechungsindex) auf das Ergebnis der experimentell bestimmten sowie abgeschätzten optischen Formfaktoren nicht berücksichtigt. Jedoch beeinflussen beide Stoffgrößen im Allgemeinen das Ergebnis.

Aufgrund der Beziehung

$$\chi \sim \rho_p^{\frac{1}{3}} \quad (5.4.1)$$

aus Gleichung 4.4.1 lässt sich bei einer Erhöhung der verwendeten Dichte von 10 % eine Erhöhung von 3 % für den resultierenden aerodynamischen Formfaktor abschätzen. Unter Verwendung dieser Parameter würde sich die aus dem APS resultierende volumenäquivalente PNSD jedoch um ca. 3 % hin zu kleineren Durchmessern verschieben. Wie bereits mehrfach erläutert, würde eine Verschiebung der gemessenen volumenäquivalenten PNSD zu kleineren Durchmessern zu einer Erhöhung der gemessenen optischen Formfaktoren führen. Gleichzeitig würden sich unter Verwendung des größeren aerodynamischen Formfaktors die abgeschätzten optischen Formfaktoren erhöhen. Eine Variation der Dichte führt somit zu einem proportionalen Effekt, im Gegensatz zur Variation von χ bei konstanter Dichte. Die Unsicherheit der verwendeten Dichte kann somit nicht die Abweichung gemessener und abgeschätzter optischer Formfaktoren erklären.

Der komplexe Brechungsindex beeinflusst ebenfalls sowohl die gemessenen als auch die abgeschätzten optischen Formfaktoren. Entsprechend der guten Übereinstimmung der Absorption (siehe Kapitel 4.4.3) erscheint der verwendete Imaginärteil ausreichend. Darüber hinaus wäre der Einfluss auf die Formfaktoren der Extinktion und Streuung nur minimal. Der verwendete Realteil beeinflusst insbesondere die aus der PNSD berechneten Extinktions- und Streukoeffizienten im Rayleigh- und unteren Mie-Bereich. Mit zunehmendem Größenparameter verringert sich der Einfluss. Im Bereich der geometrischen Optik besitzt der Realteil keinen Einfluss auf den Extinktions- bzw. Streukoeffizienten. Die resultierenden optischen Formfaktoren im Sättigungsbereich der Approximation, also für hinreichend große Größenparameter, sind ebenfalls unabhängig vom komplexen Brechungsindex. Jedoch weichen gerade die gemessenen und abgeschätzten optischen

Formfaktoren für große Größenparameter stark voneinander ab. Die Unsicherheit des verwendeten komplexen Brechungsindex kann somit ebenfalls nicht die Abweichung gemessener und abgeschätzter optischer Formfaktoren ausreichend erklären.

Ignoriert man den Einfluss der Unsicherheit von Dichte und Brechungsindex der Partikel, bleibt als einziger entscheidender Einflussfaktor bzw. Fehler eine unzureichende Bestimmung des aerodynamischen Formfaktors durch eine unzureichende Bestimmung der Partikelgrößenverteilung.

5.4.1 Ultra-Stokes-Effekt im APS

Im Kapitel 4.1.2 wurde bereits vorweggenommen, ist die Annahme, das APS messe den aerodynamischen Formfaktor, aufgrund der hohen Reynolds-Zahlen unzureichend. Entsprechend Gleichung 4.1.8 wurde eine Geschwindigkeit der Luft in der Düse von ca. 137 m s^{-1} ermittelt. In Abbildung 5.4.1a sind die abgeschätzten Relativgeschwindigkeiten und Reynolds-Zahlen der einzelnen APS-Kanäle dargestellt. Die resultierenden Reynolds-Zahlen reichen von 0,14 für den untersten Kanal ($d_{aps} = 0,523 \mu\text{m}$) bis 158,49 für den obersten Kanal ($d_{aps} = 19,822 \mu\text{m}$) und liegen in der Größenordnung der Werte von Wang und John (1987). Mit Kenntnis dieser Größen lassen sich somit die Ergebnisse der Umrechnung ohne und mit Berücksichtigung des Ultra-Stokes-Effekts (Gleichung 2.2.14 und 4.1.7) vergleichen. Die resultierenden volumenäquivalenten Durchmesser ohne und mit Berücksichtigung des Ultra-Stokes-Effekts für verschiedene Dichten und aerodynamische Formfaktoren sind in Abbildung 5.4.1b gegenübergestellt. Die Ergebnisse sind qualitativ identisch mit denen von Brockman und Rader (1990). Für sphärische Partikel mit $\chi = 1,0$ und einer Dichte größer $1,0 \text{ g cm}^{-3}$ wird ohne Ultra-Stokes-Korrektur der volumenäquivalente Durchmesser überschätzt bzw. für $\rho_p < 1,0 \text{ g cm}^{-3}$ unterschätzt. Für asphärische Partikel modifiziert sich dieser Effekt etwas. Für Partikeldichten kleiner $1,0 \text{ g cm}^{-3}$ wird der Effekt verstärkt, wohingegen sich für $\rho_p > 1,0 \text{ g cm}^{-3}$ die Abweichung reduziert. Die Abweichung bzw. der Fehler ist abhängig von der Partikelgröße. Generell ist für Partikel kleiner $1,0 \mu\text{m}$ der Fehler mit maximal 3% noch vernachlässigbar.

Ohne die optischen Schließungen vollständig unter Berücksichtigung des Ultra-Stokes-Effekts zu wiederholen, soll dessen Einfluss dennoch abgeschätzt werden. In Tabelle 5.4.1 sind die aerodynamischen Formfaktoren und die mittleren Partikelgrößen der supermikron selektierten Partikel aller Proben unter Verwendung von Gleichung 4.1.7 für die Umrechnung den bisherigen Ergebnissen gegenübergestellt. Berücksichtigt man den Ultra-Stokes-Effekt so erhält man minimal höhere Werte für den aerodynamischen Formfaktor von 1 bis 2%. Die mittlere Partikelgröße reduziert sich hingegen um ca. 1%, was sich in einer leichten Erhöhung der gemessenen optischen Formfaktoren zeigt.

Die höheren aerodynamischen Formfaktoren führen ebenfalls zu einer leichten Erhöhung der abgeschätzten optischen Formfaktoren, so dass sich beide Effekte aufheben. Unabhängig davon sind die Auswirkungen zu gering. Der Ultra-Stokes-Effekt kann somit nicht den Unterschied zwischen gemessenen und abgeschätzten optischen Formfaktoren

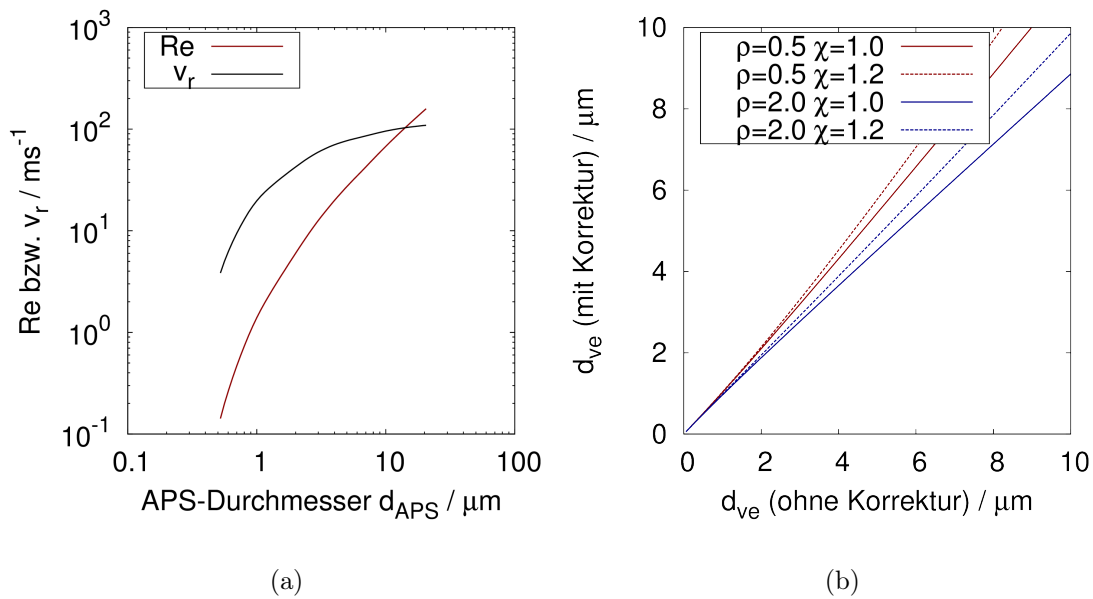


Abbildung 5.4.1: Abgeschätzte Relativgeschwindigkeit und resultierende Reynoldszahlen der jeweiligen APS-Durchmesser (a) sowie daraus ermittelter Vergleich der resultierenden volumenäquivalenten Durchmesser mit und ohne Ultra-Stokes-Korrektur (b)

Tabelle 5.4.1: Gemessener aerodynamischer Formfaktor und resultierende mittlere Partikelgröße der submikron selektierten Partikel unter Berücksichtigung (mit) und unter Vernachlässigung der Ultra-Stokes-Korrektur (ohne)

Probe	χ		d_{ve}	
	ohne	mit	ohne	mit
NaCl	1,16	1,18	0,978	0,964
Draa	1,31	1,34	1,132	1,119
Chegaga	1,41	1,43	1,319	1,307
Kaolinit	1,47	1,48	1,013	1,004

für hinreichend große Partikel der mineralischen Proben, insbesondere für Kaolinit, erklären.

5.4.2 Vorzugsorientierung asphärischer Partikel im DMA und APS

Bisher wurde davon ausgegangen, dass die Partikel durch ihren orientierungsgemittelten aerodynamischen Formfaktor charakterisiert sind. Dies bedeutet, dass die Partikel zufällig orientiert sind und in keinem der verwendeten Geräte eine bevorzugte Richtung einnehmen.

Insbesondere für submikrone asphärische Partikel wurde das Verhalten bzw. die Orientierung in einem DMA hinreichend untersucht (Kousaka et al., 1996; Zelenyuk et al., 2006; Zelenyuk und Imre, 2007; Shin et al., 2010). Bei hohen Feldstärken ($> 5000 \text{ V cm}^{-1}$) richten sich aufgrund induzierter Dipolmomente PSL-Agglomerate $> 150 \text{ nm}$ aus zwei bis drei Kugeln parallel zum elektrischen Feld aus. Für geringere Feldstärken tendieren diese Partikel eher zu einer Ausrichtung von 45° (Kousaka et al., 1996). Dieser sowohl von der Feldstärke als auch der Partikelgröße abhängige Effekt wurde von Zelenyuk et al. (2006) sowie Zelenyuk und Imre (2007) bestätigt und die Untersuchung auf andere Partikel erweitert. Natriumchloridpartikel zeigen aufgrund der kompakten kuboiden Form keine bevorzugte Orientierung im DMA. Prolate Partikel zeigen dagegen ebenfalls eine Ausrichtung ihrer längsten Achse parallel zum elektrischen Feld. Je größer das Achsenverhältnis ist, desto stärker ist dieser Effekt, d.h. es sind geringere Feldstärken notwendig, um das Partikel mit seiner längsten Ausdehnung parallel zum Feld auszurichten (Zelenyuk und Imre, 2007).

Für die Ausrichtung der Partikel in einem APS bzw. die Ausrichtung eines Partikels in einer aerodynamischen Düse wird angenommen, dass diese zufällig orientiert sind (Zelenyuk et al., 2006). Für kleine Reynolds-Zahlen ($Re < 0,1$) wird davon ausgegangen, dass keine bevorzugte Ausrichtung der Partikel stattfindet (Hinds, 1999). Falls diese Partikel ihre zufällige Orientierung während der Beschleunigung in der Düse beibehalten, so führt dies aufgrund unterschiedlicher Reibungskräfte zu verschiedenen Laufzeiten und somit zu einer Verbreiterung der APS-Verteilung (Zelenyuk et al., 2006). Dies gilt auch für hinreichend monodisperse Partikel mit einer identischen Form. Im Gegensatz zu dieser Annahme konnten Cheng et al. (1993) zeigen, dass sich die Partikel mit ihrer längsten Achse senkrecht zum Fluss ausrichten, so dass die Reibungskraft maximiert wird.

Der Effekt der Partikelorientierung in einem DMA resultiert in einem geringeren Wert des detektierten Formfaktors im Vergleich zum eigentlichen orientierungsgemittelten Wert. Somit müsste der gemessene Wert nach oben korrigiert werden. Eine Erhöhung des verwendeten aerodynamischen Formfaktors bei konstanter Partikeldichte führt zu geringeren gemessenen optischen Formfaktoren. Darüber hinaus würden sich die aus der Approximation abgeschätzten optischen Formfaktoren erhöhen. Geht man von einer realistischen Erhöhung von 10 bis 15 % (Zelenyuk et al., 2006; Zelenyuk und Imre, 2007) aus, so kann dieser Effekt die Abweichung für die mineralischen Proben, insbesondere für große Partikel und zunehmende Asphärizität, erklären. Die hinreichend guten Ergebnisse für NaCl, sowohl sub- wie auch supermikron selektierte, würden bei diesen Überlegungen aufgrund der kompakten Form nahezu unverändert bleiben.

Eine Vorzugsorientierung im APS (Cheng et al., 1993) würde im Vergleich zum orientierungsgemittelten Wert zu höheren Werten des detektierten aerodynamischen Formfaktors führen. Der gemessene Wert müsste somit nach unten korrigiert werden, also entgegengesetzt zum Effekt im DMA. Der Einfluss dieses Effekts würde jedoch nur die resultierenden optischen Formfaktoren der Approximation beeinflussen. Die gemessenen Formfaktoren blieben unverändert, da die vom APS gemessene Verteilung mit genau dem aerodynamischen Formfaktor auf den volumenäquivalenten Durchmesser korrigiert werden muss, welchen die Partikel im Gerät annehmen. Es lässt sich aus der Kombination beider Effekte abschätzen, dass der Einfluss im DMA überwiegt, also die Auswirkungen, wie sie beim DMA beschrieben wurden, dominanter sind. Somit kann der Effekt der Partikelorientierung eine Erklärung für die Abweichung der gemessenen und abgeschätzten optischen Formfaktoren sein.

Für alle anderen optischen Messgeräte wird davon ausgegangen, dass auf die Partikel keine externen Kräfte wirken, d.h. die Relativgeschwindigkeit zum Trägergas und somit die Reynolds-Zahl gegen Null geht. Daher wurde angenommen, dass die Partikel keine bevorzugte Ausrichtung annehmen, somit orientierungsgemittelt sind.

5.4.3 Ensemble an Partikelformen und nichtlinearer Zusammenhang zwischen den Formfaktoren

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die Auswirkungen für den Fall diskutiert, dass die Partikel eine bevorzugte Orientierung annehmen. Diese Ergebnisse gelten insbesondere, wenn es sich um nahezu monodisperse sphärische Partikel mit identischer Form handelt. In den meisten Fällen handelt es sich jedoch um eine Partikelverteilung, welche sich aus einem Ensemble an Partikelformen zusammensetzt. Statistische Analysen der Verteilung der Achsenverhältnisse und weiterer Formparameter von Bildanalyseverfahren verweisen auf eine große Bandbreite von Formen (Okada et al., 2001; Reid et al., 2003a,b; Kandler et al., 2009, 2011), sowohl über die gesamte Verteilung als auch für einzelne Größenklassen des natürlichen Mineralstaubs. Die Histogramme der Formfaktoren für mobilitätsselektierte Partikel (Abbildung 4.4.3 und 4.4.4) belegen nochmals die bisherigen Ergebnisse und spiegeln auch den subjektiven Eindruck der Formenvielfalt von natürlichem Mineralstaub, insbesondere im Vergleich zu Natriumchloridpartikel, wieder.

Bisher wurde stillschweigend vorausgesetzt, dass der orientierungsgemittelte aerodynamische Formfaktor eine monodisperse Größe ist. So konnte anhand des mittleren Mobilitätsdurchmessers des DMA und des mittleren aerodynamischen Durchmessers des APS ein konstanter Wert für den aerodynamischen Formfaktor bestimmt werden. Jedoch ist bereits eine Verbreiterung der detektierten APS-Verteilung ein Indikator dafür, dass diese Voraussetzung nicht gilt. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert, ist diese Verbreiterung teilweise auf die Partikelorientierung im APS zurückzuführen, so dass sich beide Effekte überlagern (Zelenyuk et al., 2006) und nicht zu trennen sind.

Die Umrechnung des mobilitätsäquivalenten in den volumenäquivalenten Durchmesser

(Gleichung 2.2.16) gilt aufgrund des linearen Zusammenhangs in erster Näherung auch für die Erwartungswerte der jeweiligen Durchmesser und des aerodynamischen Formfaktors. Hierfür muss jedoch vorausgesetzt werden, dass der Formfaktor und der volumenäquivalente Durchmesser statistisch unabhängig voneinander sind. Das bedeutet, dass die Verteilung des Formfaktors konstant und unabhängig von der Partikelgröße ist.

Aufgrund des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen den jeweiligen Durchmessern und dem aerodynamischen Formfaktor gilt dieser Sachverhalt nicht für die Umrechnung des aerodynamischen in den volumenäquivalenten Durchmesser (Gleichung 2.2.14). Somit ist davon auszugehen, dass der aus den gemessenen mittleren Durchmessern berechnete aerodynamische Formfaktor (z.B. unter Verwendung von Gleichung 4.4.1) im Allgemeinen nicht dem Erwartungswert entspricht.

Unter der Annahme, dass der aerodynamische Formfaktor statistisch unabhängig von der Partikelgröße ist, die Dichte als konstant angenommen werden kann und der Effekt der Verbreiterung aufgrund der Partikelorientierung im APS vernachlässigbar ist, besteht die Möglichkeit eine Verteilung des aerodynamischen Formfaktors zu ermitteln. Ein Funktionswert der aerodynamischen Verteilung lässt sich als Faltungsintegral der bekannten Mobilitätsverteilung (siehe Kapitel 4.1.1) und der Verteilung des aerodynamischen Formfaktors darstellen. Dies führt auf ein Minimierungsproblem zwischen der berechneten und der gemessenen aerodynamischen Verteilung, dessen Lösung die freien (unbekannten) Parameter der aerodynamischen Formfaktorverteilung sind. Generell ist anzunehmen, dass die so erhaltene Verteilung breiter ist als die tatsächliche, da sowohl die Variabilität der Dichte als auch der Effekt der Verbreiterung aufgrund der Partikelorientierung im APS mit hinein interpretiert werden.

Die Problematik wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt. Sie sollte jedoch Gegenstand weiterer Forschungsarbeit sein, bietet dieser Ansatz doch die Möglichkeit eine objektive Beschreibung für die Formenvielfalt zu erhalten, unabhängig von Bildanalyseverfahren elektronenmikroskopischer Aufnahmen.

Auch wenn die Frage, ob der in dieser Arbeit experimentell bestimmte Formfaktor dem Erwartungswert der Formfaktorverteilung entspricht, nicht beantwortet werden kann, besteht jedoch die Möglichkeit den Einfluss auf die Approximation zu analysieren. Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit zwischen dem aerodynamischen Formfaktor χ und den Formfaktoren der optischen Koeffizienten ξ für hinreichend große Partikel (Gleichung 5.1.3) modifiziert sich dieser Zusammenhang unter Verwendung des Verschiebungssatzes der Statistik:

$$E(\xi) \simeq (E(\chi))^2 + \text{Var}(\chi). \quad (5.4.2)$$

Dieser Sachverhalt lässt sich so umschreiben, dass sich aufgrund der quadratischen Beziehung der Anteil schwach und stark asphärischer Partikel nicht herausmittelt, sondern der Anteil stark asphärischer Partikel überwiegt. Für eine nahezu monodisperse Formfaktorverteilung, d.h. $\text{Var}(\chi) \rightarrow 0$, gilt die quadratische Beziehung auch für die Erwartungswerte. Ansonsten führt der additive Term der Varianz zu einer Erhöhung der

abgeschätzten optischen Formfaktoren. Entsprechend Kapitel 5.1 modifiziert sich somit der Vorfaktor der Gleichung zur Abschätzung des Formfaktors der Extinktion und man erhält:

$$\xi_{ext} = 0.5 \left((E(\chi))^2 + \text{Var}(\chi) - 1 \right) \left(\text{erf} \left(\frac{\log(\mu_x) - \log(A_x)}{B_x} \right) + 1 \right) + 1. \quad (5.4.3)$$

Analog gilt diese Modifikation auch für die Formfaktoren der Streuung und Absorption. Die aerodynamische Formfaktorverteilung ist unbekannt, jedoch lässt sich aus den Histogrammen des geometrischen Formfaktors d_{ne}/d_{fe} (Abbildung 4.4.4) eine Varianz für den aerodynamischen Formfaktor abschätzen (siehe Tabelle 5.4.2).

Tabelle 5.4.2: Gemessener aerodynamischer Formfaktor und Varianz, abgeschätzt aus geometrischen Formparametern

Probe	χ	$\text{Var}(\chi)$
NaCl	1,16	0,004
Draa	1,31	0,015
Chegaga	1,41	0,018

Aufgrund der erwartungsgemäß niedrigen Varianz ist eine Abweichung für NaCl unter Berücksichtigung der Statistik der Formfaktorverteilung kaum vorhanden. Der Einfluss für die beiden natürlichen mineralischen Proben ist mit einer Abweichung von ca. 1 % ebenfalls nur gering. Somit kann angenommen werden, dass der Einfluss der Formfaktorverteilung unzureichend ist, um die Abweichung zwischen gemessenen und abgeschätzten optischen Formfaktoren zu erklären. Diese Aussage gilt mit gewissen Einschränkungen, da keine direkte Kenntnis der aerodynamischen Formfaktorverteilung existiert. Da keine Formfaktorverteilung für Kaolinit erstellt werden konnte, ist es nicht möglich den Effekt für diese Partikel zu analysieren.

5.5 Resultierende Verbesserungen für optische Schließungen

Mithilfe der Approximation lässt sich ein optischer Formfaktor aus dem aerodynamischen Formfaktor abschätzen. Es besteht nun die Möglichkeit einen Algorithmus für die optische Schließung zu entwickeln, bei dem der Einfluss der Morphologie konsistent berücksichtigt wird. Dabei wird der Einfluss der Partikelform sowohl hinsichtlich des aerodynamischen Formfaktors als auch optischer Formfaktoren berücksichtigt. Der Einfluss der Morphologie auf beide Größen ist hierbei nicht mehr unabhängig.

Zusätzlich zum aerodynamischen Formfaktor ist, je nachdem ob eine mobilitätsäqui-

valente⁴ oder eine aerodynamisch äquivalente Verteilung⁵ gemessen wurde, die Kenntnis über die Partikeldichte notwendig, um die Verteilung auf eine volumenäquivalente Referenz umzurechnen. Des Weiteren benötigt man den komplexen Brechungsindex. Bei Verwendung eines signifikant von eins verschiedenen aerodynamischen Formfaktors, d.h. signifikante asphärische Partikel, ist es im Allgemeinen physikalisch unplausibel anzunehmen, das Partikel würde sich optisch wie eine volumengleiche Kugel verhalten. Daher ist als vierter Parameter ein entsprechender optischer Formfaktor notwendig, um diesen Sachverhalt zu berücksichtigen. Es ist zu erkennen, dass im klassischen Verfahren (Abbildung 5.5.1) bis zu vier Eingangsgrößen, jeweils zwei geometrische (aerodynamischer und optischer Formfaktor) und zwei Materialgrößen (Dichte und Brechungsindex), für eine optische Schließung notwendig sind. Im Folgenden wird dieses Verfahren unter Vernachlässigung eines optischen Formfaktors als *einfache optische Schließung* bezeichnet.

Mithilfe der in dieser Arbeit entstandenen Approximation lässt sich nun das Verfahren dahingehend modifizieren, dass der entsprechende optische Formfaktor nicht mehr ein unabhängiger Eingangsparameter ist, sondern sich unmittelbar aus dem aerodynamischen Formfaktor, der volumenäquivalenten Verteilung sowie dem Brechungsindex ableitet. Somit reduziert sich die Anzahl an geometrischen Parametern auf eine Größe, respektive den aerodynamischen Formfaktor. Das modifizierte Verfahren wird im Folgenden als *erweiterte optische Schließung* bezeichnet.

Optische Schließungen werden oftmals verwendet, um den unbekanntem Brechungsindex zu ermitteln (Petzold et al., 2009; Schladitz et al., 2009; Müller et al., 2009b, 2011c; Wagner et al., 2012). Wie bereits erwähnt, wird dabei in einem iterativen Verfahren der Brechungsindex solange variiert bis der berechnete optische Koeffizient hinreichend mit dem Messwert übereinstimmt. Dieselbe Methode ist auch für das neue Verfahren unmittelbar anwendbar. Bei Kenntnis des Brechungsindex und der Dichte ist es darüber hinaus auch möglich einen aerodynamischen Formfaktor zu bestimmen. Diese Methode ist jedoch im Vergleich zur Messung mit einer DMA-APS-Kombination aufgrund zusätzlicher Eingangsparameter und Prozessschritte deutlich fehleranfälliger.

Es wurde bereits im Kapitel 5.4 aufgezeigt, dass die Bestimmung des aerodynamischen Formfaktors verschiedene systematische Fehler beinhalten kann. Modifiziert man die verwendeten aerodynamischen Formfaktoren geringfügig und analysiert nur die Werte der Gesamtverteilungen verbessert sich auch das Ergebnis der gemessenen und abgeschätzten optischen Formfaktoren (Abbildung 5.5.3). In diesem Fall wurde der aerodynamische Formfaktor für die natürliche Bodenprobe Chegaga auf $\chi = 1,31$ reduziert und für Kaolinit auf 1,57 erhöht. Für die beiden anderen Proben wurde der Formfaktor nicht verändert. Da für NaCl keine Messwerte einer Gesamtverteilung vorhanden waren, wurden weiterhin die Ergebnisse größenselektierter Partikel betrachtet. Der Unterschied zwischen gemesse-

⁴z.B. differentielle oder scannende Mobilitätsgrößenpektrometer (engl. differential/scanning mobility particle sizer, DMPS/SMPS)

⁵z.B. APS oder Laufzeit-Aerosolmassenspektrometer (engl. time of flight aerosol mass spectrometer, TOF-AMS)

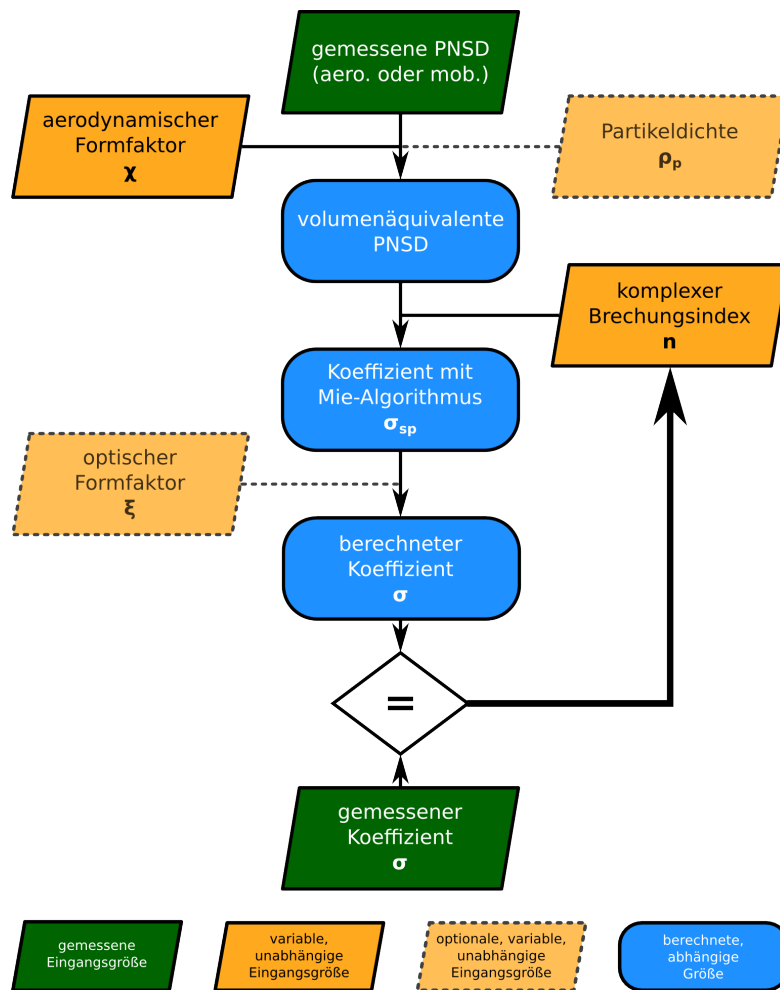


Abbildung 5.5.1: Schematische Darstellung des Algorithmus einer optischen Schließung, wobei der optische Formfaktor (optional) eine unabhängige Größe ist

nen und abgeschätzten Formfaktoren reduziert sich im Vergleich zu den Ergebnissen aus Kapitel 5.3 geringfügig von 2,1 auf ca. 2,0 für die Extinktion. Für die Streuung verringert sich der Faktor signifikanter von 2,1 auf 1,6 (450 nm) bzw. von 1,9 auf 1,4 (550 nm). Für die Streuung im roten Wellenlängenbereich wird der gemessene optische Formfaktor im Mittel sogar ausreichend von der Approximation wiedergegeben. Die weiterhin vorhandenen Abweichungen sind insbesondere den unzureichend abgeschätzten optischen Formfaktoren von Kaolinit geschuldet.

Die eigentliche Verbesserung der *erweiterten optischen Schließung* wird deutlich, wenn man die Ergebnisse mit denen der *einfachen optischen Schließung* vergleicht. In Abbil-

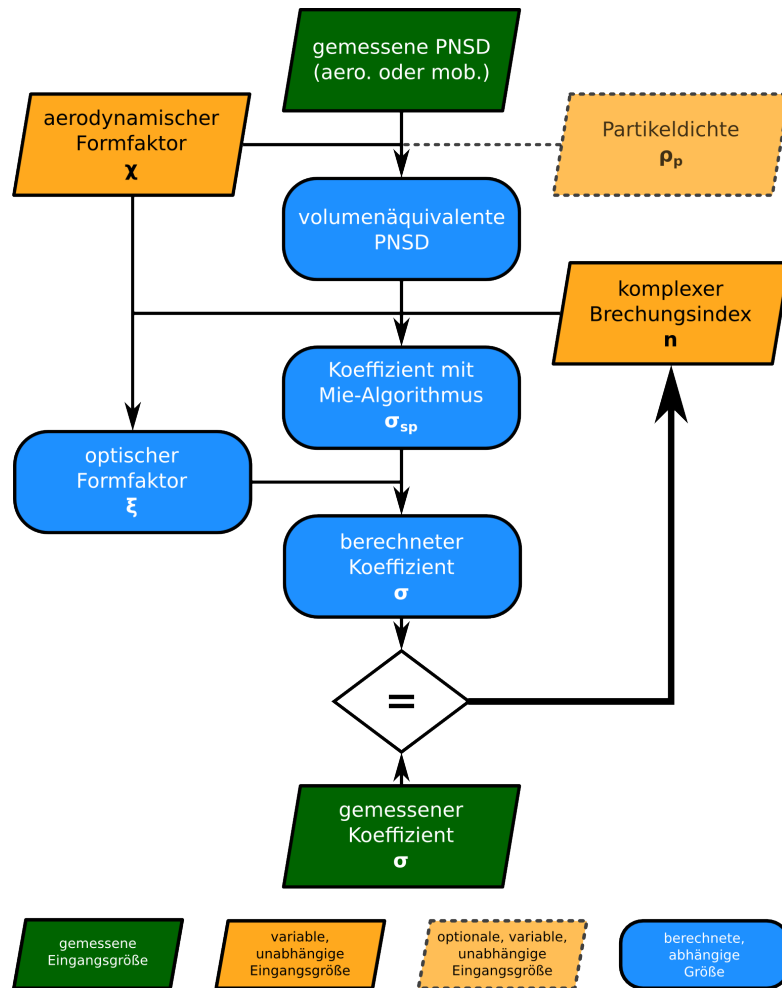
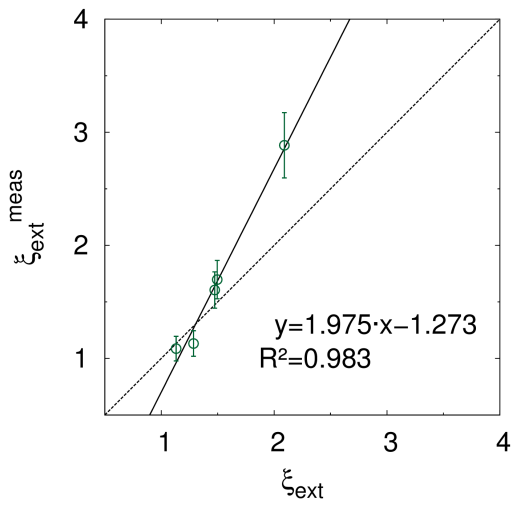
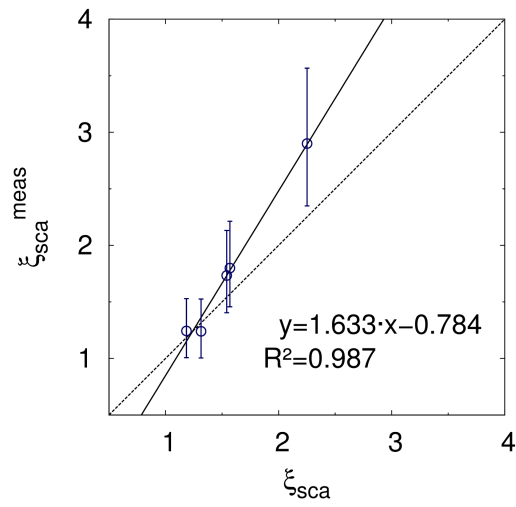


Abbildung 5.5.2: Schematische Darstellung des erweiterten Algorithmus einer optischen Schließung, wobei der optische Formfaktor eine abhängige Größe ist

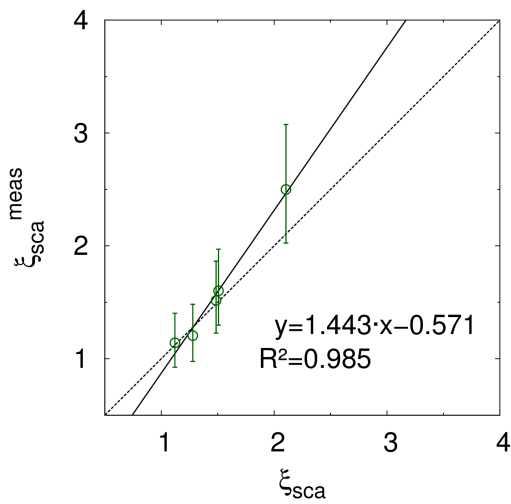
Abbildung 5.5.4 bis 5.5.7 sind die relativen Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Extinktions- und Streukoeffizienten für alle Messwerten dargestellt, wobei der Fokus auf den Proben der Gesamtverteilungen und dem größenselektierten NaCl liegt. Die systematisch zu hohen Abweichungen, insbesondere für mineralische Proben, reduzieren sich bei der *erweiterten optischen Schließung* erheblich. Betragen die Abweichungen unter Vernachlässigung optischer Formeffekte für Extinktion und Streuung der natürlichen Bodenproben noch ca. 32 % für 700 nm bis maximal 80 % für 450 nm, reduzieren sich diese auf Werte im Bereich von –20 % für 700 nm bis maximal 23 % für 450 nm. Die Werte des grünen bis blauen Wellenlängenbereichs erscheinen dabei weiterhin geringfügig systema-



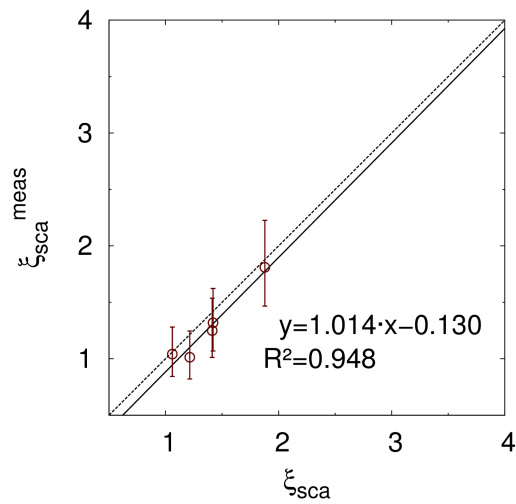
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 5.5.3: Vergleich der gemessenen und simulierten optischen Formfaktoren der Extinktion (a) sowie der Streuung für 450 nm (b), 550 nm (c), 700 nm (d)

tisch zu hoch. Dies gilt im besonderen Maße für Kaolinit. Eine zusätzliche Erhöhung des verwendeten aerodynamischen Formfaktors im Bereich von 1,6 bis 1,7 sollte das Ergebnis

weiter verbessern. Ein aerodynamischer Formfaktor größer 1,6 erscheint für die fast fraktale Struktur (siehe Abbildung 4.4.1d) plausibel (Slowik et al., 2004). Im Gegensatz zur Messung des aerodynamischen Formfaktors mithilfe der DMA-APS-Kombination wurde für die optischen Schließungsexperimente und Filterprobenentnahme für SEM-Analysen die Mischkammer mit signifikant höheren Partikelkonzentrationen für die Resuspension verwendet. Dies könnte die Bildung dieser fraktalen Agglomerate verstärken und die Erhöhung zum gemessenen Formfaktor der DMA-APS-Kombination erklären. Unabhängig davon kann für die atmosphärisch relevanteren Proben die Abweichung auf einen akzeptablen Bereich, abgeschätzt aus den Messungenauigkeiten, von $\pm 25\%$ vermindert werden.

Auch wenn im Kapitel 5.1 bereits ausführlich darauf eingegangen wurde, sollen an dieser Stelle nochmals die wesentlichen Punkte der Approximation der optischen Formfaktoren hervorgehoben werden. Die *erweiterte optische Schließung* ist sowohl für schwach als auch stark asphärische Partikel anwendbar. So wird die geringe Abweichung von NaCl nicht in dem Maße beeinflusst wie bei den mineralischen Proben. Weiterhin ist die Approximation der optischen Formfaktoren eine Funktion des mittleren Größenparameters bzw. des Phasenverschiebungsparameters. Die *erweiterte optische Schließung* berücksichtigt somit sowohl den Effekt der Partikelgröße wie auch der Wellenlänge auf die optischen Formfaktoren und ist im Rahmen des simulierten Ensembles für verschiedene Brechungsindizes anwendbar. Der wohl entscheidendste Vorteil dabei ist, dass im Vergleich zur *einfachen optischen Schließung* kein zusätzlicher Parameter benötigt wird, um optische Formeffekte zu berücksichtigen. Das bedeutet, dass die Anzahl der Freiheitsgrade identisch ist. Die Approximation kann auch auf natürliche multimodale Aerosolverteilungen angewendet werden. Durch Zerlegung in verschiedene Moden lassen sich einzelne optische Formfaktoren bestimmen. Insbesondere ermöglicht eine Zerlegung so den Einfluss der Morphologie von stark asphärischem Grobstaub vom vermeintlich eher sphärischem Feinstaub zu trennen.

Da kein zusätzlicher Parameter benötigt wird, ist es möglich optische Schließungen für bereits existierende Datensätze unter konsistenter Berücksichtigung der Partikelmorphologie zu wiederholen. In Abbildung 5.5.8 ist der optische Formfaktor der Streuung für hinreichend große Partikel in Abhängigkeit vom aerodynamischen Formfaktor dargestellt. In dieser Abbildung sind die theoretisch zu erwartende Kennlinie, die Simulationsergebnisse sowie Labor- und Feldmessungen für hinreichend große Partikel dargestellt. Die Simulationsergebnisse der unregelmäßig geformten Partikel entsprechen nahezu der theoretisch zu erwartenden quadratischen Beziehung. Die Abweichungen in der optischen Schließung, welche während der SAMUM-2-Kampagne für Staubsturmereignisse von Schladitz et al. (2011a,b) gemessen wurden, können durch die Laborexperimente bestätigt werden und lassen sich durch die entstandene Approximation dieser Arbeit hinreichend beschreiben.

5.5 Resultierende Verbesserungen für optische Schließungen

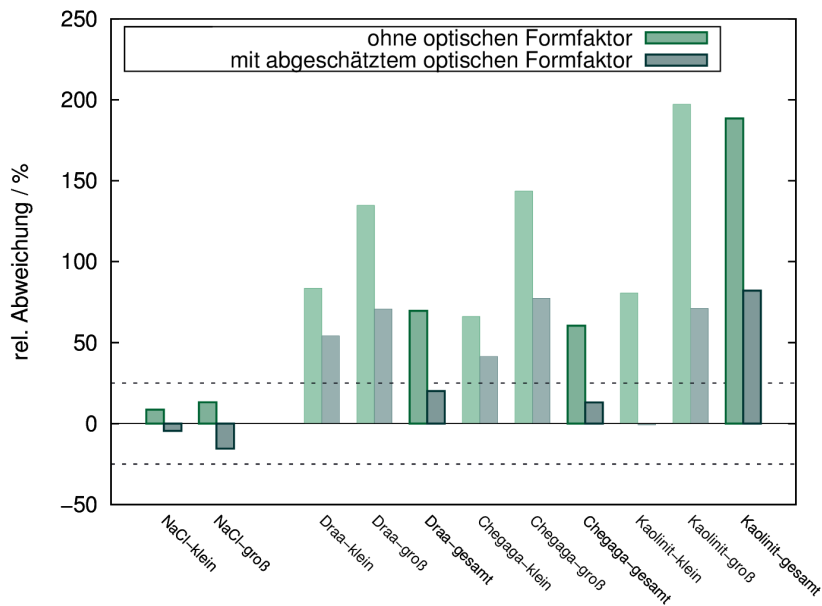


Abbildung 5.5.4: Relative Abweichung der berechneten Extinktionskoeffizienten (530 nm) ohne und mit abgeschätztem optischen Formfaktor zum gemessenen Wert aller Proben (relevante Proben sind farblich hervorgehoben)

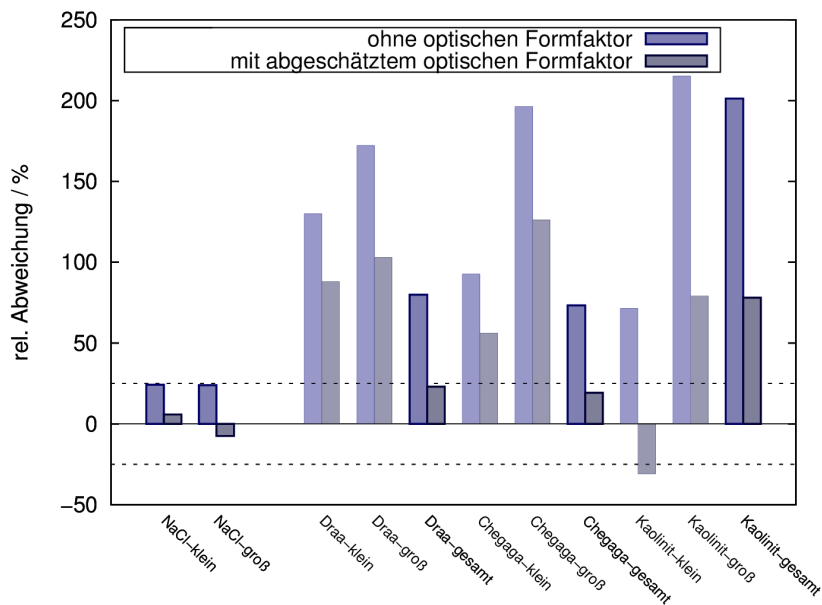


Abbildung 5.5.5: Relative Abweichung der berechneten Streukoeffizienten (450 nm) ohne und mit abgeschätztem optischen Formfaktor zum gemessenen Wert aller Proben (relevante Proben sind farblich hervorgehoben)

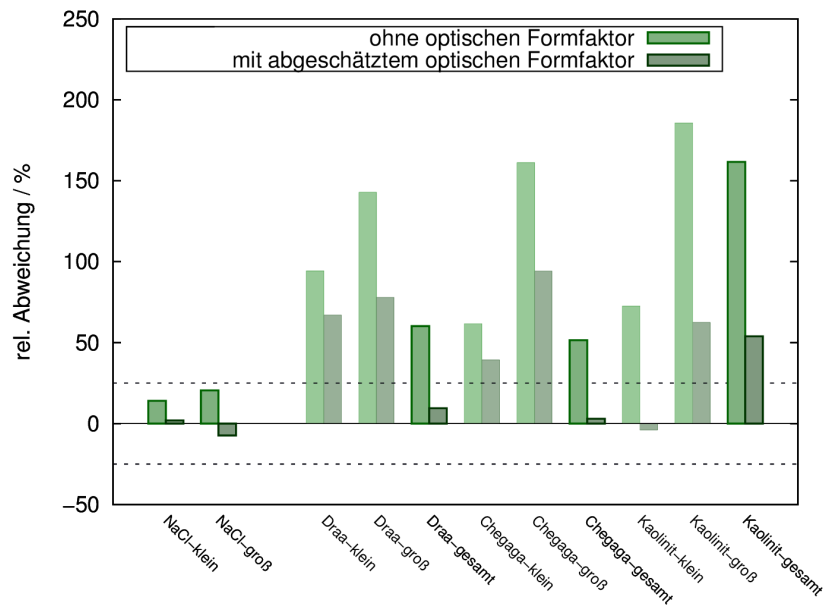


Abbildung 5.5.6: Relative Abweichung der berechneten Streukoeffizienten (550 nm) ohne und mit abgeschätztem optischen Formfaktor zum gemessenen Wert aller Proben (relevante Proben sind farblich hervorgehoben)

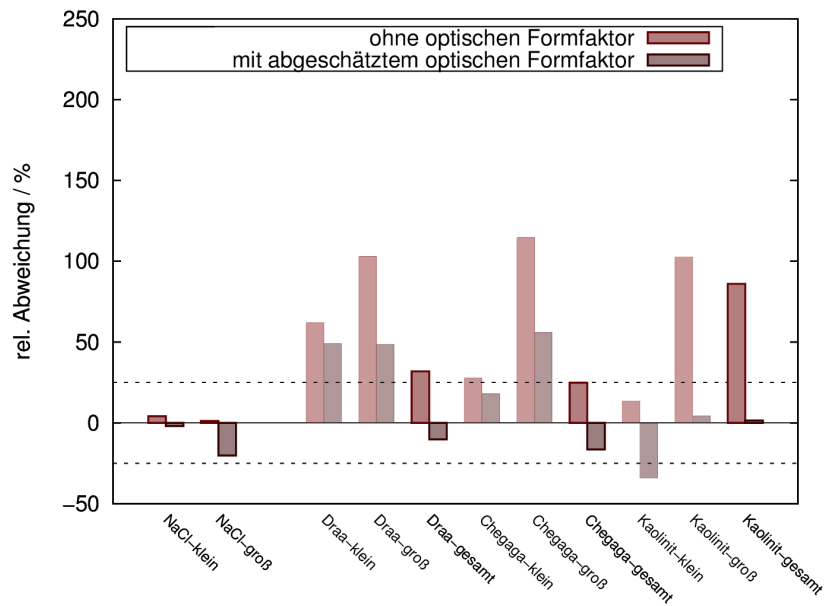


Abbildung 5.5.7: Relative Abweichung der berechneten Streukoeffizienten (700 nm) ohne und mit abgeschätztem optischen Formfaktor zum gemessenen Wert aller Proben (relevante Proben sind farblich hervorgehoben)

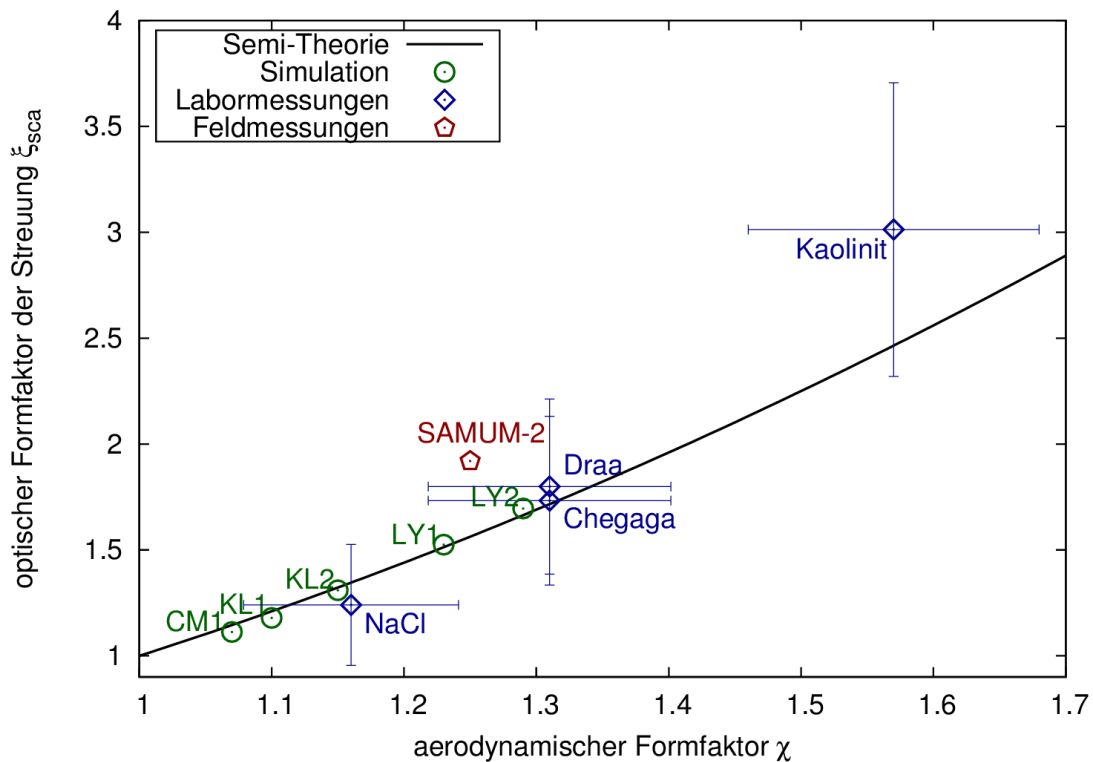


Abbildung 5.5.8: Optischer Formfaktor der Streuung für hinreichend große Partikel (im Bereich der geometrischen Optik) in Abhängigkeit vom aerodynamischen Formfaktor: der theoretisch zu erwartenden quadratischen Beziehung, der Simulation unregelmäßig geformter Partikel, der experimentellen Ergebnisse im Labor sowie bestehender Daten aus Feldmessungen im Rahmen von SAMUM-2 (Schladitz et al., 2011a,b)

6 Zusammenfassung

Nahezu alle natürlichen Grobstaubpartikel in fester Phase sind teilweise schwach, teilweise stark ausgeprägt asphärisch. Der Einfluss der Morphologie auf das physikalische Verhalten von Aerosolpartikeln ist mannigfaltig. Unter anderem beeinflusst die Partikelform die aerodynamischen und optischen Eigenschaften der Partikel. Beide Effekte können durch sogenannte Formfaktoren unter Verwendung einer geeigneten geometrischen Referenzgröße berücksichtigt werden. Für wissenschaftliche Fragestellungen, die sowohl auf aerodynamischen wie auch optischen Aspekten beruhen, bedarf es einer vollständigen Betrachtung des Einflusses der Partikelmorphologie, um ein physikalisch plausibles Ergebnis zu erhalten.

In dieser Arbeit wurde analysiert, inwieweit aerodynamische und optische Formparameter miteinander verknüpft sind. Ein Zusammenhang zwischen aerodynamischen, optischen und geometrischen Formparametern gewährleistet eine einfache, jedoch konsistente Berücksichtigung der Formeffekte für kombinierte aerodynamische und optische In-situ-Messungen. Der Fokus dieser Arbeit lag hierbei auf dem aerodynamischen Formfaktor und den optischen Formfaktoren der Extinktions-, Streu- und Absorptionskoeffizienten. Formfaktoren für den Ängström-Exponenten und die Einfachstreueralbedo leiten sich daraus ab.

Zur Beantwortung dieser komplexen Fragestellung wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Simulationskette entwickelt, welche es unter Vorgabe einer Partikelgeometrie als Oberflächenmodell ermöglicht geometrische, aerodynamische und optische Formfaktoren zu berechnen. Es wurde ein Ensemble von 32 Partikelgeometrien, 27 regelmäßigen Partikeln (Ellipsoide, Zylinder und Kuboide) sowie fünf unregelmäßigen Partikeln, erstellt. Anhand der geometrischen Kenngrößen ließen sich zwei für diese Arbeit essentielle Formparameter für jede Partikelform berechnen, nämlich das Verhältnis aus oberflächen- und volumenäquivalentem Durchmesser und das Verhältnis aus querschnitts- und volumenäquivalentem Durchmesser. Für jede Partikelform wurde der orientierungsgemittelte aerodynamische Formfaktor im Stokes-Bereich simuliert. Darüber hinaus wurden für ein Ensemble von komplexen Brechungsindizes und volumenäquivalenten Größenparametern bis zu einem Wert von 30 die optischen Eigenschaften (Extinktions-, Streu- und Absorptionseffizienz sowie die vollständige Müller-Matrix) für jede Geometrie simuliert. Unter Verwendung von monomodalen Partikelverteilungen wurden für jede Partikelform die Extinktions-, Streu- und Absorptionskoeffizienten berechnet sowie die entsprechenden optischen Formfaktoren bestimmt.

Nach den theoretischen Überlegungen von Leith (1997) für konvexe Körper skaliert der

aerodynamische Formfaktor mit dem Verhältnis aus querschnitts- und volumenäquivalentem Durchmesser. Dieser semi-theoretische Zusammenhang kann anhand der geometrischen und aerodynamischen Simulationsergebnisse bestätigt werden. Außerdem zeigen die Simulationsergebnisse, dass dieser Zusammenhang auch für nichtkonvexe, beliebige Partikel gilt. Für hinreichend große Partikel skalieren die optischen Wirkungsquerschnitte mit dem geometrischen Querschnitt. Daraus folgt, dass die optischen Formfaktoren der Extinktions-, Streu- und Absorptionskoeffizienten für Partikel in diesem Größenbereich mit dem Quadrat des Quotienten aus querschnitts- und volumenäquivalentem Durchmesser skalieren. Für Partikel, welche sich aerodynamisch im Stokes-Bereich bewegen, und hinreichend groß gegenüber der Wellenlänge sind, entsprechen die optischen Formfaktoren der Koeffizienten dem Quadrat des aerodynamischen Formfaktors. Dies ist der entscheidende Zusammenhang zwischen beiden Formfaktoren.

Asphärische Partikel, welche hinreichend klein gegenüber der Wellenlänge sind, verhalten sich hingegen wie volumengleiche Kugeln, d.h. die entsprechenden optischen Formfaktoren sind unabhängig von der Form bzw. dem aerodynamischen Formfaktor identisch eins. Um den Übergangsbereich beider Extreme zu beschreiben, wurde an die Simulationsergebnisse der optischen Formfaktoren aller Partikelformen eine einfach parametrisierte, zweidimensionale Funktion angepasst, welche zusätzlich die theoretischen Randbedingungen erfüllt.

Weiterhin wurde der Einfluss des komplexen Brechungsindex und der Breite der Verteilung auf die resultierenden Parameter untersucht. Es zeigte sich, dass bei der Verwendung des mittleren Phasenverschiebungsparameters anstatt des Größenparameters der Einfluss des Brechungsindex auf die resultierenden Parameter für die Extinktion nahezu verschwindet. Für die Streuung ist weiterhin eine leichte Abhängigkeit vom Imaginärteil zu erkennen. Die maximal simulierten Größenparameter waren für das Ensemble an Brechungsindizes zu gering, um eine ähnliche Analyse für die Absorption durchzuführen.

Die Parametrisierungen können als Approximation des optischen Formfaktors durch den aerodynamischen Formfaktor aufgefasst werden. Die verwendete Parametrisierung ist unzureichend für relativ schmale Aerosolverteilungen, jedoch ausreichend geeignet, um die Simulationsergebnisse für hinreichend breite Verteilungen, wie sie auch atmosphärisch vorkommen, wiederzugeben.

Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Arbeit der theoretisch-numerischen Zusammenhang experimentell validiert. Hierzu wurden in einem Laborexperiment die geometrischen, aerodynamischen und optischen Eigenschaften von Natriumchlorid- und Mineralstaubpartikeln untersucht. Bei den mineralischen Proben handelte es sich um zwei natürliche Bodenproben der SAMUM-1-Kampagne und Kaolinit. Der Aufbau des Laborexperiments wurde den Verhältnissen für Grobstaub angepasst, um Partikelverluste aufgrund von Impaktion und Sedimentation zu minimieren. Der Aufbau ermöglichte Messungen resuspendierten Staubs über mehrere Stunden.

Aus der Bildanalyse wurden zusätzlich zum Achsenverhältnis zwei weitere dimensions-

lose Formparameter abgeleitet, welche dem Verhältnis aus oberflächen- bzw. querschnitts- zu volumenäquivalentem Durchmesser im Dreidimensionalen entsprechen. Unter Verwendung dieser zwei Parameter ließ sich die Formenvielfalt der mineralischen Proben im Vergleich zu den morphologisch nahezu einheitlichen Natriumchloridpartikeln qualitativ besser beschreiben.

Die abgeleiteten Formparameter und der gemessene aerodynamische Formfaktor fügten sich hinreichend gut in die Simulationen ein. Jedoch ist der maximal erreichte aerodynamische Formfaktor der Simulation tendenziell zu gering, um Mineralstaub vollständig zu erfassen.

Anhand der detektierten Größenverteilung wurden unter der Annahme sphärischer Partikel die Extinktions-, Streu- und Absorptionskoeffizienten berechnet. Aus dem Quotient dieser berechneten Größe und den entsprechenden gemessenen Koeffizienten wurden entsprechende optische Formfaktoren bestimmt. Die gemessenen optischen Formfaktoren der SAMUM-2-Kampagne von Schladitz (2011) konnten mithilfe der beiden Bodenproben verifiziert werden. Darüber hinaus konnte die Größenparameterabhängigkeit (Partikelgrößen- und Wellenlängenabhängigkeit) dieser Formfaktoren experimentell gezeigt werden. Abhängig von der Breite der gemessenen Partikelgrößenverteilung und dem verwendeten aerodynamischen Formfaktor lassen sich die gemessenen Werte dabei unterschiedlich gut durch die Approximation erfassen. Generell sind die gemessenen und abgeschätzten Formfaktoren sensitiv gegenüber den verwendeten aerodynamischen Formfaktoren. Insbesondere kann die Partikelausrichtung in aerodynamisch basierten Größenspektrometern das Ergebnis entscheidend beeinflussen.

Die Verbesserungen für optische Schließungen bei Verwendung der approximierten optischen Formfaktoren sind signifikant. So reduzieren sich die systematisch zu hohen Abweichungen von berechneten und gemessenen Werten unter Vernachlässigung optischer Formeffekte von maximal 32 % für 700 nm bis 80 % für 450 nm auf akzeptable Werte im Bereich von -20% für 700 nm bis 23% für 450 nm. Für dieses Verfahren wird kein zusätzlicher Parameter benötigt.

Fazit

Aerodynamische und optische Formeffekte asphärischer Partikel sind durch einen funktionalen Zusammenhang miteinander verknüpft. Der aerodynamische Formfaktor und die optischen Formfaktoren der Extinktions-, Streu- und Absorptionskoeffizienten sind unmittelbar mit dem Verhältnis aus querschnitts- und volumenäquivalentem Durchmesser gekoppelt. Somit sind beide Formfaktoren nicht unabhängig voneinander sondern über eine semi-theoretische Beziehung korreliert. Diese Beziehung gewährleistet eine einfache, jedoch konsistente Beschreibung aerodynamischer und optischer Formeffekte auf der Grundlage wohlkontrollierter numerischer Simulationen und Laborexperimente.

7 Ausblick

Der in dieser Arbeit numerisch und experimentell untersuchte Zusammenhang zwischen dem geometrischen Formparameter, dem aerodynamischen und den optischen Formfaktoren bedarf der Ergänzung durch weitere Untersuchungen.

Die gewählte Parametrisierung der optischen Formfaktoren liefert eine ausreichend gute Beschreibung für atmosphärisch breite Aersolverteilungen. Für schmale Verteilungen ist jedoch eine Modifikation notwendig. Die Einbeziehung von Formen mit stärkerer Asphärität, inhomogener Partikelzusammensetzung und größeren Werte für den Größenparameter, würde eine robustere bzw. allgemeingültigere Abschätzung der Approximationsparameter gestatten. Auf jeden Fall würde es die statistische Aussagekraft der Ergebnisse erhöhen sowie eine bessere Beschreibung des optischen Formfaktors der Absorption ermöglichen. Da die Simulation der optischen Eigenschaften mit DDA rechenintensiv und zeitaufwendig ist, wäre ein Zusammenfassen bestehender Datenbanken bzw. Ergebnisse von optischen Simulationen nichtsphärischer Partikel (z.B. Kalashnikova et al. (2005); Gasteiger (2011); Lindqvist et al. (2014)) von großer wissenschaftlicher Relevanz. Da der wissenschaftliche Fokus solcher Simulationen auf unterschiedlichen optischen Eigenschaften liegen kann, ist ein hoher synergetischer Nutzen zu erwarten.

Die simulierten unregelmäßigen Partikel stellen handhabbare Approximationen, aber keine exakten Nachbildungen realer Partikel dar. Deshalb unterliegen diese artifiziellen Formen einem gewissen subjektiven Einfluss. Es besteht jedoch die Möglichkeit, durch stereoskopische Elektronenmikroskopie objektiv die dreidimensionale Form von Partikeln zu reproduzieren (Lindqvist et al., 2014).

Für eine intensivere experimentelle Überprüfung sollte der Laborversuch unter Verwendung mehrerer CAPS unterschiedlicher Wellenlänge und eines Mehrwellenlängen-Absorptionsphotometers wiederholt werden. Zusätzlich sollten die Experimente auf weitere Arten von atmosphärischem Grobstaub ausgedehnt werden, insbesondere primär biologische Partikel. Dies und die Untersuchung von Partikelverteilungen mit mittleren Partikelgrößen in einem gegenüber der vorliegenden Arbeit erweiterten Bereich sind notwendig, um die Approximation, insbesondere den Effekt des Größenparameters, hinreichend genau zu verifizieren. Darüber hinaus bedarf es weiterer Untersuchungen der partikelgrößenabhängigen Formparameter sowie der Effekte von Formfaktorverteilungen.

Generell sollten ähnliche Überlegungen auch auf weitere optische Eigenschaften ausgedehnt werden, insbesondere den Asymmetrieparameter und auf Depolarisationseffekte sowie auf Streueigenschaften in Seitwärtsrichtung zur Interpretation der Messung optischer Größenspektrometer. Die im Rahmen dieser Arbeit generierte Datenbank ermöglicht viel-

fältige Analysen dieser und weiterer Formeffekte. Jedoch sollten auch hier theoretische Überlegungen einer Approximation vorausgehen. Im Sinne einer Arbeitshypothese stellt sich hierbei die Frage, ob bei Verwendung des Volumens als Referenzgröße, die beiden Formparameter oberflächen- zu volumenäquivalentem Durchmesser bzw. querschnitts- zu volumenäquivalentem Durchmesser als Metrik der Asphärizität ausreichen, um den Großteil von Formeffekten asphärischer Aerosolpartikel zu beschreiben.

Generell profitieren nicht nur In-situ-Messungen von einer konsistenten Berücksichtigung der Formeffekte. Auch im Bereich der Modellierung stellen sich ähnliche Fragen. Auch hier sollte der Einfluss der Asphärizität auf Strahlungseigenschaften nicht von aerodynamischen Eigenschaften, die z.B. die Sedimentationsgeschwindigkeit und Aufenthaltsdauer von Partikeln in der Atmosphäre beeinflussen (Ginoux, 2003; Li und Osada, 2007), getrennt werden.

Anhang

A Vergleich von DDA und NFM

Da kein numerisch exaktes Verfahren existiert, um die Simulationsergebnisse von *ADDA* für die beliebig geformten Partikelgeometrien zu validieren, wurde in Anlehnung an Gasteiger (2011) für die gewählten Einstellungen ein exemplarischer Vergleich für Ellipsoide mit *Mieschka* durchgeführt. An dieser Stelle werden die gewählten Einstellungen beider Programme für die gesamten optischen Simulationen aufgelistet. Die Parameter, welche ohnehin entsprechend der Zielsetzung variiert wurden, z.B. Größenparameter oder der komplexe Brechungsindex, werden nicht explizit aufgeführt. Die programmeigenen Notationen sind jeweils in Klammern angefügt. Die verwendeten allgemeinen Einstellungen von *Mieschka* waren:

- automatische Konvergenzbedingung (`conv_rule=2`)
- orientierungsgemittelt (`o_rule=2`)
- analytische Orientierungsmittelung unter Verwendung von Clebsch-Gordan-Koeffizienten (`av_pm=0`)
- Bestimmung von l_{cut} unter Verwendung einer effektiven (3x3) Phasenmatrix (`av_pm_conv=0`)
- ellipsoide Partikelform (`surf_type=3`)
- volumenäquivalenter Größenparameter und Achsenverhältnis als Eingabeparameter (`sphd_para_type=1`)
- Gewichtsfunktion: Waterman (`weighting_function=5`)

Die Einstellungen von *ADDA* entsprachen den Standardeinstellung mit wenigen Ausnahmen. Es wurde QMR_2 als iteratives numerisches Lösungsverfahren verwendet (`-iter qmr2`). Darüber hinaus wurden die Parameter für die Orientierungsmittelung der Partikelform angepasst. In Listing 1 und 2 sind auszugsweise die verwendeten Parameter für β_e und γ_e der entsprechenden Konfigurationsdateien für Ellipsoide bzw. Zylinder und unregelmäßig geformten Partikeln dargestellt.

```
beta:
min=0
max=90
Jmin=2
Jmax=3
eps=1e-3
equiv=false
periodic=false

gamma:
min=0
max=45
Jmin=2
Jmax=2
eps=1e-3
equiv=false
periodic=true
```

Listing 1: Ellipsoide und Zylinder

```
beta:
min=0
max=180
Jmin=2
Jmax=4
eps=1e-3
equiv=false
periodic=false

gamma:
min=0
max=360
Jmin=2
Jmax=4
eps=1e-3
equiv=true
periodic=true
```

Listing 2: unregelmäßig geformt

Darüber hinaus wurde die Dipoldichte und das Abbruchkriterium der Partikelgröße angepasst. Für Größenparameter bis 10 (Größenbereich I) wurden die Standardeinstellungen verwendet. Für größere Partikel (Größenbereich II) wurde unabhängig vom Brechungsindex die Dipoldichte auf 11 festgesetzt und das Abbruchkriterium um zwei Größenordnungen reduziert (`-dpl 11` und `-eps 3`).

Der Vergleich der differentiellen Streuwirkungsquerschnitte bzw. der Matrixeinträge S_{11} entsprechend Abbildung A.1 zeigt eine gute Übereinstimmung von $\pm 10\%$ über einen weiten Bereich an Größenparametern und Polarwinkeln. Eine Ausnahme bildet der Bereich von 70° bis 80° für Größenparameter zwischen 10 und 18, welcher gekennzeichnet ist durch höhere Werte von *ADDA* im Vergleich zu *Mieschka* von ca. 30%. Weiterhin sind bei *ADDA* die Werte im Rückstreubereich ab einem Größenparameter von ca. 10 um bis zu 40% zu gering.

Im Gegensatz dazu ist die Abweichung simulierten der optischen Wirkungsquerschnitte (Abbildung A.2) signifikant geringer. Über den gesamten simulierten Größenbereich liegt die Abweichung mit wenigen Ausnahmen bei maximal 2%. Eine geringe sprunghafte Änderung von 1% ist bei dem Übergang für Partikel mit $x_{ve} > 10$ zu erkennen, welche unmittelbar den veränderten Einstellungen bei *ADDA* im Größenbereich II geschuldet sein sollte.

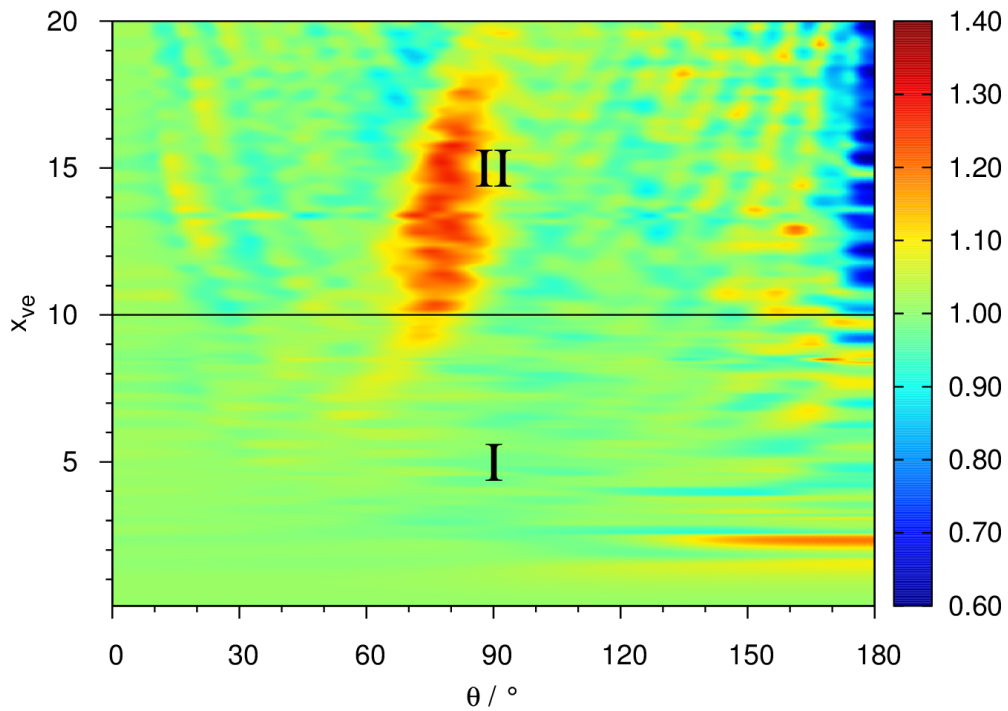


Abbildung A.1: Simulationsergebnis von S_{11} der Müller-Matrix mit *ADDA* (DDA) relativ zu dem Ergebnis von *Mieschka* (NFM) in Abhängigkeit vom Polarwinkel θ und vom volumenäquivalenten Größenparameter x_{ve} eines oblaten Ellipsoids mit $\kappa = 0,5$ und $n = 1,55 + i0,0050$

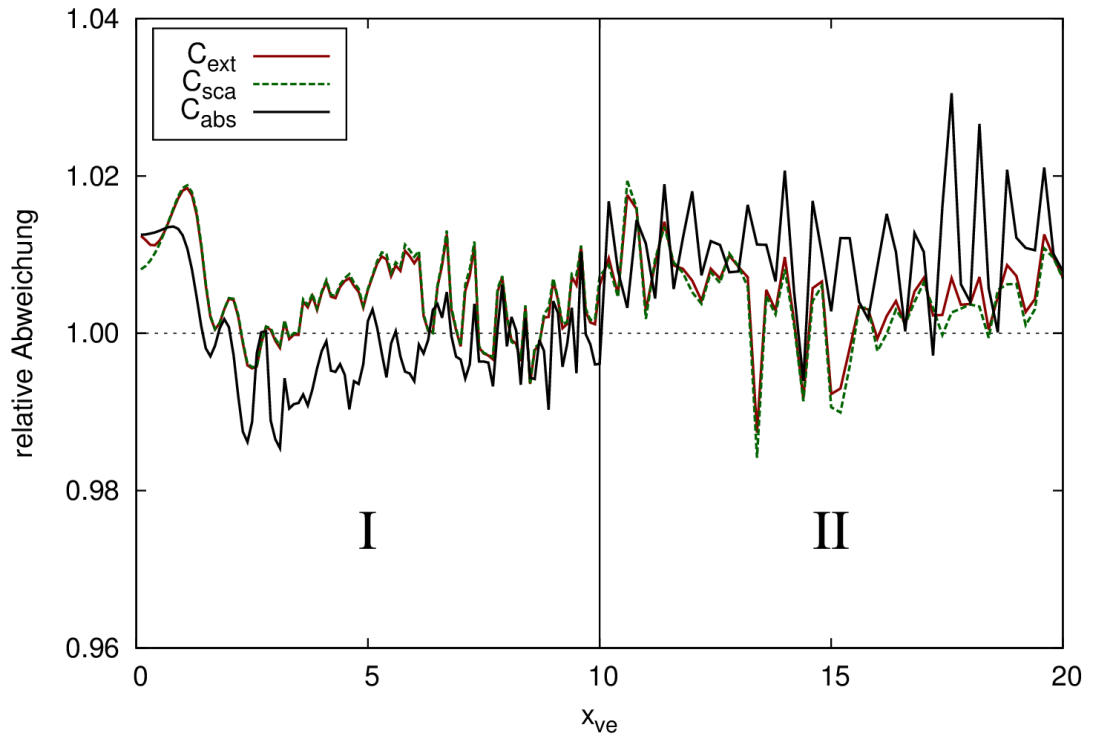


Abbildung A.2: Ergebnis der optischen Wirkungsquerschnitte simuliert mit *ADDA* (DDA) relativ zu dem Ergebnis von *Mieschka* (NFM) in Abhängigkeit vom volumenäquivalenten Größenparameter x_{ve} eines oblaten Ellipsoids mit $\kappa = 0,5$ und $n = 1,55 + i0,0050$

B Streudiagramme gemessener und berechneter optischer Eigenschaften

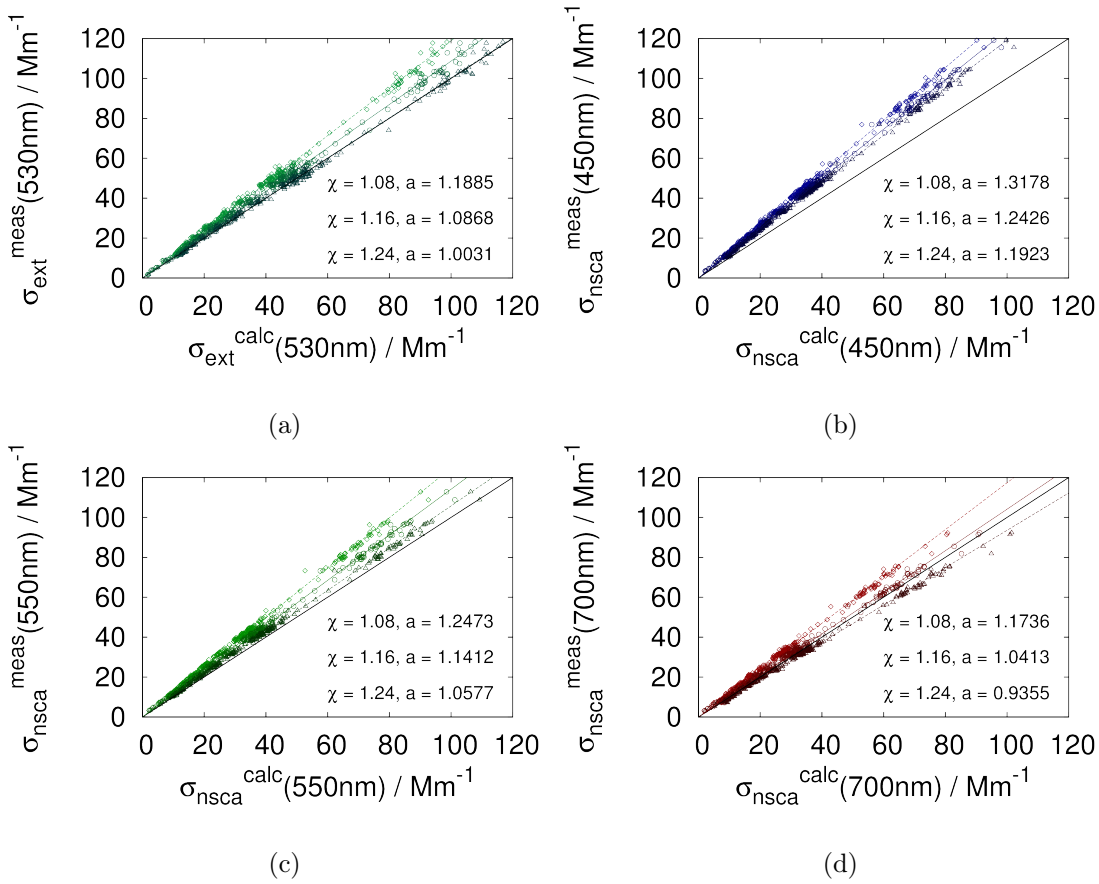


Abbildung B.1: Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von NaCl-klein, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreukoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor

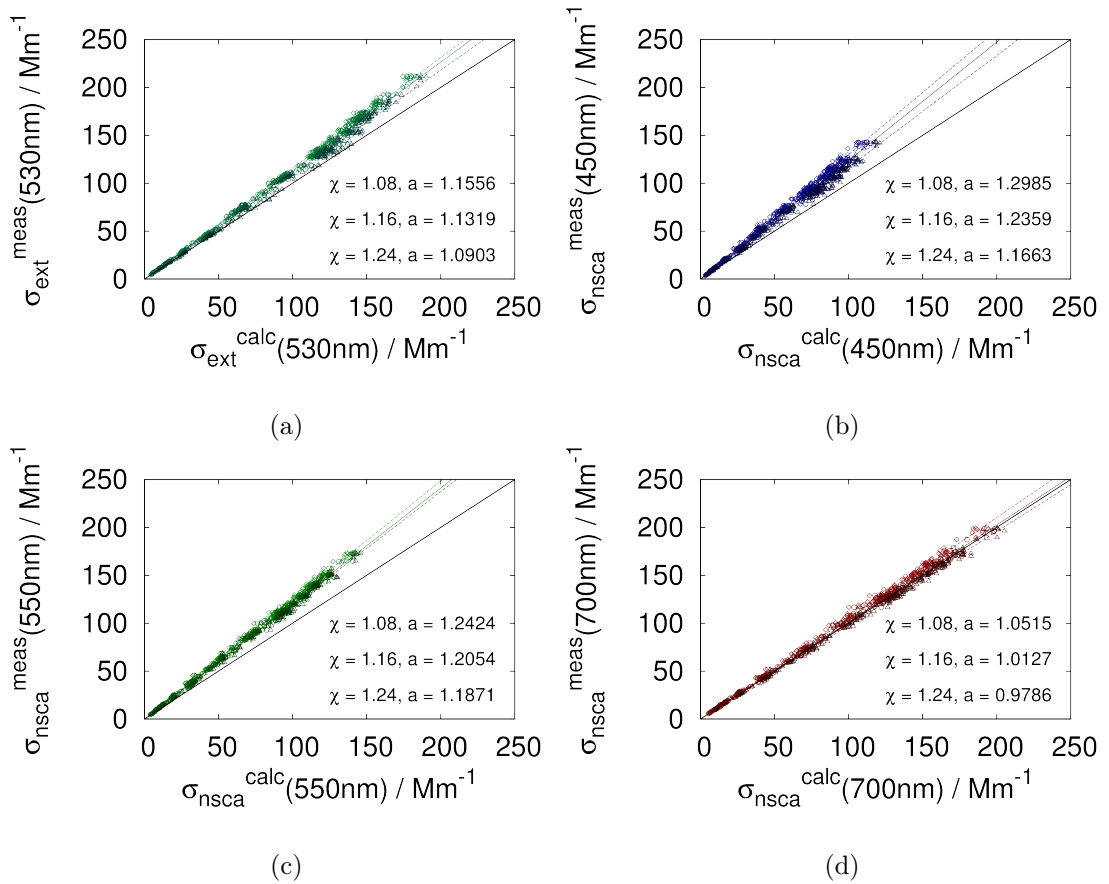


Abbildung B.2: Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von NaCl-groß, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreuoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor

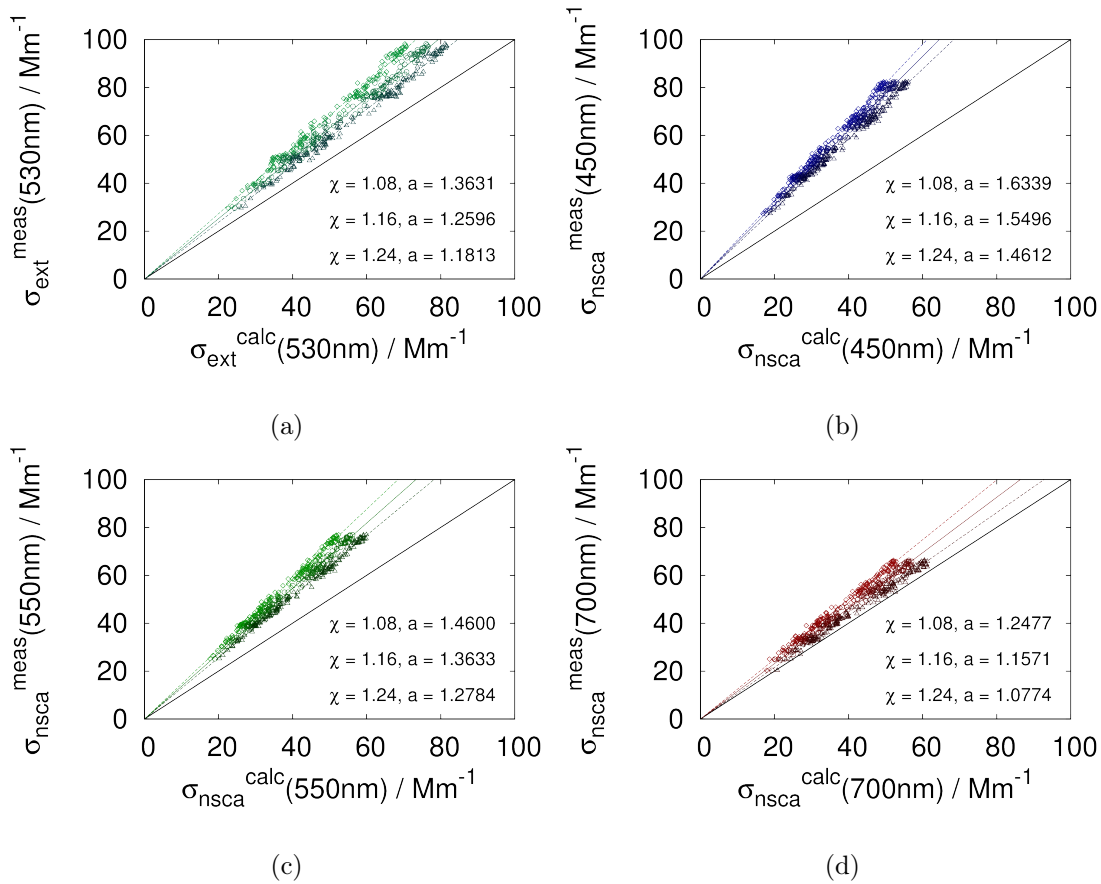


Abbildung B.3: Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von NaCl-gesamt, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreuoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor

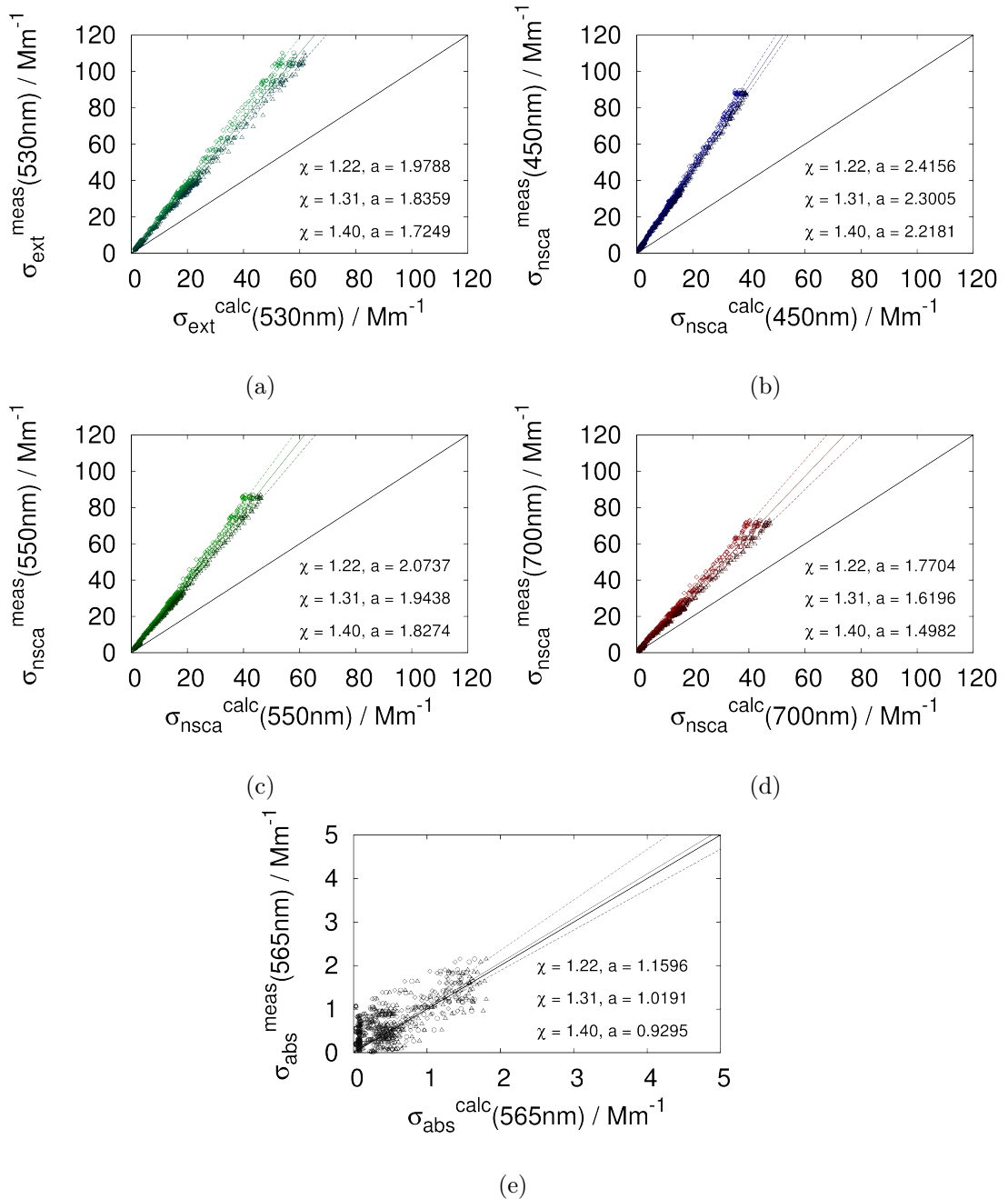


Abbildung B.4: Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Draa-klein, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreukoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) sowie des Absorptionskoeffizienten für 565 nm (e) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor

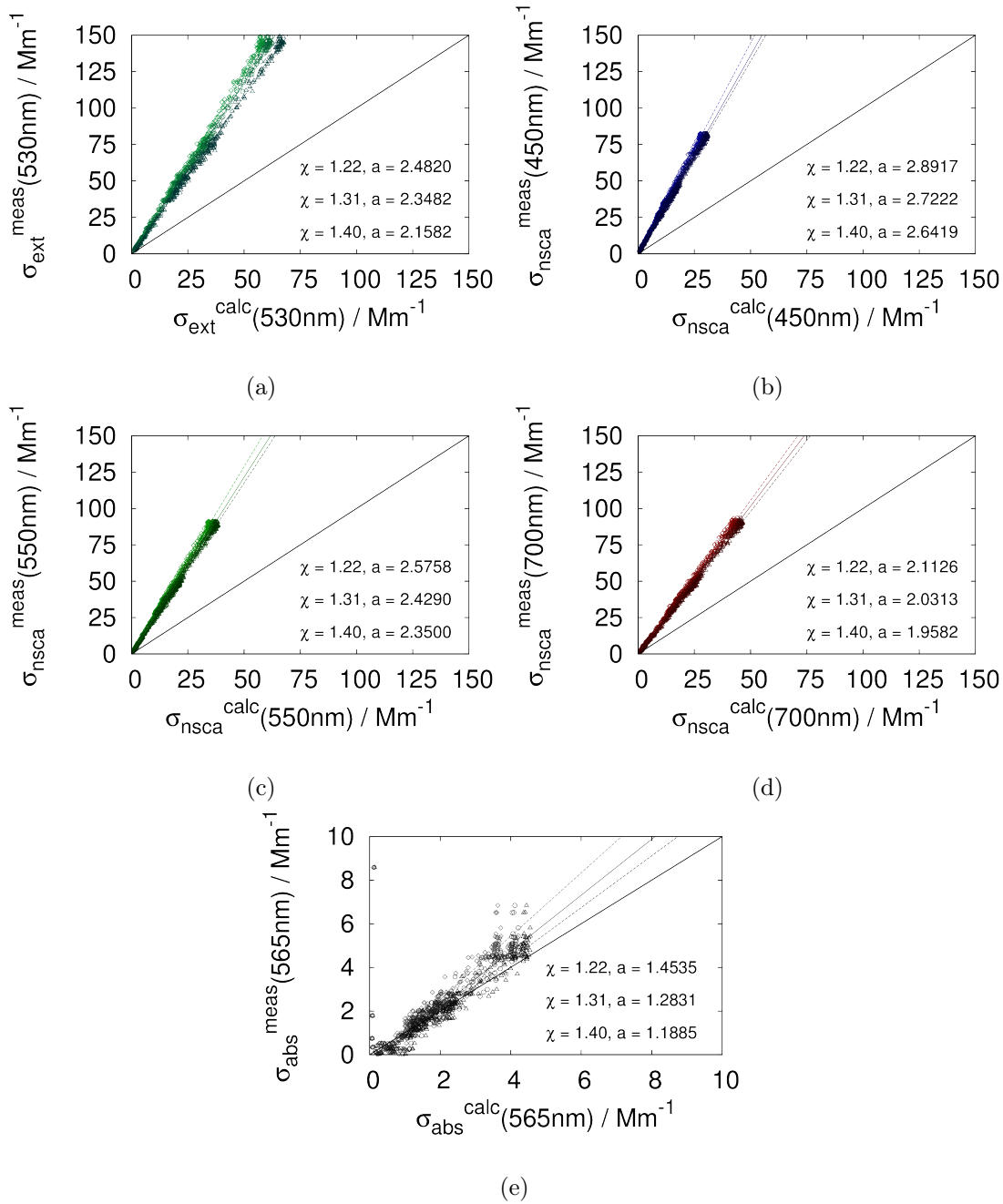


Abbildung B.5: Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Draa-groß, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreukoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) sowie des Absorptionskoeffizienten für 565 nm (e) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor

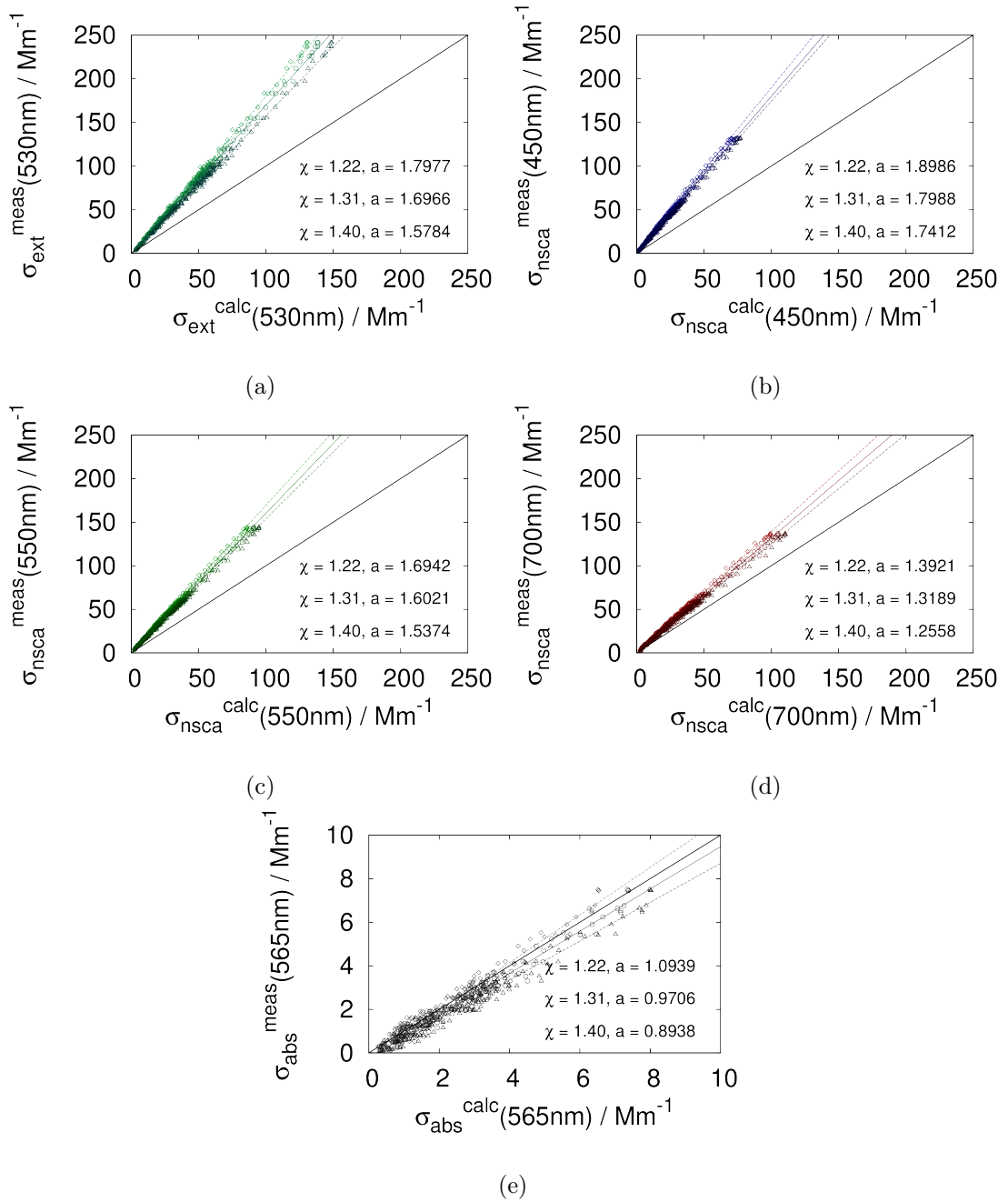


Abbildung B.6: Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Draa-gesamt, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreukoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) sowie des Absorptionskoeffizienten für 565 nm (e) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor

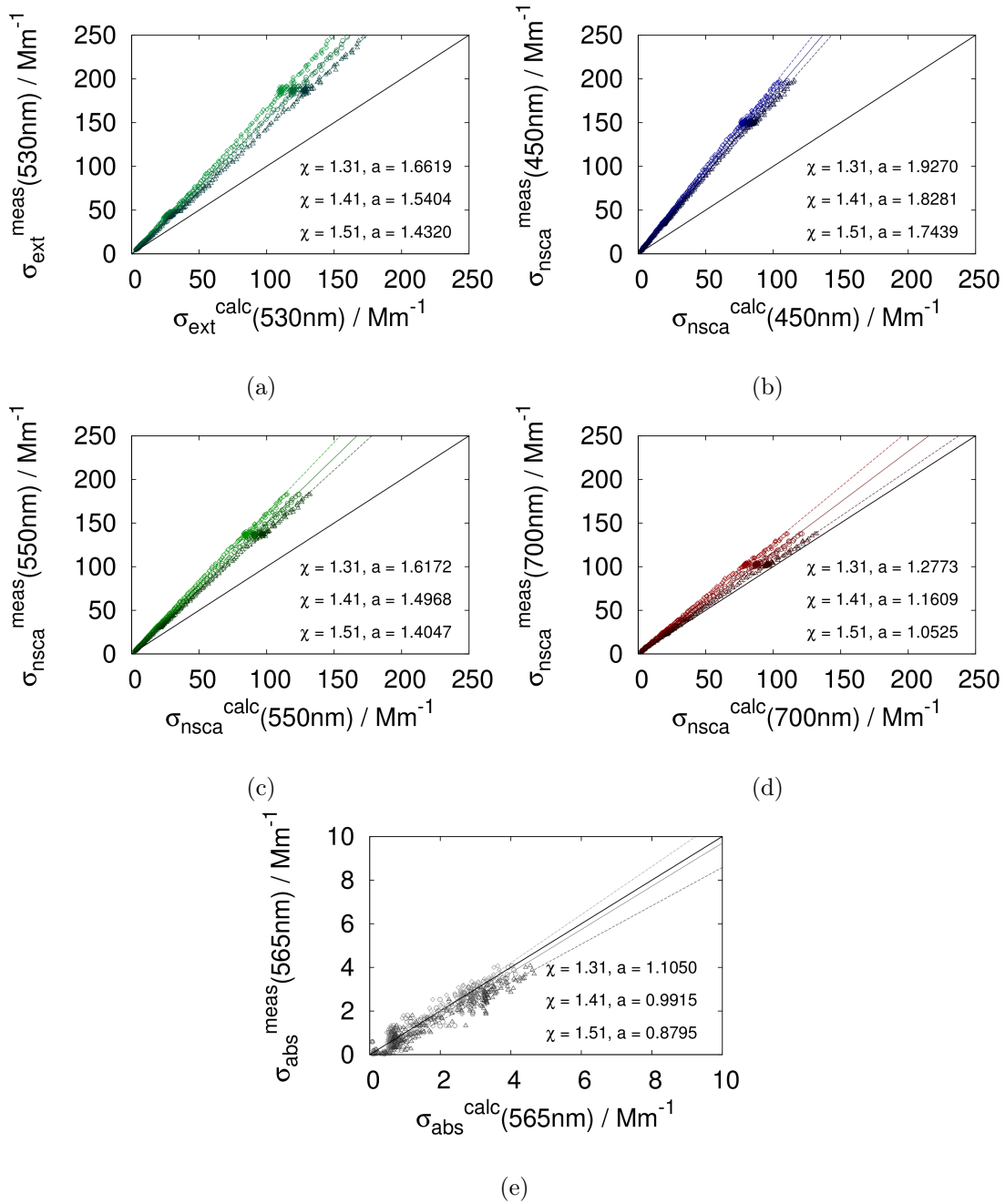


Abbildung B.7: Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Chegaga-klein, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreuoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) sowie des Absorptionskoeffizienten für 565 nm (e) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor

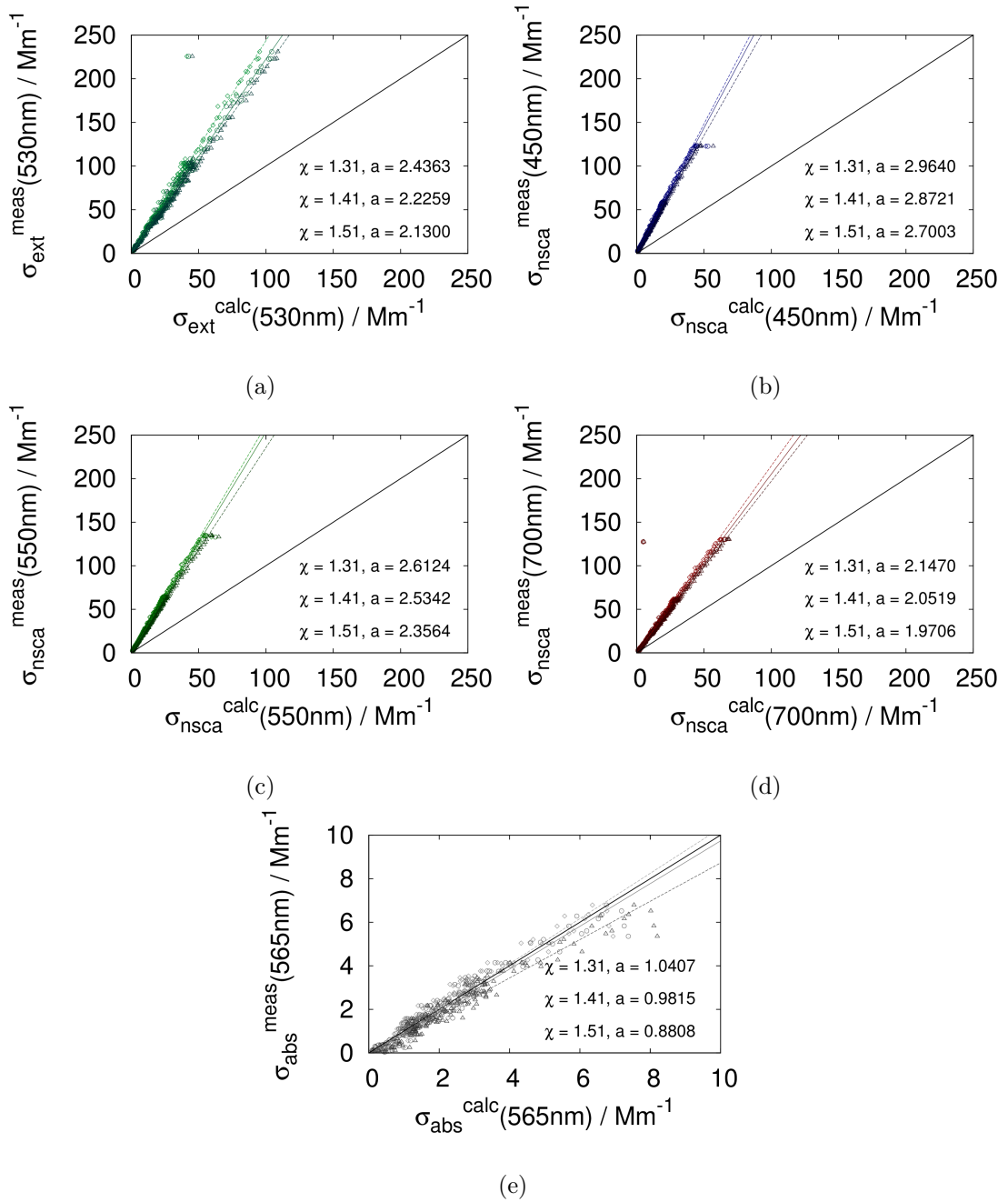


Abbildung B.8: Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Chegaga-groß, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreukoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) sowie des Absorptionskoeffizienten für 565 nm (e) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor

B Streudiagramme gemessener und berechneter optischer Eigenschaften

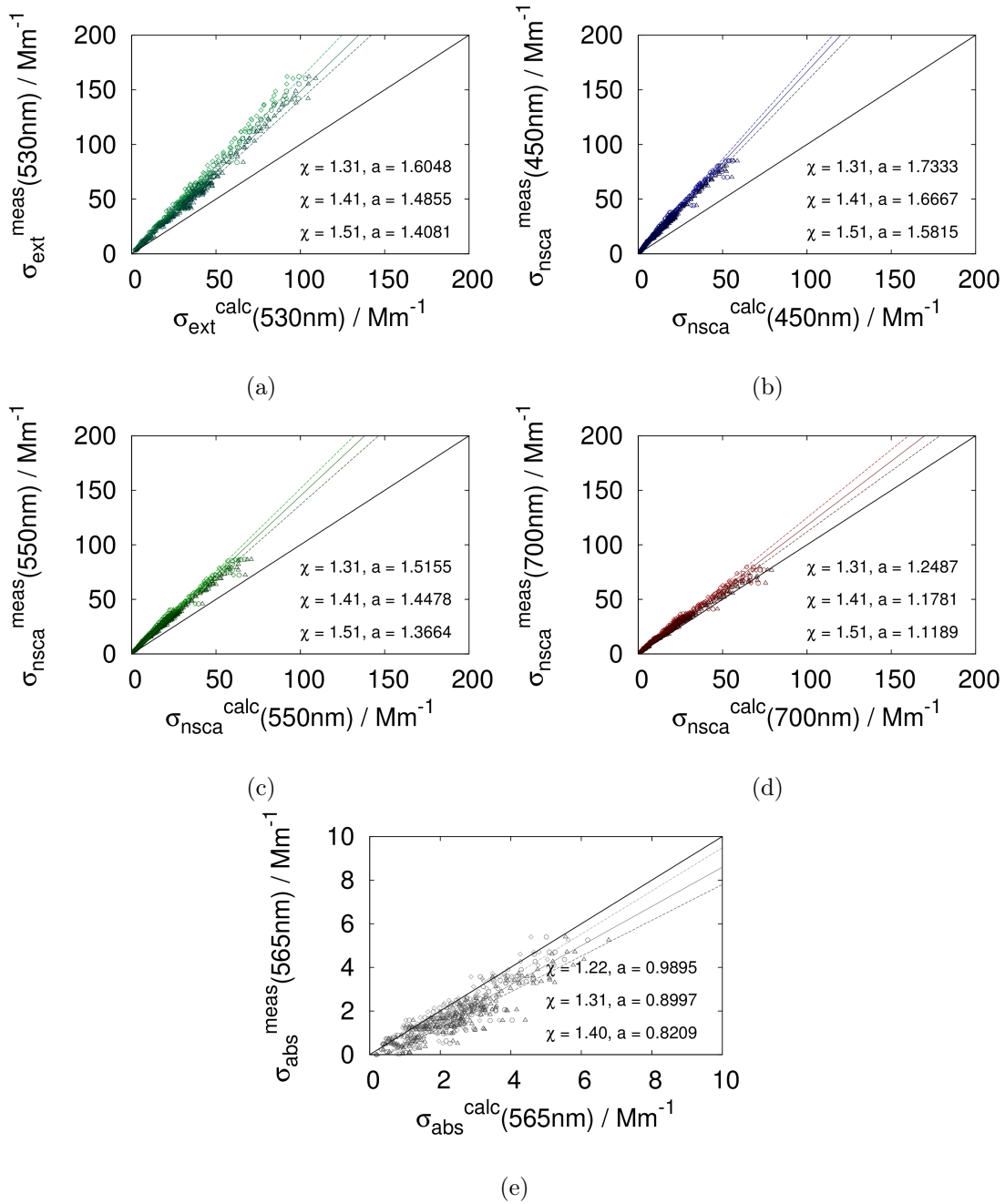


Abbildung B.9: Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Chegaga-gesamt, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreuoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) sowie des Absorptionskoeffizienten für 565 nm (e) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor

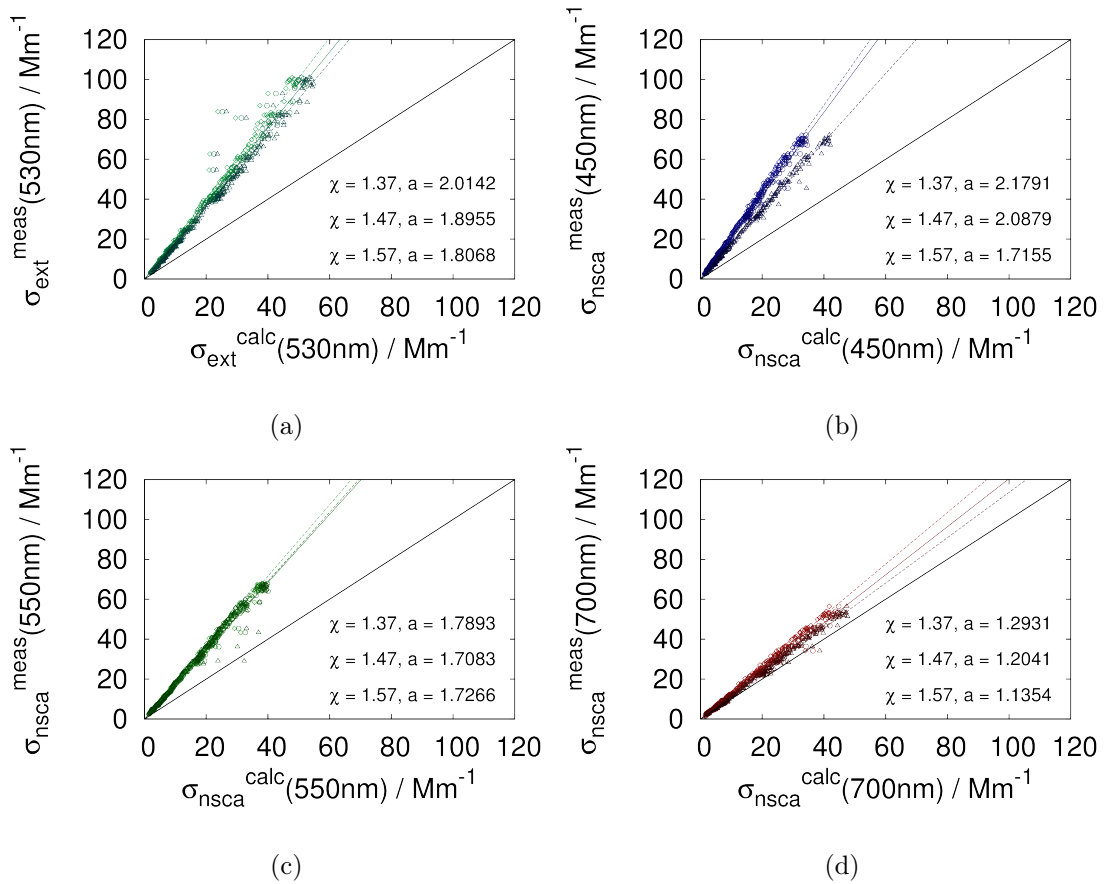


Abbildung B.10: Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Kaolinit-klein, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreukoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor

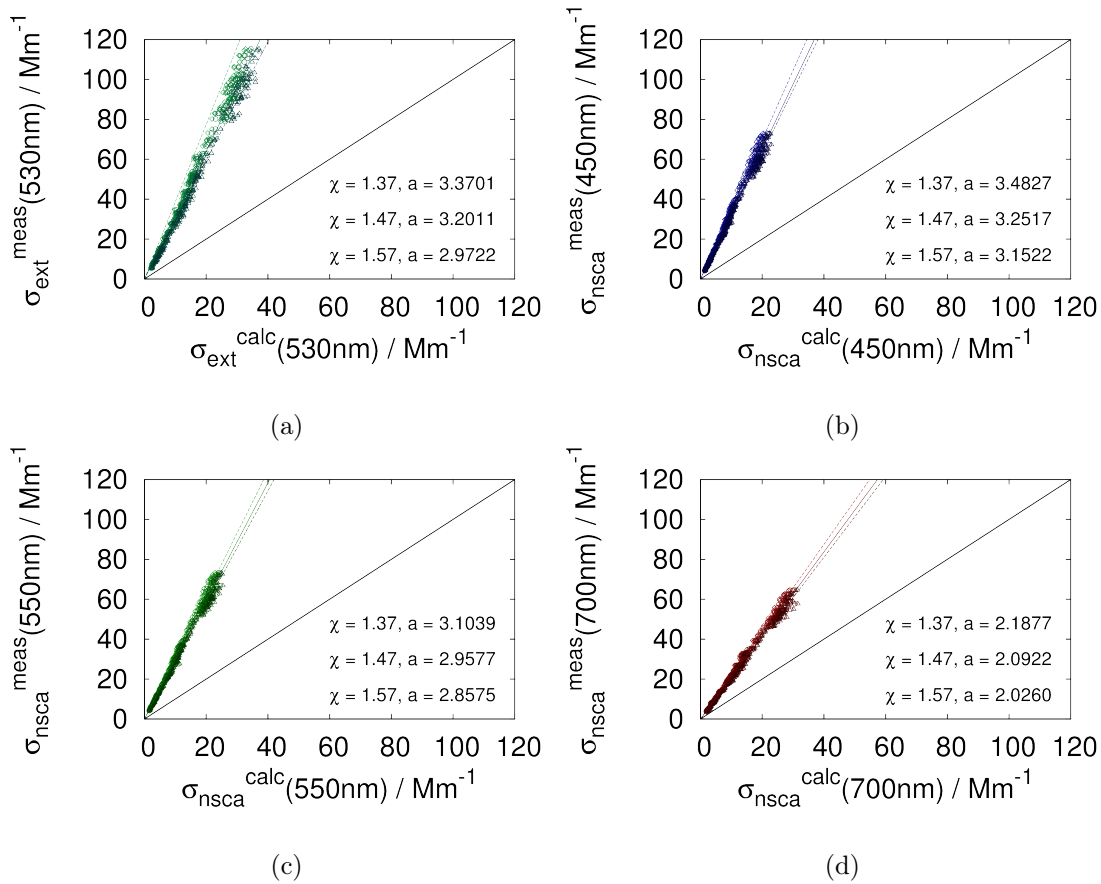


Abbildung B.11: Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Kaolinit-groß, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreukoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor

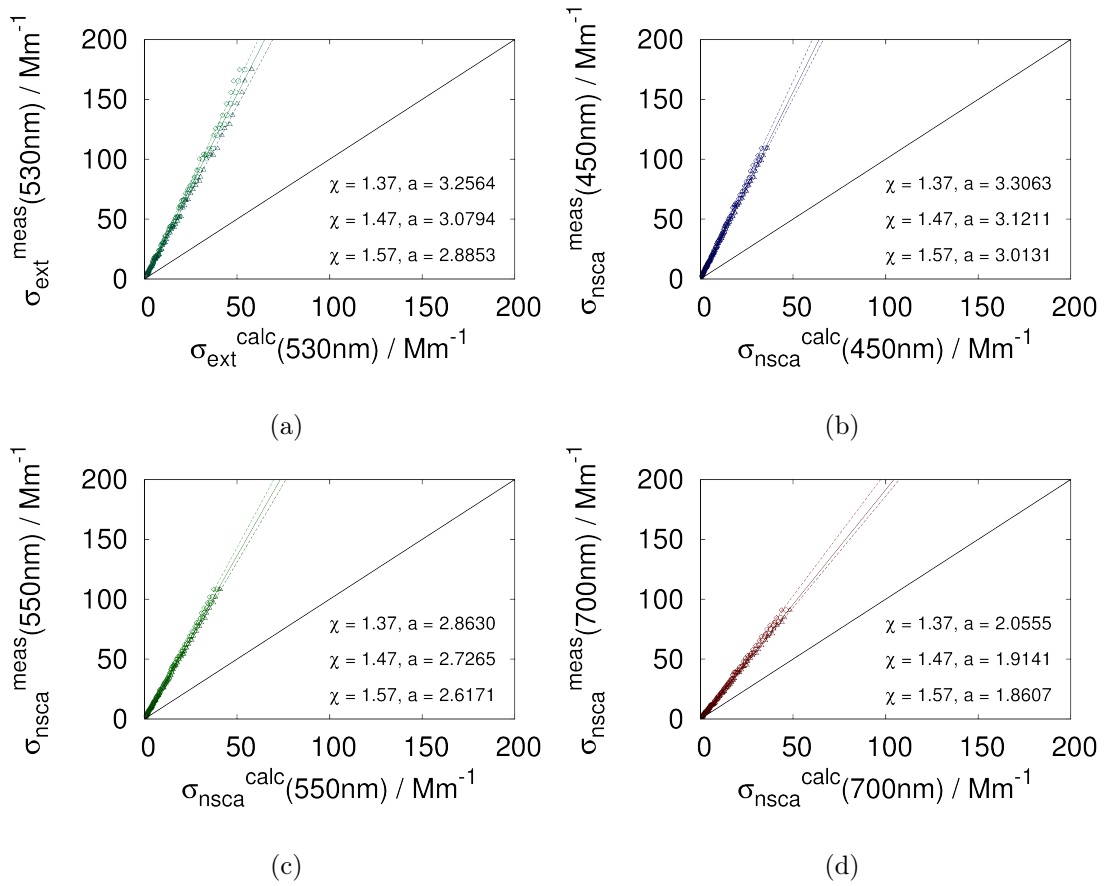
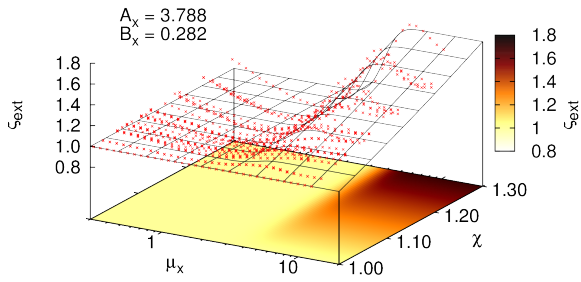
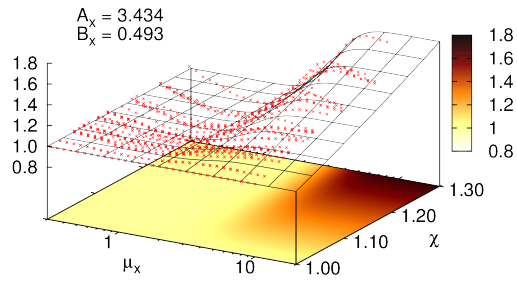


Abbildung B.12: Streudiagramme der gemessenen und berechneten optischen Eigenschaften von Kaolinit-gesamt, des Extinktionskoeffizienten für 530 nm (a) und der Nephelometerstreuoeffizienten für 450 nm (b), 550 nm (c) und 700 nm (d) bei Variation des aerodynamischen Formfaktors χ , der Anstieg a entspricht dem gemessenen optischen Formfaktor

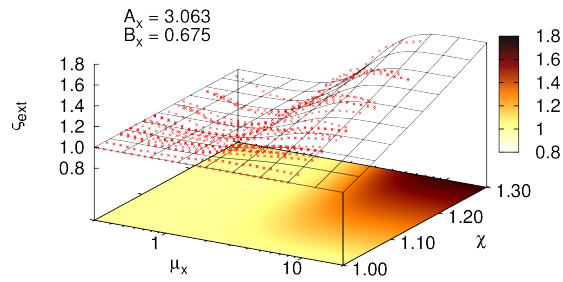
C Simulierte optische Formfaktoren



(a) $\sigma_{ve} = 0,15$



(b) $\sigma_{ve} = 0,20$



(c) $\sigma_{ve} = 0,25$

Abbildung C.1: Simulierte optische Formfaktoren der Extinktion ξ_{ext} in Abhängigkeit vom mittleren Größenparameter μ_x und vom aerodynamischen Formfaktor χ für $n = 1,55 + i0,0050$ und drei verschiedenen Standardabweichungen σ_{ve}

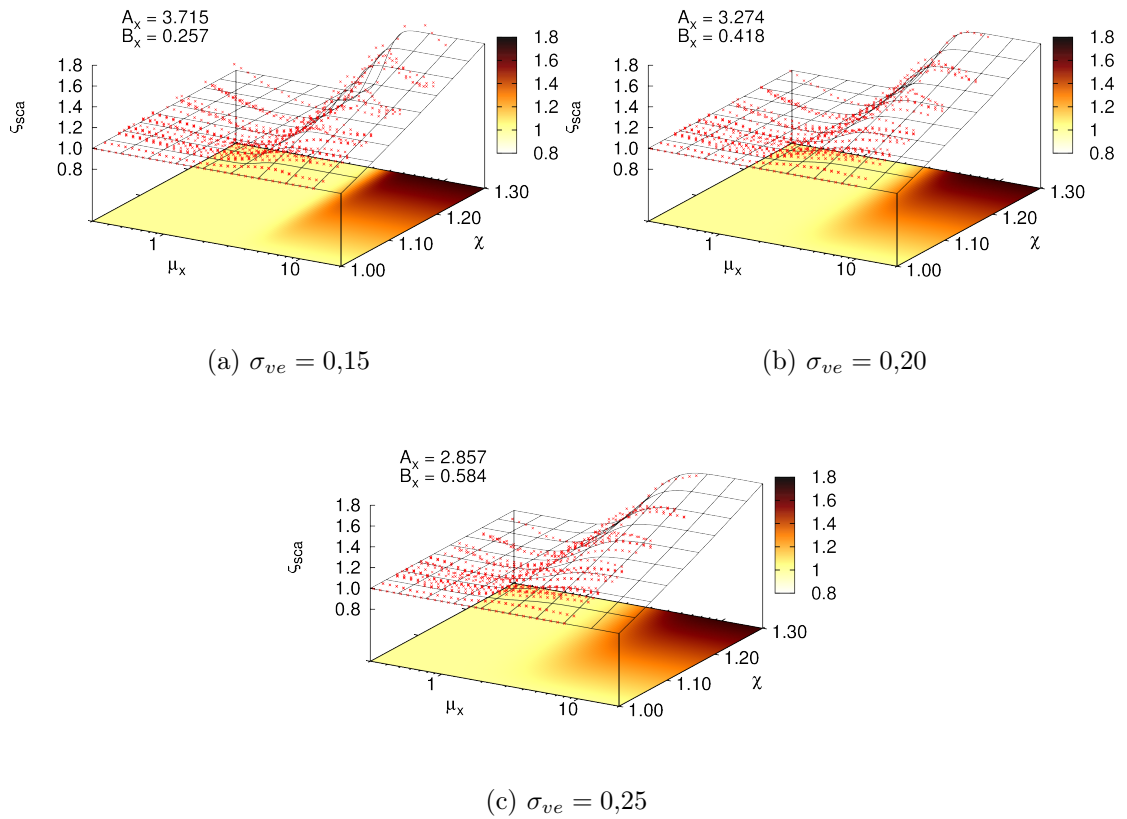
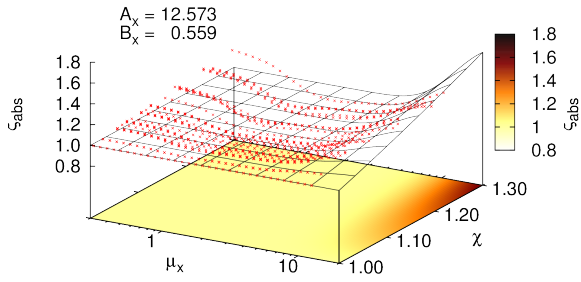
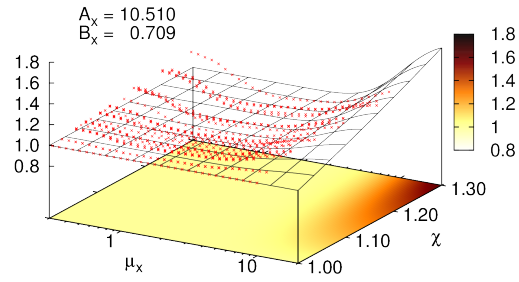


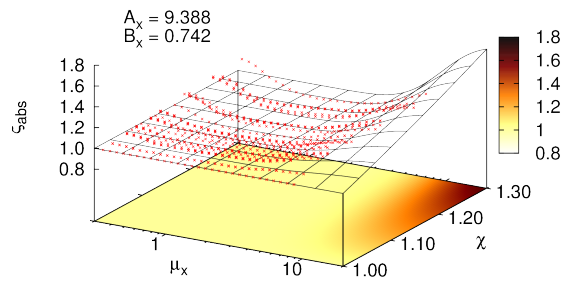
Abbildung C.2: Simulierte optische Formfaktoren der Streuung ξ_{sca} in Abhängigkeit vom mittleren Größenparameter μ_x und vom aerodynamischen Formfaktor χ für $n = 1,55 + i0,0050$ und drei verschiedenen Standardabweichungen σ_{ve}



(a) $\sigma_{ve} = 0,15$



(b) $\sigma_{ve} = 0,20$



(c) $\sigma_{ve} = 0,25$

Abbildung C.3: Simulierte optische Formfaktoren der Absorption ξ_{abs} in Abhängigkeit vom mittleren Größenparameter μ_x und vom aerodynamischen Formfaktor χ für $n = 1,55 + i0,0050$ und drei verschiedenen Standardabweichungen σ_{ve}

D Vergleich der gemessenen und simulierten optischen Formfaktoren

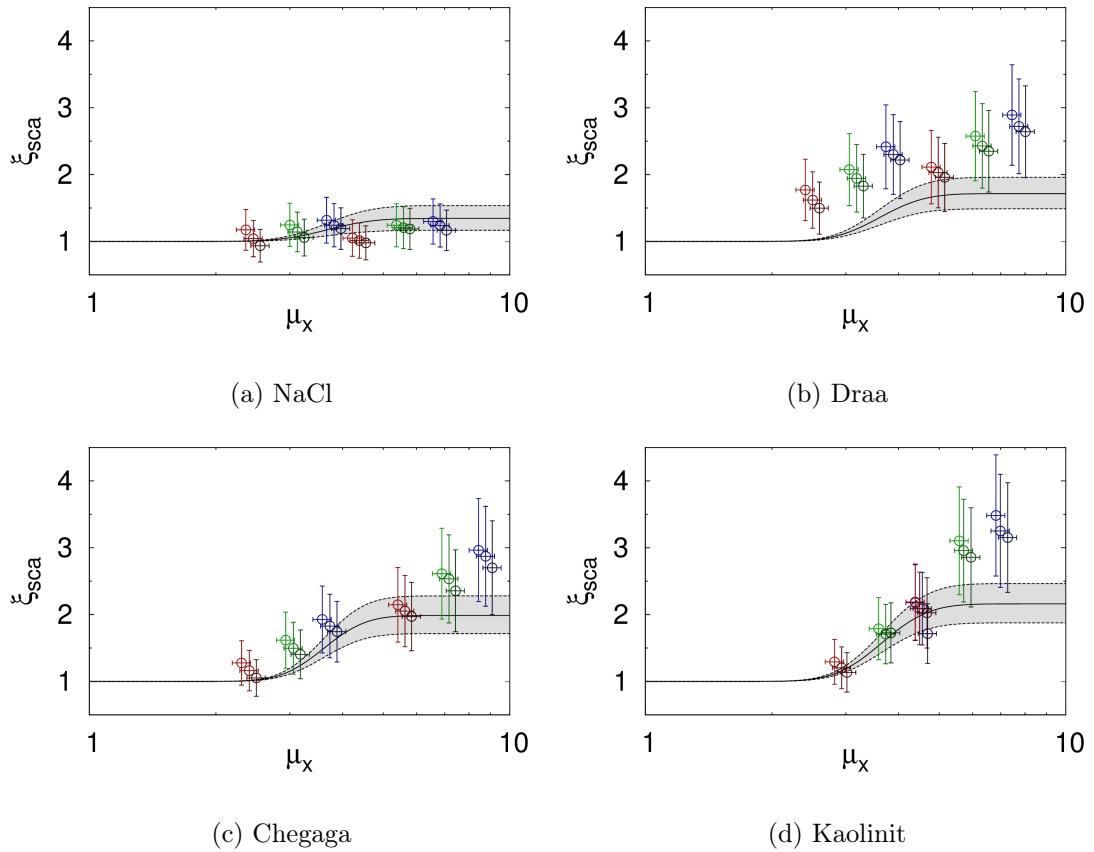


Abbildung D.1: Gemessene Formfaktoren der Streuung (Symbole) der gröÙenselektierten Proben (-klein und -groß) im Vergleich zur Approximation (Linien) bei Variation von χ , Farbgebung der Symbole entspricht der Wellenlänge: 450 nm (blau), 550 nm (grün) 700 nm (rot) wobei der kleinere Wert von χ heller und der größere dunkler dargestellt ist

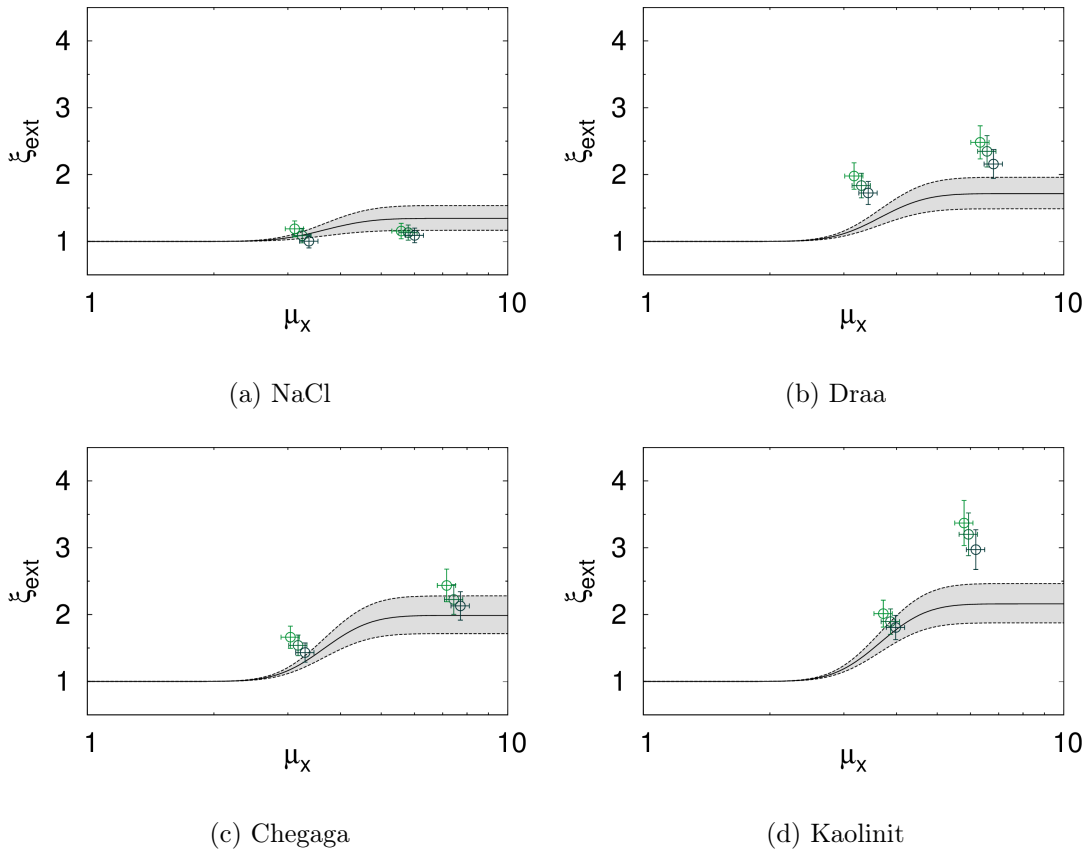
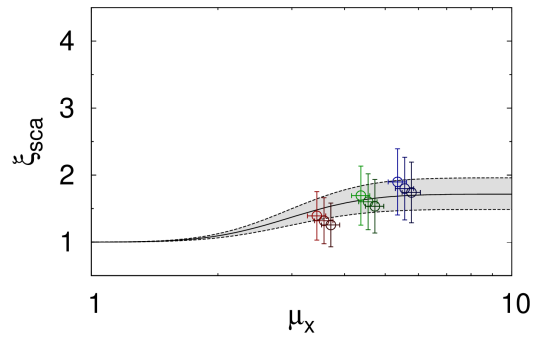
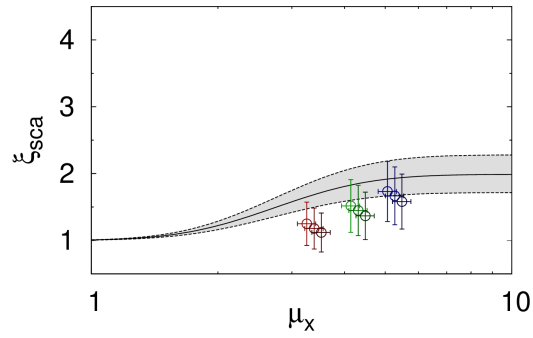


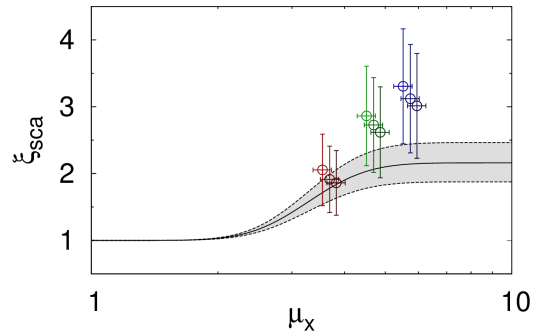
Abbildung D.2: Gemessene Formfaktoren der Extinktion (Symbole) der gröñenselektierten Proben (-klein und -groß) im Vergleich zur Approximation (Linien) bei Variation von χ , wobei der kleinere Wert von χ heller und der größere dunkler dargestellt ist



(a) Draa

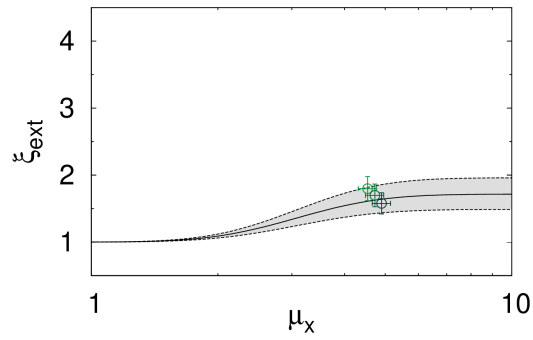


(b) Chegaga

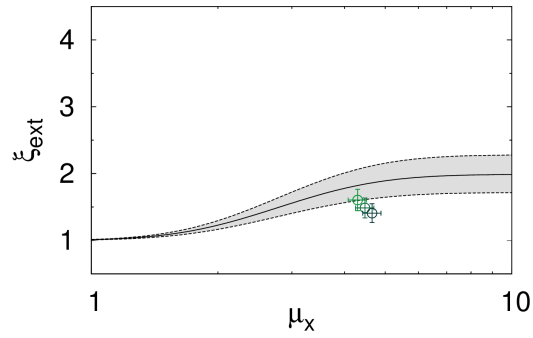


(c) Kaolinit

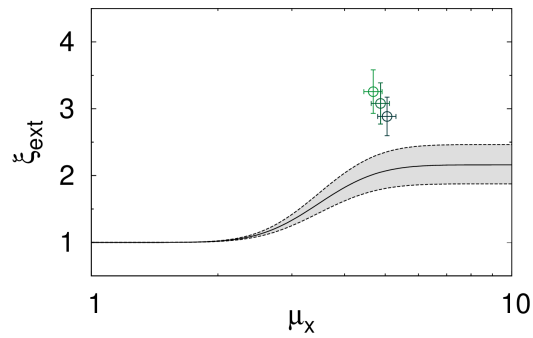
Abbildung D.3: Gemessene Formfaktoren der Streuung (Symbole) der Gesamtverteilung der jeweiligen Proben (-gesamt) im Vergleich zur Approximation (Linien) bei Variation von χ , Farbgebung der Symbole entspricht der Wellenlänge: 450 nm (blau), 550 nm (grün) 700 nm (rot) wobei der kleinere Wert von χ heller und der größere dunkler dargestellt ist



(a) Draa



(b) Chegaga



(c) Kaolinit

Abbildung D.4: Gemessene Formfaktoren der Extinktion (Symbole) der Gesamtverteilung der jeweiligen Proben (-gesamt) im Vergleich zur Approximation (Linien) bei Variation von χ , wobei der kleinere Wert von χ heller und der größere dunkler dargestellt ist

Literaturverzeichnis

- Aerodyne Research Inc.: CAPS PM_{ex} Monitor Operating Manual. Aerodyne Research Inc., 45 Manning Road, Billerica, MA 01821-3976, 2012
- Albrecht, B. A.: Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. In: *Science* 245 (1989), S. 1227–1230
- Anderson, T. L.; Ogren, J. A.: Determining aerosol radiative properties using the TSI 3563 Integrating Nephelometer. In: *Aerosol Science and Technology* 29 (1998), S. 57–69
- Ansmann, A.; Petzold, A.; Kandler, K.; Tegen, I.; Wendisch, M.; Müller, D.; Weinzierl, B.; Müller, T.; Heintzenberg, J.: Saharan Mineral Dust Experiments SAMUM-1 and SAMUM-2: what have we learned? In: *Tellus* 63B (2011), S. 403–429
- Arakawa, E. T.; Tuminello, P. S.; Khare, B. N.; Millham, M. E.; Authier, S.; Pierce, J.: Measurement of optical properties of small particles. ORNL/CP-95872, Oak Ridge National Lab, United States, 1997
- Ayash, T.; Gong, S.; Jia, C. Q.: Direct and indirect shortwave radiative effects of sea salt aerosols. In: *Journal of Climate* 21 (2008), S. 3207–3220
- Bagnold, R. A.: *The Physics of Blown Sand and Desert Dunes*. Dover Publications, 2005
- BGI Inc.: Instructions: SCC1.062 Triplex Cyclone. BGI Inc., 58 Guinan Street, Waltham, MA 02451 U.S.A., 2007
- Bingemer, H.; Klein, H.; Ebert, M.; Haunold, W.; Bundke, U.; Herrmann, T.; Kandler, K.; Müller-Ebert, D.; Weinbruch, S.; Judt, A.; Wéber, A.; Nillius, B.; Ardon-Dryer, K.; Levin, Z.; Curtius, J.: Atmospheric ice nuclei in the Eyjafjallajökull volcanic ash plume. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (2012), S. 857–867
- Birmili, W.; Stratmann, F.; Wiedensohler, A.; Covert, D.; Russel, L. M.; Berg, O.: Determination of differential mobility analyzer transfer functions using identical instruments in series. In: *Aerosol Science and Technology* 27 (1997), S. 215–223
- Bohren, C. F.; Huffman, D. R.: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH, 1983

- Bond, T. C.; Anderson, T. L.; Campbell, D.: Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols. In: *Aerosol Science and Technology* 30 (1999), S. 582–600
- Bond, T. C.; Covert, D. S.; Müller, T.: Truncation and angular-scattering corrections for absorbing aerosol in the TSI 3563 Nephelometer. In: *Aerosol Science and Technology* 43 (2009), S. 866–871
- Boucher, O.; D. Randall; P. Artaxo; C. Bretherton; G. Feingold; P. Forster; V.-M. Kerminen; Y. Kondo; H. Liao; U.; Lohmann; P. Rasch; S.K. Satheesh; S. Sherwood; B. Stevens; X.Y. Zhang; Clouds and Aerosols. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013
- Brockman, J. E.; Rader, D. J.: APS response to nonspherical particles and experimental determination of dynamic shape factor. In: *Aerosol Science and Technology* 13 (1990), S. 162–172
- Bronstein, I. N.; Semendjajew, K. A.; Musiol, G.; Mühlig, H.: *Taschenbuch der Mathematik*. Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH, 6. Auflage, 2005
- Chen, B. T.; Cheng, Y. S.; Yeh, H. C.: Performance of a TSI Aerodynamic Particle Sizer. In: *Aerosol Science and Technology* 4 (1985), S. 89–97
- Cheng, Y. S.; Chen, B. T.; Yeh, H. C.; Marshall, I. A.; Mitchel, J. P.; Griffiths, W. D.: Behavior of compact nonspherical particles in the TSI Aerodynamic Particle Sizer model APS33B: Ultra-Stokesian drag forces. In: *Aerosol Science and Technology* 19 (1993), S. 225–267
- Dahneke, B. E.: Slip correction factors for nonspherical bodies - I introduction and continuum flow. In: *Aerosol Science* 4 (1973a), S. 139–145
- Dahneke, B. E.: Slip correction factors for nonspherical bodies - II free molecular flow. In: *Aerosol Science* 4 (1973b), S. 147–161
- Dahneke, B. E.: Slip correction factors for nonspherical bodies - III the form of the general law. In: *Aerosol Science* 4 (1973c), S. 163–170
- Davis, C. N.: Particle-fluid interaction. In: *Journal of Aerosol Science* 10 (1974), S. 477–513
- DeCarlo, P. F.; Slowik, J. G.; Worsnop, D. R.; Davidovits, P.; Jimenez, J. L.: Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory. In: *Aerosol Science and Technology* 38 (2004), S. 1185–1205

- DeMott, P. J.; Sassen, K.; Poellot, M. R.; Baumgardner, D.; Rogers, D. C.; Brooks, S. D.; Prenni, A. J.; Kreidenweis, S. M.: African dust aerosols as atmospheric ice nuclei. In: *Geophysical Research Letters* 40 (2003)
- Després, V.; Huffman, J.; Burrows, S.; Hoose, C.; Safatov, A.; Buryak, G.; Fröhlich-Nowoisky, J.; Elbert, W.; Andreae, M.; Pöschl, U.; Jaenicke, R.: Primary biological aerosol particles in the atmosphere: a review. In: *Tellus B* 64 (2012)
- Diehl, K.; Matthias-Maser, S.; Jaenicke, R.; Mitra, S. K.: The ice nucleating ability of pollen: Part II. Laboratory studies in immersion and contact freezing modes. In: *Atmospheric Research* 61 (2002), S. 125–133
- Diehl, K.; Quick, C.; Matthias-Maser, S.; Mitra, S. K.; Jaenicke, R.: The ice nucleating ability of pollen Part I: Laboratory studies in deposition and condensation freezing modes. In: *Atmospheric Research* 58 (2001), S. 75–87
- Draine, B. T.; Flatau, P. J.: Discrete-dipole approximation for scattering calculations. In: *Journal of the Optical Society of America A* 11 (1994), S. 1491–1499
- Dubovik, O.; Sinyuk, A.; Lapyonok, T.; Holben, B. N.; Mishchenko, N.; Yang, P.; Eck, T. F.; Volten, H.; Muñoz, O.; Veihelmann, B.; van der Zande, W. J.; Leon, J.-F.; Sorokin, M.; Slutsker, I.: Application of spheroid models to account for aerosol particle nonsphericity in remote sensing of desert dust. In: *Journal of Geophysical Research* 111 (2006)
- Durant, A. J.; Shaw, R. A.; Rose, W. I.; Mi, Y.; Ernst G. G. J.: Ice nucleation and overseeding of ice in volcanic clouds. In: *Journal of Geophysical Research* 113 (2008)
- Ebert, M.: Chemische Charakterisierung mariner und kontinentaler Aerosolpartikel mit Hilfe der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse und der hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie. Dissertation, Technischen Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie, 1999
- Fernández, C. R.: stkSolver v1.0. 2006. URL: <http://software.ihpc.a-star.edu.sg/projects/stkSolver/stkSolver.php>. Abrufdatum: 27.04.2011
- Fletcher, N. H.: Active sites and ice crystal nucleation. In: *Journal of the Atmospheric Science* 26 (1969), S. 1266–1271
- Fuchs, N. A.: On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere. In: *Pure and Applied Geophysics* 56 (1963), S. 185–193
- Gasteiger, J.; Wiegner, M.; Gross, S.; Freudenthaler, V.; Toledano, C.; Tesche, M.; Kandler, K.: Modelling lidar-relevant optical properties of complex mineral dust aerosols. In: *Tellus* 63B (2011), S. 725–741

- Gasteiger, J. K.: Retrieval of microphysical properties of desert dust and volcanic ash aerosols from ground-based remote sensing. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2011
- Gebhart, J.: Response of single-particle optical counters to particles of irregular shape. In: *Particle & Particle Systems Characterization* 8 (1991), S. 40–47
- Ginoux, P.: Effects of nonsphericity on mineral dust modelling. In: *Journal of Geophysical Research* 108 (2003)
- Gunn, R.: The ration of the positive and negatice light ion conductivities within a neutral aerosol space. In: *Journal of Colloid Science* 11 (1956), S. 691–696
- Heintzenberg, J.; Charlson, R. J.: Design and applications of the Integrating Nephelometer: A review. In: *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 13 (1996), S. 987–1000
- Heintzenberg, J.; Wiedensohler, A.; Tuch, T. M.; Covert, D. S.; Sheridan, P.; Ogren, J. A.; Gras, J.; Nessler, R.; Kleefeld, C.; Nalivitis, N.; Aaltonen V.; Wilhelm, R.-T.; Havlicek, M.: Intercomparisons and aerosol calibrations of 12 commercial Integrating Nephelometers of three manufacturers. In: *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 23 (2006), S. 902–914
- Heyder, J.; Gebhart, J.; Stahlhofen, W.: Diameters of airborne particles. In: *Water, Air and Soil Pollution* 3 (1974), S. 567–572
- Hinds, W. C.: *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. Wiley-Interscience, 2. Auflage, 1999
- Jeong, G. Y.; Kim, j. Y.; Kim, G. M.; Jin, H. C.; Chun, Y.: Long-range transport of giant particles in Asian dust identified by physical, mineralogical, and meteorological analysis. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (2014), S. 505–521
- Johnson, D. L.; Leith, D.; Reist, P. C.: Drag on non-spherical, orthotropic aerosol particles. In: *Journal of Aerosol Science* 18 (1987), S. 87–97
- Kaaden, N.; Massling, A.; Schladitz, A.; Müller, T.; Kandler, K.; Schuetz, L.; Weinzierl, B.; Petzold, A.; Tesche, M.; Leinert, S.; Deutscher, C.; Ebert, M.; Weinbruch, S.; Wiedensohler, A.: State of mixing, shape factor, number size distribution, and hygroscopic growth of the Saharan anthropogenic and mineral dust aerosol at Tinfou, Morocco. In: *Tellus* 61B (2009), S. 51–63
- Kahn, R.; West, R.; McDonald, D.; Rheingans, B.; Mishchenko, M. I.: Sensitivity of multiangle remote sensing observations to aerosol sphericity. In: *Journal of Geophysical Research* 102 (1997), S. 16,861–16,870

- Kahnert, F. M.: Reprint of numerical methods in electromagnetic scattering theory. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 79-80 (2003), S. 775–824
- Kalashnikova, O. V.; Kahn, R.; Sokolik, I. N.; Li, W.-H.: Ability of multiangle remote sensing observations to identify and distinguish mineral dust types: Optical models and retrievals of optically thick plumes. In: *Journal of Geophysical Research* 110 (2005), S. 1–16
- Kalashnikova, O. V.; Sokolik, I. N.: Importance of shapes and compositions of wind-blown dust particles for remote sensing at solar wavelengths. In: *Geophysical Research Letters* 29 (2002), S. 38–1–38–4
- Kandler, K.: persönliche Mitteilung. 2013
- Kandler, K.; Lieke, K.; Benker, N.; Emmel, C.; Küpper, M.; Müller-Ebert, D.; Ebert, M.; Scheuvens, D.; Schladitz, A.; Schütz, L.: Electron microscopy of particles collected at Praia, Cape Verde, during the Saharan Mineral Dust Experiment: Particle chemistry, shape, mixing state and complex refractive index. In: *Tellus* 63B (2011), S. 475–496
- Kandler, K.; Schütz, L.; Deutscher, C.; Ebert, M.; Hofmann, H.; Jäckel, S.; Jaenicke, R.; Knippertz, P.; Lieke, K.; Massling, A.; Petzold, A.; Schladitz, A.; Weinzierl, B.; Wiedensohler, A.; Zorn, S.; Weinbruch, S.: Size distribution, mass concentration, chemical and mineralogical composition and derived optical parameters of the boundary layer aerosol at Tinfou, Morocco, during SAMUM 2006. In: *Tellus* 61B (2009), S. 32–50
- Kebabian, P. L.; Robinson, W. A.; Freedman, A.: Optical extinction monitor using cw cavity enhanced detection. In: *Review of Scientific Instruments* 78 (2007), S. 063102
- Kenny, L. C.; Gussman, R.; Meyer, M.: Development of a sharp-cut cyclone for ambient aerosol monitoring applications. In: *Aerosol Science and Technology* 32 (2000), S. 338–358
- Kim, J. H.; Mullholland, G. W.; Kukuck, S. R.; Pui, D. Y. H.: Slip correction measurements of certified PSL nanoparticles using a nanometer differential mobility analyzer (Nano-DMA) for Knudsen number from 0.5 to 83. In: *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 110 (2005), S. 31–54
- Knutson, E. O.; Whitby, K. T.: Aerosol classification by electrical mobility apparatus, theory, and applications. In: *Journal of Aerosol Science* 6 (1975), S. 443–451
- Kok, J. F.; Parteli, E. J. R.; Michaels, T. I.; Karam, D. B.: The physics of wind-blown sand and dust. In: *Reports on Progress in Physics* 75 (2012)
- Koren, I.; Kaufmann, Y. J.; Washington, R.; Todd, M. T.; Rudich, Y.; Martins, J. V.; Rosenfeld, D.: The Bodélé depression: A single spot in the Sahara that provides most of the mineral dust to the Amazon forest. In: *Environmental Research* 1 (2006)

- Korolev, A.; Isaac, G.: Roundness and aspect ratio of particles in ice clouds. In: *Journal of Atmospheric Science* 60 (2003), S. 1795–1808
- Kousaka, Y.; Endo, Y.; Ichitsubo, H.; Alonso, M.: Orientation-specific dynamic shape factors for doublets and triplets of spheres in the transition regime. In: *Aerosol Science and Technology* 24 (1996), S. 36–44
- Ku, B. K.; Deye, G. J.; Kulkarni, P.; Baron, P. A.: Bipolar diffusion charging of high-aspect ratio aerosols. In: *Journal of Electrostatics* 69 (2011), S. 541–647
- Leinert, S.; Wiedensohler, A.: A DMA and APS based technique for measuring aerodynamic hygroscopic growth factors of micrometer-size aerosol particles. In: *Journal of Aerosol Science* 39 (2008), S. 393–402
- Leith, D.: Drag on nonspherical objects. In: *Aerosol Science and Technology* 6 (1997), S. 153–161
- Li, J.; Osada, K.: Preferential settling of elongated mineral dust particles in the atmosphere. In: *Geophysical Research Letters* 34 (2007)
- Liao, H.; Seinfeld, J. H.: Radiative forcing by mineral dust aerosols: Sensitivity to key variables. In: *Journal of Geophysical Research* 103 (1998), S. 31,637–31,645
- Lindqvist, H.; Jokinen, O.; Kandler, K.; Scheuvs, D.; Nousiainen, T.: Single scattering by realistic, inhomogeneous mineral dust particles with stereogrammetric shapes. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (2014), S. 143–157
- Ma, X.; von Salzen, K.; Li, J.: Modelling sea salt aerosol and its direct and indirect effects on climate. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 8 (2008), S. 1311–1327
- Maring, H.; Savoie, D. L.; Izaguirre, M. A.; McCormick, C.; Arimoto, R.; Prospero, J. M.; Pilinis, C.: Aerosol physical and optical properties and their relationship to aerosol composition in the free troposphere at Izaña, Tenerife, Canary Islands, during July 1995. In: *Journal of Geophysical Research* 105 (2000), S. 14677–14700
- Martin, J. H.: Glacial-interglacial change: The iron hypothesis. In: *Paleoceanography* 5 (1990), S. 1–13
- Massoli, P.; Keegan, P. L.; Onasch, T. B.; Hills, F. B.; Freedman, A.: Aerosol light extinction measurements by cavity attenuated phase shift (CAPS) spectroscopy: Laboratory validation and field deployment of a compact aerosol particle extinction monitor. In: *Aerosol Science and Technology* 44 (2010), S. 428–435
- McMurry, P. H.: A review of atmospheric aerosol measurements. In: *Atmospheric Environment* 34 (2000), S. 1959–1999

- McNown, J. S.; Malaika, J.: Effects of particle shapes on settling velocity at low Reynolds numbers. In: Transactions American Geophysical Union 31 (1950), S. 74–82
- Meltzer, B.: Shadow area of convex bodies. In: Nature 163 (1949), S. 220
- Merikallio, S.; Lindqvist, H.; Nousiainen, T.; Kahnert, M.: Modelling light scattering by mineral dust using spheroids: assessment of applicability. In: Atmospheric Chemistry and Physics 11 (2011), S. 5347–5363
- Mie, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. In: Annalen der Physik 25 (1908), 3, S. 377–445
- Mishchenko, M. I.; Lacis, A. A.; Carlson, B. E.; Travis, L. E.: Nonsphericity of dust-like tropospheric aerosols: Implications for aerosol remote sensing and climate modeling. In: Geophysical Research Letters 22 (1995), S. 1077–1080
- Mishchenko, M. I.; Travis, L. D.: Capabilities and limitations of a current FORTRAN implementation of the T-matrix method for randomly oriented, rotationally symmetric scatterers. In: Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 60 (1998), S. 309–324
- Mishchenko, M. I.; Travis, L. D.; Mackowski, D. W.: T-Matrix computations of light scattering by nonspherical particles: A review. In: Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 55 (1996), S. 535–575
- Muñoz, O.; Volten, H.; de Haan, J. F.; Vassen, W.; Hovenier, J. W.: Experimental determination of scattering matrices of randomly oriented fly ash and clay particles at 442 and 633 nm. In: Journal of Geophysical Research 106 (2001), S. 22,833–22,844
- Muñoz, O.; Volten, H.; Hovenier, J. W.; Min, M.; Shkuratov, Y. G.; Jalava, J. P.; van der Zande, W. J.; Waters, L. B. F. M.: Experimental and computational study of light scattering by irregular particles with extreme refractive indices: Hematite and rutile. In: Astronomy & Astrophysics 446 (2006), S. 525–535
- Muñoz, O.; Volten, H.; Hovenier, J. W.; Nousiainen, T.; Muinonen, K.; Guirado, D.; Moreno, F.; Waters, L. B. F. M.: Scattering matrix of large Saharan dust particles: Experiments and computations. In: Journal of Geophysical Research 112 (2007), S. 1–18
- Müller, T.; Henzing, J. S.; de Leeuw, G.; Wiedensohler, A.; Alastuey, A.; Angelov, H.; Bizjak, M.; Collaud Coen, M.; Engström, J. E.; Gruening, C.; Hillamo, R.; Hoffer, A.; Imre, K.; Ivanow, P.; Jennings, G.; Sun, J. Y.; Kalivitis, N.; Karlsson, H.; Komppula, M.; Laj, P.; Li, S.-M.; Lunder, C.; Marinoni, A.; Martins dos Santos, S.; Moerman, M.; Nowak, A.; Ogren, J. A.; Petzold, A.; Pichon, J. M.; Rodriguez, S.; Sharma, S.; Sheridan, P. J.; Teinilä, K.; Tuch, T.; Viana, M.; Virkkula, A.; Weingartner, E.; Wilhelm, R.;

- Wang, Y. Q.: Characterization and intercomparison of aerosol absorption photometers: Result of two intercomparison workshops. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 4 (2011a), S. 245–268
- Müller, T.; Laborde, M.; Kassell, G.; Wiedensohler, A.: Design and performance of a three-wavelength LED-based total scatter and backscatter integrating nephelometer. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 4 (2011b), S. 1291–1303
- Müller, T.; Nowak, A.; Wiedensohler, A.; Sheridan, P.; Laborde, M.; Covert, D. S.; Marinoni, A.; Imre, K.; Henzing, B.; Roger, J.-C.; dos Santos, S. M.; Wilhelm, R.; Wang, Y.-Q.; de Leeuw, G.: Angular illumination and truncation of three different Integrating Nephelometers: Implications for empirical, size-based corrections. In: *Aerosol Science and Technology* 43 (2009a), S. 581–586
- Müller, T.; Schladitz, A.; Kandler, K.; Wiedensohler, A.: Spectral particle absorption coefficients, single scattering albedos and imaginary parts of refractive indices from ground based in situ measurements at Cape Verde Island during SAMUM-2. In: *Tellus* 63B (2011c), S. 578–588
- Müller, T.; Schladitz, A.; Massling, A.; Kaaden, N.; Kandler, K.: Spectral absorption coefficients and imaginary parts of refractive indices of Saharan dust during SAMUM-1. In: *Tellus* 61B (2009b), S. 79–95
- Myhre, G.; D. Shindell; F.-M. Bréon; W. Collins; J. Fuglestvedt; J. Huang; D. Koch; J.-F. Lamarque; D. Lee; B. Mendoza; T. Nakajima; A. Robock; G. Stephens; T. Takemura; H. Zhang: Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA., 2013
- Myojo, T.; Ehara, K.; Koyama, H.; Okuyama, K.: Size measurement of polystyrene Latex particles larger than 1 micrometer using a Long Differential Mobility Analyzer. In: *Aerosol Science and Technology* 38 (2004), S. 1178–1184
- Ogren, J. A.: Comment on calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols. In: *Aerosol Science and Technology* 44 (2010), S. 589–591
- Okada, H.; Heintzenberg, J.; Kai, K.; Qin, Y.: Shape of atmospheric mineral particles collected in three Chinese arid-regions. In: *Geophysical Research Letters* 28 (2001), S. 3123–3126
- Otto, S.: Optische Eigenschaften nichtkugelförmiger Saharamineralstaubpartikel und deren Einfluss auf den Strahlungstransport in der Erdatmosphäre. Dissertation, Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig, 2012

- Peñaloza-Murillo, M. A.: Physical characterization of experimental cylindrical-shaped aerosol of trimethylxanthine, with scanning electron microscopy, useful as reference airborne particles for atmospheric and environmental studies. In: *Acta Microscopica* 20 (2011), S. 78–90
- Peters, T. M.; Leith, D.: Concentration measurement and counting efficiency of the Aerodynamic Particle Sizer 3321. In: *Journal of Aerosol Science* 34 (2003), S. 627–634
- Petzold, A.; Rasp, K.; Weinzierl, B.; Esselborn, M.; Hamburger, T.; Dörnbrack, A.; Kandler, K.; Schütz, L.; Knipperts, P.; Fiebig, M.: Saharan dust absorption and refractive index from aircraft-based observations during SAMUM 2006. In: *Tellus* 61B (2009), S. 118–130
- Pfeifer, S.; Birmili, W.; Schladitz, A.; Müller, T.; Nowak, A.; Wiedensohler, A.: A fast and easy-to-implement inversion algorithm for mobility particle size spectrometers considering particle number size distribution information outside of the detection range. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 7 (2014), S. 95–105
- Pollack, J. B.; Cuzzi, J. N.: Scattering by nonspherical particles of sizecomparable to a wavelength: a new semi-empirical theory and its application to tropospheric aerosols. In: *Journal of Atmospheric Science* 37 (1979), S. 868–881
- Pozrikidis, C.: *A Practical Guide to Boundary Element Methods with the Software Library Bemlib*. Chapman & Hall, 2002
- Prospero, J. M.: Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: Impact of African dust on the environment of the southeastern United States. In: *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America* 96 (1999), S. 3396–3403
- Prospero, J. M.; Ginoux, P.; Torres, O.; Nicholson, S. E.; Gill, T. E.: Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust Identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. In: *Reviews of Geophysics* 40 (2002), S. 2–1–2–31
- Prospero, J. M.; Landing, W. M.; Schulz, M.: African dust deposition to Florida: Temporal and spatial variability and comparisons to models. In: *Journal of Geophysical Research* 115 (2010)
- Purcell, E. M.; Pennypacker, C. R.: Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains. In: *The Astrophysical Journal* 186 (1973), S. 705–714
- Raddatz, M.; Wiedensohler, A.; Wex, H.; Stratmann, F.: Size selection of sub- and supermicron clay mineral kaolinite particles using a custom-built Maxi-DMA. In: *Nucleation and Atmospheric Aerosols* 1527 (2013), S. 457–460

- Radiance Research: Operation Procedures PSAP Particle Soot/Absorption Photometer. Radiance Research, 535 N.W. 163 St, Seattle, WA 98177
- Reid, E. A.; Reid, J. S.; Meier, M. M.; Dunlap, M. R.; Cliff, S. S.; Broumas, A.; Perry, K.; Maring, H.: Characterization of African dust transported to Puerto Rico by individual particle and size segregated bulk analysis. In: *Journal of Geophysical Research* 108 (2003a), S. 7-1-7-22
- Reid, J. S.; Jonsson, H. H.; Maring, H. B.; Smirnov, A.; Savoie, D. L.; Cliff, S. S.; Reid, E. A.; Livingston, J. M.; Meier, M. M.; Dubovik, O.; Tsay, S.-C.: Comparison of size and morphological measurements of coarse mode dust particles from Africa. In: *Journal of Geophysical Research* 108 (2003b), S. 9-1-9-28
- Riley, C. M.; Rose, W. I.; Bluth, G. J. S.: Quantitative shape measurements of distal volcanic ash. In: *Journal of Geophysical Research* 108 (2003)
- Rogak, S. N.; Flagan, R. C.: Bipolar diffusion charging of spheres and agglomerated aerosol particles. In: *Journal of Aerosol Science* 23 (1992), S. 693-710
- Rösch, M.: persönliche Mitteilung. In: (2014)
- Rother, T.: *Electromagnetic Wave Scattering on Nonspherical Particles: Basic Methodology and Simulations*. Springer Berlin Heidelberg, 1st Auflage, 2009
- Rother, T.; Schmidt, K.; Wauer, J.; Shcherbakov, V.; Gayet, J.-F.: Light scattering on Chebyshev particles of higher order. In: *Applied Optics* 45 (2006), S. 6030-6037
- Schladitz, A.: *Parametrization of relative humidity- and wavelength-dependent optical properties of mixed Saharan dust and marine aerosol*. Dissertation, Universität Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften, 2011
- Schladitz, A.; Müller, T.; Kaaden, N.; Maasling, A.; Kandler, K.; Ebert, M.; Weinbruch, S.; Deutscher, C.; Wiedensohler, A.: In situ measurements of optical properties at Tinfou (Morocco) during the Saharan Mineral Dust Experiment SAMUM 2006. In: *Tellus* 61B (2009), S. 64-78
- Schladitz, A.; Müller, T.; Nordmann, S.; Tesche, M.; Groß, S.; Freudenthaler, V.; Gastéiger, J.; Wiedensohler, A.: In situ aerosol characterization at Cape Verde Part 2: Parametrization of relative humidity- and wavelength-dependent aerosol optical properties. In: *Tellus* 63B (2011a), S. 549-572
- Schladitz, A.; Müller, T.; Nowak, A.; Kandler, K.; Lieke, K.; Massling, A.; Wiedensohler, A.: In situ aerosol characterization at Cape Verde Part 1: Particle number size distributions, hygroscopic growth and state of mixing of the marine and Saharan dust aerosol. In: *Tellus* 63B (2011b), S. 531-548

- Schütz, L.: Long range transport of desert dust with special emphasis on the Sahara. In: *Annals of the New York Academy of Sciences* 338 (1980), S. 515–532
- Shin, W. G.; Mulholland, G. W.; Pui, D. Y. H.: Determination of volume, scaling exponents, and particle alignment of nanoparticle agglomerates using tandem differential mobility analyzers. In: *Journal of Aerosol Science* 41 (2010), S. 665–681
- Slepian, Z.: The average projected area theorem - Generalization to higher dimensions. In: *arXiv:1109.0595 [math.DG]* (2012)
- Slowik, J. G.; Stainken, K.; Davidovits, P.; Williams, L. R.; Jayne, J. T.; Kolb, C. E.; Worsnop, D. R.; Rudich, Y.; DeCarlo, D. F.; Jimenez, J. L.: Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 2: Application to combustion-generated soot aerosols as a function of fuel equivalence ratio. In: *Aerosol Science and Technology* 38 (2004), S. 1206–1222
- Sokolik, I. N.; Toon, O. B.: Incorporation of mineralogical composition into models of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelength. In: *Journal of Geophysical Research* 104 (1999), S. 9423–9444
- Stolzenburg, M.; Kreisberg, N.; Hering, S.: Atmospheric size distributions measured by differential mobility optical particle size spectrometry. In: *Aerosol Science and Technology* 29 (1998), S. 402–418
- Stolzenburg, M. R.: *An Ultrafine Aerosol Size Distribution Measuring System*. Dissertation, University of Minnesota, 1988
- Su, L.; Toon, O. B.: Saharan and asian dust: similarities and differences determined by CALIPSO, AERONET and a coupled climate-aerosol microphysical model. In: *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 10 (2010), S. 29513–29567
- Tegen, I.; Lacis, A. A.: Modeling of particle size distribution and its influence on the radiative properties of mineral dust aerosol. In: *Journal of Geophysical Research* 101 (1996), S. 19,237–19,244
- Tegen, I.; Lacis, A. A.; Fung, I.: The influence on climate forcing of mineral aerosols from disturbed soils. In: *Nature* 380 (1996), S. 419–422
- TSI Inc.: *Model 3321 Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer Instruction Manual P/N 1930092, Revision E*. TSI Inc., 500 Cardigan Road, Shoreview, MN 55126 U.S.A., 2004
- TSI Inc.: *Model 3563 Integrating Nephelometer Operation and Service Manual P/N 1933563, Revision F*. TSI Inc., 500 Cardigan Road, Shoreview, MN 55126 U.S.A., 2005

- Tumolva, L.; Park, J.-Y.; Kim, J.-S.; Miller, A. L.; Chow, J. C.; Watson, J. G.; Park, K.: Morphological and elemental classification of freshly emitted soot particles and atmospheric ultrafine particles using the TEM/EDS. In: *Journal of Aerosol Science and Technology* 44 (2010), S. 202–215
- Twomey, S.: Pollution and the planetary albedo. In: *Atmospheric Environment* 8 (1974), S. 1251–1256
- Twomey, S.: The influence of pollution on the shortwave albedos of clouds. In: *Journal of Atmospheric Science* 34 (1977), S. 1149–1152
- Van de Hulst, H. C.: *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications Inc., 1982
- Volckens, J.; Peters, T. M.: Counting and particle transmission efficiency of the aerodynamic particle sizer. In: *Journal of Aerosol Science* 36 (2005), S. 1400–1408
- Volten, H.; Muñoz, O.; Rol, E.; de Haan, J. F.; Vassen, W.; Hovenier, J. W.; Muinonen, K.; Nousiainen, T.: Scattering matrices of mineral aerosol particles at 441.6 nm and 632.8 nm. In: *Journal of Geophysical Research* 106 (2001), S. 17,375–17,401
- Vouk, V.: Projected area of convex bodies. In: *Nature* 162 (1948), S. 330–331
- Wagner, R.; Ajtai, T.; Kandler, K.; Lieke, K.; Linke, C.; Müller, T.; Schnaiter, M.; Vragel, M.: Complex refractive indices of Saharan dust samples at visible and near UV wavelengths: A laboratory study. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (2012), S. 2491–2512
- Wang, H. C.; John, W.: Particle density correction for the aerodynamic particle sizer. In: *Aerosol Science and Technology* 6 (1987), S. 191–198
- Wang, J.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.; Jonsson, H. H.; Collins, D. R.; Russel, P. B.; Schmid, B.; Redemann, J.; Livingston, J. M.; Gao, S.; Hegg, D. A.; Welton, E. J.; Bates, D.: Clear-column radiative closure during ACE-Asia: Comparison of multiwavelength extinction derived from particle size and composition with results from Sun photometry. In: *Journal of Geophysical Research* 107 (2002)
- Waterman, P. C.: Symmetry, Unitarity, and Geometry in Electromagnetic Scattering. In: *Physical Review D* 3 (1971), S. 825–839
- Whitby, K. T.; Vomela, R. A.: Response of single particle optical counters to nonideal particles. In: *Environmental Science & Technology* 1 (1967), S. 801–814
- Wiedensohler, A.: An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. In: *Journal of Aerosol Science* 19 (1988), S. 387–389

- Wiegner, M.; Gasteiger, J.; Kandler, K.; Weinzierl, B.; Rasp, K.; Esselborn, M.; Freudenthaler, V.; Heese, B.; Toledano, C.; Tesche, M.: Numerical simulations of optical properties of Saharan dust aerosols with emphasis on lidar applications. In: *Tellus* 61B180-194 (2009)
- Winklmayr, W.; Reischl, G. P.; Lindner, A. O.; Berner, A.: A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm. In: *Journal of Aerosol Science* 22 (1991), S. 289–296
- Youngren, G. K.; Acrivos, A.: Stokes flow past a particle of arbitrary shape: A numerical method of solution. In: *Journal of Fluid Mechanics* 69 (1975), S. 377–403
- Yurkin, M. A.; Hoekstra, A. G.: The discrete dipole approximation: An overview and recent developments. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 106 (2007), S. 558–589
- Yurkin, M. A.; Hoekstra, A. G.: The discrete-dipole-approximation code ADDA: Capabilities and known limitations. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 112 (2011), 13, S. 2234–2247
- Zelenyuk, A.; Cai, Y.; Imre, D.: From agglomerates of spheres to irregularly shaped particles: Determination of dynamic shape factors from measurements of mobility and vacuum aerodynamic diameters. In: *Aerosol Science and Technology* 40 (2006), S. 197–217
- Zelenyuk, A.; Imre, D.: On the effect of particle alignment in the DMA. In: *Aerosol Science and Technology* 41 (2007), S. 112–124

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei den Personen bedanken, die mir die Erstellung dieser Arbeit ermöglicht haben.

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. A. Wiedensohler für sein Vertrauen und seine Unterstützung sowie seinen fachlichen Rat bei der Bearbeitung und Umsetzung dieser Arbeit.

Einen besonderen Dank gilt meinem Betreuer Dr. T. Müller für das Anvertrauen des Dissertationsthemas. Die vielen konstruktiven, teils kontroversen Diskussionen über das Themengebiet hinaus, haben sich immer positiv auf den Fortgang der Arbeit ausgewirkt.

Bei Herrn Dr. K. Kandler bedanke ich mich außerordentlich für die Erstellung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und die wunschgemäße Analyse von Formparametern etwas abseits von etablierten Größen. Mein Dank gilt zudem Herrn Dr. A. Kiselev, Frau Dr. U. Wandinger und Herrn Dr. O. Hellmuth für ihr kritisches Feedback zu dieser thematisch breit aufgestellten Arbeit.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. J. Wauer für die Bereitstellung und persönliche Einweisung in *Mieschka* sowie bei Herrn Dr. O. Knoth für die Nutzung der Rechenarchitektur der Modellierabteilung und Herrn M. Naschke für wichtige Tipps zu Unix/Linux.

Darüber hinaus danke ich der technischen Abteilung ohne die der experimentelle Teil dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre, insbesondere Herrn G. Freiberg für die Herstellung sowie Unterweisung des LDMA und Frau C. Kurze für die Hilfe bei vielen kleineren und größeren technischen Problemen. Ein ganz besonderer Dank gilt Frau A. Schmidt für ihre außerordentliche Hilfsbereitschaft und die aufmunternden Pausen während der gesamten Zeit.

Weiterhin gilt mein Dank meinen Kollegen, insbesondere Dr. A. Schladitz für die motivierende Grundlage dieser Arbeit und M. Rösch für die vielen konstruktiven Gespräche zu gerätetechnischen Fragen.

Im besonderen Maße möchte ich mich bei meiner Familie für ihre jahrelange Unterstützung bedanken, welche mir den Berufsweg erst ermöglicht hat.

Der größte Dank gilt jedoch meiner Partnerin für ihre Unterstützung, Rücksicht und Aufmunterung in kritischen und entbehrungsreichen Phasen, ihre Fähigkeit mir einen anderen Blick auf die Dinge zu ermöglichen, sowie ihre bedingungslose Liebe.

Lebenslauf

Sascha Pfeifer, geboren am 02. September 1984 in Gera

Okt. 1995 – Juni 2003	Besuch des Karl-Theodor-Liebe Gymnasiums in Gera Abschluss: Abitur
Aug. 2003 – Mai 2004	Zivildienst im CJD Berufsbildungswerk Gera
Okt. 2004 – Okt. 2009	Studium der Meteorologie an der Universität Leipzig Abschluss: Diplom der Meteorologie
Nov. 2007 – Dez. 2007	Studentische Hilfskraft am Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Leipzig
Juni. 2009 – Sept. 2009	Studentische Hilfskraft an der Universität Leipzig
Okt. 2009 – Juni 2010	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Leipzig
seit Juli 2010	Doktorand am Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Leipzig

